



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN  
METALURGIA Y MATERIALES**

**“Caracterización microestructural y no destructiva de un acero ferrítico de baja aleación del tipo 2.25Cr-1Mo recocido a 1020 °C por diferentes tiempos”**

**Tesis que para obtener el grado de  
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales**

**Presenta:**

Ing. Tomás Agustín Martínez Murillo

**Asesor:**

Dr. Alberto Ruiz Marines

Morelia, Mich., mayo 2021.



# UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



## Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales

---

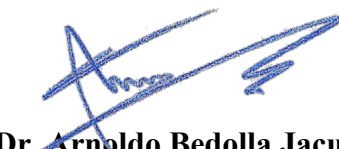
Of. Núm. IIMM-ST-064-2021

DR. ALBERTO RUIZ MARINES  
DRA. NOEMI ORTIZ LARA  
DR. JORGE ALEJANDRO VERDUZCO MARTINEZ  
DR. HECTOR GUILLERMO CARREON GARCIDUEÑAS  
DR. VICTOR HUGO LOPEZ MORELOS  
DR. FRANCISCO FERNANDO CURIEL LOPEZ

Por medio de la presente, me permito comunicar a Ustedes que han sido designados para formar parte de la mesa sinodal que realizará el examen de grado del **ING. TOMAS AGUSTIN MARTINEZ MURILLO**, quien está inscrito en el programa de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. En este contexto, les pedimos hacer la revisión de tesis en tiempo y forma en cuatro semanas para culminar a la brevedad posible el proceso de titulación de la estudiante y cumplir con los indicadores que marca el CONACYT para continuar siendo un Programa reconocido como Posgrado Nacional de Calidad.

Esperando contar con su valiosa participación, agradecemos la prioridad que en sus actividades le pueda dar a esta importante actividad académica.

**Morelia Mich. a 24 de Marzo de 2021**



**Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde**

Sub-Director Técnico  
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales  
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



*Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales  
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo  
Edificio "U" Ciudad Universitaria  
Morelia Mich. C.P. 58060  
México.*

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales (IIMM) de la Universidad Michoacana de san Nicolás de Hidalgo y al CONACYT por proporcionarme la beca de posgrado que me ayudó a lograr otro éxito en mi vida profesional. Gracias a Dios y gracias a mi papá Tomás Martínez Cendejas y a mi mamá Lourdes Patricia Murillo Padilla a mis hermanos Luis Gerardo, Juan Carlos y Francisco Javier por estar en las buenas y en las malas.

Al Doctor Alberto Ruiz Marines por sus regaños, consejos y paciencia para la realización de este proyecto de investigación de posgrado.

A los doctores sinodales Noemí Ortiz Lara, Jorge Alejandro Verduzco Martínez, Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas, Víctor Hugo López Morelos y Francisco Curiel por sus comentarios constructivos en el proyecto de investigación de posgrado.

Al grupo de estudiantes Martín Ricardo Barajas Álvarez, Vania Marisol Rodríguez Herrejón, Cyntia Jeminah Álvarez Díaz y Jorge Rodríguez García por la ayuda en el desarrollo de la experimentación de este trabajo de investigación.

A mis amigos del Instituto Tecnológico de Morelia (Área de ingeniería en materiales), amigos de la prepa Pascual Ortiz Rubio y Amigos de la secundaria federal número uno José María Morelos. A mis amigos internacionales de Portugal, España, Francia, Alemania, Bélgica, Italia, Dinamarca, Polonia, República Checa, Finlandia, Bulgaria, Israel, Uganda, Indonesia, Filipinas, Taiwán, Hong Kong, Corea del sur, Japón, Estados Unidos de América y Rusia gracias por lograr este sueño profesional.

## ÍNDICE GENERAL

OFICIO DE ASIGNACIÓN DE SINODALES .....	ii
AGRADECIMIENTOS .....	iii
INDICE DE FIGURAS .....	vi
INDICE DE TABLAS .....	viii
ABSTRACT .....	ix
RESUMEN.....	x
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	7
1.1 Objetivo General.....	8
1.2 Objetivos Específicos .....	8
1.3 Justificación.....	9
1.4 Hipótesis .....	9
1.5 Metas científicas .....	10
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE 11	
2.1. Revisión bibliográfica.....	11
2.1.1 Aceros ferríticos de baja aleación tipo 2.25Cr-1Mo.....	11
2.1.2 Aplicaciones industriales del acero 2.25Cr-1Mo.....	11
2.1.3 Temperatura de transformación de fase en el acero 2.25Cr-1Mo.....	11
2.1.4 Diagrama CCT del acero ferrítico 2.25Cr-1Mo.....	13
2.1.5 Diagrama TTP del acero 2.25Cr-1Mo .....	14
2.1.6 Propiedades mecánicas del acero 2.25Cr-1Mo.....	14
2.1.7 Mecanismos de endurecimientos en el acero 2.25Cr-1Mo.....	15
2.1.7.1 Endurecimiento por solución sólida.....	16
2.1.7.2 Endurecimiento por precipitación .....	16
2.1.8 Efecto de la microestructura sobre las propiedades mecánicas del acero 2.25Cr-1Mo.....	17
2.1.9 Efectos de los elementos de aleación en el acero 2.25Cr-1Mo.....	17
2.1.10 Carburos presentes en el acero 2.25Cr-1Mo.....	18
2.1.11 Engrosamiento de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo.....	21
2.2 Ensayos no destructivos.....	22
2.2.1 Efecto termoeléctrico .....	23
2.2.2 Ultrasonido.....	24
2.2.2.1 Pérdida por desajuste de la impedancia acústica.....	25
2.2.2.2 Pérdidas por difracción del haz ultrasónico .....	27
2.2.2.3 Ensayo de inmersión en modalidad pulso-eco .....	28

2.2.2.4 Efecto de la microestructura en la atenuación ultrasónica .....	30
2.3 Estado del arte .....	32
CAPÍTULO 3.    METODOLOGÍA .....	41
3.1 Preparación de las muestras.....	41
3.2 Caracterización metalográfica .....	41
3.5 Técnica de potencial termoelectrico .....	42
CAPÍTULO 4.    DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	43
4.1 Material de prueba .....	43
4.2 Tratamientos térmicos .....	43
4.3 Medición de atenuación ultrasónica .....	44
4.4 Mediciones de potencial termoelectrico .....	47
CAPÍTULO 5.    RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	50
5.1 Caracterización metalográfica .....	50
5.2 Caracterización ultrasónica.....	52
5.2.1 Determinación ultrasónica del tamaño de grano.....	54
5.2.2 Discusión de los resultados de atenuación ultrasónica .....	57
5.3 Efecto del tamaño de grano en la dureza Vickers .....	60
5.4 Relación la dureza y el coeficiente de atenuación a 20 MHz .....	62
5.5 Potencial termoelectrico .....	63
5.6 Relación la dureza y el potencial termoelectrico.....	64
CONCLUSIONES .....	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Diagrama TTT del acero 2.25Cr-1Mo [19].	13
<b>Figura 2.2</b> Diagrama Tiempo-Temperatura-Precipitación para el acero 2.25Cr-1Mo [20].	14
<b>Figura 2.3</b> Efecto de la temperatura en el UTS en un acero 2.25Cr-1Mo [21].	15
<b>Figura 2.4</b> Parámetro de Larson-Miller para acero 3Cr-3WVTa comparado a (a) 2.25Cr-1Mo (T22) and 2.25Cr-1.6WVNb (T23) [23].	16
<b>Figura 2.5</b> Diagrama esquemático de mediciones termoeléctricas dos electrodos utilizado en la caracterización de materiales no destructivos [29].	23
<b>Figura 2.6</b> Figura de polos inversos (IPF) Inconel 600 en condición de recibido [30].	24
<b>Figura 2.7</b> Representación esquemática de las múltiples reflexiones y transmisiones que ocurren en una placa en incidencia normal de una onda.	26
<b>Figura 2.8</b> Campo sonoro simplificado de un radiador circular en configuración emisión-recepción.	27
<b>Figura 2.9</b> Campo sonoro simplificado de un radiador circular en configuración pulso-eco.	28
<b>Figura 2.10</b> a) Representación esquemática de la propagación de ondas longitudinales en un ensayo de inmersión pulso-eco, b) ecos de RF de la primera reflexión de la pared posterior (rojo) y segunda reflexión de la pared posterior (azul) [32].	29
<b>Figura 2.11</b> Coeficiente normalizado de atenuación para ondas longitudinales propagándose en hierro policristalino para: (a) teoría unificada (rojo), (b) límite de Rayleigh, (c) asíntota estocástica [34].	32
<b>Figura 2.12</b> Microestructura de un acero 2.25Cr-1Mo después de 28 años de servicio a una temperatura de 537 °C (a) Imagen de microscopia electrónica de transmisión de la estructura del granos, (b) región bainítica, (c) carburos en grano de ferrita proeutectoide, y (d) carburos en forma de agujas alargadas con múltiples elementos metálicos [22].	33
<b>Figura 2.13</b> Cambios en las propiedades de tensión en función de la temperatura de servicio de un acero (rotor) de tipo Cr-Mo-V (símbolos sólidos denotan las propiedades en condición de recepción) [2].	33
<b>Figura 2.14</b> Micrografías de SEM mostrando el efecto de la temperatura en el modo de fractura de un acero Cr-Mo-V (a) parte fría (288 °C), (b) Ring 1 (454 °C) (c) Parte caliente (529 °) [2].	34
<b>Figura 2.15</b> Variación de la velocidad de corte (a 5 MHz) y dureza en función de la temperatura [37].	34
<b>Figura 2.16</b> Comparación entre imagen <i>c-scan</i> y micrografías de las diferentes zonas soldadas [32].	35
<b>Figura 2.17</b> Microestructura de acero inoxidable dúplex 2205 envejecido a 700°C, a) 10 minutos b) 30 minutos, c) 60 minutos, d) 48 horas, e) 120 horas y f) 240horas [39].	36
<b>Figura 2.18</b> Mediciones de PTE en acero inoxidable dúplex 2205 envejecido térmicamente a diferentes temperaturas [39].	37
<b>Figura 2.19</b> Correlación entre la microdureza Vickers y el coeficiente de potencial termoeléctrico [14].	37
<b>Figura 2.20</b> Imágenes de detección magnética que indican la medición de la densidad de flujo magnético de inclusiones embebidas en (a) Ti-6Al-4V y (b) acero 316LVM [40].	38
<b>Figura 2.21</b> Efecto del tiempo de envejecimiento en (a) Parámetro no lineal $\beta$ normalizado y (b) Dureza Rockwell C [25].	39
<b>Figura 2.22</b> Comparación de resultados experimentales del coeficiente de atenuación ( $\alpha_l$ ) longitudinal medido y modelos teóricos en función de la temperatura de autenticación. (b) Modelo propuesto para coeficiente de atenuación (línea continua) y el modelo de atenuación de	

Rayleigh (línea interrumpida) en función del número de onda normalizado ( $p_0d$ ) para acero 550. (El punto de datos experimentales corresponde a $\alpha_L = 49.2$ Np/m) [41].	39
<b>Figura 3.1</b> Diagrama esquemático para las mediciones de atenuación ultrasónica usando la técnica de inmersión pulso-eco.	42
<b>Figura 4.1</b> Representación esquemática de las señales ultrasónicas resultantes de un experimento de inmersión en modo pulso-eco.	44
<b>Figura 4.2</b> Representación de la secuencia experimental para la obtención del coeficiente de atenuación usando las dos primeras reflexiones en la superficie inferior del espécimen.	47
<b>Figura 4.3</b> Diagrama esquemático de la medición de potencial termoeléctrico usando la técnica de contacto y un sensor de dos puntas [14].	48
<b>Figura 4.4</b> Gráfica de calibración para mediciones de PTE.	48
<b>Figura 5.1</b> Microestructura del acero 2.25Cr-1Mo con tiempos de permanencia a 1020 °C. a) como se recibió (AR), b) 7, c) 15, c)30, d) 60, y 120 minutos respectivamente.	50
<b>Figura 5.2</b> Microestructura del acero ferrítico 2.25Cr-1Mo con diferentes tiempos de permanencia a 1020 °C a 2000X. a) sin TT, b) 7, c) 15, c)30, d) 60, y 120 minutos respectivamente.	51
<b>Figura 5.3</b> Coeficiente de atenuación en un acero ferrítico de baja aleación del tipo 2.25Cr-1Mo.	52
<b>Figura 5.4</b> Coeficiente de atenuación en función de la frecuencia de inspección en un acero ferrítico de baja aleación del tipo 2.25Cr-1Mo.	53
<b>Figura 5.5</b> Coeficiente normalizado de atenuación ultrasónica de ondas longitudinales propagándose en hierro policristalino: a) teoría unificada, b) asíntota de Rayleigh, c) asíntota estocástica [34].	54
<b>Figura 5.6</b> Solución del modelo aproximado (ecuación 5.1) (línea roja) sobre la predicciones de Stake y Kino para el coeficiente de atenuación de ondas longitudinales en hierro policristalino [34].	56
<b>Figura 5.7</b> Mejor ajuste de mediciones experimentales del coeficiente de atenuación al modelo de ecuación 5.3 para la determinación tamaño de grano a través de mediciones ultrasónicas.	57
<b>Figura 5.8</b> Punto del coeficiente de atenuación determinado en forma experimental ( $\alpha_L = 49.2$ Np/m) a una frecuencia ( $f = 20$ MHz) y un tamaño de grano ( $d = 30$ $\mu$ m) ajustado sobre las predicciones teóricas presentadas en [41].	58
<b>Figura 5.9</b> Comparación de los puntos de mediciones experimentales de atenuación ultrasónica ( $\alpha_L$ ) de este proyecto a una frecuencia de 20 MHz junto los valores usados por Kube ( $\alpha_L = 49.2$ Np/m, $f = 20$ MHz y $d = 30$ $\mu$ m).	58
<b>Figura 5.10</b> Microdureza Vickers en función del tiempo de permanencia a una temperatura de 1020 °C.	61
<b>Figura 5.11</b> Microdureza Vickers en función del inverso del tamaño de grano que muestra la relación Hall-Petch para los diferentes tiempos de austenizado.	62
<b>Figura 5.12</b> Microdureza Vickers en función del coeficiente de atenuación ultrasónica.	62
<b>Figura 5.13</b> Mediciones de PTE en función de tiempo de recocido a una temperatura de 1020 °C (a) escala semi-logarítmica y (b) de las mediciones normalizadas al valor medido en la probeta sin tratamiento térmico.	63
<b>Figura 5.14</b> Relación entre la microdureza Vickers y Mediciones de PTE.	64

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Forma de producto fabricado con el acero 2.25Cr-1Mo [16]. .....	11
<b>Tabla 2.2</b> Composición química del acero 2.25Cr-1Mo[17].....	12
<b>Tabla 2.3</b> Temperatura de transformaciones de fase del acero 2.25Cr-1Mo [16].....	12
<b>Tabla 2.4</b> Influencia de la velocidad de enfriamiento en la microestructura inicial y la dureza del acero 2.25Cr-1Mo [17].....	13
<b>Tabla 2.5</b> Tipos de precipitados presentes en el acero 2.25Cr-1Mo [30].....	19
<b>Tabla 2.6</b> Coeficientes teóricos de atenuación ultrasónica para sólidos elásticos policristalinos. .....	31
<b>Tabla 3.1</b> Composición química del material 2.25Cr-1Mo [% peso]. .....	41
<b>Tabla 4.1</b> Composición química del acero ferrítico 2.25Cr-1Mo, [% en peso]. .....	43
<b>Tabla 5.1</b> Tamaño de grano de muestras de acero ferrítico 2.25Cr-1Mo austenitizado a 1020 °C .....	52
<b>Tabla 5.2</b> Constantes de ajuste para el modelo de los datos experimentales. ....	53
<b>Tabla 5.3</b> Valores del mejor ajuste para las constantes de la ecuación (5.3). ....	55
<b>Tabla 5.4</b> Constantes de ajuste ( <i>n</i> ) a los datos experimentales, mecanismo de atenuación (I = región de Rayleigh, II = región estocástica), y ecuación teórica del coeficiente de atenuación. ...	59

## ABSTRACT

In the energy, chemical, and oil industries, the low alloy Cr-Mo ferritic steels are used in steam turbine rotors, piping, pressure vessels, heaters. These components operate at high temperatures for extended periods. These steels have outstanding mechanical properties at the operating temperature of 538 °C (high pressure) or intermediate pressures at 288 °C. Furthermore, these steels exhibit good oxidation and hydrogen embrittlement resistance. Among the main problems shown by these steels for operating at high temperatures and different loads is the degradation of mechanical properties. Also, one main concern is the precipitation of carbides, creep, and embrittlement by tempering.

During the fabrication, it is important to control the microstructure and the grain size. In the industry, there is a great interest in the in situ characterization of the microstructural characteristics such as grain size, since this is related to the mechanical properties of the material, with this, aim to assure the structural integrity of the components.

The nondestructive methods offer an alternative to this problem by the characterization of materials throughout nondestructive variables such as ultrasonic attenuation and thermoelectric coefficients

With this, the nondestructive method could potentially be applied to an on-field problem

In this research, the attenuation coefficient as a function of the frequency has been calculated experimentally with ultrasonic measurements using the pulse-echo immersion technique. Similarly, the thermoelectric coefficient was measured using the hot tip in the samples with austenized at 1020 °C for different holding times. The attenuation coefficient was related to the grain size using an approximation to the theoretical model by Stake and Kino as well as to experimental results found in the literature. On the other hand, the thermoelectric coefficient was related to the holding time.

The experimental evidence found in this research indicates that using an approximation to the theoretical model used here demonstrates that there is a good data correlation between the experimental and approximated theoretical model and that this could have industrial applications in the determination of the grain size in real-time.

Keywords: Ultrasonic attenuation, Ferritic steel, Stanke and Kino's model, Vickers Microhardness, Microstructure.

## RESUMEN

En las industrias de la generación de energía, química y petrolera, los aceros ferríticos de baja aleación del tipo Cr-Mo son usados en componentes como rotores de turbinas, tuberías, recipientes a presión y calentadores. Estos componentes operan a altas temperaturas por periodos extendidos de tiempo. Estos aceros tienen excelentes propiedades mecánicas en los rangos de temperaturas de operación de plantas de alta presión (538 °C) o de presión intermedia (288 °C). Además, estos aceros presentan una buena resistencia a la oxidación y a la fragilización por hidrógeno. Entre los principales problemas que exhiben por operar a altas temperaturas y diferentes tipos de cargas, está la degradación de propiedades mecánicas. También, es de principal preocupación la precipitación de carburos, la termofluencia (creep) y la fragilización por templado. Durante su fabricación, es importante controlar la microestructura y el tamaño de tamaño de grano y en la industria, existe gran interés por determinar *in situ* las características microestructurales como el tamaño de grano, ya que, éste está relacionado a propiedades mecánicas del material, con ello, se pretende comprobar la integridad estructural de componentes. Los métodos no destructivos ofrecen una alternativa a esta problemática mediante la caracterización de materiales a través de variables no destructivas como atenuación ultrasónica y el coeficiente termoeléctrico y con ello, se entiende que los métodos no destructivos pueden potencialmente tener la facilidad de aplicación en campo.

En esta investigación, se ha determinado en forma experimental mediante mediciones ultrasónicas con la técnica de inmersión el coeficiente de atenuación ultrasónica en función de la frecuencia y del coeficiente termoeléctrico en muestras con diferentes tiempos de permanencia a una temperatura de 1020 °C. Las mediciones del coeficiente de atenuación fueron relacionadas al tamaño de grano mediante el uso de una aproximación al modelo teórico de atenuación ultrasónica de Stanke y Kino y también comparados con resultados experimentales encontrados en la literatura. El coeficiente termoeléctrico fue medido por la técnica de punta caliente y este fue relacionado al tiempo de permanencia. La evidencia experimental indica que utilizar una aproximación a el modelo teórico de atenuación considerado en esta investigación demuestran que existe una buena correlación con los datos experimentales por lo que el modelo aproximado podría tener una aplicación en aplicaciones industriales de determinación del tamaño de grano en tiempo real.

Palabras clave: Atenuación ultrasónica, Acero ferrítico, Modelo de Stanke y Kino, Microdureza Vickers, Microestructura.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En las industrias de la generación de energía, química y petrolera, el acero ferrítico de baja aleación del tipo 2.25Cr-1Mo es comúnmente usado en componentes como rotores de turbinas, tuberías, recipientes a presión y calentadores. Entre los principales problemas que presentan estos aceros por operar a altas temperaturas y diferentes tipos de cargas está la degradación de propiedades mecánicas; de principal preocupación son la precipitación de carburos, el *creep* y la *fragilización por templado* [1-3].

Existen dos mecanismos que inducen la degradación térmica de la tenacidad a la fractura de este tipo de aceros. La primera se da por cambios en la química de la frontera de granos a nivel microestructural y es conocido como fragilización por templado [4-6]. En años recientes, se ha encontrado que aunque se consideraba que estos aceros no eran susceptibles a la fragilización por temple, en realidad se ha demostrado que son altamente susceptibles a este fenómeno [2]. La fragilización por templado es causada por segregación en la frontera de grano de elementos como P, Sb and Sn como resultado calentar y/o enfriar a estas aleaciones lentamente en el rango de temperatura de 350–550 °C , el impacto de esta fragilización es conocida como fragilización por templado reversible y como su nombre lo indica es la pérdida de la tenacidad al impacto [7]. La otra causa de fragilización en aceros ferríticos del tipo 2.25Cr-1Mo-0.25V es debida a la precipitación y el cambio en la morfología de los carburos del tipo  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  y  $M_7C_3$  por la exposición por tiempos largos el rango de temperaturas de 540-570 °C [8-11].

En la industria, existe la necesidad de determinar *in situ* la integridad estructural y los métodos no destructivos ofrecen una alternativa a esta problemática, aunque algunas técnicas como el ultrasonido no lineal han mostrado su potencial por su alta sensibilidad para detectar diferentes tipos de daño en materiales metálicos [12, 13]. En la caracterización no destructiva cuantitativa de materiales, es mucho más importante una técnica que permita ser selectiva y de fácil aplicación en el campo. En los ensayos no destructivos, el potencial termoeléctrico y la determinación de la conductividad eléctrica son técnicas que potencialmente pueden tener la selectividad y la facilidad de aplicación en campo necesarios [14].

Con el fin de caracterizar cuantitativamente *in situ* las propiedades del material durante la operación, se debe de entender la relación entre la degradación de propiedades del material y los parámetros de métodos no destructivos. Por lo que este estudio se intenta determinar la degradación

térmica en un acero ferrítico de baja aleación del tipo 2.25Cr–1Mo por medio de mediciones del coeficiente de atenuación ultrasónica y mediciones de potencial termoeléctrico.

