

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**MÁSTER EN INGENIERÍA MECÁNICA
Y DE MATERIALES**

Trabajo final de máster:

***Estudio de la microestructura y
propiedades mecánicas de aceros
ferrítico-martensíticos con 14%Cr de
elevada resistencia a fluencia***

ALUMNO: Esther Benavente Martínez
DIRECTOR: José Antonio Jiménez Rodríguez
PROFESOR TUTOR: Vicente Amigó Borrás

Índice

1. Motivación de la investigación.....	1
2. Objetivos	3
3. Antecedentes	5
3.1. Consumo energético	5
3.1.1. Demanda de electricidad.....	6
3.2. Centrales térmicas.....	7
3.3. Carbón como fuente de energía.....	8
3.3.1. Eficiencia de las centrales térmicas de carbón.....	9
3.3.1.1. Evolución de la eficiencia	9
3.3.2. Carbón como combustible viable	12
3.4. Materiales para alta temperatura.....	14
3.4.1. Fenómeno de fluencia	14
3.4.1.1. Mecanismos de deformación	16
3.4.1.2. Microestructura y resistencia a fluencia	19
3.4.2. Materiales para componentes de centrales térmicas..	21
3.4.3. Aceros ferrítico/martensíticos.....	24
3.4.3.1. Elementos aleantes	24
3.4.3.2. Microestructura y precipitados	27
4. Planificación de la investigación.....	32

5. Descripción del procedimiento experimental.....	34
5.1. Obtención de las coladas	34
5.2. Análisis químico.....	35
5.3. Simulación con Thermo-Calc.....	36
5.4. Dilatometría	37
5.5. Tratamiento térmico	39
5.6. Difracción de rayos X.....	40
5.7. Caracterización microestructural.....	43
5.8. Ensayos de compresión.....	48
6. Resultados y discusión	50
6.1. Cálculo de diagramas de fase de las aleaciones base.....	50
6.2. Ensayos de dilatometría.....	57
6.3. Difracción de rayos X.....	60
6.4. Caracterización microestructural.....	62
6.5. Propiedades mecánicas a alta temperatura	85
6.6. Caracterización microestructural de las probetas ensayadas en compresión a alta temperatura	89
7. Conclusiones.....	92
8. Investigaciones futuras	95
9. Referencias bibliográficas	97

1. MOTIVACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El continuo crecimiento de la demanda mundial de energía motiva la necesidad del desarrollo de un nuevo modelo energético más sostenible para el futuro. Las fuentes de energía más utilizadas actualmente son los combustibles fósiles: gas, carbón y petróleo. Se trata de recursos limitados que además causan un impacto muy negativo en el medio ambiente por la emisión de gases contaminantes. Aunque la solución a largo plazo pasa por sustituir estas fuentes de energía no renovables por otras más respetuosas con el medio ambiente, pasarán varias décadas hasta que se conviertan en una vía económicamente rentable, por lo que los combustibles fósiles van a seguir siendo la principal fuente de energía en los próximos años.

La solución para mantener el carbón como fuente viable para la generación de energía, tanto en España como en la mayoría de países del resto del mundo, se basa en incrementar la eficiencia de las centrales térmicas mediante el aumento de la presión y temperatura de trabajo. De esta forma se conseguiría una reducción del consumo de combustible y de los costes de producción, así como de las emisiones de gases contaminantes tales como CO₂, SO₂ y NO_x, cumpliendo además con las directivas del Protocolo de Kioto¹. [1]

La capacidad de las centrales térmicas para operar a mayores temperaturas y presiones depende del desarrollo de materiales que combinen una elevada resistencia mecánica, conformabilidad y durabilidad con una elevada resistencia a la fluencia y a la oxidación durante mucho tiempo. Las investigaciones en materiales para aplicaciones a alta temperatura incluyen desde aceros ferrítico-martensíticos y austeníticos hasta aceros especiales como los dúplex o superduplex, así como otros

¹El Protocolo de Kioto sobre el cambio climático es un protocolo de la CMNUCC (Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático), y un acuerdo internacional que tiene por objetivo reducir las emisiones de seis gases de efecto invernadero que causan el calentamiento global. Fue adoptado en 1997 y ratificado en 2009.

materiales más sofisticados como las superaleaciones. El alto coste de estos últimos justifica el gran interés por el desarrollo de aceros más económicos dotados de propiedades microestructurales muy específicas. Dentro de los aceros, los ferrítico-martensíticos ofrecen mejores resultados para estas aplicaciones frente a los austeníticos, que presentan algunas desventajas como mayores coeficientes de expansión térmica y baja conductividad [4], además de resultar más caros por su contenido en Ni.

Por todo esto, en este proyecto se optó por el desarrollo de nuevos aceros ferrítico-martensíticos, tomándose como hipótesis de partida que es posible mejorar las propiedades de fluencia de los mismos a partir de la selección adecuada de los elementos aleantes y la aplicación del un tratamiento térmico que optimice las propiedades mecánicas del material mediante la formación de nuevas fases o precipitados del tamaño y distribución adecuados, que sean eficaces a la hora de anclar el movimiento de las dislocaciones.

2. OBJETIVOS

El presente trabajo queda enmarcado dentro de las investigaciones actuales del grupo en el diseño y optimización de nuevos aceros para alta temperatura en instalaciones energéticas de alta eficiencia y baja emisión de CO₂, y que están financiadas con cargo al proyecto MAT2009 -14385.

El objetivo general de este proyecto es fabricar coladas experimentales de varios aceros ferrítico-martensíticos con alto contenido en Cr (un 14% en peso) y elevada resistencia a fluencia. Se espera conseguir una mejora adicional de las propiedades mecánicas de estas aleaciones mediante la optimización de los parámetros de procesamiento termomecánico.

Para cumplir con el objetivo general del trabajo se hará especial hincapié en los siguientes objetivos concretos:

- Fabricación de las coladas experimentales de nuevos aceros a partir de los datos obtenidos en una extensa revisión bibliográfica y experiencia previa.
- Cálculo de los diagramas de fase de las aleaciones para la determinación del tratamiento térmico adecuado que garantice una microestructura resistente a la fluencia.
- Caracterización microestructural y identificación de los precipitados formados.

- Evaluación de las propiedades mecánicas a alta temperatura mediante ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación.
- Caracterización de la microestructura después de la deformación para evaluar su estabilidad, y determinar el mecanismo que controla la interacción entre las dislocaciones y las partículas de refuerzo durante la deformación.

3. ANTECEDENTES

3.1. CONSUMO ENERGÉTICO

En la civilización moderna la disponibilidad de energía está fuertemente ligada al nivel de bienestar, salud y esperanza de vida del ser humano. Vivimos en una sociedad consumidora de energía en la que los países más pobres muestran consumos bajos de energía mientras que en los países más ricos el consumo se multiplica. Sin embargo, este escenario está cambiando de forma drástica, cambio que se acentuará en los próximos años, cuando serán precisamente los países en vías de desarrollo quienes experimenten un incremento más rápido en su consumo de energía debido tanto al aumento que tendrán en población como al desarrollo económico.

En la actualidad, la energía que se consume en el mundo proviene en su mayor parte de los llamados combustibles fósiles: petróleo, carbón y gas natural. Sin embargo, este modelo es difícilmente sostenible a largo plazo por diversas razones. En primer lugar, por su incidencia sobre el medio ambiente a través la emisión de gases contaminantes. En segundo lugar, porque los recursos energéticos fósiles son limitados y, en algún momento, tendrán que ser sustituidos a gran escala por otras fuentes de energía renovables. Finalmente, porque el elevado crecimiento de los países emergentes está haciendo crecer la demanda de energía a nivel global, aumentando el precio de la energía de forma rápida. A pesar de esto, las fuentes de energía alternativas todavía no resultan económicamente viables ni competitivas para su uso generalizado por lo que los combustibles fósiles seguirán siendo los más utilizados al menos en las próximas décadas.

3.1.2. Demanda de electricidad

La mayor parte del consumo energético mundial se destina a la generación de electricidad. Para poder cubrir la demanda, la generación de electricidad crecerá una media de un 1,6% por año, desde los 19.000 trillones de Kwh en 2008 hasta los 25.000 trillones en 2020 y los 35.00 trillones en 2035 según los informes de la EIA² [3].

Respecto a las diferentes fuentes empleadas para la generación de electricidad, el carbón se mantiene como la materia prima más utilizada, aunque su importancia relativa bajará de un 40% del total de la electricidad generada en 2008 a un 37% previsto para 2035. La utilización del petróleo como combustible también bajará desde un 5% en 2008 a un 2% en 2035 ya que mantendrá su elevado precio lo que provocará que sea substituido por otros recursos siempre que sea posible. La participación del gas natural en la generación global de energía eléctrica aumentará desde un 22% en 2008 a un 24% en 2035, mientras que las energías renovables subirán desde un 19% a un 23%, incremento que las sitúa en el primer puesto en cuanto a velocidad de crecimiento. La mayor parte del crecimiento en la utilización de las fuentes de energía renovables para la generación de electricidad, se debe a las centrales hidroeléctricas y eólicas, que se atribuyen el 55% y el 27% del crecimiento respectivamente. A excepción de estas dos fuentes, la mayoría de tecnologías de generación de energía renovables no serán económicamente competitivas con los combustibles fósiles, al menos hasta 2035.

² EIA: Energy International Administration

3.2. CENTRALES TÉRMICAS

La generación de energía a partir de los combustibles fósiles tiene lugar en las llamadas centrales térmicas o termoeléctricas. La energía química almacenada por el combustible fósil; carbón, gas o petróleo, se transforma en energía térmica a partir de combustión, y posteriormente en energía eléctrica.

El funcionamiento básico de todas las centrales térmicas, o termoeléctricas, es semejante. El combustible se almacena en parques o depósitos adyacentes, desde donde se suministra a la central, pasando a la caldera, en la que se provoca la combustión. Esta última genera el vapor a partir del agua que circula por una extensa red de tubos que tapizan las paredes de la caldera. El vapor hace girar los álabes de la turbina cuyo eje rotor gira solidariamente con el de un generador. La energía eléctrica producida por el generador se transporta mediante líneas de alta tensión a los centros de consumo. Por su parte, el vapor es enfriado en un condensador y convertido otra vez en agua, que vuelve a los tubos de la caldera, comenzando un nuevo ciclo. El agua en circulación que refrigera el condensador expulsa el calor extraído a la atmósfera a través de las torres de refrigeración, grandes cilindros contraídos a media altura que identifican estas centrales.

Para minimizar los efectos contaminantes de la combustión sobre el entorno, las centrales disponen de una chimenea de gran altura y de unos precipitadores que retienen las cenizas y otros volátiles de la combustión. Las cenizas se recuperan para su aprovechamiento en procesos de metalurgia y en el campo de la construcción, donde se mezclan con el cemento.

Las centrales térmicas clásicas o convencionales son consideradas las centrales más económicas y rentables, por lo que su utilización está muy extendida tanto en el mundo económicamente avanzado y como en el mundo en vías de desarrollo. En los últimos años se han ido desarrollando otros tipos de centrales térmicas alternativas a las centrales clásicas y que toman el nombre de centrales térmicas no convencionales. Incluyen las centrales térmicas de ciclo combinado, que puede alcanzar un rendimiento del 55%; las centrales de combustión en lecho fluido en las que el aprovechamiento del combustible es mucho mayor o las centrales con tecnología de gasificación integrada en ciclo combinado, que reducen considerablemente el impacto ambiental ya que pueden llegar hasta una eliminación del 99% de azufre, aunque son plantas complejas que necesitan altos costos de inversión.

3.3. CARBÓN COMO FUENTE DE ENERGÍA

El carbón se sitúa como la fuente de energía más abundante y extensamente utilizada en todo el mundo. Las ventajas del carbón como fuente de energía se centran en que es un recurso abundante en la tierra y bien distribuido entre diferentes países por lo es relativamente barato. Asumiendo que no habrá nuevos descubrimientos de carbón, la cantidad confirmada presente en la actualidad en la tierra permitirá la generación de energía, al ritmo actual de producción, durante los siguientes 118 años, frente a los 58,6 años para el gas natural o los 46,2 años para el petróleo [4].

China, Estados Unidos y la India son los mayores productores de carbón del mundo, con el 68% de la producción global. Los países que no tienen suficientes recursos energéticos para su propio consumo tienen que

importarlo de otros países y el carbón es la fuente con mejor relación coste-efectividad. Su presencia en la naturaleza en estado sólido hace que su transporte sea fácil y seguro y que pueda ser fácilmente almacenado para estar disponible en el momento que se necesite. Además el carbón es fácil de procesar y no requiere intensos procesos de refinado antes de su uso como ocurre en el caso del gas o el petróleo.

3.3.1. Eficiencia de las centrales térmicas de carbón

La completa combustión de una tonelada de carbón equivalente (tCE)³ genera 8140 kWh de calor. Gran parte de esta energía de combustión o energía térmica (kWh_{th}) puede ser convertida en trabajo. La eficiencia del proceso de conversión está gobernada por las leyes de la física, y depende de la relación de presión y temperatura del vapor en la entrada y en la salida de la turbina.

3.3.1.1. Evolución de la eficiencia.

Hasta el siglo XIX, el carbón se utilizaba principalmente en el ámbito doméstico. A partir de entonces se fue introduciendo poco a poco en la industria para el apoyo y control de procesos químicos. Su empleo para la generación de energía no empezó hasta finales del siglo XIX, con el uso de motores de vapor de pistones que operaban con una eficiencia de un 1%. Esto significa que a partir de 1 tCE se generaban 81,4 kWh de electricidad por lo que para producir 1 kWh se requerían 12,3 Kg de CE. De la combustión de 1 Kg de carbón se desprenden 3 Kg de CO_2 . Por lo tanto, por cada kWh_{el} , se emitían 37kg de CO_2 , uno de los principales causantes del cambio climático por calentamiento global.

³ 1 tCE= 8140 kWh_{th} es la energía contenida en 1 tonelada de carbón de buena calidad, 3 toneladas de lignito o 0,7 toneladas de gas natural.

Las primeras investigaciones en las tecnologías de generación de energía se centraron en la mejora de su viabilidad económica a través del incremento en su eficiencia. Una mayor eficiencia reduce el consumo de carbón y el coste por kWh. Además se reducen las emisiones de CO₂, SO_x y NO_x por kWh producido. Por lo tanto, el aumento de la eficiencia es beneficioso tanto en el aspecto económico como en el medioambiental.

La adquisición de experiencia y la mayor implicación en investigación facilitaron un rápido crecimiento en la eficiencia a partir de la introducción de mejoras en la mayor parte de los componentes de las centrales térmicas, así como en las tecnologías de combustión y en la durabilidad de los materiales. De esta manera se consiguió trabajar bajo condiciones más exigentes, aumentando la presión y temperatura del vapor, y por lo tanto su contenido en energía. Además, el tamaño de las centrales térmicas empezó a crecer, con la correspondiente ampliación de las cámaras de combustión de las calderas y la modificación de las rutas de combustión, permitiendo un mayor aprovechamiento del carbón durante el proceso. Otra de las mejoras introducidas fue la instalación de sistemas de precalentamiento del agua utilizando el calor residual y el vapor de la turbina, así como la reducción de las pérdidas de calor a través de las paredes de la caldera.

Alrededor del año 1910, las centrales térmicas eran capaces de operar a 1.3MPa y 275°C, ofreciendo una eficiencia del 5%. Es decir, el aprovechamiento del carbón era ya 5 veces mayor que a finales de siglo. A principios de los años 20, comenzaron a ser posibles presiones de 3,6 MPa y temperaturas de 450°C, con una eficiencia del 20%. Gracias al continuo desarrollo, en los años 50 aparecieron nuevas centrales, conocidas como subcríticas, capaces de operar a 15-18 MPa y 540°C, alcanzando un 30% de eficiencia. Con el desarrollo de las centrales supercríticas, a finales de los

años 60, se consiguió un incremento de la eficiencia de hasta el 38%, trabajando en torno a los 25 MPa de presión y 560°C de temperatura. Además se consiguió reducir a 728 gr la cantidad de CE necesario para generar un kWh. Pero la eficiencia media de todas las centrales operativas en aquella época era todavía de un 17%. [5]

El rápido crecimiento de la eficiencia hasta el momento se vio frenado en las siguientes décadas por la necesidad de introducir mejoras como la instalación de torres de refrigeración para la disipación del calor residual, así como la eliminación de SO_x y NO_x de los gases de combustión, lo cual supuso una pérdida en la eficiencia de entre 2-4%. A pesar de esto, a mitad de los años 80 se alcanzaron valores de eficiencia máxima del 43%, operando a 27MPa y 580-600°C. La eficiencia media también continuó creciendo, impulsada en parte por el cierre de las centrales térmicas más viejas.

Ya en los últimos años se han puesto en servicio más de una docena de centrales ultrasupercríticas (USC) en todo el mundo, que operan bajo condiciones de 28-30MPa de presión de vapor y 600 °C de temperatura y que pueden alcanzar una eficiencia de hasta el 46%. La media de la eficiencia de las centrales térmicas de carbón, en 2007, alcanzaba un valor del 35% según la IEA [6].

Actualmente siguen en funcionamiento tanto plantas subcríticas como supercríticas en todo el mundo, que han incrementado su eficiencia desde su aparición.

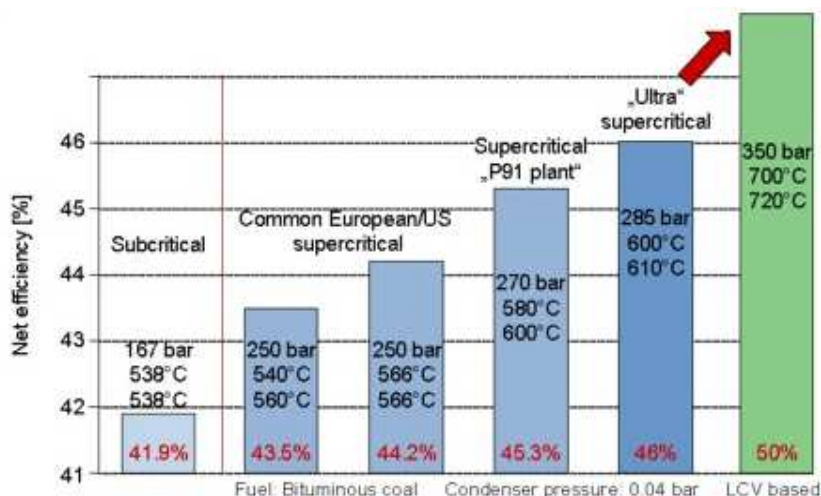


Fig. 1.1. Eficiencia de las centrales térmicas en función de las condiciones de trabajo.

Estudios recientes apuntan que sería posible el desarrollo de centrales térmicas capaces de operar hasta 650°C en breve e incluso hasta 700°C durante las próximas décadas, con presiones de hasta 35MPa. Bajo estas condiciones sería posible llegar a una eficiencia del 50% (Fig.1.1) [7]. La mejora de la eficiencia en un 1% supone una reducción de las emisiones en 2,4 millones de toneladas de CO₂, 2000 toneladas de NO_x, 2000 toneladas de SO₂ y 500 toneladas de partículas. Además se reducen los costes de combustible en un 2,4% [8].

3.3.2. Carbón como combustible viable

Dada la situación energética global actual, es fundamental establecer medidas que permitan utilizar de forma sostenible el carbón, es decir, limitar las emisiones de CO₂ procedentes de la utilización del carbón para la producción de electricidad. Las mejoras conseguidas en las tecnologías del

carbón deben ser el resultado de una combinación óptima entre las técnicas de mejora del rendimiento a partir del desarrollo de materiales que permitan unas condiciones de trabajo más extremas y disminución de las emisiones atmosféricas junto con las técnicas de captura y almacenamiento de CO₂.

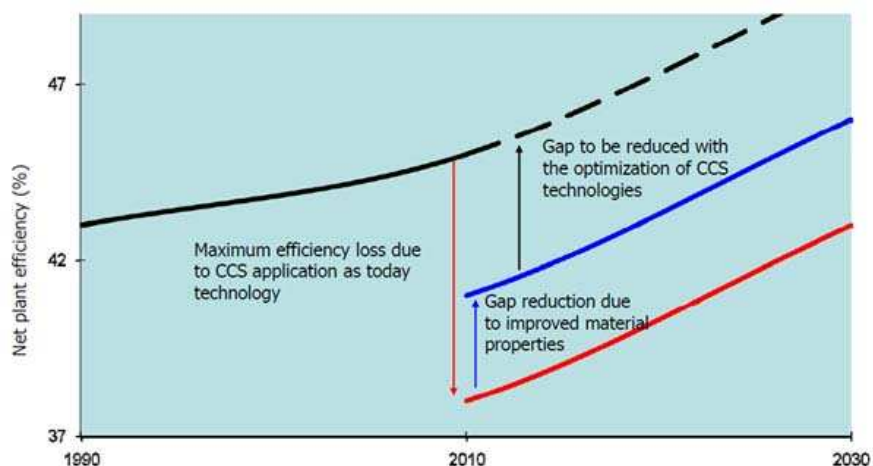


Fig. 1.2. Previsiones en la mejora de la eficiencia en los próximos años.

Por una parte, mediante la implantación de tecnologías de captura y almacenamiento de carbón (CCS) es posible una reducción de las emisiones del 90% [9] pero presentan el inconveniente de que suponen una pérdida de la eficiencia entre un 8-12%. Esta reducción puede verse compensada tanto mediante la optimización de las propias tecnologías como a partir del desarrollo de nuevos materiales para la construcción de componentes que permitan condiciones de trabajo más extremas (Fig.1.2).

3.4. MATERIALES PARA ALTA TEMPERATURA

La tecnología actual de las centrales térmicas demanda el uso de materiales que resistan temperaturas y presiones elevadas. Para la valoración del riesgo a altas temperaturas es importante conocer los mecanismos de degradación que actúan bajo estas condiciones. El principal mecanismo que actúa a altas temperaturas es la fluencia aunque también son muy importantes la fatiga térmica y la corrosión. En nuestro caso, además, se necesita que los materiales tengan buena conformabilidad y soldabilidad. [10]

3.4.1. Fenómeno de fluencia

Se entiende por fluencia o termofluencia, la deformación lenta y continua que, a lo largo del tiempo, experimentan los materiales sometidos a cargas inferiores a las que producirían deformaciones permanentes a temperatura ambiente, cuando trabajan a temperaturas suficientemente elevadas. Esta deformación continua y no reversible puede llevar finalmente al fallo del material. Por temperatura suficientemente elevada a partir de la cual se presenta la fluencia se entiende, por regla general, $T > 0,3-0,4 T_f$ para materiales metálicos y $T > 0,4-0,5 T_f$ para materiales cerámicos, siendo T_f la temperatura de fusión del material. Por tanto, la fluencia es un proceso dependiente del tiempo en el cual la deformación del material es función no sólo de la tensión aplicada, como ocurre en el caso de temperaturas bajas, sino que depende, además, del tiempo y de la temperatura de trabajo. El comportamiento típico de un material a fluencia queda representado en la Fig.1.3.

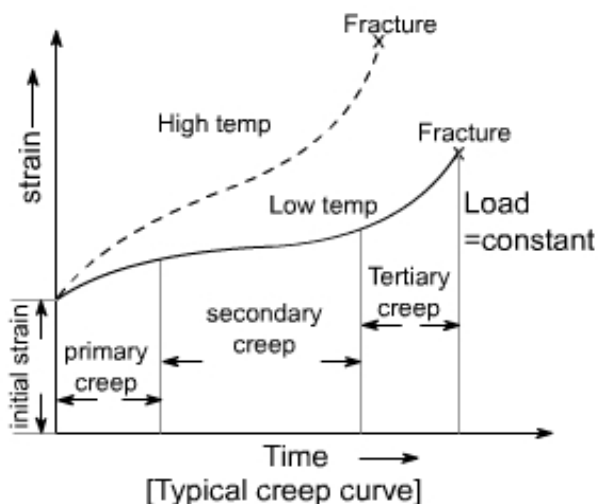


Fig. 1.3. Curva típica del comportamiento a fluencia

En el momento de aplicar la fuerza se produce una deformación instantánea inicial y, si se mantiene la tensión, el material continua alargándose a una velocidad que disminuye con el tiempo. Esta etapa se conoce como fluencia lenta transitoria o fluencia primaria y se caracteriza por un endurecimiento por deformación, consecuencia de la formación de marañas de dislocaciones que impiden el aumento progresivo de la defromación. A continuación se llega a una etapa de estabilidad conocida como fluencia secundaria o estado estacionario, en la que se igualan los fenómenos de endurecimiento del material y los fenómenos de recuperación, térmicamente activada, de la estructura de las dislocaciones, tal como han establecido Bailey y Orowan, por lo que la velocidad de deformación se mantiene constante. Si mantenemos la carga aplicada por más tiempo llegamos a la etapa de fluencia terciaria, donde vuelve a producirse un incremento progresivo en la velocidad de deformación, consecuencia de la disminución de la sección transversal de la probeta y del

deterioro del material previo a la rotura que se produce debido a cambios microestructurales y/o cambios metalúrgicos; por ejemplo, la separación de los bordes de grano y la formación de fisuras internas, cavidades y huecos.

