

Estudio de la microestructura y las propiedades mecánicas de nuevos aceros diseñados para aplicaciones en centrales térmicas de alta eficiencia y baja emisión de CO₂



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Tesis Doctoral

Esther Benavente Martínez

Directores

José Antonio Jiménez Rodríguez

Vicente Amigó Borrás

Oscar A. Ruano Mariño

Julio, 2014



Estudio de la microestructura y las propiedades mecánicas de nuevos aceros diseñados para aplicaciones en centrales térmicas de alta eficiencia y baja emisión de CO₂



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

TESIS DOCTORAL
Esther Benavente Martínez

DIRECTORES
José Antonio Jiménez Rodríguez
Vicente Amigó Borrás
Óscar A. Ruano Mariño

València, Julio 2014

Memoria presentada por Esther Benavente Martínez en la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de València, en el programa de doctorado de Ingeniería y Producción Industrial, para optar al título de doctor.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido desarrollado en CENIM-CSIC en colaboración con la Unidad de Tecnología de Materiales de la UPV asociada al CSIC y mediante la ayuda de los proyectos MAT 2009 - 14385 y MAT 2012 - 39124.

*Als de casa, als de sempre i als més nous,
per estar ahí sempre els primers.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a aquellos que han hecho posible este trabajo.

En primer lugar a mis directores de tesis, al Dr. José Antonio Jiménez Rodríguez, al Dr. Vicente Amigó Borrás y al Dr. Óscar Antonio Ruano Mariño, así como al Dr. Manuel Carsí Cebrián, por su dedicación y valiosos consejos.

También al Prof. James Wittig de Vanderbilt University (Nashville, Tennessee, EEUU) y al Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso de la Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, Brasil) por la estupenda acogida y los conocimientos transmitidos durante las estancias que realicé con ellos.

A los miembros de CENIM y en particular al departamento de Metalurgia Física, donde se ha desarrollado la investigación, por el apoyo prestado a lo largo de estos cuatro años.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación recibida a través del programa de Formación de Personal Investigador (FPI) BES-2010-035572.

Y por último, a todos los que habéis sido compañeros y amigos durante este tiempo, tanto en Valencia como en Madrid, por todos los buenos momentos que hemos pasado, las risas compartidas y vuestras palabras de ánimo.

Gracias a todos.

RESUMEN

La mejora de la eficiencia de las centrales térmicas mediante el aumento de la temperatura y la presión de trabajo permite reducir el consumo de combustibles fósiles y las emisiones de CO₂, pero requiere el desarrollo de nuevos materiales capaces de soportar estas condiciones más extremas.

En el presente trabajo se han estudiado nuevos aceros que podrían ser utilizados para la fabricación de componentes en centrales térmicas de alta eficiencia y baja emisión de CO₂. Se han clasificado en dos grupos, Grupo I: Aceros con 14 % Cr diseñados para aplicaciones hasta 650 °C y Grupo II: Aceros con 2,25% Cr diseñados para aplicaciones hasta 600 °C.

Las distintas aleaciones fueron obtenidas por colada y laminadas a 900 °C. Posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico de solubilización y revenido para la obtención de una microestructura de martensita revenida reforzada con partículas de segunda fase, finas y homogéneamente distribuidas.

La caracterización mecánica se realizó entre 540 y 650 °C mediante ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación y ensayos de fluencia. Para la identificación de las fases presentes y el análisis de los cambios microestructurales que se producen durante el tiempo de permanencia a alta temperatura, las aleaciones fueron estudiadas tanto antes como después de los ensayos mecánicos, mediante difracción de rayos X, dureza Vickers, microscopía óptica y electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM) y difracción de electrones retrodispersados (EBSD).

Se detectó un cambio de comportamiento entre las regiones de alta y baja tensión y una pérdida de resistencia asociada a la degradación microestructural sufrida durante el tiempo de permanencia a elevada temperatura. A pesar de esto, algunas aleaciones alcanzan tensiones de rotura cercanas a los 100 MPa a 100.000 horas, debido a la gran interacción existente entre las dislocaciones y las partículas de refuerzo.

RESUM

La millora de la eficiència de les centrals tèrmiques mitjançant l'augment de la temperatura i la pressió de treball permet reduir el consum de combustibles fòssils i les emissions de CO₂ però requereix el desenvolupament de nous materials capaços de suportar aquestes condicions més extremes.

En el present treball s'han estudiat nous acers que podrien ser utilitzats per a la fabricació de components en centrals tèrmiques d'alta eficiència i baixa emissió de CO₂. S'han classificat en dos grups, Grup I: Acers amb 14 % Cr dissenyats per a aplicacions fins 650 °C i Grup II: Acers amb 2,25 % Cr dissenyats per a aplicacions fins 600 °C.

Els distints aliatges van ser obtinguts per colada y laminades a 900 °C. Posteriorment van ser sotmesos a un tractament tèrmic de solubilització i reveniment, per a l'obtenció d'una microestructura formada per martensita revinguda reforçada amb partícules de segona fase, fines i homogèniament distribuïdes.

La caracterització mecànica es va realitzar entre 540 y 650 °C mitjançant assajos de compressió amb canvis en la velocitat de deformació i assajos de fluència. Per a l'identificació de les fases presents i l'anàlisi dels canvis microestructurals que es produeixen durant el temps de permanència a alta temperatura, els aliatges van ser estudiats, tant abans com després dels assajos mecànics, mitjanant difracció de rajos X, duresa Vickers, microscòpia òptica i electrònica de rastreig i de transmissió (SEM i TEM) i difracció d'electrons retrodispersats (EBSD).

Es va detectar un canvi en el comportament entre les regions d'alta i baixa tensió i una pèrdua de resistència associada a la degradació microestructural soferta durant el temps de permanència a elevada temperatura. A pesar d'açò, alguns aliatges presenten tensions de ruptura properes als 100 MPa a 100.000 hores degut a la gran interacció existent entre les dislocacions i les partícules de reforç.

ABSTRACT

Power plants efficiency improvement by increasing operating temperature and pressure allows the reduction of fossil fuel consumption and CO₂ emissions but requires the development of new materials capable of supporting more extreme conditions.

In the present work, new steels have been studied with the aim of being used in high efficiency and low CO₂ emissions power plants components fabrication. They have been classified into two groups, Group I: 14 % Cr steels designed for applications up to 650 °C and Group II: 2.25 % Cr steels designed for applications up to 600 °C.

Different alloys were obtained by casting and they were rolled at 900 °C. Subsequently, materials were subjected to a heat treatment of normalizing and tempering in order to obtain a microstructure composed by tempered martensite reinforced with fine and homogeneously distributed second phase particles.

Mechanical characterization was performed between 540 and 650 °C by means of strain-rate-change tests in compression and creep tests. For phase identification and analysis of microstructural changes suffered during high temperature exposure, alloys were studied both before and after mechanical testing by X-ray diffraction, Vickers hardness, optical microscopy, scanning and transmission electronic microscopy (SEM and TEM) and electron backscatter diffraction (EBSD).

It was detected a change in the mechanical behavior between high and low stress regions and a resistance loss associated to de microstructural degradation suffered during high temperature exposure. In spite of that, some alloys reach a 100.000 hours creep rupture strength of 100 MPa due to the high interaction between dislocations and reinforcing particles.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Motivación y objetivos	1
1.2. Planificación de la investigación	2
Capítulo 2. Antecedentes	5
2.1. Generación y consumo energético	5
2.1.1. Centrales térmicas y combustibles fósiles	6
2.1.2. Desarrollo sostenible y eficiencia energética.....	8
2.1.3. Avances en las centrales térmicas	9
2.2. Materiales para centrales térmicas	12

2.2.1. Comportamiento a fluencia	14
2.2.1.1. Mecanismos de deformación en fluencia	16
2.2.2. Mecanismos de endurecimiento	18
2.2.3. Metalurgia física de aceros para centrales térmicas.....	20
2.2.3.1. Composición y microestructura	20
2.2.3.2. Efecto de los elementos aleantes.....	23
2.2.3.3. Partículas frecuentes en aceros para centrales térmicas.....	25
2.2.3.4. Cambios microestructurales a alta temperatura.....	27
2.3. Referencias.....	29

Capítulo 3. Desarrollo experimental..... 37

3.1. Diseño y obtención de las aleaciones	37
3.1.1. Composición de las aleaciones.....	37
3.1.2. Proceso de obtención por colada.....	38
3.2. Selección y aplicación del tratamiento térmico	39
3.2.1. Modelado con Thermo-Calc.....	38
3.2.2. Tratamiento térmico	39
3.3. Análisis químico de control.....	40
3.4. Dilatometría	42
3.5. Difracción de Rayos X	44
3.6. Microscopía óptica y electrónica.....	45
3.6.1. Preparación metalográfica convencional.....	46
3.6.2. Microscopía óptica.....	47
3.6.3. Microscopía electrónica de barrido	47
3.6.4. Difracción de electrones retrodispersados.....	48
3.6.5. Microscopía electrónica de transmisión	49
3.6.6. Análisis cuantitativo de imagen	52
3.7. Caracterización mecánica.....	53
3.7.1. Dureza Vickers (HV)	53

3.7.2. Ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación	53
3.7.3. Ensayos de fluencia.....	56
3.8. Referencias.....	58

Capítulo 4. Aceros 14 % Cr61

4.1. Resultados y discusión	61
4.1.1. Justificación del tratamiento térmico aplicado	61
4.1.1.1. Modelado termodinámico con Thermo-Calc.....	62
4.1.1.2. Estudio de las transformaciones de fase en enfriamiento continuo.....	67
4.1.2. Caracterización microestructural después del tratamiento térmico	71
4.1.3. Comportamiento mecánico a alta temperatura	88
4.1.3.1. Ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación.....	88
4.1.3.2. Ensayos de fluencia.....	91
4.1.3.3. Discusión del comportamiento mecánico a alta temperatura.....	93
4.1.3.4. Extrapolación del tiempo de vida.....	100
4.1.4. Caracterización después de los ensayos mecánicos.....	107
4.1.4.1. Medidas de dureza	107
4.1.4.2. Análisis por difracción de rayos X.....	111
4.1.4.3. Evolución microestructural durante los ensayos mecánicos.....	114
4.1.4.4. Estudio de la fractura	128
4.2. Conclusiones aceros 14 % Cr	132
4.3. 14 % Cr steels conclusions	134
4.4. Referencias.....	136

Capítulo 5. Aceros 2,25 % Cr 143

5.1. Resultados y discusión	143
5.1.1. Justificación del tratamiento térmico aplicado	143
5.1.1.1. Modelado termodinámico con Thermo-Calc.....	144
5.1.1.2. Estudio de las transformaciones de fase en enfriamiento continuo	149
5.1.2. Caracterización microestructural después del tratamiento térmico	152
5.1.3. Comportamiento mecánico a alta temperatura	166
5.1.3.1. Ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación	166
5.1.3.2. Ensayos de fluencia	170
5.1.3.3. Discusión del comportamiento mecánico a alta temperatura	172
5.1.3.4. Extrapolación del tiempo de vida.....	175
5.1.4. Caracterización después de los ensayos mecánicos.....	182
5.1.4.1. Medidas de dureza	182
5.1.4.2. Análisis por difracción de rayos X.....	185
5.1.4.3. Evolución microestructural durante los ensayos mecánicos.....	190
5.1.4.4. Estudio de la fractura	200
5.2. Conclusiones aceros 2,25 % Cr	203
5.3. 2,25 % Cr steels conclusions	206
5.4. Referencias.....	208

Capítulo 6. Conclusiones generales 213

6.1. Conclusiones generales	213
6.2. General conclusions	215

Capítulo 7. Futuras líneas de investigación217

7.1. Optimización de los elementos aleantes y el tratamiento térmico.....	217
7.1.1. Aceros 14 % Cr.....	218
7.1.2. Aceros 2,25 % Cr.....	219
7.2. Ajuste de los métodos de extrapolación del tiempo de vida.....	220
7.3. Caracterización más profunda de los materiales deformados en fluencia	221
7.4. Estudio de la resistencia a corrosión.....	221

1. INTRODUCCIÓN

1.1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

La energía es esencial para todas las actividades humanas por lo que el desarrollo de una población y la mejora en su calidad de vida están fuertemente relacionados con su disponibilidad y consumo.

La mayor parte de la energía que se consume actualmente en el mundo se genera en las centrales térmicas o termoeléctricas a partir de la combustión de combustibles fósiles, como el petróleo, el carbón y el gas natural. Sin embargo, este modelo es difícilmente sostenible por diversas razones. En primer lugar, por su incidencia negativa sobre el medio ambiente debido a las elevadas emisiones de gases contaminantes que se liberan a la atmósfera, principalmente CO₂. En segundo lugar, porque los combustibles fósiles son un recurso limitado y en algún momento será necesario sustituirlos por fuentes de energía renovables. Y,

finalmente, por el continuo aumento de la demanda de energía a nivel global a causa del rápido crecimiento de países emergentes, que provoca un continuo incremento de los precios.

Las fuentes de energía alternativas se plantean como solución a largo plazo pero todavía no resultan económicamente viables ni competitivas para su uso generalizado. Mientras tanto, los combustibles fósiles seguirán siendo los más utilizados a corto plazo, por lo que es necesario implantar medidas para reducir tanto su consumo como las emisiones de gases contaminantes provenientes de su combustión. La principal vía es la mejora de la eficiencia de las actuales centrales térmicas a partir del aumento de la temperatura y presión de trabajo. Es aquí donde surge la necesidad del desarrollo de nuevos materiales capaces de soportar estas condiciones más extremas.

Por estos motivos, en este trabajo se investigan nuevos aceros como candidatos para la fabricación de componentes de centrales térmicas de alta eficiencia y baja emisión de CO₂. Los aceros estudiados se dividen en dos grupos en función de su contenido en Cr. El primer grupo está compuesto por cuatro aleaciones con 14 % de Cr diseñadas para ser utilizadas en aplicaciones hasta 650 °C y el segundo grupo consta de tres aleaciones con 2,25 % Cr, mucho más económicas y que podrían utilizarse hasta 600 °C.

El objetivo general del trabajo se centra en la caracterización microestructural y el estudio de las propiedades mecánicas de estos siete nuevos aceros en función de su composición y del tratamiento térmico aplicado para determinar su viabilidad en aplicaciones a alta temperatura.

1.2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La investigación se ha dividido en distintas etapas, orientadas a la consecución del objetivo anteriormente planteado, y que se resumen a continuación:

1. Diseño y obtención de las aleaciones. A partir de la búsqueda bibliográfica y la experiencia previa del grupo de investigación se ha propuesto la obtención por colada de cuatro aleaciones para el grupo I, aceros con 14 % Cr y tres aleaciones para el grupo II, aceros con 2,25 % Cr. Los elementos aleantes se han seleccionado de forma que se garantice una adecuada resistencia a la oxidación a la temperatura de servicio y se promuevan mecanismos de endurecimiento por dislocaciones, solución sólida y precipitación de partículas de segunda fase.
2. Selección y aplicación del tratamiento térmico. A partir del modelado obtenido mediante el programa de cálculo termodinámico ThermoCalc y de los resultados obtenidos mediante ensayos dilatométricos, se ha seleccionado el tratamiento térmico a aplicar, consistente en una solubilización y un revenido a distintas temperaturas con el fin de obtener una microestructura compuesta, preferencialmente, por martensita revenida y reforzada con partículas de segunda fase, de pequeño tamaño y homogéneamente distribuidas, que dificulte el movimiento de las dislocaciones durante la deformación a elevada temperatura.
3. Caracterización después del tratamiento térmico. La identificación de las fases presentes y su caracterización se ha realizado mediante análisis por difracción de rayos X y por microscopia óptica y electrónica, de barrido (SEM) y transmisión (TEM). La composición semicuantitativa de las distintas fases se ha obtenido mediante análisis por dispersión de energía en SEM y TEM. Además, se ha obtenido la dureza de las distintas aleaciones.
4. Caracterización mecánica a alta temperatura. La evaluación del comportamiento mecánico del material a alta temperatura se ha realizado mediante ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación, a distintas temperaturas próximas a la de servicio. A partir de estos ensayos ha sido posible obtener los

parámetros n y Q_c , que caracterizan el comportamiento en el rango de temperaturas y tensiones de ensayo. Para determinar la vida en servicio de las distintas aleaciones se han realizado ensayos de fluencia en tracción a la temperatura prevista en servicio para cada grupo y a distintas tensiones. A partir de los resultados obtenidos se ha extrapolado la tensión de rotura para unos tiempos en servicio de referencia de 10.000 y 100.000 horas.

5. Caracterización después de los ensayos mecánicos. Las muestras ensayadas han sido sometidas a la misma caracterización realizada después del tratamiento térmico. Se han identificado las diferencias en el tamaño de grano y placa, la morfología y cantidad de precipitados formados y las fases presentes entre ambos estados, antes y después de la deformación. Además, se ha estudiado la zona de fractura en el material ensayado a fluencia. La relación entre la microestructura después del tratamiento térmico, la resistencia mecánica y la degradación sufrida durante los ensayos mecánicos permiten determinar cuáles son los factores más influyentes en el comportamiento a fluencia.

2. ANTECEDENTES

2.1. GENERACIÓN Y CONSUMO ENERGÉTICO

La energía es un bien estratégico cuya disponibilidad está fuertemente relacionada con la calidad de vida de la sociedad actual. Debido a su importancia, en las últimas décadas han surgido una serie de preocupaciones relacionadas con la generación y el consumo energético.

Desde los años 70, muchos países alertaron los problemas de la creciente dependencia energética de suministradores extranjeros, unidas al miedo por un inminente agotamiento de los combustibles fósiles, de los cuales proviene la mayor parte de la energía que se consume a nivel mundial [1]. Estas preocupaciones se agravaron a finales de los 90, con el aumento de la conciencia sobre el calentamiento global y, ya en la última década, por el exponencial incremento del consumo energético en países con elevada densidad de población

como China o India, debido a que las nuevas generaciones presentan un consumo per cápita mucho mayor que el de las generaciones anteriores. Tal es el aumento que, si se cumplen las expectativas, para satisfacer la demanda esperada, en las próximas dos décadas sería necesaria la instalación de tanta capacidad de generación de energía como fue instalada durante todo el siglo XX [2].

Sin embargo, debido a los recientes descubrimientos, en los últimos años se ha observado un aparente retraso en el agotamiento de los combustibles fósiles alertado en los años 70. El ratio reservas/producción, que indica el número de años que tardará una reserva en agotarse si la producción continúa al ritmo actual, permanece bastante constante: 40 para petróleo, 60 para gas natural y más de 120 para carbón, aunque su tendencia es al alza, con lo que probablemente existe suficiente petróleo y gas para este siglo, y carbón para dos siglos o más [3]. Por otro lado, y a pesar de sus múltiples ventajas, las energías renovables todavía no son económicamente competitivas [4-5]. Su principal inconveniente es su baja capacidad energética por lo que se requiere el uso de gran cantidad de materiales y de extensas superficies para su desarrollo, con el consecuente impacto tanto económico como ambiental. Estos factores, unidos a una mayor conciencia de la vulnerabilidad frente a la energía nuclear a raíz del reciente desastre en Japón (2011), hacen pensar que los combustibles fósiles seguirán siendo la principal fuente de generación de energía al menos en las próximas décadas.

2.1.1. Centrales térmicas y combustibles fósiles

La generación de electricidad a partir de los combustibles fósiles tiene lugar en las centrales térmicas. El diagrama de flujo básico de una central térmica se muestra en la figura 2.1. En ellas, el combustible es almacenado en parques o depósitos adyacentes desde donde es suministrado a la caldera donde tiene lugar la combustión. Una extensa red de tubos, por los que circula agua, rodean las paredes de la caldera. El vapor generado es conducido a alta presión y temperatura, haciendo girar los álabes de una 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, mientras que el calor extraído se expulsa a la atmósfera a través de las torres de refrigeración. De esta manera, la energía química almacenada por el combustible fósil se transforma en energía térmica a partir de combustión y, posteriormente, en energía eléctrica.

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.

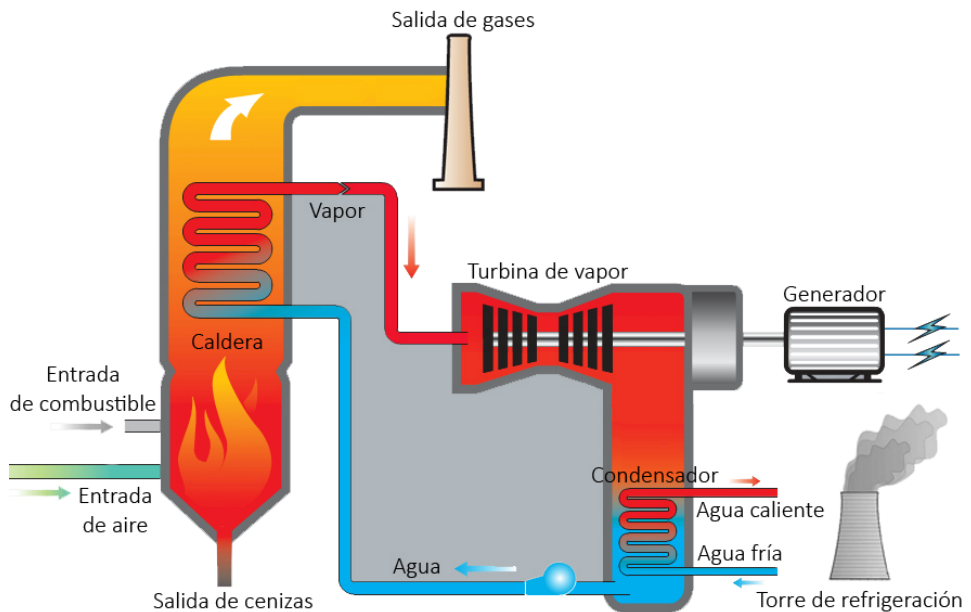


Figura 2.1. Diagrama de flujo básico de una central térmica.

La evolución de los precios de los distintos combustibles fósiles determina su rentabilidad para la generación de energía. Actualmente, el carbón es el más utilizado por ser el más abundante en las regiones con mayor consumo de energía del mundo, tales como China, EEUU, Europa, India y Australia [5] y, según las

predicciones de la EIA (*Energy Information Administration*) [6], es muy probable que siga siendo el principal combustible utilizado a nivel mundial en la generación de energía en las próximas décadas. Pero, independientemente del combustible fósil empleado, el principal inconveniente de este modelo energético es su elevado impacto ambiental, debido a la elevada emisión de gases contaminantes generados durante la combustión, principalmente CO₂ y que son responsables del calentamiento global.

2.1.2. Desarrollo sostenible y eficiencia energética

Dada la situación energética global, es fundamental establecer medidas que permitan utilizar los combustibles fósiles de forma sostenible y limitar las emisiones de CO₂. Las mejoras necesarias incluyen la optimización de las técnicas de captura y almacenamiento de CO₂ y el incremento del rendimiento de las centrales térmicas.

Mediante la implantación de tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CCS) es posible una reducción de las emisiones entre un 84 y un 90 % pero supone una pérdida de la eficiencia de entre un 8 y un 12 % [6-7]. Compensar esta reducción y seguir aumentando la eficiencia total de las centrales térmicas es posible, por una parte, mediante la optimización de las propias tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂, que reduzcan las emisiones sin disminuir la eficiencia. Por otra parte, mediante la implantación de mejoras en el diseño mecánico de los álabes de las turbinas y la eliminación de las pérdidas entre las distintas etapas del proceso, lo cual mejoraría el flujo de vapor y la eficiencia aerodinámica y térmica general de la turbina. Por último, y aunque estas medidas son beneficiosas, se conseguirían aumentos realmente significativos únicamente aplicando condiciones de trabajo (temperatura y presión) más extremas [8].

Los principales componentes de una central térmica de vapor básica funcionan con el ciclo Rankine. La eficiencia del proceso de conversión de la energía de combustión o térmica a trabajo está gobernada por las leyes de la termodinámica y viene limitada por la eficiencia de Carnot (2.1)[9]:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.1)$$

donde η es la eficiencia, T_1 es la temperatura absoluta del vapor en la entrada de la turbina y T_2 es la temperatura absoluta en la salida. Cabe considerar que esta eficiencia teórica se reduce considerablemente en la práctica debido a la fricción y otras pérdidas [10]. Según la ecuación de Carnot, a mayor diferencia entre la temperatura de vapor de salida y de entrada, mayor será la eficiencia del proceso. Debido a que la temperatura de salida viene determinada por la temperatura ambiente, para conseguir mayores eficiencias es necesario aumentar la temperatura de entrada [11]. De este modo, una central térmica que opere a 650 °C se obtendría una eficiencia un 3,4 % mayor que la que se obtendría trabajando a 600 °C.

2.1.3. Avances en las centrales térmicas

A lo largo del siglo XX se consiguieron grandes avances en la mejora de la eficiencia de las centrales térmicas mediante el aumento de la temperatura y presión de trabajo. Las centrales de principios de siglo eran capaces de operar a 1,3 MPa y 275 °C, con una eficiencia del 5 % mientras que en los años 20, se consiguieron eficiencias de 20 % operando a 3,6 MPa y 450 °C. Los continuos avances permitieron el desarrollo, durante los años 50, de las centrales conocidas como subcríticas, es decir, que trabajan por debajo del punto crítico del agua en el ciclo de Rankine (22,1 MPa y 374 °C). Estas centrales eran capaces de trabajar a entre 15 y 18 MPa y 540 °C con lo que se aumentó la eficiencia hasta el 30 % [12]. En la década de los 60 se desarrollaron las centrales supercríticas, con una temperatura de trabajo entre 540 y 600 °C y presiones entre 22,1 y 25 MPa y una eficiencia cercana al 42 %, mientras que en los 90, aparecieron las centrales ultra-supercríticas (USC), capaces de operar por encima de los 25 MPa de presión y 600 °C de temperatura y que alcanzaban eficiencias del 46 % [13].

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

Central térmica	MW	Parámetros de vapor	Combustible	Año	Eficiencia
Yuhuan	4 x 1000	26,2 MPa / 605 °C / 603 °C	Carbón pulverizado	2006-2007	≈ 45
Zouxian	2 x 1000	25 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2007	≈ 44
Yingkou	2 x 600	25 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2007	≈ 44
Kanshan	2 x 600	25 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2007-2008	≈ 44
Taizhou	2 x 1000	25 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2007-2008	≈ 44
Waigaoqiao	2 x 1000	26 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2007-2008	≈ 45
Torrevaldaliga Nord	660	25 MPa / 600 °C / 610 °C	Carbón pulverizado	2008	44,7
Tieling	2 x 600	25 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2008	≈ 44
Wuhu	2 x 660	25 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2008	≈ 44
Pucheng	2 x 660	25 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2008	≈ 44
Nigde	2 x 660	25 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2008-2009	≈ 44
Beilun	2 x 1000	26,2 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2008-2009	45,4
Isogo 2	600	28 MPa / 600 °C / 620 °C	Carbón pulverizado	2009	> 43
Haimen	2 x 1036	25 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2009	≈ 44
Nighai	2 x 1036	26,2 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2009	≈ 45
Beijang	2 x 1036	26,2 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2009	≈ 45
Westfalen	2 x 800	27,5 MPa / 600 °C / 610 °C	Carbón pulverizado	2011	≈ 46
Eemshafen	2 x 800	27,5 MPa / 600 °C / 610 °C	Carbón pulverizado	2012	> 46
Lünen	1 x 800	27 MPa / 600 °C / 610 °C	Carbón pulverizado	2012	≈ 46
Mainz	1 x 800	27,3 MPa / 600 °C / 610 °C	Carbón pulverizado	2013	≈ 46

Tabla 2.1. Características de centrales térmicas recientes.

aparición, junto con las plantas ultra-supercríticas. En la tabla 2.1 se recogen la capacidad energética (MW), los parámetros de vapor (presión, temperatura de vapor y temperatura de vapor recalentado), año de comercialización y eficiencia

de las principales centrales térmicas puestas en funcionamiento en los últimos años [11, 14].

Estudios recientes apuntan que sería posible el desarrollo de centrales térmicas capaces de operar hasta 650 °C en breve e incluso hasta 700-760 °C durante las próximas décadas, con presiones de hasta 35 MPa, en las que se conocen como centrales ultra-supercríticas avanzadas (A-USC) y que podrían llegar a tener una eficiencia superior al 50% [15-18].

Pequeñas mejoras en la eficiencia de las centrales térmicas mediante el incremento de la temperatura y presión de trabajo suponen grandes beneficios. El aumento 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 % [19].

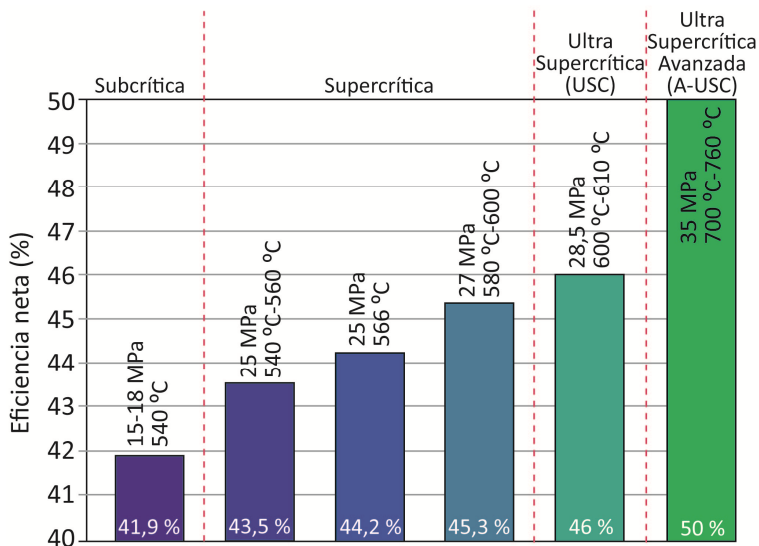


Figura 2.2. Clasificación de las centrales térmicas en función de las condiciones de trabajo y la eficiencia.

En la figura 2.2 se muestra una clasificación de distintas centrales térmicas y las previsiones para el futuro y se recogen sus parámetros de trabajo (presión y temperatura de vapor) junto con la eficiencia alcanzada en términos de poder calorífico bajo (*low heat value* “LHV”) y para carbón bituminoso.

2.2. MATERIALES PARA CENTRALES TÉRMICAS

Los materiales utilizados en aplicaciones a alta temperatura en centrales térmicas deben cumplir con una excelente resistencia frente a fluencia y frente a oxidación [20-21]. Además es conveniente que presenten una buena conductividad térmica y un bajo coeficiente de expansión para evitar fallos por fatiga térmica [22] así como facilidad para la fabricación (conformabilidad, soldabilidad, etc.) y buena estabilidad microestructural [23].

Los elementos críticos en una central térmica, por las altas temperaturas que soportan, son los componentes de la caldera y la turbina de vapor [24]. Las aleaciones utilizadas para la fabricación de la mayor parte de estos componentes son los aceros ferríticos y/o martensíticos, los aceros austeníticos y las superaleaciones base níquel. Los aceros ferríticos y/o martensíticos están limitados actualmente para aplicaciones a temperaturas por debajo de los 620 °C, los aceros austeníticos se utilizan entre 620 y 675 °C y, para temperaturas superiores a 675 °C, son necesarias las superaleaciones de níquel [25]. La combinación de estos materiales en la fabricación de los distintos componentes, en función de los requerimientos específicos, hace posible la construcción de centrales térmicas altamente eficientes y económicamente viables.

En cuanto a los aceros ferríticos y/o martensíticos, presentan una estructura cúbica centrada en cuerpo (BCC). Se trata de aleaciones de hierro cuyo principal elemento aleante es el cromo junto con pequeñas adiciones de otros elementos como el tungsteno, manganeso, molibdeno, vanadio, niobio, silicio, carbono y nitrógeno que se incluyen principalmente para conseguir un endurecimiento por precipitación, que otorga el buen comportamiento a alta temperatura al material. Estos aceros son ampliamente utilizados por su coste relativamente bajo y por su buena resistencia a la oxidación, que depende directamente del contenido en cromo [26]. Dentro de los aceros ferríticos y/o martensíticos utilizados para alta temperatura se diferencian dos grupos en función de la microestructura y el contenido de aleantes. Por una parte se emplean los aceros de baja aleación que contienen entre 1 y 3 % de Cr y un total de elementos aleantes menor que 5 % y, por otra parte, los conocidos como

9-12Cr, que contienen entre 9 y 12 % de Cr y un total de elementos de aleación en el rango de 10 a 20 %.

Con la suficiente adición de níquel al sistema hierro-cromo la aleación se vuelve austenítica, con estructura cúbica centrada en cara (FCC). Los aceros austeníticos presentan mayor resistencia y ductilidad que los ferríticos y/o martensíticos, además de una resistencia a fluencia mucho mayor por lo que pueden utilizarse a temperaturas más elevadas. Como inconvenientes, son considerablemente más costosos debido a la mayor cantidad de elementos aleantes que contienen, presentan un coeficiente de expansión térmica mayor y peor soldabilidad.

De manera general, los aceros ferríticos y/o martensíticos se utilizan para la fabricación de tubos y componentes de sección gruesa. Aunque su resistencia es menor, son preferidos frente a los austeníticos por su menor coeficiente de expansión térmica y mayor conductividad dado que la mayoría de los fallos tempranos en centrales térmicas pueden ser atribuidos al uso de aceros austeníticos propensos a fatiga térmica [27]. Para componentes de sección delgada, donde los efectos de la expansión térmica no son tan importantes, los aceros austeníticos pueden dar mejor resultado que los ferríticos y/o martensíticos, sobre todo por encima de los 620 °C, temperatura límite en servicio actual de estos últimos [28].

Para la fabricación de los componentes más críticos en las futuras centrales térmicas capaces de trabajar a 700 °C, las propiedades de los aceros no son suficientes, y será necesario el empleo de superaleaciones de níquel, con mejor resistencia a fluencia y a oxidación [29-31].

Por su coste considerablemente menor al de los aceros austeníticos y a las aleaciones de níquel, los aceros ferríticos y/o martensíticos han sido objeto de un gran número de investigaciones en los últimos años. Los estudios se centran en aumentar la temperatura de aplicación tanto de los aceros de baja aleación como de los de alta aleación. En concreto, estos últimos, aunque no pueden llegar a competir con las aleaciones de níquel, si podrían remplazar a los aceros

austeníticos en aplicaciones hasta 650 °C [32-38]. Los últimos avances incluyen la mejora en la resistencia a corrosión y a oxidación, así como la mejora de la resistencia a fluencia mediante la optimización de la composición química y tratamientos térmicos.

2.2.1. Comportamiento a fluencia

Gran parte de los componentes críticos de las centrales térmicas trabajan bajo condiciones de fluencia, que se define como la deformación plástica dependiente del tiempo que sufren los materiales sometidos a una tensión constante. La velocidad de deformación en fluencia no solamente depende de la magnitud de la tensión aplicada, sino también del tiempo y de la temperatura [39]. En metales, la fluencia es un fenómeno típico de altas temperaturas que sucede de manera general cuando $T > 0,4T_f$, siendo T_f la temperatura absoluta de fusión del material y bajo cargas inferiores a las del límite elástico.

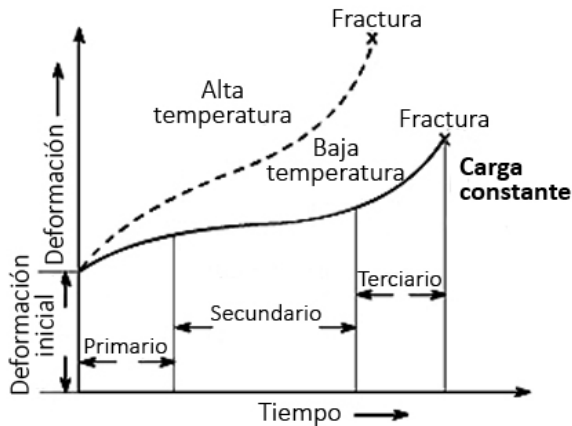


Figura 2.3. Comportamiento típico a fluencia.

El comportamiento típico de un material a fluencia queda representado en la figura 2.3. En el momento de aplicar la fuerza se produce una deformación instantánea inicial y, si se mantiene la tensión, el material continúa 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 deformación. 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 [40], 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 del material y del deterioro del material previo a la rotura, que se produce debido a cambios microestructurales como la separación de los bordes de grano y la formación de fisuras internas, cavidades y huecos [41].

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. La siguiente ecuación relaciona la velocidad de deformación en el estado estacionario con las variables del proceso [40]:

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right) \sigma^n \quad (2.2)$$

donde $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación del material, A es una constante, σ es la tensión aplicada, n es el exponente de la tensión, Q_c es la energía de activación para la deformación (creep), R es la constante universal de los gases (8,31 J/Kmol) y T la temperatura. 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. En esta ecuación no existe una dependencia con el tamaño de grano y es típica de la deformación por movimiento de dislocaciones. Bajo condiciones de bajas temperaturas y/o altas tensiones puede producirse la rotura de la ley potencial de la fluencia y la velocidad de deformación pasa a tener una dependencia exponencial con la tensión.

2.2.1.1. Mecanismos de deformación en fluencia

A baja temperatura la deformación ocurre por deslizamiento de dislocaciones, y los fenómenos de endurecimiento tienen una importancia fundamental por lo que no existen ecuaciones que describan la deformación del tipo representado en la ecuación 2.2. Por el contrario, a temperatura elevada tienen lugar fenómenos de difusión atómica que asisten a los mecanismos de deformación. Algunos de los mecanismos de deformación reconocidos son: fluencia difusional, deslizamiento de fronteras de grano y fluencia por movimiento de dislocaciones. Cada mecanismo de deformación tiene valores específicos tanto de n , exponente de la tensión, como de Q_c , energía de activación, que es constante en un cierto intervalo de temperaturas.

Fluencia difusional ($n = 1$)

La fluencia difusional consiste en el flujo de vacantes, inducido por gradientes de tensión, desde las proximidades de las fronteras de grano sujetas a tracción hacia las sometidas a compresión, tal y como se muestra en la figura 2.4.

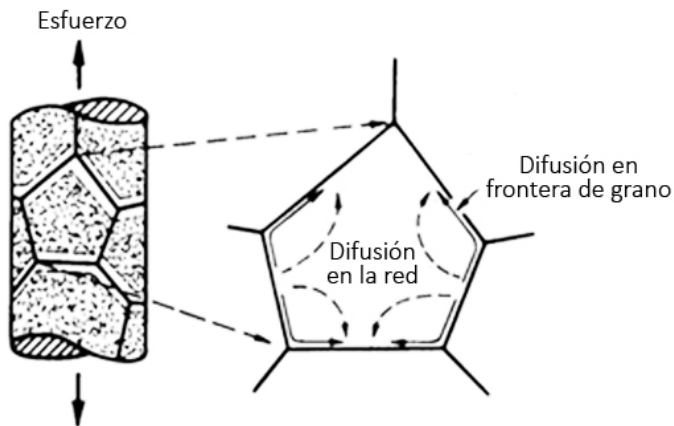


Figura 2.4. Deformación por fluencia difusional.

Opera a temperaturas muy elevadas ($T \approx 0,9T_p$) que permiten una alta difusión y puede tener lugar a través de la red cristalina, según propusieron Nabarro [42] y Herring [43], o a lo largo de las fronteras de grano, según Coble [44]. En ambos casos el valor del exponente de la tensión es $n = 1$ mientras que

la energía de activación para la deformación, Q_c , toma el valor de la energía de activación para la difusión en la red en el primer caso y el de la energía de activación para la difusión en borde de grano para el segundo caso.

Deslizamiento de fronteras de grano ($n = 2$)

El deslizamiento de fronteras de grano se produce por el movimiento de granos individuales que se deslizan unos sobre otros a lo largo de su frontera común, tal y como se muestra en la figura 2.5.

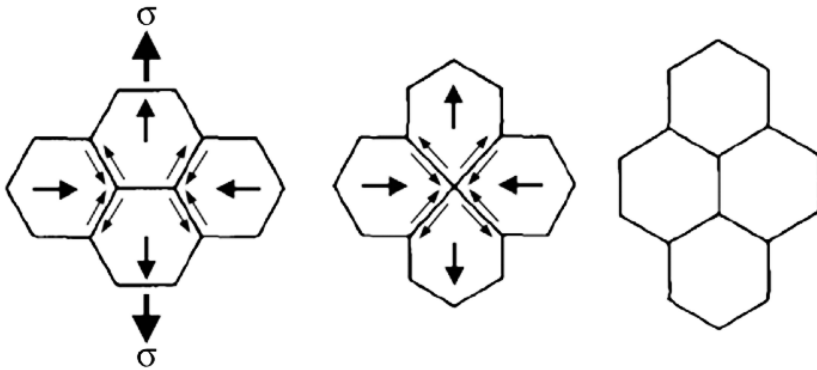


Figura 2.5. Deformación por deslizamiento de frontera de grano.

Este mecanismo tiene lugar bajo ciertas condiciones de velocidad de deformación y temperatura, en materiales de grano fino ($<15 \mu\text{m}$) y con alto ángulo de desorientación y es el responsable de la deformación superplástica. Se caracteriza por un valor de $n = 2$ y Q_c puede corresponder a la difusión a lo largo de las fronteras de grano o a través de la red, en función de la temperatura.

Fluencia por movimiento de dislocaciones ($n = 3-8$)

En este caso la deformación está controlada por el movimiento de las dislocaciones, que tiene lugar en dos etapas secuenciales tal y como se muestra en la figura 2.6. Por una parte se produce el deslizamiento de las dislocaciones a lo largo de los planos de deslizamiento hasta que son frenadas por la presencia de algún obstáculo. En este momento tiene lugar el trepado, que consiste en la

superación del obstáculo mediante el movimiento fuera del plano de deslizamiento con ayuda de la difusión atómica.

El proceso más lento es el que controla la deformación por lo que se pueden diferenciar dos fenómenos. Por una parte, se habla de “*solute drag*”, con $n = 3$, cuando las dislocaciones son frenadas en los planos de deslizamiento debido a la presencia de atmósferas de soluto y el deslizamiento es más lento que el trepado y, por otra parte, cuando la velocidad de trepado es menor que la de deslizamiento, se habla de fluencia controlada por trepado, con $n = 5$. Este es el caso más común para la mayoría de las aleaciones y metales puros. El valor de la energía de activación, Q_c , en ambos casos es igual al correspondiente a la autodifusión a través de la red.

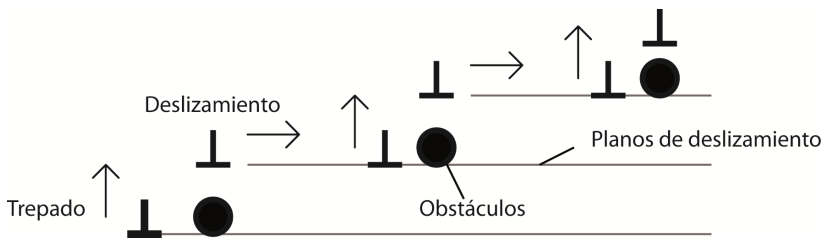


Figura 2.6. Deformación por la acción combinada del deslizamiento y trepado de dislocaciones.

2.2.2. Mecanismos de endurecimiento

La habilidad del material para deformar plásticamente depende de la habilidad de las dislocaciones para moverse a través de la red cristalina. Dificultando el movimiento de las dislocaciones es posible endurecer el material de manera que se mejoran sus propiedades mecánicas [45]. Existen diferentes mecanismos de endurecimiento que dificultan la movilidad de las dislocaciones y pueden ser empleados en la mejora de la resistencia a fluencia: endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por precipitación, endurecimiento por borde de grano o endurecimiento por dislocaciones [46]. La contrapartida a este aumento de la resistencia suele ser la disminución de la ductilidad, la cual se debe tener siempre presente.

Endurecimiento por solución sólida

Un átomo de impureza en solución sólida dentro de una matriz cristalina suele causar una distorsión en la red que produce un campo de tensión a su alrededor. En el caso de átomos en solución sólida sustitucional la distorsión tiene lugar cuando existen diferencias de tamaño entre los átomos de la matriz y los átomos del soluto mientras que cuando se encuentran en solución sólida intersticial la distorsión se crea cuando los átomos de soluto son mayores que los espacios intersticiales que ocupan. El campo de tensión creado por los átomos de soluto interacciona con el campo de tensión de una dislocación y frena su movimiento, dando lugar a un material más duro y resistente [40].

Endurecimiento por precipitación

El endurecimiento por precipitación tiene lugar cuando los átomos en solución no se disuelven en la matriz sino que forman partículas de segunda fase finas y homogéneamente dispersas. Estas partículas suelen ser más resistentes que la matriz y no pueden ser atravesadas por las dislocaciones por lo que frenan su movimiento [45]. El endurecimiento por precipitación es el mecanismo más importante para la obtención de aceros con alta resistencia a fluencia. La dispersión de precipitados finos estabiliza las dislocaciones libres y la estructura de subgranos frente a los procesos de recuperación de manera que contribuyen de manera indirecta también al endurecimiento por dislocaciones y por frontera de grano [47].

Endurecimiento por frontera de grano

Las fronteras de grano también actúan como barreras para el movimiento de las dislocaciones. Las dislocaciones se apilan en las fronteras de grano debido a la imposibilidad de atravesarlas y provocan la activación de los sistemas de deslizamiento de los granos adyacentes. Cuanto menor es el tamaño de grano, menor es el número de dislocaciones apiladas y por tanto menor es la capacidad de inducir la deformación en los granos adyacentes. Este endurecimiento recibe también el nombre de Hall-Petch [48-49]. En el caso de los aceros ferríticos y/o

martensíticos este efecto se consigue con el temple del material que crea una estructura de bloques y placas martensíticas equivalente a un tamaño de grano fino [50].

Endurecimiento por dislocaciones

El aumento de la densidad de dislocaciones aumenta la resistencia del material frente a la deformación plástica ya que su movimiento se ve dificultado debido a las interacciones que se producen entre ellas. Para mantener el efecto del endurecimiento por dislocaciones es necesario mantener su densidad en la microestructura, que se pierde cuando tienen lugar fenómenos de restauración o recristalización a alta temperatura. Por este motivo, el endurecimiento por dislocaciones solo se produce para temperaturas intermedias y tiempos cortos de permanencia bajo las condiciones de fluencia [47].

2.2.3. Metalurgia física de aceros para centrales térmicas

2.2.3.1. Composición y microestructura

Los aceros ferríticos y/o martensíticos para aplicaciones en centrales térmicas pueden presentar distintas microestructuras que dependen tanto de la composición como del tratamiento térmico aplicado. En la figura 2.7 se recoge el diagrama de fases Fe-Cr [51] donde se muestran los diferentes constituyentes presentes en el sistema, en función del contenido en Cr y la temperatura.

La adición de elementos aleantes para promover distintos mecanismos de endurecimiento produce variaciones en el diagrama de fases. Por ejemplo, tal como se observa en la figura 2.8, con la adición de pequeñas cantidades de C (0,1 %) se produce el desplazamiento del bucle austenítico (γ) hacia mayores concentraciones de Cr así como un ensanchamiento de la región bifásica ferrítica-austenítica ($\alpha + \gamma$) [52-53]. Además tiene lugar la precipitación de partículas de segunda fase como M_7C_6 o $M_{23}C_6$, dependiendo del contenido en

Cr. En la nomenclatura utilizada, M representa un átomo de un elemento metálico mientras que X representa un átomo de carbono o nitrógeno.

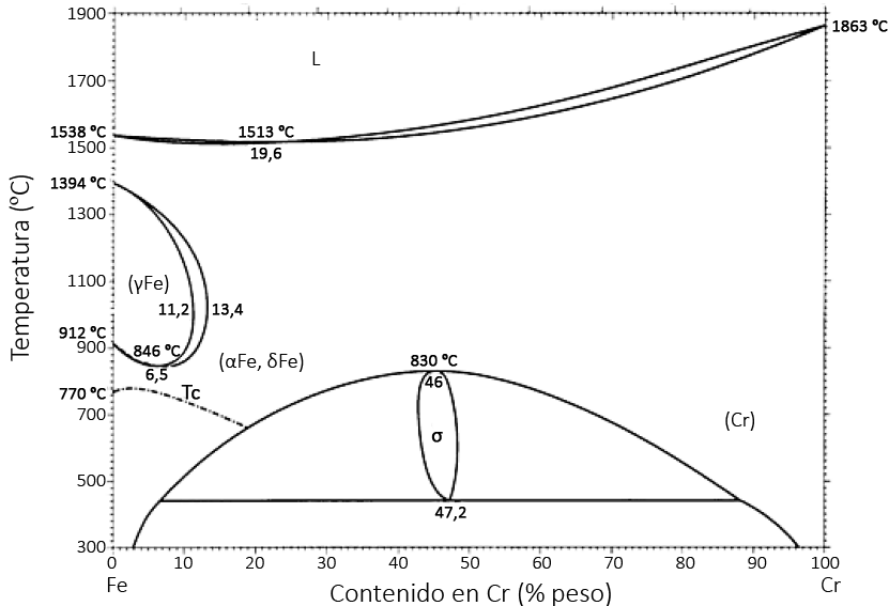


Figura 2.7. Diagrama de fases Fe-Cr.

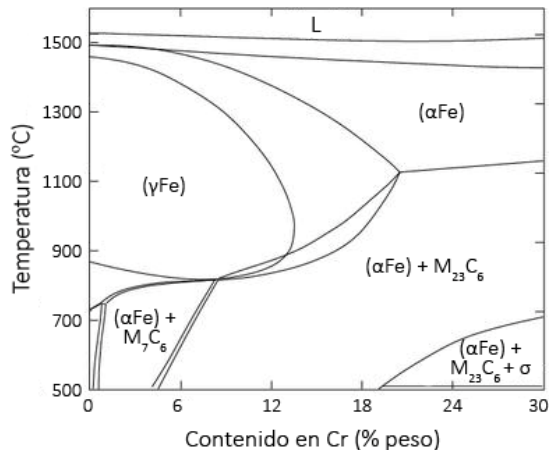


Figura 2.8. Diagrama de fases Fe-Cr para 0,1 % C.

Los aceros ferríticos y/o martensíticos de alta resistencia a fluencia son sometidos a un tratamiento de solubilización y revenido antes de su puesta en servicio [54]. Durante la solubilización el material es calentado a temperaturas

elevadas (900 - 1200 °C) para permitir la puesta en solución de los elementos aleantes y posteriormente se somete a un revenido a temperaturas inferiores (500 - 800 °C) para favorecer la precipitación fina y homogénea de partículas de segunda fase.

En función del contenido en Cr, el tratamiento de solubilización tiene lugar en la región austenítica o en la región bifásica ferrítica-austenítica. Con un enfriamiento lo suficientemente rápido desde estas temperaturas hasta la temperatura ambiente se produce la transformación de la fase austenítica a martensita. La estructura de paquetes, bloques y placas martensíticas obtenida es, junto a la precipitación de partículas de segunda fase, un importante mecanismo de endurecimiento. En el caso de los aceros solubilizados en una región bifásica, se obtendrá una estructura compuesta por islas de granos de ferrita δ en una matriz martensítica. La ferrita δ presenta poca cantidad de precipitados, no tiene estructura de subgranos y contiene baja densidad de dislocaciones [55] por lo que es importante minimizar su contenido en favor de la formación de martensita, que ofrece mejores propiedades resistentes a alta temperatura.

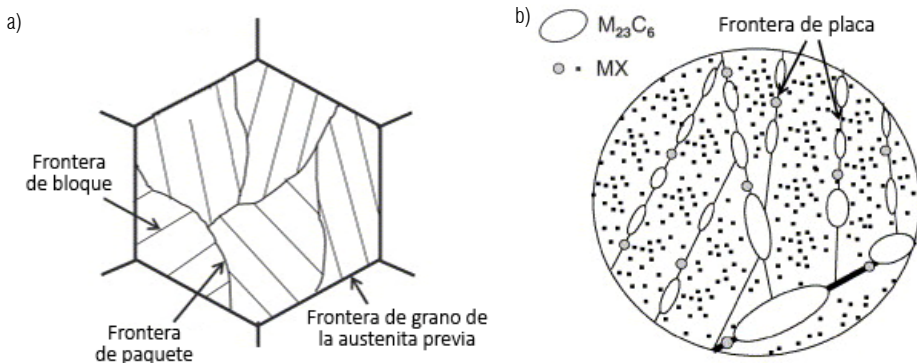


Figura 2.9. Estructura típica de un acero 9 % Cr después del tratamiento térmico, a) vista general y b) vista ampliada.

Posteriormente, con el revenido de la martensita, se consigue una estructura mucho más estable frente a la temperatura. La martensita revenida mantiene la estructura de paquetes, bloques y placas martensíticas y está reforzada con partículas de segunda fase que resultan muy efectivas para el impedimento del movimiento de las dislocaciones. En la imagen 2.9 se muestra

un esquema de la microestructura típica para un acero con 9 % Cr, después de un tratamiento de solubilización y revenido. En la imagen de la derecha (2.9a) se representa una vista general de la estructura martensítica mientras que la imagen de la izquierda (2.9b) muestra una región ampliada donde se ha representado la elevada precipitación de partículas $M_{23}C_6$ y MX en frontera de grano y placa [35].

2.2.3.2. Efecto de los elementos aleantes

Cada uno de los elementos aleantes es añadido buscando un efecto específico en las propiedades de los aceros. El efecto combinado de todos ellos determina el tipo de microestructura y partículas de segunda fase formadas. A continuación se recogen las propiedades que ofrecen al acero los principales elementos de aleación.

Efecto del cromo (Cr)

El cromo es un elemento estabilizador de la ferrita y formador de carburos. Proporciona al acero resistencia frente a la corrosión y la oxidación, que aumenta de manera proporcional a su contenido [56]. Un contenido mínimo del 12 % Cr es necesario para asegurar buena resistencia a oxidación a temperaturas por encima de 600 y hasta 650 °C [34, 57-59]. Es formador de ferrita δ , que es considerada generalmente perjudicial, por lo que debe ser compensado con la adición de elementos estabilizadores de la austenita.

Efecto del carbono (C) y el nitrógeno (N)

El carbono y el nitrógeno son elementos gammágenos, de pequeño radio atómico y que ocupan espacios intersticiales en la red. Son estabilizadores de la austenita y fundamentales en las reacciones de precipitación. Promueven la formación de carburos, nitruros y carbonitruros, que mejoran la resistencia a fluencia [60] aunque añadidos en exceso pueden resultar perjudiciales debido a que pueden empobrecer en Cr la matriz.

Efecto del niobio (Nb), titanio (Ti) y vanadio (V)

El niobio, el titanio y el vanadio son elementos estabilizadores de la ferrita e importantes formadores de carburos. Combinados con el C o N forman carbonitruros finos que mejoran la resistencia a fluencia, sobre todo en el caso del vanadio [61]. El niobio puede promover la formación de fase Z [62]. Los carburos de niobio y titanio son muy estables a elevada temperatura y se necesitan altas temperaturas de solubilización para lograr su disolución [35, 63].

Efecto del molibdeno (Mo) y wolframio (W)

El molibdeno y el wolframio son elementos estabilizadores de la ferrita. Contribuyen al endurecimiento por solución sólida y a la formación de precipitados $M_{23}C_6$ y fases Laves [56]. Además la adición de wolframio reduce la temperatura de inicio de la transformación martensítica y promueve la formación de una estructura de subgrano fino [64].

Efecto del cobalto (Co), cobre (Cu) y manganeso (Mn)

El cobalto, el cobre y el manganeso son elementos estabilizadores de la austenita y se añaden para minimizar la formación de ferrita δ . El cobre favorece el endurecimiento por precipitación al formar partículas en los bordes de las placas martensíticas, retardando su coalescencia y promueve la formación de fases Laves [64]. El cobalto permanece en solución sólida [65] y estabiliza los pequeños precipitados MX.

Efecto del boro (B)

La adición de boro se considera beneficiosa para la mejora de la resistencia a alta temperatura debido a su capacidad para estabilizar los precipitados $M_{23}C_6$ y prevenir el deslizamiento de los bordes de grano [64, 66-67]. Sin embargo, valores demasiado altos de boro pueden causar problemas en la soldadura y en el conformado. Además, tiende a formar nitruros gruesos del tipo BN poco

efectivos [68], reduciendo la cantidad de nitrógeno disponible para la formación de nitruros finos, como los VN.

Efecto del silicio (Si)

El silicio es un elemento estabilizador de la ferrita. Mejora la resistencia a la oxidación [64] y promueve la precipitación de fases Laves [69] aunque cantidades elevadas reducen la resistencia a fluencia.

Efecto del renio (Re)

El renio es un elemento interesante para la mejora de las propiedades a fluencia debió a que retrasa la recuperación de la subestructura de dislocaciones en aceros ferríticos. La mayor parte del renio en los aceros ferríticos y/o martensíticos se encuentra en solución sólida [64] y reduce la difusividad del wolframio en la ferrita de modo que estabiliza los precipitados $M_{23}C_6$ y las fases Laves [70].

2.2.3.3. Partículas frecuentes en aceros para centrales térmicas

Las partículas de segunda fase formadas durante el revenido determinan la microestructura resultante y la resistencia a fluencia de un determinado acero. En la tabla 2.2 se recogen algunos precipitados más frecuentes presentes en aceros para aplicaciones en centrales térmicas [71-72] y a continuación se detallan sus principales características.

Partícula	Fórmula	Estructura	Parámetro de red (nm)
$M_{23}C_6$	$(Cr, Fe, W, Mo)_{23}C_6$	Cúbica (FCC)	$a = 1,057 - 1,068$
M_6C	$(Cr, Fe, Mo, Ni, Nb)_6C$	Cúbica (FCC)	$a = 1,085 - 1,111$
M_2X	$(Cr, Fe, V)_2(C, N)$	Hexagonal	$a = 0,478; c = 0,446$
MX	$(Ti, Nb, V)(C, N)$	Cúbica (FCC)	$a = 0,430 - 0,470$
Fase Z	$(Nb, Cr)N$	Tetragonal	$a = 0,303; c = 0,737$
Fase Laves	$(Fe, Cr)_2(Mo, Nb, Ti, Si)$	Hexagonal	$a = 0,470 - 0,474; c = 0,772 - 0,7725$

Tabla 2.2. Características de las partículas más frecuentes presentes en aceros para centrales térmicas.

Partículas $M_{23}C_6$

Los $M_{23}C_6$ son los carburos más abundantes en los aceros para centrales térmicas. Precipitan en las intercaras austenita-ferrita δ así como en las fronteras de grano y en el borde de las placas martensíticas. Estos carburos son ricos en Cr y Fe y suelen contener W y Mo. Son muy importantes en la mejora de la resistencia a fluencia a tiempos cortos debido a que retardan el crecimiento de subgrano [69] aunque, a causa de la elevada difusividad del Fe y Cr, crecen fácilmente durante el tiempo de permanencia bajo condiciones de fluencia [73].

Partículas M_6C

Los carburos M_6C son frecuentes en aceros con contenidos en Cr relativamente bajos y aleados con Mo. Se forman en las fronteras de grano y en los bordes de placa martensítica. Presentan composiciones muy variables y en muchos casos aparecen únicamente después de largos tiempos de permanencia bajo condiciones de fluencia [74]. Los M_6C son muy efectivos para retardar el crecimiento de subgrano y además son más estables que los $M_{23}C_6$ [40].

Partículas MX

Estos carbonitruros suelen presentar tamaños finos y actúan como obstáculos muy efectivos para el movimiento de las dislocaciones [69]. Aparecen cuando se añaden a los aceros elementos formadores de carburos y nitruros (Ti, Nb, V, Ta, Zr, etc.) y precipitan principalmente en las dislocaciones, en el interior de la matriz y en las fronteras de grano y subgrano [74].

Partículas M_2X

Los precipitados M_2X se forman principalmente en las dislocaciones y en los bordes de placa martensítica cuando se aplican temperaturas de revenido en torno a los 500 - 550 °C [57, 75]. Presentan tamaños pequeños y en algunas ocasiones precipitan en forma de finas agujas paralelas a la dirección [100] [75]. Son muy efectivos en la mejora de la resistencia a fluencia aunque durante el

tiempo de permanencia a alta temperatura se disuelven dando lugar a la precipitación de $M_{23}C_6$ ricos en Cr.

Fases Laves

Se trata de partículas intermetálicas en una proporción 2 a 1. Son ricas en Fe y W que suelen precipitar después de cierto tiempo de permanencia a elevada temperatura [76-77]. En la mayoría de casos se forman tanto en frontera de grano como en borde de placa, en las regiones adyacentes a los precipitados $M_{23}C_6$, con menor contenido relativo en Cr [78].

Fase Z

La fase Z es una fase común en los aceros con altos contenidos en Cr. Se trata de un nitruro complejo, $Cr(V,Nb)N$, que forma partículas grandes, consumiendo otros nitruros beneficiosos. Esta fase se forma normalmente tras largas exposiciones a alta temperatura a partir de los carbonitruros MX, que pierden su condición de partículas estables. Su precipitación tiene lugar de manera muy rápida tanto en frontera de grano como en el interior de la matriz [74] y produce una disminución drástica de la resistencia del material [69].

2.2.3.4. Cambios microestructurales a alta temperatura

Las propiedades mecánicas de los aceros para alta temperatura se deterioran cuando el material se expone a condiciones de fluencia durante largos periodos de tiempo. La microestructura obtenida después del tratamiento térmico esta endurecida por átomos en solución sólida, precipitación de partículas de refuerzo, una fina estructura de placas martensíticas y una alta densidad de dislocaciones. Se trata de un microestructura que no es estable a alta temperatura, donde los fenómenos de difusión ocurren con mayor facilidad [79], por lo que se produce su degradación hasta alcanzar un estado estable. Esta degradación microestructural está directamente relacionada con la pérdida de resistencia a fluencia y otras propiedades mecánicas.

Los principales fenómenos de degradación son el engrosamiento de precipitados y transformaciones de fases que causan la pérdida de la densidad de dislocaciones así como la descomposición de la microestructura original de placas martensíticas [80].

Cuando los precipitados $M_{23}C_6$ sufren un engrosamiento, pierden su capacidad para estabilizar las fronteras de subgrano. Del mismo modo, el engrosamiento de los precipitados finos del tipo MX acelera la recuperación de la estructura de placas martensíticas por la disminución de la densidad de dislocaciones debido a que los precipitados pierden su efectividad para impedir su movimiento [32].

Como hemos visto anteriormente, en muchas ocasiones se produce la precipitación de nuevas fases como la fase Laves o la fase Z. Según algunos autores, la precipitación de fases Laves puede resultar efectiva en un primer momento debido a su contribución al endurecimiento por precipitación, a pesar de que consumen W en solución sólida, pero, por su elevada velocidad de engrosamiento, pronto pierden su efectividad [69, 77]. En cuanto a los efectos de la fase Z todos los autores coinciden en que se trata de una fase perjudicial para la resistencia a fluencia de los aceros.

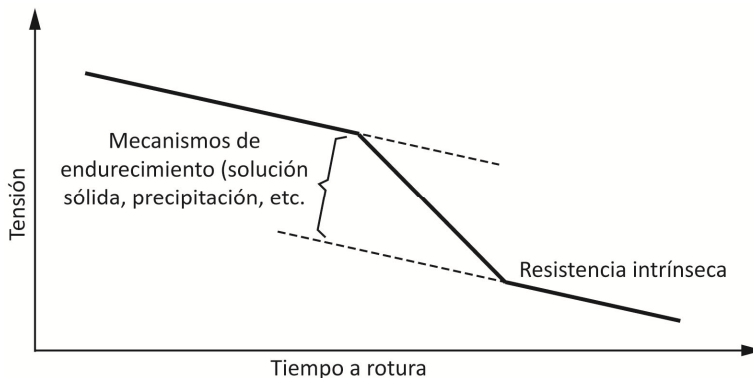


Figura 2.10. Comportamiento de aceros de alta resistencia a fluencia.

