UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DESARROLLO DE MICROESTRUCTURAS DE ALTA RESISTENCIA A FLUENCIA EN ACEROS FERRÍTICOS-MARTENSÍTICOS 9Cr A TRAVÉS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESADO O DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

Tesis Doctoral

Javier Vivas Méndez

Directores:

Dr. Carlos Capdevila Montes

Dr. David San Martín Fernández

Grupo de Investigación MATERALIA

Departamento de Metalurgia Física

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Madrid, 11 de Junio de 2019

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR

D./Dña. JAVIER VIVAS MÉNDEZ,
estudiante en el Programa de Doctorado DE FÍSICAS,
de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y titulada:

DESARROLLO DE MICROESTRUCTURAS DE ALTA RESISTENCIA A FLUENCIA EN ACEROS FERRÍTICOS-MARTENSÍTICOS A TRAVÉS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESADO O DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

y dirigida por: CARLOS CAPDEVILA MONTES Y DAVID SAN MARTÍN FERNÁNDEZ

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 11 de junio de 2019

Fdo.: Javier VM

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

La presente Memoria constituye la Tesis Doctoral de D. Javier Vivas Méndez, presentada en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Este trabajo ha sido realizado en el Grupo Materalia del Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), bajo la dirección del Dr. Carlos Capdevila Montes, Investigador Científico del CSIC y de Dr. David San Martín Fernández, Científico Titular del CSIC.

"Si no lo puedes explicar de forma sencilla, es que no lo has entendido suficientemente bien."

Albert Einstein

"Nunca llegarás a tu destino si te paras a tirar piedras a cada perro que te ladre."

Winston S. Churchil

AGRADECIMIENTOS

A las primeras personas a las que les debo de agradecer toda la ayuda por su importancia, porque sin ellos este trabajo no hubiera podido salir hacia delante, son a mis directores de tesis Carlos Capdevila y David San Martín. Muchas gracias también por todos los conocimientos que me habéis enseñado, imposibles de demostrar en este manuscrito porque son mucho más que ciencia.

Otras personas que han sido clave y me han ayudado a "aguantar" este trabajo son *Los Gambiteros*, imposibles de olvidar, Miguel, David, Adriana, y Víctor, como nos hemos reído juntos y lo que nos queda, sin duda SOLO por haberos conocido toda esta aventura ha valido la pena. Disculpad si a veces he sido un poco insoportable o "*hater*" Permitirme también meter en este selecto grupo de *Los Gambiteros* al PROFESOR Hadi Torkamani, vino de estancia y desde la primera semana demostró ser un gran amigo y un fantástico, pues eso, profesor. Gracias también a Migusa, gran compañero de batalla, por esos buenos momentos y esas conversaciones tan motivadoras.

Muchísimas gracias también a Lucía, Carola, María y Rosalía, a las *Escorias* como se hacen llamar, por darme esa acogida y por enseñarme tantas cosas, me siento muy orgulloso y afortunado de haber coincido con todas vosotras.

También les tengo que dar un gran gracias por hacer posible lo imposible y por todo su compromiso a Javier Vara, Miguel Acedo, Nacho, Antonio, Nuria, y Chús sin ellos esta tesis no podría haberse acabado y casi ni empezado.

Y mas allá de las paredes del CENIM, muchísimas gracias a mis colegas del "charrio", Nieva, Xexu, Juanma, Julio y Leire, por apoyarme cuando lo necesitaba y hacer importante lo que realmente es importante.

Finalmente, quiero agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación recibida a través del programa de Formación de Personal Investigador (FPI) BES-2014-069863

RESUMEN

Actualmente, existe una necesidad de incrementar la temperatura de operación de los aceros ferríticos/martensíticos 9Cr con el objetivo de aumentar la eficiencia de las futuras centrales de generación de energía. Como ejemplo, en el caso de las centrales térmicas, un aumento del 1 % en la eficiencia implica la reducción de 2.4 millones de toneladas de CO_2, 2000 toneladas de NO_x, 2 000 toneladas de SO_2 y 500 toneladas de partículas.

La temperatura máxima de operación de los aceros ferríticos/martensíticos 9Cr está en 620 °C debido a su baja estabilidad microestructural a temperaturas más elevadas. La microestructura de estos aceros está compuesta por martensita revenida con una alta densidad de dislocaciones. Durante la fluencia, esta microestructura evoluciona hacía una microestructura más estable de ferrita y precipitados. Esta recuperación de la microestructura produce una caída de la resistencia por una disminución en la densidad de dislocaciones y engrosamiento de las lajas, paquetes y bloques martensíticos. El engrosamiento de estas características microestructurales y la caída en la densidad de dislocaciones está impedido por dos tipos de precipitados, los $M_{23}C_6$ y los MX.

Los $M_{23}C_6$ son carburos groseros enriquecidos en Cr localizados en los límites de laja y bloque martensítico y en los límites del grano austenítico previo. El principal problema de estos carburos es que tienen una velocidad de engrosamiento muy elevada, lo cual limita su capacidad para evitar el movimiento de los límites de bloque y laja martensítica durante la fluencia. El otro tipo de precipitados, los MX, son carbonitruros ricos en V y Nb, se sitúan dentro de las lajas martensíticas y poseen un tamaño inferior al de los carburos $M_{23}C_6$. Lo interesante de estos carbonitruros es su alta estabilidad térmica en el rango de temperaturas dónde se produce la fluencia, lo cual los presenta como unos

obstáculos muy efectivos para pinzar las dislocaciones durante este proceso y retardar la degradación microestructural.

El objetivo de esta tesis se centra en desarrollar, en estos aceros, microestructuras que posean una mayor estabilidad a fluencia que las microestructuras actuales. Para lograr ésto, se ha considerado la alta estabilidad térmica de los precipitados MX y se ha asumido que, si se consigue una alta densidad en número dentro de las lajas martensíticas de estos precipitados, la resistencia a fluencia será mejorada considerablemente.

Para alcanzar este objetivo se van a utilizar dos estrategias. Una de ellas consiste en aplicar un tratamiento termomecánico a un acero comercial, como ruta de procesado alternativa a la actual. La otra consiste en desarrollar nuevas composiciones de acero conservando la ruta de procesado convencional (que no incluye un tratamiento termomecánico como se describirán más adelante).

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del tratamiento termomecánico muestran importantes mejoras en cuanto a la resistencia a fluencia comparado con el acero comercial procesado convencionalmente. Sin embargo, junto con esta mejora de resistencia a fluencia se observa una considerable caída en la ductilidad de fluencia, lo cual limita su uso por motivos de seguridad. La mejora en la resistencia a fluencia se atribuye a la mayor densidad numérica de precipitados MX. La caída en la ductilidad se relaciona con el aumento del tamaño de grano austenítico producido por la mayor temperatura de austenización del tratamiento termomecánico comparada con la temperatura de austenización del tratamiento convencional.

Con respecto a los resultados obtenidos para el nuevo grado de aceros denominados HDSN (High Density of Stable Nanoprecipitates), la resistencia a fluencia es similar a la del acero comercial tratado termomecánicamente, pero sus valores de ductilidad a fluencia son superiores éste y similares a los del acero

comercial tratado convencionalmente. Estos valores similares de resistencia a fluencia se relacionan con una parecida distribución de precipitados MX. Por otro lado, los valores de ductilidad a fluencia se atribuyen a la temperatura de austenización convencional empleada y al papel de los precipitados MX que no han sido disueltos durante la austenización, los cuales son capaces de pinzar el grano austenítico durante la austenización impidiendo su crecimiento.

Ambas estrategias investigadas han mostrado resultados prometedores; sin embargo, antes de poder implementarlas a nivel industrial, se deben realizar estudios más exhaustivos tanto de fluencia a tiempos largos, como de otras propiedades mecánicas importantes (ensayos de tenacidad a fractura o resistencia a la corrosión).

SUMMARY

Nowadays, there is a need to increase the operation temperature of 9Cr ferritic/martensitic steels to improve the efficiency of future power plants. As an example, in the case of coal fired power plants, an increase of 1 % in the efficiency allows the reduction of 2.4 millions of tons of CO_2, 2 000 tons of NO_X, and 500 tons of particles.

The maximum operation temperature for the 9Cr ferritic/martensitic steels is 620 °C due to their low microstructural stability at higher temperatures. The microstructure of these steels consist in tempered martensite with a high dislocation density. During creep, this microstructure evolves to a more stable microstructure, which consists of ferrite and different kinds of precipitates. The evolution towards this microstructure produces a drop in the creep strength by a decrease in the dislocation density and the coarsening of martensitic laths and blocks. The coarsening of these microestructural features and the drop in the dislocation density is hinded by two kinds of precipitates, $M_{23}C_6$ carbides and MX carbonitrides.

The coarse $M_{23}C_6$ carbides are rich in Cr and are located on lath, block and prior austenite grain boundaries. The main problem of these carbides is their fast coarsening rate, which limits their ability to inhibit the movement of lath and block boundaries during creep. The another kind of precipitates, the MX, are carbonitrides rich in V and Nb. These precipitates are located within the laths, with a smaller size than that of the $M_{23}C_6$ carbides. The most interesting feature of these precipitates is their high thermal stability. This characteristic makes these precipitates very usefull to pin the dislocations during creep and retard the microstructural degradation.

The main objective of this thesis cosists in developing, in these steels, new microstructures with a higher microestructural stability than that of the current

microstructures. To achieve this, we have considered the high thermal stability of these MX precipiates and we have assumed that , if we obtain a high number density of MX precipitates within the martensitic laths, the creep strength will be improved considerably.

To reach this, we are going to employ two strategies. One of them consists in applying a thermomechanical treatment, in a commercial steel, as an alternative to the existing conventional processing route. The other one consists in developing new steel compositions keeping the existing conventional processing route (which does not include a thermomechanical treatment, as it will be described below).

The results obtained by applying the thermomechanical treatment show important improvements in creep strength compared to that for the commercial steel processed by the conventional route. However, linked to this improved creep strength, a considerably drop in creep ductility is observed which limits the use of this processing route. The improvement in creep strength is attributable to the high number density of MX nanoprecipitates. The drop in creep ductility is related to the increase in the prior austenite grain size promoted by the higher austenitization temperature employed during the thermomechanical treatment compared to that used in the conventional processing route.

Regarding the results obtained for the new steel grade named as High Denisty of Stable Nanoprecipiates (HDSN), the creep strength is similar to that of the commercial steel treated thermomechanically, but their creep ductility is superior, being very similar to that of the commercial steel treated conventionally. These similar values of creep strength are related to a comparable amount and distribution of MX nanoprecipitates. Besides, the ductility values are attributed to the conventional austenitization temperature used and the role of the MX precipiates which are not dissolved during the austenitization and are able to pin the prior austenite grain boundaries preventing their growth.

Both investigated strategies have shown promising results; however further studies using longer creep times, as well as the characterization of other important mechanical properties must be carried out in the future before their implementation at the industrial scale.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN....1

1.1 CONSUMO ENERGÉTICO Y POBLACIÓN....1

1.2 DESARROLLO DE LAS CENTRALES TÉRMICAS....1

1.3 REQUISITOS DE LOS MATERIALES USADOS EN LAS CENTRALES TÉRMICAS....6

1.4 ACEROS PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA EN LAS CENTRALES TÉRMICAS....6

1.4.1 Metalurgia física de los aceros 9Cr....7

1.4.1.1 Microestructura de los aceros 9Cr....7

1.4.1.2 Efecto de los elementos de aleación....17

1.4.2 Comportamiento a fluencia de los aceros 9Cr....20

1.4.2.1 Fundamentos de fluencia....20

1.4.2.2 Mecanismos de deformación a fluencia....23

1.4.2.2.1 Fluencia difusional....24

1.4.2.2.2 Fluencia por movimiento de dislocaciones....25

1.4.2.2.3 Fluencia por deslizamiento de límites de grano....25

1.4.2.3 Mecanismos de endurecimiento y estabilidad microestructural a fluencia para los aceros martensíticos 9Cr....26

1.4.2.3.1 Endurecimiento por solución sólida....27

1.4.2.3.2 Endurecimiento por precipitación 27

1.4.2.3.3 Endurecimiento por dislocaciones. 29

1.4.2.3.4 Endurecimiento por límites de bloque, laja y grano austenítico previo. 30

1.4.2.4 Degradación microestructural a fluencia para los aceros 9Cr ..30

1.4.2.4.1 Engrosamiento de la microestructura martensítica 32

1.4.2.4.2 Precipitación de nuevas fases 33

1.4.2.5 Rutas para la mejora de la resistencia a fluencia en los aceros 9Cr ……34

1.4.2.5.1 Mejora de la resistencia a fluencia mediante el uso de rutas de procesado no convencionales. 35

1.4.2.5.2 Mejora de la resistencia a fluencia mediante la modificación de la composición química. 36

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS 39

2.1 MOTIVACIÓN 39

2.2 OBJETIVOS 40

3. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES 43

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL 43

3.2 MATERIALES 46

3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES 48

3.3.1 Microscopía óptica (MO) 48

3.3.2 Difracción de rayos X (DRX).....49

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido / Scanning Electron Microscopy (SEM) 51

3.3.4 Difracción de Electrones Retrodispersados / Electron Backscatter Diffraction (EBSD) 52

3.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión / Transmission Electron Microscopy (TEM) 54

3.3.6 Tomografía de sonda atómica en 3D / Atom Probe Tomography (APT) ……..56

3.3.7 Dilatometría 61

3.3.8 Software de simulación termodinámica (THERMOCALC®).....63

3.3.9 Ensayos de Small Punch (SPT) 63

3.3.10 Ensayos de Small Punch Creep (SPCT).....66

3.3.11 Ensayos de fluencia uniaxial.....68

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 71

4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE UN ACERO 9Cr COMERCIAL DESPUÉS DEL TRATAMIENTO CONVENCIONAL.....71

4.2 MEJORA DE LA RESISTENCIA A FLUENCIA DE UN ACERO 9Cr COMERCIAL MEDIANTE LA OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TERMOMECÁNICO 76

4.2.1 Efectos de la temperatura de austenización y el *ausforming* en la microestructura y las propiedades mecánicas de un acero 9Cr comercial ...76

4.2.1.1 Austenización 78

4.2.1.2 Ausforming 82

4.2.1.3 Revenido interrumpido 84

4.2.1.4 Microestructura post-revenido 93

4.2.1.5 Propiedades mecánicas 98

4.2.1.5.1 Small Punch Tests 98

4.2.1.5.2 Small Punch Creep Tests 101

4.2.2 Efecto de la temperatura de *ausforming* 104

4.2.2.1 Caracterización microestructural 105

4.2.2.2 Propiedades mecánicas 109

4.2.2.2.1 Small Punch Tests 109

4.2.2.2.2 Small Punch Creep Tests 112

4.2.3 Degradación microestructural y comportamiento a fractura de fluencia de los aceros 9Cr después del tratamiento convencional y de los tratamientos termomecánicos 120

4.2.4 Escalado semi-industrial 134

4.2.4.1 Caracterización microestructural. 135

4.2.4.2 Comportamiento a fluencia 137

4.3 MEJORA DE LA RESISTENCIA A FLUENCIA DE LOS ACEROS 9Cr MEDIANTE LA OPTIMIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA 141

4.3.1 Diseño y fabricación de los aceros 141

4.3.2 Caracterización microestructural 145

4.3.3 Propiedades mecánicas 158

4.3.3.1 Small Punch Tests 158

4.3.3.2 Small Punch Creep Tests 160

5. CONCLUSIONES 171

5. CONCLUSIONS 175

6. TRABAJO FUTURO 179

7. REFERENCIAS 181

8. APÉNDICE: CV 193

1. INTRODUCCIÓN

1.1 CONSUMO ENERGÉTICO Y POBLACIÓN

La calidad de vida y la disponibilidad de la energía están muy relacionadas en la sociedad actual. Esto ha motivado una creciente preocupación por el consumo y la generación de la misma.

En los años 70 hubo un gran número de países que informaron de la creciente necesidad energética y de la importante disminución en las reservas de los combustibles fósiles, los cuales son la principal fuente de energía del planeta [1]. Estos problemas se intensificaron en los años 90 debido a la concienciación de la población con el cambio climático y, en la última década, debido al importante crecimiento económico de países emergentes como China o India. No obstante, los avances logrados en los últimos años en los sistemas de generación de energía han conseguido paliar el agotamiento de los combustibles fósiles. Se prevé que puede haber suficientes reservas de carbón para dos siglos y de petróleo y gas para uno [2].

Existen diferentes alternativas a estos combustibles fósiles. Una alternativa está en las energías renovables. Sin embargo, presentan una importante desventaja, su falta de viabilidad económica producida por unas tecnologías que están aún en vías de desarrollo. La otra alternativa se encuentra en la energía nuclear, pero sus apoyos descienden debido a los accidentes nucleares que han sucedido en los últimos tiempos como es el caso del ocurrido a raíz de un terremoto de magnitud 9 (escala Richter) en la central de Fukushima (Japón) el 11 de marzo de 2011 y de magnitud 7 (la máxima) en la escala internacional de accidente nucleares (en inglés, International Nuclear Event Scale, INES). Teniendo en cuenta los motivos expuestos, los combustibles fósiles seguirán siendo claves para el desarrollo energético y, en consecuencia de nuestra sociedad, al menos en un futuro próximo.

1.2 DESARROLLO DE LAS CENTRALES TÉRMICAS

La generación de electricidad a partir de los combustibles fósiles tiene lugar en las centrales térmicas. El diagrama de flujo básico de una central témica se muestra

en la Figura 1-1. 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 donde circula agua, rodean las paderes 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.

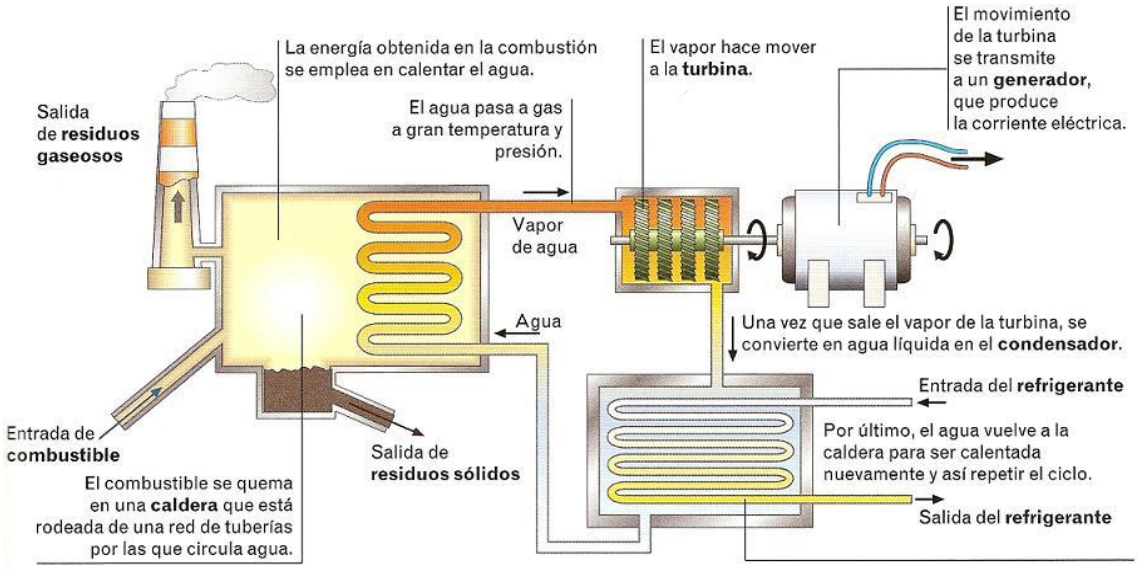

Figura 1-1. Diagrama de flujo básico de una central térmica [3]

Para minimizar los efectos contaminantes de la combustión sobre el entorno, las centrales disponen de una chiminea 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. Sin embargo, el CO_2 y otros gases

generados de la combustión del carbón o hidrocarburos son emitidos a la atmósfera contribuyendo de esta manera a elevar la concentración atmosférica de gases de efecto invernadero que son responsables del calentamiento global.

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 (Ecuación 1-1):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{Ecuación 1-1}$$

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. 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. De este modo, una central térmica que opera a 650 °C se obtendría una eficiencia un 3.4 % mayor que la que obtendría trabajando a 600 °C.

De esta manera, el avance de las centrales térmicas ha estado marcado por la mejora de su eficiencia, condicionado por el aumento de la temperatura y la presión de trabajo. Las centrales de principios del siglo XX operan a 1.3 MPa y 275 °C, con una eficiencia del 5 %. En los años 20 su eficiencia era del 20 % gracias a al aumento en la temperatura y presión de trabajo, 450 °C y 3.6 MPa. Fue en los años 50 cuando tuvo lugar el nacimiento de una nueva generación de centrales térmicas conocidas como centrales subcríticas. Estas centrales reciben su nombre porque trabajan por debajo del punto crítico del agua en el ciclo de Rankine (22.1 MPa y 374 °C). Estas centrales tenían condiciones de trabajo de entre 15 y 18 MPa a 540

°C lo que permitió aumentar la eficiencia hasta un 30 %. Más adelante, en los 60, la tecnología permitió desarrollar centrales supercríticas capaces de operar a temperaturas entre 540-600 °C y presiones comprendidas entre 22.1-25 MPa. Lo que permitió alcanzar valores de eficiencia del 42 % [4]. Ya en los 90, apareció lo que se conoce como las centrales ultra-supercríticas (USC), las cuales operan por encima de los 600 °C y 25 MPa, siendo capaces de alcanzar eficiencias del 46 % [5]. En la Tabla 1-1 se puede ver algunas de estas centrales con sus principales características de capacidad, condiciones de trabajo, tipo de combustible, año de apertura y eficiencia [6, 7].

Actualmente se encuentran en desarrollo las denominadas centrales ultra-supercríticas avanzadas (A-USC), las cuales pretenden alcanzar valores de presión de trabajo de hasta 35 MPa operando a temperaturas de 650 °C o incluso de hasta 700-760 °C. Estas condiciones de trabajo permitirían alcanzar valores de eficiencia superiores al 50 % [8, 9].

Las piezas con mayor capacidad de mejora dentro de una central de energía eléctrica se encuentran en las partes de generación, almacenamiento y transporte. Esto está motivado por la idea de reducir la huella de carbono de este tipo de centrales. Cabe destacar que un incremento en la eficiencia del 1 % origina una reducción en las emisiones de CO_2 de 2.4 millones de toneladas, en las de NO_x y SO_2 de 2 000 toneladas y 500 toneladas de partículas. También permitiría reducir el gasto en combustible en un 2.4 % [10].

Tabla 1-1. Condiciones de trabajo de las principales centrales térmicas actuales.

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 1000	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	25 MPa / 600 °C / 600 °C	Carbón pulverizado	2007-2008	45
Torrevaldaliga Nord	660	25 MPa / 600 °C / 600 °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
Lunen	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

1.3 REQUISITOS DE LOS MATERIALES USADOS EN LAS CENTRALES TÉRMICAS

Los materiales que se usan en la generación de energía en las centrales térmicas deben ser capaces de satisfacer ciertos requisitos que dependen de factores económicos y técnicos. Por tanto, todas las fases de estudio, verificación y desarrollo de estos materiales deben estar alineadas con las siguientes directrices que deben de cumplir los materiales que se emplean tanto en el intercambiador de calor de la caldera como en la turbina [11]:

- Alta eficiencia térmica.
- Capacidad para trabajar en el rango de presiones de operación.
- Alta disponibilidad.
- Intervalos largos entre revisiones.
- Tiempos cortos para realizar las revisiones.
- Costes de producción competitivos.
- Resistencia a la oxidación aceptable.
- Alta ductilidad a fluencia en las condiciones de fluencia de trabajo.
- Tenacidad a la fractura satisfactoria en las condiciones de servicio.
- Condiciones de producción satisfactorias para la industria. En térmicos de fabricación, como colada, conformación en caliente y soldadura.

1.4 ACEROS PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA EN LAS CENTRALES TÉRMICAS

Uno de los materiales que cumplen los requisitos explicados en el apartado 1.3 y son ampliamente usados en las centrales térmicas son los aceros 9Cr. Más concretamente, estos aceros se usan en calentadores e intercambiadores de calor dentro de las calderas, en palas de turbina y rotores dentro de la turbina. En la Figura 1-2 se muestran diferentes componentes de las centrales térmicas que son fabricados de aceros 9Cr.

Figura 1-2. Diferentes componentes de las centrales térmicas fabricados en aceros 9-12 Cr

1.4.1 Metalurgia física de los aceros 9Cr

1.4.1.1 Microestructura de los aceros 9Cr

Los aceros 9Cr para aplicaciones a alta temperatura presentan diferentes microestructuras en función de la composición química y del tratamiento térmico aplicado. En la Figura 1-3Figura 1-3 se muestra el diagrama de equilibrio Fe-Cr [12] donde pueden identificarse las diferentes fases que forman el sistema en función de su contenido en Cr y la temperatura. Cabe destacar que contenidos en Cr superiores al 12 % en peso evitan la transformación alotrópica del γ-Fe, produciendo por tanto aceros ferríticos (α-Fe), monofásicos, en todo el rango de temperaturas. Es importante destacar también la supresión de la fase δ-Fe a temperaturas elevadas; como veremos más adelante, evitar su presencia será determinante en el desarrollo de esta familia de aceros.

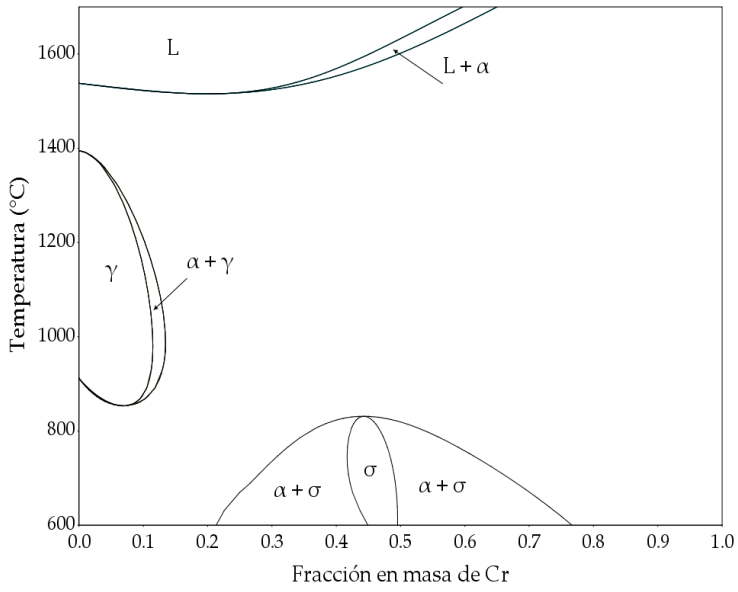

Figura 1-3. Diagrama de fases Fe-Cr

La adición de 0.1 % en peso de C al sistema Fe-Cr tienen como resultado el diagrama de equilibrio mostrado en la Figura 1-4. La adición de C, que es un estabilizador de γ-Fe, permite ampliar el campo austenítico y promueve la precipitación de carburos, como por ejemplo el $M_{23}C_6$ y M_7C_3. La existencia, pues, de un campo austenítico en el acero Fe-0.1C-9Cr permitirá generar distintas microestructuras como consecuencia de la transformación de la austenita durante los tratamientos térmicos y termomecánicos aplicados. En este sentido, un enfriamiento rápido desde el estado de austenización hasta temperatura ambiente producirá una microestructura martensítica que confiere al acero una elevada resistencia mecánica, a costa de obtener una ductilidad reducida.

La aplicación tecnológica de estos aceros requiere de una mejora de esa baja ductilidad, así como de asegurar una estabilidad microestructural a la temperatura de trabajo. Esto se consigue con la adición de elementos aleantes como el Nb, Mo y V cuyo objetivo es controlar los mecanismos de endurecimiento y estabilidad microestructural con la temperatura.

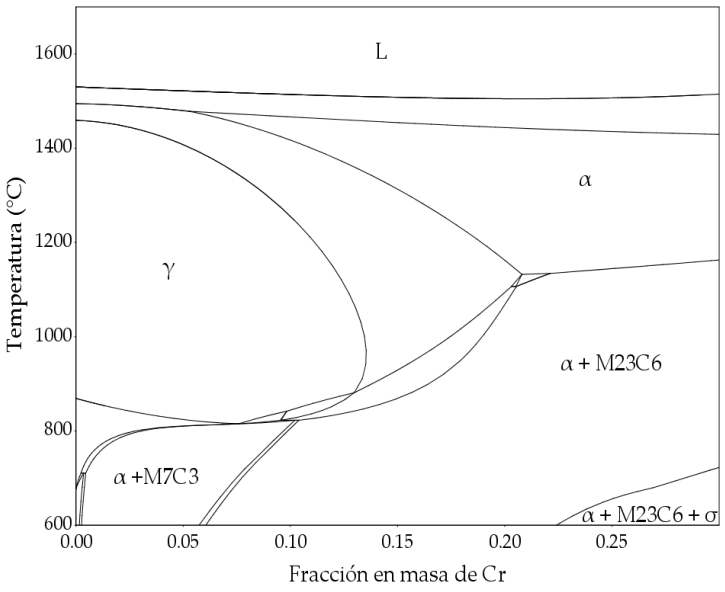

Figura 1-4. Diagrama de fases Fe-Cr para 0.1 % en peso de C

El tratamiento térmico de los aceros 9Cr previo a su puesta en servicio consiste en 1) una tratamiento de austenización (900-1050 °C) que tiene como objetivo tener todos los elementos aleantes en solución sólida, seguido de 2) un enfriamiento hasta temperatura ambiente. Debido a las velocidades de enfriamiento usadas a nivel industrial y, al alto contenido en Cr y otros elementos aleantes de estos aceros, la matriz después de este enfriamiento presenta una microestructura martensítica (α') [13]. Posteriormente, 3) se realiza un revenido a temperaturas inferiores (650-800 °C) dónde se promueve la formación de una alta densidad de precipitados de un tamaño fino, preferiblemente nanométrico, en la fase matriz martensítica [14]. En la Figura 1-5 se muestra un diagrama CCT de un acero comercial 9Cr dónde se puede observar que, para obtener ferrita (α-Fe) las velocidades de enfriamiento deben ser extremadamente lentas.

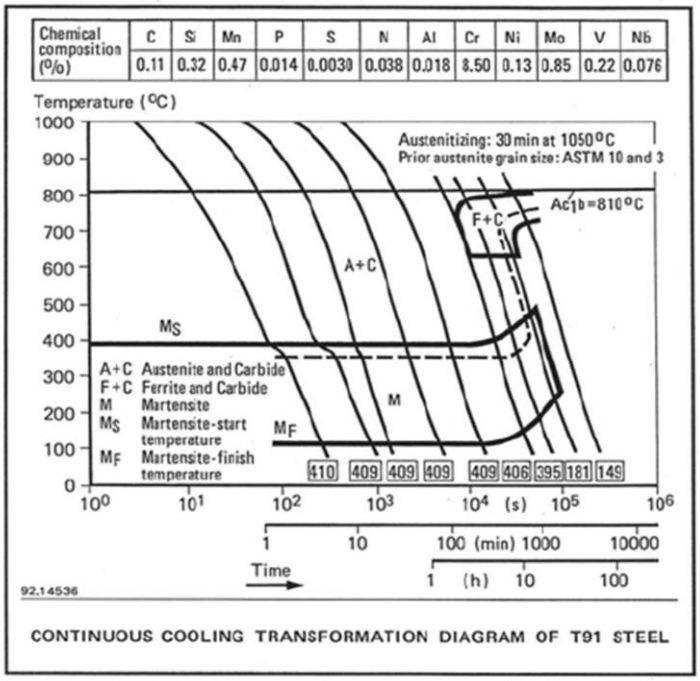

Figura 1-5. Diagrama CCT para un acero 9Cr comercial [15]

Las transformaciones martensíticas son adifusionales. El cambio en la estructura cristalina se logra mediante una deformación homogénea de la fase original [16]. Para minimizar la energía de deformación, la martensita se forma como placas delgadas en determinados planos cristalográficos conocidos como planos de hábito. Las consecuencias de este mecanismo se pueden ver macroscópicamente porque la forma de la región transformada cambia. La interfaz de transformación debe tener una estructura formada por un movimiento deslizante cooperativo y simultáneo de átomos (en inglés se define como *glissile*), un mecanismo que contrasta con el movimiento por saltos aleatorios de átomos individuales a través de intercaras no deslizantes (en inglés definido como *sessile*) durante las transformaciones controladas por difusión. Solo las intercaras coherentes o semicoherentes pueden ser glissile, donde una secuencia de dislocaciones corrige periódicamente el desajuste de la interfaz. Para la martensita, solo puede existir una serie de estas dislocaciones, ya que de existir mas de una serie, se produciría una interferencia entre ellas, lo que llevaría a la formación de apilamientos de dislocaciones que impedirían el movimiento de la intercara. Esta lógica implica

que, para una intercara martensítica semicoherente, se debe mantener una línea que no esté distorsionada por la deformación de la transformación; es esta línea invariante la que define el vector de línea de las dislocaciones de la intercara. Este conjunto único puede adaptarse al desajuste entre las dos fases que separa la intercara porque no hay desajuste paralelo a la línea invariante. El vector de Burgers de las dislocaciones de la interfaz debe estar en general fuera de plano de la interfaz para que puedan deslizarse a medida que avanza la intercara.

Por lo tanto, la transformación martensítica solo puede ocurrir en sistemas en los que las redes primarias y del producto pueden relacionarse mediante una deformación asociada a la transformación que deja al menos una línea invariante. Para poder transformar la austenita γ-Fe con una red cúbica centrada en las caras (en inglés Face Centred Cubic structure, Fe-FCC) en una red martensítica cúbica centrada en el cuerpo (en inglés, Body Centred Cubic structure, Fe-BCC) sin procesos de difusión es necesario deformar la red FCC mediante una contracción del 20 % en el eje Z y una dilatación del 12 % a lo largo del eje X e Y; es lo que se conoce como deformación de Bain. La Figura 1-6 muestra un esquema de las relaciones cristalográficas entre la austenita y la martensita. Sin embargo, la deformación de Bain no da lugar a una deformación de plano invariante cómo se observa macroscópicamente, es necesario aplicar una deformación de red invariante, que puede ser un deslizamiento o maclado, con el fin de modificar el cambio de forma en una deformación de plano invariante sin alterar la estructura, como se esquematiza en la Figura 1-7.

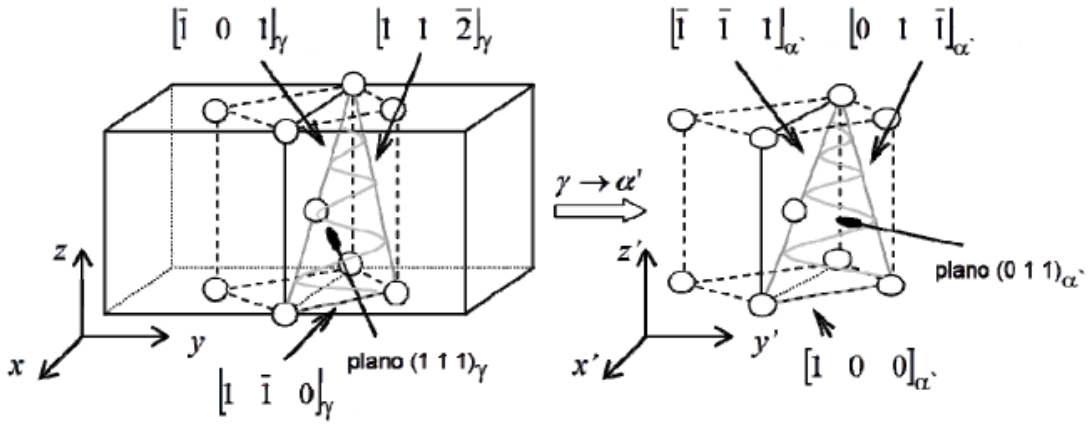

Figura 1-6. Correspondencia cristalina entre austenita y martensita resultante de la deformación de Bain asociada a la transformación martensítica. γ se refiere a la austenita y α' corresponde a martensita [17]

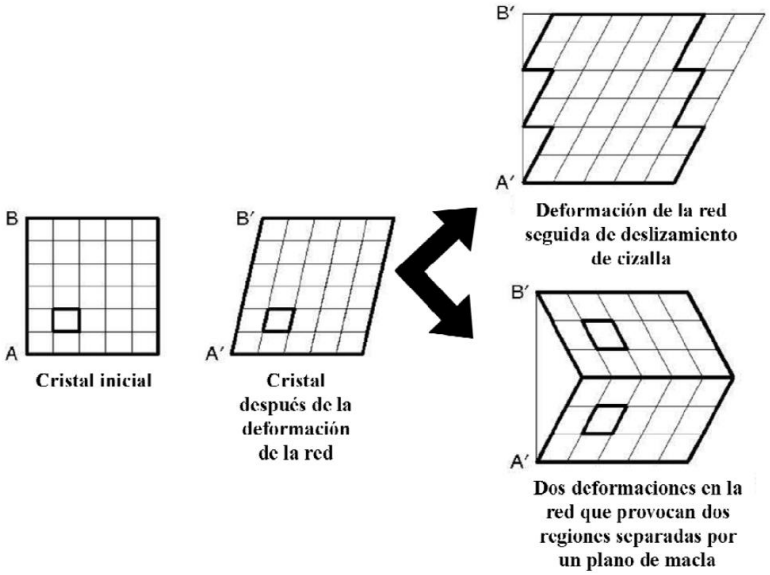

Figura 1-7. Esquema de deformación de plano invariante resultante de una deformación de cizalla y posterior deformación de red invariante, que puede ser un deslizamiento o maclado, necesario para corregir el cambio de forma en una deformación de plano invariante sin alterar la estructura [18]

Moritani y sus colaboradores [19] caracterizaron la intercara de martensita/austenita mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y comprobaron que la cara frontal de una laja de martensita con el borde a lo largo de las direcciones [-101]γ||[-1-11]α' contiene escalones monoatómicos

regularmente espaciados con terrazas (111) γ||(011)α, como ilustra la imagen de la Figura 1-8a). Estos escalones pueden considerarse dislocaciones de transformación. Iguamente, la Figura 1-8b) muestra dislocaciones de acomodación con vector de Burgers contenido en los planos compactos paralelos en la intercara a lo largo de las direcciones [-110]γ||[100]α'. Se observa una dislocación en el borde de la laja martensita por cada tres capas de planos compactos paralelos.

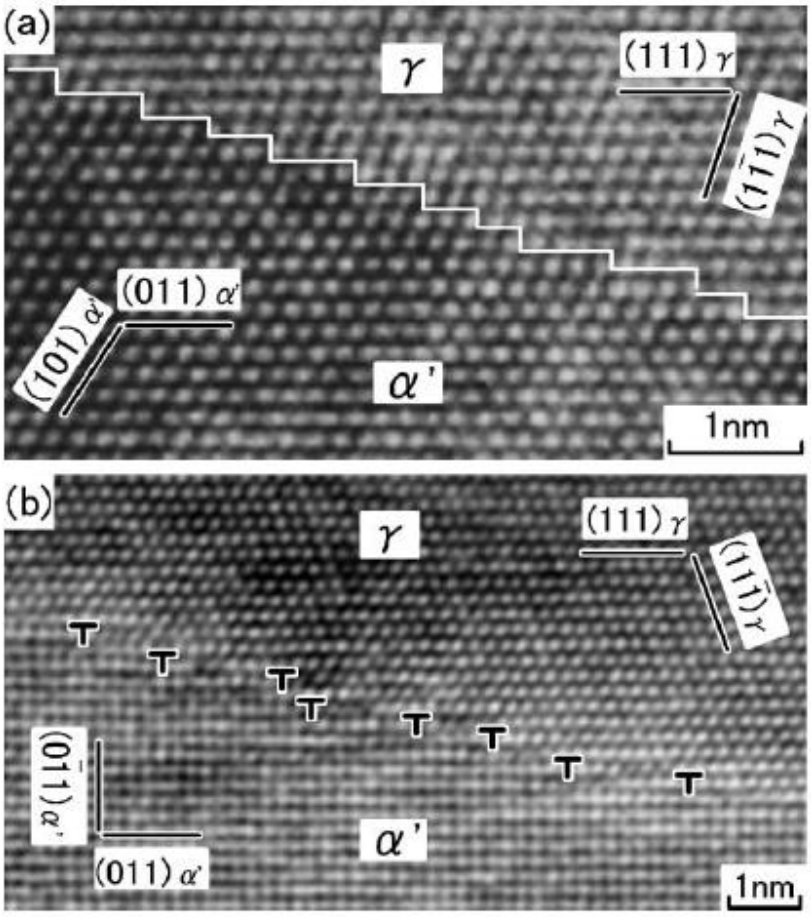

Figura 1-8. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de la intercara martensita/austenita a lo largo de las direcciones: (a) [-101]γ||[-1-11]α' y (b) [-110]γ||[-100]α'[19]

La deformación de Bain implica la siguiente relación de orientación entre las celdas matriz y producto:

[001]γ||[001]α'; [1-10]γ||[100]α'; [1-10]γ||[100]α'; [110]γ||[010]α'

pero, de hecho, las relaciones de orientación observadas experimentalmente son irracionales; aunque carcanas a la orientación de Kurdjumov-Sachs (KS) y Nishiyama-Wassermann (N-W) (Tabla 1-2):

Tabla 1-2. Relaciones de orientación de Kurdjumov-Sachs (KS) y Nishiyama-Wassermann (N-W).

Kurdjumov-Sachs (KS)	$(111)\gamma \| \| (011)\alpha'$	$[1\text{-}10]\gamma \| \| [1\text{-}11]\alpha'$
Nishiyama-Wassermann (N-W)	$(111)\gamma \| \| (011)\alpha'$	$[\text{-}211]\gamma \| \| [0\text{-}11]\alpha'$

El grupo del Prof. Furuhara de la Universidad de Tohoku en Japón [20-22] emplearon la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) para caracterizar la subestructura de la martensita en aceros con diferentes contenidos en C (0.15-0.5 % en peso) y transformados a diferentes temperaturas (450-350 °C). La estructura caótica en apariencia al microscopio óptico, está formada por una microestructura de paquetes que contienen subunidades de ferrita con el mismo plano de hábito pero formadas con diferentes variantes cristalográficas. A su vez, los paquetes se dividen en bloques que contienen lajas de ferrita formadas con una misma variante cristalográfica de K-S.

Por tanto, la microestructura martensítica se caracteriza por poseer una estructura de paquetes, bloques y lajas con una alta densidad de dislocaciones en su interior [23]. Durante el revenido la martensita mantiene esta estructura y se produce la precipitación de los carburos, nitruros y carbonitruros en los diferentes límites de paquete, bloque, laja y en las dislocaciones [24, 25]. En la Figura 1-9 se observa un esquema de la microestructura de un acero 9Cr después de un tratamiento de austenización y revenido. En la Figura 1-9a se muestra como un grano austenítico queda divido en diferentes paquetes y bloques tras la transformación a martensita durante el enfriamiento. En la Figura 1-9b se muestra una ampliación de la microestructura dentro de un bloque, dónde se distingue la

alta densidad de precipitados tanto en los límites de las lajas que configuran estos bloques como en el interior de las mismas.

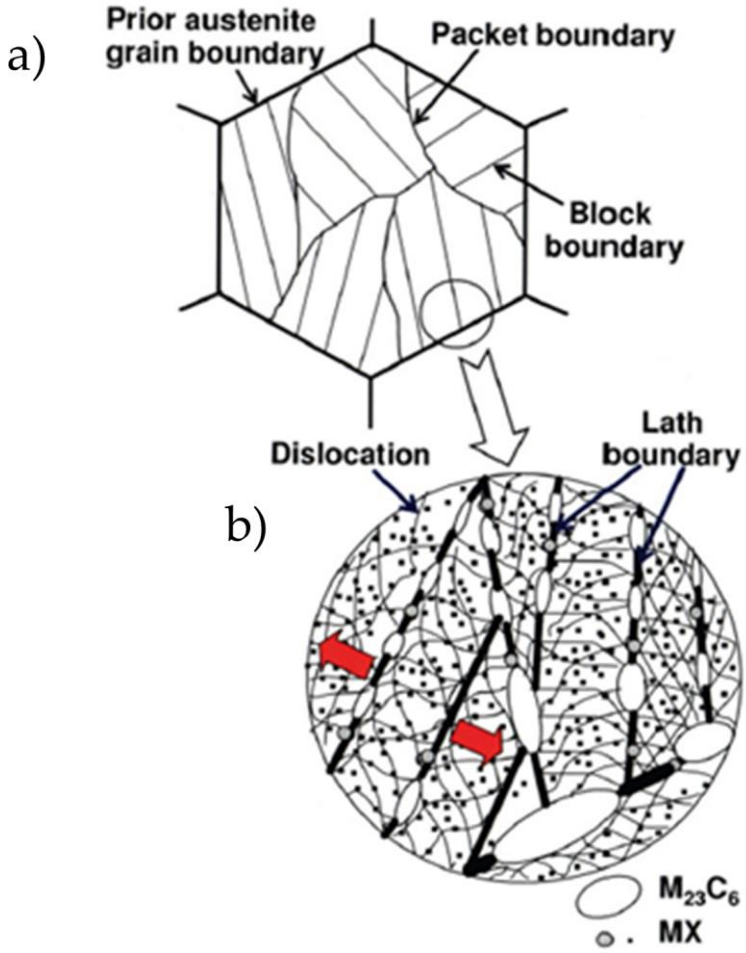

Figura 1-9. Microestructura de un acero 9Cr después de un tratamiento térmico convencional a) vista general y b) vista de detalle [26]

Los $M_{23}C_6$ son los carburos que se presentan en una mayor fracción de volumen en estos aceros. Se encuentran localizados en los límites del grano previo austenítico, paquete, bloque y laja; son ricos en Cr, Fe y también suelen contener Mo y W [26, 27]. Se encargan de pinzar los límites de grano previo austenítico, paquete, bloque y laja durante la fluencia, pero son solo efectivos para tiempos de fluencia cortos debido a que presentan una rápida velocidad de engrosamiento provocada por la alta difusividad del Fe y Cr [28-31].

Dentro de las lajas se encuentran los denominados MX. Estos precipitados son carbonitruros de un tamaño nanométrico ricos en V y Nb [32-34]. Se caracterizan

por poseer una alta estabilidad térmica y ser un obstáculo muy efectivo para impedir o ralentizar el movimiento de las dislocaciones durante la fluencia.

Otro tipo de precipitados que se forman fundamentalmente en las dislocaciones son los M_2X. A diferencia de los MX, éstos precipitan a temperaturas de revenido más bajas, entre los 500-550 °C [35]. Se caracterizan porque son ricos en Cr y presentan forma de aguja [36]. No poseen una alta estabilidad térmica y se disuelven a altas temperaturas, dando lugar a los $M_{23}C_6$, por lo que no se consideran unos precipitados efectivos para la mejora de la resistencia a fluencia.

Después de un cierto tiempo en condiciones de servicio, la microestructura evoluciona dando lugar a la precipitación de la fase Laves y la fase Z. La fase Laves es rica en Fe y W, y precipita en los límites del grano austenítico previo o en zonas cercanas a los $M_{23}C_6$ donde el contenido en Cr relativo es inferior [37-39]. La fase Z es un nitruro complejo de Cr,V y Nb que produce un importante deterioro en las propiedades de fluencia debido a que consume los precipitados MX que son mucho más pequeños. Esta fase precipita tras tiempos largos de exposición en condiciones de servicio y tiene un tamaño muy grosero. Se localiza tanto en los límites de grano como en el interior de la matriz [40-42].

En la Tabla 1-3 se resume la estequiometría, estructura cristalina y parámetro de red de los precipitados explicados anteriormente.

Tabla 1-3. Fórmula, estructura y parámetro de red de los precipitados presentes en los aceros 9Cr.

Precipitado	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	$(Cr, Fe, Mo, Ni, Nb)_6$ C	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

1.4.1.2 Efecto de los elementos de aleación

La composición de un acero comercial puede llegar a tener hasta 20 elementos distintos, algunos añadidos de forma deliverada y otros que se encuentran en la chatarra utilizada como materia prima. Todos estos elementos tienen una gran influencia sobre las fases que se forman y la estabilidad de las mismas. Por tanto, resulta muy útil analizar el efecto de cada elemento. Aquellos elementos añadidos deliveradamente pretenden estabilizar ciertas fases para mejorar la resistencia a fluencia, otros son utilizados para mejorar la resistencia a fluencia mediante endurecimiento por solución sólida o simplemente se busca mejorar la resistencia a la corrosión y oxidación a alta temperatura. La influencia de los elementos aleantes más usados en los aceros 9Cr sobre su microestructura y propiedades se describe a continuación.

Efecto del cromo (Cr).

El cromo es un elemento que estabiliza la ferrita y promueve la formación de carburos. También la adición de Cr en cantidades entre 9-12 % en peso de Cr proporciona una buena resistencia a la corrosión y a la oxidación a alta temperatura. Sin embargo, altos porcentajes de cromo favorecen la formación de ferrita delta (δ) y la aparición de la fase Z las cuales disminuyen la resistencia a fluencia [43-45].

Efecto del cobalto (Co).

El cobalto es usado para estabilizar el campo austenítico [46]. Este elemento permanece en solución sólida en la ferrita para altas concentraciones en peso y aumenta la temperatura de inicio de la transformación martensítica y la temperatura de Curie. La adición de Co disminuye la velocidad de difusión de otros elementos aleantes y, en consecuencia, la velocidad de engrosamiento de los precipitados, haciendo así la microestructura más estable a altas temperaturas [46, 47].

Efecto del manganeso (Mn)

La principal función del manganeso es estabilizar la austenita. Sin embargo, presenta propiedades negativas para la resistencia a fluencia debido a que podría aumentar la velocidad de engrosamiento o favorecer la disolución de algunas fases importantes que ayudan a estabilizar la microestructura durante la fluencia, como los $M_{23}C_6$ [48].

Efecto del Ni

Es un estabilizador de la austenita y se añade principalmente para evitar la formación de ferrita delta (δ) durante la austenización. Aumenta la tenacidad, pero acelera el engrosamiento de los $M_{23}C_6$ ocasionando una disminución de la resistencia a fluencia [49].

Efecto del carbono (C)

El carbono estabiliza la fase austenítica con respecto a la ferrita y juega un papel clave en la formación de carburos, los cuáles determinan la resistencia a fluencia de los aceros 9Cr [50, 51].

Efecto del nitrógeno (N)

Es un estabilizador de la fase austenítica a igual que el carbono. La adición de N al acero promueve la formación de nitruros finos y estables que aumentan la resistencia a fluencia [52-54].

Efecto del silicio (Si)

Estabiliza la ferrita y tiene un importante efecto sobre la cinética de precipitación de los carburos. Su adición acelera la precipitación y el engrosamiento de la fase Laves y promueve la formación de la ferrita delta (δ). También tiene un importante efecto en las propiedades de oxidación por intervenir en la formación de las capas protectoras de óxidos [49].

Efecto del V

Es un estabilizador de la ferrita y formador de carburos y nitruros [32, 33]. Se combina con el C y el N para formar los precipitados MX, los cuales poseen una alta estabilidad térmica y contribuyen considerablemente a la mejora de la resistencia a fluencia.

Efecto del Nb

Estabiliza la ferrita y es un fuerte formador de carburos y nitruros. Al igual que el V promueve la formación de los precipitados MX [32, 34, 42]. El efecto de la adición de Nb está relacionado con la temperatura de austenización, la cual marcará la cantidad de Nb disponible durante el revenido para formar los precipitados finos y dispersos de MX.

Efecto del Mo

Es un estabilizador de la ferrita y promueve la formación de carburos. Su adición permite estabilizar los M_2X y los $M_{23}C_6$. Si se adiciona por encima del 1% en peso facilita la formación del M_6C, la fase Laves y la ferrita delta (δ) lo que perjudica la resistencia a fluencia de la aleación [48, 49, 55].

Efecto del W

Estabiliza la fase ferrítica y promueva la formación de carburos y la fase Laves. También se utiliza para aumentar la resistencia a fluencia mediante endurecimiento por solución sólida. La adicción de W ha resultado ser útil para estabilizar los $M_{23}C_6$, reduciendo su velocidad de engrosamiento durante la fluencia. Su estabilización permite pinzar las lajas martesíticas de forma más efectiva durante más tiempo, retardando la recuperación y, por tanto, la degradación de la microestructura [54, 56, 57].

1.4.2 Comportamiento a fluencia de los aceros 9Cr

1.4.2.1 Fundamentos de fluencia

La fluencia de los materiales se define como la evolución de la deformación plástica con el tiempo, a una tensión constante, a una temperatura elevada [58]. Los ensayos ingenieriles de fluencia normalmente se realizan a tensión y temperatura constantes. En la Figura 1-10 se representa una curva de fluencia característica, donde se muestra gráficamente la deformación que experimenta el metal con el tiempo.

La curva de fluencia para metales se divide, normalmente, en tres regímenes o partes. La primera es la parte de fluencia primaria o transitoria, la segunda es la fluencia secundaria o estable y la tercera es la fluencia terciaria o acelerada. En la curva tipo mostrada en la Figura 1-10 se identifican los tres regímenes de fluencia

anteriormente descritos, así como la influenca de aplicar dos temperaturas distintas (alta y baja).

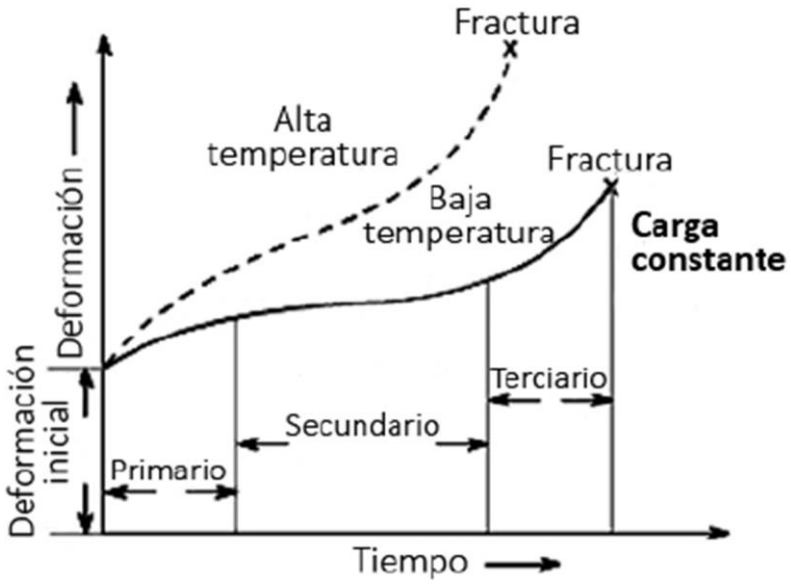

Figura 1-10. Esquema de una curva de fluencia [59]

El régimen de fluencia primario o transitorio se caracteriza por una disminución paulatina de la velocidad de fluencia $\dot{\varepsilon}$ (Ecuación 1-2) , que disminuye con el tiempo, como consecuencia del endurecimiento por deformación. Durante el ensayo tiene lugar la generación de nuevas dislocaciones por el efecto de la tensión, lo cual reduce el movimiento de las dislocaciones libres ya existentes.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} \qquad \text{Ecuación 1-2}$$

En el régimen secundario o estacionario la velocidad de fluencia permanece constante. Esto es debido al equilibrio existente entre la velocidad de generación de nuevas dislocaciones, que endurecen al metal, y la velocidad de recuperación de las dislocaciones existentes, que lo ablandan.

Finalmente, en el régimen terciario o acelerado es donde la velocidad de fluencia aumenta con el tiempo hasta que se alcanza la rotura. Es importante puntualizar que, en este régimen, si el ensayo se realiza a carga de tracción constante, la tensión

irá aumentando debido a que el área de la probeta se reducirá como resultado de la deformación de fluencia (Necking). El aumento de la velocidad de fluencia con el tiempo es, por tanto, una consecuencia de la evolución de la microestructura (recuperación, recristalización, engrosamiento de precipitados y otros fenómenos), el aumento de la tensión y el daño generado en la microestructura (nucleación de cavidades y grietas).