El potencial termoeléctrico de un material es una propiedad electrónica de los materiales, esta es influenciada por la composición química y tipo de microestructura. Es por ello que puede ser asociada a cambios de la microestructura del material como los causados por la exposición prolongada a altas temperaturas de servicio.

### **1.1 Objetivo General**

Caracterizar mediante mediciones de atenuación ultrasónica y potencial termoeléctrico de la acumulación progresiva de daño térmico en un acero ferrítico de baja aleación del tipo 2.25Cr–1Mo y relacionar a la degradación de propiedades mecánicas mediante la caracterización microestructural y mecánica.

### **1.2 Objetivos Específicos**

Los objetivos específicos del proyecto se muestran a continuación:

- Caracterización microestructural, mecánica y no destructiva de los metales en condición de recepción con el objetivo de tener un punto de referencia inicial.
- Someter a diferentes probetas a una temperatura y diferentes tiempos de exposición para el crecimiento de grano.
- Caracterizar la microestructura de las diferentes probetas y verificar los tamaños de grano de las probetas austenizadas.
- Aplicar un modelo simplificado para la predicción del coeficiente de atenuación ultrasónica el cual será basado en teorías de propagación de ondas en medios policristalinos
- Medición de las propiedades mecánicas en los diferentes tiempos.
- Medición del coeficiente de Seebeck por medio de la técnica de potencial termoeléctrico de contacto en dos puntos en las diferentes probetas.

### **1.3 Justificación**

En la industria de la generación de energía, los componentes son fabricados a partir de materiales que han sido sometidos a tratamientos de austenizado, que, dependiendo de la temperatura y el tiempo de sostenimiento, resulta en cambios en el tamaño de grano de los materiales.

Debido a las altas exigencias a que son sometidos los materiales en la industria de la generación de energía las cuales están en funcionamiento por tiempos largos que en condiciones de carga y temperatura dados puede iniciar la pérdida gradual de propiedades mecánicas de estos componentes dando inicio a una falla mecánica durante el servicio. Por lo que ya sea durante el proceso de fabricación o durante la operación de estos, es necesario determinar las características microestructurales, ya que la microestructura es un factor determinante en el comportamiento mecánico del componente. Las técnicas no destructivas ofrecen una gran ventaja operativa, ya que pueden usarse en campo para determinar algunas características microestructurales. Entender el efecto del tamaño de grano obtenido al someter el material a diferentes tiempos de austenización en las variables no destructivas permitirá determinar por medios de métodos no destructivos los efectos en la microestructura y relacionar las variables no destructivas medidas en estos materiales a las propiedades mecánicas resultantes del tratamiento térmico de austenizado.

El tamaño de grano juega un papel importante en las propiedades mecánicas como la resistencia y la dureza de estos aceros. En especial si son sometidos a diferentes solicitaciones de carga y temperatura, por lo que conocer y monitorear los cambios en el tamaño de grano a través del tiempo es de interés tanto científico como tecnológico. En la industria es importante monitorear los tratamientos térmicos a los que son sometidos estos aceros durante su fabricación. Y cuando estos aceros están en servicio, es muy importante detectar los cambios microestructurales que potencialmente modifiquen el comportamiento del material. Poder hacer esta determinación en forma no destructiva y en tiempo real, puede ayudar a predecir la pérdida de las propiedades mecánicas en estos aceros que puede resultar en fallas catastróficas que causarán en las industrias serios problemas de seguridad, ambientales, altos costos por pérdidas de infraestructura, paros de producción, entre otros.

### **1.4 Hipótesis**

El crecimiento del tamaño de grano por su exposición a altas temperaturas en aceros ferríticos de baja aleación del tipo Cr-Mo produce cambios de composición química a nivel microestructural

que conducen a la disminución de las propiedades mecánicas del acero. Es sabido que los coeficientes de atenuación ultrasónica y Seebeck son sensibles a los cambios microestructurales y a cambios en la composición química respectivamente. Por otra parte, la exposición a alta temperatura produce el cambio en el tamaño de grano, la atenuación ultrasónica es sensible a los cambios en el tamaño de grano a través de mecanismos de dispersión de la onda ultrasónica. Por lo que se espera que los cambios a nivel microestructural puedan ser detectados por estas técnicas no destructivas.

### **1.5 Metas científicas**

Se pretende que las técnicas no destructivas de medición de potencial termoeléctrico y atenuación ultrasónica tengan la sensibilidad suficiente para la detección de cambios microestructurales causados diferentes tamaños de grano y por la precipitación de carburos.

## CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

### 2.1. Revisión bibliográfica

#### 2.1.1 Aceros ferríticos de baja aleación tipo 2.25Cr-1Mo

Los aceros ferríticos de baja aleación del tipo 2.25Cr-1Mo son usados en las industrias generación de energía, petrolera, química, en componentes como de turbinas de vapor, tubos de vapor, recipientes a presión que funcionan a altas temperaturas. Estos aceros presentan buenas propiedades mecánicas en temperaturas elevadas; además de una buena resistencia a la oxidación y fragilización por hidrógeno [15].

#### 2.1.2 Aplicaciones industriales del acero 2.25Cr-1Mo

En la Tabla 2.1, se muestran las diferentes especificaciones de acuerdo con la ASTM y el número total de estas especificaciones son 13 y de lo que pide la fábrica. Entre los principales productos están caldera, hornos de secado e intercambiadores de calor:

**Tabla 2.1** Forma de producto fabricado con el acero 2.25Cr-1Mo [16].

Forma del producto	Designación ASTM
Piezas forjadas	A182 y A541
Tubos (diámetro exterior)	A199 y A213
Tubos (diámetro interior)	A335 y A462
Piezas fundidas	A217 y A356
Placas	A387 y A542

También ASME (sociedad americana de ingenieros mecánicos, por sus siglas en inglés) adquiere códigos de la ASTM y como un símbolo usa una S para la asignación, para el caso del acero 2.25Cr-1Mo ASTM/ASME grado de composición química mostrada, este acero es muy usado para los intercambiadores de calor y calderas.

#### 2.1.3 Temperatura de transformación de fase en el acero 2.25Cr-1Mo

Las transformaciones de fase en estos aceros ocurren de acuerdo con la temperatura a la cual son expuesto e indican valores límites en el rango de transformación de una fase a otra. Se estableció por los diferentes estudios que se le hicieron al acero 2.25Cr-1Mo y se muestran en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.2** Composición química del acero 2.25Cr-1Mo[17].

Elemento	Contenido en peso (%)
C	0.15 máximo
Cr	<b>1.90-2.60</b>
Mo	<b>0.87-1.13</b>
Mn	0.30-0.60
Si	0.50 máximo

**Tabla 2.3** Temperatura de transformaciones de fase del acero 2.25Cr-1Mo [16].

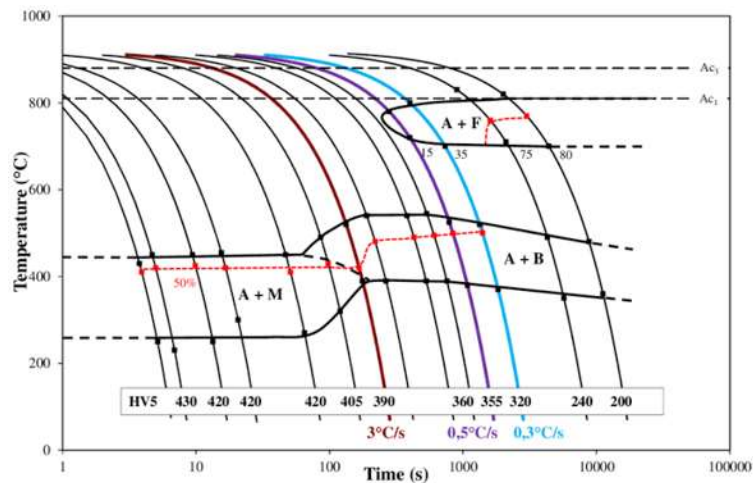
Línea	Transformaciones de fase	Temperatura [°C]
$A_{C1}$	Temperatura a la cual comienza a transformarse austenita durante el calentamiento.	799-821
$A_{C3}$	Temperatura a la cual la transformación de ferrita a austenita se completa durante el calentamiento.	871
$A_{R1}$	Temperatura a la cual la transformación de austenita a ferrita o ferrita + cementita es completada durante el calentamiento.	721
$A_{R3}$	Temperatura a la cual la austenita comienza la transformación a ferrita durante el enfriamiento	821
$A_{R4}$	Temperatura a la cual la ferrita delta se transforma a austenita durante el enfriamiento	1450
$M_s$	Temperatura a la cual comienza la transformación de austenita a martensita durante el enfriamiento	393
$M_f$	Temperatura a la cual finaliza la formación de martensita durante el enfriamiento	204

La temperatura de austenización para el acero 2.25Cr-1Mo es aproximadamente de 900 °C y los tratamientos térmicos usualmente empleados para este acero son:

- Normalizado y revenido:  
Austenizado a 910 - 940 °C, enfriado al aire y revenido a 580-720 °C.
- Temple y revenido:  
Austenizado 940-980 °C, templado en aceite y revenido a 570-705 °C.

### 2.1.4 Diagrama CCT del acero ferrítico 2.25Cr-1Mo

El tipo de microestructura de este acero depende de la composición química, de la microestructura y el historial térmico al cual se ha sometido. En rangos de los enfriamientos lentos tendiendo al equilibrio, se da como resultado la formación de ferrita, pero si las condiciones de enfriamiento se vuelven drásticas se convierten en bainita e incluso en martensita [18]. La microestructura específica que se puede tener al final de un tratamiento térmico se determina usando el diagrama tiempo-temperatura-transformación (TTT) la Figura 2.1 a continuación.



**Figura 2.1** Diagrama TTT del acero 2.25Cr-1Mo [19].

Para velocidades de enfriamiento asociadas a componentes, se forma bainita a una velocidad aproximadamente rápida y para las velocidades de enfriamiento lento hay ferrita como se muestra en la Tabla 2.4.

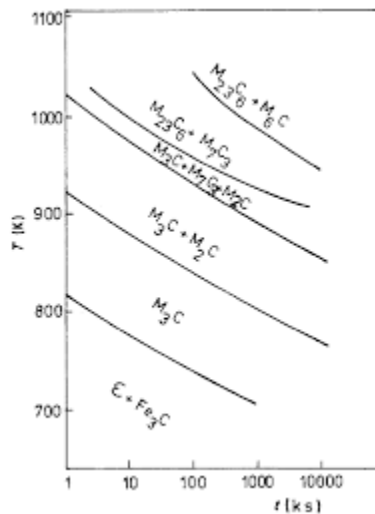
**Tabla 2.4** Influencia de la velocidad de enfriamiento en la microestructura inicial y la dureza del acero 2.25Cr-1Mo [17].

Velocidad de enfriamiento [°C/h]	Microestructura		Dureza Vickers
	Bainita [%]	Ferrita [%]	
8,871	99%	1%	305
816	55%	45%	215
71	30%	70%	160
66	20%*	80%	150

\* En el caso del enfriamiento lento el producto de la transformación puede ser una mezcla de bainita y perlita

### 2.1.5 Diagrama TTP del acero 2.25Cr-1Mo

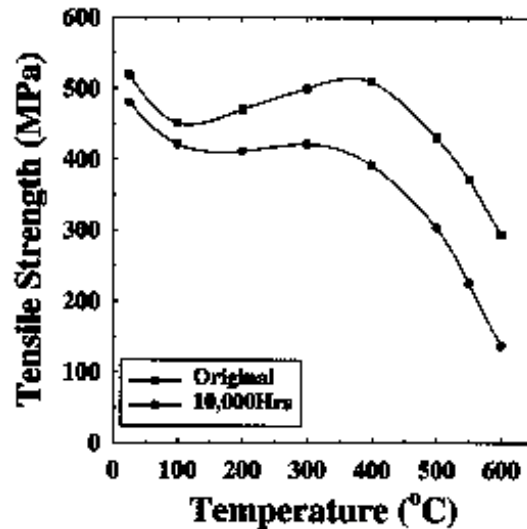
Los diagramas *Tiempo-Temperatura-Precipitación* (TTP), al igual que los diagramas *Tiempo Temperatura Transformación* (TTT), indican la precipitación de precipitados tales como carburos o nitruros en los aceros, mismos que van a variar dependiendo de los elementos de aleación y la combinación *temperatura - tiempo*, es decir los diagramas dan información acerca de lo que ocurre en un material en específico. Los diagramas TTP se construyen calentando muestras a diferentes temperaturas y exponiéndolas por diferentes tiempos, hasta que ocurre la precipitación y se observa el engrosamiento microscópicamente. Existe una gran cantidad de investigadores que determinaron experimentalmente diagramas TTP en aceros ferríticos. La Figura 2.2 muestra el diagrama TTP para un acero 2.25Cr-1Mo.



**Figura 2.2** Diagrama Tiempo-Temperatura-Precipitación para el acero 2.25Cr-1Mo [20].

### 2.1.6 Propiedades mecánicas del acero 2.25Cr-1Mo

Las propiedades mecánicas dependen de la microestructura y composición química del acero y después se tiene el tratamiento térmico, por lo tanto, este cambia de acuerdo a las condiciones de operación. En la Figura 2.3 se muestra el efecto de la temperatura sobre la resistencia a la fluencia, el esfuerzo de fluencia ( $\sigma_y$ ) y el esfuerzo último de tensión (UTS, por sus siglas en inglés) en el acero 2.25Cr-1Mo. Las curvas ilustran que hay un mejor comportamiento de resistencia a la termofluencia y de ruptura en la condición de templado y revenido en comparación con la condición de recocido, aunque ambas condiciones existen una disminución notable al superar los 500 °C.



**Figura 2.3** Efecto de la temperatura en el UTS en un acero 2.25Cr-1Mo [21].

La exposición por largos periodos de tiempo a temperatura arriba de los 500 °C, también afecta y disminuye las propiedades mecánicas como lo muestra la Figura 2.4, y así se reduce el tiempo de vida del material en tiempo menores de los calculados por el parámetro de Larson-Miller.

### ***2.1.7 Mecanismos de endurecimientos en el acero 2.25Cr-1Mo***

La resistencia a la termofluencia en un acero se determina por los mecanismos de endurecimiento presentes tales como: reducción de grano, endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por precipitación, endurecimiento por segundas fases y endurecimiento por deformación. En los aceros cromo-molibdeno la resistencia a la termofluencia se debe a una combinación de solución sólida y al efecto de los precipitados de carburos. Para tiempos cortos de operación a altas temperaturas la solución sólida es la más importante, pero cuando por tiempos largos, la precipitación de carburos es la que contribuye en la resistencia a la termofluencia [22]. Cuando el acero se expone a altas temperaturas y a largos periodos de tiempo, ambos mecanismos de endurecimiento son inestables. En el endurecimiento por solución sólida, un aumento de temperatura la velocidad de difusión de los átomos del soluto y al mismo tiempo dispersa. La aportación de carburos decrece a medida que estos crecen y se difunden en estructuras estables, pero más débiles. Ambos efectos permiten que las dislocaciones se muevan. El calentamiento del acero 2.25Cr-1Mo a temperaturas por arriba de 700 °C puede ocasionar una solubilización de los precipitados, mientras que a temperaturas de 550°C los precipitados pueden engrosar y convertirse en mecanismos menos efectivos para el movimiento de dislocaciones.

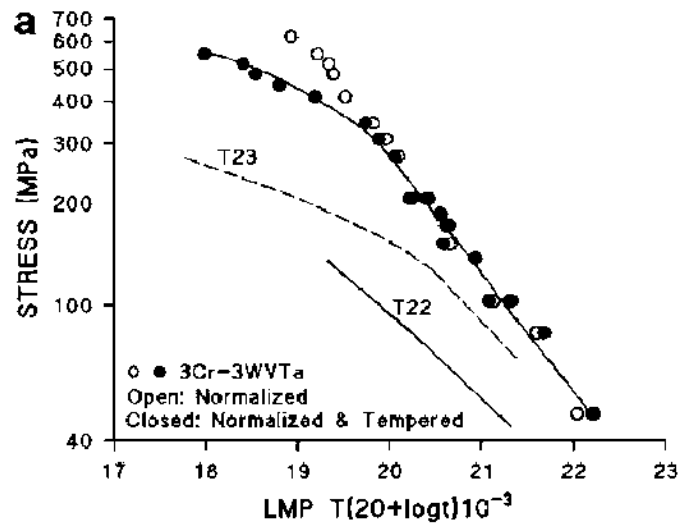


Figura 2.4 Parámetro de Larson-Miller para acero 3Cr-3WVTa comparado a (a) 2.25Cr-1Mo (T22) and 2.25Cr-1.6WVNb (T23) [23].

### 2.1.7.1 Endurecimiento por solución sólida

Es un mecanismo que contiene la interacción de solutos intersticiales y sustitucionales. Este proceso se da en los aceros ferríticos que contienen elementos de aleación de alta afinidad entre sí. Como resultado habrá una atracción fuerte en los pares de átomos o cúmulos de átomos que impiden el movimiento de las dislocaciones, en el acero endurecido.

En los aceros, el elemento de aleación sustitucional por sí solo, como el Cr, Mo o Mn, no incrementa significativamente la resistencia a la termofluencia. La adición de soluto intersticial como el carbono o el nitrógeno tampoco tiene un efecto significativo en la resistencia mecánica del material en la matriz del hierro. Por lo tanto, existen ciertas combinaciones de solutos intersticiales y sustitucionales, por ejemplo, manganeso-nitrógeno, molibdeno-carbono o molibdeno-nitrógeno, donde se da un incremento significativo a la resistencia a la termofluencia [24].

### 2.1.7.2 Endurecimiento por precipitación

Las propiedades mecánicas en condiciones de operación de revenido necesitan mantenerse por largos periodos de tiempo. Una manera de incrementar la resistencia a la termofluencia es con formadores de carburo como el cromo, molibdeno y vanadio. Estos formadores de carburos inducen un efecto conocido como endurecimiento secundario. En los aceros ferríticos que contienen cromo-molibdeno, los precipitados que los endurecen son principalmente los carburos.

La estabilidad de los carburos incrementa en el orden siguiente de los elementos de aleación: cromo, molibdeno, vanadio y niobio; inicialmente son carburos finos y están dispersos.

La disminución en las propiedades mecánicas se debe al engrosamiento rápido de la cementita con el incremento del vanadio, en este proceso hay difusión de carbono en el hierro. El endurecimiento secundario solo se va a presentar a mayor temperatura ya que la formación de los carburos depende de la difusión de los elementos que los forman por la estabilización en el tiempo. El efecto de endurecimiento por precipitación se puede incrementar de las siguientes maneras: intensificando el endurecimiento secundario, disminuyendo la velocidad del envejecido sobre los carburos o incrementando la temperatura del endurecimiento secundario.

### ***2.1.8 Efecto de la microestructura sobre las propiedades mecánicas del acero 2.25Cr-1Mo***

En los aceros cromo-molibdeno la microestructura bainítica contiene mejores propiedades mecánicas, resistencia y tenacidad que los aceros ferrita-bainita. La estructura bainítica presenta mejor resistencia a la termofluencia en combinación a altos esfuerzos, aunque solo para cortos periodos de tiempo. Cuando se requieren que los componentes operen por periodos más largo de tiempo, la microestructura ideal es ferrita-bainita [25]. Otro factor importante para mejorar la resistencia a la termofluencia es la interacción de los precipitados con la microestructura. La difusión ocurre más rápido en la bainita que la ferrita proeutectoide. Se han reportado que las microestructuras bainíticas el endurecimiento por solución sólida se debe a las interacciones cromo-carbono; mientras que las microestructuras de ferrita proeutectoide se debe a la interacción carbono-molibdeno [26].

### ***2.1.9 Efectos de los elementos de aleación en el acero 2.25Cr-1Mo***

Las propiedades mecánicas de los aceros de baja aleación son determinadas principalmente por la composición química y el tratamiento térmico. A continuación, se presenta el efecto que tienen los principales elementos presentes en el acero 2.25Cr-1Mo.

#### **Carbono**

Aumenta la resistencia y la templabilidad del acero a temperatura ambiente, pero disminuye la solubilidad y la tenacidad. En los aceros al carbono y aceros de carbono-molibdeno son destinados a servicios a alta temperatura, el contenido de carbono se limita aproximadamente al 0.20%. Para

los aceros carbono-cromo, el contenido de carbono se limita al 0.15%. El carbono aumenta la resistencia a la termofluencia a temperaturas superiores a 540 °C ya que los carburos pueden engrosar rápidamente a tales temperaturas.

### **Cromo**

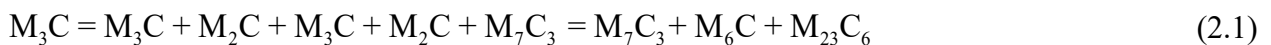
La presencia de este elemento por sí mismo, da una cierta mejora en la resistencia a la termofluencia. En cantidades menores a 0.5% es un formador de carburos y en cantidades mayores, hasta 9% o más aumenta la resistencia a la corrosión de los aceros. En los aceros con bajo carbono, a pesar de aumentar el contenido de cromo no se mejora la resistencia a la deformación a altas temperaturas [28]. Generalmente cuando el cromo se añade en aceros al molibdeno, produce una reducción en la resistencia a la termofluencia. Para los aceros con contenido de 2.25% Cr y 1% Mo la resistencia a la termofluencia es buena.

### **Molibdeno**

El molibdeno es un elemento de aleación importante en aceros ferríticos usados para aplicaciones donde se requiere buena resistencia a la termofluencia por arriba de los 450 °C. Incluso en pequeñas cantidades de 0.1% a 0.5%, el molibdeno aumenta la resistencia a la deformación de estos aceros a altas temperaturas. Una mayor resistencia a la termofluencia se puede obtener mediante el incremento del contenido de molibdeno a 1% pero a expensas de reducir la ductilidad [28]. El molibdeno es un estabilizador y formador de carburos y evita la grafitización.

#### ***2.1.10 Carburos presentes en el acero 2.25Cr-1Mo***

El acero 2.25Cr-1Mo es endurecido por precipitados en la microestructura que impiden el movimiento de dislocaciones. El tipo de precipitados que se formen dependerá de la composición química, así como el historial de su fabricación, posteriormente del tiempo y la temperatura a la que se exponga durante su servicio. Sin embargo, a pesar de que los precipitados que se forman de manera predominante son carburos, se puede tener la presencia de nitruros y/o carbonitruros. Se determinó la secuencia de precipitación sobre la matriz ferrítica para el acero 2.25Cr-1Mo y se presenta a continuación [29].



