

1/2

CNEA-NT 6/85

REPUBLICA ARGENTINA  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
Dependiente de la Presidencia de la Nación  
CENTRO ATOMICO BARILOCHE

EL METODO DE LA AUTORRADIOGRAFIA DE BORO  
APLICADO AL ESTUDIO DE ACEROS

R. GUGELMEIER, G. BARCELO, J. BOADO y C. FERNANDEZ

Buenos Aires

1986

EL METODO DE LA AUTORRADIOGRAFIA DE BORO  
APLICADO AL ESTUDIO DE ACEROS

R. Gugelmeier, G. Barcelo, J. Boado, C. Fernandez  
CENTRO ATOMICO BARILOCHE

RESUMEN

En el desarrollo de los aceros que contienen Boro como microaleante surge la dificultad de la determinación del estado de este elemento en la microestructura del material, estado éste caracterizado por la competición entre precipitación y solubilización. El método de la autorradiografía por neutrones permite la obtención de imágenes de distribución de Boro mediante las cuales se pueden obtener informaciones adicionales difíciles de obtener por otros métodos. Se describe aquí la utilización de este método basado en la irradiación neutrónica de una muestra de acero pulida sobre la que se fija una placa de nitrato de celulosa u otro material apropiado que constituye el detector. Las partículas alfa generadas por la interacción neutron-Boro impresionan a la placa detector, la cual es posteriormente revelada con un ataque químico y puede ser observada al microscopio óptico.

## 1-INTRODUCCION

El Boro es frecuentemente utilizado en aceros estructurales de alta resistencia templados y revenidos. El efecto benéfico de pequeñas adiciones de B (< 100 ppm) sobre la resistencia a la fluencia y sobre la ductilidad en caliente de las aleaciones superrefractarias y de los aceros inoxidable austeníticos es hoy bien conocido (ref. 1 a 11), ofreciendo estas pequeñas adiciones de B uno de los métodos menos onerosos de mejorar las propiedades de una gran variedad de aceros.

Investigaciones efectuadas en el mecanismo de acción de este elemento han permitido poner en evidencia en los aceros austeníticos la remarcable influencia del B sobre la germinación de carburos del tipo  $M_{23}C_6$ , permitiendo los conocimientos así adquiridos precisar las condiciones de tratamientos térmicos, que confieren, debido al potente efecto del B, propiedades óptimas a los aceros dopados (ref. 12, 13).

A pesar de las obvias ventajas de la adición de B, hay una cierta reticencia por parte de los usuarios para emplear a los aceros que contienen B. Entre las variadas objeciones, una de las esenciales es la escasa reproducibilidad del efecto del B en la dureza. Y precisamente la reproducibilidad de los resultados microestructurales y mecánicos depende fuertemente de la competición entre precipitación y solubilización del B durante el proceso de fabricación por lo que un conocimiento del estado del B adquiere una importancia vital.

Pese al considerable esfuerzo de investigación que desde los años 50 se le dedicó a los aceros conteniendo B, los resultados no son todavía absolutamente concluyentes. La razón principal para ello se debe ciertamente a las inherentes dificultades que presenta el tener que tratar con partes por millón de un elemento de bajo número atómico ( $Z=5$ ). Las técnicas convencionales para los estudios microestructurales, tales como metalografía, microsonda y microscopía electrónica, no permiten resolver completamente la cuestión, debido a que, por un lado no son conocidos reactivos o ataques que revelen la localización del B y por otro su bajo número atómico no

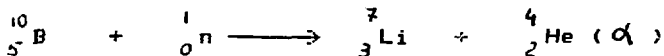
permite una detección eficiente. La microscopía electrónica de transmisión se ha mostrado útil en la identificación de los precipitados de B. Pero el solo conocimiento de los precipitados no es suficiente, ya que, por ejemplo, es precisamente el B no precipitado y segregado en los bordes de grano de austenita pre-templada el responsable de producir un aumento de la temperabilidad (ref. 13, 14).

Por otra parte en el caso de los materiales utilizados en la construcción de reactores nucleares se debe prestar especial atención a la presencia de B, ya que debido a la capacidad excepcionalmente alta de absorción de neutrones ínfimas cantidades de B adquieren extrema importancia.

El método microanalítico de detección de B que aquí se describe se basa precisamente en la utilización de las propiedades nucleares de los isótopos del B. Y la adaptación de este método a los problemas metalúrgicos permite la obtención de una correlación entre las imágenes de distribución de B y la microestructura del material.