En ciertas condiciones de fluencia, es posible que el régimen secundario o estacionario desaparezca. En estos casos la velocidad de fluencia se define como la velocidad mínima. El significado físico de la velocidad mínima de fluencia es análogo al usado para la velocidad de fluencia, la velocidad a la cual el endurecimiento por deformación que tiene lugar en el régimen primario se equilibra con el ablandamiento que tiene lugar en el terciario. El termino velocidad de fluencia mínima ha sido ampliamente apoyado por ingenieros e investigadores debido a que para muchos metales y aleaciones no existe ese equilibrio microestructural dinámico característico de esa fluencia secundaria o estacionaria.

La dependencia de la tensión con el estado estacionario de fluencia o velocidad mínima de fluencia puede expresarse mediante la siguiente expresión conocida como la ley de Norton:

$$\dot{\varepsilon} = A(T) \cdot \sigma^n \qquad \text{Ecuación 1-3}$$

Siendo n el exponente de tensiones relacionado con el mecanismo de fluencia que controla el proceso de deformación y A(T) se determina acorde a la expresión:

$$\mathrm{A} = K \cdot \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right) \qquad \text{Ecuación 1-4}$$

Donde Qc es la energía de activación para la fluencia, R es la constante de los gases y T la temperatura. El parámetro K está relacionado con parámetros microestructurales, y es independiente de la temperatura.

La velocidad mínima de fluencia también se puede relacionar con el tiempo a rotura mediante la ecuación de Monkman-Grant.

$$\dot{\varepsilon_{min}} = K \cdot \sigma^{n} \cdot \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right) = \frac{C}{(t_r)^m} \qquad \text{Ecuación 1-5}$$

Siendo C una constante que depende de la elongación total durante la fluencia y m es una constante que normalmente toma un valor cercano a 1.

1.4.2.2 Mecanismos de deformación a fluencia

Dependiendo de las condiciones de fluencia bajo las que se deforma un metal (temperatura y tensión), los mecanismos de deformación que explican su comportamiento pueden variar. Considerando la ley de Norton (Ecuación 1-3) estos mecanismos pueden clasificase en función del exponente de tensiones, n y la energía de activación, Qc (Ecuación 1-4). Estos mecanismos se pueden englobar en mecanismo de fluencia difusional (mecanismo de Nabarro-Herring y mecanismo de Coble), mecanismo de fluencia por movimiento de dislocaciones y mecanismo de fluencia por deslizamiento de límites de grano.

Para estudiar los mecanismos de fluencia bajo unas determinadas condiciones de tensión y temperatura se suelen construir lo que se denominan mapas de mecanismos de deformación de fluencia (Figura 1-11). Cada región de estos mapas muestra el mecanismo de fluencia que es más dominante bajo esas condiciones de carga y temperatura. Esto no quiere decir que no haya otros mecanismos contribuyendo a la deformación bajo esas condiciones. Por ejemplo, aunque nos encontremos en una región del mapa dónde el mecanismo de deformación dominante sea el movimiento de dislocaciones, el mecanismo de Coble también podría estar contribuyendo aunque en un valor inferior. Por tanto, los mapas dan una visión simplificada del mecanismo dominante en cada región en función de la carga y la temperatura ayudando a conocer que características microestructurales debe ser optimizadas para mejorar la resistencia a fluencia.

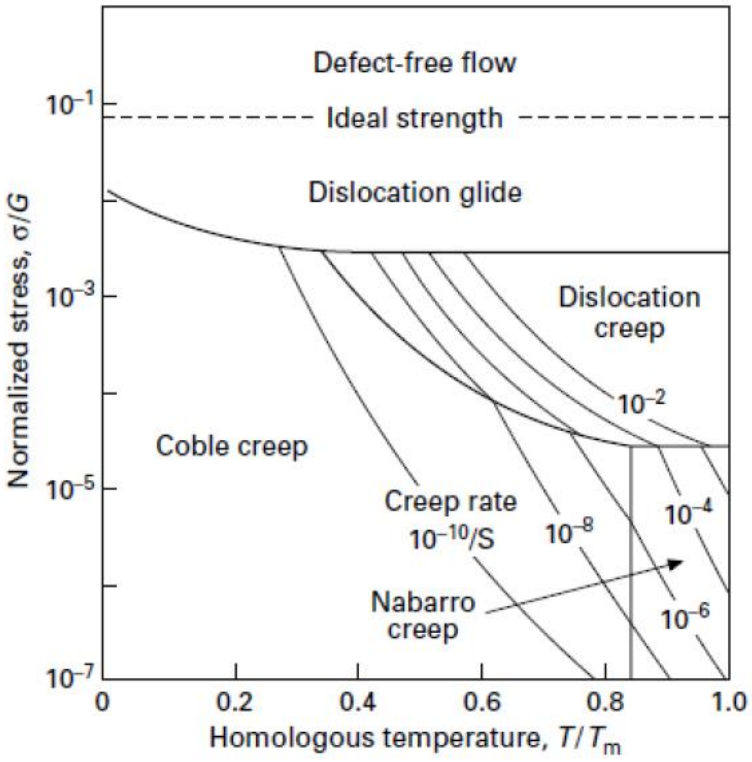

Figura 1-11. Esquema de mapa de mecanismos de deformación con los contornos de las velocidades constantes de fluencia [60]

1.4.2.2.1 Fluencia difusional

La fluencia difusional está controlada por el flujo de vacantes y, por tanto, por la temperatura, lo que hace que esté favorecida a temperaturas elevadas ($T \approx 0.9T_f$). Estas temperaturas elevadas facilitan la difusión a través de la red cristalina, según Nabarro [61] y Herring [62], y a lo largo de las fronteras de grano, según Coble [63]. Ambos mecanismos de fluencia están caracterizados por un exponente de tensiones de 1, pero difieren en sus valores de energía de activación, Qc.

La deformación a fluencia estará controlada por el mecanismo de Nabarro y Herring cuando su valor de energía de activación sea el mismo que el de la energía de activación para la difusión en la red cristalina. Por otro lado, estará dominado por el mecanismo de Coble cuando su energía de activación coincida con la energía de activación para la difusión en borde de grano.

1.4.2.2.2 Fluencia por movimiento de dislocaciones

En este mecanismo la deformación está controlada por el movimiento de las dislocaciones. Éstas se mueven por los planos de deslizamiento hasta que son frenadas por algún obstáculo, tales como átomos de soluto o precipitados. Cuando la deformación de fluencia está controlada por el movimiento de las dislocaciones en la red cristalina y, no por el efecto de los precipitados, el exponente de tensiones, n, tiene un valor de 3. A este mecanismo, en el que las dislocaciones son pricipalmente frenadas por los átomos de la red cristalina, se le denomina arrastre de soluto, o en su expresión en inglés, *solute drag*. Por el contrario, si la deformación de fluencia está controlada por la interacción entre la dislocación y el precipitado, es decir, lo que controla la velocidad de deformación es la velocidad con la que las dislocaciones superan estos obstáculos, se dice que la fluencia está controlada por el mecanismo de trepado y se caracteriza por un exponente de tensiones n, cercano a 5. El valor de la energía de activación, Qc, es igual para ambos mecanismos y toma el valor de la autodifusión a través de la red [58].

1.4.2.2.3 Fluencia por deslizamiento de límites de grano

El mecanismo de fluencia por deslizamiento de límites de grano es un mecanismo de fluencia relativamente nuevo que ha sido confundido con el mecanismo de Coble en el pasado [64]. Muchos investigadores ya han construido mapas de deformación dónde este mecanismo ha sido incluido y han demostrado que es una combinación del mecanismo de Coble y el mecanismo por movimiento de dislocaciones [65, 66]. La deformación de este mecanismo de fluencia proviene del deslizamiento de un grano con respecto a otro. Esta deformación se produce por dos tipos de mecanismos, el mecanismo de Lifshitz y el de Rachinger [67].

El mecanismo de Lifshitz es un mecanimo controlado por la difusión. Este mecanismo es muy similar al de Coble. En el mecanismo de Lifshitz los granos rotan debido al intercambio de átomos a lo largo del límite de grano, no existiendo ninguna dependencia de la tensión. Esto quiere decir que los límites de grano

paralelos y perpendiculares no tienen un intercambio de átomos preferencial, pero el conjunto de granos se deslizarán entre sí.

Por otro lado, el mecanismo de Rachinger es totalmente diferente al mecanismo de Lifshitz. Aquí el deslizamineto de límites de grano se origina por el movimiento de las dislocaciones dentro del grano y en las inmediaciones del límite de grano. Las dislocaciones viajan a través del interior del grano y del límite de grano y son emitidas hacia el grano adyacente quedando apiladas en un límite de subgrano. Este apilamiento de dislocaciones causa la formación de cavidades. Debido a que este mecanismo se produce por el movimiento de dislocaciones, las partículas situadas en el límite de grano pueden parar dichas dislocaciones evitando la emisión al límite de grano adyacente y por tanto su apilamiento y la nucleación de la cavidades. No obstante, el apilamiento de dislocaciones en las partículas, también puede provocar como en los límites de subgrano, la formación de cavidades.

1.4.2.3 Mecanismos de endurecimiento y estabilidad microestructural a fluencia para los aceros martensíticos 9Cr

Los aceros martensíticos 9Cr resistentes a fluencia pueden ser endurecidos mediante cuatro mecanismos o factores distintos; por solución sólida, por precipitación, por dislocaciones o a través del refinamiento de la microestructura [68]. La resistencia a fluencia está influenciada por cada unos de estos cuatro factores, siendo difícil discernir la contribución de cada uno de ellos en la resistencia a fluencia final. Modificaciones en las condiciones de procesado o en la composición química modifican la contribución de cada uno de ellos permitiendo así aumentar la resistencia y la estabilidad microstructural a alta temperatura. A continuación, se describirán estos mecanismos de endurecimiento a alta temperatura.

1.4.2.3.1 Endurecimiento por solución sólida

El endurecimiento por solución sólida consiste en modificar la periodicidad de los átomos en la red cristalina introduciendo átomos diferentes. Estos átomos producirán una distorsión en la red que dificultará el movimiento de las dislocaciones. Este efecto se traducirá en un aumento del límite elástico del material. Dicha distorsión en la red será el resultado de un campo de tensiones de tracción o compresión dependiendo del tamaño atómico del átomo de soluto, el cuál interferirá con las dislocaciones actuando como barrera a la propagación y multiplicación de las mismas [68].

Átomos subtitucionales como el W o el Mo, los cuáles poseen un radio atómico mucho más grande que el del Fe, son muy efectivos para endurecer, por solución sólida, los aceros ferríticos y austeníticos [11, 69].

1.4.2.3.2 Endurecimiento por precipitación

Los aceros que ofrecen cierta resistencia a la fluencia contienen diferentes tipos de precipitados, los cuales están localizados en diferentes partes de la matriz ferrítica, en los límites de grano austenítico previo, bloque o laja o dentro de estas mismas [69].

La correcta dispersión de estos precipitados inmoviliza las dislocaciones libres que se encuentran en la matriz, así como los límites de bloque, laja y grano austenítico previo, permitiendo mejorar la estabilidad de la microestructura durante la fluencia.

Los principales mecanismos de interaccion precipitado-dislocación propuestos para estimar la tensión necesaria para que una dislocación supere a un precipitado son los siguientes:

- Una dislocación puede superar un precipitado coherente pasando a través de él y cortándolo (Figura 1-12) o, como se conoce en inglés,

cutting. Este mecanismo se caracteriza por dejar una falta de apilamiento en el precipitado.

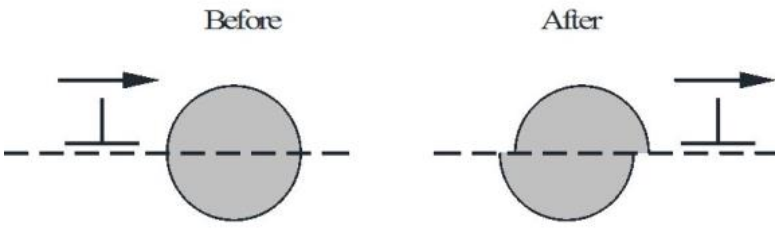

Figura 1-12. Esquema de una dislocación atravesando un precipitado coherente [70]

- Una dislocación puede superar un precipitado escalándolo o como se conoce en inglés *climbing* (Figura 1-13).

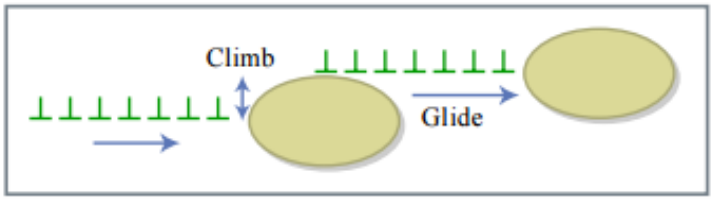

Figura 1-13. Esquema de una dislocación escalando un precipitado [71]

- Una dislocación puede arrastrar un precipitado en vez de superarlo. Este mecanismo es conocido en inglés como *dragging* y solo tiene lugar en precipitados de tamaño muy pequeño.
- Una dislocación puede pasar entre precipitados doblándose ante ellos y formando círculos alrededor de éstos o, como se conoce en inglés, formando *dislocation loops* (Figura 1-14). Este mecanismo es conocido como el mecanismo de Orowan [72].

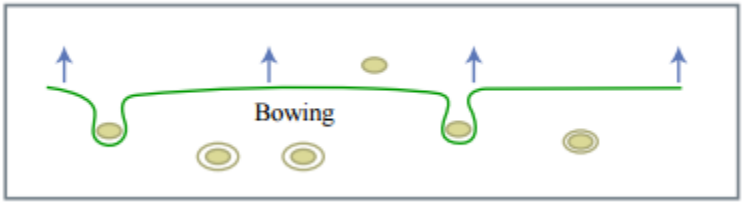

Figura 1-14. Esquema del mecanismo de Orowan [71]

Centrándonos en el mecanismo de Orowan, por ser el mas conocido y estudiado, la tensión de Orowan (σ_{or}) se expresa como:

$$\sigma_{Or} = \frac{0.8MGb}{\lambda} \qquad \text{Ecuación 1-6}$$

Dónde M es el factor de Taylor, G es el módulo de cizalladura, b es el valor del vector de Burgers y λ es el interespaciado medio entre partículas [73].

Considerando esta ecuación, el engrosamiento de los precipitados o la disolución de algunos a favor de otras fases con una velocidad de engrosamiento superior durante la fluencia causaría un aumento en el interespaciado medio y, por tanto, una disminución en la tensión de Orowan.

1.4.2.3.3 Endurecimiento por dislocaciones.

El endurecimiento por dislocaciones es un mecanismo efectivo para endurecer un acero martensítico a temperatura ambiente. Las dislocaciones se encuentran en el interior de las lajas martensíticas y se pueden encontrar aisladas (*single dislocations*) u organizadas en forma de marañas o subgranos. La contribución de las dislocaciones se puede expresar como (σ_Q):

$$\sigma_\rho = 0.5MGb \cdot \sqrt{\rho} \qquad \text{Ecuación 1-7}$$

Dónde ρ es la densidad de dislocaciones libres en la matriz.

Sin embargo, a temperaturas elevadas, el mecanismo de endurecimiento por dislocaciones solo influencia para tiempos cortos de fluencia, siendo muy poco efectivo cuando se trata de tiempos largos de fluencia [74, 75]. Esto se debe a que una alta densidad de dislocaciones promueve la recuperación y el ablandamiento de la microestructura causando una pérdida de la resistencia a la fluencia [76].

1.4.2.3.4 Endurecimiento por límites de bloque, laja y grano austenítico previo.

La microestructura de los aceros 9Cr después del revenido consiste en granos austeníticos previos formados por diferentes bloques y lajas, con una alta densidad de dislocaciones en su interior, los cuales se han producidos por la transformación martensítica. Los bordes de las lajas y los bloques son los límites más numerosos y, por tanto, los que mayor contribución tienen al comportamiento a fluencia. El endurecimiento proporcionado por estos límites viene dado por la expresión σ_l [77]:

$$\sigma_l = \frac{10Gb}{\lambda_b} \qquad \text{Ecuación 1-8}$$

Dónde λ_b es el ancho más corto del bloque/laja.

El engrosamiento de las lajas y los bloques durante la fluencia sucede durante el último estado, el terciario, y causa un incremento en λ_b. Este engrosamiento produce una pérdida en la resistencia a fluencia que termina en la rotura.

1.4.2.4 Degradación microestructural a fluencia para los aceros 9Cr

Como se ha comentado en la sección anterior la matriz de los aceros martensíticos 9Cr está compuesta por una alta densidad de dislocaciones y diferentes intercaras, tales como los límites de grano austenítico previo, bloque y laja. En función de la composición química del acero, se pueden encontrar diferentes precipitados después del revenido, siendo los más comunes los $M_{23}C_6$ y los MX (Figura 1-15a). Durante las condiciones de trabajo, sometidos a temperatura

y tensión, se promueven cambios microestructurales que reducen la resistencia a fluencia y provocan el fallo. Estos cambios microestructurales implican engrosamiento de las lajas y precipitados y la aparición de nuevas fases, tales como la fase laves o la fase Z (Figura 1-15b). En esta sección vamos a describir brevemente cada uno de los fenómenos que ocurren en la microestructura en servicio, es decir, sometida a condiciones de temperatura y tensión constantes.

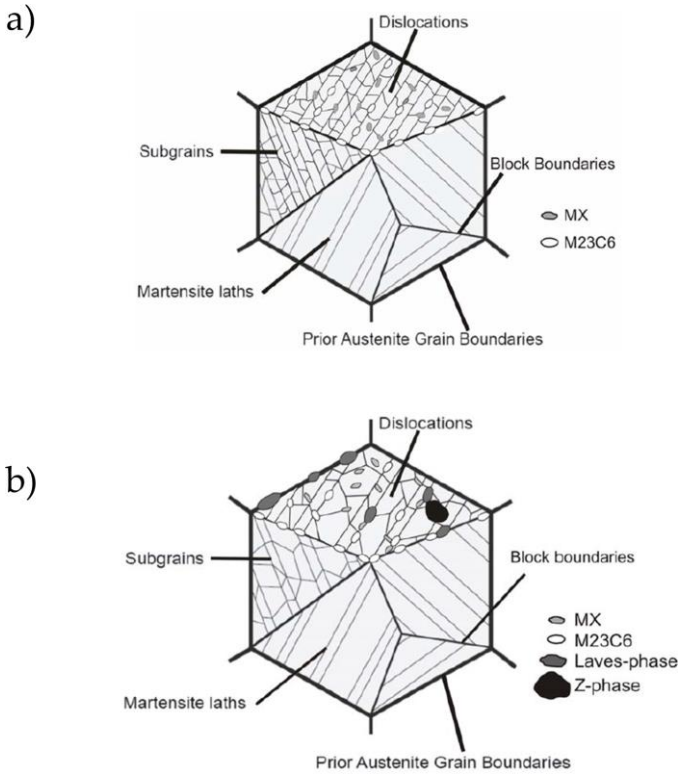

Figura 1-15. Esquema de la microestructura de un acero 9Cr a) después del tratamiento térmico convencional y b) después de estar expuesto a fluencia de alta temperatura [78]

Engrosamiento de precipitados

Durante la fluencia el tamaño medio de los precipitados aumenta y, como resultado, la densidad en número de precipitados disminuye. Este mecanismo se explica por el proceso de Ostwald [28, 79]. La fuerza motriz para el proceso de Ostwald es la reducción de la energía libre de las intercaras del material. Entonces, como las partículas más pequeñas tienen una mayor relación superficie/volumen que las partículas más grandes; estas últimas serán más estables. Las partículas

más pequeñas desaparecerán y las más grandes engrosarán, aumentanado el tamaño medio de las partículas. Esto producirá, por tanto, una disminución en la densidad numérica de los precipitados.

Esta disminución produce una bajada en la resistencia a fluencia debido a que se debilita el endurecimiento por precipitación. Además, el engrosamiento de los MX produce que no sean ya eficientes en su papel de obstáculos para el movimiento de las dislocaciones lo que acelera la recuperación de las mismas dentro de las lajas, perdiendo por tanto, la capacidad de endurecimiento por dislocaciones. El engrosamiento de los $M_{23}C_6$ disminuye la capacidad para estabilizar los límites de bloque y laja provocando un engrosamiento de los mismos y, en consecuencia, un debilitamiento del endurecimiento por refinamiento de grano [80]. La relación del endurecimiento por precipitación con estos otros mecanismos de endurecimiento implica que controlar la distribución y estabilidad de los precipitados sea clave para garantizar un buen comportamiento a fluencia.

1.4.2.4.1 Engrosamiento de la microestructura martensítica

Después del revenido, la microestructura de los aceros martensíticos 9Cr consiste en precipitados distribuidos dentro de una microestructura ferrítica con diferentes desorientaciones,que son debidas al engrosamiento de la microestructura martensítica, la cual está fuertemente jerarquizada en bloques y lajas.

Los límites de grano austenítico previo y los bloques se caracterizan por tener una desorientación de ángulo alto, generalmente mayores de 10 grados. Las lajas de martensita tienen una desorientación de ángulo bajo, inferior a 10 grados [81, 82]. Esta desorientación de ángulo bajo también es característica de las dislocaciones. En contraste con los límites de ángulo bajo, que constituyen redes planas de dislocaciones, los límites de ángulo alto interrumpen la coherencia de la red. Esto hace que sean más difíciles de atravesar por las dislocaciones que los de

ángulo bajo. Por otro lado, los límites de ángulo alto facilitan que los granos deslicen entre sí y sean caminos efectivos para la difusión atómica.

El engrosamiento de los bloques y lajas durante la fluencia, que produce una disminución en la densidad de sus límites, ocurre porque el tamaño medio de éstos es inferior al tamaño en el estado estacionario de fluencia.

La reducción de la resistencia a fluencia por engrosamiento de bloques y lajas ha sido confirmada en trabajos donde se hacía engrosar estos límites en un corto tiempo para no afectar a la distribución y tamaño de los precipitados. El engrosamiento de estos límites produjo un aumento en la velocidad mínima de fluencia de aproximadamente un orden de magnitud, demostrando la importancia del endurecimiento mediante estas intercaras [83].

1.4.2.4.2 Precipitación de nuevas fases

Después de largos tiempos de fluencia, la precipitación de nuevas fases podría tener lugar dependiendo de las condiciones de tensión, temperatura y la composición química del acero. Las fases más frecuentes que precipitan en los aceros martensíticos 9Cr durante la fluencia son la fase Laves y la fase Z.

Sí la fase Laves se forma, podría aumentar la resistencia a fluencia temporalmente y limitar el efecto producido por el engrosamiento de otros precipitados presentes en la microestructura como el $M_{23}C_6$. El problema es que esta fase engrosa rápidamente, limitando su efecto endurecedor por precipitación [48]. También la formación de esta fase retira W de la matriz, reduciendo el endurecimiento por solución sólida [56, 84-87].

La precipitación de la fase Z, la cual necesita tiempos incluso más largos que la fase Laves, se produce a expensas de los finos precipitados MX y con un tamaño inicial considerablemente superior al de éstos. Esto produce una caída brusca en la resistencia a fluencia, ya que disminuye considerablemente el endurecimiento por precipitación [88, 89].

El efecto de la aparición de estas fases es claramente apreciable en las curvas de tensión de fluencia y tiempo a rotura. Su aparición produce una caída brusca de la resistencia a fluencia, confiriéndole a esta curva una forma como la mostrada en la (Figura 1-16) [90-92].

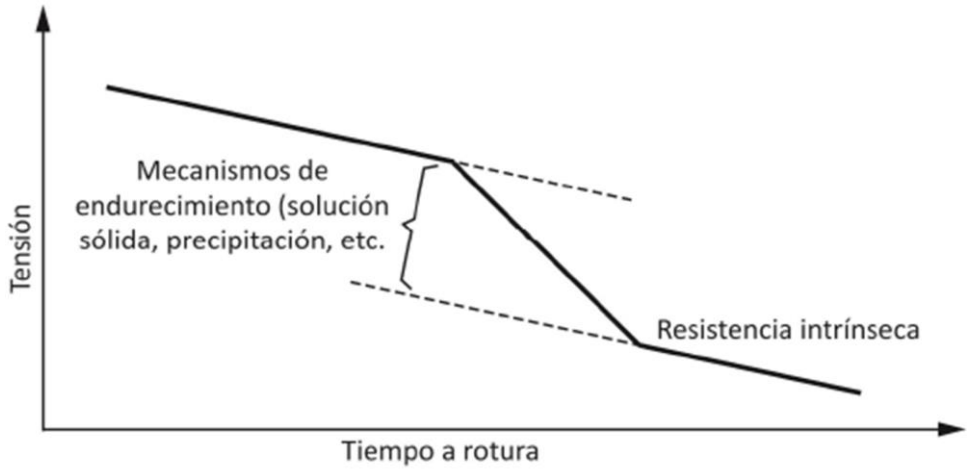

Figura 1-16. Esquema del comportamiento a fluencia de un acero 9Cr [59]

1.4.2.5 Rutas para la mejora de la resistencia a fluencia en los aceros 9Cr

Los aceros 9Cr han estado en constante desarrollo debido a las perspectivas económicas y medioambientales que han obligado a la mejora de la eficiencia de las centrales de combustibles fósiles. Este incremento de la eficiencia se traduce en un aumento en la temperatura de trabajo. Actualmente las centrales de combustibles fósiles trabajan alrededor de los 600 °C y el objetivo es incrementar esta temperatura de trabajo en el futuro hasta los 700 °C.

La principal preocupación de los aceros 9Cr es su baja resistencia a la fluencia a temperaturas por encima de los 600 °C. Esto ha provocado el impulso de dos vías de investigación que tienen como principal propósito elevar la resistencia a fluencia de estos aceros mediante la optimización de su microestructura. Estas vías se basan en la modificación de la composición química mediante la modelización termodinámica o en la modificación de la ruta de procesado mediante el uso de tratamientos termomecánicos no convencionales.

1.4.2.5.1 Mejora de la resistencia a fluencia mediante el uso de rutas de procesado no convencionales.

Las dos rutas de procesado no convencionales que forman la línea base para mejorar la resistencia a fluencia en los aceros 9Cr se resume a continuación.

- Tratamientos termomecánicos

Para garantizar un buen comportamiento a temperaturas elevadas se debe promover la formación de obstáculos que dificulten el movimiento de las dislocaciones. En el caso de los aceros 9Cr, los precipitados más estables térmicamente son los MX, como ya se ha explicado previamente. Sin embargo, para que estos precipitados tengan un papel relevante en la mejora la comportamiento a fluencia de la microestructura, se deben encontrar distribuidos lo más homogéneamente posible y presentar una densidad numérica elevada.

Para alcanzar este objetivo R.L. Klueh [93, 94] propuso un tratamiento alternativo al tratamiento convencional para estos aceros con el objetivo de maximizar la capacidad de endurecimiento de los MX.

El tratamiento alternativo propuesto por Klueh consiste en añadir un paso adicional: el *ausforming*. El propósito de este paso adicional es introducir dislocaciones en la fase austenítica mediante una deformación con la finalidad de obtener una martensita previa al revenido con una gran densidad de dislocaciones. Serán estas dislocaciones las que se usarán para nuclear los precipitados MX, aumentando su densidad en número y refinando su tamaño.

Muchos autores han reportado que este tratamiento termomecánico permite aumentar la densidad en número de los MX en 2-3 órdenes de magnitud y reducir su tamaño 3-4 veces [95-98]. Estas mejoras en la dispersión de los MX han dado lugar un importante incremento en la resistencia a fluencia de estos aceros [99-101].

- Tratamientos de "Quenching and Partitioning" (Q&P)

Tamura et al. propuso el uso de estos tratamientos térmicos para mejorar la resistencia a fluencia de los aceros 9Cr [102]. Tras realizar el proceso de austenización, estos tratamientos consisten en enfriar el acero hasta una temperatura inferior a la temperatura de inicio de la transformación martensítica pero superior a la temperatura de finalización de esta, permaneciendo a esta temperatura un determinado tiempo, para fomentar la difusión de elementos entre las fases de austenita y martensita. Finalmente, se aumenta la temperatura hasta la temperatura de revenido para promover la precipitación. La caracterización microestructural realizada por Tamura mostró un refinamiento en el tamaño tanto de los MX como de los $M_{23}C_6$.

Con respecto a que sucede durante este tratamiento para explicar ese refinamiento en el tamaño de precipitados que provoca una mejora de la resistencia a fluencia, Tamura propuso una teoría. En esta teoría se asume que, previo al revenido, la austenita retenida se encuentra en forma de film entre los límites de bloque y laja martensítica. Debido a la alta densidad de dislocaciones, se fomentaría que los MX, no disueltos durante la austenización, se disuelvan. Después de esta disolución, parte del C y N que se encuentra en las martensita difundiría a la austenita, dando lugar durante el revenido a la reprecipitación de MX finos tanto en la austenita como en la martensita. Además, durante el revenido la austenita y la martensita se descompondrían en ferrita y se produciría la precipitación de los $M_{23}C_6$ en todos los límites, cuya densidad sería aumentada durante el proceso de *partitioning*.

1.4.2.5.2 Mejora de la resistencia a fluencia mediante la modificación de la composición química.

Actualmente, la modificación de la composición química de los aceros 9Cr se centra en incrementar la contribución de la resistencia a fluencia del endurecimiento por precipitación. Las cuatro estrategias que destacan en esta línea se explican brevemente a continuación.

- Eliminar los $M_{23}C_6$ inestables y promover la precipitación de los MN estables.

Debido a la rápida velocidad de engrosamiento de los $M_{23}C_6$ durante la fluencia su capacidad de endurecer se reduce a tiempos cortos. Además, el rápido engrosamiento de los $M_{23}C_6$ en las fronteras de grano, bloque y laja durante el estado estacionario de fluencia favorece la aglomeración de dislocaciones alrededor de éstos, facilitando la absorción de dislocaciones en las fronteras. Este efecto desestabiliza las fronteras y fomenta su movilidad, acelerando la entrada en el estado terciario de fluencia [103-108].

El propósito de esta estrategia es eliminar la precipitación de los $M_{23}C_6$ reduciendo la cantidad de C en el acero y aumentar el contenido de N en el mismo para promover la precipitación de MN (nitruros de V y/o Nb). Estos MN se encontrarían no solo dentro de las lajas martensíticas, impidiendo el movimiento de las dislocaciones libres, sino que también se localizarían en las fronteras de laja, bloque, paquete y grano austenítico previo, sustituyendo a los $M_{23}C_6$. La menor velocidad de engrosamiento de estos MN con respecto los $M_{23}C_6$ permitiría estabilizar estas fronteras para tiempos largos de fluencia. Esta estrategia generó expectativas muy positivas tras el trabajo publicado por Abe [109], dónde se hace evidente la mejora en la resistencia a fluencia conseguida por la eliminación de los $M_{23}C_6$ y la dispersión de finos MN.

- Estabilización de los $M_{23}C_6$ cerca de los granos austeníticos previos

Los $M_{23}C_6$ son los carburos más numerosos en los aceros 9Cr. Esta estrategia se centra en estabilizar dichos carburos. La estabilización de este carburo, rico en Cr, se ha conseguido mediante la adicción de Mo o W [56, 84]. Pero los resultados más prometedores de resistencia a fluencia se han logrado mediante la adición de B en pequeñas cantidades . La incorporación del B al carburo $M_{23}C_6$ para formar un carboboruro produce que la velocidad de engrosamiento de estos compuestos sea

menor que la de los $M_{23}C_6$, como consecuencia de la baja difusividad del B [110]. De esta forma, este elemento estabiliza los $M_{23}C_6$ situados en los límites del grano austenítico previo (siendo las zonas adyacentes a estos límites un punto crítico de degradación microestructural durante la fluencia) retrasando la entrada al estado terciario de fluencia [110-112].

- Promover la formación de MX dentro de las lajas martensíticas.

Esta estrategia sigue en una línea parecida a la explicada anteriormente y tiene como objetivo promover la formación de precipitados MN estables. En este caso no se reduce la cantidad de C añadida al acero, incluso puede incrementarse ligeramente, pero también se aumenta la cantidad de N junto con la de otros elementos formadores de carburos/nitruros como el V, Nb, Ta o Ti. Estos elementos favorecerán la formación de los estables M(CN) dentro de las lajas martensíticas aumentando su densidad en número y por tanto incrementado los obstáculos capaces de pinzar las dislocaciones durante la fluencia y evitar la degradación microestructural. Esta estrategia ya ha dado buenos resultados de resistencia a fluencia en aceros para aplicaciones de fusión nuclear [113-115].

Destacar que todas las estrategias para la mejora del endurecimiento por precipitación que se han mostrado, pueden estar acompañadas por una mejora en el endurecimiento por solución sólida. Los elementos que han demostrado ser más eficientes para este efecto, en los aceros 9Cr, han sido el W y el Mo.

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 MOTIVACIÓN

La energía es clave para el desarrollo de las actividades humanas, por lo que su disponibilidad y consumo son muy importantes para el avance de la sociedad. Actualmente, la mayoría de la energía que se consume proviene de centrales térmicas o termoeléctricas a partir de la combustión de combustibles fósiles, como el gas natural, el petróleo o el carbón. El problema es que este modelo de producción de energía es insostenible por diversas razones. La más importante de ellas es su repercusión en el medio ambiente, que es muy negativa, debido a las altas emisiones de CO_2 que producen. Por otro lado, está la limitación de estos recursos fósiles, los cuales deberán ser sustituidos por fuentes de energía renovables en el futuro. Y, por último, está el aumento de los precios de los combustibles fósiles generado por el incremento de la demanda global causada por el rápido crecimiento de los países emergentes.

Existen muchas fuentes de energía alternativas, pero todavía no resultan rentables económicamente para un uso global. Esto hace que, a corto plazo, sean todavía los combustibles fósiles la fuente de energía más utilizada, por lo que es necesario desarrollar medidas para reducir su consumo y disminuir las emisiones de gases contaminantes procedentes de su uso. La principal medida es el aumento de la eficiencia de las centrales térmicas mediante el incremento de la temperatura y la presión de trabajo. Como se muestra en la Figura 2-1 aumentos pequeños en la temperatura y presión de trabajo producen un importante aumento en la eficiencia, pudiendo alcanzar valores de eficiencia del 50 % trabajando a temperaturas comprendidas entre 700-760 °C y presiones de 35 MPa, cómo es el caso de las centrales ultra-supercríticas avanzadas. De aquí nace la necesidad de un desarrollo de materiales capaces de trabajar en estas condiciones cada vez más severas.

Por estos motivos, es este trabajo se estudian nuevas rutas de procesado y nuevas composiciones de acero para su aplicación en componentes de centrales térmicas de alta eficiencia y bajas emisiones de CO_2.

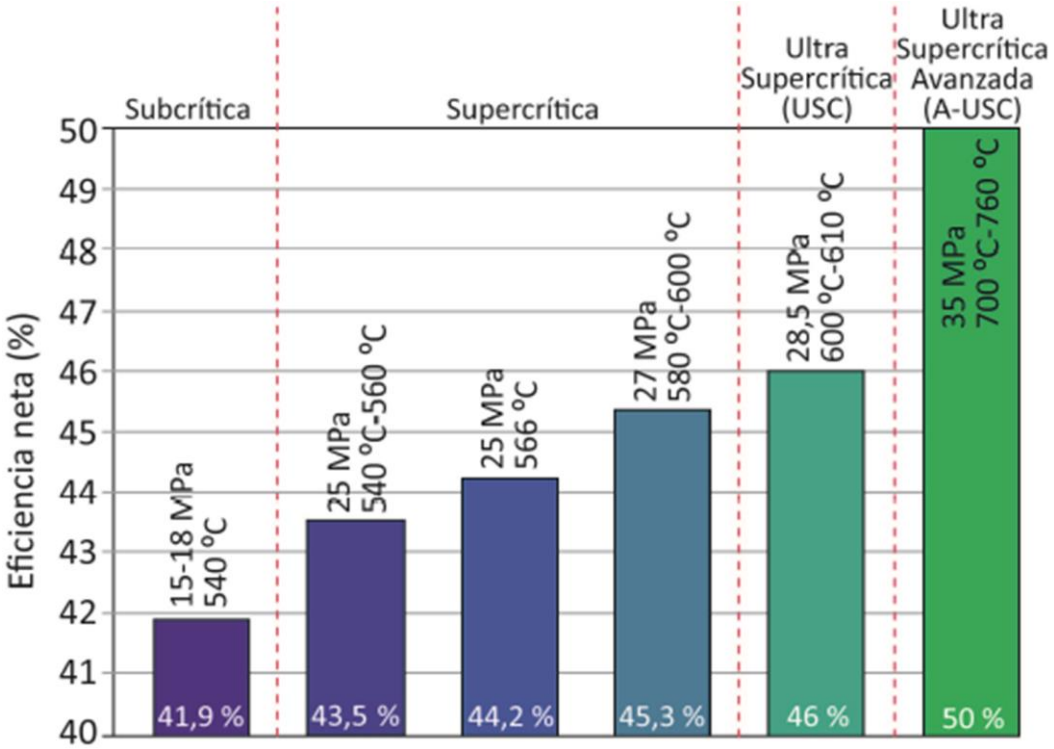

Figura 2-1. Eficiencia de los diferentes tipos de centrales térmicas en función de sus condiciones de temperatura y presión [59]

2.2 OBJETIVOS

Este trabajo tiene como objetivo principal diseñar y caracterizar microestructuras de alta resistencia a fluencia en aceros 9Cr para su aplicación en las futuras centrales eléctricas de combustibles fósiles. Para obtener estas microestructuras se exploraron dos rutas: el uso de una ruta alternativa al procesado convencional, el *ausforming*, y la modificación de la composición química.

El diseño de estas microestructuras se realizó para obtener una alta resistencia a fluencia a temperaturas de 700 °C. Las resistencias a fluencia obtenidas se compararon con las del acero comercial G91 tras el correspondiente tratamiento

térmico convencional. Los descubrimientos obtenidos de este trabajo podrían dar una nueva perspectiva en el diseño de estos aceros 9Cr, tanto en la composición química como en la ruta de procesado.

El propósito de diseñar y caracterizar estos aceros 9Cr con diferentes composiciones químicas y obtenidos por rutas de procesado alternativas, es estudiar la influencia de diferentes combinaciones de precipitados en la microestructura, estableciendo una relación con su respuesta a fluencia y su mecanismo de degradación microestructural a 700 °C.

En particular, para la ruta de procesado termomecánico, esta investigación pretende estudiar el efecto de cada paso, que constituye este tratamiento, en la microestructura final del acero, así como su influencia en la resistencia a fluencia y en el proceso de degradación microestructural durante la misma. Más concretamente persigue clarificar:

- El efecto que tiene la temperatura de austenización optimizada mediante cálculos termodinámicos con respecto a la temperatura de austenización convencional.
- La importancia que tiene el *ausforming* frente a la optimización de la temperatura de austenización.
- Estudiar el efecto de la temperatura de deformación en el ausforming.

Por otro lado, mediante la modificación de la composición química se busca entender el comportamiento a fluencia de microestructuras formadas por una alta densidad de MX, superiores a las que se pueden encontrar en los aceros 9Cr convencionales. También se estudia el efecto de la cantidad de $M_{23}C_6$ en estas microestructuras, aumentando su cantidad y reduciéndola con respecto a los aceros 9Cr convencionales. El efecto de diferentes elementos aleantes en la resistencia a fluencia, ya sea por aumento del endurecimiento en solución sólida o aumento en la estabilidad de los precipitados también se evalúan.

Como objetivo secundario se pretende evaluar la capacidad de la técnica de SPT y SPCT cómo métodos de cribado a nivel de laboratorio a través de las propiedades mecánicas. Está técnica resulta muy útil cuando la cantidad de material disponible para ensayos es reducida. Para ello se realizaron tanto ensayos de SPT como SPCT. Los resultados obtenidos fueron comparados con resultados de tracción y fluencia convencionales para demostrar la validez de la técnica.

Estudios post SPCT fueron realizados para estudiar la fractura y el proceso de degradación microestructural con el objetivo de mostrar el potencial de esta técnica no solo como una técnica que ofrece valores cuantitativos de resistencia a fluencia sino también cómo una técnica que permite comprender y entender la degradación microestructural a fluencia y su repercusión sobre la fractura.

3. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL

El proceso experimental llevado a cabo en este trabajo se divide en diferentes etapas. La primera etapa consiste en 1) una caracterización microestructural de un acero 9Cr comercial, el cual ha sido sometido a un tratamiento que denominaremos como convencional. Este acero se denomina grado 91 (G91) y será usado como referencia para comparar los resultados microestructurales y de propiedades mecánicas obtenidos después de 2) los tratamientos termomecánicos en este mismo acero G91 y 3) para otras composiciones de acero diseñadas en el marco de esta investigación y sometidas a un tratamiento convencional. El esquema de cómo se ha llevado a cabo la caracterización microestructural del acero comercial G91 se muestra en la Figura 3-1.

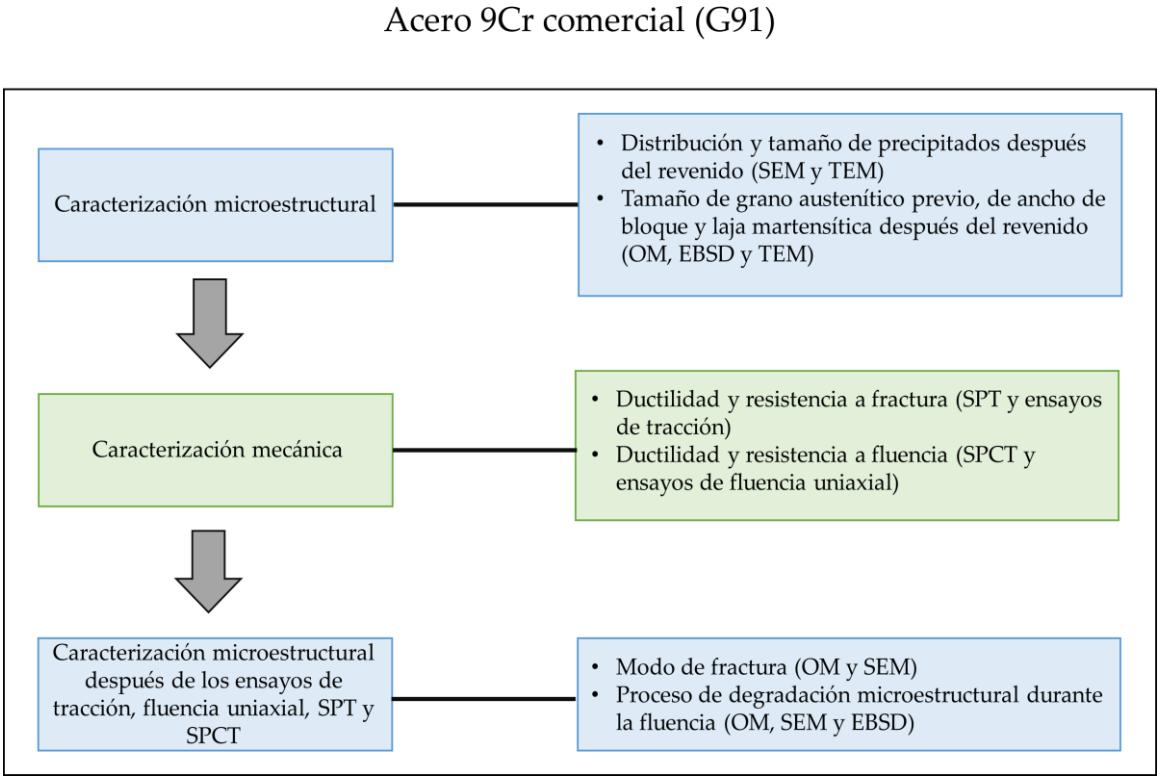

Figura 3-1. Esquema general del proceso experimental para la caracterización del acero 9Cr comercial después del tratamiento convencional

Como se ha comentado más arriba, la segunda etapa se centra en la ruta de optimización de la microestructura mediante el tratamiento termomecánico. Para ello, se estudian diferentes tratamientos termomecánicos aplicados sobre el acero comercial G91 caracterizado en la primera etapa. El esquema del proceso experimental se muestra en la Figura 3-2.

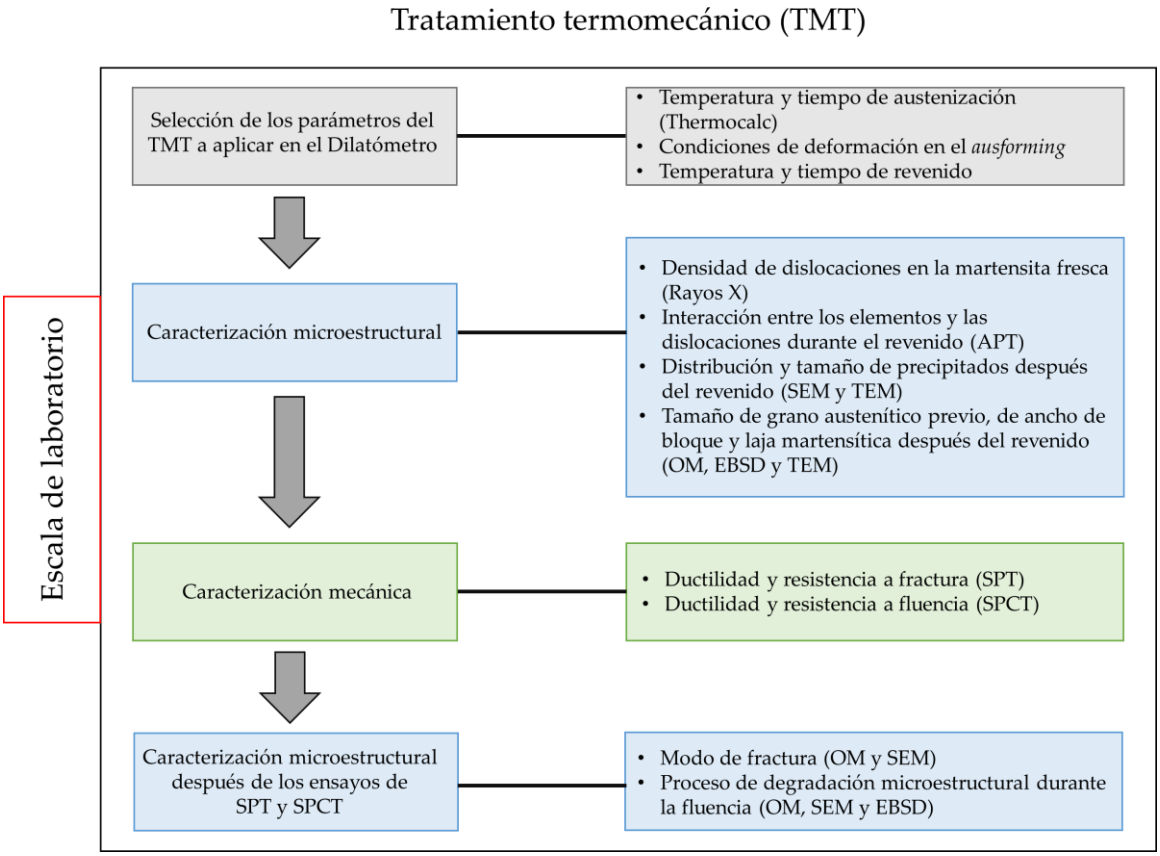

Figura 3-2. Esquema general del proceso experimental para la caracterización del acero comercial 9Cr después de los tratamientos termomecánicos a escala de laboratorio

En esta segunda etapa también se persigue llevar el tratamiento termomecánico a una escala semi-industrial, para ello se tomarán como referencia los resultados obtenidos a escala de laboratorio para decidir los mejores parámetros de procesado. El proceso experimental de esta etapa se muestra en la Figura 3-3.

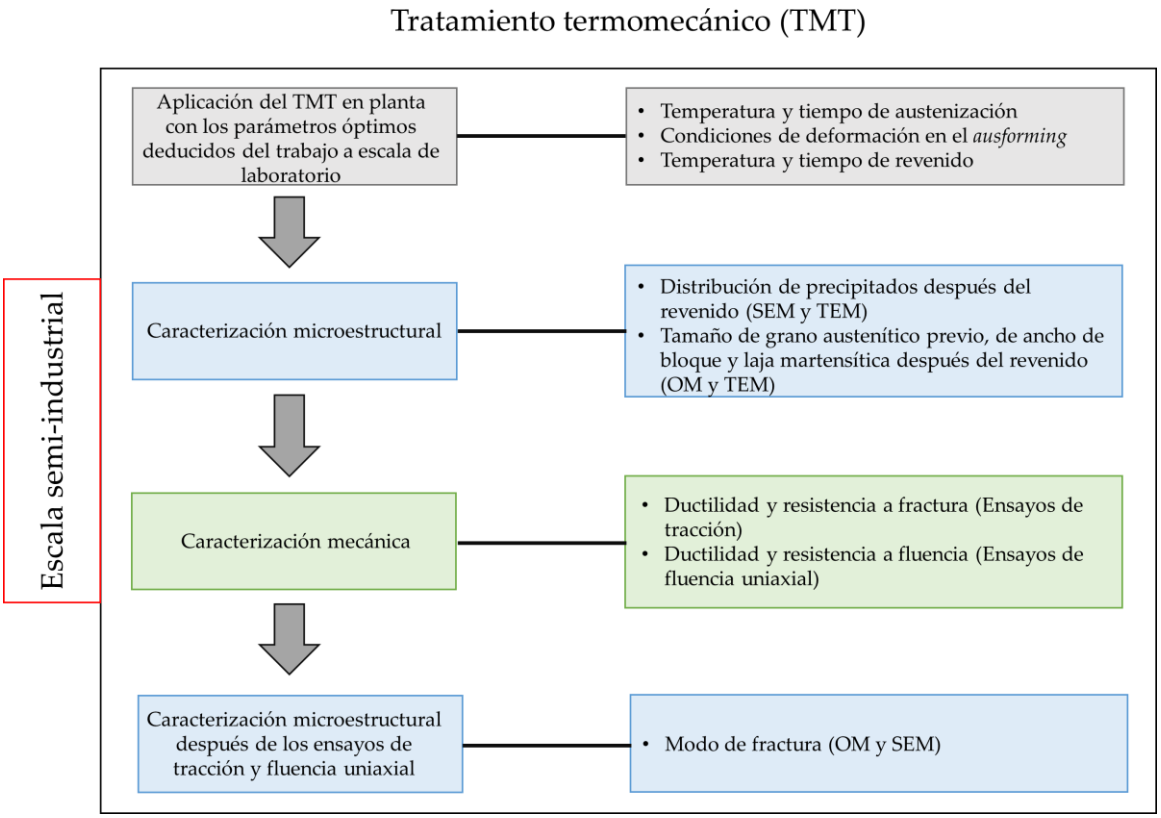

Figura 3-3. Esquema del proceso experimental para la caracterización del acero 9Cr comercial después del tratamiento termomecánico a escala semi-industrial

Finalmente, en la tercera etapa se estudian otras composiciones de aceros, tomando como referencia la composición del acero comercial G91, y diseñadas en el marco de esta investigación. El esquema del proceso experimental se describe en la Figura 3-4.

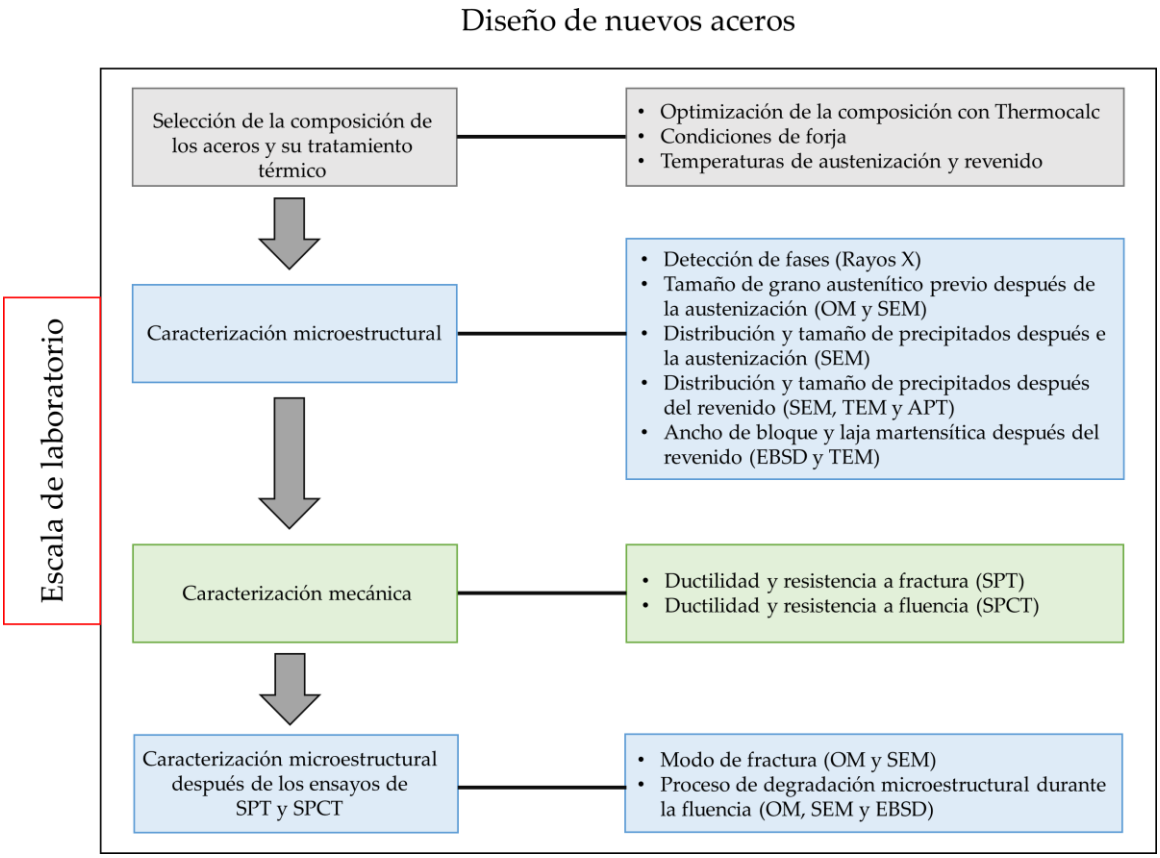

Figura 3-4. Esquema del proceso experimental para la caracterización de los nuevos aceros diseñados

Para el desarrollo de las diferentes etapas en cada uno de los procedimientos experimentales han sido necesarias distintas técnicas experimentales, cuyos acrónimos aparecen nombrados en las Figuras 3-1 a 3-4, y las cuales se describirán a lo largo de este capítulo (sección 3.3).

3.2 MATERIALES

Como acero de referencia y como base para el estudio de los distintos tratamientos termomecánicos estudiados se ha usado un acero ferrítico/martensítico con una denominación comercial grado 91 (G91). Este acero fue fabricado por el grupo Arcelor y suministrado por el CIEMAT (Madrid, España) en forma de planchón. La composición del acero se muestra en la Tabla 3-1. El estado de recepción del acero consistió en una austenización a 1040 °C

durante 30 minutos seguido por un revenido a 730 °C durante 60 minutos. Ambos enfriamientos se realizaron al aire hasta temperatura ambiente.

Tabla 3-1. Composición química del acero comercial 9Cr (G91).

Elementos	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Fe
Peso. %.	0.09	0. 32	0.60	8.76	0.86	0.18	0.07	Rest.

En este trabajo también se desarrollaron tres composiciones de acero alternativas teniendo como referencia la composición de aceros comerciales como el G91 y simulaciones termodinámicas.

Las tres composiciones de acero diseñadas fueron fabricadas por Acerinox en un horno de inducción, en vacio, en forma lingotes con masas de aproximadamente 5 Kg. Los tratamientos térmicos posteriores se llevaron a cabo en un horno eléctrico.

Las composiciones de estos aceros se recogen en la Tabla 3-2. El diseño de estas composiciones se presentará más adelante en el capítulo de resultados y discusión.