Además de los cambios en cuanto a tipos de carburos que se desarrollan, la exposición a temperaturas de 550 °C puede promover el crecimiento de carburos en zonas preferenciales, tal como los límites de grano. El crecimiento de los carburos en los límites de grano se controla por reducción en la energía superficial, dado a que hay un cambio de un gran número de carburos pequeños a pocos carburos, pero de mayor tamaño, es decir, hay engrosamiento de los precipitados. Dicho cambio es controlado por el proceso de difusión, y debido a que la difusión en los límites de grano se presenta a mayor velocidad que la difusión a través de los granos, hay una tendencia que a medida que se aumentan los tiempos de exposición, los precipitados de mayor tamaño se forman en los límites de grano en lugar de mantenerse dentro de los mismos. Derivado de esta situación, se tienen zonas pobres de precipitados adyacentes a los límites. Esto es porque los precipitados más próximos tienden a disolverse y formar nuevos precipitados de mayor tamaño con una distribución heterogénea en la microestructura.

**Tabla 2.5** Tipos de precipitados presentes en el acero 2.25Cr-1Mo [30].

Tipo de precipitado	Elemento predominante	Estructura Cristalina	Parámetro reticular (A)
M <sub>3</sub> C	Fe	Ortorrónica	$a = 4.5241$ $b = 5.0883$ $c = 6.7416$
M <sub>2</sub> C	Mo	FCC	$a = 11.082$
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr	Trigonal	$a = 13.982$ $c = 4.506$
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr	FCC	$a = 10.638$
M <sub>6</sub> C	Mo	Hexagonal	$a = 3.002$ $c = 4.724$

Los elementos de mayor importancia en el acero 2.25Cr-1Mo son el cromo y el molibdeno, ya que son formadores de carburos y les dan propiedades mecánicas y químicas características. Por un lado, el cromo forma carburos que hacen de este acero un material resistente a la corrosión y por el otro el molibdeno que proporciona una mayor resistencia. Inicialmente los carburos se presentan distribuidos de manera fina y coherente o semi-coherente con la matriz ferrítica, pero se difunden cuando el acero es expuesto aproximadamente de los 550 °C que es la temperatura de trabajo.

Los carburos pueden nuclear desde un inicio, a pesar de no ser estables desde el punto de vista termodinámico. En la Tabla 2.5 se muestran algunas características principales de los carburos presentes en este acero, en la fórmula química que se presenta siempre se sustituye el elemento metálico por una letra M para cada carburo.

A continuación, se describen los diferentes tipos de carburos

### **Carburo $M_3C$**

También conocido como cementita con composición  $Fe_3C$  tiene una estructura ortorrómbica, en el cual los átomos de hierro están ordenados con distorsiones localizadas para dar acomodo a los átomos intersticiales. Cada átomo de carbono está rodeado por 6 átomos de hierro como un prisma triangular. En los aceros de baja aleación, el carburo  $M_3C$  puede contener otros elementos metálicos como Mn y Cr. Se ha reportado la presencia de más del 30% de Cr en este carburo en un acero 2.25 Cr-1Mo durante el revenido a 565 °C. Otros elementos como el Ni, Mo, W y V que se agregan a este tipo de aceros también se disuelven en el carburo  $M_3C$ . La formación de carburo  $M_3C$  ocurre por el mecanismo de equilibrio, en el cual los átomos intersticiales llegan al equilibrio, pero los átomos sustitucionales no. Esto significa que los elementos de aleación están atrapados en la cementita en la misma concentración que el hierro como fase patrón. La partición de solutos puede ocurrir subsecuentemente y permite que el equilibrio se logre.

### **Carburo $M_2C$**

El  $M_2C$  es un carburo enriquecido con molibdeno y con una estructura hexagonal. El Cr, V y Fe se disuelven fácilmente en esta fase. Los precipitados de  $M_2C$  son pequeñas agujas paralelas a la familia de direcciones  $\langle 110 \rangle_{\alpha}$  de la ferrita.

### **Carburo $M_7C_3$**

Este carburo es rico en cromo y tiene una estructura cristalina trigonal. El Fe se disuelve en el  $M_7C_3$  mientras que el Mn, V, Mo presentan una menor solubilidad. El  $M_7C_3$  tiene a nuclear cerca de la fase cementita o de la interfase entre fase cementita y la ferrita. Se observó que el  $M_7C_3$  sólo está presente cuando la concentración de cromo es alta.

### **Carburo $M_{23}C_6$**

Este precipitado también está enriquecido con cromo y su estructura es FCC. El Fe, Mo y W son solubles en él. Para los aceros ferríticos de baja aleación, este carburo es una de las fases de equilibrio observadas durante el revenido a altas temperaturas por largos periodos de tiempo. La nucleación de esta fase puede ocurrir en los límites de grano de la austenita o en las agujas de martensita [31]. La morfología de las partículas largas del  $M_{23}C_6$  no tiene gran cambio durante el revenido.

### **Carburo $M_6C$**

Este carburo enriquecido con molibdeno con estructura FCC frecuentemente contiene Mo pero no Cr. El  $M_6C$  es a menudo una fase de equilibrio en altas temperaturas. La nucleación tiende a ocurrir en los límites de la interfase de  $M_2C$  y  $M_{23}C_6$ , o en los límites de agujas de martensita. La formación de este precipitado se produce cuando los carburos pequeños y menos estables se disuelven en la matriz, dejándola rica en soluto, y posteriormente se transfieren al carburo  $M_6C$  por difusión. Este carburo puede ser de gran tamaño, lo que provoca la disminución de la resistencia a la termofluencia.

#### ***2.1.11 Engrosamiento de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo***

La microestructura de una aleación será siempre inestable si la energía libre no está en un valor mínimo. Sin embargo, cuando existe una alta densidad de precipitados pequeños tendrán que engrosar y habrá una menor densidad de partículas de menor tamaño con una menor energía interfacial total. Por lo tanto, este engrosamiento produce una degradación de las propiedades, tales como pérdida de resistencia a la termofluencia. Al igual que con el tamaño de grano, la velocidad de engrosamiento incrementa la temperatura y es de interés particular en el diseño de materiales para aplicaciones a altas temperaturas. En cualquier aleación endurecida por precipitación existirá un intervalo de tamaño de partículas debido a las diferencias en el tiempo de nucleación y velocidad de crecimiento. Si tenemos dos precipitados esféricos adyacentes con diámetros diferentes, debido al efecto Gibbs-Thomson, la concentración del soluto en la matriz adyacente a la partícula aumentará conforme el radio de curvatura disminuye. Por lo tanto, existirá un gradiente de concentración en la matriz, el cual causará al soluto difundir en la dirección de las partículas pequeñas a las más grandes, de tal forma de que las partículas pequeñas desaparecen y las grandes

engrosan. El resultado global es que el número total de partículas y radio medio ( $\bar{r}$ ) aumenta con el tiempo. Cuando el engrosamiento es controlado por la difusión de volumen Lifshitz, Slyozov y Wagner (LSW) encontraron la siguiente relación [33].

$$r^3 - r_0^3 = kt \quad (2.2)$$

$$k = \alpha D_\gamma X_\epsilon \quad (2.3)$$

Donde,  $r_0$  es el radio promedio en  $t = 0$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\gamma$  es la energía interfacial  $\alpha$  y  $X_\epsilon$  es la solubilidad de equilibrio. Ya que  $D$  y  $X_\epsilon$  incrementan exponencialmente con la temperatura, la velocidad de engrosamiento incrementará rápidamente con el aumento de esta.

## 2.2 Ensayos no destructivos

Los ensayos no destructivos son procedimientos no invasivos para evaluar la condición de un material y detectar discontinuidades en materiales sin producir un daño permanente en este. En las décadas pasadas, se ha realizado trabajo de investigación en el desarrollo de procedimientos de ensayo y equipos para la caracterización de la microestructura y propiedades mecánicas de materiales en especial técnicas ultrasónicas lineales, el termino lineal estriba en que las ecuaciones usadas en la propagación de onda están basadas en el comportamiento elástico del material (la parte lineal de la curva esfuerzo deformación); y los parámetros como velocidad y atenuación ultrasónica dependen en constantes elásticas del material. Algunas propiedades importantes que han sido correlacionadas a estas variables ultrasónicas son: tamaño de grano, dureza, tenacidad a la fractura, esfuerzo de fluencia y textura cristalográfica [24]. El ultrasonido no lineal, es otra herramienta ampliamente usada para la caracterización de daño por fatiga, esfuerzos residuales, precipitación de segundas fases y creep [12, 25, 26]. Dos de los grandes problemas del ultrasonido no lineal es que es difícil de establecer para aplicaciones en campo y de que es sensible a muchos fenómenos, esta ventaja aparente se vuelve una desventaja ya que para la caracterización de materiales es más importante la selectividad. El único tipo de daño en el cual el ultrasonido no lineal tiene una gran sensibilidad y es altamente más selectivo que técnicas más simples es en el fenómeno de endurecimiento por el aumento de la densidad de dislocaciones.

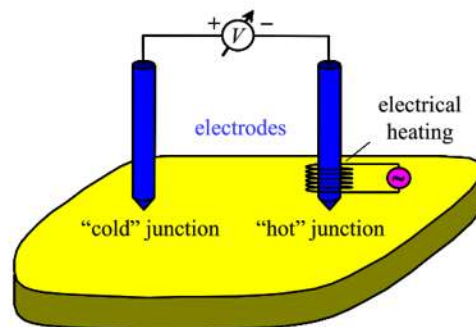
### 2.2.1 Efecto termoeléctrico

El método no destructivo de termoelectricidad tiene como principio de operación al efecto Seebeck. Este fenómeno físico ocurre cuando un voltaje es inducido por una diferencia de temperaturas entre dos puntos de una muestra. En la práctica general en pruebas no destructivas, las mediciones de potencial termoeléctrico se realizan cuando mediante una sonda que actúa a la vez como sensor se induce una diferencia de temperaturas ( $\Delta T$ ) mediante dos puntas una de las cuales permanece a temperatura ambiente y la otra a una temperatura en el rango de 100-300 °C. En la punta que está a la temperatura elevada, los electrones tenderán a desplazarse hacia el metal con temperatura más estable (temperatura ambiente), debido a este desplazamiento de electrones se genera una diferencia de potencial entre las dos puntas. La caída de voltaje generada ( $\Delta V$ ), es medida para dar el coeficiente

$$\Delta S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.4)$$

El flujo está asociado a un transporte acoplado de calor y electricidad en metales y semiconductores y es conocido como termoelectricidad [27]. Este fenómeno puede ser explotado para la evaluación no destructiva y caracterización de materiales. La mayoría de los métodos no destructivos están basados en el efecto Seebeck que es comúnmente usado en termopares para medir la temperatura en la unión de dos conductores diferentes [28] (típicamente cromel y alumel).

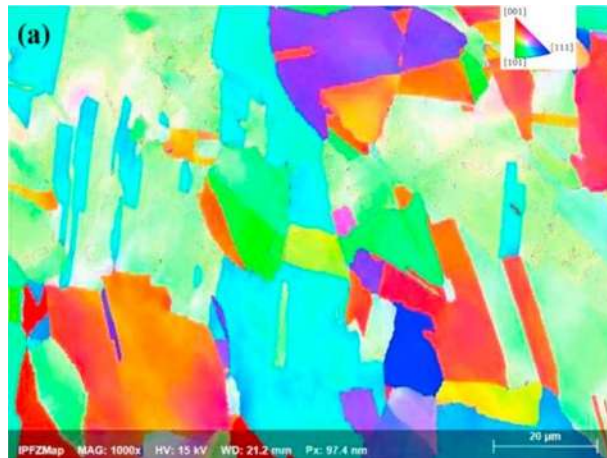
La Figura 2.5 es una representación esquemática de la técnica termoeléctrica de contacto usando dos puntas (electrodos) para mediciones no destructivas.



**Figura 2.5** Diagrama esquemático de mediciones termoeléctricas dos electrodos utilizado en la caracterización de materiales no destructivos [29].

### 2.2.2 Ultrasonido

Las ondas ultrasónicas son vibraciones de las partículas de un sólido, líquido o gas. Por lo tanto, son una forma de energía mecánica que se propaga en ellos, como debe haber materia presente, las ondas de sonido no pueden existir en el vacío. En la industria, las técnicas de ultrasonido son extensamente utilizadas por sus capacidades para detectar y evaluar posibles fallas de profundidad. La atenuación ultrasónica en metales policristalinos es primeramente causada por las pérdidas en la amplitud de la señal ultrasónica, esto se debe a que a nivel microestructural los granos tienen orientaciones cristalográficas diferentes. Esto se observa en Figura 2.6, donde a través de análisis de EBSD en una superaleación de Inconel 600 [30], los diferentes granos exhiben orientaciones cristalográficas diferentes lo que también impacta en las propiedades mecánicas de cada grano.



**Figura 2.6** Figura de polos inversos (IPF) Inconel 600 en condición de recibido [30].

Por lo que en límite entre dos granos con orientaciones diferentes se dará un desajuste en la impedancia acústica, la cual está definida como  $Z = \rho c$  donde  $\rho$  es la densidad del medio y  $c$  es la velocidad ultrasónica en el material. Lo cual, hace que las ondas ultrasónicas se dispersen en diferentes direcciones, esto es conocido como *dispersión en la frontera de grano* este proceso se da en una distancia en el que la onda viaja en el material. La atenuación en un material se puede definir como una suma de las pérdidas por dispersión y pérdidas por absorción  $\alpha = \alpha_{\text{disp}} + \alpha_{\text{abs}}$ . En materiales policristalinos, la dispersión de la onda es la principal fuente de pérdida (atenuación) de energía acústica. Por lo que la medición de atenuación ultrasónica permite la determinación de una variable que está relacionada a la microestructura del material en el cual se realiza la medición; esta variable es conocida como el *coeficiente de atenuación ultrasónica* ( $\alpha$ ). La atenuación

ultrasónica es, por ende, la pérdida ( $L$ ) de la energía acústica de una onda ultrasónica que se propaga una distancia ( $d$ ) en un material.

$$L[\text{dB}] = 20 \ln \left( \frac{A_1}{A_2} \right) \quad (2.5)$$

Donde,  $A_1$  y  $A_2$  son las amplitudes sin y con atenuación respectivamente. Cuando se habla de atenuación en un medio, el concepto se limita a fenómenos que causan una pérdida proporcional a la distancia de propagación, por lo que la pérdida total puede ser escrita como

$$L = \alpha d \quad (2.6)$$

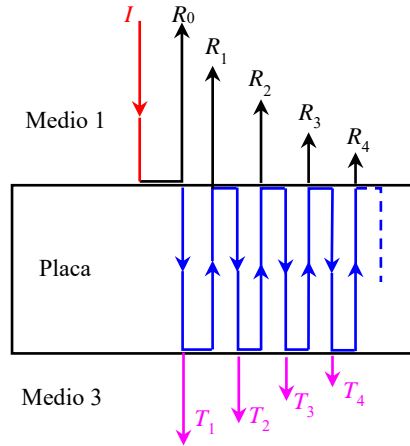
Las mediciones experimentales de atenuación ultrasónica en diferentes materiales son realizadas para obtener la *atenuación inducida por dispersión en la frontera de grano*, el proceso de determinación es el de comparar una señal (ver ecuación 2.4) que se propaga en el material a una señal de referencia que corresponde a una placa idéntica de referencia sin dispersión por frontera de grano (usualmente la señal de reflexión especular). Si las probetas tienen una superficie lisa, dos fenómenos físicos que producen pérdidas de sonido deben de ser considerados al momento de medir la atenuación por dispersión en la frontera de grano (pérdida causada por la microestructura).

### ***2.2.2.1 Pérdida por desajuste de la impedancia acústica***

La Figura 2.7 muestra un diagrama esquemático de las múltiples reflexiones que ocurren en una placa que es golpeada por una onda ultrasónica en incidencia normal (perpendicular a la superficie). En ella se pueden observar la onda ultrasónica que viene de un medio 1 (parte de arriba, en rojo), la serie de reflexiones (ecos) de la onda que se transmite del medio 1 al medio 2 (placa, flechas en negro) y se propaga en la placa y las ondas que se transmiten de la placa a un medio 3 (flechas color lila). Usualmente en experimentos de inmersión, todo el espécimen es sumergido en agua, la cual se convierte en los medios 1 y 3. El coeficiente de reflexión ( $R$ ) de una interface perfecta en incidencia normal puede ser calculado de las propiedades acústicas de los dos medios, el coeficiente de reflexión del medio 1 al medio 2 en incidencia normal es

$$R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (2.7)$$

$Z_1$  y  $Z_2$  son las impedancias acústicas del primer y segundo medio respectivamente.



**Figura 2.7** Representación esquemática de las múltiples reflexiones y transmisiones que ocurren en una placa en incidencia normal de una onda.

El coeficiente de reflexión en forma de energía está definido por  $R^2$ . En la Figura 2.7, a excepción del signo, la magnitud de  $R$  es la misma cuando la onda se refleja en la interfase *medio 1/medio 2* que cuando se refleja en la interfase del *medio 2/medio 1*, por lo que  $R = R_{12} = -R_{21}$ . De la misma manera, el coeficiente de transmisión ( $T$ ) indica qué fracción de energía se transmite del medio 1 al medio 2 y del medio 2 al medio 3. Si el medio 1 es el mismo del medio 2 (experimento de inmersión) la cantidad relevante es  $T_{12}T_{21}$ . La energía total transmitida puede determinarse de la conservación de energía  $T^2 = T_{12}T_{21} = 1 - R^2$ . Asumiendo que la amplitud de la onda incidente es la unidad la amplitud de los componentes de reflexión y transmisión mostrados en la Figura 2.7 son

$$R_0 = R \quad (\text{reflexión de la superficie frontal})$$

y

$$R_1 = RT^2, R_2 = R^3T^2, \dots, R_n = R^{2n-1}T^2 \quad (2.8)$$

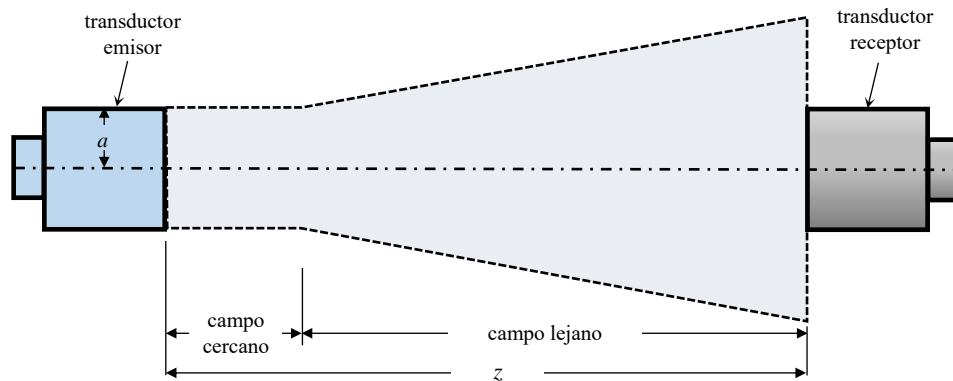
y

$$T_1 = T^2, T_2 = R^2T^2, \dots, T_n = T^{2(n-1)}T^2$$

Donde  $n = 1, 2, \dots$

### 2.2.2.2 Pérdidas por difracción del haz ultrasónico

Debido a su naturaleza de onda, un haz ultrasónico de diámetro finito diverge conforme se propaga. Las pérdidas en la energía del haz que este fenómeno causa no son inherentes al material sino a cuestiones de la geometría del haz. Esta pérdida puede ser medida experimentalmente para cada transductor o calculada analíticamente usando modelos simples de radiadores ultrasónicos.



**Figura 2.8** Campo sonoro simplificado de un radiador circular en configuración emisión-recepción.

Para ilustrar esto, si se asumen que dos transductores idénticos están en modo de *emisión/recepción* como se muestra en la Figura 2.8, el modelo más usado para transductores ultrasónicos es el pistón radiador del cual sus características más importantes son a) la transición entre el *campo cercano/campo lejano* b) el patrón de direccionalidad del haz, c) las pérdidas por difracción de la intensidad del haz ultrasónico causadas por el ensanchamiento del haz. Como se ve en la Figura 2.9, existe una diferencia particular en el comportamiento del haz en las regiones cercanas y lejana. La distancia de transición ( $N$ ) entre estas dos regiones es definida como

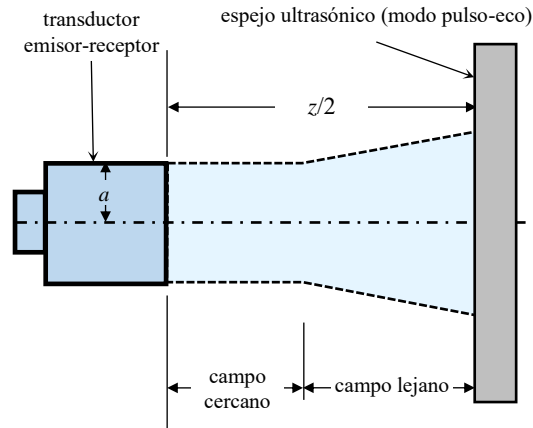
$$N = \frac{a^2}{\lambda} \quad (2-9)$$

Donde  $a$  es el radio del transductor,  $\lambda = c/f$  es la longitud,  $c$  es velocidad y  $f$  es la frecuencia de la onda en el medio. Si se toman los dos transductores en modo *emisión-recepción* de la Figura 2.8 separados una distancia  $z$ . La Figura 2.9 muestra el caso de la configuración de pulso-eco, en la cual se coloca una placa que funciona como espejo ultrasónico a una distancia  $z/2$ , en ambos casos, la señal medida por el transductor receptor es proporcional a la presión ( $p_r$ ) integrada sobre la abertura del transductor receptor.

$$D_L(z) = \frac{p_r(z)}{p_r(z=0)} \quad (2.10)$$

También, ambos casos, la corrección de las pérdidas de energía ultrasónica por difracción del haz para una distancia normalizada  $s = z/N$  está dado por [31]:

$$D_L = 1 - e^{-i2\pi/s} [J_0(2\pi/s) - iJ_1(2\pi/s)] \quad (2.11)$$



**Figura 2.9** Campo sonoro simplificado de un radiador circular en configuración pulso-eco.

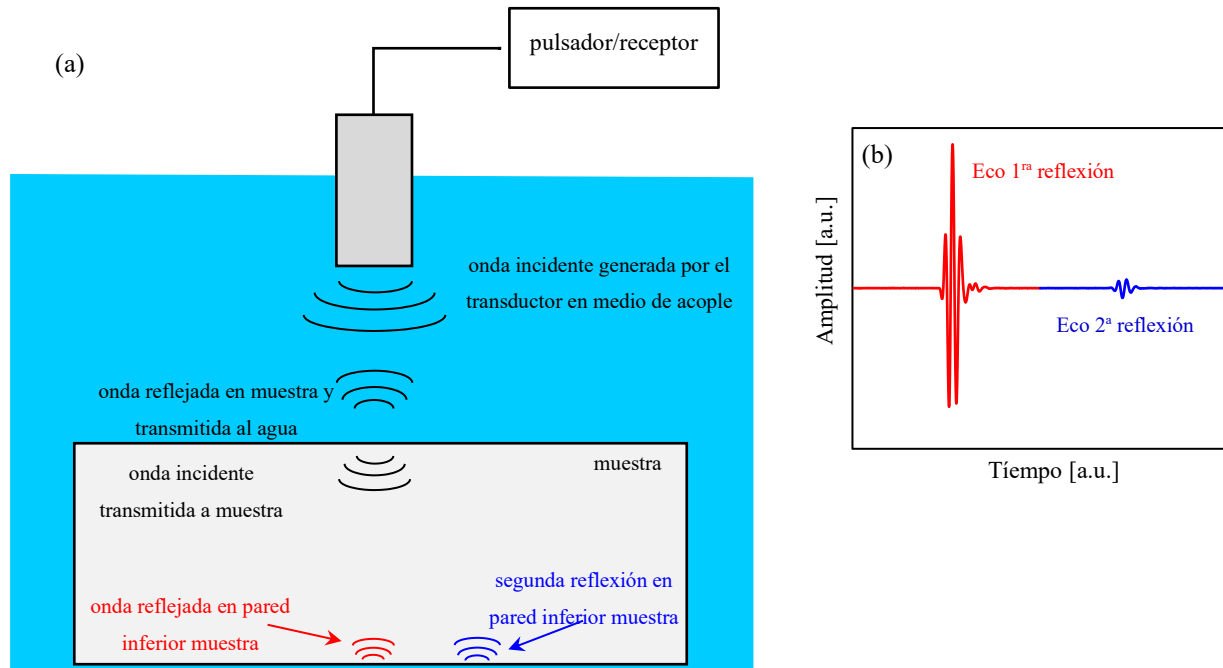
### 2.2.2.3 Ensayo de inmersión en modalidad pulso-eco

Este tipo de ensayo se utiliza principalmente para realizar mediciones ultrasónicas muy precisas. Esto se debe a que el agua funciona como un medio de acople entre el transductor ultrasónico y la pieza a ensayar. Esto permite que no haya contacto entre el transductor y la probeta y permite que se puedan generar imágenes acústicas de las probetas ya sea de valores de atenuación o de valores de velocidad ultrasónica.