Varios autores han observado un comportamiento sigmoidal [81-83] en la evolución de la resistencia a fluencia con el paso del tiempo, tal y como se

observa en la figura 2.10. Cuando la degradación microestructural provoca la pérdida en la efectividad de los mecanismos de endurecimiento, la resistencia a fluencia queda únicamente condicionada por la resistencia intrínseca del material.

Es posible mejorar la resistencia a fluencia, por una parte, aumentando la estabilidad microestructural para retardar la pérdida de las propiedades mecánicas y, por otra parte, aumentando la resistencia intrínseca del material [82], para lo cual, algunos elementos aleantes, como Cr o Mo, se consideran beneficiosos [83].

2.3. REFERENCIAS

- [1] Administration Energy Information, Annual Energy Outlook 2014.
- [2] Lior N., "Sustainable energy development (May 2011) with some game-changers", *Energy*, vol. 40, pp. 3-18, 2012.
- [3] Lior N., "Sustainable energy development: The present (2011) situation and possible paths to the future", *Energy*, vol. 43, pp. 174-191, 2012.
- [4] Lior N., "Sustainable energy development: The present (2009) situation and possible paths to the future", *Energy*, vol. 35, pp. 3976-3994, 2010.
- [5] Agency International Energy, *Renewable Energy. Market and Policy Trends in IEA Countries*, 2004.
- [6] Programme IEA Green Gas R&D, *Capturing CO₂*, 2007.
- [7] Essentials IEA Energy Technology, *CO₂ Capture & Storage*, 2006.
- [8] Ennis P. J., Czyska-Filemonowicz, A., "Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications", *Sadhana*, vol. 28, pp. 709-730, 2003.
- [9] Moran M. J. , Shapiro, H.N., *Fundamentos de termodinámica técnica*, Reverte, 2004.

[10] Wolfson R., Essential University Physics, 2nd ed. vol. 1, Addison-Wesley, 2011.

[11] Blum R., Bugge, J., "The European Perspective and Advancements for Advanced USC Steam Power Plants," in Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, Santa Fe, New Mexico, USA, pp. 1-10, 2010.

[12] Schilling Hans-Dieter, 26 de Septiembre de 2012, <http://www.sealnet.org/2010/06/how-did-efficiency-of-coal-fired-power.html>

[13] Miller Bruce G., "7 - Clean Coal Technologies for Advanced Power Generation", in Clean Coal Engineering Technology, Bruce G. Miller, Ed., ed Boston: Butterworth-Heinemann, pp. 251-300, 2011.

[14] Quinkertz R., Ulma, A., Gobrecht, E., Wechsung, M., "USC Steam Turbine technology for maximum efficiency and operational flexibility", Siemens AG, 2008.

[15] Chen Q., Stamatelopolous, G-N., Helmrich, A., Heinemann, J., Maile, K., Klenk, A., "Materials Qualification for 700°C Power Plants", Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, 2007.

[16] Weitzel P.S., "Steam Generator for Advanced Ultra-Supercritical Power Plants 700 to 760 °C", ASME 2011 Power Conference, Denver, Colorado, USA, 2011.

[17] Administration U.S. Energy Information, "Technology Roadmap: High-Efficiency, Low-Emissions Coal-Fired Power Generation", 2012.

[18] Beér János M., "High efficiency electric power generation: The environmental role", Progress in Energy and Combustion Science, vol. 33, pp. 107-134, 2007.

[19] Energy Siemens, 22 de septiembre de 2012, <http://www.energy.siemens.com/us/en/power-generation/power-plants/steam-power-plants/benson.htm#content=Efficiency>

[20] Kjartansson Ó., Investigating the potential of ultra-supercritical coal fired power plant, 2008.

- [21] Al-Mazrouee A., Ibrahim R. N., Singh Raman R. K., "Effects of High Temperature Oxidation on Creep Life Prediction of Cr-Mo Components", ECCC Creep Conference, London, 2005.
- [22] Canale L.C.F, Mesquita, R.A., Totten, G.E, "Failure Analysis of Heat Treated Steel Components", ASM International, 2008.
- [23] Singh K., "Advances in materials for advanced steam cycle power plants", Bhel Journal, vol. 27, 2006.
- [24] Di Gianfrancesco Lombardi P., Venditti D., "IN718: Higher temperature application range for an old superalloy", Metal 2013, Brno, Czech Republic, EU, 2013.
- [25] Zheng-Fei H., Heat-Resistant Steels, Microstructure Evolution and Life Assessment in Power Plants, 2012.
- [26] Blair M., Stevens T.L, Steel Castings Handbook, ASM International, 1995.
- [27] Viswanathan R., Bakker W. T., "Materials for boilers in ultra supercritical power plants", International Joint Power Generation Conference, Miami Beach, Florida, 2000.
- [28] von Hagen I., Bendick, W., "Creep Resistant ferritic Steel for Power Plants".
- [29] Mäenpää L., Klauke, F., Tigges K.D., Matsuda J., Kukoski A., Gaffoor A., "Material aspects of a 700 °C power plant", Hitachi Power Systems, 2010.
- [30] DTI, "Advanced Power Plant Using High Efficiency Boiler/Turbine. Best Practice Brochure", vol. No.BPB010, 2006.
- [31] Bugge J., Kjær SvenBlum R., "High-efficiency coal-fired power plants development and perspectives", Energy, vol. 31, pp. 1437-1445, 2006.
- [32] Klueh R. L., "Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors", International Materials Reviews, vol. 50, pp. 287-310, 2005.
- [33] Nagode A., Koces L., Ule B., Kosec G., "Review of creep resistant alloys for power plant applications", Metalurgija, vol. 50, pp. 45-48, 2011.

- [34] Knežević V., Balun J., Sauthoff G., Inden G., Schneider A., "Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650 °C with supporting thermodynamic modelling", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 477, pp. 334-343, 2008.
- [35] Abe F., Taneike M., Sawada K., "Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 84, pp. 3-12, 2007.
- [36] Rojas D., Garcia J., Prat O., Carrasco C., Sauthoff G., Kaysser-Pyzalla A. R., "Design and characterization of microstructure evolution during creep of 12% Cr heat resistant steels", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 3864-3876, 2010.
- [37] Wei S., *Steels, From Materials Science to Structural Engineering*, Springer, 2013.
- [38] Abe F., "Bainitic and martensitic creep-resistant steels", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, pp. 305-311, 2004.
- [39] Reardon Arthur C., *Metallurgy for the Non-Metallurgist*, second ed., ASM International, 2011.
- [40] Davis Joseph R., *Heat-resistant Materials*, ASM International, 1997.
- [41] Sherby O. D., Burke P. M., "Mechanical behavior of crystalline solids at elevated temperature", *Progress in Materials Science*, vol. 13, pp. 323-390, 1968.
- [42] Nabarro F. R. N., "Report of a Conference on Strength of Solids", The Physical Society, London, UK, pp. 75-90, 1948.
- [43] Herring C., "Diffusional viscosity of a polycrystalline solid", *Journal of Applied Physics*, vol. 21, pp. 437-445, 1950.
- [44] Coble R. L., "A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials", *Journal of Applied Physics*, vol. 35, pp. 1679-1683, 1963.
- [45] Barrett C. R., Nix, W. D., Tetelman, A. S., *The Principles of Engineering Materials*, Prentice-Hall, 1973.

- [46] Abe F., *Advanced Steels, Strengthening Mechanisms in Creep of Advanced Ferritic Power Plant Steels Based on Creep Deformation Analysis*, Springer, 2011.
- [47] Weng Y., Dong, H., Yong G., *Advanced Steels. The Recent Scenario in Steel Science and Technology*, Springer, 2011.
- [48] Hall E. O., "The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results", *Proceedings of the Physical Society of London B*, vol. 64, p. 747, 1951.
- [49] Petch N. J., "The cleavage strength of polycrystals", *Journal of Iron and Steel Institute*, vol. 174, pp. 25-28, 1953.
- [50] Hald J., "Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 85, pp. 30-37, 2008.
- [51] ASM, *ASM Handbook: Volume 3 Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 1992.
- [52] Lula R. A., *Toughness of Ferritic Stainless Steels: A Symposium*, ASTM, 1980.
- [53] Sourmail T., "Stainless Steels", 2004.
- [54] Yoshino M., Mishima Y., Toda Y., Kushima H., Sawada K., Kimura K., "Influence of Normalizing Heat Treatment on Precipitation Behavior in Modified 9Cr-1Mo Steel", *ECCC Creep Conference*, London, 2005.
- [55] Abe F., "Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants", *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, 2008.
- [56] Wang Y., Mayer K. H., Scholz A., Berger C., Chilukuru H., Durst K., Blum W., "Development of new 11%Cr heat resistant ferritic steels with enhanced creep resistance for steam power plants with operating steam temperatures up to 650 °C", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 510–511, pp. 180-184, 2009.
- [57] Klueh R. L., Harries, D. R., *High-chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications*, 2001.

- [58] Zielinski A., Dobrzanski J., Sroka M., "Changes in the structure of VM12 steel after being exposed to creep conditions", *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 46, pp. 103-111, 2011.
- [59] Hernas A., Moskal G., Rodak K., Pasternak J., "Characterisation of properties and microstructural changes of 12% Cr-W steels after long-term service", *Journal of Archivements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2008.
- [60] Toda Y., Tohyama H., Kushima H., Kimura K., Abe F., "Improvement in Creep Strength of Precipitation Strengthened 15Cr Ferritic Steel by Controlling Carbon and Nitrogen Contents", *JSME International Journal*, vol. 48, pp. 35-40, 2005.
- [61] Shen Y. Z., Kim S. H., Han C. H., Cho H. D., Ryu W. S., Lee C. B., "Vanadium nitride precipitate phase in a 9% chromium steel for nuclear power plant applications", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 374, pp. 403-412, 2008.
- [62] Golpayegani A., Andrén H.-O., Danielsen H., Hald J., "A study on Z-phase nucleation in martensitic chromium steels", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 489, pp. 310-318, 2008.
- [63] Vu The H., Woo Sang J., "Creep behavior and microstructure evolution at 750 °C in a new precipitation-strengthened heat-resistant austenitic stainless steel", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 558, pp. 103-111, 2012.
- [64] Maruyama K., Sawada K., Koike J., "Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel", *ISIJ International*, vol. 41, pp. 641-653, 2001.
- [65] Helis L., Toda Y., Hara T., Miyazaki H., Abe F., "Effect of cobalt on the microstructure of tempered martensitic 9Cr steel for ultra-supercritical power plants", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 510–511, pp. 88-94, 2009.
- [66] Abe F., "Analysis of creep rates of tempered martensitic 9%Cr steel based on microstructure evolution", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 510–511, pp. 64-69, 2009.

- [67] Tanaka H., Murata M., Abe F., Yagi K., "The effect of carbide distributions on long-term creep rupture strength of SUS321H and SUS347H stainless steels", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 234–236, pp. 1049-1052, 1997.
- [68] Abe F., "Effect of Boron on Microstructure and Creep Strength of Advanced Ferritic Power Plant Steels", *Procedia Engineering*, vol. 10, pp. 94-99, 2011.
- [69] Prat O., Garcia J., Rojas D., Sauthoff G., Inden G., "The role of Laves phase on microstructure evolution and creep strength of novel 9%Cr heat resistant steels", *Intermetallics*, vol. 32, pp. 362-372, 2013.
- [70] Kuneida T., Yamashita K., Murata Y., Koyama T., Moriga M., "Effect of Rhenium Addition on Tungsten Diffusivity in Iron-Chromium Alloys", *Materials Transactions*, vol. 47, pp. 2106-2108, 2006.
- [71] ASM, *ASM Handbook: Volume 9 Metallography and Microstructures*, 1992.
- [72] San Martin D., Rivera Diaz del Castillo P. E. J., Peekstok E., Van der Zwaag S., "A new etching route for revealing the austenite grain boundaries in an 11.4% Cr precipitation hardening semi-austenitic stainless steel", *Materials Characterization*, vol. 58, pp. 455-460, 2007.
- [73] Xiao X., Liu G., Hu B., Wang J., Ma W., "Coarsening behaviour for M₂₃C₆ carbide in 12% Cr-reduced activation ferrite/martensite steel: experimental study combined with Dictra simulation", *Journal of Materials Science*, 2013.
- [74] Sourmail T., "Precipitation in creep resistant austenitic stainless steel", *Materials Science and Technology*, vol. 17, 2001.
- [75] Komolwit P., "The effect of cobalt and carbon the microstructure and mechanical properties of martensitic precipitation strengthened stainless steels," 2009.
- [76] Nie M., Zhang J., Huang F., Liu J. W., Zhu X. K., Chen Z. L., Ouyang L. Z., "Microstructure evolution and life assessment of T92 steel during long-term creep", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 588, pp. 348-356, 2014.

- [77] Kipelova A., Belyakov A., Kaibyshev R., "Laves phase evolution in a modified P911 heat resistant steel during creep at 923 K", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 532, pp. 71-77, 2012.
- [78] Huiran C., Feng S., Ke C., Lanting Z., Rongchun W., Aidang S., Jiansheng W., "Precipitation behavior of Laves phase in 10%Cr steel X12CrMoWVNbN10-1-1 during short-term creep exposure", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 7505-7509, 2010.
- [79] Tinga T., *Principles of Loads and Failure Mechanisms*, 2013.
- [80] Panait C. G., Bendick W., Fuchsmann A., Gourgues-Lorenzon A. F., Besson J., "Study of the microstructure of the Grade 91 steel after more than 100,000 h of creep exposure at 600 °C", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 87, pp. 326-335, 2010.
- [81] Kimura K., Kushima H., Abe F., Yagi K., "Inherent creep strength and long term creep strength properties of ferritic steels", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 234–236, pp. 1079-1082, 1997.
- [82] Kimura K., Toda Y., Kushima H., Sawada K., "Creep strength of high chromium steel with ferrite matrix", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 87, pp. 282-288, 2010.
- [83] Yagi K., Abe F., "Creep-resistant Steels," *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Elsevier, pp. 1840-1845, 2001.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. DISEÑO Y OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES

3.1.1. Composición de las aleaciones

El diseño de las aleaciones se realizó a partir de los datos recogidos en la bibliografía y la experiencia previa del grupo de investigación en el estudio de la influencia de los distintos elementos aleantes en las propiedades finales de los aceros.

Del grupo I, aceros para aplicaciones hasta 650 °C, se preparó una aleación base (I-Base) con 14 % Cr, 3 % Co, 3 % W y pequeñas cantidades de otros elementos aleantes como Nb, V, C, N, B para favorecer la formación de carbonitruros como partículas de refuerzo. A partir de esta aleación base se

obtuvieron tres modificaciones, I-1Cu, I-0,4Re y I-1Re añadiendo pequeñas cantidades de Cu o Re.

Por otra parte, del grupo II para aplicaciones hasta 600 °C se prepararon tres aceros, identificados como II-0,05Nb, II-0,05Nb0,8Ti y II-1,5Re, que contienen 2,25 % Cr, 1,6 % W, 0,5 % Mn y pequeñas cantidades de otros elementos aleantes como Si, Mo, V, B y C, además de Nb y/o Ti o Re. En las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 del apartado 3.3 se recoge la composición real después del tratamiento térmico y se compara con la composición nominal.

3.1.2. Proceso de obtención por colada

Las coladas experimentales fueron preparadas en un horno de inducción bajo atmósfera de Ar y coladas sobre moldes de acero. Las dimensiones iniciales de los lingotes obtenidos fueron 50 x 30 mm de sección y 150 mm de longitud. A continuación se fresaron para sanear la superficie con lo que se redujeron a 28 mm de espesor y, por último, fueron laminados a 900 °C con el fin de eliminar la microestructura inicial de colada y cerrar los posibles defectos internos. Este proceso, del cual se obtuvieron chapas de 12 mm de espesor, supuso una reducción del 57 % respecto al espesor de los lingotes saneados.

3.2. SELECCIÓN Y APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

3.2.1. Modelado con Thermo-Calc

Para la selección de la temperatura de los tratamientos de solubilización y revenido a aplicar se utilizaron los resultados del modelado termodinámico obtenido con Thermo-Calc. Este programa de cálculo trabaja a partir de las expresiones de la energía libre de Gibbs de cada fase del sistema y calcula el mínimo de estas funciones para determinar las fases estables en las diferentes

condiciones impuestas, como por ejemplo, la composición y la temperatura. Además de la fracción en volumen de las fases presentes, se obtiene la composición química de cada una de ellas en función de la temperatura.

La base de datos utilizada (TCFE6), específica para aceros y aleaciones de hierro, no cuenta con información relativa al renio. Por este motivo, los cálculos se realizaron únicamente para las composiciones correspondientes a las aleaciones I-Base y I-1Cu, del grupo I y la II-0,5Nb, II-0,05Nb-0,8Ti y II-1,5Re, del grupo II, esta última sin considerar el Re como elemento aleante. No se espera que el Re altere de manera significativa la microestructura ni las temperaturas de transformación de fase por lo que los resultados obtenidos para las aleaciones modelizadas han sido suficientes como guía para la selección del tratamiento térmico a aplicar en todas las aleaciones, incluidas las de Re, además de muy útil para la posterior identificación de precipitados.

3.2.2. Tratamiento térmico

En función de los resultados del modelado termodinámico se seleccionó el tratamiento térmico consistente en una solubilización y un revenido en un horno de mufla, con distintos parámetros para cada uno de los grupos de aleaciones:

- Grupo I (14 % Cr):

- Tratamiento 1:

Solubilización: 1050 °C/ 1 hora – Enfriamiento al aire.

Revenido: 750 °C/ 1 hora – Enfriamiento al aire.

- Tratamiento 2:

Solubilización: 1200 °C/ 1 hora – Enfriamiento al aire.

Revenido: 750 °C/ 1 hora – Enfriamiento al aire.

- Grupo II (2,25 % Cr):

- Tratamiento 1:

Solubilización: 1050 °C/ 1 hora – Enfriamiento al aire.

Revenido: 700 °C/ 1 hora – Enfriamiento al aire.

3.3. ANÁLISIS QUÍMICO DE CONTROL

Después del tratamiento térmico, se realizó un análisis químico de control a las distintas aleaciones mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF). De manera general, la espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) utiliza radiación primaria de un tubo de rayos X 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 nivel dado, se produce una vacante que será llenada por un electrón de una capa superior. En esa transición se libera energía que puede emitirse 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 la señal se determina la concentración de cada elemento.

Para llevar a cabo estos análisis se prepararon muestras de aproximadamente 100 mm^2 de superficie sobre las que se tomó la medida. Estas muestras fueron desbastadas con papel de SiC de granulometría 240, 600 y 1200 para eliminar los posibles contaminantes superficiales.

En las tablas 3.3, 3.4 y 3.5 se recoge la composición nominal (entre paréntesis) y real de las distintas aleaciones obtenidas en los análisis por WDXRF. Las diferencias entre los valores nominales y reales no son excesivamente grandes y entran dentro de los rangos de composición admisibles para este tipo de aleaciones, a excepción de en la aleación II-0,05Nb0,8Ti, que aunque fue originariamente diseñada para contener un 0,6 % en peso de titanio, los análisis muestran que el contenido es considerablemente mayor y alcanza el 0,78 %.

Grupo I - Solubilizado a 1050 °C

	Fe	Cr	Co	W	Nb	V	Re	Cu	C	N	B	Otros
I-Base	79,04 (78,935)	13,70 (14)	3,02 (3)	3,06 (3)	0,50 (0,5)	0,27 (0,25)	- (-)	- (-)	- (0,15)	- (0,16)	- (0,005)	Resto (-)
I-1Cu	77,50 (77,935)	14,29 (14)	3,09 (3)	2,76 (3)	0,47 (0,5)	0,24 (0,25)	- (-)	1,04 (1)	- (0,15)	- (0,16)	- (0,005)	Resto (-)
I-0,4Re	78,30 (78,535)	14,22 (14)	3,03 (3)	3,01 (3)	0,49 (0,5)	0,26 (0,25)	0,35 (0,4)	- (-)	- (0,15)	- (0,16)	- (0,005)	Resto (-)
I-1Re	77,46 (77,935)	14,54 (14)	2,94 (3)	2,62 (3)	0,52 (0,5)	0,19 (0,25)	1,13 (1)	- (-)	- (0,15)	- (0,16)	- (0,005)	Resto (-)

Tabla 3.1. Composición química (% peso) nominal (entre paréntesis) y real por WDXRF de las aleaciones del grupo I solubilizadas a 1050 °C.

Grupo I - Solubilizado a 1200 °C

	Fe	Cr	Co	W	Nb	V	Re	Cu	C	N	B	Otros
I-Base	76,17 (78,935)	13,60 (14)	2,84 (3)	2,79 (3)	0,46 (0,5)	0,26 (0,25)	- (-)	- (-)	- (0,15)	- (0,16)	- (0,005)	Resto (-)
I-1Cu	75,29 (77,935)	14,35 (14)	2,87 (3)	2,67 (3)	0,45 (0,5)	0,22 (0,25)	- (-)	1,01 (1)	- (0,15)	- (0,16)	- (0,005)	Resto (-)
I-0,4Re	75,70 (78,535)	13,81 (14)	2,89 (3)	2,81 (3)	0,45 (0,5)	0,29 (0,25)	0,37 (0,4)	- (-)	- (0,15)	- (0,16)	- (0,005)	Resto (-)
I-1Re	74,78 (77,935)	14,03 (14)	2,82 (3)	2,35 (3)	0,46 (0,5)	0,16 (0,25)	1,11 (1)	- (-)	- (0,15)	- (0,16)	- (0,005)	Resto (-)

Tabla 3.2. Composición química (% peso) nominal (entre paréntesis) y real por WDXRF de las aleaciones del grupo I solubilizadas a 1200 °C.

Grupo II

	Fe	Cr	W	Mn	Si	Mo	V	B	C	Nb	Re	Ti
II-0,05Nb	94,13 (94,545)	2,69 (2,25)	1,44 (1,6)	0,69 (0,5)	0,35 (0,6)	0,2 (0,1)	0,27 (0,25)	- (0,005)	- (0,1)	- (0,05)	- (-)	- (-)
II-0,05Nb0,08Ti	94,26 (93,795)	2,04 (2,25)	0,93 (1,6)	0,71 (0,5)	0,47 (0,6)	0,12 (0,1)	0,29 (0,25)	- (0,005)	- (0,25)	- (0,05)	- (-)	0,78 (0,6)
II-1,5Re	92,17 (93,095)	2,19 (2,25)	2,07 (1,6)	0,77 (0,5)	0,62 (0,6)	0,14 (0,1)	0,34 (0,25)	- (0,005)	- (0,1)	- (-)	1,56 (1,5)	- (-)

Tabla 3.3. Composición química (% peso) nominal (entre paréntesis) y real por WDXRF de las aleaciones del grupo II.

3.4. 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 la variación volumétrica sufrida por el material cuando experimenta una transformación en estado sólido, en especial un cambio de fase, debido a los cambios producidos en su estructura cristalina. Se utiliza para el estudio del comportamiento durante las transformaciones en 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 ha sido un Bähr DIL 805 A/D, que puede operar en un rango de temperaturas entre 20 °C y 1300 °C y una precisión de 0,5 °C. El equipo trabaja con probetas cilíndricas macizas de 4 mm de diámetro y 10 mm de longitud, que fueron mecanizadas a partir de los lingotes de partida. 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 estudiar las transformaciones desde la temperatura de solubilización hasta temperatura ambiente y analizar la influencia de la velocidad de enfriamiento en la transformación martensítica, se realizaron ensayos por dilatometría para una aleación representativa de cada uno de los grupos. Del grupo I se tomó la aleación I-Base y del grupo II la aleación II-0,05Nb. En un primer momento se realizaron dos ensayos con un calentamiento hasta 1050 °C a una velocidad de 5 °C/s, que se mantuvo durante 10 min y a continuación se aplicaron distintas velocidades de enfriamiento, 50 °C/s y 0,5 °C/s. De forma general, y tal y como se muestra en la figura 3.1, velocidades altas (línea punteada) 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 se considera inferior a la velocidad de enfriamiento en aire desde la temperatura de solubilización para las dimensiones de las chapas obtenidas.

En el caso de la aleación II-0,05Nb y debido a que los resultados entre las curvas obtenidas a ambas velocidades de enfriamiento presentaron pequeñas diferencias, se realizó un tercer ensayo a una velocidad de enfriamiento intermedia de 10 °C/s.

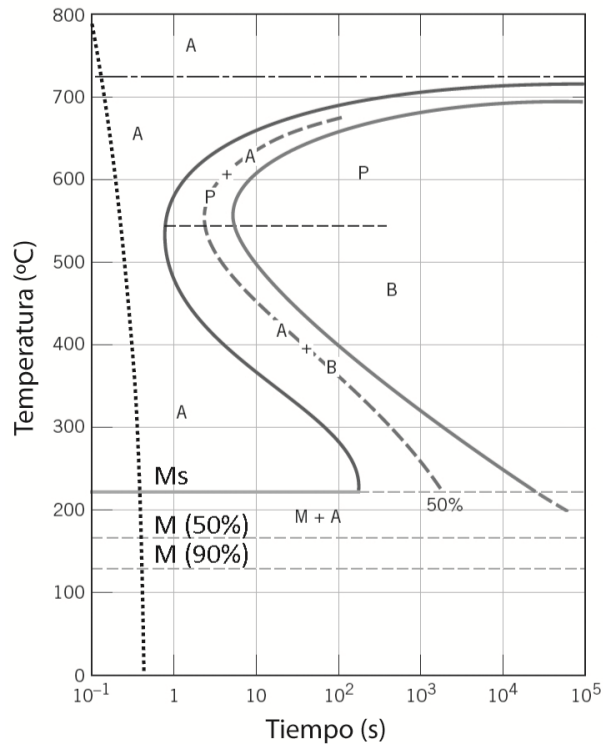


Figura 3.1. Diagrama TTT típico de un acero.

A partir del ensayo dilatométrico es posible también determinar el coeficiente de expansión térmica lineal, tanto en el calentamiento como en el enfriamiento a partir de la expresión [1] (3.1):

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \frac{[L(T) - L_0]}{(T - T_0)} \quad (3.1)$$

donde, para un rango de temperaturas en el que no existe transformación de fase, T_0 y T son la temperatura inicial y final mientras que L_0 y L son la longitud de la probeta a la temperatura inicial y final.

3.5. 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. La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos X, λ , y la distancia interplanar, d , con el ángulo de incidencia del haz difractado, θ según la siguiente expresión (3.2):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

donde n , es un número entero.

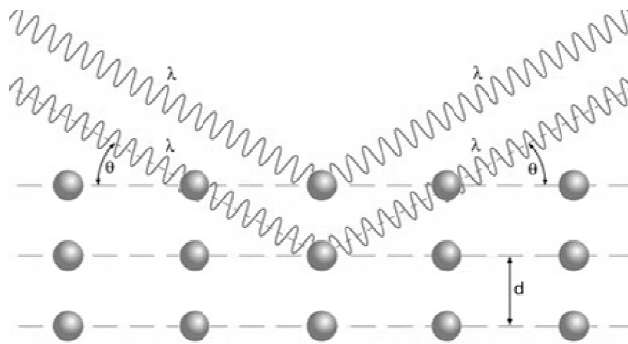


Figura 3.2. Representación de la ley de Bragg.

Tal y como se representa en la figura 3.2, cuando se cumple la ley de Bragg la interferencia es constructiva. 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. 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.

El difractómetro utilizado ha sido un Bruker AXS D8 discover con configuración Θ - 2Θ . En la figura 3.3 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.

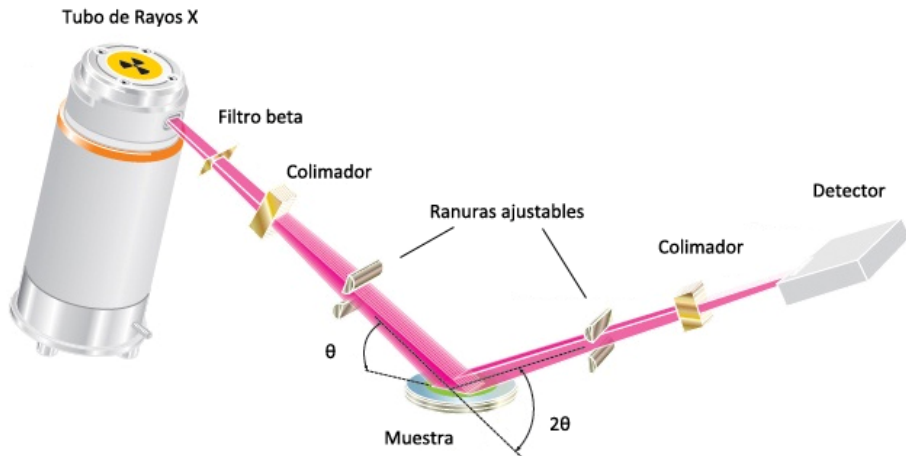


Figura 3.3. Esquema de los componentes de un difractómetro de rayos X.

3.6. MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA

La caracterización microestructural de las distintas aleaciones se llevó a cabo mediante microscopía óptica y electrónica, tanto de barrido como de transmisión. Las muestras estudiadas por microscopía óptica y electrónica de barrido a lo largo de la investigación fueron preparadas de manera convencional, siguiendo el método descrito en el apartado 3.6.1. Por otra parte, la preparación

de muestras para microscopía electrónica de transmisión requiere preparación específica, descrita en el apartado 3.6.5.

3.6.1. Preparación metalográfica convencional

La preparación metalográfica convencional se divide en tres etapas: embutición, desbaste y pulido. La embutición se realizó 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. En los casos necesarios, se utilizó una resina conductora con carga de carbono para favorecer el paso de los electrones en su posterior observación por microscopía electrónica. Para el resto de los casos se utilizó resina no conductora. El proceso se realiza en dos etapas. Primero se aplica una carga acompañada de temperatura durante un determinado tiempo y después se enfría la muestra durante varios minutos 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 SiC de granulometría 240. Posteriormente, se utiliza un disco equivalente que contiene SiC 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. Este proceso se realizó 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 un paño adecuado. 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.

Para revelar la microestructura se utilizó un reactivo compuesto por 100 ml de ácido pícrico al 4 % en etanol (w/v) y 1,5 ml de ácido clorhídrico al 37 %. Las muestras se sumergen en el reactivo, sujetándolas en posición horizontal y

con la cara del material hacia arriba durante 3 minutos mientras se agitan suavemente para eliminar las posibles burbujas de aire que puedan formarse sobre la superficie.

3.6.2. Microscopía óptica

Para la observación microestructural a bajos aumentos se empleó un microscopio óptico Nikon Eclipse LV150, con un objetivo máximo de 1000x. Este microscopio cuenta con una cámara ProgRes C10 plus, que permite la obtención de imágenes digitales que han sido utilizadas para la medida tanto del tamaño de grano como de la fracción en volumen de las distintas fases y precipitados con la ayuda de un programa de análisis de imagen, tal y como se detalla en el apartado 3.6.6.

3.6.3. Microscopía electrónica de barrido

Los estudios se ampliaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) que utiliza electrones para la obtención de imágenes de igual forma que el microscopio óptico utiliza luz visible. Las ventajas de la microscopía electrónica frente a la microscopía óptica son, entre otras, que permite mayores aumentos, de hasta 100.000x, y mayor profundidad de campo. El equipo utilizado fue un HITACHI S-4800, con un filamento de emisión de campo frío, equipado con detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados así como de sistema de microanálisis por dispersión de energía (EDS) de Oxford Instruments, capaz de detectar elementos ligeros.

En un SEM un delgado haz de electrones barre la superficie de la muestra a determinada energía, creando una interacción con el material. Debido a esta interacción se emiten varias formas de radiación que pueden ser captadas por los detectores adecuados. De todas ellas, las emisiones de electrones secundarios y de electrones retrodispersados son las fundamentales en un SEM. Los electrones secundarios tienen baja energía (< 50 eV) y resultan de la emisión por parte de

los átomos de la superficie del material y proporcionan una imagen de la morfología de la muestra. En cambio, los retrodispersados son de mayor energía (> 50 eV) y provienen del haz incidente, que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico de la región alcanzada por lo que es posible obtener imágenes con diferencias de contraste en función de la composición química, de manera que las zonas con mayor número atómico se verán mucho más brillantes que las zonas con menor número atómico.

Para el estudio por SEM las muestras se prepararon de manera convencional y se embutieron en resina conductora. Además, 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. Se observaron las muestras tanto antes como después del ataque y se realizaron análisis por EDS de las zonas de interés, como partículas de segunda fase u otras heterogeneidades microestructurales.

3.6.4. Difracción de electrones retrodispersados

La técnica de difracción de electrones retrodispersados o EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) se ha utilizado para analizar la desorientación angular de las fronteras de grano y subgrano en el material antes y después de los ensayos mecánicos como técnica para el estudio de la degradación microestructural que se produce durante la deformación a alta temperatura. El detector de EBSD utilizado se encuentra incorporado a un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6500 con filamento de emisión de campo tipo Schottky.

En la figura 3.4 se representa un esquema del funcionamiento de la técnica. Cuando el haz de electrones incide sobre un material cristalino, es dispersado en todas las direcciones. La interacción de estos electrones con aquellos planos que cumplan la ley de Bragg da lugar a la formación de unos patrones de difracción conocidos como líneas de Kikuchi y que están

directamente relacionados con la estructura cristalina y la orientación relativa. A partir de la identificación de estos patrones es posible representar un mapa cristalográfico de la microestructura.

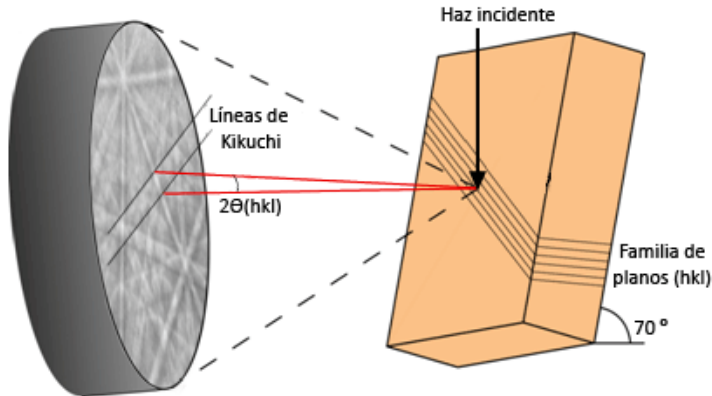


Figura 3.4. Esquema del funcionamiento de un dispositivo de EBSD.

Los estudios se realizaron sobre la muestra inclinada 70° con respecto a la horizontal. Se utilizó un voltaje de aceleración de 20 kV, un paso de escaneo de 0,05 nm y se analizó un área aproximada de $12 \times 16 \mu\text{m}$. Debido a la resolución espacial del MEB, el sistema de EBSD empleado no puede identificar desorientaciones menores a 2° . La indexación obtenida ha sido mayor del 80 % para todos los casos. Se trata de un valor muy elevado teniendo en cuenta la elevada presencia de precipitados en la microestructura.

3.6.5. Microscopía electrónica de transmisión

Para una mejor caracterización de las partículas de segunda fase de menor tamaño se realizaron también estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM). A lo largo de la investigación se trabajó con dos equipos diferentes. Durante una estancia desarrollada en Vanderbilt University (Tennessee, EEUU), bajo la dirección del Prof. James E. Wittig se utilizó un Philips CM20 de 200 keV mientras que durante una estancia en la Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, Brasil), bajo la dirección del Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso, se trabajó con un FEI Tecnai G2 HRTEM de 200 keV.

Los dos equipos cuentan con un sistema de microanálisis por dispersión de energía (EDS).

El fundamento del microscopio electrónico de transmisión es similar al de barrido a diferencia de que en este caso la señal utilizada para formar la imagen proviene de los electrones transmitidos a través de la muestra. Para conseguir la intensidad suficiente para formar la imagen, se utiliza un haz de electrones incidente de elevada energía y se requiere una muestra extremadamente delgada para minimizar la absorción, de manera que la cantidad de electrones transmitidos sea mayor. La técnica adecuada para el adelgazamiento del material en la preparación de muestras para TEM es el electropulido. Consiste en la aplicación de una tensión y unos chorros de electrolito que inciden sobre ambas caras de la muestra. De esta manera se consigue adelgazar el material hasta agujerearlo. Un detector láser permite detener el proceso en el momento en el que se traspasa la muestra logrando superficies muy delgadas en torno al agujero.

El equipo utilizado para el electropulido es un TenuPol-5 de Struers. Los parámetros del proceso fueron seleccionados a partir de 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 11 V. Se trata de un proceso rápido. Para las dimensiones de las probetas empleadas, se consigue atravesar el material en poco más de 1 minuto. Las muestras utilizadas fueron discos de 3 mm de diámetro y de aproximadamente 100 μm de espesor. Estas láminas delgadas en forma de disco se colocan en el portamuestras del TEM y pueden ser observadas directamente después del electropulido.

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 con carbono. Esta técnica consiste en la extracción de los precipitados de la matriz con lo que se elimina su influencia en los microanálisis. Además, la extracción de los precipitados facilita enormemente su manipulación dentro del TEM ya que se evita la influencia magnética de la matriz ferrítica.

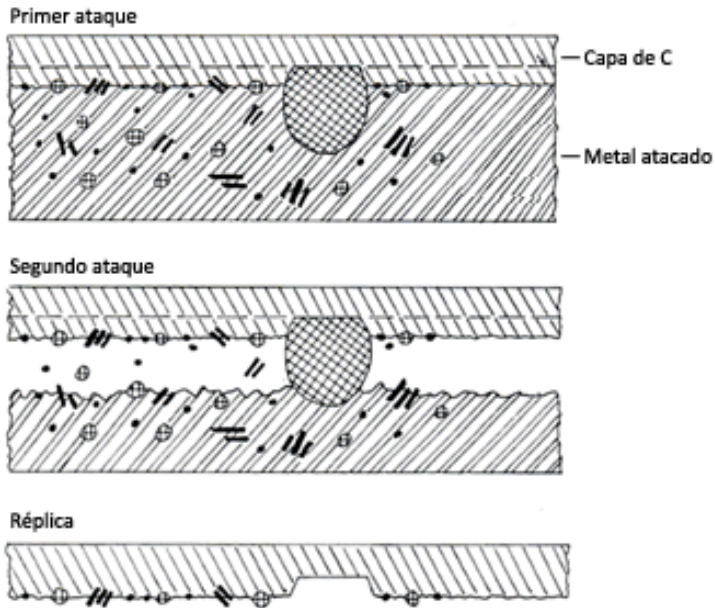


Figura 3.5. Esquema del proceso de obtención de réplicas por extracción con carbono [2].

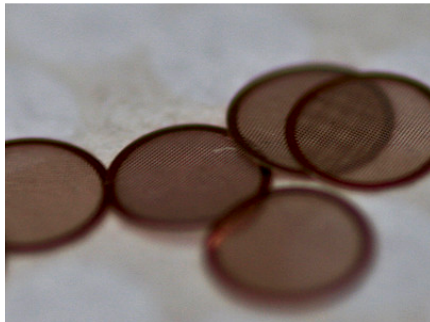


Figura 3.6. Rejilla de Cu para la observación de las réplicas en TEM.

En la figura 3.5 se muestra un esquema del proceso de extracción [2]. Consiste en la deposición por evaporación de una película de carbono sobre la superficie de la muestra, previamente pulida y atacada. La fina capa de carbono, de aproximadamente entre 10 y 30 nm de espesor, se corta en pequeños cuadrados de 3 x 3 mm con la ayuda de un bisturí. Mediante un proceso electrolítico, utilizando una solución acuosa de ácido nítrico al 5 % y una tensión 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 (figura 3.6) donde quedarán depositadas para su observación en TEM.

La extracción de los precipitados de la matriz facilita tanto su estudio mediante EDS como la obtención de los patrones de difracción. En el caso de la aleación I-1Cu que contiene un 1 % 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, en el caso de esta aleación el portamuestras empleado fue de acero inoxidable para evitar la influencia de los electrones retrodispersados en los análisis.

3.6.6. Análisis cuantitativo de imagen

La metodología seguida para el análisis de fases y tamaño de grano fue la misma para todas las aleaciones. Se tomaron 10 imágenes representativas para cada aleación, empleando las técnicas y aumentos necesarios (3000x en SEM para la aleación II-0,05Nb-0,8Ti y 1000x en microscopía óptica para el resto de aleaciones). A partir de estas imágenes y utilizando el programa de análisis SigmaScan Pro 4.0, se dibujo el perímetro de los distintos granos (un mínimo de 20 por imagen) y se midió el diámetro del círculo equivalente (diámetro de Fernet) como indicador del tamaño de grano. Se calculó el valor medio para todos los granos medidos en las 10 imágenes de cada aleación considerando únicamente los granos enteros.

Del mismo modo, para la medida de la fracción de ferrita δ , se obtuvo el área de la totalidad de las regiones ocupadas por esta fase en función del área total de la imagen. El valor medio de los resultados obtenidos para las 10 imágenes se tomó como fracción en volumen de ferrita δ en la microestructura.

En el caso de la cuantificación del tamaño y fracción de los precipitados se utilizaron 10 imágenes tomadas por SEM mediante electrones retrodispersados.

Aprovechando el contraste brillante de los precipitados medidos, se optó por “binarizar” las imágenes, ajustando el umbral de blancos y negros para seleccionar únicamente aquellas áreas claras correspondientes a precipitados. Una vez identificados los precipitados, se obtuvo automáticamente el diámetro de Fernet y la fracción de área ocupada.

3.7. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

3.7.1. Dureza Vickers (HV)

Los ensayos de dureza Vickers se realizaron a temperatura ambiente para el material después del tratamiento térmico, después del ensayo de dilatometría y después de los ensayos mecánicos de compresión con cambios en la velocidad de deformación y de fluencia.

El microdurómetro empleado fue un Wilson Wolpert 401 MVA equipado con un objetivo y un micrómetro para la medida de las diagonales de las huellas y una calculadora digital integrada que permite obtener la dureza en el mismo equipo. Las muestras se prepararon siguiendo el proceso metalográfico convencional. Se aplicaron cargas de 1 kg durante 15 segundos y se tomaron 5 huellas para cada uno de los casos, manteniendo una distancia entre huellas de tres veces su diagonal para evitar interferencias entre las zonas de deformación de huellas próximas.

3.7.2. Ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación

Los ensayos a compresión con cambios en la velocidad de deformación resultan interesantes porque permiten obtener resultados en tiempos más cortos en comparación con los ensayos de fluencia. El ensayo consiste en aplicar una

velocidad de deformación determinada, mayor que las soportadas en servicio, y esperar hasta que el material alcance un estado estacionario en el cual la tensión necesaria para mantener dicha velocidad de deformación sea constante. Una vez alcanzado este punto, se aumenta la velocidad de deformación aplicada y se espera de nuevo a que la tensión se estabilice. De esta manera, la representación gráfica del ensayo en términos de tensión-deformación es una curva escalonada como la que se muestra en la figura 3.7, con una deformación entre escalones en torno al 2 o 3 %.

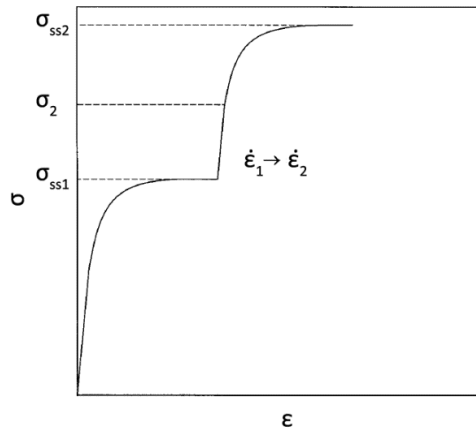


Figura 3.7. Curva típica de un ensayo de compresión con cambios en la velocidad de deformación.

Para el ensayo se utilizaron probetas cilíndricas, de 5 mm de diámetro y 8 mm de longitud. Las temperaturas se seleccionaron dentro del rango de valores que deberá soportar el material en servicio en cada grupo:

- Grupo I (14 % Cr): 560 °C, 590 °C, 620 °C y 650 °C.
- Grupo II (2,25 % Cr): 540 °C, 570 °C y 600 °C.

Las velocidades de ensayo: 10^{-4} , 3×10^{-5} , 10^{-5} , 3×10^{-6} , 10^{-6} , 3×10^{-7} y 10^{-7} s^{-1} en ambos grupos. En todos los casos, primero se aplicó una carga inicial a 10^{-5} s^{-1} para estabilizar la microestructura y a continuación se inició el ensayo por la velocidad de deformación más lenta.

A partir de los resultados obtenidos es posible calcular tanto la energía de activación para la deformación o fluencia (creep), Q_c , como el exponente de la tensión, n , de acuerdo con la ecuación constitutiva de la fluencia $\dot{\epsilon} = A \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right) \sigma^n$ (2.2), vista en el apartado 2.

A partir de esta ecuación (2.2) se obtiene que:

$$\log \dot{\epsilon} = \log\left(A \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right)\right) + n \log \sigma \quad (3.3)$$

Y por tanto, suponiendo $A \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right)$ constante, es posible obtener el exponente de la tensión, n , en el estado estacionario, como pendiente de la recta resultante de la representación gráfica del logaritmo de la velocidad mínima de deformación, $\dot{\epsilon}_{\min}$, respecto al logaritmo de la tensión, σ .

Del mismo modo, a partir de la ecuación (2.2) se puede obtener que:

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln(A\sigma^n) - \frac{Q_c}{RT} \quad (3.4)$$

Y, suponiendo $A\sigma^n$ constante, puede obtenerse la energía de activación para la fluencia, Q_c , a partir de la pendiente de la recta de la representación del logaritmo neperiano de la velocidad mínima de deformación, $\dot{\epsilon}_{\min}$, respecto a $1/T$. En la figura 3.8 se muestra la representación gráfica a partir de la cual se obtienen estos parámetros.

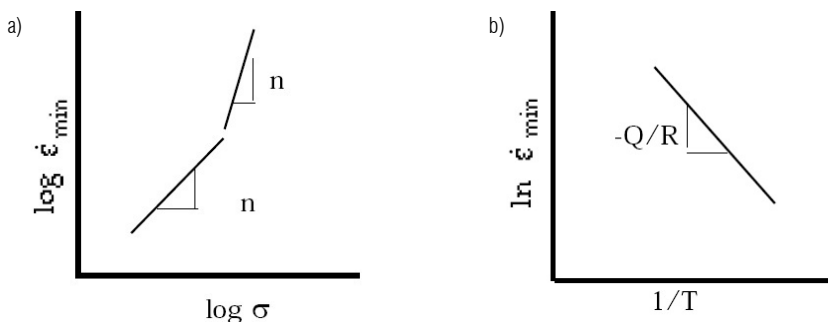


Figura 3.8. Representación gráfica para la obtención de los parámetros de fluencia a) n y b) Q_c .

3.7.3. Ensayos de fluencia

Para estudiar el comportamiento a alta temperatura bajo tensiones menores y durante tiempos más prolongados que en el caso de los ensayos de compresión, se llevaron a cabo ensayos de fluencia siguiendo la norma DIN 50125. En la figura 3.9 se recoge una imagen y el plano de la probeta utilizada. Se trata de un cilindro con las cabezas roscadas, de 4 mm de diámetro y una longitud de trabajo de 20 mm.

Los parámetros de ensayo utilizados para cada uno de los grupos de aleaciones fueron:

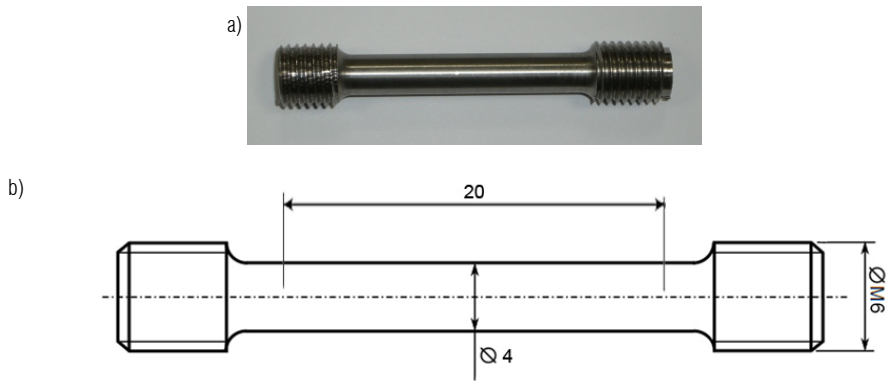


Figura 3.9. a) Imagen y b) plano de una probeta utilizada para el ensayo de fluencia.

- Grupo I (14 % Cr):

- Tratamiento 1 (solubilización a 1050 °C):

Temperatura de ensayo: 650 °C.

Tensiones aplicadas: 125, 150, 200, 250, 300 y 350 MPa.

- Tratamiento 2 (solubilización a 1200 °C):

Temperatura de ensayo: 650 °C.

Tensiones aplicadas: 72, 100, 150, 200, 250, 300, 320 y 350 MPa.

- Grupo II (2,25 % Cr):

Temperatura de ensayo: 600 °C.

Tensiones aplicadas: 200, 250 y 300 MPa.

Aunque las tensiones aplicadas durante los ensayos son considerablemente mayores que las soportadas en las aplicaciones reales del material, a partir de los resultados obtenidos es posible extrapolar el tiempo a rotura a baja tensión. Se han utilizado tres métodos distintos de extrapolación: extrapolación gráfica, método de Monkman-Grant y método de Larson-Miller. Se ha calculado la tensión a rotura en fluencia para un tiempo de vida en servicio de 10.000 y 100.000 horas, valores de referencia comúnmente utilizados en la bibliografía.

Extrapolación gráfica

La extrapolación gráfica se obtiene a partir del ajuste de la curva resultante al representar la tensión aplicada frente al tiempo de rotura. Es necesario tener en cuenta que los mecanismos que controlan la deformación pueden variar en función de la tensión aplicada por lo que una extrapolación desde la región de altas tensiones en la que se realiza el ensayo hasta la región de bajas tensiones de las aplicaciones reales, puede conducir a error si no se consideran estos posibles cambios. Para que la extrapolación sea válida, la dependencia de la velocidad mínima de fluencia en función de la tensión aplicada debe mantenerse constante desde la región de las tensiones de ensayo a partir de la cual se obtiene el ajuste, hasta la región de las bajas tensiones en servicio.

Método Larson-Miller

El método de Larson-Miller para la extrapolación de la vida a rotura en fluencia fue desarrollado en 1952 [3]. Sugiere que la temperatura de ensayo y el tiempo a rotura están relacionados por la expresión:

$$PLM = T (C + \log t_r) \quad (3.5)$$

donde T es la temperatura (K), C es una constante del material y t_r es el tiempo a rotura (h).

Los resultados del ensayo de fluencia permiten calcular el parámetro de Larson-Miller (PLM) en función de la temperatura y el tiempo a rotura y representar su dependencia con la tensión aplicada. A partir del ajuste de la curva PLM-tensión es posible obtener, por extrapolación, el valor de la tensión correspondiente al valor del PLM calculado para los tiempos de referencia.

Método Monkman-Grant

Posteriormente, el método de Larson-Miller fue ajustado por Monkman y Grant en 1956 [4]. Estos autores sostienen que existe una relación lineal entre el logaritmo del tiempo a rotura y el logaritmo de la velocidad mínima de fluencia [5-6] según la expresión:

$$\varepsilon_{min}^m t_r = C \quad (3.6)$$

donde m y C son constantes del material.

La representación en escala logarítmica de la velocidad mínima de fluencia con respecto al tiempo de rotura, obtenidos a partir de los ensayos de fluencia, es una línea de pendiente m cercana a 1. Conocida la constante C , es posible calcular la velocidad mínima de fluencia para el tiempo de rotura de referencia y mediante el ajuste de la curva $\varepsilon_{min}-\sigma$ es posible obtener por extrapolación el valor de la tensión para la velocidad mínima calculada.

3.8. REFERENCIAS

[1] ASM, ASM ready reference: Thermal properties of metals, ASM International, 2002.

- [2] Maniar G.N., Manual on Electron Metallography Techniques, ASTM International, 1973.
- [3] Ennis P. J., Czyska-Filemonowicz, A., "Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications", *Sadhana*, vol. 28, pp. 709-730, 2003.
- [4] Monkman F.C., Grant N.J., "An Empirical Relationship between Rupture Life and Minimum Creep Rate in Creep-Rupture Tests", *Proceedings of ASTM*, vol. 56, 1956.
- [5] Evans M., "Some interpolative properties of the Monkman-Grant empirical relation in 214Cr-1Mo steel tubes", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 72, pp. 177-191, 1997.
- [6] Yagi K., Abe F., "Creep-resistant Steels," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Elsevier, pp. 1840-1845, 2001.

4. ACEROS 14 % CR

4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.1. Justificación del tratamiento térmico aplicado

Como ya se vio en el capítulo 2, este tipo de aceros se utilizan en estado de solubilización y revenido. Mediante la solubilización se pretende maximizar la disolución de partículas de segunda fase presentes en la microestructura de colada y posteriormente, durante el revenido, se busca su reprecipitación como partículas de refuerzo, de menor tamaño y con una distribución más uniforme. Además, es conveniente minimizar el contenido en ferrita δ por conferir peores propiedades mecánicas [6-7], por lo que se busca una estructura mayoritariamente austenítica a la temperatura de solubilización, que transforme a martensita durante el enfriamiento.

El tratamiento térmico se ha seleccionado partiendo de los resultados obtenidos del modelado termodinámico con Thermo-Calc y del estudio de las transformaciones de fase durante el enfriamiento continuo mediante ensayos de dilatometría. Estas herramientas sirven de guía para la elección de las temperaturas de solubilización y revenido que den como resultado una microestructura compuesta mayoritariamente por martensita revenida y reforzada con partículas de segunda fase.

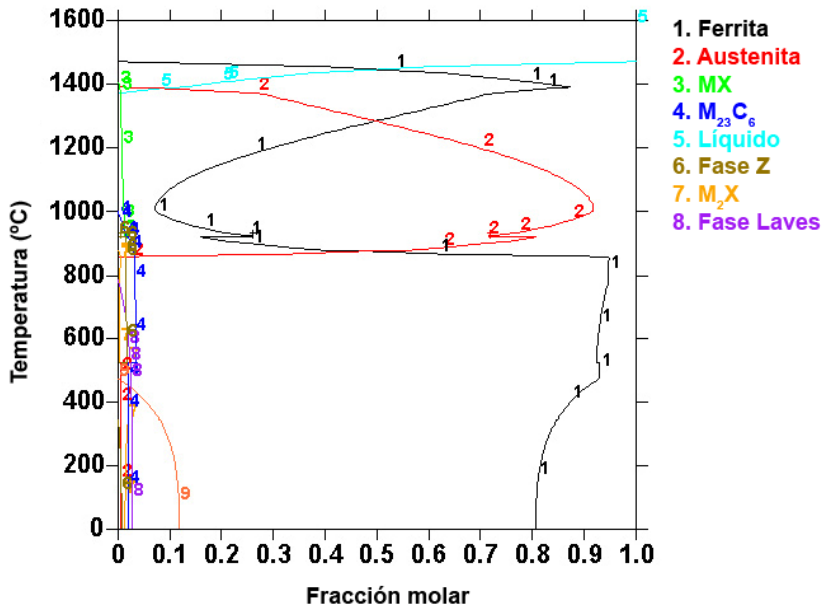
4.1.1.1. Modelado termodinámico con Thermo-Calc

Mediante el programa de cálculo termodinámico Thermo-Calc es posible tanto modelizar los diagramas de fases de las distintas aleaciones, como predecir la estabilidad y composición de segundas fases en función de la temperatura, lo cual servirá de base para la posterior caracterización de la microestructura. Es una herramienta, junto a otros programas como DICTRA, muy utilizada desde los años 70 para el diseño de aleaciones en general [1] y es particularmente interesante en el caso de este tipo de aceros debido a la gran variedad de elementos aleantes que contienen, que pueden dar lugar a partículas de segunda fase muy diversas [2-5].

En las figuras 4.1 y 4.2, se muestran los diagramas de fases obtenidos para las aleaciones I-Base y I-1Cu. En ellos se representa el contenido en fracción molar de cada una de las fases estables en función de la temperatura. Cabe recordar que no se modelizaron las aleaciones I-0,4Re ni I-1Re debido a que el Re no está implementado en la base de datos utilizada. De estos diagramas se deduce que, para la aleación I-Base, el inicio de la transformación austenítica se sitúa en torno a los 870 °C mientras que para la aleación I-1Cu este punto es ligeramente más bajo, 830 °C, debido al comportamiento gammágeno del cobre [8]. Además, para la aleación con Cu encontramos una región completamente austenítica entre 900 y 1100 °C, mientras que para la I-Base no se consigue la completa austenización. En este caso, el máximo contenido en austenita es del 91,5 % en volumen y se encuentra a 1000 °C. A partir del punto de máximo, el contenido en austenita disminuye con la temperatura mientras que aumenta el de ferrita δ .

Aleación I-Base

a)



b)

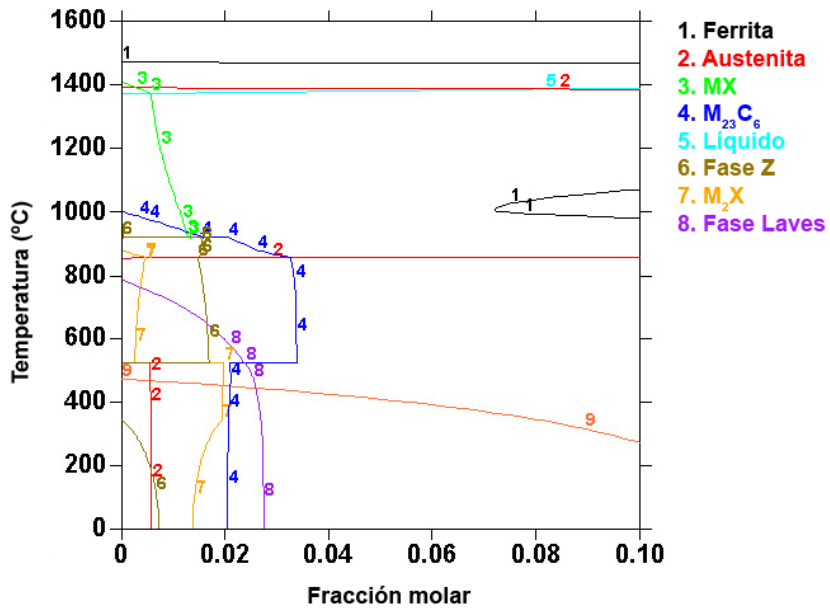
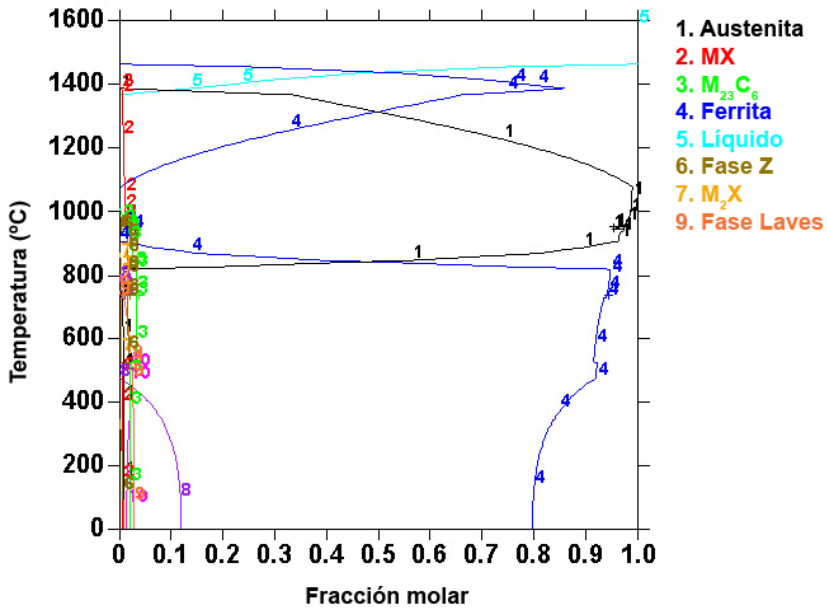


Figura 4.1. a) Fases presentes en función de la temperatura para la aleación I-Base y b) detalle.

Aleación I-1Cu

a)



b)

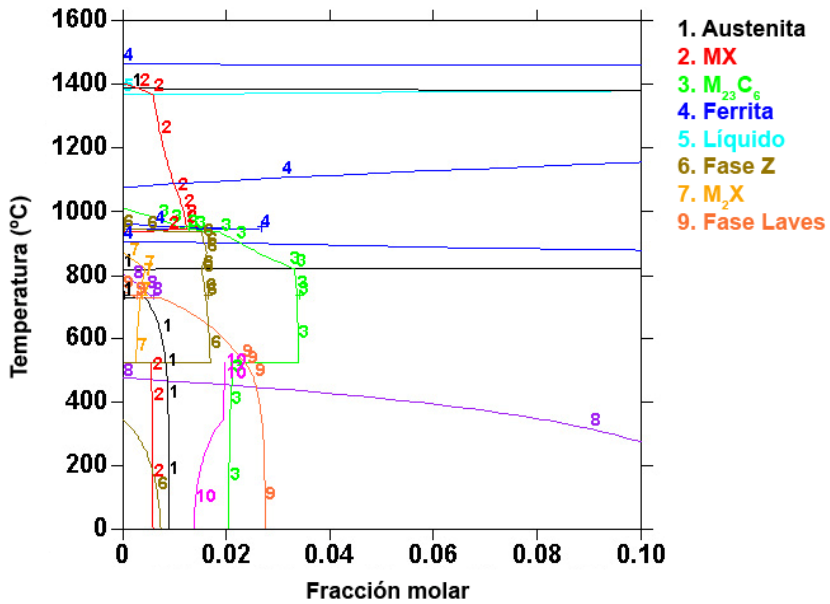


Figura 4.2. a) Fases presentes en función de la temperatura para la aleación I-1Cu y b) detalle.

Si centramos la atención en la región de temperaturas típicas de solubilización, se observa que, en ambas aleaciones es necesaria una temperatura de 1000 °C para disolver la totalidad de los precipitados $M_{23}C_6$. Sin embargo, a esta temperatura casi todos los precipitados MX permanecen en la microestructura. Son necesarios 1200 °C para disolver al menos el 50 % de los mismos, aunque la disolución completa no tiene lugar hasta los 1400 °C, temperatura a la cual ya se ha iniciado la fusión del material.

I-Base a 1050 °C								
	Fe	Cr	Co	W	Nb	V	N	C
Austenita (90,2 %)	79,86	13,86	3,08	2,84	0,01	0,13	0,09	0,13
Ferrita (8,9 %)	77,29	15,46	2,49	4,54	0,02	0,17	0,01	0,02
MX (0,9 %)	0,03	10,56	-	0,17	60,17	14,24	11,22	3,61
I-Base a 1200 °C								
Ferrita (69,8 %)	80,01	13,67	3,16	2,64	0,03	0,20	0,13	0,16
Austenita (29,6 %)	78,14	14,92	2,69	3,90	0,05	0,23	0,03	0,04
MX (0,6 %)	0,04	7,76	-	0,19	71,91	6,41	9,78	3,90

Tabla 4.1. Fracción en volumen y composición elemental en masa para las partículas de segunda fase de la aleación I-Base, a 1050 y 1200 °C.