## 2-PRINCIPIO DEL METODO

El B posee una muy elevada sección eficaz para la absorción de neutrones térmicos debido a la reacción nuclear



Esta reacción tiene una vida extremadamente corta, de manera que ella se produce, prácticamente, sólo mientras dura la irradiación.

Solo el isótopo  ${}^{10}\text{B}$  de abundancia 19.6 % participa de la reacción y la detección de la emisión alfa que la acompaña (mediante el empleo de una placa alfa sensible) constituye la base del método.

En los años 60 se descubrió que ciertos plásticos podían registrar partículas cargadas que excedían cierto mínimo de energía cinética (ref. 15, 16), siendo insensibles a todos los otros tipos de radiación presen-

tes en un reactor nuclear. Los ésteres de celulosa fueron considerados superiores para este fin, sobre todo nitrato, monoacetato y triacetato de celulosa. Recientemente se han desarrollado otros tipos de plásticos que cumplen también satisfactoriamente este cometido. Una partícula cargada que pasa a través de un material plástico, causa un disturbio local en su estructura electrónica y, después de un procedimiento químico de ataque, podrá ser observado un trazo microscópico en el lugar de su pasaje.

El método consiste entonces en fijar una placa del plástico adecuado sobre la superficie pulida del acero a ser analizado, someterlo a una irradiación con neutrones térmicos y posteriormente tratar a la placa de plástico químicamente y observarla luego al microscopio óptico. A los lugares que contienen B en la muestra corresponderán en el plástico después del ataque químico ("revelado"), áreas llenas de pequeños puntos o trazos observables ópticamente, que formaran una imagen correspondiente a la distribución de B en la muestra. Hay que notar que sólo los átomos de B que se encuentran en la superficie pulida de la muestra contribuirán para la imagen ya que dado que el camino libre medio de las partículas alfa en los metales es de apenas algunas décimas de  $\mu\text{m.}$ , las partículas alfa generadas en el interior del material serán rápidamente absorbidas y no impresionarán a la placa detectora.

### 3-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como fuente de neutrones se utilizó el reactor RA6 del CAB. Los neutrones generados por fisión del  $\text{U}^{235}$  en el combustible nuclear, llamados "neutrones rápidos" debido a su alta energía ( $\sim \text{Mev}$ ), son posteriormente "termalizados" por sucesivos choques en el moderador. Estos "neutrones térmicos" poseen energía de  $\sim 0.05 \text{ Mev}$ .

Como la absorción de n por la materia es extremadamente reducida, (con excepción del H, R, Cd y algunos otros) ni el espesor ni la orientación de la muestra son de importancia.

En nuestro caso se cortaron pequeñas láminas de 1 mm de espesor y 10 mm de diametro. Las muestras fueron pulidas al diamante (1  $\mu$ m).

Como placas alfa-detectoras se probaron tres productos comerciales, consistentes en dos filmes celulósicos de Kodak (CA-8015/B y LR-115) y un plástico acrílico de origen húngaro, todos ellos especialmente desarrollados para aplicaciones nucleares. Tienen la propiedad de ser insensibles a radiaciones electromagnéticas (fotones, X,  $\gamma$ , UV, IR, visibles) y a los electrones, siendo sensibles a partículas alfa y a neutrones rápidos, por lo que se debe procurar en el reactor nuclear un lugar con elevada relación neutron térmicos/rápidos.

La posición elegida para las irradiaciones en el reactor RA-6 del CAB fue dentro de la columna térmica en su parte más interna. Las dosis recomendadas (ref. 15, 17) de irradiación son de 9 a 10  $\times 10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>. En la posición elegida de la columna térmica las muestras deben permanecer de 1 a 3 horas para recibir una dosis de ese orden.

Para irradiarlas las muestras fueron colocadas perpendiculares al flujo incidente. Las irradiaciones se hicieron en condiciones normales de funcionamiento del reactor a una potencia de 500 KeV.

La fijación de las placas detectoras a la superficie pulida de la muestra se efectuó mediante un pequeño marco de aluminio, también se probó de pegarlas con una gota de acetato de metilo (ref. 17) aunque con dudoso resultado ya que se altera la superficie del film y se alabea por lo que preferimos el soporte mecánico.

Después de la irradiación se debe esperar por lo menos un día para que decaigan las especies atómicas presentes en la composición de la muestra.