La Figura 2.10(a), muestra en forma esquemática un ensayo ultrasónico de inmersión en modo pulso-eco y las múltiples reflexiones que ocurren en él [32]. Para simplicidad, la figura muestra las reflexiones de interés de un ensayo ultrasónico para el cálculo de la atenuación ultrasónica.

Aquí, un pulsador/receptor excita mediante un pulso eléctrico a un transductor ultrasónico, este pulso es convertido en una vibración mecánica (onda ultrasónica) por medio del efecto piezoeléctrico, la onda se propaga en el agua y al llegar a la interfase entre agua y muestra dos cosas ocurren, a) primero, una gran parte de la energía se refleja en la superficie (efecto espejo) y regresa al transductor donde ahora por medio del mismo efecto piezoeléctrico se convierte en un pulso eléctrico que es enviado al pulsador/receptor; b) segundo, una parte de la energía se transmite

hacia el material, una vez en el material la onda viaja a través del espesor e interactúa con la microestructura del material.



**Figura 2.10** a) Representación esquemática de la propagación de ondas longitudinales en un ensayo de inmersión pulso-eco, b) ecos de RF de la primera reflexión de la pared posterior (rojo) y segunda reflexión de la pared posterior (azul) [32].

En la configuración de pulso-eco, el coeficiente de atenuación  $\alpha$  se calcula a partir de dos ecos consecutivos de la pared posterior, los cuales están en el dominio del tiempo (señales de radio-frecuencia) Figura 2.10(b), utilizando la ecuación de la referencia [33]

$$\alpha(\omega) = \frac{20}{d} \log \left[ \frac{F(\omega) D_1(\omega) 1}{B(\omega) D_0(\omega) T^2} \right] \quad (2.12)$$

Donde  $d$  es el doble de la distancia de propagación,  $D_1(\omega)$  y  $D_2(\omega)$  son la corrección por difracción del haz ultrasónico,  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia angular,  $f$  es la frecuencia ultrasónica del transductor y  $R$  es el coeficiente de reflexión de la interfase agua-muestra.

En algunas ocasiones, estas señales se analizan en el dominio de la frecuencia (análisis espectral); esto se hace al aplicar la Transformada Rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés) a cada una de las señales de radio frecuencia (Figura 2.10(b)). Lo cual permite analizar el fenómeno de atenuación ultrasónica en un rango de frecuencias amplio.

#### 2.2.2.4 Efecto de la microestructura en la atenuación ultrasónica

En los materiales policristalinos, las pérdidas dispersión en la frontera de grano es la mayor contribución en atenuación en metales policristalinos y cerámicos; en los fluidos y polímeros la pérdida por absorción es dominante. En las mediciones de atenuación debe de considerarse esto cuando el medio de acople es el agua la cual es usada frecuentemente en sistemas de inmersión el coeficiente de absorción es:

$$\alpha_{agua} = Af^2 \quad (2.13)$$

donde,  $A$  es una constante con unidades dB/m/MHz,  $f$  es la frecuencia ultrasónica en MHz y  $\alpha_{agua}$  es el coeficiente de atenuación en agua [dB/m]. En agua, la constante es 0.2 dB/m-MHz<sup>2</sup>. Por ejemplo, con 10 MHz de frecuencia tenemos que:

$$\alpha_{agua} = 0.2 \frac{\text{dB}}{\text{m} \cdot \text{MHz}^2} (10 \text{ MHz})^2 = 20 \frac{\text{dB}}{\text{m}} = 0.2 \frac{\text{dB}}{\text{cm}}$$

Mientras que a 20 MHz

$$\alpha_{agua} = 0.2 \frac{\text{dB}}{\text{m} \cdot \text{MHz}^2} (20 \text{ MHz})^2 = 80 \frac{\text{dB}}{\text{m}} = 0.8 \frac{\text{dB}}{\text{cm}}$$

Esto indica que la atenuación por absorción se puede despreciar en distancias en el agua de hasta unos cuantos centímetros en este rango de frecuencia. La técnica de dispersión ha sido usada principalmente para determinación de tamaño de grano. Los parámetros principales que gobiernan la naturaleza y magnitud de la dispersión son los cambios de la impedancia acústica y la razón  $a/\lambda$ .

La atenuación inducida por dispersión aumenta conforme la frecuencia aumenta. Existen tres regiones separadas de acuerdo al mecanismo pérdida de energía, de estas regiones la *región de baja frecuencia o región de Rayleigh* es la más importante ya que abarca el rango de frecuencia de la mayor parte de los ensayos ultrasónicos.

La Tabla 2.6 muestra los coeficientes de atenuación en las tres regiones del coeficiente de atenuación.

**Tabla 2.6** Coeficientes teóricos de atenuación ultrasónica para sólidos elásticos policristalinos.

Relación de longitud de onda a diámetro del grano	Mecanismo de atenuación	Coefficiente de atenuación
$\lambda \gg \pi D$	Dispersión de Rayleigh	$\alpha \propto \Delta^2 D^3 f^4$
$\lambda \cong \pi D$	Estocástica	$\alpha \propto \Delta^2 D f^2$
$\lambda \ll \pi D$	Geométrica	$\alpha \propto \Delta^2 D^{-1}$

En donde  $\lambda$  es Longitud de onda,  $D$  es el tamaño nominal de grano,  $f$  es la frecuencia ultrasónica,  $\alpha$  es el coeficiente de atenuación y  $\Delta$  es el cambio relativo de las propiedades elásticas entre el dispersor y el medio. Para cristales cúbicos  $\Delta$  puede ser definido como el factor de anisotropía

$$\Delta = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} - 1 \quad (2.14)$$

donde  $C_{nm}$  son constantes elásticas del material.

Otra forma de escribir el mecanismo de atenuación en la región de Rayleigh es

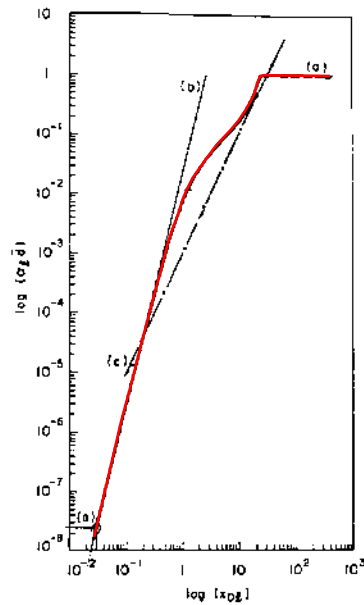
$$\alpha_{\text{Rayleigh}} = a_R D^3 f^4 \quad (2.15)$$

donde,  $a_R$  es una constante proporcional a  $\Delta^2$  de la Tabla 3.1,  $a_R$  puede ser determinada ya sea por medios empíricos o analíticos y es la relación básica entre los parámetros del material (grado de anisotropía y tamaño de grano) por un lado y frecuencia por el otro. El coeficiente  $a_R$  has sido tabulado para la mayoría de materiales policristalinos. Otros parámetros que afectan la medición de la atenuación son de gran importancia en muchos casos. Por ejemplo, la orientación preferencial entre granos vecinos (estructura granos columnares, flujo plástico severo, etc.).

F. E. Stanke y G. S. Kino [34] en su *teoría unificada para la propagación de ondas elásticas en materiales policristalinos* demostraron se pueden utilizar técnicas estadísticas para obtener la atenuación inducida por dispersión como función de la frecuencia sin asumir ninguna relación de tamaño de grano y longitud de onda. Esta teoría considera la anisotropía de granos individuales y usa una función de auto correlación para caracterizar la geometría de los granos. Además, esta teoría es válida para todas las relaciones de longitud de onda y tamaño de grano. Se asume que un material policristalino está formado de granos discretos, cada uno de ellos con una estructura cristalina regular. Las propiedades elásticas de los granos son anisotrópicas con respecto a los

granos vecinos y sus ejes cristalográficos orientados en forma aleatoria con respecto a ejes fijos de laboratorio.

En su modelo, Stanke y Kino realizaron cálculos numéricos complejos para materiales que tienen granos sin textura, equiaxiales y que tienen simetría cúbica. Sus cálculos son consistentes con cálculos previos hechos por otros autores en la región de Rayleigh, Estocástica y geométrica, la solución del modelo para determinar el coeficiente de atenuación para hierro se denota por la línea roja de la Figura 2.11, en ella se indican las tres regiones de dispersión (Tabla 3.1) que caracterizan la propagación de ondas elásticas en sólidos policristalinos.

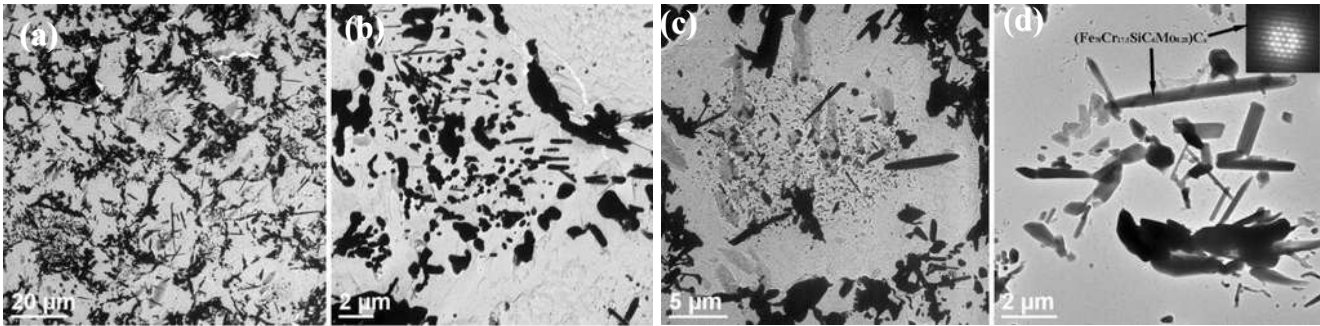


**Figura 2.11** Coeficiente normalizado de atenuación para ondas longitudinales propagándose en hierro policristalino para: (a) teoría unificada (rojo), (b) límite de Rayleigh, (c) asíntota estocástica [34].

### 2.3 Estado del arte

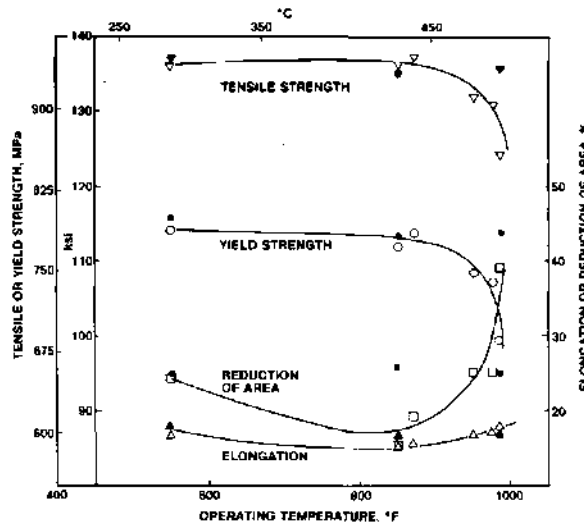
En las industrias de energía, química, y del petróleo, los aceros ferríticos del tipo Cr-Mo-V y Cr-Mo son usados en componentes que operan a alta temperatura, esto, debido a su excelente resistencia a elevada temperatura y buena resistencia a la oxidación y a la fragilización por hidrógeno.

En la Figura 2.12 se muestra que existe evidencia encontrada en la literatura que muestra que la operación en servicio a elevadas temperaturas 454 °C y mayores resulta en crecimiento de carburos [35], esferoindización de carburos y alargamiento de carburos [22, 36].



**Figura 2.12** Microestructura de un acero 2.25Cr-1Mo después de 28 años de servicio a una temperatura de 537 °C (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de la estructura del granos, (b) región bainítica, (c) carburos en grano de ferrita proeutectoide, y (d) carburos en forma de agujas alargadas con múltiples elementos metálicos [22].

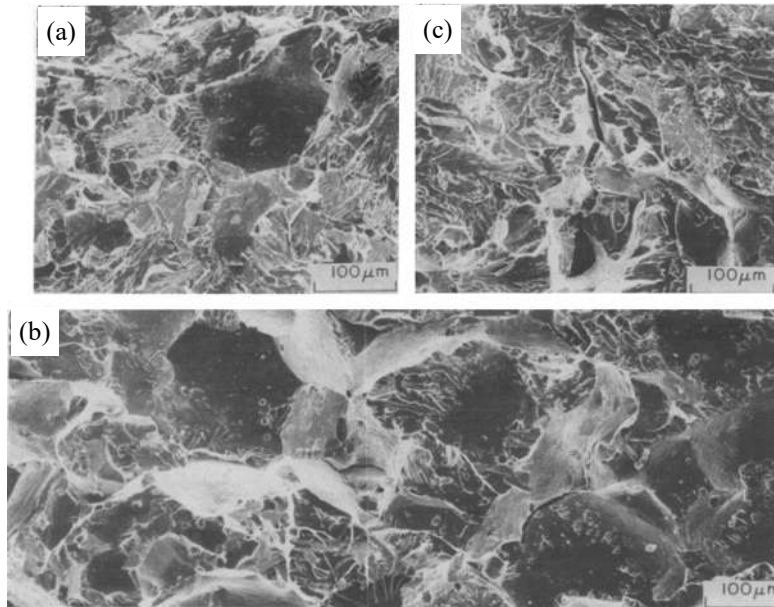
Cheruvu [2] encontró que los aceros del tipo Cr-Mo-V and 2.25Cr-1Mo presentaron un suavizamiento relacionado a pérdida de propiedades mecánicas (Figura 2.13) cuando fueron expuestos a temperaturas mayores de 454 °C lo cual fue acompañado por una reducción en la resistencia y un aumento en la ductilidad y tenacidad.



**Figura 2.13** Cambios en las propiedades de tensión en función de la temperatura de servicio de un acero (rotor) de tipo Cr-Mo-V (símbolos sólidos denotan las propiedades en condición de recepción) [2].

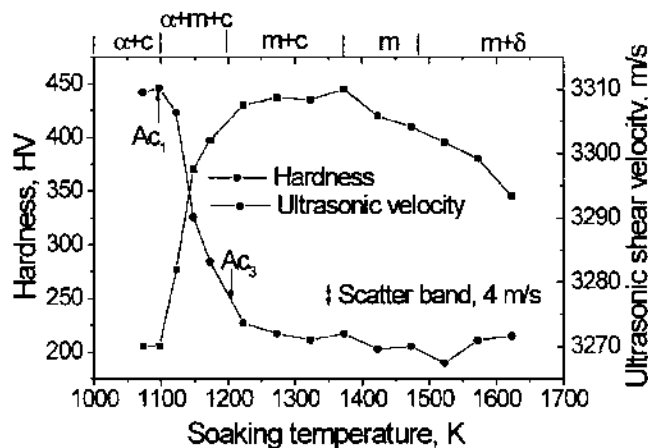
Como se muestra en la Figura 2.14 en diferentes localizaciones de operación de un componente, el tratamiento de fragilización cambió el modo de fractura de intergranular a transgranular [2]. El mismo investigador encontró en la superficie de fractura la presencia de fósforo y estaño en la frontera de grano de austenita primaria. En los procesos de mantenimiento de la industria nuclear,

las técnicas no destructivas convencionales se emplean para la detección y en su caso monitoreo del tamaño y crecimiento de grietas.



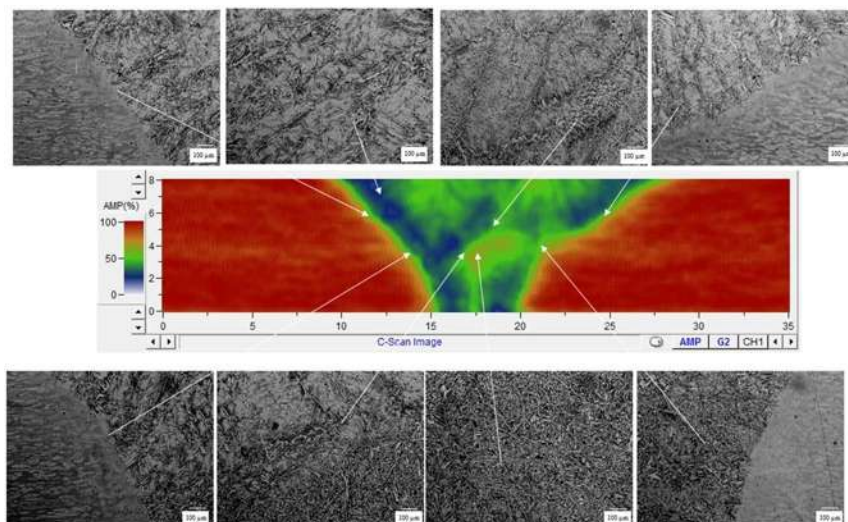
**Figura 2.14** Micrografías de SEM mostrando el efecto de la temperatura en el modo de fractura de un acero Cr-Mo-V (a) parte fría (288 °C), (b) Ring 1 (454 °C) (c) Parte caliente (529 °) [2].

Feuilly y colaboradores [33] investigaron el efecto de la microestructura policristalina de los metales en la amplitud de las ondas ultrasónicas y encontraron que la dispersión en la frontera de grano es una de las causas por las que las inspecciones de mantenimiento se ven afectadas por atenuación excesiva y la aparición de ruido ultrasónico lo cual puede llevar a una disminución en la eficiencia de detección durante inspecciones de mantenimiento preventivo.



**Figura 2.15** Variación de la velocidad de corte (a 5 MHz) y dureza en función de la temperatura [37].

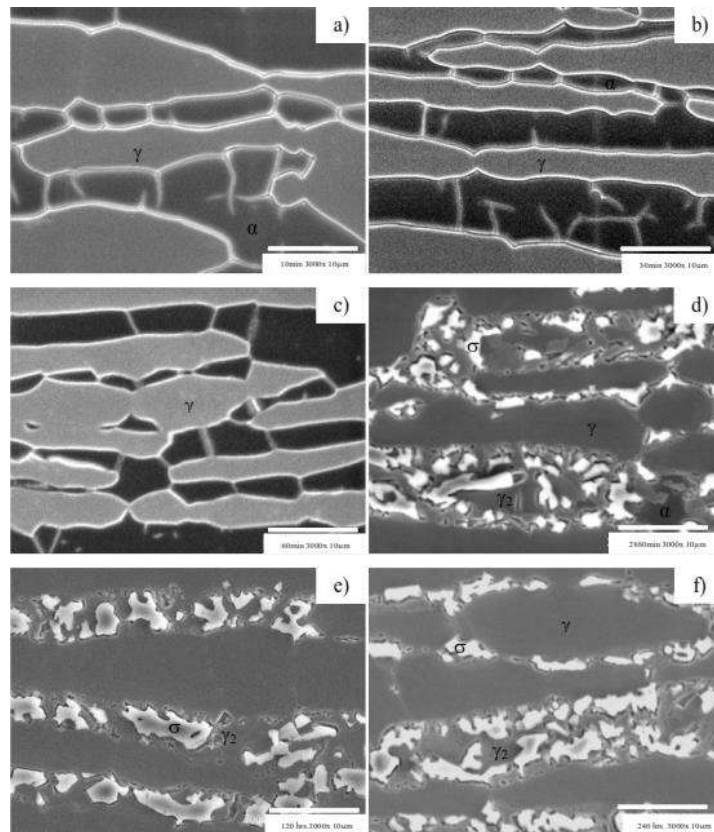
Kumar y colaboradores (Figura 2.15) [37], realizaron mediciones de velocidad y atenuación ultrasónica en un acero ferrítico modificado del tipo 9Cr-1Mo, su análisis espectral de las diferentes microestructuras producidas mediante tratamiento térmico y su efecto en la velocidad ultrasónica y la dureza. Por otra parte Ruiz y colaboradores [32] caracterizaron y evaluaron mediante técnicas ultrasónicas el efecto de la microestructura de una soldadura de un acero inoxidable dúplex 2101 (Figura 2.16). Sus resultados muestran que la amplitud de la onda longitudinal ultrasónica es afectada por la dispersión ultrasónica causada por recristalización de la microestructura y por la microestructura de granos columnares del cordón de soldadura. Un incremento en el coeficiente de atenuación de las ondas ultrasónicas fue detectado y relacionado a los granos de ferrita más gruesos mientras que en las zonas de recristalización con granos intergranulares de austenita producen una reducción considerable en el coeficiente de atenuación, como se observa en la Figura 2.16, la relación entre la microestructura de la soldadura y la atenuación ultrasónica que conlleva.