I-1Cu a 1050 °C									
	Fe	Cr	Co	W	Nb	V	N	C	Cu
Austenita (99,1 %)	78,70	13,97	3,04	2,98	-	0,12	0,06	0,12	1,01
MX (0,9 %)	0,03	11,04	-	0,16	58,45	15,32	11,65	3,35	-
I-1Cu a 1200 °C									
Austenita (80,4 %)	78,85	13,76	3,12	2,75	0,03	0,19	0,11	0,15	1,04
Ferrita (19,0 %)	76,82	15,20	2,60	4,16	0,05	0,24	0,03	0,04	0,86
MX (0,6 %)	0,04	8,39	-	0,19	69,91	7,58	10,27	3,62	-

Tabla 4.2. Fracción en volumen y composición elemental en masa para las partículas de segunda fase de la aleación I-1Cu, a 1050 y 1200 °C.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, las cuatro aleaciones del grupo I se sometieron a dos tratamientos de solubilización a distinta temperatura, 1050 y 1200 °C. La fracción en volumen y composición elemental (porcentaje en masa) de cada una de las fases estables a ambas temperaturas de solubilización se recogen en las tablas 4.1 y 4.2 para las dos aleaciones modelizadas.

Por un lado, una solubilización a 1200 °C permite la disolución de la mayor parte de precipitados existentes, incluyendo más de la mitad de los MX que son los más estables a alta temperatura, de los cuales solo quedará un 0,6 % sin disolver tanto para la I-Base como para la I-1Cu. Sin embargo, se espera la presencia de entre un 19,0 y un 29,6 % de ferrita δ en función de la aleación. Por otro lado, con una temperatura de solubilización de 1050 °C se puede reducir el contenido en ferrita δ a un máximo de 8,9 % para la aleación I-Base y se obtendrá una microestructura totalmente austenítica para la aleación I-1Cu, pero permanecerán sin disolver al menos el 0,9 % de precipitados MX. De este modo y tal como se verá a lo largo del capítulo, se pretende estudiar cuál de estas dos posibilidades es más beneficiosa para la resistencia a la fluencia del material: facilitar la disolución de partículas MX para aumentar el porcentaje de precipitados de tamaño nanométrico después del revenido o minimizar el contenido en ferrita δ en la microestructura final.

Por otra parte, se ha tomado 750 °C como temperatura de revenido. Esta temperatura está por encima de la exigida en servicio para el material en las aplicaciones previstas y por debajo del inicio de la transformación austenítica. A esta temperatura se produce el revenido de la martensita, acompañado por la precipitación de partículas de segunda fase. En las tablas 4.3 y 4.4 se presenta la fracción en volumen y la composición elemental (porcentaje en masa) de cada uno de los precipitados estables a 750 °C.

En ambos casos, la fase que precipita de forma mayoritaria (2,9 %) son los carburos $M_{23}C_6$. Se espera que estos precipitados, ricos en Cr, Fe y W, doten al material de una buena parte de la 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 grano en otros materiales [9-10]. De acuerdo con las tablas 4.3 y 4.4, la siguiente segunda fase más abundante son los carbonitruros Cr(V,Nb)N o fase Z (1,5 %), aunque tal y como se vio en el capítulo 2, se trata de una fase que aparece normalmente tras largas exposiciones a alta temperatura cuando los carbonitruros MX pierden su condición de partículas estables. Thermo-Calc predice también la presencia de partículas de fase Laves (0,8 % en el caso de la aleación I-Base y 0,6 % en la I-1Cu) del tipo Fe_2W y, en menor

cantidad (0,3 %), la precipitación de carbonitruros M_2X , ricos en Cr y V. Además de estas partículas de segunda fase, comunes a ambas aleaciones, se predice la precipitación de una pequeña fracción (0,4 %) de partículas ricas en Cu y W para la aleación I-1Cu.

I-Base a 750 °C								
	Fe	Cr	Co	W	Nb	V	N	C
Ferrita (94,5 %)	82,74	12,33	3,15	1,74	-	0,01	-	-
$M_{23}C_6$ (2,9 %)	19,08	53,60	0,09	22,29	-	0,24	-	4,70
Fase Z (1,5 %)	5,94	31,30	-	-	37,30	15,63	9,84	-
Laves (0,8 %)	29,17	8,25	0,12	62,44	0,02	-	-	-
M_2X (0,3 %)	0,65	76,05	-	0,56	1,18	10,09	11,22	0,25

Tabla 4.3. Fracción en volumen y composición elemental en masa para las partículas de segunda fase de la aleación I-Base, a 750 °C.

I-1Cu a 750 °C									
	Fe	Cr	Co	W	Nb	V	N	C	Cu
Ferrita (94,3 %)	81,99	12,36	3,19	1,72	-	-	-	-	0,74
$M_{23}C_6$ (2,9 %)	18,84	54,17	0,09	21,93	-	0,25	-	4,72	-
Fase Z (1,5 %)	5,92	31,31	-	-	37,33	15,61	9,84	-	-
Laves (0,6 %)	29,07	8,34	0,11	62,45	0,02	-	-	-	0,01
Partículas Cu (0,4 %)	0,56	0,01	0,52	29,95	-	-	-	-	68,96
M_2X (0,3 %)	0,63	75,97	-	0,52	1,19	10,07	11,37	0,25	-

Tabla 4.4. Fracción en volumen y composición elemental en masa para las partículas de segunda fase de la aleación I-1Cu, a 750 °C.

Comparando las composiciones de las partículas de segundas fases de las tablas 4.3 y 4.4, se concluye que no existen diferencias considerables entre la composición de los precipitados predichos para las aleaciones I-Base y I-1Cu.

4.1.1.2. Estudio de las transformaciones de fase en enfriamiento continuo

Tal y como se vio en el apartado anterior, las dos aleaciones modelizadas con Thermo-Calc no muestran grandes diferencias en cuanto a las temperaturas de transformación. Por este motivo, el estudio de las transformaciones de fase en enfriamiento continuo por dilatometría se realizó únicamente para la aleación I-Base.

El ciclo térmico aplicado consistió en un calentamiento a 5 °C/s hasta 1050 °C, temperatura que se mantuvo durante 10 minutos para asegurar la homogeneización de la microestructura. Seguidamente se aplicaron dos velocidades distintas de enfriamiento, 50 °C/s y 0,5 °C/s, desde 1050 °C hasta 20 °C. Los resultados obtenidos quedan recogidos en la figura 4.3 en la que se representa el alargamiento relativo de la probeta en función de la temperatura. Como se observa en las curvas, el comportamiento es prácticamente idéntico para ambas velocidades de enfriamiento a pesar de ser dos órdenes de magnitud diferentes. Por este motivo, no fue necesario tomar velocidades de enfriamiento intermedias para determinar la velocidad crítica de temple, ya que se puede considerar inferior a 0,5 °C/s. En concreto, algunos autores [11] apuntan que la transformación martensítica es completa hasta a velocidades de 0,1 °C/s para aceros similares.

Desde la temperatura ambiente inicial, se produce la dilatación progresiva de la probeta con el calentamiento hasta el inicio de la transformación austenítica (Ac_1). Este punto se sitúa en torno a los 890 °C, valor muy próximo a los 870 °C que predice el Thermo-Calc (figura 4.1). A partir de este momento se produce la contracción ocasionada por la transformación de la ferrita en austenita ya que el material pasa de una estructura BCC a una estructura FCC, siendo la segunda más compacta. Una vez finalizada la transformación austenítica, que será parcial para esta aleación según Thermo-Calc (figura 4.1), la dilatación continua hasta alcanzar la máxima temperatura de ensayo.

Del mismo modo, durante el enfriamiento, la contracción del material es progresiva mientras no se producen cambios de fase. Llegados a los 284 o 285 °C, para cada una de las aleaciones, la fase austenítica comienza transformarse en martensita (M_s), lo cual se refleja en la curva como una dilatación debido a que la estructura FCC de la austenita es más compacta que la BCC de la martensita.

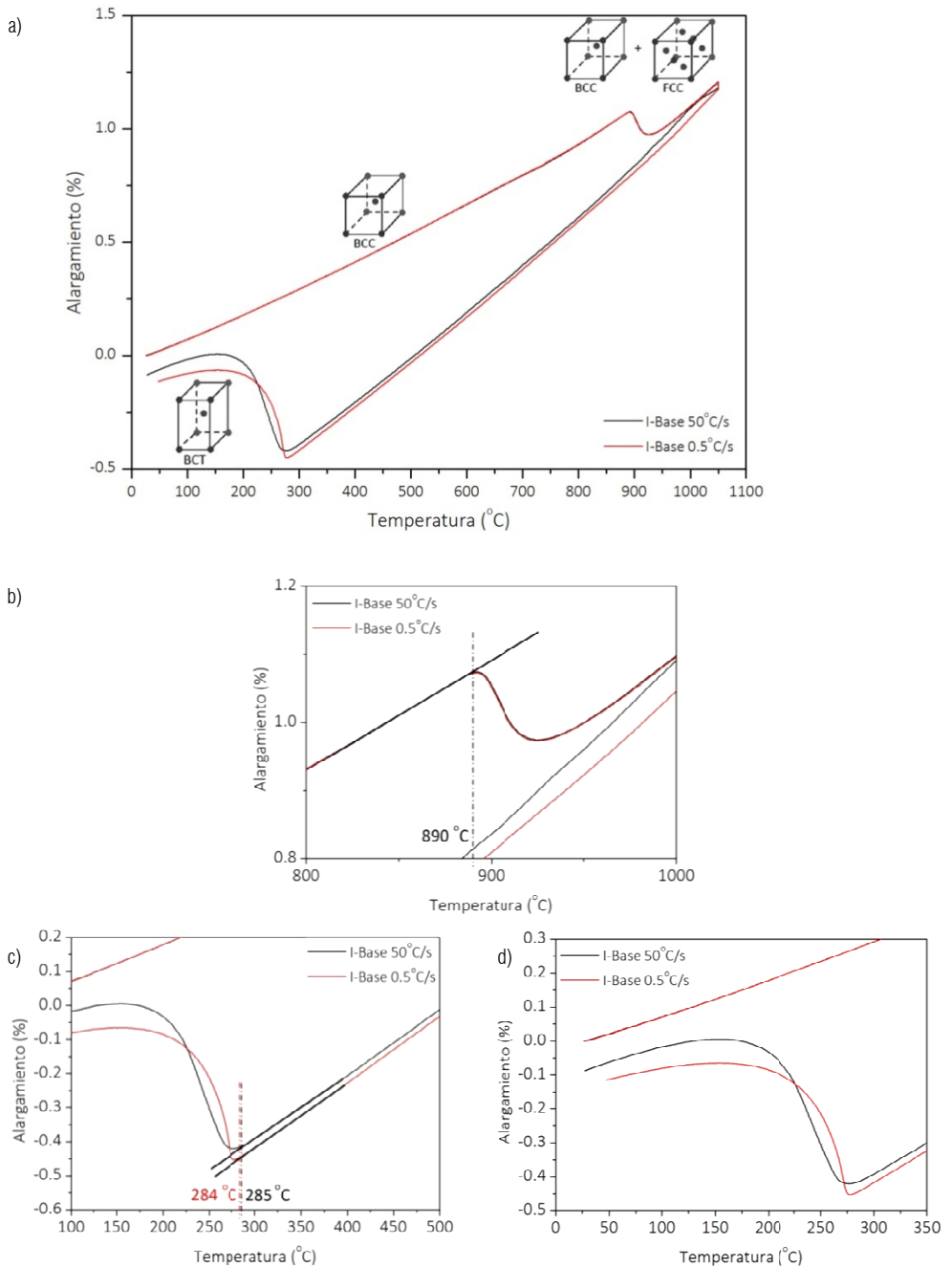


Figura 4.3. Alargamiento en función de la temperatura para la aleación I-Base: a) vista general, b) detalle región A_{c1} , c) detalle región M_s y d) detalle región M_f .

La temperatura de fin de la transformación martensítica (M_f) no pudo ser determinada con exactitud por el método de las líneas tangentes a partir de la curva dilatométrica debido a que está muy próxima a la temperatura ambiente y la pendiente de la curva todavía sigue cambiando al finalizar el ensayo.

A partir del ensayo de dilatometría se han calculado los coeficientes de expansión térmica tanto durante el calentamiento como durante el enfriamiento a partir de la expresión 3.1 que se mostró en el capítulo 3. Los resultados se recogen en la tabla 4.5 para la velocidad de enfriamiento de 50 °C/s y distintos rangos de temperatura. El coeficiente de expansión térmica aumenta con la temperatura y, para un mismo rango de temperaturas, es mayor en el enfriamiento que en calentamiento. Esto es debido a que en el enfriamiento, antes del inicio de la transformación martensítica, el material presenta una estructura bifásica de ferrita y austenita mientras que en calentamiento la estructura es completamente ferrítica (ferrita + martensita revenida). La austenita posee una estructura FCC más compacta que la BCC de la ferrita por lo que presenta un coeficiente de expansión térmica mayor [12].

Coeficiente de expansión térmica lineal α_L (°C ⁻¹)		
Calentamiento (ferrita)		Enfriamiento (ferrita + austenita)
40-200 °C	500-700 °C	500-700 °C
$1,04 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-5}$	$2,01 \times 10^{-5}$

Tabla 4.5. Coeficiente de expansión térmica de la aleación I-Base enfriada a 50 °C/s.

Por otra parte, los valores de dureza Vickers medidos después del enfriamiento para la estructura compuesta por ferrita y martensita y ambas velocidades de enfriamiento, bajo una carga de 1 kg se recogen, en la tabla 4.6.

	Microdureza (HV)	
	Enfriamiento 50 °C/s	Enfriamiento 0,5 °C/s
I-Base	$500,8 \pm 2,9$	$487,2 \pm 4,5$

Tabla 4.6. Dureza de la aleación I-Base después del ensayo de dilatometría a velocidades de enfriamiento de 50 °C/s y 0,5 °C/s.

Los valores obtenidos en ambos casos son similares, aunque ligeramente mayores para la velocidad de enfriamiento más alta. Cuanto mayor es la

velocidad de enfriamiento, menor es el tiempo del que dispone el carbono para la difusión y por tanto la martensita contendrá más carbono en solución sólida para enfriamientos rápidos que para enfriamientos lentos.

4.1.2. Caracterización microestructural después del tratamiento térmico

La microestructura después del tratamiento térmico de solubilización y revenido está compuesta por islas de granos ferríticos en una matriz de martensita revenida. En las figuras 4.4 y 4.5 se muestran las imágenes tomadas por microscopía óptica sobre la sección longitudinal respecto a la dirección de laminación en muestras atacadas para las cuatro aleaciones y ambas temperaturas de solubilización, 1050 °C y 1200 °C, respectivamente.

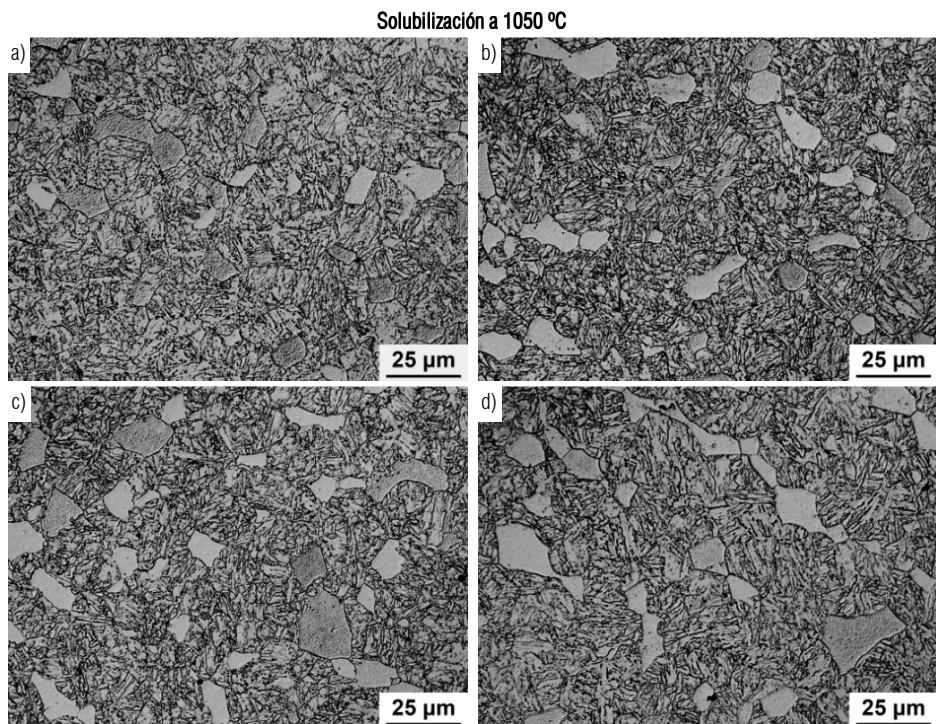


Figura 4.4. Microestructura por microscopía óptica después del tratamiento térmico para las aleaciones: a) I-Base, b) I-Cu, c) I-0,4Re y d) I-1Re, solubilizadas a 1050 °C.

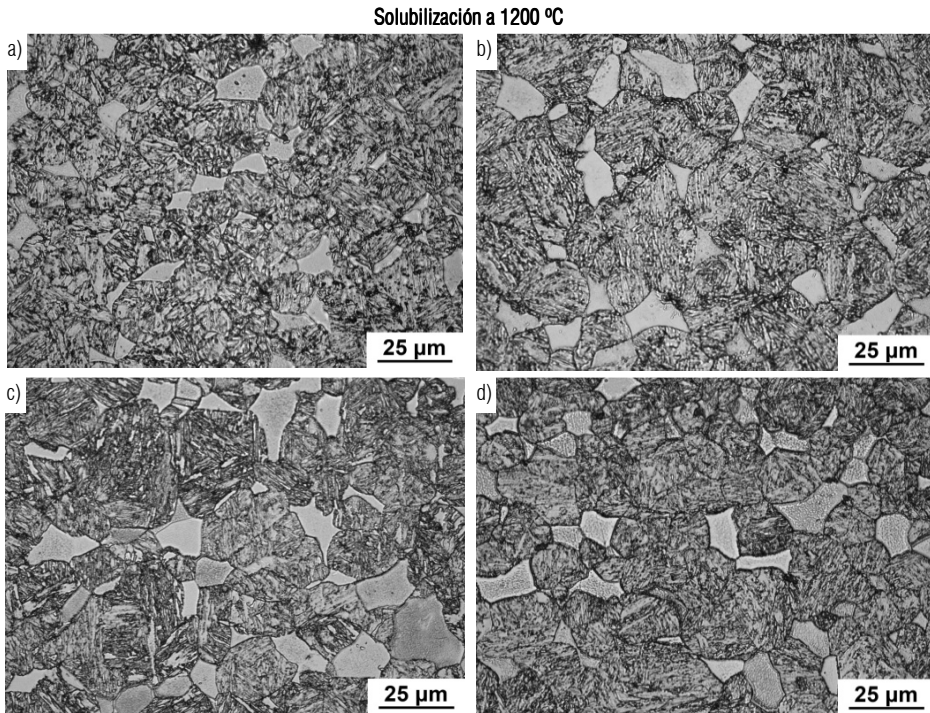


Figura 4.5. Microestructura por microscopía óptica después del tratamiento térmico para las aleaciones: a) I-Base, b) I-Cu, c) I-0,4Re y d) I-1Re, solubilizadas a 1200 °C.

Los granos de apariencia lisa y de tonos claros se identifican como fase ferrítica mientras que la martensita revenida presenta la estructura típica de placas. Si se comparan estas imágenes, no se observan diferencias microestructurales significativas en función de la composición ni de la temperatura de solubilización seleccionada. Además, en ninguno de los casos se encontró alargamiento a lo largo de la dirección de laminación ni de los granos de ferrita δ ni de las fronteras de grano originales de la austenita, por lo que se puede afirmar que la direccionalidad asociada al proceso de laminación en caliente se eliminó durante el propio proceso y/o el posterior tratamiento térmico de solubilización.

Por otra parte, en la tabla 4.7 se recoge, para cada uno de los casos, la fracción de volumen de fase ferrítica, medida a partir del porcentaje en área, y el tamaño de grano, medido como el diámetro del círculo equivalente. A pesar de haber sido analizadas 10 imágenes por cada aleación, con un mínimo de 10

haber sido analizadas 10 imágenes por cada aleación, con un mínimo de 10 granos ferríticos por imagen, la desviación en el valor medio para estos parámetros sigue siendo grande debido a la dispersión de tamaños encontrados. Las diferencias que se observan entre las distintas aleaciones y tratamientos térmicos entran dentro de los rangos de error de la medida. La fracción de fase ferrítica medida se encuentra entre 9,7 y 18,1 % para las aleaciones solubilizadas a 1200 °C. Este dato está en concordancia con los valores obtenidos de los diagramas de fases calculados con el programa Thermo-Cal y que predicen para dicha temperatura entre un 10 y 20 % de ferrita para las aleaciones I-Base y I-1Cu. Sin embargo, no ocurre lo mismo para el material solubilizado a 1050 °C. En este caso, el valor medio se mantiene entre 10,1 y 16,3 % mientras que el programa Thermo-Calc predijo un máximo del 10 % para la aleación I-Base y una estructura totalmente austenítica para la I-Cu (figuras 4.1 y 4.2). Ni siquiera en el caso de esta última aleación, que incluye el Cu como elemento gammágeno, se observa una disminución en la fracción de fase ferrítica medida, en comparación con la aleación I-Base. Estas diferencias entre los valores medidos y los predichos pueden asociarse a que en los cálculos realizados con Thermo-Calc se considera que el material está en equilibrio y no se tiene en cuenta la posible presencia de segregaciones de colada que pueden encontrarse en las aleaciones. Por otro lado, el diámetro de partícula equivalente calculado para los granos ferríticos es aproximadamente de 10 μm para todas las aleaciones, independientemente de la composición y el tratamiento térmico.

	Solubilización a 1050 °C		Solubilización a 1200 °C	
	Fase ferrita (%)	Diámetro equivalente ferrita (μm)	Fase ferrita (%)	Diámetro equivalente ferrita (μm)
I-Base	10,1 \pm 0,8	11,0 \pm 0,4	9,7 \pm 1,4	8,2 \pm 0,7
I-1Cu	12,5 \pm 3,3	11,9 \pm 0,8	10,9 \pm 2,3	10,0 \pm 1,0
I-0.4Re	13,8 \pm 3,0	11,8 \pm 1,0	18,1 \pm 1,1	12,5 \pm 1,1
I-1Re	16,3 \pm 2,5	13,6 \pm 1,5	16,1 \pm 2,8	10,5 \pm 1,6

Tabla 4.7. Fracción de fase ferrítica y diámetro equivalente.

La microestructura se estudió con más detalle mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión. En la figura 4.6 se presentan unas imágenes

tomadas con el detector de electrones retrodispersados del microscopio electrónico de barrido sobre el material sin ataque.

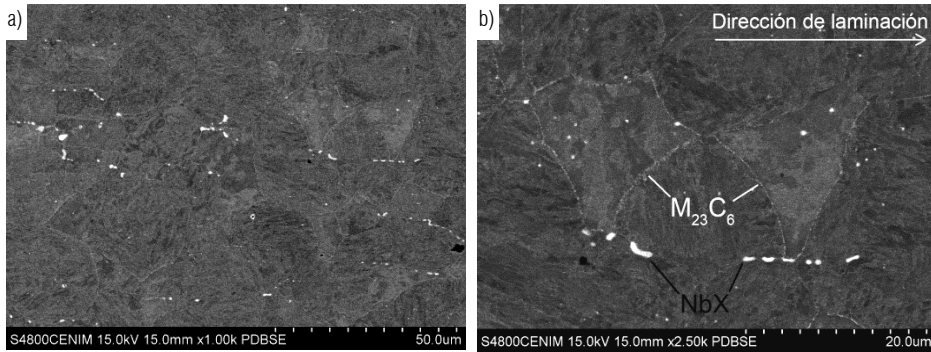


Figura 4.6.a) Microestructura por electrones retrodispersados después del tratamiento térmico para una muestra sin ataque y b) detalle.

En estas imágenes se observan unas partículas de contraste brillante que se alinean a lo largo de la dirección de laminación. El espectro de dispersión de energías obtenido para dichas partículas indica que presentan un elevado contenido en Nb, C y N, por lo que se identificaron como carbonitruros del tipo MX, donde la M representa mayoritariamente átomos de Nb y la X, de C y/o N. La alineación de estas partículas en la dirección de laminación es el único efecto que se puede asociar al proceso de laminación e indica que se trata de precipitados ya existentes durante el proceso de laminación, que posiblemente se forman durante la colada, y que no han disuelto durante el tratamiento de solubilización.

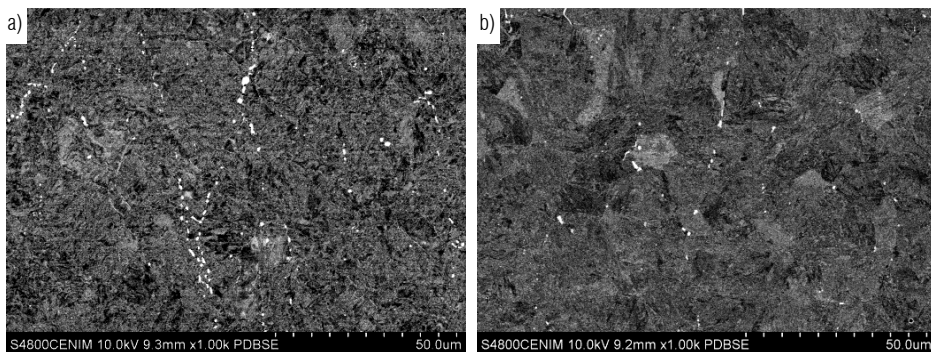


Figura 4.7. Microestructura por electrones retrodispersados después del tratamiento térmico para la aleación I-Base solubilizada a a) 1050 °C y b) 1200 °C.

Por otra parte, en la figura 4.7 se muestra la microestructura para la aleación I-Base para los dos tratamientos térmicos. Según el programa Thermo-Calc, la fracción de volumen de partículas MX (NbX) no disueltas disminuye de un 0,9 % si el tratamiento de solubilización se realiza a 1050 °C a un 0,6 % si se realiza a 1200 °C. Con ayuda de técnicas de análisis de imagen y aprovechando el contraste brillante que presentan este tipo de partículas debido a su alto contenido en un elemento pesado como es el Nb, ha sido posible cuantificar de modo comparativo la fracción real de partículas NbX y su tamaño medio en ambas microestructura. Los resultados, en términos de fracción de área que ocupan y diámetro de partícula equivalente, se muestran en la tabla 4.8. Tal y como prevé el programa Thermo-Calc, la fracción de volumen de la fase NbX es mayor en el material solubilizado a 1050 °C que en el solubilizado a 1200 °C (un 5,5 % frente a un 4,5 %), aunque en ambos casos el valor medido es superior al predicho. Esta diferencia es debida, por una parte, a que en los cálculos realizados con el programa Thermo-Calc se supone un estado ideal de equilibrio y por otra parte, al propio error asociado al proceso de medida mediante análisis de imagen. Otro efecto de la temperatura de solubilización en los precipitados NbX son las diferencias en el tamaño de partícula. Mientras que en el material solubilizado a 1200 °C presentan un valor medio de 0,68 μm , en el solubilizado a 1050 °C alcanzan las 0,77 μm .

	Solubilización a 1050 °C	Solubilización a 1200 °C
Fracción de precipitados MX (NbX) (%)	5,53 \pm 0,15	4,47 \pm 0,25
Diámetro de partícula equivalente (μm)	0,77 \pm 0,15	0,68 \pm 0,13

Tabla 4.8. Fracción de partículas NbX y diámetro de partícula equivalente.

Además de los carbonitruros NbX, en la imagen 4.6b se distinguen otras partículas mucho más finas en la interfase ferrita/martensita y en frontera de grano martensítico. Los espectros de dispersión de energías para estas zonas muestran que se trata de partículas ricas en Cr y W, con una relación en masa Cr/W \approx 3 muy próxima a la relación Cr/W = 2,5 que predice Thermo-Calc a 750 °C para los precipitados M_{23}C_6 , por lo que se identificaron como este tipo de carburos.

Para profundizar en la caracterización microestructural, se observaron también las muestras atacadas químicamente. Al igual que se vio anteriormente en las micrografías ópticas de las figuras 4.4 y 4.5, en las imágenes de la figura 4.8 se distinguen dos fases mayoritarias en la microestructura: la fase ferrítica, que se identifica por un tono más oscuro y uniforme, con poca precipitación en el interior pero abundante en frontera de grano, y la fase martensítica, cuya estructura de placas queda claramente revelada por la abundante precipitación de carburos $M_{23}C_6$ tanto en borde de placa como en las fronteras de grano de la austenita primitiva.

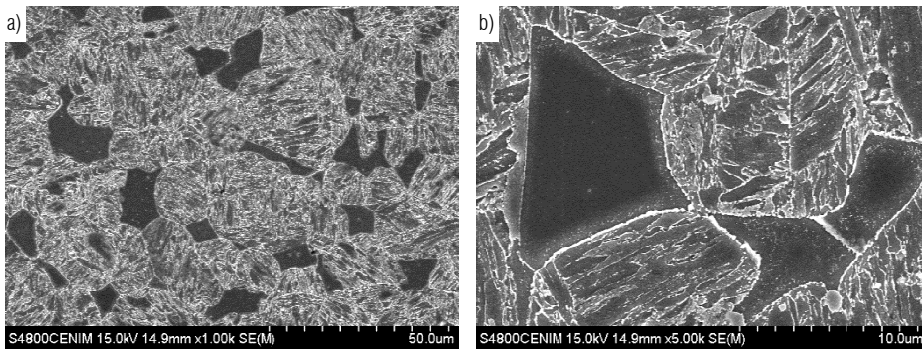


Figura 4.8. a) Microestructura por electrones secundarios para una muestra atacada y b) detalle.

Como puede verse en la figura 4.9, a mayores aumentos se distingue, además de los carbonitruros NbX y carburos $M_{23}C_6$, un tercer tipo de partícula de segunda fase en forma de aguja de longitud menor a 150 nm, que precipita tanto en el interior de los granos ferríticos como en borde de placa martensítica. El pequeño tamaño de estas partículas no permite determinar su composición de forma precisa a partir de los espectros de dispersión de energía aunque, con respecto a la matriz, se ha comprobado una mayor concentración en Cr y V, por lo que han sido identificadas como nitruros del tipo M_2X , donde M es principalmente Cr y V y X representa N, predichos por Thermo-Calc. Si se comparan las imágenes para ambas temperaturas de solubilización, se puede observar que estas partículas precipitan de manera más abundante en el caso del material solubilizado a 1200 °C que a 1050 °C. Dado que a 1200 °C la disolución de partículas MX es mayor, existe mayor cantidad de carbono y nitrógeno en

solución sólida que puede formar nuevas partículas durante el tratamiento de revenido.

También en la figura 4.9 se observa una franja en la fase ferrítica, adyacente al borde de grano, donde no existe precipitación de partículas de segunda fase. Esta zona libre de precipitados ha sido observada por otros autores tanto en aceros [13-14] como en superaleaciones de níquel [15], y se considera perjudicial para el comportamiento en fluencia del material, sobre todo a partir de cierta anchura. Los espectros de dispersión de energía muestran un empobrecimiento en Cr, W y C en esta zona respecto al interior del grano ferrítico. La razón es que estos elementos, en solución sólida a alta temperatura, difunden durante el tratamiento de revenido desde esta región hasta las fronteras de grano para precipitar en forma de carburos $M_{23}C_6$. En la zona libre de precipitados, la fracción de estos elementos en solución sólida disminuye, y este empobrecimiento evita la precipitación de otras partículas.

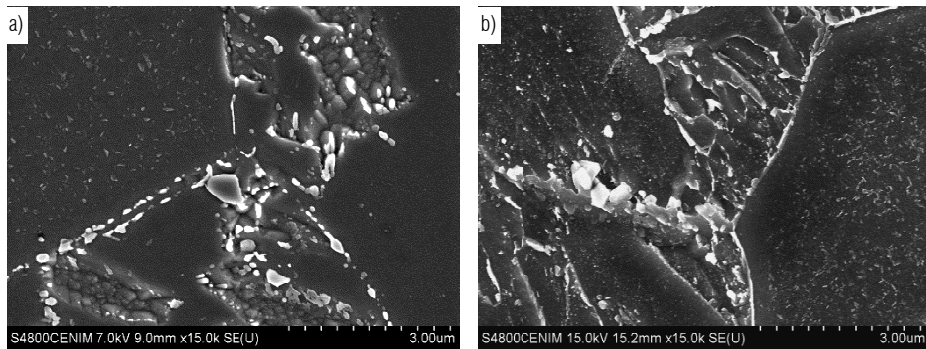


Figura 4.9. Detalle de la microestructura por electrones secundarios para una muestra solubilizada a: a) 1050 °C y b) 1200 °C.

Para una caracterización más detallada de la microestructura será necesario recurrir a microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la figura 4.10 se muestran tres micrografías electrónicas obtenidas sobre láminas delgadas donde se puede observar gran cantidad de precipitados, tanto en las interfases ferrita/martensita (4.10a) como en la frontera de grano de la austenita primitiva (4.10b) o en los bordes de placas martensítica (4.10c). Además se aprecia una alta densidad de dislocaciones en el interior de las placas martensíticas.

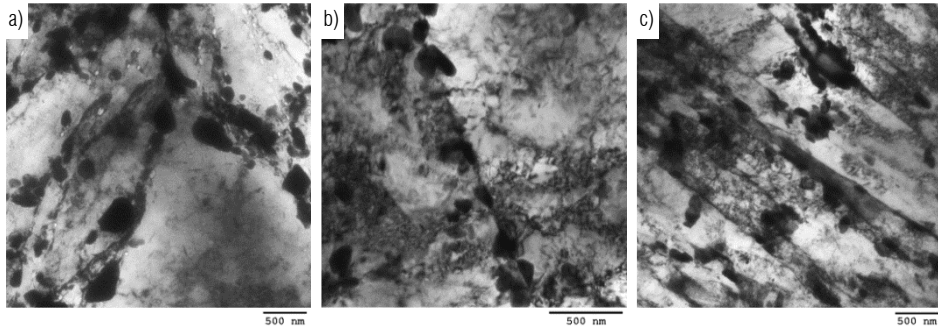


Figura 4.10. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión obtenidas sobre láminas delgadas.

También se han utilizado réplicas por extracción con carbono para una mejor caracterización por TEM de los precipitados presentes en la microestructura y evitar la influencia de la matriz en los microanálisis que se obtienen a partir de los espectros de dispersión de energías. Cabe considerar que los valores que se muestran no incluyen los elementos ligeros ($Z < 10$), ya que no son detectables por el equipo, y que han sido normalizados para eliminar la contribución de las líneas características del Cu que provienen de la rejilla y el portamuestras utilizados. Por otra parte, para aquellas partículas lo suficientemente grandes, se han obtenido los patrones de difracción para determinar su estructura cristalina y parámetro de red asociado.

En la figura 4.11 se muestra una imagen representativa de las partículas de segunda fase identificadas en una réplica por extracción con carbono para la aleación I-IRe solubilizada a 1200 °C. Independientemente de la temperatura de solubilización, se distinguen tres tipos de partículas para todas las aleaciones: MX, con dos variantes Nb(C,N) y (Nb,V)(C,N), $M_{23}C_6$ y M_2X . En la tabla 4.9 se muestra un resumen de la fórmula y tamaño de cada una de ellas, las cuales se describen a continuación de manera más detallada.

Tipo de partícula	Fórmula	Tamaño
MX	Nb(C,N)	150 nm - 5 μ m
MX	(Nb,V) (C,N)	30 - 60 nm
$M_{23}C_6$	(Cr,W,Fe) ₂₃ C ₆	50 - 150 nm (partículas aisladas de hasta 2-3 μ m en las aleaciones solubilizadas a 1050 °C)
M_2X	(Cr,V,W) ₂ N	20 - 150 nm

Tabla 4.9. Tipo, fórmula y tamaño de las partículas presentes en todos los casos estudiados.

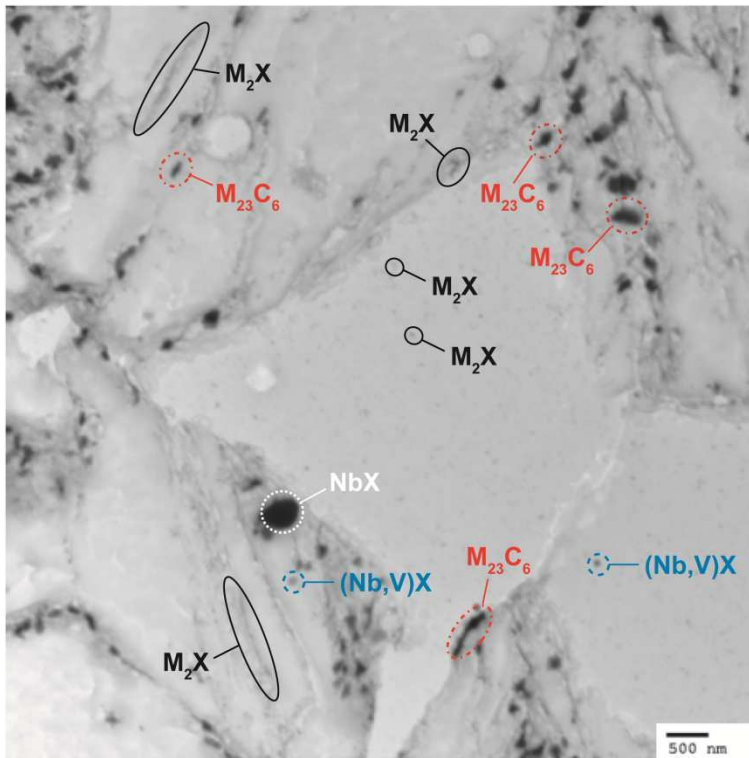


Figura 4.11. Réplica por extracción con carbono con identificación de partículas de segunda fase.

Partículas MX

Dentro de las partículas MX se distinguen dos variantes que difieren tanto en tamaño como en composición. Por una parte, se observan unas partículas que puede tener un tamaño superior a los 150 nm, pudiendo alcanzar las 4-5 μm , y de formas redondeadas. Estas partículas se encuentran principalmente en frontera de grano y borde de placa martensítica, aunque también pueden aparecer en el interior de los granos. Como se mostro en la tabla 4.8, estas partículas son ligeramente más abundantes y más grandes para el material solubilizado a 1050 $^{\circ}\text{C}$ que para el solubilizado a 1200 $^{\circ}\text{C}$.

En la figura 4.12 se muestran dos partículas de este tipo identificadas por TEM en una réplica por extracción con carbono. Los espectros de dispersión de energía obtenidos muestran una composición similar a la predicha por Thermo-

Calc a las temperaturas de solubilización (tablas 4.1 y 4.2), con contenidos de Nb muy elevados ($\approx 90\%$ Nb). Estas partículas se corresponden con carbonitruros del tipo MX (NbX) no disueltos durante el tratamiento de solubilización y que se identificaron anteriormente por su contraste brillante en las imágenes de electrones retrodispersados de las figuras 4.6 y 4.7. Los patrones de difracción obtenidos para estas partículas se recogen en la figura 4.13 y muestran una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) con parámetro de red, $a = 0.46$ nm, bastante similar al que se hace referencia en la bibliografía, $a = 0.43 - 0.47$ nm para este tipo de carbonitruros [16-17].

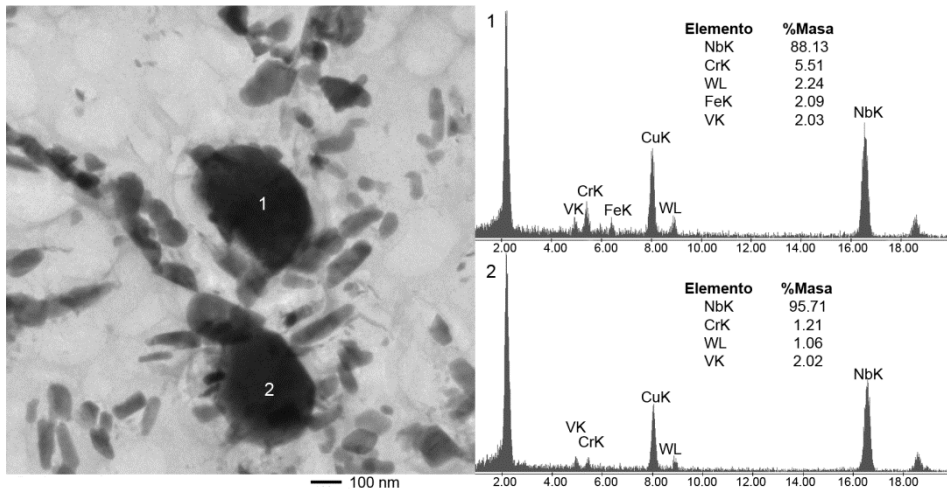


Figura 4.12. Réplica por extracción con carbono y espectro por dispersión de energías para dos carbonitruros MX (NbX).

Por otra parte, se ha identificado un segundo tipo de precipitados MX que se distinguen de los anteriores por presentar tamaños mucho menores, comprendidos entre 30 y 60 nm, y aparecer de forma aislada tanto en la fase ferrítica como martensítica. En la figura 4.14 se muestran dos micrografías electrónicas de transmisión de una réplica por extracción con carbono para este tipo de partículas. Presentan morfología esférica y se caracterizan por contener, además de Nb, mayores cantidades de V y Cr que la variante anterior de precipitados NbX. Debido a su pequeño tamaño no fue posible obtener ningún patrón de difracción de electrones para confirmar su estructura cristalina.

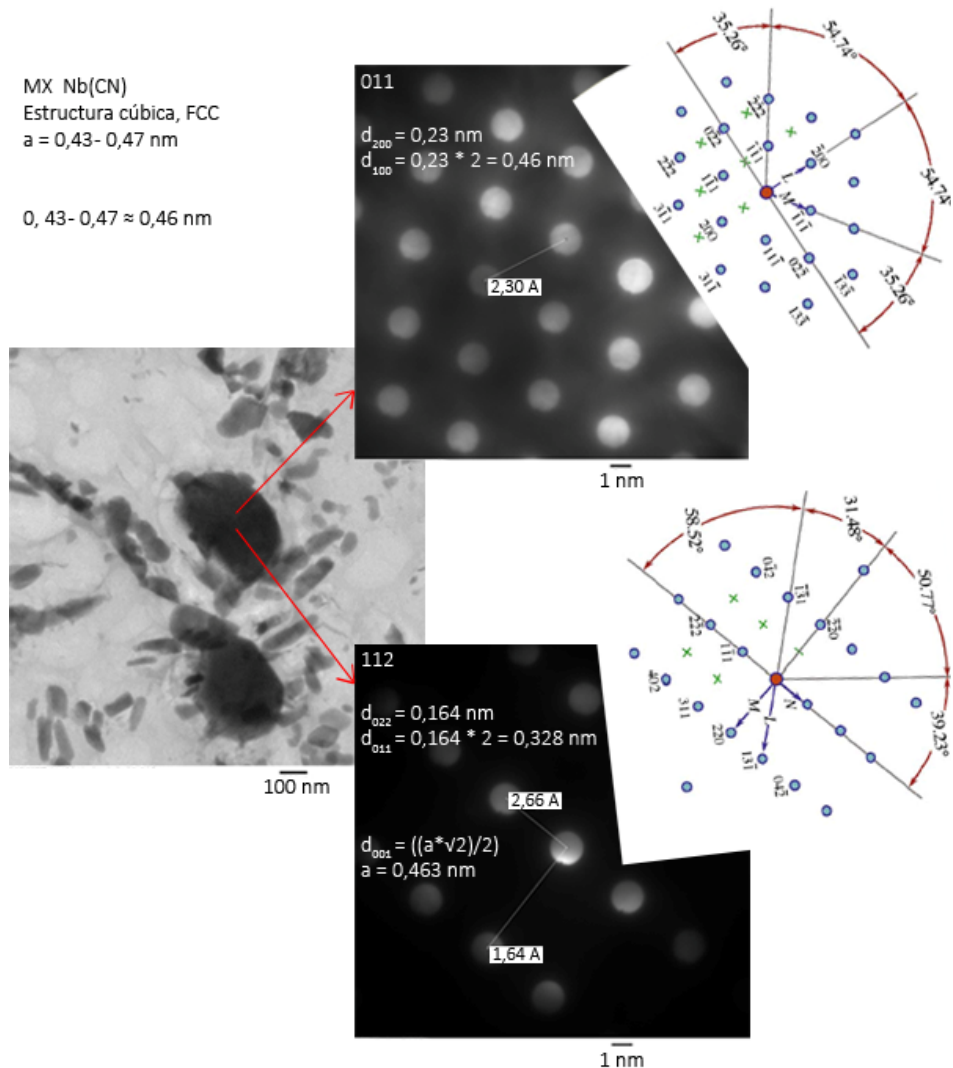


Figura 4.13. Patrón de difracción para una partícula MX (NbX).

Según los resultados obtenidos con Thermo-Calc, durante el tratamiento de solubilización se produce la disolución de parte de los carbonitruros (Nb,V)X existentes. Debido a que el límite de solubilidad de los carbonitruros VX es unos 100 °C menor que el de los NbX, el V de los (Nb,V)X disolverá a mayor velocidad que el Nb durante el tratamiento de solubilización [18]. Por este motivo, los precipitados MX que resistieron a la solubilización presentan mayor contenido en Nb y menor en V que la segunda variante, más pequeña y que habrá

precipitado durante el tratamiento de revenido posterior con mayores contenidos en V. Además, se ha comprobado que el contenido en V de los precipitados MX no disueltos es ligeramente más elevado en el material solubilizado a 1050 °C que en el material solubilizado a 1200 °C.

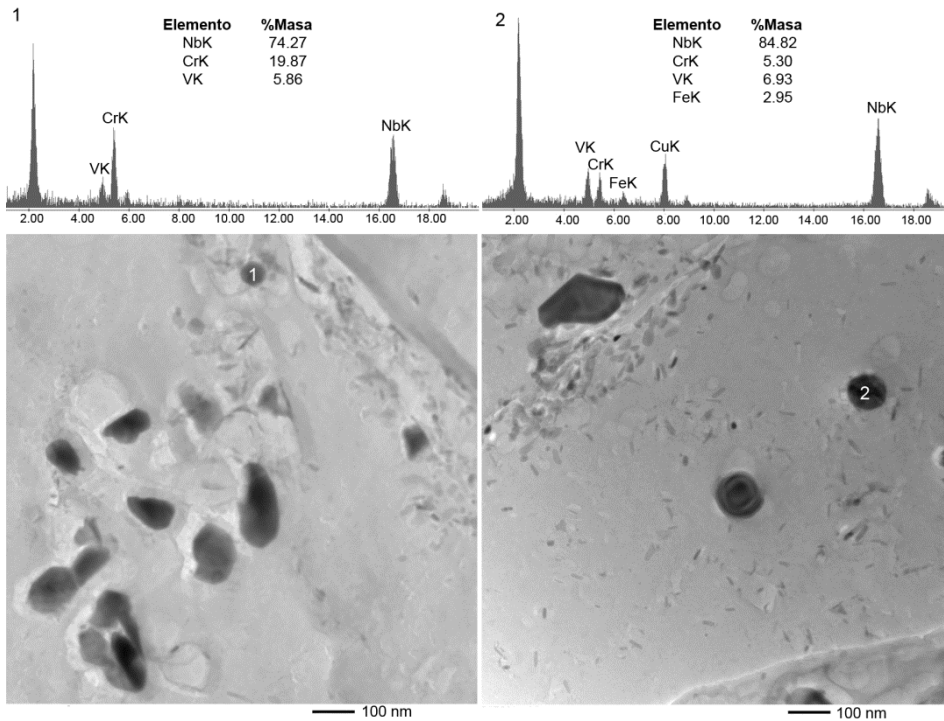


Figura 4.14. Réplica por extracción con carbono y espectro por dispersión de energías para dos partículas MX (Nb,VX).

Partículas $M_{23}C_6$

Los carburos $M_{23}C_6$ son las partículas de segunda fase más abundantes en la microestructura. Aparecen principalmente en las interfases ferrita/martensita, las fronteras de grano de la austenita primitiva y en los bordes de las placas martensíticas. Se han identificado dos variantes de estas partículas, que difieren en su tamaño. Por una parte se han encontrado partículas de entre 50 y 150 nm y formas poligonales, tanto en las aleaciones solubilizadas a 1050 °C como en las solubilizadas a 1200 °C. En la figura 4.15 se muestra una imagen de TEM con varias partículas de este tipo con sus respectivos espectros de dispersión de

energías. Se trata de precipitados que destacan por su contenido en Cr, Fe y W, en concentraciones similares a las que se obtienen en las simulaciones con el Thermo-Calc (57 % Cr, 21 % Fe, 22 % W). Los patrones de difracción obtenidos para este tipo de precipitados se recogen en la figura 4.16 y muestran una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) con parámetro de red, $a = 1,08$ nm, bastante similar al que se hace referencia en la bibliografía, $a = 1,057 - 1,068$ nm para este tipo de carburos [16].

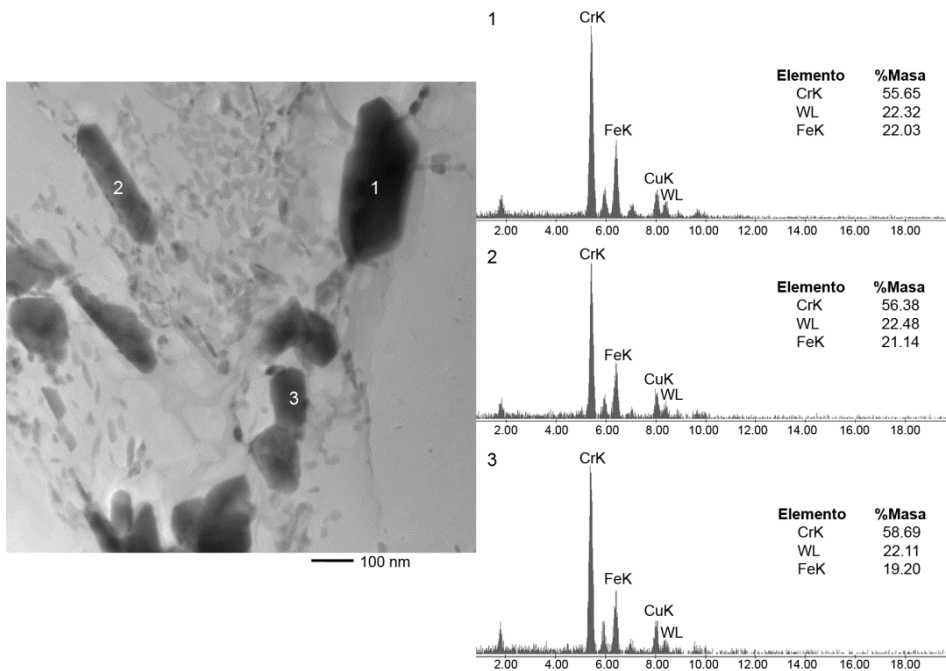


Figura 4.15. Réplica por extracción con carbono y espectro por dispersión de energías para tres carburos $M_{23}C_6$.

Por otra parte, en el caso de las aleaciones solubilizadas a 1050 °C se han encontrado también carburos aislados $M_{23}C_6$, de morfología redondeada y que alcanzan las 2-3 μm . En la figura 4.17 se muestran tres precipitados $M_{23}C_6$ de gran tamaño encontrados en las aleaciones solubilizadas a 1050 °C y sus correspondientes espectros por dispersión de energías obtenidos con ayuda del SEM. Teniendo en cuenta que según las predicciones de Thermo-Calc estos precipitados son estables hasta los 1000 °C y que en las aleaciones solubilizadas a 1200 °C solamente se han encontrado carburos $M_{23}C_6$ de pequeño tamaño, se considera que estas partículas aisladas de gran tamaño que se encuentran sólo en

el material solubilizado a 1050 °C provienen del proceso de colada, y no han disuelto durante el tratamiento de solubilización. Esta disolución parcial de los carburos $M_{23}C_6$ durante el tratamiento de solubilización a 1050 °C determinaría que la cantidad de carbono disponible para estabilizar la austenita sea inferior a la esperada, lo cual puede explicar que la fracción en ferrita δ presente en la microestructura después del tratamiento térmico de las aleaciones solubilizadas a 1050 °C, sea superior a la que predice la simulación con el programa Thermo-Calc. Por otra parte, las pequeñas partículas en frontera de grano y placa, presentes tanto en las aleaciones solubilizadas a 1050 °C como a 1200 °C, habrán precipitado durante el tratamiento de revenido.

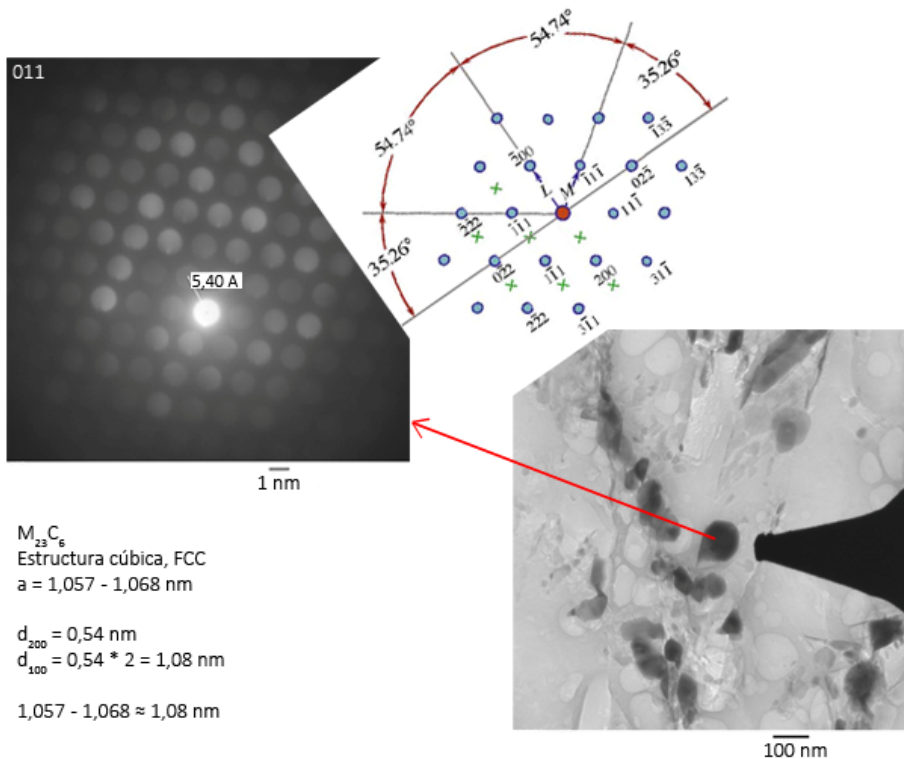


Figura 4.16. Patrón de difracción para un carburo $M_{23}C_6$.

Se puede observar que la composición de las partículas gruesas analizadas en SEM (figura 4.17) difiere de la mostrada anteriormente obtenida para las partículas pequeñas (figura 4.15) por TEM. Se considera que estas diferencias

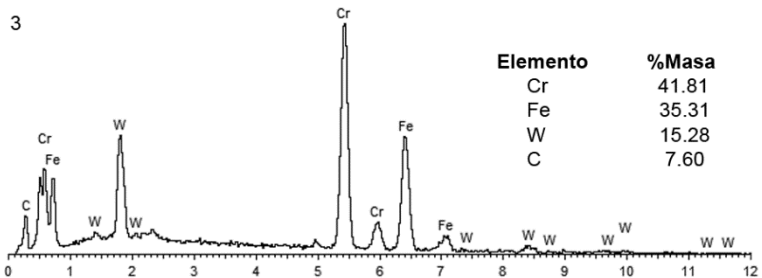
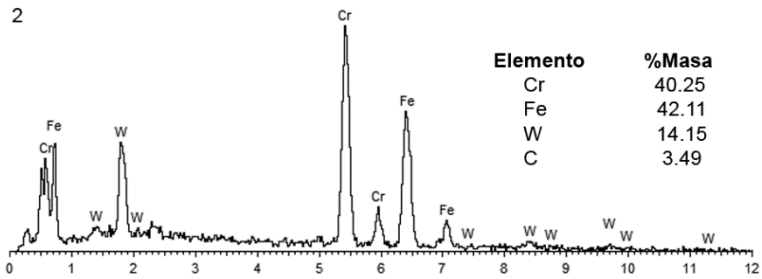
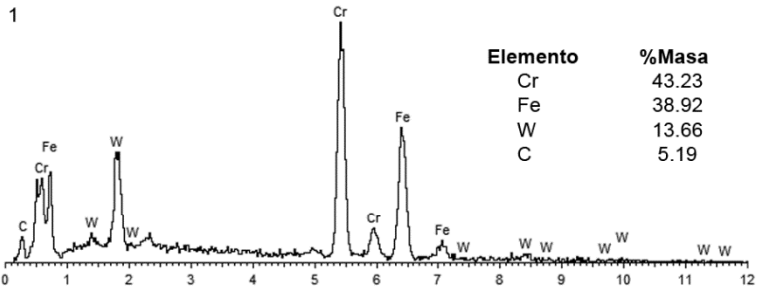
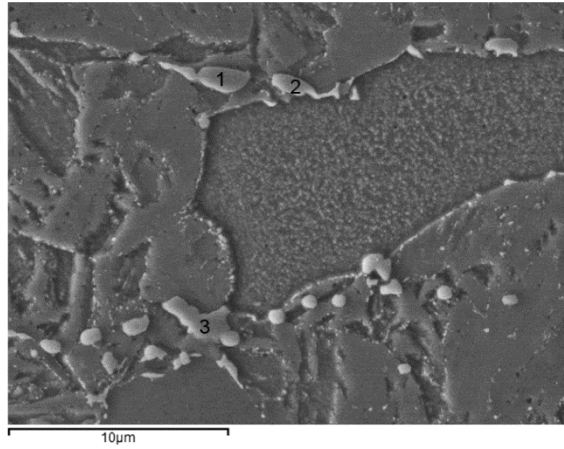


Figura 4.17. Imagen por electrones secundarios y espectro por dispersión de energías para tres carburos $M_{23}C_6$ en el material solubilizado a 1050 °C.

tienen su origen en la mayor contribución de la matriz cuando se obtienen microanálisis en SEM con respecto a los obtenidos en TEM sobre replicas por extracción con carbono.

La distribución de ambas variantes dentro de la microestructura es igual para las distintas aleaciones, aunque son más abundantes en el material solubilizado a 1200 °C. Su composición química es también prácticamente idéntica en todas ellas, la única diferencia encontrada consiste en la presencia de una pequeña cantidad de Re en las aleaciones I-0,4Re y I-1Re. Según algunos autores, existe cierta fuerza atractiva entre el Re y el W [19], de forma que su solubilidad en este tipo de precipitados es elevada [20]. Pequeñas cantidades de Re han sido identificadas también en los precipitados $M_{23}C_6$ de superaleaciones de níquel por otros autores [21].

Partículas M_2X

Los nitruros M_2X , tal y como se muestra en la figura 4.18, presentan forma de aguja y pueden alcanzar una longitud de hasta 150 nm. Tal y como han comprobado otros autores [22], precipitan de forma preferencial en el interior de los granos ferríticos, por su mayor contenido relativo en V, aunque en este caso también aparecen en las fronteras de grano y de las placas martensíticas. Según se observó en la imagen 4.9, este tipo de partículas están presentes de manera más abundante en las aleaciones solubilizadas a 1200 °C que en las solubilizadas a 1050 °C. A pesar de su pequeño tamaño, los espectros de dispersión de energías muestran una mayor concentración en Cr, V y Fe en comparación con la matriz, tal y como predijo la modelización con Thermo-Calc, aunque también presentan cierto contenido en W.

Debido a su pequeño tamaño no ha sido posible obtener patrones de difracción para confirmar su estructura cristalina. Estas partículas también han sido identificadas por otros autores en aceros de composición similar aleados con nitrógeno [23]. A pesar de que por su pequeños tamaño pueden resultar muy efectivas para el anclaje de las dislocaciones, pueden aumentar el riesgo de corrosión por consumir el Cr de la matriz [24].

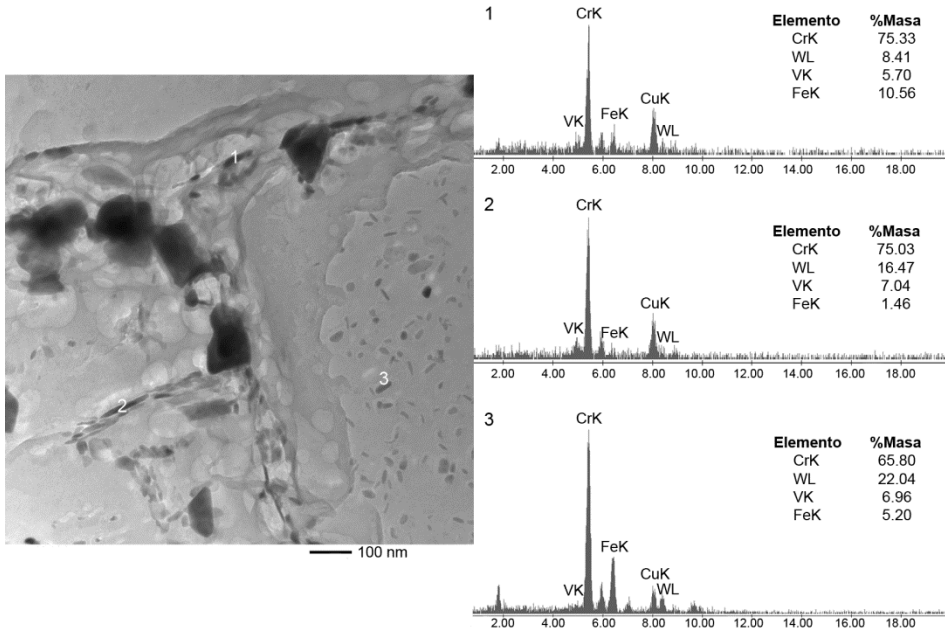


Imagen 4.18. Réplica por extracción con carbono y espectro por dispersión de energías para tres partículas M_2X .

Fase Laves, fase-Z y otras partículas

Aparte de las segundas fases descritas anteriormente, no se han identificado en ninguna de las muestras partículas del tipo fase Laves (Fe_2W) ni fase Z ($(Cr,Nb,V)_2N$) a pesar de que los cálculos con Thermo-Calc predicen que son estables a la temperatura de revenido aplicada. Tal y como se recoge en la mayor parte de la bibliografía consultada, es de esperar que estas fases aparezcan durante el transcurso de los ensayos de fluencia, aunque para la fase Z en algunas aleaciones son necesarias más 100.000 horas de permanencia a la temperatura de ensayo [25].

Finalmente, cabe indicar que tampoco se han encontrado las partículas ricas en Cu predichas por Thermo-Calc para la aleación I-Cu, ni se ha detectado presencia de este elemento en ninguno de los precipitados analizados, por lo que se considera que permanece en solución sólida después de los tratamientos de solubilización y revenido. Por otra parte, aunque se han detectado pequeñas

cantidades de Re formando parte de los carburos $M_{23}C_6$, se espera que determinada fracción de este elemento siga en solución sólida en las aleaciones I-0,4Re y I-1Re.