Probablemente el parámetro más importante de un ensayo de fluencia sea la pendiente de la etapa de fluencia secundaria $\dot{\epsilon} = (\Delta\epsilon/\Delta t)$, que representa la velocidad de deformación y a menudo se denomina velocidad mínima de termofluencia o velocidad de fluencia estacionaria $\dot{\epsilon}$. La siguiente ecuación relaciona la velocidad de deformación en el estado estacionario con las variables del proceso:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n e^{-(Q/RT)} \quad (1)$$

donde $\dot{\epsilon}$ (s^{-1}) es la velocidad de deformación del material, A es una constante ($MPa^{-n} s^{-1}$), σ (MPa) es la tensión aplicada, n es el exponente de la tensión, Q es la energía de activación (J/mol), R es la constantes de los gases (8.31 J/K* mol) y T la temperatura (K). Esta expresión se utiliza de manera generalizada para la descripción de los fenómenos de fluencia en materiales metálicos a alta temperatura y se la conoce como Ley Potencial de la fluencia. Bajo condiciones de altas tensiones se dice que se produce la rotura de la ley potencial de la fluencia y la velocidad de deformación pasa a tener una dependencia exponencial con la tensión.

3.4.1.1. Mecanismos de deformación

Los mecanismos de deformación en fluencia dependen de forma principal de la temperatura. A temperaturas relativamente bajas (0,2 a 0,3 T_f), predominan los mecanismos de deslizamiento y maclaje, pero a temperaturas mayores predominan los mecanismos basados en la difusión y

el deslizamiento de fronteras de grano. Es muy difícil establecer una condición de tiempo, esfuerzo y temperatura en la que la deformación ocurra por un mecanismo simple. La regla general es que la deformación sea el resultado de una combinación de varios procesos. Sin embargo, se han reconocido algunos mecanismos de deformación predominantes: movimiento de dislocaciones, deslizamiento de las fronteras de grano y fluencia difusional. Estos tres mecanismos se pueden considerar independientes entre sí, activados térmicamente y controlados por la difusión atómica. Cada mecanismo de deformación tiene valores específicos tanto de n , exponente de la tensión, como de Q , energía de activación, que es constante en un cierto intervalo de temperaturas.

A. Fluencia por movimiento de dislocaciones. Cuando una dislocación se mueve dentro de un cristal, debe vencer al menos la resistencia de la red y además pasar los obstáculos que encuentre en su camino. Estos obstáculos frenan o anclan las dislocaciones impidiendo su avance; sin embargo, a alta temperatura, la activación térmica ayuda a pasar los obstáculos, mediante un proceso de ascenso de dislocaciones. Este movimiento va cortando el cristal, por lo que al igual que el deslizamiento, produce deformación plástica.

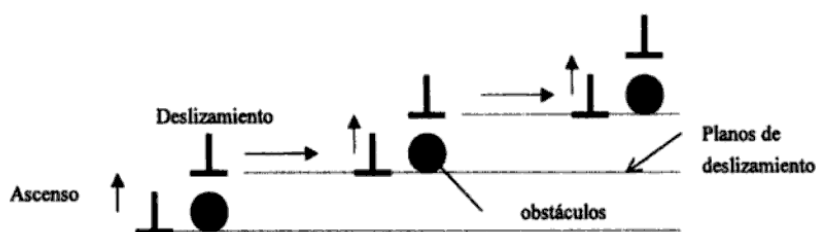


Fig. 1.4. Acción combinada del deslizamiento y ascenso de dislocaciones.

Cuando una dislocación consigue saltar un obstáculo por ascensión, el deslizamiento puede continuar hasta encontrar otro obstáculo y el

proceso se repite. Así, la deformación por dislocaciones en fluencia es una combinación de ascenso y deslizamiento (Fig.1.4).

El valor del exponente de la tensión n para este mecanismo de deformación oscila entre $n = 3$ y $n = 4$. Si la difusión de vacantes ocurre fundamentalmente por líneas de dislocaciones, difusión volumétrica, en lugar de hacerlo por la estructura no deformada, el valor de n se incrementa hasta $n=5$ o $n=6$. El valor de la energía de activación es igual al correspondiente a la autodifusión a través de la red

B. Deslizamiento de fronteras de grano. El deslizamiento de fronteras de grano se produce por el movimiento de granos individuales que se deslizan uno sobre el otro a lo largo de su frontera común. (Fig.1.5).

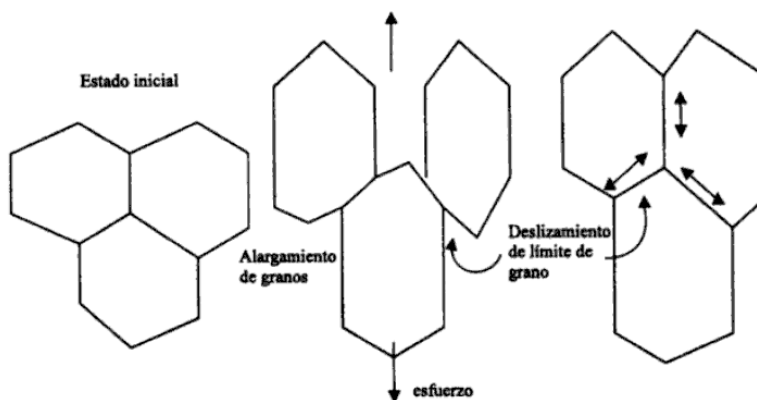


Fig. 1. 5. Mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano.

Durante la deformación por este proceso se eliminan las concentraciones de tensiones mediante procesos de acomodación y se obtienen una gran ductilidad. Este mecanismo se caracteriza por un valor de $n=2$, y Q se corresponde con la difusión de las fronteras de grano.

C. Fluencia difusional. El fenómeno de la fluencia también se puede producir por flujo difusional de átomos en la frontera de los granos. Se basa en el flujo de vacantes desde las proximidades de las fronteras de grano sujetas a tracción hacia las proximidades de las sometidas a compresión (Fig.1.6).

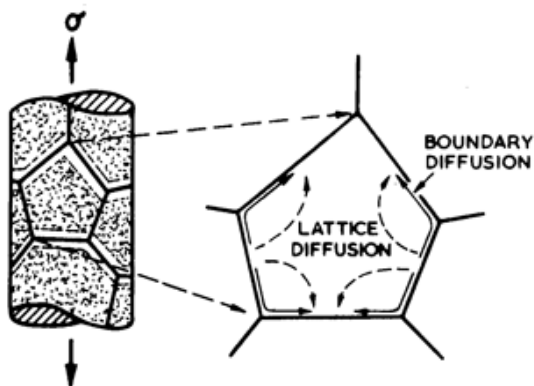


Fig. 1. 6. Acción combinada del deslizamiento y ascenso de dislocaciones.

En el caso de temperaturas intermedias y granos de tamaño pequeños, la difusión de los átomos se produce a lo largo de los bordes de grano, fenómeno conocido como fluencia de Coble. En cambio, a temperaturas más elevadas y mayores tamaños de grano el mecanismo predominante es el de Nabarro y Herring, que describe la difusión de los átomos a través de la red. La fluencia difusional presenta un valor de $n=1$, pudiendo ser la energía de activación igual a cualquiera de las anteriores.

3.4.1.2. Microestructura y resistencia a fluencia

La resistencia a fluencia de los aceros trabajando bajo determinadas condiciones de temperatura y tensión aumenta a medida que se consigue frenar el movimiento de dislocaciones. Por lo tanto, la variación en el comportamiento a fluencia de los materiales depende de los cambios que se

produzcan en la efectividad de los diferentes mecanismos de control durante su tiempo en servicio [11] [12].

Por ejemplo, la dispersión de partículas finas actúa como barrera para el movimiento de las dislocaciones. Es necesario que estas partículas presenten resistencia suficiente para no ser atravesadas a medida que las dislocaciones se apilan contra ellas. Otro de los fenómenos que tiene lugar bajo condiciones de fluencia es el deslizamiento en borde de grano. Como consecuencia, la resistencia a fluencia suele aumentar con el tamaño de grano ya que el área total de borde de grano por unidad de volumen disminuye. Los precipitados formados en borde de grano y subgranos anclan el deslizamiento y por lo tanto, tienden a mejorar la resistencia a fluencia. Además, la existencia de campos de deformación elástica en la matriz a causa de la presencia de elementos en solución sólida es otra de las barreras bastante efectiva para el movimiento de las dislocaciones. Cuanto mayor es la distorsión en la red, mayores son las fuerzas de fricción en las dislocaciones cuando se produce el movimiento a través de la matriz. El efecto de la solución sólida es limitado ya que cuanto mayor es la distorsión de la red, menor es la solubilidad del soluto.

Aunque pueden producirse cambios microestructurales que contribuyan a la mejora de la resistencia a la deformación por fluencia, la mayoría de cambios que se producen están relacionados con la degradación de la estructura e incluyen fenómenos como la descomposición de las regiones martensíticas, la reducción de elementos en solución sólida asociada al engrosamiento de carburos $M_{23}C_6$ y a la precipitación de nuevas fases como la Laves o la fase Z o los procesos de recuperación y recristalización [13]. Todos estos factores son responsables de la disminución de la resistencia a fluencia durante el tiempo en servicio. El

control del inicio y avance de estos fenómenos es la base para la previsión del comportamiento a fluencia de un determinado material.

Es posible obtener un amplio rango de aceros con la microestructura adecuada para soportar condiciones de fluencia durante cortos tiempos mediante tratamientos térmicos como el recocido a baja temperatura. Este tratamiento favorece la precipitación de partículas finas y dispersas y la retención de un alto grado de dislocaciones. Sin embargo, los materiales recocidos a bajas temperaturas son menos estables y sufren un rápido engrosamiento de la microestructura por lo que pierden sus propiedades resistentes a largo plazo. Por tanto, la clave para conseguir una buena resistencia a fluencia a largo plazo reside en aquellos aceros que sufren dichos cambios microestructurales a velocidades más bajas.

Actualmente, el diseño de aleaciones con alta resistencia a fluencia busca conseguir una estructura de subgrano fina estabilizada mediante la presencia de partículas endurecedoras en solución sólida e impedir la precipitación de nuevas fases que se forman a costa de estas partículas, empeorando la resistencia del material, al reducir la presencia de las mismas.

3.4.2. Materiales para componentes de centrales térmicas

En la tabla 1.1 se muestran algunas de las propiedades más importantes de los tres principales grupos de materiales utilizados para aplicaciones a altas temperaturas en la construcción de centrales térmicas: aleaciones de níquel, aceros austeníticos y aceros ferrítico-martensíticos.

Los componentes cuyo funcionamiento es crítico en las centrales térmicas de alta eficiencia son las tuberías de vapor de alta presión y cabezales, los tubos de sobrecalentamiento y recalentamiento y los tubos de las paredes de la caldera [14]. La utilización de un material determinado para la construcción de centrales térmicas depende del componente en cuestión [15].

	Ni Based	Austenitics	Ferritic/Martensitic
Creep Strength	Good	Medium	Poor
Negative Creep	Medium	Good	Medium
Corrosion	Good	Good	Poor
Oxidation	Good	Good	Poor
Cost	Poor	Medium	Good
Thermal Fatigue	Medium	Poor	Good
Creep/Fatigue interaction	Unknown	Unknown	Unknown
Relaxation Cracking	Unknown	Unknown	Good
Weldability	Medium	Medium	Good
Gas Phase Embrittlement	Unknown	Medium	Unknown
Effect of cold work	Unknown	Medium	Good

Tabla 1.1. Propiedades de los principales materiales para aplicaciones a alta temperatura en centrales térmicas.

Para componentes de pared delgada, como los tubos de sobrecalentamiento y recalentamiento son importantes tanto las propiedades a fluencia como la resistencia a la oxidación por vapor y a la corrosión por contacto con el fuego. Debemos tener en cuenta que la temperatura del metal de estos tubos puede llegar a ser 30°C más elevada que la temperatura del vapor. El material seleccionado debe presentar buena resistencia a fluencia a la temperatura requerida además de buena resistencia a la oxidación. Para este tipo de aplicaciones, donde los efectos

de la expansión térmica no son muy importantes, los aceros austeníticos pueden dar mejor resultado que los ferríticos. También son buenas candidatas las aleaciones de níquel, aunque su coste es más elevado [16]

Para componentes de sección gruesa como los cabezales y accesorios en la línea de vapor principal sería apropiada la utilización de aceros ferrítico-martensíticos que, además de presentar buena resistencia a la rotura por fluencia, tienen buena conformabilidad. Aunque su resistencia es menor, los aceros ferrítico/martensíticos son preferidos frente a los austeníticos por su bajo coeficiente de expansión térmica y mejor conductividad, ya que mayoría de los problemas tempranos en centrales térmicas pueden ser atribuidos al uso de aceros austeníticos propensos a fatiga térmica. En interés de las últimas décadas se ha dirigido, por lo tanto, al desarrollo de aceros ferríticos de alta resistencia con buena relación entre coste y efectividad.

Las investigaciones recientes en materiales para estas aplicaciones se centran en los aceros ferríticos con contenidos de 9-12% de Cr, optimizando sus propiedades con el control de los elementos de aleación C, Nb, Mo, V, W para obtener aceros capaces de operar hasta 620°C. Por encima de los 620°C entra en juego la resistencia a la oxidación como factor limitante, sobre todo para los aceros con 9% de Cr. Las aleaciones con 12% Cr en las que se incrementa el contenido en W y se añade Co están siendo estudiadas para ser utilizadas en aplicaciones de hasta 650°C. Para mayores temperaturas se utilizan aceros austeníticos o superaleaciones de níquel aunque sigue existiendo campo de investigación en la mejora de aceros ferrítico/martensíticos con valores mayores de Cr y la combinación óptima de otros elementos aleantes.

3.4.3. Aceros ferrítico/martensíticos.

3.4.3.1. Elementos aleantes.

Cada uno de los elementos aleantes tiene un efecto específico en las propiedades del acero. El efecto combinado de todos ellos y el posterior tratamiento térmico determinan el tipo de microestructura presente en el acero y la formación de diferentes tipos de precipitados [17] [18]. A continuación se resumen las propiedades que ofrecen al acero los principales elementos de aleación:

- Cromo (Cr). Alfágeno. Es un elemento formador de carburos. Proporciona al acero su resistencia a la corrosión, que aumenta con el contenido en Cr. Además aumenta su resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Es formador de ferrita delta, considerada generalmente perjudicial, por lo que debe ser compensado con elementos estabilizadores de la austenita.
- Carbono (C) y Nitrógeno (N). Gammagenos. Son elementos fundamentales en las reacciones de precipitación. Promueven la formación de carburos, nitruros y carbonitruros, los cuales proporcionan resistencia a fluencia después del tratamiento térmico.
- Molibdeno (Mo) y Wolframio (W). Alfágenos. Contribuyen al endurecimiento por solución sólida. Promueven la precipitación de fases Laves durante el tiempo en servicio bajo condiciones de fluencia. Se prefiere el wolframio sobre molibdeno ya que estabiliza los carburos $M_{23}C_6$ y forma fases Laves más estables.

- Niquel (Ni), Cobre (Cu) y Cobalto (Co). Gammagenos. El niquel generalmente aumenta la ductilidad y la tenacidad. Además reduce la velocidad de corrosión del acero lo que lo hace apropiado para medios ácidos. El cobre favorece el endurecimiento por precipitación al formar partículas en los bordes de las placas martensíticas, retardando su coalescencia. El cobalto permanece en solución sólida y estabiliza los pequeños precipitados MX.
- Boro (B). Mejora la dureza y la resistencia de los bordes de grano. En pequeñas cantidades mejora la resistencia a fluencia al estabilizar los carburos de Cr.
- Silicio (Si). Alfágeno. El silicio mejora la resistencia a la oxidación tanto a alta temperatura como en soluciones fuertemente oxidantes a bajas temperaturas.
- Manganeso (Mn). A baja temperatura es gammágenos pero a alta temperatura tiene comportamiento alfágeno. Se añade a los aceros para mejorar su ductilidad en caliente. Además incrementa la solubilidad del nitrógeno por lo que se utiliza para obtener aceros austeníticos con elevado contenido en nitrógeno.
- Titanio (Ti). Alfágeno. Es un importante formador de carburos, reduciendo el efecto del contenido en carbono por lo que tiene doble efecto en la estabilización de la ferrita. En aceros austeníticos se añade para mejorar la resistencia a la corrosión intergranular pero además mejora las propiedades mecánicas a alta temperatura. En los aceros ferríticos el titanio aumenta la

tenacidad y la resistencia a la corrosión al reducir la cantidad de intersticios en solución sólida. En los martensíticos reduce la dureza de la martensita y aumenta la resistencia al revenido.

- Niobio (Nb). Alfágeno. Es otro de los formadores de carburos más importantes. En aceros austeníticos se añade para mejorar la resistencia a la corrosión intergranular y además mejora las propiedades mecánicas a alta temperatura. En los martensíticos disminuye la dureza y aumenta la resistencia al revenido.
- Aluminio (Al). Alfágeno. Mejora la resistencia a oxidación si se añade en cantidades sustanciales. En los aceros endurecibles por precipitación se añade para formar compuestos intermetálicos que mejoran la resistencia en condiciones de envejecimiento.
- Vanadio (V). Alfágeno. Aumenta la dureza en los aceros martensíticos debido a su efecto formador de carburos. Aumenta la resistencia a revenido.
- Azufre (S). Mejora la conformabilidad de los aceros. A partir de cierta cantidad, reduce sustancialmente la resistencia a la corrosión, ductilidad y soldabilidad.
- Cerium (Ce). Es una tierra rara utilizada en pequeñas cantidades en los aceros para alta temperatura ya que mejora la resistencia a la oxidación y a la corrosión a alta temperatura

3.4.3.2. Microestructura y precipitados

Los aceros ferrítico/martnesíticos para resistencia a fluencia son siempre utilizados después del un tratamiento térmico de temple seguido de un revenido. Con el tratamiento de temple se busca la puesta en solución sólida de los precipitados al calentar el acero. A continuación se realiza un enfriamiento lo suficientemente rápido que permita la transformación de la fase austenita a martensita. El tratamiento de revenido posterior tiene la finalidad de eliminar tensiones y aumentar la tenacidad del material.

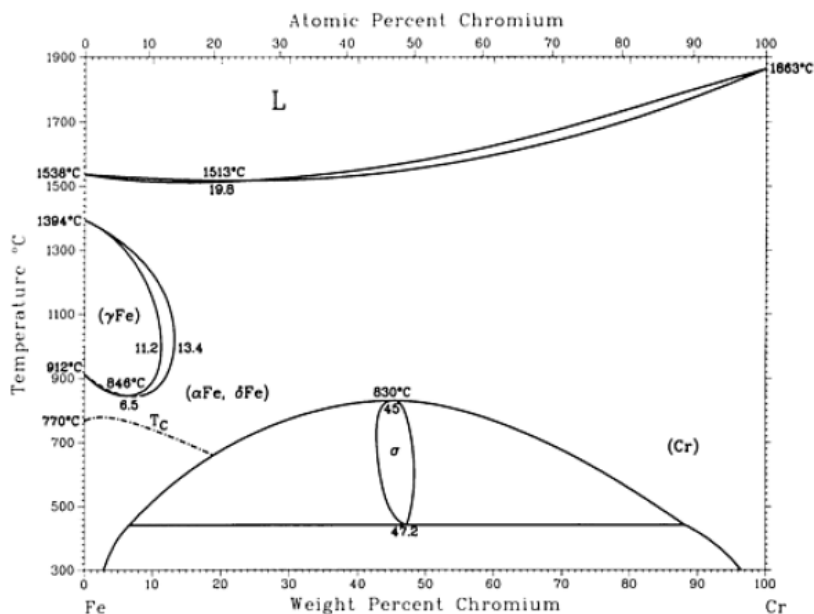


Fig. 1. 7. Diagrama de fases Fe-Cr.

Según el diagrama de fases Fe-Cr (Fig.1.7), para un contenido en Cr mayor de 13,4%, no se atraviesa el campo austenítico durante el calentamiento. Para que estas aleaciones puedan austenizarse y templarse formando martensita es necesaria la adición de elementos de aleación

gammágenos. En la figura 1.8 se muestra el efecto del C al ser añadido al sistema Fe-Cr. Pequeñas cantidades de C expanden considerablemente hacia la derecha el bucle austenítico posibilitando la obtención de martensita incluso a bajas velocidades de enfriamiento [19].

En función de los parámetros del tratamiento de temple, se obtendrán aceros puramente martensíticos, aceros ferríticos o aceros con estructura dual ferrítico-martensíticos.

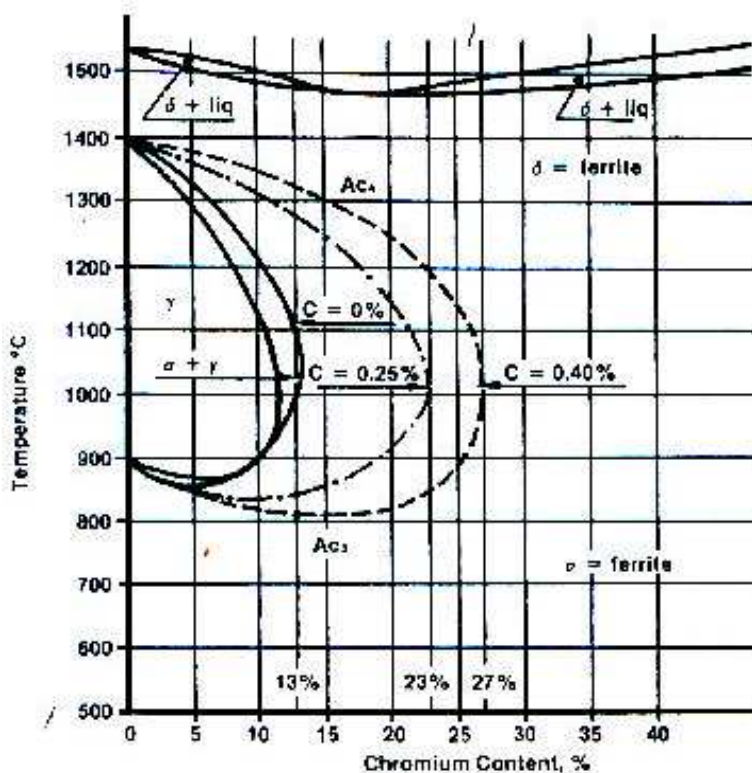


Fig. 1. 8. Influencia del C en la ampliación del bucle austenítico

Estudios previos en la caracterización microestructural de aceros para aplicaciones a alta temperatura describen varios tipos de precipitados. La mayor parte de los trabajos consultados tratan aceros de entre 9-12Cr%.

Para los aceros P91 y P92 [20-22] se encuentran precipitados del tipo $M_{23}C_6$ con composición $(C,Fe,Mo)_{23}C_6$ y MX $(V,Nb)(C,N)$ formados durante el tratamiento térmico. Además existen precipitados MX más ricos en Nb $(Nb,V)(C,N)$ que no se han disuelto durante la austenización. En otros aceros como el 9Cr-1Mo-V-Nb-N, similar al P91, se forman pequeños precipitados del tipo M_2X , de composición $(Cr,V,Mo)_2N$. Otros autores [23] describen la tendencia del V a precipitar en forma de MX o M_2X en un mismo material, en función de la temperatura de revenido. Así, para temperaturas de revenido de 700°C durante 8 horas, el V tenderá a formar precipitados M_2X , mientras que a temperaturas más elevadas, 760-780°C durante 2 horas, se formarán MX.

Los precipitados $M_{23}C_6$ son los que se encuentran en mayor proporción en la mayoría de casos y se forman preferentemente en los bordes de grano de la austenita. Según la bibliografía su tamaño varía entre 80 a 150 nm [24]. Los MX pueden presentarse de dos maneras, como partículas no disueltas de mayor tamaño, 150-200nm, o como precipitados que se han formado durante el tratamiento térmico, 20-40nm. En este mismo rango de tamaño, 20-40 nm, se encuentran los precipitados del tipo M_2X [25]. Estos precipitados de menor tamaño se distribuyen uniformemente por de los bordes de grano austeníticos, bordes de placas martensíticas y el interior de los granos.

La pérdida de las propiedades a fluencia durante el tiempo en servicio va acompañada del engrosamiento de los precipitados $M_{23}C_6$ y la formación de nuevas fases, como las fases Laves, $(Fe,Cr)_2(W,Mo)$ o la fase Z, $Cr(V,Nb)N$.

El efecto de las fases Laves ha sido discutido por varios autores. Por una parte se considera que son perjudiciales para la resistencia a fluencia ya precipitan a costa del Mo y W presentes en solución sólida con lo que se reduce su efecto, aunque por otra parte pueden contribuir al endurecimiento por precipitación [26]. Existen dos mecanismos de precipitación y crecimiento de fases Laves. Pueden formarse en borde de placa martensítica manteniendo coherencia con un grano y crecer hacia otro grano con el que no guardan relación de orientación o pueden formarse en las regiones adyacentes a los precipitados $M_{23}C_6$ que han quedado empobrecidas en Cr y por tanto presentan mayor contenido relativo en Mo y W. Se forman preferentemente en los bordes de grano de la austenita o en los bordes de placa martensítica. Su tamaño es muy variable, se han encontrado fases Laves tanto de 70 como de 800 nm [24].

La formación de la fase Z está relacionada con la desaparición de nitruros (V,Nb)N, finalmente dispersos en la matriz y que contribuyen de manera fundamental en la resistencia a fluencia. La fase Z forma partículas de gran tamaño que no compensan la pérdida en resistencia derivada de la disolución de los MX [27]. Los aceros con mayores contenidos en Cr son más propensos a la formación de fase Z. El tamaño de partícula de las fase Z puede llegar a ser mayor de 500 nm incluso después de pocas horas en servicio. Estas partículas grandes conviven con partículas pequeñas, incluso menores de 50 nm, lo que indica que la nucleación de la fase Z ocurre de manera continua con el tiempo a alta temperatura [28].