**Figura 2.16** Comparación entre imagen *c-scan* y micrografías de las diferentes zonas soldadas [32].

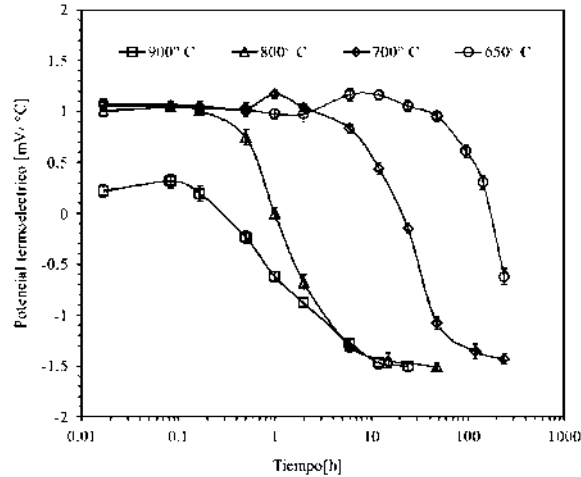
Mediante la evidencia experimental, los autores concluyeron que las mediciones de atenuación ultrasónica pueden ser usadas como un método de evaluación no destructiva para valorar la microestructura en este tipo de soldaduras. Carreón H. [38] asoció mediciones de potencial termoeléctrico a la textura de la aleación de Ti-6Al-4V, sus mediciones indican que el potencial termoeléctrico puede detectar cambios en la textura de la aleación después de que es sometida a recocido. Lara y colaboradores [39] realizaron mediciones de potencial termoeléctrico en acero inoxidable dúplex 2205, mediante envejecimientos térmicos graduales produjeron la precipitación

gradual de fase sigma la cual fue monitoreada mediante mediciones de microdureza, análisis de MEB.



**Figura 2.17** Microestructura de acero inoxidable dúplex 2205 envejecido a 700°C, a) 10 minutos b) 30 minutos, c) 60 minutos, d) 48 horas, e) 120 horas y f) 240horas [39].

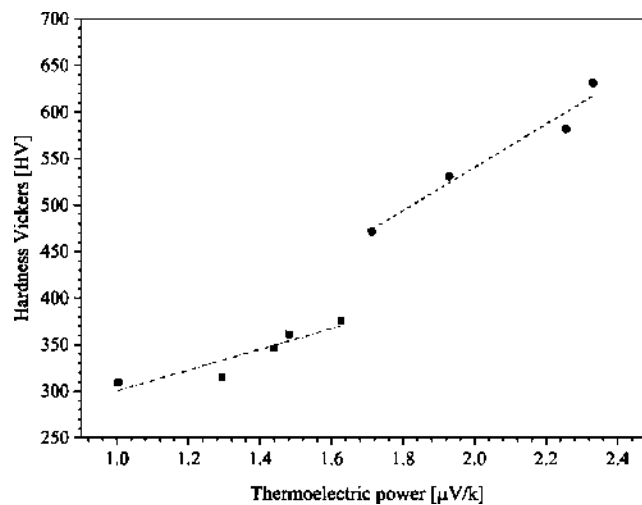
La Figura 2.17 muestra la presencia de fase sigma para diferentes tiempos de exposición, lo que produce un efecto de fragilización del acero.



**Figura 2.18** Mediciones de PTE en acero inoxidable dúplex 2205 envejecido térmicamente a diferentes temperaturas [39].

Los autores encontraron que el potencial termoeléctrico (PTE) disminuye conforme se incrementa el tiempo de permanencia. Además, de que el potencial termoeléctrico es sensible a la temperatura del ensayo como se muestra en la Figura 2.18.

Gutiérrez-Vargas y colaboradores [14] investigaron y monitorearon mediante mediciones de potencial termoeléctrico y microdureza Vickers un mecanismo de fragilización dado por la precipitación de  $\alpha'$  la cual es una fase rica en cromo y que precipita en el rango de temperatura de 300 a 550 °C ; éste mecanismo es completamente diferente al de la precipitación de fase sigma y por ende los resultados (Figura 2.19) de esta investigación mostraron que el potencial termoeléctrico presenta correlaciones entre PTE y el cambio de la dureza Vickers de la ferrita.

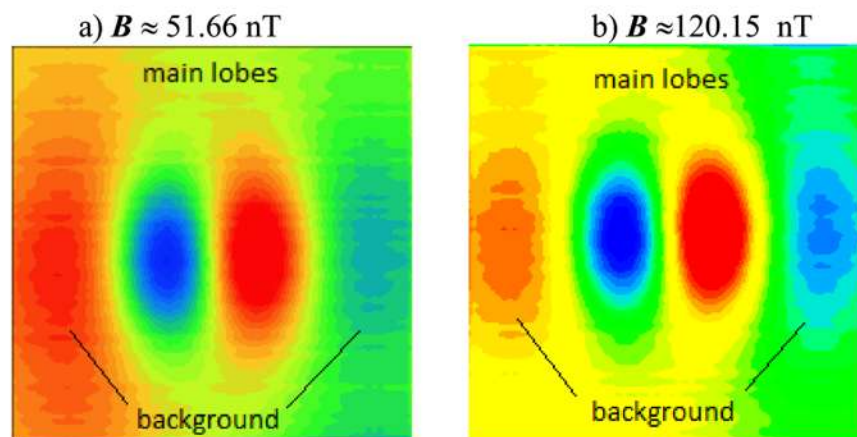


**Figura 2.19** Correlación entre la microdureza Vickers y el coeficiente de potencial termoeléctrico [14].

Mostrando dos pendientes que separan una etapa inicial de precipitación de otra donde el efecto de la precipitación causa cambios importantes en la tenacidad a la fractura.

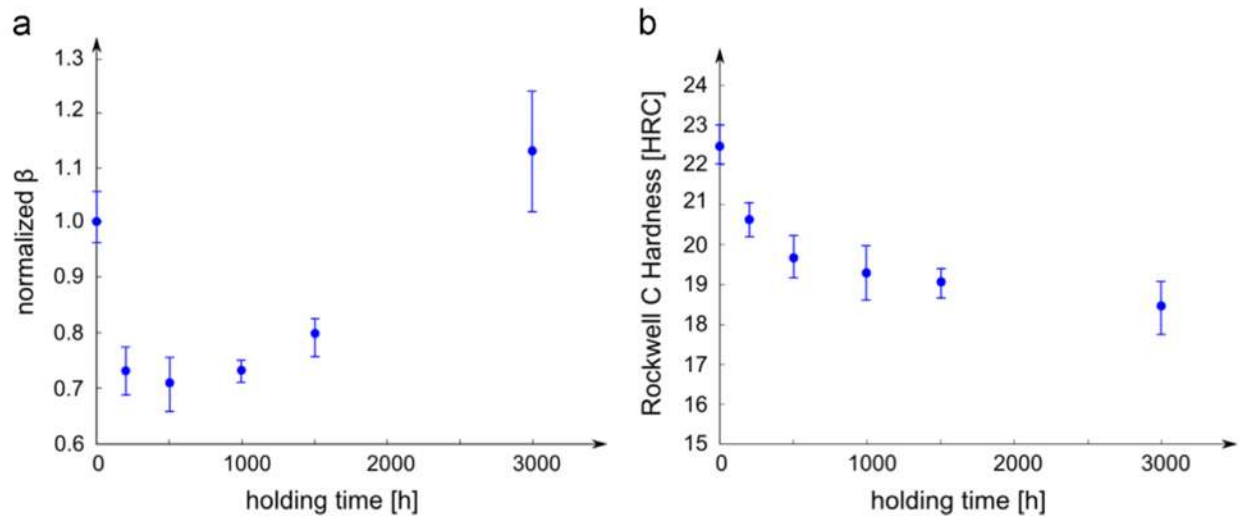
Carreón [40] utilizó la técnica de no contacto de para la detección de inclusiones mediante la detección magnética de corrientes termoeléctricas. Sus resultados experimentales muestran una buena correlación de las señales en función de la distancia de separación del sensor y establece que con esta técnica no solo se pueden detectar las inclusiones en Ti-6Al-4V, sino que también se pueden caracterizar.

Marino y colaboradores [25], investigaron la generación de segundo armónico de ondas superficiales Rayleigh en un acero ferrítico-Martensítico del tipo 9Cr. Sus resultados (Figura 2.21) indican una clara tendencia que indica el parámetro no lineal es sensible a las variaciones densidades de dislocaciones y precipitados, por lo que este tipo de pruebas pueden ser útiles en el seguimiento de cambios microestructurales de estos aceros durante envejecimiento térmico.



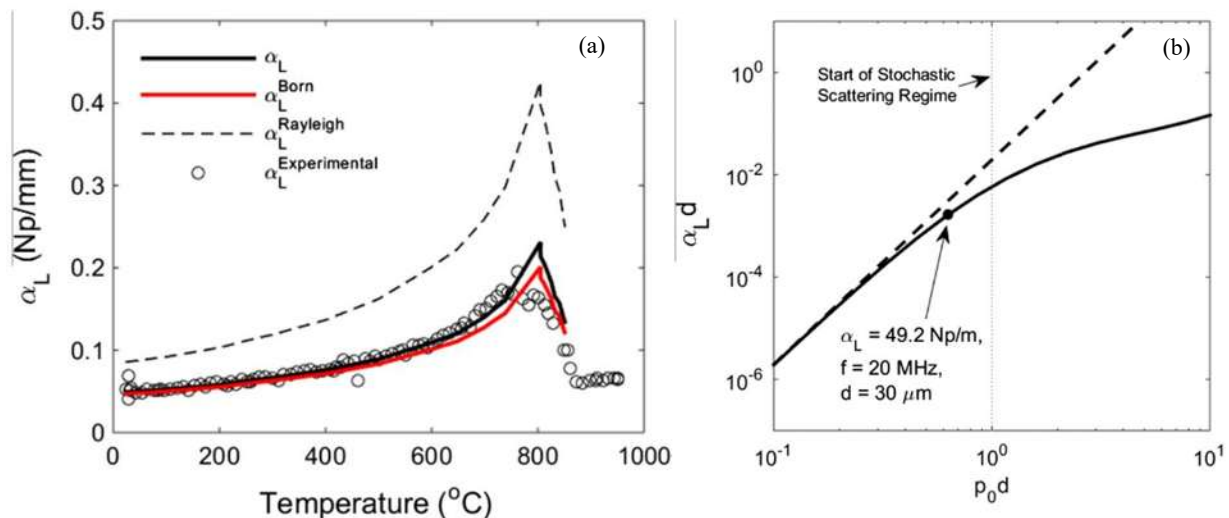
**Figura 2.20** Imágenes de detección magnética que indican la medición de la densidad de flujo magnético de inclusiones embebidas en (a) Ti-6Al-4V y (b) acero 316LVM [40].

Aunque el ultrasonido no lineal ofrece una alternativa no destructiva viable por la sensibilidad a los cambios, el problema con los ensayos de no linealidad ultrasónica estriba en la dificultad de implementación para pruebas *in situ*. Por lo que la alternativa que ofrecen los ensayos no destructivos de mediciones termoeléctricas y que como se mencionó anteriormente: son capaces de diferenciar entre diferentes tipos de fenómenos de fragilización, pueden ser implementados en campo con mayor facilidad que las técnicas no lineales y no se necesita de capacitaciones excesivas para los técnicos.



**Figura 2.21** Efecto del tiempo de envejecimiento en (a) Parámetro no lineal  $\beta$  normalizado y (b) Dureza Rockwell C [25].

Christopher M. Kube [41] realizó una comparación de mediciones experimentales y predicciones teóricas de atenuación, como se observa en la Figura 2.22(a), se presentan algunos modelos propuestos en la literatura para determinar el coeficiente de atenuación ( $\alpha_l$ ) los cuales proveen resultados que coinciden en forma cualitativa, pero otros modelos, sobre estiman a los resultados experimentales.



**Figura 2.22** Comparación de resultados experimentales del coeficiente de atenuación ( $\alpha_l$ ) longitudinal medido y modelos teóricos en función de la temperatura de autenticación. (b) Modelo propuesto para coeficiente de atenuación (línea continua) y el modelo de atenuación de Rayleigh (línea interrumpida) en función del número de onda normalizado ( $p_0 d$ ) para acero 550. (El punto de datos experimentales corresponde a  $\alpha_l = 49.2$  Np/m) [41].

La Figura 2.22(b) muestra el modelo propuesto por el autor y el modelo de Rayleigh junto con un solo punto experimental de atenuación, en ella se observa un mejor ajuste entre el modelo propuesto y el dato experimentales. El autor concluye que el modelo pueda ser aplicado en aplicaciones en tiempo real en la fabricación o procesado de metales.

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

### 3.1 Preparación de las muestras

Con el propósito de determinar el efecto del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas del acero 2.25Cr-1Mo, el material utilizado en el presente trabajo es en forma de una placa de acero con las siguientes dimensiones: 180 mm × 205 mm × 12.0 mm. Para las mediciones de atenuación y potencial termoeléctrico se cortaron probetas con las siguientes dimensiones: 50 mm × 45 mm × 12 mm. La composición química reportada por el fabricante es mostrada en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Composición química del material 2.25Cr-1Mo [% peso].

Fe	C	Cr	Mo	Mn	Si	P	S
balance	0.1	2.25	1.0	0.5	0.50	trazas	trazas

### 3.2 Caracterización metalográfica

Para la caracterización metalográfica se hizo un desbaste mecánico con lijas de agua del número 80 al número 2000. A continuación, se realizó un pulido manual con paño y pasta de diamante de 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$ , para tener un acabado de espejo. Para observar la microestructura en el microscopio óptico y SEM las muestras fueron sometidas a un ataque químico utilizando una solución Nital al 2%.

### 3.3 Pruebas no destructivas

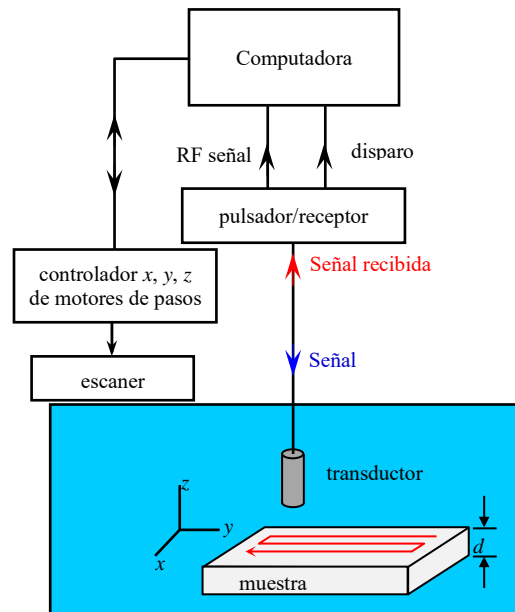
Las pruebas no destructivas son técnicas de análisis usadas en la ciencia, tecnología e industria para evaluar las propiedades de un material sin la necesidad de destruir o detener la operación del componente o maquinaria.

#### 3.3.1 Medición de atenuación ultrasónica

Las mediciones de atenuación se realizaron empleando la técnica pulso-eco como se muestra en la Figura 3.1 con el método de inmersión descrito en la parte anterior; para generar barridos bidimensionales tipo *c-scan* de las probetas inspeccionadas; con el objetivo principal de evaluar el efecto de la microestructura en el coeficiente de atenuación ultrasónica.

Para garantizar una incidencia perpendicular del haz ultrasónico a la pieza, el transductor se fijó a un goniómetro ( $x, y$ ). Para medir el coeficiente de atenuación ( $\alpha$ ) causado por la dispersión de grano con una alta precisión, es necesario extraer de la pérdida total medida por el transductor la pérdida

por impedancia acústica y la pérdida por difracción del haz ultrasónico, esto se hizo utilizando las ecuaciones descritas en la sección correspondiente de atenuación ultrasónica.



**Figura 3.1** Diagrama esquemático para las mediciones de atenuación ultrasónica usando la técnica de inmersión pulso-eco.

### 3.5 Técnica de potencial termoeléctrico

Las mediciones de potencial termoeléctrico se realizaron en el equipo marca ATS-6044T. El equipo cuenta con un sensor que tiene dos electrodos de referencia, uno de ellos es calentado por medios eléctricos hasta una temperatura de  $240^{\circ}\text{C}$  mientras el otro electrodo permanece a temperatura ambiente; Para los experimentos, se utilizará un sensor que tiene un electrodo de oro y el otro electrodo es de cobre. Los electrodos son colocados en el espécimen el cual fue previamente lijado para tener caras lisas, Cuando los electrodos se ponen en contacto con el espécimen, se cierra un circuito eléctrico y se genera un voltaje por el efecto de Seebeck (voltaje termoeléctrico) el cual es medido y mostrado en la pantalla del equipo. Se realizaron un total de 40 lecturas en cada espécimen y se calculó la desviación estándar y el voltaje promedio. También se hizo una curva de calibración midiendo medir el voltaje termoeléctrico en materiales con potencial termoeléctrico conocido (tres o más materiales) se usaron los siguientes: *alumel*, *cromel*, *aluminio* y *Ti-6Al-4V*. Una vez obtenido la curva de calibración se podrá determinar el potencial termoeléctrico de cada muestra.

## CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1 Material de prueba

Los especímenes de prueba del presente proyecto se obtuvieron de una placa de 12.7 mm de espesor de acero ferrítico de baja aleación del tipo 2.25Cr-1Mo. De acuerdo al certificado de calidad proporcionado por el proveedor la composición química del acero se muestra en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Composición química del acero ferrítico 2.25Cr-1Mo, [% en peso].

Elemento	Contenido en peso (%)
C	0.15
Cr	2.25
Mo	1.0
Mn	0.5
Si	0.50

### 4.2 Tratamientos térmicos

De acuerdo al reporte del fabricante, el acero se recibió como placa laminada en caliente con un espesor de 12.7 mm. Para analizar el efecto del tamaño de grano en la atenuación ultrasónica, 6 muestras de  $50 \times 50 \times 12.7 \text{ mm}^3$  en condición de recepción fueron maquinadas, una de las muestras fue conservada en su condición de recibido. Las 5 muestras restantes fueron puestas en un horno programable marca VULCAN, modelo 3-550 a una temperatura de 1020 °C por tiempos de 7, 15, 30, 60 y 120 minutos y enfriadas al aire después de cada tiempo.

A continuación, para la caracterización microestructural, muestras de  $5 \times 5 \times 12.7 \text{ mm}^3$  fueron cortadas y preparadas mediante técnicas de metalografía que consistió en i) desbaste de las muestras empleando papel lija de carburo de silicio (SiC) en diferentes granulometrías, las cuales van desde el número 60 hasta 2000, ii) posteriormente las muestras se pulieron usando pasta diamante de 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$  hasta obtener un acabado espejo y iii) finalmente se realizó el ataque químico bajo la norma ASTM E407-07 [50] reactivo para revelar la microestructura. Con el propósito de identificar la precipitación de las fases se llevó a cabo el análisis de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de la marca JEOL modelo JSM-7600F operado a 5 y 15 kV. Se obtuvieron

micrografías a diferentes magnificaciones, así mismo se realizaron mapeos y análisis puntuales en zonas de interés.

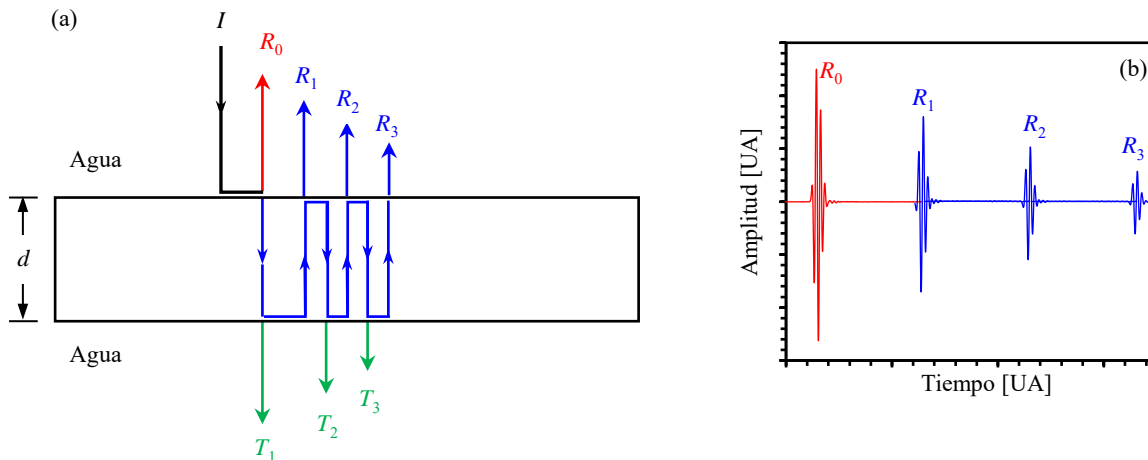
### 4.3 Medición de atenuación ultrasónica

Con el objetivo de evaluar el efecto de la microestructura en la atenuación ultrasónica de las diferentes muestras. Se realizaron mediciones para determinar el coeficiente de atenuación empleando la técnica de inmersión y el modo de técnica pulso-eco. La Figura 3.1, muestra el arreglo experimental usado, en donde también se muestra la forma en que la probeta fue colocada en el experimento.

La onda ultrasónica se genera cuando el transductor es excitado por un pulsador-receptor marca Panametrics modelo 5073PR, utilizando agua como medio de acople, se utilizó un transductor de inmersión marca Panametrics de 6.35 mm de diámetro y 25 MHz de frecuencia nominal. Para los cálculos de correcciones de pérdidas ( $L$ ) es necesario conocer la velocidad de la onda longitudinal ( $c$ ) utilizando la ecuación:

$$c = \frac{2d}{t} \quad (4.1)$$

Donde  $d$  es el espesor del material y  $t$  es el tiempo que tarda la onda en recorrer el espesor del material (de ida  $\downarrow$  y de regreso  $\uparrow$ ). El transductor mide una pérdida total que incluye a la pérdida por impedancia acústica y la pérdida por difracción del haz ultrasónico.



**Figura 4.1** Representación esquemática de las señales ultrasónicas resultantes de un experimento de inmersión en modo pulso-eco.

Las interacciones de los ecos en la muestra son mostradas en la Figura 4.1(a). En el experimento de medición de atenuación, los pulsos ultrasónicos del transductor se representan como una serie de ecos en la pantalla del osciloscopio Figura 4.1(b).

Como se puede apreciar el transductor emite un pulso incidente ( $I$ ) el cual se propaga en el agua y llega a la interfaz *agua/acero*, en la interfaz se produce una reflexión especular del sonido y una parte de la energía ultrasónica se refleja y regresa al transductor y de regreso al pulsador/receptor el cual la envía al osciloscopio donde aparece en forma de señal de *radio-frecuencia* ( $R_0$ ) en la pantalla del osciloscopio (Figura 4.1(b)). La señal que logra pasar la interfaz viaja en el material e interactúa con la microestructura y se refleja en la superficie inferior de la muestra para regresar hacia la superficie superior donde una parte de la energía pasa al agua y otra se refleja en la superficie hacia la superficie inferior. Este proceso de reflexión/transmisión continúa generando múltiples ecos hasta que la energía se atenúa. En el experimento, el transductor mide una pérdida total de energía, y esta pérdida no puede atribuirse únicamente material. Para extraer la información de la pérdida ocasionada por el material, se deben contabilizar otras pérdidas descritas a continuación.