4.1.3. Comportamiento mecánico a alta temperatura

4.1.3.1. Ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación

El comportamiento mecánico del material en el intervalo de temperaturas comprendido entre 560 y 650 °C se estudió sobre probetas de compresión mediante ensayos de cambios en la velocidad de deformación entre 10^{-7} y 10^{-4} s $^{-1}$.

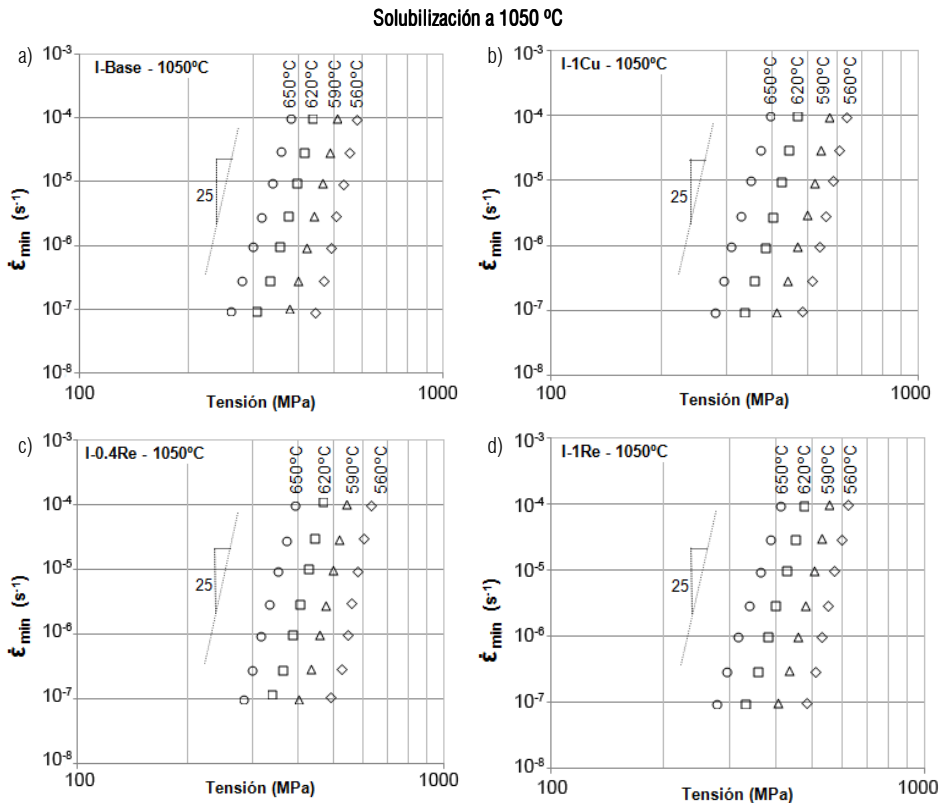


Figura 4.19. Resultados de los ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación a distintas temperaturas para las aleaciones a) I-Base, b) I-1Cu, c) I-0,4Re y d) I-1Re, solubilizadas a 1050 °C.

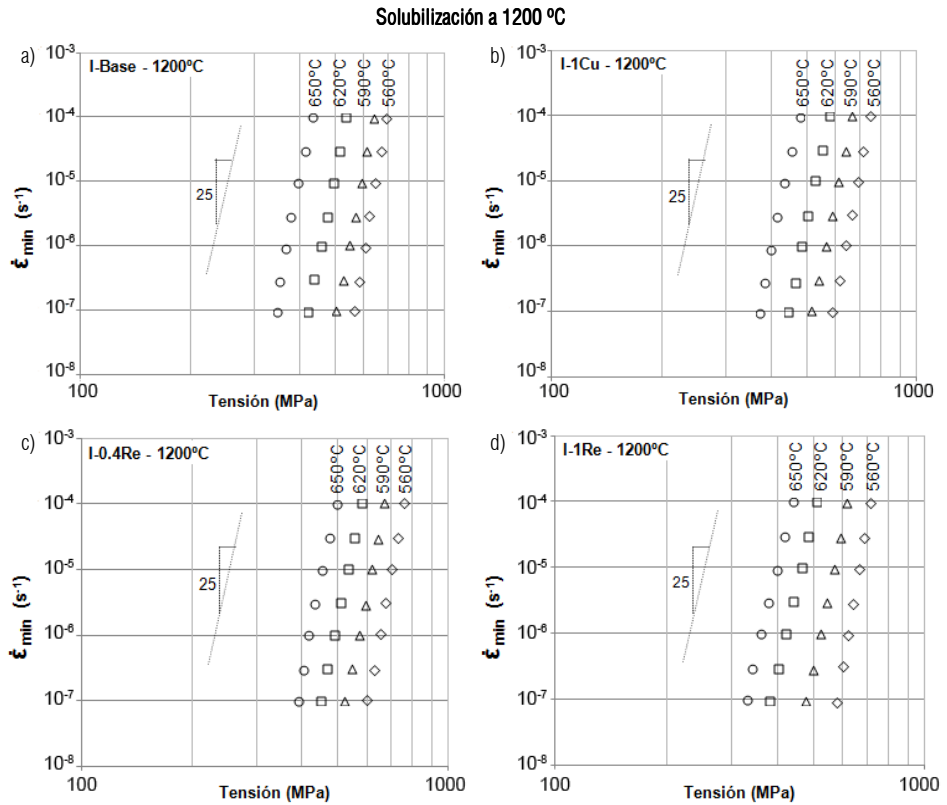


Figura 4.20. Resultados de los ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación a distintas temperaturas para las aleaciones a) I-Base, b) I-1Cu, c) I-0,4Re y d) I-1Re, solubilizadas a 1200 °C.

En la figura 4.19 y 4.20 se representan, en escala logarítmica, los valores de velocidad de deformación frente a tensión en el estado estacionario a las distintas temperaturas de ensayo para las cuatro aleaciones, solubilizadas a 1050 °C y a 1200 °C, respectivamente. En todos los casos se observa un comportamiento lineal que no varía con las condiciones de ensayo. Como cabe esperar, para una velocidad de deformación determinada, la tensión soportada en el estado estacionario aumenta a medida que se disminuye la temperatura de ensayo.

No se encuentran diferencias considerables en el comportamiento de las distintas aleaciones en función de su composición, pero sí respecto a la

temperatura de solubilización. Bajo las mismas condiciones de ensayo, las aleaciones solubilizadas a 1200 °C muestran una mayor resistencia que las solubilizadas a 1050 °C. Este comportamiento se asoció a una mayor disolución de partículas de segunda fase durante el tratamiento de solubilización, que permite la precipitación durante el revenido de una fracción de volumen mayor de partículas de refuerzo de pequeño tamaño distribuidas homogéneamente en la matriz.

	Temperatura de ensayo (°C)	Solubilización a 1050 °C		Solubilización a 1200 °C	
		n	Q_c a 500 MPa (kJ/mol)	N	Q_c a 500 MPa (kJ/mol)
I-Base	650	21	630	29	1109
	620	22		27	
	590	24		27	
	560	23		30	
I-1Cu	650	20	797	27	921
	620	21		27	
	590	21		27	
	560	25		29	
I-0.4Re	650	18	822	30	917
	620	20		29	
	590	23		30	
	560	27		34	
I-1Re	650	17	669	23	1049
	620	19		24	
	590	22		27	
	560	28		33	

Tabla 4.10. Exponente de la tensión, n , y energía de activación, Q_c , a 500 MPa calculados a partir del ensayo de compresión, para las distintas aleaciones y temperaturas de solubilización.

A partir de los resultados representados en las figuras 4.19 y 4.20, se han obtenido los valores de los parámetros n y Q_c , que se recogen en la tabla 4.10. Como se observa en esta tabla, el exponente de la tensión calculado varía en función de la temperatura de ensayo entre 17 y 28 para las aleaciones solubilizadas a 1050 °C y entre 23 y 34 para las solubilizadas a 1200 °C. Del

mismo modo, el valor de energía de activación, calculado para 500 MPa, es mayor para las aleaciones solubilizadas a 1200 °C que a 1050 °C (con una media de 972 kJ/mol frente a 825 kJ/mol), mientras que las diferencias entre las distintas aleaciones se encuentran dentro del rango de error asociado a la medida.

Estos valores para ambos parámetros son muy elevados, y no se corresponden con los valores de n que se indican en la literatura para los mecanismos de fluencia conocidos, mientras que las energías de activación son mucho mayores que la energía de activación para la autodifusión del hierro en la red ferrítica (250 kJ/mol) [26]. Estas diferencias se relacionaron con la gran interacción que existe entre las dislocaciones y los precipitados en el rango de tensiones de ensayo, tal y como se discutirá más ampliamente en el apartado 4.1.3.3.

4.1.3.2. Ensayos de fluencia

El comportamiento bajo fluencia se ha estudiado mediante ensayos de tracción a rotura a 650 °C bajo tensiones comprendidas entre 72 y 350 MPa. Para cada una de las tensiones aplicadas, se obtiene una velocidad mínima de fluencia en el estado estacionario. En la figura 4.21 se representa la velocidad mínima de fluencia en función de la tensión aplicada para las cuatro aleaciones, solubilizadas a a) 1050 °C y b) 1200 °C. Una vez más, no se encuentran diferencias considerables entre las distintas aleaciones, aunque el material solubilizado a 1200 °C muestra una mayor resistencia con respecto al solubilizado a 1050 °C.

La figura 4.21 muestra como a partir un cierto valor de la tensión se produce un cambio en la pendiente de la curva que permite dividirla en dos regiones en función del valor del exponente de la tensión, n . Tal y como se recoge en la tabla 4.11, se obtiene un valor de n que varía entre 10 y 18 en la región de altas tensiones y entre 2 y 7 en la región de bajas tensiones.

Por otra parte, en la figura 4.22 se representa en escala logarítmica la tensión aplicada en función del tiempo a rotura para las cuatro aleaciones y

ambas temperaturas de solubilización. Aunque en todos los casos el tiempo a rotura aumenta a medida que disminuye la tensión aplicada, a partir de cierto punto se observa un cambio en la pendiente de la curva y el tiempo de rotura pasa a aumentar de manera mucho más lenta con la disminución de la tensión aplicada. Este cambio de comportamiento coincide con el observado en la figura 4.21.

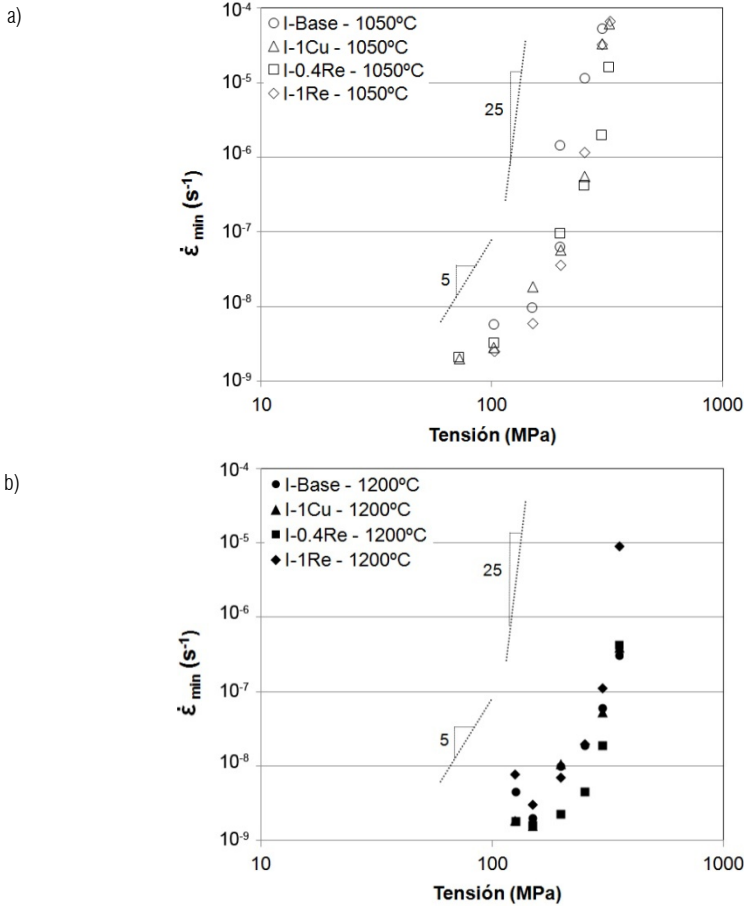


Figura 4.21. Velocidad mínima de fluencia en función de la tensión a 650 °C, obtenida a partir de los ensayos de fluencia, para el material solubilizado a a) 1050 °C y b) 1200 °C.

Cuando se comparan todos los ensayos de fluencia se observa una cierta dispersión en los resultados pero, al no encontrarse una correlación clara con la composición de las distintas aleaciones, se consideró que estas diferencias no

eran significativas a la hora de evaluar el comportamiento de un material. Sin embargo, de nuevo es posible observar que las aleaciones solubilizadas a 1200 °C muestran un mejor comportamiento con respecto a las solubilizadas a 1050 °C, ya que, para una misma tensión aplicada, aumenta el tiempo necesario para que se produzca la rotura de la probeta y, además, la pérdida de propiedades (cambio en la pendiente de la curva) se produce para valores más altos de tensión.

	Solubilización a 1050 °C		Solubilización a 1200 °C	
	<i>n</i> altas tensiones	<i>n</i> bajas tensiones	<i>n</i> altas tensiones	<i>n</i> bajas tensiones
I-Base	13	6,8	10	4,4
I-1Cu	15	4,6	12	5,0
I-0,4Re	14	5,3	13	2,0
I-1Re	16	6,5	18	3,6

Tabla 4.11. Exponente de la tensión *n* calculado a partir de los ensayo de fluencia.

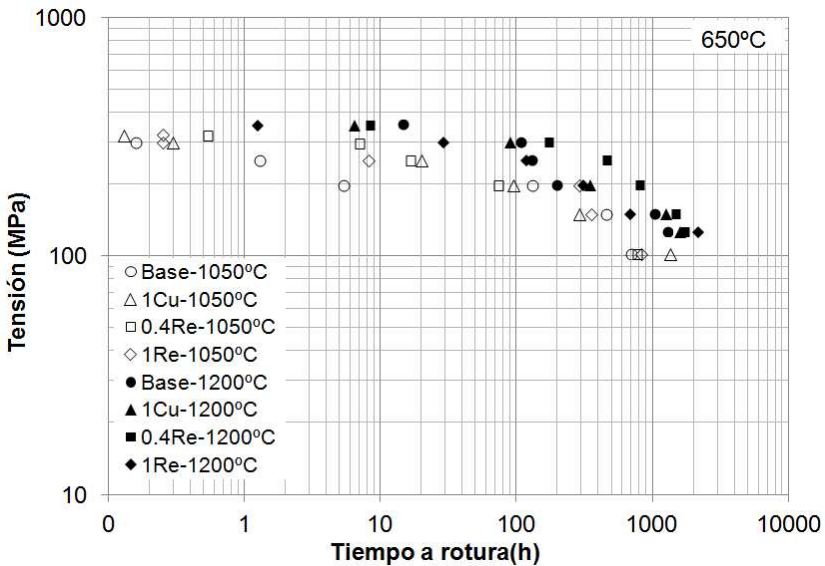


Figura 4.22. Tiempo a rotura en función de la tensión para el material solubilizado a a) 1050 °C y b) 1200 °C.

4.1.3.3. Discusión del comportamiento mecánico a alta temperatura

Para explicar el comportamiento mecánico a alta temperatura se han analizado conjuntamente los resultados obtenidos en los ensayos de compresión

y de fluencia que se presentaron en los apartados anteriores. En la figura 4.23 se representan los valores de velocidad de deformación en función de la tensión aplicada obtenidos para el estado estacionario a partir de ambos ensayos. Los símbolos vacíos y sólidos corresponden al material solubilizado a 1050 °C y a 1200 °C respectivamente, mientras que se ha utilizado el color negro para representar los ensayos de fluencia y el color gris para los ensayos a compresión.

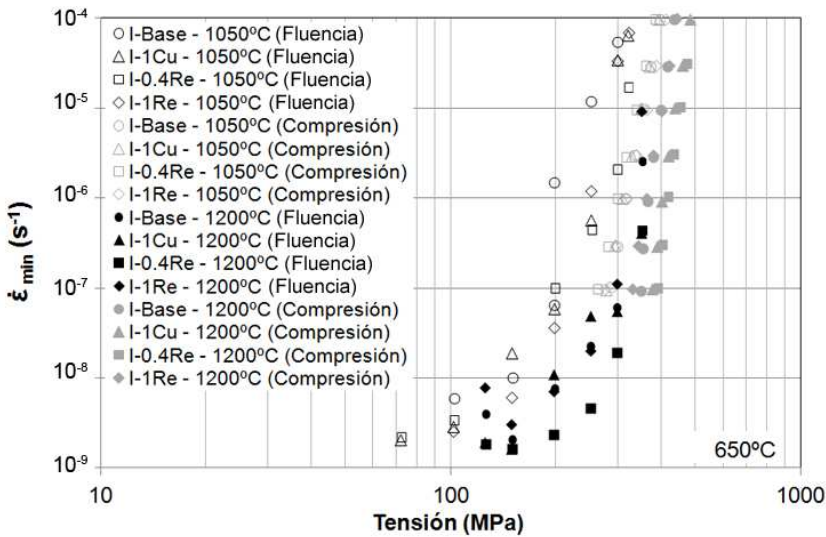


Figura 4.23. Comportamiento a alta temperatura para todos los casos estudiados.

Tal y como se observa en la gráfica, en la región de altas tensiones el valor de n que se deriva de los ensayos de fluencia es parecido al que se deduce de los ensayos de compresión, aunque las curvas correspondientes a los ensayos de fluencia están ligeramente desplazadas hacia tensiones inferiores.

Las diferencias que existen entre los resultados obtenidos para las distintas aleaciones se consideran dentro de los rangos de error que se asigna a este tipo de ensayos, y por tanto no son atribuibles a diferencias de composición. Por este motivo, y tal y como se muestra en la figura 4.24, se ha utilizado la media aritmética de los valores obtenidos para las cuatro aleaciones sometidas al mismo tratamiento térmico para el estudio del comportamiento en las distintas regiones, considerándolas como un único material. De esta manera es posible

distinguir más claramente el efecto de la temperatura de solubilización en las propiedades mecánicas y definir para que valores de tensión se produce el cambio del comportamiento mecánico.

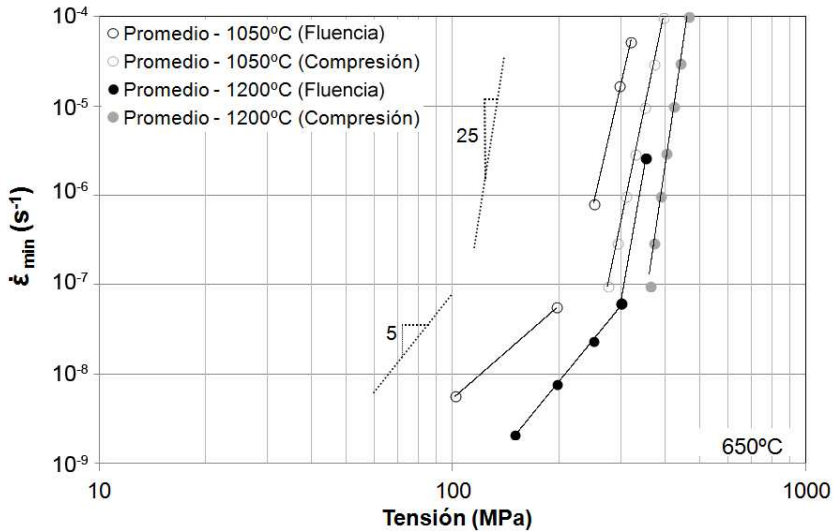


Figura 4.24. Comportamiento a alta temperatura para todos los casos estudiados. Valores medios.

En la figura 4.24 se puede observar que las aleaciones solubilizadas a 1200 °C muestran un mejor comportamiento mecánico que las solubilizadas a 1050 °C, tanto en los ensayos de compresión como en los ensayos de fluencia. Tal y como se mostró en el apartado 4.1.2, la fracción de ferrita δ no varía en función del tratamiento térmico aplicado, en cambio, sí existen diferencias en cuanto a la morfología, tamaño, número y distribución de los precipitados presentes. Cuanto mayor es la temperatura de solubilización, mayor es la cantidad de partículas de segunda fase iniciales que se consiguen disolver, en particular los carbonitruros NbX y los carburos $M_{23}C_6$. Los elementos puestos en solución sólida durante este tratamiento precipitan posteriormente como partículas de pequeño tamaño distribuidas homogéneamente en la matriz durante el revenido, que son muy efectivas a la hora de dificultar el movimiento de las dislocaciones, y de este modo, aumentan la resistencia del material. Por tanto, cuanto mayor es la cantidad de precipitados que se consigue disolver, mayor es la cantidad de partículas de refuerzo que precipitan en el revenido. Por este motivo, se puede afirmar que las aleaciones solubilizadas a 1200 °C muestran una mayor

resistencia debido a su mayor contenido en partículas de refuerzo de pequeño tamaño, como los carburos $M_{23}C_6$ y carbonituros M_2X y $(NbV)X$, distribuidas homogéneamente en la matriz.

Solubilización a 1050 °C			Solubilización a 1200 °C		
<i>n</i> altas tensiones		<i>n</i> bajas tensiones	<i>n</i> altas tensiones		<i>n</i> bajas tensiones
Ensayo fluencia	Ensayo compresión	Ensayo fluencia	Ensayo fluencia	Ensayo compresión	Ensayo fluencia
19	14	5,1	23	27	4,8

Tabla 4.12. Exponente de la tensión *n* calculado a partir de los valores medios del ensayo de fluencia y los ensayos de compresión.

En la tabla 4.12 se recogen el valor medio de los exponentes de la tensión en las distintas regiones que se obtienen a partir de las curvas de la figura 4.24. Tal y como se vio anteriormente, los valores del exponente de la tensión calculados para la región de altas tensiones a partir de los ensayos de fluencia (tabla 4.11) son considerablemente menores que los obtenidos con los ensayos de compresión a 650 °C (tabla 4.10). La representación de la figura 4.24 nos permite asociar estas diferencias a que algunos de los puntos utilizados para calcular el valor de *n* para los ensayos de fluencia podrían pertenecer a la región de transición entre la zona de bajas y altas tensiones, sobre todo en el caso del material solubilizado a 1200 °C. Estas diferencias entre el valor del exponente de la tensión calculados para la región de altas tensiones a partir de los ensayos compresión o a partir de los ensayos de fluencia se reducen cuando se obtienen a partir de los valores medios, tal y como se muestra en la tabla 4.12.

En cualquier caso, se identifican claramente dos regiones con distinto valor de *n*. Una región de altas tensiones con valores de $n > 14$ y una región de bajas tensiones con valores $n \approx 5$ para ambas temperaturas de solubilización.

Tal y como se vio en el capítulo 2, el valor del exponente de la tensión, *n*, se relaciona con el mecanismo que gobierna la deformación. Un cambio en la pendiente de la curva puede significar distintos fenómenos: rotura de la ley potencial de fluencia (power law breakdown), cambio en la microestructura y/o cambio en el mecanismo de deformación.

Cuando se produce la rotura de la ley potencial de fluencia, la velocidad mínima de fluencia pasa a tener una dependencia exponencial con la tensión aplicada. Además, según Sherby y Burke [27], la rotura de la ley potencial ocurre tanto en materiales puros como en aleaciones de clase I cuando se cumple que:

$$\dot{\epsilon}/D \cong 10^{13} \text{ m}^{-2}/\text{s} \quad (4.1)$$

siendo $\dot{\epsilon}$ la velocidad mínima de deformación y D el coeficiente de difusión, que se expresa siguiendo una expresión del tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (4.2)$$

donde D_0 es una constante preexponencial que depende de la naturaleza del elemento y de la matriz, R es la constante universal de los gases ($R = 8.314 \text{ J/molK}$), Q es la energía de activación por difusión y T es la temperatura en K.

Sabiendo que $D_0 = 2.8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ y $Q_d = 251 \text{ kJ/mol}$ para el hierro en hierro alfa (BCC) [26], se ha calculado D para la temperatura de ensayo ($650 \text{ }^\circ\text{C} = 923 \text{ K}$) y se obtiene que:

$$D = 2.8 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{251000}{8.314 * 923}\right) = 1.76 \times 10^{-18} \text{ m}^{-2}/\text{s}$$

Y por tanto, tomando $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ en el punto de cambio de comportamiento, se puede calcular que:

$$\dot{\epsilon}/D = 1 \times 10^{-7} / 1.76 \times 10^{-18} = 5.68 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}/\text{s}$$

Se observa que el valor de $\dot{\epsilon}/D$ calculado es considerablemente menor que el indicado por Sherby y Burke. Además, en este caso la velocidad mínima de deformación muestra una dependencia potencial (lineal en escala logarítmica) con la tensión tanto en la región de bajas tensiones como en la región de altas tensiones. Estos motivos nos llevan a descartar la rotura de la ley potencial de

fluencia como hipótesis para explicar el cambio de comportamiento del material y centrarnos en el cambio microestructural y/o de mecanismo de deformación.

Es conocido que, bajo condiciones de fluencia, la deformación está asistida por fenómenos de difusión atómica. Para valores de n entre 3 y 8 se considera que el mecanismo que controla la deformación es el movimiento de dislocaciones, el cual se produce como combinación del deslizamiento de las dislocaciones en los planos de deslizamiento y el movimiento de las dislocaciones fuera de este plano de deslizamiento mediante una difusión en el núcleo de las dislocaciones (trepado) para superar los obstáculos que se encuentra en su camino. El comportamiento del material en la zona de bajas tensiones se correspondería con este modelo. En concreto, un valor de $n \approx 5$ es característico de la fluencia controlada por trepado de dislocaciones. En esta región la energía de activación Q_c suele tomar un valor cercano al de la energía de activación para la autodifusión del hierro en la red ferrítica, Q_p , (250 kJ/mol) [26], tal y como han demostrado otros autores [28-29]. En cambio, el exponente de la tensión obtenido en la zona de altas tensiones ($n > 14$) no se corresponde con ninguno de los mecanismos de fluencia clásicos. Además, como se vio en el apartado 4.1.3.1, los valores de Q_c obtenidos para la región de alta tensión a partir de los ensayos de compresión son también mucho más elevados que la energía de activación para la autodifusión en la red.

Estos valores tan elevados en la zona de altas tensiones, tanto para el exponente de la tensión como para la energía de activación, son frecuentes en estudios realizados por otros autores [30-31] en aceros similares, bajo condiciones de ensayo parecidas a las utilizadas en este trabajo, y se justifican a partir de la efectividad de los distintos mecanismos de endurecimiento en impedir el movimiento de las dislocaciones cuando se aplica una tensión externa. Aunque el movimiento de las dislocaciones puede venir obstaculizado por varios factores (partículas de segunda fase de pequeño tamaño, anclaje de las dislocaciones a las fronteras de placas martensíticas, elevada densidad de dislocaciones que se generan durante la transformación martensítica, y presencia de elementos en solución sólida de gran radio atómico como el W) [32], en el caso de la aleaciones estudiadas, la diferencia del comportamiento mecánico que se observa

entre los materiales solubilizados a 1200 y 1050 °C permite establecer que la morfología, tamaño, número y distribución de las partículas de segunda fase es el factor determinante de las propiedades mecánicas a alta temperatura, de manera que la fuerte interacción de estas partículas con las dislocaciones presentes sería responsable de los elevados valores de n y Q_c .

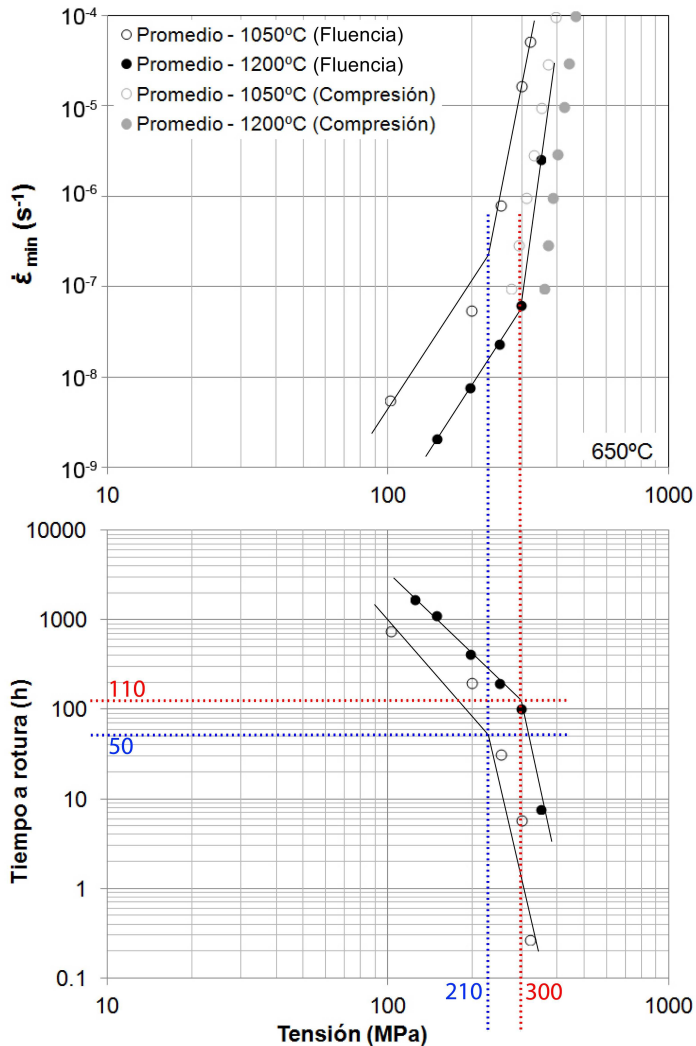


Figura 4.25. Relación entre la velocidad mínima de fluencia y el tiempo a rotura frente a la tensión. Transición entre la región de altas y bajas tensiones.

Como el tiempo de ensayo cuando se aplican tensiones altas es relativamente corto, la microestructura se mantiene prácticamente estable. En cambio, a medida que las tensiones de ensayo disminuyen, el tiempo de permanencia bajo elevada temperatura se prolonga y la microestructura sufre una mayor degradación. Las partículas de refuerzo se disuelven y/o coalescen, perdiendo su efectividad en el anclaje de las dislocaciones de forma progresiva, de manera que la deformación pasará a estar controlada por el trepado de dislocaciones en la región de bajas tensiones.

En la figura 4.25 se relacionan los valores medios de la velocidad mínima de fluencia y el tiempo a rotura frente a la tensión. En ella se observa que el cambio de mecanismo de deformación entre las regiones de altas y bajas tensiones ocurre en torno a 210 MPa para las aleaciones solubilizadas a 1050 °C y alrededor de los 300 MPa para las solubilizadas a 1200 °C, con un tiempo de rotura de 50 y 110 horas, respectivamente y una velocidad mínima de deformación próxima a 10^{-7} s^{-1} .

4.1.3.4. Extrapolación del tiempo de vida

La estimación del tiempo a rotura por fluencia bajo las condiciones de servicio se realiza comúnmente mediante la extrapolación de los resultados obtenidos a partir de ensayos de fluencia acelerada, que tienen como idea central involucrar tiempos de ensayos relativamente cortos al aplicar tensiones mucho mayores que las soportadas en servicio [33].

Para determinar la tensión requerida para producir la rotura después de un tiempo de vida en servicio de 10.000 y 100.000 horas (valores de referencia comúnmente utilizados en la bibliografía), se han utilizado tres métodos distintos de extrapolación a partir de los resultados de los ensayos de fluencia a rotura: la extrapolación gráfica, el método de Monkman-Grant y el método de Larson-Miller. Siguiendo con el razonamiento del apartado anterior, los resultados obtenidos para las cuatro aleaciones se han tomado de manera conjunta, como pertenecientes a un mismo material debido a que las diferencias existentes entre

ellas entran dentro de los rangos de error y no son atribuibles a la variación en la composición.

Extrapolación gráfica

Para que la extrapolación sea válida, el exponente de la tensión n debe tomar un valor parecido tanto para las tensiones aplicadas en los ensayos de fluencia como en el rango de tensiones al cual se desea extrapolar. En este caso y, tal y como se muestra en la figura 4.24, existen de dos regiones claramente diferenciadas por su valor de n , por lo que únicamente se considerarán los resultados obtenidos en la zona de bajas tensiones, y se asumirá que este comportamiento se mantendrá constante para tensiones menores.

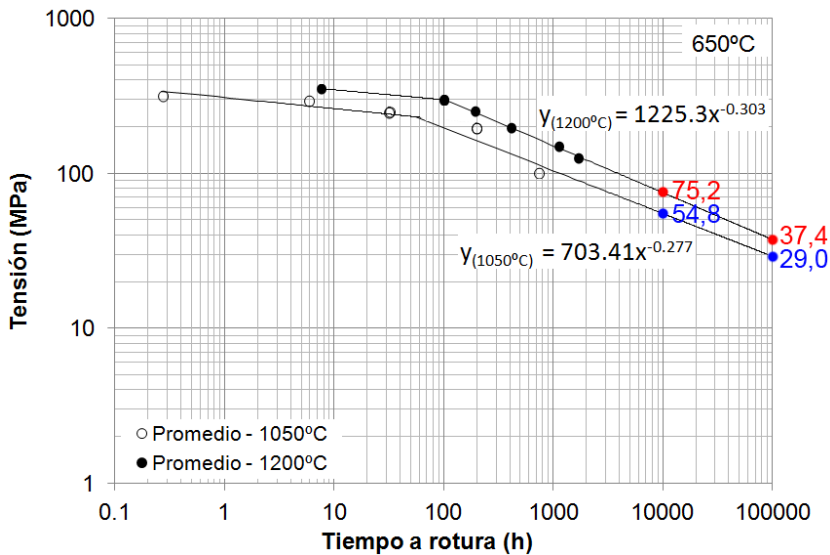


Figura 4.26. Tiempo a rotura en función de la tensión. Extrapolación para 10.000 y 100.000 horas.

En la figura 4.26 se representa la curva de tensión aplicada frente a tiempo de rotura a partir de la cual, mediante un ajuste potencial de los resultados de la zona de bajas tensiones se puede definir el comportamiento del material solubilizado a 1050 °C como:

$$\sigma_{(1050^{\circ}\text{C})} = 703,41 \times t_r^{-0,277}$$

y del solubilizado a 1200 °C como:

$$\sigma_{(1200^{\circ}\text{C})} = 1225,3 \times t_r^{-0,303}$$

substituyendo $t_r = 10.000$ h y $t_r = 100.000$ h en las ecuaciones anteriores, se obtiene una tensión de rotura de $\sigma_{10.000} = 54,8$ y $\sigma_{100.000} = 29,0$ MPa para el material solubilizado a 1050 °C y de $\sigma_{10.000} = 75,2$ y $\sigma_{100.000} = 37,4$ MPa para el material solubilizado a 1200 °C.

Método Larson-Miller

Tal y como se vio en el capítulo 3, el parámetro de Larson-Miller (PLM) queda definido a partir del tiempo a rotura, la temperatura de ensayo y de una constante C, por la expresión $PLM = T (C + \log t_r)$ (3.5).

Según esta expresión, para los tiempos de referencia de 10.000 y 100.000 horas, considerando una temperatura de ensayo de 650 °C y C = 20 como valor comúnmente utilizado en la literatura [34-35], se obtiene que:

$$PLM = 650 + 273 (20 + \log 10000) = 22152$$

$$PLM = 650 + 273 (20 + \log 100000) = 23075$$

En la figura 4.27 se representa el logaritmo de la tensión de fluencia frente al PLM para el material solubilizado a 1050 y 1200 °C. Para cada caso, se ajustaron los correspondientes puntos de esta figura a un polinomio de segundo orden, obteniéndose un valor del coeficiente de regresión $R^2 > 0,93$. A partir de estas ecuaciones y los valores de PLM anteriores, es posible obtener la tensión de rotura a 10.000 y 100.000 horas, para cada una de las temperaturas de solubilización.

Para el caso del material solubilizado a 1050 °C se obtiene que, para $PLM = 22152$ ($t_r = 10.000$ h):

$$\log(\sigma) = -5 \times 10^{-8} \times 22152^2 + 1,7 \times 10^{-3} \times 22152 - 12,801 = 1,74$$

$$\sigma_{10.000} = 51,51 \text{ MPa}$$

y para PLM = 23075 ($t_r = 100.000$ h):

$$\log(\sigma) = -5 \times 10^{-8} \times 23075^2 + 1,7 \times 10^{-3} \times 23075 - 12,801 = 1,35$$

$$\sigma_{100.000} = 22,38 \text{ MPa}$$

Por otro lado, para el material solubilizado a 1200 °C, para PLM = 22152 ($t_r = 10.000$ h) se obtiene:

$$\log(\sigma) = -6 \times 10^{-8} \times 22152^2 + 2,4 \times 10^{-3} \times 22152 - 20,153 = 1,884$$

$$\sigma_{10.000} = 76,47 \text{ MPa}$$

y para PLM = 23075 ($t_r = 100.000$ h):

$$\log(\sigma) = -6 \times 10^{-8} \times 23075^2 + 2,4 \times 10^{-3} \times 23075 - 20,153 = 1,448$$

$$\sigma_{100.000} = 28,05 \text{ MPa}$$

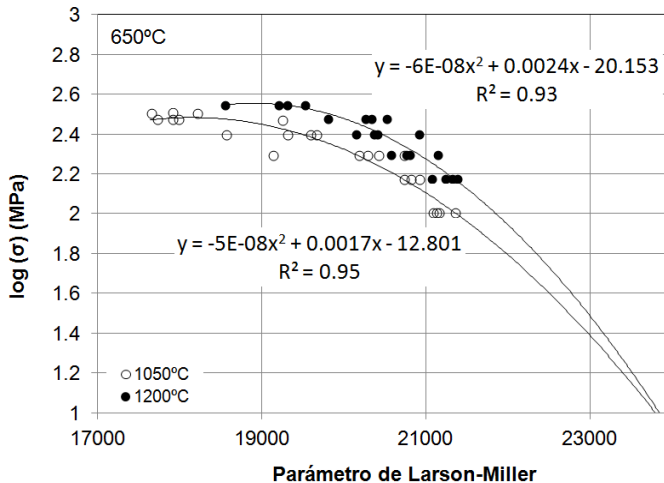


Figura 4.27. PLM en función de la tensión para ambas temperaturas de solubilización.

Método Monkman-Grant

Según Monkman-Grant, existe una relación lineal entre el logaritmo del tiempo a rotura y el logaritmo de la velocidad mínima de fluencia [36], según la ecuación $\dot{\epsilon}_{min}^m t_r = C$ (3.6) [37] que se presentó el capítulo 3.

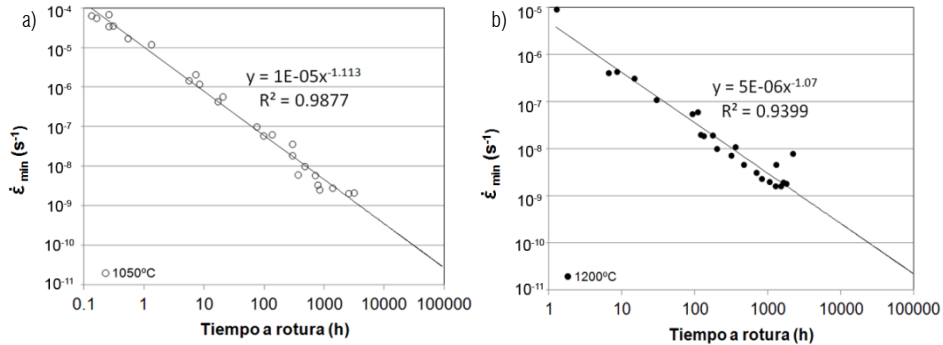


Figura 4.27. Representación de la relación de Monkman-Grant para el material solubilizado a a) 1050 °C y b) 1200 °C.

En la figura 4.27 se representa la relación de Monkman-Grant para el material solubilizado a 1050 y a 1200 °C. El valor obtenido para la constante m es cercano a la unidad como para la mayoría de los materiales metálicos ($m = 1,113$ para el material solubilizado a 1050 °C y $m = 1,07$ para el material solubilizado a 1200 °C) mientras que para la constante C se ha obtenido un valor medio de $C = 0,02$ para el material solubilizado a 1050 °C y $C = 0,005$ para el material solubilizado a 1200 °C, los cuales son considerablemente inferiores a los valores típicos recogidos en bibliografía y que se encuentran en el rango de 0,05 a 0,5 [38].

A partir de las ecuaciones que se presentan en la figura 4.27, es posible determinar el valor de la velocidad mínima de fluencia para los tiempos a rotura de referencia de 10.000 y 100.000 horas.

Para el caso del material solubilizado a 1050 °C se obtiene que:

$$\dot{\epsilon}_{min}^m = 1 \times 10^{-5} \times 10000^{-1.113} = 3,53 \times 10^{-11} \text{s}^{-1}$$

y

$$\dot{\epsilon}_{min}^m = 1 \times 10^{-5} \times 100000^{-1.113} = 2.72 \times 10^{-12} \text{s}^{-1}$$

mientras que para el material solubilizado a 1200 °C:

$$\dot{\epsilon}_{min}^m = 5 \times 10^{-6} \times 10000^{-1.07} = 2.62 \times 10^{-10} \text{s}^{-1}$$

y

$$\dot{\epsilon}_{min}^m = 5 \times 10^{-6} \times 100000^{-1.07} = 2.23 \times 10^{-11} \text{s}^{-1}$$

Una vez calculada la velocidad mínima de fluencia para 10.000 y 100.000 horas de tiempo a rotura, es posible obtener la tensión de rotura a partir de la curva resultante de extrapolar la velocidad mínima de fluencia en función de la tensión aplicada, tal y como se observa en la figura 4.28. Cabe recordar que únicamente se han considerado los puntos correspondientes al comportamiento del material a bajas tensiones.

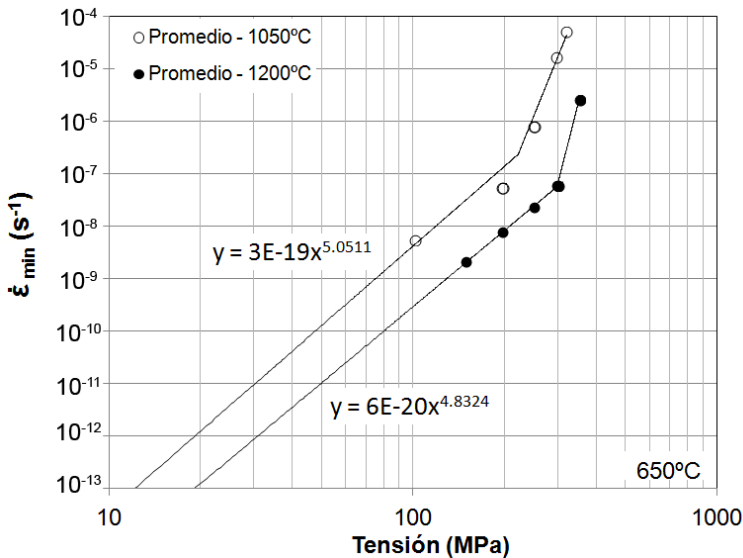


Figura 4.28. Extrapolación de la tensión a rotura en función de la velocidad mínima de fluencia.

Sustituyendo las velocidades de deformación de $3,53 \times 10^{-11}$ y $2,72 \times 10^{-12} \text{s}^{-1}$, correspondientes a un tiempo de rotura de 10.000 y 100.000 horas para el material solubilizado a 1050°C, en la correspondiente expresión obtenida en la figura 4.28 se puede calcular las tensiones de rotura como:

$$\sigma_{10.000} = \left(\frac{3,53 \times 10^{-11}}{3 \times 10^{-19}} \right)^{1/5,0511} = 39,61 \text{ MPa}$$

y

$$\sigma_{100.000} = \left(\frac{2,72 \times 10^{-12}}{3 \times 10^{-19}} \right)^{1/5,0511} = 23,85 \text{ MPa}$$

mientras que para el material solubilizado a 1200 °C, con velocidades mínimas de fluencia correspondiente a 10.000 y 100.000 horas de $2,62 \times 10^{-10}$ y $2,23 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ respectivamente, la tensión soportada se calcula como:

$$\sigma_{10.000} = \left(\frac{2,62 \times 10^{-10}}{6 \times 10^{-20}} \right)^{1/4,8324} = 98,86 \text{ MPa}$$

y

$$\sigma_{100.000} = \left(\frac{2,23 \times 10^{-11}}{6 \times 10^{-20}} \right)^{1/4,8324} = 59,38 \text{ MPa}$$

En la tabla 4.13 se resumen los valores de tensión de rotura en fluencia para 10.000 y 100.000 horas a 650 °C, calculados por los tres métodos de extrapolación utilizados. Por otro lado, en la tabla 4.14, se recopilan algunos datos obtenidos por otros autores para aceros similares.

	Tensión a rotura (MPa)					
	Extrapolación gráfica		Larson-Miller		Monkman-Grant	
	10.000 h	100.000 h	10.000 h	100.000 h	10.000 h	100.000 h
Solubilizado a 1050°C	54,8	29,0	51,5	22,4	39,6	23,9
Solubilizado a 1200°C	75,2	37,4	76,5	28,1	98,9	59,4

Tabla 4.13. Tensión a rotura en fluencia a 650 °C para 10.000 y 100.000 h.

Tal y como se observa, la tensión de rotura obtenida tanto para 10.000 como para 100.000 horas varía ligeramente en función del método empleado, aunque en todos los casos se confirma una mayor resistencia para las aleaciones solubilizadas a 1200 °C frente a la solubilizadas a 1050 °C. Mediante la extrapolación gráfica y el método de Larson-Miller se obtienen valores muy

similares para todos los casos, con tensiones de rotura para 100.000 horas entre 23 y 29 MPa para las aleaciones solubilizadas a 1050 °C y entre 28 y 37 MPa para las aleaciones solubilizadas a 1200 °C, mientras que a partir del método de Monkman-Grant, se obtienen valores de 24 MPa para la solubilización a 1050 °C y 60 MPa para la solubilización a 1200 °C. Si se comparan los resultados obtenidos con los recogidos en bibliografía para aceros similares, se observa que los valores de tensión obtenidos para las aleaciones solubilizadas a 1050 °C se sitúan ligeramente por debajo de la media, sin embargo, las aleaciones solubilizadas a 1200 °C, presentan resultados por encima de la media, sobre todo cuando se extrapola mediante el método de Monkman-Grant.

Aleación	Composición	Tensión a rotura a 650 °C (MPa)				Método	Fuente
		10.000 h		100.000 h			
		600 °C	650 °C	600 °C	650 °C		
P92	9Cr-1,8W-0,5Mo	-	-	115	55	Monkman-Grant	[39]
T92	9Cr-1,6W-0,5Mo	-	-	138	62	Extrapolación gráfica	[40]
P91	9Cr-1Mo	124	-	94	-	-	[41]
HCM 12	12Cr-1Mo-1W	-	-	75	-	-	[41]
P92	9Cr-1.8W-0.5Mo	153	-	113	-	-	[41]
P122	11Cr-2W-0.4Mo	156	-	101	-	-	[41]
NF616	9Cr-1,8W-0,5Mo	-	-	140	-	Extrapolación gráfica	[42]
Mod. 9Cr	9Cr-1Mo	-	-	90	-	Extrapolación gráfica	[42]
Gr.122	11Cr-2W-0.4Mo-1Cu	-	-	92	43	Larson Miller (C=20)	[43]
12Cr	12Cr-1W-1Mo	78	38	50	22	Extrapolación gráfica	[44]

Tabla 4.14. Tensión a rotura de aceros utilizados para la fabricación de componentes en centrales térmicas.

4.1.4. Caracterización después de los ensayos mecánicos

4.1.4.1. Medidas de dureza

La dureza de un material es una medida de la facilidad con la que se deforma plásticamente y es función de los mecanismos de endurecimiento por tanto estará relacionada con la microestructura de la aleación: elementos en

solución sólida, densidad de dislocaciones, tamaño de grano y subgrano, partículas de segunda fase, etc. [45]. Por lo tanto, es una buena medida para evaluar la degradación microestructural que se produce durante un ensayo mecánico a alta temperatura [46].

En la tabla 4.16 se recogen los valores de dureza Vickers obtenidos, aplicando una carga de 1 kg, para las cuatro aleaciones y ambas temperaturas de solubilización en los estados después del tratamiento térmico y después del ensayo de compresión a 650 °C. Tal y como se recoge en esta tabla, no se encuentran diferencias significativas entre las distintas aleaciones en función de su composición aunque sí en función del tratamiento térmico aplicado. Por este motivo, se calculó el valor medio para cada una de las temperaturas de solubilización considerando las cuatro aleaciones como un mismo material.

		Microdureza (HV)	
		Tratamiento térmico	Compresión a 650 °C
I-Base	Solubilización a 1050 °C	289,5 ± 2,5	262,1 ± 3,1
	Solubilización a 1200 °C	338,7 ± 5,3	322,2 ± 6,8
I-1Cu	Solubilización a 1050 °C	308,9 ± 2,5	275,5 ± 1,3
	Solubilización a 1200 °C	347,3 ± 7,6	341,1 ± 4,0
I-0,4Re	Solubilización a 1050 °C	304,9 ± 3,4	282,4 ± 2,2
	Solubilización a 1200 °C	342,0 ± 10,2	332,2 ± 3,1
I-1Re	Solubilización a 1050 °C	298,3 ± 4,6	277,4 ± 0,7
	Solubilización a 1200 °C	330,8 ± 1,4	300,6 ± 3,0
Valores medios	Solubilización a 1050 °C	300,4 ± 8,2	271,7 ± 6,3
	Solubilización a 1200 °C	339,7 ± 8,8	324,0 ± 16,0

Tabla 4.16. Durezas de las aleaciones después del tratamiento térmico y después del ensayo de compresión.

De este modo, se determinó un valor medio de 300 y 340 HV después del tratamiento térmico, para los materiales solubilizados a 1050 y 1200 °C, respectivamente. Cuando estos materiales se someten a ensayos de cambio de velocidad de deformación en compresión a 650 °C, se produce una ligera pérdida de dureza y los valores se reducen hasta 272 (9,3 %) y 324 HV (4,7 %) respectivamente. La duración de los ensayos de compresión es de unas 42 horas

en todos los casos. Durante este tiempo, y tal y como se vio en las representaciones de las figuras 4.19 y 4.20, el comportamiento mecánico del material viene caracterizado por un único valor de n . Como no se observa una desviación del comportamiento lineal en esta representación, se consideró que durante los ensayos mecánicos no se producen cambios microestructurales importantes. Sin embargo, la disminución de la dureza indica que el tiempo de realización del ensayo es suficiente para iniciar la degradación microestructural, posiblemente asociada a una ligera disminución de la densidad de dislocaciones y/o cambios en las partículas de refuerzo. Además, en el caso de las aleaciones solubilizadas 1050 °C, la pérdida de dureza es mayor que en el caso de las aleaciones solubilizadas a 1200 °C, lo cual indica que esta degradación será más acusada en el material solubilizado a menor temperatura por su menor contenido en partículas de refuerzo de pequeño tamaño capaces de impedir el movimiento de las dislocaciones.

		Fluencia a alta tensión (250 MPa para 1050 °C y 300 MPa para 1200 °C)		Fluencia a baja tensión (100 MPa para 1050 °C y 125 MPa para 1200 °C)	
		T _r (h)	Dureza (HV)	T _r (h)	Dureza (HV)
I-Base	Solubilización a 1050 °C	1,3	258,7 ± 3,2	700	232,6 ± 2,5
	Solubilización a 1200 °C	108	284,4 ± 2,3	1286	234,1 ± 0,5
I-1Cu	Solubilización a 1050 °C	20	268,5 ± 2,2	1360	238,7 ± 1,5
	Solubilización a 1200 °C	91	295,6 ± 3,8	1599	250,6 ± 2,8
I-0.4Re	Solubilización a 1050 °C	16,5	272,0 ± 1,1	773	258,0 ± 3,1
	Solubilización a 1200 °C	174	328,2 ± 6,3	1748	242,4 ± 3,1
I-1Re	Solubilización a 1050 °C	8,2	263,3 ± 1,3	820	261,1 ± 1,5
	Solubilización a 1200 °C	29	282,4 ± 2,5	2171	231,6 ± 2,7

Tabla 4.17. Durezas y tiempo a rotura de las aleaciones ensayadas a fluencia a alta y baja tensión.

Para evaluar la pérdida de dureza que se produce durante los ensayos de fluencia, se han estudiado las aleaciones sometidas a dos niveles de tensión, 100 y 250 MPa para el material solubilizado a 1050 °C y de 125 y 300 MPa para el material solubilizado a 1200 °C. En la tabla 4.17 se recoge la dureza y el tiempo de rotura para cada uno de los casos. Además, en la figura 4.29 se representa la

disminución de dureza en función del tiempo de rotura para las cuatro aleaciones y ambas temperaturas de solubilización.

Considerando las cuatro aleaciones como un mismo material, se ha realizado un ajuste de los datos experimentales a una ecuación potencial para cada una de las temperaturas de solubilización. En primera aproximación se pueden utilizar las expresiones de la figura 4.29 para determinar la dureza media de los distintos materiales tras un tiempo a rotura de referencia de 1.000 horas. Así, para el material solubilizado a 1050 °C, se obtendrá una dureza media de:

$$y = 283,07 x e^{-0.00014x} = 245,8 \text{ HV}$$

mientras que para el material solubilizado a 1200 °C:

$$y = 320,18 x e^{-0.00018x} = 267,1 \text{ HV}$$

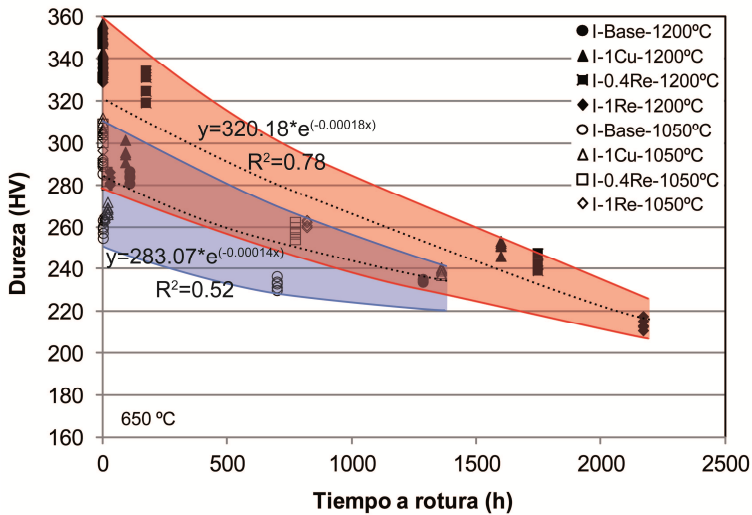


Figura 4.29. Pérdida de dureza en función del tiempo a rotura. Ajuste para ambas temperaturas de solubilización.

Estos resultados suponen una pérdida de un 18,1 % para el caso del material solubilizado a 1050 °C y de un 21,4 % para el material solubilizado a 1200 °C. A diferencia de en el caso de los ensayos de compresión, el porcentaje de pérdida de dureza es muy similar en ambos casos. En los ensayos de fluencia,

los tiempos de ensayo son más prolongados y entran en juego un mayor número de fenómenos de degradación asociados a la difusión, como la precipitación de nuevas fases predichas en las simulaciones con el programa Thermo-Calc, coalescencia de partículas de segunda fase y disminución de la densidad de dislocaciones. A pesar de esto, el material solubilizado a 1200 °C mantiene una dureza mayor que el material solubilizado a 1050 °C después de 1.000 horas de ensayo debido a que su dureza inicial después del tratamiento de revenido es considerablemente más elevada por su mayor contenido en partículas de refuerzo de pequeño tamaño.

4.1.4.2. Análisis por difracción de rayos X

A partir de los espectros de difracción de rayos X del material antes y después de la deformación es posible identificar las fases cristalinas presentes en cada uno de los estados y si se producen cambios en la posición y la anchura de los picos de difracción. En la figura 4.30 se recogen los resultados obtenidos para la aleación I-Base, solubilizada a 1200 °C, en tres estados: después del tratamiento térmico (sin ensayar), ensayada a fluencia a 300 MPa, con un tiempo de rotura de 108 horas y ensayada a fluencia a 125 MPa con un tiempo de rotura de 1286 horas.

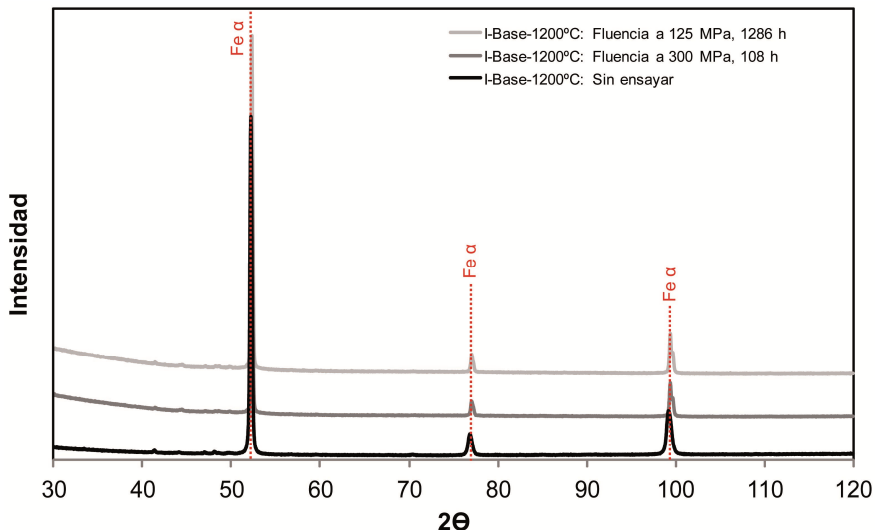


Figura 4.30. Espectros por DRX para la aleación base solubilizada a 1200 °C en los estados: después del tratamiento térmico (sin ensayar), ensayada a fluencia a 300 MPa (108 h) y ensayada a fluencia a 125 MPa (1286 h).

En los tres estados se diferencian claramente unos picos muy agudos correspondientes a la estructura BCC de la ferrita, como corresponde a un acero que presenta una microestructura de martensita revenida. Además no se observa la presencia de austenita retenida, lo que indica que la temperatura de fin de la transformación martensítica está por encima de la temperatura ambiente para esta aleación y con las condiciones de enfriamiento impuestas.

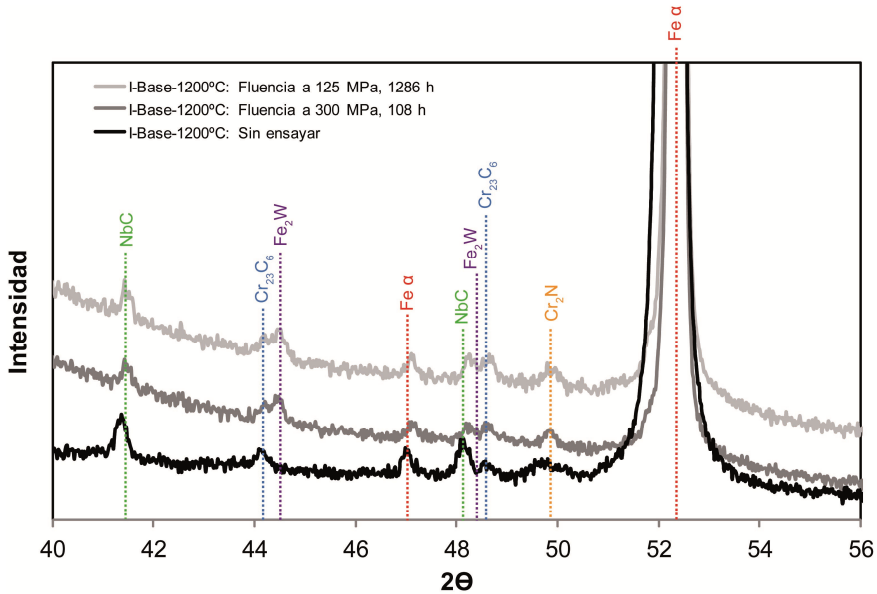


Figura 4.31. Detalle de los espectros por DRX para la aleación base solubilizada a 1200 °C en los estados: después del tratamiento térmico (sin ensayar), ensayada a fluencia a 300 MPa (108 h) y ensayada a fluencia a 125 MPa (1286 h).

Para la identificación de segundas fases será necesario ampliar los difractogramas en la región de bajos ángulos para así poder estudiarlos en mayor detalle. Como se observa en la figura 4.31, la intensidad relativa de estos picos es muy pequeña con respecto a los de la matriz, debido a la baja fracción en volumen que representan en la microestructura. A pesar de esto, y gracias a la alta resolución con que se han medido los difractogramas, es posible identificar tres fases del tipo MX (NbC), $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$) y M_2X (Cr_2N), tanto en el material sin ensayar como en el material sometido a fluencia. Debido a que las dos variantes de precipitados MX identificadas anteriormente por microscopía electrónica presentan el mismo grupo espacial y unos parámetros de red

parecidos, esta técnica no permite distinguir entre los carbonitruros no disueltos y la segunda variante de varios nanómetros que precipita durante el tratamiento de revenido. Por otra parte, se observa la precipitación de una nueva fase del tipo Laves (Fe_2W) tanto en el material ensayado a baja tensión como en el material ensayado a alta tensión.

Un último efecto que se observa, si se comparan los difractogramas en los distintos estados, es la disminución de la anchura de los picos correspondientes a la ferrita. Durante el tratamiento de solubilización se produce la transformación martensítica. Como se ha visto anteriormente, la martensita es un constituyente no estable que presenta una estructura tetragonal por la sobresaturación de carbono, y con alta densidad de dislocaciones. Cuando la temperatura se eleva de nuevo durante el tratamiento de revenido, se favorece la difusión del carbono, que precipita en forma de carburos en las fronteras de las placas martensíticas, y la estructura martensítica se transforma en martensita revenida, que desde el punto de vista cristalográfico es igual a la ferrita aunque sigue manteniendo la estructura de placas típica de la martensita y, en menor grado que la martensita, sigue conteniendo una alta densidad de dislocaciones. Como los ensayos de fluencia se realizan a alta temperatura, la difusión aumenta y, por tanto, esta recuperación de la microestructura continúa. Las placas martensíticas van desapareciendo de manera progresiva durante el ensayo, de manera que la densidad de dislocaciones se reduce progresivamente y los granos ferríticos van adquiriendo una morfología equiaxial.

La posición de los picos en un difractograma depende del parámetro de red del material. Cuando existe cierta distorsión en la red por la presencia de átomos en solución sólida se producen ligeras variaciones en el parámetro de red, mientras que la existencia de microdeformaciones asociadas principalmente a la presencia de una elevada densidad de dislocaciones se traduce en un aumento de la anchura de los picos. Por lo tanto, la reducción de la anchura de los picos de difracción que se observa en este caso se puede asociar a la disminución de la densidad de dislocaciones, mientras que el ligero desplazamiento de los máximos de los picos de difracción se debe a la pérdida de átomos en solución sólida que precipitan en forma de partículas de segunda fase.

4.1.4.3. Evolución microestructural durante los ensayos mecánicos

Los cambios que tienen lugar en la microestructura durante los ensayos mecánicos varían en función de la temperatura de solubilización del material, del tipo de ensayo y del tiempo de permanencia a alta temperatura, que en los ensayos de fluencia viene determinado por la tensión aplicada.