Tabla 3-2. Composición química de los aceros HDSN.

HDSN1	8.9Cr-0.39V-0.15Nb-0.0645N-0.144C-0.42Mo-1.16W-1.93Co
HDSN2	9.6Cr-0.36V-0.18Nb-0.05N-0.10C-1.24Ni-0.69Mo
HDSN3	8.5Cr-0.28V-0.098N-0.015C-4Co-2.42W

3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.3.1 Microscopía óptica (MO)

Para estudiar las microestructuras de los diferentes aceros 9Cr después de los tratamientos térmicos y termomecánicos correspondientes se ha usado la microscopía óptica (OM). Con este propósito, las muestras de los aceros fueron embutidas en baquelita, desbastadas y pulidas metalográficamente con pasta de diamante hasta 1 μm. Posteriormente, para revelar la microestructura martensítica y los carburos las muestras fueron atacadas con el reactivo Vilella. Este reactivo está compuesto de 1g de ácido pícrico, 5 mililitros de ácido clorhídrico y 100 mililitros de etanol.

La observación se llevó a cabo en un microscopio óptico NIKON EPIPHOT 200 de carga inversa con una magnificación de hasta 1000 aumentos, campo claro, campo oscuro, luz polarizada, normarski y un sistema de adquisición de imagen por cámara de video de 3 Mb. El tratamiento y adquisición de imágenes se realizó mediante el software Perfect Image de Clara Vision.

Las imágenes de microscopía óptica, además de para una observación preliminar de la microestructura, fueron utilizadas para medir el tamaño de grano austenítico previo. El procedimiento de medida consistía en marcar los límites de grano austenítico previo con un programa de análisis de imagen (GIMP), para luego, haciendo uso del programa de análisis de imagen IMAGE J, determinar el área de cada uno de estos granos. Finalmente, de este valor de área se determinaba el valor del diámetro equivalente según la Ecuación 3-1.

$$D_{eq} = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}}$$ Ecuación 3-1

Donde D_{eq} representa el diámetro equivalente y A el área del grano medida utilizando análisis de imágenes como se ha explicado anteriormente.

Un ejemplo de cómo se revelaban los granos austeníticos previos y de cómo se seleccionaban haciendo uso del software de análisis *Image* J se muestra en la Figura 3-5.

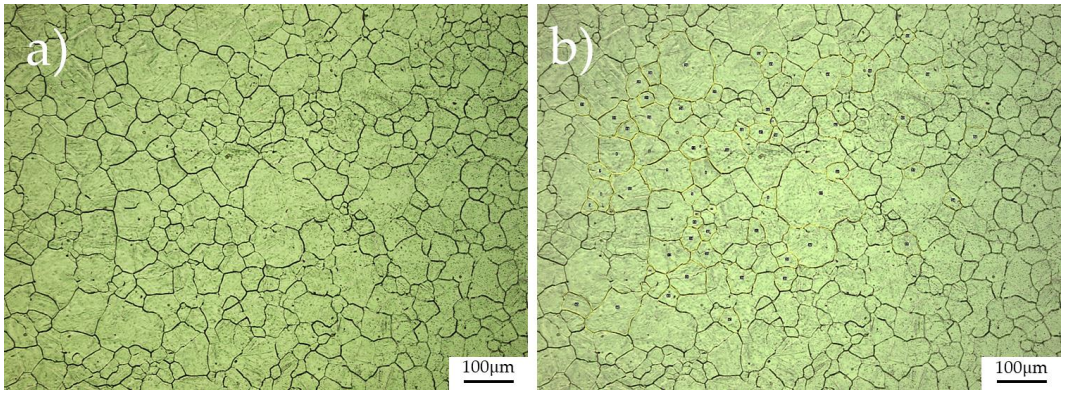

Figura 3-5. Micrografías de óptico de los granos austeníticos previos y b) detección de los granos austeníticos previos mediante el software de *Image* J

La determinación del tamaño de grano se realizó utilizando, al menos, un total de 200 granos y se reportaron como el valor medio y el error del valor medio.

3.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se ha usado para identificar y cuantificar las fases presentes en los aceros después de los diferentes tratamientos térmicos y termomecánicos así como para determinar otros parámetros estructurales, el parámetro de red de las fases y su densidad de dislocaciones. Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Bruker AXS D8 equipado con un tubo de rayos X de Co, espejos ópticos Goebl y un detector de posición

sensitivo para medidas ultrarrápidas. Se ha utilizado la radiación del Co antes que la típica radiación del Cu puesto que esta produce datos con una mayor resolución al disminuir la fluorescencia con respecto al Cu. Para obtener patrones de difracción con una calidad óptima, picos estrechos y detección de picos de baja intensidad de fases minoritarias (precipitados), se ha seleccionado un potencial de 40 kV y una corriente de 30 mA. Los datos se han obtenido sobre un rango de 2θ entre 35-135 ° con un intervalo de 0.01°.

La fracción de volumen de las diferentes fases se ha calculado a través de las intensidades integradas de los picos pertenecientes a cada fase, según la norma ASTM E975-13 [116].

Debido a que en este trabajo se usan materiales policristalinos, el método más aconsejable para el análisis de los diferentes parámetros estructurales de las fases presentes en la microestructura es el método de Rietvield [117]. El método Rietveld se aplicó a través del programa TOPAS versión 4.2.

La densidad de dislocaciones se determinó por medio de una técnica conocida como *microstrain*. La *microstrain* (en español, *microdeformación*) se evalúa a partir del ancho de los picos de difracción mediante el método de Warren-Averbach [118-120]. Una vez que se determina este valor, la densidad de dislocaciones se calcula tomando la fórmula más aceptada en la literatura que relaciona ambos valores [121] (Ecuación 3-2)

$$\varrho = 14.4\frac{\varepsilon^2}{b^2} \qquad \text{Ecuación 3-2}$$

Siendo ε la *microstrain* y b el vector de Burgers.

La preparación de las muestras para difracción de rayos X es muy similar a la utilizada para microscopía electrónica de barrido. La diferencia está en que para

esta técnica es necesario acabar con un pulido final de sílice coloidal y no realizar el ataque metalográfico.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido / Scanning Electron Microscopy (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se empleó para cuantificar la distribución y tamaño de los precipitados presentes en la matriz martensítica y medir parámetros microestructurales de la martensita. Para la preparación de las muestras, el procedimiento fue el mismo que el mostrado para microscopía óptica, usando el mismo ataque metalográfico; i.e., el ataque con el reactivo Vilella.

Las micrografías de las diferentes microestructuras fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido JSM 6500F de emisión de campo. Se analizaron varias micrografías de diferentes zonas de la muestra para asegurar que las medidas eran representativas. Los precipitados fueron analizados por espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

Para determinar el tamaño de los precipitados se usó el programa IMAGE J. El contraste de las micrografías del SEM producido por el ataque metalográfico selectivo a los precipitados permitió el análisis de los mismos por medio de la binarización de la imagen tal y como se muestra en la Figura 3-6.

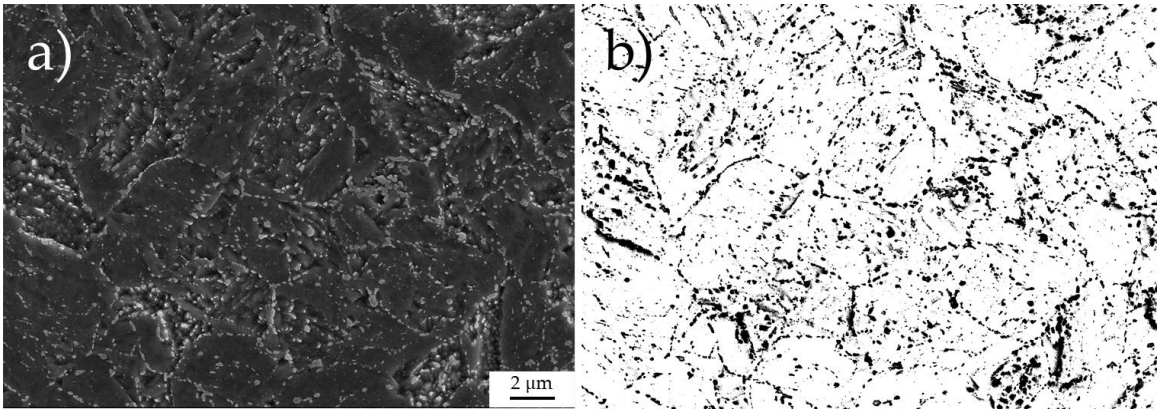

Figura 3-6. a) micrografía de SEM de los carburos $M_{23}C_6$ y b) detección de los carburos mediante el software *Image* J

El tamaño de los precipitados se calculó como el diámetro equivalente de manera similar a cómo se ha calculado el tamaño de grano austenítico (Ecuación 3-1). Se usó el mismo procedimiento y fórmula mostrados para la determinación del tamaño de grano austenítico previo.

Para determinar la densidad en número de los precipitados se empleó una función del programa IMAGE J que permite, una vez detectados los precipitados, obtener la distancia de su vecino más cercano. Una vez calculada esta distancia, se obtuvo el valor de la densidad en número (N, en m^{-3}) utilizando la Ecuación 3-3:.

$$N = \frac{1}{\lambda^3} \qquad \text{Ecuación 3-3}$$

Dónde λ representa la distancia al precipitado más cercano en m.

Para la determinación del ancho de laja a través de las imágenes de electrones retrodispersados de SEM se usó el método de intercepción lineal [122].

3.3.4 Difracción de Electrones Retrodispersados / Electron Backscatter Diffraction (EBSD)

La técnica de difracción de electrones retrodispersados es una técnica ampliamente empleada en la caracterización de materiales debido a su

versatilidad. Mediante la adquisición de los patrones de difracción se puede, por ejemplo, obtener la orientación cristalográfica de las fases presentes en la microestructura, conocer el tamaño de grano y su morfología o identificar fases. En este trabajo se ha utilizado esta técnica principalmente para conocer el tamaño de diferentes características microestructurales y su morfología. La preparación de las muestras es idéntica a la descrita para la preparación de muestras de difracción de rayos X.

Para capturar los patrones de difracción es necesario hacer incidir el haz de electrones del microscopio electrónico de barrido sobre la muestra, y registrar aquellos difractados por los planos cristalográficos según la ley de Bragg. Bajo estas condiciones los haces difractados formarán un patrón de líneas que se cruzan en varios puntos. Cada par de líneas recibe el nombre de bandas de Kikuchi y es la representación de un plano en el cristal y su espaciamiento es inversamente proporcional al espaciado interplanar. Cada intersección de las bandas de Kikuchi se identifica con una dirección cristalográfica particular (Figura 3-7). A través de un patrón de bandas de Kikuchi se obtiene el ángulo entre planos, el eje de zona específico del sistema y el parámetro de red del cristal. Esto permite conseguir multitud de información microestrutural del material. Para la indexación de cada punto se compara el patrón de Kikuchi detectado con patrones de referencia simulados a partir de los parámetros que caracterizan la celda unidad. La indexación de patrones tiene lugar cuando existe una coincidencia de siete bandas entre la muestra y la referencia.

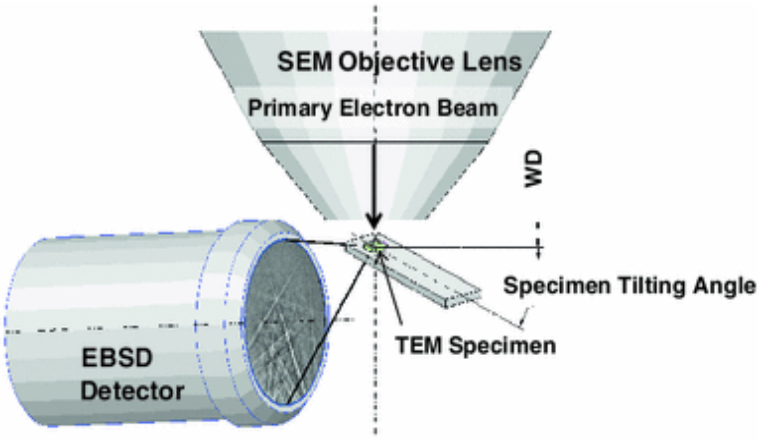

Figura 3-7. Esquema de la detección de los electrones retrodispersados y del patrón de difracción generado [123]

Los mapas de EBSD mostrados en este trabajo se realizaron en un microscopio FEG-SEM JEOL JSM-6500F. El detector usado para captar lo electrones retrodispersados difractados fue el CRYSTAL de Oxford Instrument. La indexación y el análisis de los mapas se realizó haciendo uso del programa CHANNEL 5 desarrollado por HKL Technology.

Para la determinación del ancho de bloque de la microestructura martensítica a través de los mapas de EBSD se usó el método de intercepción lineal [122]. Límites con una desorientación mayor a 10° se consideraron como límites de bloque en las mediciones.

3.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión / Transmission Electron Microscopy (TEM)

En este trabajo se han empleado dos microscopios electrónicos de transmisión diferentes para investigar las características microestructurales de las muestras centrándose en conocer la distribución y tamaño de los nanoprecipitados MX y su interacción con las dislocaciones. Uno de los microscopios empleados es el JEM-200 CX ubicado en el CENIM-CSIC. Este microscopio opera a 200 kV y se usó con el objetivo de hacer una caracterización microestructural previa y comprobar la calidad de preparación de la muestra para poder llevarla al otro microscopio, el

JEOL-3000F, en el cual se lleva a cabo una caracterización de la muestra más detallada debido a las características de este microscopio. El JEOL-3000F se encuentra en el Centro Nacional de microscopio electrónica (CNME) y opera a 300 kV. Se trata de un microscopio de alta resolución con una resolución entre puntos de hasta 0.17 nm. Posee una unidad STEM y detectores de campo oscuro de ángulo alto e intermedio (HAADF y LAADF). También tiene acoplados un detector de XEDS y un espectómetro ENFINA. La utilización conjunta de los espectrómetros, la unidad de STEM y los detectores de campo oscuro asociados permiten una caracterización química aproximada de los precipitados facilitando la identificación de los mismos.

La preparacón de las muestras se llevó a cabo mediante el método de lámina delgada. Las etapas en las que consiste este método se explican a continuación. Se preparan discos de 3 mm de diámetro y un espesor de aproximadamente 200 μm. Posteriormente estos discos son desbastados mecánicamente hasta un espesor de 80-100 μm. El adelgazado de la muestra es clave para minimizar las aberraciones magnéticas en el microscópio de transmisión.

Se realiza un electropulido de doble chorro. En esta etapa se perfora la muestra creando una zona próxima al orificio lo suficientemente fina como para dejar pasar los electrones en transmisión. Para ello se ha empleado una electropulidora modelo Struers Tenupol 5. Para generar este agujero se ha usado un electrolito de 5 % ácido perclórico y 95 % ácido acético a un voltaje de entre 25-40 V a temperatura ambiente. El proceso de electropulido consiste en bombardear ambas caras del disco con el electrolito hasta formar un orificio en su centro. La máquina detecta el paso de la luz mediante una célula fotoeléctrica permitiendo controlar el tamaño del agujero. Finalizado el electropulido, las muestras se lavan con etanol.

Para calcular el tamaño y la densidad de los precipitados se utilizó el mismo proceso explicado previamente en el apartado de microscopia electrónica de

barrido. Hay que destacar que se midieron al menos 150 precipitados para obtener unos valores fiables.

Cabe mencionar que esta técnica también fue empleada para medir el ancho de laja martensítica en algunas muestras dónde su determinación utilizando el microscopio electrónico de barrido no fue posible. El método utilizado para la medida del tamaño de laja fue el método de intercepción lineal [122].

3.3.6 Tomografía de sonda atómica en 3D / Atom Probe Tomography (APT)

La tomografía por sonda atómica en 3D es una técnica que permite obtener imágenes en tres dimensiones a un nivel nanométrico de los materiales mediante la combinación de un microscopio iónico (FIM- Field Ion Microscope) y un espectrómetro de masas. La primera noción de sonda atómica en 3D apareció entre los años 1983-1986 [124] como un equipo capaz de analizar átomo a átomo diferentes áreas. Los avances realizados en los años posteriores han permitido mejorar considerablemente la resolución de esta técnica tanto en la resolución de masas como en el campo visual, haciendo de esta técnica un recurso clave para la caracterización a escala nanométrica de materiales [125-127]. Por este motivo, en este trabajo la tomografía por sonda atómica se emplea para determinar con precisión la composición química de los nanoprecipitados. También se usó para entender el proceso de formación de los precipitados en las dislocaciones durante el revenido.

Las muestras empleadas en esta técnica tienen forma de aguja con una punta de unos 50-200 nm. Para realizar el análisis de tomografía por sonda atómica estas puntas se colocan en una cámara de ultra alto vacío a temperaturas criogénicas y se aplica un pulso laser. Este pulso laser permite ionizar átomos de la punta que, bajo la acción de un campo eléctrico, se moverán en trayectorias radiales golpeando en un detector de posición. El análisis de estos resultados permite la

construcción de una imagen en 3D con una resolución atómica. En la Figura 3-8 se muestra un esquema de la técnica de tomografía por sonda atómica.

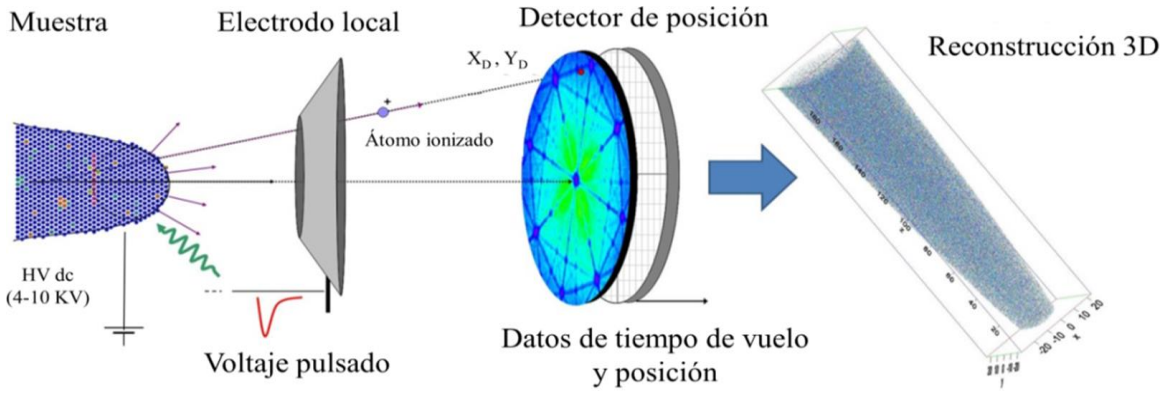

Figura 3-8. Esquema de la técnica de sonda atómica [128]

Los iones producidos se separan mediante un espectrómetro de masas considerando su relación masa/carga (m/n). Los iones se detectan en forma de corrientes iónicas cuya intensidad es proporcional a su cantidad. Trabajando con estos datos se obtiene un espectrómetro de masas como el mostrado en la Figura 3-9.

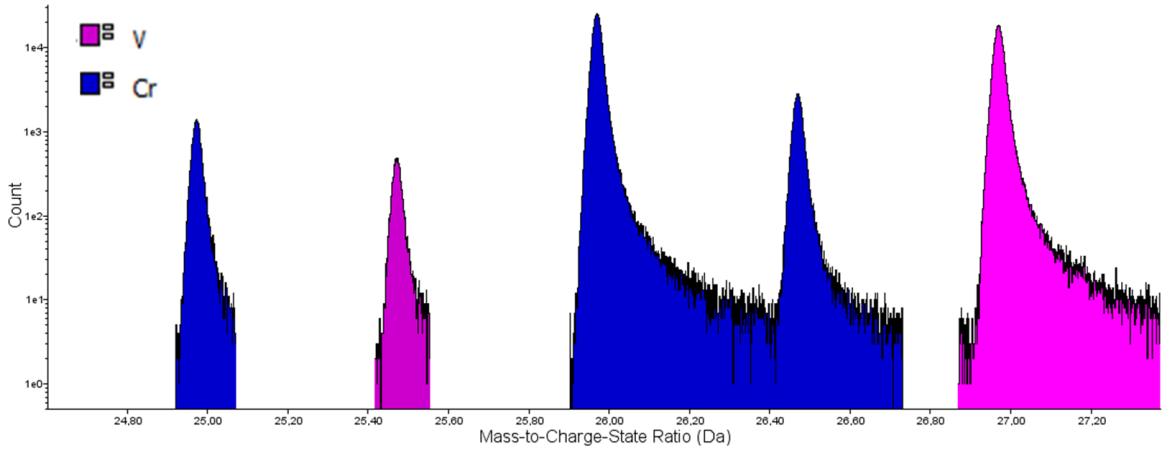

Figura 3-9. Espectro de masas indicando la intensidad (*counts*: número de iones) y química de los iones detectados

Teniendo en cuenta el tiempo que tardan los iones en impactar contra el detector podemos conocer la naturaleza del átomo. Este tiempo, denominado tiempo de

vuelo, depende del valor de la razón m/n de cada ion. La energía potencial de un ion acelerado por el campo eléctrico será la energía cinética que posee dicho ion, por tanto, igualando ambas energías se puede obtener la relación entre la naturaleza del ion y su tiempo de vuelo (Ecuación 3-4).

$$\frac{m}{n} = CV\left(\frac{t}{d}\right)^2 \qquad \text{Ecuación 3-4}$$

Siendo V el voltaje de aceleración de los iones en kV, d es la distancia desde la fuente de ionización al detector en mm y C una constante conocida.Es importante destacar que ciertos iones poseen la misma relación m/n, lo que daría lugar a solapamientos en el espectro de masas.

Conocida la naturaleza de los átomos ionizados, el siguiente paso consiste en situar los átomos que componen la punta en las 3 dimensiones. Las posiciones x e y de los átomos en el volumen analizado se derivan de las coordenadas xd e yd de impacto de sus correspondientes iones en el detector de posición de acuerdo a las expresiones (Ecuación 3-5):

$$X = \frac{\xi r_t x d}{d}$$
$$Y = \frac{\xi r_t y d}{d} \qquad \text{Ecuación 3-5}$$

Dónde ξ es el factor de compresión de imagen y r_t el radio de curvatura de la muestra.

Finalmente, la posición Z se determina a partir de la secuencia de evaporación. De aquí la razón por la que la ionización de los átomos de la punta se realiza en pulsos, para que todos los iones salgan de la fuente de ionización simultáneamente.

Con el objetivo de identificar las fases presentes en la muestra se han usado las denominadas superficies de isoconcentración, como las que se muestran en la Figura 3-10. En esta figura, se identifican superficies que delimitan fases con un contenido igual o superior al seleccionado. En el caso de uno de los aceros que se está estudiando, HDSN2, las regiones de la muestra que muestran un bajo contenido en V corresponden a la matriz ferrítica, mientras que regiones con un alto contenido en V corresponden a precipitados.

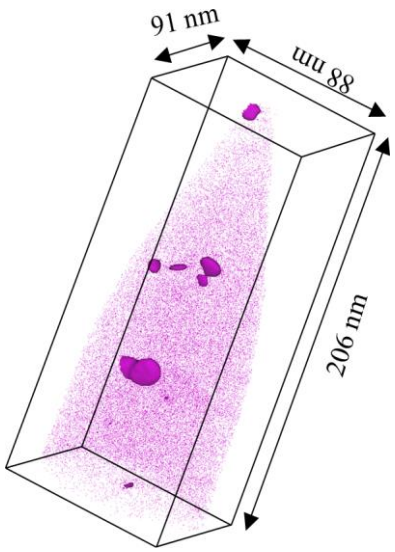

Figura 3-10. Superficie de isoconcentración 1 % at. V dónde se observa la segregación de este elemento en forma de partículas

Para poder conocer la composición química de las fases presentes se han usado los perfiles de concentración en 1 dimensión. Estos perfiles permiten calcular un perfil de concentración a lo largo del eje de análisis de la región de interés (Figura 3-11).

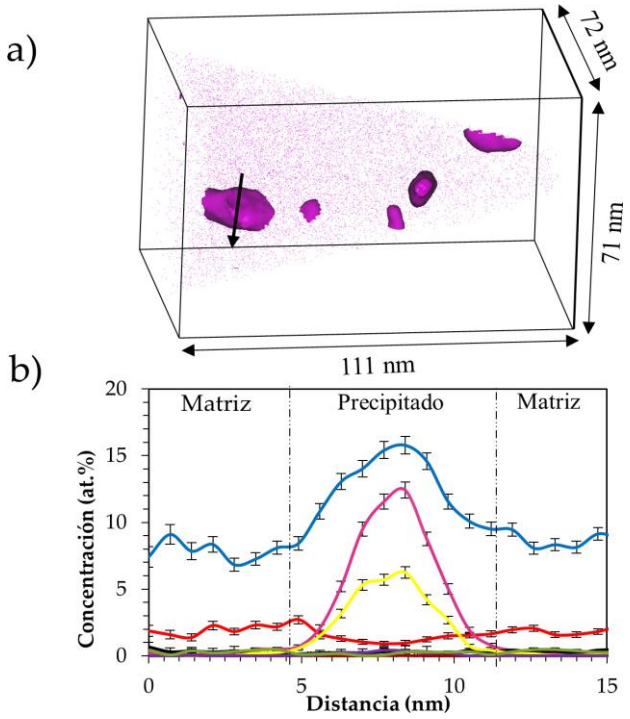

Figura 3-11. Superficie de isoconcentración de 1 % at. V. La flecha muestra dónde se realizo el analisis de concentración 1D y b) resultado del análisis de concentración 1D

Para poder analizar el área deseada con la técnica de tomografía por sonda atómica las puntas se mecanizaron haciendo uso de un microscopio de haz de iones localizados (FIB- Focused Ion Beam). Esto permite analizar una dislocación dentro de la laja martensítica o un límite martensítico (límite de laja, bloque o grano austenítico previo). Destacar que para eliminar posibles capas de óxido en la punta y conseguir la morfología de la punta óptima para la técnica de tomografía de sonda atómica se usó el proceso de *anular milling*. En la Figura 3-12 se muestra una punta antes y después del proceso de *anular milling*.

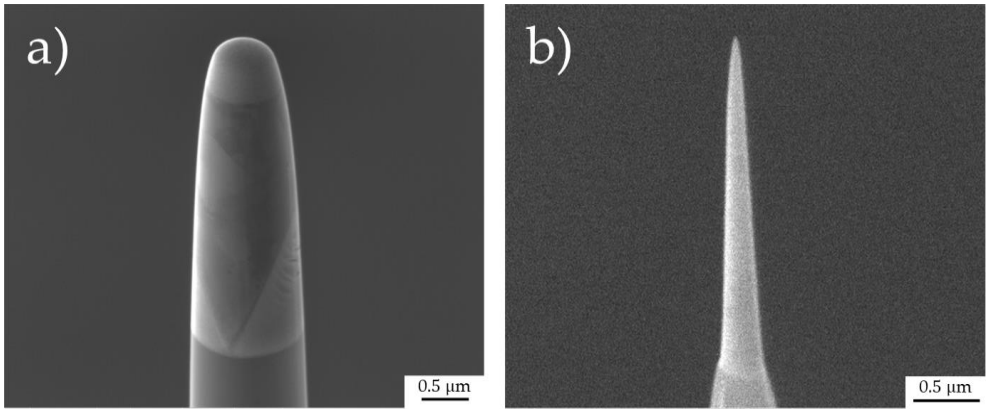

Figura 3-12. Punta para el ensayo de sonda átomica a) antes del *anular milling* y b) después

Los ensayos de tomografía por sonda atómica mostrados en este trabajo se llevaron a cabo en Oak Ridge National Laboratory usando la sonda atómica LEAP 4000X HR. Las condiciones de evaporación fueron mediante laser pulsado con una energía de pulso de 50 pJ, una velocidad de repetición de pulso de 200 kHz, a una temperatura de -243 °C y una velocidad de captación de 0.005 iones por pulso.

El análisis de los datos obtenidos se realizó con el programa 3D IVAS (Imago Scitific/Cameca). Este programa permite la visualización de mapas atómicos, superficies de isoconcentración y el cálculo de perfiles de concentración.

3.3.7 Dilatometría

Para aplicar los diferentes tratamientos térmicos y termomecánicos se ha empleado un plastodilatómetro modelo Bähr DIL 805 A/D . Los ensayos se realizaron en muestras cilíndricas de un diámetro variable entre 5 y 8 mm y una longitud de 10 mm. Las muestras de menor diámetro se emplearon para la caracterización microestructural y los ensayos de SPT mientras que las de mayor diámetro para los ensayos de SPCT.

Para calentar las muestras el equipo está equipado con una bobina de inducción. La medida de la temperatura durante el tratamiento se realiza mediante un termopar tipo K soldado a la parte central de la superficie de la muestra. Para

enfriar las probetas se usa Helio con la finalidad de evitar la oxidación. Para los tratamientos termomecánicos la deformación se aplicó por compresión usando estampadores de nitruro de silicio. Los estampadores se separaron de la muestra usando láminas de molibdeno para reducir la fricción. En la Figura 3-13 se muestra una fotografía del montaje experimental descrito.

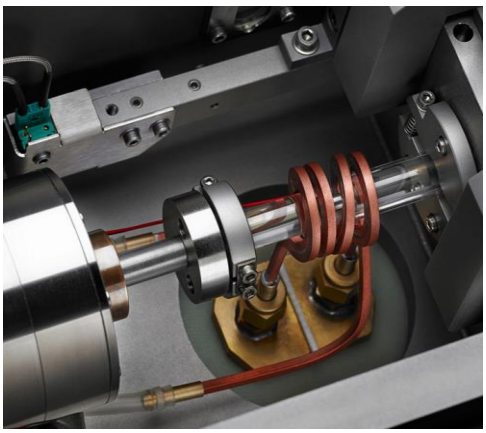

Figura 3-13. Montaje experimental del dilatometro de deformación [129]

La principal ventaja de este equipo es que durante el tratamiento se mide el cambio de longitud de la muestra, lo cual permite detectar las transformaciones de fase y otros fenómenos que están ocurriendo en la microestructura. Las principales características de este equipo se resumen a continuación:

- Rango de temperaturas: 20-1500 °C
- Velocidad máxima de calentamiento: 4000 °C/s
- Velocidad máxima de enfriamiento: 2500 °C/s
- Máxima fuerza aplicable: 25 kN
- Velocidad verdadera aplicable: 0.05-1.2
- Velocidad de deformación aplicable: 0.001-12.5 s^{-1}
- Pausa entre pasos de deformación aplicable: 40 ms
- Resolución en cambio de longitud: 0.05 μm
- Resolución en temperatura: 0.05 °C

Los parámetros seleccionados en los tratamientos térmicos y termomecánicos aplicados se mostrarán en el capítulo de resultados y discusión junto con su correspondiente justificación.

3.3.8 Software de simulación termodinámica (THERMOCALC®)

El diseño de la composición de los nuevos aceros se realizó basándonos en los principios metalúrgicos que rigen los aceros convencionales 9Cr y en cálculos termodinámicos asistidos por ordenador. El programa usado para realizar estos cálculos ha sido Thermocalc®. Este programa se basa en el método CALPHAD [130].

Thermocalc® es un potente programa de simulación de cálculos termodinámicos en sistemas multicomponentes. Este programa se usa ampliamente para:

- El cálculo de diagramas de fase.
- El cálculo de datos termodinámicos (entalpías, actividades…).
- Simulaciones de solidificación con el modelo de Scheil-Gulliver.
- El cálculo de cantidad de fases y su composición.

Los cálculos realizados en el trabajo se hicieron usando la base de datos TCFe8.

3.3.9 Ensayos de Small Punch (SPT)

En los últimos tiempos, el ensayo de *Small Punch test* (SPT) ha sido ampliamente empleado para evaluar la fragilización de materiales de rotores de turbina, materiales estructurales de reactores de fusión y fisión entre otras aplicaciones debido a que permite estimar las propiedades mecánicas de los materiales utilizando una cantidad de material muy reducida [131-134]. El ensayo consiste en

fijar la periferia de la probeta entre dos matrices y, posteriormente, aplicar una carga con un punzón de cabeza simétrica sobre la probeta hasta su rotura, monitorizando la carga y la deflexión del disco. Un esquema con las medidas del equipo de SPT empleado en este trabajo se muestra en la Figura 3-14.

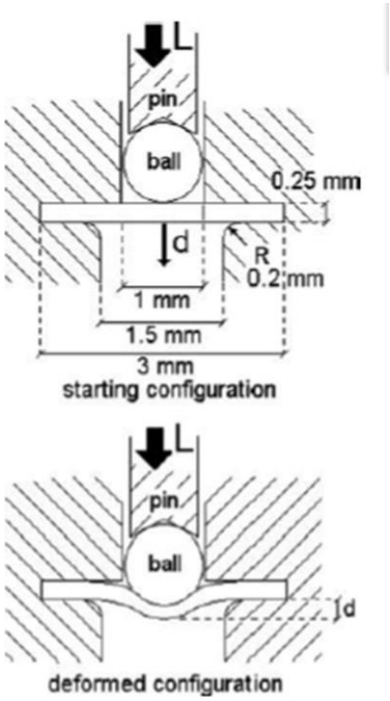

Figura 3-14. Esquema del equipo de SPT empleado [135]

En la característica curva carga-desplazamiento obtenida para estos ensayos, como la mostrada en la Figura 3-15, se pueden distinguir diferentes regímenes de deformación, definidos por Mao [136]:

I- Régimen lineal. Respuesta elástica.

II- Desviación de la linealidad: Zona de transición donde se inicia la deformación plástica (P_y).

III- Inflexión y aumento de carga. Se produce la deformación plástica generalizada en toda la probeta. Esta deformación plástica esta asociada al estiramiento y a la reducción del espesor del disco.

IV- Inestabilidad plástica. En esta zona se encuentra el punto de carga máxima (P_m) y se produce la rotura de la probeta. Aquí también se encuentran los valores de d_m y d_f que corresponden al desplazamiento a la carga máxima y a la fractura, respectivamente.

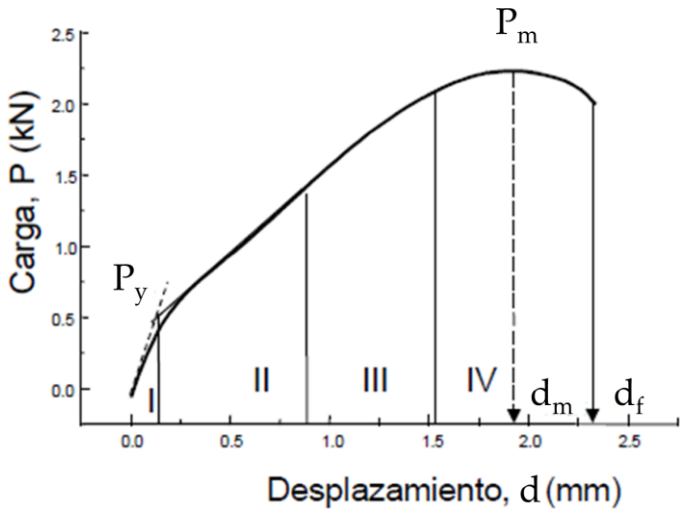

Figura 3-15. Esquema de la curva carga vs desplazamiento para un ensayo de SPT [135]

La indentación del material hasta la fractura deja distintos patrones de rotura dependiendo del comportamiento frágil o dúctil del material. Los materiales más dúctiles se caracterizan por mostrar un patrón con una rotura circunferencial mientras que los materiales frágiles se caracterizan por un patrón de rotura radial. En la Figura 3-16 se muestran dos ejemplos de rotura frágil y dúctil después del ensayo de SPT.

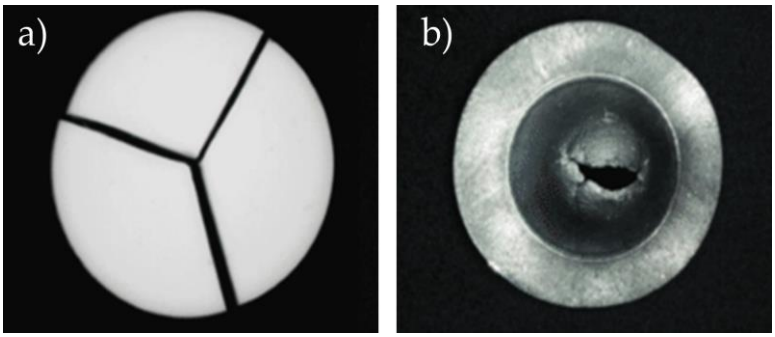

Figura 3-16. Fractura después del ensayo de SPT para a) alúmina (rotura frágil) y b) acero ferrítico (rotura dúctil)

Los ensayos de SPT se han realizado en el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CIEMAT, en el Departamento de Tecnología, Unidad de Comportamiento Mecánico, siguiendo el Code of Practice desarrollado por el comité europeo de Normalización CEN [137]. Las probetas utilizadas tenían un diámetro de 3 mm y un espesor de 250 μm. Las probetas fueron cortadas y rebajadas hasta el espesor final acabando en un papel de desbaste de SiC de 1200 con el objetivo de obtener el mismo acabado superficial para todas las probetas. La velocidad de desplazamiento del punzón fue de 5 μm/s y los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y 500 °C.

3.3.10 Ensayos de Small Punch Creep (SPCT)

Los ensayos de *Small Punch Creep* (SPCT) se han usado habitualmente para determinar las propiedades de fluencia en uniones soldadas y nuevas aleaciones [138-141]. Su uso se justifica porque requiere de poca cantidad de material y reduce considerablemente los tiempos de ensayo en comparación con los ensayos de fluencia uniaxial convencionales. El ensayo consiste en fijar la periferia de la probeta entre dos matrices y, posteriormente, aplicar una carga fija con un punzón de cabeza simétrica sobre la probeta hasta su rotura, monitorizando el tiempo y el desplazamiento. En este caso se han utilizado probetas de disco y el esquema de colocación de la muestra es idéntico al mostrado para el ensayo de SPT.

Como ejemplo, en la Figura 3-17 se muestra la curva característica de un ensayo de SPCT donde se muestra la variación de la deflexión del disco con el tiempo. La curva exhibe los tres característicos regímenes o etapas de fluencia, similares a los mostrados en los ensayos de fluencia uniaxial convencionales. En la primera etapa, después de la deflexión instantánea, la flexión es el modo de deformación principal. Esta etapa se caracteriza por una disminución en la velocidad de deflexión. En la etapa secundaria y terciaria, el estiramiento es el modo de deformación dominante. La localización de la deformación, la nucleación y la

propagación de las grietas tienen lugar durante la etapa terciaria, aumentando la velocidad de deflexión hasta la fractura final.

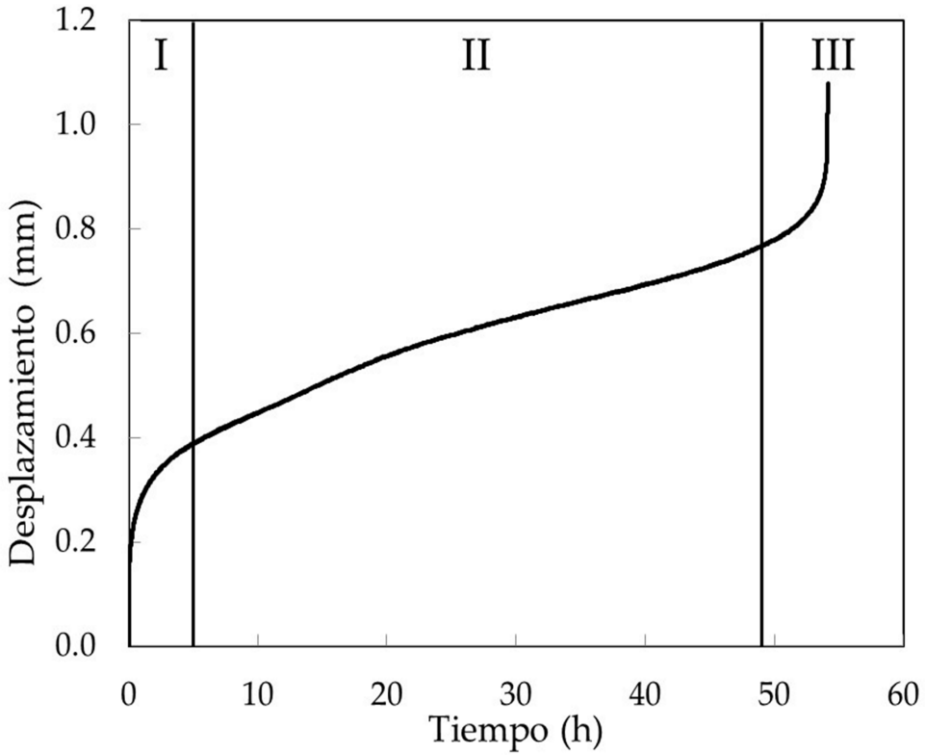

Figura 3-17. Esquema desplazamiento vs. tiempo para un ensayo de SPCT

Al igual que ocurre con los ensayos de SPT, el patrón de rotura tras el ensayo aporta información sobre la ductilidad de fluencia, siendo esto un importante parámetro de diseño junto con el tiempo a rotura.

Los ensayos de SPCT mostrados en este trabajo se realizaron en el Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR). Todos los ensayos se realizaron a 700 ° C en una atmósfera de Ar y con una fuerza nominal igual a la del peso muerto aplicado en el equipo. El ensayo se inicia después de inundar la cámara de argón para evitar la oxidación de la muestra y el calentamiento. Las muestras presentaban un espesor de 500 μm y un diámetro de 8 mm. Las muestras se cortaron y se desbastaron hasta el espesor final con un papel de 1200 SiC para garantizar la mima rugosidad final en todas las muestras.

3.3.11 Ensayos de fluencia uniaxial

Los ensayos de fluencia uniaxial han sido utilizados para determinar las propiedades de fluencia del acero 9Cr comercial (G91) después de ser sometido a un tratamiento termomecánico a escala semi-industrial.

La fabricación de las probetas de fluencia fue realizada en el Taller General del CIEMAT. La geometría de estas probetas se muestra en el esquema de la Figura 3-18.

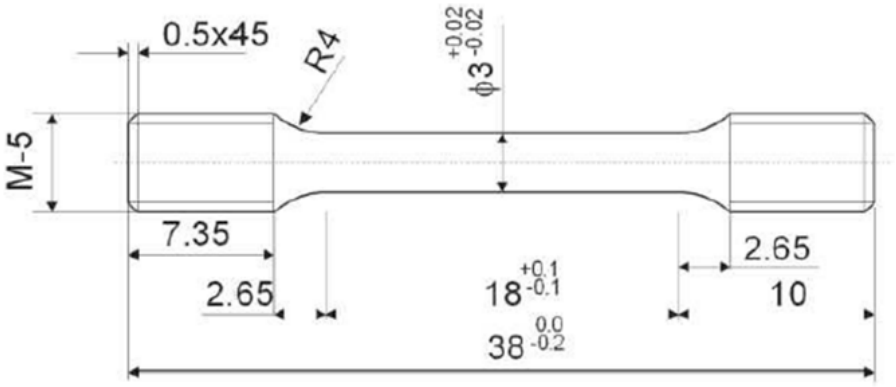

Figura 3-18. Esquema de la geometría de probeta usada para los ensayos de fluencia uniaxial

Los ensayos realizados para la caracterización mecánica en fluencia a alta temperatura se han llevado a cabo a carga constante uniaxial, en los equipos Laubinger + Rickmann (4401) del laboratorio de termofluencia de la División de Materiales de Interés Energético del CIEMAT.

El laboratorio cuenta con una batería de 32 hornos (Figura 3-19) con control de temperatura. Cada horno tiene un sistema de fijación de la probeta y un dispositivo tipo palanca para la correcta aplicación de la carga, así como un sistema de registro de las deformaciones en función del tiempo.

Figura 3-19. Fotografía del laboratorio de fluencia

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE UN ACERO 9Cr COMERCIAL DESPUÉS DEL TRATAMIENTO CONVENCIONAL

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización microestructural llevada a cabo en el acero G91 después de un tratamiento convencional, denominado G91-AR. La composición química de este acero, así como los parámetros de su tratamiento térmico se definieron en el capítulo 3. No obstante, a modo de recordatorio, el tratamiento consiste en una austenización a 1040 °C durante 30 minutos y un revenido a 730 °C durante 60 minutos. Ambos enfriamientos se realizaron al aire hasta temperatura ambiente.

En la Figura 4-1 se puede observar como el acero G91 después del tratamiento convencional presenta una microestructura de martensita revenida con los límites de grano austenítico previo, bloque y lajas decorados por partículas de diferentes morfología y tamaño. Estas partículas, como se observa en el microanálisis de la Figura 4-1c realizado sobre las partícula señalada con una flecha roja en Figura 4-1b, están enriquecidas en Cr y Mo con respecto a la composición de la matriz, lo cual permite identificarlas como los carburos $M_{23}C_6$.

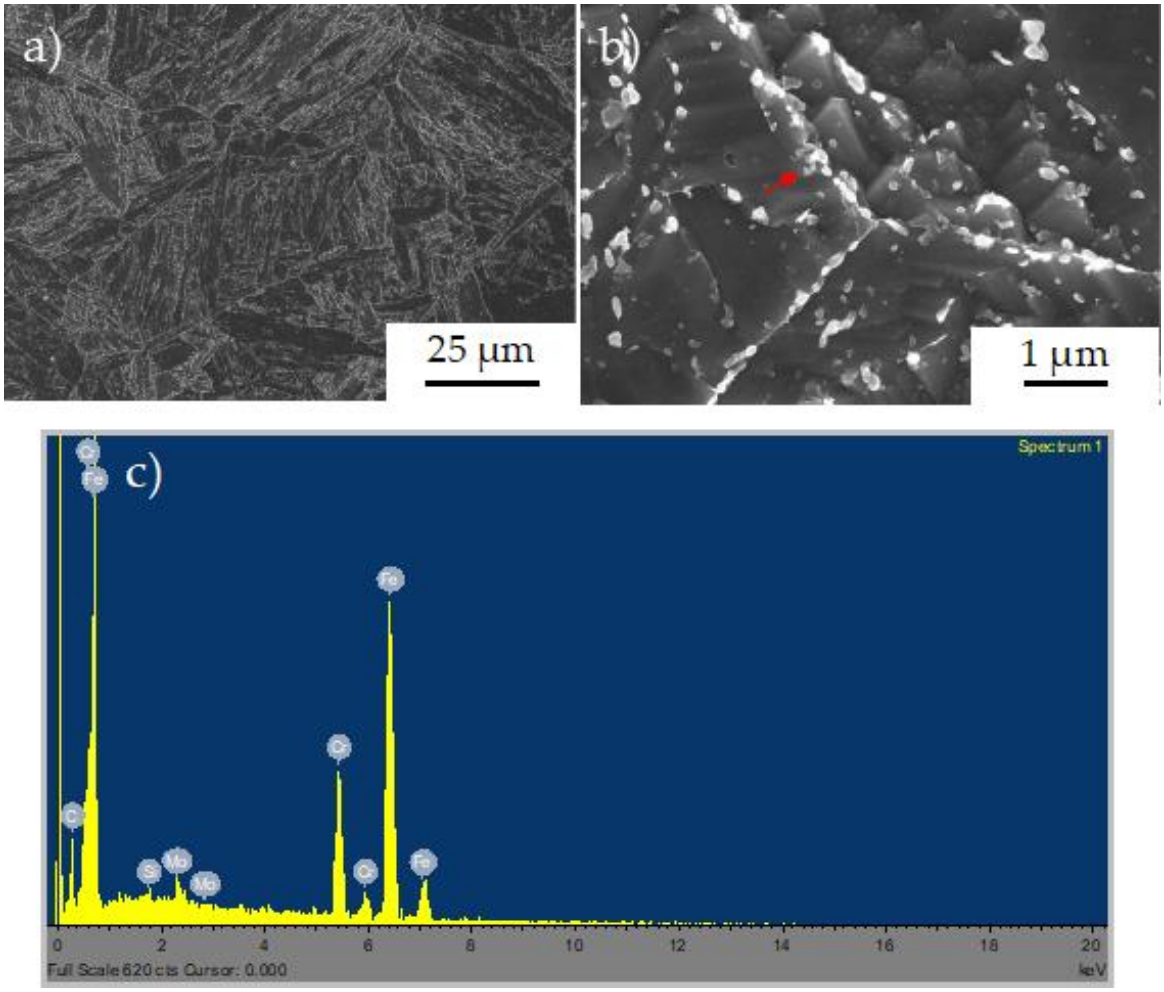

Figura 4-1. a) Micrografía electrónica de barrido del acero G91 después del tratamiento convencional (G91-AR) y b) La flecha roja indica el precipitado analizado cuyo espectro EDX se muestra en c)

Examinando la microestructura a aumentos más altos, con un microscopio electrónico de transmisión, se revela la presencia de los nanoprecipitados MX distribuidos homogéneamente en las lajas (Figura 4-2a) y enriquecidos en V y Nb (Figura 4-2b).

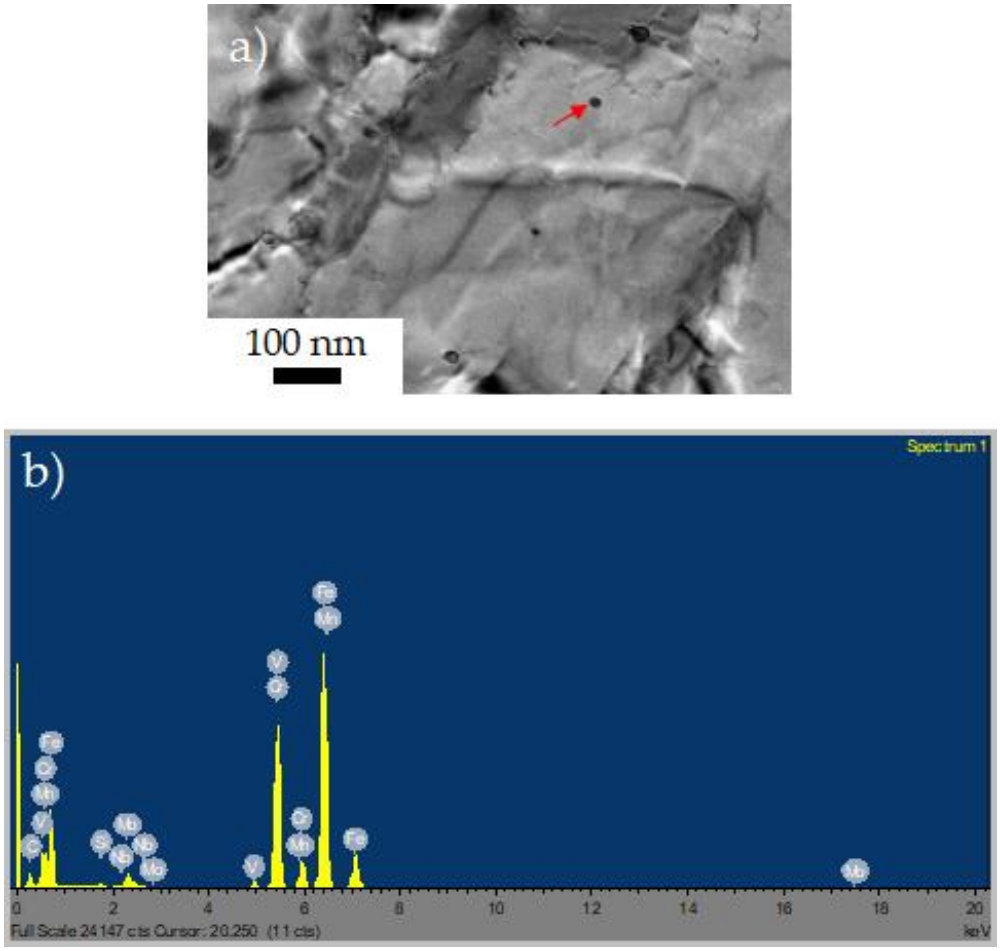

Figura 4-2. a) Nanoprecipitados MX en el interior de las lajas martensíticas para el acero G91-AR y b) microanálisis EDX del precipitado señalado en a) con una flecha roja

La Tabla 4-1 muestra los valores medios del tamaño y la densidad en número de los carburos $M_{23}C_6$ y nanoprecipitados MX. Estos valores coinciden con los valores encontrados en la bibliografía para este acero y tratamiento térmico [73, 94].

Tabla 4-1. Diámetro y densidad en número de los precipitados $M_{23}C_6$ y MX para el acero comercial tratado convencionalmente (G91-AR).

	Precipitado	Diámetro (nm)	Densidad en número (m^{-3})
G91-AR	$M_{23}C_6$	141 ± 4	$6.24 \cdot 10^{19}$
	MX	25 ± 0.6	$8.14 \cdot 10^{19}$

En la Figura 4-3 se pueden distinguir los bordes de grano de diferentes granos austeníticos previos para el G91-AR. Estos granos están delimitados por los carburos $M_{23}C_6$. El valor medio del tamaño de grano es de 43 ± 4 μm.

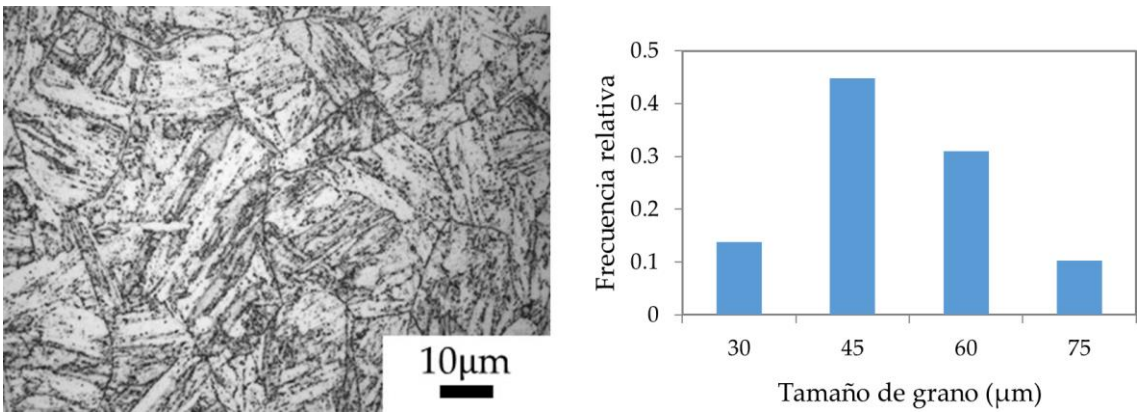

Figura 4-3. Micrografiía dónde se pueden distinguir los granos austeníticos previos para el acero G91-AR. A la derecha su distribución de tamaños de grano

Los mapas realizados mediante EBSD en el acero G91-AR revelaron la típica estructura de bloques de martensita (Figura 4-4). Aprovechamos para recordar que el grano austenítico previo, después de su transformación a martensita durante el enfriamiento, se divide en paquetes formados por bloques. Cada bloque en un paquete tiene el mismo plano de hábito. A su vez, cada bloque se subdivide en lajas que tienen una orientación cristalina similar caracterizada por una relación de orientación KS particular. El ancho de bloque medio, medido en esta microestructura, fue de 2.71 ± 0.23 μm.

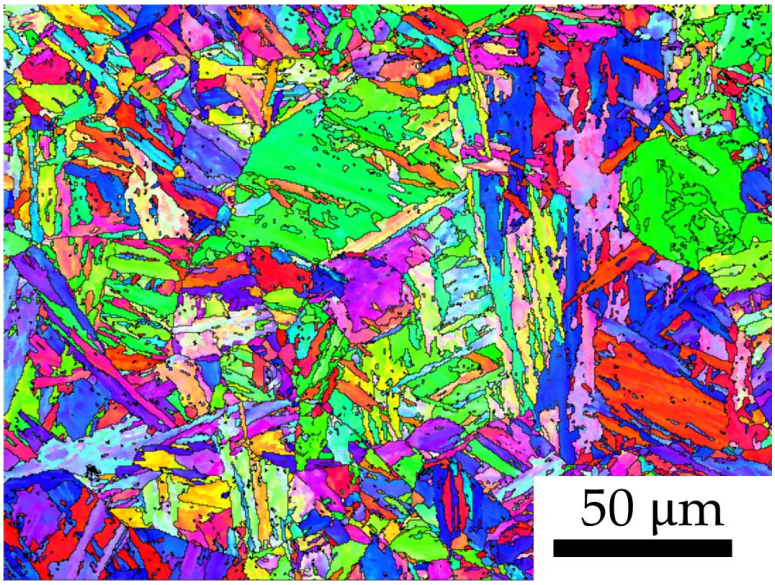

Figura 4-4. Imagen de EBSD (Figura de Polos Inversa) donde se pueden observar los bloques martensíticos para el acero G91-AR

Para calcular el ancho de laja medio en el acero G91-AR, se examinaron 8 micrografías de TEM. La Figura 4-5 muestra una laja martensítica del acero G91-AR claramente delimitada por los carburos $M_{23}C_6$. El ancho de laja medio medido fue de 356 ± 35 nm.

