

Técnicas para el refinamiento de grano en la aleación Fe₇₈Al₁₀V₁₂

Grain refinement techniques in Fe₇₈Al₁₀V₁₂ alloy

Uriel A. Sterin^{1*}, Sergio V. Ilarri¹, Cristian N. Alderete¹, Pablo Gargano¹,
Gerardo H. Rubiolo^{1,2}, Paula R. Alonso¹ y Pedro A. Ferreirós^{1,2,3}

¹ Gerencia Materiales (GAEN) – Centro Atómico Constituyentes (CNEA), Instituto Sabato - UNSAM, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina

* e-mail: urielsterin@cnea.gov.ar

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, C1425FQB, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

³ Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional General Pacheco (UTN-FRGP), Av. Hipólito Yrigoyen 288, B1617FRP Gral. Pacheco, Buenos Aires, Argentina

RESUMEN

Las aleaciones base Fe-Al son estudiadas como alternativa al uso de aceros ferríticos en las centrales eléctricas en alta temperatura. Sus principales ventajas en comparación con éstos, radican en primer lugar en que ofrecen una menor densidad y una buena resistencia a la corrosión en alta temperatura, en combinación con alta resistencia mecánica a temperaturas intermedias. Además, cuentan con un bajo costo de materias primas, facilidad de producción de lingotes o partes de piezas mediante técnicas convencionales de colada o metalurgia de polvos y la posibilidad de tratamientos termomecánicos con parámetros normales para los aceros. Sin embargo, las aleaciones binarias Fe-Al presentan una fuerte caída de su resistencia sobre los 600 °C. Una mejora en la resistencia se obtuvo por precipitación de una segunda fase coherente con la matriz en aleaciones ternarias Fe-Al-V. Sin embargo, en estas aleaciones se registraron temperaturas de transición dúctil-frágil (BDTT) demasiado elevadas para su aplicación. Seguimos en este trabajo el concepto de Joffé, quien mostró que una reducción del tamaño de grano puede derivar bajo ciertas condiciones en una disminución de la BDTT. Ensayamos en una aleación Fe₇₈Al₁₀V₁₂ dos técnicas metalúrgicas para refinar el tamaño de grano: i) agregado de refinadores durante la fundición y ii) trabajado mecánico. Para la primera técnica, se fundieron lingotes cilíndricos de 2 kg utilizando materias primas comerciales y se estudió el efecto de tres compuestos como potenciales agentes de nucleación durante la solidificación. Esta primera estrategia no mostró resultados positivos. En segundo lugar, se estudió el efecto del trabajado en caliente sobre la microestructura. Se aplicaron procesos consecutivos de forja y laminación a 1100 °C y 950 °C, respectivamente. Se logró refinar el tamaño de grano de fundición entre 110 y 160 veces (hasta 44 y 31 µm).

Palabras clave: temperatura de transición dúctil-frágil; aleaciones Fe-Al; fundición; refinadores de grano; forja.

ABSTRACT

Fe-Al alloys have been studied as an alternative to the use of high-temperature ferritic steels at modern electric power plants. Their advantages over them lie, in first place, in their lower density and good corrosion resistance at high temperature combined with a high mechanical resistance intermediate temperatures. Further advantages are the low materials costs and the possibility of applying conventional metallurgical and thermomechanical production techniques used for steels. However, binary Fe-Al alloys present a strong loss of strength above 600 °C. It was possible to enhance their strength using ternary Fe-Al-V alloys hardened by second phase coherent precipitates, but the brittle-ductile transition temperature (BDTT) registered in these alloys is excessively high for their application. According to Joffé's criterion, a reduction in grain size can be reflected, under certain conditions, in a reduction of the BDTT. We tested two metallurgical techniques to reduce grain size in a Fe₇₈Al₁₀V₁₂ alloy: i) the incorporation of refinement agents during casting and ii) hot working. The first technique was carried out casting 2 kg cylindrical ingots from commercial materials and studying the effect of three compounds as potential nucleation agents during solidification. This first strategy did not show positive results. In the second technique, we studied the effect of hot working on the micro-

structure. Two successive processes of forging at 1100 °C followed by rolling at 950 °C were applied. We succeeded in refining the as-cast grain size from 110 to 160 times (up to 44 and 31 μm).