Durante los ensayos de fluencia se espera una mayor degradación microestructural que durante los ensayos de compresión. Mientras que en los ensayos de compresión el material se somete a tensiones mayores a 300 MPa durante unas 42 horas, las tensiones aplicadas en fluencia son menores y los tiempos de ensayo llegan a superar las 2.000 horas para algunas aleaciones. Además, para un mismo tiempo de ensayo y bajo la misma temperatura, la difusión es algo mayor cuando el material se somete a tensiones de tracción que cuando lo hace a tensiones de compresión. Este fenómeno se asocia a una mayor generación de vacantes durante el ensayo [47], que facilita la movilidad de los átomos en solución sólida [48-49] y la formación de precipitados.

Entre los signos de degradación encontrados, destacan la abundante precipitación de fases Laves, el engrosamiento de los carburos $M_{23}C_6$, la coalescencia de los precipitados M_2X de tamaños nanométricos y la pérdida paulatina de la estructura de placas martensíticas. A continuación se verá con mayor detalle cada uno de estos fenómenos.

Precipitación de fases Laves

La precipitación de fases Laves tiene lugar tanto durante los ensayos de compresión como durante los ensayos de fluencia, aunque es mucho más acusada en estos últimos. En la figura 4.34 y 4.35 se comparan las microestructuras observadas por electrones retrodispersados en la aleación I-Base, sometida a fluencia a dos tensiones distintas, para las aleaciones solubilizadas a 1050 °C y 1200 °C. Las imágenes de la izquierda (4.34a y 4.35a) muestran la microestructura obtenida después del ensayo fluencia bajo 250 MPa para el solubilizado a 1050 °C con un tiempo de rotura de 1,3 horas y bajo 300 MPa y

108 horas para el material solubilizado a 1200 °C. Por otra parte, las imágenes de la derecha (4.34b y 4.35b) muestran la microestructura obtenida después del ensayo a 100 MPa durante 700 horas para el material solubilizado a 1050 °C y a 125 MPa durante 1286 horas para el material solubilizado a 1200 °C.

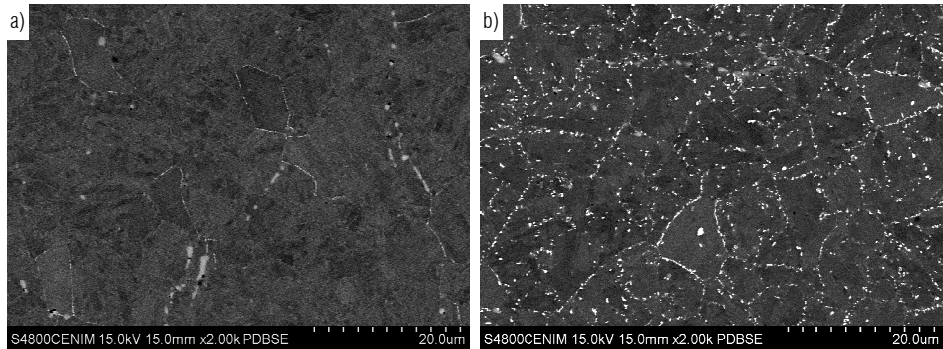


Figura 4.34. Imágenes de electrones retrodispersados para la aleación I-Base solubilizada a 1050 °C, a) Ensayada a fluencia a 250 MPa (1,3 h) y b) Ensayada a fluencia a 100 MPa (700 h).

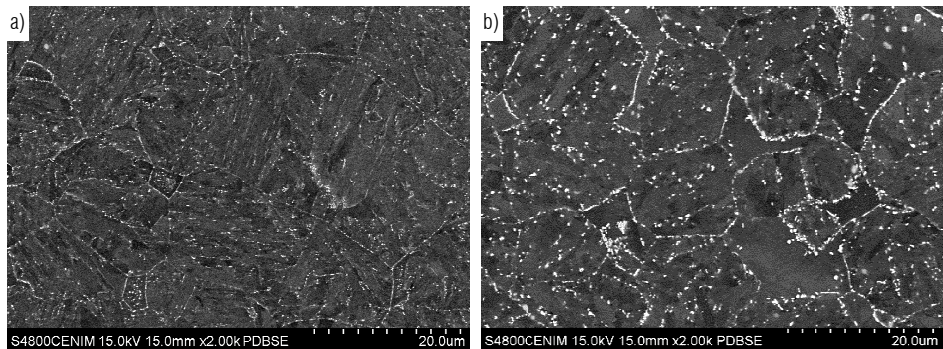


Figura 4.35. Imágenes de electrones retrodispersados para la aleación I-Base solubilizada a 1200 °C, a) Ensayada a fluencia a 300 MPa (108 h) y b) Ensayada a fluencia a 125 MPa (1286 h).

Se observa claramente en ambos casos la precipitación y engrosamiento de una fase brillante que contiene, por tanto, una elevada proporción de elementos pesados, cuya fracción de volumen aumenta a medida que se prolonga el tiempo de ensayo. Los espectros de dispersión de energías indican que se trata de partículas ricas en Fe y W por lo que se identificaron como la fase Laves Fe_2W , predicha en las simulaciones con el programa Thermo-Calc y observadas anteriormente en los espectros de difracción de rayos X. Esta fase precipita más abundantemente en la aleación solubilizada a 1200 °C que a 1050 °C

probablemente porque todavía conserva un mayor contenido de elementos aleantes en solución sólida después del revenido, principalmente wolframio.

En la figura 4.36 se recogen una serie de imágenes de electrones secundarios a mayores aumentos de la aleación I-Base solubilizada a 1200 °C y sometida a altas y bajas tensiones. En estas micrografías se puede observar una abundante precipitación de fases Laves tanto en la frontera de los granos de ferrita δ y la frontera de los granos de la austenita primitiva, como en el borde de placa martensítica y también de forma aislada en el interior de los granos de ferrita δ , sobre todo en la muestra ensayada a menor tensión.

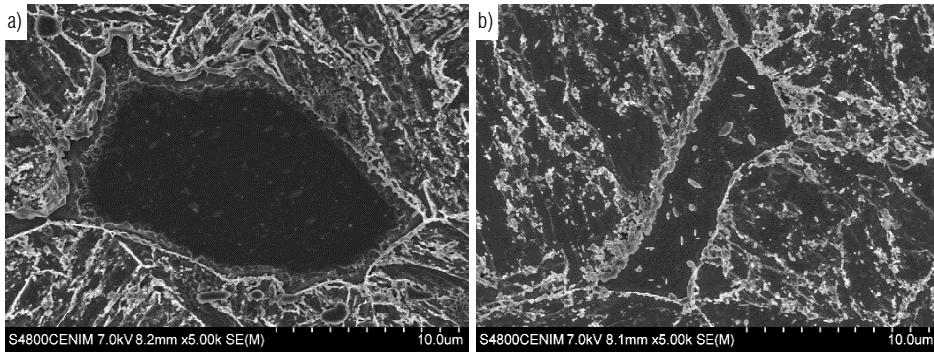


Figura 4.36. Precipitación de fases Laves por electrones secundarios para la I-Base solubilizada a 1200 °C ensayada a fluencia a, a) 300 MPa (108 h) y b) 125 MPa (1286 h).

Sólo hace falta un corto periodo de tiempo para que se inicie la precipitación de las fases Laves durante los ensayos de fluencia y se ha detectado su presencia tras las 1,3 horas que dura el ensayo de fluencia bajo 250 MPa para la aleación I-Base solubilizada a 1050 °C. Aunque la microestructura de esta probeta (figura 4.34a) es muy similar a la obtenida después del tratamiento térmico (figura 4.6), la imagen de electrones retrodispersados de la figura 4.37, permite confirmar la presencia de partículas brillantes muy finas de fase Laves en frontera de grano ferrítico, que no existían antes del ensayo.

A medida que aumenta el tiempo de permanencia del material bajo las condiciones de fluencia, aumenta tanto la fracción de volumen como el tamaño de estas partículas. En la figura 4.38 se muestra la microestructura de esta misma

aleación (I-Base solubilizada a 1050 °C), después del ensayo de fluencia bajo 100 MPa con un tiempo de rotura de 700 horas. Si se comparan las micrografías de las figuras 4.37 y 4.38 se observa una mayor fracción de volumen de precipitados brillantes de fase Laves tanto en borde de grano y placa como en el interior de los

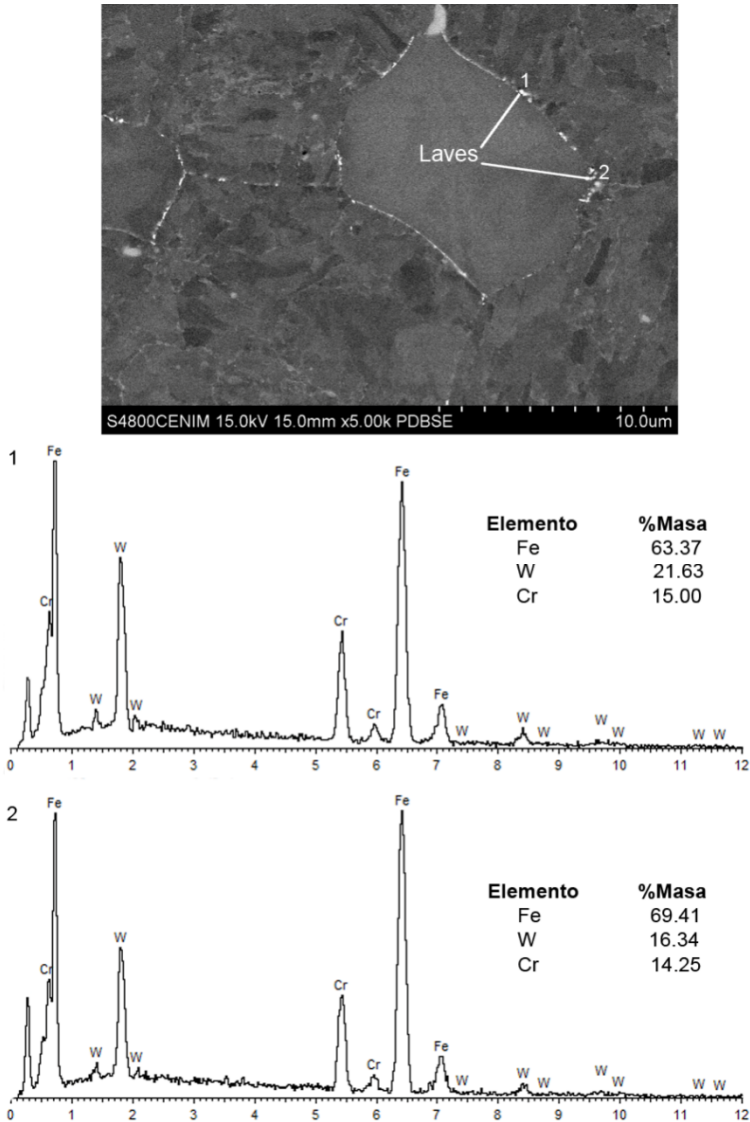


Figura 4.37. Imagen de electrones secundarios y espectro por dispersión de energías para dos partículas Laves en el material solubilizado a 1050 °C y ensayado a fluencia a 250 MPa (1,3 h).

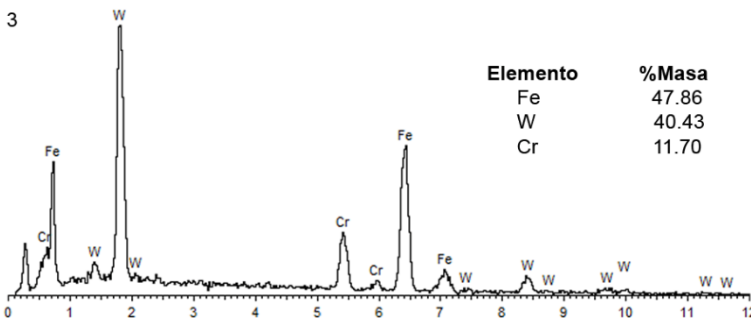
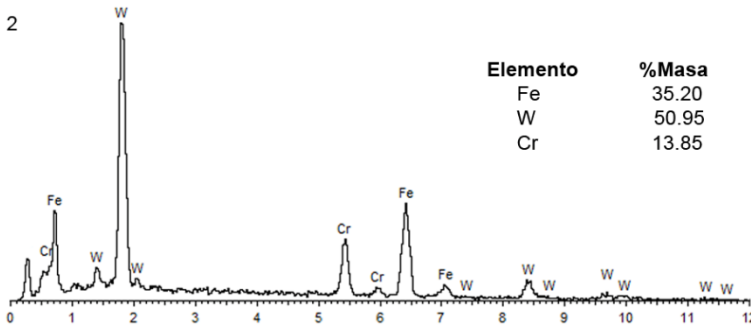
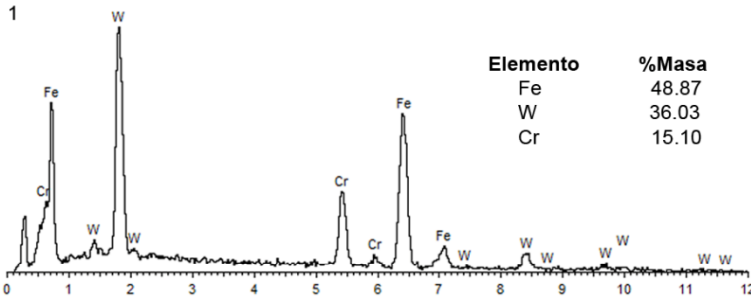
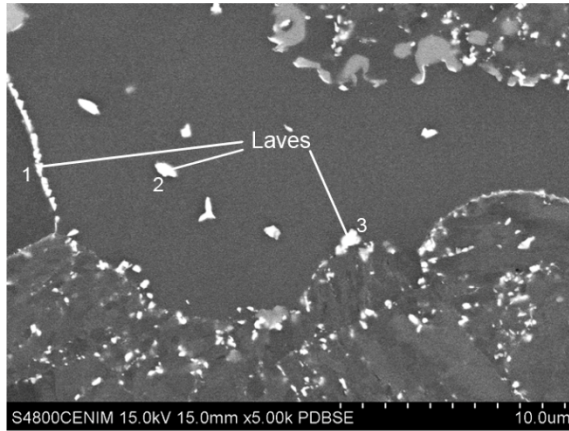


Figura 4.38. Imagen de electrones secundarios y espectro por dispersión de energías para tres partículas Laves en el material solubilizado a 1050 °C y ensayado a fluencia a 100 MPa (700 h).

granos ferríticos. El tamaño de estas partículas ha aumentado desde entre 50 y 100 nm después de 1,3 horas de ensayo hasta los 300 nm de media después de 700 horas de ensayo, aunque se han identificado partículas de incluso 2 μm . Además, se observa un ligero aumento del contenido en wolframio para la aleación ensayada a durante más tiempo. Estas diferencias pueden asociarse, por una parte, a la menor influencia de la matriz en los espectros de dispersión de energías cuando se analizan partículas mayores y, por otra parte, a la baja difusividad del W a 650 °C en la matriz ferrítica.

En el caso del material solubilizado a 1200 °C, las fases Laves siguen la misma evolución en función de la duración del ensayo de fluencia. Después del ensayo a 300 MPa con un tiempo de rotura de 108 horas se observa la precipitación de partículas brillantes y finas en la frontera de los granos de ferrita δ , la frontera de los granos de la austenita primitiva, el borde de placa martensítica, y en mucha menor cantidad, en el interior de los granos de ferrita δ . Presentan un tamaño de entre 100 y 200 nm y su composición en masa es 58 % Fe, 24 % W y 18 % Cr aproximadamente. Para el material ensayado a 125 MPa y con un tiempo de rotura de 1286 horas las fases Laves han aumentado de tamaño hasta los 300 - 400 nm, aunque se encuentran partículas que alcanzan 3 μm y presentan una composición en masa aproximada de 44 % Fe, 42 % W y 14 % Cr. Estas diferencias entre el contenido relativo de W y Fe con el tiempo de duración del ensayo se asocian principalmente, una vez más, a la influencia de la matriz en el microanálisis debido al cambio en el tamaño de partícula aunque de nuevo la baja difusividad del W a 650 °C en la matriz ferrítica podría determinar un menor contenido en W para las probetas ensayadas durante menos tiempo.

En algunos casos la precipitación de fases Laves tiene lugar alrededor de l, tal y como se observa en la figura 4.39, lo cual indicaría que la intercarra de esta fase con la matriz ejerce un efecto catalizador en la nucleación de partículas de fases Laves.

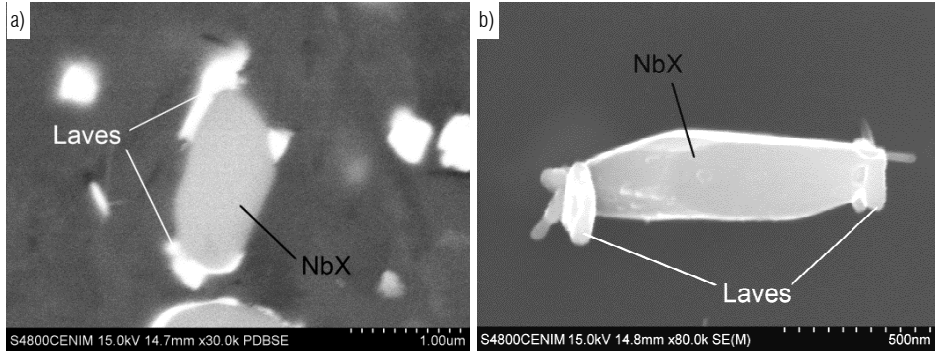


Figura 4.39. Detalle de la precipitación de fases Laves junto a precipitados NbX: a) imagen de electrones retrodispersados y b) imagen de electrones secundarios

Además de la precipitación de partículas Laves de formas redondeadas, se observa también la precipitación de un segundo tipo de Laves en forma de aguja en algunos granos de ferrita δ , que crecen en la mayoría de los casos a partir de la frontera de grano. Este fenómeno se recoge en las imágenes de electrones secundarios de la figura 4.40 y es mucho más acentuado en la aleación I-1Cu. Otros autores [50-51] han detectado este crecimiento acicular de las fases Laves, sobre todo en aceros con Cu [52].

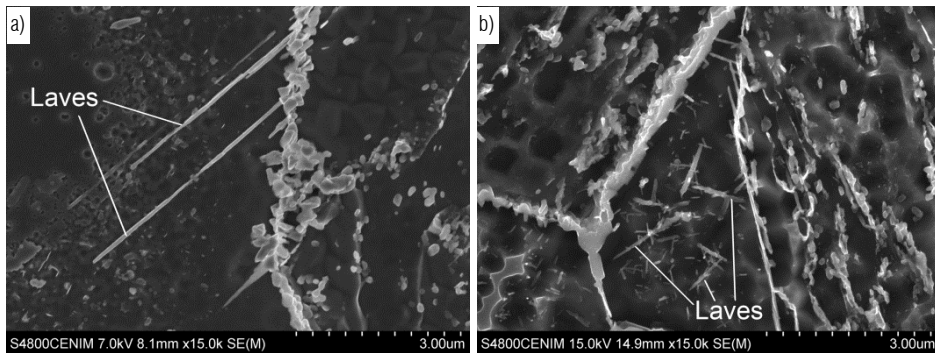


Figura 4.40. Detalle por electrones secundarios de la precipitación de fases Laves en forma de aguja en las aleaciones a) I-Base y b) I-1Cu.

La composición de las fases Laves no varía en función de su morfología redondeada o acicular aunque en el caso de las aleaciones I-0,4Re y I-1Re estas partículas presentan cierto contenido en Re tanto para el material solubilizado a 1050 °C como a 1200 °C. La relación en masa entre el contenido en W y en Re en las fases Laves es de aproximadamente $W/Re \approx 6$ para la aleación I-0,4Re y

$W/Re \approx 3$ para la aleación I-1Re, independientemente de la temperatura de solubilización y las condiciones del ensayo de fluencia. Además, en algunas partículas Laves de la aleación I-1Cu se encuentran contenidos en cobre de entorno el 4 % en masa. Por tanto, se puede considerar que los átomos de Re y cobre, que se encontraban en su mayoría en solución sólida después del tratamiento térmico, tienden a difundir fuera de la red ferrítica durante los ensayos de fluencia y pasan a precipitar como fases Laves.

Engrosamiento de los precipitados $M_{23}C_6$

Durante el tiempo de permanencia bajo las condiciones de fluencia se observa la coalescencia de los precipitados $M_{23}C_6$, tal y como se muestra en la figura 4.41, sobre todo en las aleaciones solubilizadas a 1200 °C. Después del tratamiento térmico, los carburos $M_{23}C_6$ presentan tamaños entre 50 y 150 nm para las cuatro aleaciones y ambas temperaturas de solubilización. Estas partículas finas son más abundantes en las aleaciones solubilizadas a 1200 °C que en las solubilizadas a 1050 °C. Por otra parte, en estas últimas se han encontrado partículas aisladas de hasta 2 - 3 μm que se asociaron a carburos no disueltos durante el tratamiento de solubilización.

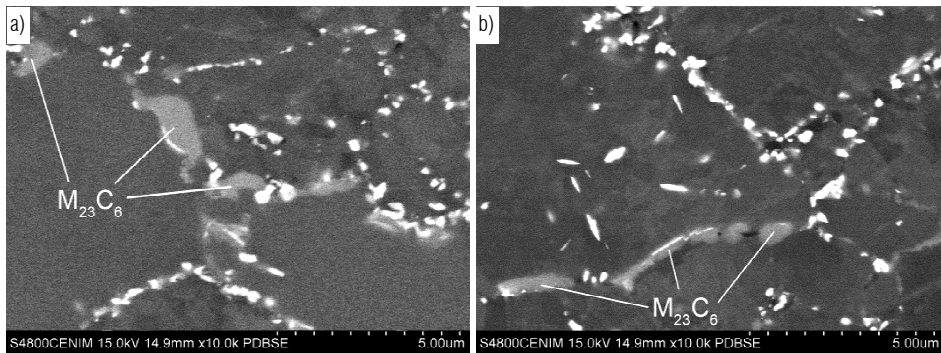


Figura 4.41. Detalle por electrones retrodispersados de la precipitación de partículas $M_{23}C_6$ en el material solubilizado a a) 1050 °C y b) 1200 °C.

Después del ensayo de fluencia a 125 MPa y 1286 horas de tiempo a rotura, algunas partículas alcanzan los 500 nm en las aleaciones solubilizadas a 1200 °C. Este engrosamiento es menos evidente en las aleaciones solubilizadas a

1050 °C debido a la existencia previa de $M_{23}C_6$ gruesos no disueltos y al menor contenido en general de partículas $M_{23}C_6$

La composición de estos carburos después de los ensayos de fluencia a baja tensión es aproximadamente 42 % Cr, 36 % Fe, 14 % W y 8 % C, muy similar a la obtenida después del tratamiento térmico para los $M_{23}C_6$ de gran tamaño y cercana a la composición que predice la simulación con el programa Thermo-Calc. Como las partículas de fase de Laves son mucho más ricas en W, y no se encuentra empobrecimiento significativo de este elemento en los carburos $M_{23}C_6$, se consideró que la mayor parte de las partículas de esta fase se forman a expensas de los elementos que están en solución en la ferrita y en la martensita revenida.

Coalescencia de los precipitados M_2X

Otro de los cambios microestructurales que se aprecia durante los ensayos de fluencia es la coalescencia de los precipitados M_2X . Estas partículas presentan morfología acicular con longitudes de hasta 150 nm después del tratamiento térmico y van tomando una forma más equiaxial con el tiempo de permanencia a elevada temperatura, hasta llegar a unos 200 nm de diámetro para el material ensayado a bajas tensiones. Este fenómeno ha sido observado de manera mucho más acusada por otros autores [55]. La coalescencia de estos precipitados causa la desaparición de las partículas pequeñas tanto en borde de placa martensítica como en el interior de los granos ferríticos.

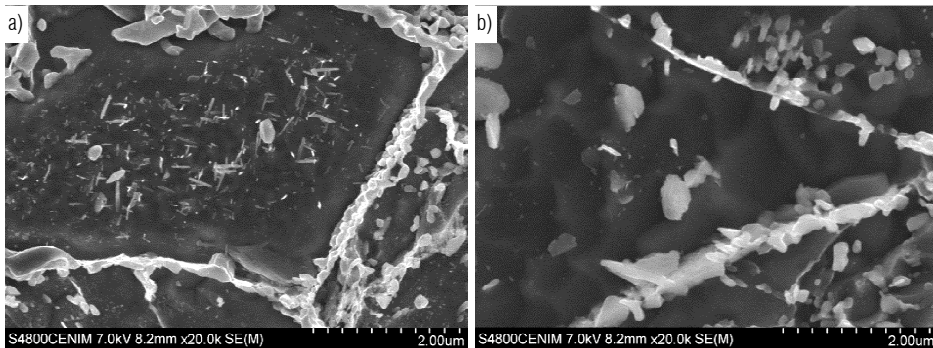


Figura 4.42. Detalle por electrones secundarios de las finas M_2X en el interior de los granos ferríticos para la aleación I-Base solubilizada a 1200 °C ensayada a fluencia a a) 300 MPa (108 h) y b) 125 MPa (1286 h.)

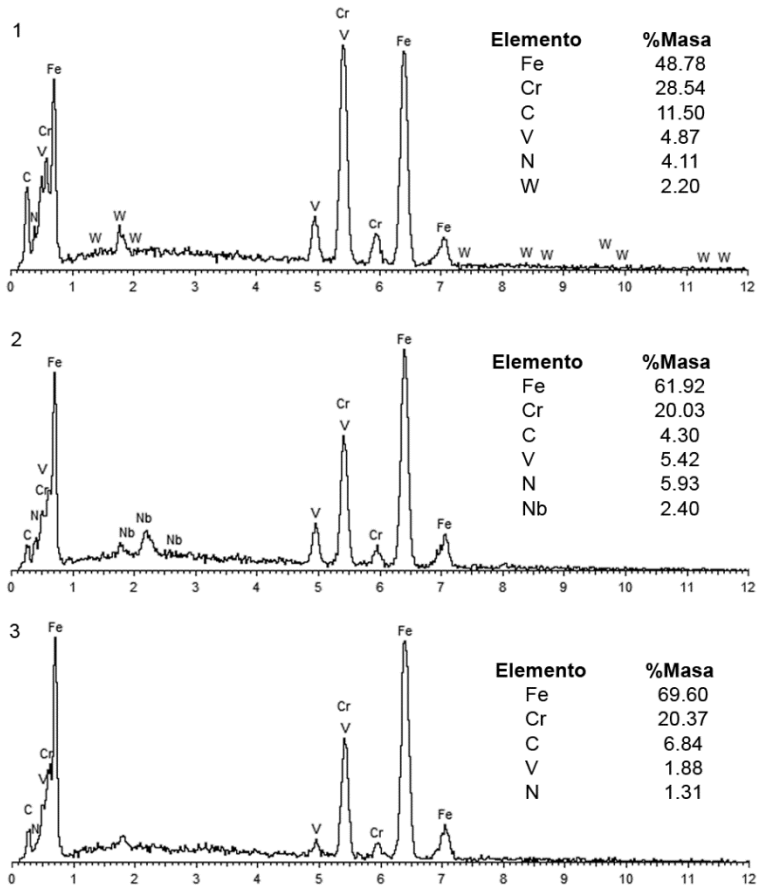
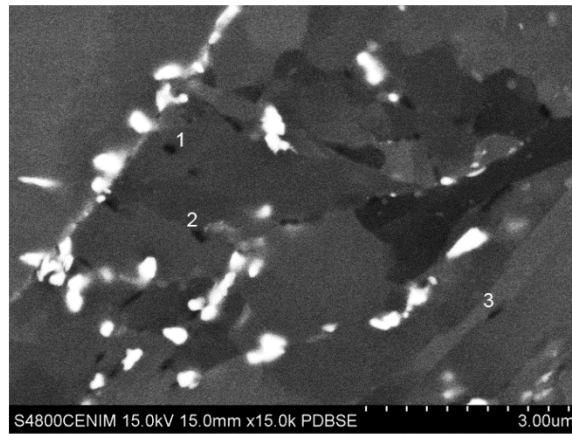


Figura 4.43. Imagen por electrones retrodispersados y espectro por dispersión de energías para tres partículas M_2X en la aleación I-Base solubilizada a 1200 °C ensayada a fluencia a 125 MPa (1286 h).

En la figura 4.42 se presentan dos imágenes de electrones secundarios de la aleación I-Base solubilizada a 1200 °C y ensayada a 300 y 125 MPa durante 108 y 1286 horas, respectivamente. Después del ensayo a 300 MPa con un tiempo a rotura de 108 horas todavía existe una abundante precipitación de partículas finas M_2X en el interior de los granos ferríticos, comparable a la existente en el material después del tratamiento térmico (figura 4.9b)). En cambio, después del ensayo a 125 MPa con un tiempo a rotura de 1286 horas esta precipitación fina prácticamente ha desaparecido.

Por otra parte, en la figura 4.42 se recoge una imagen de la aleación I-Base solubilizada a 1200 °C y ensayada a 125 MPa durante 1286 horas donde se observan estas partículas, que han ido tomado forma equiaxial, con un contraste oscuro y los espectros de dispersión de energías correspondientes.

Degradación de la estructura de placas martensíticas

Otro de los principales fenómenos de degradación microestructural es la coalescencia de las placas martensíticas debido a la pérdida de efectividad de los precipitados para el anclaje de las dislocaciones y la estabilización de la frontera de subgrano. Para el estudio del tamaño de placa martensítica son muy útiles los análisis por EBSD mediante los cuales es posible diferenciar las distintas placas a partir de variaciones en sus orientaciones cristalográficas. En la imagen 4.44 se muestran los mapas obtenidos para la aleación I-Base solubilizada a 1200 °C en tres estados distintos: a) después del tratamiento térmico, b) después del ensayo de fluencia a alta tensión y c) después del ensayo de fluencia a baja tensión. En estas imágenes cada uno de los colores indica una orientación cristalográfica distinta, las líneas blancas representan fronteras de grano o subgrano con una desorientación de entre 2 y 15° y las líneas negras representan desorientaciones > 15°.

El primer mapa presenta una estructura de placas fina, con abundantes fronteras de bajo ángulo (líneas blancas) en el interior de los granos. En cambio, con el paso del tiempo bajo las condiciones de fluencia, la anchura de placa

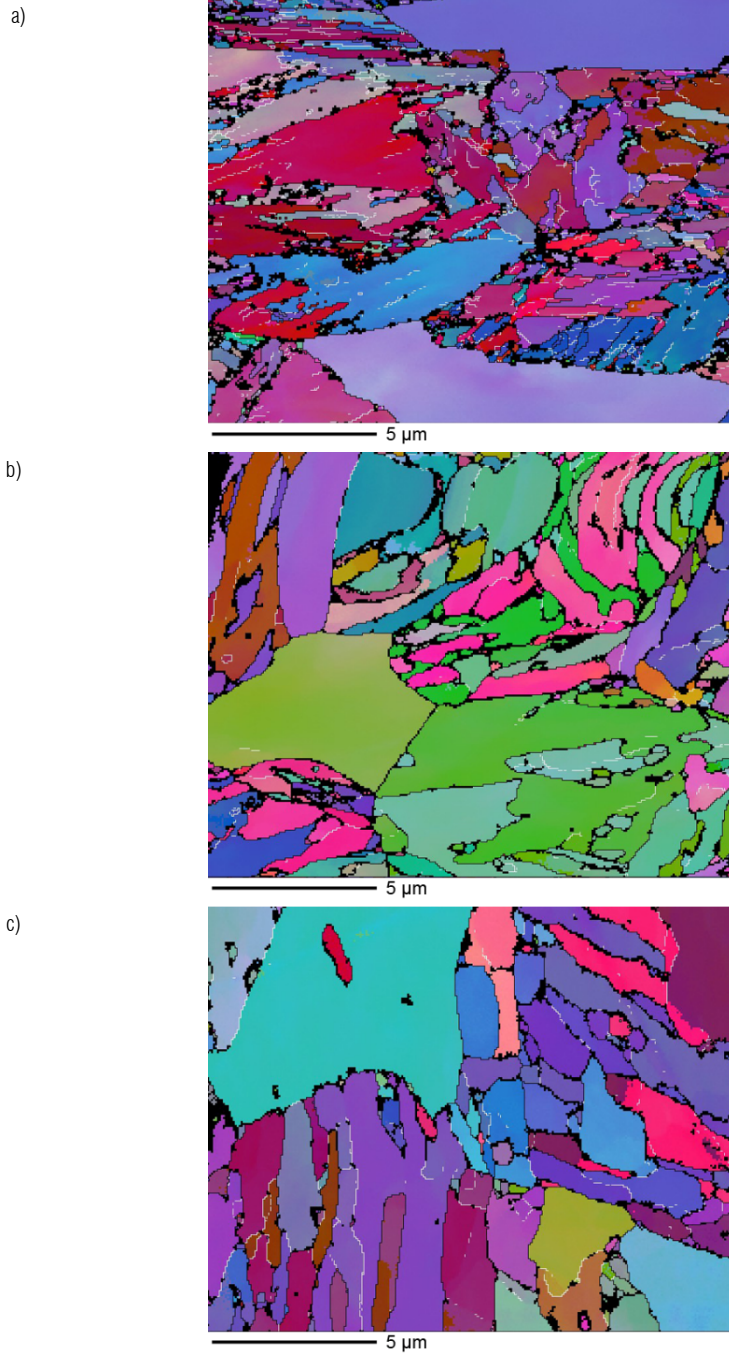


Figura 4.44. Mapas de EBSD para la aleación I-Base solubilizada a 1200 °C a) Después del tratamiento térmico, b) ensayada a fluencia a 300 MPa (108 h) y c) ensayada a fluencia a 125 MPa (1286 h).

martensítica va aumentando a la vez que van disminuyendo las fronteras de bajo ángulo debido a la coalescencia de placas. El aumento de la anchura de placa martensítica tiene el mismo efecto que el crecimiento del tamaño de grano en otros materiales. Causa una disminución en el número de fronteras de grano y el material pierde resistencia debido a que las placas martensíticas actúan como obstáculos para el movimiento de las dislocaciones.

Cambios en los precipitados MX y otras partículas

Los precipitados del tipo MX presentes en la microestructura después del tratamiento térmico no sufren ningún cambio durante los ensayos de fluencia. Según se obtiene de las previsiones por Thermo-Calc (figuras 4.1 y 4.2), estos precipitados ricos en Nb son los más estables a alta temperatura (incluso a temperaturas superiores a 1200 °C) y por lo tanto no se ven afectados por las condiciones de ensayo.

Por último, tal y como se muestra en la figura 4.45, en la aleación I-Cu, tanto solubilizada a 1050 °C como a 1200 °C se observa la precipitación de unas partículas redondeadas de tamaño en torno a 200 nm de diámetro ricas en Cu y W en el material ensayado a fluencia. En la figura (4.45) se recoge la microestructura de la aleación I-1Cu solubilizada a 1200 °C y ensayada a fluencia a 125 MPa durante 1599 horas así como los espectros de dispersión de energías de tres partículas analizadas. Las partículas 1 y 2 muestran una composición cercana a la de las fases Laves, a pesar de su alto contenido en Cu y bajo contenido en W. En cambio, la partícula 3 muestra un contenido más elevado en Cu, incluso mayor que en W. Según las predicciones por Thermo-Calc, para esta aleación, y a la temperatura de revenido, son estables unas partículas de composición 70 % Cu y 30 % W. Considerando la gran influencia de la matriz en los microanálisis debido al pequeño tamaño de los precipitados, se puede identificar, al menos la partícula 3, como un ejemplo de estas partículas ricas en Cu y W predichas por Thermo-Calc y que no se encontraron después del tratamiento térmico.

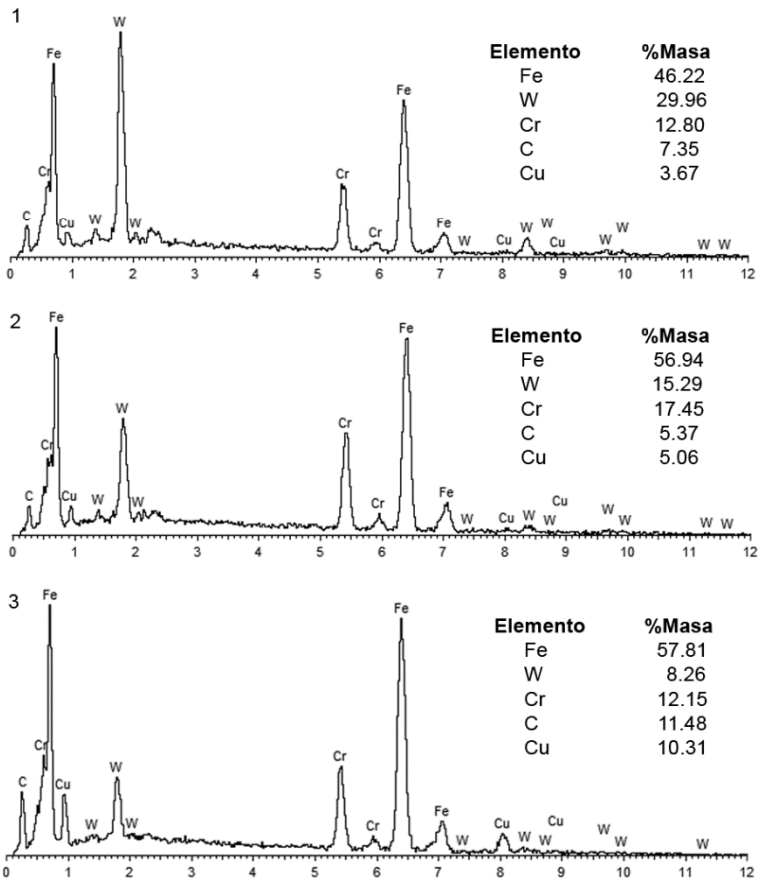
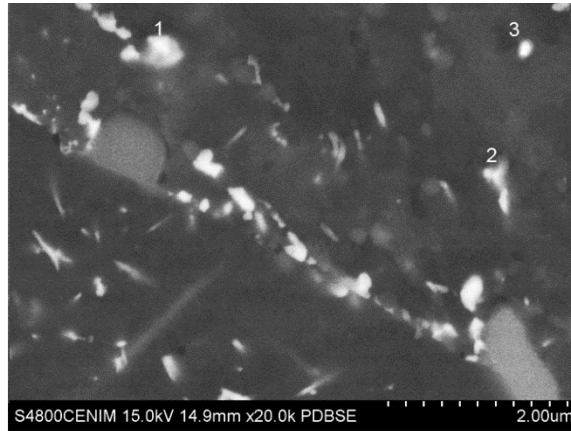


Figura 4.45. Imagen por electrones retrodispersados y espectro por dispersión de energías para partículas ricas en Cu en la aleación I-1Cu solubilizada a 1200 °C y ensayada a fluencia a 125 MPa (1599 h).

En ningún caso se ha observado la formación de partículas de fase Z aunque es comúnmente observada en aceros similares después de varias horas de permanencia a elevada temperatura a partir de los pequeños precipitados MX ricos en Nb y/o V [56]. La composición para esta fase según Thermo-Calc es 40% Nb, 30 % Cr, 15 % V y 10 % N, 5 % Fe. En este caso, los MX gruesos no disueltos, ricos en Nb, no han dado lugar a la formación de fase Z.

4.1.4.4. Estudio de la fractura

Existen diferencias en la fractura de las distintas aleaciones sometidas a ensayos de fluencia en función de la temperatura de solubilización y de la tensión aplicada.

En las figuras 4.46 y 4.47 se muestran unas vistas generales de las probetas y de la sección transversal de la zona de rotura para la aleación I-Base solubilizada a 1050 y 1200 °C y ensayada bajo dos niveles de tensión distintos.

Además, en las imágenes de las figuras 4.48 y 4.49 se muestran algunos detalles de la microestructura. Se observa que, con la aplicación de tensión, se produce la fractura de los precipitados NbX (figura 4.48a). La formación de las cavidades se inicia normalmente junto a estas partículas o junto a las fases Laves (figura 4.48b). De manera general, el material solubilizado a 1050 °C presenta mayor número de cavidades que el material solubilizado a 1200 °C debido a su mayor contenido en precipitados NbX no disueltos durante el tratamiento de solubilización.

Por otra parte, la propagación del daño ocurre de distinta manera en función de la tensión aplicada. Se observa que las cavidades formadas son más abundantes y mucho más pequeñas en el material ensayado a baja tensión que en el material ensayado a alta tensión, sobre todo en las aleaciones solubilizadas a 1050 °C. Además, mientras que a alta tensión su crecimiento se produce preferentemente a través de la matriz, a baja tensión se observan regiones en las que la rotura se produce a través de la frontera de grano o borde de placa. Esta

transición de fractura predominantemente transgranular a fractura predominantemente intergranular al reducir la tensión de ensayo se observa de manera más clara en el caso del material solubilizado a 1200 °C que en el caso del material solubilizado a 1050 °C. En figura 4.49 se recogen dos imágenes que muestran regiones con fractura intergranular para cada una de las temperaturas de solubilización.

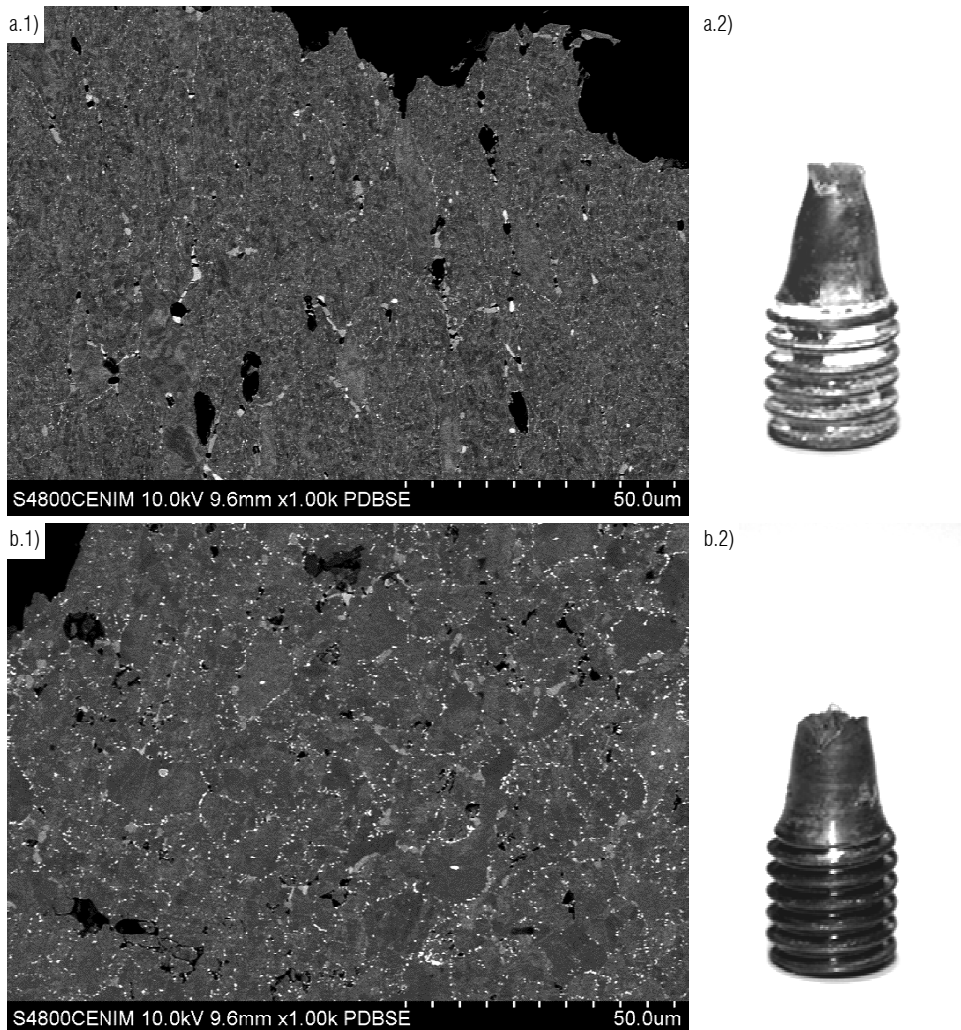
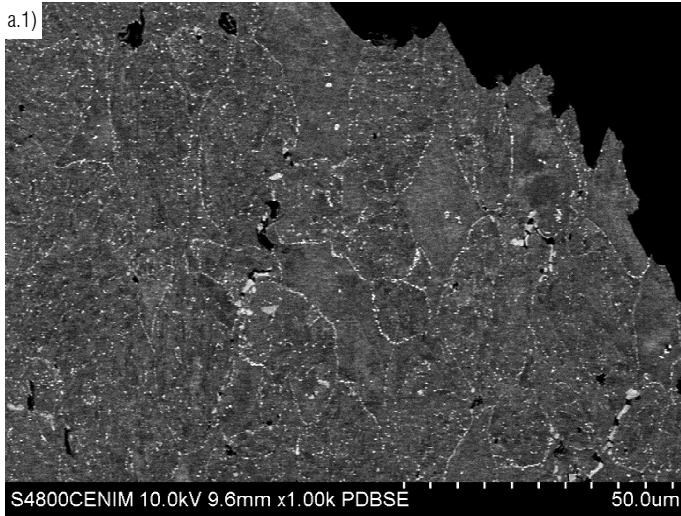
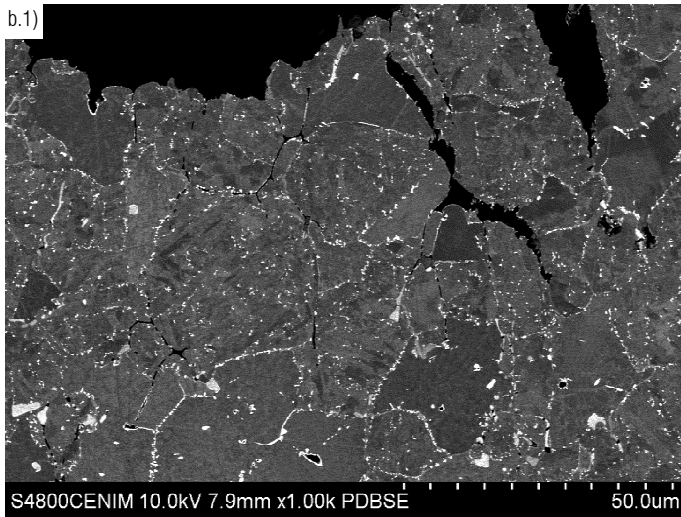


Figura 4.46. Sección longitudinal de la zona de rotura y detalle de la probeta para la aleación I-Base solubilizada a 1050 °C y ensayada a fluencia a, a .1) y a.2) 250 MPa (1,3 h) y b.1) y b.2) 100 MPa (700 h).



a.2)



b.2)



Figura 4.47. Sección longitudinal de la zona de rotura y detalle de la probeta para la aleación I-Base solubilizada a 1200 °C y ensayada a fluencia a, a.1) y a.2) 300 MPa (108 h) y b.1) y b.2) 125 MPa (1286 h).

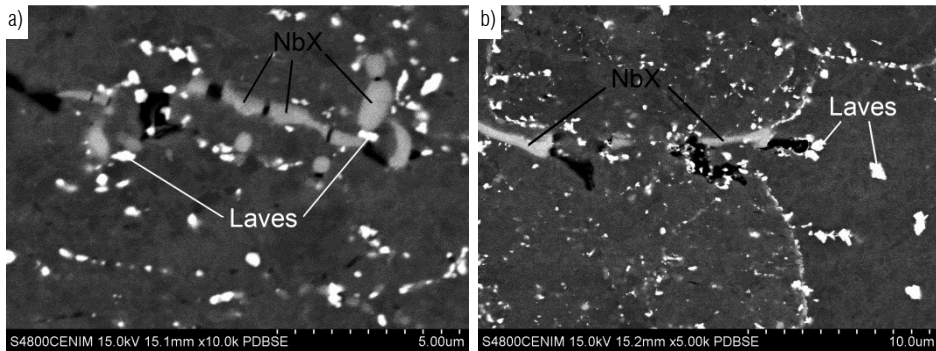


Figura 4.48. a) Detalle de la fractura de los precipitados NbX durante ensayos de fluencia y b) formación de cavidades junto a los precipitados NbX y fases Laves.

El crecimiento de las cavidades a través de la matriz se produce en aquellos casos en los que la frontera de grano es más resistente que la matriz, tal y como ocurre cuando el material se somete a tensiones elevadas y los tiempos de ensayo son cortos, a pesar de la incipiente precipitación de fases Laves en frontera de grano. Sin embargo, cuando se aplican tensiones bajas se prolonga el tiempo de permanencia bajo las condiciones de ensayo por lo que la precipitación de fases Laves es mucho más abundante y las partículas alcanzan un tamaño mayor. Las fases Laves se caracterizan por su fragilidad [57] por lo que una vez que alcanzan un tamaño crítico, debilitan la frontera de grano y la fractura pasa a producirse de manera intergranular en lugar de propagarse a través de la matriz.

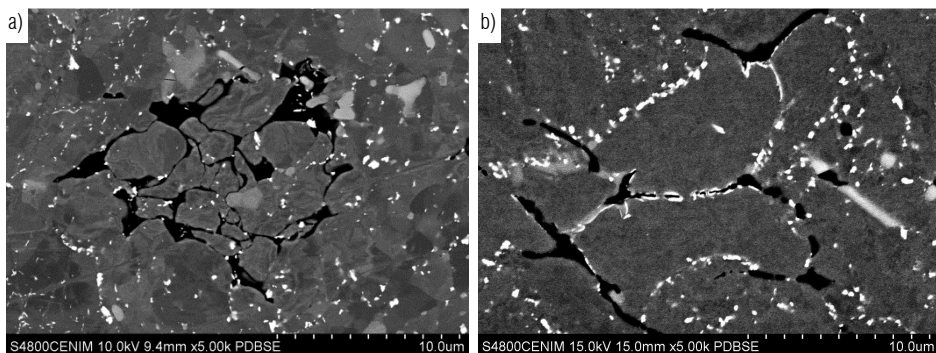


Figura 4.49. Fractura intergranular observada después de los ensayos de fluencia a baja tensión para el material solubilizado a a) 1050 °C (100 MPa, 700 h) y b) 1200 °C (125 MPa, 1286 h).

Frecuentemente, el cambio desde una fractura transgranular a una fractura intergranular va acompañada por la transición de fractura dúctil a fractura frágil y está relacionada con la pérdida de resistencia a fluencia [58]. Algunos autores han observado esta transición de rotura dúctil a frágil en función el tiempo de ensayo en aceros similares y han determinado que el diámetro crítico de fase Laves que provoca esta transición es de 130 nm [59].

En este caso, el diámetro crítico de la fase Laves que provoca la transición entre fractura transgranular e intergranular se ha obtenido a partir del estudio de las probetas con tiempos de rotura próximos a las 50 horas para el material solubilizado a 1050 °C y 110 horas para el material solubilizado a 1200 °C, que según la curva representada en la figura 4.25 es el tiempo a partir del cual se produce el cambio de comportamiento mecánico. El tamaño crítico de fase Laves obtenido según este estudio se encuentra en torno a los 120 y 150 nm para las solubilizaciones a 1050 y 1200 °C, respectivamente.

4.2. CONCLUSIONES ACEROS 14 % CR

1. Después del tratamiento térmico de solubilización a 1050 o 1200 °C y revenido a 750 °C, en ambos casos durante una hora y con enfriamiento al aire, para todas las aleaciones del grupo I se obtiene una microestructura formada por entre 10 y 18 % en volumen de ferrita δ , con un tamaño de grano comprendido entre 8 y 14 μm , en una matriz de martensita revenida.
2. Existen varios mecanismos de endurecimiento asociados a la microestructura obtenida después del tratamiento térmico, tales como la presencia de elementos en solución sólida, la alta densidad de dislocaciones, la estructura de granos y placas martensítica y tres tipos de partículas de segunda fase (MX, $M_{23}C_6$ y M_2X). Todos ellos, sobre todo estas partículas de refuerzo, determinan las buenas propiedades mecánicas de las aleaciones a alta temperatura.

3. Al representar de manera conjunta los valores de la velocidad de deformación en función de la tensión aplicada para el estado estacionario, derivados de los ensayos de compresión y los de fluencia, a 650 °C, se observa que a partir un cierto valor de la tensión se produce un cambio en la pendiente de la curva que permite dividirla en dos regiones: la región de altas tensiones con $n > 14$ y la región de bajas tensiones, con $n \approx 5$.
4. El mecanismo que controla la deformación en la región de altas tensiones es la interacción de las dislocaciones con los obstáculos, especialmente los precipitados de tamaño nanométrico, mientras que en la región de bajas tensiones, a causa de los largos tiempos de permanencia bajo elevada temperatura, se produce una paulatina degradación de la microestructura asociada a la difusión, que incluye la disminución de la densidad de dislocaciones, precipitación de fases Laves, pérdida de la estructura de placas martensíticas y coalescencia de las partículas de segunda fase. Al aumentar de tamaño, los precipitados pierden su efecto endurecedor y comienza a ser importante la contribución de un mecanismo de deformación por movimiento de dislocaciones controlado por el trepado.
5. El material solubilizado a 1050 °C presenta una peor resistencia mecánica a alta temperatura y menor dureza que el solubilizado a 1200 °C. Estas diferencias se asociaron con la disolución de partículas de segunda fase durante el tratamiento de solubilización, la cual a 1050 °C fue parcial para los carburos $M_{23}C_6$ y prácticamente nula para los carbonitruros MX, de manera que precipitó una menor cantidad de partículas de refuerzo finas y homogéneamente distribuidas en la microestructura durante el tratamiento de revenido.
6. Cuando se representa en escala logarítmica la tensión aplicada en función del tiempo a rotura, a partir de cierto punto se observa un cambio en la pendiente de la curva que coincide con el cambio de mecanismo de deformación entre las regiones de altas y bajas tensiones. Esta transición se produce en torno a 50 horas y 210 MPa para el material solubilizado a 1050 °C y 110 horas y 300 MPa para el material solubilizado a 1200 °C. Para tensiones inferiores, el

tiempo de rotura pasa a aumentar de manera mucho más lenta con la disminución de la tensión aplicada.

7. En los ensayos de fluencia a alta tensión, la rotura se produce por la formación de cavidades preferentemente junto a los precipitados NbX y fases Laves, que crecen de manera transgranular, mientras que cuando se aplican bajas tensiones, la fractura se produce de manera intergranular debido a la fragilización de la frontera de grano provocada por la precipitación y coalescencia de fases Laves. El tamaño crítico de fase Laves alcanzado en el punto en el que se produce este cambio de comportamiento se ha calculado en torno a 120 y 150 nm para el material solubilizado a 1050 y 1200 °C, respectivamente.
8. El valor de la tensión a rotura que se ha estimado para los tiempos de referencia presenta ligeras variaciones en función del método de extrapolación empleado, aunque en todos los casos es mayor para las aleaciones solubilizadas a 1200 °C. Para las aleaciones solubilizadas a 1050 °C, los valores obtenidos por los tres métodos se encuentran entre 40 y 55 MPa para 10.000 horas y entre 23 y 29 MPa para 100.000 horas, ligeramente por debajo de los valores recogidos por otros autores. En cambio, las tensiones obtenidas para las aleaciones solubilizadas a 1200 °C alcanzan 99 MPa para 10.000 horas y 60 MPa para 100.000 horas, según el método de Monkman-Grant, valores que las sitúan por encima de la media de los que se recogen en bibliografía.

4.3. 14 % CR STEELS CONCLUSIONS

1. After heat treatment consisting on normalizing at 1050 or 1200 °C and tempering at 750 °C, both of them during one hour and air cooling, all group I alloys showed a microstructure composed by 10 – 18 % in volume of δ ferrite, with grain size between 8 and 14 μm , in a tempered martensite matrix.

2. Several strengthening mechanisms are associated to the microstructure after heat treatment, such as the presence of elements in solid solution, high dislocation density, martensitic grain and lath structure and three types of second phase particles (MX, $M_{23}C_6$ and M_2X). All of them, specially these reinforcing particles, determine the good mechanical properties of the alloys at high temperature.
3. Combined representation of strain rate as a function of applied stress in stationary stage from compression and creep tests at 650 °C showed a change in the slope of the curve at certain stress value from which it can be divided into two regions: high stress region with $n > 14$ and $Q_c > 825$ kJ/mol and low stress region, with $n \approx 5$.
4. Interaction between dislocations and obstacles, mainly nanosized particles, is the deformation controlling mechanism in the high stress region whereas in the low stress region, due to longer time at high temperature, gradual microstructural degradation associated with diffusion takes place which includes dislocations density decrease, Laves phase precipitation, martensitic lath structure loss and coalescence of second phase particles. When increasing its size, precipitate strengthening contribution decreases and climb-controlled dislocation movement becomes important.
5. Alloys normalized at 1050 °C showed poorer mechanical strength at high temperature and lower hardness than those normalized at 1200 °C. These differences can be associated with the dissolution of second phase particles, which at 1050 °C was partial for $M_{23}C_6$ carbides and negligible for MX carbonitrides. Because of that, lower amount of strengthening second phase particles, homogeneously distributed, is able to precipitate during tempering.
6. The curve resulting from the logarithmic representation of applied stress as a function of creep rupture time showed a slope change which coincides with the deformation mechanism change between high and low stress regions. This transition occurs approximately after 50 hours and 210 MPa for the material normalized at 1050 °C and after 110 hours and 300 MPa for the material

normalized at 1200 °C. For lower stress, rupture time increases much slower with decreasing applied stress.

7. Creep rupture is produced by the nucleation of cavities, preferentially next to NbX precipitates and Laves phase. Transgranular growth is observed in the high stress region whereas, in the low stress region, intergranular growth is predominant due to grain boundary embrittlement caused by the precipitation and coalescence of Laves phase. Critical Laves phase particle size at which this behavior change occurs was estimated around 120 and 150 nm for alloys normalized at 1050 and 1200 °C, respectively.
8. Estimated creep rupture stress for reference periods of time presented slight variations depending on extrapolation method, although in all cases it is higher for alloys normalized at 1200 °C. For alloys normalized at 1050 °C, the values obtained by the three extrapolation methods are between 40 and 55 MPa for 10,000 hours and between 23 and 29 for 100,000 hours, slightly below the values obtained by other authors. On the other hand, obtained stresses for alloys normalized at 1200 °C reached 99 MPa for 10,000 hours and 60 MPa for 100,000 hours, according to Monkman-Grant method which place the alloys above the average of those found in literature.

4.4. REFERENCIAS

[1] Andersson J. O., Helander T., Höglund L., Shi P., Sundman B., "Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science", Calphad, vol. 26, pp. 273-312, 2002.

[2] Knežević V., Balun J., Sauthoff G., Inden G., Schneider A., "Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650 °C with supporting thermodynamic modelling", Materials Science and Engineering: A, vol. 477, pp. 334-343, 2008.

- [3] Prat O., García J., Rojas D., Sanhueza J. P., Camurri C., "Study of nucleation, growth and coarsening of precipitates in a novel 9%Cr heat resistant steel: Experimental and modeling", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 143, pp. 754-764, 2014.
- [4] Danielsen H. K., Hald J., "A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V, Nb)N", *Calphad*, vol. 31, pp. 505-514, 2007.
- [5] Schneider A., Inden G., "Simulation of the kinetics of precipitation reactions in ferritic steels", *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 519-531, 2005.
- [6] Wang P., Lu S. P., Xiao N. M., Li D. Z., Li Y. Y., "Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr-4Ni martensitic stainless steel", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 3210-3216, 2010.
- [7] Li S., Eliniyaz Z., Zhang L., Sun F., Shen Y., Shan A., "Microstructural evolution of delta ferrite in SAVE12 steel under heat treatment and short-term creep", *Materials Characterization*, vol. 73, pp. 144-152, 2012.
- [8] Rajan T.V, Sharma A., *Heat Treatment: Principles and Techniques*, Second ed., PHI Learning Private Limited, 2013.
- [9] Kostka A., Tak K. G., Hellmig R. J., Estrin Y., Eggeler G., "On the contribution of carbides and micrograin boundaries to the creep strength of tempered martensite ferritic steels", *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 539-550, 2007.
- [10] Hald J., "Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 85, pp. 30-37, 2008.
- [11] Wang B., Fu W., Li Y., Jiang P., Zhang W., Tian Y., "Study of the phase diagram and continuous cooling transformation of 12%Cr ultra-super-critical rotor steel", *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 1133-1136, 2008.
- [12] Berns H., Theisen W., *Ferrous Materials: Steel and Cast Iron*, Springer, 2008.
- [13] Hu P., Yan W., Deng L., Sha, W., Shan Y., Yang K., "Nitride-strengthened reduced activation ferritic/martensitic steels", *Fusion Engineering and Design*, vol. 85, pp. 1632-1637, 2010.

- [14] Nguyen T. D., Sawada K., Kushima H., Tabuchi M., Kimura K., "Change of precipitate free zone during long-term creep in 2.25Cr-1Mo steel", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 591, pp. 130-135, 2014.
- [15] Krol T., Baither D., Nembach E., "Softening of the superalloy NIMONIC PE16 by precipitate free zones along grain boundaries", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 387-389, pp. 214-217, 2004.
- [16] San Martin D., Rivera Diaz del Castillo P. E. J., Peekstok E., Van der Zwaag S., "A new etching route for revealing the austenite grain boundaries in an 11.4% Cr precipitation hardening semi-austenitic stainless steel", *Materials Characterization*, vol. 58, pp. 455-460, 2007.
- [17] ASM, *ASM Handbook: Volume 9 Metallography and Microstructures*, 1992.
- [18] Park D., Huh M., Jung W., Suh J., Shim J., Lee S., "Effect of vanadium addition on the creep resistance of 18Cr9Ni3CuNbN austenitic stainless heat resistant steel", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 574, pp. 532-538, 2013.
- [19] Kuneida T., Yamashita K., Murata Y., Koyama T., Moringa M., "Effect of Rhenium Addition on Tungsten Diffusivity in Iron-Chromium Alloys", *Materials Transactions*, vol. 47, pp. 2106-2108, 2006.
- [20] Adharapurapu R., Kumar D., Zhu J., Pollock T. M., "Carburization of W- and Re-rich Ni-based alloys in impure helium at 1000 °C", *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 388-398, 2011.
- [21] Zhao T., Wang D., Zhang J., Chen G., Lou L. H., "Formation of Re-containing Carbides in a Second Generation Directionally Solidified Ni Base Superalloy", *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 25, pp. 361-364, 2009.
- [22] Xiao X., Liu G., Hu B., Wang J., Ullah A., "Effect of V and Ta on the precipitation behavior of 12%Cr reduced activation ferrite/martensite steel", *Materials Characterization*, vol. 82, pp. 130-139, 2013.
- [23] Yin Zhong S., Sung Ho K., Hai Dong C., Chang Hee H., Woo Seog R., "Influence of tempering temperature upon precipitate phases in a 11%Cr

ferritic/martensitic steel", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 400, pp. 94-102, 2010.

[24] Ma X. P., Wang L. J., Liu C. M., Subramanian S. V., "Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N super martensitic stainless steel", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 539, pp. 271-279, 2012.

[25] Srinivas Prasad B.S., RajkumarK V.B., Hari Kumar C., "Numerical simulation of precipitate evolution in ferritic–martensitic power plant steels", *Calphad*, vol. 36, pp. 1-7, 2012.

[26] Callister W. D., Callister W. D. Jr., *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Interactive e-text*, 5 edition ed., Wiley, 2000.