- i) La pérdida por impedancia ( $L_{imp}$ ) se relaciona con el coeficiente de reflexión ( $R$ ) en incidencia normal, este coeficiente se calcula a partir de las propiedades acústicas de los dos medios (agua y probeta) con la ecuación (4.2).

$$R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (4.2)$$

Donde  $Z_1 = \rho_1 c_1$  y  $Z_2 = \rho_2 c_2$  son impedancias acústicas del medio uno (agua) y dos (acero) respectivamente, y magnitud de  $R$  dependen de la selección de dos ecos consecutivos ( $R_0=R, R_1, R_2, \dots, R_n$ ) y se puede calcular como  $R = RT^2, R_2 = R^3T^2, \dots, R_n = R^{2n-1}T^2$ , con  $n = 1, 2, \dots$

La energía de la pérdida por impedancia se calcula como:

$$L_{imp} = 20 \log_{10} \left( \frac{R_n}{R_{n+1}} \right) \quad [\text{dB}] \quad (4.3)$$

- ii) Para las pérdidas por difracción es función de la frecuencia ( $f$ ), del radio del transductor ( $a$ ), del campo cercano del transductor ( $N$ ), de la distancia de propagación en el agua ( $z$ ) y en la muestra ( $d$ ). Estas pérdidas se calculan analíticamente usando la siguiente ecuación:

$$L_D = 1 - e^{-i2\pi/s} [J_0(2\pi/s) + iJ_1(2\pi/s)] \quad (4.4)$$

Donde  $s = 2\pi z / ka^2$ ,  $a$  es el radio del transductor,  $k = 2\pi / \lambda$  es el número de onda,  $J_0$  y  $J_1$  son funciones de Bessel del primer tipo de orden cero y uno.

iii) La pérdida microestructural causada por la dispersión en la frontera de grano ( $L_{dispersión}$ ) es proporcional al producto de distancia ( $d$ ) de propagación en el material y el coeficiente de atenuación ( $\alpha$ ):

$$L_{material} = 2\alpha d \quad (4.5)$$

Mediante desbaste de la superficie de la muestra con lija de grado 2000 se minimizan las pérdidas causadas por la rugosidad. Usando estas ecuaciones, la pérdida total medida por el transductor se calcula mediante:

$$L_{total} = L_{dif} + L_{imp} + L_{material} \quad (4.6)$$

La pérdida total es calculada de las amplitudes de los espectros de las reflexiones del primer eco  $E_1$  y segundo eco  $E_2$  utilizando:

$$L_{total} = E_1(\omega) - E_2(\omega) \quad [\text{dB}] \quad (4.7)$$

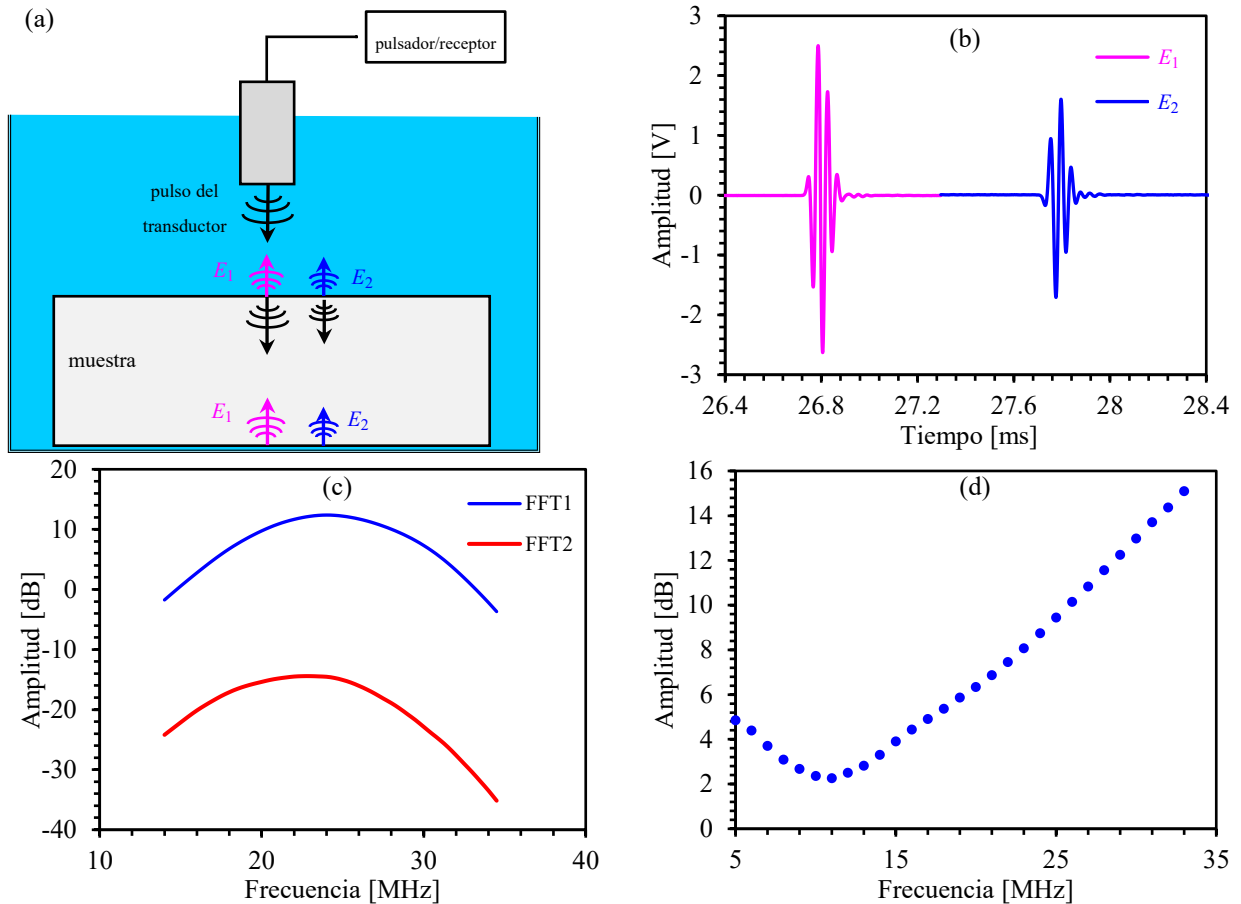
Reacomodando la ecuación (4.6), para el coeficiente de atenuación:

$$\alpha = \frac{L_{total} - L_D - L_{imp}}{2d} \quad (4.8)$$

Con la ecuación (4.8) se calcula analíticamente el coeficiente de atenuación del material a partir de mediciones experimentales.

La Figuras 4.2(a) muestra esquemáticamente el pulso ultrasónico generado por el transductor el cual se propaga en el agua y se transmite a la muestra; donde viaja a través de la muestra y es reflejado en la superficie inferior de la muestra. En el experimento son utilizados las dos primeras reflexiones de la superficie inferior y sus señales en forma de radio frecuencia se muestran en la Figura 4.2(b).

Posteriormente, las señales son procesadas mediante la transformada rápida de Fourier para su análisis en el dominio de la frecuencia los espectros correspondientes se muestran en la Figura 4.2(c) Finalmente, las pérdidas de energía totales de la medición se muestran en función de la frecuencia en la Figura 4.2(d). Mediante los cálculos analíticos mencionados anteriormente se determina el coeficiente de atenuación en función de la frecuencia.

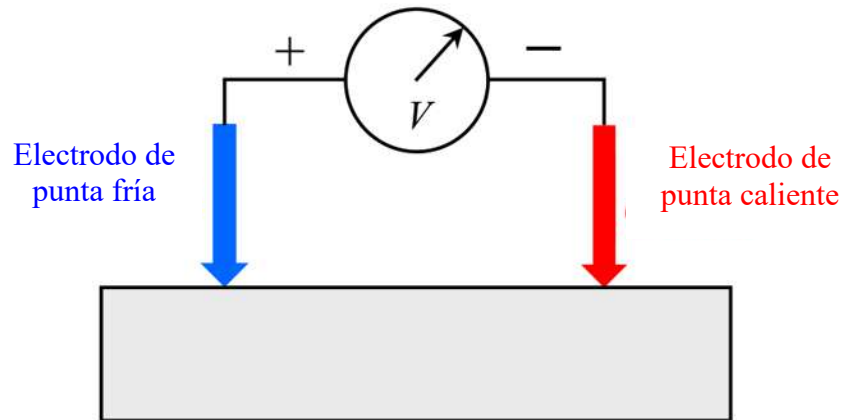


**Figura 4.2** Representación de la secuencia experimental para la obtención del coeficiente de atenuación usando las dos primeras reflexiones en la superficie inferior del espécimen.

#### 4.4 Mediciones de potencial termoeléctrico

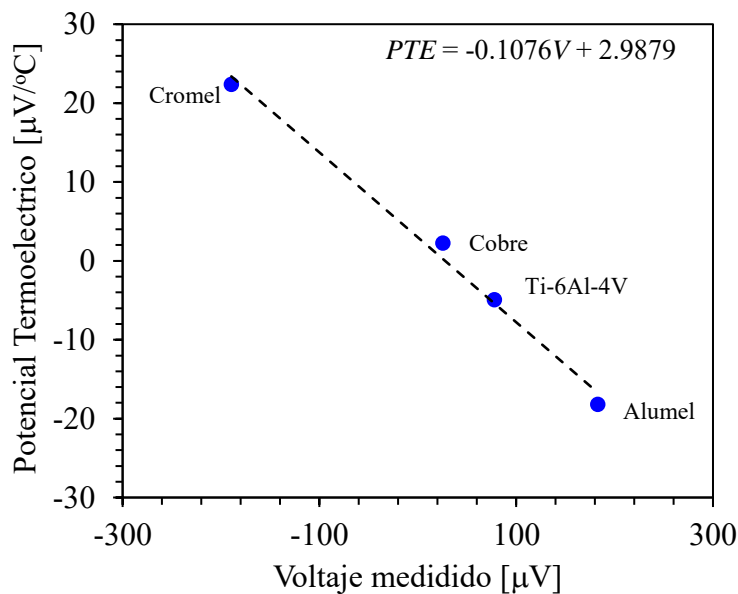
En estas mediciones de potencial termoeléctrico (PTE) se utilizó un equipo que funciona mediante la técnica de punta caliente y punta fría. Los valores de PTE que se obtuvieron para los diferentes tiempos de tratamiento térmico, se utilizaron para determinar el efecto del tiempo de envejecido en el PTE. El equipo utilizado es de la marca Walker Scientific, Inc. modelo ATS-6044T, los dos electrodos (puntas metálicas) hechos de dos metales diferentes, una punta está a temperatura ambiente (punta fría), y la otra punta tiene una temperatura mayor (punta caliente), por lo que al

ponerlos en contacto con la muestra generan entre estas una diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ), como se muestra en el esquema representativo de la Figura 4.3.



**Figura 4.3** Diagrama esquemático de la medición de potencial termoeléctrico usando la técnica de contacto y un sensor de dos puntas [14].

La forma para hacer la medición de PTE, es colocar primero la punta fría y después la punta caliente y sostenerlas en la muestra tiempo aproximado de 3 segundos, el equipo de medición despliega una pantalla LCD los valores del voltaje generado por el efecto Seebeck.



**Figura 4.4** Gráfica de calibración para mediciones de PTE.

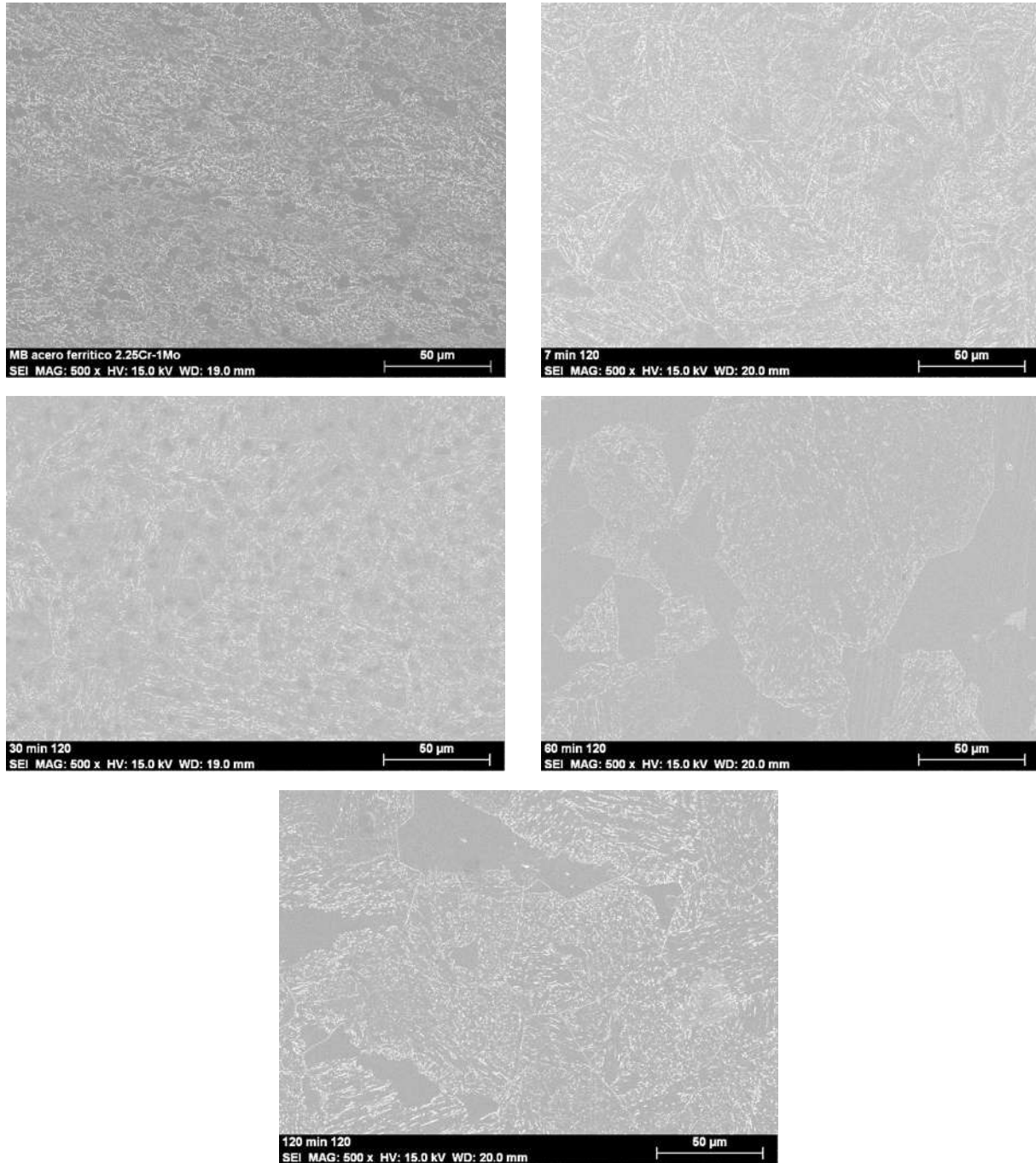
Las mediciones del voltaje hechas con este equipo son relativas, es decir el equipo no mide directamente el potencial termoeléctrico, sino que únicamente mide el voltaje generado por el

efecto Seebeck, por lo que, para obtener el potencial termoeléctrico, es necesario hacer una calibración midiendo el voltaje en materiales con valores de PTE conocidos, metales como Cobre, Alumel y Cromel son usados generalmente ya que su PTE es conocido para una amplia gama de temperaturas. En este caso se utilizaron 4 materiales con PTE conocido Cromel, Cobre, Ti6-Al4-V y Alumel. Los resultados de voltaje obtenidos para estos materiales son graficados en función del voltaje como se muestra en la Figura 4.4.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

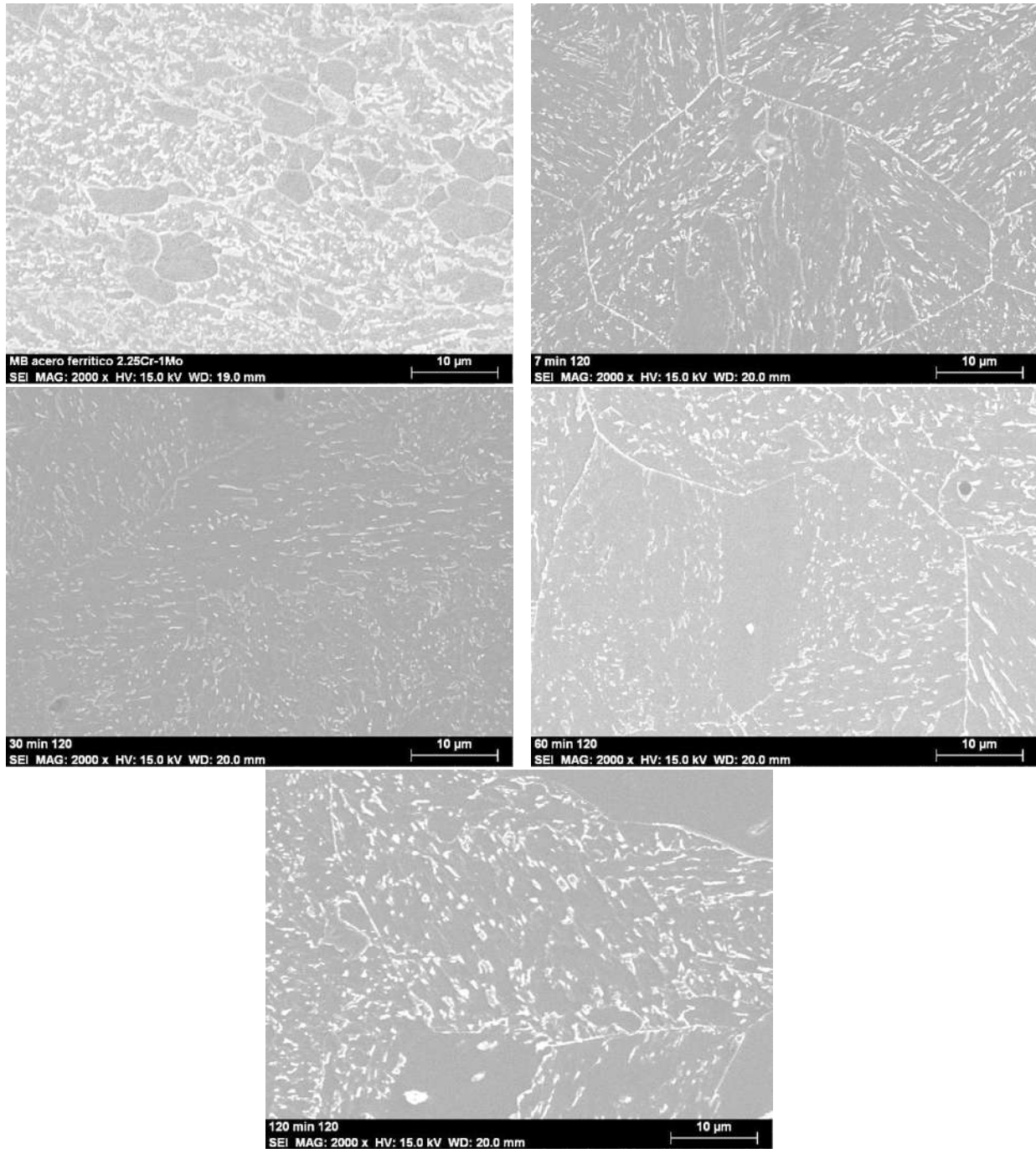
### 5.1 Caracterización metalográfica

Para analizar el efecto del tamaño de grano en la atenuación ultrasónica, se realizaron tratamientos de austenitización a 1020 °C con tiempos de permanencia de 7, 30, 60 y 120 minutos.



**Figura 5.1** Microestructura del acero 2.25Cr-1Mo con tiempos de permanencia a 1020 °C. a) como se recibió (AR), b) 7, c) 15, c)30, d) 60, y 120 minutos respectivamente.

La Figura 5.1 y 5.2 muestra imágenes de MEB a 500X y 2000X de la microestructura del acero ferrítico 2.25Cr-1Mo para los diferentes tiempos de permanencia. De las imágenes se puede apreciar que el tamaño de grano de las diferentes muestras aumenta gradualmente conforme el tiempo de tratamiento aumenta.



**Figura 5.2** Microestructura del acero ferrítico 2.25Cr-1Mo con diferentes tiempos de permanencia a 1020 °C a 2000X. a) sin TT, b) 7, c) 15, c)30, d) 60, y 120 minutos respectivamente.

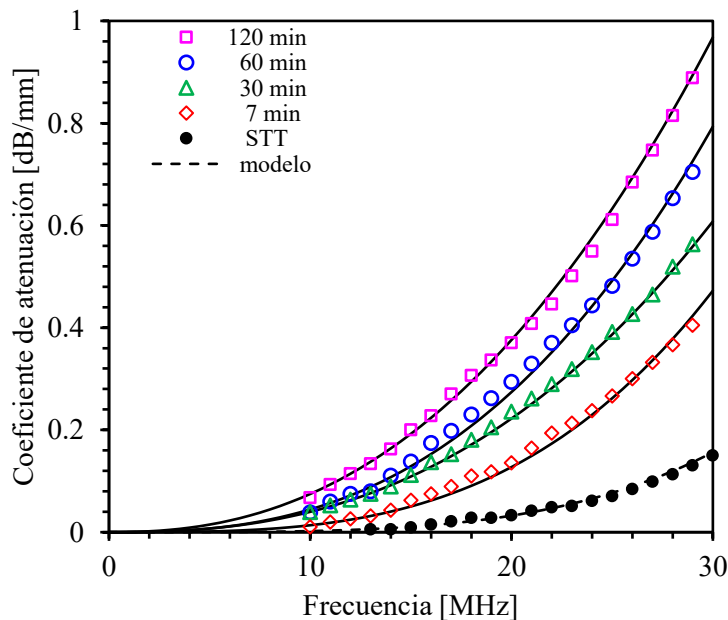
El tamaño de grano de cada muestra se determinó usando el método planímetro usando la norma ASTM E-112, los resultados se muestran en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1** Tamaño de grano de muestras de acero ferrítico 2.25Cr-1Mo austenitizado a 1020 °C

Condición de la probeta	Rango de tamaño promedio de grano [ $\mu\text{m}$ ]
Sin tratamiento térmico	8-12
7 minutos a 1020 °C	17 a 23
30 minutos	30 a 34
60 minutos	38 a 40
120 minutos	46 a 49

## 5.2 Caracterización ultrasónica

La Figura 5.3 muestra los resultados experimentales del coeficiente de atenuación ultrasónica en las diferentes muestras austenizadas de acero ferrítico de baja aleación del tipo 2.25Cr-1Mo.