Keywords: brittle-ductile transition temperature; Fe-Al alloys; casting; grain refinement; forging.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones ferríticas base Fe-Al resultan atractivas para aplicaciones estructurales en centrales térmicas por su baja densidad y su excelente comportamiento a la corrosión a altas temperaturas. Sin embargo, la deficiente resistencia a la termofluencia y ductilidad a temperatura ambiente han limitado su aplicabilidad [1]. Una estrategia para incrementar la resistencia a alta temperatura es la incorporación de una segunda fase distribuida homogéneamente y coherente con la matriz ferrítica. Este es el caso del sistema Fe-Al-V, que presenta un campo bifásico compuesto por la ferrita desordenada A2 y la fase ordenada $L2_1$ (Fe_2AlV). Para este sistema se definió la composición $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ (%at.) como potencial aleación por presentar una precipitación $L2_1$ nanométrica sin coagulación ni coalescencia [2]. Actualmente, el mayor desafío en estas aleaciones consiste en la mejora de la ductilidad. Una de las posibles herramientas metalúrgicas para reducir la temperatura de transición dúctil-frágil (*Brittle-Ductile Transition Temperature*, BDTT) es la reducción del tamaño de grano de la aleación [3,4]. Esta estrategia se basa en conceptos desarrollados a principios del siglo XX [5] según los cuales existe una conexión entre la BDTT, la tensión de tracción en punta de fisura (σ_T) y la tensión de clivaje (σ_c). La tensión de tracción para fracturar la zona de proceso en la punta de la fisura en un material elasto-plástico puede ser escalada adecuadamente con la tensión de fluencia del material. A su vez, la tensión de fluencia del material es una función decreciente de la temperatura como se esquematiza en la Figura 1, mientras que la tensión de fractura por clivaje es independiente de la temperatura. El criterio de Joffé [6] para definir la BDTT es encontrar la temperatura para la cual $\sigma_T = \sigma_c$, ya que para temperaturas menores a la BDTT se produce la rotura frágil ($\sigma_T > \sigma_c$) mientras que para temperaturas mayores a la BDTT la rotura es dúctil ($\sigma_T < \sigma_c$). Según el análisis realizado en [7], la reducción del tamaño de grano para el caso de la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$, supone una modificación de los parámetros mencionados con la siguiente relación $\Delta\sigma_T < \Delta\sigma_c$. Este hecho produciría una disminución de la BDTT como puede observarse esquemáticamente en la Figura 1.

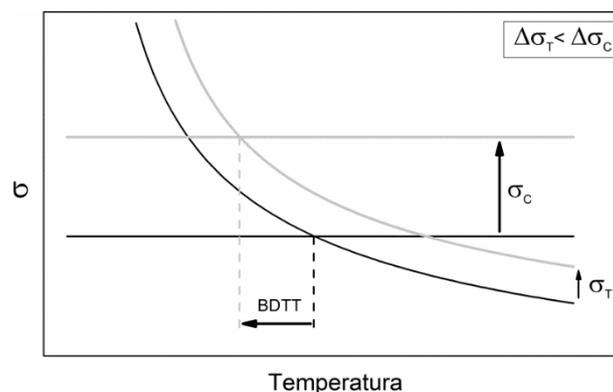


Figura 1: Diagrama de Joffé para el caso de disminución de la BDTT. La BDTT queda determinada por el punto donde se igualan la tensión de tracción en la punta de la fisura σ_T (proporcional a la tensión de fluencia) con la tensión de fractura por clivaje (σ_c).