[27] Sherby O. D., Burke Peter M., "Mechanical behavior of crystalline solids at elevated temperature", *Progress in Materials Science*, vol. 13, pp. 323-390, 1968.

[28] Ghassemi Armaki H., Maruyama K., Yoshizawa M., Igarashi M., "Prevention of the overestimation of long-term creep rupture life by multiregion analysis in strength enhanced high Cr ferritic steels", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 490, pp. 66-71, 2008.

[29] Maruyama K., Ghassemi Armaki H., Chen R. P., Yoshimi K., Yoshizawa M., Igarashi M., "Cr concentration dependence of overestimation of long term creep life in strength enhanced high Cr ferritic steels", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 87, pp. 276-281, 2010.

[30] Li S., Eliniyaz Z., Dong X., Shen Y., Zhang L., Shan A., "Effect of stress on microstructural evolution and mechanical properties of 12Cr3W3Co steel during aging and short-term creep", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 580, pp. 51-57, 2013.

[31] Shrestha T., Basirat M., Charit I., Potirniche G. P., Rink K., Sahaym Uttara K., "Creep deformation mechanisms in modified 9Cr–1Mo steel", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 423, pp. 110-119, 2012.

[32] Klueh R. L., "Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors", *International Materials Reviews*, vol. 50, pp. 287-310, 2005.

- [33] Dimmler G., Weinert P., Cerjak H., "Extrapolation of short-term creep rupture data - The potential risk of over-estimation", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 85, pp. 55-62, 2008.
- [34] Mazaheri M., Djavanroodi F., Nikbin K. M., "Creep life assessment of an overheated 9Cr-1Mo steel tube", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 87, pp. 746-752, 2010.
- [35] Yagi K., Abe F., "Creep-resistant Steels," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Elsevier, pp. 1840-1845, 2001.
- [36] Evans M., "Some interpolative properties of the Monkman-Grant empirical relation in 214Cr-1Mo steel tubes", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 72, pp. 177-191, 1997.
- [37] Pelleg J., *Mechanical Properties of Materials* Springer, 2012.
- [38] Sundararajan G., "The Monkman-Grant relationship", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 112, pp. 205-214, 1989.
- [39] Ennis P. J., Zielinska-Lipiec A., Wachter O., Czyrska-Filemonowicz A., "Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant", *Acta Materialia*, vol. 45, pp. 4901-4907, 1997.
- [40] Nie M., Zhang J., Huang F., Liu J. W., Zhu X. K., Chen Z. L., Ouyang L. Z., "Microstructure evolution and life assessment of T92 steel during long-term creep", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 588, pp. 348-356, 2014.
- [41] Abe F., Kern, T.U., Viswanathan, R., *Creep-resistant Steels*, Woodhead Publishing Ltd, 2008.
- [42] Klueh R. L., "Reduced-activation steels: Future development for improved creep strength", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 378, pp. 159-166, 2008.
- [43] Wilshire B., Scharning P. J., "Long-term creep life prediction for a high chromium steel", *Scripta Materialia*, vol. 56, pp. 701-704, 2007.
- [44] Sato T., Tamura K., Fukuda Y., Fujita T., "Improvement of Long-Term Creep Rupture Strengths of 9-11% Cr Ferritic Heat Resistant Steels for Boiler Components", *ECCC Creep Conference*, 2005.

- [45] Rojas D., Garcia J., Prat O., Agudo L., Carrasco C., Sauthoff G., Kaysser-Pyzalla A. R., "Effect of processing parameters on the evolution of dislocation density and sub-grain size of a 12%Cr heat resistant steel during creep at 650 °C", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, pp. 1372-1381, 2011.
- [46] Masuyama F., "Hardness model for creep-life assessment of high-strength martensitic steels", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 510–511, pp. 154-157, 2009.
- [47] Zhou Y., Yang Li, Huang Y., *Micro-and Macromechanical Properties of Materials*, CRC Press, 2013.
- [48] Smallman R. E., Ngan, A. H. W., *Physical Metallurgy and Advanced Materials*, Butterworth-Heinemann, 2007.
- [49] Yin Y. F., Faulkner R. G., Lu Z., "Irradiation-induced precipitation modelling of ferritic steels", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 389, pp. 225-232, 2009.
- [50] Bates J. S., Faulkner, R. G., "Phase stability in austenitic steels weld deposits", *Materials Science and Technology*, vol. 4, pp. 173-177, 1988.
- [51] Miyata K, Sawaragi Y., Okada H., Masuyama F., Yokoyama T., Komai N., "Microstructural evolution of a 12Cr-2W-Cu-V-Nb Steel during Three-year Service Exposure", *ISIJ International*, vol. 40, pp. 1156-1163, 2000.
- [52] Ku B. S., Yu J., "Effects of Cu addition on the creep rupture properties of a 12% Cr steel", *Scripta Materialia*, vol. 45, pp. 205-211, 2001.
- [53] Prat O., Garcia J., Rojas D., Carrasco C., Inden G., "Investigations on the growth kinetics of Laves phase precipitates in 12% Cr creep-resistant steels: Experimental and DICTRA calculations", *Acta Materialia*, vol. 58, pp. 6142-6153, 2010.
- [54] Prat O., Garcia J., Rojas D., Sauthoff G., Inden G., "The role of Laves phase on microstructure evolution and creep strength of novel 9%Cr heat resistant steels", *Intermetallics*, vol. 32, pp. 362-372, 2013.
- [55] Chilukuru H., Durst K., Wadekar S., Schwienheer M., Scholz A., Berger C., Mayer K. H., Blum W., "Coarsening of precipitates and degradation of creep

resistance in tempered martensite steels", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 510–511, pp. 81-87, 2009.

[56] Cipolla L., Danielsen Hilmar K., Venditti D., Di Nunzio P. E., Hald J., Somers Marcel A. J., "Conversion of MX nitrides to Z-phase in a martensitic 12% Cr steel", *Acta Materialia*, vol. 58, pp. 669-679, 2010.

[57] Von Keitz A., Sauthoff G., "Laves phases for high temperatures - Part II: Stability and mechanical properties", *Intermetallics*, vol. 10, pp. 497-510, 2002.

[58] Ghassemi Armaki H., Chen R., Maruyama K., Igarashi M., "Premature creep failure in strength enhanced high Cr ferritic steels caused by static recovery of tempered martensite lath structures", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 6581-6588, 2010.

[59] Lee J. S., Armaki H. G., Maruyama K., Muraki T., Asahi H., "Causes of breakdown of creep strength in 9Cr–1.8W–0.5Mo–VNb steel", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 428, pp. 270-275, 2006.

5. ACEROS 2,25 % CR

5.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.1. Justificación del tratamiento térmico aplicado

Al igual que en el caso de las aleaciones del grupo I, con 14 % Cr, las tres aleaciones del grupo II, con 2,25 % Cr, también fueron modeladas con ThermoCalc y estudiadas por dilatometría para la selección del tratamiento térmico, que consistió en una solubilización a 1050 °C durante una hora y con enfriamiento al aire seguida de un revenido a 700 °C, de nuevo durante una hora y con enfriamiento al aire. Mediante este tratamiento se busca una microestructura compuesta por martensita revenida y reforzada por partículas de segunda fase.

5.1.1.1. Modelado termodinámico con Thermo-Calc

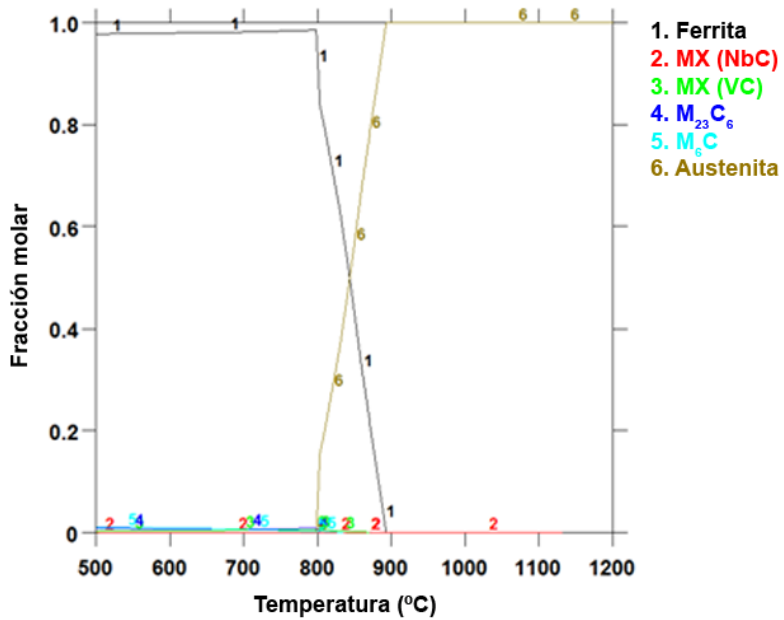
En las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran los diagramas de fases correspondientes a las tres aleaciones del grupo II. Del mismo modo que las aleaciones del grupo I, estos aceros se utilizan después de un tratamiento de solubilización y revenido, pero a diferencia del grupo anterior, en este caso la austenización es completa ya que la solubilización se produce en el interior del bucle γ y no se forma ferrita δ . Cabe recordar que el modelado para la aleación II-1,5Re se ha obtenido omitiendo el Re como elemento aleante, ya que no está implementado en la base de datos utilizada, por lo que pueden existir algunas discrepancias con los resultados reales.

De los diagramas se obtiene que el inicio de la transformación austenítica tiene lugar en torno a 800 °C para las tres aleaciones. A partir de este punto, la fracción de fase austenítica aumenta con la temperatura mientras la fase ferrítica disminuye hasta su completa transformación en torno a 900 °C. Para temperaturas mayores se obtiene una estructura completamente austenítica para la aleación II-1,5Re mientras que en las aleaciones II-0,05Nb y II-0,05Nb0,8Ti existe una pequeña fracción de precipitados MX que permanece sin disolver. En el caso de la aleación II-0,05Nb estos precipitados solo representan el 0,06 % a 900 °C y llegan a disolverse alcanzados los 1150 °C. En cambio, los MX de la aleación II-0,05Nb0,8Ti, son más abundantes y estables con la temperatura y, mientras que a 900 °C representan el 1,6 %, a 1200 °C todavía suponen el 1,4 % en volumen.

Teniendo en cuenta que la fracción de precipitados no disueltos permanece prácticamente constante a partir de 900 °C, las tres aleaciones de este grupo se sometieron a un tratamiento de solubilización a 1050 °C durante una hora y con enfriamiento al aire. Tal y como se comentó anteriormente, a esta temperatura se espera una microestructura 100 % austenítica para el caso de la aleación II-1,5Re y acompañada de 0,03 % y 1,4 % de precipitados MX para las aleaciones II-0,05Nb y II-0,05Nb0,8Ti, respectivamente. En las tablas 5.1 y 5.2 se muestra la fracción en volumen y composición elemental (porcentaje en masa) de cada

Aleación II-0,05Nb

a)



b)

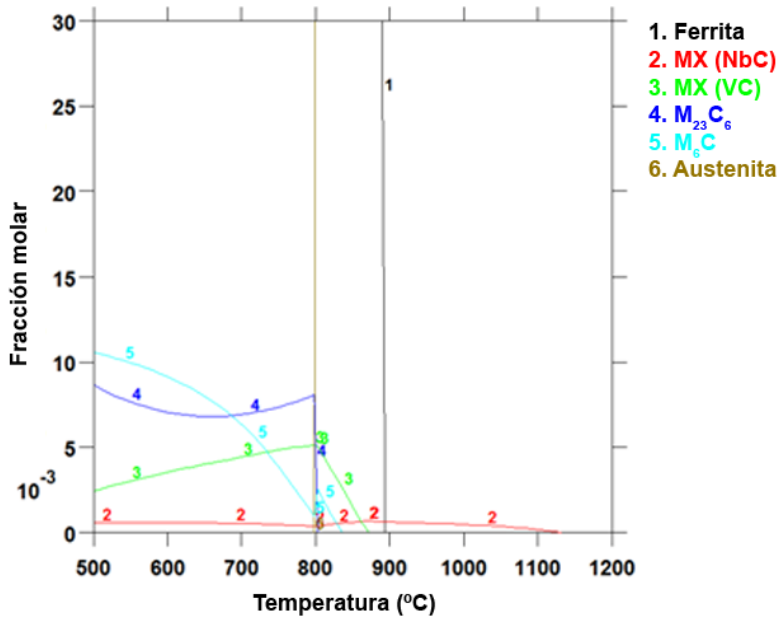
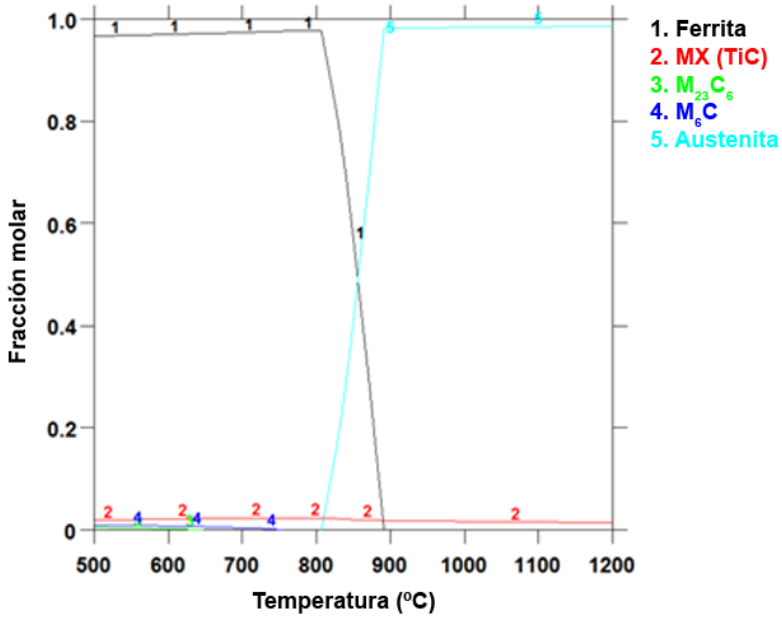


Figura 5.1. a) Fases presentes en función de la temperatura para la aleación II-0,05Nb y b) detalle.

Aleación II-0,05Nb0,8Ti

a)



b)

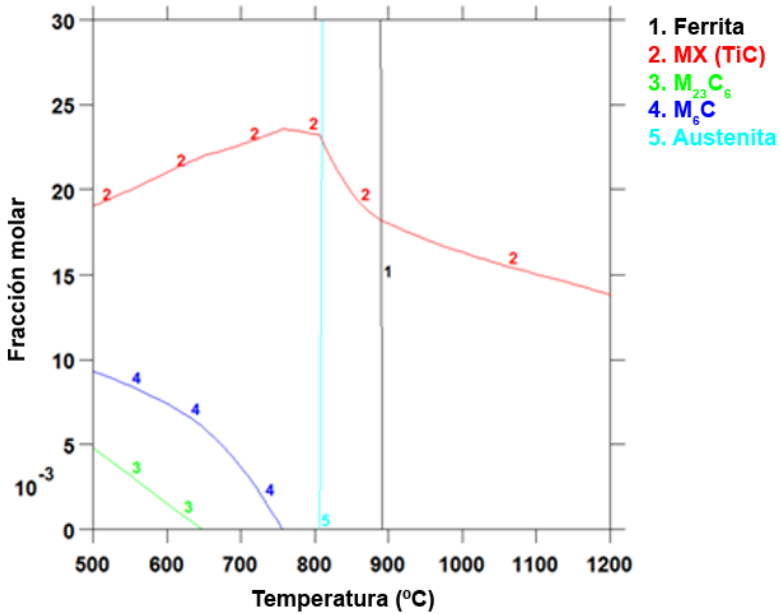
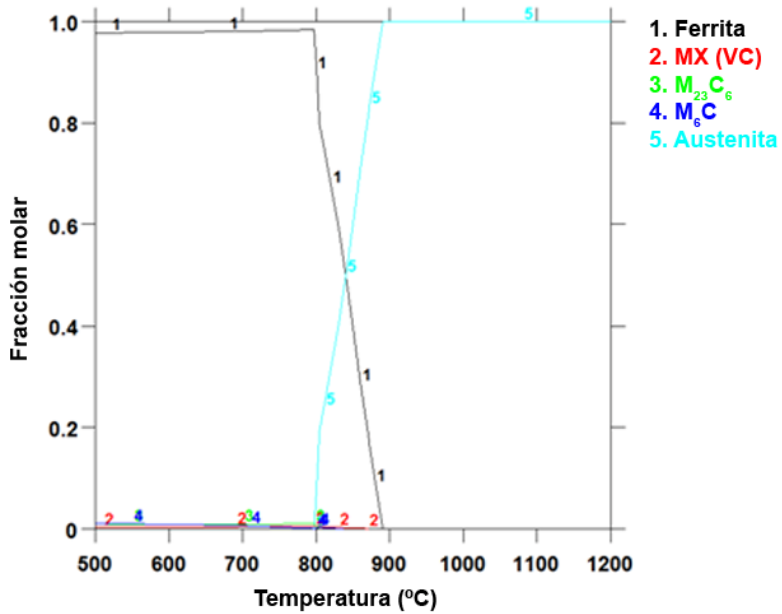


Figura 5.2. a) Fases presentes en función de la temperatura para la aleación II-0,05Nb0,8Ti y b) detalle.

Aleación II-1,5Re (sin Re)

a)



b)

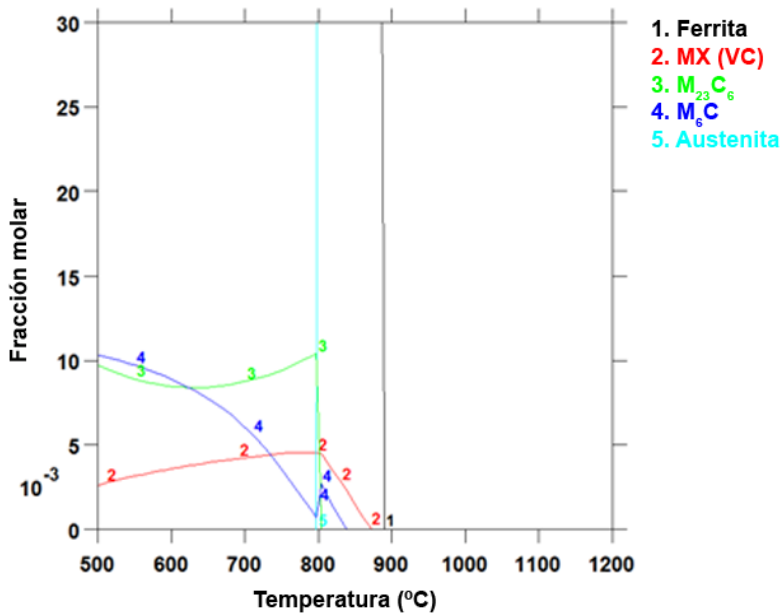


Figura 5.3 a) Fases presentes en función de la temperatura para la aleación II-1,5Re (sin Re) y b) detalle.

una de las fases estables a 1050 °C para estas dos últimas aleaciones. La composición de la austenita para la aleación II-1,5Re a esta temperatura será muy similar a la de estos dos casos.

II-0,05Nb a 1050 °C									
	Fe	Cr	W	Mn	Si	Mo	V	C	Nb
Austenita (99,97%)	94,88	2,25	1,60	0,50	0,30	0,10	0,25	0,10	0,02
MX (0,03%)	0,33	0,17	1,01	-	-	0,04	0,98	10,86	86,61

Tabla 5.1. Composición de partículas de segunda fase para la aleación II-0,05Nb, a 1050 °C.

II-0,05Nb0,8Ti a 1050 °C										
	Fe	Cr	W	Mn	Si	Mo	V	C	Nb	Ti
Austenita (98,6%)	95,04	2,26	1,49	0,51	0,30	0,10	0,21	0,09	-	-
MX (1,4%)	-	0,86	13,02	-	-	0,20	4,62	16,31	5,05	59,94

Tabla 5.2. Composición de partículas de segunda fase para la aleación II-0,05Nb0,8Ti, a 1050 °C.

Como temperatura de revenido se tomó 700 °C, 100 °C por encima de la temperatura exigida en las aplicaciones previstas y por debajo del inicio de la transformación austenítica (≈ 800 °C). El tratamiento se realizó durante una hora y con enfriamiento al aire. En las tablas 5.3, 5.4 y 5.5 se recoge la fracción en volumen y la composición elemental (porcentaje en masa) de cada uno de los precipitados estables a 700 °C que precipitarán durante el revenido.

La predicción de partículas de segunda fase estables a la temperatura de revenido es muy similar para las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re. En ambos casos precipitan carburos del tipo $M_{23}C_6$, ricos en Cr, Fe y W y del tipo M_6C , con elevado contenido en W, y que representan en torno entre el 0,6 y el 0,8 % cada uno. Además se forma un 0,4 % de precipitados del tipo MX. En el caso de la aleación II-0,05Nb, se diferencian dos tipos de estas partículas, una variante rica en V y otra variante rica en Nb, aunque en muy baja fracción (0,04 %). Para la aleación II-1,5Re, que no contiene Nb, sólo se formará la variante rica en V. En cambio, en la aleación II-0,05Nb0,8Ti, predomina la precipitación de partículas MX ricas en Ti y W, que representan el 2,3 %. También se predice la precipitación de carburos M_6C en un 0,3 % aunque no se formarán partículas del tipo $M_{23}C_6$.

II-0,05Nb a 700 °C

	Fe	Cr	W	Mn	Si	Mo	V	C	Nb
Ferrita (98,33%)	96,34	2,03	0,68	0,50	0,31	0,07	0,07	-	-
M₆C (0,64%)	26,07	1,06	67,72	-	-	1,73	1,33	1,81	0,28
M₂₃C₆ (0,60%)	35,71	34,32	21,14	1,26	-	1,93	1,01	4,63	-
MX (0,39%)	5,00	5,35	22,25	0,04	-	0,58	49,43	13,49	3,86
MX (0,04%)	0,66	6,61	2,07	-	-	-	3,87	11,90	74,89

Tabla 5.3. Composición de partículas de segunda fase para la aleación II-0,05Nb, a 750 °C.

II-0,05Nb0,8Ti a 700 °C

	Fe	Cr	W	Mn	Si	Mo	V	C	Nb	Ti
Ferrita (97,4%)	96,07	2,21	0,78	0,51	0,31	0,08	0,04	-	-	-
MX (2,3%)	-	4,89	26,07	0,01	-	0,32	12,90	14,95	3,14	37,72
M₆C (0,3%)	25,95	1,10	68,46	-	-	1,95	0,73	1,79	0,01	0,01

Tabla 5.4. Composición de partículas de segunda fase para la aleación II-0,05Nb0,8Ti, a 750 °C.

II-1,5Re a 700 °C

	Fe	Cr	W	Mn	Si	Mo	V	C
Ferrita (98,2%)	96,40	1,98	0,67	0,50	0,31	0,07	0,07	-
M₂₃C₆ (0,8%)	36,05	33,95	21,23	1,26	-	1,89	0,99	4,63
M₆C (0,6%)	26,19	1,05	67,96	-	-	1,67	1,32	1,81
MX (0,4%)	4,98	4,85	23,07	0,04	-	0,68	52,73	13,65

Tabla 5.5. Composición de partículas de segunda fase para la aleación II-1,5Re, a 750 °C.

5.1.1.2. Estudio de las transformaciones de fase en enfriamiento continuo

Para las aleaciones con 2,25 % Cr, el estudio de las transformaciones de fase en enfriamiento continuo por dilatometría se realizó únicamente para la aleación II-0,05Nb. Según Thermo-Calc se trata de la aleación con un comportamiento intermedio entre las otras dos aleaciones del grupo en cuanto a tipo y estabilidad de precipitados, aunque las tres aleaciones presentan temperaturas de inicio y fin de transformación austenítica muy próximas.

Al igual que para las aleaciones del grupo I, el ciclo térmico aplicado consistió en un calentamiento a 5 °C/s hasta 1050 °C, temperatura que se mantuvo durante 10 minutos para asegurar la homogeneización de la microestructura. Seguidamente se aplicaron dos velocidades distintas de

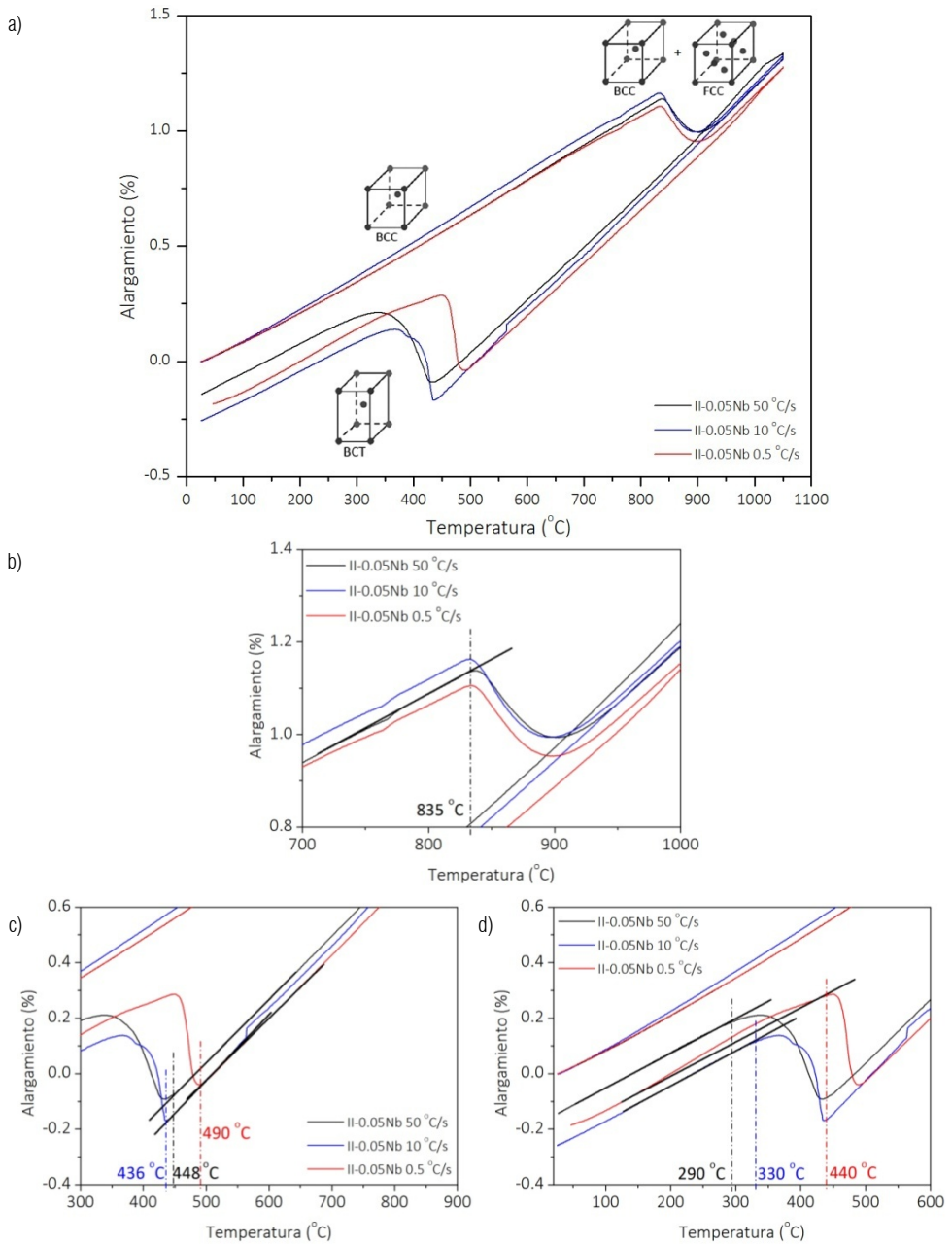
enfriamiento, 50 °C/s y 0,5 °C/s, desde 1050 °C hasta 20 °C. En este caso, debido a que los resultados para ambas velocidades de enfriamiento resultaron ser ligeramente diferentes, se realizó un tercer enfriamiento a una velocidad intermedia, 10 °C/s.

Las curvas obtenidas se recogen en la figura 5.4 en las que se representa el alargamiento relativo de la probeta en función de la temperatura. Al igual que las aleaciones del grupo I, desde la temperatura ambiente inicial se produce la progresiva dilatación de la probeta con el calentamiento hasta el inicio de la transformación austenítica (A_c1), que tiene lugar en torno a 835 °C, ligeramente por encima del valor que predice el Thermo-Calc (800 °C). A partir de este punto se produce una contracción ocasionada por la transformación de la ferrita, de estructura BCC, en austenita, de estructura FCC y más compacta [1]. Una vez finalizada la transformación austenítica, que será completa para esta aleación según Thermo-Calc (figura 3.30), la dilatación continua hasta alcanzar la máxima temperatura de ensayo. Del mismo modo, durante el enfriamiento, la contracción del material es progresiva mientras no se producen cambios de fase. Entre 490 y 436 °C, en función de la velocidad de enfriamiento, se inicia la transformación martensítica que se refleja en la curva como una dilatación debido a que la estructura FCC de la austenita es más compacta que la BCT de la martensita [2]. La transformación martensítica finaliza entre 440 y 290 °C y a partir de este punto continúa la contracción constante del material.

A partir de la expresión 3.1, que se mostró en el capítulo 3, se ha calculado el coeficiente de expansión térmica lineal tanto en el calentamiento, donde el material presenta estructura ferrítica, como en el enfriamiento, con una estructura austenítica. Los valores se recogen en la tabla 5.6.

Coeficiente de expansión térmica lineal α_L (°C ⁻¹)		
Calentamiento (ferrita)		Enfriamiento (austenita)
40-200 °C	500-700 °C	500-700 °C
$1,23 \times 10^{-5}$	$1,52 \times 10^{-5}$	$2,29 \times 10^{-5}$

Tabla 5.6. Coeficiente de expansión térmica para la aleación II-0,05Nb para velocidad de enfriamiento de 50 °C/s.



También en este caso, el coeficiente de expansión es mayor para temperaturas más elevadas y, dentro de un mismo rango de temperaturas, es mayor durante el enfriamiento, donde el material presenta estructura austenítica FCC que durante el calentamiento, con estructura ferrítica BCC.

	Microdureza (HV)		
	Enfriamiento 50 °C/S	Enfriamiento 10 °C/s	Enfriamiento 0,5 °C/s
II-0,05Nb	444,7 ± 3,8	440,5 ± 8,1	405,8 ± 10,6

Tabla 5.7. Dureza para la aleación II-0,05Nb después del ensayo de dilatometría a velocidades de enfriamiento de 50 °C/s, 10 °C/s y 0,5 °C/s.

Por otra parte, la dureza Vickers medida en el material después del ensayo de dilatometría, bajo una carga de 1 kg, se recoge en la tabla 5.7. En concordancia con los datos representados en las curvas de la figura 5.4, los valores de dureza para las aleaciones enfriadas a velocidades de 50 °C/s y 10 °C/s están bastante próximos, mientras que para una velocidad de enfriamiento de 0,5 °C/s, donde la transformación martensítica se inicia y finaliza a temperaturas más elevadas, la dureza es considerablemente menor. A temperaturas de enfriamiento lentas se favorece la difusión del carbono que puede precipitar en forma de carburos causando un descenso en el contenido en carbono en solución sólida en la martensita, lo cual justifica una M_s más elevada [3-4], así como una menor dureza [5-6] para el material enfriado a 0,5 °C/s en comparación con el enfriado a 10 °C/s y 50 °C/s.

5.1.2. Caracterización microestructural después del tratamiento térmico

Las imágenes de la figura 5.5 muestran la microestructura para las aleaciones del grupo II, atacadas, después del tratamiento térmico de solubilización y revenido, obtenidas por microscopía óptica sobre la sección longitudinal respecto a la dirección de laminación. Las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re muestran una microestructura muy similar bainítico-martensítica aunque en la primera predomina la forma bainítica y en la segunda la martensita revenida, de estructura más fina. En cambio, la aleación II-0,05Nb0,8Ti presenta

una microestructura ferrítica, acompañada de una abundante precipitación de carburos TiC.

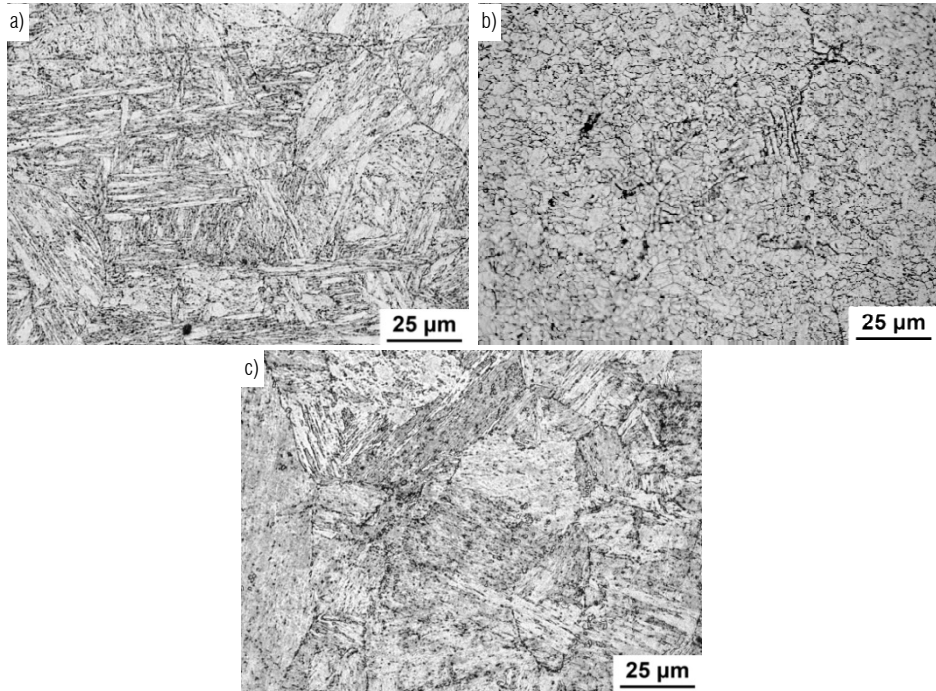


Figura 5.5. Microestructura por microscopía óptica (sección longitudinal) después del tratamiento térmico para las aleaciones: a) II-0,05Nb, b) II-0,05Nb0,8Ti y c) II-1,5Re.

En estos aceros, con bajo contenido en elementos gammágenos como níquel y manganeso, la austenita no es estable a temperatura ambiente [7] por lo que cuando se someten a un enfriamiento desde la región austenítica, se produce la transformación a distintas estructuras en función de su composición y de la velocidad de enfriamiento.

La forma estable de la austenita a temperatura ambiente es una combinación de ferrita y cementita (Fe_3C), que se ordenan en forma de láminas alternas para formar perlita. En algunas ocasiones, cuando se aplican velocidades de enfriamiento demasiado altas, se dificultan los procesos de difusión y no hay tiempo suficiente para formar perlita por lo que se produce la formación de bainita. Del mismo modo, si la difusión se ve totalmente impedida, a causa de

velocidades de enfriamiento todavía mayores, se produce la transformación a martensita [8]. La martensita es un constituyente metastable que se forma cuando los elementos aleantes solubles en la austenita, principalmente el carbono, quedan atrapados en los intersticios octaédricos de la estructura BCC de la austenita y la deforman [9-10]. La martensita presenta estructura BCT y su red se encuentra sobresaturada de carbono en solución sólida. Su estructura compuesta por placas juega un papel importante en el endurecimiento de los aceros debido a que supone un aumento de la fracción ocupada por fronteras de grano en la microestructura, más resistentes que el interior de los granos [11].

En el caso de la aleación II-0,05Nb0,8Ti, a pesar de que fue diseñada para contener un 0,6 % de Ti, el análisis químico de control demostró un contenido real del 0,78 %. El titanio tiende a formar carburos junto con otros elementos como el Nb, V y W del tipo MC. Estos carburos, del tipo 38 % Ti, 3 % Nb, 13 % V y 26 % W son estables a la temperatura de solubilización según Thermo-Calc. La totalidad del contenido en Ti, V y Nb de la aleación, así como un 0,5 % en masa de W se empleará en la formación de estos carburos que consumen prácticamente la totalidad de C en solución sólida. La presencia de C se reducirá a contenidos por debajo de la solubilidad máxima del carbono en ferrita, 0,022 % [12] por lo que no se producirá la transformación a martensita durante el enfriamiento desde la temperatura de solubilización, sino a ferrita.

En la tabla 5.8 se muestra el diámetro de partícula equivalente calculado para cada una de las aleaciones por análisis de imagen. Las imágenes para el estudio de las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re se han obtenido por microscopía óptica mientras que en el caso de la aleación II-0,05Nb0,8Ti, debido a su pequeño tamaño de grano, ha sido necesario el empleo de un SEM.

	II-0,05Nb	II-0,05Nb0,8Ti	II-1,5Re
Diámetro equivalente (μm)	60,2 \pm 29,7	4,0 \pm 1,5	59,9 \pm 30,6

Tabla 5.8. Diámetro equivalente para las tres aleaciones.

Las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re presentan un tamaño de grano grueso, de unas 60 μm , aunque existe mucha desviación debido a que se han encontrado

granos desde 12 hasta 189 μm . El tamaño de grano de la aleación II-0,05Nb0,8Ti es mucho más fino, con un valor medio de 4 μm . En la figura 5.6 se recogen unas imágenes de las tres aleaciones tomadas por electrones retrodispersados en SEM.

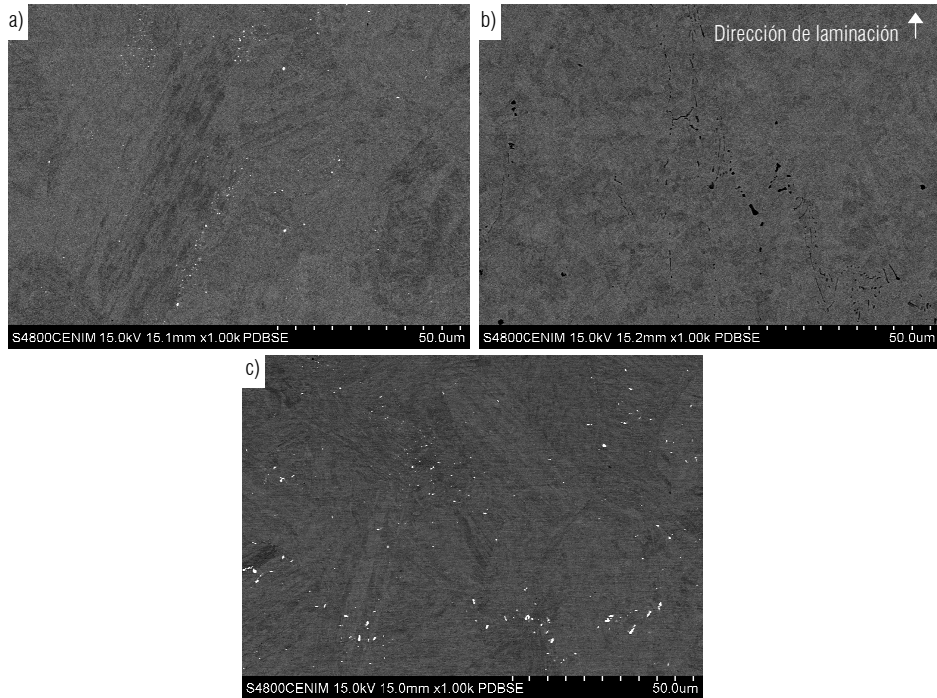


Figura 5.6. Microestructura por electrones retrodispersados después del tratamiento térmico para las aleaciones: a) II-0,05Nb, b) II-0,05Nb0,8Ti y c) II-1,5Re.

El contraste es muy uniforme para todas las imágenes lo que indica que no existen diferencias de composición considerables entre los distintos granos, subgranos y placas martensíticas. Para las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re se observan unas partículas de contraste brillante que, según los espectros por dispersión de energía, son muy ricas en W (hasta un 60 % en masa), de elevada masa atómica. Estas partículas son más abundantes y ligeramente más gruesas para la aleación II-1,5Re que para la II-0,05Nb. Comparando la composición obtenida a partir de los espectros de energía con las predicciones obtenidas con el programa Thermo-Calc, se pueden identificar como precipitados del tipo M_6C . En la aleación II-0,05Nb0,8Ti no se encuentran estas partículas, pero se pueden identificar, con un contraste oscuro, los precipitados TiC que ya fueron

observados anteriormente por microscopía óptica. Aunque no se aprecia alargamiento de grano en la dirección de laminación para ninguna de las aleaciones, estos carburos de titanio sí muestran un alineamiento preferencial en dicha dirección, dado que se trata de partículas no disueltas durante el tratamiento de solubilización, que ya existían durante el proceso de laminación. Tanto las predicciones con el programa Thermo-Calc como otros autores [13] indican que es necesaria una temperatura de al menos 1300 °C para conseguir una disolución mayoritaria de los TiC.

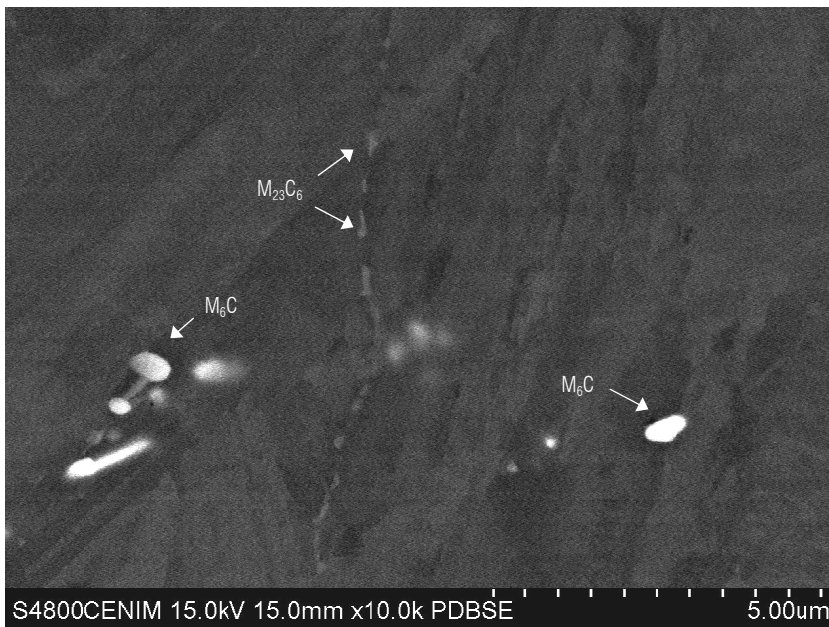


Figura 5.7. Microestructura por electrones retrodispersados después del tratamiento térmico para la aleación II-1,5Re con precipitación de carburos M_6C y $M_{23}C_6$.

En la figura 5.7 se muestra un detalle a mayores aumentos de la aleación II-1,5Re en el que se pueden observar unos precipitados más finos que aparecen en borde de grano, con un contraste menor que los M_6C . Pese a su pequeño tamaño, los espectros de difracción de esta zona muestran un mayor contenido en Cr y W respecto a la matriz, por lo que fueron identificados como $M_{23}C_6$. Como se verá posteriormente, en la aleación II-0,05Nb0,8 también se han encontrado partículas nanométricas con esta composición. Del mismo modo que en las

aleaciones con 14 % Cr, vistas en el apartado anterior, estos carburos precipitan de forma preferencial en borde de grano y placa.

El estudio microestructural se amplió sobre las muestras atacadas. En la figura 5.8 se recogen unas imágenes por SEM de las tres aleaciones, donde pueden verse más claramente los detalles de la microestructura. Tal y como se vio anteriormente en las imágenes tomadas por microscopía óptica, las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re muestran una estructura de placas bainítico-martensítica mientras que la II-0,05Nb0,8Ti presenta una estructura de grano ferrítico equiaxial y destaca por la abundante precipitación de partículas de TiC.

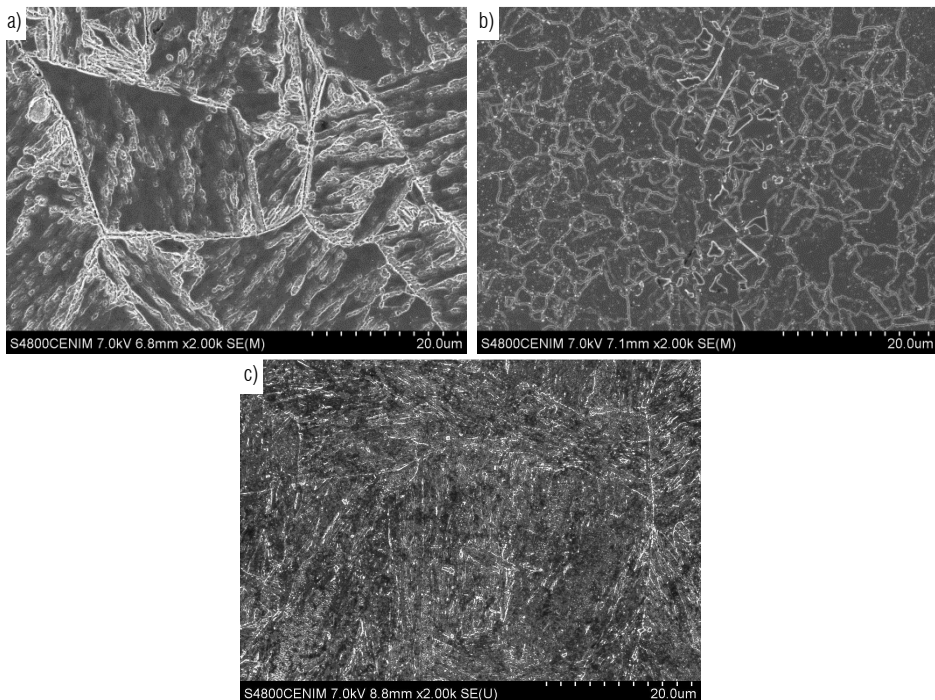


Figura 5.8. Microestructura por electrones secundarios después del tratamiento térmico para las aleaciones: a) II-0,05Nb, b) II-0,05Nb0,8Ti y c) II-1,5Re.

En la tabla 5.9 se recoge un resumen de la composición y tamaño de cada uno de los precipitados presentes en las distintas aleaciones y a continuación se describe cada uno de ellos.

Aleación	Tipo de partícula	Fórmula	Tamaño
II-0,05Nb	M_6C	$(W,Fe,Cr,V)_6C$	100nm - $1\mu m$
II-0,05Nb0,8Ti	TiC	TiC	500 nm - $3\mu m$
	$M_{23}C_6$	$(Cr,W,Fe)_{23}C_6$	50 - 200nm
II-1,5Re	M_6C	$(W,Fe,Cr,V,Re)_6C$	200 nm - $2\mu m$
	$M_{23}C_6$	$(Cr,W,Fe,Re)_{23}C_6$	50 - 200nm

Tabla 5.9. Tipo, fórmula y tamaño de las partículas presentes para cada aleación.

Partículas M_6C

Este tipo de precipitados se encuentra tanto en la aleación II-0,05Nb como en la II-1,5Re. Como ya se ha visto anteriormente, son más abundantes y más gruesos en la II-1,5Re que en la II-0,05Nb. Mientras que en la primera presentan tamaños entre 200 nm y $2\mu m$, en la segunda no superan $1\mu m$. En ambos casos presentan formas redondeadas y se distribuyen de forma aislada preferentemente en borde de placa. En las figuras 5.10 y 5.11 se muestran imágenes de SEM por electrones retrodispersados de las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re, respectivamente, en las que aparecen este tipo de precipitados y sus correspondientes espectros por dispersión de energía.

Tal y como se observa en los espectros, la composición semicuantitativa obtenida para los carburos M_6C es muy próxima a la predicha por Thermo-Calc (tablas 5.3 y 5.5), con elevado contenido en W, y difiere ligeramente entre ambas aleaciones. El contenido en Mo es ligeramente superior en los precipitados M_6C encontrados en la aleación II-0,05Nb que en los de la aleación II-1,5Re. Además, mientras que en la primera contienen aproximadamente un 4 % de Nb, este elemento se sustituye por Re, en una fracción cercana al 6 %, en los de la aleación II-1,5Re.

Partículas $M_{23}C_6$

Los carburos del tipo $M_{23}C_6$ precipitan en la aleación II-1,5Re y en la II-0,05Nb0,8Ti a pesar de que el Thermo-Calc no los predijo en esta última. Además, no se han encontrado precipitados $M_{23}C_6$ en la aleación II-0,05Nb aunque Thermo-Calc predice la formación de un 0,6 %. En las figuras 5.12 y

5.13 se muestran imágenes de SEM por electrones secundarios donde se observa la precipitación de estas partículas en las aleaciones II-1,5Re y II-0,05Nb0,8Ti, respectivamente, y sus correspondientes espectros por dispersión de energía. Estas partículas se forman principalmente a lo largo de las fronteras de grano del mismo modo que se observó en el caso de las aleaciones del grupo I, aunque en este caso son mucho más pequeñas y menos abundantes. Se trata de precipitados ricos en W y Cr aunque en los análisis semicuantitativos obtenidos por EDS se registraron contenidos en estos elementos mucho menores a los predichos por Thermo-Calc (tablas 5.3 y 5.4). Estas diferencias se deben a la importante influencia de la matriz en los análisis debido al pequeño tamaño de partícula.

En el caso de la aleación II-1,5Re, estos carburos presentan cierto contenido en Re, con una relación en masa W/Re ≈ 2 . Tal como se vió en el capítulo anterior, algunos estudios apuntan a la existencia de una fuerza atractiva entre el Re y el W [14], presente también en los $M_{23}C_6$ de las aleaciones I-0,4Re y I-1Re y a la alta solubilidad que presenta el Re en este tipo de precipitados.

Partículas TiC

Estos carburos están presentes de forma abundante en la aleación II-0,05Nb0,8Ti. En la imagen de la figura 5.14 se muestra una región con precipitación de estas partículas y sus correspondientes espectros por dispersión de energías. Presentan bordes redondeados y formas predominantemente alargadas en la dirección de laminación. Tal y como se predijo con Thermo-Calc, se trata de carburos muy ricos en Ti que pueden llegar a alcanzar los 500 nm. Debido a la influencia de la matriz, el contenido en Ti y W medido en los análisis semicuantitativos es menor que el predicho y la relación en masa Ti/W ≈ 3 obtenida se encuentra entre la predicha por Thermo-Calc a 1050 °C (Ti/W $\approx 4,6$) y a 700 °C (Ti/W $\approx 1,5$) (tabla 5.2).

Otros autores [13, 15-17] describen la precipitación de carburos finos TiC, que mejoran las propiedades mecánicas a alta temperatura, aunque en este caso, debido a su tamaño grueso, no se espera que tengan efecto endurecedor.

Otras partículas

A pesar de que Thermo-Calc predice la presencia en la aleación II-0,05Nb de precipitados del tipo MX en dos variantes, una muy rica en Nb estable tanto a la temperatura de solubilización como a la temperatura de revenido y otra rica en V y W estable únicamente a la temperatura de revenido, ninguna de estas dos partículas ha sido identificada en esta aleación, aunque es posible que se encuentren en forma de partículas de pequeño tamaño, no detectables mediante SEM. Tampoco se han identificado precipitados del tipo $M_{23}C_6$ que según Thermo-Calc representan un 0,6 % en volumen a la temperatura de revenido. La variante de precipitados MX rica en V y W también fue predicha por Thermo-Calc como estable a la temperatura de revenido en la aleación II-1,5Re aunque tampoco ha sido identificada.

En cuanto a la aleación II-0,05Nb0,8Ti, no se han encontrado partículas del tipo M_6C predichas por Thermo-Calc aunque sí se han identificado pequeños carburos $M_{23}C_6$ a pesar de que no fueron predichos.

Estas diferencias con respecto al modelado obtenido con Thermo-Calc no son relevantes debido a que se trata de partículas que representan fracciones en volumen muy pequeñas y pueden explicarse considerando que el programa trabaja asumiendo condiciones de equilibrio difícilmente reproducibles en los procesos de obtención y tratamiento de los materiales reales.

En el caso de las aleaciones de este grupo no se consideró necesario el estudio por microscopía electrónica de transmisión ya que la resolución que permite la microscopía electrónica de barrido es suficiente para la caracterización de los precipitados más importantes.

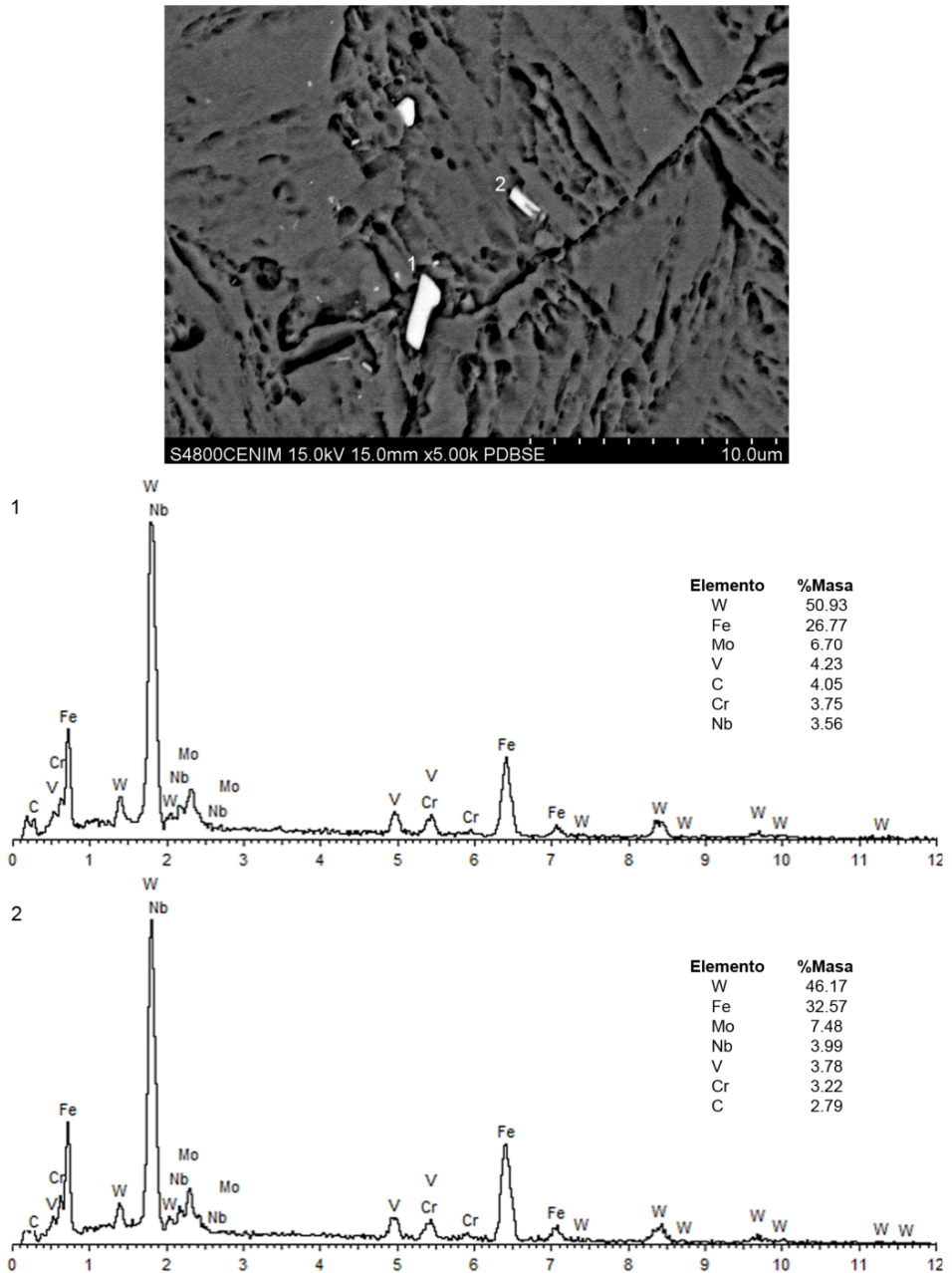


Figura 5.10. Microestructura por electrones retrodispersados y espectros por dispersión de energía para dos carburos M_6C en la aleación II-0,05Nb.

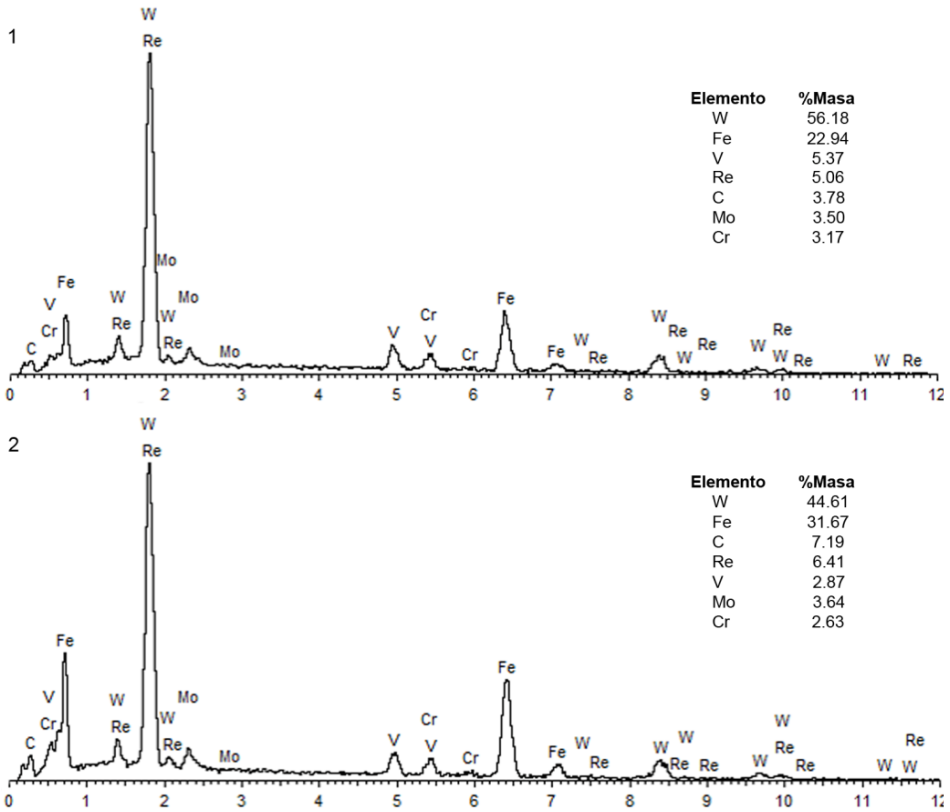
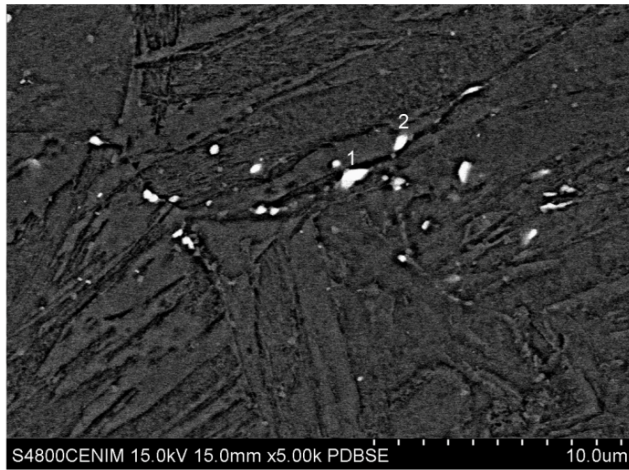


Figura 5.11. Microestructura por electrones retrodispersados y espectros por dispersión de energía para dos carburos M_6C en la aleación Il-1,5Re.

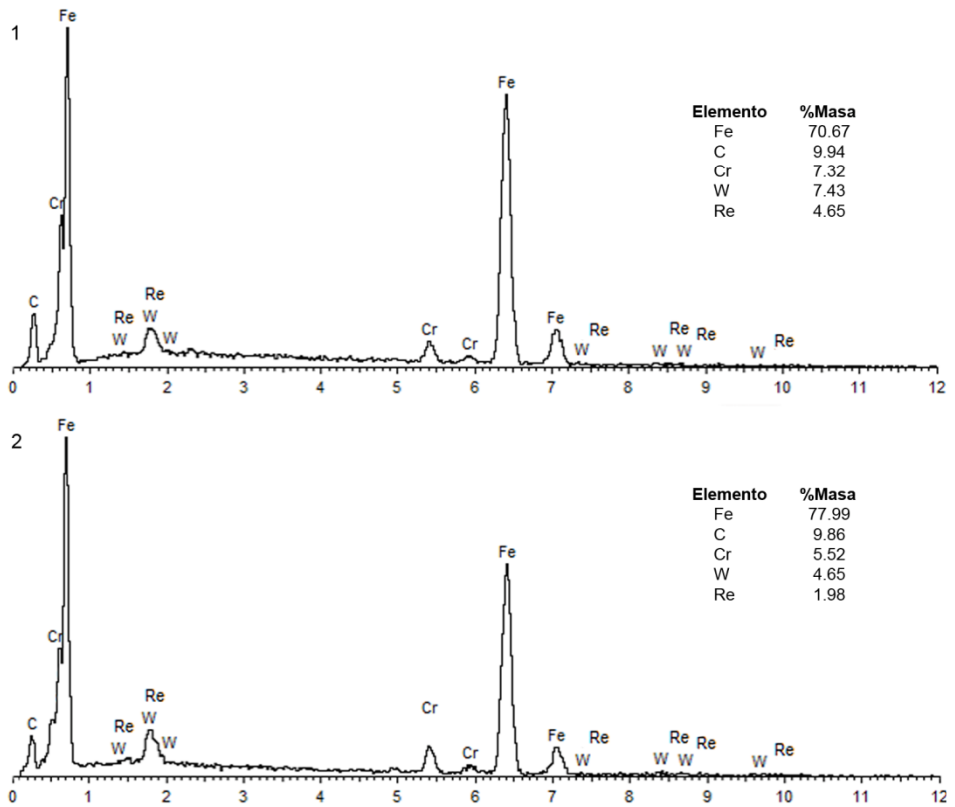
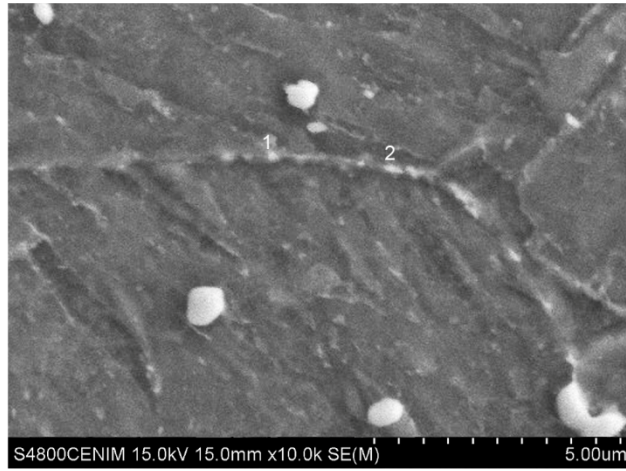


Figura 5.12. Microestructura por electrones secundarios y espectros por dispersión de energía para dos carburos $M_{23}C_6$ en la aleación II-1,5Re.