En la tabla 1.2 [29] se recogen los principales precipitados presentes en aceros inoxidables (>10%wt. Cr) y sus principales características.

Phase	Symbol	Type	Formula	Temperature range, °C	Structure	Lattice constant, nm
Carbide	-	M ₇ C ₃	(Cr, Fe, Mo) ₇ C ₃	950-1050	Orthorhombic	a=0.452; b=0.699; c=1.211
Carbide	-	M ₂₃ C ₆	(Cr, Fe, Mo) ₂₃ C ₆	600-950	Cubic (fcc)	a=1.057-1.068
Carbide	-	M ₆ C	(Cr, Fe, Mo, Nb) ₆ C	700-950	Cubic (diamond)	a=1.093-1.128
Nitride	-	M ₂ N	(Cr, Fe) ₂ N	650-950	Hexagonal	a=0.478; c=0.446
Nitride	Z	MN	(Nb, Cr)N	700-1000	Tetragonal	a=0.303; c=0.737
Carbo-nitride	-	MC	Ti(CN)	700-1400	Cubic (fcc)	a=0.432-0.424
Carbo-nitride	-	MC	Nb(CN)	700-1350	Cubic (fcc)	a=0.442-0.438
Sigma	σ	AB	(Fe, Ni, Cr, Mo)	550-1050	Tetragonal	a=0.886-0.892; c=0.454
Chi	χ	A ₄₈ B ₁₀	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	600-900	Cubic (bcc)	a=0.886-0.892
Alpha prime	α'	-	CrFe (Cr 61-83%)	350-550	Cubic (bcc)	a=0.2877
Laves	η	A ₂ B	(Fe, Cr) ₂ (Mo, Nb, Ti, Si)	550-900	Hexagonal	a=0.473-0.482; c=0.726-0.785
R	R	-	(Fe, Mo, Cr, Ni)	550-650	Hexagonal	a=1.0903; c=1.9347
Tau	τ	-	-	550-650	Orthorhombic	a=0.405; b=0.4.84; c=0.286
G	G	A ₁₆ B ₆ D ₇	Ni ₁₆ (Nb, Ti) ₆ Si ₇	500-850	Cubic (fcc)	a=1.12

Tabla 1.2. Precipitados presentes en aceros inoxidables. (>10%wt. Cr)

4. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El plan de trabajo de la investigación se ha configurado de acuerdo con los objetivos propuestos anteriormente en las siguientes tareas:

- Fabricación de las coladas experimentales: Mediante fusión por inducción en vacío se obtendrán las coladas de los cuatro aceros de interés, de composición base: 14Cr-3Co-3W-0.5Nb-0.25V-0.15C-0.16N-0.005B y con la adición de 1Cu, 1Re o 0.4Re. Como medida de control, se realizará un análisis químico de las distintas aleaciones para determinar si las diferencias de composición entre los valores deseados y los obtenidos están dentro de los rangos de concentración admisibles.
- Procesado termomecánico de las aleaciones y optimización de los tratamientos térmicos. Para eliminar la microestructura de colada se someterá a los distintos materiales de colada a un procesado por laminación en caliente. El material resultante se someterá a un tratamiento térmico de solubilización y revenido. Además de los datos recogidos en la bibliografía para aceros similares, se recurrirá al programa Thermo-Calc y a ensayos de dilatometría para elegir las temperaturas óptimas de ambos tratamientos.
- Caracterización microestructural. El estudio de la microestructura (especialmente el tamaño de las partículas y su distribución) se realizará mediante microscopía óptica, electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET), y se determinarán las fases presentes por difracción de rayos X.

- Caracterización mecánica de las aleaciones. Se estudiarán las propiedades mecánicas del material procesado termomecánicamente mediante ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación a alta temperatura. Los resultados obtenidos de estos ensayos se analizarán con ayuda de la ecuación general de la fluencia.
- Caracterización microestructural de las aleaciones ensayadas en compresión. Para la evaluación de los cambios microestructurales sufridos durante el ensayo, se caracterizarán las muestras después de la deformación para determinar si se ha producido coalescencia entre las placas martensíticas y si se aprecian cambios en el tipo, morfología o distribución de los precipitados, así como la aparición de nuevas fases.

4. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El plan de trabajo de la investigación se ha configurado de acuerdo con los objetivos propuestos anteriormente en las siguientes tareas:

- Fabricación de las coladas experimentales: Mediante fusión por inducción en vacío se obtendrán las coladas de los cuatro aceros de interés, de composición base: 14Cr-3Co-3W-0.5Nb-0.25V-0.15C-0.16N-0.005B y con la adición de 1Cu, 1Re o 0.4Re. Como medida de control, se realizará un análisis químico de las distintas aleaciones para determinar si las diferencias de composición entre los valores deseados y los obtenidos están dentro de los rangos de concentración admisibles.
- Procesado termomecánico de las aleaciones y optimización de los tratamientos térmicos. Para eliminar la microestructura de colada se someterá a los distintos materiales de colada a un procesado por laminación en caliente. El material resultante se someterá a un tratamiento térmico de solubilización y revenido. Además de los datos recogidos en la bibliografía para aceros similares, se recurrirá al programa Thermo-Calc y a ensayos de dilatometría para elegir las temperaturas óptimas de ambos tratamientos.
- Caracterización microestructural. El estudio de la microestructura (especialmente el tamaño de las partículas y su distribución) se realizará mediante microscopía óptica, electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET), y se determinarán las fases presentes por difracción de rayos X.

- Caracterización mecánica de las aleaciones. Se estudiarán las propiedades mecánicas del material procesado termomecánicamente mediante ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación a alta temperatura. Los resultados obtenidos de estos ensayos se analizarán con ayuda de la ecuación general de la fluencia.
- Caracterización microestructural de las aleaciones ensayadas en compresión. Para la evaluación de los cambios microestructurales sufridos durante el ensayo, se caracterizarán las muestras después de la deformación para determinar si se ha producido coalescencia entre las placas martensíticas y si se aprecian cambios en el tipo, morfología o distribución de los precipitados, así como la aparición de nuevas fases.

5. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1. OBTENCIÓN DE LAS COLADAS

Se prepararon cuatro coladas experimentales por fusión en un horno de inducción en vacío y colada sobre un molde de acero, cuya composición teórica se recoge en la tabla 5.1. Frente a otras técnicas que se utilizan de modo habitual para la preparación de coladas de aceros, este modo presenta algunas ventajas ya que evita la reacción de los elementos fundidos con la atmósfera sin necesidad de añadir una cubierta protectora de escoria, reduciéndose así la presencia de inclusiones en el lingote. Por otro lado, también se consigue eliminar elementos volátiles potencialmente dañinos que pueden estar en solución en las materias primas.

Aleación	Cr	Co	W	Nb	V	Re	Cu	C	N	B	Fe
51	14	3	3	0.5	0.25	0.4	-	0.15	0.16	0.005	Resto
52	14	3	3	0.5	0.25	-	1	0.15	0.16	0.005	Resto
53	14	3	3	0.5	0.25	-	-	0.15	0.16	0.005	Resto
54	14	3	3	0.5	0.25	1	-	0.15	0.16	0.005	Resto

Tabla 5.1. Composición química teórica de los materiales colados (%peso).

Las dimensiones iniciales de los lingotes fueron de 50 x 30 mm de sección y 150 mm de longitud aunque fueron fresados para sanear su superficie, quedando reducidos a un espesor de 28 mm. Posteriormente fueron laminados a 900°C para eliminar la microestructura de colada y

cerrar posibles defectos internos. Este proceso supuso una reducción del 57%, obteniéndose una chapa de 12 mm de espesor.

5.2. ANÁLISIS QUÍMICO

Como medida de control, se realizó el análisis químico de las aleaciones mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF). De manera general, la espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) utiliza radiación primaria de un tubo de rayos X de para excitar átomos presentes en una muestra. Si un fotón de rayos X incide con una energía tal que puede arrancar un electrón de un dado nivel, se produce una vacante que será llenada por un electrón de una capa superior. En esa transición se libera energía que puede salir como un fotón de rayos X (producción de fluorescencia). Como la transición corresponde a la diferencia en energía entre los dos orbitales atómicos involucrados, el fotón emitido tiene una energía característica de esa diferencia y por lo tanto, del átomo. Una vez obtenido el espectro fluorescente, éste es descompuesto en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda, al difractarse en un monocristal de espaciado conocido. El haz difractado para cada posición angular del monocristal incide sobre el detector, y a partir de la intensidad de las mismas se determina la concentración de cada elemento.

En la tabla 5.2 se recoge la composición real de las distintas aleaciones obtenidas en los análisis por WDXRF. Estos valores muestran pocas diferencias con los teóricos presentados en la tabla 5.1, situándose dentro de los rangos de composición admisibles para este tipo de aleaciones.

Aleación	Cr	Co	W	Nb	V	Re	Cu	C	N	B	Fe
51	14.5	2.94	2.94	0.401	0.245	0.36	-	0.17	0.095	0.013	Resto
52	14.6	2.99	2.81	0.45	0.23	-	1.02	0.164	0.095	0.0135	Resto
53	14.0	3.04	3.15	0.487	0.244	-	-	0.109	0.15	0.006	Resto
54	14.3	2.88	2.59	0.482	0.159	1.12	-	0.149	0.121	0.0117	Resto

Tabla 5.2. Composición química de las aleaciones obtenida por WDXRF (% peso).

5.3. SIMULACIÓN CON THERMO-CALC

Para lograr una microestructura que confiera a un acero una elevada resistencia a la fluencia, es necesario optimizar el tamaño y distribución de las partículas de segunda fase presentes en la microestructura mediante un tratamiento de solubilización y revenido. El tratamiento de solubilización tiene lugar a elevadas temperaturas con el objetivo de solubilizar la mayor cantidad posible de partículas de segunda fase. Por otro lado, el tratamiento de revenido tiene como finalidad la precipitación homogénea de finas partículas de segunda fase que garanticen una elevada resistencia a la fluencia, y por ello se realiza a temperaturas ligeramente superior a la temperatura de trabajo que se desea trabajar el material (650°C).

Para definir los parámetros del tratamiento térmico se suele recurrir a los datos recogidos en la bibliografía para aceros similares. En nuestro caso, estos parámetros se seleccionaron a partir de los diagramas de fases obtenidos con Thermo-Calc. Se trata de un programa de cálculo termodinámico que trabaja a partir de las expresiones de la energía de Gibbs de cada fase del sistema y calcula el mínimo de estas funciones para determinar las fases estables en las diferentes condiciones impuestas, por ejemplo, concentración y temperatura. Además se obtiene la composición de cada una de las fases estables en función de la temperatura.

5.4. DILATOMETRÍA

La dilatometría es una de las técnicas más adecuadas para el estudio de las transformaciones de fase sólido-sólido en aceros. Se basa en el cambio volumétrico sufrido por el material cuando experimenta un cambio de fase debido a los cambios producidos en su estructura cristalina. Se utiliza para el estudio del comportamiento durante las transformaciones a calentamiento o enfriamiento continuo o transformaciones isotérmicas. Los resultados obtenidos pueden ser representados gráficamente, mostrando las temperaturas de formación de los diferentes constituyentes que pueden ser obtenidos a partir de un determinado tratamiento térmico.

El equipo utilizado es un BÄHR DIL 805 A/D trabajando en modo temple, que puede operar en un rango de temperaturas entre 20°C y 1300°C y una precisión de 0,5°C. Se han utilizado probetas cilíndricas macizas de 4 mm de diámetro y 10 mm de longitud. Para este tipo de probeta las velocidades máximas de calentamiento y enfriamiento son de 2500 °C/s y

250°C/s respectivamente. La resolución del equipo en la medida del alargamiento es de 0,05 μm .

Para el estudio de las transformaciones desde la temperatura de solubilización hasta temperatura ambiente se llevaron a cabo dos ensayos a diferente velocidad de enfriamiento. En ambos casos realizó un calentamiento hasta 1050°C a una velocidad de 5°C/s que se mantuvo durante 10 min y después realizó un enfriamiento a 50°C/s y 0,5°C/s respectivamente. El objetivo fue determinar los cambios de fase que tienen lugar en el material al ser enfriado desde alta temperatura y estudiar la dependencia de la transformación martensítica de la velocidad de enfriamiento.

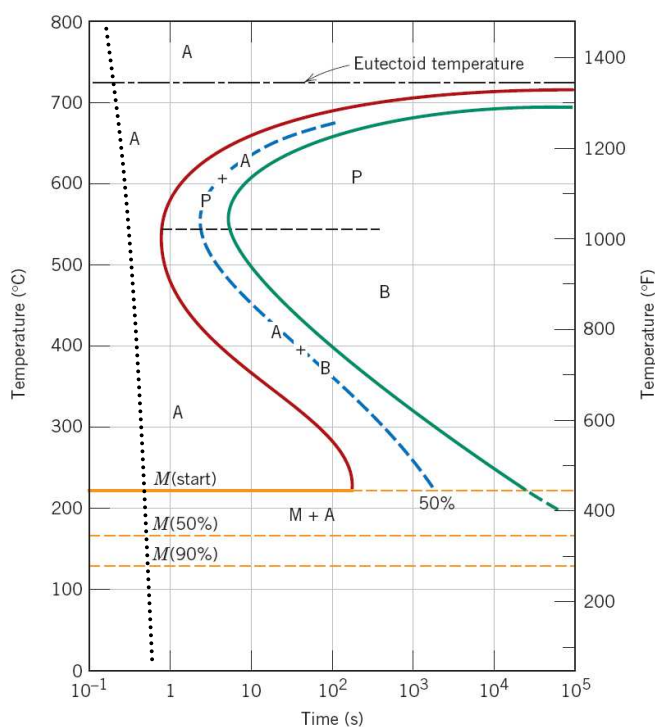


Fig. 5.1. Diagrama TTT típico de un acero.

De forma general, y tal y como se muestra en la figura 5.1., velocidades altas no cortan la curva de inicio de transformación perlítica y la austenita transformará a martensita. Por este motivo, se tomó una velocidad elevada, 50°C/s, comparable a la velocidad de temple en agua y otra más lenta, 0,5°C/s, que consideramos inferior a la velocidad de enfriamiento en aire desde la temperatura de solubilización del tratamiento térmico aplicado (1200°C) y para una pieza de nuestras dimensiones. No fue necesario tomar velocidades de enfriamiento intermedias para determinar la velocidad crítica de temple ya que no se detectó diferencia entre ambos casos, siendo la velocidad crítica de temple inferior a 0,5 °C/s.

5.5. TRATAMIENTO TÉRMICO

El material fue sometido a un tratamiento de solubilización y revenido en un horno de mufla.

Los parámetros del tratamiento térmico aplicado fueron los siguientes:

- Solubilización: Calentamiento a 1200°C/1 hora. Enfriamiento al aire.
- Revenido: Calentamiento a 750°C/1hora. Enfriamiento al aire

La temperatura de solubilización seleccionada fue bastante elevada para favorecer la disolución de la mayor parte de los precipitados MX. Como temperatura de revenido se tomó 750°C, por encima de la temperatura en servicio que se le exige al material en las aplicaciones previstas.

Según Thermo-Calc, a 1200°C nos encontramos dentro de una región bifásica con estructura austenítica y ferrítica. Durante el enfriamiento al aire, la fase austenítica, de estructura cúbica centrada en las caras (FCC) transforma totalmente a martensita, de estructura tetragonal centrada en cuerpo (BCT) mientras que la fase ferrítica permanecerá en su estado. La martensita es una fase metaestable que se forma porque los átomos de carbono no pueden difundir debido a un enfriamiento fuera del equilibrio y quedan atrapados en los intersticios octaédricos, creando una ferrita supersaturada. Durante el tratamiento de revenido, se produce la precipitación de carburos y la martensita recupera la estructura BCC de la ferrita.

5.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para estudiar las fases presentes en las aleaciones se realizaron ensayos por difracción de rayos X (DRX). La técnica de DRX está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interplanares de las redes cristalinas. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la ley de Bragg (2) que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interplanar con el ángulo de incidencia del haz difractado.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

La ley de Bragg viene definida por la expresión:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

donde n , es un número entero; λ , es la longitud de onda de los rayos X; d , es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ , es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (Fig.5.2).

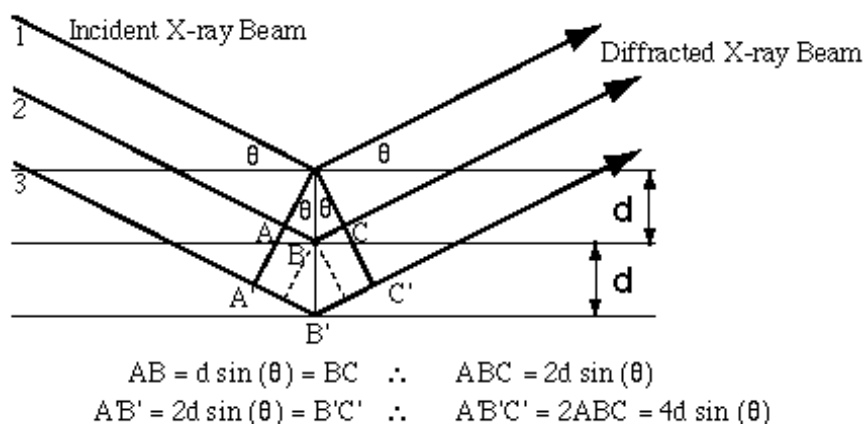


Fig. 5.2. Representación de la ley de Bragg.

El difractómetro utilizado es un Bruker AXS D8 discover con configuración theta-2theta. En la figura 5.3 se muestra un esquema básico de los principales componentes de un difractómetro de rayos X.

Para que los diferentes planos atómicos cumplan la ley de Bragg, se hace girar la muestra un ángulo θ , variando el ángulo de incidencia de los rayos X con lo que el detector tendrá que girar un ángulo 2θ respecto al haz incidente.

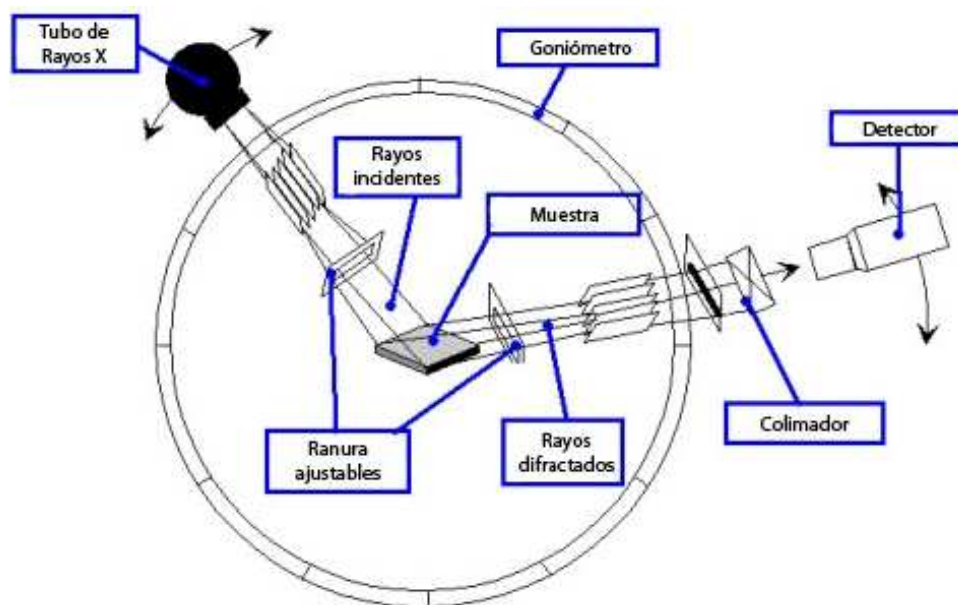


Fig. 5.3. Esquema de los componentes de un difractómetro de rayos X.

Los difractogramas obtenidos por DRX representan una serie de picos a diferentes ángulos y con una intensidad determinada. La identificación de fases cristalinas se realiza mediante comparación de los difractogramas con bases de datos.

5.7. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La caracterización microestructural de las aleaciones se inicia con la observación en el microscopio óptico. Se tomaron dos secciones diferentes para cada una de las probetas en las direcciones perpendicular y paralela a la dirección de laminación respectivamente para determinar la influencia del proceso de laminado en la microestructura.

Las muestras fueron preparadas de manera convencional. Primero fueron embutidas en una prensa en caliente. El material se introduce en la posición deseada junto con una resina sintética en polvo que polimeriza a alta temperatura. Se utilizó una resina conductora con carga de carbono para favorecer el paso de los electrones en su posterior observación por microscopía electrónica. El proceso se realiza en dos etapas, primero se aplica una carga acompañada de temperatura durante determinado tiempo y después se enfría la muestra durante varios minutos más antes de su extracción.

A continuación, fueron desbastadas y pulidas para obtener una superficie plana y lisa a partir de la eliminación de material por efecto de la abrasión. El proceso se inicia con un desbaste con papel de carburo de silicio de granulometría 220. Posteriormente, se utiliza un disco equivalente que contiene carburo de silicio embutido en resina al que se añade un lubricante de base alcohólica. Después se pasa a los discos de paño en los que se utiliza pasta de diamante como abrasivo acompañada del mismo lubricante. El pulido en paño se realiza en cuatro etapas diferentes, con pasta de 9, 6, 3 y 1 μm , en los paños correspondientes. Se utilizó una pulidora automática disminuyendo la presión ligeramente entre una etapa y la siguiente. El último paso para llegar al pulido espejo se realiza con sílice coloidal como

abrasivo, utilizando el paño indicado. En este caso se utiliza agua y jabón como lubricantes que además forman una espuma que ayudan a retener la sílice coloidal en el paño. Entre cada etapa se realizó la limpieza de las muestras por ultrasonidos en etanol, con especial cuidado en la limpieza después del último pulido con sílice para eliminar todos los restos.

El material fue atacado con reactivo Kalling1 diluido (10 ml H₂O, 10 ml de etanol y 10 ml de solución Kalling1 (33 ml de H₂O, 33ml de ClH, 33 ml de etanol y 1,5gr de CuCl₂)). Las muestras se sumergen en el reactivo, sujetándolas en posición horizontal y con la cara del material hacia arriba durante 30 segundos mientras se agitan suavemente para eliminar las posibles burbujas de aire que puedan formarse sobre la superficie. Se realizaron ciclos de pulido y ataque hasta conseguir el efecto adecuado.

Para determinar la fracción de volumen ocupada por la ferrita δ se recurrió a un paquete informático de análisis de imagen. Para ello, se tomaron al menos 5 imágenes para cada aleación a 1000X, puesto que a estos aumentos se conseguían imágenes representativas de la microestructura con la resolución adecuada para este tipo de análisis. Como parámetro microestructural se midió la fracción de área ocupada por la ferrita δ y el diámetro del círculo equivalente que ocupan los granos de dicha fase. De este modo el valor medio de la fracción de área corresponderá a la fracción de volumen que ocupa dicha fase, y el tamaño de grano al valor medio del diámetro del círculo equivalente.

Los estudios se ampliaron por microscopía electrónica de barrido. El equipo utilizado fue un Jeol JSM 6500 con filamento de emisión de campo tipo Schottkey, equipado con detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados así como de sistema de microanálisis por

dispersión de energía (EDS) Oxford Inca, capaz de detectar elementos ligeros y cámara de infrarrojos.

El estudio de la microestructura por microscopía electrónica de barrido se realizó sobre las mismas muestras que la observación por microscopía óptica, tanto antes como después de ser atacadas, ya que, aunque el ataque es necesario para revelar la microestructura, puede influir en el análisis de la composición química por EDS.

A pesar de que se utilizó una resina conductora en la embutición, se colocó cinta de carbono con doble cara adhesiva conectando la superficie de la muestra con el portamuestras para asegurar la correcta conducción de los electrones.

Para una mejor caracterización de los precipitados de menor tamaño se realizaron, posteriormente, estudios por microscopía electrónica de transmisión. El equipo que se utilizó fue un CM20FEG, PW 6060 de 200 KV dotado de sistema de microanálisis por dispersión de energía (EDS).

Fue necesario preparar tanto láminas delgadas como réplicas por extracción de carbono. Las láminas delgadas en forma de disco fueron observadas directamente después del electropulido.

Para que los electrones puedan ser transmitidos a través del material se necesita una superficie extremadamente delgada. La técnica adecuada para el adelgazamiento del material en estos casos es el electropulido. En nuestro caso se partió de probetas en forma de disco de 3 mm de diámetro y entre 250-300 μm de espesor. Mediante la aplicación de una tensión y unos chorros de electrolito que inciden sobre ambas caras de la muestra se

consigue adelgazar el material hasta agujerearlo. Un detector laser permite detener el proceso en el momento en el que se traspasa la muestra logrando superficies muy delgadas en las zonas cercanas al agujero.

El electropulido se realizó en un equipo TenuPol-5 de Struers. Los parámetros del proceso fueron seleccionados en base a la experiencia previa del grupo de investigación en esta técnica. El electrolito utilizado para el baño fue una solución de 25% de ácido nítrico y 75% de metanol, a una temperatura de -20°C y la tensión aplicada fue de 11V.

Consideramos que el electropulido es adecuado para la observación en TEM cuando se ha conseguido adelgazar la probeta por ambos lados y la disminución de espesor es progresiva hasta el agujero de manera que se consiguen superficies muy delgadas a su alrededor. Además será interesante que el agujero se forme en el centro de la probeta para facilitar su manipulación en TEM. El proceso de electropulido es rápido; para probetas de nuestras dimensiones, se consigue atravesar el material en aproximadamente 2 o 3 minutos. Si el tiempo necesario es mucho mayor o se observa que la probeta se pule solo por una cara sería necesario modificar los parámetros del proceso.