El revelado de las placas detectoras se realiza mediante un ataque químico que consiste en inmersión por 3 a 5 horas en solución acuosa de NaOH (10 %) a temperatura de 25°C para los productos Kodak y 1 hora en

la misma solución al 25% a temperatura de 60°C para el producto húngaro. Luego la placa debe ser lavada en agua ligeramente tibia.

La observación de la imagen de distribución de B es hecha con auxilio de un microscopio óptico con aumentos entre 50x y 400x.

MUESTRA: La muestra utilizada fue un acero inoxidable del tipo 316, con un contenido de Boro de 60 ppm., producido por Acindar y suministrado a través del dto. de materiales del CAC.

Este acero utilizado de muestra había sido trafilado en caliente hasta un diámetro de 10 mm y luego se le dio un tratamiento térmico consistente en un calentamiento a 1200 C por 1/2 hora.

Junto con la muestra se irradió un acero con cero Boro a los efectos de comparar las imágenes

Para verificar el posible efecto de fondo de los neutrones rápidos que eventualmente hubiera en la columna térmica se colocó una muestra testigo junto con la placa detectora dentro de una cápsula de cadmio adecuada para absorber a los neutrones térmicos sin interferir con los rápidos. De este modo se pudo verificar la ausencia de n rápidos en la posición elegida para las irradiaciones.

#### 4-RESULTADOS

La fig. 1 muestra la imagen de distribución de B en el acero estudiado obtenida con el film Kodak LR 115; a) y b) corresponden a la misma fotografía con diferente proceso de revelado lo que permite una distinta apreciación de la distribución de puntos. Estos puntos corresponden a los sitios donde se encuentra el Boro. Esta correspondencia entre los puntos de la imagen y el Boro se pudo verificar mediante la comparación con la imagen de la muestra testigo con cero Boro, irradiada en idénticas condiciones. En la imagen de la muestra testigo con cero Boro se obtuvo un fondo homogéneo de puntos de densidad notablemente más baja que en los casos estudiados.

En el caso de la fig. 1) se puede ver B segregado en los bordes de grano y B disperso dentro de los granos.

La fig. 2 a) es la imagen de distribución de B obtenida con el plástico húngaro, aquí también se puede ver el B segregado en los bordes de grano y dentro de los mismos. La fig. 2 b) corresponde a la metalografía de la superficie del acero sobre la que se colocó la placa detectora. ( se usó un ataque consistente en 15% HCl, 30% HNO<sub>3</sub>, 10% HF y agua destilada ). Se puede observar como se corresponden la imagen de distribución de B segregado y los granos reales.

Las fig. 3 a) y 3 b) así como las fig. 4 a) y 4 b) son otras imágenes de distribución de B con la metalografía de la superficie correspondiente, tal como en el caso de la fig. 2.

La fig. 5 a) y b) muestra una notoria acumulación superficial de B en la muestra analizada. Aquí se trata de la imagen de distribución de B de un corte transversal de la muestra cilíndrica. Esta acumulación superficial de B en la muestra ocurrió presumiblemente durante el trafilado en caliente de la misma y su causa no está todavía del todo aclarada.

La fig. 6 son imágenes de distribución de B obtenidas con el film Kodak CA B015/B que se realizaron para poder evaluar las características de los distintos materiales detectores. En estas imágenes las rayas que se observan provienen de imperfecciones del film.

En algunas de las imágenes de distribución de B obtenidas se observan zonas donde aparentemente no hay una apreciable cantidad de B segregado, de modo que el B estaría en solución sólida, o formando pequeños precipitados dispersos. La confirmación de estas observaciones debe ser objeto de posterior análisis.



Es de notar que los resultados obtenidos son cualitativamente bastante independientes de la dosis de irradiación. Así es que no se observaron diferencias apreciables para una irradiación de 1.30 hora y otra de 4 horas.

### 5-CONCLUSIONES

El método autorradiográfico descrito, basado en irradiación neutrónica, permite la obtención de imágenes de distribución de B de muy buenas cualidades, con lo cual se puede conocer el estado microestructural del B (segregación en bordes de grano, precipitación, solución sólida, etc.) de fundamental importancia para la información metalúrgica. Si bien para definir en cuanto al estado del Boro en borde de grano (precipitado o no) como en el caso que se ha estudiado, haría falta mejorar la resolución del método, por ejemplo realizando réplicas de los trazos en la placa detectora para ser observados en el microscopio electrónico de transmisión (ref 18).