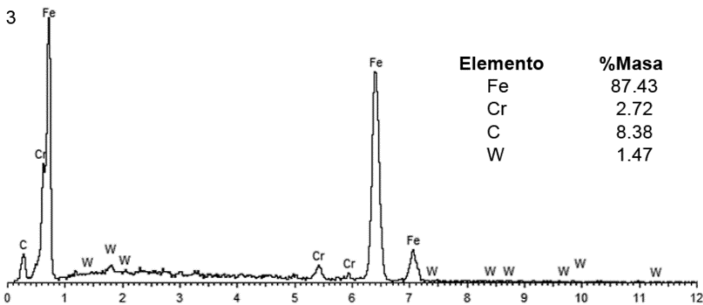
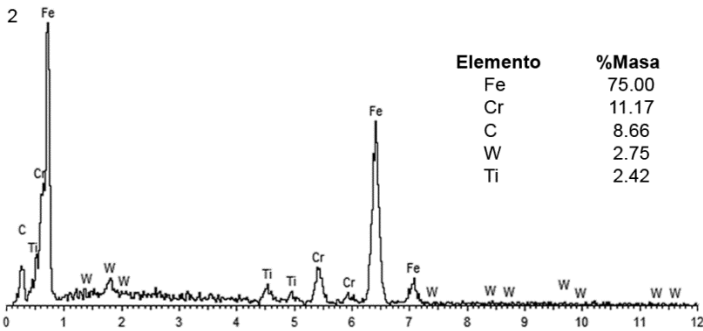
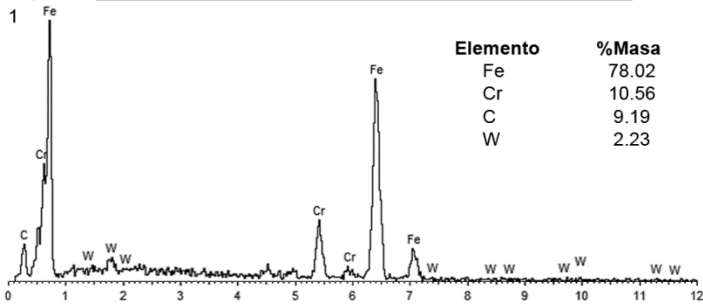
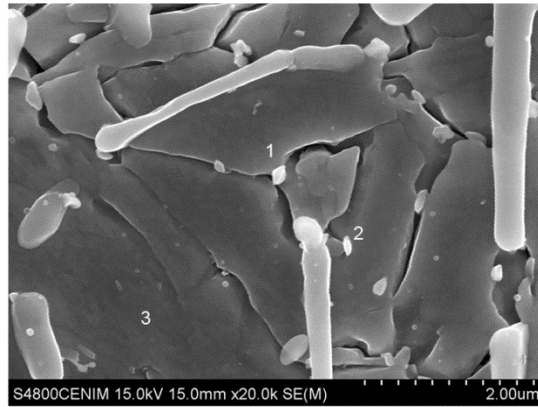


Figura 5.13. Microestructura por electrones secundarios y espectros por dispersión de energía para dos carburos $M_{23}C_6$ y la matriz en la aleación II-0,05Nb0,8Ti.

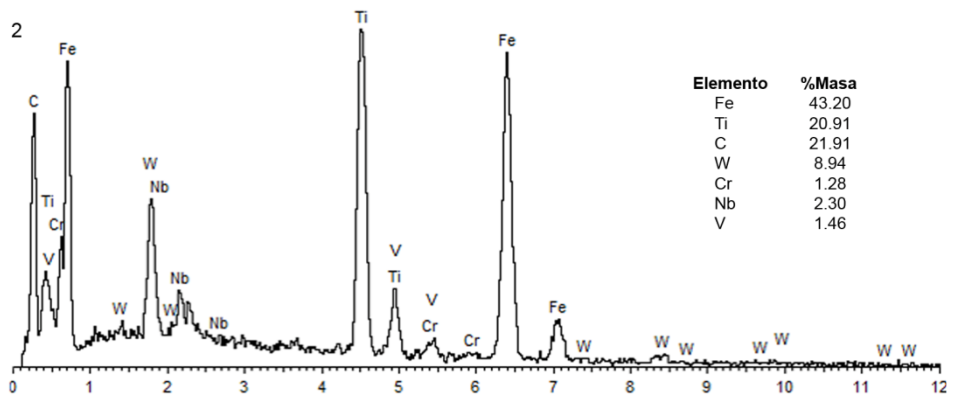
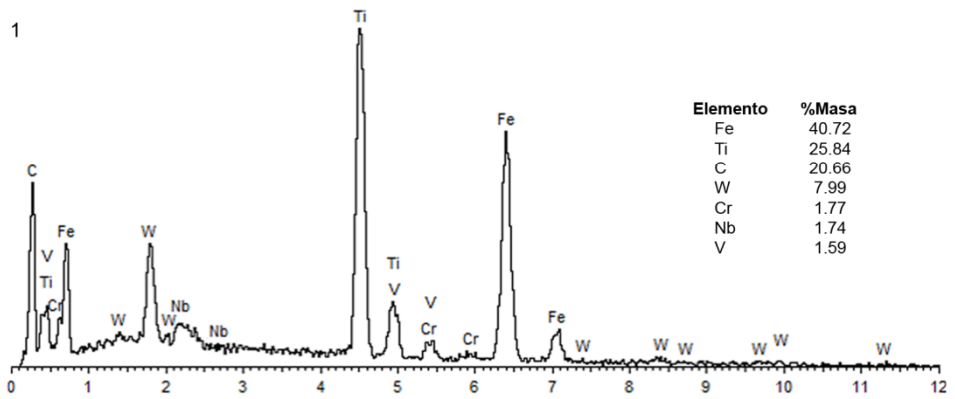
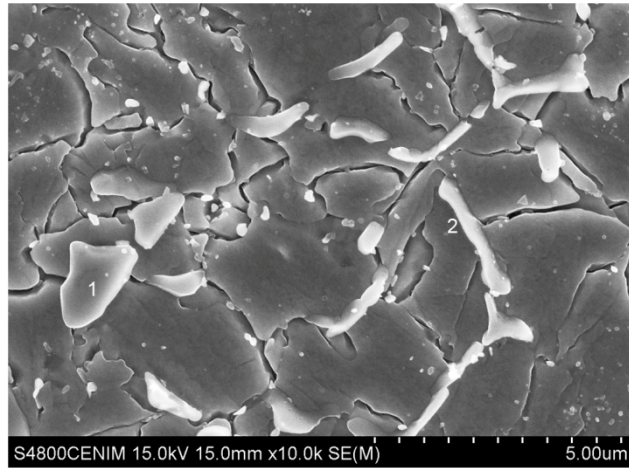


Figura 5.14. Microestructura por electrones secundarios y espectros por dispersión de energía para dos carburos TiC en la aleación II-0,05Nb0,8Ti.

5.1.3. Comportamiento mecánico a alta temperatura

5.1.3.1. Ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación

Al igual que para las aleaciones del grupo I con 14 % Cr, el comportamiento mecánico de las aleaciones del grupo II se estudió a compresión mediante ensayos de cambios en la velocidad de deformación entre 10^{-7} y 10^{-4} s^{-1} y en un intervalo de temperaturas comprendido entre 540 y 600 °C.

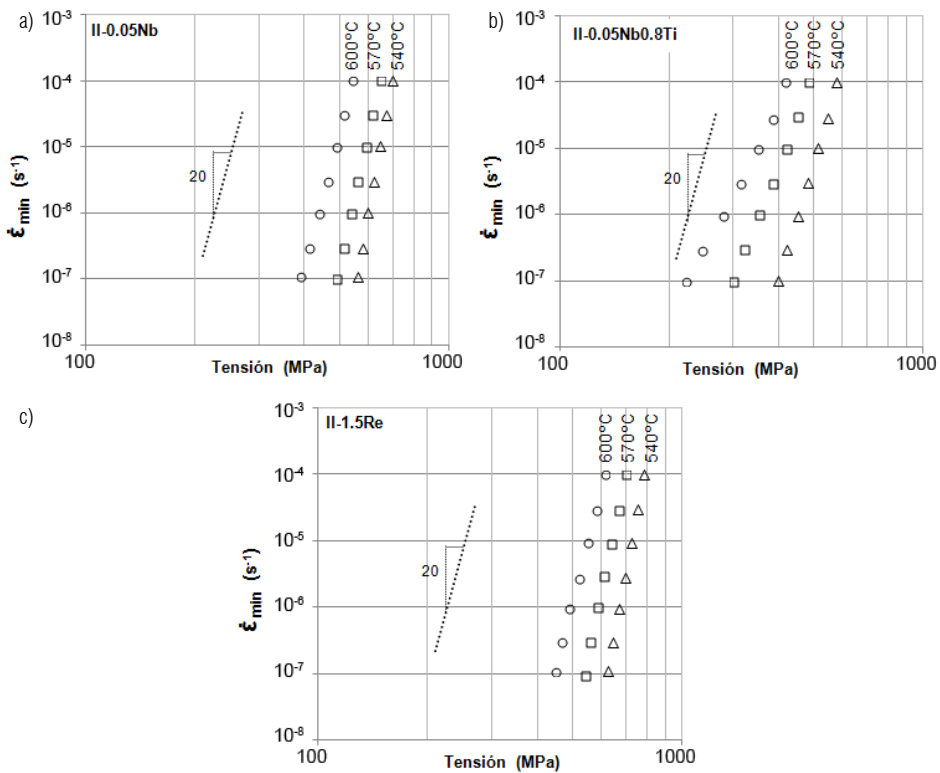


Figura 5.15. Resultados de los ensayos de compresión con cambios en la velocidad de deformación a distintas temperaturas para las aleaciones a) II-0,05Nb, b) II-0,05Nb0,8Ti y c) II-1,5Re.

En la figura 5.15 se representan, en escala logarítmica, la velocidad de deformación frente a la tensión aplicada en estado estacionario, obtenida para cada una de las aleaciones a las distintas temperaturas. Se observa que, en todos los casos, la curva mantiene una pendiente constante en el rango de las tensiones

de ensayo. La velocidad de deformación disminuye a medida que disminuye la tensión aplicada y, dada una tensión, es mayor a temperaturas de ensayo más elevadas.

Si se comparan las gráficas de la figura 5.15, se aprecian diferencias claras entre el comportamiento mecánico de las distintas aleaciones en función de su composición. Mientras que para las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re se han obtenido resultados muy similares, la aleación II-0,05Nb0,8Ti muestra una resistencia considerablemente inferior, con velocidades de deformación más altas para una misma tensión aplicada y curvas con pendientes notablemente menores, es decir, con menores valores de n .

A partir de las representaciones gráficas de la figura 5.15 se han obtenido los valores del exponente de la tensión, n , y la energía de activación, Q_c , que se presentan en la tabla 5.10. Tal y como se puede observar, el exponente de la tensión varía entre 20 y 30 para las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re en función de la temperatura de ensayo mientras que para la aleación II-0,05Nb0,8Ti se encuentra entre 10 y 18. Del mismo modo, la energía de activación calculada para una tensión de 500 MPa presenta valores muy similares para las dos primeras aleaciones, 380 y 405 kJ/mol respectivamente, mientras que para la aleación II-0,05Nb0,8Ti el valor calculado es aproximadamente la mitad, 195 kJ/mol. Tal y como se vio en el capítulo anterior para las aleaciones con 14 % Cr, valores tan elevados para el exponente de la tensión se asocian a la elevada efectividad de los precipitados actuando como barreras en el movimiento de las dislocaciones.

Las diferencias microestructurales entre la aleación con 0,8 % de Ti y las aleaciones con Nb o Re son factores clave para la justificación de su peor comportamiento. Mientras que las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re presentan una estructura de placas bainítico-martensítica, la aleación II-0,05Nb0,8Ti muestra una estructura de grano ferrítico equiaxial y destaca por la abundante precipitación de carburos TiC de gran tamaño. Aunque el Ti fue añadido para favorecer la precipitación de carburos finos que mejoran la resistencia a fluencia, la temperatura de solubilización seleccionada (1050 °C) no ha sido lo

suficientemente elevada como para permitir la disolución de los carburos TiC existentes después de la colada. Este hecho, unido a un contenido en Ti mayor del buscado (0,78 % real frente al 0,6 % diseñado) provoca un empobrecimiento en carbono de la matriz que impide, por una parte, la transformación martensítica y por otra parte, la precipitación de carburos finos durante el revenido. La ausencia de estos dos mecanismos endurecedores justifica su peor resistencia.

	Temperatura de ensayo (°C)	n	Q_c a 500 MPa (kJ/mol)
II-0,05Nb	600	21	380
	570	25	
	540	30	
II-0,05Nb0,8Ti	600	11	195
	570	14	
	540	18	
II-1,5Re	600	21	406
	570	26	
	540	30	

Tabla 5.10. Exponente de la tensión, n , y energía de activación, Q_c a 500 MPa calculados a partir del ensayo de compresión para las distintas aleaciones.

Para comparar el comportamiento de las aleaciones de ambos grupos, se ha calculado la velocidad de deformación en el estado estacionario para una tensión de 500 MPa y una temperatura de 600 °C.

En el caso de las aleaciones del grupo I, ha sido necesaria la extrapolación a partir de los resultados obtenidos a las temperaturas de ensayo de 590 y 620 °C, ya que no se realizaron ensayos a 600 °C. Si se toma una tensión constante y se considera un pequeño cambio en la temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$, de modo que se pueda que el mecanismo que controla el proceso no se modifica, se puede obtener, a partir de la expresión $\dot{\epsilon} = A \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right) \sigma^n$ (2.2), vista en el capítulo 2, que:

$$Q_c = \frac{R \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Y, conociendo el valor de Q_c , es posible obtener la velocidad de deformación, $\dot{\epsilon}_2$, a una temperatura dada, en este caso $T_2 = 600$ °C, a partir de los valores de $\dot{\epsilon}_1$ y T_1 de los ensayos. Se ha tomado como resultado la media aritmética de los valores extrapolados a partir de los ensayos realizados a 590 y 620 °C. En la tabla 5.11 se recogen los resultados obtenidos.

	Temperatura de solubilización (°C)	Q_c a 500 MPa (kJ/mol)	$\dot{\epsilon}$ a 500 MPa y 600 °C (s ⁻¹)
I-Base	1050 °C	630	$1,8 \times 10^{-4}$
	1200 °C	1109	$4,1 \times 10^{-7}$
I-1Cu	1050 °C	797	$2,6 \times 10^{-5}$
	1200 °C	921	$1,5 \times 10^{-7}$
I-0,4Re	1050 °C	822	$3,7 \times 10^{-5}$
	1200 °C	917	$1,3 \times 10^{-7}$
I-1Re	1050 °C	669	$3,1 \times 10^{-5}$
	1200 °C	1049	$2,5 \times 10^{-6}$
II-0,05Nb	1050 °C	380	$1,7 \times 10^{-5}$
II-0,05Nb0,8Ti	1050 °C	195	$5,1 \times 10^{-4}$
II-1,5Re	1050 °C	406	$9,0 \times 10^{-7}$

Tabla 5.11. Energía de activación, Q_n , y velocidad de deformación en el estado estacionario para todas las aleaciones, obtenidas a partir de los ensayos de compresión a 500 MPa y 600 °C.

Las aleaciones del grupo I, con 14 % Cr, y grupo II, con 2,25 % Cr, han sido diseñadas para aplicaciones hasta 650 y 600 °C, respectivamente, por lo que se espera que las aleaciones del grupo I presenten mayor resistencia a fluencia que las aleaciones del grupo II, es decir, menores velocidades mínimas de deformación en el estado estacionario. Sin embargo, entre los resultados obtenidos destaca la baja velocidad de deformación que presenta la aleación II-1,5Re, comparable con las velocidades de deformación de las aleaciones del grupo I solubilizadas a 1200 °C mientras que la aleación II-0,05Nb presenta velocidades de deformación próximas a las obtenidas para las aleaciones del grupo I solubilizadas a 1050 °C. Por último, la aleación II-0,05Nb0,8Ti es la que presenta mayores velocidades de deformación.

5.1.3.2. Ensayos de fluencia

Se ha estudiado el comportamiento a fluencia de los aceros con 2,25 % Cr mediante ensayos a rotura en tracción a 600 °C y tensión constante. Se han aplicado tensiones de 200, 250 y 300 MPa y para cada una de ellas se ha obtenido la velocidad mínima de deformación en el estado estacionario.

En la figura 5.16 se representan, en escala logarítmica, los resultados obtenidos para las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re. La aleación II-0,05Nb0,8Ti fue descartada después del ensayo de compresión por sus peores propiedades mecánicas y no se ensayó a fluencia.

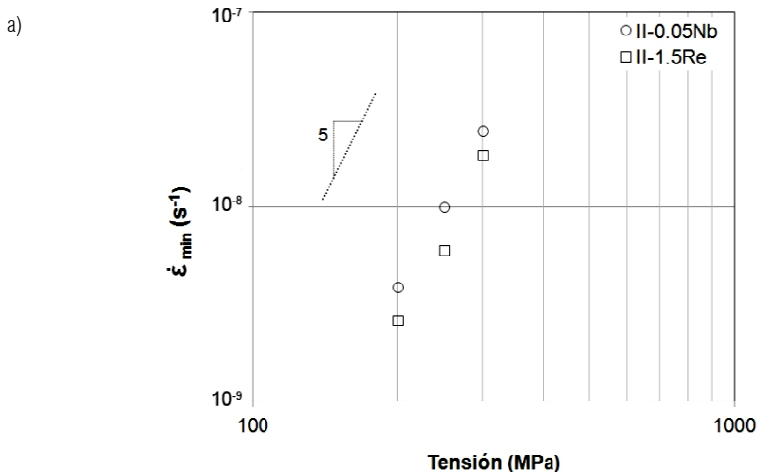


Figura 5.16. Velocidad mínima de deformación en función de la tensión a 600 °C, obtenida a partir de los ensayos de fluencia, para las distintas aleaciones.

El comportamiento de las dos aleaciones es muy similar aunque ligeramente mejor para el caso de la aleación II-1,5Re. Para el rango de tensiones de ensayo, la velocidad mínima de deformación desciende a medida que disminuye la tensión aplicada, siguiendo una relación lineal. A partir de la representación gráfica se ha obtenido el exponente de la tensión para cada aleación, que se muestra en la tabla 5.12. Los valores se encuentran próximos a 5, bastante por debajo de los obtenidos mediante los ensayos de compresión. Esta diferencia en el valor de n se justifica considerando los distintos rangos de

velocidades de deformación y tensiones aplicadas para cada uno de los tipos de ensayo. Las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re soportan tensiones > 400 MPa en el ensayo de compresión y valores entre 200 y 300 MPa en el ensayo de fluencia mientras que las velocidades se sitúan entre 10^{-7} y 10^{-4} s^{-1} en el caso de los ensayos de compresión y entre 10^{-9} y 10^{-7} s^{-1} para los ensayos de fluencia. Como se verá posteriormente, estos parámetros repercuten en el tiempo de permanencia bajo elevada temperatura y por lo tanto, en la degradación microestructural sufrida.

	<i>n</i>
II-0,05Nb	4,6
II-1,5Re	4,8

Tabla 5.12. Exponente de la tensión *n* calculado a partir de los ensayo de fluencia.

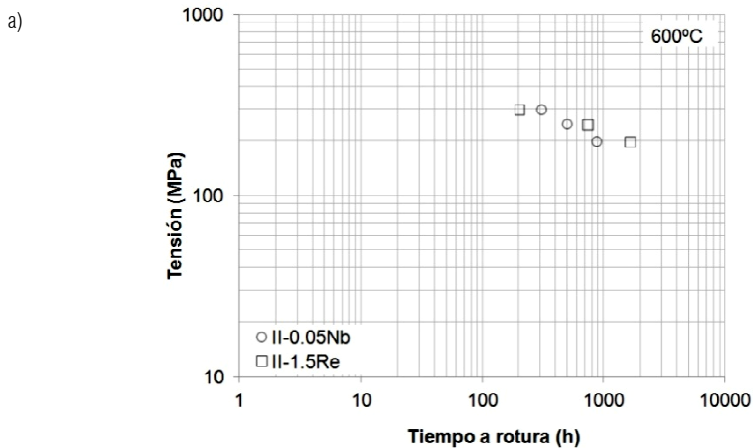


Figura 5.17. Velocidad mínima de fluencia en función de la tensión aplicada.

Por otra parte, en la figura 5.17 se representa, en escala logarítmica, el tiempo a rotura en función de la tensión aplicada para ambas aleaciones. Se observa un comportamiento lineal decreciente del tiempo de rotura dentro del rango de tensiones de ensayo. Aunque las diferencias entre ambas aleaciones son pequeñas, para una misma tensión el tiempo a rotura soportado por la aleación II-1,5Re es generalmente mayor que el soportado por la aleación II-0,05Nb, diferencias que se agudizan a medida que disminuye la tensión de ensayo.

5.1.3.3. Discusión del comportamiento mecánico a alta temperatura

Con la intención de obtener una visión completa del comportamiento del material tanto en la región de altas tensiones como en la región de bajas tensiones, en la figura 5.18 se han representado, de manera conjunta y en escala logarítmica, los valores de velocidad de deformación en el estado estacionario en función de la tensión aplicada obtenidos tanto a partir de los ensayos de compresión como de los ensayos de fluencia en tracción a 600 °C.

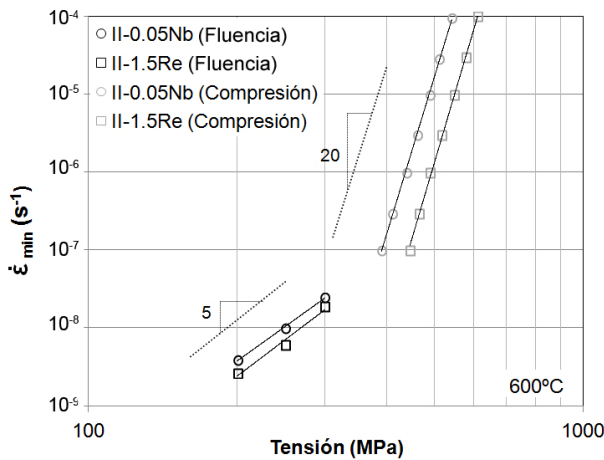


Figura 5.18. Comportamiento a alta temperatura para todos los casos estudiados.

Se observa un cambio de comportamiento entre la región de altas tensiones y la región de bajas tensiones, ya que en esta última la curva presenta una pendiente considerablemente menor. Estas diferencias se recogen en la tabla 5.13 donde se comparan los valores del exponente de la tensión, n , obtenidos para cada uno de los casos. Para ambas aleaciones se obtienen resultados muy próximos, con un n alrededor de 21 para la región de altas tensiones y en torno a 5 para la región de bajas tensiones.

	n altas tensiones (Ensayo compresión)	n bajas tensiones (Ensayo fluencia)
II-0,05Nb	20,9	4,6
II-1,5Re	21,5	4,8

Tabla 5.13. Exponente de la tensión n calculado a partir de los ensayo de fluencia.

Tal y como se expuso en el capítulo anterior para las aleaciones del grupo I, el cambio en el exponente de la tensión, n , en función de la tensión aplicada puede deberse a varios motivos: la rotura de la ley potencial de fluencia, un cambio en el mecanismo de deformación y/o un cambio microestructural.

Según se observa en la figura 5.18, para las dos aleaciones estudiadas, la dependencia de la velocidad mínima de deformación con la tensión aplicada sigue una tendencia potencial (lineal en escala logarítmica) tanto para la región de bajas tensiones como para la región de altas tensiones. Además, siguiendo el mismo procedimiento que en apartado 4.1.3.3, se ha calculado un valor de $\dot{\epsilon}/D = 3,75 \times 10^{11} m^{-2}/s$ considerablemente menor que el valor de $\dot{\epsilon}/D = 10^{13} m^{-2}/s$ comprobado por Sherby y Burke [18]. Por lo tanto, se puede descartar la rotura de la ley potencial de fluencia como responsable del cambio de comportamiento observado y se centrara la atención en los cambios microestructurales y/o de mecanismo de deformación.

Como se ha visto anteriormente, valores de n entre 3 y 8 se asocian al movimiento de dislocaciones como mecanismo controlador de la deformación. El movimiento de dislocaciones bajo condiciones de fluencia tiene lugar como combinación de procesos de deslizamiento y procesos de trepado de obstáculos. En particular, un valor de $n \approx 5$ se asocia a la deformación controlada por trepado. Este modelo puede explicar la deformación durante los ensayos de fluencia, en cambio, los valores de n obtenidos a partir de los ensayos de compresión, con altas tensiones aplicadas, no pueden relacionarse con ninguno de los mecanismos típicos de deformación a alta temperatura.

Las diferencias en el comportamiento entre la zona de altas tensiones (ensayo de compresión) y la zona de bajas tensiones (ensayo de fluencia) están relacionadas con el tiempo de permanencia bajo condiciones de elevada temperatura y presión. Algunos autores han asociado valores tan elevados de n con la efectividad de los precipitados en el anclaje de las dislocaciones generadas durante la transformación martensítica [19], que es mayor durante los ensayos de compresión que durante los de fluencia debido a que durante los ensayos de fluencia el material permanece durante periodos más prolongados bajo alta

temperatura. Durante este tiempo las partículas sufren cambios y pierden su efectividad en el impedimento del movimiento de las dislocaciones por lo que la deformación pasa a estar controlada por el trepado de las dislocaciones ($n \approx 5$).

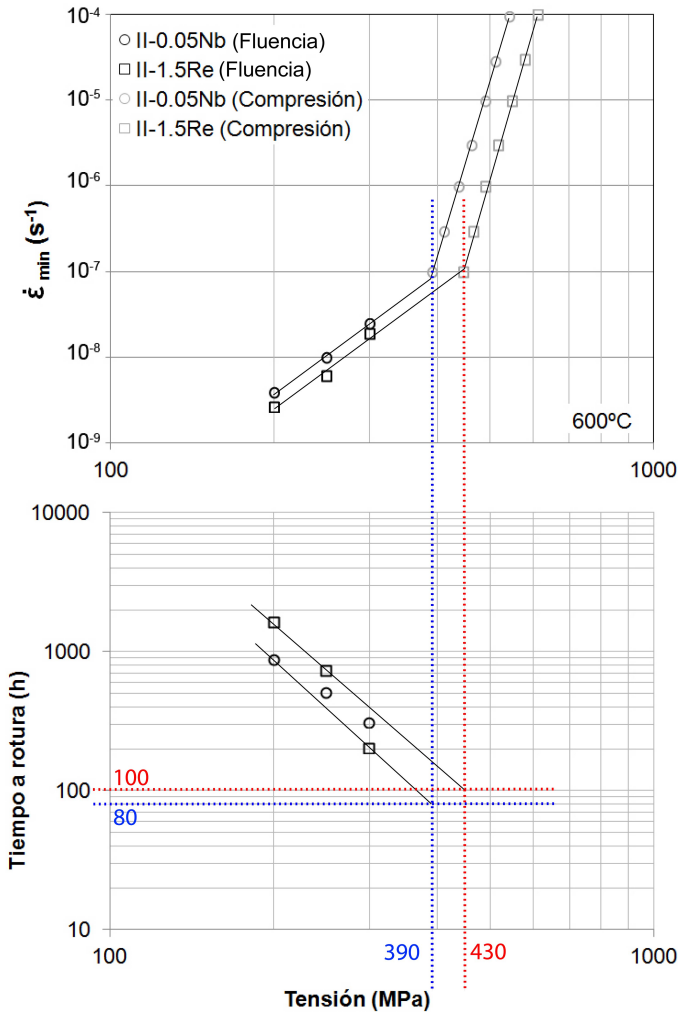


Figura 5.19. Comportamiento a alta temperatura para todos los casos estudiados.

En la figura 5.19 se representa de forma conjunta la velocidad mínima de deformación y el tiempo a rotura en función de la tensión aplicada. A diferencia de las aleaciones del grupo I, en este caso no se han obtenido resultados de la zona de transición entre ambas regiones aunque a partir de la extrapolación gráfica es posible determinar la tensión aproximada a la que tendría lugar el

cambio de comportamiento. Teniendo en cuenta que en el caso de las aleaciones del grupo I, con 14 % Cr, y tal y como se mostró en la figura 4.25, los puntos correspondientes a los ensayos de fluencia en tracción están ligeramente desplazados hacia tensiones menores con respecto a los resultantes del ensayo de compresión, es de esperar que la transición real en fluencia se produzca a niveles de tensión menores, aunque los valores obtenidos son útiles a nivel comparativo entre ambas aleaciones.

De esta representación se obtiene que la transición tiene lugar a 390 MPa y 80 horas para la aleación II-0,05Nb mientras que para la aleación II-1,5Re ocurre a los 430 MPa y 100 horas. En ambos casos, el cambio de comportamiento sucede para una velocidad mínima de deformación en torno a 10^{-7} s^{-1} .

5.1.3.4. Extrapolación del tiempo de vida

Del mismo modo que para las aleaciones del grupo I, con 14 % Cr, para las aleaciones del grupo II, con 2,25 % Cr, se ha determinado la tensión de rotura para 10.000 y 100.000 horas mediante la extrapolación gráfica, el método de Monkman-Grant y el método de Larson-Miller.

Extrapolación gráfica

Para la extrapolación gráfica se ha obtenido, mediante un ajuste potencial, la ecuación de la curva resultante al representar la tensión aplicada en los ensayos de fluencia en tracción frente a tiempo de rotura. Tal y como se observó en la figura 5.18, las tensiones aplicadas en el ensayo de fluencia pertenece a la región de bajas tensiones. En este rango de tensiones la curva mantiene una pendiente constante y se considera que este será el comportamiento seguido hasta las tensiones en servicio.

En la figura 5.20 se recoge la representación obtenida a partir de la cual se han calculado las tensiones de rotura para los valores de 10.000 y 100.000 horas. El comportamiento de la aleación II-0,05Nb viene definido por la ecuación:

$$\sigma_{(II-0,05Nb)} = 830,84 \times t_r^{-0,189}$$

y el de la aleación II-1,5Re por:

$$\sigma_{(II-1,5Re)} = 2786,4 \times t_r^{-0,388}$$

substituyendo $t_r = 10.000$ h y $t_r = 100.000$ h en cada una de ellas, se obtiene una tensión de rotura de $\sigma_{10.000} = 78,4$ y $\sigma_{100.000} = 32,0$ MPa para la aleación II-0,05Nb y de $\sigma_{10.000} = 145,7$ y $\sigma_{100.000} = 94,3$ MPa para la aleación II-1,5Re.

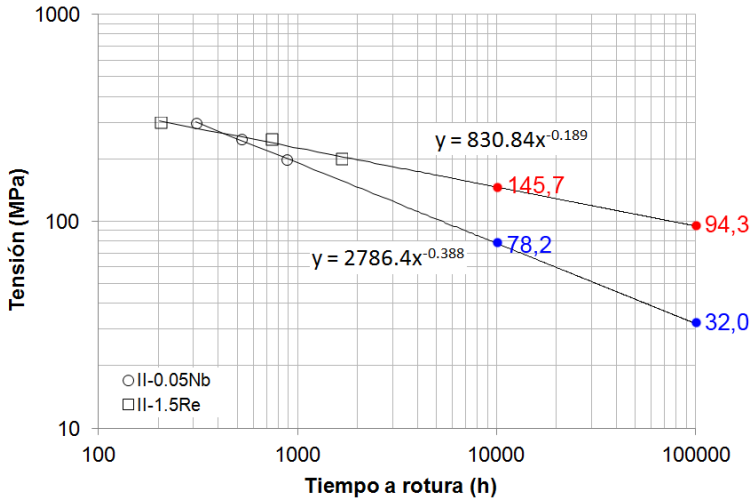


Figura 5.20. Tiempo a rotura en función de la tensión. Extrapolación para 10.000 y 100.000 horas.

Método Larson-Miller

Tal y como se vio en el capítulo 3, el parámetro de Larson-Miller (PLM) queda definido por la expresión $PLM = T (C + \log t_r)$ (3.5). Esta relación permite calcular el PLM en función del tiempo de rotura, que a su vez depende de la tensión aplicada. Para los tiempos de referencia de 10.000 y 100.000 horas, considerando una temperatura de ensayo de 600 °C y $C = 20$ [20-21] como valor comúnmente utilizado en la literatura, se obtiene que:

$$PLM = 600 + 273 (20 + \log 10000) = 20952$$

$$PLM = 600 + 273 (20 + \log 100000) = 21825$$

En la figura 5.21 se representa el logaritmo de la tensión frente al PLM para las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re. La curva ha sido ajustada mediante un polinomio de segundo orden. A partir de las correspondientes ecuaciones, es posible obtener el valor de las tensiones para los valores de PLM = 20952 y PLM = 21825, para cada una de las aleaciones.

Para el caso de la aleación II-0,05Nb se obtiene que, para PLM = 20952 (tr = 10.000 h):

$$\log(\sigma) = -2 \times 10^{-7} \times 20952^2 + 8 \times 10^{-3} \times 20952 - 72,051 = 1,6312$$

$$\sigma = 42,78 \text{ MPa}$$

y para PLM = 21825 (tr = 100.000 h):

$$\log(\sigma) = -2 \times 10^{-7} \times 21825^2 + 8 \times 10^{-3} \times 21825 - 72,051 = 0,6668$$

$$\sigma = 4,64 \text{ MPa}$$

mientras que para la aleación II-1,5Re, para PLM = 20952 (tr = 10.000 h):

$$\log(\sigma) = -2 \times 10^{-7} \times 20952^2 + 7,5 \times 10^{-3} \times 20952 - 69,797 = 1,953$$

$$\sigma = 89,74 \text{ MPa}$$

y para PLM = 21825 (tr = 100.000 h):

$$\log(\sigma) = -2 \times 10^{-7} \times 21825^2 + 7,5 \times 10^{-3} \times 21825 - 69,797 = 1,24$$

$$\sigma = 17,58 \text{ MPa}$$

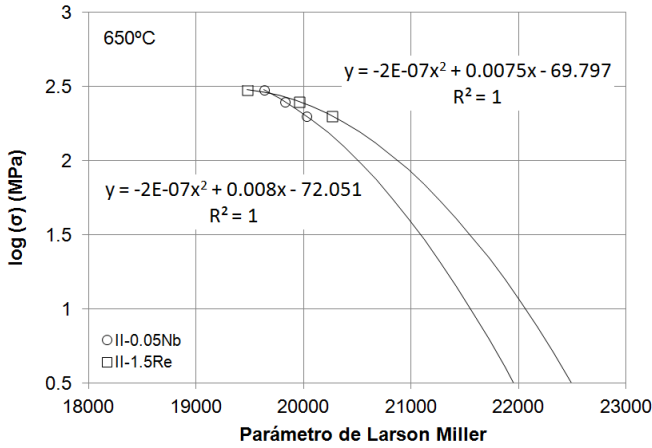


Figura 5.21. PLM en función de la tensión para ambas aleaciones.

De nuevo según el método de Larson-Miller, la aleación II-1,5Re soporta mayores tensiones de rotura que la aleación II-0,05Nb, tanto para 10.000 como para 100.000 horas de permanencia bajo condiciones de fluencia.

Método Monkman-Grant

Como se ha visto anteriormente, según Monkman-Grant, existe una relación lineal entre el logaritmo del tiempo a rotura y el logaritmo de la velocidad mínima de fluencia [22], según la ecuación $\dot{\epsilon}_{min}^m t_r = C$ (3.6) [23], que se presentó en el capítulo 3.

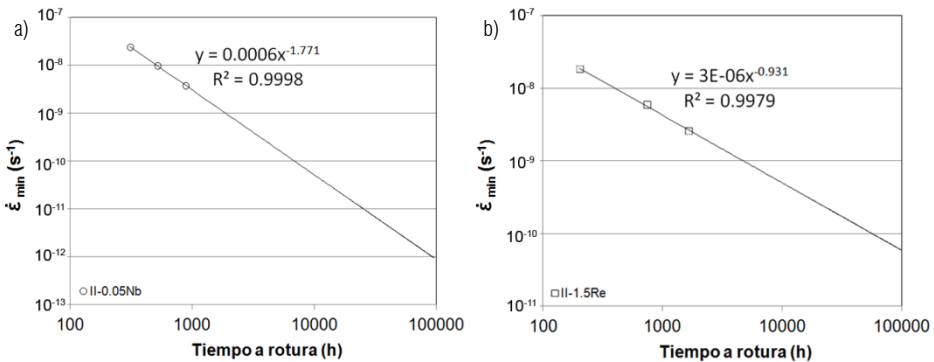


Figura 5.22. Representación de la relación de Monkman-Grant para la aleación a) II-0,05Nb y b) II-1,5Re.

En la figura 5.22 se representa la velocidad mínima de deformación en el estado estacionario en función del tiempo a rotura para obtener los parámetros de la relación de Monkman-Grant para las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re. El valor obtenido para la constante m esta cercano a la unidad en el caso de la aleación con Re ($m = 0.93$), en cambio, toma un valor muy elevado en comparación con los datos recogidos en bibliografía para la aleación con Nb ($m = 1,771$). Lo mismo ocurre en el caso de la constante C , mientras que para la aleación con Re se obtiene un valor de $C = 0,055$, dentro del rango de 0,05 y 0,5 recogido en la bibliografía [24], para el caso de la aleación con Nb se obtienen valores mucho menores de $C = 1,78 \times 10^{-8}$.

A partir de la ecuación de la recta que define el comportamiento, obtenida mediante un ajuste lineal con un valor de $R^2 > 0,99$ para ambas aleaciones, es posible determinar el valor de la velocidad mínima de fluencia para los tiempos a rotura de referencia de 10.000 y 100.000 horas.

Para el caso de la aleación II-0,05Nb se obtiene que:

$$\dot{\varepsilon}_{min}^m = 6 \times 10^{-4} \times 10000^{-1.771} = 4,94 \times 10^{-11} \text{s}^{-1}$$

y

$$\dot{\varepsilon}_{min}^m = 6 \times 10^{-4} \times 100000^{-1.771} = 8,38 \times 10^{-13} \text{s}^{-1}$$

mientras que para la aleación II-1,5Re:

$$\dot{\varepsilon}_{min}^m = 3 \times 10^{-6} \times 10000^{-0.931} = 5,66 \times 10^{-10} \text{s}^{-1}$$

y

$$\dot{\varepsilon}_{min}^m = 3 \times 10^{-6} \times 100000^{-0.931} = 6,64 \times 10^{-11} \text{s}^{-1}$$

Una vez calculada la velocidad mínima de fluencia para 10.000 y 100.000 horas, es posible obtener la tensión a partir del ajuste de la curva resultante al representar la velocidad mínima de fluencia en función del tiempo a rotura, tal y como se observa en la figura 5.23.

A partir de las ecuaciones de las rectas se puede calcular, para la aleación II-0,05Nb, la tensión de rotura para las velocidades de deformación de $4,94 \times 10^{-11}$ y $8,38 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$, correspondientes a un tiempo de rotura de 10.000 y 100.000 horas, como:

$$\sigma = \left(\frac{4,94 \times 10^{-11}}{1 \times 10^{-19}} \right)^{1/4,5536} = 81,12 \text{ MPa}$$

y

$$\sigma = \left(\frac{8,38 \times 10^{-13}}{1 \times 10^{-19}} \right)^{1/4,5536} = 33,14 \text{ MPa}$$

mientras que para el material solubilizado a 1200 °C, con velocidades mínimas de fluencia correspondiente a 10.000 y 100.000 horas de $5,66 \times 10^{-10}$ y $6,64 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ respectivamente, la tensión soportada se calcula como:

$$\sigma = \left(\frac{5,66 \times 10^{-10}}{2 \times 10^{-20}} \right)^{1/4,7993} = 150,60 \text{ MPa}$$

y

$$\sigma = \left(\frac{6,64 \times 10^{-11}}{2 \times 10^{-20}} \right)^{1/4,7993} = 96,35 \text{ MPa}$$

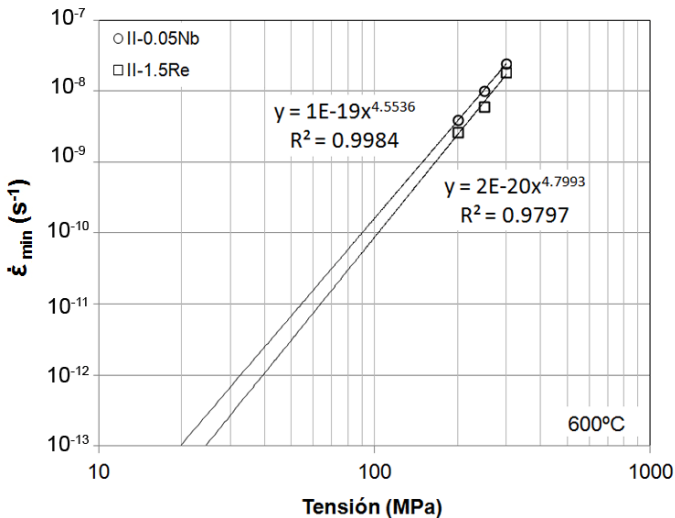


Figura 5.23. Extrapolación de la tensión a rotura en función de la velocidad mínima de fluencia.

En la tabla 5.14 se resumen los valores de tensión de rotura en fluencia para 10.000 y 100.000 horas a 600 °C, calculados por los tres métodos de extrapolación utilizados. Por otro lado, en la tabla 5.15, se recopilan algunos datos obtenidos por otros autores para aceros similares.

	Tensión a rotura (MPa)					
	Extrapolación gráfica		Larson-Miller		Monkman-Grant	
	10.000 h	100.000 h	10.000 h	100.000 h	10.000 h	100.000 h
II-0,05Nb	78,2	32,0	42,8	4,6	81,2	33,1
II-1,5Re	145,7	94,3	89,7	17,6	150,6	96,6

Tabla 5.14. Tensión de rotura en fluencia a 600 °C para 10.000 y 100.000 h.

Aleación	Composición	Tensión a rotura (MPa)				Método	Fuente
		10.000 h		100.000 h			
		600 °C	650 °C	600 °C	650 °C		
P23	2,25Cr-1,6W	-	-	62	-	Aproximación de Wilshire	[25]
T23	2,25Cr-1,6W	-	-	7,4	-	Aproximación de Wilshire	[25]
P23	2,25Cr-1,6W	110	70	80	40	Extrapolación gráfica	[26]
T/P24	2,2-2,6Cr-1Mo	100	-	50	-	Extrapolación gráfica	[27]

Tabla 5.15. Tensión a rotura de aceros utilizados para la fabricación de componentes en centrales térmicas.

Existen importantes diferencias entre los resultados obtenidos a partir de los distintos métodos de extrapolación, aunque para todos los casos la aleación II-1,5Re muestra tensiones a rotura más elevadas que la aleación II-0,05Nb.

Mediante la extrapolación gráfica y el método de Monkman-Grant se obtienen valores muy similares. La tensión de rotura calculada mediante estos métodos para la aleación II-0,05Nb es de entorno a 80 MPa para 10.000 horas y 32 MPa para 100.000 horas mientras que para la aleación II-1,5Re, las tensiones alcanzan los 150 MPa para 10.000 horas y 95 MPa para 100.000 horas. Sin embargo, los resultados calculados mediante el método de Larson-Miller son mucho más bajos en todos los casos y se sitúan en torno a 43 MPa para 10.000 horas y 5 MPa para 100.000 horas en el caso de la aleación II-0,05Nb y alrededor

de los 90 MPa para 10.000 horas y 18 MPa para 100.000 horas para la aleación II-1,5Re.

Los valores obtenidos mediante la extrapolación gráfica y el método de Monkman-Grant para la aleación II-0,05Nb se acercan a los presentados por otros autores en la bibliografía consultada, para aleaciones de composición similar. En cambio, para la aleación II-1,5Re se ha obtenido resultados considerablemente mejores, con tensiones entre 12 y 40 % mayores. A pesar de estos resultados, la baja tensión de rotura para los tiempos de referencia obtenidos a partir del método de Larson-Miller, no permite confirmar con total seguridad el mejor comportamiento de esta aleación frente a las estudiadas por otros autores.

5.1.4. Caracterización después de los ensayos mecánicos

La caracterización después de los ensayos mecánicos incluye: a) la comparación de la medida de microdureza obtenida después del tratamiento térmico con la obtenida después de los ensayos de compresión a 600 °C y de los ensayos de fluencia, b) el estudio por difracción de rayos X de las fases presentes después del tratamiento térmico y la posible aparición de nuevas fases durante los ensayos de fluencia, c) la caracterización microestructural después de los ensayos de compresión a 600 °C y después de los ensayos de fluencia y, por último, d) el estudio de la fractura para las dos tensiones de referencia. En todos los casos, el estudio de las aleaciones después de los ensayos de fluencia se ha realizado sobre el material ensayado a 300 MPa y 200 MPa, con tiempos de rotura desde 202 hasta 1642 horas.

5.1.4.1. Medidas de dureza

En la tabla 5.16 se recogen los valores de dureza Vickers obtenidos, aplicando una carga de 1 Kg, para las tres aleaciones en los estados después del tratamiento térmico y después del ensayo de compresión a 600 °C.

Después del tratamiento térmico, la aleación la II-1,5Re es la que mayor dureza presenta, con 354 HV, seguida muy de cerca por la aleación II-0,05Nb con 336 HV y por último, con una dureza de 295 HV, la aleación II-0,05Nb0,8Ti. Esto es debido a que las dos primeras presentan una estructura bainítico-martensítica, bastante más dura que la estructura ferrítica de la aleación con titanio. Además, las dos primera están reforzadas por finas partículas de segunda fase como los M_6C y $M_{23}C_6$ mientras que el la aleación con titanio predominan los carburos gruesos TiC.

Tras el ensayo de compresión a 600 °C, las tres aleaciones experimentan una pérdida considerable de dureza y los valores se reducen hasta 286, 300 y 260 HV para las aleaciones II-0,05Nb, II-1,5Re y II-0,05Nb0,8Ti respectivamente, con reducciones que representan el 14,8, 15,2 y 11,8 % respectivamente.

	Microdureza (HV)	
	Tratamiento térmico	Compresión a 600 °C
II-0,05Nb	336,4 ± 5,3	285,5 ± 3,8
II-0,05Nb0,8Ti	294,6 ± 3,2	260,4 ± 1,7
II-1,5Re	353,8 ± 3,8	300,1 ± 4,0

Tabla 5.16. Dureza de las aleaciones después del tratamiento térmico y después del ensayo de compresión.

Al igual que en las aleaciones del grupo I, con 14 % Cr, la duración de los ensayos de compresión es de unas 42 horas. La pérdida de dureza después del ensayo de compresión indica que, durante este tiempo bajo las condiciones de ensayo, se produce cierta degradación microestructural. Dado que, tal y como se verá más adelante, la microestructura no se ve apenas alterada, dicha degradación está probablemente asociada a la pérdida de densidad de dislocaciones.

	Fluencia a alta tensión (300 MPa)		Fluencia a baja tensión (200 MPa)	
	T_r (h)	Dureza (HV)	T_r (h)	Dureza (HV)
II-0,05Nb	307	256,1 ± 1,8	873	214,3 ± 4,9
II-1,5Re	202	281,1 ± 3,0	1642	228,6 ± 2,6

Tabla 5.17. Durezas y tiempo a rotura de las aleaciones ensayadas a fluencia a alta y baja tensión.

Por otra parte, se ha evaluado la pérdida de dureza que se produce durante los ensayos de fluencia a 200 y 300 MPa. En la tabla 5.17 se recogen los resultados obtenidos para las dos aleaciones ensayadas y en la figura 5.24 se representa la evolución de la dureza en función del tiempo a rotura.

A partir de un ajuste exponencial se puede obtener la ecuación que define el comportamiento de cada una de las aleaciones para obtener unos valores de dureza para un tiempo de rotura determinado. Por ejemplo, para 800 horas bajo condiciones de fluencia se puede calcular que, para la aleación II-0,05Nb, la dureza resultante sería:

$$y = 320,65 x e^{-0.00049x} = 216,4 \text{ HV}$$

mientras que para la aleación II-1,5Re se obtendría:

$$y = 324,41 x e^{-0.00022x} = 271,9 \text{ HV}$$

Estos resultados suponen una pérdida de un 35,7 % para el caso de la aleación II-0,05Nb y un 23,2 % para la aleación II-1,5Re.

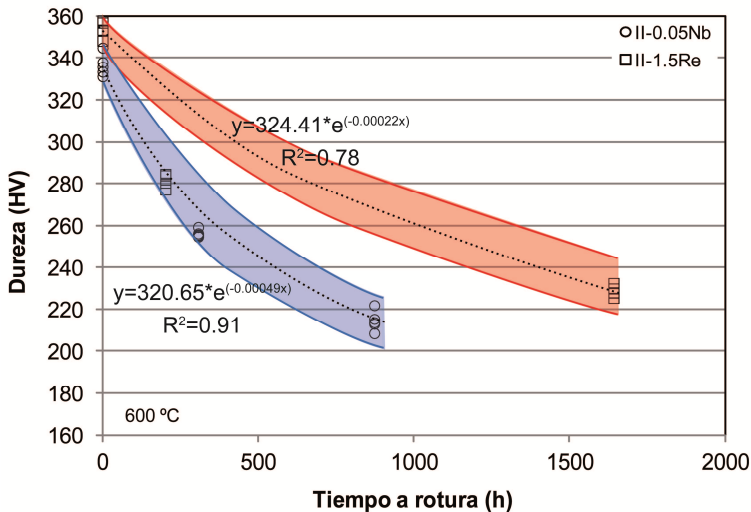


Figura 5.24. Pérdida de dureza en función del tiempo a rotura. Ajuste para ambas aleaciones.

Después del ensayo de compresión, la pérdida de dureza que sufren ambas aleaciones es muy similar. En contraste, durante el ensayo de fluencia la disminución de la dureza es mucho más acusada para la aleación con Nb que para la aleación con Re. Estas diferencias están de acuerdo con los resultados obtenidos de los ensayos a fluencia a alta temperatura que muestran cómo la pérdida de propiedades mecánicas se produce de manera más rápida en la aleación con Nb que en la aleación con Re. En el apartado 5.1.4.3 se estudia la microestructura después de los ensayos mecánicos para determinar cuáles son los fenómenos de degradación que provocan esta pérdida de propiedades.

5.1.4.2. Análisis por difracción de rayos X

Los ensayos por difracción de rayos X permiten identificar las distintas fases presentes en las aleaciones. En la figura 5.25 se recogen los difractogramas de las tres aleaciones estudiadas después del tratamiento térmico. En todos los casos se identifican claramente unos picos muy agudos correspondientes a la estructura BCC que comparten la ferrita, la bainita y la martensita revenida.

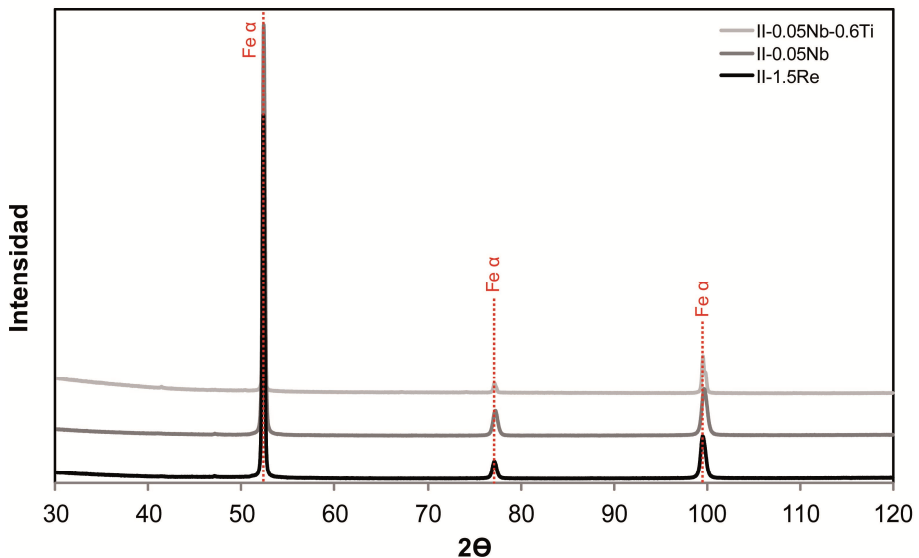


Figura 5.25. Espectros por DRX para las tres aleaciones después del tratamiento térmico.

En la figura 5.26 se recoge una región ampliada de los mismos difractogramas, de la zona de bajos ángulos de difracción, donde se puede identificar el pico correspondiente a los carburos de titanio presentes después del tratamiento térmico en la aleación II-0,05Nb0,8Ti. A pesar de que por microscopia electrónica de barrido fueron identificados carburos del tipo M_6C para las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re y del tipo $M_{23}C_6$ para las aleaciones II-0,05Nb0,8Ti y II-1,5Re, no es posible identificarlos en los difractogramas debido a la baja fracción que representan.

Por otra parte, en esta imagen ampliada, se observa que la anchura del pico correspondiente a la ferrita de la matriz es ligeramente menor en el caso de la aleación II-0,05Nb0,8Ti. A diferencia de las otras dos, esta aleación no ha sufrido transformación martensítica durante el enfriamiento desde la temperatura de solubilización, si no que presenta una estructura ferrítica. Por tanto, la densidad de dislocaciones será menor en esta aleación ferrítica que en las otras dos, con matriz de martensita revenida, por lo que el pico de la ferrita es más estrecho.

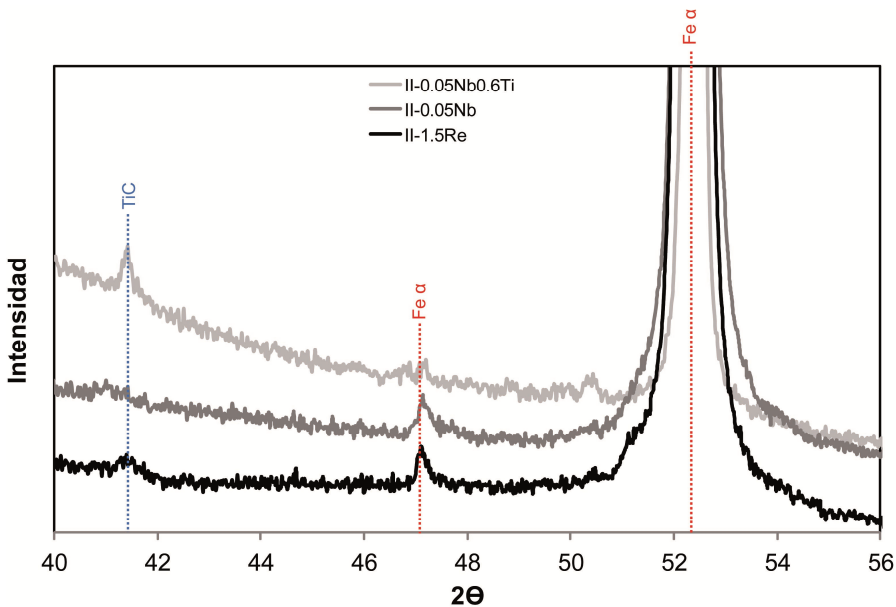


Figura 5.26. Detalle de los espectros por DRX para las tres aleaciones después del tratamiento térmico.

Uno de los efectos que se produce a causa de la permanencia del material bajo condiciones de fluencia durante un tiempo prolongado, es la precipitación de nuevas fases. Por este motivo se han obtenido los difractogramas para el material ensayado a fluencia bajo las dos tensiones de referencia, 200 y 300 MPa. En la figura 5.27 se comparan los difractogramas obtenidos para la aleación II-0,05Nb y en la figura 5.28 se muestra un detalle de la zona de bajos ángulos de difracción.

En la primera imagen se pueden identificar, para los tres estados, únicamente los picos correspondientes a la estructura BCC de la matriz. Si se analizan los difractogramas ampliados en la segunda imagen, se observa la aparición de un nuevo pico, correspondiente a óxidos de hierro y cromo que se identifica en el material ensayado a 200 MPa y con un tiempo de rotura de 873 horas aunque no en el material ensayado a 300 MPa durante 307 horas. Estos óxidos se encuentran únicamente en la superficie exterior del material, y tal y como se verá en el siguiente apartado (5.1.4.3), no forman parte de la microestructura. Otro efecto asociado al tiempo de permanencia a elevada temperatura es la reducción de la anchura de los picos provocada por la

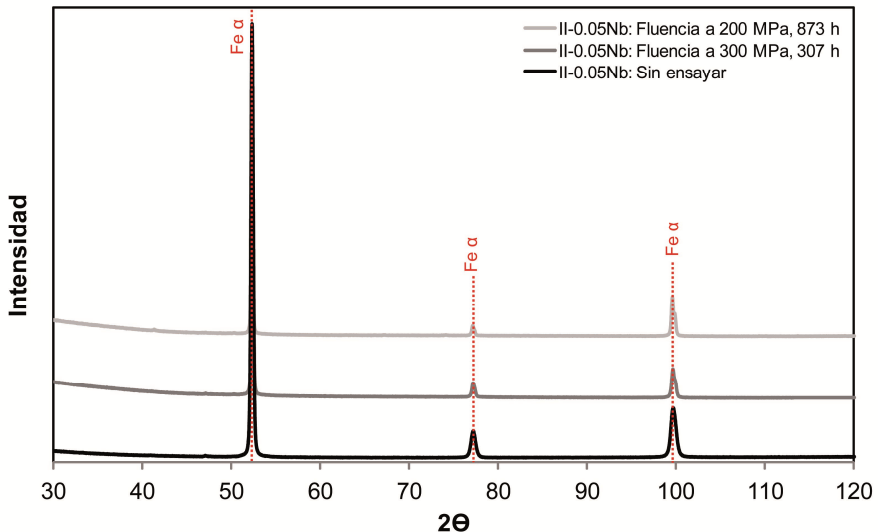


Figura 5.27. Espectros por DRX para la aleación II-0,05Nb en los estados: después del tratamiento térmico (sin ensayar), ensayada a fluencia a 300 MPa (307 h) y ensayada a fluencia a 200 MPa (873 h).

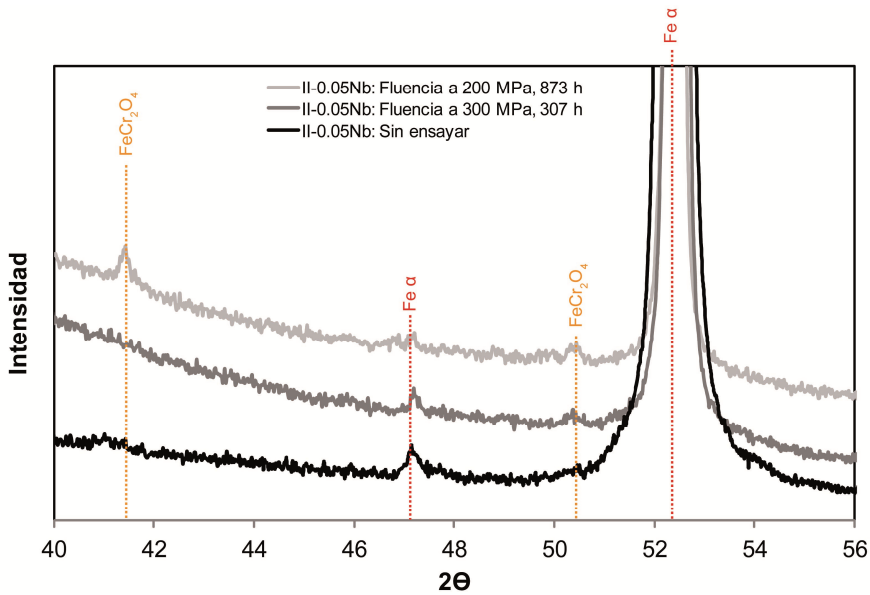


Figura 5.28. Detalle de los espectros por DRX para la aleación II-0,05Nb en los estados: después del tratamiento térmico (sin ensayar), ensayada a fluencia a 300 MPa (307 h) y ensayada a fluencia a 200 MPa (873 h).

disminución de la densidad de dislocaciones, que tal como se ha descrito en el apartado 4.2.4.2 para las aleaciones del grupo I, reduce la deformación en la red.

Resultados muy similares se obtienen para la aleación II-1,5Re. En la figura 5.29 se representan los difractogramas en los tres estados para esta aleación y en la figura 5.30 se muestra una región ampliada. De nuevo en esta imagen se identifican únicamente los picos correspondientes a la estructura BCC de la matriz. Si se analizan los difractogramas en la región ampliada se observa de nuevo el pico correspondiente a las partículas de óxido de hierro y cromo, así como la aparición de una nueva fase, un carburo del tipo M_6C para el material ensayado a 200 MPa con un tiempo de rotura de 1642 horas. Según los estudios por microscopía electrónica de barrido, estos precipitados ya existían en el material después del tratamiento térmico, así como los precipitados del tipo $M_{23}C_6$. El hecho de que los precipitados M_6C se identifiquen por difracción de rayos X únicamente en el material después de un tiempo prolongado de permanencia a alta temperatura, indica que su contenido ha aumentado durante el

ensayo desde fracciones pequeñas no detectables hasta valores detectables. Por su parte, los precipitados $M_{23}C_6$ se mantendrán en fracciones no detectables.

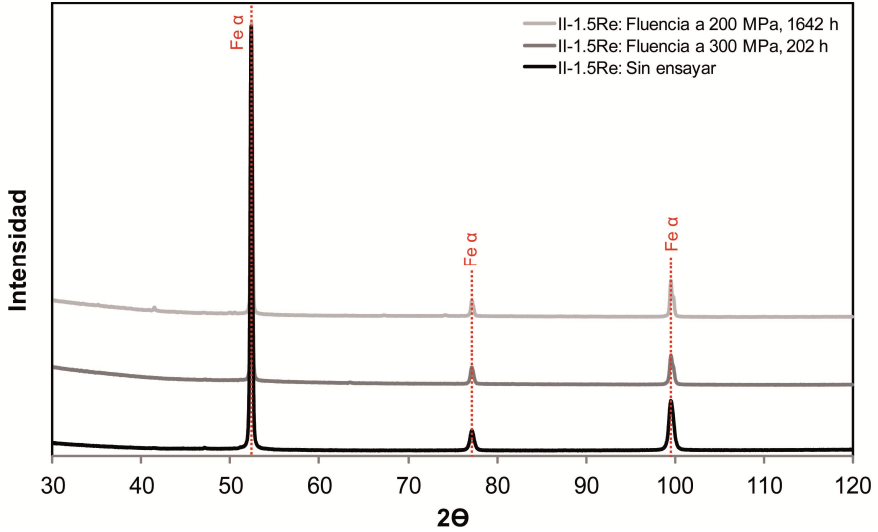


Figura 5.29. Espectros por DRX para la aleación II-1,5Re en los estados: después del tratamiento térmico (sin ensayar), ensayada a fluencia a 300 MPa (202 h) y ensayada a fluencia a 200 MPa (1642 h).

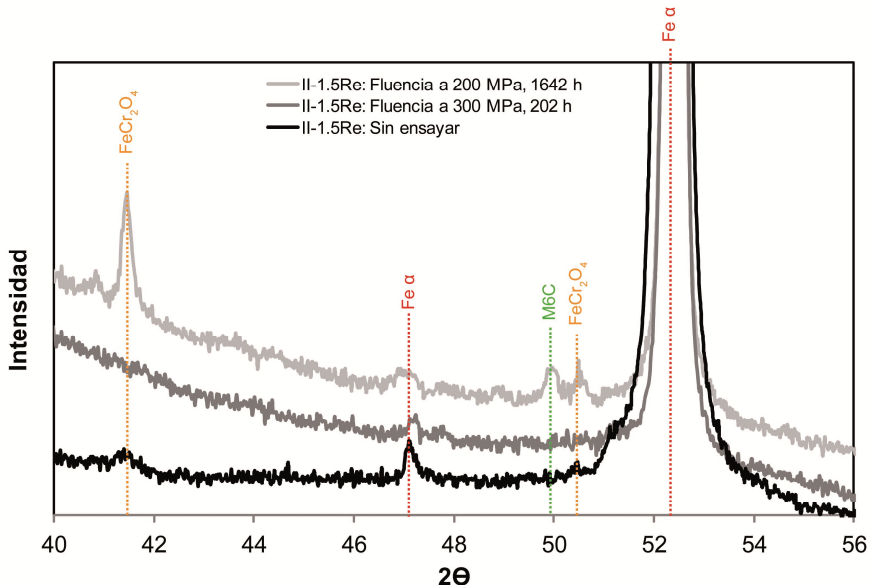


Figura 5.30. Detalle de los espectros por DRX para la aleación II-1,5Re en los estados: después del tratamiento térmico (sin ensayar), ensayada a fluencia a 300 MPa (202 h) y ensayada a fluencia a 200 MPa (1642 h).