**Figura 5.3** Coeficiente de atenuación en un acero ferrítico de baja aleación del tipo 2.25Cr-1Mo.

Como puede observarse, el coeficiente de atenuación aumenta en función del tiempo de austenizado indicando que la dispersión en la frontera de grano produce una atenuación mayor en los tiempos mayores que están relacionados a tamaños de grano más grandes. Estos resultados muestran que mediciones del coeficiente de atenuación se pueden ser usadas inicialmente para

diferenciar la microestructura de este acero. Además de esto, para cada tiempo de envejecimiento, el coeficiente de atenuación aumenta en forma exponencial de acuerdo a la ecuación:

$$\alpha = Bf^n \quad (5.1)$$

Esta ecuación es muy parecida a la ecuación que describe la región de Rayleigh de la Tabla 3.1.

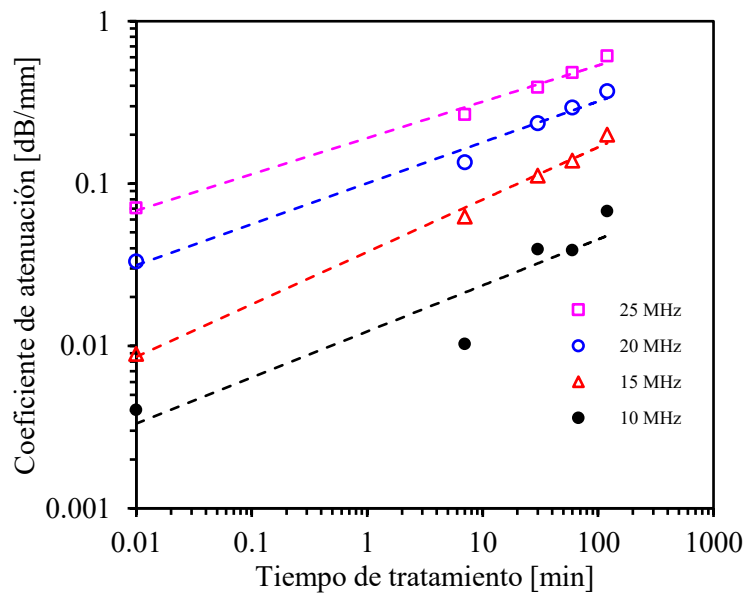
$$\alpha_{\text{Rayleigh}} = a_R D^3 f^4 \quad (5.2)$$

Las dos ecuaciones se pueden comparar si la constante de ajuste  $B$  es igual a  $a_R D^3$ . La Tabla 5.2 muestra el valor de la constante  $B$  y del exponente  $n$  para las diferentes condiciones experimentales de austenitizado y probeta sin tratamiento térmico (STT).

**Tabla 5.2** Constantes de ajuste para el modelo de los datos experimentales.

Tiempo [min]	STT	7	30	60	120
$B$	$29 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-6}$	$78 \times 10^{-6}$	$132 \times 10^{-6}$	$350 \times 10^{-6}$
$n$	3.88	3.16	2.48	2.62	2.33
$R^2$	0.9577	0.9817	0.9970	0.9902	0.9962

La frecuencia de inspección juega un papel importante en el coeficiente de atenuación como se La Figura 5.4 muestra el análisis hecho en frecuencias individuales.

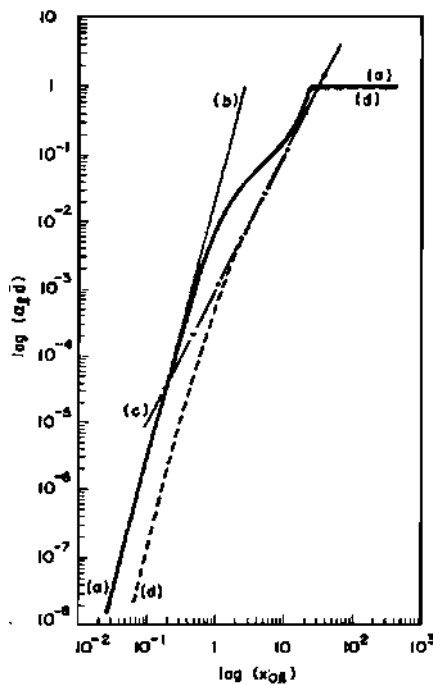


**Figura 5.4** Coeficiente de atenuación en función de la frecuencia de inspección en un acero ferrítico de baja aleación del tipo 2.25Cr-1Mo.

Como se puede ver en la Figura 5.4, para medir los cambios en el tamaño de grano a partir de atenuación ultrasónica, se puede medir con gran confianza si se emplean frecuencias que van en un rango que va de los 10 a los 25 MHz. En la misma Figura, se ve que, si se inspecciona con frecuencias menores a 10 MHz, la sensibilidad del ultrasonido disminuye considerablemente (los datos son más dispersos).

### 5.2.1 Determinación ultrasónica del tamaño de grano

Con el objetivo de verificar si las mediciones del coeficiente de atenuación son consistentes con las predicciones hechas por Stanke y Kino [34] en su artículo de la *Teoría unificada para la propagación de ondas elásticas en materiales policristalinos*. En sus cálculos, los autores consideran el efecto de la anisotropía de granos individuales y usan una función de auto correlación para caracterizar la geometría de los granos. Mediante cálculos numéricos resuelven las ecuaciones de su modelo para materiales que tienen granos sin textura (isotrópicos), son equiaxiales y que tienen una red cristalina cúbica. Sus cálculos son consistentes con cálculos previos hechos por otros autores en la región de Rayleigh, la región estocástica y la región geométrica.



**Figura 5.5** Coeficiente normalizado de atenuación ultrasónica de ondas longitudinales propagándose en hierro policristalino: a) teoría unificada, b) asíntota de Rayleigh, c) asíntota estocástica [34].

La Figura 5.5 muestra la solución del modelo para hierro, en ella se aprecian las tres regiones de dispersión que caracterizan la propagación de ondas elásticas en sólidos policristalinos. En nuestra investigación, usó el mismo enfoque realizado por Alberto Ruiz [42] en aluminio ahora usando la Figura 5.5 para hierro para aproximar los resultados de Stanke y Kino mediante

$$\text{Modelo} = \frac{1}{\frac{1}{A (\log(\alpha d))^4} + \frac{1}{B (\log(\alpha d))^2} + \frac{1}{C}} \quad (5.3)$$

Con la metodología que escribe Ruiz en su tesis, para aplicar esta ecuación, se deben determinar un número de puntos con en la figura. Una vez hecho esto, el valor vertical y horizontal de cada punto se pueden graficar y se realiza un ajuste al modelo para obtener las constantes  $A$ ,  $B$  y  $C$ . Los parámetros del mejor ajuste posible para las constantes son mostrados en la Tabla 5.3

**Tabla 5.3** Valores del mejor ajuste para las constantes de la ecuación (5.3).

$A$	$B$	$C$
0.009	0.004	0.035

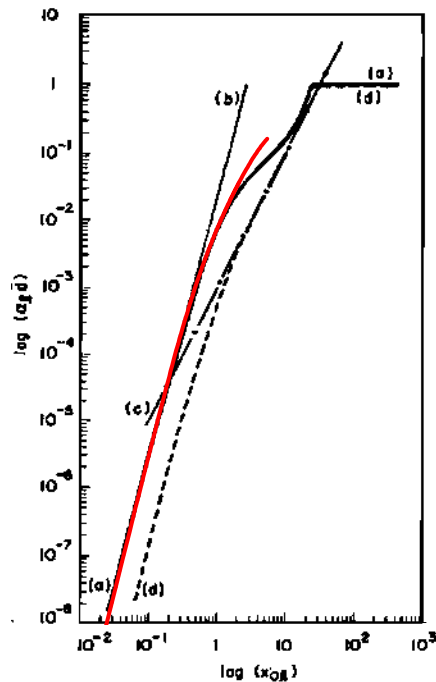
Una vez obtenida una aproximación al modelo teórico de Stanke y Kino se procedió a realizar los cálculos necesarios para obtener el tamaño promedio de grano a partir de nuestras mediciones de atenuación. Para ello, es necesario convertir los ejes usados por Stanke y Kino en el eje horizontal el cual es la frecuencia normalizada  $x_{0l}$  y del eje vertical el cual es el producto del coeficiente de atenuación y el tamaño de grano promedio ( $\alpha_l d$ ). Para hacer esto, utilizaremos las siguientes igualdades descritas en el artículo de Stanke y Kino.

$$\text{Eje horizontal} = \log(x_{0l}) = \log(2\pi f d / c_l) \quad (5.2)$$

$$\text{Eje vertical} = \log(\alpha d) \quad (5.3)$$

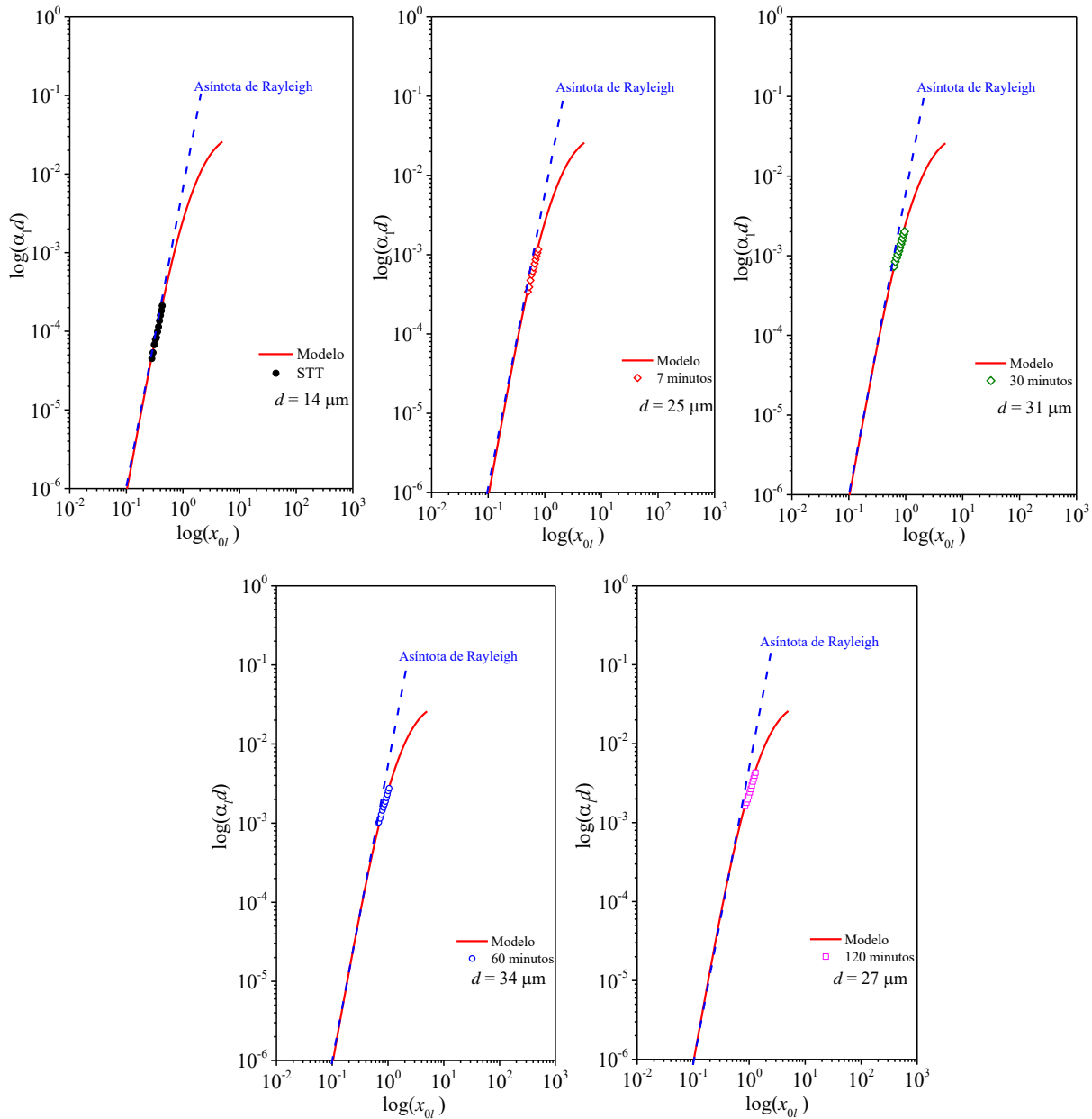
donde,  $c_l$  es la velocidad ultrasónica longitudinal,  $f$  es la frecuencia ultrasónica en N/mm,  $d$  es el tamaño promedio de grano. Como se observa en las fórmulas anteriores, todas estas variables ultrasónicas son determinadas de mediciones experimentales y el tamaño promedio del grano  $d$ , es determinado como variable de ajuste del modelo. La Figura 5.6 muestra el modelo aproximado

calculado con la ecuación 5.1 en comparación a las predicciones de Stanke y Kino en su teoría unificada para la propagación de ondas elásticas en materiales policristalinos [34].



**Figura 5.6** Solución del modelo aproximado (ecuación 5.1) (línea roja) sobre la predicciones de Stake y Kino para el coeficiente de atenuación de ondas longitudinales en hierro policristalino [34].

Una vez validado el modelo, se procedió a graficar las mediciones experimentales de atenuación ultrasónica junto con los resultados del modelo aproximado de la ecuación 5.3. La serie de graficas de Figura 5.7 muestra la solución de la ecuación 5.1 junto con los coeficientes de atenuación con el ajuste de predicción del tamaño de grano ( $d$ ) para el metal sin tratamiento térmico (STT) y cada condición de tratamiento de austenizado. Como puede observarse, el tamaño promedio de grano que se determina a través de mediciones de atenuación aumenta conforme el tiempo de austenizado aumenta. Además, el ajuste de los datos experimentales al modelo es bueno en alguna parte de la curva (frecuencias bajas) y la predicción del tamaño de grano para frecuencias altas no ajustan al modelo.

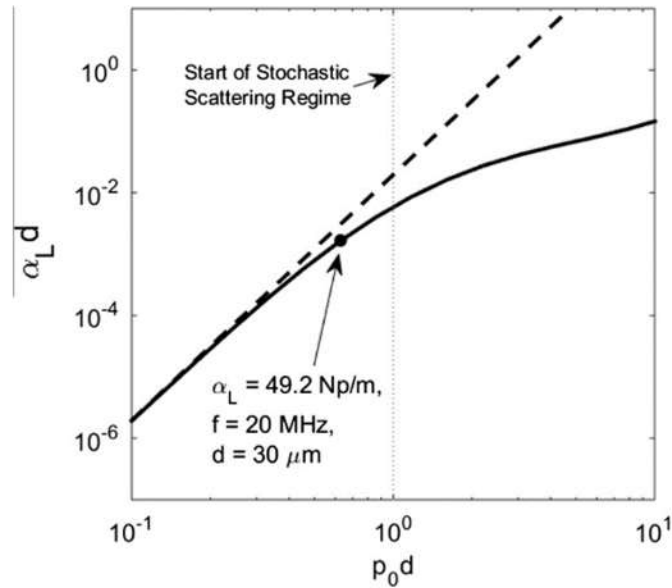


**Figura 5.7** Mejor ajuste de mediciones experimentales del coeficiente de atenuación al modelo de ecuación 5.3 para la determinación tamaño de grano a través de mediciones ultrasónicas.

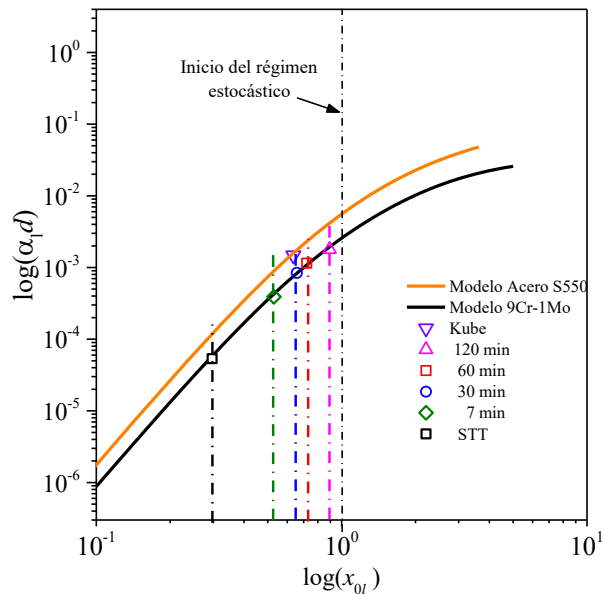
### 5.2.2 Discusión de los resultados de atenuación ultrasónica

Con el objetivo de validar de los resultados experimentales de la Figura 5.7, se analizaron resultados publicados en la literatura científica, entre los más sobresalientes están los de Christopher M. Kube [41], quien comparó un modelo teórico de predicción de coeficiente de atenuación a mediciones experimentales del coeficiente de atenuación de ondas ultrasónicas longitudinales en un acero estructural laminado en caliente S500Q. Sus resultados usando un punto

experimental medido a una frecuencia de 20 MHz son mostrados en la Figura 5.8 donde se observa una buena correlación entre el punto experimental y el modelo teórico.



**Figura 5.8** Punto del coeficiente de atenuación determinado en forma experimental ( $\alpha_L = 49.2$  Np/m) a una frecuencia ( $f = 20$  MHz) y un tamaño de grano ( $d = 30 \mu\text{m}$ ) ajustado sobre las predicciones teóricas presentadas en [41].



**Figura 5.9** Comparación de los puntos de mediciones experimentales de atenuación ultrasónica ( $\alpha_L$ ) de este proyecto a una frecuencia de 20 MHz junto los valores usados por Kube ( $\alpha_L = 49.2$  Np/m,  $f = 20$  MHz y  $d = 30 \mu\text{m}$ ).

Utilizando una metodología similar, en este proyecto se procedió a reproducir la Figura 5.7 del artículo de Kube [41], ahora usando los datos del coeficiente de atenuación ultrasónica de las diferentes gráficas de la Figura 5.6 y tomando como referencia únicamente los valores de  $\alpha_L$  a la frecuencia ultrasónica de 20 MHz, además de esto, se usaron los datos de tamaño de grano y del coeficiente de atenuación usados por Kube para un acero S550Q [23].

Como puede observarse en la Figura 5.9, para un acero 2.25Cr-1Mo, el modelo teórico está desplazado hacia abajo en comparación con el modelo reportado por Kube para el acero S550Q. La diferencia entre estos modelos se debe a constantes elásticas de tercer orden  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ , y  $c_{44}$  de [41], las cuales son diferentes en el acero 2.25Cr-1Mo. Los datos de  $\alpha_L$  de este proyecto coinciden prácticamente sobre la línea que predice la ecuación 5.1, en ella también se muestra el valor de  $\alpha_L$  del artículo de Kube. También, de la Figura 5.8 se observa que el valor del tamaño de grano que se predice por medio de ultrasonido para las muestras SST ( $d = 14 \mu\text{m}$ ), 7 min ( $d = 25 \mu\text{m}$ ), están por debajo del tamaño de grano de  $30 \mu\text{m}$  del artículo de Kube, mientras que 30 min ( $d = 31 \mu\text{m}$ ) coincide con el de Kube. Finalmente, los valores de 60 min ( $d = 34 \mu\text{m}$ ) y 120 min ( $d = 42 \mu\text{m}$ ) están por encima del valor de Kube. Estos resultados indican que los tamaños de grano medidos por ultrasonido se ajustan a las predicciones teóricas de Stanke y Kino dependiendo de las constantes elásticas del acero.

Los resultados de este proyecto pueden explicarse en términos de las Tabla 3.1 y 5.2 las cuales se resumen en la Tabla 5.4 mostrada a continuación para mayor rapidez de análisis. En ella se muestra los exponentes ( $n$ ) obtenidos mediante el ajuste a mediciones experimentales de atenuación ultrasónica usando una ecuación de ajuste del tipo  $\alpha_L = Kf^n$ .

**Tabla 5.4** Constantes de ajuste ( $n$ ) a los datos experimentales, mecanismo de atenuación (I = región de Rayleigh, II = región estocástica), y ecuación teórica del coeficiente de atenuación.

Tiempo [min]	STT	7	30	60	120
$n$	3.88	3.16	2.48	2.62	2.33
Mecanismo de atenuación	I	I/II	II	II	II
Coeficiente de atenuación	$\alpha = Af^4$	$\alpha = Af^4$	$\alpha = Bf^2$	$\alpha = Bf^2$	$\alpha = Bf^2$

En la tabla también se muestra los mecanismos de atenuación y las ecuaciones teóricas que predicen el coeficiente de atenuación.

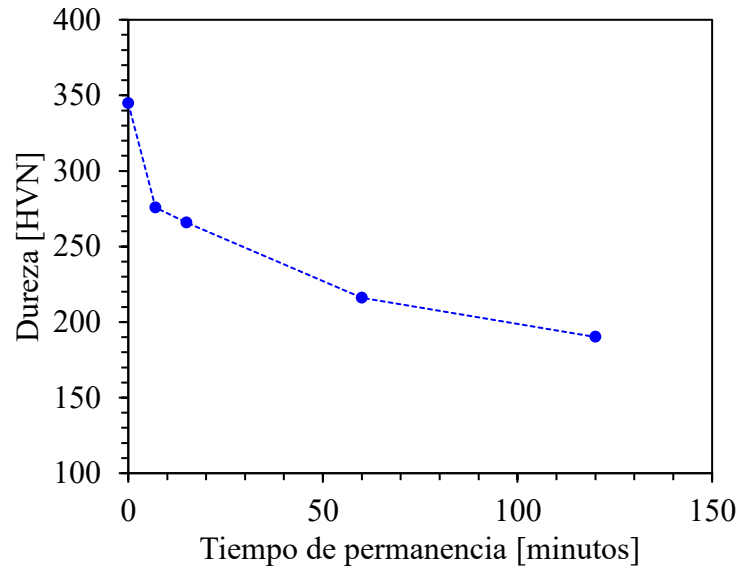
Como se observa en la Tabla, el exponente de la muestra STT es muy cercano al valor de 4 que es donde el mecanismo de atenuación es conocido como de Rayleigh, el hecho de que no sea exactamente 4 se debe a que como se observa, el punto cae en justo donde la asíntota de Rayleigh se separa de la curva de predicción teórica (límite de Rayleigh). Cabe indicar que el régimen de Rayleigh es válido solo cuando  $x_{0l} \ll 1$ . Como se muestra en la Figura 5.8, cuando  $x_{0l} = 1$ , da inicio la región estocástica y como se observa en la Tabla 5.2, el exponente disminuye conforme aumenta el tiempo de austenización y tiene valores cercanos a las predicciones teóricas del régimen estocástico, el hecho de que el coeficiente disminuya a valores cercanos a  $n = 2$  indica que el mecanismo de atenuación cambia gradualmente del régimen de Rayleigh al del régimen estocástico y como se observa en la Figura 5.8 los datos de la muestra con tiempos de 30, 60 y 120 minutos caen en el régimen de atenuación estocástico. El modelo de atenuación simplificado presentado aquí, el cual es basado en el modelo de Stanke and Kino es validado para el caso de frecuencias altas por los datos experimentales presentados aquí y coinciden en forma cuantitativa sobre el rango de tiempos de austenizado. Por lo que se puede decir que las mediciones de atenuación pueden ser usadas para determinar el tamaño de grano inclusive por encima del límite de Rayleigh y que el uso de un modelo simplificado puede ayudar a predecir el tamaño de grano en base a mediciones de atenuación lo cual puede ser usado en la industria de la manufactura de acero.