Este método se presenta como una técnica cómoda y rápida que se puede implementar en todos los casos en que se necesite un conocimiento preciso sobre la distribución de B en un material. En particular es conocida la cualidad que tiene el B de mejorar las propiedades al desgaste de ciertos aceros (ref. 19) por borodización superficial a alta temperatura. Esta técnica se presenta como un método óptimo para determinar la penetración del B y de los compuestos que forma.

Además como a los efectos cualitativos los resultados son bastante independientes de las dosis de irradiación, estas experiencias son factibles de montarse en paralelo con otras que requieran un funcionamiento similar del reactor.

Agradecimientos: Al ing. E. Scarnichia por facilitarnos parte de las placas detectoras utilizadas en este trabajo; al ing. N. Di Lorenzo y al personal operador del RA-6 por la colaboración prestada durante las irradiaciones.

REFERENCIAS

- 1-Pennington W. J. - Metal Progress, 73 (1958), 82.
- 2-Decker R.F., Freeman W. J. - Trans AIME, 218 (1960), 272.
- 3-Loveless D., Bloom F.K. - Iron Age (1957), 95.
- 4-Colombier L. - Rev. Metallurg., 57 (1960), 1.105
- 5-Mercier A., Hochmann J. - Rev. Metallurg., 59 (1962), 651.
- 6-Henry G., Mercier A., Piteau J., Hochmann J. - Rev. Metallurg., 60 (1963), 1.221.
- 7-Kantz H.R., Gerlach H. - Archiv f. Eisenh., 39 (1968), 151.
- 8-Henry G., Philibert J. - Mem. Sci. Rev. Metallurg., 67 (1970), 233.
- 9-Williams T., Harries D., Furnival J. - J. Inst. Steel and Iron, 210 (1972), 351.
- 10-Davison J., Balladon P., Honnorat Y., Wache X. - Mem. Sci. Rev. Metallurg., 56 (1973), 53.
- 11-Bourgeot J., Henry G., Michaut B., Thomas B., Tixier R. - Mem. Sci. Rev. Metallurg., 72 (1975), 9.
- 12-Grange R.A., Garvey T.M. - Trans. ASM., 37 (1946), 136
- 13-Maitrepierre P., Thivellier D., Tricot R. - Metallurg. Trans., 6A (1975), 287.
- 14-Ueno M., Inoue T. - Trans. ISIJ, 13 (1973), 211.
- 15-Elen J.D., Glas A. - J. of Nuclear Mat., 34 (1970), 182.
- 16-Lelental M. - Anal. Chem., 44 (1972), 1.270
- 17-Tenuta de Azevedo A.L., Stasiulevicius R. - XXXIX Congreso ABM., Belo Horizonte-MG, julio de 1984, 107.
- 18-Hughes J.D., Dewey M.A., Briers G.W. - Nature, 223 (1969), 498.
- 19-Whittle D.T., Scott V.D. - Metals Technology, 11 (1984), 522

# Figura 1

a.



b.



a y b es la misma imagen con diferente proceso de revelado

Figura 2

misma imagen



a.



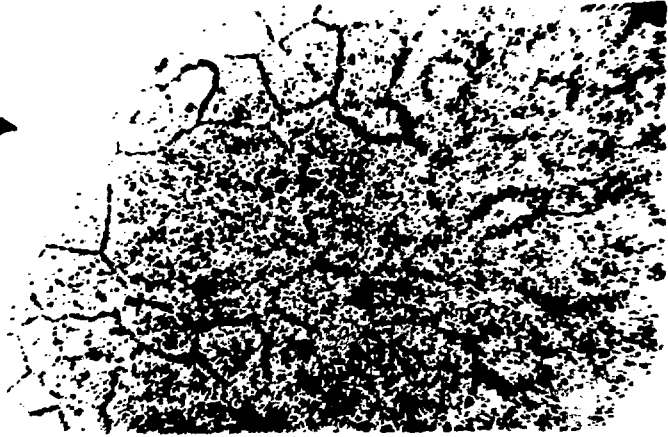
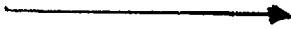
b.



referencia.