A partir de la observación de estas muestras se consigue una visión general del tipo y distribución de los precipitados en el material aunque para una mejor caracterización se obtuvieron también réplicas por extracción de carbono que consisten en la extracción de los precipitados de la matriz con lo que se elimina su influencia para el microanálisis. Además la extracción de los precipitados de la matriz facilita enormemente su manipulación dentro del TEM ya que se evita la influencia magnética del Fe.

La técnica consiste en depositar una película de carbono sobre la superficie de las muestras previamente pulidas y atacadas. La composición del reactivo utilizado en este caso es 100 ml de ácido pícrico al 4% en etanol + 1.5 ml de HCl al 37%. La fina capa de carbono, de aproximadamente 10-30nm de espesor, se deposita por evaporación y a continuación se corta en pequeños cuadrados de 3x3mm con la ayuda de un bisturí. Mediante un proceso electrolítico, utilizando una solución acuosa de ácido nítrico al 5% y un voltaje de 5V DC se consigue separar la capa de carbono a la que han quedado adheridos los precipitados. Una vez que las réplicas han sido separadas del metal, quedan flotando en la disolución y se recogen con la ayuda de unas rejillas de cobre en forma de disco de 3 mm de diámetro (Fig.5.4) donde quedarán depositadas para su observación en TEM.



Fig.5.4. Rejilla de Cu para la observación en TEM de las réplicas.

La extracción de los precipitados de la matriz facilita su estudio mediante EDS así como la obtención de los patrones de difracción. En el caso de la aleación 52 que contiene un 1%wt. Cu se utilizaron rejillas de berilio para poder evaluar correctamente la presencia de cobre. Además, mientras que en el resto de aleaciones, se utilizó un portamuestras de cobre

para su introducción en el microscopio, para el caso de la aleación 52 se empleó un portamuestras de acero inoxidable para evitar la influencia en los análisis de los electrones rebotados.

5.8. ENSAYO DE COMPRESIÓN

Ningún componente debe entrar en el estado terciario de fluencia durante el servicio. Por lo tanto, el principal criterio de diseño será la velocidad de deformación en esta etapa. Los componentes que trabajan bajo condiciones de fluencia pasan la mayor parte de su vida útil dentro de la etapa secundaria por lo que se requieren materiales con velocidades mínimas de deformación lo más bajas posibles ya que será el factor que determinará la vida del componente.

Para determinar el comportamiento a fluencia se realizaron ensayos de compresión, bajo la influencia de altas temperaturas y con cambios en la velocidad de deformación. Este tipo de ensayos nos permite obtener resultados en tiempos más cortos en comparación con los ensayos de fluencia.

Se utilizaron probetas cilíndricas, de 5mm de diámetro y 7,6mm de longitud. Las temperaturas seleccionadas, dentro del rango de valores que deberá soportar el material en servicio, fueron: 560°C, 590°C, 620°C y 650°C y las velocidades de ensayo: $1^{-4}s^{-1}$, $3^{-5}s^{-1}$, $1^{-5}s^{-1}$, $3^{-6}s^{-1}$, $1^{-6}s^{-1}$, $3^{-7}s^{-1}$, $1^{-7}s^{-1}$. En todos los casos, primero se aplicó una carga inicial a $1^{-5}s^{-1}$ para estabilizar la microestructura y a continuación se inició el ensayo por la velocidad de deformación más lenta. Cuando el material alcanza un estado estacionario en el cual la tensión necesaria para mantener la velocidad de deformación

es constante, se hace aumentar la velocidad de deformación bruscamente. De esta manera, la representación grafica del ensayo en términos de tensión-deformación es una curva escalonada como la que se muestra en la figura 2.5.

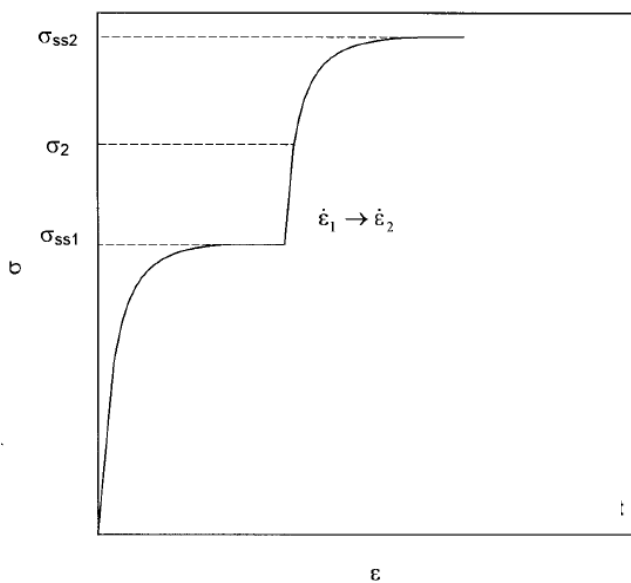


Fig. 2.5. Curva del comportamiento típico en un ensayo de compresión con cambios en la velocidad de deformación.

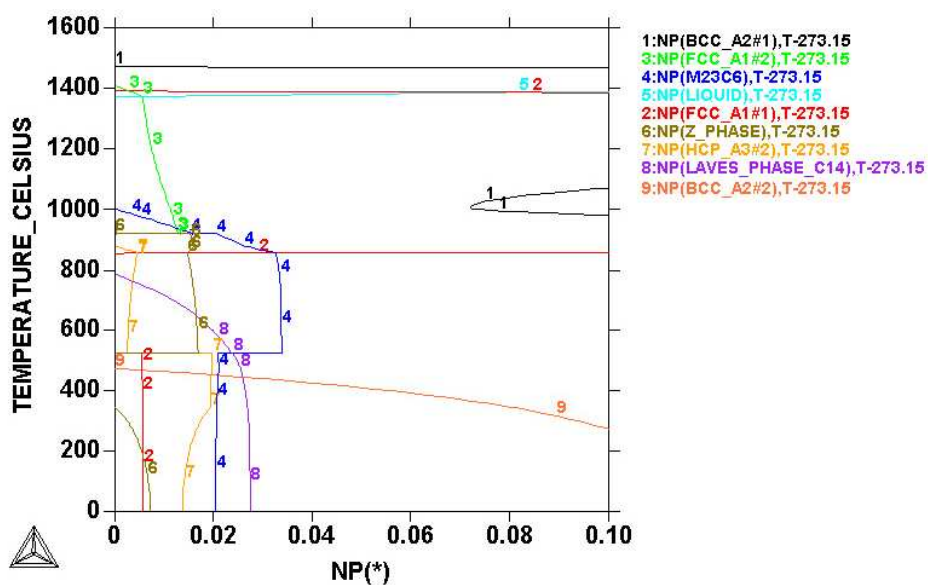
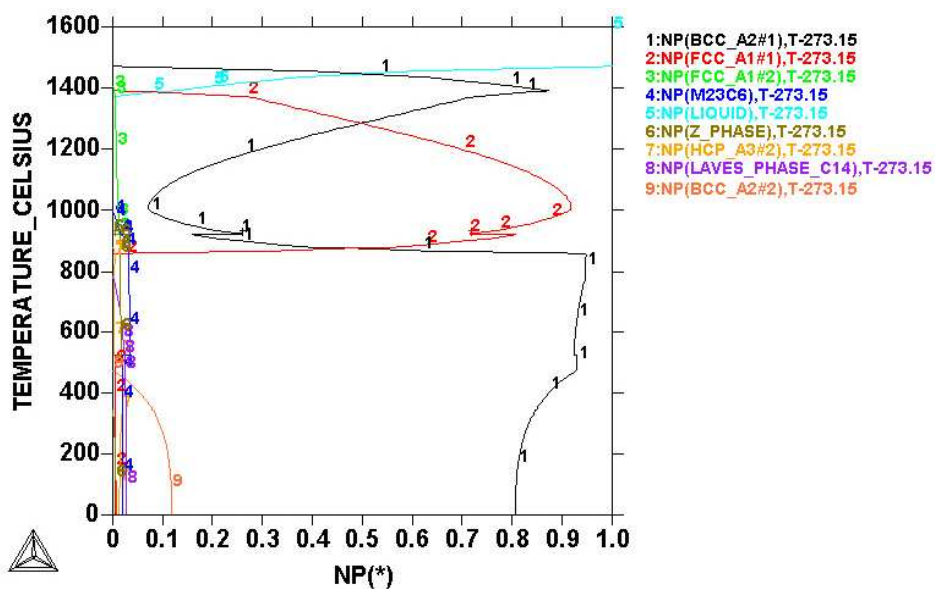
Por lo tanto, para cada velocidad de deformación, se obtiene la tensión máxima, correspondiente al estado estacionario. A partir de los datos obtenidos se calcularon los parámetros n y Q para evaluar el comportamiento a alta temperatura de las aleaciones.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. CÁLCULO DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE LAS ALEACIONES BASE

El programa informático Thermo-Calc constituye una herramienta potente y flexible para todo tipo de cálculos termodinámicos y de diagramas de fase, que permite determinar tanto la naturaleza como la cantidad de las segundas fases presentes y su composición en elementos aleantes, en función de la temperatura. En este trabajo, sólo se han calculado los diagramas de equilibrio de fases de las aleaciones que no contienen Re, puesto que este elemento no está incluido en la base de datos. Sin embargo, dado que presentan una composición similar a la aleación 53 (aleación base, sin Cu ni Re), no se esperan grandes discrepancias con los resultados. En la Figura 6.1 se presenta el diagrama obtenido para la aleación 53, del cual destacamos los siguientes puntos:

- a) El máximo contenido en austenita (91.5% en volumen) se obtiene a 1000°C.
- b) Para disolver todos los carburos $M_{23}C_6$ es necesario una temperatura de solubilización superior a los 1000°C.
- c) Para disolver al menos la mitad de los carbonitruros MX hace falta una temperatura de solubilización superior a los 1200°C.
- d) Si se aplica una temperatura de revenido inferior a los 650°C se producirá la precipitación de carburos $M_{23}C_6$, fases Laves, carbonitruros M_2X y nitruros $Cr(V,Nb)N$ (fase Z).



6.1 Diagrama de equilibrio de fases para la aleación 53 obtenido con Thermo-Calc.

Para garantizar una distribución homogénea de partículas de segunda fase en el material, el tratamiento de solubilización debería darse dentro del campo austenítico. A partir de los resultados anteriores se plantea el siguiente dilema a la hora de elegir la temperatura de solubilización: por un lado para conseguir disolver una elevada cantidad de carburos de tipo MX hace falta una temperatura de al menos 1200°C, pero a esta temperatura el material contiene más de un 20% de ferrita δ . Por otro lado, para garantizar que el material es prácticamente austenítico este tratamiento debería realizarse a 1050°C, pero a esta temperatura la cantidad de carburos MX que se puede disolver es pequeña. A pesar de que algunos estudios apuntan a peores propiedades mecánicas en el caso de estas estructuras bifásicas [30], para garantizar una resistencia a la fluencia es necesario disolver la mayor cantidad posible de precipitados MX y asegurar que precipiten de forma fina y homogénea, ya que estas partículas son las más estables a alta temperatura [25, 31-32]. Por esta razón, se ha dado prioridad a la disolución de precipitados MX frente a la obtención de un contenido máximo en austenita, por lo que se ha tomado 1200°C como temperatura de solubilización en el tratamiento térmico. Se realizara un calentamiento hasta dicha temperatura durante 1h con enfriamiento al aire. Según la bibliografía, la temperatura de transformación austenita-martensita de un acero con 12%Cr y 0.1%C se sitúa en le rango de temperaturas de 300 a 125°C [33]. Por lo tanto, es de esperar que toda la austenita existente a 1200°C se transforme en martensita. De este modo, la microestructura después del tratamiento de solubilización consistiría en un 70% de martensita junto con un 30% de ferrita δ , tal como se muestra en la tabla 6.1.

Acero 52	Austenita	Ferrita	MX	M23C6	Fase Z	WCu	M ₂ X
1200 °C	80,4	19	0,6	-	-	-	-

Tabla 6.1. Porcentaje de fases presentes en la aleación 53 a 1200 °C.

Tal como se indicó en el capítulo 5, tras el tratamiento de solubilización se debe realizar un tratamiento de revenido a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de trabajo que se desea para la aleación. Como las aleaciones de este estudio han sido diseñadas para trabajar a temperaturas comprendidas entre 650 y 700°C, este tratamiento se realizó a 750°C durante 1h. La simulación con el Thermo-Calc predice que a 750°C se producirá la precipitación de las siguientes las segundas fases: carburos $M_{23}C_6$, fases Laves de tipo Fe_2W , los nitruros $Cr(V,Nb)N$ (fase Z) y cabonitruros M_2X . En la tabla 6.2 se presentan el tipo, fracción de volumen y la composición elemental (porcentaje en peso) de partículas de segundas fases que predice la simulación con el Thermo-Calc.

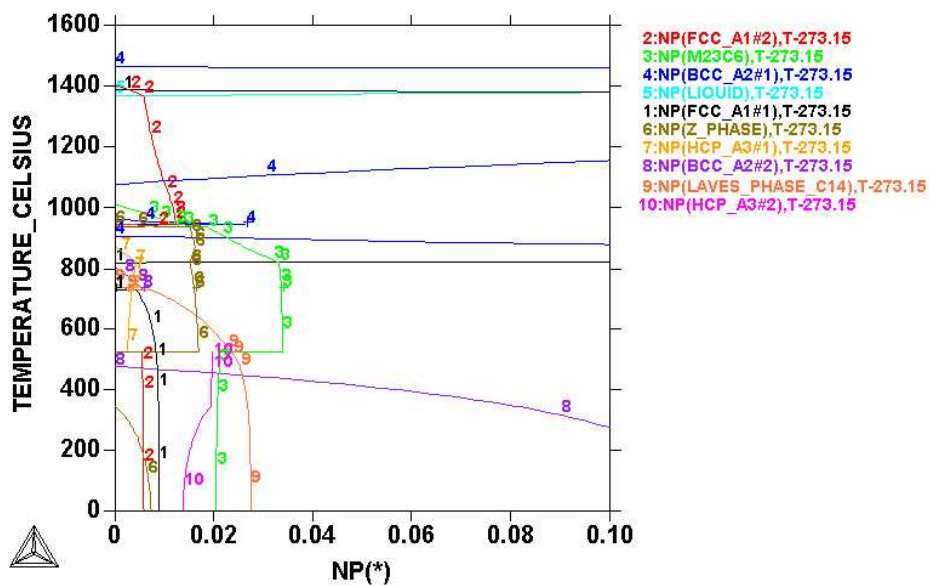
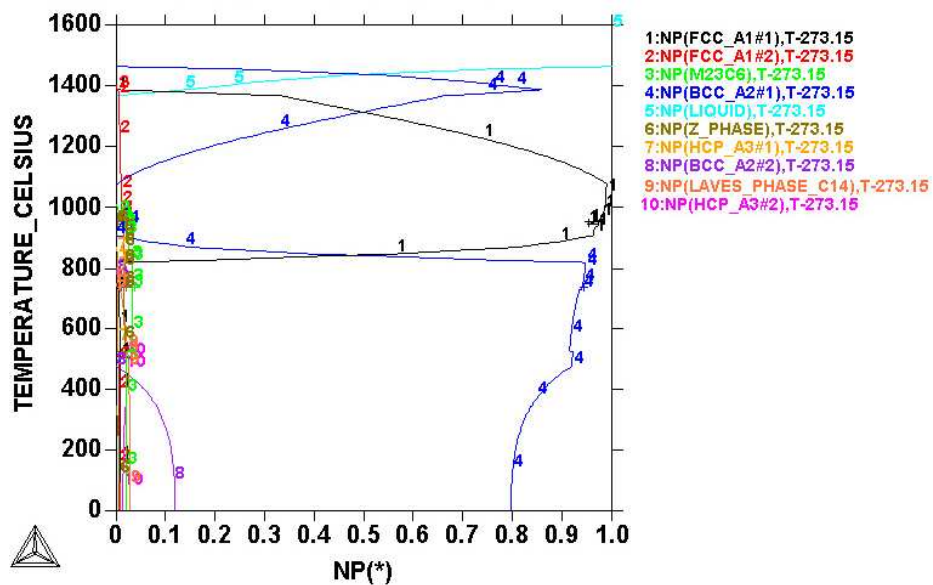
Composición a 750°C	Fe	Cr	W	Co	Nb	V	N	C
Ferrita (94,5%)	82,74	12,33	1,74	3,18	-	0,01	-	-
$M_{23}C_6$ (3,3%)	19,01	53,63	22,31	0,10	-	0,24	-	4,71
Laves (0,3%)	29,17	8,25	62,44	0,11	0,03	-	-	-
Fase Z (1,6%)	5,93	31,30	-	-	36,34	16,58	9,85	-
M_2X (0,3%)	0,63	75,94	0,56	-	1,18	10,07	11,36	0,26

Tabla 6.2. Fracción en volumen y composición de las distintas fases presentes en la aleación 53 a 750°C.

La tabla 6.2 muestra que la fase que precipita de forma mayoritaria son los carburos $M_{23}C_6$. Se espera que estos precipitados, ricos en Cr, Fe y W, provean al material de las propiedades básicas de resistencia a fluencia estabilizando la estructura de grano y de fronteras de las placas martensíticas, las cuales juegan el mismo papel que las subfronteras de granos en otros materiales [34]. De acuerdo con la tabla 6.2, la siguiente segunda fase más abundante es el carbonitruro $Cr(V,Nb)N$ o fase Z. También predice la presencia de partículas de fase Z. Como en los aceros

ferrítico/martensíticos con un elevado contenido en Cr, los carbonitruros MX no constituyen una fase de equilibrio a la temperatura de fluencia, se espera que estas partículas, de tipo Cr(V, Nb)N se formen tras largas exposiciones a la temperatura de trabajo a expensas de la partículas MX que precipiten durante el tratamiento de revenido. Aunque el Thermo-Calc predice además la presencia de partículas de fase laves tipo Fe_2W , no se espera que se encuentren en el material tras el revenido dado que este se ha realizado a una temperatura muy próximas a su temperatura máxima de estabilidad (alrededor de $800^{\circ}C$) durante un tiempos muy corto para que precipiten. Sin embargo, se espera que se la fase Laves tipo Fe_2M puedan precipitar durante la fluencia. La tabla 6.2 muestra que además de W, los precipitados de fase Laves contienen alrededor del 8% de Cr. Finalmente, la tabla 6.2 predice la precipitación de una pequeña cantidad (inferior al 0.4%) de carbonitruros M_2X ricos en Cr y V.

En la figura 6.2 se presenta el diagrama obtenido para la aleación que contiene un 1% en peso de Cu (aleación 52). En líneas generales, es bastante similar el que se presenta en la figura 6.1 para la aleación sin Cu ni Re. La única diferencia digna de resaltar en este caso es que, como el Cu es un elemento gammágeno, amplía y estabiliza el campo austenítico, de modo que es posible conseguir una estructura completamente austenítica a $1000^{\circ}C$.



6.2 Diagrama de equilibrio de fases para la aleación 52 obtenido con el Thermo-Calc.

Como en el caso de la aleación anterior, para conseguir disolver una elevada cantidad de carburos de tipo MX hace falta una temperatura de al menos 1200°C, pero como se muestra en la tabla 6.3, el contenido en austenita disminuye hasta el 80%.

Acero 52	Austenita	Ferrita	MX	M ₂₃ C ₆	Fase Z	Cu	M ₂ X
1200 °C	80,4	19	0,6	-	-	-	-

Tabla 6.3. Porcentaje de fases presentes en la aleación 52 a 1200°C.

La simulación con Thermo-Calc predice que a la temperatura de revenido (750°C), además de las segundas fases presentes en la aleación sin Cu (carburos M₂₃C₆, fases Laves, cabonitruros M₂X y Cr(V,Nb)N (fase Z)), se produce la precipitación de una pequeña cantidad (inferior al 0.5%) de partículas de Cu. En la tabla 6.4 se presentan el tipo, fracción en peso y la composición elemental de partículas de segundas fases que predice la simulación con el Thermo-Calc.

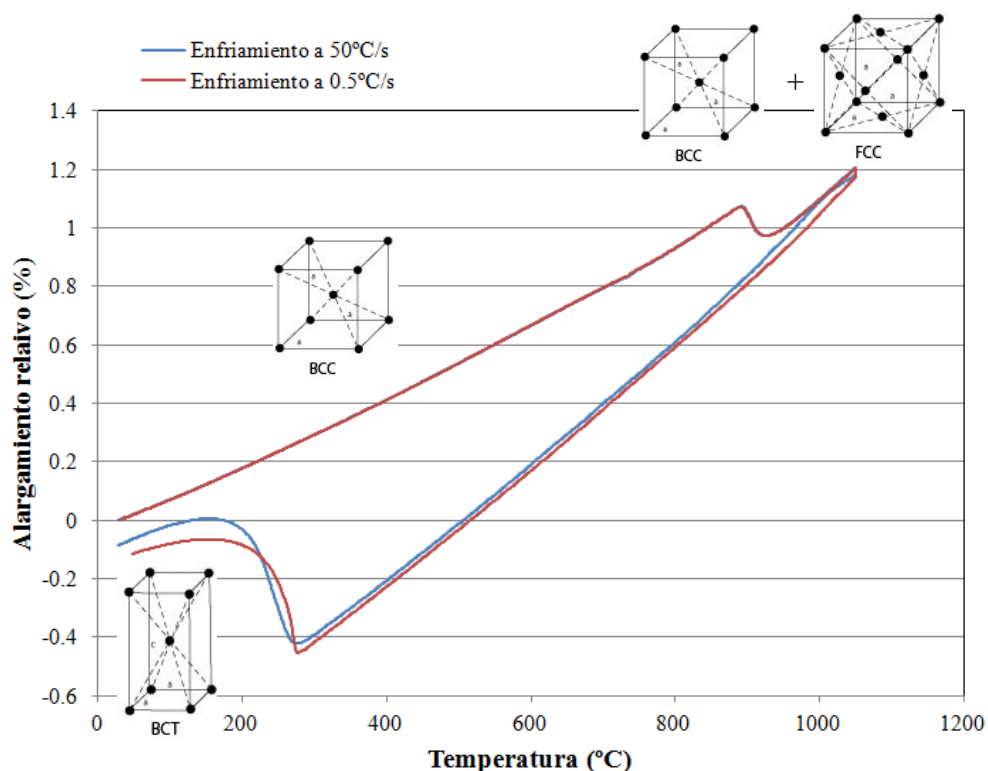
Composición a 750°C	Fe	Cr	W	Co	Nb	V	N	C	Cu
Ferrita (94,4%)	81,95	12,32	1,78	3,18	-	0,01	-	-	0,76
M₂₃C₆ (3,2%)	18,91	53,89	22,12	0,10	-	0,26	-	4,72	-
Laves (0,2%)	29,07	8,34	62,45	0,11	0,02	-	-	-	0,01
Fase Z (1,5%)	5,92	31,37	-	-	37,19	15,68	9,84	-	-
Partículas Cu (0,4%)	0,64	0,01	25,95	0,56	-	-	-	-	72,84
M₂X (0,3%)	0,65	75,98	0,52	-	1,28	9,96	11,36	0,25	-

Tabla 6.4. Fracción en volumen y composición de las distintas fases presentes en la aleación 52 a 750°C.

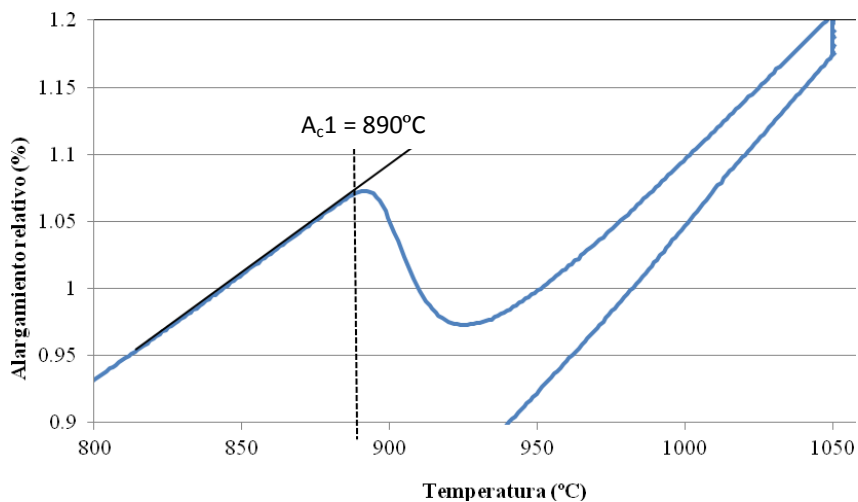
Comparando las composiciones de las partículas de segundas fases de las tablas 6.2 y 6.4, se concluye que no existen diferencias considerables en la composición de los precipitados entre la aleación 52 y la 53.