En este trabajo se exploran dos estrategias metalúrgicas para reducir el tamaño de grano. La primera técnica consiste en la incorporación de agentes nucleantes durante la solidificación. En este caso, se busca el refinamiento del grano primario por nucleación heterogénea. En la segunda técnica, a diferencia del primer caso, se intenta alterar la microestructura de fundición, reduciendo el tamaño de grano inicial mediante procesos de conformado en caliente de forja y laminación. Además, la aplicación de grandes deformaciones a alta temperatura durante estos procesos lleva a la ruptura de patrones de microsegregación y el sellado de microporosidades.

2. PREPARACIÓN DEL MATERIAL Y FUNDICIÓN

En la fabricación de las aleaciones se utilizaron materias primas comerciales con el fin de reproducir las condiciones de un proceso de fabricación industrial. Se empleó acero SAE 1005 (0,005% C), aluminio (99,9% Al) y ferrovandio (80% V, 16% Fe, 3% Al), con composiciones indicadas en wt. %. La fusión del material

se realizó en un horno de inducción al aire con quemador de gas toroidal sobre el baño líquido para minimizar la oxidación. Los crisoles utilizados fueron vasos refractarios revestidos con alúmina de 70 mm de diámetro y 130 mm de altura. La colada se realizó en moldes de arena, resultando lingotes cilíndricos de aproximadamente 2 kg (50 mm de diámetro y 80 mm de altura útil).

3. RESULTADOS

El refinamiento de grano durante la solidificación es una práctica común en aleaciones de aluminio y fundiciones grises. La reducción del grano primario mejora las propiedades mecánicas del lingote y a su vez reduce la segregación de los aleantes. Además, el comportamiento de la pieza durante la forja (y otros procesos de conformado) está condicionado por la microestructura de partida. En la siguiente sección (3.1) se resumen los trabajos realizados para obtener una estructura de grano fino en la etapa de fundición. Las pruebas realizadas no fueron satisfactorias, sin embargo, se considera relevante presentar los resultados obtenidos para evitar la repetición y proponer otras alternativas que puedan ser exploradas en trabajos futuros.

Luego, en la sección 3.2, se describe el procedimiento para refinar los granos por tratamientos termomecánicos de uno de los lingotes obtenidos en la etapa anterior.

3.1 Refinamiento por nucleación heterogénea

En una pieza fundida, se puede lograr el refinamiento del grano primario si la solidificación se inicia en múltiples sitios (núcleos) simultáneamente y ningún grano crece excesivamente. La capacidad de generar mayor cantidad de núcleos depende de la composición de la aleación, el contenido de impurezas y las condiciones de enfriamiento de la pieza. Es decir, fijada la composición de la aleación, el tamaño de grano se puede controlar variando parámetros térmicos como la extracción calórica del molde, la geometría de la pieza y la temperatura de colada (T_c) [8]. Además, la convección del líquido fundido durante el llenado favorece el aumento de la zona equiaxial y la disminución del tamaño de grano. Otras técnicas usuales para el refinamiento del grano primario consisten en la vibración mecánica durante la solidificación o la incorporación de componentes que actúan como agentes nucleantes en el líquido fundido. A continuación, se describen los resultados de aplicar ésta última técnica.

Para explorar la posibilidad de refinamiento del grano primario por nucleación heterogénea se fundieron cinco lingotes (L_1 a L_5) de aleación nominal $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$, incorporando distintas cantidades de agregados al líquido fundido. Recientemente se ha comprobado la efectividad del cerio (Ce) y de nitruros y carburos de titanio (TiN y TiC) en aceros al carbono [9,10], así como la del diboruro de titanio (TiB_2) en los sistemas Fe-Al y Fe-Al-Ti [11]. Los agregados utilizados fueron (ver Tabla 1): lingotes L_1 , L_2 y L_3 con 0,02, 0,1 y 0,2 % en peso de Ce, lingote L_4 con 0,5 % en peso de TiB_2 y lingote L_5 con 0,5 % en peso de TiC. El TiB_2 y el TiC (99,99 %) se agregaron en forma de polvos de tamaño $<1 \mu m$, encapsulados en cubos de aluminio. La adición de Ce se realizó en forma de *mischmetal* (65% Ce, 35% tierras raras). El tiempo de contacto en la mezcla fundida fue de 3 a 5 min.