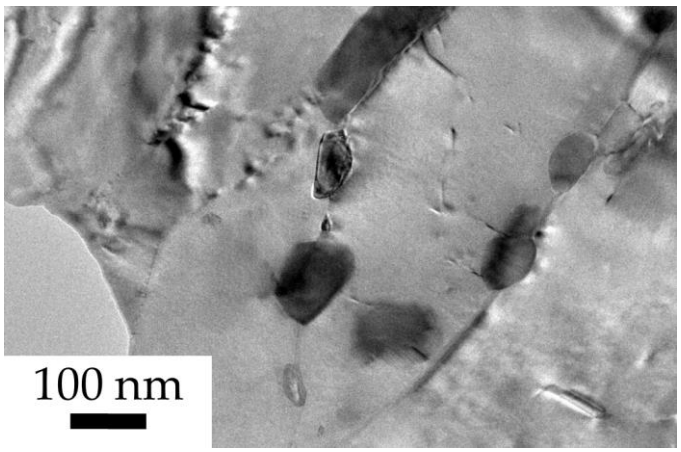

Figura 4-5. Micrografía mostrando una laja martensítica delimitada por carburos $M_{23}C_6$ para el acero G91-AR

4.2 MEJORA DE LA RESISTENCIA A FLUENCIA DE UN ACERO 9Cr COMERCIAL MEDIANTE LA OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TERMOMECÁNICO

En este apartado se estudia el efecto que tienen las diferentes parámetros que controlan el tratamiento termomecánico (austenización, ausforming y revenido) en la microestructura y en las propiedades mecánicas del acero 9Cr comercial G91 con el objetivo de diseñar un tratamiento termomecánico optimizado que permita generar unas microestructuras con una resistencia a fluencia a 700 °C mayor que aquellas derivadas del tratamiento convencional. Los parámetros considerados como óptimos deben poder ser transferidos desde la escala de laboratorio a la escala semi-industrial.

4.2.1 Efectos de la temperatura de austenización y el *ausforming* en la microestructura y las propiedades mecánicas de un acero 9Cr comercial

La característica más importante para mejorar la resistencia a fluencia a alta temperatura es lograr una buena estabilidad microestructural en la temperatura de trabajo. La pérdida de resistencia a fluencia en los aceros 9Cr, debido a su temperatura y tensión de trabajo, se debe a la degradación microestructural consistente en el engrosamiento de los precipitados existentes por medio del mecanismo de Ostwald, la formación de nuevas fases fragilizantes (fase Laves y Z) y la pérdida de la resistencia mecánica por los procesos de recuperación que sufre la microestructura [142-144]. Una distribución óptima de precipitados permitiría pinzar las fronteras de grano en su proceso de engrosamineto y las dislocaciones presentes en la microestructura con lo que mejoraría considerablemente la resistencia mecánica de la misma. El pinzamiento de las dislocaciones mediante precipitados MX puede retrasar estos fenómenos, y hacerlo de una manera más efectiva que los carburos $M_{23}C_6$, ya que presentan mejor resistencia al engrosamiento [28, 34, 145].

Es por tanto esencial, tener en solución sólida los elementos químicos necesarios para formar los potenciales precipitados MX durante el tratamiento de revenido. Esto implica explorar el efecto de la temperatura de austenización y el ausforming en la microestructura. Elegimos como referencia el acero comercial G91 para estudiar los cambios producidos en la distribución de precipitados y en la matriz martensítica. A continuación, se determinan las propiedades mecánicas de la microestructura mediante los ensayos de SPT y SPCT.

Para ello se estudian dos rutas de procesado alternativas al tratamiento convencional del acero G91 mostrado en el capítulo 3:

1. Temperatura de austenización elevada o HAT (G91-HAT). Este tratamiento consiste en una austenización, enfriamiento hasta temperatura ambiente y un revenido. En la austenización se usará una temperatura superior a la usada en el tratamiento convencional (≈ 1040 °C) para lograr tener en solución sólida la mayoría de los elementos formadores de los precipitados MX. En el revenido se aplicará una temperatura convencional de 740 °C durante 45 minutos.
2. Tratamiento termomecánico o TMT-900/40 (G91-TMT-900/40). En este tratamiento se combina el efecto del incremento de la temperatura de austenización utilizado en el HAT con el *ausforming*, que es aplicado antes de enfriar hasta temperatura ambiente. El objetivo del *ausforming* es aumentar la densidad de dislocaciones en la austenita y, en consecuencia, en la martensita tras la transformación durante el enfriamiento. Estas dislocaciones de la martensita serán los potenciales lugares de nucleación para los precipitados MX durante el revenido. Las condiciones de revenido son comunes para el HAT y para el TMT-900/40.

La Figura 4-6 ilustra esquemáticamente las dos rutas de procesado descritas anteriormente (HAT y TMT). Estos tratamientos se aplicaron en el Plastodilatómetro Bähr DIL 805 A/D. Las muestras se calentaron a 5 °C/s hasta la

temperatura de austenización y enfriadas a continuación a 50 °C/s. La deformación aplicada en la austenita durante el ausforming fue de 40 % a una velocidad de 0.1 s^{-1} y una temperatura de 900 °C. En aras de poder comparar los cambios en los parámetros de la ruta de procesado, en la Figura 4-6 también se ha incluido el tratamiento térmico convencional del G91 (G91-AR).

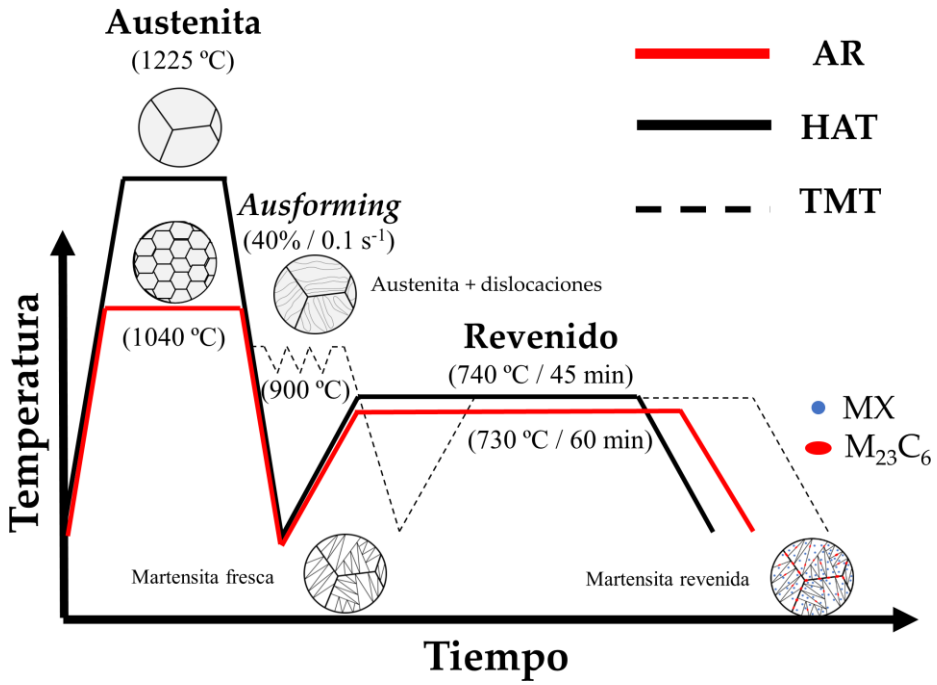

Figura 4-6. Esquema de los diferentes tratamientos termomecánicos y térmicos estudiados

A continuación, se analizará la influencia de cada paso de la ruta de procesado sobre la microestructura.

4.2.1.1 Austenización

La idea de usar temperaturas de austenización elevadas en el HAT y el TMT es eliminar la mayor cantidad posible de carburos primarios formados durante el proceso de obtención del acero, para asegurar de esta manera tener en solución sólida los elementos formadores de los precipitados MX durante el revenido. Es importante tener en cuenta que durante la austenización se debe evitar la

formación de la ferrita delta (δ-Fe), ya que esta fase se ha demostrado que es perjudicial para la respuesta del material a la fluencia.

Para calcular la temperatura de austenización óptima, teniendo en cuenta los objetivos previamente descritos, se ha usado el programa de simulaciones termodinámicas Thermocalc®. En la Figura 4-7, calculado con Thermocalc®, se muestra la fracción molar de fases de equilibrio que coexisten en la microestructura del acero G91 en función de la temperatura. De acuerdo con esta figura, los carburos $M_{23}C_6$ se disolverán durante el tratamiento de austenización convencional a 1040 °C; sin embargo una parte de los precipitados MX, los denominados MX primarios, quedaría sin disolver. Por otro lado, la Figura 4-7, muestra que la δ-Fe se forma por encima de 1255° C. Por tanto, estas simulaciones predicen una ventana de temperatura en la que sería posible disolver todos los carburos primarios, evitando la formación de δ-Fe. La temperatura de austenización seleccionada dentro de esta ventana fue de 1225°C, asegurando de esta manera la disolución de la mayoría de los carburos primarios y dejando un margen de 30 °C para evitar la formación de la ferrita delta.

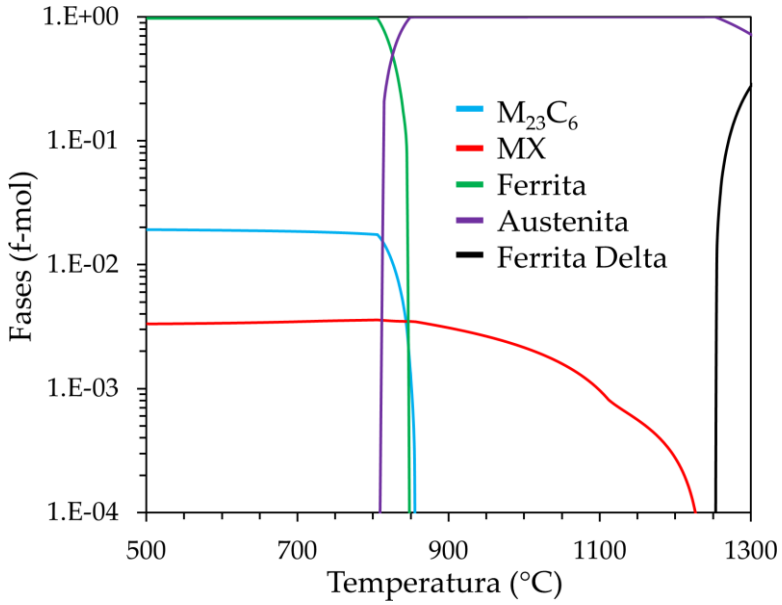

Figura 4-7. Evolución de la fracción molar de fases con la temperatura para el acero G91 calculado con Thermocalc®

La duración de la austenización fue fijada en 5 minutos ya que este tiempo es suficiente para obtener una homogeneización completa de la microestructura debido al pequeño tamaño de la muestra utilizada.

Los cálculos termodinámicos realizados con Thermocalc nos permitió concluir que este aumento en la temperatura de austenización hasta 1225 °C eleva la fracción volumétrica de precipitados MX durante el revenido a 740 °C de $1.42 \cdot 10^{-3}$ a $2.67 \cdot 10^{-3}$. En este cálculo se asume que se ha alcanzado el equilibrio durante los pasos de austenización y revenido.

Mediante microscopia electrónica de barrido se mostró que una austenización a 1225 °C no promueve la formación de δ-Fe. Sin embargo, si cabe mencionar que en la microestructura se observó la presencia de algunos carburos primarios no disueltos durante la austenización (Figura 4-8) pero en una densidad en número muy baja.

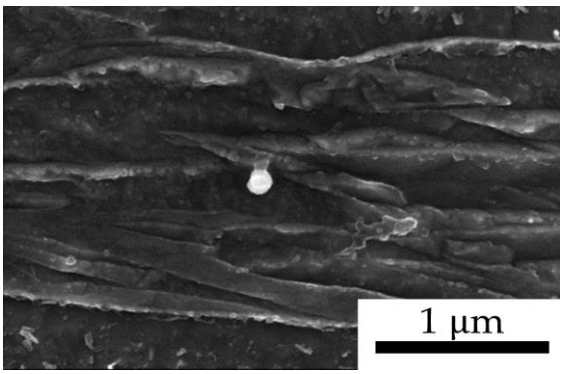

Figura 4-8. Micrografia de SEM mostrando un precipitado rico en Nb despues de la austenización a 1225 °C

La Figura 4-9 ilustra las diferencias en el tamaño de grano austenítico encontradas entre el tratamiento de austenización a 1225 °C y el convencional a 1040 °C. En la figura se muestra la microestructura martensítica resultante del temple, que al formarse mantiene los límites de grano austeníticos del que procede y permite revelar el tamaño de grano previo. Comparando el tamaño medio de

grano austenítico después de la austenización a 1225 °C (259 ± 13 μm) con el medido tras el tratamiento convencional (43 ± 4 μm) se observa un considerable aumento en el tamaño de grano. La inhibición del crecimiento de grano austenítico durante la austenización está relacionado con la presencia de precipitados, preferiblemente nanométricos,dispersados en la microestructura que pinzan los límites de grano y evitan su movimiento. Este explosivo crecimiento de grano es un indicativo de que a los 1225 °C se ha producido la disolución no solo de los carburos $M_{23}C_6$, sino también de los precipitados MX. Esto corrobora la falta de precipitados en la microestructura observada previamente.

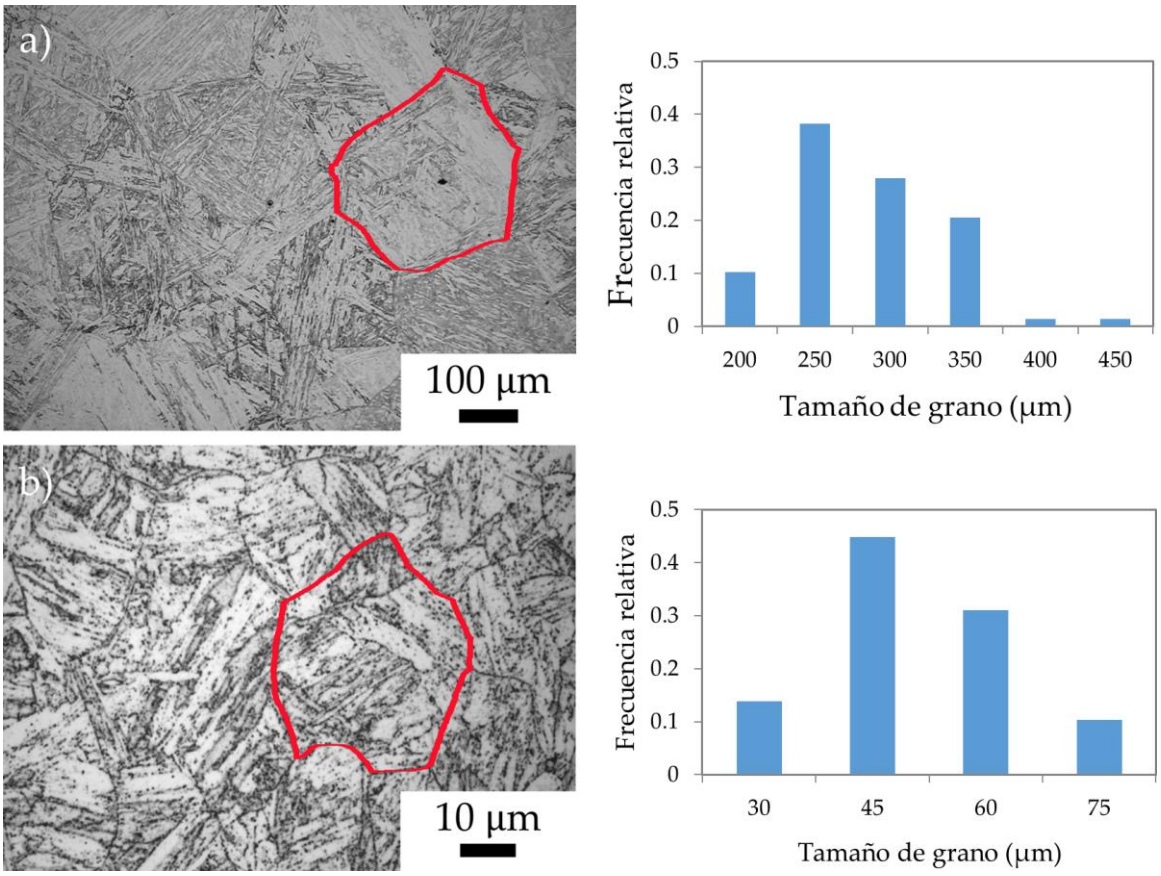

Figura 4-9. Micrografía óptica que muestra el grano austenítico previo en el acero G91 a) después de la austenización a 1225 °C y b) después del tratamiento convencional. A la derecha de las micrografías ópticas se muestra la correspondiente distribución de tamaños de grano

4.2.1.2 Ausforming

Existen un gran número de trabajos en literatura que estudian el papel de la deformación de la austenita en la microestructura martensítica [101, 146-150]. Dependiendo de la temperatura de deformación, se pueden alterar los parámetros microestructurales de la austenita de diferentes formas y, como consecuencia, se modificarán las características de la martensita producida por la transformación a partir de ésta. Deformaciones por encima de la temperatura de recristalización de la austenita tienen como consecuencia un refinamiento de grano de la austenita resultando en un refinamiento de bloque martensítico [99]. Por otro lado, deformaciones por debajo de la temperatura de recristalización inducen en la austenita bandas de deformación, maclas y un aumento en la densidad de dislocaciones, lo cual produce un refinamiento de la laja martensítica y un aumento en su densidad de dislocaciones [147, 150].

La temperatura de *ausforming* seleccionada en este tratamiento ha sido de 900°C. La razón radica en conseguir acumular la mayor cantidad de deformación plástica posible (dislocaciones) en la austenita con un doble objetivo. En primer lugar, conseguir un refinamiento de la microestructura martensítica formada tras el enfriamiento rápido de la austenita, lo que ayudará a aumentar los lugares de nucleación potenciales para los nanoprecipitados MX en el límite de laja. La presencia de estos impedirá el engrosamiento de la microestructura durante el servicio. En segundo lugar, tratar de aumentar la cantidad de dislocaciones que se hereden en la martensita. Es importante conseguir aumentar la densidad de lugares de nucleación intragranular de nanoprecipitados, ya que serán éstos los que jugarán el papel principal como obstáculos al movimiento de dislocaciones durante el servicio, evitando de esta manera el engrosamiento de la microestructura martensítica y su consiguiente degradación. Además, estas nanopartículas son un obstáculo formidable para el movimiento de las dislocaciones generadas por la fluencia del material durante el servicio, como

veremos más adelante. Una deformación a temperaturas más altas podría inducir la recristalización de la microestructura y perder el aumento en la densidad de dislocaciones de la austenita que es el principal objetivo.

La densidad de dislocaciones en la martensita después de la austenización a 1225 °C (HAT) y de la austenización + *ausforming* (TMT) se midieron mediante difracción de rayos X. Los resultados muestran unas densidades de dislocaciones de $(14 \pm 0.1)\cdot 10^{14}$ m^{-2} y $(22 \pm 0.1)\cdot 10^{14}$ m^{-2} después de la austenización y el *ausforming* respectivamente. Estos resultados confirman el aumento en la densidad de dislocaciones en la martensita después del *ausforming*. Otros trabajos [147] describen resultados similares respecto al aumento en la densidad de dislocaciones por el efecto del *ausforming*.

Este aumento en la densidad de dislocaciones tras el *ausforming* se puede explicar de diferentes maneras. Miyamoto el al. [149] describieron que las variantes de martensita con planos de hábito, (575) de la austenita, nuclean y crecen preferentemente [151]. Estos planos son casi paralelos a los planos de deslizamiento primarios y secundarios de la austenita, es decir, (111) y (−111). Por lo tanto, la deformación acumulada durante el *ausforming* produce un aumento del número de dislocaciones en los planos de deslizamiento (111) y (−111) de la austenita que podrían ser transferidos a la martensita. De esta manera, el *ausforming* podría aumentar la densidad de dislocaciones presentes en la martensita fresca recién transformada desde la austenita.

Existe, sin embargo, otro mecanismo que podría explicar el aumento en la densidad de dislocaciones y es una modificación de la transformación martensítica en sí. Esta modificación no implicaría la simple herencia de dislocaciones como en el caso anterior, si no que implicaría que la transformación desde una austenita deformada a una martensita conlleva la generación de dislocaciones extras

comparada con aquellas para una austenita no deformada para acomodar la deformación implícita en la transformación martensítica.

4.2.1.3 Revenido interrumpido

Mientras que en los apartados anteriores se ha estudiado el efecto de la temperatura de austenización sobre la disolución de precipitados y la formación de ferrita delta, así como el efecto del *ausforming* sobre la densidad de dislocaciones de la martensita fresca, en esta sección vamos a abordar la interacción de los elementos formadores de los precipitados MX y las dislocaciones durante el revenido. Esta fase es crucial para conseguir el aumento en la resistencia a fluencia. La motivación de este apartado es estudiar estas interacciones y explicar la capacidad del *ausforming* para generar una mayor densidad de nanoprecipitados MX tras el revenido.

Para llevar a cabo este estudio se han realizado diferentes tratamientos en el Plastodilatometro Bähr DIL 805 A/D, que consisten en interrumpir el revenido posterior al tratamiento termomecánico:

1. Se ha enfriado la muestra hasta temperatura ambiente después del ausforming (900 °C/40 %) para obtener martensita fresca (Ausf_0).

2. Se ha realizado el mismo ciclo que para la condición de Ausf_0 pero se ha añadido un revenido posterior de 5 min a 740 °C (Ausf_5).

3. Se ha realizado el mismo ciclo que para la condición de Ausf_0 pero se ha añadido un revenido posterior de 25 min a 740 °C (Ausf_25).

4. Ciclo del tratamiento termomecánico completo, 45 minutos de revenido a 740 °C (Ausf_45).

La Figura 4-10 muestra esquemáticamente los diferentes tratamientos investigados.

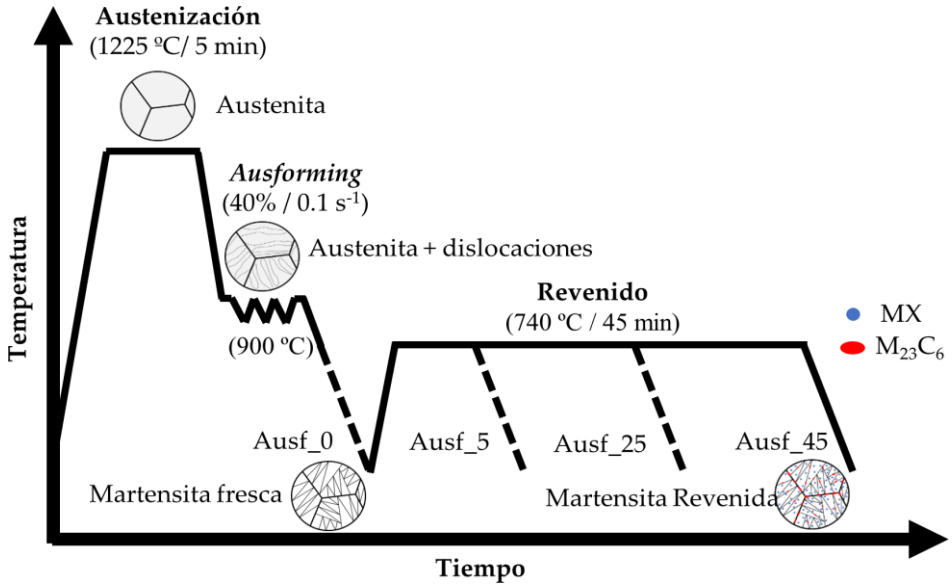

Figura 4-10. Esquema de los tratamientos termomecánicos estudiados

El análisis de las muestras se ha llevado a cabo por tomografía por sonda atómica en 3D (APT). Se han preparado varias puntas de APT de cada una de las condiciones mencionadas en la Figura 4-10 en áreas situadas dentro de las lajas martensíticas, dónde esperamos encontrar los precipitados MX tras el revenido.

Los mapas de distribución de elementos después del análisis de APT para la muestra Ausf_0 se muestran en la Figura 4-11a. Los iones Nb, V, NbN, VN, Cr, Mo y C se muestran individualmente y cada uno de los puntos corresponde a la posición reconstruida de cada ion dentro de la punta. Destacar que se estudian los mapas de NbN y VN en lugar del de los átomos individuales porque V, Nb y N se evaporan predominantemente como iones NbN y VN. Los mapas de iones Nb, V, NbN, VN, Cr y Mo tienen una distribución homogénea en todo el volumen, sin observar una clara segregación en alguna característica microestructural. No ocurre así con el C. En la Figura 4-11b se observa claramente la segregación de C en una zona de la muestra que, por tamaño, podría ser identificada como un límite de laja. Conviene aclarar que no se trata de una dislocación. Si tenemos en cuenta que la densidad de dislocaciones para la condición Ausf_0 era de $(22 \pm 0.1)\cdot 10^{14}$ m^2 y considerando una distribución uniforme de dislocaciones, se puede calcular que

la distancia promedio dislocación-dislocación es de 21 nm. Por lo tanto, esta distancia de límite es mucho mayor que 21 nm y muy cercana al ancho de laja, que está en el rango de 200 - 400 nm.

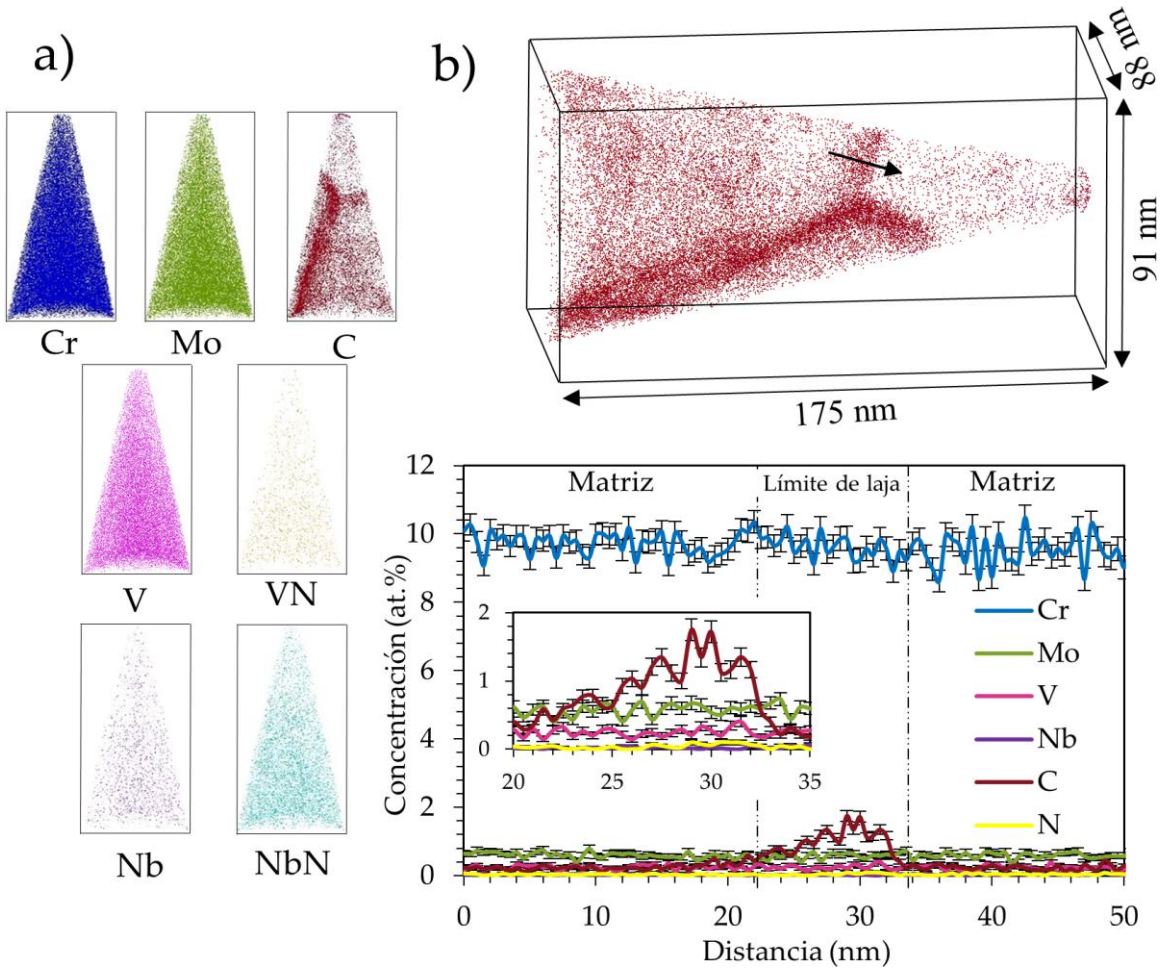

Figura 4-11. a) Mapa de iones para del Cr, Mo, C, Nb, NbN, V y VN y b) perfil de concentración 1D perpendicular al límite de laja marcado por una flecha negra para la muestra Ausf_0

El perfil de concentración 1D mostrado en la Figura 4-11b solo muestra la segregación de carbono en estos defectos lineales. En otros trabajos realizados por APT [152] se ha observado una segregación similar de C en los límites de laja de aceros martensíticos templados. Destacar que, dentro de la laja, no se observa segregación de C ni de ningún otro elemento, lo que sugiere que solo se produce

difusión de C después de la transformación martensítica en los límites de laja y no en las dislocaciones.

Por otro lado, la Figura 4-12a muestra los mapas de distribución elemental de VN, NbN, Nb y V para la muestra Ausf_5. En contraste con la muestra anterior (Ausf_0), la segregación de los átomos de Nb, V y N se puede identificar claramente en el conjunto de datos de APT. La superficie de isoconcentración de 1 at% V mostrada en la Figura 4-12b revela que estas regiones segregadas se observan como líneas curvas lo cual sugiere que podrían ser dislocaciones. siguiendo el mismo razonamiento que el expresado en párrafos anteriores. El perfil de concentración 1D mostrado en la Figura 4-12b muestra que la concentración de soluto en dislocaciones para V, Nb, N es de 5.71 ± 0.6 en at%, 2.15 ± 0.3 en at. % y 4.1 ± 0.5 en at. % en el pico concentración, respectivamente. Junto con la segregación de estos elementos, también se detectó que la segregación de Cr era 13.9 ± 0.8 en at.%.

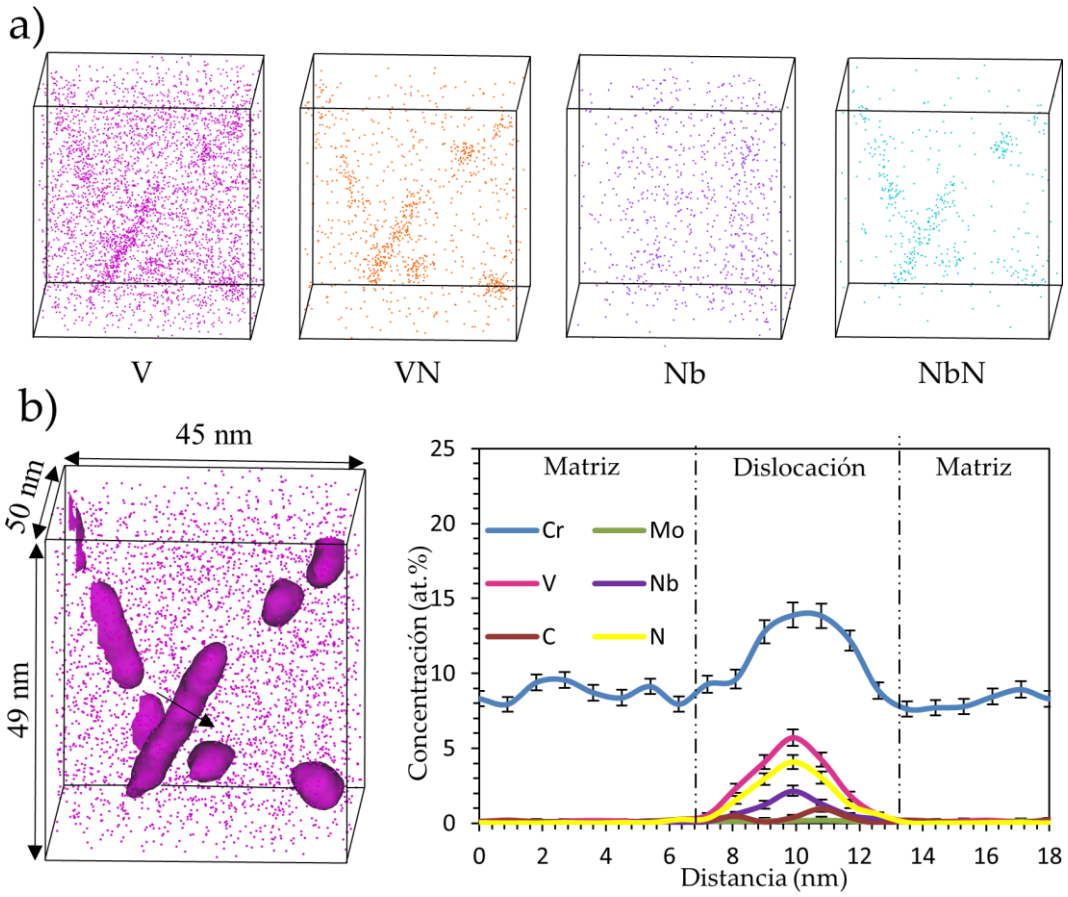

Figura 4-12. Mapas de iones de Nb, NbN, V y VN y b) superficie de isoconcentración 1 at% V y perfil de concentración 1D perpendicular a la dislocación marcada con una flecha negra para la muestra Ausf_5

La segregación de V, Nb, N y Cr a lo largo de las dislocaciones indica una etapa temprana de formación de los nanoprecipitados MX y demuestra que las dislocaciones pueden actuar como lugares de nucleación para estos precipitados.

Además, la comparación entre los mapas de átomos de APT para Ausf_0 (Figura 4-11a) y Ausf_5 (Figura 4-12a) demuestra que se produce una segregación de elementos como Nb, V y Cr en dislocaciones durante el revenido, no durante el *ausforming*. Esta observación coincide con el trabajo de Takahashi et al. [153] donde se reveló por primera vez la presencia de una atmósfera de Cottrell de Nb asociada a una dislocación. Esta fuerte atracción entre el Nb y el núcleo de la dislocación está relacionada con el gran tamaño del átomo de Nb con respecto a Fe,

encontrándose el primero en una posición mas relajada dentro del campo de tensión de la dislocación que en solución sólida en la red del Fe.

Como para el caso del Nb, el Cr y V (que tienen un tamaño atómico más alto que el de Fe) se segregarán también en las dislocaciones. La baja difusividad de Nb, V y Cr a la temperatura de servicio, dificultará el movimiento de las dislocaciones y evitará la recuperación de la microestructura. Un fenómeno similar ha sido descrito por otros autores [154] que han resaltado el efecto del retraso en la recuperación de las dislocaciones a alta temperatura [155]. Este hecho significa que la aniquilación de las dislocaciones se retrasa también durante los primeros estadios del revenido y, en consecuencia, se mantiene una alta densidad de potenciales lugares de nucleación para los nanoprecipitados MX.

La Figura 4-13a muestra la superficie de isoconcentración de 2.5 at.-% de V usada para visualizar e identificar las áreas segregadas para la muestra Ausf_25. La morfología de estas superficies indica que se trata de nanopartículas. Sin embargo, conviene mencionar aquí que la diferenciación de *clusters* y nanoprecipitados es un problema complejo en APT debido a que la principal diferencia entre *clusters* y nanoprecipitados es su organización cristalográfica y esta técnica no aporta información sobre cristalografía. Los *clusters* se caracterizan por una segregación preferencial de átomos en la matriz sin una estructura cristalina propia, mientras que los nanoprecipitados tienen su propia estructura cristalina, además de la segregación preferente de átomos. En el caso de los aceros 9Cr, los nanoprecipitados MX se definen como nanopartículas dispersas en el interior de las lajas con una composición rica en V y Nb, pero sin Fe [95]. En el presente trabajo, vamos a discriminar entre *clusters* y nanoprecipitados según su composición química, definiendo los *clusters* como nanopartículas con un alto contenido en Fe.

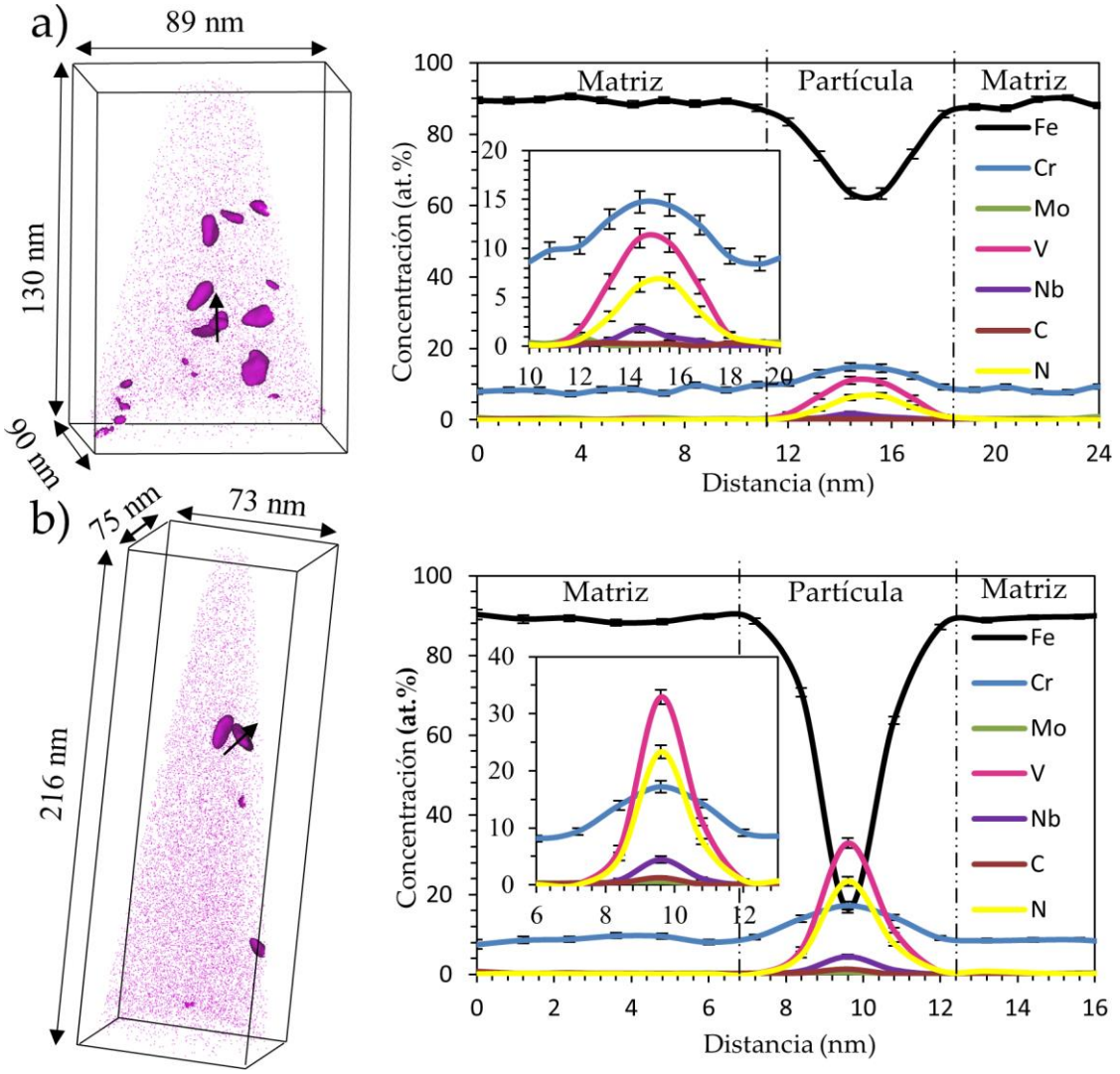

Figura 4-13. Superficie de isoconcentración y el correspondiente perfil de concentraciones 1D a través de las partículas denotadas con una flecha negra para a) la muestra Ausf_25 y b) la muestra Ausf_45

El correspondiente perfil de concentraciones 1-D a lo largo de una de las nanopartículas observada en la muestra Ausf_25 se muestra a la derecha de la superficie de isoconcentración y se usa para determinar la partición de elementos de soluto entre la matriz y las nanopartículas. La partícula está claramente enriquecida en Nb, V, N y Cr. En el pico de concentración se determinaron valores de 1.0 ± 0.3 at.-% en Nb, 10.6 ± 0.9 at.-% en V, 6.7 ± 0.8 at.-% en N y 14.41 ± 1.1 at.-% en Cr. Destacar que estas partículas también contienen una alta cantidad de Fe (63.4 ± 1.5 at.-%). Esta alta concentración de Fe sugiere que estas nanopartículas

son en realidad *clusters*, los cuales podrían considerarse como precursores de los precipitados MX.

La última etapa del revenido muestra algunas características que vale la pena resaltar. La Figura 4-13b muestra la superficie de isoconcentración de 2.5 at.-% V usada para visualizar las zonas segregadas en la muestra Ausf_45 y el perfil de concentración 1-D a lo largo de una de estas áreas. Como se observó en el caso de la muestra Ausf_25, las superficies de isoconcentración presentan una forma esférica, con lo que, pueden ser definidas como nanopartículas.

La densidad en número de estas nanopartículas es considerablemente inferior a la mostrada para la muestra Ausf_25. Una comparación entre los perfiles de concentración de ambas nanopartículas (Ausf_25 y Ausf_45) mostradas en la Figura 4-13 a y b muestra un cambio importante en la composición química. Las nanopartículas al final del revenido contienen una mayor cantidad de Cr (17.2 ± 1.0 vs. 14.41 ± 1.1 at.-%), Nb (4.45 ± 0.6 vs 1.0 ± 0.3 at.-%), V (32.9 ± 1.3 vs. 10.6 ± 0.9 at.-%) and N (23.3 ± 1.2 vs 6.7 ± 0.8 at.-%) y una menor cantidad de Fe (16.4 ± 1.0 vs 63.4 ± 1.5 at.-%) que las nanopartículas de la muestra Ausf_25. Estas concentraciones pueden compararse, a pesar de las aberraciones de trayectoria propias de APT, porque las nanopartículas tienen tamaños similares y el radio de la punta son similares en esas regiones.

El tiempo de revenido de la muestra Ausf_45 es lo suficientemente largo como para asegurar que tenemos ya formados los nanoprecipitados MX. Sin embargo su composición química muestra una cierta concentración de Fe (Figura 4-13b). La baja concentración de Fe puede tener su origen en las aberraciones de trayectoria o cruces de iones durante el proceso de evaporación, lo cual es causado por los diferentes campos de evaporación que poseen los precipitados y la matriz [156, 157]. El grado de mezcla de composición entre la matriz y las nanopartículas se vuelve más relevante a medida que el tamaño de las partículas se hace más

pequeño y la diferencia de campo de evaporación entre la matriz y el precipitado se hace cada vez mayor. Las partículas estudiadas aquí son mayores que 5 nm, lo que minimizaría, pero no eliminaría, este efecto.

La presencia de Cr en los *clusters* y nanoprecipitados contrasta con la composición química descrita generalmente en la literatura para los nanoprecipitados MX, dónde los principales elementos son V, Nb, C y N. Sin embargo, Yinzhong Shen et al. también observaron [158] concentraciones de Cr similares en los nanoprecipitados MX después de un revenido en el caso de un acero 9Cr. Además, estos nanoprecipitados contenían una alta concentración de V y N, indicando pues que se trataba principalmente de nitruros. Esto coincide con la cantidad baja de C detectada en nuestros *clusters* y nanoprecipitados. Este hecho puede explicarse porque la mayor parte del C se consume durante la precipitación de carburos tipo $M_{23}C_6$, que tienen un contenido de C de alrededor del 20 % [37]. Herbig et al. [159] estudiaron la segregación de carbono en dislocaciones/límites y diferentes características microestructurales con distintas desorientaciones dentro de la matriz de ferrita. Observaron que aumentaba el contenido de carbono a medida que aumentaba la desorientación. En este sentido, fronteras de ángulo alto eran capaces de albergar más C que las de bajo ángulo. Este hecho puede explicar la nucleación preferencial de los carburos $M_{23}C_6$ en los límites de grano de austenita previa, bloque y laja martensítica donde la desorientación es mayor que en las dislocaciones. Esta conclusión está en línea con nuestras observaciones donde el N se observa segregado en las dislocaciones en una mayor concentración que el C, que estaría ligado en forma de carburos tipo $M_{23}C_6$.

De las observaciones mediante APT se puede deducir un mecanismo de formación para los nanoprecipitados MX. Durante el revenido se produce inicialmente una segregación de los elementos formadores de los nanoprecipitados MX a las dislocaciones, es decir de V, Nb, Cr y N. Posteriormente, a medida que transcurre el tiempo se produce la formación de *clusters* que poseen una

composición rica en estos elementos. Finalmente, en los últimos estadíos del revenido se forman los nanoprecipitados MX, mediante coalescencia de los *clusters*, alcanzado su composición quasi-estequiométrica pero con una pequeña cantidad de Fe. Esta baja cantidad de Fe posiblemente tenga su origen en las aberraciones de trayectoria propia de la técnica de APT.

4.2.1.4 Microestructura post-revenido

La Figura 4-14 muestra una microestructura óptica dónde se pueden distinguir diferentes granos austeníticos previos después del tratamiento convencional, HAT y TMT. Con respecto al HAT y el tratamiento convencional se observa el efecto del crecimiento de grano comentado en el apartado anterior. Sin embargo, tras el TMT se observan ciertos granos alargados en una dirección preferente (de un gran tamaño) y otros equiáxicos con un tamaño menor a los anteriores. Esta observación podría de manifiesto que el tratamiento termomecánico generaría granos de austenita tipo *pancake* con una alta deformación acumulada y granos equiaxiales con una menor deformación acumulada, que proceden de una recristalización dinámica producida durante el *ausforming*.

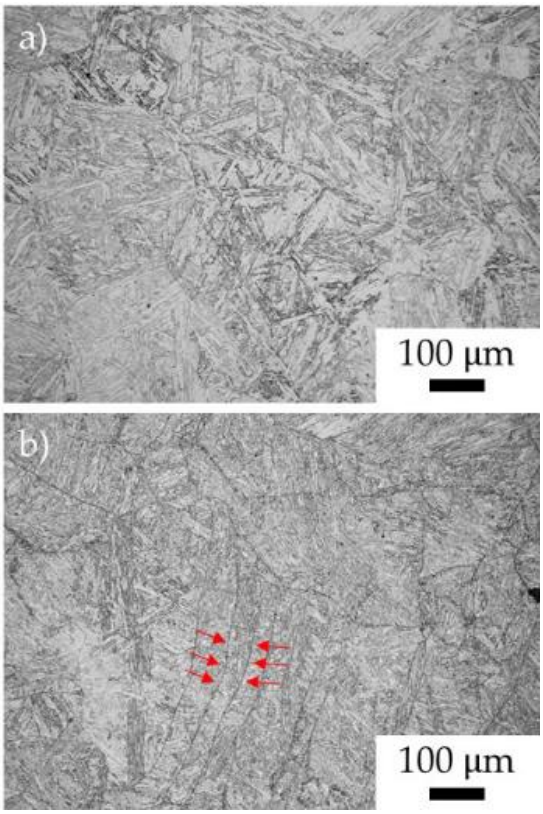

Figura 4-14. Micrografías del microscopio óptico donde se muestra el grano austenítico previo después del tratamiento a) HAT y b) TMT, mediante flechas rojas se ha resaltado la forma de *pancake* de uno de los granos

La Figura 4-15 muestra los mapas IPF y las micrografías de SEM y TEM después de los tratamientos HAT, TMT y el tratamiento convencional. Los mapas de IPF que se muestran en la Figura 4-15 muestran una microestructura de martensita revenida con una típica morfología de placa. El tamaño de los bloques martensíticos medidos son 2.7 ± 0.2 µm después el tratamiento convencional, 4.12 ± 0.37 µm para HAT y 3.21 ± 0.27 µm para TMT. Este engrosamiento del bloque para el TMT y el HAT se debe al crecimiento de grano austenítico producido por la mayor temperatura de austenización. Cuanto mayor es el grano austenítico previo, más grosera es la microestructura martensítica y por tanto, mayor es el tamaño del bloque. La reducción del tamaño de bloque del TMT con respecto al HAT se debe a un cierto grado de recristalización dinámica en la austenita que produce un cierto refinamiento de la austenita y por tanto da lugar a un tamaño de bloque inferior, disminuyendo el tamaño medio.

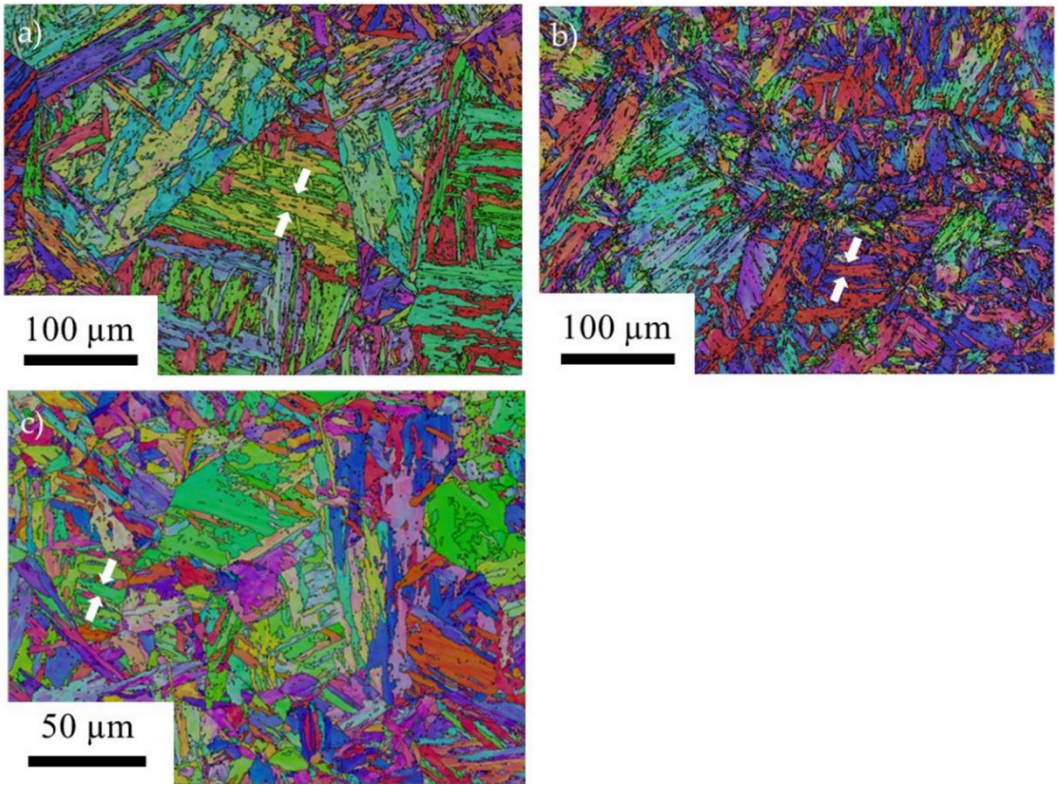

Figura 4-15. Mapas IPF obtenidos por EBSD de la matriz martensítica para las condiciones a) HAT, b) TMT y c) AR. Las flechas blancas señalan límites de bloques martensíticos

Con respecto al ancho de laja martensítica, se han determinado unos valores de 360 ± 35 nm, 350 ± 20 nm, y 318 ± 32 nm después del tratamiento convencional, HAT y TMT respectivamente. Lo que indica que, tanto la temperatura de austenización como el *ausforming*, refinan el tamaño de laja martensítico. Esto se explica porque el ancho de laja martensítico depende de la resistencia de la austenita. Una mayor temperatura de austenización permite tener más elementos en solución sólida en la austenita, (C, N, V y Nb) aumentando su resistencia considerablemente. Por otro lado, la gran densidad de dislocaciones introducidas en el *ausforming* también endurece la austenita.

Otra característica particular de las microestructuras martensíticas revenidas es la distribución de carburos. La Figura 4-16 muestra la distribución de carburos $M_{23}C_6$ después de los tratamientos convencional, HAT y TMT. Estos carburos presentan tamaños comprendidos entre 70-500 nm y se encuentran relativamente

espaciados entre sí. La densidad en número y el tamaño de partícula medio de estos carburos se calcularon a través de micrografías de SEM obteniéndose valores de, $6.19 \cdot 10^{19}$ m^{-3} y 141 ± 3 nm para el tratamiento convencional, $8.24 \cdot 10^{19}$ m^{-3} y 124 ± 3 nm para el tratamiento HAT y $4.11 \cdot 10^{19}$ m^{-3} y 143 ± 5 nm para el tratamiento TMT. Estos valores son muy similares a los reportados por Klueh et al. para un acero 9Cr después del tratamiento convencional [94], por lo que ni la temperatura de austenización ni el ausforming produjeron grandes cambios en la distribución de estos carburos.

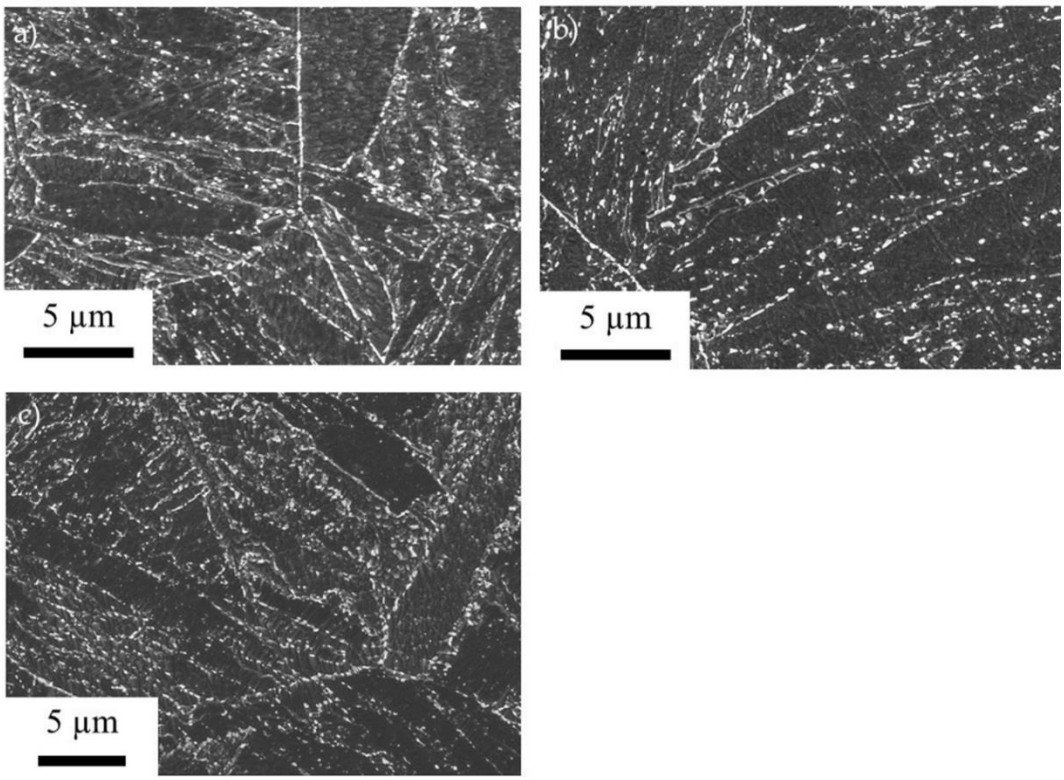

Figura 4-16. Distribución de carburos $M_{23}C_6$ en las condiciones a) HAT, b) TMT y c) AR

La distribución de los nanoprecipitados MX presentes en estas microestructuras se muestra en la Figura 4-17. Estos nanoprecipitados se sitúan dentro de las lajas martensíticas y se encuentran asociados con las dislocaciones, lo que demuestra el papel preferencial de las dislocaciones como lugares de nucleación para los nanoprecipitados MX. Estos nanoprecipitados MX con morfología esférica, tienen

un tamaño de medio de 12 ± 1 nm y una densidad numérica de $7.20 \cdot 10^{21}$ m^{-3} para el tratamiento HAT y 9 ± 1 nm y una densidad numérica de $1.86 \cdot 10^{22}$ m^{-3} para el tratamiento TMT. Los nanoprecipitados MX son, en ambos casos, significativamente más pequeños y se encuentran en una densidad numérica más alta que los medidos después del tratamiento convencional, los cuales tenían un tamaño de partícula de 25 ± 5 nm y una densidad numérica de $8.14 \cdot 10^{19}$ m^{-3}. La mayor densidad numérica se obtuvo para el tratamiento TMT, lo cual demuestra que el *ausforming* en la ruta de procesado mejora la distribución de los nanoprecipitados MX.