6.2. ENSAYOS DE DILATOMETRÍA

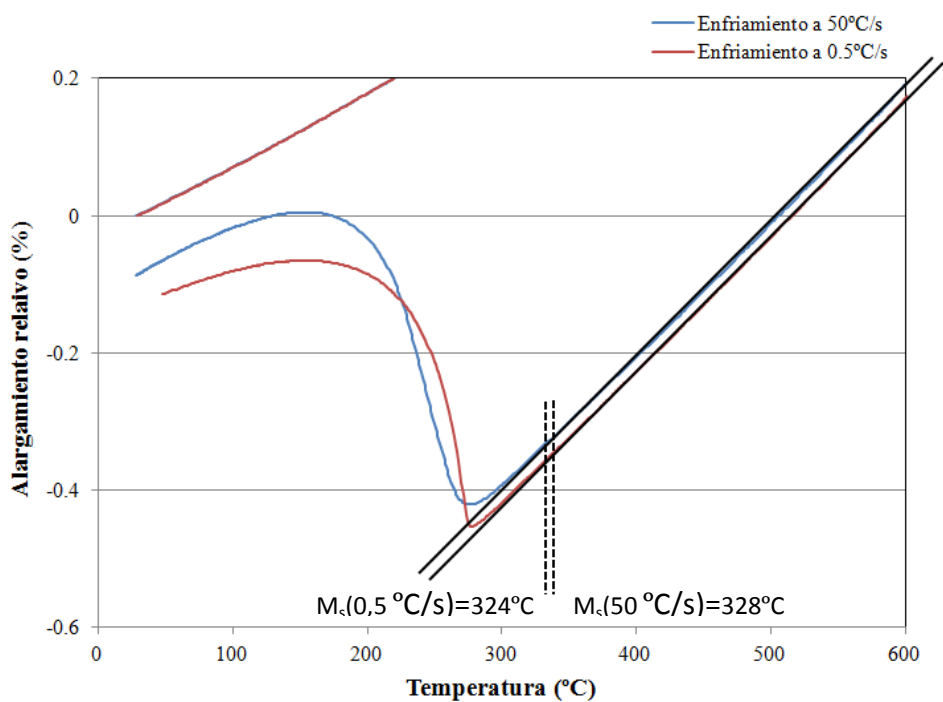
Como los resultados del Thermo-Calc muestran valores muy similares para las aleaciones 52 y 53, en cuanto a temperaturas de transformación, sólo se realizaron ensayos de dilatometría para la aleación 53 para el estudio de las transformaciones de fase. El ciclo de calentamiento se realizó bajo los mismos parámetros en ambos casos (5°C/s hasta 1050°C y mantenimiento durante 10 minutos a esa temperatura). En la figura 6.3 se representa el perfil de la curva dilatométrica obtenida a dos velocidades de enfriamiento, 50°C/s y 0,5°C/s, desde 1050°C hasta 20°C. A pesar que la diferencia de la velocidad de enfriamiento es de dos órdenes de magnitud, esta figura muestra prácticamente el mismo comportamiento en ambos casos.



6.3. Curva dilatométrica para la aleación 53 a velocidades de enfriamiento de 50 y 0,5 °C/s.



6.4. Detalle de la curva dilatométrica en calentamiento para la aleación 53.



6.5. Detalle de la curva dilatométrica en enfriamiento para la aleación 53 a velocidades de enfriamiento de 50 y $0,5^{\circ}\text{C/s}$.

Las figuras 6.4 y 6.5 muestran detalles de la figura 6.3 en las zonas de calentamiento y enfriamiento respectivamente. A partir de estas curvas se determinó las temperaturas de inicio de transformación de la austenita (A_{c1}) y la temperatura de transformación martensítica M_s por el método de las líneas tangentes. Se encontró un valor de 890°C para la temperatura A_{c1} (Fig. 6.4), que representa un valor muy cercano al predicho por Thermo-Calc de 860°C , como se muestra en la Figura 6.1. Por otro lado, la figura 6.5 muestra que el inicio de la transformación martensítica se sitúa prácticamente a la misma temperatura para ambos casos ($M_s=328^{\circ}\text{C}$ para la velocidad de enfriamiento de 50°C/s y $M_s=324$ para $0,5^{\circ}\text{C/s}$). Con el método de las líneas tangentes no fue posible determinar la temperatura de fin de la transformación martensítica, ya que se sitúa en ambos casos muy próxima a la temperatura ambiente.

El estudio de la microestructura de las probetas ensayadas dilatométricamente muestra para ambas velocidades de enfriamiento la misma microestructura. Como se muestra en la Figura 6.6, esta microestructura está formada por islas de ferrita δ en una matriz continua de martensita.

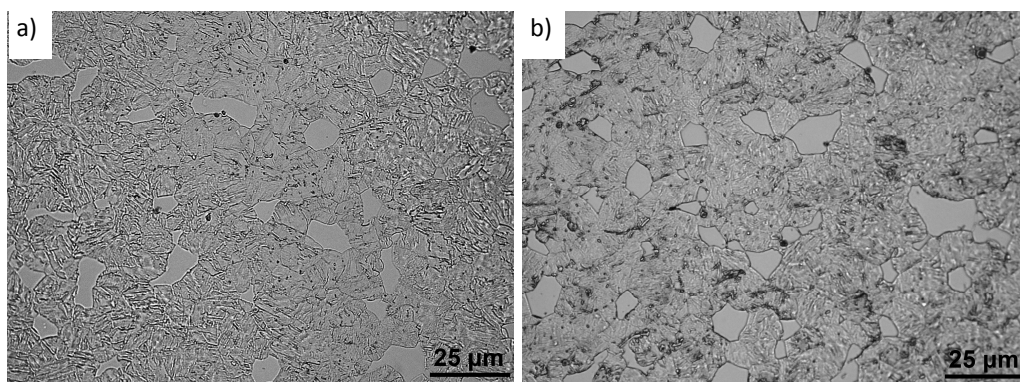
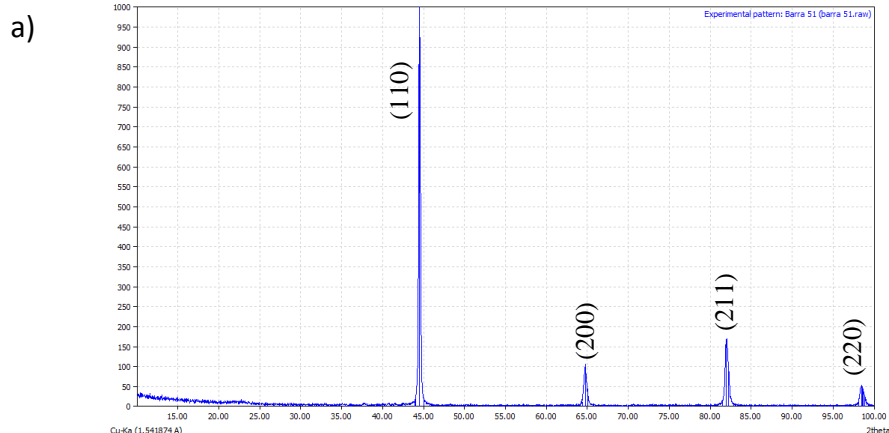


Fig. 6.6. Microestructura después del ensayo de dilatación térmica: a) enfriamiento a 50°C/s , b) enfriamiento a $0,5^{\circ}\text{C/s}$

6.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los diagramas de difracción de rayos X de los distintos aceros son muy similares entre sí, y muestran sólo la presencia de los picos de la ferrita/martensita, no siendo posible la identificación de las segundas fase presentes, como se muestra en la figura 6.7. Como durante el tratamiento de revenido a 750°C se produce la precipitación de la mayor parte del C y N solubilizados durante el tratamiento de normalización en forma de partículas de segunda fase, se observa que los picos de difracción son bastante agudos, e indicaría que la tetragonalidad de la martensita revenida es muy baja. Por otro lado, se observa que intensidad de los picos de difracción de la ferrita/martensita coincide bastante bien con la de los picos que se indica para la ferrita en la base de datos del JCPDS. Por ellos se concluyó que el material tras los tratamientos de normalización y revenido apenas presenta textura cristalográfica. Por otro lado, no se observa la presencia de austenita retenida, lo cual demostraría que la temperatura de fin de transformación martensítica está por encima de la temperatura ambiente.



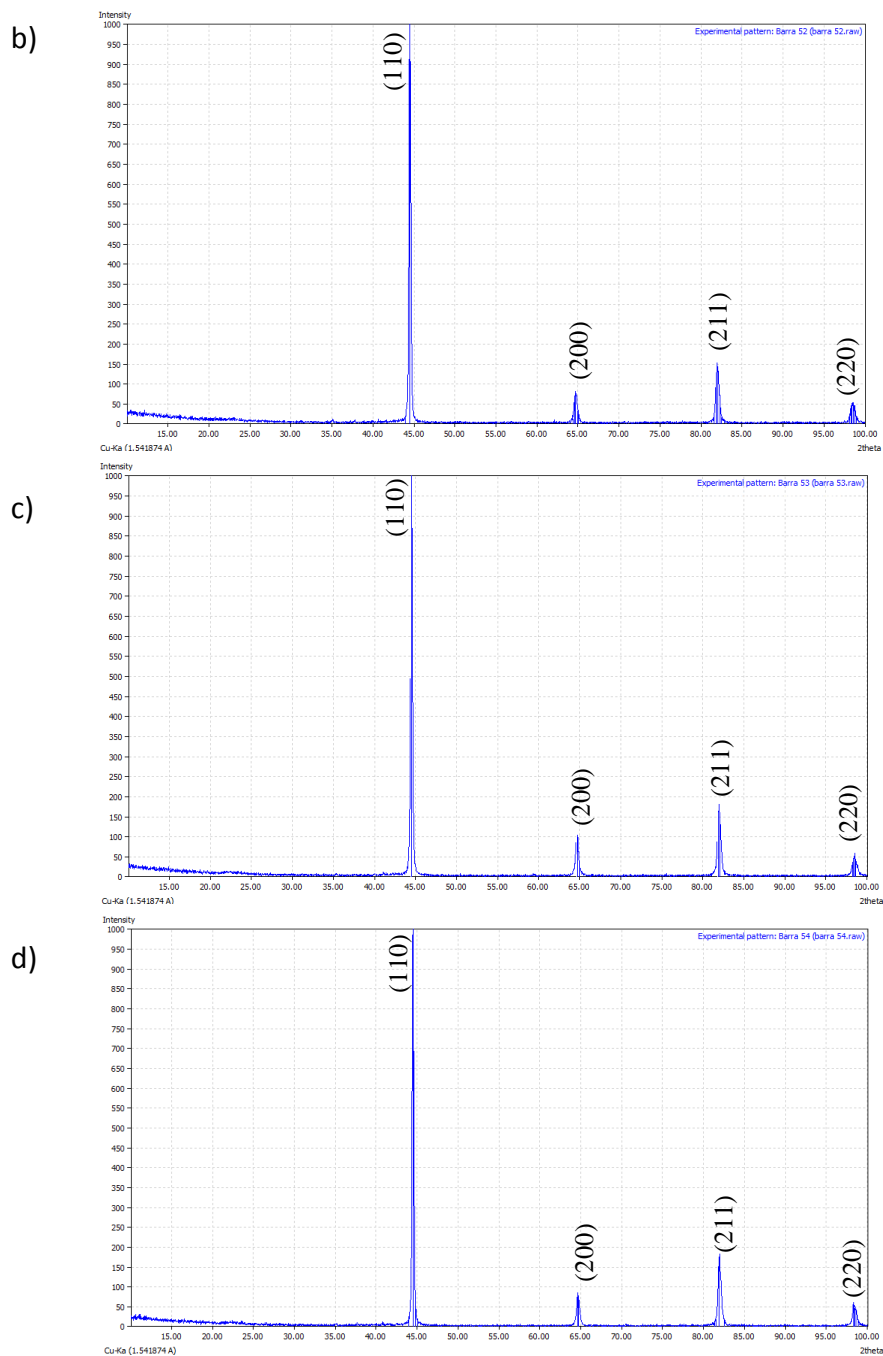


Figura 6.7. Diagramas de difracción de rayos X de las aleaciones a) 51, b) 52, c) 53, y d) 54 tras el tratamiento térmico de normalización y revenido.

6.4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

En la Figura 6.8 se muestra la microestructura de las distintas aleaciones que se obtiene con ayuda del microscopio óptico tras los tratamientos térmicos de solubilización y revenido.

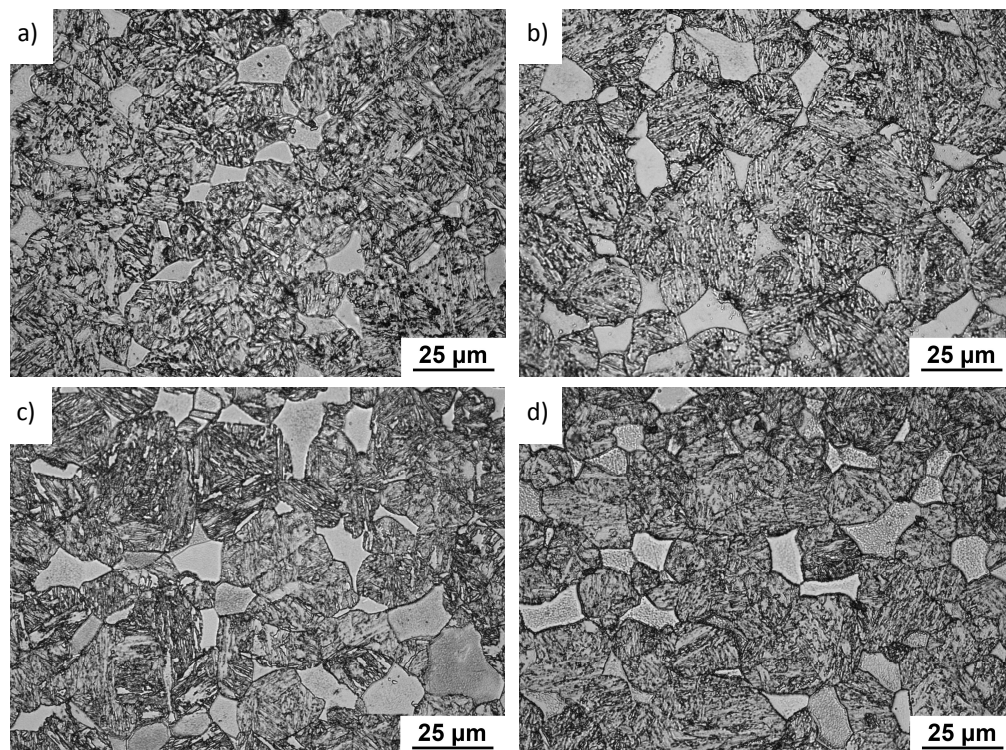


Figura 6.8. Microestructura por microscopía óptica para en las aleaciones a) 51, b) 52, c) 53, y d) 54 tras el tratamiento térmico de solubilización y revenido.

Se observa una microestructura muy similar en los 4 materiales estudiados, caracterizada por la presencia de islas de granos de ferrita δ en una matriz continua de martensita. Para determinar la presencia de direccionalidad en la microestructura asociada al proceso de laminación en

caliente, se comparó la microestructura presente en las secciones longitudinal y transversal de cada material. Como no se encontró alargamiento a lo largo de la dirección de laminación ni de los granos de ferrita δ ni de las fronteras originales de la austenita, se concluyó esta direccionalidad se eliminó durante la laminación en caliente y/o el posterior tratamiento térmico de solubilización.

Si se compara la microestructura de la figura 6.8 con la que se muestra en la figura 6.6, se observa que, aunque son bastante similares, las fronteras de las placas martensíticas está mucho mejor definidas en la figura 6.8 dado que el reactivo empleado ataca preferentemente las partículas de carburos, este efecto se asoció a la precipitación de partículas de carburos en las fronteras de placas martensíticas durante el tratamiento de revenido a 750°C.

En la tabla 6.5 se presentan los valores de la fracción de volumen ocupada por la ferrita δ así como su tamaño de grano. Los resultados muestran un tamaño de la fase ferrítica similar, dentro del margen de error, para todas las aleaciones de aproximadamente 10 μ m. Por otro lado, si se comparan los valores de la fracción de volumen de ferrita δ con los obtenidos por Thermo-Calc a la temperatura de normalización (1200°C), se encuentran unos valores inferiores a los predichos (tablas 6.1 y 6.3). Estas diferencias se asociaron a que en los cálculos que realiza el Thermo-Calc se considera que los aceros están en equilibrio, no teniéndose en cuenta la presencia de segregaciones de colada que pueden estar presentes en las distintas aleaciones.

	51	52	53	54
Martensita (%)	81,9±1,1	89,1±2,3	90,3±1,4	83,9±2,8
Ferrita (%)	18,1±1,1	10,9±2,3	9,7±1,4	16,1±2,8
Diámetro eq. Ferrita (μm)	12,5±1,1	10,0±1,0	8,2±0,7	10,5±1,6

Tabla 6.5. Fracción de volumen de cada fase y diámetro equivalente de grano ferrítico para cada aleación.

En la Figura 6.9 se presentan una serie de imágenes tomadas con el detector de electrones retrodispersados del microscopio electrónico de barrido. Se observa como las partículas de contraste brillante se alinean a lo largo de la dirección de laminación. El espectro de dispersión de energías obtenido para dichas partículas indica que tienen un elevado contenido en Nb y C, por lo que se asociaron a carbunítruros de tipo NbX. Por tanto, el único efecto que se puede asociar con el proceso de laminación es la alineación de los carburos de Nb no disueltos durante el tratamiento de solubilización a lo largo de la dirección de laminación.

Una observación más detallada de las imágenes de electrones retrodispersados nos permite identificar tanto las islas de ferrita δ como la matriz martensítica de la figura 6.8 obtenida con el microscopio óptico. Como los granos de ferrita δ apenas contienen precipitados, presentarán un contraste más oscuro comparado con la matriz de martensita, ya que, tras el tratamiento de revenido, las fronteras de las placas martensíticas estarán decoradas de carburos ricos en elementos pesados como W, Nb y Re, obteniéndose un contraste algo más claro del conjunto. En la figura 6.10 se ilustra a modo de ejemplo esta leve diferencia de contraste entre la matriz martensítica y los granos de ferrita δ en una imagen de electrones retrodispersados de la aleación 51. Los microanálisis semicuantitativos obtenidos a partir de los espectros de dispersión de energías muestran una

composición similar para la matriz martensítica y los granos de ferrita δ . La única diferencia destacable es una concentración levemente superior tanto de Cr como de W en la ferrita δ , y de Fe en la matriz martensítica. Este resultado era previsible ya que tanto el Cr como el W son elementos alfégenos, de modo que a la temperatura de solubilización (1200°C) se deberá producir un enriquecimiento en elementos alfégenos en la ferrita δ , y un empobrecimiento de los mismos en la austenita, la cual durante el enfriamiento pasa a martensita.

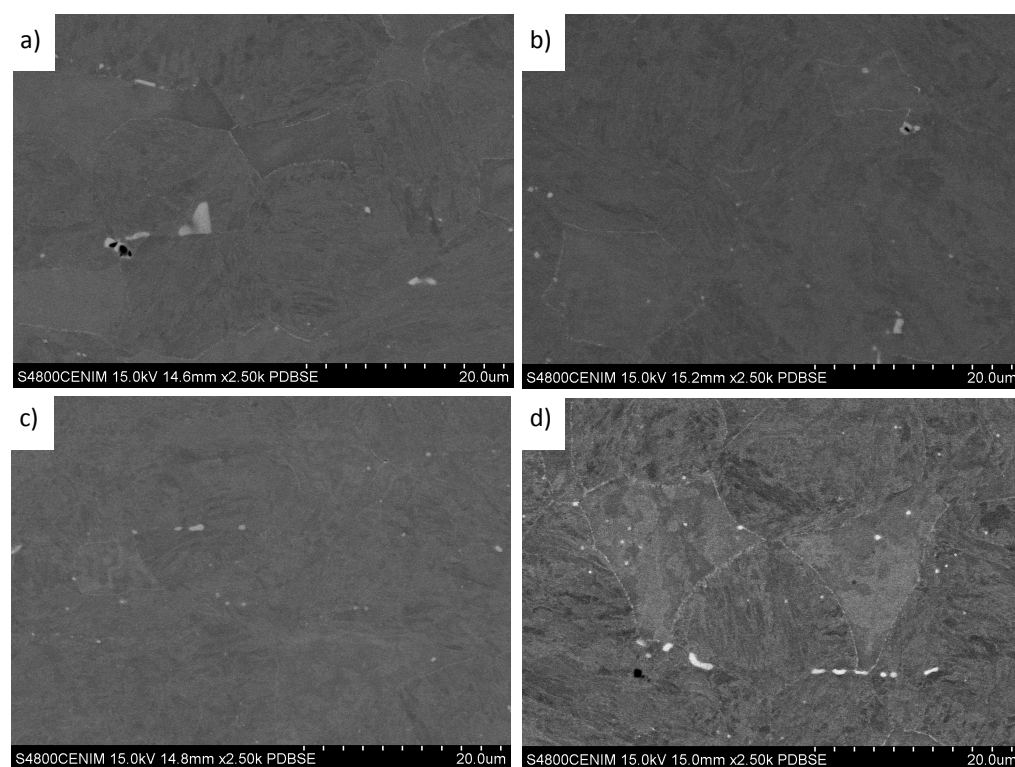


Figura 6.9. Microestructura por electrones retrodispersados para en las aleaciones a) 51, b) 52, c) 53, y d) 54 tras el tratamiento térmico de solubilización y revenido.

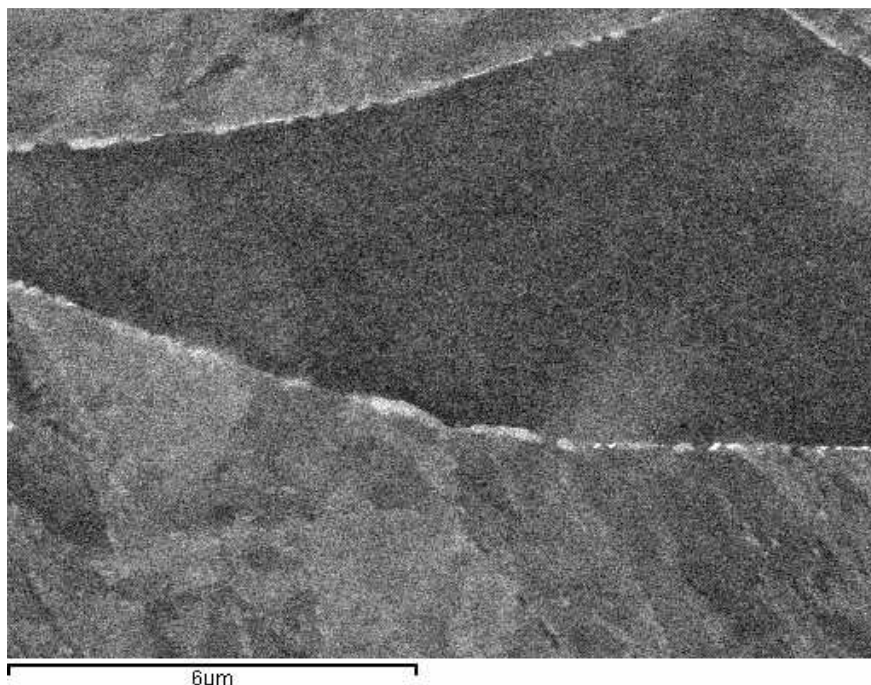


Fig. 6.10. Microestructura por electrones retrodispersados de la aleación 51, mostrando un grano de ferrita δ con precipitación en borde de grano, y la matriz de martensita.

Además, la figura 6.10 muestra una distribución de partículas brillantes en la interfase entre la ferrita δ y la matriz martensítica. El espectro de dispersión de energías de estas partículas muestra un elevado contenido en Cr y W, siendo la relación en peso de estos elementos (Cr/W) cercana a 3. Como según las predicciones del programa Thermo-Calc, tras un tratamiento a 750°C los precipitados de carburos $M_{23}C_6$ deberían contener una relación Cr/W de 2.5, estas partículas en la interfase ferrita/martensita se asociaron con este tipo de carburos.

Para conseguir un mayor detalle de la microestructura presente en las aleaciones, se procedió a atacar las probetas metalográficas con el reactivo Kalling 1. Para las cuatro aleaciones estudiadas, se observó la

microestructura que se muestra en la Figura 6.11 para el acero 51. En esta figura se observa la presencia de gran cantidad de precipitados en las interfases ferrita/martensita, en las fronteras de los granos austeníticos originales y en las fronteras de las placas martensíticas . Estas partículas se asociaron principalmente con carburos de tipo $M_{23}C_6$ a partir de los correspondientes espectros de dispersión de energía.

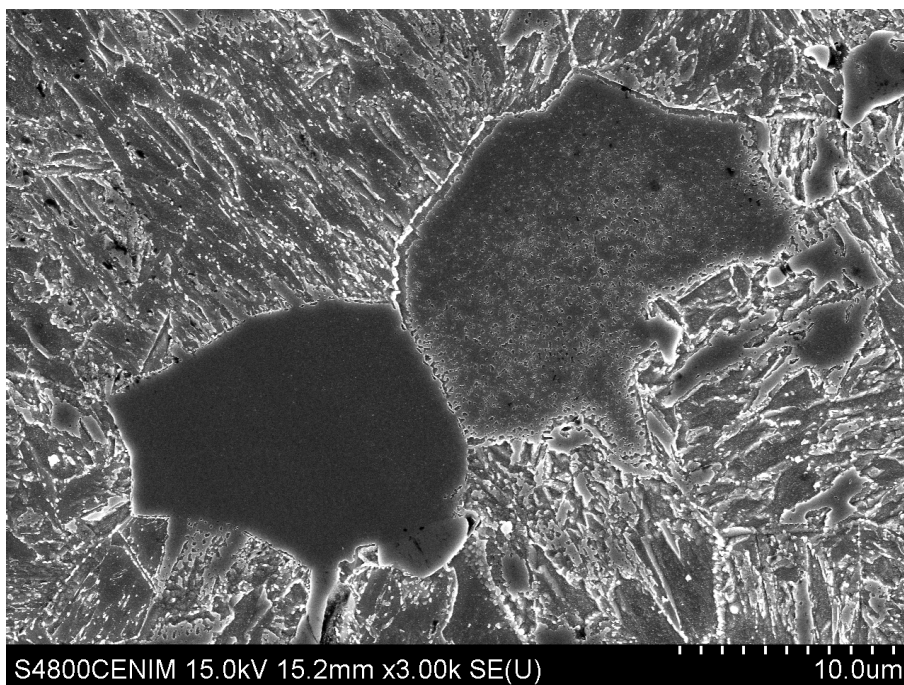


Fig. 6.11. Microestructura por electrones secundarios de la aleación 51 atacada, mostrando elevada precipitación.