Tabla 1: Pruebas realizadas para la fundición de lingotes con agregados. Se informa la temperatura de colada T_c .

LINGOTE	AGREGADO	COMP. NOMINAL (% en peso)	T_c (°C)	ESTRUCTURASOLIDIFICACIÓN
L_1	Ce	0,02	<1650	Equiaxial
L_2	Ce	0,1	>1650	Columnar/Equiaxial
L_3	Ce	0,2	>1650	Columnar/Equiaxial
L_4	TiC	0,5	>1650	Columnar
L_5	TiB_2	0,5	>1650	Columnar

Las pruebas en los lingotes L_1 , L_2 y L_3 no fueron efectivas para refinar el grano primario. La medición en diferentes secciones de los lingotes (base, media altura y superficie) de Ce por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (*Inductively Coupled Plasm-Mass Spectrometry*, ICP-MS) indicó la posible pérdida del agregado durante el proceso de fusión. Las macrografías en L_4 y L_5 resultaron en estructuras completamente columnares de grano grueso (ancho > 5 mm). En L_4 , las observaciones con Microscopio Electrónico de Barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) evidenciaron la presencia de partículas de TiC en los bordes de grano, probablemente causada por macrosegregación. No se detectaron partículas de TiB_2 en L_5 indicando una posible disolución del compuesto o segregación hacia la escoria de fusión.

Los principales factores que evitaron la aparición de defectos volumétricos en los lingotes fueron una moderada tasa de enfriamiento en molde de arena en combinación con una alta temperatura de colada ($>1650^{\circ}\text{C}$).

3.2 Refinamiento por tratamiento termomecánico

Para evaluar el efecto del trabajado en caliente se adoptó una secuencia de forja y laminación en caliente. Se consideró adecuado el lingote L_2 pues el análisis por ICP-MS no detectó presencia de Ce y su estructura granular es suficientemente equiaxial. En la Tabla 2 se muestra la composición promedio de los componentes mayoritarios medidos con espectrometría por Fluorescencia de Rayos X de Dispersión por Longitud de Onda (*Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*, WDXRF) y con Microsonda Electrónica de Barrido (*Electron Probe Microanalysis*, EPMA) en este lingote. Se midió 10% at. de aluminio que es un 2% at. (1% wt.) menor respecto a la composición nominal. En trabajos previos sobre estas aleaciones y con fundición al aire también se observaron diferencias con la composición nominal [7,12]. De modo que posiblemente la pérdida de aluminio sea propia de la metodología de fundición al aire, debido a su rápida reacción con el oxígeno atmosférico. El contenido de carbono fue medido en el acero por la técnica de espectrometría de absorción atómica (espectroscopia AA), resultando en 0,052 wt.%C, mientras que para el ferrovanadio fue informado por el proveedor un valor de 0,14 wt.%C. A partir de las fracciones incorporadas se estima un contenido de C en la aleación de 0,061 wt.%C. En base a las mediciones realizadas, de ahora en adelante, las aleaciones serán denominadas por sus composiciones promedio como Fe-10Al-12V.

Tabla 2: Composición del lingote L_2 . Medición por WDXRF y EPMA.