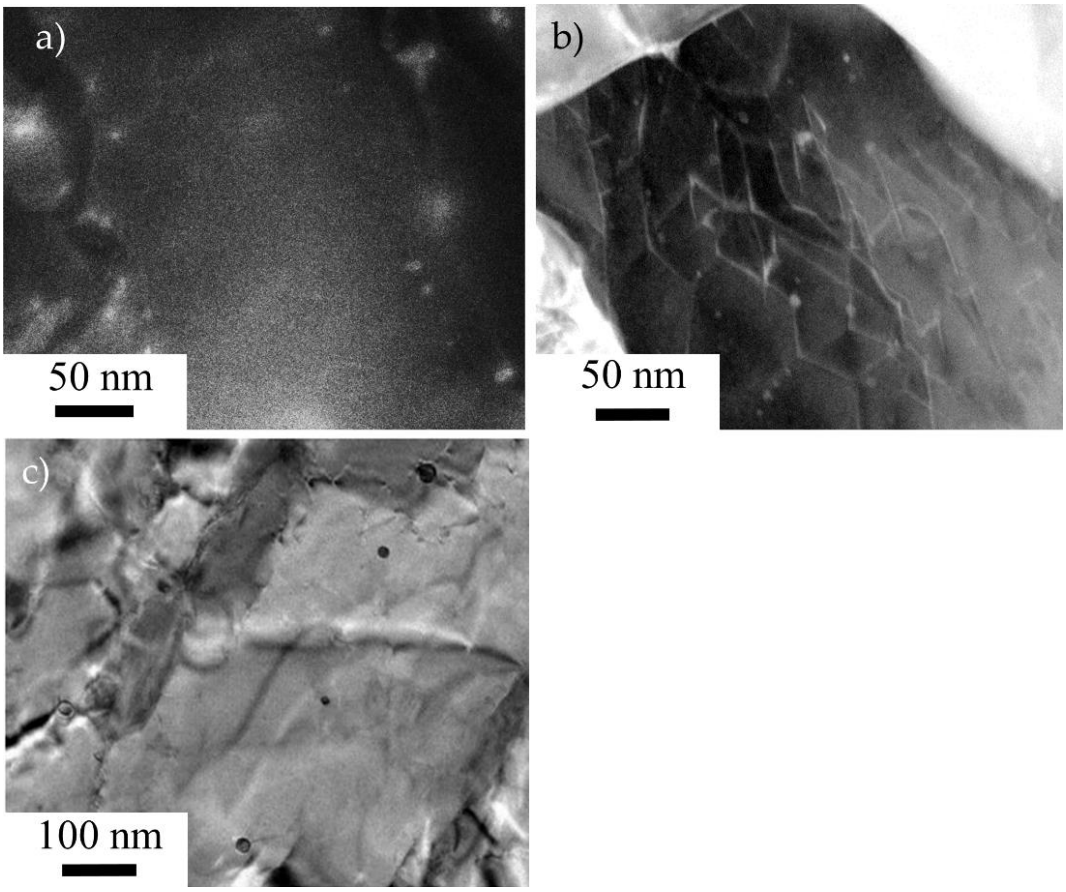

Figura 4-17. Distribución de nanoprecipitados MX en las condiciones a) HAT, b) TMT y c) AR

4.2.1.5 Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de las microestructuras obtenidas a partir de los diferentes tratamientos estudiados (tratamiento convencional o AR, HAT y TMT) se evalúan mediante la técnica de SPT y SPCT.

4.2.1.5.1 Small Punch Tests

La Figura 4-18 muestra las curvas carga vs desplazamiento a temperatura ambiente y 500 °C de los ensayos de SPT para todas las microestructuras analizadas. En la Tabla 4-2, se muestran los valores de P_y, P_m y d_m extraídos de estas curvas. Aunque ya se facilitó una descripción detallada del significado de los valores P_y, P_m y d_m, en aras de una mayor fluidez en el seguimiento de la investigación, nos permitimos recordar que P_y marca la deflexión donde tiene lugar el inicio de la deformación plástica, P_m indica la carga máxima alcanzada y d_m la deflexión del disco correspondiente a la carga máxima. Por tanto, P_y sería un indicador del límite elástico del material; P_m de la carga máxima a tracción y d_m de la deformación total correspondiente a la carga máxima.

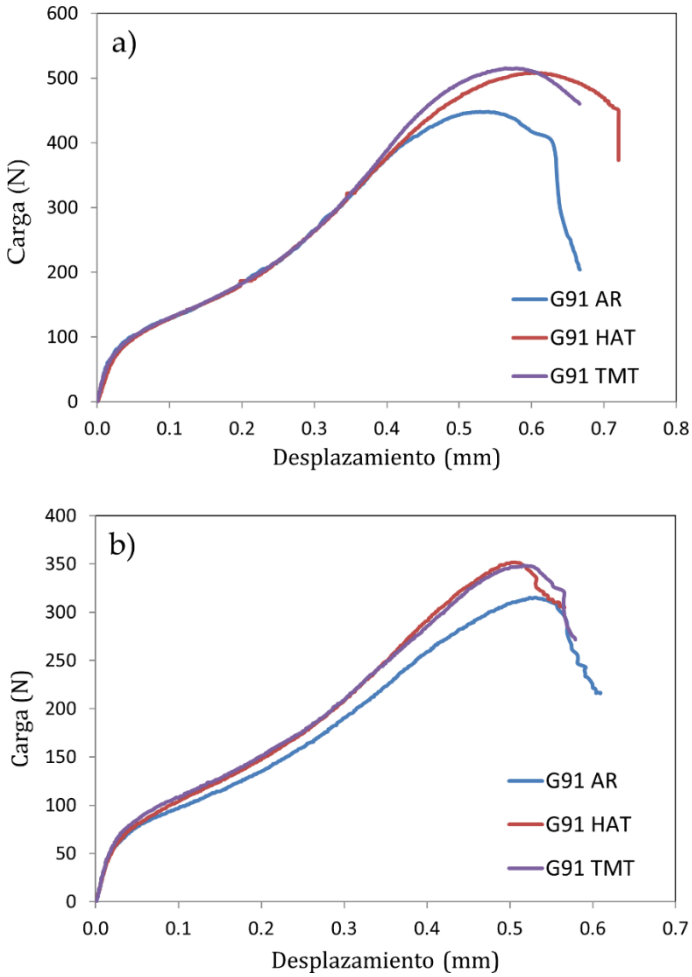

Figura 4-18. Curvas de SPT, carga vs desplazamiento para los tratamietos térmicos y termomecánicos estudiados a: a) temperatura ambiente y b) 500 °C.

Tabla 4-2. Valores de P_y, P_m y d_m para los tratamietos térmicos y termomecánicos estudiados a temperatura ambiente y 500 °C.

Temperatura (°C)	Tratamiento	P_y (N)	P_m (N)	d_m (µm)
20	AR	70	448	537
	TMT	70	515	561
	HAT	76	508	604
500	AR	54	315	538
	TMT	65	348	522
	HAT	58	351	517

A temperatura ambiente, el mayor incremento de P_y se obtiene al comparar las muestras del HAT y el TMT; alcanzando la primera un valor un 9 % superior a la

segunda. Mientras que el mayor incremento de P_m se obtiene comparando las muestras TMT y AR, siendo en este caso el incremento del 15 %. Considerando estas diferencias en P_y y P_m, se puede deducir que todas microestructuras poseen límites elásticos y tensiones de rotura a temperatura ambiente muy parecidas entre sí.

A la temperatura de 500 °C, el mayor incremento de P_y se obtiene entre las muestras AR y TMT siendo un 20 % superior en la segunda. Mientras que para P_m se obtiene también entre estas dos muestras alcanzándose, en este caso, un incremento del 12%. Con estos resultados, podríamos considerar que existe un ligero aumento del límite elástico para la muestra del TMT con respecto a la del AR, siendo el límite elástico del TMT muy parecido a la del HAT. Con respecto a los valores de carga máxima, se podría esperar valores muy similares para todas las microestructuras.

Este pequeño aumento del límite elástico para las muestras TMT con respecto a las tratadas convencionalmente (AR), puede tener su explicación en la distribución mejorada de nanoprecipitados MX mostrada en la caracterización microestructural, la cual se hace patente a alta temperatura dónde el endurecimiento por dislocaciones es muy bajo en comparación con el endurecimiento por precipitación.

Con respecto a los valores de d_m, todas las microestructuras muestran valores muy similares entre sí a las dos temperaturas de ensayo, lo que indica que no hay importantes cambios en la ductilidad hasta la máxima carga. No obstante, para corroborar que no existe una pérdida importante de ductilidad, los patrones de fractura de las muestras ensayadas fueron analizados utilizando microscopía óptica y se muestran en la Figura 4-19.

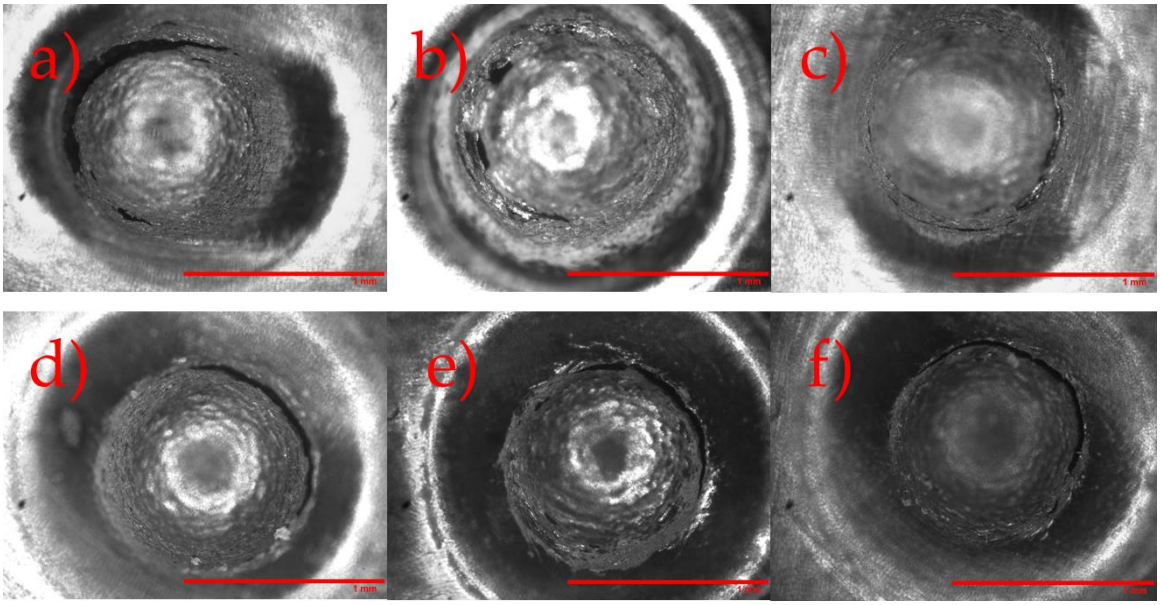

Figura 4-19. Patrones de fractura despues de los ensayos de SPT a temperatura ambiente a) AR, b) HAT y c) TMT y a 500 °C d) AR, e) HAT y f) TMT.

Como se puede observar, todas las muestras, tanto a temperatura ambiente como a 500 °C, exhiben una rotura dúctil dónde las grietas han propagado de forma circunferencial. Ninguna muestra tiene grietas radiales o en forma de estrella propias de una fractura frágil, por lo que tras el tratamiento HAT y TMT no ha habido un aumento de la fragilidad del material que haya producido un cambio del mecanismo de fractura con respecto al acero tratado convencionalmente (AR).

4.2.1.5.2 Small Punch Creep Tests

La Figura 4-20a muestra curvas características de deflexión del disco (desplazamiento) en función del tiempo obtenidas para los tres tratamientos estudiados (AR, HAT y TMT) a 700 °C y con una carga constante de 200 N.

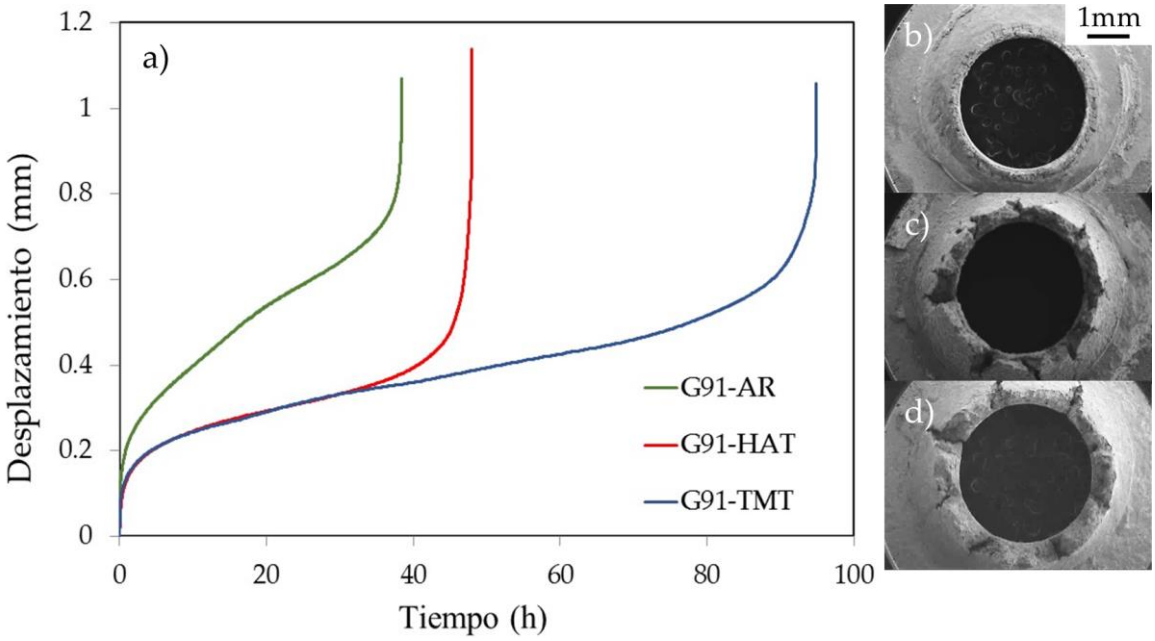

Figura 4-20. a) Curvas de SPCT, desplazamiento vs tiempo para los tratamientos termomecánicos y térmicos estudiados y sus correspondientes superficies de fractura b) AR, c) HAT y d) TMT

La carga de 200 N ha sido seleccionada en base al trabajo de Komazaki et al. [160]. En este trabajo se calculó el coeficiente de conversión para el material G91 entre la tensión uniaxial de fluencia y la carga aplicada en el ensayo de SPCT mediante simulación de elementos finitos. Teniendo en cuenta que la relación entre la carga del ensayo de SPCT y la tensión uniaxial de fluencia es una relación lineal y que el valor del coeficiente de conversión calculado para el G91 fue de 2.05 se puede obtener a través de la Ecuación 4-1 el valor de tensión aplicada a través de la carga de SPCT.

$$F = \alpha\sigma \qquad \text{Ecuación 4-1}$$

F representa el valor de carga aplicado durante el ensayo de SPCT, σ la tensión uniaxial y α el coeficiente de conversión.

Según esta ecuación la tensión aplicada para una carga de 200 N es de 98 MPa. Con esta tensión, basándonos en los mapas de Ashby encontrados en bibliografía [58], se puede garantizar que estamos trabajando en el mecanismo de fluencia

controlado por el movimiento de dislocaciones. Es importante comprobar que estamos trabajando bajo este mecanismo porque es el mecanismo de fluencia usual bajo las condiciones de trabajo de estos aceros.

De la Figura 4-20 se puede concluir que la resistencia a la fluencia mejoró significativamente después del tratamiento TMT. Para las muestras HAT y TMT, el tiempo de rotura fue 2.5 y 1.24 veces superior al de la muestra AR, incrementándose de 38 horas a 95 y 48 horas para el TMT y HAT, respectivamente. La velocidad mínima de deflexión del disco fue de 2.9 $\mu m \cdot h^{-1}$ para la muestra TMT, mientras que para la muestra HAT fue de 3.7 $\mu m \cdot h^{-1}$. Estas velocidades mínimas de deflexión del disco fueron significativamente más lentas que la velocidad mínima de deflexión del disco medida para la muestra AR, que fue de 9.5 $\mu m \cdot h^{-1}$. Los resultados obtenidos sugieren que el aumento en la densidad numérica de los nanoprecipitados MX mejora la resistencia a fluencia, ya que representan obstáculos muy eficientes en el movimiento de las dislocaciones. Este fenómeno reduce la velocidad de fluencia mínima y retrasa el inicio de la fase terciaria de la fluencia. Las diferencias en la velocidad mínima de deflexión del disco y el tiempo de rotura entre la muestra después de TMT y HAT revelan la importancia del *ausforming*. Teniendo en cuenta que la densidad numérica de los nanoprecipitados MX y la velocidad mínima de deflexión del disco son similares para las condiciones de TMT y el HAT, las grandes diferencias en el tiempo de rotura entre ambas se explican en función de la mayor tolerancia al daño por fluencia del TMT. Como se ha reportado en otros trabajos, la tolerancia al daño por fluencia está influenciada por el tamaño de grano austenítico previo [161]. Al aumentar el tamaño de grano austenítico previo, la tolerancia al daño por fluencia se reduce, lo que incluso podría producir un cambio en el comportamiento de la fractura por fluencia acompañado de una caída en la ductilidad. La recristalización dinámica parcial de la austenita durante la deformación a 900 °C, comentada anteriormente, refina el tamaño de grano austenítico previo y aumenta la tolerancia al daño por fluencia,

extendiendo la etapa de fluencia terciaria y, en consecuencia, el tiempo hasta la rotura.

El hecho de que la muestra TMT mejore los valores de resistencia a fluencia alcanzados por la muestra HAT, revela lo prometedor que resulta esta ruta de procesado, más allá del incremento de la temperatura de austenización, y señala al ausforming como la parte del termomecánico que hay que optimizar para explotar todo su potencial.

Es importante mencionar que las imágenes de la superficie de fractura después del ensayo de fluencia en la Figura 4-20 b, c y d muestran que la reducción en el espesor para las condiciones HAT y TMT fue considerablemente menor que para la condición AR, indicando una reducción en la ductilidad de fluencia. Esta caída en la ductilidad será estudiada en profundidad en un apartado posterior.

4.2.2 Efecto de la temperatura de *ausforming*

En los apartados anteriores se ha demostrado la importancia del *ausforming* para mejorar la distribución de los nanoprecipitados MX en la microestructura martensítica durante el revenido posterior, y, en consecuencia, en la mejora de la resistencia a fluencia. En este apartado vamos a estudiar el efecto que tiene la temperatura a la que se realiza el *ausforming* sobre la microestructura y las propiedades de fluencia (resistencia y ductilidad). Para ello se han realizado dos tratamientos termomecánicos en el plastodilatometro Bähr DIL 805 A/Da dos temperaturas de ausforming diferentes, 900 y 600 °C. El resto de las condiciones de ausforming son las mismas, 20 % de deformación a una velocidad de 0.1 s^{-1}. Un esquema de estos tratamientos termomecánicos se muestra en la Figura 4-21, junto con el resto de los parámetros de los mismos.

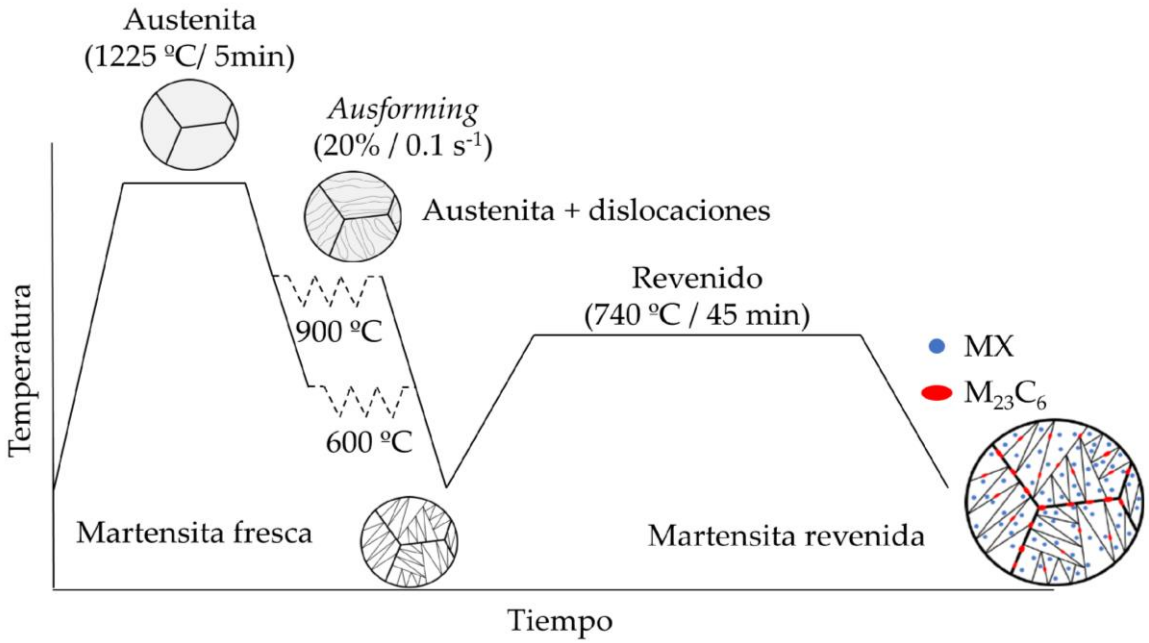

Figura 4-21. Esquema de los tratamientos termomecánicos estudiados

4.2.2.1 Caracterización microestructural

La densidad de dislocaciones obtenidas en la martensita fresca después de aplicar el *ausforming* son de $(27.71 \pm 0.1)\cdot10^{14}$ m^{-2} y $(19.02 \pm 0.1)\cdot10^{14}$ m^{-2} para la temperatura de *ausforming* de 600 y 900 °C, respectivamente. Los resultados muestran que cuanto más baja es la temperatura de *ausforming* mayor es la densidad de dislocaciones obtenida en la martensita. Esto es consecuencia de generar una austenita de partida con una mayor densidad de dislocaciones antes de su transformación a martensita.

A continuación se procedió a caracterizar la microestructura martensítica. Los anchos de laja obtenidos por medidas de TEM fueron de 212 ± 59 nm y 285 ± 26 nm para la condición de *ausfoming* a 600 y 900 °C, respectivamente. Por tanto, nuestros resultados sugieren que una disminución de la temperatura de *ausforming* permiten refinar la laja martensítica. La Figura 4-22 muestra la estructura de bloques para ambas condiciones a través de mapas IPF. Como se muestra, después de la deformación a 900 °C se observa la típica morfología de aguja de martensita.

Sin embargo, para la condición a 600 °C se observa un bloque que tiene una forma indefinida, muy borrosa. Con respecto al tamaño de bloque martensítico, a 600 °C se obtiene el valor promedio 3.91 ± 0.36 μm y para la de 900 °C el valor 3.23 ± 0.26 μm. Esta morfología de bloque junto con el engrosamiento de bloque observado es consistente con la teoría de selección de variantes [149, 162]. Esta teoría dice que el endurecimiento de la austenita producido por el aumento de dislocaciones introducido durante el *ausforming* motiva la formación de unas variantes preferentemente sobre otras con la finalidad de acomodar mejor la deformación de la transformación. Esto implica el crecimiento de unas variantes sobre otras que incluso pueden no llegar ni a nuclear.

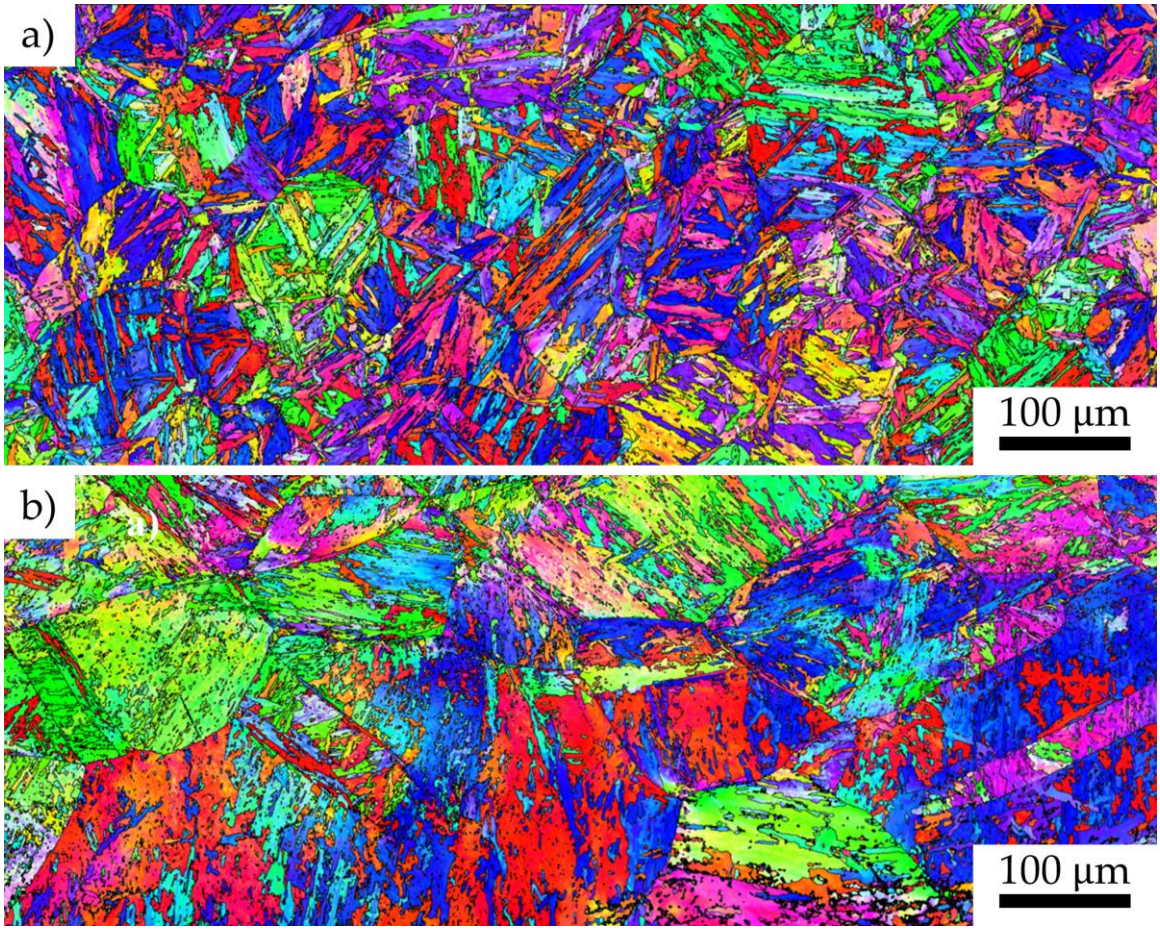

Figura 4-22. Mapas IPF después del tratamiento termomecánico para la muestra deformada a: a) 900 °C y b) 600 °C

La Figura 4-23 muestra la distribución de carburos $M_{23}C_6$ para ambas condiciones. La densidad en número obtenida es ligeramente menor para el *ausforming* a 600 °C, $3.78 \cdot 10^{19}$ m^{-3}, en comparación con el *ausforming* a 900 °C, $8.50 \cdot 10^{19}$ m^{-3}. El tamaño de estos carburos es de 125 ± 3 y 136 ± 5 nm para las muestras sometidas a *ausforming* a 900 y 600 °C, respectivamente.

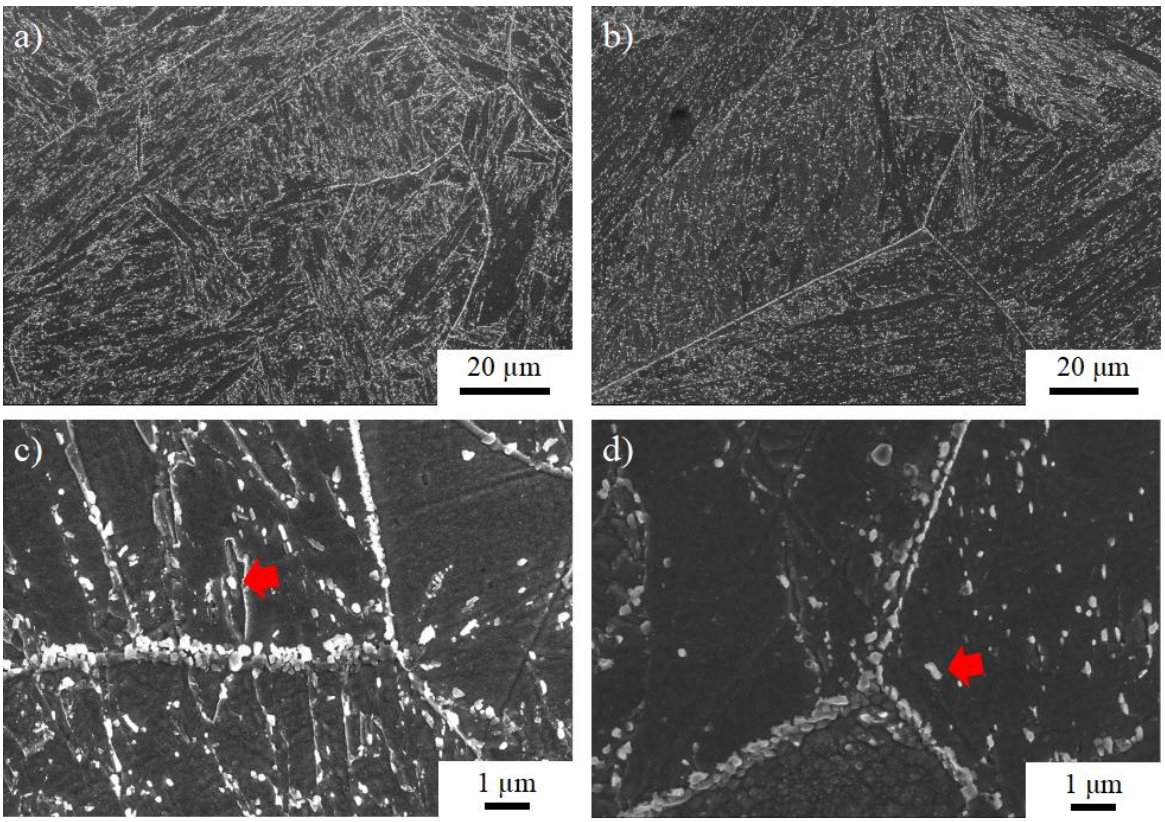

Figura 4-23. Micrografias de SEM dónde se muestra la distribución de carburos $M_{23}C_6$ después del tratamiento termomecánico para la muestra deformada a: a) y c) 900 °C y b) y d) 600 °C. Las flechas rojas señalan a uno de estos carburos

La distrbución de nanoprecipitados MX se muestra en la Figura 4-24. Estos precipitados se encuentran homogéneamente distribuidos dentro de las lajas martensíticas para ambas condiciones. El tamaño medio de estos nanoprecipitados es de 5.6 ± 0.4 nm y 7.4 ± 0.3 nm para la condición de *ausforming* a 600 y 900 °C, respectivamente. La densidad en número determinada es de $9.39 \cdot 10^{22}$ m^{-3} para el *ausforming* a 600 °C y $6.40 \cdot 10^{22}$ m^{-3} para el *ausforming* a 900 °C. La comparación de estos valores con los obtenidos en las microestructuras martensíticas revenidas

siguiendo el procesado convencional, es decir, 30 nm y 10^{20} m^{-3}, pone de manifiesto que, después del *ausforming*, el tamaño de los nanoprecipitados MX se reduce hasta cinco veces y la densidad numérica aumenta hasta dos órdenes de magnitud. Cabe destacar que estas densidades numéricas y tamaños de nanoprecipitados son muy similares a los correspondientes a los óxidos en los aceros reforzados por dispersión de óxidos (ODS) [163, 164]. Estos materiales se diseñan para presentar una muy elevada resistencia a la fluencia, a altas temperaturas, pero con un coste de fabricación hasta 30 veces superior al de los aceros como el G91.

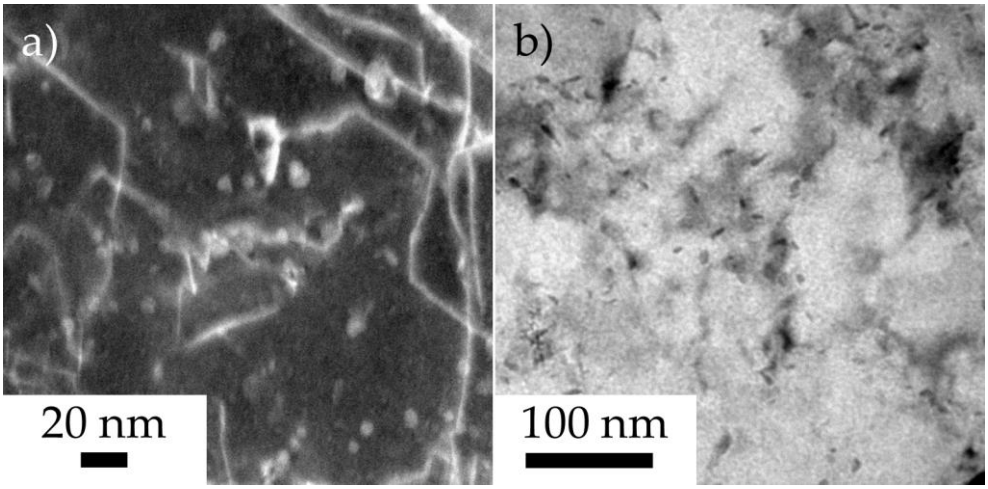

Figura 4-24. Micrografias de TEM dónde se muestra la distribución de nanoprecipitados MX después del tratamiento termomecánico para la muestra deformada a: a) 900 °C y b) 600 °C

La gran densidad numérica de nanoprecipitados MX obtenida después del tratamiento termomecánico es consecuencia de la gran cantidad de lugares de nucleación (dislocaciones) introducidos en la microestructura durante el *ausforming*. Por tanto, el hecho de incrementar la densidad de dislocaciones en la microestructura mediante una reducción de la temperatura de *ausforming*, promueve una distribución de nanoprecipitados MX más fina y con una mayor densidad numérica.

4.2.2.2 Propiedades mecánicas

Al igual que se ha indicado en secciones anteriores, se ha usado la técnica de SPT y SPCT para estudiar las propiedades mecánicas de las microestructuras obtenidas después de los diferentes tratamientos termomecánicos.

4.2.2.2.1 Small Punch Tests

Para conocer el efecto de la temperatura de *ausforming* sobre el límite elástico, la máxima tensión a rotura y la deformación a máxima tensión, se ha usado la técnica de SPT. La Figura 4-25 muestran curvas características obtenidas (carga aplicada en función del desplazamiento del disco) para los dos tratamientos termomecánicos estudiados, (*ausforming* a 600 °C y a 900 °C) a temperatura ambiente (a) y 500 °C (b).

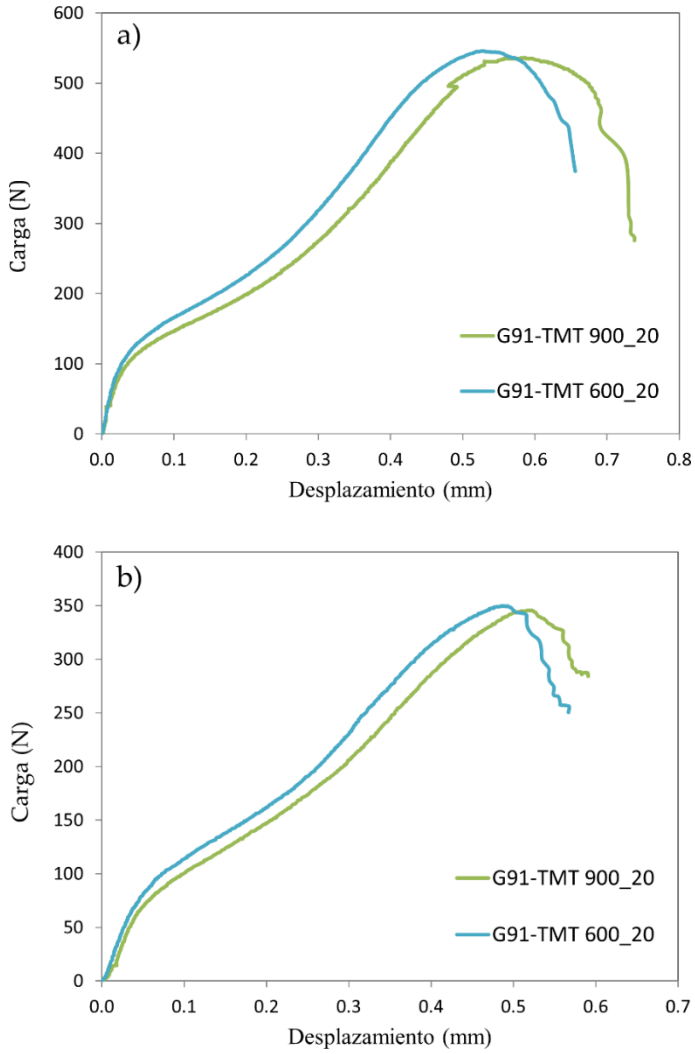

Figura 4-25. Curvas de SPT carga vs desplazamiento para los tratamientos térmicos estudiados a a) temperatura ambiente y b) 500 °C

En la Tabla 4-3 se proporcionan los valores de P_y, P_m y d_m extraídos de estas curvas. Todos los valores obtenidos, comparándolos a la misma temperatura, son muy similares ya que las diferencias encontradas en las microestructuras (ancho de laja, tamaño de bloque y distribución de precipitados) no son lo suficientemente significativas como para producir cambios en las propiedades mecánicas de límite elástico (P_y), tensión máxima (P_m) y deformación a carga máxima (d_m).

Tabla 4-3. Valores de P_y, P_m y d_m para los tratamientos termomecánicos estudiados a temperatura ambiente y 500 °C

Temperatura (°C)	Tratamiento	P_y (N)	P_m (N)	d_m (μm)
20	*Ausforming*_900	92	536	593
	*Ausforming*_600	101	546	536
500	*Ausforming*_900	74	345	529
	*Ausforming*_600	79	349	493

La Figura 4-26 muestra imágenes de microscopía óptica de la superficie de fractura después de los ensayos de SPT a temperatura ambiente y 500 °C para ambas condiciones. Se pueden distinguir claramente, para ambas temperaturas y condiciones, que la propagación de la grieta ha tenido lugar de manera circunferencial, lo cual implica una rotura dúctil. Por tanto, las temperaturas de *ausforming* estudiadas tienen el mismo mecanismo de fractura y no afectan a la ductilidad del acero.

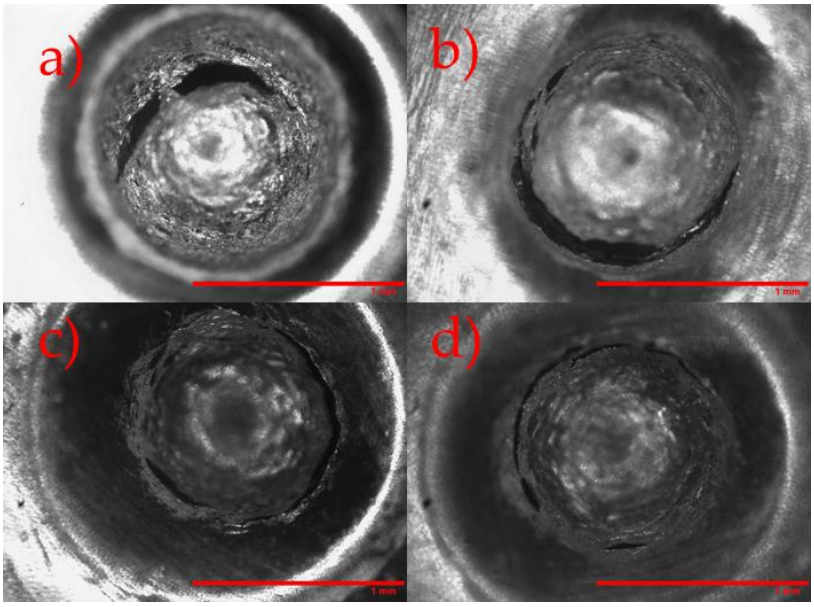

Figura 4-26. Patrones de fractura después de los ensayos de SPT a temperatura ambiente para la muestra deformada a a) 900 °C y b) 600 °C y a 500 °C para la muestra deformada a c) 900 °C y d) 600 °C

4.2.2.2.2 Small Punch Creep Tests

Con la intención de estudiar el efecto que tiene la temperatura de *ausforming* en el comportamiento a fluencia de las microestructuras se han realizado diferentes ensayos de SPCT.

La Figura 4-27 muestra diversas curvas características de SPCT, para demostrar el efecto de la carga aplicada sobre el comportamiento mecánico a fluencia. Cuando la carga aumenta, la velocidad mínima de deflexión del disco aumenta y el tiempo de rotura se reduce significativamente.

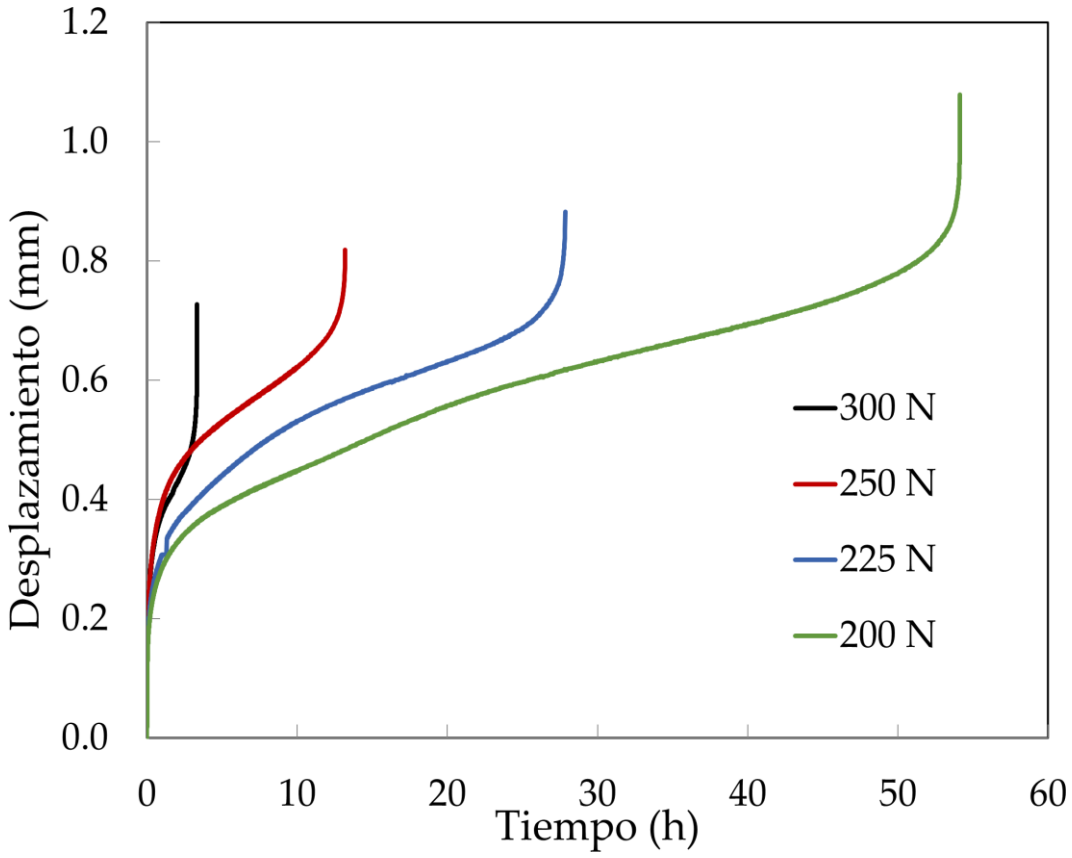

Figura 4-27. Curvas de SPCT para el acero P91 a 700 °C y utilizando diferentes cargas

Un parámetro importante que se puede evaluar utilizando SPCT es la velocidad mínima de deflexión del disco. La velocidad mínima de deflexión del disco se describe mediante una relación de ley de potencia, que es similar a la expresión

utilizada en la fluencia convencional y conocida como ley de Norton. La relación en SPCT es (Ecuación 4-2):

$$\delta_d = AF^n \qquad \text{Ecuación 4-2}$$

Donde δ_d es la velocidad mínima de deflexión del disco, A es una constante que depende de la temperatura, F es la fuerza aplicada en la muestra y *n* es el exponente de la fuerza.

La Ley Norton se puede reescribir de la siguiente manera (Ecuación 4-3) :

$$Ln\left(\frac{\delta_d}{\delta_{d200N}}\right) = Ln\left(\frac{A}{\delta_{d200N}}\right) + n \cdot Ln(F) \qquad \text{Ecuación 4-3}$$

Donde δ_{d200N} es la velocidad mínima de deflexión del disco obtenido con la carga de 200 N para cada condición de procesado. La representación de $Ln\left(\frac{\delta_d}{\delta_{d200N}}\right)$ vs Ln (F) (Figura 4-28, con F en unidades de N) permite determinar el exponente de la fuerza "n" (pendiente) que está relacionado con el mecanismo de fluencia. El acero P91, cuyos resultados se presentan en la Figura 4-28 (datos proporcionados por el Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf), tiene la composición química que se muestra en la Tabla 4-4 y el tratamiento térmico (correspondiente a un tratamiento térmico convencional) de la Tabla 4-5. Junto con estos resultados, se ha representado los obtenidos para los dos tratamientos termomecánicos estudiados en el acero G91.

Tabla 4-4. Composición química del acero P91.

Elementos	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Fe
Peso. %.	0.12	0.46	0.51	9.50	0.91	0.23	0.09	Rest.

Tabla 4-5.Tratamiento térmico para el acero P91.

Material	Forma del producto	Tratamiento térmico
P91	Tuberia ∅360 x 50 mm	Austenización 1040 °C / 30 min Revenido 730 °C / 60 min

El valor de R^2, 0.98, sugiere que todas las muestras analizadas obedecen al mismo mecanismo de fluencia. Por lo tanto, de este resultado se puede deducir que el tratamiento termomecánico no afecta al mecanismo de fluencia. El valor característico del exponente *n* para los materiales se encuentra en 5.5. Abe [165] determinó un valor de 6 para el exponente de tensiones en aceros G91 para tensiones bajas. El valor de 5.5 implica que el mecanismo de fluencia está controlado por el movimiento de dislocaciones. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el exponente *n* no debe ser exactamente el mismo que el obtenido en las pruebas de fluencia uniaxial. En SPCT, la tensión equivalente no es homogénea dentro de la muestra. Además, el nivel de tensiones aumenta con la deflexión (el tiempo). No obstante, resulta significativo estudiar el valor *n* de los ensayos de SPCT.

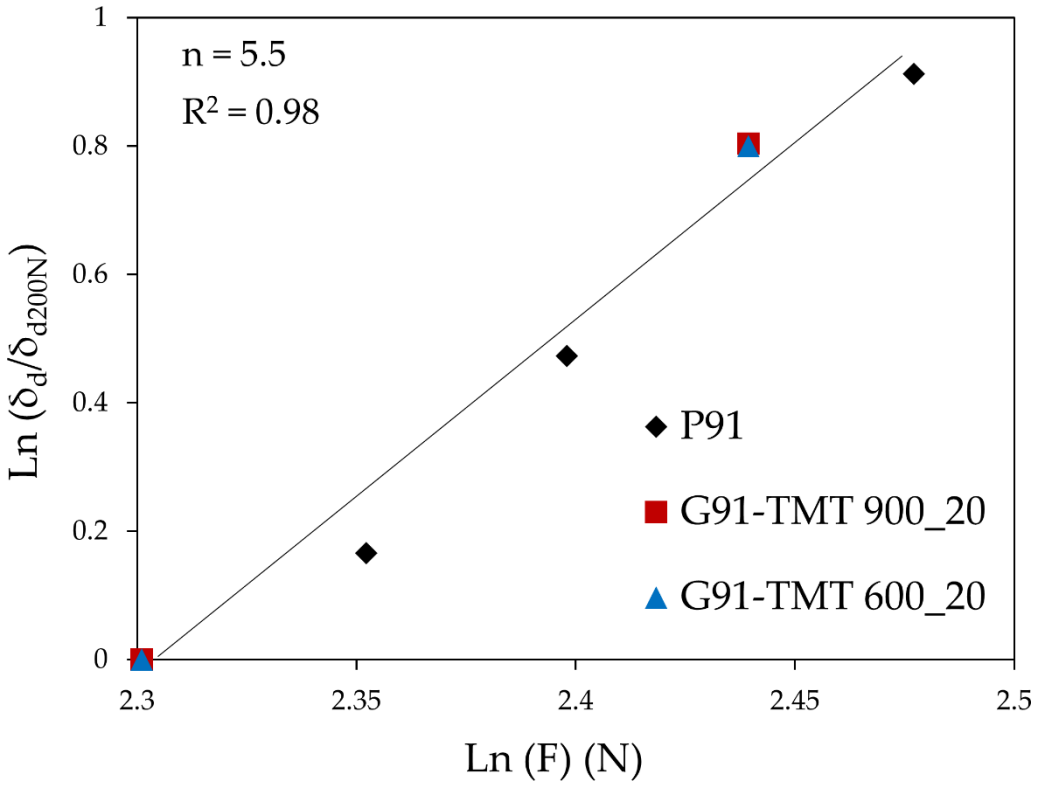

Figura 4-28. Logaritmo de el velocidad de deflexión mínima del disco normalizada vs logaritmo de la carga

La Figura 4-29 representa la velocidad mínima de deflexión del disco con la carga aplicada, a la temperatura de ensayo de 700 °C. Estos resultados se comparan con los obtenidos para el acero P91. Es evidente que el P91, procesado por el tratamiento térmico convencional, exhibe una velocidad mínima de deflexión de disco más alta que las muestras procesadas utilizando tratamientos termomecánicos a la misma carga. La muestra con el *ausforming* a la menor temperatura (600°C) exhibe la velocidad mínima de deflexión de disco más baja. Por lo tanto, se pone de manifiesto la mayor resistencia a la fluencia de las microestructuras generadas por el tratamiento de *ausforming*.

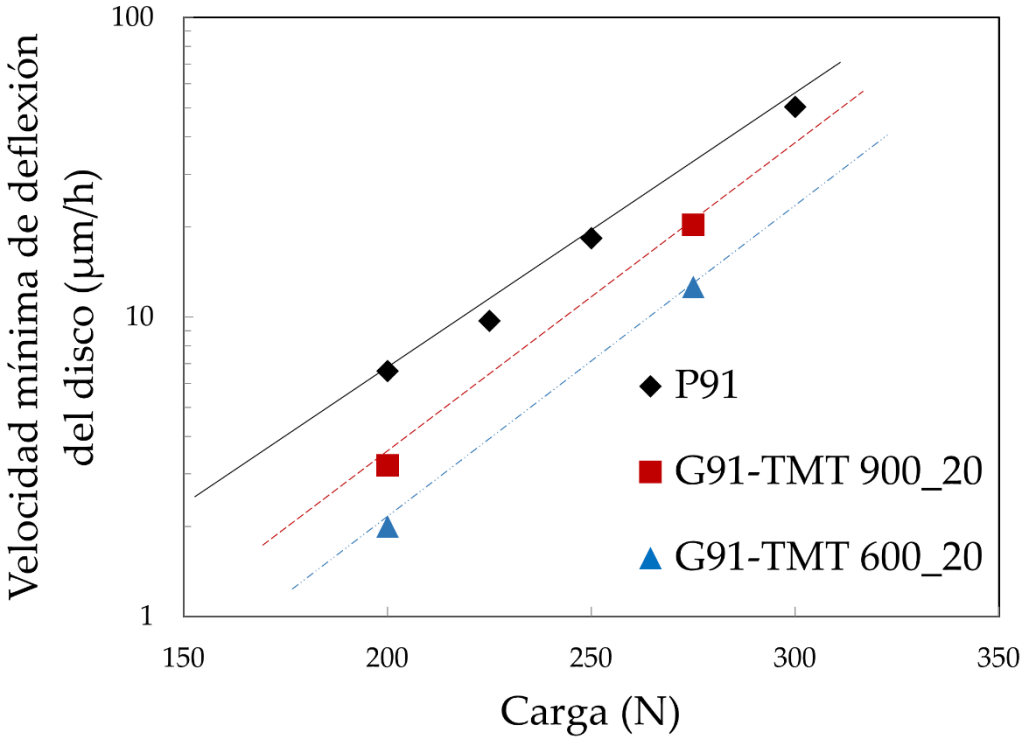

Figura 4-29. Ley de Norton para los aceros estudiados

Es importante analizar también el papel que juegan los carburos $M_{23}C_6$ en la velocidad mínima de deflexión del disco. En este sentido, Abe [26] concluyó que es crucial promover la formación de un alto número de nanoprecipitados MX y eliminar los carburos $M_{23}C_6$ para aumentar la resistencia a la fluencia. En este trabajo, Abe sugirió que se estimularía una reducción en la velocidad de fluencia mínima cuando los carburos $M_{23}C_6$ se reemplazasen por los nanoprecipitados MX en los límites de bloques y lajas debido a la estabilización de la migración de estos límites. En nuestra investigación, la reducción observada en los $M_{23}C_6$ situados en los límites de laja/bloque, para la condición de *ausforming* a 600 °C, estuvo acompañada por un aumento en los nanoprecipitados de MX, principalmente, dentro de las lajas, pero no tanto en los límites de laja/bloque. La reducción en la densidad numérica de los carburos $M_{23}C_6$ para el *ausforming* a 600 °C, no implico un cambio en la distribución de los mismos, estos siguen localizados en los límites de bloque y laja para ambas condiciones de ausforming sin cambiar significativamente su tamaño. En este sentido, otros trabajos centrados en la

influencia del tamaño de los carburos $M_{23}C_6$, han demostrado que la mejora de la resistencia a la fluencia se lograría principalmente mediante el refinamiento de los carburos $M_{23}C_6$ o reduciendo su velocidad engrosamiento, mediante su estabilización química (reduciendo el contenido de C o agregando otros elementos como B o W) [26, 111]. La necesidad de tener un control sobre los carburos $M_{23}C_6$ se debe a que pueden actuar como lugares de nucleación de grietas debido a su mayor tamaño en comparación con los nanoprecipitados MX. Cuando alcanzan un tamaño crítico, se produce la nucleación de las cavidades y éstas conducen a la rotura de la muestra [166]. En consecuencia, según la literatura existente, la influencia negativa de los carburos $M_{23}C_6$ se ha asociado a cierto tamaño crítico y no a una densidad numérica en particular, siempre que la cantidad permanezca en el mismo orden de magnitud. Teniendo en cuenta que el tamaño medio de carburos $M_{23}C_6$ es muy similar para ambas condiciones de *ausforming*, su efecto sobre la fluencia se podría considerar similar.