Como se muestra en la Figura 6.12. los granos de ferrita muestran una zona libre de precipitados en las proximidades a la interfase con la matriz martensítica, y gran cantidad de precipitados con forma de aguja de tamaño inferior a los 300 nm de longitud.

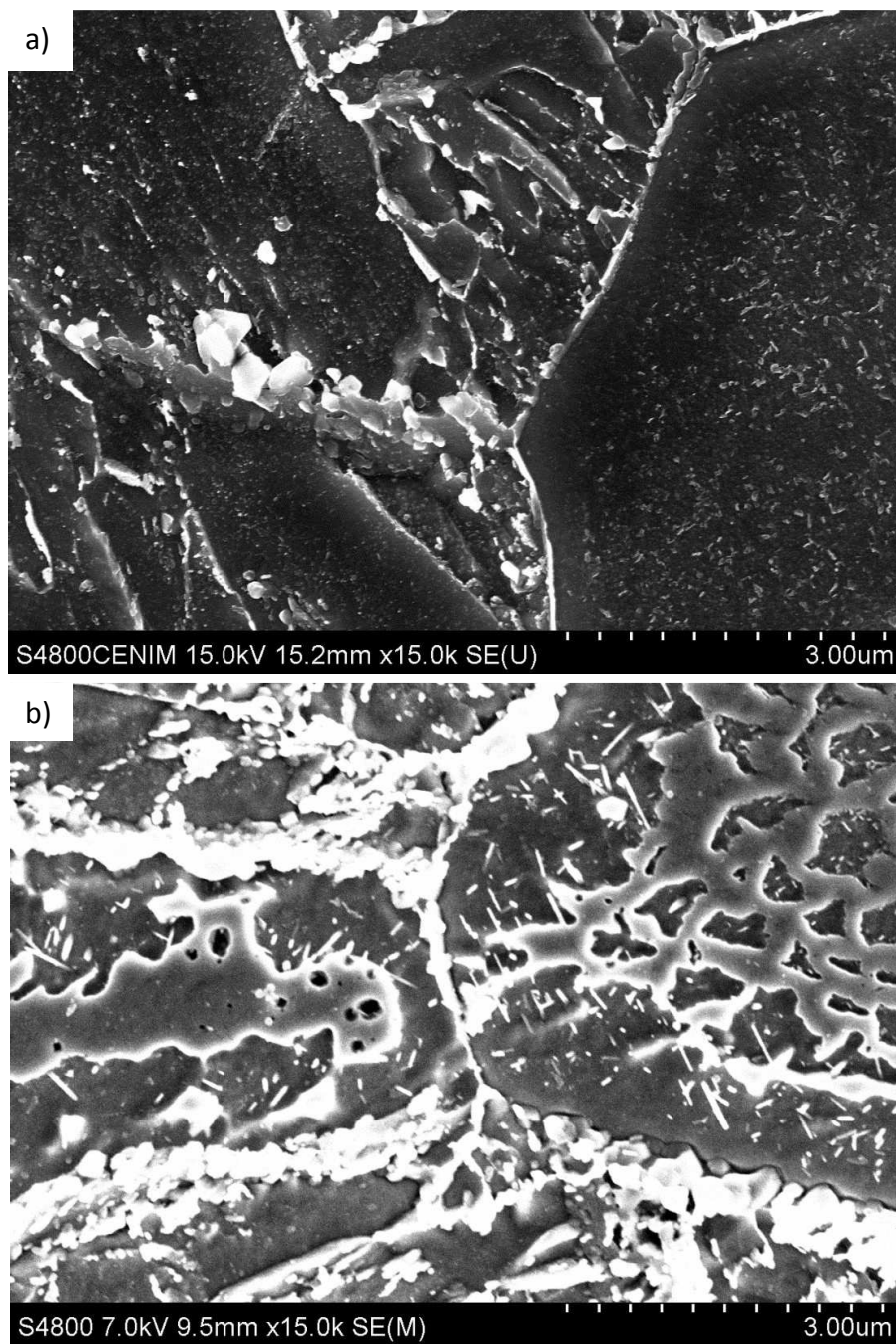


Fig. 6.12 Microestructura por electrones secundarios de las aleaciones atacadas, mostrando zona libre de precipitados y precipitados en forma de aguja, a) 53 y b) 54.

Los espectros de dispersión de energía muestran un empobrecimiento en Cr y W en la zona libre de precipitados respecto del centro de los granos de ferrita δ . Dado que en la interfase ferrita δ se encuentra una gran cantidad de partículas de carburos $M_{23}C_6$, ricos en Cr y W, se concluyó que el proceso de precipitación de carburos $M_{23}C_6$ en la interfase va acompañada de una difusión de Cr y W desde el interior de los granos de ferrita δ a la frontera de grano.

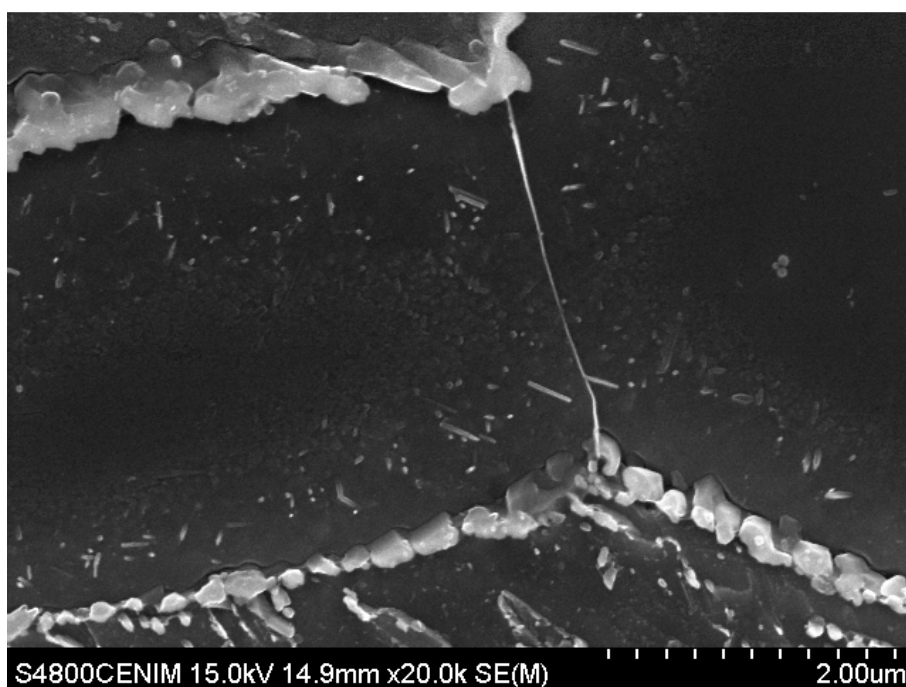


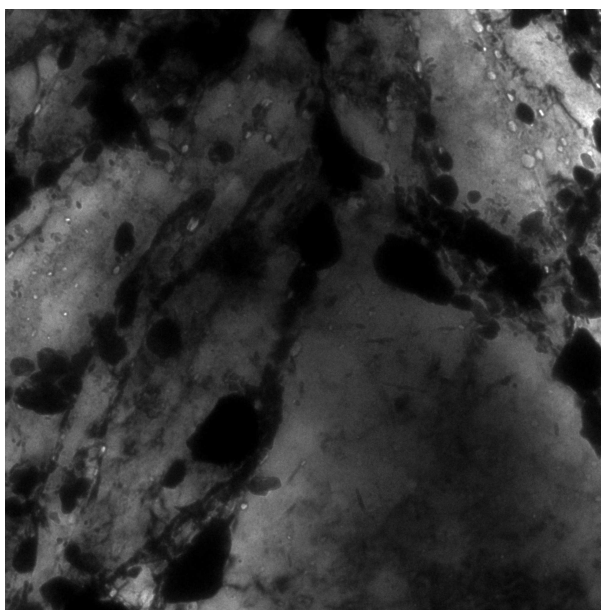
Fig. 6.13. Detalle del interior de un grano de ferrita δ para la aleación 52.

En la Figura 6.13 se muestra en detalle el interior de un grano de ferrita δ . Como se indicó anteriormente, se observa gran cantidad de precipitados nanométricos con forma de aguja. Aunque no es posible determinar su composición a partir de los espectros de dispersión de energía, se comprobó que respecto de la matriz, cuando se tomaba un

espectro en una zona que contenía este tipo de precipitados se producía un aumento de la concentración de Cr y V principalmente. Considerando que la simulación con el Thermo-Calc prevé la precipitación de partículas de nitruros de tipo $\text{Cr}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{N}$, se asociaron estos precipitados con esta fase.

Con objeto de realizar una inspección con mayor detalle de las partículas de segunda fase presentes en la microestructura tras el tratamiento de revenido, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión.

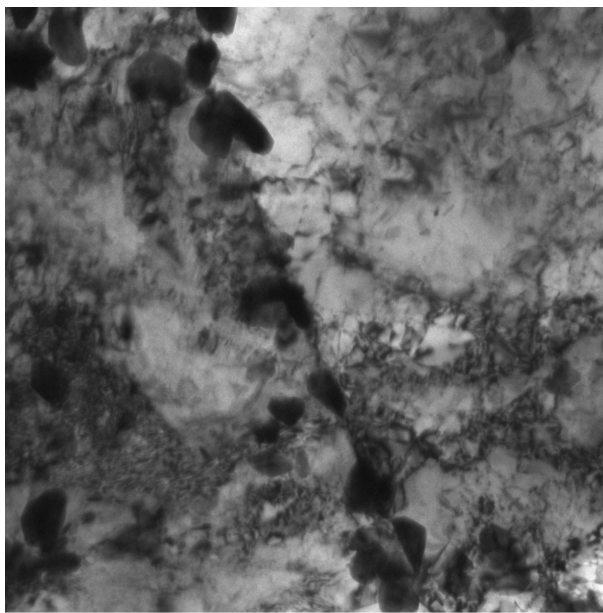
a)



52_def18A.4.tif
def

500 nm

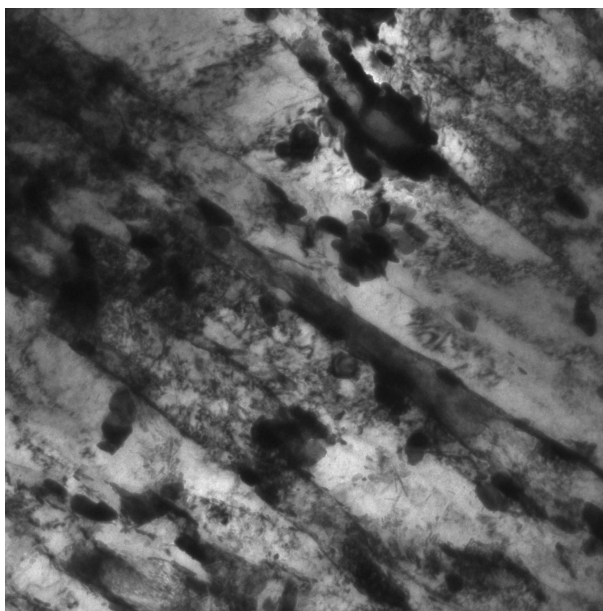
b)



52.2A.5.tif
carburos borde de grano

500 nm

c)

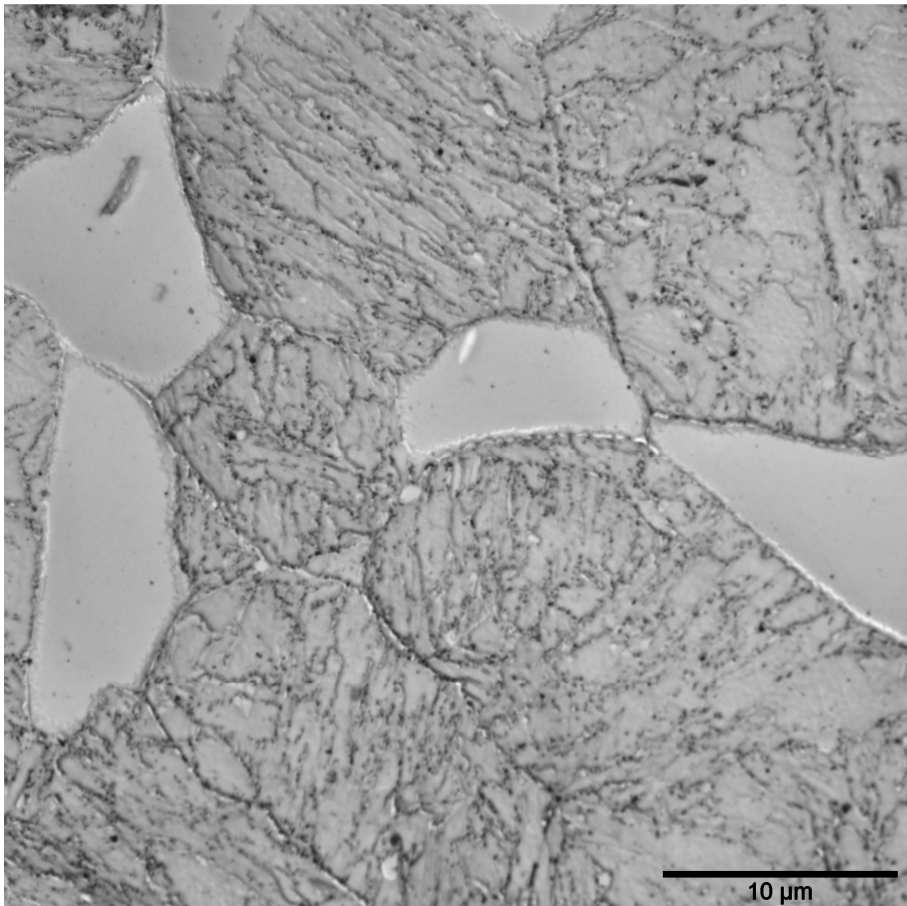


53.3A.4.tif
Lath

500 nm

Fig. 6.14. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión obtenidas en láminas delgadas para a) y b) aleación 52 y c) aleación 53.

Como se muestra en la Figura 6.14 para las aleaciones 52 y 53 , en láminas delgadas se observó la presencia de gran cantidad de precipitados de entre 50-200nm de tamaño decorando las interfases ferrita/martensita (Figura 6.14.a), las fronteras de los granos austenítico original (Figura 6.14.b) y las fronteras de las placas martensíticas (Figura 6.14.c). Las micrografías de la figura 6.14 muestran además otras partículas de menor tamaño en el interior tanto de los granos de ferrita δ como de las placas martensíticas, así como la presencia de una elevada cantidad de dislocaciones en la matriz martensítica.



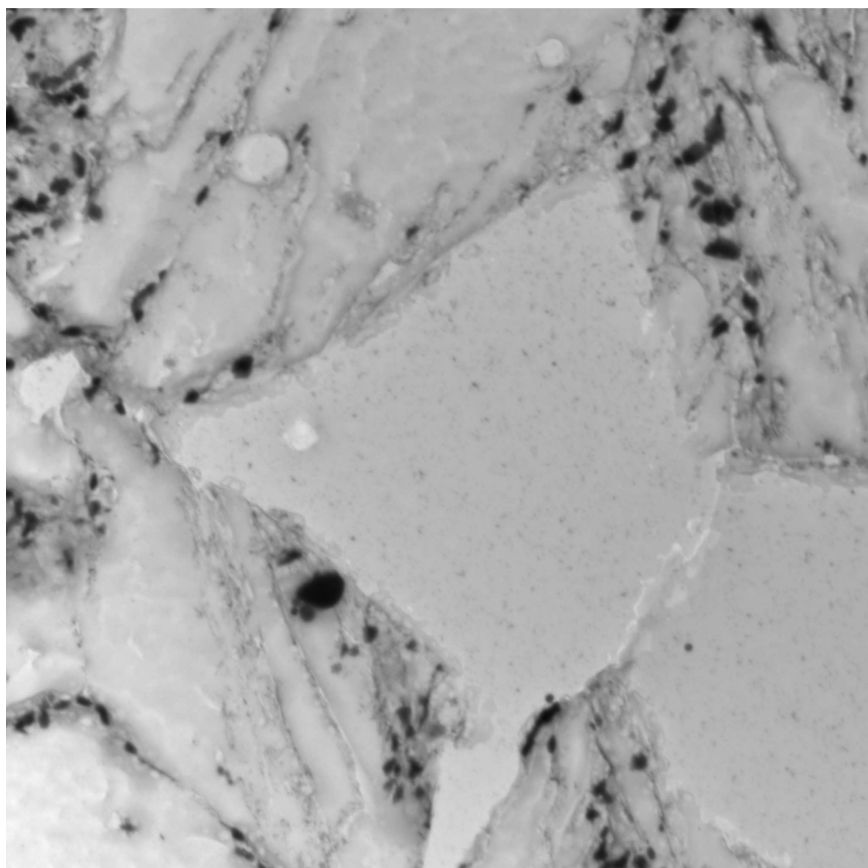


Fig. 6.15. Réplica por extracción con carbono que muestra los precipitados presentes en la aleación 54.

Para estudiar las características de los precipitados presentes en la microestructura se utilizó la técnica de réplicas por extracción con carbono. En la Figura 6.15 se muestra, a modo de ejemplo, una vista general de los precipitados observados por microscopía electrónica de transmisión en una réplica obtenida con la aleación 54.

Con objeto de determinar la naturaleza de los precipitados presentes, se utilizó el espectro de dispersión de energías de rayos X y, si el

tamaño de las partículas lo permitía, se determinó el correspondiente patrón de difracción que permite identificar su estructura cristalina y determinar el parámetro de red asociado. En la cuantificación de los elementos presentes, se ha forzado la identificación de todos aquellos elementos presentes en la aleación, aunque en algunos casos puede confundirse con el ruido de fondo de la medida. Los análisis no incluyen elementos ligeros como el C y el N, y en el caso del W y el Re, se han tomado las líneas L, ya que las correspondientes las líneas K se superponen.

A partir de las réplicas se consiguieron distinguir cuatro tipos de precipitados:

a) Carburos $M_{23}C_6$ Son los precipitados más abundantes en la microestructura y aparecen principalmente en las interfases ferrita/martensita, las fronteras de los granos austenítico original y las fronteras de las placas martensíticas. Presentan formas poligonales en la mayoría de los casos y tienen un tamaño aproximado de entre 50-100 nm. Como se muestra en la figura 6.16 para una réplica obtenida con la aleación 52, los espectros de dispersión de energías obtenidos en partículas de estos precipitados muestran principalmente la presencia de Cr, Fe y W, en concentraciones similares a las que se obtienen en las simulaciones con el Thermocalc (58%Cr, 19%Fe, 22%W)

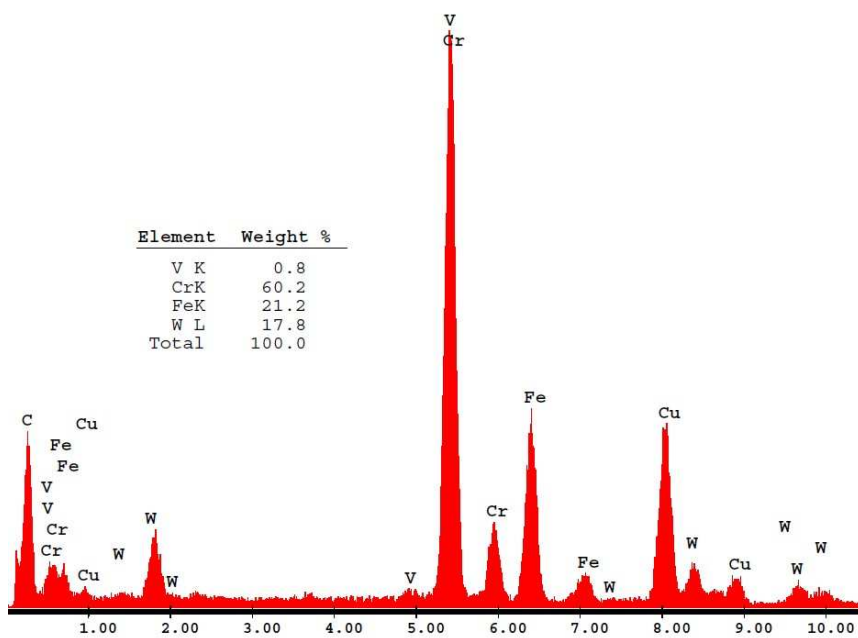
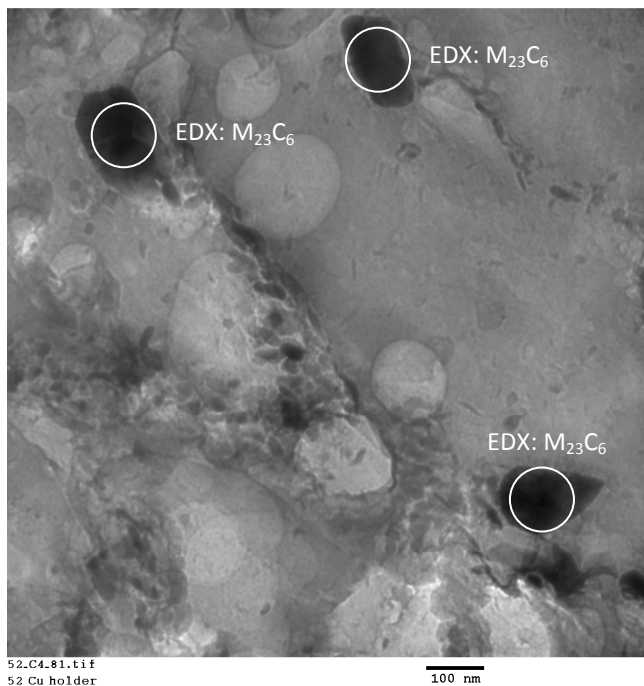


Fig. 6.16. Imagen de transmisión mostrando partículas de carburos $M_{23}C_6$ y el correspondiente espectro de dispersión de energías.

Como se muestra en la Figura 6.17, el patrón de difracción de las partículas este tipo de precipitados muestra una estructura cúbica FCC con parámetro de red, $a=1,08\text{nm}$, bastante similar al que se hace referencia en la bibliografía, $a=1,057-1,068$ para este tipo de carburos [29].

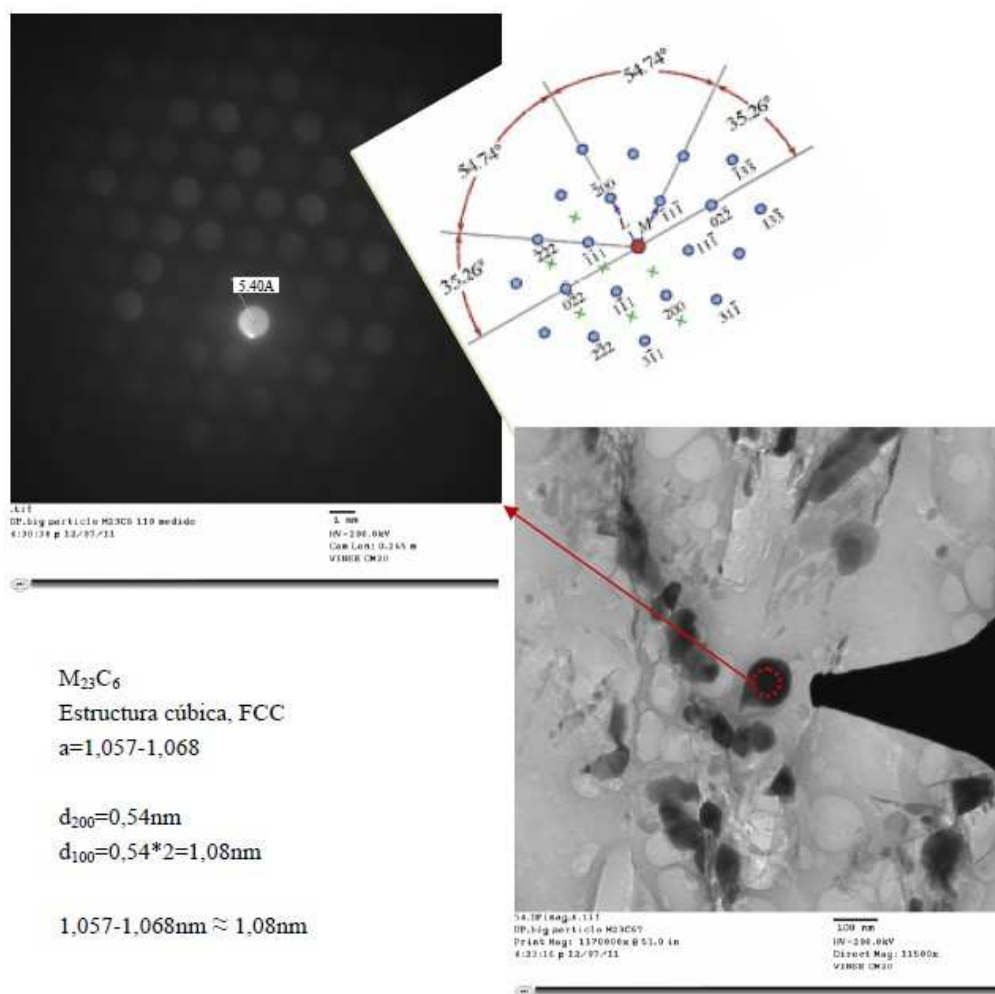
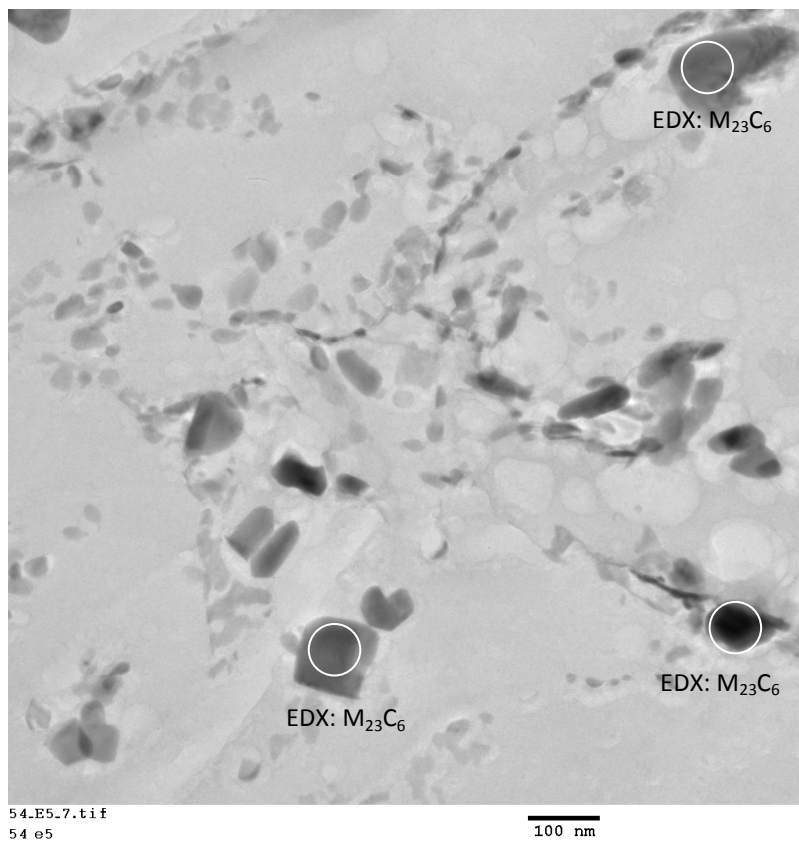


Fig. 6.17 Detalle del patrón de difracción de electrones de una partícula de una partícula de carburo $M_{23}C_6$.