MEDICIÓN	COMP. NOMINAL (% at.)	COMP. MEDIDA (% at.)				
		Fe	Al	V	Si	Mn
WDXRF	Fe-10Al-12V	$77,0 \pm 0,8$	$10,0 \pm 0,5$	$12,2 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,01$
EPMA	Fe-10Al-12V	$78,1 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,1$	$11,7 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,03$

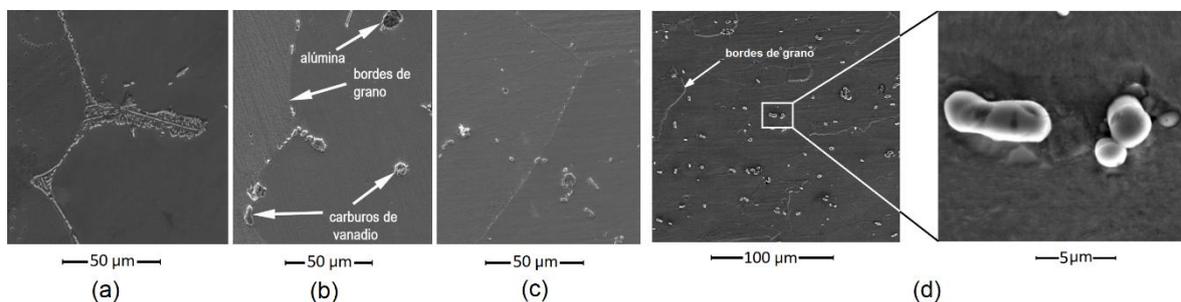


Figura 2: Micrografías SEM de la distribución de carburos en el lingote L_2 luego de (a) fundición, (b) tratamiento térmico de 4 h a 1100°C , (c) forjado a 1100°C y (d) laminación a 950°C .

La presencia de carbono, asociada a la incorporación de acero comercial para la fabricación de las aleaciones, resulta en la formación de carburos. Mediciones EDS puntuales permitieron verificar que se trata de carburos de vanadio. Las observaciones por SEM mostraron una distribución de carburos de forma preferencial en bordes de grano en el lingote de fundición (Figura 2a). Los mismos presentan una morfología irregular, alcanzando los $15\ \mu\text{m}$ de ancho. Su distribución continua en bordes de grano puede causar la fragilidad del material por rotura intergranular durante el trabajado (fisuración en caliente). Para evitar esto, se realizó un tratamiento térmico en atmósfera de argón durante 4 h a 1100°C antes del forjado de la pieza para homogeneizar su distribución [13]. En la micrografía SEM de la Figura 2b, correspondiente a la muestra tratada térmicamente, si bien se observa la ruptura en la continuidad de los carburos se evidencia una presencia preferencial en bordes de grano, indicando una solubilización parcial. En la misma también se observan partículas de alúmina, debidas al desprendimiento en las paredes del crisol durante la fundición. Luego del forjado, se observa una distribución homogénea de carburos sin una localización intergranular preferencial (Figura 2c). Finalmente, en la pieza laminada (Figura 2d) se observa una distribución homogénea de carburos de morfología cilíndrica con diámetros promedio de $3\ \mu\text{m}$. En estos casos, la presencia de carburos finos y homogéneamente distribuidos es beneficiosa, dado que podría retardar la recristalización secundaria por anclaje de los bordes de grano.



Figura 3: Esquema de las direcciones de impacto en el proceso de forjado.

El forjado se realizó con un martinete neumático de 100 kg de 200 golpes/min y una capacidad de 1,62 kJ por impacto. Se utilizaron dados abiertos con superficies planas y con tope para calibrar la altura final. El lingote de fundición fue forjado por aproximadamente 150 golpes con calentamientos intermedios hasta obtener una sección cuadrada de 20 x 20 mm, asegurando una temperatura mínima de forjado de 900 °C. En el esquema de la Figura 3 se muestran las direcciones de impacto aplicadas.

Luego del forjado se realizó una laminación a 950 °C. Se utilizó una laminadora Krupp de motor 50 HP con rodillos de 210 mm y a una velocidad de 49 rpm. La pieza se laminó desde una altura de 20 mm hasta 2,8 mm en 5 pasadas, incrementando la deformación verdadera en cada paso en $\epsilon = 26, 33, 39, 44$ y 56 %.