Por lo tanto, la mejora en la resistencia a la fluencia está asociada principalmente con la distribución de los nanoprecipitados MX dentro de lajas y a su efectividad para fijar la dislocación durante la fluencia en lugar de las diferencias observadas en la distribución y tamaño de los $M_{23}C_6$. Luego, nuestros resultados sugieren que el material con la densidad numérica más alta de nanoprecipitados MX desarrollará la velocidad mínima de deflexión del disco más baja.

Además, es importante considerar el efecto de la reducción en el tamaño de los nanoprecipitados MX inducida por los tratamientos termomecánicos (*ausforming*) en comparación con la obtenida para el tratamiento convencional. Como se ha explicado anteriormente, el mecanismo de fluencia está controlado por el movimiento de dislocaciones; por lo tanto, la forma en que los precipitados y las dislocaciones interactúan es primordial. Existen cuatro tipos diferentes de interacciones precipitado-dislocación [68]: i) Una dislocación puede superar un precipitado cortándolo, dejando una falta de apilamiento en el precipitado; ii) Una

dislocación puede pasar el precipitado doblándose alrededor de ellos y formando bucles. (mecanismo de Orowan); iii) La dislocación escala el precipitado; y iv) la última interacción posible es aquella en la que la dislocación arrastra los precipitados con ella. Este mecanismo solo ocurre para precipitados muy pequeños. Las interacciones primera y segunda son más rápidas que la tercera y cuarta [68]. Teniendo en cuenta que en las observaciones realizadas en TEM sobre las microestructuras obtenidas después de los tratamientos termomecánicos, no se identificaron faltas de apilamiento o bucles de dislocación alrededor de los precipitados MX, la interacción precipitado-dislocación esperada durante la fluencia sería el mecanismo iii) o iv). Por lo tanto, estos resultados indican que los tratamientos termomecánicos permiten optimizar el tamaño del precipitado MX de manera que las interacciones de dislocación-precipitado que predominan durante la fluencia son aquellas que promueven las velocidades de fluencia más bajas.

La Figura 4-30 muestra la variación del tiempo a rotura con la carga aplicada. Las muestras del acero G91 sometidas a los tratamientos termomecánicos muestran una mayor resistencia a la rotura por fluencia que el acero P91 después del tratamiento térmico convencional. Existe una diferencia significativa entre las muestras procesadas por los dos tratamientos termomecánicos investigados. Se obtiene una mayor resistencia a la rotura por fluencia para la muestra procesada a la temperatura de *ausforming* (600 °C) más baja. Esta tendencia, al igual que la reflejada en la Figura 4-29, pone de manifiesto que el efecto de anclaje de los nanoprecipitados MX sobre las dislocaciones durante la fluencia permite retardar el inicio del estado terciario de la fluencia, lo que aumenta considerablemente el tiempo de rotura.

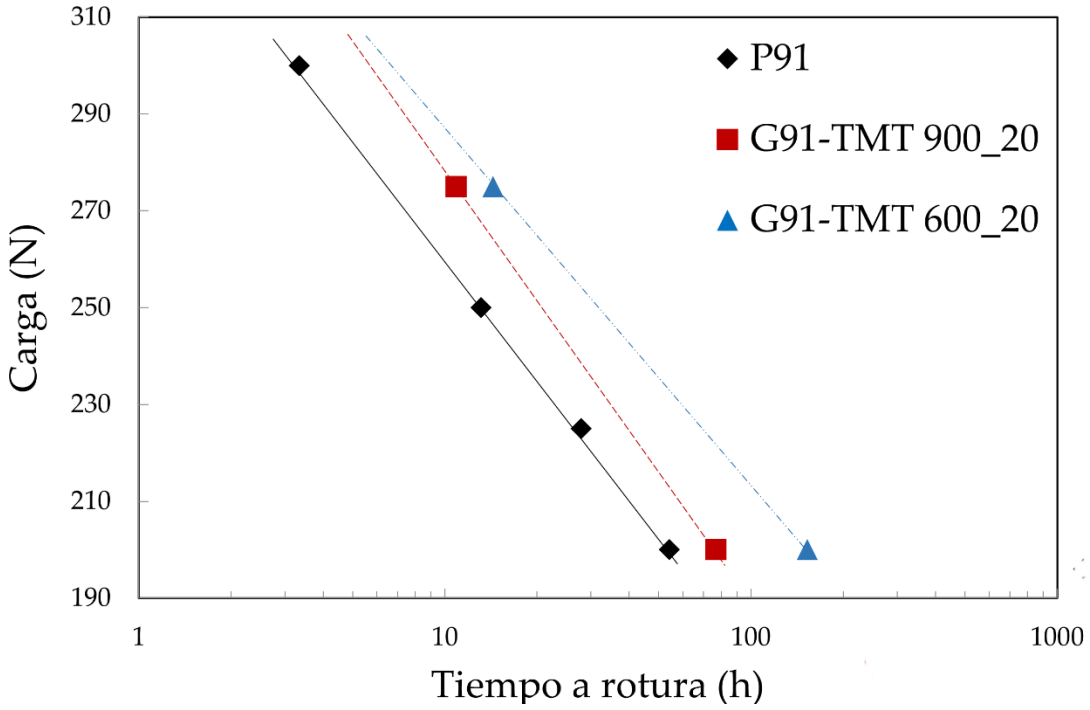

Figura 4-30. Carga vs tiempo a rotura para todos los materiales estudiados

Sin embargo, el examen fractográfico de las muestras de SPCT (Figura 4-31) utilizando microcopía electrónica de barrido muestra una rotura frágil en las muestras procesadas por tratamientos termomecánicos (como la mostrada en el apartado anterior para el HAT y TMT), es decir, se observó una reducción menor en el espesor y grietas radiales en comparación con el P91 tratado convencionalmente. El mecanismo de fractura y la degradación microestructural durante la fluencia que produjo este cambio en la ductilidad se explicará en el siguiente apartado.

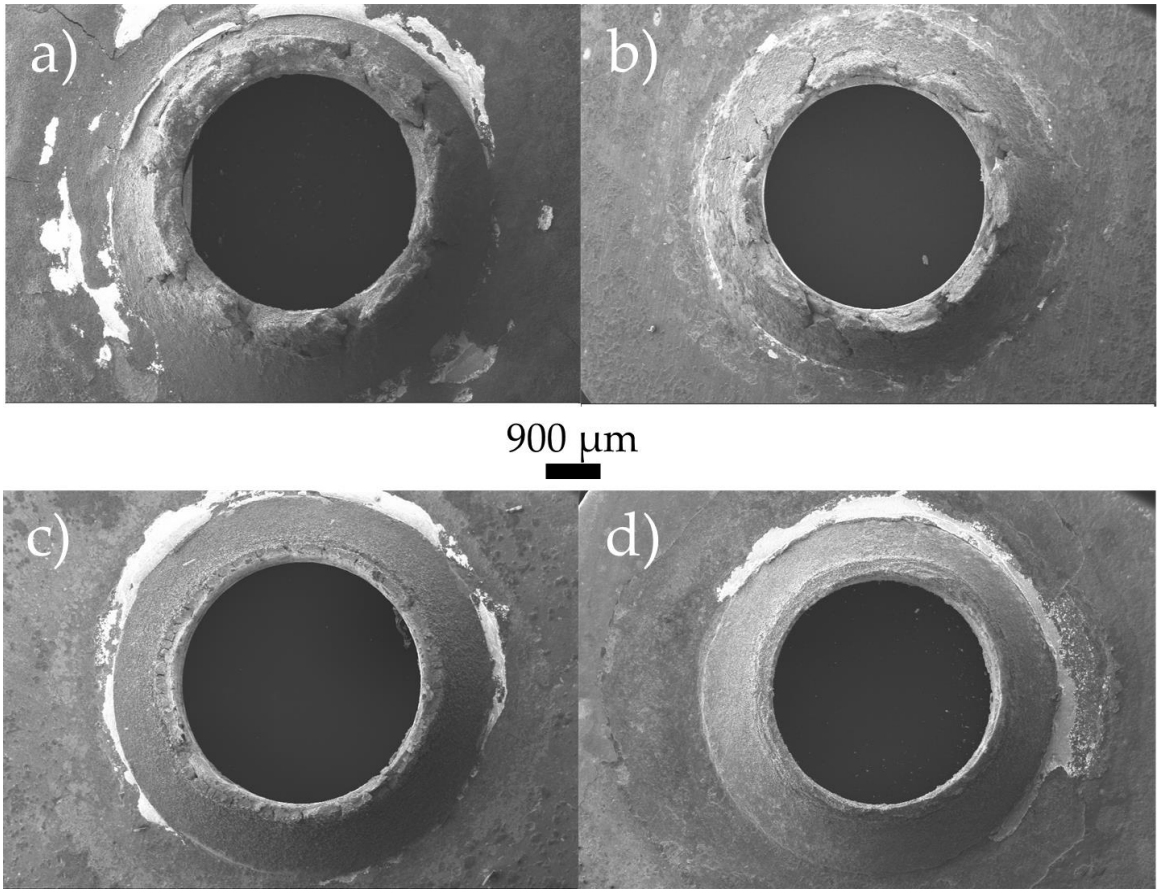

Figura 4-31. Patrones de fractura después de los ensayos de SPCT para a) muestra deformada a 900 °C ensayada a 275 N, b) muestra deformada a 600 °C ensayada a 275 N y P91 ensayada a: c) 200 N y d) 300 N

4.2.3 Degradación microestructural y comportamiento a fractura de fluencia de los aceros 9Cr después del tratamiento convencional y de los tratamientos termomecánicos

En apartados anteriores se demostró como el ausforming aplicado en los tratamientos termomecánicos permite mejorar la resistencia a fluencia considerablemente con respecto a un tratamiento convencional, o un tratamiento convencional con una temperatura de austenización mayor. No obstante, este incremento en la resistencia a fluencia se vio acompañado por una reducción en la ductilidad de fluencia comparado con el tratamiento convencionalmente aplicado (sin el incremento en la temperatura de austenización). Para los aceros 9Cr, el objetivo de la ruta de procesado es obtener un componente con una

microestructura de martensita revenida con una alta resistencia a la fluencia pero manteniendo niveles de ductilidad altos. El nivel de ductilidad en barra plana, ensayos de fluencia uniaxiales, es un parámetro de diseño para aceros de calderas, y se asume que antes de producirse la fractura se deben obtener valores de elongación superiores al 15% para evitar el riesgo de rotura catastrófica [167, 168]. La resistencia a la fractura está relacionada con las características microestructurales que promueven la nucleación y crecimiento de cavidades, que son controladas principalmente por la distribución de los precipitados en la matriz martensítica (localización), su tamaño y forma. Este apartado se centra en encontrar los factores microestructurales claves que han producido esta caída en la ductilidad. Para ello, se van a estudiar los cambios microestructurales que tienen lugar durante el proceso de fluencia. Por tanto, después de los ensayos SPCT, se va a proceder a estudiar mediante SEM y EBSD las muestras tratadas convencionalmente y termomecánicamente para determinar los cambios microestructurales a los que se someten la matriz martensítica y los precipitados durante la fluencia, que finalmente determinarán el comportamiento a fractura característico.

Las curvas de los SPCT (deflexión del disco (desplazamiento) con el tiempo) para el acero G91, a 700 °C y 200 N, se muestran en la Figura 4-32 para las distintas condiciones de tratamientos térmicos y termomecánicos estudiadas.

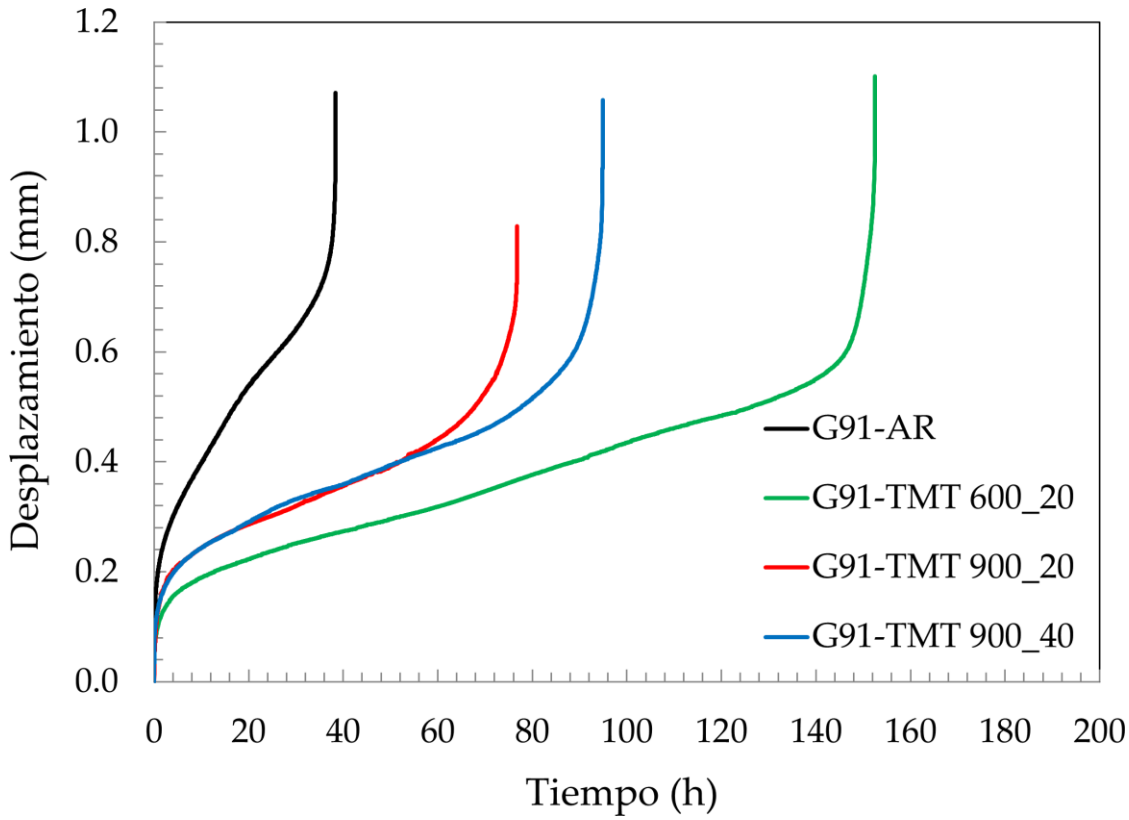

Figura 4-32. Curvas de SPCT para las muestras del acero G91 ensayadas a 700 °C y 200 N

La Figura 4-33 proporciona varias micrografías electrónicas de barrido de las muestras fracturadas. Las grietas radiales que se observan en todas las muestras tratadas termomecánicamente (Figura 4-33a-c) indican una fractura frágil y un cambio en la ductilidad de fractura en comparación con la muestra tratada convencional en la que no se han observado grietas radiales (Figura 4-33d). Además, es evidente una mayor reducción en el espesor en la muestra tratada convencionalmente comparada con aquellas tratadas termomecánicamente, lo cual sugiere una fractura dúctil. Es importante mencionar que no hay diferencias importantes de ductilidad entre los tratamientos termomecánicos.

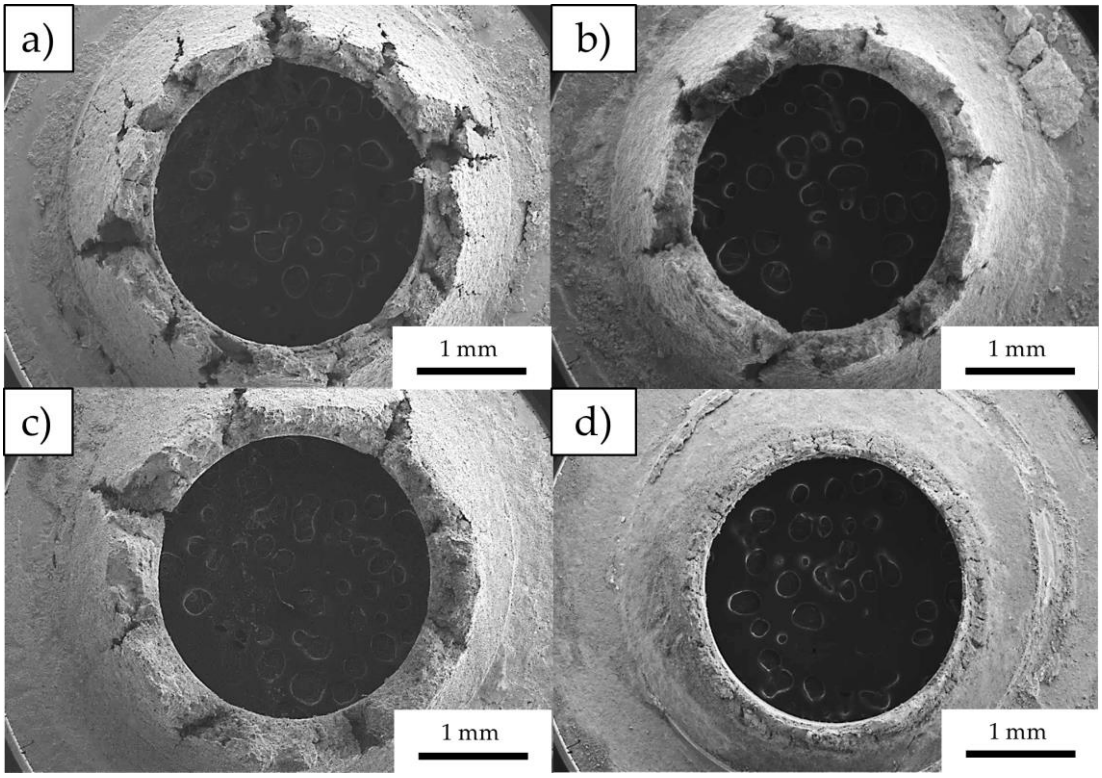

Figura 4-33. Micrografías de SEM de la superficie de fractura despues de los ensayos de SPCT para las muestras ensayadas a 700 °C y 200 N a) G91-TMT 900_20, b) G91-TMT 600_20, c) G91-TMT 900_40 y d) G91-AR

La Figura 4-34 muestra con un mayor detalle imágenes de microscopía electrónica de barrido para las diferentes superficies de fractura. Para la muestra tratada convencionalmente se observan los típicos *dimples* característicos de una rotura dúctil. Este resultado encaja con la alta reducción en el espesor de la muestra mostrado anteriormente (Figura 4-34d). En el caso de las muestras termomecánicamente tratadas el patrón de *dimples* no se ha visualizado, pero sí se observan algunas facetas, lo que sugiere que se ha producido una fractura frágil. Esto coincide con la baja reducción de espesor y las grietas radiales mostradas en la Figura 4-34a – c).

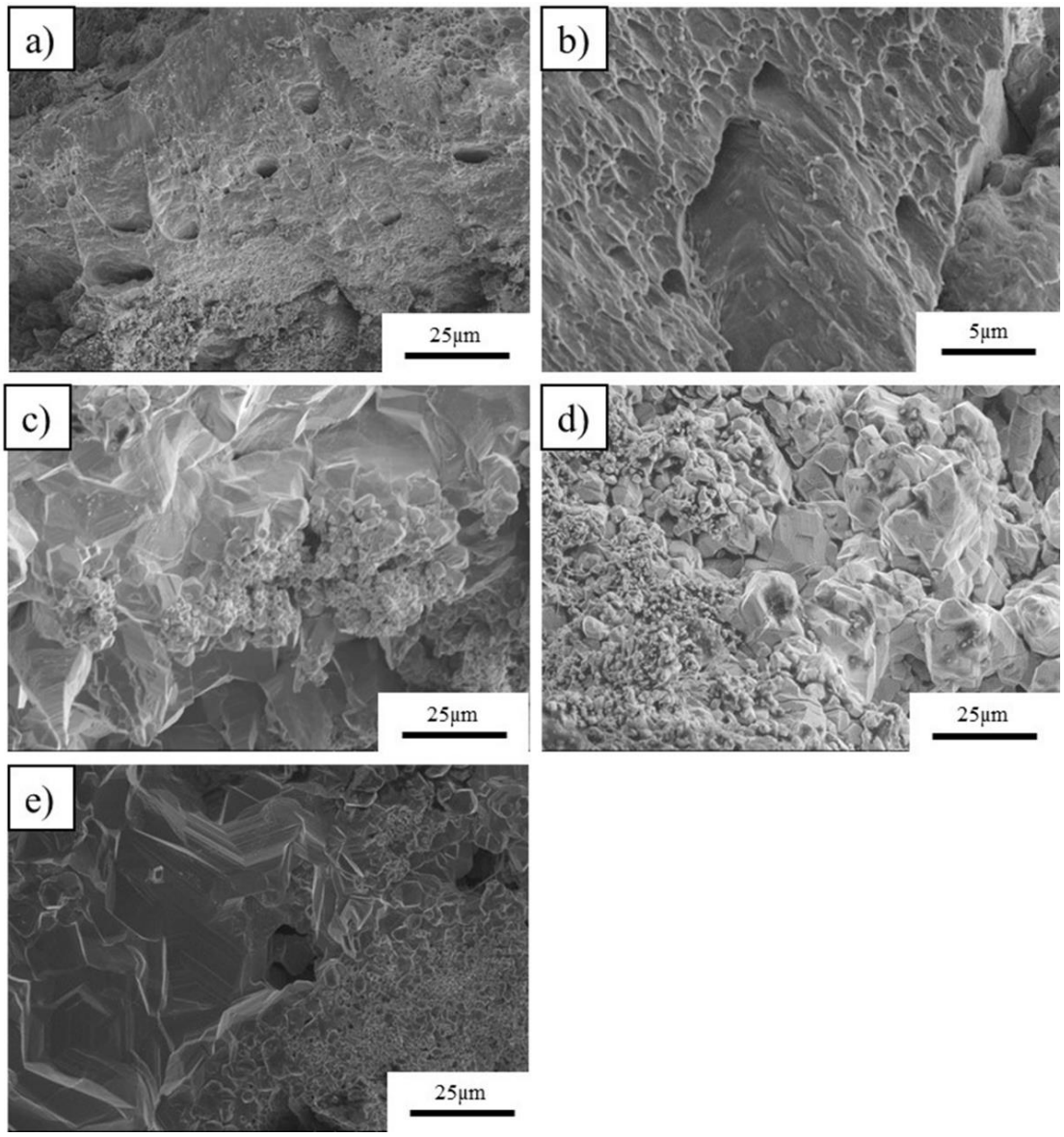

Figura 4-34. Imágenes de detalle de SEM de las fractura tras los ensayos de SPCT para las muestras ensayadas a 700 °C y 200 N de a) G91-AR, b) G91-AR a más alta magnificación, c) G91-TMT 900_20, d) G91-TMT 600_20 y e) G91-TMT 900_40

Para aclarar los mecanismos de fallo, las muestras fracturadas fueron cortadas y preparadas adecuadamente para su análisis fractográfico. Como puede verse, en las imágenes de óptico de la Figura 4-35a, la muestra tratada convencionalmente exhibe cavidades transgranulares. Por el contrario, las muestras tratadas termomecánicamente, con el ausforming a 600 ° C y 900 ° C con una deformación del 20 %, Figura 4-35b, c respectivamente, muestran las cavidades situadas principalmente en los límites de grano austenítico previo. Este hecho sugiere que

la degradación microestructural ocurre heterogéneamente, empezando en los límites de grano austenítico previo. Sin embargo, comparando con las muestras sometidas al tratamiento convencional, se observa en estas últimas la presencia de cavidades transgranulares, lo que sugiere que durante el ensayo de SPCT la degradación microestructural ocurre homogéneamente, es decir, en localizaciones aleatorias de la matriz.

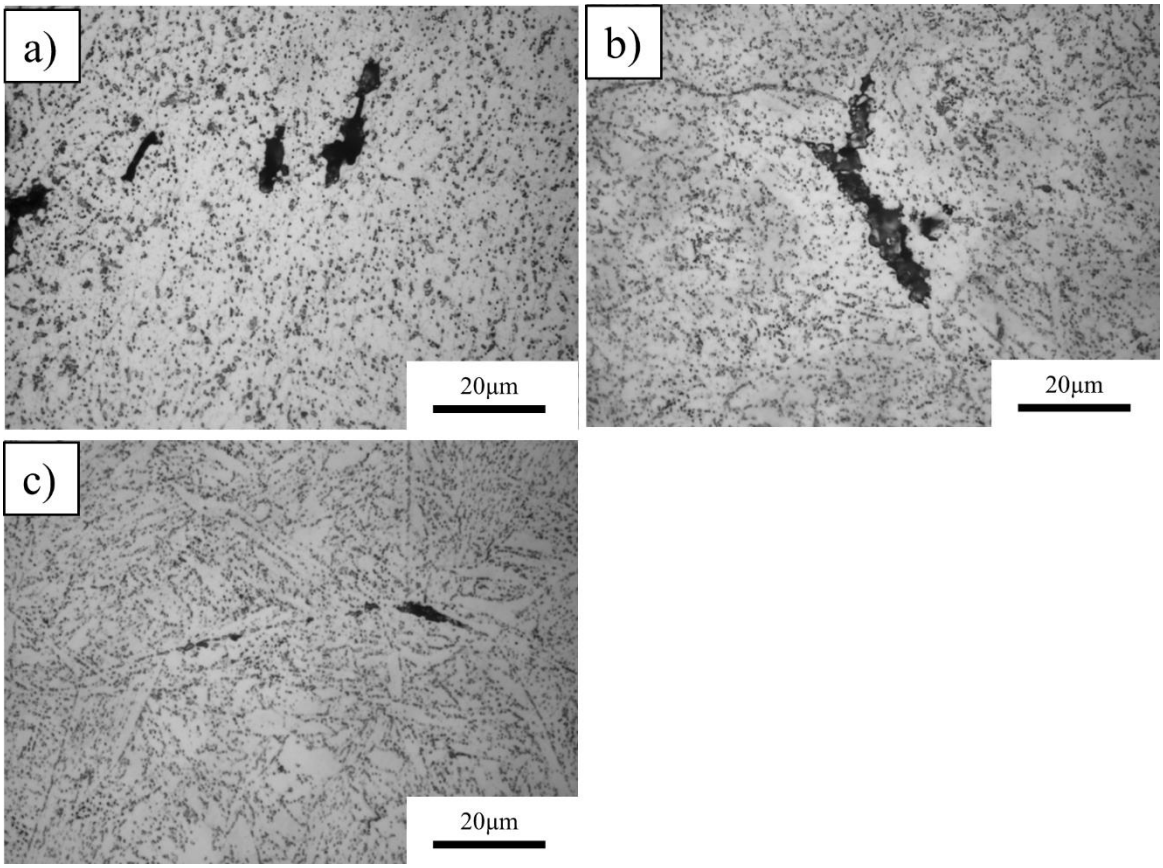

Figura 4-35. Micrografías de óptico de la localización de las cavidades para a) G91-AR, G91-TMT 600_20 y c) G91-TMT 900_20

La micrografías de SEM en la Figura 4-36 muestran las muestras tratadas termomecánicamente con el *ausforming* a 600 °C y 20 % de deformación y 900 °C y 40 % de deformación después de los ensayos de SPCT en el acero G91. Como se puede ver en estas imágenes, las cavidades parecen estar unidas a precipitados groseros situados en las proximidades de los límites de grano austenítico previo. Según el análisis EDS realizado y mostrado en la Figura 4-36c estas partículas son

carburos $M_{23}C_6$ con M = (Fe, Cr, Mo). El mayor tamaño de los carburos $M_{23}C_6$ en las proximidades del grano austenítico previo contribuyen a la localización de la deformación inhomogénea para las muestras tratadas termomecánicamente. Como T. De Cock y sus co-autores [169] han demostrado en su trabajo, la matriz alrededor de los carburos gruesos presenta una zona de deformación con una mayor densidad de dislocaciones que, para el caso de precipitados más finos, favorece que se activen los mecanismos de recuperación cristalina y, por tanto, la nucleación de granos equiaxiales libres de deformación. La deformación localizada de fluencia en las inmediaciones del grano austenítico previo podría facilitar la nucleación de cavidades que promoverían una fractura intergranular, poniendo de manifiesto el comportamiento frágil mostrado previamente en la Figura 4-33a-c.

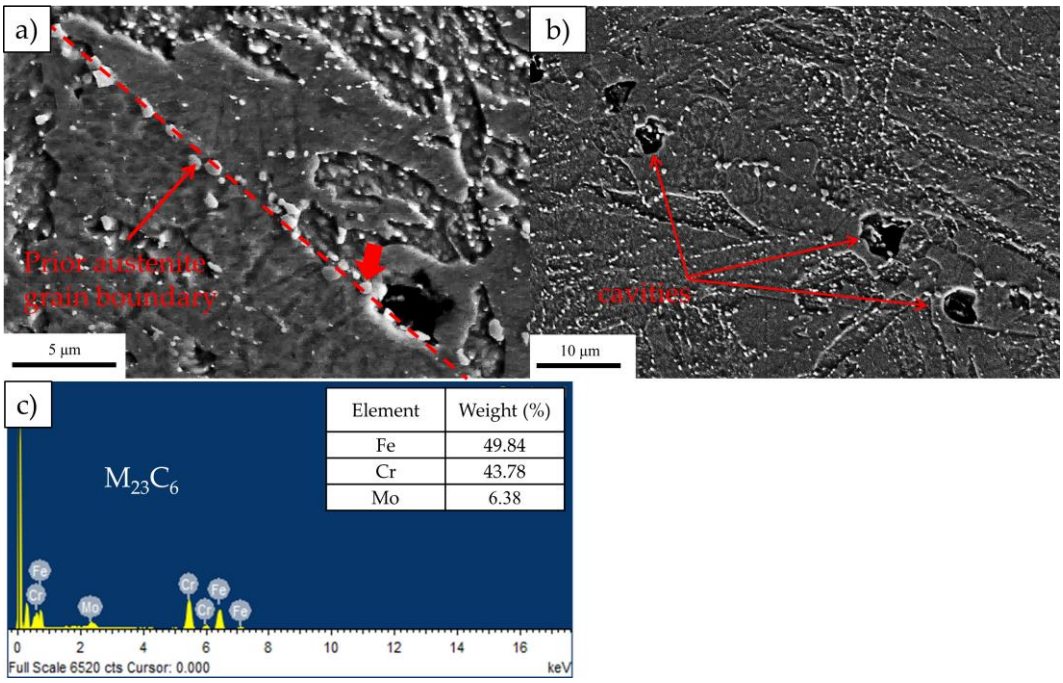

Figura 4-36. Imágnes de SEM: a) carburos $M_{23}C_6$ localizados en el límite de grano austenítico previo en la muestra G91-TMT 600_20. El límite de grano austenítico previo ha sido destacado con una línea roja en esta imagen para facilitar su visualización, b) cavidades asociadas a los groseros $M_{23}C_6$ en la muestra G91-TMT 900_40. Las cavidades han sido señaladas con flechas rojas y c) Análisis EDS de la partícula marcada con una línea roja en a) cercana a la cavidad

La Figura 4-37 ilustra en detalle una imagen fractográfica de una muestra tratada convencionalmente del acero G91, donde puede observarse una distribución homogénea de carburos $M_{23}C_6$. Por lo tanto, teniendo en cuenta esta observación y la distribución uniforme de cavidades transgranulares, se puede deducir que existe una distribución homogénea de deformación de fluencia.

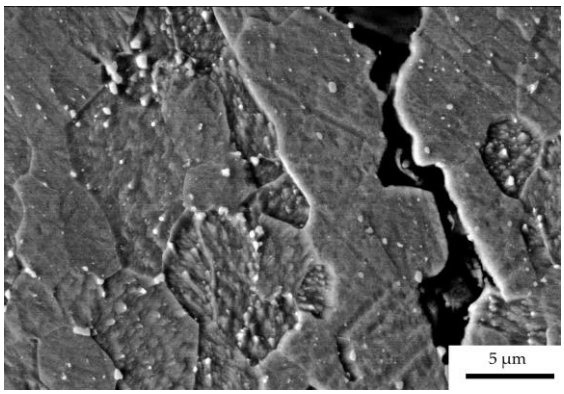

Figura 4-37. Imágen de SEM mostrando la presencia de los carburos $M_{23}C_6$ después del ensayo de *SPCT* para la muestra G91-AR

Sin embargo, para el caso de la muestra sometida a *ausforming* a 900 °C en la Figura 4-38a se observó que alrededor de las cavidades se encuentran granos pequeños con un tamaño submicrométrico, los cuales han aparecido durante la fluencia y han sustituido la típica microestructura de lajas de martensita revenida presente inicialmente antes de ser ensayada. Estos granos presentan una forma equiaxial y están pinzados por los carburos $M_{23}C_6$, igual que los observados en la muestra tratada convencionalmente en la (Figura 4-38b). Para comprender mejor la formación de estos granos y el proceso de degradación microestructural durante la fluencia se han realizado diferentes mapas de EBSD en las muestras investigadas.

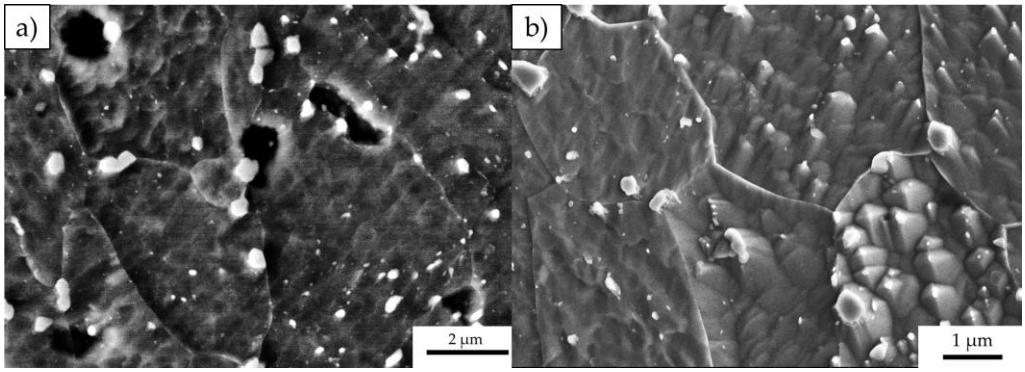

Figura 4-38. Imágenes de SEM mostrando la presencia de pequeños granos formados durante la fluencia para las muestras a) G91-TMT 900_20 y b) G91-AR

La Figura 4-39 muestra diferentes mapas de figura inversa de polo (IPF) para todas las muestras estudiadas antes de realizar los ensayos de SPCT. Las microestructuras de las muestras exhiben la característica morfología de aguja de la martensita, a excepción de la condición de *ausfoming* a 600 °C (Figura 4-39c) en la que la microestructura de laja aparece muy difuminada como producto de la alta acumulación de dislocaciones introducidas en la austenita durante el *ausforming*. Las microestructuras después del tratamiento termomecánico sometidas a un ausforming a 900 ºC (Figura 4-39b y d) se muestran bastante homogéneas y muy similares a las observadas después del tratamiento convencional (Figura 4-39a).

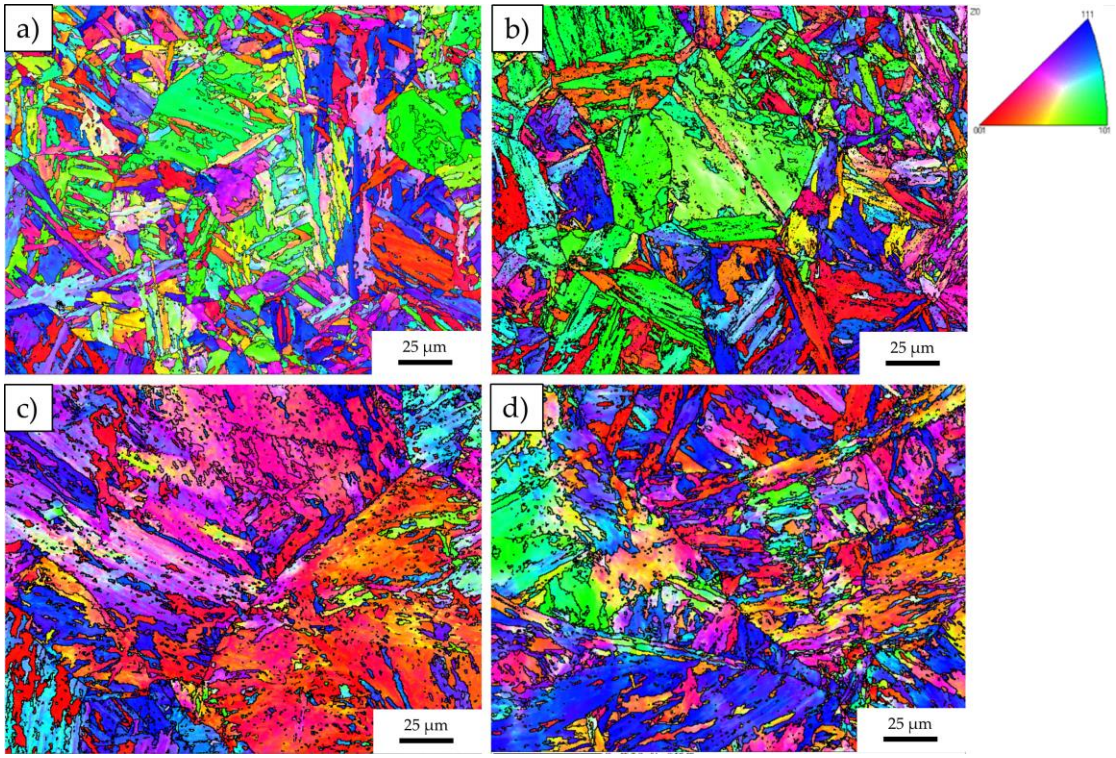

Figura 4-39. Mapas IPF de la microestructura martensítica antes del ensayo de SPCT para a) G91-AR, b) G91-TMT 900_20, c) G91-TMT 600_20 y d) G91-TMT 900_40

La Figura 4-40 muestra los mapas IPF para todas las muestras investigadas después de los ensayos de SPCT. En la Figura 4-40a, correspondiente a la muestra tratada convencionalmente, se observa una matriz ferrítica formada por granos equiaxiales. Por el contrario, en Figura 4-40b-d para las muestras tratadas termomecánicamente se puede distinguir que la morfología original de la martensita en forma de agujas ha evolucionado parcialmente hacia una matriz ferrítica de granos equiaxiales.

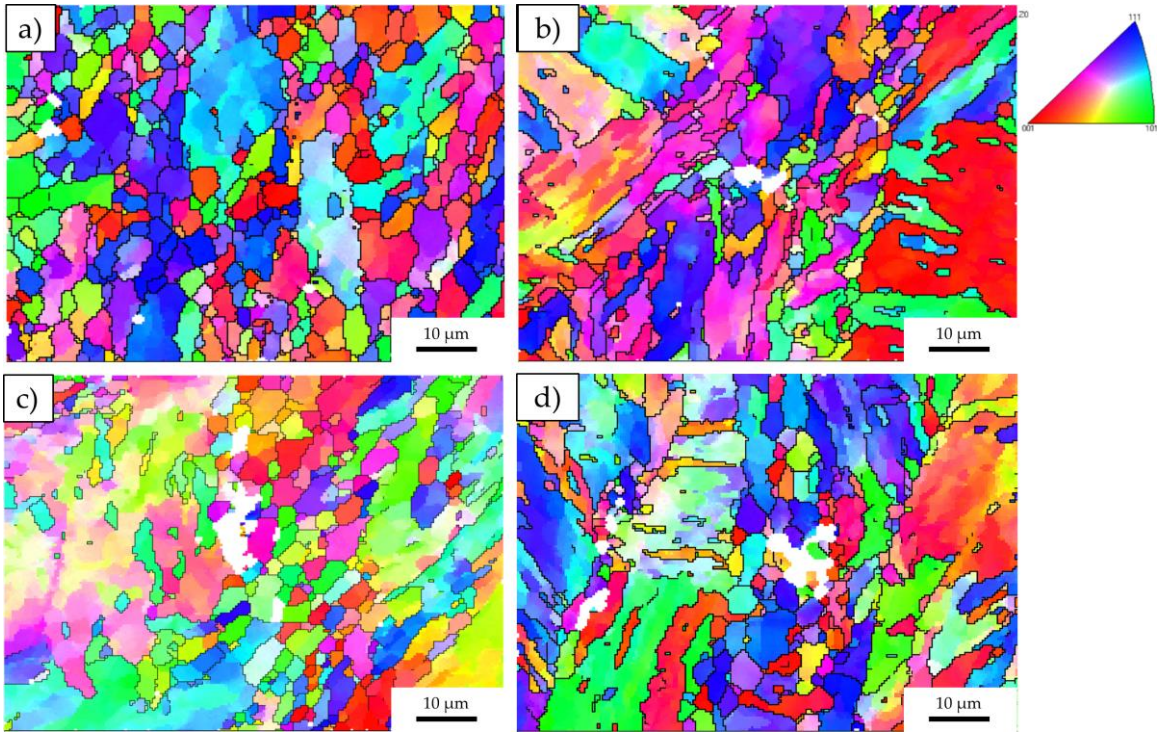

Figura 4-40 Mapas IPF de la microestructura después del ensayo de SPCT para a) G91-AR, b) G91-TMT 900_20, c) G91-TMT 600_20 y d) G91-TMT 900_40. Las cavidades de fluencia se muestran en blanco

En la Figura 4-41 se pueden observar los mapas de desorientaciones cristalinas correspondientes a los mapas IPF presentados en la Figura 4-40. Las líneas rojas representan desorientaciones entre 10 y 49 ° y las azules mayores de 49 °. Las rojas son identificadas como los límites de los granos desarrollados durante la fluencia y las azules como límites de bloque de la microestructura martensítica original. Esta identificación se apoya en el hecho de que los límites entre 10 y 49 ° delimitan granos equiáxicos y los mayores de 49° estructuras con forma de aguja. En la Figura 4-41a se puede apreciar que, para la muestra convencionalmente tratada, los límites rojos, correspondientes a los granos formados durante la fluencia, están distribuidos homogéneamente. Mientras que para las muestras tratadas termomecánicamente, estos límites están heterogéneamente distribuidos (Figura 4-41b-d). Como se discutió previamente, estos granos están asociados a las zonas de la probeta dónde la deformación acumulada ha sido mayor durante la fluencia. Por tanto, estas observaciones sugieren que las muestras tratadas

termomecánicamente sufren un proceso de deformación heterogénea mientras que la deformación es homogénea es las muestras tratadas convencionalmente.

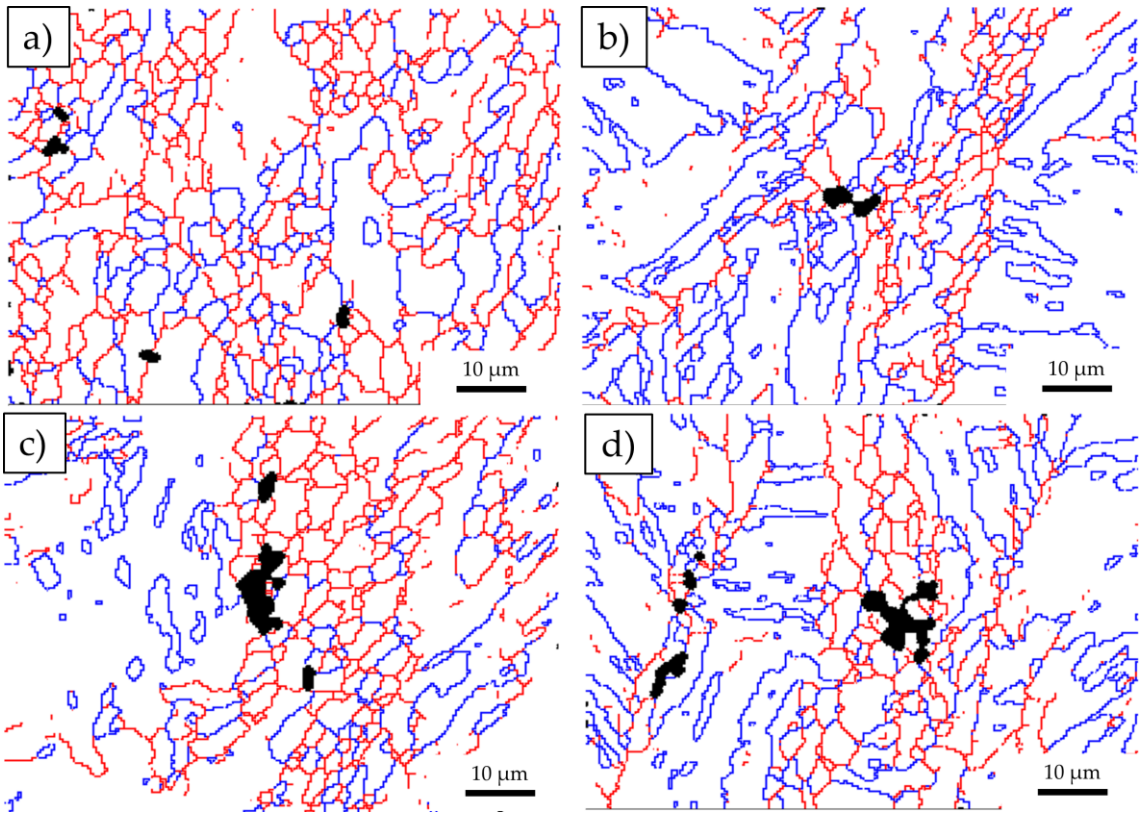

Figura 4-41. Mapas de límites después del ensayo de SPCT a) G91-AR, b) G91-TMT 900_20, c) G91-TMT 600_20 y d) G91-TMT 900_40. Líneas rojas muestran desorientaciones entre 10 y 49 ° y líneas azules mayores de 49 °. Las cavidades de fluencia se muestran en negro

La Figura 4-42 muestra la distribución de desorientaciones para la muestra tratada convencionalmente y termomecánicamente (ausforming a 600 °C deformada un 20 %) antes y después de los ensayos de SPCT. Las microestructuras martensíticas típicamente contienen una alta densidad de límites comprendidos entre 2.5 y 8 ° y entre 55 y 62 ° [170]. Esto se puede apreciar para todas las muestars en ambas condiciones, antes y después de los ensayos de SPCT. Las desorientaciones correspondientes a la franja entre 2.5-8 ° han sido relacionadas con los límites de laja y las dislocaciones. Es importante mencionar que, aunque el tamaño de paso usado en los mapas de EBSD (0.4 µm) es muy grande para

determinar el tamaño de laja o la densidad de dislocaciones adecuadamente, es suficiente para observar la evolución de estas características microestructurales en promedio. Las gráficas de la Figura 4-42a-b ilustran una fuerte caída en estos límites para ambas microestructuras después de los ensayos de SPCT. Esto sugiere que durante la fluencia se produce una recuperación de las dislocaciones y/o un engrosamiento de las lajas martensíticas. También, se puede observar claramente que los límites con desorientaciones entre 49-62 ° han sido reducidos después de los SPCT. Este resultado manifiesta que los bloques han engrosado durante la fluencia. Este comportamiento también ha sido mostrado en bibliografía después de ensayos uniaxiales de fluencia [107, 171].

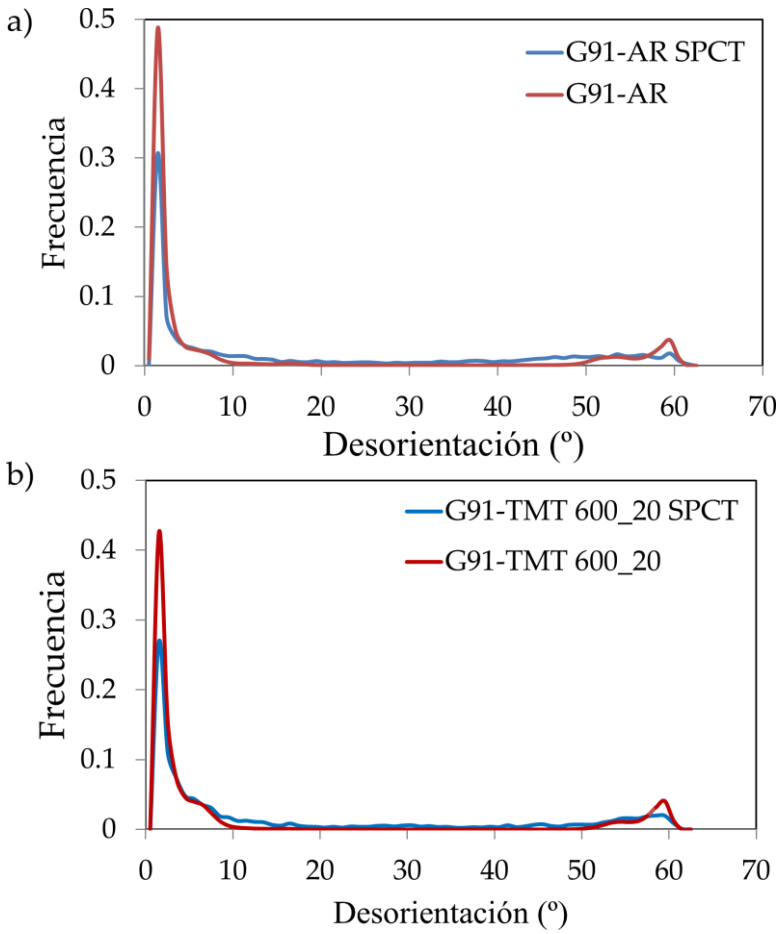

Figura 4-42. Distribución de desorientaciones de límites para las muestras a) G91-AR y b) G91-TMT 600_20. Los resultados en rojo y en azul son antes y después del ensayo de SPCT respectivamente

Teniendo en cuenta los resultados de las imágenes de SEM mostradas previamente, la degradación microestructural que tiene lugar durante la fluencia consistente en una pérdida progresiva de la estructura de laja martensítica en detrimento de una matriz ferrítica formada por granos equiaxiales sería un proceso de acumulación de dislocaciones en los límites de laja junto con la concentración de tensiones en los carburos $M_{23}C_6$ más groseros. Como ya se mostró más arriba para el caso de las muestras tratadas termomecánicamente, la nucleación de cavidades tuvo lugar en los carburos $M_{23}C_6$ localizados en las inmediaciones de los límites de grano austenítico previo. La coalescencia de estas cavidades iniciaría la grieta que progresaría a través de los límites de grano austenítico previo (fractura intergranualr). El engrosamiento homogéneo de los carburos $M_{23}C_6$ en la muestra tratada convencionalmente favorece la aparición de los granos equiáxicos en toda la matriz martensítica y desarrolla una nucleación de grietas intragranulares que provocan la rotura transgranular.

Por tanto, considerando las diferentes etapas que conforman el tratamiento termomecánico y el engrosamiento preferente de los carburos $M_{23}C_6$ en los límites de grano austenítico previo, los cuales promueven la nucleación de cavidades y la progresión de grietas a través de estos límites en el caso de las muestras tratadas termomecánicamente, se puede deducir que el gran tamaño de grano obtenido durante la austenización es el principal culpable de esa caída de ductilidad sufrida en el tratamiento termomecánico comparado con el tratamiento convencional. La mayor superficie de límites de grano en las muestras tratadas termomecánicamente en comparación con las tratadas convencionalmente facilita que se alcance más rápido la longitud crítica de grieta causando la rotura frágil [172, 173].

4.2.4 Escalado semi-industrial

Basándose en los resultados microestructurales y de propiedades mecánicas obtenidos para los diferentes tratamientos termomecánicos estudiados a escala de laboratorio, se ha seleccionado el siguiente tratamiento termomecánico para ser aplicado a escala semi-industrial:

- Austenización: Se ha calentado la pieza hasta los 1225 °C a una velocidad de 5 °C/s durante 30 minutos. El tiempo de austenización se ha ampliado con respecto al aplicado a escala de laboratorio debido al mayor tamaño de la pieza que requiere más tiempo para homogeneizarla

- *Ausforming*: Cuando se ha terminado la austenización, la pieza se saca del horno y se enfría al aire hasta que se alcanza la temperatura de deformación (900 °C). Cuando la pieza alcanza esta temperatura se produce la deformación por laminación (20 %) con una velocidad de rodillos de 0.25 m/s. No se ha elegido una temperatura de ausforming inferior porque existía una alta probabilidad de dañar los rodillos o agrietar la pieza durante la laminación. Temperaturas de ausforming superiores podrían implicar la recristalización de la austenita y la pérdida de las dislocaciones introducidas por la deformación.

- Revenido: Después del ausforming la pieza se enfría hasta temperatura ambiente y se aplica un revenido a 740 °C durante 130 min. Estos enfriamientos se produjeron al aire.

El material usado en el tratamiento termomecánico semi-industrial es el mismo acero descrito en el apartado de materiales (G91). La laminación la llevo a cabo la empresa COMTES FHT en la laminadora que se muestra en la Figura 4-43.

Figura 4-43. Laminadora de la empresa COMTES FTH

4.2.4.1 Caracterización microestructural.

La Figura 4-44 se demuestra que la microestructura después del tratamiento termomecánico semi-industrial consiste en martensita (revenida). El tamaño de grano austenítico previo se midió mediante el método de intercepción lineal, obteniendo un tamaño de 174 μm.

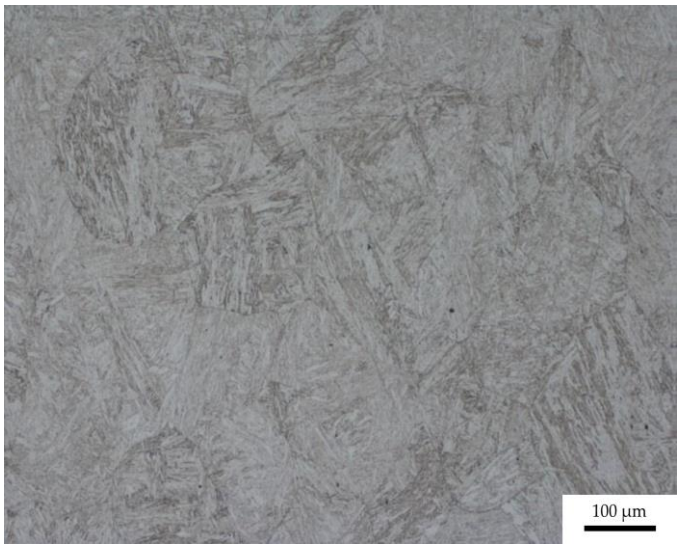

Figura 4-44. Micrografia de microscopía óptica de la microestructura del acero G91 después del tratamiento termomecánico a escala semi-industrial

La Figura 4-45a muestra como los carburos $M_{23}C_6$ están decorando los límites de laja, bloque y grano austenítico previo. En Figura 4-45b se observa en detalle la situación de estos carburos en los límites de laja martensítica. El analisis químico mediante EDS, realizado en uno de estos carburos (señalado con una flecha roja), revela un enriquecimiento en Cr y Mo (Figura 4-45c), tal y como era de esperar.