Tanto la fracción de volumen como el tamaño, morfología y distribución de este tipo de carburos en la microestructura de las cuatro aleaciones estudiadas son prácticamente iguales. La única diferencia remarcable, es la presencia de una pequeña cantidad de Re en las dos aleaciones que contiene este elemento, como se muestra en la Figura 6.18.



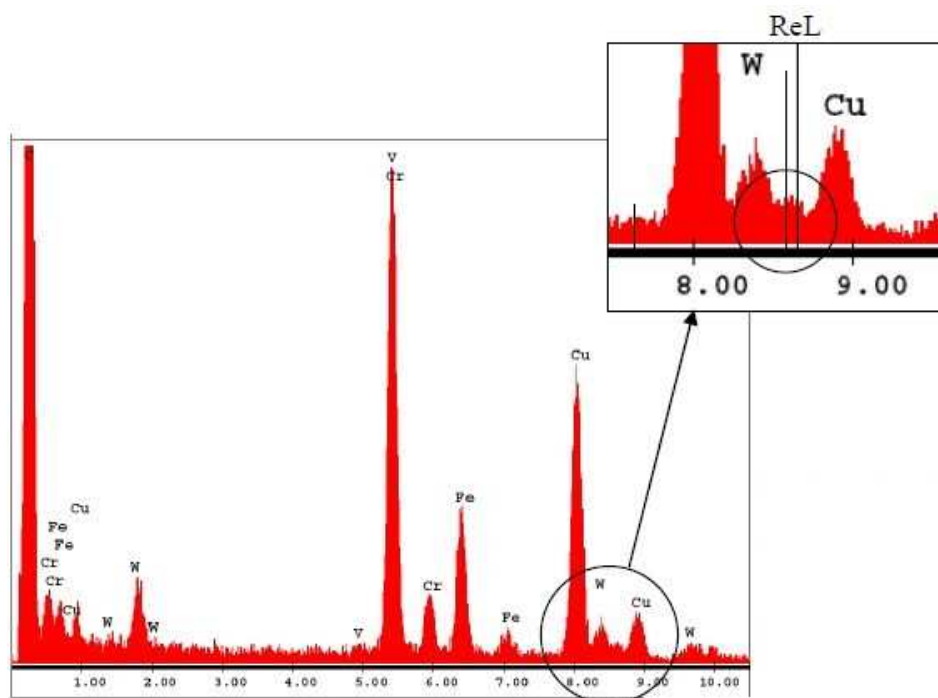


Fig. 6.18. Imagen de transmisión mostrando partículas de carburos $M_{23}C_6$ en una aleación con Re y el correspondiente espectro de dispersión de energías.

b) Carbonitruros MX. Se han encontrado dos variantes de este tipo de carbonitruros dentro de la microestructura, las cuales difieren tanto en tamaño como en composición. Como se muestra en la Figura 6.19 para la aleación 54, se observan partículas de tamaño comprendidos entre 150 y 500nm, que se corresponderían con las partículas de contraste brillante que se muestran en la imagen de electrones retrodispersados de la figura 6.9. El espectro de dispersión de energía de estas partículas muestra que estas partículas tienen un contenido en Nb superior al 95%. Como el Termo-Calc muestra que a la temperatura del tratamiento de solubilización utilizada (1200°C) las aleaciones deben contener un 0.6% en peso de carbonitruros MX, estas partículas deben ser los carbonitruros Nb no disueltos durante dicho tratamiento térmico.

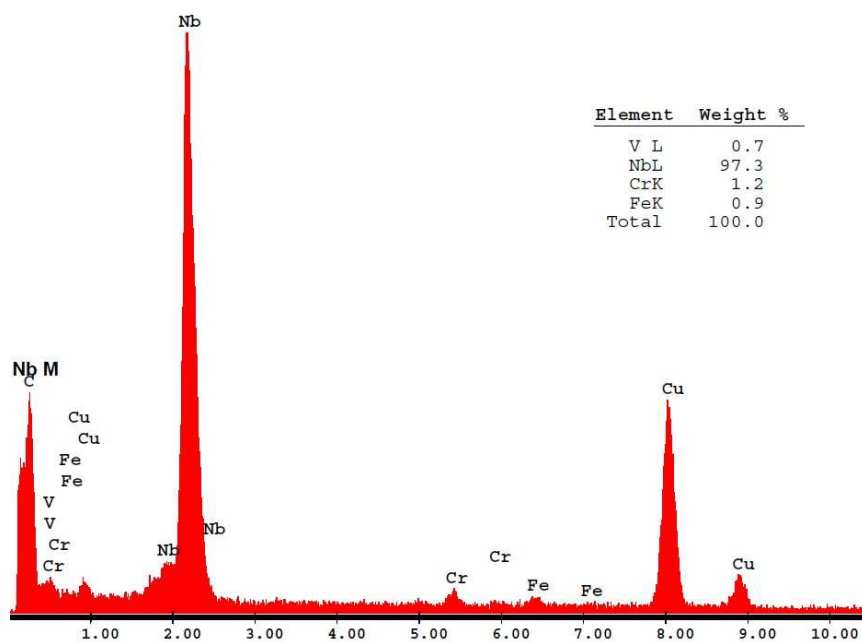
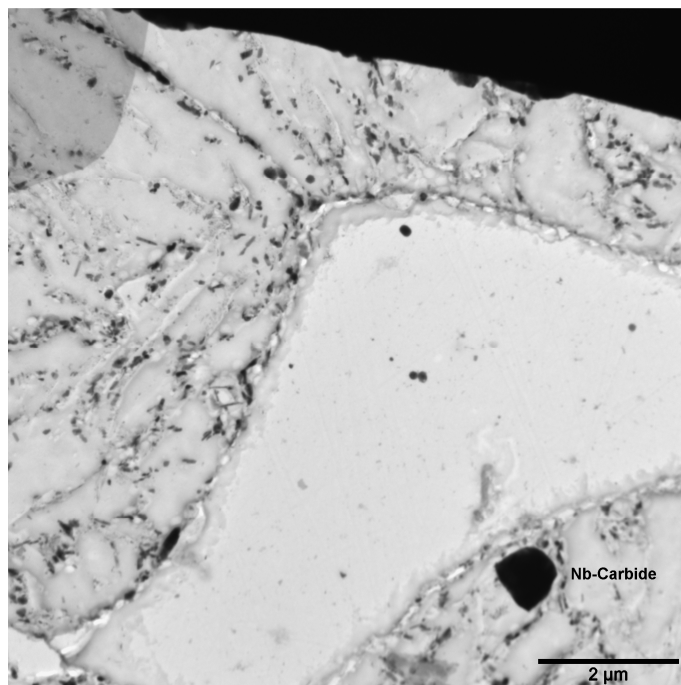


Fig. 6.19. Imagen de transmisión mostrando partículas de carbonitruros de Nb en la aleación 54, y el correspondiente espectro de dispersión de energías.

Como se muestra en la Figura 6.20 el patrón de difracción de las partículas este tipo de precipitados muestra una estructura cúbica FCC con parámetro de red, $a=0.46$ nm, bastante similar al que se hace referencia en la bibliografía, $a=0.442-0.447$ para este tipo de carburos [29].

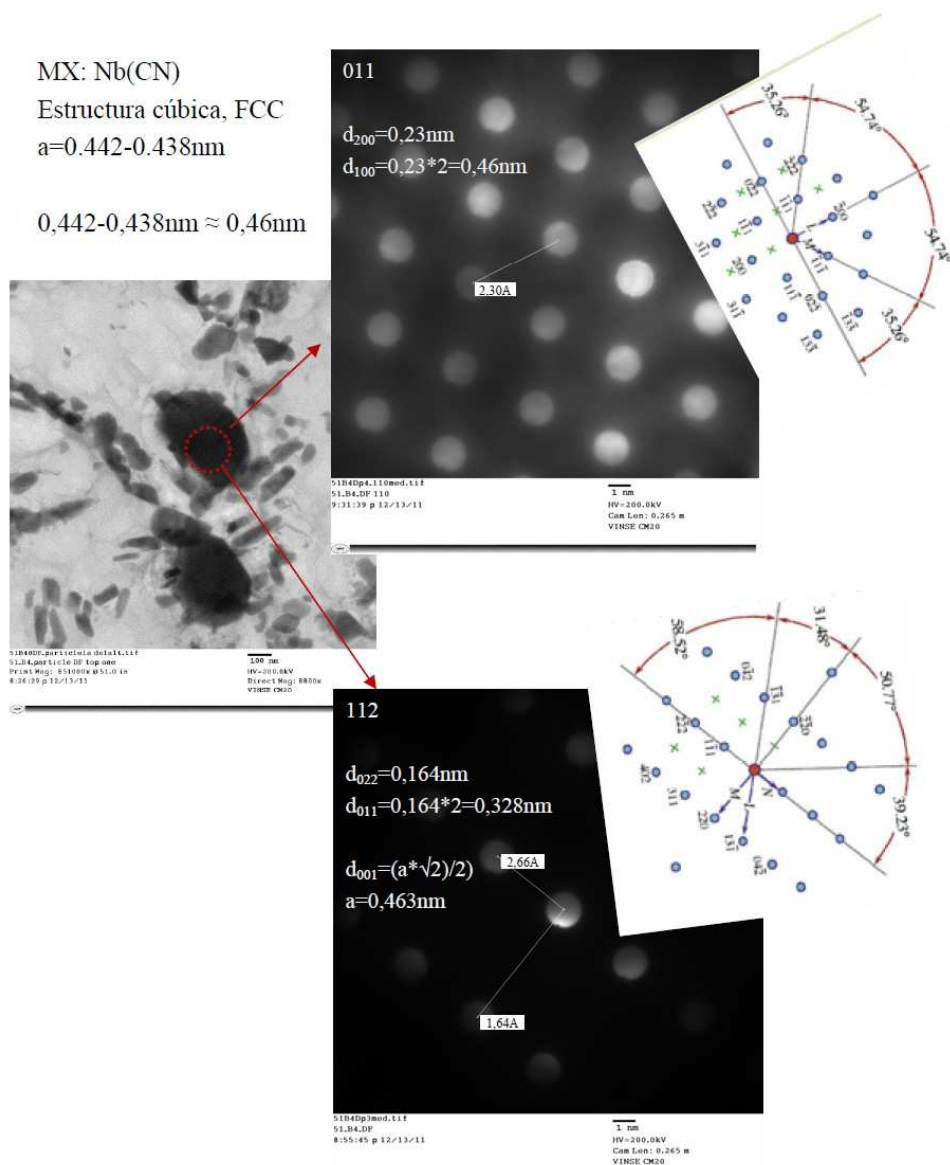
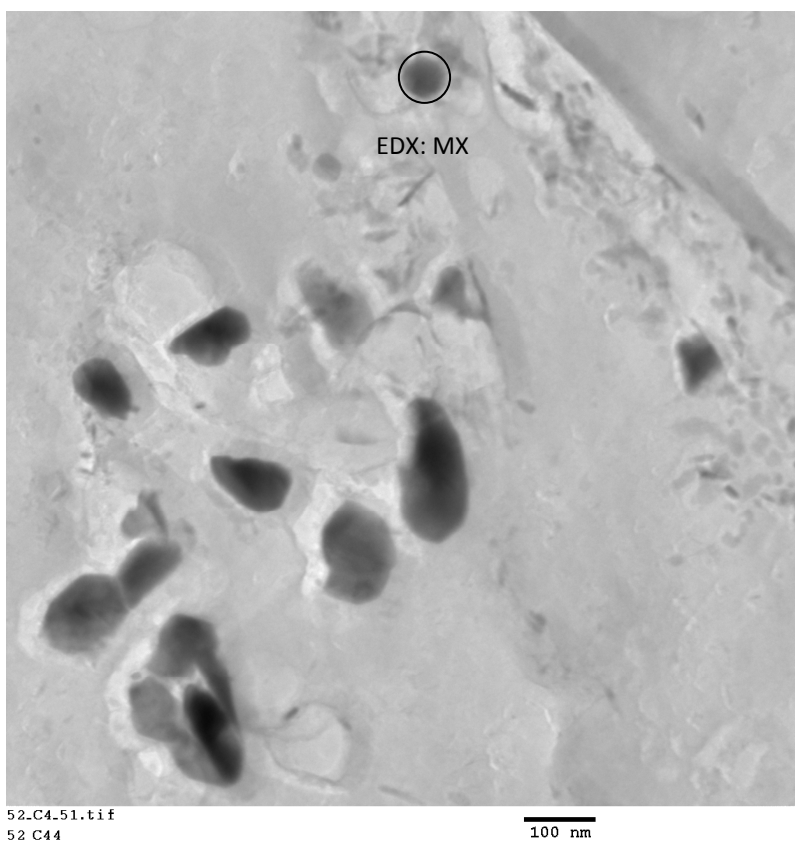


Fig. 6.20 Detalle del patrón de difracción de electrones de un carburonitruro NbX.

Además de los NbX, se encontraron precipitados MX de tamaños comprendidos entre 30-60 nm, que se distinguen de los anteriores por presentar además de en Nb, un elevado contenido en V y Cr. En la figura 6.21 se presenta una imagen de transmisión en la que se muestra una partícula de este tipo y su correspondiente espectro de dispersión de energías.



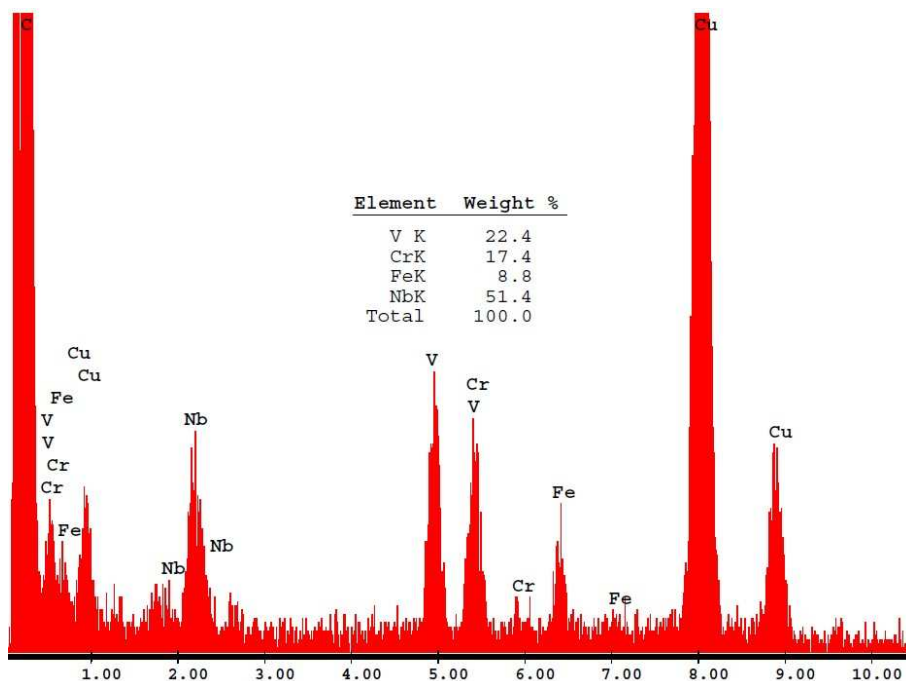
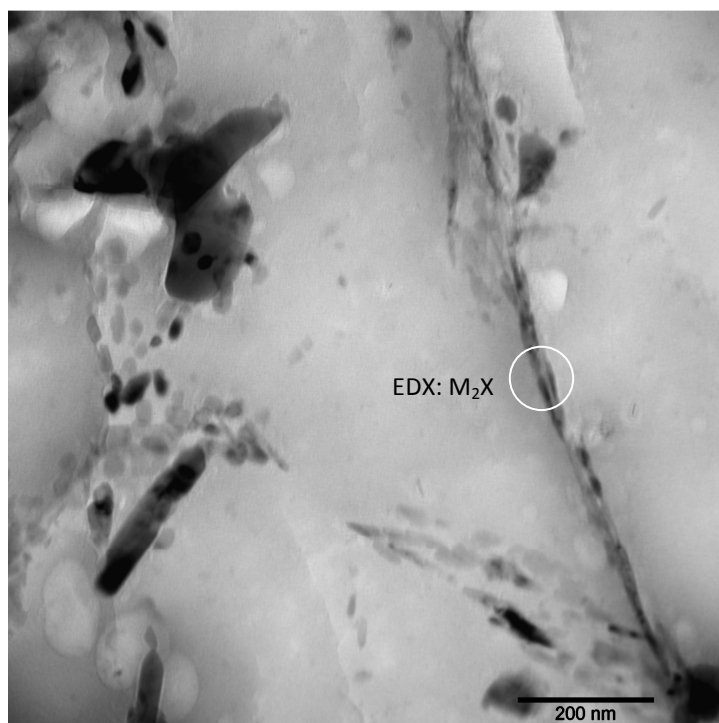


Fig. 6.21 Imagen de transmisión mostrando partículas de carbonitruros de MX en la aleación 52 y el correspondiente espectro de dispersión de energías.

Como se observa en la Figura 6.21, las partículas de carbonitruros MX ricas en V son muy pequeñas, por lo que no se fue posible obtener el correspondiente diagrama de difracción de electrones.

Según los resultados del Thermo-Calc, durante el tratamiento de solubilización a 1200°C se produce la disolución de un 40% de las partículas de carbonitruros MX. Como el límite de solubilidad de los carbonitruros VX es unos 100°C menor que el de los NbX (1100°C frente a 1200°C), estos podrán disolverse en tiempos cortos y a temperaturas más bajas. De modo, los MX ricos en V serán los que se disuelvan preferentemente durante el tratamiento de solubilización, y luego precipitarán durante el tratamiento de revenido a 750°C.

c) Nitruros M_2X . Estos precipitados tienen forma de aguja y como se muestra en la Figura 6.22 para una réplica de la aleación 54, se encuentran tanto en las fronteras de placas martensíticas como dispersos de manera uniforme en el interior de los granos de ferrita δ . El espectro de dispersión de energía de estas partículas muestran un elevado contenido en Cr, V y Fe siendo la concentración de estos elementos parecida a la que se obtuvo con el Thermo-Calc.



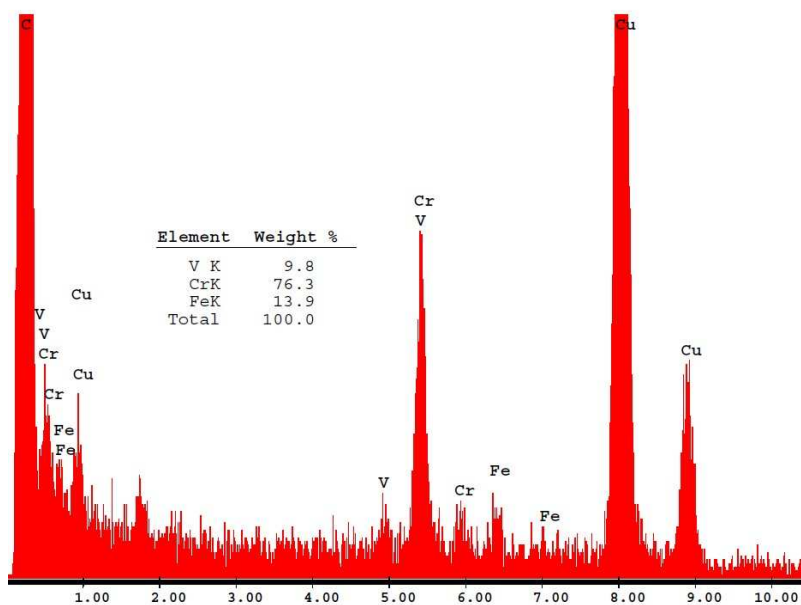
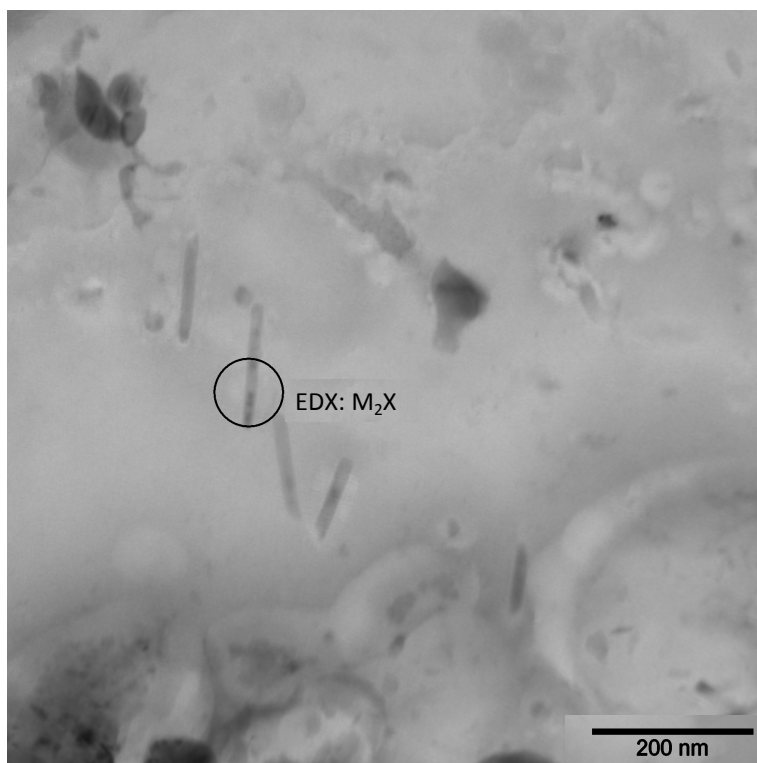


Fig. 6.22 Imagen de transmisión mostrando partículas M_2X en la aleación 54, y el correspondiente espectro de dispersión de energías.

Aunque los cálculos del Thermo-Calc muestran que tras el recocido a 750°C deberían aparecer tanto fase Laves como precipitados de la fase Z ((Cr,Nb,V)₂N), estas partículas no se ha encontrado en ninguna de las aleaciones estudiadas. Este resultado estaría de acuerdo con la bibliografía consultada, puesto que en la mayoría de los casos estas fases sólo aparecen en las probetas ensayadas un elevado número de horas a fluencia.