En la macrografía de la Figura 4a se evidencia la distribución de granos correspondiente a un corte transversal del lingote L_2 fundido. En los bordes de la pieza se observó una estructura de solidificación columnar y hacia el centro una transición a una estructura equiaxial, resultando un tamaño de grano promedio de 5 mm. Las observaciones con microscopio óptico evidenciaron una estructura dendrítica, indicando una microsegregación de los componentes de la aleación, propia del proceso de solidificación.

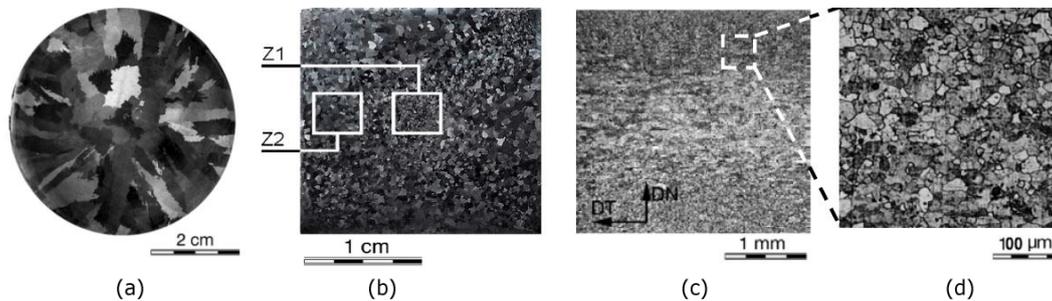


Figura 4: Macrografías de sección transversal del lingote L_2 luego del proceso de (a) fundición, (b) forjado a 1100 °C indicando las zonas Z1 y Z2, (c) y (d) laminación a 950 °C (dirección normal, DN y transversal, DT).

En la Figura 4b se muestra la sección transversal de la barra forjada. En este caso, se evidencia una modificación sustancial de la microestructura de fundición causada por recristalización dinámica. Las bandas de localización del flujo plástico resultaron en una distribución no uniforme de tamaños de grano. Los granos presentaron localmente una morfología equiaxial y se distinguieron dos zonas: Z1 (33% del área total) y Z2 (67%) con tamaños de grano sustancialmente distintos: 106 μm y 283 μm (ASTM N° 3,5 y 0,7).

En la Figura 4c y Figura 4d se muestra la distribución de granos de la chapa laminada en caliente en cinco pasadas desde una altura inicial de 20 mm hasta 2,8 mm. Se observó un refinamiento de la microestructura de forja, atribuible nuevamente a un fenómeno de recristalización. Se midió un tamaño de grano promedio de 31 μm (ASTM N° 7) en la superficie de la chapa, mientras que en el centro (50% del espesor) se midió un tamaño de grano de 44 μm (ASTM N° 6). En la Tabla 3 se informan los tamaños de granos obtenidos luego de cada proceso.

Tabla 3: Tamaños de grano promedio \bar{d} obtenidos en cada proceso.

PROCESO	ZONA	ÁREA REL. (%)	$\bar{d}(\mu\text{m})$	ASTM	$\bar{d}_{\text{GLOBAL}}(\mu\text{m})$
Fundición	Columnar	65	2500/8000		5000
	Equiaxial	35	5000		
Forjado	Z1	33	106	3,5	225
	Z2	67	283	0,7	
Laminado	Superficie	50	31	7	38
	Centro	50	44	6	

4. CONCLUSIONES

Los experimentos realizados sobre la incorporación de agentes nucleantes durante el proceso de fundición no lograron el refinamiento de grano primario. No contamos con evidencia suficiente para concluir que los agentes nucleantes utilizados no son efectivos. Para esto, es necesario explorar como variables la temperatura y tiempo de permanencia de los agentes en el líquido fundido. Por otro lado, mediante la aplicación de procesos de trabajado en caliente se logró una reducción sustancial del tamaño de grano. Esta modificación microestructural producida a alta temperatura fue lograda por el proceso de recristalización dinámica. El tamaño de grano de fundición (5 mm) se logró reducir por forjado de 20 a 50 veces (283/106 μm). Mientras que el posterior laminado, logró una reducción de 110 a 160 veces (44/31 μm).