# Figura 3

a.



b.

referencia

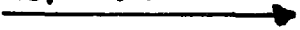


Figura 4

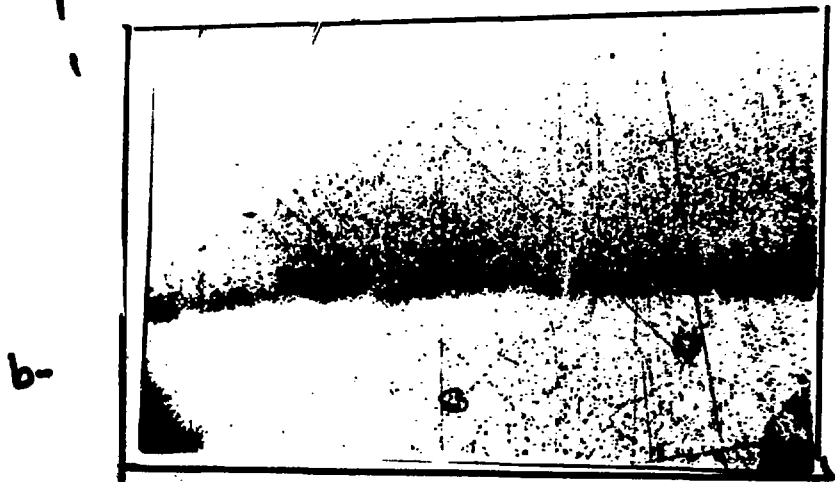
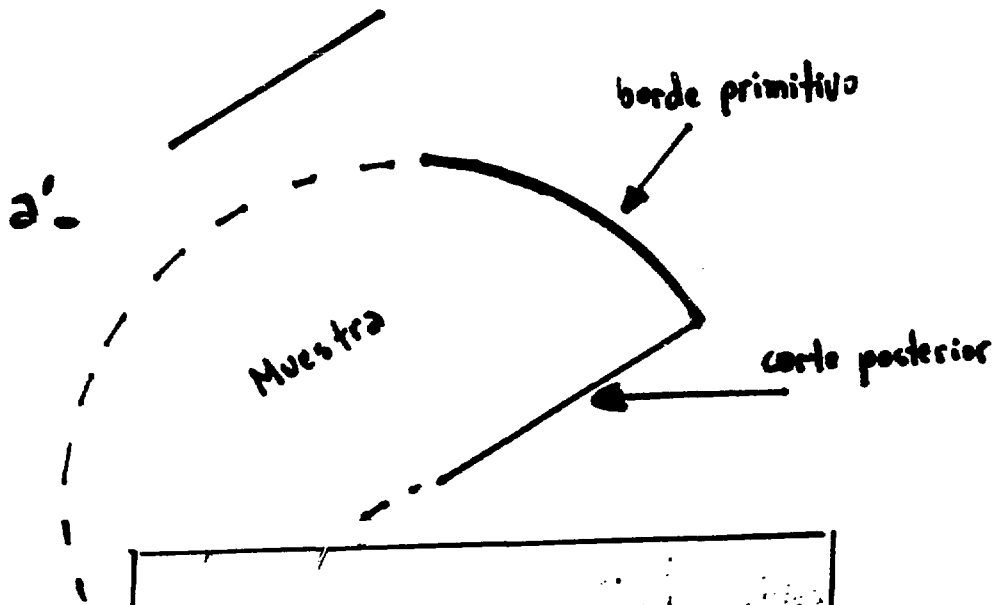
a.



b.



referencia



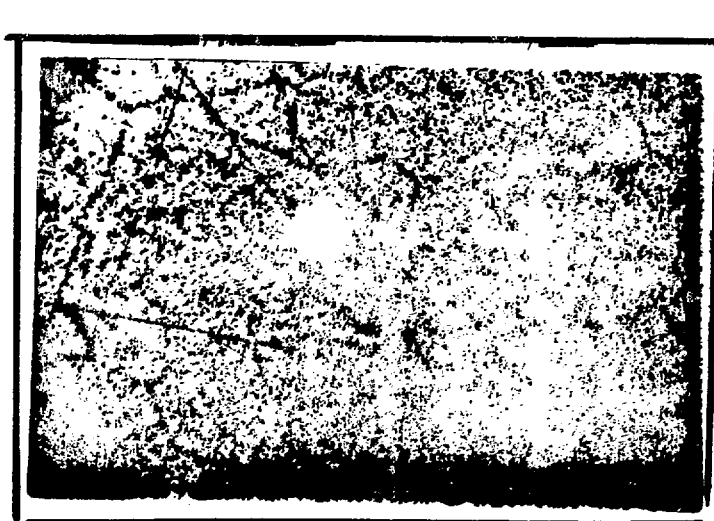
# Figura 6

a -



aumento:  
80x

a'



aumento:  
160x

b -



aumento:  
160x