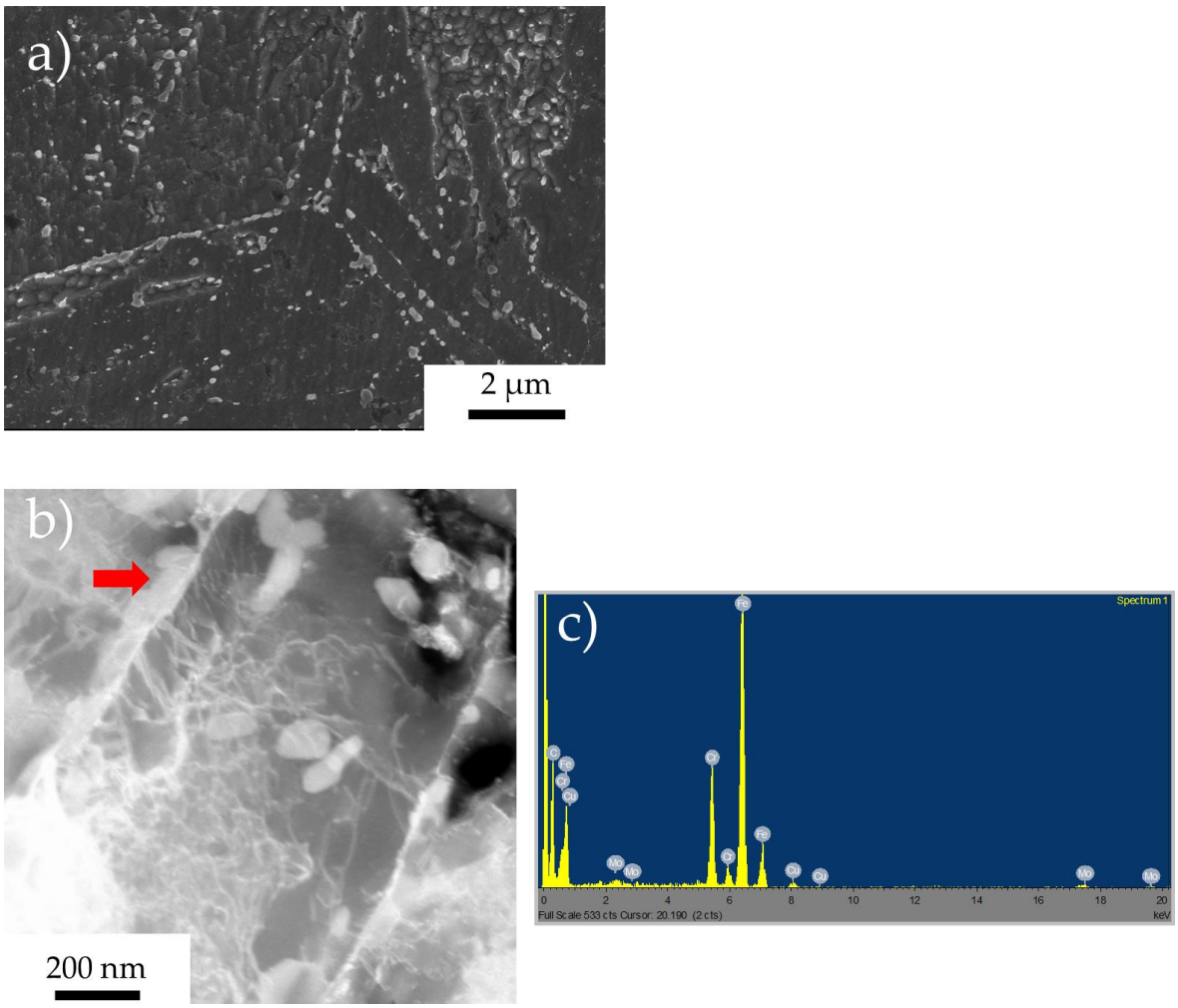

Figura 4-45. Distribución de los carburos $M_{23}C_6$ en una micrografía de a) SEM y b) TEM y c) análisis EDS de la partícula señalada en b) con una flecha roja para el acero G91 después del tratamiento termomecánico a escala semi-industrial

En el interior de las lajas martensíticas (Figura 4-46) se observan los nanoprecipitados MX, homogéneamente distribuidos, con un tamaño comprendido entre 5-10 nm, y una densidad en número de $4.5 \cdot 10^{21}$ m^{-3}

consirablemente más elevada que la mostrada después del tratamiento convencional (10^{19}).

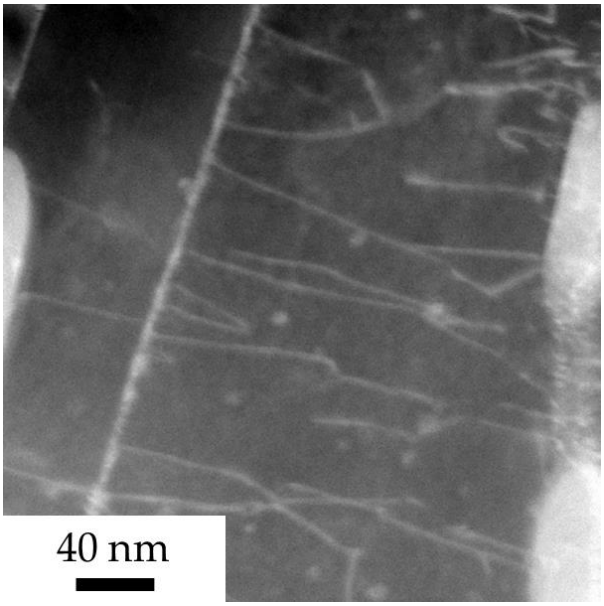

Figura 4-46. Micrografía de TEM en la que se muestra la distribución de los nanoprecipitados MX en el interior de una laja martensítica, después del tratamiento termomecánico a escala semi-industrial, para el acero G91

La caracterización microestructural muestra resultados muy similares a los obtenidos en las microestructuras tratadas termomecánicamente a escala de laboratorio, cumpliendo con el principal objetivo del tratamiento termomecánico que es conseguir una alta densidad de nanoprecipitados MX.

4.2.4.2 Comportamiento a fluencia

Para conocer el comportamiento a fluencia después del tratamiento termomecánico a escala semi-industrial se realizaron ensayos de fluencia uniaxial a diferentes cargas y temperaturas (600 °C y 700 °C) dónde el mecanismo de deformación que controla la fluencia es el movimiento de dislocaciones [58]. La Figura 4-47 muestra las curvas deformación en función del tiempo, obtenidas para las diferentes cargas y temperaturas. De estas curvas se deduce que tras el tratamiento termomecánico se ha conseguido mejorar la resistencia a fluencia

considerablemente comparado con los resultados obtenidos tras el tratamiento convencional. Este se debe, como ya se explicó en apartados anteriores, a la mejora en la distribución de los nanoprecipitados MX, los cuales pinzan las dislocaciones durante la fluencia, evitando la degradación microestructural, extendiendo la entrada en el estado terciario de fluencia y, por tanto, prolongando el tiempo a rotura.

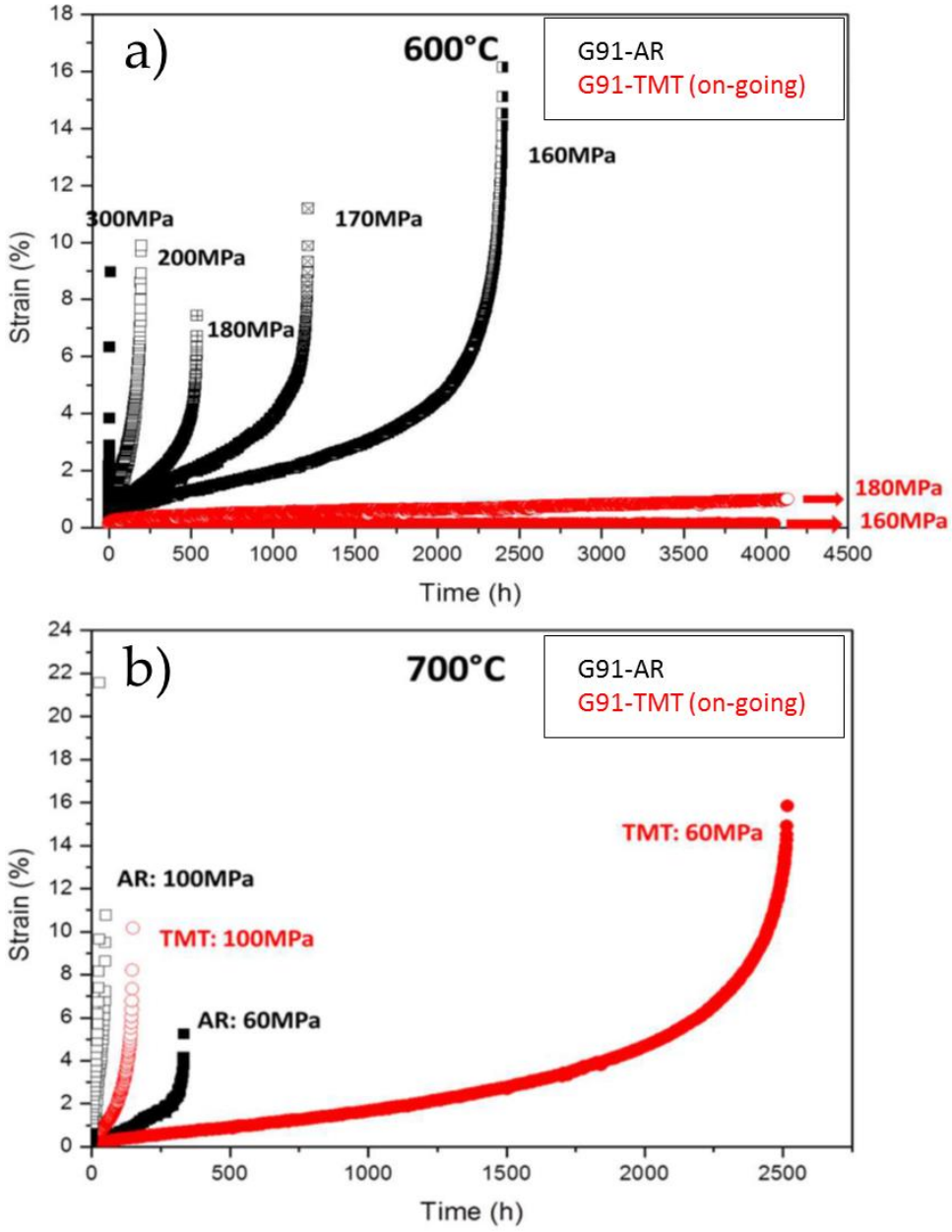

Figura 4-47. Curvas de fluencia a diferentes cargas y temperaturas de: a) 600 °C y b) 700 °C para el acero G91 tratado convencionalmente y termomecánicamente a escala semi-industrial

Las imágenes del estudio fractográfico realizado en el CIEMAT nos permiten estudiar la ductilidad a fluencia. La Figura 4-48 revela que tras el tratamiento termomecánico se observa una menor deformación a rotura que tras el tratamiento convencional. No obstante, ambas presentan una rotura dúctil con formación de *dimples* (Figura 4-49).

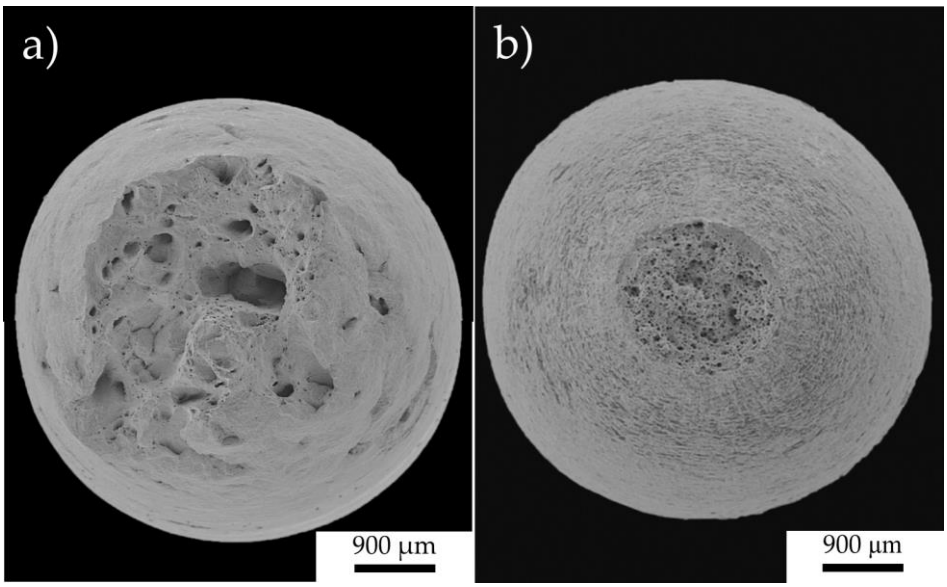

Figura 4-48- Micrografías de SEM que muestran la superficie de fractura para acero G91 a) tratado termomecánicamente a escala semi-industrial y b) tratado convencionalmente

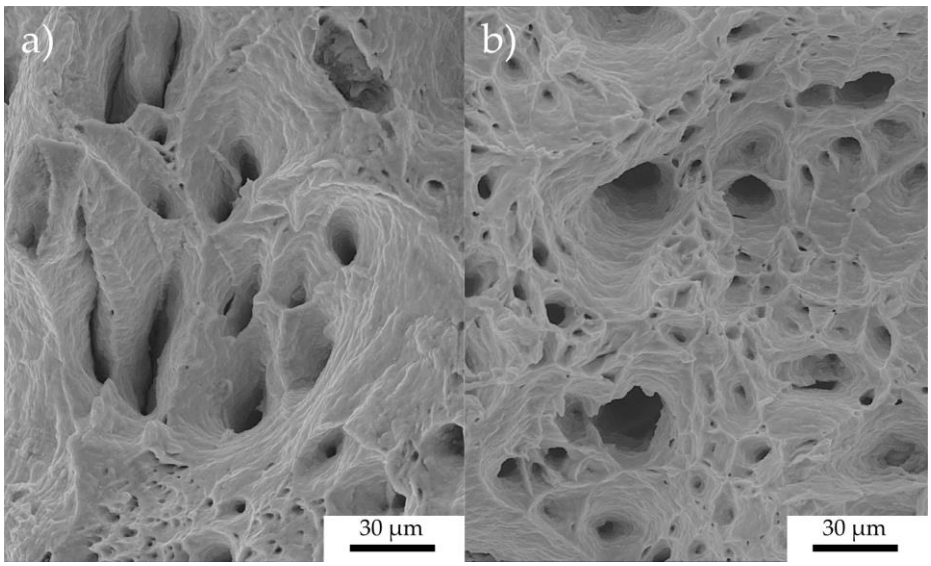

Figura 4-49. Micrografías de SEM que muestran la superficie de fractura a alta magnificación para el acero G91 a) tratado termomecánicamente a escala semi-industrial y b) convencionalmente

La Figura 4-50 permite comparar la superficie de fractura de un acero 9Cr ODS y el acero G91 tras el tratamiento termomecánico. Ambas muestran una reducción similar en su área, pero las muestras tratadas termomecánicamente presentan un tiempo de rotura mayor. El acero 9Cr ODS rompió después de 1366 horas, mientras que el acero tratado termomecánicamente lo hizo después de 4400 horas. Esto implica que se ha obtenido un acero endurecido mediante nanoprecipitados con mejor resistencia a fluencia y similar ductilidad de fluencia que los aceros ODS (endurecidos por nano-óxidos), los cuáles son obtenidos mediante rutas de procesado más complejas y costosas.

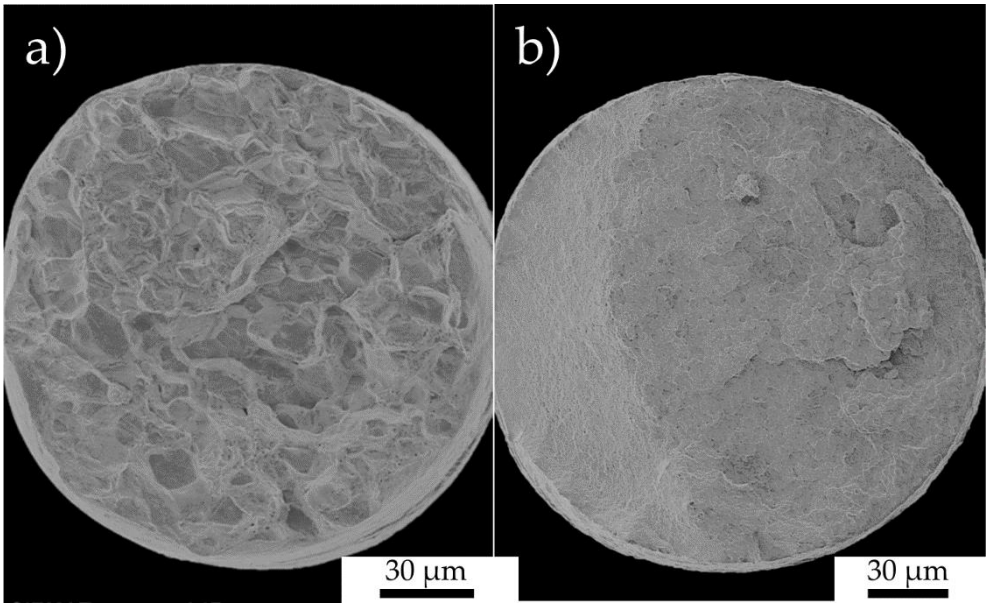

Figura 4-50. Micrografías de SEM mostrando la superficie de fractura para acero a) G91 tratado termomecánicamente a escala semi-industrial y b) acero 9Cr ODS

Hay que destacar que los resultados de fluencia a 700 °C mostrados tanto para el acero tratado convencionalmente como para el acero tratado termomecánicamente encajan cualitativamente, tanto en valores de resistencia a fluencia como en valores de ductilidad a fluencia, con los valores obtenidos mediante la técnica de SPCT. Esto válida esta técnica como técnica de cribado a escala de laboratorio. La única diferencia importante es que para el acero tratado termomecánicamente, se produce una rotura frágil para los ensayos de SPCT,

mientras que en los ensayos uniaxiales es dúctil. Esto se debe a la miniaturización de las muestras. La reducción del área ensayada facilita la fractura frágil.

4.3 MEJORA DE LA RESISTENCIA A FLUENCIA DE LOS ACEROS 9Cr MEDIANTE LA OPTIMIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

Este apartado tiene como objetivo el desarrollo de nuevas composiciones de acero que permitan obtener microestructuras con una alta resistencia a fluencia y valores de ductilidad a fluencia aceptables. El diseño de estos aceros se basa en los resultados mostrados en apartados anteriores, dónde se demostró que una alta densidad de nanoprecipitados MX permite una elevada resistencia a fluencia. El diseño de estos nuevos aceros está apoyado en cálculos termodinámicos llevados a cabo con Thermocalc®.

4.3.1 Diseño y fabricación de los aceros

Los aceros diseñados se denominan aceros con alta densidad de nanoprecipitados o HDSN correspondiente a sus siglas en inglés *High Density of Stables Nanoprecipitates*. Estos aceros se desarrollaron para tener una mayor cantidad de nanoprecipitados MX que los aceros 9Cr ferrítico/martensíticos comerciales. Se usaron diferentes elementos de aleación con el objetivo de alcanzar esta meta y garantizar una estabilidad microestructural adecuada a la temperatura de operación de 700 °C. Los diferentes elementos de aleación utilizados y el papel de cada uno de ellos se describe a continuación.

- Se añade Cr para obtener una buena resistencia a la oxidación y para favorecer la formación de los carburos $M_{23}C_6$ los cuáles retardan la degradación microestructural al impedir la migración de los límites de laja, bloque y grano [56, 69].

- Se añaden cantidades variables de W y Mo para mejorar la resistencia a fluencia mediante endurecimiento por solución sólida. Estos elementos disminuyen la recuperación de las lajas martensíticas por disminuir el coeficiente de auto-difusión [174].

- Se añade V y Nb para promover la formación de los precipitados de alta estabilidad térmica MX. Estos precipitados pinzarán las dislocaciones durante la fluencia aumentando la estabilidad de la microestructura permitiendo extender el tiempo a rotura [113, 114].

- Se añade C y N para promover el endureciendo por precipitación por la formación de los carburos $M_{23}C_6$ y los nanoprecipitados MX. Destacar que altos contenidos de C y N deben evitarse para permitir que el acero pueda soldarse [175, 176].

- Para evitar a formación de la ferrita delta se añade Co y Ni [46, 47].

La composición química de los aceros HDSN se mostró en la Tabla 3-2 (apartado materiales). Los aceros HDSN1 y HDSN2 fueron diseñados para conseguir una microestructura de ferrita, carburos $M_{23}C_6$ y precipitados MX después del revenido a 730 °C. Por otro lado, el acero HDSN3 fue diseñado para tener ferrita, carburos $M_{23}C_6$, precipitados MX y fase Laves. A parte de las fases, la principal diferencia entre los aceros es la composición y cantidad de las mismas.

La Tabla 4-6 muestra la fracción de fase a 730 °C calculada con Thermocalc® para los aceros HDSN. La fracción molar de carburos $M_{23}C_6$ se reduce desde el acero HDSN1 hasta el HDSN3. Con respecto a la fracción molar de precipitados MX, va aumentando desde el HDSN1 hasta el HDSN3 influenciada por el aumento de elementos formadores de precipitados MX. Para el acero HDSN3 la fase Laves también se forma por el aumento del contenido de W.

Tabla 4-6. Fases presentes en los aceros HDSN después del revenido a 730° C según las predicciones de Thermocalc®

Fases	HDSN1 Moles de fase (%)	HDSN2 Moles de fase (%)	HDSN3 Moles de fase (%)
Ferrita	96.45	97.62	98.13
$M_{23}C_6$	2.86	1.77	0.30
MX	0.69	0.61	0.82
Fase Laves	-	-	0.75

La composición de los precipitados es importante para asegurar la estabilidad microestructural durante la fluencia, por tanto, vale la pena comentar los principales elementos que constituyen cada precipitado en los diferentes aceros. Los carburos $M_{23}C_6$ para el acero HDSN1 son ricos en Cr, W y Mo mientras que los del HDSN2 en Cr y Mo y los del HDSN3 en Cr y W. En el caso de los precipitados MX, para los aceros HDSN1 y HDSN2 contienen C, N, V y Nb mientras que para el HDSN3 solo V, Cr y N.

Los aceros se fabricaron en un horno de inducción, en vacío, tal y como se indico en el Capítulo 3. Los lingotes obtenidos se forjaron, austenizaron y revinieron bajo las siguientes condiciones:

- Forjados a 1200 °C con una deformación del 50 %. Para eliminar la posible macrosegregación del lingote. Tras la forja se enfriaron al aire. La Figura 4-51 muestra la microestructura de los aceros HDSN después de la colada y tras la forja. Como se puede apreciar en esta figura, tras el proceso de colada la microestructura está segregada y presenta una microestructura de granos de colada groseros. Tras la forja la microestructura es más homogénea y refinada.

- Austenización durante 10 minutos a 1050 °C y después enfriamiento al aire.

- Revenido durante 1 hora a 730 °C y enfriamiento al aire.

Destacar que el tratamiento térmico realizado tras la forja es un tratamiento térmico convencional como el que se lleva a cabo en los aceros 9Cr comerciales.

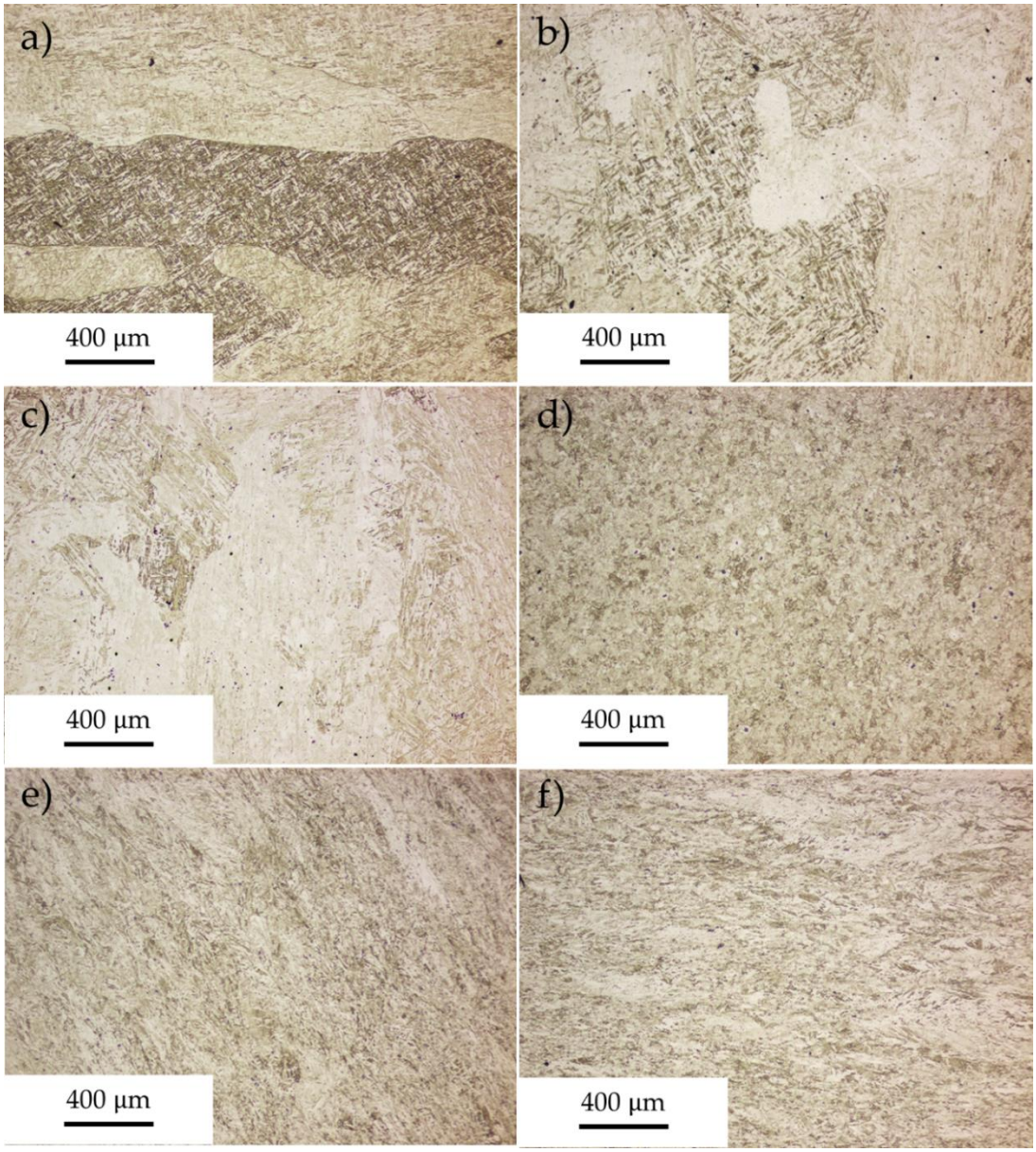

Figura 4-51. Micrografías de microscopía óptica que muestran la microestructura despúes de la colada para los aceros a) HDSN1, b) HDSN2 y c) HDSN3 y la microestructura después de la forja para los aceros d) HDSN1, e) HDSN2 y f) HDSN3

En los siguientes apartados se va a presentar la caracterización microestructural y de propiedades mecánicas llavada a cabo en los aceros HDSN después del tratamiento térmico convencional (austenización, temple y revenido).

4.3.2 Caracterización microestructural

La difracción de rayos X (DRX) es una herramienta particularmente útil para caracterizar la naturaleza de los precipitados presentes en los aceros, ya que es una técnica rápida y no destructiva, que además requiere una preparación mínima de la muestra. La presencia de una cantidad menor de precipitados se puede probar ajustando el patrón completo de DRX mediante el método de Rietveld a un modelo estructural que incluya las fases que probablemente estén presentes como se deduce del conocimiento de la composición química de la muestra, el historial de procesamiento, la información publicada anteriormente y especialmente a partir de los análisis realizados por Thermocalc®. El análisis de Rietveld hace posible la descomposición de los patrones de DRX obtenidos en patrones de difracción individuales de ferrita y precipitados ($M_{23}C_6$ y MX). Sin embargo, como la intensidad de los picos de difracción es muy baja con respecto al nivel de fondo, el error estadístico asociado es muy alto y la precisión del análisis cuantitativo de los carburos derivados de estos refinamientos es muy baja, con errores relativos cercanos a 100 %. En otras palabras, el análisis de Rietveld solo se puede usar para caracterizar el tipo de precipitados presentes en este tipo de aceros no la cantidad de ellos.

Los patrones de DRX de los aceros HDSN se muestran en la Figura 4-52. Para todos los aceros, la fase mayoritaria tiene una estructura cristalina de BCC. Este hecho concuerda con la predicción de Thermocalc®, donde la ferrita se predice como la fase con la fracción molar más alta para todos los aceros diseñados. De los patrones mostrados en la Figura 4-52a y la Figura 4-52b se puede ver que los aceros HDSN1 y HDSN2 presentan picos referidos a los carburos $M_{23}C_6$. Además, los picos alrededor de $2\theta = 40\ °$ representan a los precipitados MX. Todos estos

precipitados fueron predichos previamente en los cálculos de Thermocalc® para ambos aceros.

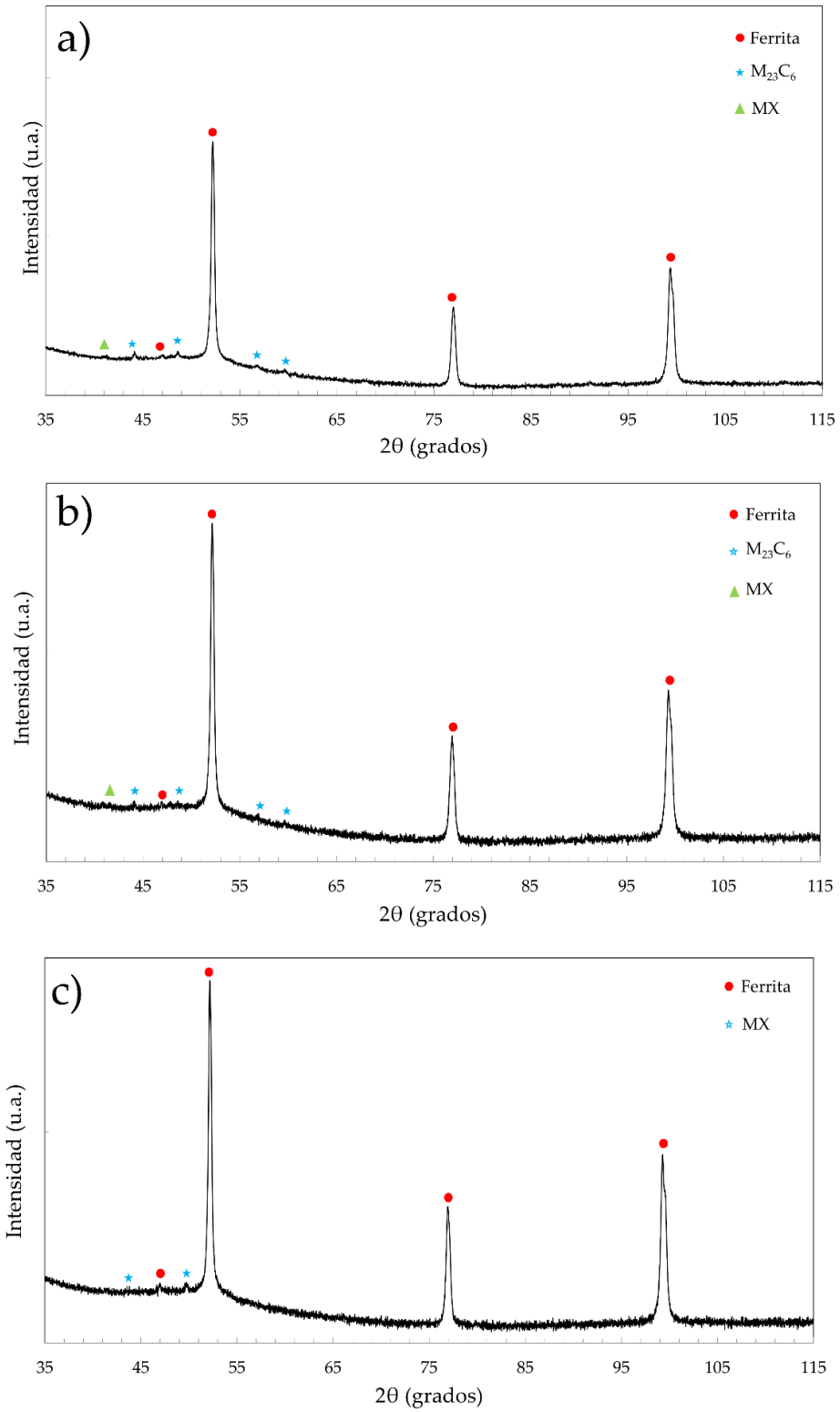

Figura 4-52. Patrones de difracción de rayos X después del tratamiento convencional para los aceros a) HDSN1, b) HDSN2 y c) HDSN3

Para el acero HDSN3 (Figura 4-52c) no se detectaron picos de carburos $M_{23}C_6$ y fase Laves, solo se observaron picos de precipitados MX alrededor de 2θ = 40-50 °, con lo que se ajusta a las predicciones termodinámicas mostradas con los cálculos de Thermocalc®. La no observación de los carburos $M_{23}C_6$ contrasta con estas predicciones termodinámicas, pero puede explicarse debido a su baja cantidad, lo que limita su detección. La no observación de la fase de Laves se explica porque el tiempo de revenido durante el tratamiento térmico fue demasiado corto para promover su nucleación [104]. Esta fase nucleará durante la fluencia a tiempos más largos.

La microestructura típica de estos aceros resistentes a la fluencia, como se explicó en capítulos anteriores, consiste en una matriz martensítica con una alta intensidad densidad de intercaras, como los límites de grano austenítico previo, los límites de lajas y los límites de bloques. Durante el revenido, se produce la precipitación de los carburos $M_{23}C_6$ y precipitados MX. Para caracterizar la distribución y composición de estos precipitados se realizaron investigaciones de SEM y TEM.

Los carburos $M_{23}C_6$ para los aceros HDSN1 y HDSN2 (Figura 4-53 y Figura 4-54) están localizados en los límites de grano austenítico previo, bloque y laja exhibiendo una forma de barra u óvalo. Los microanálisis químicos por EDS llevados a cabo en estos precipitados (señalados con flechas), que se muestran en la Figura 4-53b y la Figura 4-54b, indican que los carburos $M_{23}C_6$ del acero HDSN1 son ricos en Cr, W y Mo, mientras que los del acero HDSN2 son ricos en Cr y Mo. Las composiciones de los precipitados son consistentes con los cálculos termodinámicos realizados con Thermocalc®.

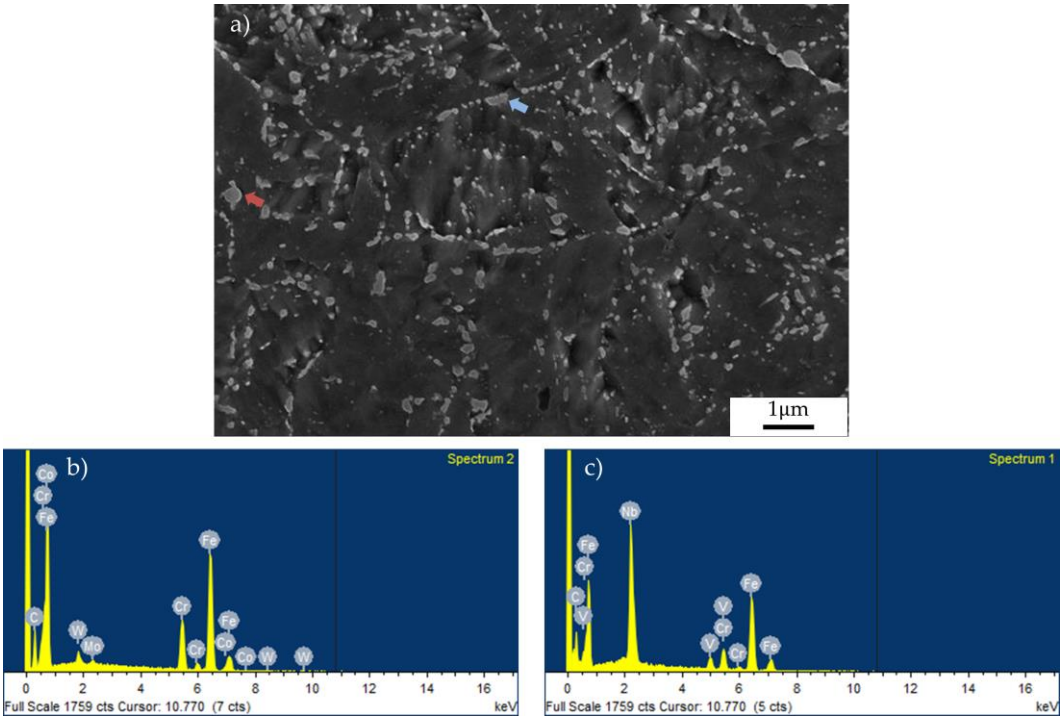

Figura 4-53. Micrografía de SEM para el acero HDSN1, b) microanálisis EDS de la partícula señalada con una flecha azul en a) y c) microanálisis EDS de la partícula señalada con una flecha roja en a)

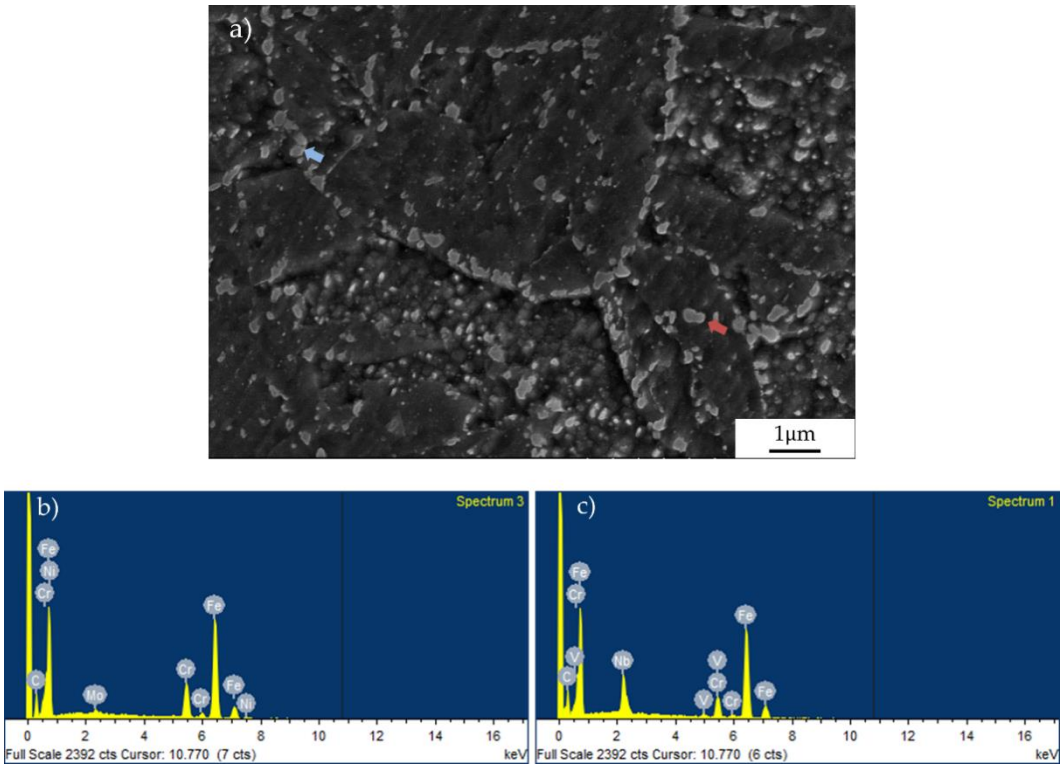

Figura 4-54. Micrografía de SEM para el acero HDSN2, b) microanálisis EDS de la partícula señalada con una flecha azul en a) y c) microanálisis EDS de la partícula señalada con una flecha roja en a)

Con respecto al acero HDSN3, los precipitados que decoran estos límites son ricos en V y Cr, como se puede ver en la Figura 4-55. El microanálisis de la composición realizado por EDS (localización señalada con una flecha azul) induce a pensar que estos precipitados son los precipitados MX, aunque la baja resolución espacial de la técnica de SEM no permite obtener datos concluyentes. Esta es una diferencia importante en comparación con los aceros HDSN1 y HDSN2 donde los límites de grano austenítico previo, bloque y laja están estabilizados por los carburos $M_{23}C_6$.

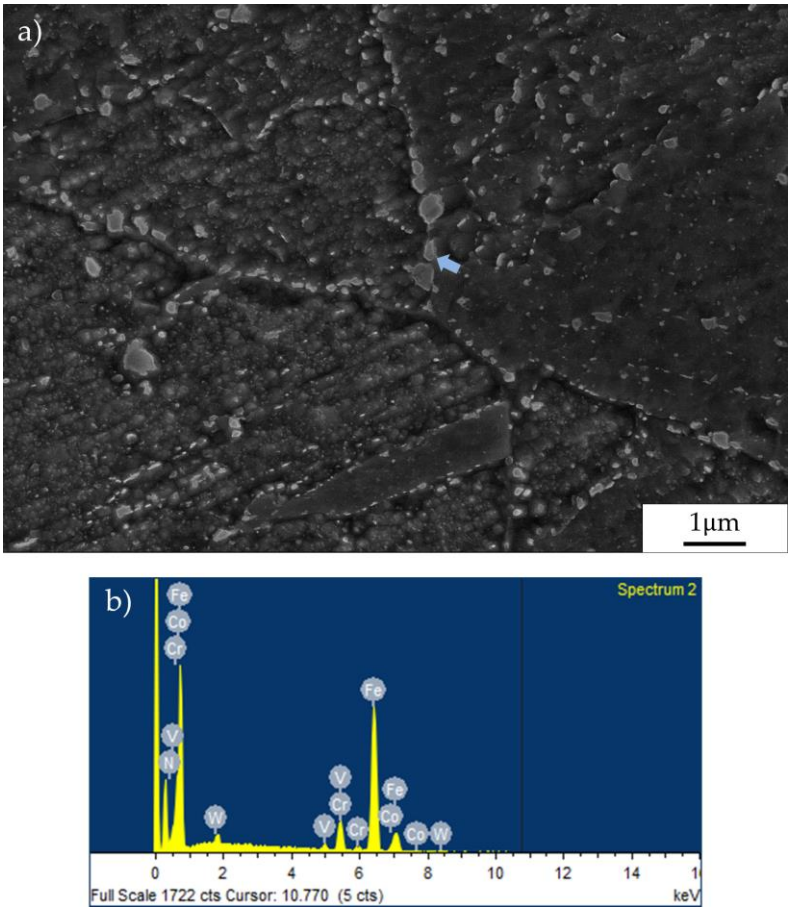

Figura 4-55. Micrografía de SEM para el acero HDSN3, b) microanálisis EDS de la partícula señalada con una flecha azul en a)

En la matriz de los aceros HDSN1 y HDSN2 se observa una pequeña cantidad de precipitados MX esféricos gruesos (Figura 4-53 y Figura 4-54). Estos precipitados son ricos en V y Nb, como lo demuestra sus espectros EDS de la

Figura 4-53c) y Figura 4-54c). Debido a su tamaño, y teniendo en cuenta la temperatura de austenización, estos precipitados podrían ser del tipo MX que no se disolvieron durante la austenización. En otros trabajos ya se describieron precipitados MX similares en tamaño y composición, los cuales no habían sido disueltos durante la austenización [177]. Estos precipitados gruesos evitan el crecimiento de los granos de austenita durante la austenización.

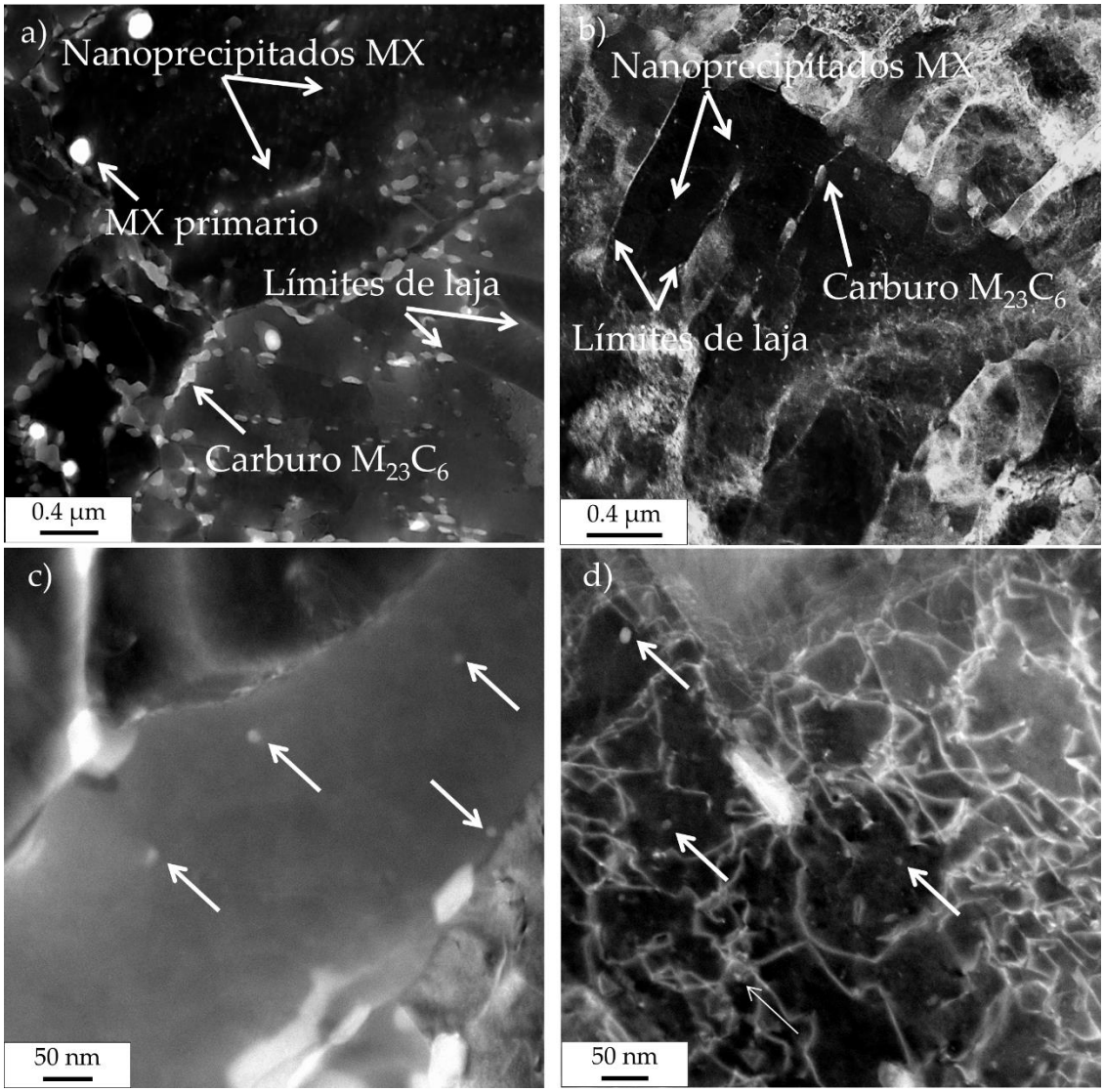

Figura 4-56. a) y b) Micrografías de TEM que muestran la distribución de los carburos $M_{23}C_6$ y los nanoprecipitados MX para los aceros HDSN1 y HDSN2 respectivamente y, c) y d), detalle de la distribución de los nanoprecipitados MX en el interior de las lajas martensíticas para los aceros HDSN1 y HDSN2 respectivamente

La Figura 4-56 muestra los nanoprecipitados MX para los aceros HDSN1 y HDSN2. Mientras que los carburos $M_{23}C_6$ están ubicados en los límites de laja, los nanoprecipitados MX aparecen dentro de las lajas (Figura 4-56a y Figura 4-56b). La Figura 4-56c y Figura 4-56d muestran con mayor detalle la distribución y el tamaño de estos nanoprecipitados MX dentro de las lajas. Con respecto al acero HDSN3, se observa una distribución y tamaño muy similares al de los nanoprecipitados MX dentro de las lajas (Figura 4-57). Debido al tamaño de estos nanoprecipitados, el microanálisis por EDS en el TEM no fue efectivo para determinar su composición química y se recurrió a la técnica de APT.

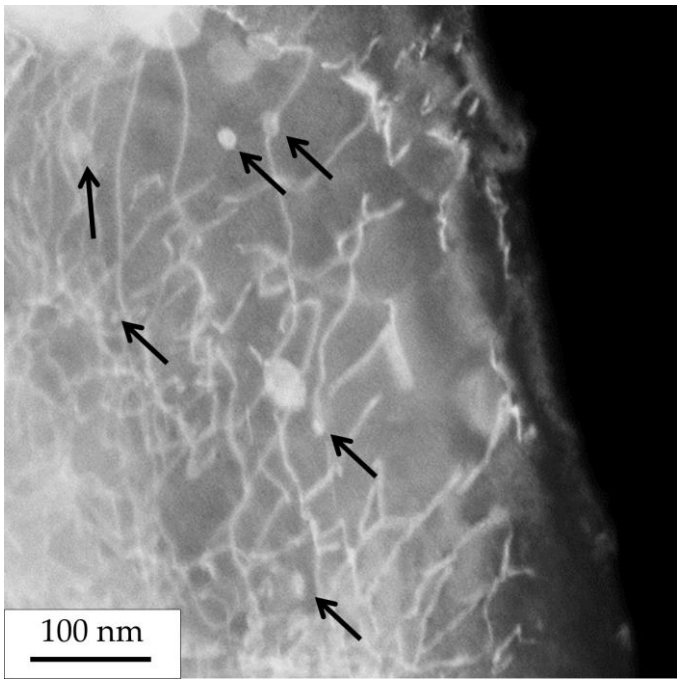

Figura 4-57.Micrografía de TEM que muestra la distribución de los nanoprecipitados MX en el interior de las lajas martensíticas en el acero HDSN3

Los mapas de elementos usados para identificar la composición de los nanoprecipitados MX para el acero HDSN1 utilizando APT se muestran en la Figura 4-58a. Para facilitar la visualización, los diferentes elementos se muestran individualmente en forma de mapas de iones separados. Cada uno de los puntos representa un ion detectado. Visualmente, Cr, W, Co, Mo y C tienen una

distribución homogénea en la muestra. Sin embargo, las zonas enriquecidas en V, Nb y N, que se evaporan predominantemente como iones NbN y VN, se muestran segregadas. Estas áreas segregadas presentan una forma esférica y sus tamaños (5-15 nm) concuerdan con las imágenes de TEM que se muestran en la Figura 4-56, lo que sugiere que estas áreas son los nanoprecipitados MX.

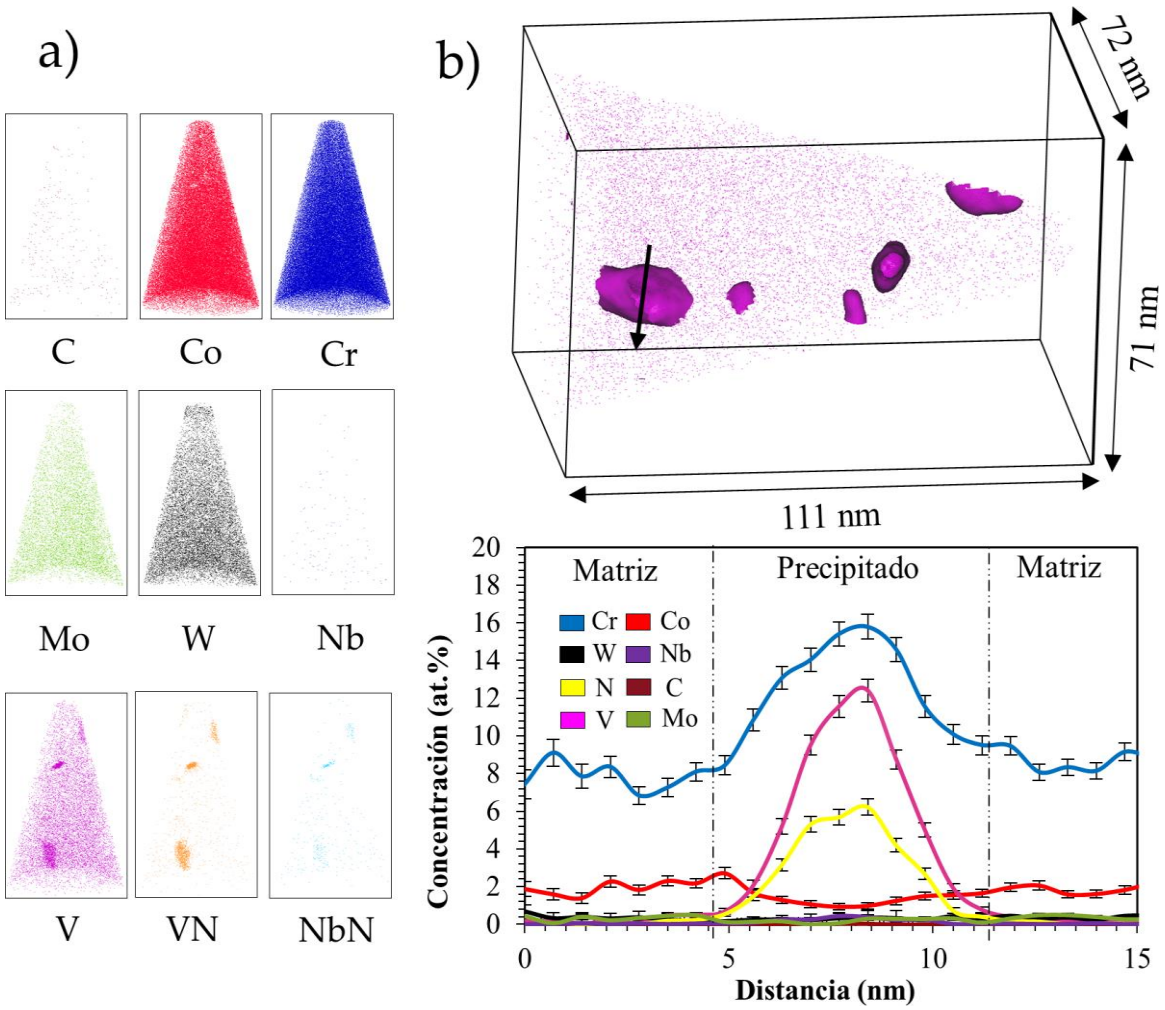

Figura 4-58. Mapa de iones de Co, W, Cr, Mo, C, Nb, NbN y VN, b) superficie de isoconcentración 1 at. % V y c) perfil de concentración 1D a lo largo de la partícula de b) marcado con una flecha negra

Estos nanoprecipitados se identificaron y se separaron de la matriz mediante la técnica de superficies de isoconcentración. En este método, todos los datos 3D se dividen en voxels y se estima la concentración de un elemento seleccionado en

cada voxel. Luego, se crea una superficie para conectar los voxels con una concentración dada de dicho elemento.

La superficie de isoconcentración de 1 at.% V utilizada para visualizar los nanoprecipitados MX para el acero HDSN1 se muestra en la Figura 4-58b. El perfil de concentración 1D realizado a lo largo de uno de estos nanoprecipitados se muestra debajo. El enriquecimiento de V, Nb, Cr y N es claro, lo que indica que estos nanoprecipitados son nitruros. Destacar que, para el nanoprecipitado, se mide una alta concentración de Fe. Este nivel de Fe podría ser posible porque los nanoprecipitados contienen algo de Fe, pero considerando el revenido y la temperatura y el tamaño de los nanoprecipitados, esta cantidad muy alta de Fe es, principalmente, el resultado de las aberraciones de trayectoria propias de esta técnica [178]. Como se indicó en capítulos anteriores la conclusión de que la concentración alta de Fe medida es un artefacto de la técnica de APT proviene del estudio de los óxidos presentes en los aceros ODS, que tienen un tamaño similar al de estos nanoprecipitados. Es bien conocido que estos óxidos no contienen Fe. Esta cantidad de Fe se debe a que los óxidos tienen un campo de evaporación diferente al de la matriz, como en el caso de nuestros nanoprecipitados. Este hecho hace que las trayectorias de los iones detectados se superpongan unos a otros a pocos nanómetros cerca de la interfaz óxido/matriz [179] y provoca la detección de Fe en los óxidos. Este mismo fenómeno explica la aparición de Fe en nuestros nanoprecipitados.