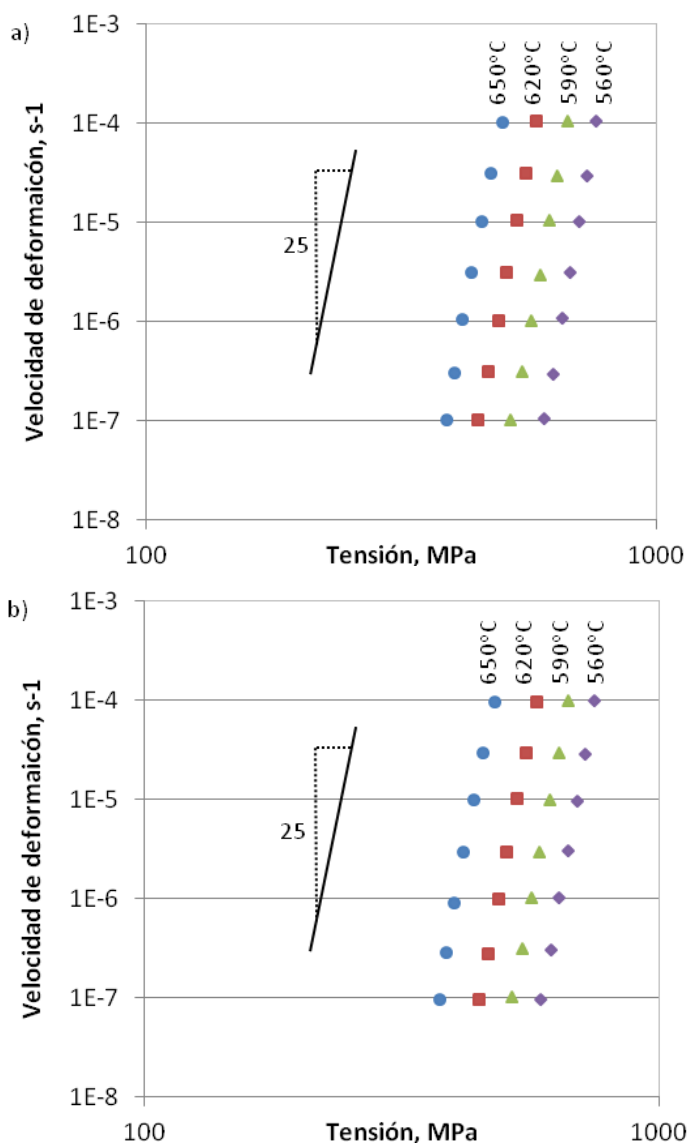
Finalmente indicar que en la aleación 52, no se ha encontrado Cu en los distintos precipitados analizados, resultados que concuerdan con los predichos con Thermo-Calc. Tras los tratamientos de solubilización y revenido, el Cu estaría en solución sólida y como es un elemento gammágeno, principalmente en la matriz martensítica.

6.5. PROPIEDADES MECÁNICAS A ALTA TEMPERATURA

El estudio del comportamiento mecánico en el intervalo de temperaturas comprendido entre 560 y 650°C se realizó mediante ensayos de cambio de velocidad de deformación en compresión, comprendidos entre 10^{-7} y 10^{-4} s⁻¹. En la Figura 6.23 se representa el resultado de dichos ensayos mediante curvas de la velocidad de deformación real, $\dot{\epsilon}$, en función de la tensión real para las aleaciones 51, 52, 53 y 54, respectivamente. A partir de estas curvas se han calculado tanto la energía de activación en fluencia, Q, como el exponente de la tensión, n, de acuerdo con la ecuación constitutiva de la fluencia:

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right) \sigma^n$$

donde A es una constante que depende del material, R es la constante de los gases, y T la temperatura absoluta.



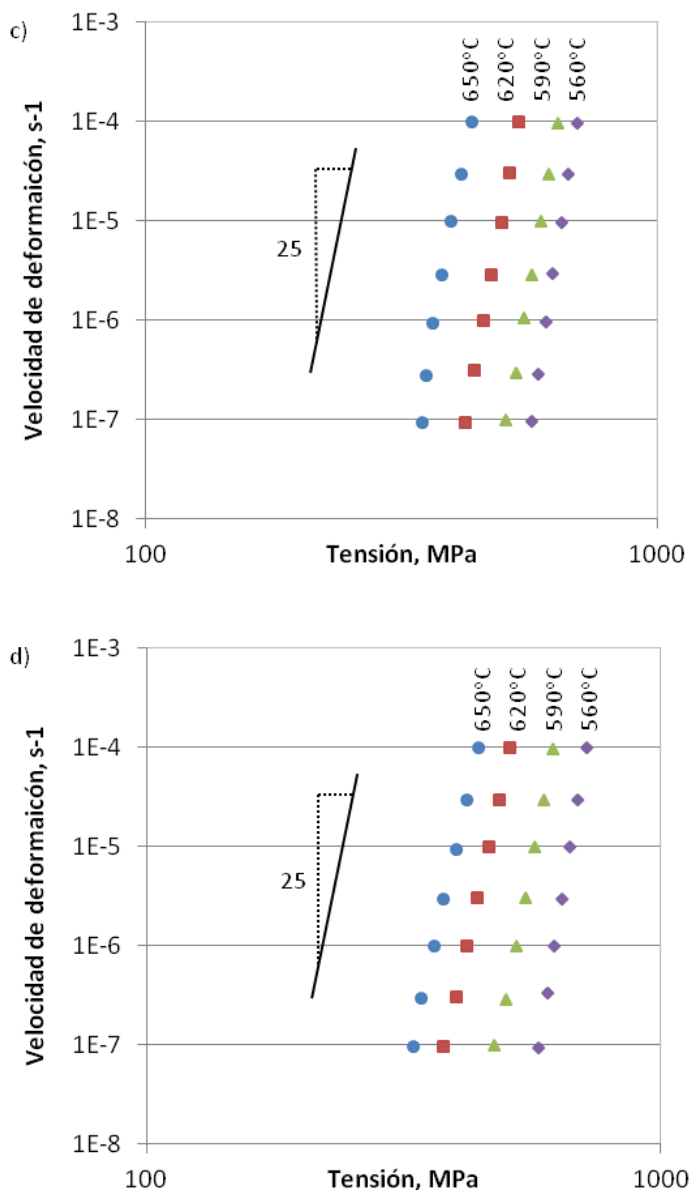


Fig. 6.23. Velocidad de deformación real, $\dot{\epsilon}$, en función de la tensión real para las aleaciones a) 51, b) 52, c) 53 y d) 54.

La figura 6.23, muestra un valor muy elevado para el exponente de la tensión, superior a 25, que llevaría asociado una elevada resistencia mecánica de las aleaciones en el rango de temperatura ensayado.

De acuerdo con la ecuación constitutiva de la fluencia, la energía de activación puede obtenerse a partir de los datos representados en la figuras 6.23 a partir de una representación en escala semilogarítmica de $\dot{\epsilon}$ frente al inverso de la temperatura absoluta de ensayo para un valor constante de la tensión. Como se muestra en la tabla 6.6, para todas las aleaciones se obtuvieron valores muy elevados de la energía de activación para la fluencia, que varían entre 875 para la aleación 52 hasta 1200 kJ/mol para la aleación 53.

Energía de activación Q (KJ/mol)			
51	52	53	54
897±72	875±235	1212±330	1075±104

Tabla 6.6. Valores obtenidos para la energía activación en las aleaciones estudiadas.

Tanto los valores obtenidos para el exponente de la tensión como para la energía de activación son muy superiores a los valores que presentan aleaciones ferríticas convencionales con o sin elementos en solución sólida, en las que n presenta un valor próximo a 5 y una energía de activación próxima al valor para la difusión a través a través de la red ferrítica (239 kJ/mol). Como se presenta en el próximo apartado, el estudio de la microestructura de estas aleaciones tras el ensayo de compresión a alta temperatura muestra que las interacciones entre las dislocaciones y las partículas de precipitados son muy frecuentes. Por ello, se asociaron los elevados valores de n y Q a un mecanismo de movimiento de dislocaciones

con una fuerte interacción entre éstas con las partículas de los precipitados presentes en la microestructura.

Los resultados de los ensayos de compresión indican que la aleación 53, sin Cu o Re añadidos, debería presentar mejores propiedades a fluencia ya que tiene valores de n y Q más elevados. Sin embargo, será necesario realizar ensayos de fluencia a rotura bajo carga constante para determinar la vida en servicio del material, ya que durante estos ensayos se producirá una degradación progresiva de las propiedades mecánicas a estas temperaturas que puede variar de una aleación a otra.

6.6. CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE LAS PROBETAS ENSAYADAS EN COMPRESIÓN A ALTA TEMPERATURA

El análisis de la microestructura después del ensayo de compresión a 650°C de las distintas aleaciones se realizó por microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Como este estudio tenía como objeto evaluar la estabilidad de la microestructura durante el ensayo, se prestó especial atención a la observación del tamaño y morfología de grano, al posible engrosamiento de los precipitados ya existentes o la precipitación de nuevas fases, así como a la anchura de las placas martensíticas para determinar si se ha producido coalescencia de las mismas. En la figura 6.24 se muestran algunas imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido en las que se compara la microestructura antes (columna izquierda) y después (columna derecha) del ensayo de compresión. En ningún caso se observan cambios microestructurales significativos entre ambos estados.

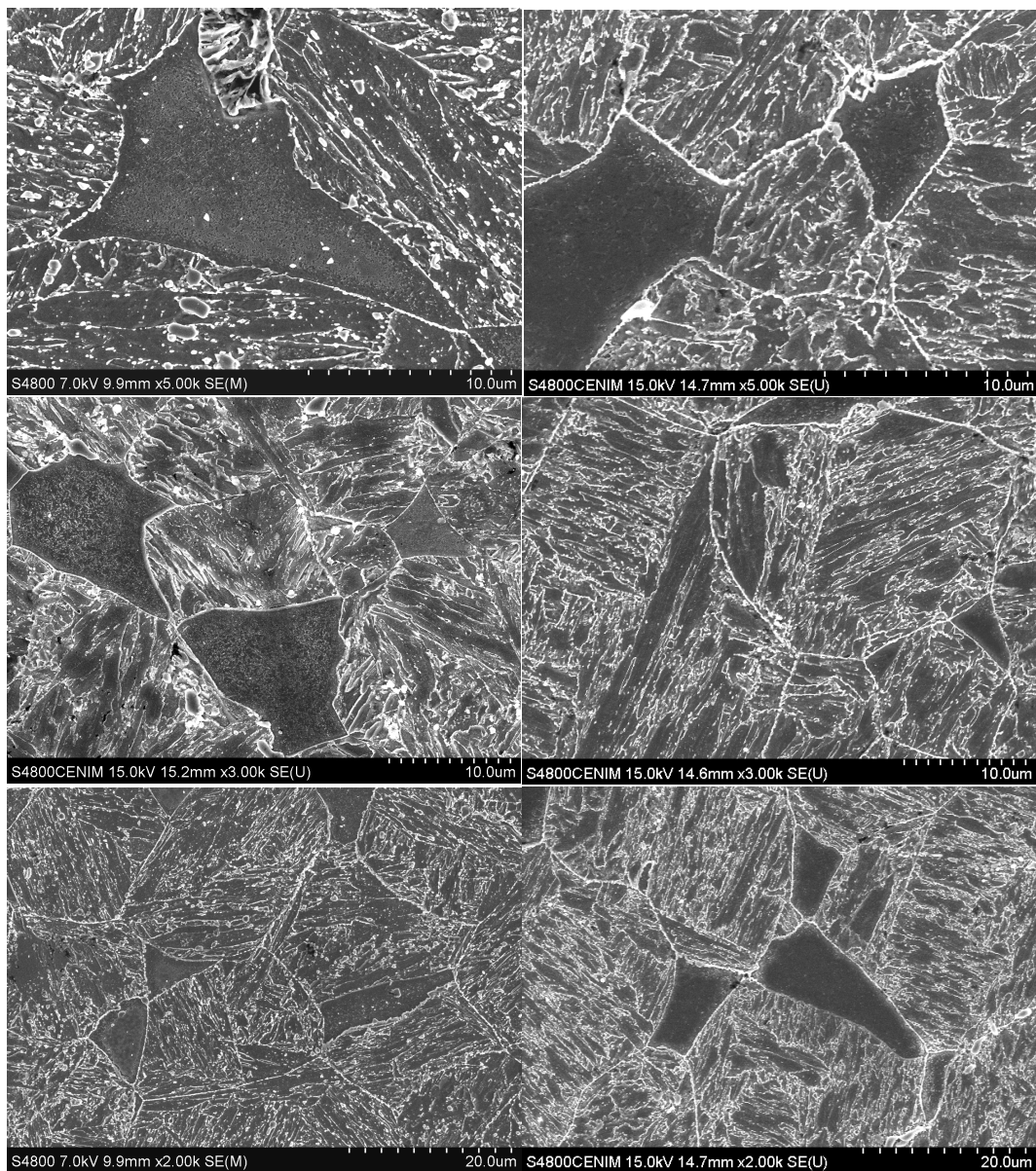
*Antes del ensayo**Después del ensayo*

Fig. 6.24. Microestructura por SEM antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo de compresión.

La estabilidad de la microestructura durante el ensayo de compresión se puede observar con mayor detalle por microrgrafía electrónica de transmisión. Como se muestra en la figura 6.25, no se observan diferencias significativas en la microestructura antes y después del ensayo. El tamaño de placa y morfología y distribución de los precipitados son los mismos antes y después de la deformación. Además, a falta de estudios más detallados, tampoco se aprecia la precipitación de nuevas fases ni existe diferencia en cuanto al tamaño de placa martensítica.

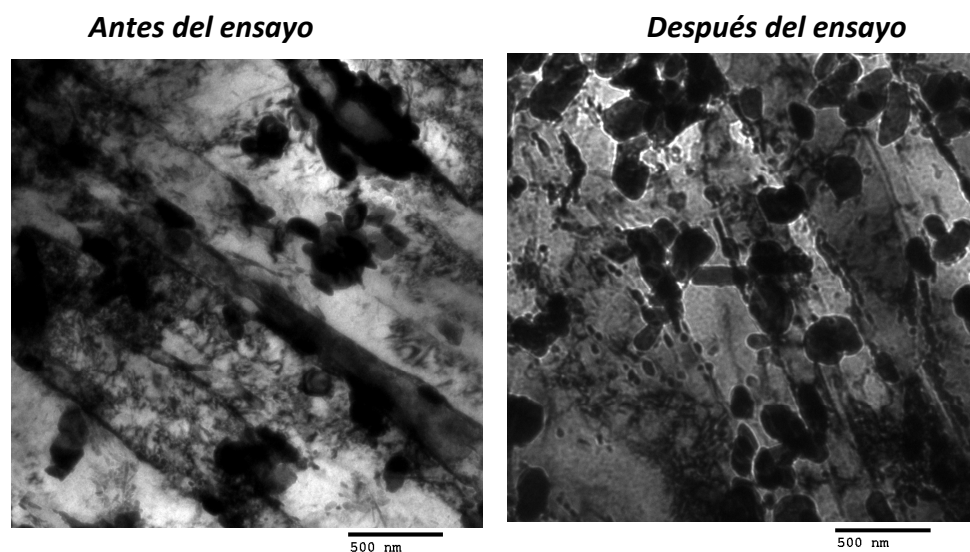


Fig. 6.25. Microestructura por TEM antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo de compresión.

7. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas del trabajo se resumen a continuación:

- Los ensayos por dilatometría indican que la totalidad de la fase austenítica transforma a martensita incluso a velocidades de enfriamiento lentas. La T_s se sitúa en torno a los 320°C y T_f estará muy cerca de la temperatura ambiente.
- Los ensayos por DRX confirman que el material presenta estructura BCC propia de la fase ferrítica/martensita revenida. No se detectan precipitados por encontrarse en contenidos por debajo del porcentaje mínimo detectable por el equipo, ni austenita retenida.
- Después del tratamiento seleccionado como óptimo (solubilización a 1200°C/1 hora seguido de un revenido a 750°C/1 hora y enfriamiento al aire), se obtiene en todas las aleaciones estudiadas una estructura bifásica formada por un 10-20% de islas de ferrita δ en una matriz de martensita revenida. El porcentaje de fase ferrítica es mayor en el caso de los aceros aleados con Re, lo que apuntaría a un papel alfégeno de este elemento.
- El tamaño de grano para la fase ferrítica es muy similar en todas las aleaciones, aproximadamente 10 μm .

- No existe alargamiento en los granos en la dirección de laminación a alta temperatura lo que indica que se ha producido recristalización durante el proceso.
- La solubilización a 1200°C/1hora no es suficiente para disolver la totalidad de precipitados MX. Por ello, los precipitados MX de gran tamaño, ricos en Nb, si se alinean a lo largo de la dirección de laminación.
- Los precipitados que se forman en este tipo de aceros son los carburos $M_{23}C_6$, nitruros M_2N y carbonitruros MX.. Aunque las simulaciones con el ThermoCalc apuntan a que debería haber también fase Laves y fase Z, no se encontraron en ningún caso.
- En la zona próxima a la interfase ferrita δ -matensita se produce un empobrecimiento en W y Cr debido a que han difundido hacia el frontera de grano para la formación de precipitados $M_{23}C_6$.
- Mientras que el Cu se encuentra en solución sólida en la correspondiente aleación y no aparece en los precipitados, en las aleaciones que continene Re se confirmó la presencia de este elemento en los precipitados del tipo $M_{23}C_6$.
- A partir de los ensayos de compresión a diferentes velocidades de deformación es posible obtener los parámetros n y Q. Se obtienen valores muy elevados que se asoció con un mecanismo de movimiento de dislocaciones con una fuerte interacción entre estas con las partículas de los precipitados presentes en la microestructura.

- La microestructura se mantiene estable durante el ensayo de compresión a alta temperatura. No se detecta engrosamiento de precipitados ni la formación de nuevas partículas. Tampoco se observó la coalescencia de las placas martensíticas.

8. INVESTIGACIONES FUTURAS

El trabajo desarrollado se enmarca dentro de una investigación más extensa que se llevará a cabo en los próximos años y que formará parte de una tesis doctoral. Los resultados obtenidos hasta el momento dejan lugar a nuevas incógnitas respecto a la microestructura y comportamiento mecánico de estos materiales, por lo que las acciones futuras irán orientadas en esta dirección

La planificación de la investigación para los próximos meses incluye los siguientes puntos.

- Ensayos de fluencia. Para ampliar la caracterización mecánica del material y determinar su vida en servicio se realizarán ensayos de fluencia a rotura.
- Para evaluar la evolución sufrida por los precipitados sometidos a tensión bajo el efecto de la temperatura, se comparará la microestructura antes y después de ensayo de fluencia. Se obtendrán réplicas por extracción con carbono y se estudiará la aparición de nuevas fases por TEM. Además se realizarán ensayos por EBSD antes y después de deformación para poder medir el tamaño de placa martensítica y determinar si se ha producido coalescencia de las mismas.
- Modificación del tratamiento térmico. La temperatura de solubilización elegida en nuestro caso ha sido de 1200°C. A esta

temperatura ha sido posible disolver la mayor parte de precipitados MX (0,6%) aunque se obtiene una estructura bifásica, 80% austenita y 20% de ferrita. De los resultados obtenidos por Thermocalc se deduce que reduciendo la temperatura de solubilización a 1050°C sería posible la formación de una estructura con mayor contenido en austenita, aunque la cantidad de precipitados MX sin disolver incrementaría hasta un 0.9%. De este modo se podrá elucidar cual de estos dos parámetros tiene mayor influencia en las propiedades finales del material, presencia de fase ferrítica o porcentaje de precipitados MX no disueltos.

- Esta previsto el estudio de un segundo grupo de aleaciones con un 2,25%Cr, basadas en el acero T23 pero con la adición de otros elementos aleantes en pequeña proporción. Estos materiales serían más económicos y podrían utilizarse a temperaturas de hasta 600°C.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Vitaly A. Prisyazhniuk, “*Strategies for emission reduction from thermal power plants*”, Journal of Environmental Management, 80 (2006) 75–82.

[2] Y.Takahashi, “*Study on creep-fatigue evaluation procedures for high-chromium steels—Part I: Test results and life prediction based on measured stress relaxation*”, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 85 (2008) 406–422.

[3] International Energy Outlook 2010 – Highlights.

[4] BP. Statistical Review of World Energy 2011.

[5] H.D. Schilling, “*How did the efficiency of coal-fired power stations evolve, and what can be expected in the future?*”, Obtenido el 4 de Noviembre de 2011 de: <http://www.sealnet.org/s/8.pdf>.

[6] “*Power Generation from Coal. Measuring and reporting efficiency performance and CO₂ emissions*”, International Energy Agency, 2010.

[7] R. Viswanathan, R. Purgert, S. Goodstine, J. Tanzosh, G. Stanko, J.P. Shingledecker and B. Vitalis, “*U.S. Program on Materials Technology for Ultrasupercritical Coal-Fired Boilers*”, Proc 5th Int. Conference on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, October 3-5, 2007, Marco Island, Florida

[8] Obtenido a 22 de Septiembre de 2011 de:

<http://www.energy.siemens.com/us/en/power-generation/power-plants/steam-power-plants/benson.htm#content=Efficiency>

[9] *"Capturing CO₂"*, EIA Report, Deborah Adams and John Davison, May 2007, ISBN: 978-1-898373-41-4.

[10] Heloisa Cunha Furtado, Iain Le May, *"High temperature degradation in power plants and refineries"*, Materials Research, 7 (2004) 103-110.

[11] R. Viswanathan, J. Sarver, and J.M. Tanzosh, *"Boiler Materials for Ultra-Supercritical Coal Power Plants—Steamside Oxidation"*, JMEPEG (2006) 15:255-274.

[12] J.Nutting, *"The structural stability of low alloy steels for power generation applications"*, Proc. Conf. Advanced heat resistant steels for power generation, 27-29 April 1998, Miramar Palace, San Sebastian, Spain.

[13] A.Hernas, G.Moskal, K.Rodak, J.Pasternak, *"Properties and microstructure of 12% Cr-W steels after long-term service"*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol.17. Issue 1-2, July-August 2006.

[14] R. Viswanathan W. T. Bakker, *"Materials for boilers in ultra supercritical power plants"*, Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference Miami Beach, Florida, July 23-26, 2000 IJPGC2000-15049.

[15] Ingo von Hagen, Walter Bendick, *"Creep resistant ferritic steel for power plants"*, Mannesmann Forschungsinstitut GmbH, Ehinger Strasse 200, 47259 Duisburg, Germany.

[16] V. Sklenicka, K. Kucharová, M. Svoboda, L. Kloc, J. Bursík, A. Kroupa , *“Long-term creep behavior of 9–12%Cr power plant steels”*, Materials Characterization 51 (2003) 35– 48.

[17] STAINLESS - stainless steels and their properties by Béla Leffler.

[18] Leonardo Cipolla, Tesis doctoral *“Conversion of MX Nitrides to Modified Z-Phase in 9-12%Cr Ferritic Steels”* DCAMM, Special Report, No. S116, March 2010.

[19] Sergio G. Laufgang, *“Aceros inoxidable”*, Termo Soldex S.A., 07/07/03.

[20] J. Hald, *“Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels”*, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 85 (2008) 30– 37.

[21] R. Agamennone, W. Blum, C. Gupta, J.K. Chakravarty, *“Evolution of microstructure and deformation resistance in creep of tempered martensitic 9–12%Cr–2%W–5%Co steels”*, Acta Materialia, 54 (2006) 3003–3014.

[22] Y.Z. Shen, S.H. Kim, H.D. Cho, C.H. Han, W.S. Ryu, C.B. Lee, *“M₂N nitride phases of 9% chromium steels for nuclear applications”*, Journal of Nuclear Materials 378 (2008) 153–158.

[23] K. Sawada, K. Suzuki, H. Kushima, M. Tabuchi, K. Kimura, *“Effect of tempering temperature on Z-phase formation and creep strength in 9Cr–1Mo–V–Nb–N steel”*, Materials Science and Engineering A, 480 (2008) 558– 563.

- [24] D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, C. Carrasco, G. Sauthoff, A.R. Kaysser-Pyzalla, *“Design and characterization of microstructure evolution during creep of 12% Cr heat resistant steels”*, Materials Science and Engineering A, 527 (2010) 3864–3876.
- [25] Clara Gabriela Panait, Anna Zielinska-Lipiec, Tomasz Koziel, Aleksandra Czyska-Filemonowicz, Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon, Walter Bendick, *“Evolution of dislocation density, size of subgrains and MX-type precipitates in a P91 steel during creep and during thermal ageing at 600 °C for more than 100,000 h”*, Materials Science and Engineering A, 527 (2010) 4062–4069.
- [26] Huiran Cui, Feng Sun, Ke Chen, Lanting Zhang, Rongchun Wan, Aidang Shan, Jiansheng Wu, *“Precipitation behavior of Laves phase in 10%Cr steel X12CrMoWVNbN10-1-1 during short-term creep exposure”*, Materials Science and Engineering A, 527 (2010) 7505–7509.
- [27] Leonardo Cipolla, Hilmar K. Danielsen, Dario Venditti, Paolo Emilio Di Nunzio, John Hald, Marcel A.J. Somers, *“Conversion of MX nitrides to Z-phase in a martensitic 12% Cr steel”*, Acta Materialia, 58 (2010) 669–679.
- [28] Hilmar Kjartansson Danielsen, John Hald, *“On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels”*, Materials Science and Engineering A, 505 (2009) 169–177.
- [29] D. San Martin, P.E.J. Rivera Diaz del Castillo, E. Peekstok, S. van der Zwaag. *“A new etching route for revealing the austenite grain boundaries in an 11.4% Cr precipitation hardening semi-austenitic stainless steel”*, Materials Characterization 58 (2007) 455–460.

- [30] M. Yoshizawa, M. Igarashi, “*Long-term creep deformation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants*”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84 (2007) 37–43.
- [31] M. Tamura, H. Sakasegawa, A. Kohyama, H. Esaka, L. Shinozuka, “*Effect of MX type particles on creep strength of ferritic steel*”, *Journal of Nuclear Materials*, 321 (2003) 288-293.
- [32] F. Abe, M. Takeike, K. Sawada, “*Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides*”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84 (2007) 3-12.
- [33] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Vol.7. Constitution and properties of steels*, VCH, Nueva York, EE. UU., 1992.
- [34] A. Kostka, K.-G. Tak, R.J. Hellmig, Y. Estrin, G. Eggeler, “*On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steel*”, *Acta Mater.* 55 (2007) 539–550.