### **5.3 Efecto del tamaño de grano en la dureza Vickers**

Después de que las probetas fueron austenizadas se realizaron mediciones de microdureza Vickers usando una carga de 100 g.

La Figura 5.9 muestra los resultados de la microdureza en función del tiempo de permanencia a una temperatura de 1020 °C. Como puede observarse, la dureza inicialmente disminuye rápidamente en un tiempo de 7 minutos y a partir de este tiempo, continúa disminuyendo rápidamente para alcanzar un valor mínimo en 120 minutos.

El efecto del tamaño de grano tiene un gran efecto en las propiedades mecánicas de los materiales, fueron Hall y Petch [43, 44] los primeros en establecer una relación entre el esfuerzo de fluencia y el tamaño de grano ( $d$ ) en metales policristalinos. R. W. Armstrong [45] extendió el estudio al efecto del tamaño de grano en otras propiedades.



**Figura 5.10** Microdureza Vickers en función del tiempo de permanencia a una temperatura de 1020 °C.

Básicamente, la relación entre las diferentes propiedades mecánicas depende en el inverso de  $d^{1/2}$ , en su forma básica la ecuación de Hall-Petch puede escribirse como:

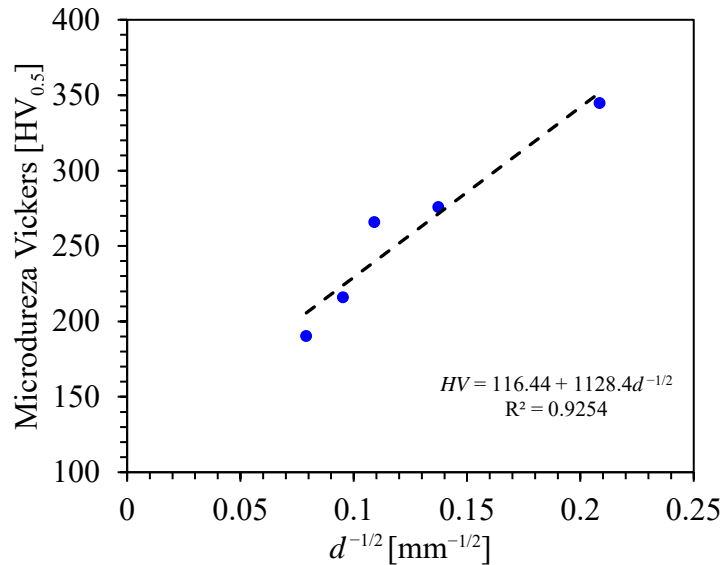
$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

Donde  $\sigma_0$  y  $k$  son constantes.  $\sigma_0$  es el esfuerzo de fricción, es decir el esfuerzo de flujo del cristal sin deformación y en materiales con granos muy grandes es aproximadamente el esfuerzo de fluencia [46].

La ecuación de Hall-Petch puede escribirse en términos de la dureza como

$$HV = HV_0 + kd^{-1/2}$$

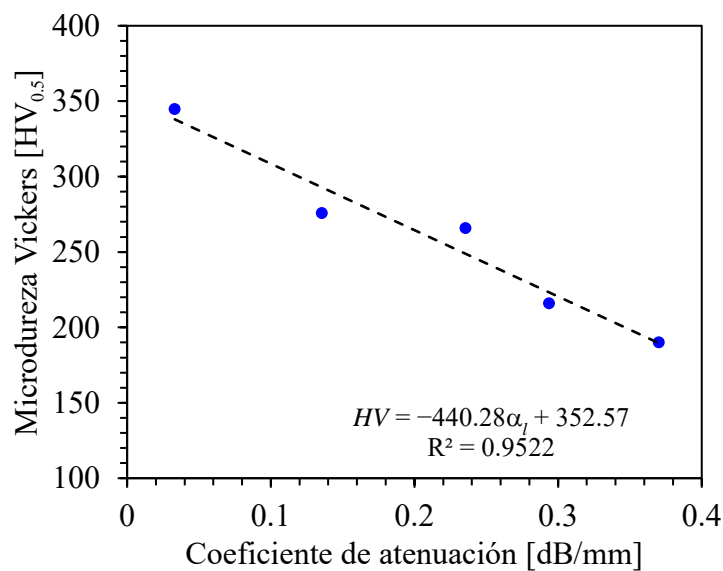
Usando esta ecuación, se realizó un ajuste lineal de los datos experimentales a la ecuación de Hall-Petch. Los resultados del ajuste son mostrados en la Figura 5.10 donde se puede ver que el coeficiente de correlación  $R^2 = 0.925$  entre los datos experimentales y el ajuste lineal.



**Figura 5.11** Microdureza Vickers en función del inverso del tamaño de grano que muestra la relación Hall-Petch para los diferentes tiempos de austenizado.

#### 5.4 Relación la dureza y el coeficiente de atenuación a 20 MHz

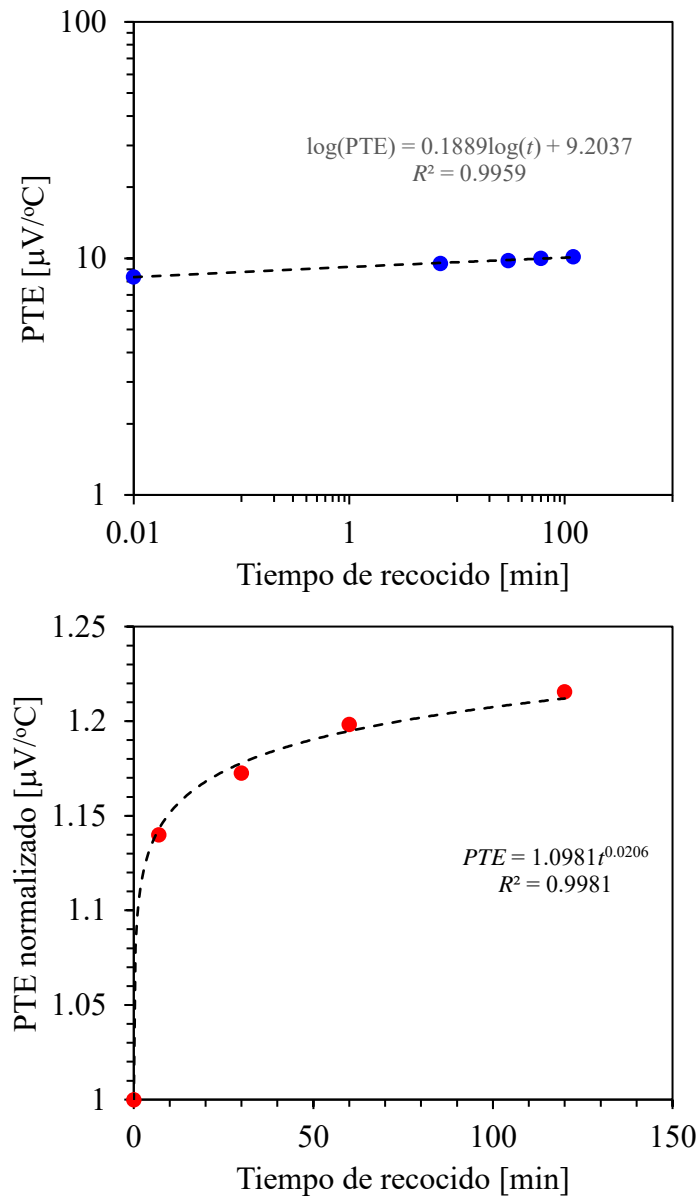
Finalmente, con el propósito de analizar la posibilidad de establecer la dureza a partir de mediciones de atenuación ultrasónica. La Figura 5.12 muestra los resultados experimentales del coeficiente de atenuación ultrasónica, como puede observarse, el coeficiente de correlación  $R^2 = 0.952$  entre la microdureza Vickers y el tamaño de grano y la ecuación  $HV = -440.28\alpha_l + 354.57$  puede ser usada para predecir la microdureza en función de la atenuación medida en el acero ferrítico del tipo 2.25Cr-1Mo.



**Figura 5.12** Microdureza Vickers en función del coeficiente de atenuación ultrasónica.

## 5.5 Potencial termoeléctrico

La Figura 5.13 muestra las mediciones de la muestra en condición de recepción y de las piezas tratadas térmicamente durante 15, 30, 60, 120 minutos a una temperatura de 1020 °C de temperatura.



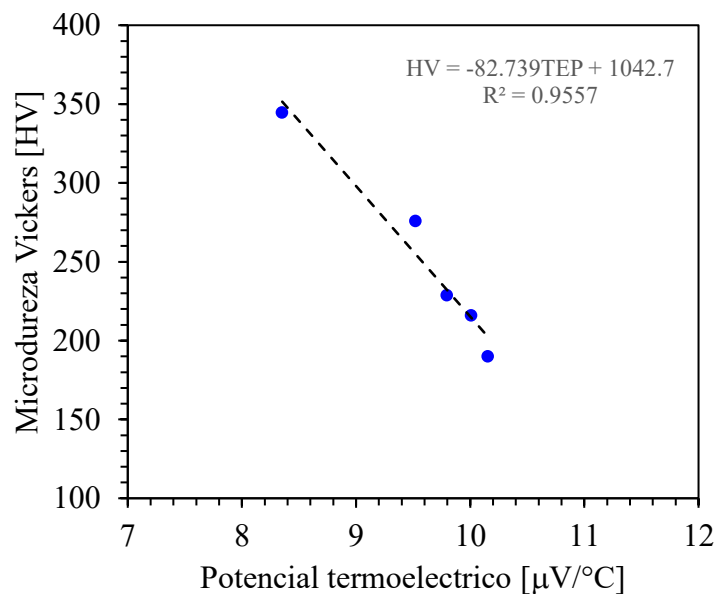
**Figura 5.13** Mediciones de PTE en función de tiempo de recocido a una temperatura de 1020 °C (a) escala semi-logarítmica y (b) de las mediciones normalizadas al valor medido en la probeta sin tratamiento térmico.

Los resultados se presentan usando dos escalas una de ellas logarítmica Figura 5.13(a) que permite observar un comportamiento lineal y Figura 5.13(b) en escala normalizada al valor de PTE del

material en condición de recepción que permite ver que el potencial termoelectrico tiende a saturar su valor y pareciera que después de 120 minutos los cambios en PTE serán marginales. El potencial termoelectrico cambia aproximadamente 22% en referencia al valor inicial. También, se puede ver que el tiempo juega un papel importante ya que el cambio en el PTE es de aproximadamente 12% en los primeros 7 minutos de recocido.

### 5.6 Relación la dureza y el potencial termoelectrico

Al analizar la posibilidad de establecer la dureza a partir de mediciones de PTE. La Figura 5.14 muestra los resultados experimentales de la dureza en función del PTE como puede observarse, hay un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.9557$  entre la microdureza Vickers; además, la ecuación PTE y la ecuación  $HV = -82.74TEP + 1042.7$  puede ser usada para predecir la microdureza en función del PTE medido en el acero ferrítico del tipo 2.25Cr-1Mo.



**Figura 5.14** Relación entre la microdureza Vickers y Mediciones de PTE.

## CONCLUSIONES

- Los tratamientos térmicos de austenización a los que fue sometida la aleación 2.25Cr-1Mo generaron cambios significativos en el tamaño de grano y la dureza del acero.
- Las mediciones ultrasónicas muestran que el coeficiente de atenuación varía en forma de potencia en función de la frecuencia ultrasónica. Además, el coeficiente de atenuación aumenta para los diferentes tiempos de permanencia a una temperatura de 1020 °C.
- El modelo simplificado usado basado en la teoría de Stanke y Kino [34] para la predicción teórica del coeficiente de atenuación ultrasónica concuerda con los resultados experimentales del coeficiente de atenuación ultrasónica.
- Los resultados experimentales del coeficiente de atenuación ajustan con gran coincidencia con los resultados encontrados en la bibliografía para que el coeficiente de atenuación medido a una frecuencia de 20 MHz en un acero S550.
- La microdureza Vickers disminuye con el tiempo de permanencia y por ende con el tamaño de grano. Los datos de microdureza Vickers fueron ajustados a el modelo de Hall-Petch y se encontró que existe un buen ajuste lineal.
- Las mediciones de atenuación pueden ser usadas para determinar el tamaño de grano inclusive por encima del límite de Rayleigh y que el uso de un modelo simplificado puede ayudar a predecir el tamaño de grano en base a mediciones de atenuación lo cual puede ser usado en la industria de la manufactura de acero.
- Las mediciones de PTE, mostraron que éste aumenta conforme el tiempo de tratamiento térmico aumenta. El PTE tiende a saturarse es decir no cambiará significativamente después de que se sobre pase un tiempo de 120 minutos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] R. Baker, The tempering of 2.25 Cr%-1% Mo steel after quenching and normalizing, *J. Iron Steel Inst.* 192(3) (1959) 257-268.
- [2] N.S. Cheruvu, Degradation of mechanical properties of Cr-Mo-V and 2.25Cr-1Mo steel components after long-term service at elevated temperatures, *Metallurgical Transactions A* 20(1) (1989) 87-97.
- [3] R. Viswanathan, A. Joshi, Effect of microstructure on the temper embrittlement of Cr-Mo-V steels, *Metallurgical and Materials Transactions A* 6(12) (1975) 2289.
- [4] D. Newhouse, H. Holtz, Temper Embrittlement of Rotor Steels, *Temper Embrittlement in Steel*, ASTM International 1968.
- [5] C. McMahon, Temper brittleness—an interpretive review, *Temper Embrittlement in Steel*, ASTM International 1968.
- [6] R. Pilkington, R. Dicken, P. Peura, G.W. Lorimer, G.C. Allen, M. Holt, C.M. Younes, Trace element embrittlement in a 2.25%Cr-1%Mo steel, *Materials Science and Engineering: A* 212(2) (1996) 191-205.
- [7] Q.-f. Li, L. Li, E.-b. Liu, D. Liu, X.-f. Cui, Temper embrittlement dynamics induced by non-equilibrium segregation of phosphorus in steel 12Cr1MoV, *Scripta Materialia* 53(3) (2005) 309-313.
- [8] Y. Nishizaka, Y. Hara, A. Hori, H. Tsukahara, K. Miyano, T. Wada, T.B. Cox, Changes in Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Mo Reactor Vessel Steels During Long-Term Service, *Journal of Pressure Vessel Technology* 107(3) (1985) 285-294.
- [9] G.D. Pigrova, Carbide Diagrams and Precipitation of Alloying Elements during Aging of Low-Alloy Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A* 27(2) (1996) 498-502.
- [10] V.A. Bišs, T. Wada, Microstructural changes in 1Cr-0.5Mo steel after 20 years of service, *Metallurgical Transactions A* 16(1) (1985) 109-114.
- [11] S.H. Song, R.G. Faulkner, P.E.J. Flewitt, R.F. Smith, P. Marmy, Temper embrittlement of a CrMo low-alloy steel evaluated by means of small punch testing, *Materials Science and Engineering: A* 281(1) (2000) 75-81.
- [12] C.S. Kim, I.-K. Park, K.-Y. Jhang, Nonlinear ultrasonic characterization of thermal degradation in ferritic 2.25Cr-1Mo steel, *NDT & E International* 42(3) (2009) 204-209.
- [13] G. Gutiérrez-Vargas, A. Ruiz, J.-Y. Kim, L.J. Jacobs, Characterization of thermal embrittlement in 2507 super duplex stainless steel using nonlinear acoustic effects, *NDT & E International* 94 (2018) 101-108.
- [14] G. Gutiérrez-Vargas, A. Ruiz, J.-Y. Kim, V.H. López-Morelos, R.R. Ambriz, Evaluation of thermal embrittlement in 2507 super duplex stainless steel using thermoelectric power, *Nuclear Engineering and Technology* 51(7) (2019) 1816-1821.
- [15] C.P. Juliermes, L.S. Vitor, S.B. Ayrton, P.M.S. Luís, B. Renata, F.R.S. José, Microstructural and Mechanical Characterization of Steel 2, 25Cr-1Mo Treated by Quenching Process, *International Journal of Metallurgy and Metal Physics* 4 (2019).
- [16] A.I.H. Committee, *Properties and Selection-- Irons, Steels, and High-performance Alloys*, ASM International 1990.
- [17] K. Kimura, Assessment of Long-Term Creep Strength and Review of Allowable Stress of High Cr Ferritic Creep Resistant Steels, 2005, pp. 237-244.
- [18] K. Maruyama, K. Sawada, J.-i. Koike, Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel, *ISIJ International* 41(6) (2001) 641-653.

- [19] R.V. Subba Rao, P. Parameswaran, R.K. Dayal, Microstructural modification in a laser-treated 2.25Cr-1Mo steel, *Journal of Materials Engineering and Performance* 10(5) (2001) 515-520.
- [20] V.C. Igwemezie, C.C. Ugwuegbu, U. Mark, Physical Metallurgy of Modern Creep-Resistant Steel for Steam Power Plants: Microstructure and Phase Transformations, *Journal of Metallurgy* 2016 (2016) 19.
- [21] H. Yang, S. Kim, A study on the mechanical strength change of 2.25Cr-1Mo steel by thermal aging, *Materials Science and Engineering: A* 319-321 (2001) 316-320.
- [22] Y. Yang, Y. Chen, K. Sridharan, T.R. Allen, Evolution of Carbide Precipitates in 2.25Cr-1Mo Steel during Long-Term Service in a Power Plant, *Metallurgical and Materials Transactions A* 41(6) (2010) 1441-1447.
- [23] R.L. Klueh, A.T. Nelson, Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors, *Journal of Nuclear Materials* 371(1) (2007) 37-52.
- [24] G. Hübschen, 7 - Ultrasonic techniques for materials characterization, in: G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, H.-G. Herrmann (Eds.), *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead Publishing 2016, pp. 177-224.
- [25] D. Marino, J.-Y. Kim, A. Ruiz, Y.-S. Joo, J. Qu, L.J. Jacobs, Using nonlinear ultrasound to track microstructural changes due to thermal aging in modified 9%Cr ferritic martensitic steel, *NDT & E International* 79 (2016) 46-52.
- [26] V. Marcantonio, D. Monarca, A. Colantoni, M. Cecchini, Ultrasonic waves for materials evaluation in fatigue, thermal and corrosion damage: A review, *Mechanical Systems and Signal Processing* 120 (2019) 32-42.
- [27] P.B. Nagy, *NDT Techniques: Electrical*, in: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veysseyre (Eds.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Oxford, 2001, pp. 6016-6018.
- [28] W. Morgner, Introduction to thermoelectric nondestructive testing, *Materials Evaluation(USA)* 49(9) (1991) 1081-1088.
- [29] J. Hu, P.B. Nagy, On the role of interface imperfections in thermoelectric nondestructive materials characterization, *Applied Physics Letters* 73(4) (1998) 467-469.
- [30] L.Y. Herrera-Chávez, A. Ruiz, V.H. López-Morelos, C. Rubio-González, Microstructural characterization and mechanical response of Inconel 600 welded joint, *Materials Characterization* 157 (2019) 109882.
- [31] P.H. Rogers, A.L.V. Buren, An exact expression for the Lommel-diffraction correction integral, *The Journal of the Acoustical Society of America* 55(4) (1974) 724-728.
- [32] A. Ruiz, K.J. Fuentes-Corona, V.H. López, C.A. León, Microstructural and ultrasonic characterization of 2101 lean duplex stainless steel welded joint, *Applied Acoustics* 117 (2017) 12-19.
- [33] N. Feuilly, O. Dupond, B. Chassignole, J. Moysan, G. Comeloup, RELATION BETWEEN ULTRASONIC BACKSCATTERING AND MICROSTRUCTURE FOR POLYCRYSTALLINE MATERIALS, *AIP Conference Proceedings* 1096(1) (2009) 1216-1223.
- [34] F.E. Stanke, G.S. Kino, A unified theory for elastic wave propagation in polycrystalline materials, *The Journal of the Acoustical Society of America* 75(3) (1984) 665-681.
- [35] S. Das, A. Joarder, Effect of long-term service exposure at elevated temperature on microstructural changes of 5Cr-0.5Mo steels, *Metallurgical and Materials Transactions A* 28(8) (1997) 1607-1616.

- [36] T. Wada, V.A. Blšs, Restoration of elevated temperature tensile strength in 2.25Cr-1Mo steel, *Metallurgical Transactions A* 14(4) (1983) 845-855.
- [37] A. Kumar, K. Laha, T. Jayakumar, K.B.S. Rao, B. Raj, Comprehensive microstructural characterization in modified 9Cr-1Mo ferritic steel by ultrasonic measurements, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33(6) (2002) 1617-1626.
- [38] H. Carreon, Thermoelectric non-destructive texture characterization in Ti-6Al-4V, *NDT & E International* 39(6) (2006) 433-440.
- [39] N.O. Lara, A. Ruiz, C. Rubio, R.R. Ambriz, A. Medina, Nondestructive assessing of the aging effects in 2205 duplex stainless steel using thermoelectric power, *NDT & E International* 44(5) (2011) 463-468.
- [40] H. Carreon, Thermoelectric detection of inclusions in metallic biomaterials by magnetic sensing, *AIP Advances* 7(5) (2017) 056701.
- [41] C.M. Kube, Attenuation of laser generated ultrasound in steel at high temperatures; comparison of theory and experimental measurements, *Ultrasonics* 70 (2016) 238-240.
- [42] A. Ruiz, SURFACE ACOUSTIC WAVE VELOCITY MEASUREMENTS ON SURFACE-TREATED METALS BY LASER-ULTRASONIC SPECTROSCOPY, University of Cincinnati, 2004.
- [43] E.O. Hall, The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proceedings of the Physical Society. Section B* 64(9) (1951) 747-753.
- [44] N.J. Petch, The cleavage strength of polycrystals, *Journal of the Iron and Steel Institute* (1953) 25-30.
- [45] R.W. Armstrong, The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials, *Metallurgical and Materials Transactions B* 1(5) (1970) 1169-1176.
- [46] N. Hansen, Hall–Petch relation and boundary strengthening, *Scripta Materialia* 51(8) (2004) 801-806.