Como conclusión general, puede afirmarse que los parámetros termomecánicos informados permiten lograr un refinamiento efectivo del grano de la aleación $\text{Fe}_{78}\text{Al}_{10}\text{V}_{12}$, en base a ensayos repetibles y escalables a procesos de manufactura.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Ing. Walter Brichetto por la colaboración en los procesos de forja.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] MCKAMEY, C.G., DE VAN, J.H., TORTORELLI, P.F., SIKKA, V.K., “A review of recent developments in Fe_3Al -based alloys”, *Journal of Materials Research*, v.6, pp. 1779–1805, 1991.
- [2] FERREIRÓS, P.A., ALONSO, P.R., RUBIOLO, G.H., “Coarsening process and precipitation hardening in Fe_2AlV -strengthened ferritic $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ alloy”, *Materials Science and Engineering A*, v. 684, pp. 394–405, 2017.
- [3] ARMSTRONG R.W., “The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials”, *Metallurgical Transactions*, v. 1, pp. 1169–1176, 1970.
- [4] ARMSTRONG R.W., “Material grain size and crack size influences on cleavage fracturing”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 373, pp. 1–18, 2015.
- [5] JOFFÉ, A., KIRPITSCHWA, M.W., LEWITZKY, M.A., “Deformation und Festigkeit der Kristalle”, *Zeitschrift Für Physik*, v. 22, pp. 286–302, 1924.
- [6] MOHRBACHER, H., “Property Optimization in As-Quenched Martensitic Steel by Molybdenum and Niobium Alloying”, *Metals*, v. 8, pp. 234–256, 2018.
- [6] FERREIRÓS, P.A., “Propiedades mecánicas de la aleación ferrítica $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ endurecida por precipitación coherente Fe_2AlV (L_{21})”, Tesis Doctoral, Instituto Sabato, CNEA -UNSAM, Bs.As., 2016.
- [8] FLEMINGS, M.C., “Solidification processing”, *Metallurgical Transactions*, v. 5, no. 10, pp. 2121–2134, 1974.
- [9] BRAMFITT, B.L., “The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron”, *Metallurgical Transactions*, v. 1, pp. 1987–1995, 1970.
- [10] VAN DER EIJK, C., GRONG, Ø., HAAKONSEN, F., KOLBEINSEN, L. and TRANELL, G., “Progress in the Development and Use of Grain Refiner Based on Cerium Sulfide or Titanium Compound for Carbon Steel”, *ISIJ International*, v. 49, no. 7, pp. 1046–1050, 2009.
- [11] KREIN R., PALM, M., “VAN DER EIJK, C., GRONG, Ø., HAAKONSEN, F., KOLBEINSEN, L. and TRANELL, G., “The influence of Cr and B additions on the mechanical properties and oxidation behaviour of L_{21} ordered Fe-Al-Ti-based alloys at high temperatures”, *Acta Materialia*, v. 56, no. 10, pp. 2400–2405, 2008.
- [12] BECERRA, A.A., FERREIRÓS, P.A., RUBIOLO, G.H., “Evolución de la estructura de grano por laminación en caliente de la aleación Fe-12Al-12V”, *Memorias del 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 2015 CONAMET/SAM*, pp. 17–20, Concepción (Chile), 2015.
- [13] BECERRA, A.A., FERREIRÓS, P.A., RUBIOLO, G.H., “Caracterización microestructural de carburos en una aleación Fe-12%Al-12%V endurecible por precipitación coherente”, *Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 14° SAM-CONAMET*, S04-4673, Santa Fe (Argentina), 2014.