Por último, del mismo modo que para la aleación anterior, la anchura de los picos de la ferrita disminuye con el tiempo de permanencia a elevada temperatura, indicando el descenso de la densidad de dislocaciones.

5.1.4.3. Evolución microestructural durante los ensayos mecánicos

Al igual que para las aleaciones del grupo I con 14 % Cr, los cambios microestructurales que sufre el material durante la permanencia bajo las condiciones de ensayo, varían en función del tipo (compresión o fluencia) y tiempo de ensayo. Durante el ensayo a compresión el material está sometido a tensiones por encima de los 400 MPa durante unas 42 horas. En cambio, para los ensayos de fluencia, el tiempo de permanencia bajo condiciones de tensión y temperatura elevada es considerablemente mayor que en el caso de los ensayos de compresión, sobre todo cuando se aplican tensiones bajas, donde los tiempos de ensayo alcanzan las 1600 horas. Además, por la naturaleza del ensayo, los fenómenos de difusión ocurren con mayor facilidad cuando el material se somete a esfuerzos de tracción que cuando lo hace a compresión debido a la generación de vacantes en la microestructura. Por lo tanto, cabe esperar mayor evolución microestructural durante los ensayos de fluencia que durante los ensayos de compresión.

En las figuras 5.31, 5.32 y 5.33 se recogen imágenes de las tres aleaciones antes y después del ensayo a compresión a 600 °C. En ningún caso se han observado cambios microestructurales a pesar de que, tal y como se vio en el apartado 5.1.4.1, su dureza sí sufre una ligera disminución. Este descenso se ha asociado a la pérdida de densidad de dislocaciones bajo las condiciones de ensayo que no es perceptible mediante la caracterización por microscopía electrónica de barrido. Por el contrario, después de los ensayos de fluencia se han detectado signos de degradación microestructural más evidentes, tales como la precipitación y engrosamiento de nuevas fases (M_6C , $M_{23}C_6$ y NbC) y la coalescencia de las placas martensíticas tal y como se detalla a continuación.

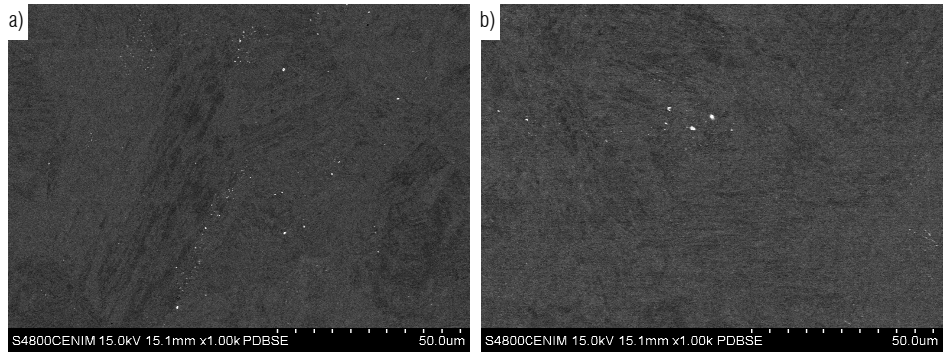


Figura 5.31. Microestructura por electrones retrodispersados para la aleación II-0,05Nb, a) Después del tratamiento térmico, b) Ensayada a compresión a 600 °C.

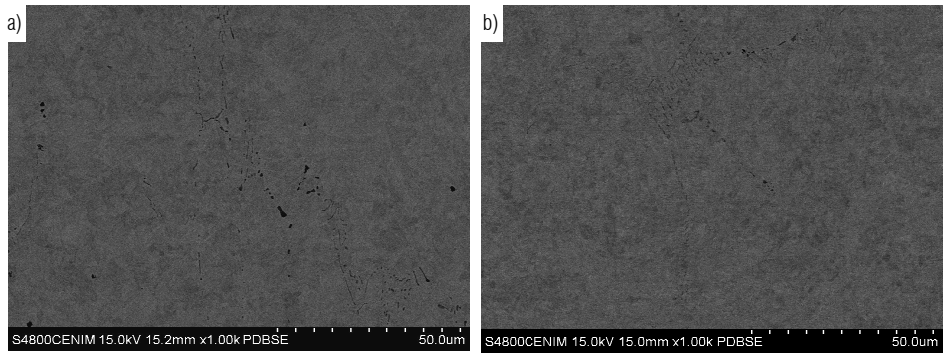


Figura 5.32. Microestructura por electrones retrodispersados para la aleación II-0,05Nb0,8Ti, a) Después del tratamiento térmico, b) Ensayada a compresión a 600 °C.

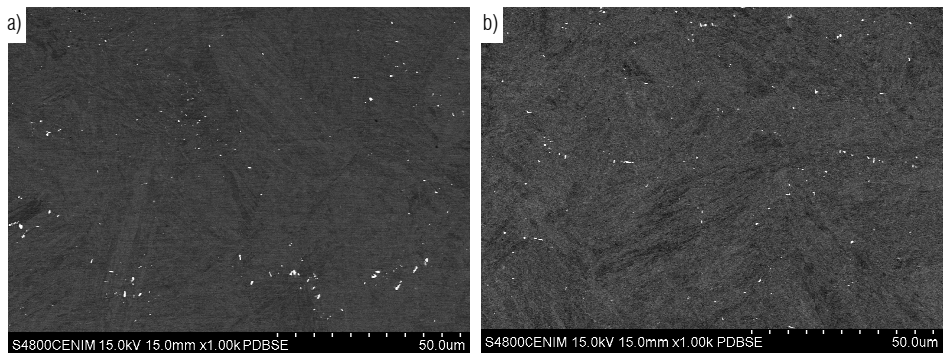


Figura 5.33. Microestructura por electrones retrodispersados para la aleación II-1,5Re, a) Después del tratamiento térmico, b) Ensayada a compresión a 600 °C.

Precipitación de M_6C

Las figuras 5.34 y 5.35 muestran la microestructura después del ensayo de fluencia para las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re, respectivamente.

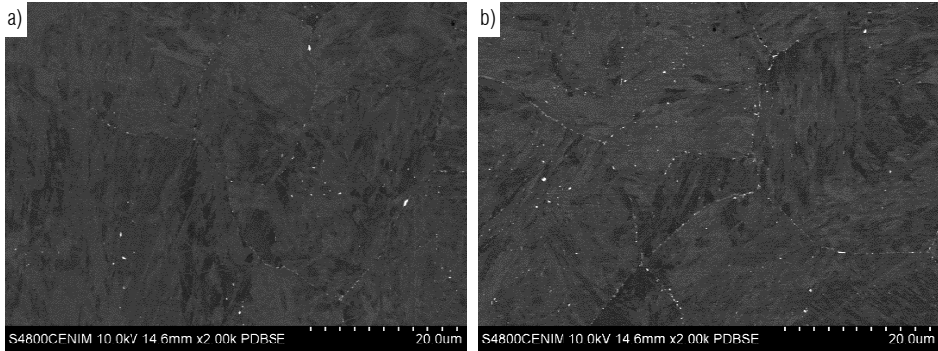


Figura 5.34 Microestructura por electrones retrodispersados para la aleación II-0,05Nb ensayada a fluencia a, a) 300 MPa (307 h) y b) 200 MPa (873 h).

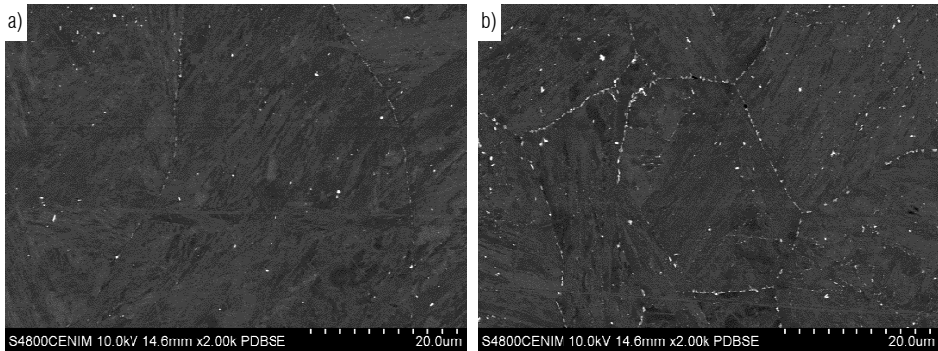


Figura 5.35. Microestructura por electrones retrodispersados para la aleación II-1,5Re ensayada fluencia a, a) 300 MPa (202 h) y b) 200 MPa (1642 h).

Las imágenes de la izquierda (5.34a y 5.35a) corresponden a las aleaciones ensayadas a 300 MPa, con un tiempo a rotura de 307 y 202 horas mientras que las imágenes de la derecha (5.34b y 5.35b) muestran la microestructura después del ensayo a 200 MPa, con tiempos de 873 y 1642 horas, para cada una de las aleaciones respectivamente. Se observa un aumento de la precipitación de partículas brillantes que han sido identificadas como carburos M_6C , tanto en borde de placa martensítica como, sobre todo, en frontera de grano. Este fenómeno se produce para ambas aleaciones aunque es más acusado en la

aleación II-1,5Re que en la aleación II-0,05Nb. En las figuras 5.36 y 5.37 se muestran precipitados del tipo M_6C en las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re y sus correspondientes espectros por dispersión de energías.

No se observa un aumento de tamaño significativo con respecto a los M_6C ya existentes después del tratamiento térmico aunque se producen ligeros cambios en la composición. Los precipitados M_6C de la aleación II-0,05Nb han perdido el 4 % en masa de Nb que presentaban después del tratamiento térmico, puesto que este elemento ha difundido, como se verá a continuación, para precipitar en forma de NbC, mientras que los analizados en la aleación II-1,5Re mantienen su composición, con pequeños contenidos en Re. Al igual que para las partículas analizadas después del tratamiento térmico, el contenido en Mo es superior en los precipitados M_6C encontrados en la aleación II-0,05Nb que en los de la aleación II-1,5Re.

Precipitación y engrosamiento de $M_{23}C_6$

Otro de los fenómenos provocados por el tiempo de permanencia a elevada temperatura es la precipitación y engrosamiento de los carburos $M_{23}C_6$. Estos precipitados fueron identificados después del tratamiento térmico, únicamente y en muy baja fracción, en la aleación II-1,5Re pero después de los ensayos de fluencia precipitan también en la frontera de grano de la aleación II-0,05Nb, aunque de forma muy fina.

En la figura 5.38 se muestra la microestructura para la aleación II-1,5Re ensayada a 200 MPa y 1642 horas, donde se observan estos precipitados. Mientras que los carburos M_6C precipitan tanto en frontera de grano como en borde de placa martensítica, los $M_{23}C_6$ se han identificado únicamente en la frontera de grano, donde se alternan con los M_6C (M_6C con un contraste más brillante y $M_{23}C_6$ con tono gris claro).

Después del tratamiento térmico, los precipitados $M_{23}C_6$ presentan tamaños entre 50 y 200 nm en la aleación II-1,5Re mientras que después del ensayo a fluencia a 200 MPa, con un tiempo de rotura de 1642 horas, alcanzan los 500 nm.

Estos precipitados no han sufrido grandes cambios en su composición aunque el contenido en Re ha aumentado ligeramente hasta una relación en masa W/Re $\approx 1,6$. Por su parte, en la aleación II-0,05Nb, no superan los 100 nm.

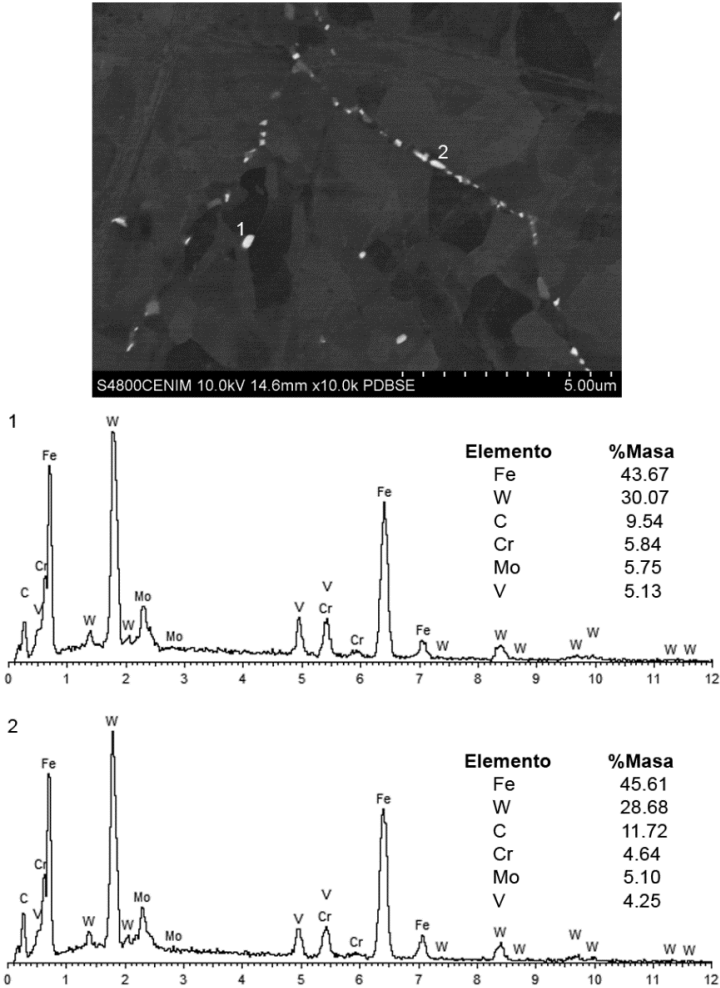


Figura 5.36. Microestructura por electrones retrodispersados y espectro por dispersión de energías para dos carburos M_6C en la aleación II-0,05Nb ensayada a fluencia a 200 MPa (873 h).

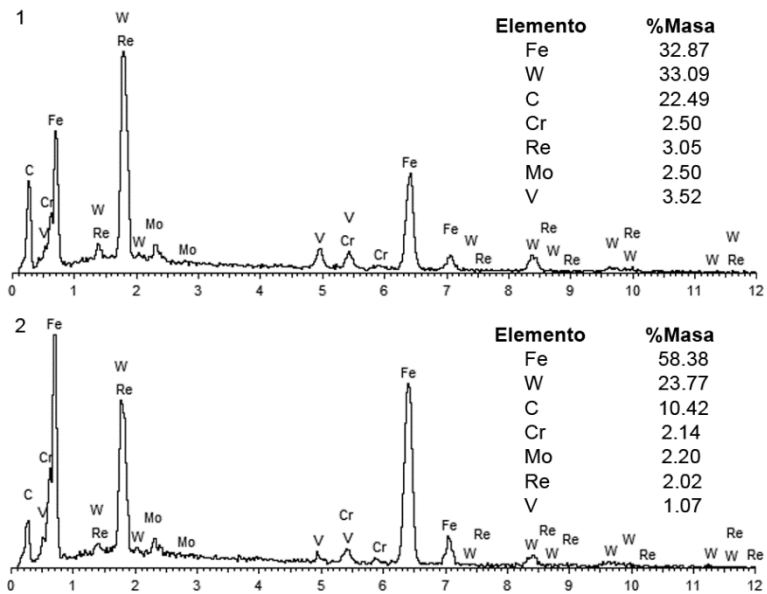
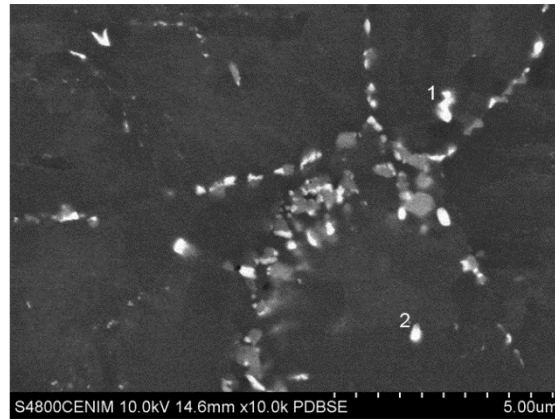


Figura 5.37. Microestructura por electrones retrodispersados y espectros por dispersión de energía para dos carburos M_6C en la aleación II-1,5Re ensayada a fluencia a 200 MPa (1642 h).

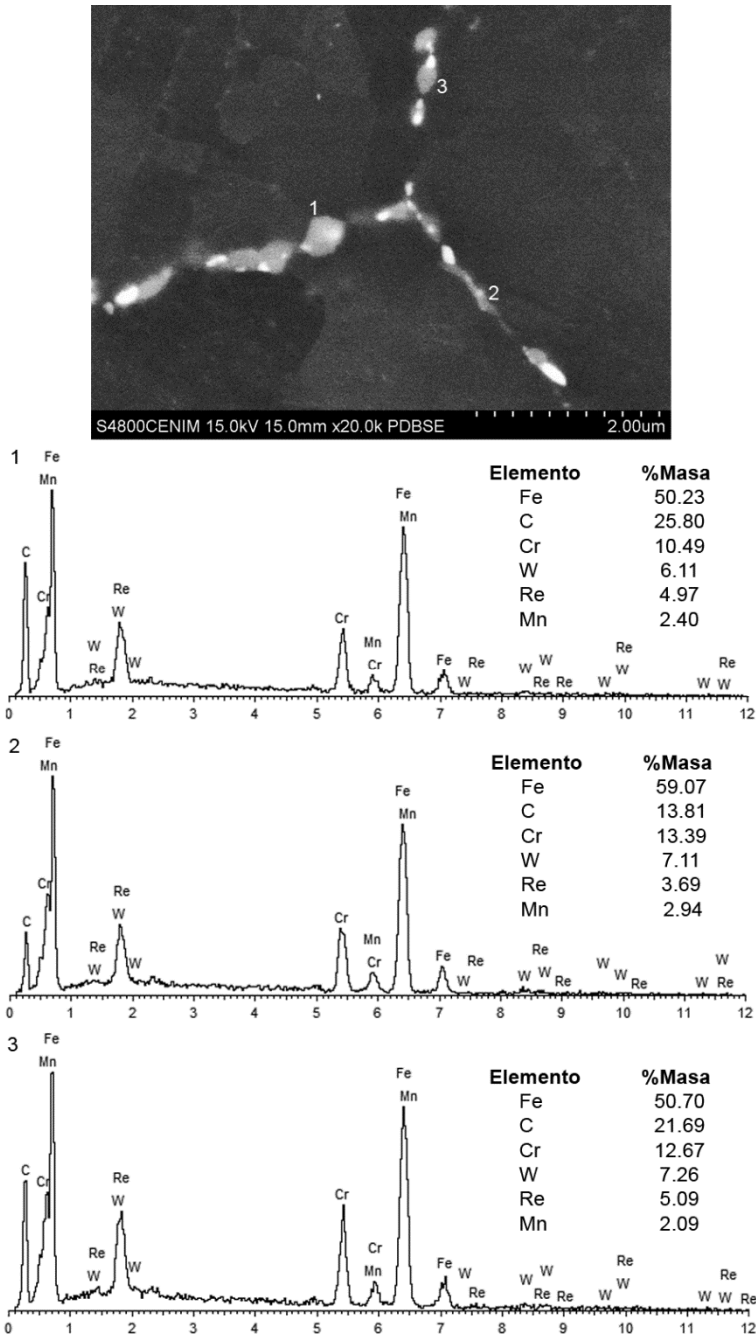


Figura 5.38. Microestructura por electrones retrodispersados y espectros por dispersión de energía para dos carburos $M_{23}C_6$ en la aleación II-1,5Re ensayada a fluencia a 200 MPa (1642 h).

Precipitación de NbC

En la aleación II-0,05Nb se observa la precipitación de partículas aisladas ricas en Nb que se forman en frontera de grano. Estas partículas no se encontraron en la microestructura después del tratamiento térmico, aunque no se descarta que se trate de partículas no disueltas durante la solubilización, y alcanzan tamaños que pueden superar las 2 μm después el ensayo a 200 MPa durante 873 horas. La pérdida en Nb que sufren los precipitados M_6C durante los ensayos de fluencia podría relacionarse con la formación y/o engrosamiento de estas partículas.

En la figura 5.39 se muestra una imagen con precipitados de este tipo y sus respectivos espectros por dispersión de energías. Contiene aproximadamente 50 % Nb, 20 % C y 20 % Fe, composición cercana a la predicha por ThermoCalc para los precipitados MX estables tanto a 1050 como a 700 °C (tablas 5.1 y 5.3). Además se observa que durante los ensayos de fluencia se produce la fractura de estas partículas y son lugar de nucleación de cavidades, al igual que en el caso de las aleaciones del grupo I.

Degradación de la estructura de placas martensíticas

Durante el tiempo de permanencia bajo las condiciones de fluencia los elementos en solución sólida y las partículas de refuerzo pierden su efectividad para el anclaje de las dislocaciones y las fronteras de grano y se produce la coalescencia de las placas martensíticas. Mediante los estudios por EBSD es posible diferenciar cada una de las placas a partir de sus diferentes orientaciones cristalográficas y observar los cambios que se producen. En la figura 5.40 se recogen los mapas correspondientes a la aleación II-0,05Nb en tres estados distintos: a) después del tratamiento térmico, b) después del ensayo de fluencia a alta tensión (300 MPa) y c) después del ensayo de fluencia a baja tensión (200 MPa). Los distintos colores representan las diferentes orientaciones cristalográficas mientras que las líneas blancas indican fronteras de grano o subgrano con una desorientación de entre 2 y 15° y las líneas negras representan desorientaciones < 15°.

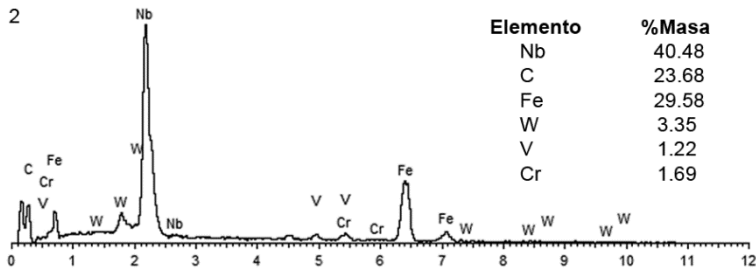
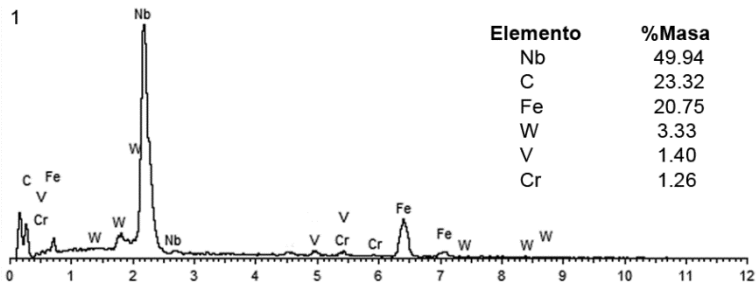
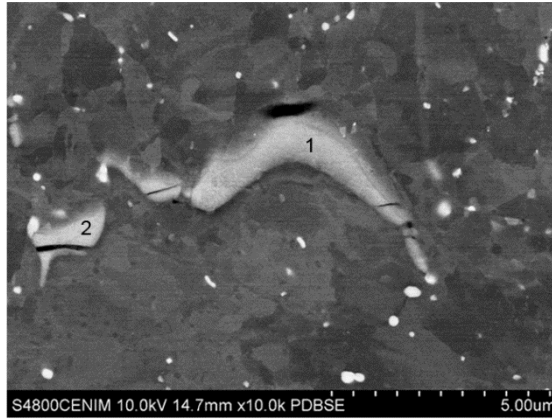


Figura 5.39. Microestructura por electrones retrodispersados y espectro por dispersión de energías para dos carburos NbC en la aleación II-0,05Nb ensayada a fluencia a 200 MPa (873 h).

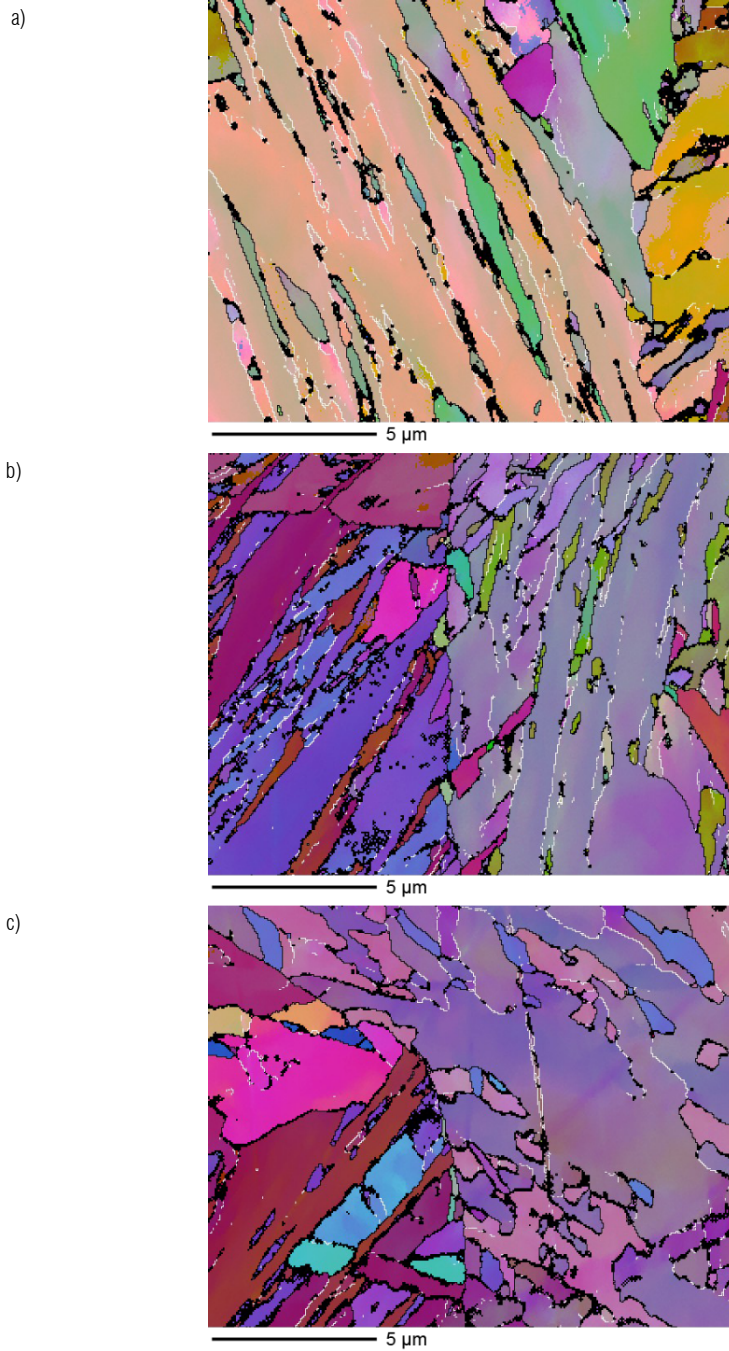


Figura 5.40 .Mapas de EBSD para la aleación II-0,05Nb, a) Después del tratamiento térmico, b) Ensayada a fluencia a 300 MPa (307h) y c) ensayada a fluencia a 200 MPa (873 h).

El mapa obtenido después del tratamiento térmico muestra una estructura de finas placas martensíticas separadas por fronteras de bajo ángulo de desorientación (entre 2 y 10°). Después del ensayo de fluencia a 300 MPa y 202 horas de tiempo a rotura la microestructura obtenida es muy similar, en cambio, después del ensayo a 200 MPa, con un tiempo de rotura de 1648 horas, se observa la desaparición de gran parte de las fronteras de bajo ángulo entre placas martensíticas debido a la migración de las partículas de refuerzo hacia las fronteras de grano de manera que se produce la coalescencia de placas con la consecuente pérdida de propiedades mecánicas del material [28].

5.1.4.4. Estudio de la fractura

En las figuras 5.41 y 5.42 se muestran las vistas generales de las probetas ensayadas a fluencia a alta y baja tensión y la sección longitudinal de la zona de rotura para las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re, respectivamente.

Se observa que el modo de fractura presenta pequeñas diferencias tanto en función de la aleación como de la tensión aplicada. Para la aleación II-0,05Nb la rotura se produce por la nucleación y crecimiento de cavidades que se forman tanto junto a los precipitados NbC como a los M_6C , tanto en frontera de grano como en borde de placa martensítica. Estas cavidades tienden a crecer a través de la matriz antes de coalescer, dando lugar a cavidades grandes y redondeadas. En las imágenes de la figura 5.43 se observan los detalles, tanto para el material ensayado a alta como para el ensayado a baja tensión.

En cambio, la aleación II-1,5Re muestra una mayor cantidad de partículas $M_{23}C_6$ y M_6C en frontera de grano. Las cavidades nuclean alrededor de estos precipitados y la coalescencia entre cavidades próximas se produce a lo largo de la frontera de grano. En este caso no se observa el crecimiento de las cavidades a través de la matriz tal y como se puede apreciar para la aleación II-0,05Nb.

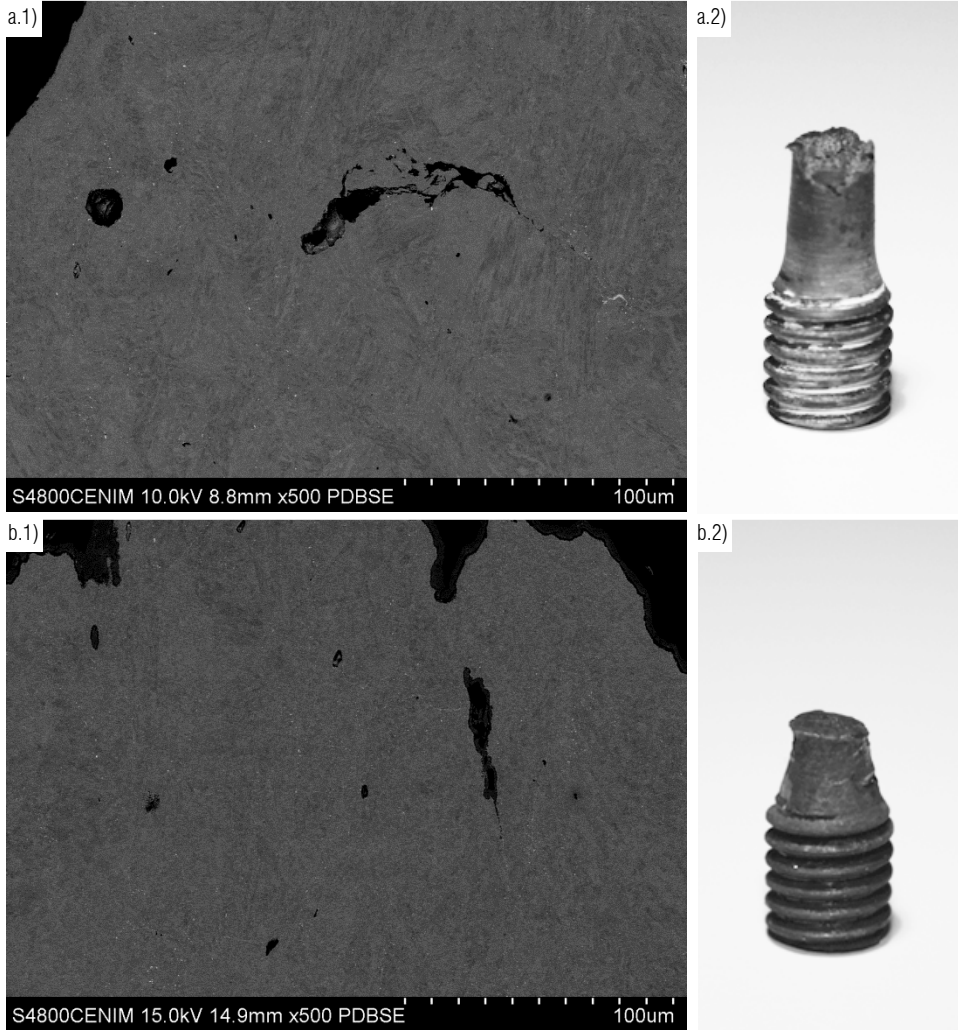


Figura 5.41. Microestructura por electrones retrodispersados de la sección longitudinal de la zona de rotura y detalle de la probeta para la aleación II-0,05Nb sometida a fluencia a a) 300 MPa (307 h) y b) 200 MPa (873h).

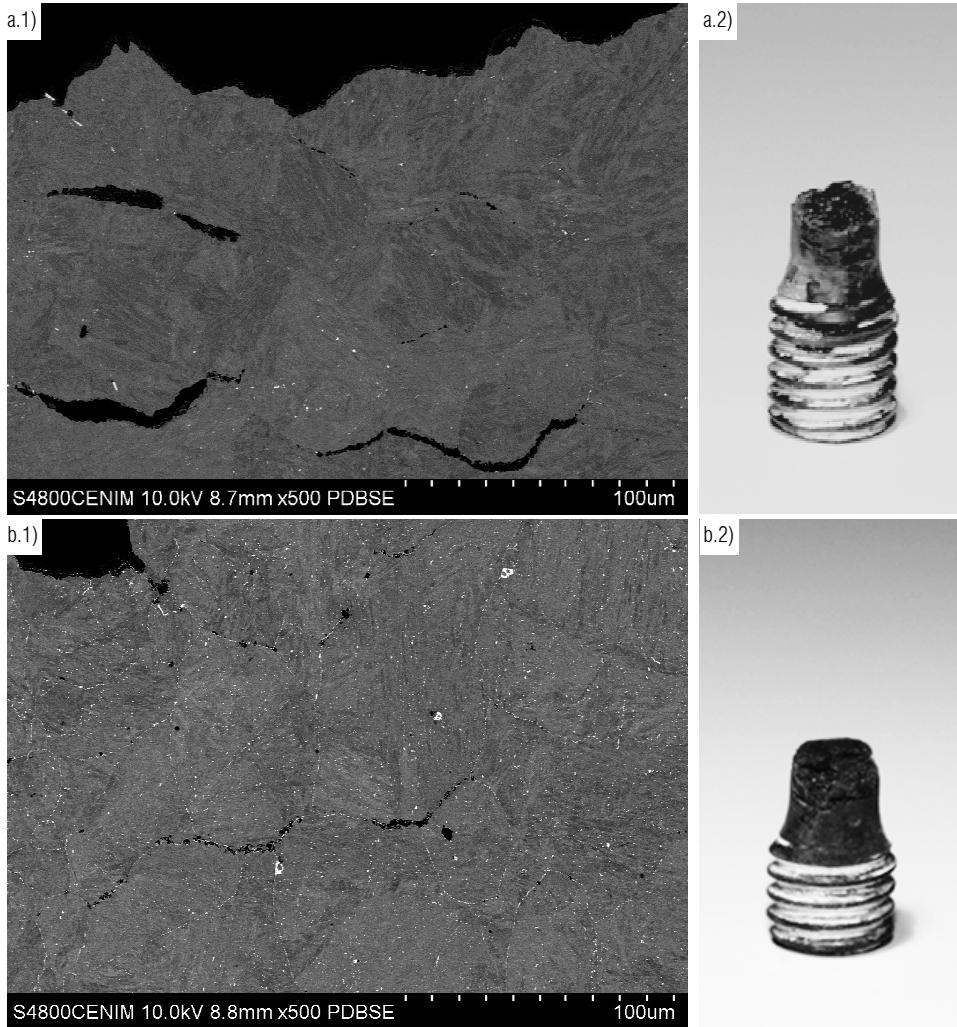


Figura 5.42. Microestructura por electrones retrodispersados de la sección longitudinal de la zona de rotura y detalle de la probeta para la aleación II-1,5Re sometida a fluencia a a) 300 MPa (202 h) y b) 200 MPa (1642 h).

Las diferencias encontradas entre el modo de fractura de las dos aleaciones sugieren que la matriz de la aleación II-1,5Re es más resistente que la aleación II-0,05Nb. La presencia de carburos M_6C , de tamaños lo suficientemente pequeños como para dificultar el movimiento de las dislocaciones, es mayor en la aleación con Re que en la aleación con Nb. Estos precipitados endurecen el material y dificultan la propagación de las cavidades. Por este motivo la aleación con Nb, con una matriz más débil, muestra mayor crecimiento de las cavidades a través de la matriz mientras que la aleación con Re, con una matriz más endurecida por la precipitación, la fractura se produce por la coalescencia de cavidades próximas que nuclean en frontera de grano.

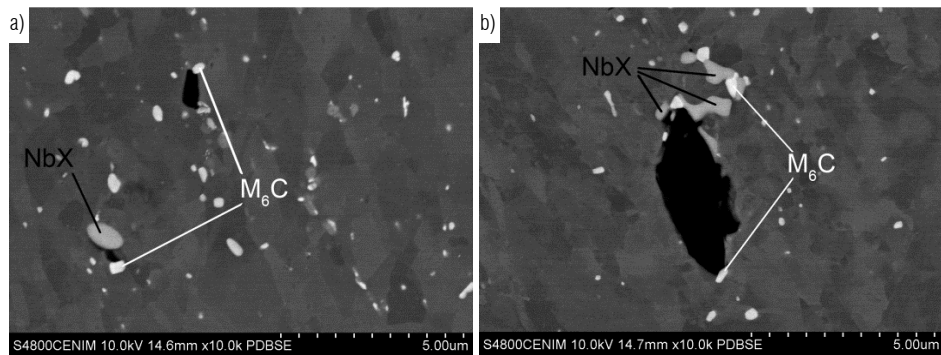


Figura 5.43. Formación de cavidades junto a los precipitados MX y fase Laves para la aleación II-0,05Nb ensayada a a) 300 MPa (202 h) y b) 200 MPa (1642 h).

Además, los precipitados M_6C encontrados en la aleación con Re presentan menor contenido en Mo que los M_6C de la aleación con Nb por lo que, a pesar de que su fracción en volumen es mayor, es posible que parte del Mo permanezca en solución sólida en la aleación II-1,5Re, contribuyendo también al endurecimiento de la matriz.

5.2. CONCLUSIONES ACEROS 2,25 % CR

1. Después del tratamiento térmico de solubilización a 1050 y revenido a 700 °C, en ambos casos durante una hora y con enfriamiento al aire, las aleaciones

II-0,05Nb y II-1,5Re presentan una microestructura bainítico-martensítica revenida reforzada por precipitados M_6C y $M_{23}C_6$. Además de estos precipitados, las simulaciones con el programa Thermo-Calc predicen la presencia de una fracción de volumen en torno al 0,4 % de partículas MX aunque no pudieron ser detectadas con la ayuda del SEM. Por el contrario, la aleación II-0,05Nb0,8Ti presenta una microestructura ferrítica con una elevada cantidad de carburos TiC, principalmente en frontera de grano, que no se disolvieron durante el tratamiento de solubilización, y una pequeña fracción de volumen de $M_{23}C_6$.

2. La microestructura después del tratamiento térmico esta endurecida por varios mecanismos tales como la presencia de elementos en solución sólida, la alta densidad de dislocaciones, la estructura de grano y placa martensítica (en las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re) y los dos tipos de partículas de segunda fase identificados (M_6C y $M_{23}C_6$). Todos ellos, sobre todo las partículas de refuerzo, determinan las buenas propiedades mecánicas de las aleaciones a alta temperatura.
3. Durante los ensayos de compresión a temperaturas entre 540 y 600 °C, la aleación II-0,05Nb0,8Ti muestra una resistencia mecánica considerablemente menor que las otras dos aleaciones, que se puede asociar a la ausencia de una estructura de martensita revenida y a una menor contribución de las partículas de segunda fase al endurecimiento del material. Se obtienen valores de $n > 20$ y $Q_c \approx 400$ kJ/mol para las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re y $n > 11$ y $Q_c \approx 200$ kJ/mol para la aleación II-0,05Nb0,8Ti. Debido a que las partículas de TiC son relativamente grandes y están principalmente en frontera de grano, el mecanismo que debe actuar en este caso es la transferencia de carga de la matriz al refuerzo, y esta contribución causa un endurecimiento mucho menor que la interacción de las dislocaciones con los precipitados de pequeño tamaño.
4. Al representar de manera conjunta los valores de la velocidad de deformación en función de la tensión aplicada para el estado estacionario, derivados de los ensayos de compresión y los de fluencia, a 600 °C, para las dos aleaciones

ensayadas, II-0,05Nb y II-1,5Re, se observa que a partir de un cierto valor de tensión se produce una disminución en la pendiente de la curva desde $n \approx 20$ para la región de alta tensión hasta valores de $n \approx 5$. La transición entre ambas regiones se produciría en torno a 80 horas y 390 MPa para la aleación II-0,05Nb y 100 horas y 430 MPa para la aleación II-1,5Re.

5. Las diferencias en el comportamiento del material entre las regiones de alta y baja tensión se asocian a la degradación microestructural que tiene lugar bajo las condiciones de fluencia y que produce un cambio en el mecanismo de deformación. El mecanismo que controla la deformación en la región de alta tensión es la interacción entre las dislocaciones con los obstáculos, especialmente los precipitados finos y, en menor medida, las fronteras de placas martensíticas. En la región de baja tensión, los largos tiempos de permanencia bajo condiciones de fluencia producen una paulatina degradación de la microestructura asociada a la difusión, que incluye la disminución de la densidad de dislocaciones, la pérdida de la estructura de placas martensíticas y sobre todo la coalescencia de las partículas de segunda fase. Los precipitados, al aumentar de tamaño, pierden su efecto endurecedor y comienza a ser importante la contribución de un mecanismo de deformación por movimiento de dislocaciones controlado por el trepado.
6. Las dos aleaciones sometidas a fluencia muestran diferencias en el modo de fractura. En la aleación II-0,05Nb, la nucleación de las cavidades tiene lugar junto a los precipitados NbC y M_6C y sufren un crecimiento a través de la matriz previo a la coalescencia mientras que en la aleación II-1,5Re, las cavidades se forman junto a las partículas $M_{23}C_6$ y M_6C y la coalescencia se produce en frontera de grano, sin crecimiento significativo a través de la matriz.
7. La mayor resistencia de la aleación II-1,5Re frente a la II-0,05Nb puede justificarse considerando el mayor contenido en partículas nanométricas de carburos M_6C y que la presencia de Re tanto en estas partículas como en los carburos $M_{23}C_6$ que mantienen la estabilidad microestructural durante más tiempo.

8. El valor de la tensión a rotura estimado para los tiempos de referencia presenta diferencias en función del método de extrapolación empleado. El método de Larson-Miller ofrece valores ligeramente inferiores recogidos en la bibliografía con tensiones cercanas 43 y 5 MPa para 10.000 y 100.000 horas para la aleación II-0,05Nb y próximas a 18 y 90 MPa, respectivamente, para la aleación II-1,5Re. Sin embargo, tanto la extrapolación gráfica como el método de Monkman-Grant sitúan ambas aleaciones, sobre todo la II-1,5Re, considerablemente por encima de los valores obtenidos por otros autores, con tensiones a rotura que alcanzan valores próximos a 80 MPa y 150 MPa para 10.000 horas y 32 y 95 MPa para 100.000 horas, para la aleación con Nb y Re respectivamente.

5.3. 2.25 % CR STEELS CONCLUSIONS

1. After heat treatment consisting on normalizing at 1050 and tempering at 700 °C, both of them during one hour and air cooling, II-0.05Nb and II-1.5Re alloys presented tempered bainitic-martensitic microstructure, reinforced by M_6C and $M_{23}C_6$ precipitates. In addition to these carbides, Thermo-Calc simulations predicted the presence of about 0.4 % volume fraction of MX particles which have not been identified by SEM. In contrast, alloy II-0.05Nb0.8Ti showed a ferritic microstructure with high amount of TiC carbides, mainly in grain boundary, which did not dissolve during normalizing treatment, and a small volume fraction of $M_{23}C_6$.
2. Microstructure after heat treatment is strengthened by several mechanisms, such as the presence of elements in solid solution, high dislocation density, martensitic grain and lath structure (in alloys II-0.05Nb and II-1.5Re) and two types of second phase particles ($M_{23}C_6$ and M_6C). All of them, specially reinforcing particles, determine the good mechanical properties of the alloys at high temperature.

3. During compression tests at temperatures between 540 and 600 °C, II-0.05Nb0.8Ti alloy showed considerably lower mechanical resistance than the other two alloys. This was associated to the absence of a tempered martensitic microstructure and the lower contribution of second phase particles to the material strengthening. Values of $n > 20$ and $Q_c \approx 400$ kJ/mol have been obtained for II-0.05Nb and II-1.5Re alloys and $n > 11$ and $Q_c \approx 200$ kJ/mol for II-0.05Nb0.8Ti alloy. Since TiC are relatively large and are localized mainly in grain boundaries, stress transfer mechanisms between matrix and reinforcing particles must be acting, but its contribution to the microstructure strengthening is much lower than the one of interaction between dislocations and fine precipitates.
4. Combined representation of strain rate as a function of applied stress in the stationary stage from compression tests and creep tests, at 600 °C, for both tested alloys, II-0.05Nb and II-1.5Re, showed a decrease in the slope of the curve at certain stress value, from $n \approx 20$ in the high strain region to $n \approx 5$. Transition between both regions is predicted to occur approximately after 80 hours and 390 MPa for alloy II-0,05Nb and after 100 hours and 430 MPa for alloy II-1,5Re.
5. Behavior differences between high and low stress regions are associated with the microstructural degradation which takes place under creep conditions and causes a change in the deformation mechanism. Controlling deformation mechanism in the high stress region is the interaction between dislocations and obstacles, mainly fine precipitates and, to lower extent, martensitic lath boundaries. In the low stress region, longer time under creep conditions causes a gradual degradation of microstructure associated with diffusion, which includes the decrease of dislocation density, the loss of martensitic lath structure and, specially, the coalescence of second phase particles. When increasing its size, precipitate strengthening contribution decreases and climb-controlled dislocation movement becomes important.

6. Creep fracture typology showed slight differences between both alloys. In II-0.05Nb alloy, cavities nucleation takes place next to NbC and M_6C particles and they grow through the matrix prior to coalescence. On the other hand, in II-1.5Re alloy, cavities nucleate next to $M_{23}C_6$ and M_6C particles and coalescence occurs throughout the grain boundary, without significant growth through the matrix.
7. The higher strength showed by II-1.5Re alloy compared to II-0.05Nb alloy can be justified considering its higher volume fraction of nanosized M_6C and the presence of Re, both in these particles and in $M_{23}C_6$ carbides which stabilizes the microstructure.
8. Estimated creep rupture stress for reference periods presented differences depending on extrapolation method. Larson-Miller method offers slightly lower values compared to those reported in the literature, with rupture stresses close to 43 and 5 MPa for 10,000 and 100,000 hours respectively for II-0.05Nb alloy and close to 18 and 90 MPa, respectively for II-1.5Re alloy. However, both the graphical extrapolation and Monkman-Grant method placed both alloys, especially II-1.5Re, considerably above the values obtained by other authors, reaching stress rupture close to 80 and 150 MPa for 10,000 hours and 32 and 95 MPa for 100,000 hours, for Nb and Re containing alloys, respectively.

5.4. REFERENCIAS

- [1] Durand-Charre M., Microstructure of Steels and Cast Irons, Springer, 2010.
- [2] Rajan T.V, Sharma, A., Heat Treatment: Principles and Techniques, Second ed., PHI Learning Private Limited, 2013.

- [3] Lee Jae S., Armaki H. G., Maruyama K., Muraki T., Asahi H., "Causes of breakdown of creep strength in 9Cr–1.8W–0.5Mo–VNb steel", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 428, pp. 270-275, 2006.
- [4] Abbaschian R., Reed-Hill R., *Physical Metallurgy Principles*, Cengage Learning, 2008.
- [5] Klueh R. L., Harries D. R., *High-chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications*, 2001.
- [6] Brooks C.R., *Principles of the Heat Treatment of Plain Carbon and Low Alloy Steels*, ASM International, 1996.
- [7] Kuokkala V-T., Curtze S., Isakov M., Hokka M., "Dynamic Thermo-Mechanical Response of Austenite Containing Steels," in *Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics*, 2011, pp. 337-342.
- [8] Yip-Wah C., *Introduction to Materials Science and Engineering*, CRC Press, 2006.
- [9] Bhadeshia H., Honeycombe R., *Steels: Microstructure and Properties: Microstructure and Properties*, Butterworth-Heinemann, 2001.
- [10] Totten G. E., Howes M. A. H., *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies*, CRC Press, 2006.
- [11] Hald J., "Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 85, pp. 30-37, 2008.
- [12] Murthy V. S. R., Jena A. K., Gupta K. P., Murty G. S., *Structure And Properties Of Engineering Materials*, Tata McGraw-Hill, 2003.
- [13] Abe F., Taneike M., Sawada K., "Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 84, pp. 3-12, 2007.
- [14] Kuneida T., Yamashita, K., Murata, Y., Koyama, T., Moriga, M., "Effect of Rhenium Addition on Tungsten Diffusivity in Iron-Chromium Alloys", *Materials Transactions*, vol. 47, pp. 2106-2108, 2006.

- [15] Taneike M., Fujitsuna N., Abe F., "Improvement of creep strength by fine distribution of TiC in 9Cr ferritic heat resistant steel", *Materials Science and Technology*, vol. 20, pp. 1455-1461, 2004.
- [16] Min K.S., Lee S. C., Nam S.W., "Effects of TiC and Cr₂₃C₆ Carbides on Creep-Fatigue Properties in AISI 321 Stainless Steel", *Materials Transactions*, vol. 43, pp. 2808-2812, 2002.
- [17] Gustafson Å., "Coarsening of TiC in austenitic stainless steel — experiments and simulations in comparison", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 287, pp. 52-58, 2000.
- [18] Sherby O. D., Burke P. M., "Mechanical behavior of crystalline solids at elevated temperature", *Progress in Materials Science*, vol. 13, pp. 323-390, 1968.
- [19] Klueh R. L., "Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors", *International Materials Reviews*, vol. 50, pp. 287-310, 2005.
- [20] Mazaheri M., Djavanroodi F., Nikbin K. M., "Creep life assessment of an overheated 9Cr-1Mo steel tube", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 87, pp. 746-752, 2010.
- [21] Yagi K., Abe F., "Creep-resistant Steels," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, K. H. Jürgen Buschow, et al., Eds., ed Oxford: Elsevier, 2001, pp. 1840-1845.
- [22] Evans M., "Some interpolative properties of the Monkman-Grant empirical relation in 214Cr-1Mo steel tubes", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 72, pp. 177-191, 1997.
- [23] Pelleg J., *Mechanical Properties of Materials* Springer, 2012.
- [24] Sundararajan G., "The Monkman-Grant relationship", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 112, pp. 205-214, 1989.
- [25] Whittaker M. T., Wilshire B., "Creep and creep fracture of 2.25Cr-1.6W steels (Grade 23)", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 4932-4938, 2010.

- [26] Igarashi M., Yoshizawa M., Matsuo H., Miyahara O., Iseda A., "Long-term creep properties of low C–2.25Cr–1.6W–V–Nb steel (T23/P23) for fossil fired and heat recovery boilers", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 510–511, pp. 104-109, 2009.
- [27] Bendick W., Gabrel J., Hahn B., Vandenberghe B., "New low alloy heat resistant ferritic steels T/P23 and T/P24 for power plant application", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 84, pp. 13-20, 2007.
- [28] Ghassemi A. H., Chen R., Maruyama K., Igarashi M., "Premature creep failure in strength enhanced high Cr ferritic steels caused by static recovery of tempered martensite lath structures", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 6581-6588, 2010.

6. CONCLUSIONES GENERALES

6.1. CONCLUSIONES GENERALES

El desarrollo de la investigación ha permitido extraer las siguientes conclusiones generales:

1. El programa Thermo-Calc constituye un importante punto de partida para la selección de aceros ferríticos con buena resistencia a fluencia, ya que permite descartar composiciones para las que aparecen fases que según la literatura dan lugar a un mal comportamiento a fluencia. De esta forma se reduce de manera considerable el número de aleaciones a ensayar antes de desarrollar un nuevo producto, con el consecuente ahorro económico y de tiempo. Sin embargo, dado que no establece la cinética de precipitación y coalescencia de una fase en la microestructura, es necesaria la obtención de las aleaciones seleccionadas para proceder a su caracterización microestructural y mecánica.

2. Las temperaturas de solubilización y revenido deben ser elegidas para maximizar la puesta en solución de partículas de segunda fase y conseguir así la precipitación, durante el revenido, de un mayor número de partículas de refuerzo, finas y homogéneamente distribuidas, que garanticen una mayor resistencia mecánica a alta temperatura.
3. La efectividad de las partículas de refuerzo para mejorar la resistencia a fluencia depende de su tamaño, distribución y estabilidad bajo elevada temperatura. Los precipitados de tamaño nanométrico y distribución homogénea son los más efectivos, ya que contribuyen a reducir el recorrido libre medio de las dislocaciones. Su resistencia a la coalescencia garantiza el buen comportamiento a alta temperatura durante más tiempo.
4. La presencia de Re en los precipitados $M_{23}C_6$ y M_6C , dificulta su coalescencia y migración hacia las fronteras de grano por lo que se prolonga su efecto endurecedor.
5. Cuando se ensayan a alta temperatura, las aleaciones estudiadas muestran un cambio de comportamiento entre las regiones de altas y bajas tensiones que se caracteriza por una disminución del valor del exponente de la tensión, n , desde valores superiores a 14 hasta un valor de aproximadamente 5. Esta disminución de n en la zona de bajas tensiones se ha relacionado con la degradación microestructural que sufre la aleación durante el tiempo de permanencia a elevada temperatura, asociada a los procesos de difusión, y que tiene como consecuencia que los mecanismos de endurecimiento dejen de ser efectivos. Este cambio en el comportamiento mecánico se observa también al representar el tiempo de rotura frente a la tensión aplicada.
6. Los ensayos de fluencia acelerados son útiles para estudiar la resistencia a alta temperatura del material debido a que se obtienen resultados en tiempos cortos. Sin embargo, debido a que el tiempo necesario para que determinados cambios microestructurales comiencen a ser perjudiciales para el comportamiento en fluencia, pueden existir diferencias entre los resultados extrapolados y el comportamiento real del material bajo las condiciones de

servicio, de manera que el material falle bajo menores cargas aplicadas y tiempos de permanencia menores.

6.2. GENERAL CONCLUSIONS

The following general conclusions have been extracted from the research development:

1. Thermo-Calc software is an important starting point for the selection of high creep strength ferritic and ferritic-martensitic steels and to discard compositions containing phases established as detrimental for creep resistance in the literature. This significantly reduces the number of tested alloys needed before the development of a new product with the consequent saving of cost and time. However, since Thermo-Calc does not provide the kinetics of precipitation and coalescence of a phase in the microstructure, obtaining the selected alloys is still necessary to allow its mechanical and microstructural characterization.
2. Normalizing and tempering temperatures should be chosen with the aim of maximizing second phase dissolution and allowing the precipitation of high amount of fine and homogeneously distributed reinforcing particles to ensure the good mechanical strength at high temperature.
3. Reinforcing particles effectiveness to enhance creep resistance depends on its size, distribution and stability at high temperature. Nanometric-size and homogeneously distributed particles are the most effective since they contribute to the reduction of the mean free path of dislocations. They are also more resistant to coalescence, so ensuring good performance at high temperature for longer time.

4. The presence of Re in $M_{23}C_6$ and M_6C precipitates slows their coalescence and migration towards the grain boundary so the strengthening effect of these particles lasts longer.
5. When tested at high temperature, the studied alloys show a behavior change between high and low stress regions which is characterized by a decrease in the value of the stress exponent, n , from values above 14 to a values of about 5. This reduction of n values in the low stress region has been related to the microstructural degradation suffered by the alloy during the time at high temperature associated with diffusion processes and, as a consequence, strengthening mechanisms loss their effectiveness. This mechanical behavior change is also observed when plotting rupture time as a function of applied stress.
6. Accelerated creep tests are very useful to study the high temperature strength of the material because results are provided after shorter times. However, due to the time required for some microstructural changes to begin to be detrimental to the creep behavior, there may be differences between the extrapolated results and the actual behavior of the material under service conditions, so that the material fails under lower applied stress and shorter time.

7. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

7.1. OPTIMIZACIÓN DE LOS ELEMENTOS ALEANTES Y EL TRATAMIENTO TÉRMICO

Las líneas de investigación futuras que plantea este trabajo tendrían como finalidad mejorar las propiedades a fluencia de las aleaciones estudiadas. Partiendo de los resultados obtenidos, se ha llegado a la conclusión de que es posible mejorar la resistencia mecánica a elevada temperatura modificando tanto el contenido de elementos aleantes como el tratamiento térmico.

7.1.1. Aceros 14 % Cr

Presencia de ferrita δ

El elevado contenido de Cr y W hace que se forme hasta un 18 % de ferrita δ en las aleaciones estudiadas durante el tratamiento de solubilización, cuya presencia según la literatura disminuye tanto la resistencia mecánica del material como la vida a fluencia. Existen dos maneras efectivas de disminuir el contenido de ferrita δ en estas aleaciones:

1. Reducir el contenido de Cr a hasta un 12 % para asegurar la resistencia a oxidación, y el del resto de los elementos alógenos: W, Nb y V.
2. Aumentar el contenido de elementos gammágenos como Co y Ni para asegurar que se forme un 100 % de austenita durante el tratamiento de solubilización para obtener una estructura completamente martensítica cuando se enfríe hasta temperatura ambiente.

Baja disolución de precipitados NbX durante el tratamiento de solubilización

En este estudio se ha llegado a la conclusión que de todos los mecanismos de endurecimiento se ponen en juego durante los ensayos de fluencia. La contribución más importante procede de la interacción de las dislocaciones con los precipitados nanométricos de elevada resistencia a coalescer durante el ensayo y que precipitan durante el revenido a partir de los elementos puestos en solución. Por tanto, una escasa disolución de los precipitados NbX durante el tratamiento de solubilización se traduce en un peor comportamiento a fluencia. Existen varias alternativas para evitar este fenómeno:

1. Sustitución de parte del contenido de Nb por V para minimizar la formación de precipitados gruesos NbX durante el proceso de colada, y favorecer la formación de carbonitruros mixtos (NbV)X, que son más fáciles de disolver durante el tratamiento de solubilización.

2. Aumentar la temperatura de solubilización por encima de los 1200 °C para conseguir disolver más cantidad de precipitados NbX y promover una precipitación más abundante de los mismos en forma de partículas finas y homogéneamente distribuidas durante el revenido.

Precipitación de fases Laves

Se ha demostrado que la precipitación de fases Laves de tamaño superior a 120 nm durante el ensayo de fluencia es una de las causas de que la rotura se produzca de manera prematura ya que favorecen la nucleación de grietas. Considerando que el diagrama de equilibrio Fe-W predice que a 650 °C esta cantidad de W debe estar en solución sólida, se añadió 3 % en peso de este elemento para aumentar la resistencia del material a través de un mecanismo de endurecimiento por solución sólida. Sin embargo, se ha demostrado que para este contenido de W se produce la precipitación de fases Laves, de manera que para evitar la formación de estas fases o disminuir su cinética de crecimiento habría que reducir el contenido en W de las aleaciones.

7.1.2. Aceros 2,25 % Cr

Aumento del contenido en Cr hasta el 3% en masa

Un aumento del contenido en Cr desde 2,25 al 3 % en masa supondría una mejora de la resistencia a la oxidación y un aumento de la templabilidad del material, favoreciéndose la formación de martensita frente a la de bainita durante el enfriamiento desde la temperatura de solubilización.

Baja disolución de precipitados TiC durante el tratamiento de solubilización

En la aleación II-0,05Nb0,8Ti se observa que durante la colada prácticamente todo el C que se añade reacciona con el Ti y el Nb para formar partículas de refuerzo MC que se disponen principalmente en la frontera de

grano. Como estos carburos no se disuelven durante el tratamiento de solubilización, no se formará martensita durante el enfriamiento desde la temperatura de solubilización, ni precipitarán carburos de tamaño nanométrico durante el revenido. Para evitar estos fenómenos se debería reemplazar el Ti por V como elemento aleante e incrementar la temperatura de solubilización. Así se dispondría de mayor porcentaje de C en disolución para garantizar que se forme martensita tras el tratamiento de solubilización, y favorecer la formación de partículas manométricas en una microestructura típica de un acero con bajo contenido en Cr resistente a la fluencia.

Evitar que se forme una película de precipitados en las fronteras de grano

En las aleaciones II-0,05Nb y II-1,5Re se ha comprobado que, durante el ensayo de fluencia, los precipitados que inicialmente se encuentran decorando las paredes de las placas martensítica o dispersos en la matriz, van migrando por difusión progresivamente a la frontera de grano, de manera que se puede llegar a formar una red de carburos decorando las frontera de los granos. La formación de esta red de partículas hace que la fractura se produzca de manera prematura, ya que favorecen la nucleación de grietas en las partículas más gruesas y su propagación a lo largo de la frontera de grano. Para evitar este fenómeno, se debería modificar la composición para aumentar la densidad de precipitados finos de tipo MX y disminuir la coalescencia de todos los carburos añadiendo más cantidad de elementos como el W y el Ta.

7.2. AJUSTE DE LOS MÉTODOS DE EXTRAPOLACIÓN DEL TIEMPO DE VIDA

La estimación de la tensión a rotura en fluencia para un tiempo de vida en servicio de 10.000 y 100.000 horas, presenta grandes diferencias según el método de extrapolación que se utilice. Por este motivo será necesario un estudio en mayor profundidad que permita determinar cuál de los métodos predice mejor el comportamiento del material en las condiciones en servicio.

7.3. CARACTERIZACIÓN MÁS PROFUNDA DE LOS MATERIALES DEFORMADOS EN FLUENCIA

Para analizar en mayor detalle la interacción entre las dislocaciones y las partículas de refuerzo de pequeño tamaño y la estabilidad de la microestructura durante los ensayos de fluencia, sería necesario ampliar los estudios por microscopía electrónica de transmisión para caracterizar las probetas ensayadas. Sin embargo, como este tipo análisis es muy complejo y requeriría bastante tiempo, por lo que no ha sido posible incluirlo en el presente trabajo.

7.4. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A CORROSIÓN

Además de un buen comportamiento a fluencia, estos aceros deben presentar una elevada resistencia a la corrosión y la oxidación a las elevadas temperaturas de servicio. En este trabajo se han tomado como referencia distintas publicaciones que sostienen que es necesario al menos un 12 % de Cr en aceros ferríticos y/o martensíticos cuando se requiere una buena resistencia a la corrosión a 650 °C. Sin embargo, la formación de precipitados ricos en Cr puede producir la disminución del contenido en Cr en las regiones adyacentes que puede dar lugar a corrosión localizada. Por tanto, para poder confirmar la viabilidad de estas aleaciones para la fabricación de componentes de centrales térmicas será necesario realizar ensayos de corrosión y oxidación.