Respecto al acero HDSN2, los mapas 3D de elementos que se muestran en la Figura 4-59a indican una distribución homogénea para Ni, Cr y Mo. Sin embargo, se dintingue claramente la segregación de C, Nb, NbN, V y VN. En aras de una mayor precisión en la determinación de la composición de estos precipitados, se seleccionó un volumen más pequeño de esta punta a mayor magnificación para estudiar la distribución de los iones de V, Nb, VN y NbN (Figura 4-59b).

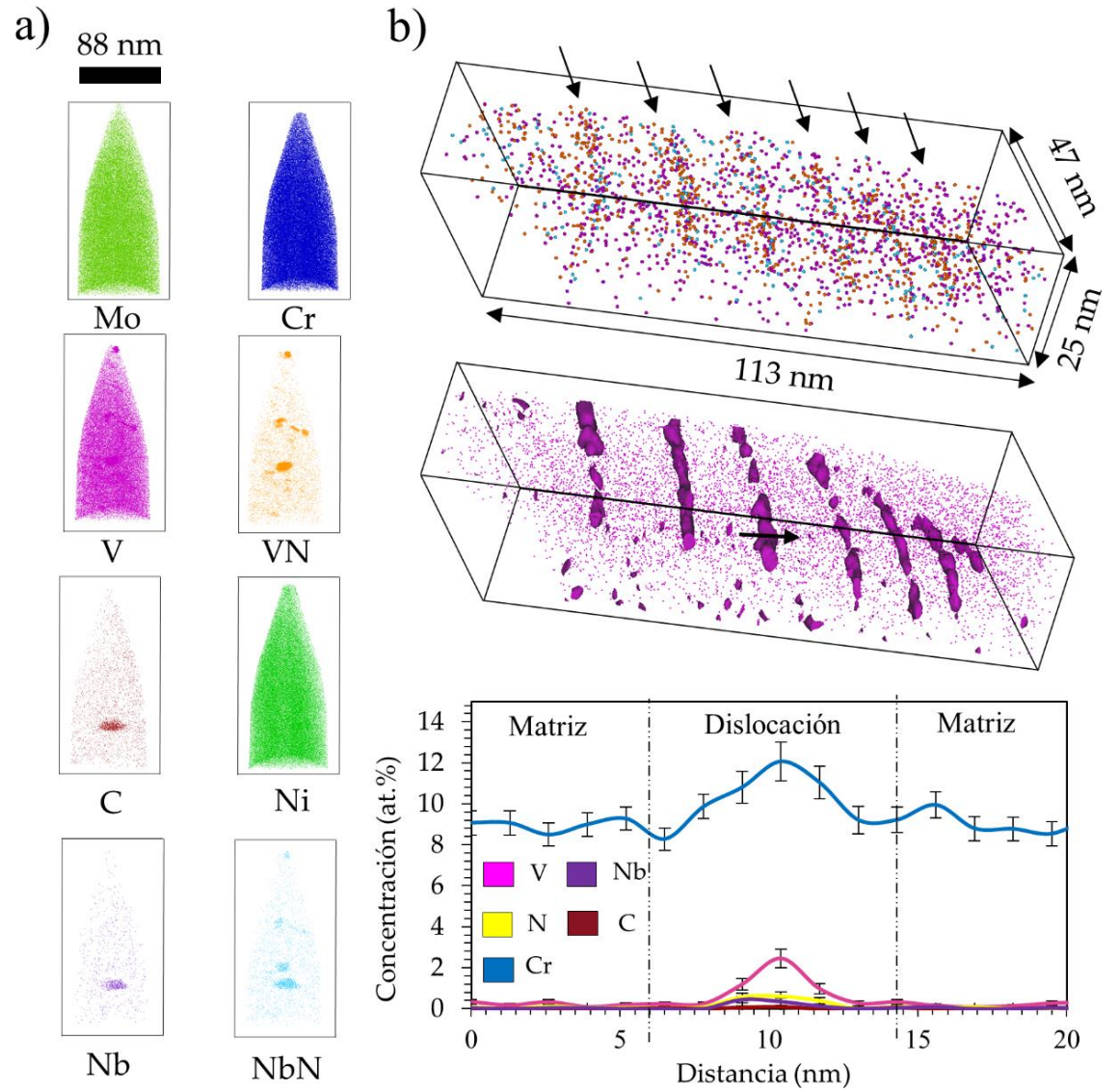

Figura 4-59. A) Mapa de iones de Ni, Cr, Mo, C, Nb, NbN, V y VN, b) Mapa de alta resolución atómica de Nb, NbN, V y VN de una red de dislocaciones junto con la superficie de isoconcentración de 1 at.% V y el correspondiente perfil de concentraciones 1D perpendicular a la dislocación marcado con una flecha negra en la imagen de la superficie de isoconcentración 1 at.% V

De este volumen analizado se observa claramente una red de dislocaciones. Para visualizar esta red de dislocaciones correctamente, en la Figura 4-59b se trazó una superficie de isoconcentración de 1 at% V del volumen seleccionado y, para cuantificar la segregación de estos elementos, se realizó el perfil de concentración 1D a través de una de las dislocaciones, que se muestra en la Figura 4-59b. Se observa una ligera segregación para Cr y una fuerte segregación para N, Nb y V. La segregación de N en las dislocaciones era esperable debido a su pequeño

tamaño. Con respecto a la segregación de Nb, cabe indicar que ya se observó una segregación similar en aceros microaleados con Nb [154, 155]. Dicha segregación de átomos de Nb en las dislocaciones puede denominarse atmósfera de Cottrell de Nb. Esta fuerte atracción del Nb a las dislocaciones está relacionada con el gran tamaño del átomo de Nb con respecto al Fe, que encuentra una posición más relajada dentro del campo de tensión de la dislocación. La segregación similar de V observada en la dislocación sugiere que también se forman atmósferas de Cottrell de V. La segregación de los elementos formadores de MX en las dislocaciones sugiere que las dislocaciones serían lugares preferenciales para la nucleación de estos precipitados y podrían usarse para refinar y aumentar la densidad numérica de los mismos.

La Figura 4-60a y b muestran las superficies de isoconcentración en 1 at.% C y 5 at.% V utilizadas para visualizar los nanoprecipitados MX presentes en el acero HDSN2. La superficie de isoconcentración en 5 at. % V (Figura 4-60b) muestra claramente la distribución de finos nanoprecipitados en el rango de 5 a 15 nm. La composición de estos nanoprecipitados se mide por medio de los perfiles de concentración 1D que se muestran a la derecha de la imagen. Estas nanoprecipitados están enriquecidas en V, Nb, Cr y N en comparación con la matriz y tienen un tamaño muy similar al de las medidas para el acero HDSN1. Estas nanopartículas se pueden definir como nitruros, tal como se definieron para el acero HDSN1.

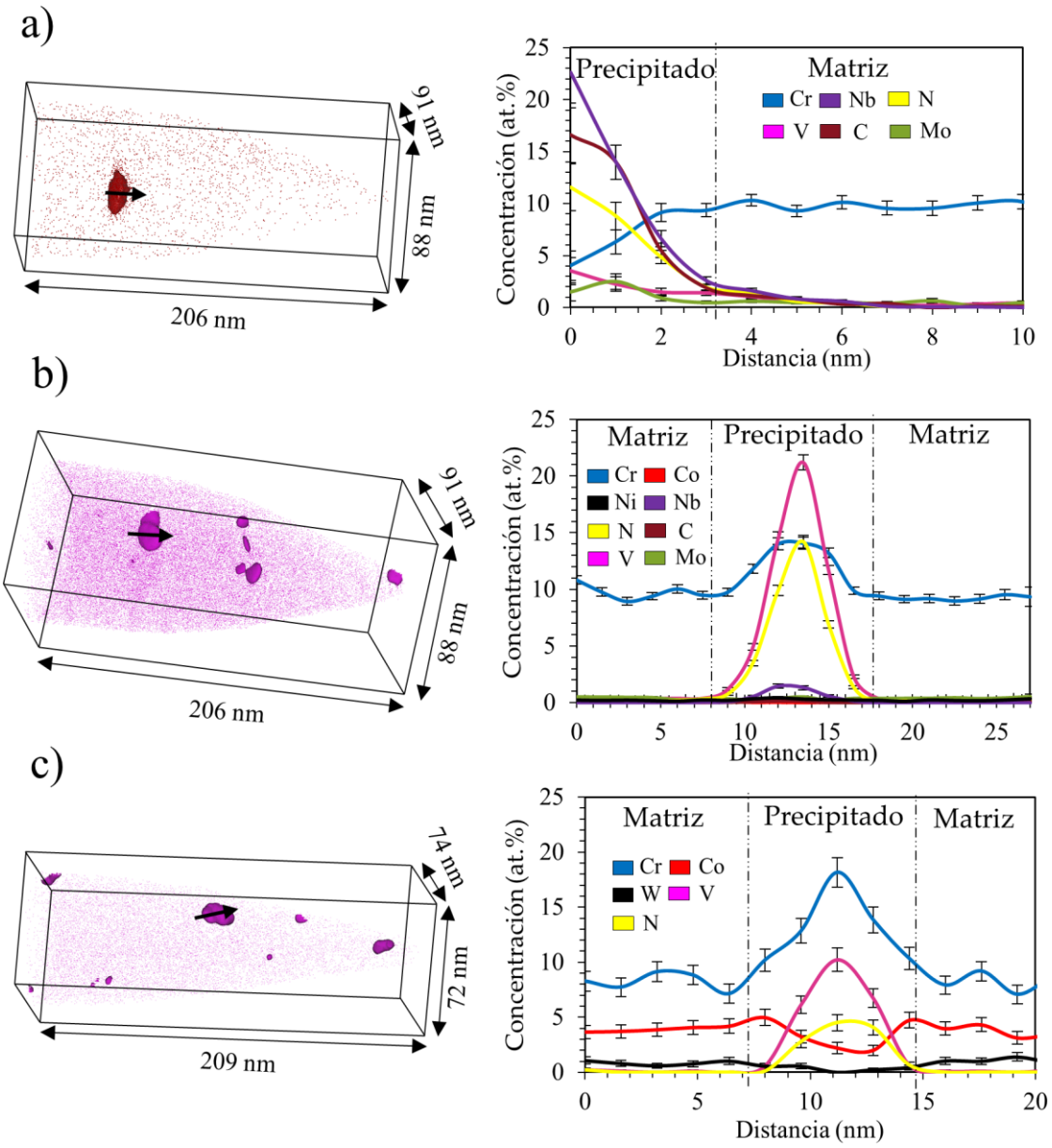

Figura 4-60. Superficies de isosoncentración de a) 1 at. %C para el acero HDSN2, b) 5 at. %V para el acero HDSN2 y c) 1 at. %V para el acero HDSN3 junto con el correspondiente perfil de concentración 1D a lo largo de la partícula marcado con una flecha negra

Con respecto a la superficie de isoconcentración en 1 at.% C para el acero HDSN2 (Figura 4-60a), el perfil de concentración 1D que se muestra su derecha indica que hay un precipitado rico en Nb, C y N. En base a la composición química, este podría ser identificado como un precipitado primario no disuelto durante la austenización [180, 181].

Para el acero HDSN3, se han estudiado los nanoprecipitados MX por medio de superficies de isoconcentración de 1 at.% V (Figura 4-60c). Como se mencionó anteriormente para el resto de los aceros HDSN, los nanoprecipitados aparecen finamente dispersos en la matriz. El perfil de concentración 1D correspondiente a uno de estos nanoprecipitados (situado a la derecha de la superficie de isoconcentración 1 at.% V) muestra claramente altos contenidos de V, Cr y N en los nanoprecipitados. No se detectó partición de Nb debido a que esta composición de acero no fue aleada con Nb. Con respecto al resto de elementos, como Co o W, se distribuyeron homogéneamente en la matriz y no se detectó la segregación de estos elementos en las dislocaciones o dentro de los nanoprecipitados.

La densidad en número y el tamaño medio de precipitado para los carburos $M_{23}C_6$ y nanoprecipitados MX se muestran en la Tabla 4-7 para todos los aceros HDSN. Como se observa, los aceros HDSN1 y HDSN2 muestran una densidad numérica y un tamaño medio muy similar para los carburos $M_{23}C_6$ localizados en los límites de grano austenítico previo, bloque y laja. Por el contrario, en el acero HDSN3, los precipitados MX situados en los límites de grano austenítico previo, bloque y laja presentan una mayor densidad en número y un tamaño más fino que la de los $M_{23}C_6$ en el caso de los aceros HDSN1 y HDSN2.

Tabla 4-7. Diámetro y densidad en número de los precipitados $M_{23}C_6$ y MX para los aceros HDSN.

	HDSN1		HDSN2		HDSN3	
	Tamaño (nm)	Densidad en número (m^{-3})	Tamaño (nm)	Densidad en número (m^{-3})	Tamaño (nm)	Densidad en número (m^{-3})
$M_{23}C_6$	132 ± 4	$7.48 \cdot 10^{19}$	107 ± 5	$8.22 \cdot 10^{19}$	-	-
MX	11 ± 2	$1.60 \cdot 10^{22}$	9 ± 1	$2.23 \cdot 10^{22}$	80 ± 3 (Límites)	$3.34 \cdot 10^{20}$ (Límites)

Como conclusión, hay que indicar que se obtuvieron valores similares de densidad en número y tamaño de nanoprecipitados MX dentro de las lajas (medidos mediante micrografías de TEM) para todos los aceros HDSN estudiados.

4.3.3 Propiedades mecánicas

4.3.3.1 Small Punch Tests

Como ya se hizo en apartados anteriores, la técnica de SPT se ha usado para obtener información relativa al límite elástico (P_y), máxima tensión a rotura (P_m) y deformación a la tensión máxima de rotura (d_m).

La Figura 4-61 muestra las curvas carga-desplazamiento a temperatura ambiente y 500 °C de los ensayos de SPT llevados a cabo en los aceros HDSN.

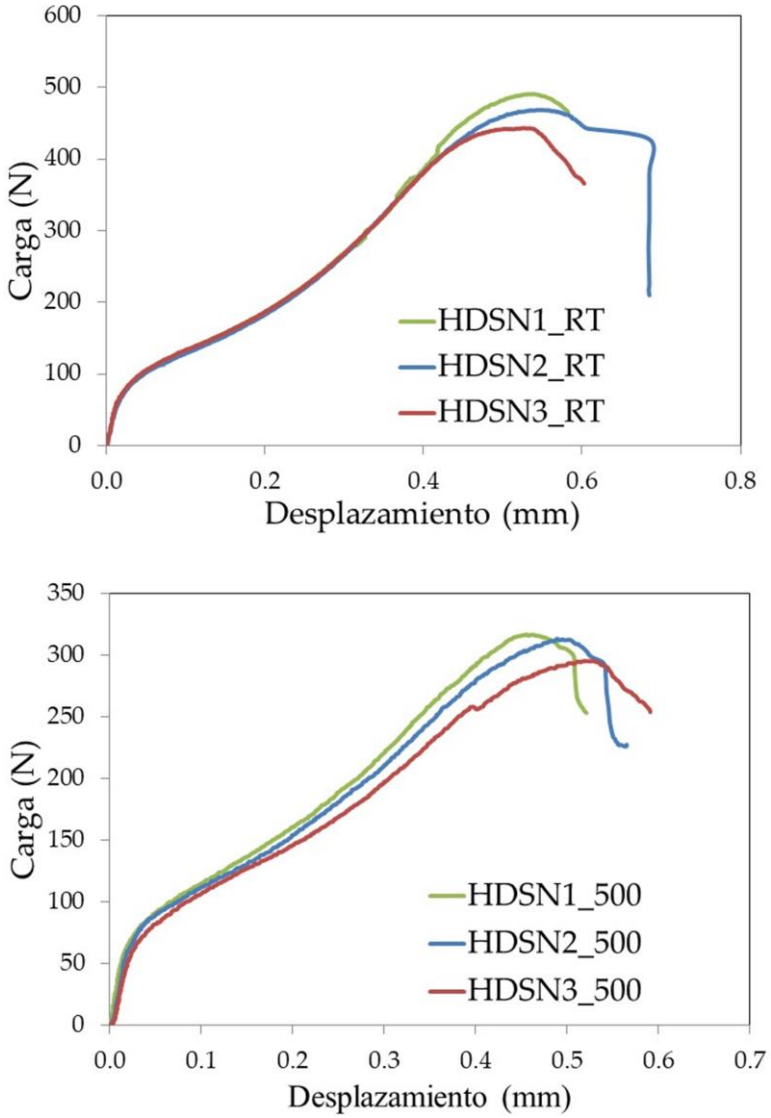

Figura 4-61. Curvas de SPT carga vs desplazamiento para los aceros HDSN a) temperatura ambiente y b) 500 °C

La Tabla 4-8 muestra los valores extraídos de estas curvas para P_y, P_m y d_m. Todos los aceros muestran valores de P_y, P_m y d_m muy similares entre sí a las dos temperaturas de ensayo. Esto puede explicarse por las similitudes microestructurales mostradas en el apartado anterior.

Tabla 4-8. Valores de P_y, P_m y d_m para los aceros HDSN a temperatura ambiente y 500 °C

Temperatura (°C)	HDSN	P_y (N)	P_m (N)	d_m (μm)
20	1	74	491	533
	2	70	468	556
	3	74	442	532
500	1	62	317	537
	2	68	313	528
	3	69	295	512

La Figura 4-62 muestra las superficies de fractura después de los ensayos de SPT. Todas las superficies presentan una grieta circunferencial. Este tipo de grietas son características de fracturas dúctiles.

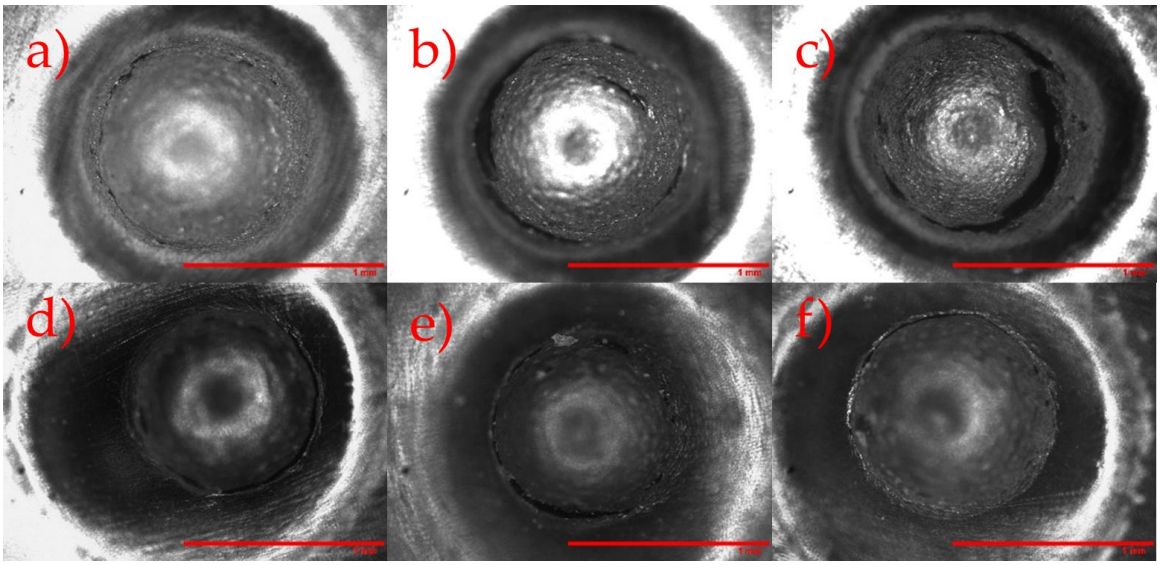

Figura 4-62. Patrones de fractura después de los ensayos de SPT a temperatura ambiente para los aceros a) HDSN1 y b) HDSN2 y c) HDSN3 y a 500 °C d) HDSN1 y e) HDSN2 y f) HDSN3

4.3.3.2 Small Punch Creep Tests

La Figura 4-63 muestra las curvas de deflexión del disco en función del tiempo para los aceros HDSN1, HDSN2, HDSN3, G91-AR y G91-TMT 600_20 a 700 °C y

275 N. Se ensayaron dos muestras de acero G91-AR para mostrar la reproducibilidad de la técnica de SPCT. Los aceros nombrados como G91-AR y G91-TMT 600_20 se sometieron al tratamiento térmico y al tratamiento termomecánico explicados en apartados anteriores (se muestran resumidos en la Tabla 4-9).

Tabla 4-9. Tratamiento térmico y termomecánico de los aceros G91-AR y G91-TMT 600_20.

	Austenización	*Ausforming*	Revenido
G91-AR	1040 °C/30 min	-	730 ° C/60 min
G91-TMT 600_20	1125 °C/5 min	600 °C / 20%	740 °C/45 min

Como recordatorio, vale la pena destacar que la caracterización microestructural llevada a cabo en el apartado anterior, donde se estudió el efecto del tratamiento termomecánico frente el tratamiento convencional o comercial, concluyó que las principales diferencias microestructurales encontradas fueron la mayor densidad numérica de los nanoprecipitados MX y un mayor tamaño de grano austenítico previo para las muestras G91-TMT 600_20 que para las G91-AR. La densidad numérica de nanoprecipitados MX fue del orden de 10^{22} m^{-3} para las muestras G91-TMT 600_20, mientras que para las muestras G91-AR fue del orden de 10^{19} m^{-3}. Con respecto al tamaño de grano austenítico previo, varía de 259 μm a 43 μm, para el G91-TMT 600_20 y el G91-AR, respectivamente.

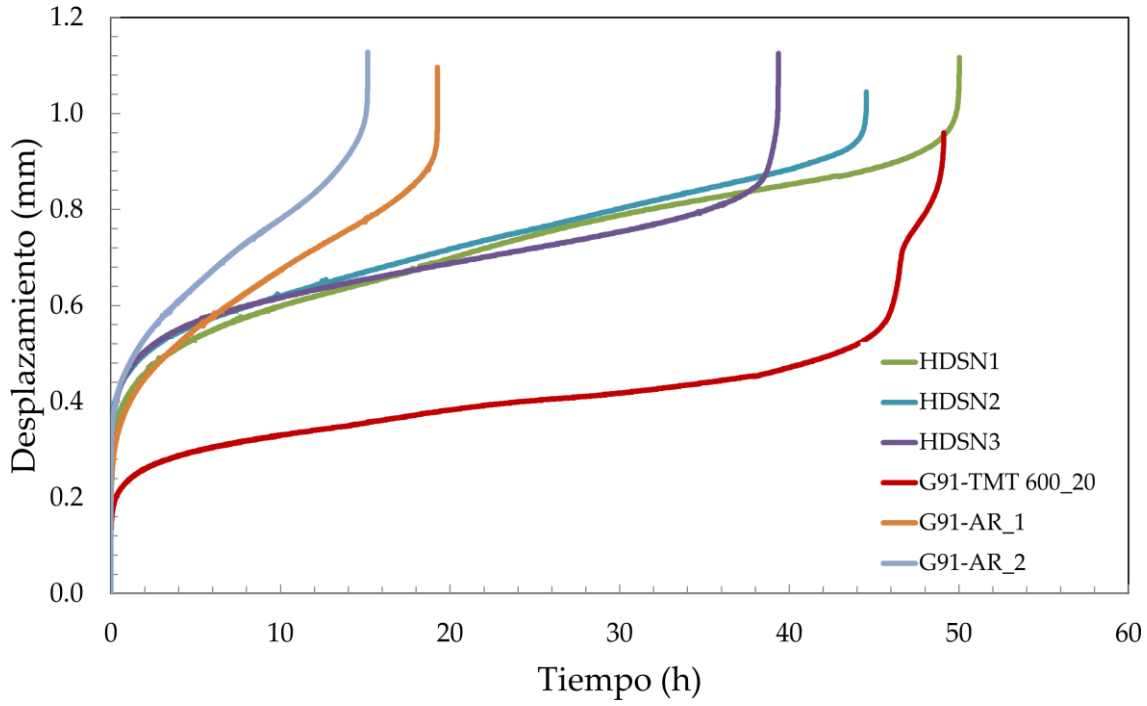

Figura 4-63. Curvas de SPCT desplazamiento vs tiempo para los aceros HDSN

La Tabla 4-10 muestra los resultados extraídos de la Figura 4-63 y permite comparar el comportamiento a fluencia de los diferentes aceros investigados. No existe una diferencia importante entre los nuevos aceros diseñados y el acero G91-TMT 600_20. Sin embargo, entre estos aceros se observa una reducción importante en la velocidad mínima de desviación del disco y un gran aumento en el tiempo a rotura en comparación con el acero G91-AR.

Tabla 4-10. Velocidad mínima de deflexión del disco y tiempo a rotura extraídos de los ensayos de SPCT de los aceros estudiados.

	Velocidad mínima de deflexión del disco (μm/h)	Tiempo a rotura (h)
HDSN1	5.81	50.02
HDSN2	7.72	44.65
HDSN3	6.02	39.37
G91-AR_1	19.56	19.28
G91-AR_2	24.05	15.15
G91-TMT 600_20	2.70	49.11

En capítulos anteriores se observó una mejora de la resistencia a fluencia en los ensayos de SPCT para el acero G91-AR (tratamiento convencional) y el acero G91-TMT 600_20 (tratamiento termomecánico) (Figura 4-63) como consecuencia de la mayor densidad numérica de los nanoprecipitados MX [93-95, 182] . La velocidad mínima de deflexión del disco se redujo hasta 9 veces y el tiempo de rotura se extendió hasta 3 veces para el acero G91-TMT 600_20 en comparación con el acero G91-AR. Los aceros HDSN1, HDSN2 y HDSN3 exhibieron una velocidad mínima de deflexión del disco y tiempo de rotura muy similares a la del acero G91-TMT 600_20. Esta mejora en el comportamiento a fluencia de los aceros HDSN1, HDSN2 y HDSN3 en comparación con el acero G91-AR se explica de la misma manera que se explicó para el acero G91-TMT 600_20; la densidad numérica de los nanoprecipitados. De hecho, en las muestras G91-TMT600_20, HDSN1, HDSN2 y HDSN3 se determinaron valores similares de densidad numérica y tamaño de nanoprecipitados MX. Estos nanoprecipitados MX son los obstáculos más numerosos para el movimiento de dislocación dentro de las lajas y, en consecuencia, evitan la recuperación de la subestructura de dislocaciones, lo que permite retardar la degradación microestructural cuando el mecanismo que gobierna la fluencia está controlado por el movimiento de las dislocaciones. Los

resultados obtenidos sugieren que el endurecimiento por solución sólida no afecta a la resistencia a la fluencia, al menos, en las condiciones ensayadas. Incluso, la sustitución de los carburos $M_{23}C_6$ en los límites de grano austenítico previo, bloque y laja (aceros HDSN1 y HDSN2) por los precipitados MX (acero HDSN3) no influyó en la resistencia a la fluencia.

El principal problema de estos tratamientos termomecánicos se encontraba en la ductilidad de fluencia provocada por la alta temperatura de austenización utilizada para disolver los precipitados MX. El gran tamaño del grano austenítico previo producido después de la austenización desencadena un cambio en el comportamiento de la fractura por fluencia pasando de una fractura dúctil transgranular para los aceros tratados convencionalmente (tratamiento comercial) a una fractura frágil intergranular para el acero tratado termomecánicamente con la consiguiente caída de la ductilidad. La Figura 4-64 muestra la superficie de fractura de las muestras de SPCT para todos los aceros investigados. La rotura ocurre a una distancia lejana del centro de la circunferencia, donde la tensión es la más alta. Como se puede ver en la Figura 4-64, las muestras fracturadas de los aceros HDSN1, HDSN2, HDSN3 y G91-AR muestran una reducción similar en el espesor. Sin embargo, la muestra fracturada del acero G91-TMT 600_20 muestra una reducción menor en el espesor que la de los aceros HDSN y G91-AR, y se observan algunas grietas radiales, lo que implica un comportamiento de fractura frágil. Por lo tanto, la ductilidad de fluencia es mucho más grande para los aceros HDSN1, HDSN2, HDSN3 y G91-AR en comparación con el acero G91-TMT 600_20 y similares entre ellos. Esto se debe al tamaño de grano austenítico previo que presentan los aceros HDSN1, HDSN2 y HDSN3 (9 ± 1, 12 ± 1 y 13 ± 1 μm respectivamente) el cuál es considerablemente inferior al del G91-TMT 600_20, 259 ± 50 μm.

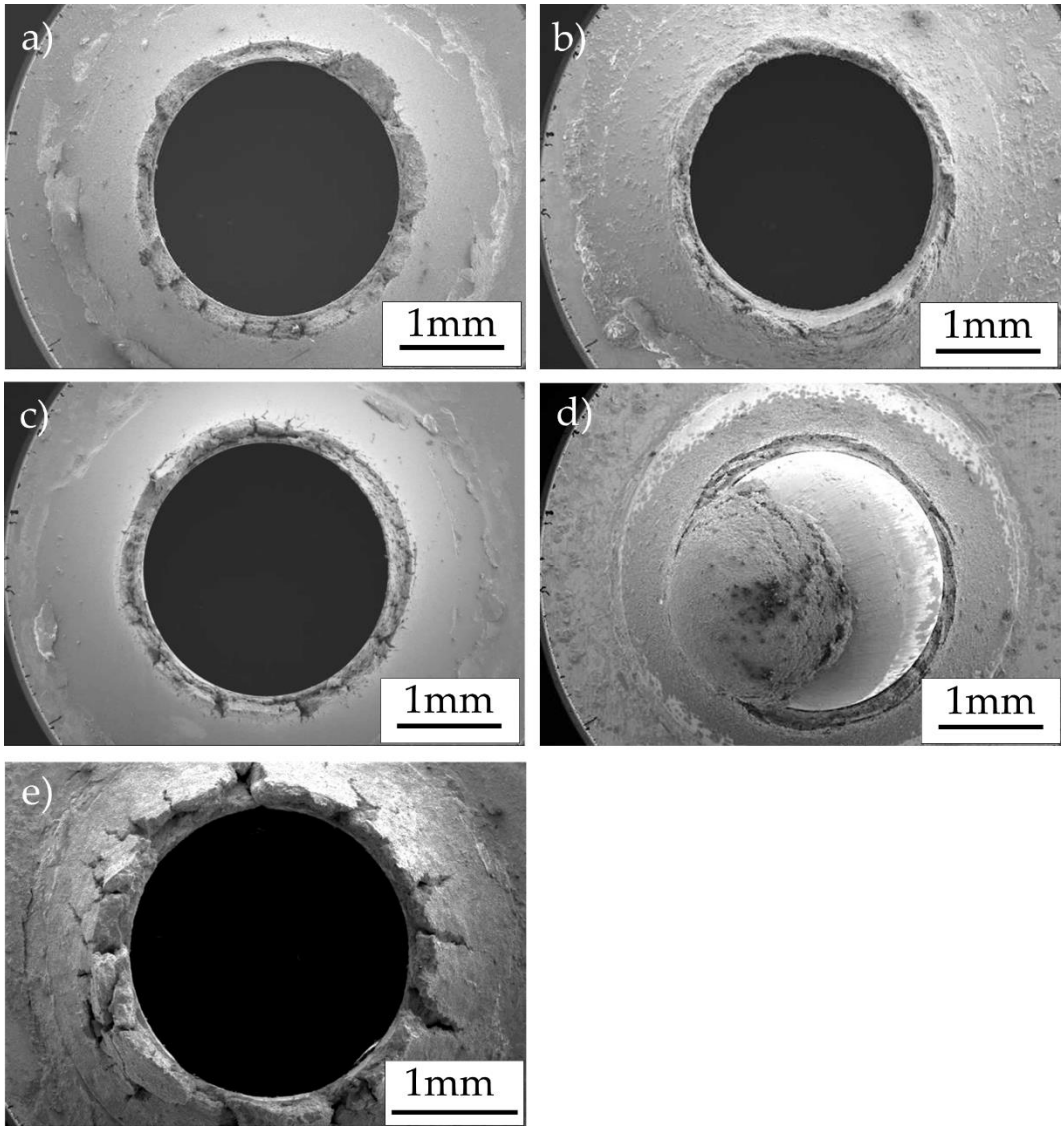

Figura 4-64. Micrografías de SEM de las superficies de fractura de las muestras después del ensayo de SPCT para los aceros a) HDSN1, b) HDSN2, c) HDSN3, d)G91-AR (con la bola de SPCT incrustada) y e) G91-TMT 600_20

La Figura 4-65 muestra las superficies de fractura a alta magnificación de las muestras HDSN1, HDSN2 y G91-TMT 600_20. En las muestras HDSN1 y HDSN2 se puede identificar claramente un patrón de *dimples* (Figura 4-65a y Figura 4-65b), que es típico de la fractura dúctil transgranular, al igual que la observada para el acero G91-AR después del ensayo de SPCT a 700 °C y 200 N mostrado en el apartado anterior. Las superficies de fractura de los aceros G91-AR y HDSN3 no se han podido analizar debido a problemas de oxidación después de los ensayos de SPCT.

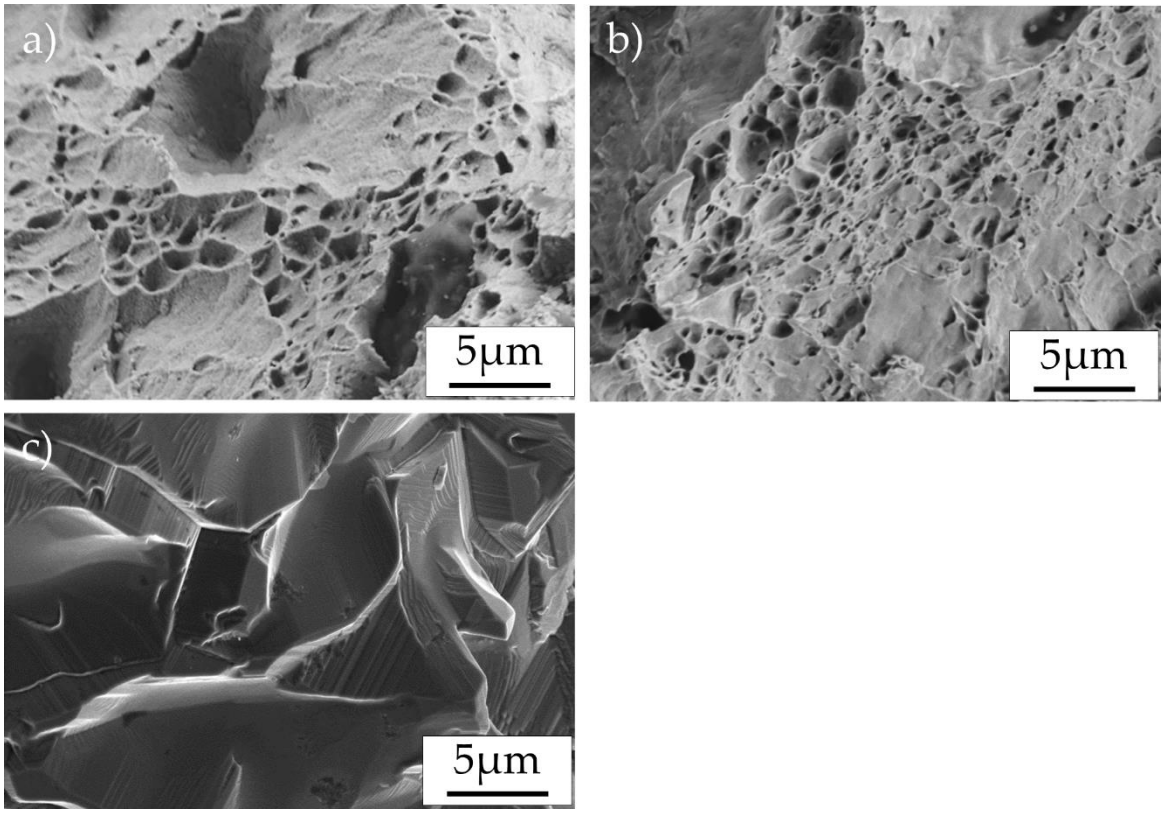

Figura 4-65. Micrografías de SEM de alta magnificación de las superficies de fractura de las muestras después del ensayo de SPCT para los aceros a) HDSN1, b) HDSN2 y c) G91-TMT 600_20

Por el contrario, para la muestra G91-TMT 600_20 se observa una fractura clara de clivaje, típica de las fracturas frágiles (Figura 4-65c), que justifica las grietas radiales y la baja reducción del espesor observada.

Con la intención de esclarecer el proceso de degradación microestructural sufrido durante la fluencia en los aceros HDSN, las muestras se analizaron por EBSD antes y después de los ensayos de SPCT. La Figura 4-66 muestra los mapas IPF de los aceros HDSN antes de los ensayos de fluencia. Todos los aceros tienen una microestructura típica de martensita con su característica morfología de aguja.

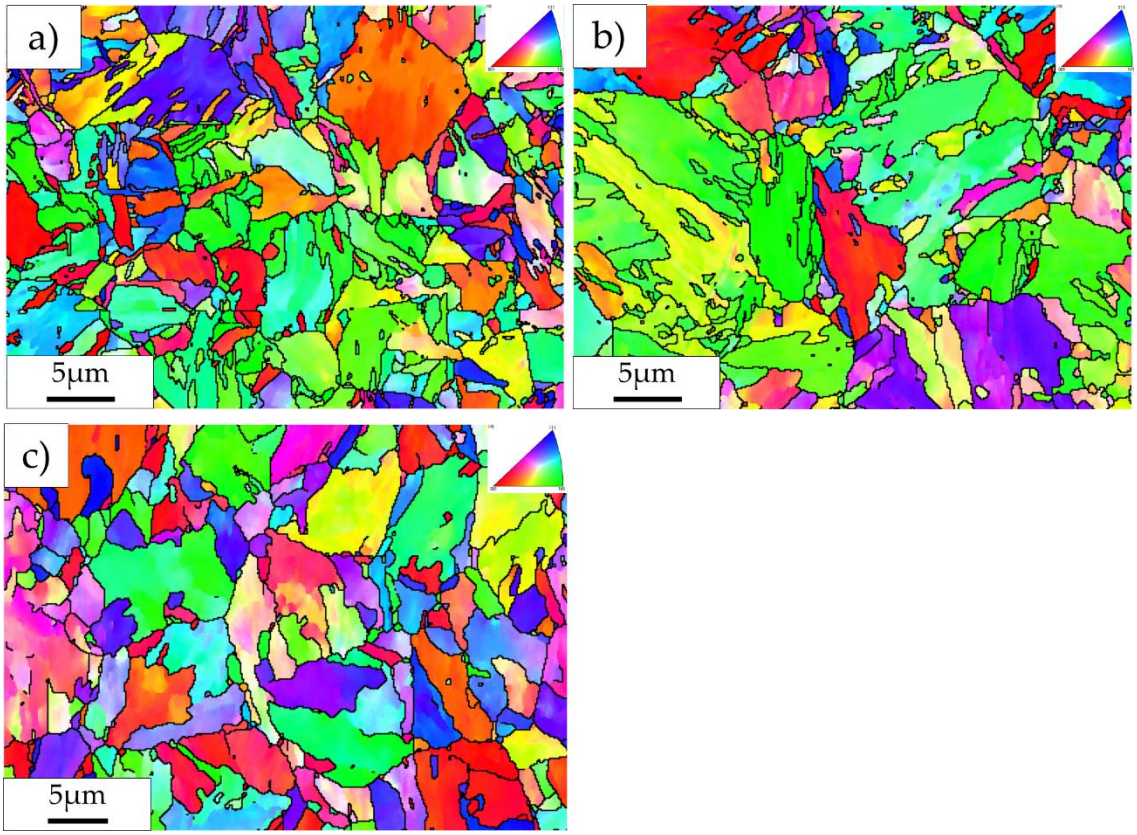

Figura 4-66. Figuras IPF de la microestructura martensítica de los aceros a) HDSN1, b) HDSN2 y c) HDSN3 antes del ensayo de SPCT (después del tratamiento convencional)

La Figura 4-67a muestra el mapa IPF para el acero HDSN2 después del ensayo de SPCT. La morfología de aguja mostrada con anterioridad se ha perdido y en su lugar se observa una microestructura de granos equiáxicos.

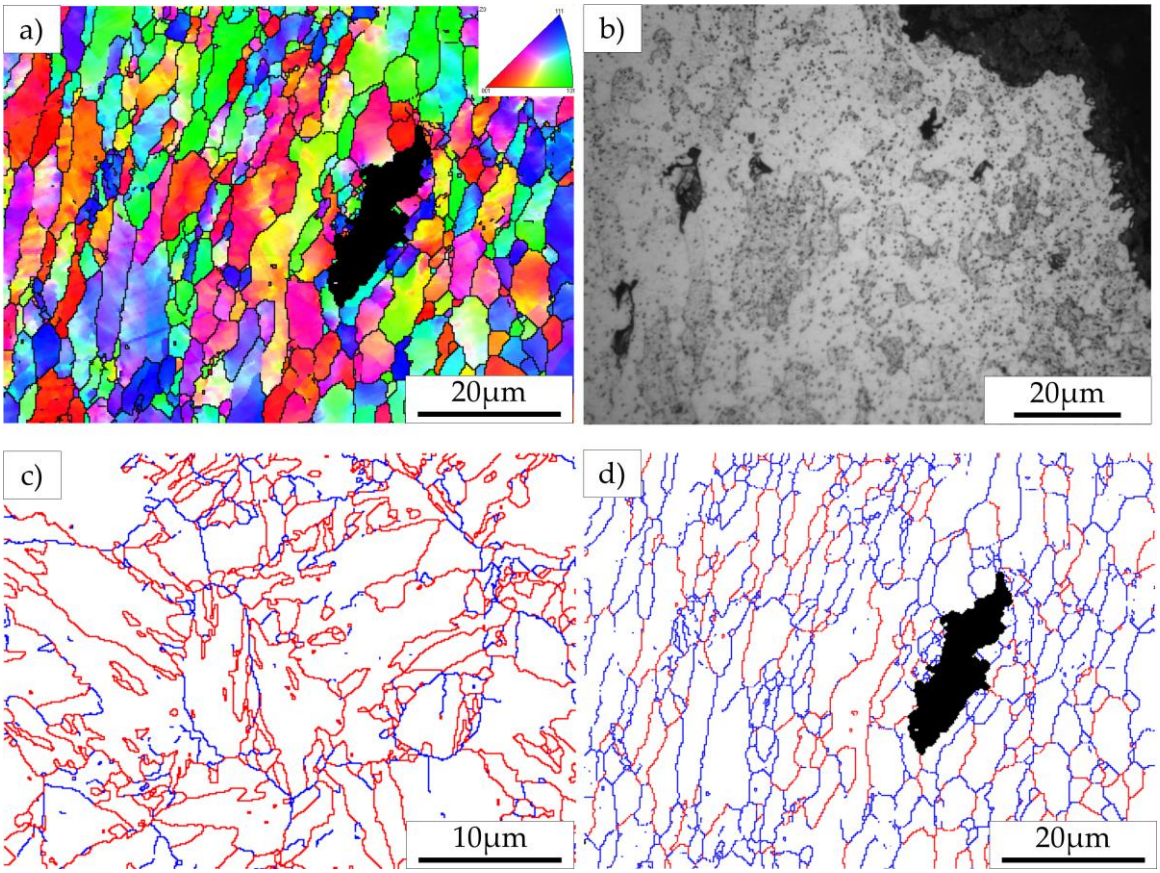

Figura 4-67. a) Figura IPF y b) micrografía del microscopía óptica del acero HDSN2 después del ensayo de SPCT. Mapas de límites c) antes y d) después del ensayo de SPCT. Líneas azules muestran desorientaciones entre 10 ° y 49 ° y rojas mayores de 49 °

Las cavidades de fluencia se encontraban homogéneamente distribuidas dentro del grano austenítico previo para todos los aceros lo cual explicaría la existencia de una fractura transgranular. En la Figura 4-67b se muestran estas cavidades para el acero HDSN2. Es importante mencionar que, como se puede ver en la Figura 4-67c y la Figura 4-67d en los mapas de límites para el acero HDSN2 antes y después de los ensayos de SPCT, los límites de grano equiáxico muestran desorientaciones que difieren de las desorientaciones de los límites de bloque. Mientras que los límites de grano equiáxico muestran desorientaciones comprendidas entre 10-49 °, los límites de bloque muestran desorientaciones superiores a 49°. Destacar que los límites mostrados en azul en la muestra antes del ensayo de SPCT representan los límites de grano austenítico previo.

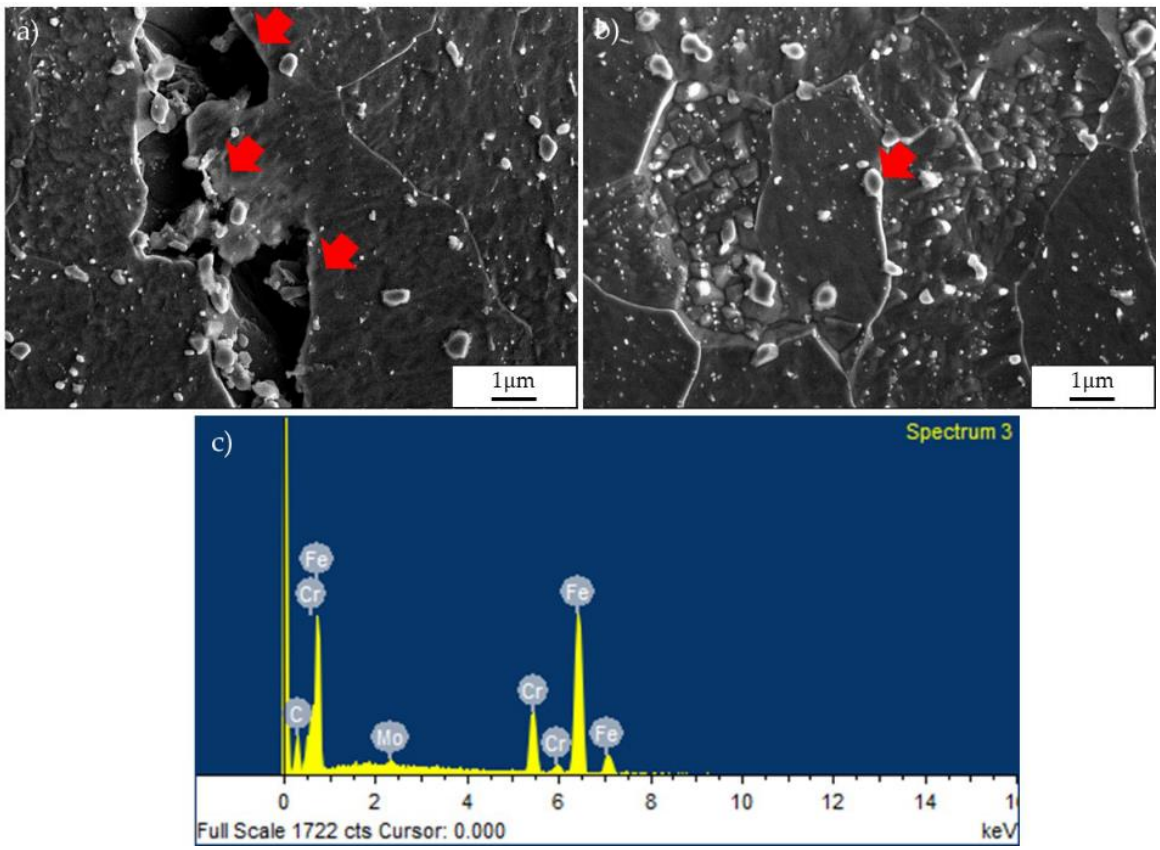

Figura 4-68. Imágenes de SEM después del ensayo de SPCT para el acero HDSN2 mostrando a) las cavidades señaladas con flechas rojas, b) una partícula sobre un límite de grano equiáxico y c) un análisis EDS de la partícula señalada en b) con una flecha roja

La Figura 4-68 muestra unas micrografías de SEM y un microanálisis mediante EDS para el acero HDSN2 después de los SPCT. En la Figura 4-68a se observa que las cavidades están asociadas con las partículas groseras. Estas partículas están localizadas, como se observa en la Figura 4-68b en los límites de grano equiaxial y dentro de ellos. Según su composición, mostrada en el EDS de la Figura 4-68c, estas partículas son carburos $M_{23}C_6$. El tamaño de estos carburos $M_{23}C_6$ es mayor que el mostrado en la microestructura inicial, lo cual demuestra que estos carburos han sufrido un proceso de engrosamiento durante la fluencia.

Por tanto, el proceso de degradación microestructural se puede dividir en diferentes pasos. El primer paso es la pérdida de la típica morfología de lajas por una microestructura formada por granos equiáxicos. Estos granos se forman por la acumulación de dislocaciones en los límites de bajo ángulo de las lajas

(desorientaciones entre 2 y 10 °) durante la fluencia, lo que produce un aumento de su ángulo de desorientación desde bajo ángulo hasta alto ángulo (los límites de grano equiáxico fueron identificados con una desorientación entre 10 y 49 °). La nucleación de las cavidades se genera en los límites de grano equiáxico y dentro de estos por la concentración de tensión producida por los carburos groseros $M_{23}C_6$. Estas cavidades se unen para formar las grietas que, finalmente, se propagan y desencadenan la rotura de la muestra.

Este proceso de degradación es el mismo que el identificado para el acero G91-AR, lo que explica el mecanismo de fractura similar observado en los aceros HDSN y, en consecuencia, los valores similares de ductilidad de fluencia.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se han desarrollado microestructuras con alta resistencia a fluencia en aceros 9Cr ferríticos/martensíticos para su aplicación en las futuras centrales térmicas. El desarrollo de estas microestructuras se basa en 1) la modificación de la ruta de procesado de un acero 9Cr comercial, aplicando un tratamiento termomecánico y 2) en el diseño de nuevas composiciones químicas utilizando una ruta de procesado convencional empleada a nivel industrial (aceros HDSN). Ambas estrategias persiguen obtener una alta densidad de nanoprecipitados MX homogéneamente distribuidos dentro las lajas martensíticas. Estos nanoprecipitados actúan como obstáculos al movimiento de las dislocaciones durante la fluencia permitiendo retrasar la degradación microestructural y, por tanto, prolongando el tiempo a rotura del acero.

Las conclusiones extraídas de este trabajo se dividen en dos grupos, aquéllas relacionadas con la modificación de la ruta de procesado (aplicando un tratamiento termomecánico) y aquéllas relacionadas con la modificación de la composición química del acero.

Las conclusiones más relevantes obtenidas a través de la modificación de la ruta de procesado son:

1. El control de la temperatura de austenización a través de cálculos termodinámicos, aumentándola desde la temperatura de austenización comercial (1040 °C) hasta la temperatura de austenización de 1225 °C (tratamiento térmico denominado HAT en el trabajo), permite incrementar la densidad en número de nanoprecipitados MX hasta en 2 órdenes de magnitud (de 10^{19} m^{-3} hasta 10^{21} m^{-3}) tras el revenido de la microestructura martensítica obtenida. Este incremento en la densidad numérica de los nanoprecipitados MX se traduce en un aumento en la resistencia a fluencia. Como contrapartida,

un tamaño de grano austenítico tan elevado lleva asociado una disminución de la ductilidad de fluencia según los *Small Punch Creep Tests* realizados en muestras miniaturas.

2. La aplicación del *ausforming* a 900 °C (deformación en caliente de la austenita) tras el proceso de austenización a 1225 °C, permite obtener una martensita fresca después del temple con una mayor densidad de dislocaciones que la obtenida tras el proceso de austenización + temple (sin *ausforming*). Este incremento de la densidad de dislocaciones provoca un aumento en la densidad numérica de los nanoprecipitados MX, que conlleva un refinamiento de su tamaño. Esto es posible debido a la fuerte interacción que existe entre las dislocaciones y los elementos formadores de MX. Los resultados de tomografía por sonda atómica han mostrado la fuerte segregación de Nb, V, Cr y N en las dislocaciones durante el revenido, lo que retrasa la aniquilación de las dislocaciones y, en consecuencia, retiene los lugares de nucleación de los nanoprecipitados MX. El aumento de la densidad numérica de MX tras el *ausforming* vino acompañado de una mejora en las propiedades a fluencia en comparación con la muestra simplemente austenizada a una mayor temperatura (1225 °C) según los *Small Punch Creep Tests* realizados. Sin embargo, se obtuvieron valores similares de ductilidad a fluencia para ambos tratamientos.
3. La disminución de la temperatura de *ausforming* de 900 a 600 °C permite incrementar la densidad de dislocaciones en la martensita fresca, lo que se traduce en un refinamiento y un aumento de la densidad en número de los nanoprecipitados MX tras el revenido. La mejora en la distribución de los nanoprecipitados MX fue acompañada por un aumento de la resistencia de fluencia según los resultados preliminares obtenidos con la técnica de *Small Punch Creep Tests*. La reducción de la temperatura de *ausforming* no produjo cambios significativos en la ductilidad de fluencia.

4. La disminución en la ductilidad de fluencia se debe a un cambio en el modo de fractura, de transgranular dúctil para la ruta convencional a intergranular frágil para la ruta del tratamiento termomecánico. Esto se produce porque la degradación microestructural durante la fluencia para el acero tratado por la ruta convencional tiene lugar de manera uniforme mientras que para la ruta del tratamiento termomecánico se concentra en las inmediaciones del grano austenítico previo, en las cercanías de los carburos $M_{23}C_6$ más groseros. Esta degradación microestructural concentrada en las inmediaciones de estos límites de grano junto con el tamaño de grano tan grande obtenido debido a la alta temperatura de austenización, favorece una rápida propagación de las grietas y la rotura final frágil.
5. El tratamiento termomecánico aplicado a escala de laboratorio fue re-escalado a escala semi-industrial satisfactoriamente. La caracterización microestructural reveló una alta densidad de nanoprecipitados MX dentro de las lajas martensíticas y, como con secuencia, la caracterización mecánica mediante ensayos de fluencia uniaxial exhibió una mejora considerable de la resistencia a fluencia en comparación con la ruta de procesado convencional. Sin embargo, también se observó una disminución en la ductilidad de fluencia. Estos resultados muestran una tendencia muy similar a los obtenidos a escala de laboratorio mediante *Small Punch Creep Tests*, tanto de resistencia a fluencia como de ductilidad a fluencia, lo que demuestra el alto valor de esta técnica como método de cribado para estudio de propiedades de fluencia.

Las conclusiones más relevantes obtenidas a través de la modificación de la composición química son:

6. Se han diseñado de forma exitosa aceros con alta densidad de nanoprecipitados denominados en este trabajo como HDSN (del inglés *High Density of Stables Nanoprecipitates*). La caracterización microestructural llevada a cabo en los aceros HDSN, fabricados mediante un proceso de colada y forja en caliente, y

tras ser sometidos posteriormente a una ruta de procesado convencional, mostró una densidad en número de nanoprecipitados MX del mismo orden de magnitud a la obtenida en el acero comercial G91 tras el tratamiento termomecánico (10^{22} m^{-3}) y 3 órdenes de magnitud superior a la del acero comercial G91 procesado mediante la ruta convencional (10^{19} m^{-3}).

5. Todos los aceros HDSN diseñadospresentan una mejor combinación de valores de ductilidad y resistencia a fluencia que los del acero G91 procesado tanto convencionalmente como termomecánicamente, tal y como muestran los resultados de *Small Punch Creep Tests*. La mejora de la resistencia a fluencia de los aceros HDSN se debe a una mayor densidad en número de nanoprecipitados MX en las lajas martensíticas. En cuanto a la ductlidad de fluencia, los aceros HDSN muestran valores similares entre sí y similares a los del acero G91 tras el procesado convencional pero superiores a los del acero G91 procesado termomecánicamente. El modo de fractura (transgranular dúctil) y proceso de degradación microestructural para los aceros HDSN fue el mismo que el del acero G91 tras la ruta de procesado convencional.

5. CONCLUSIONS

The main objective of this work was to develop microstructures with high creep strength in 9Cr ferritic/martensitic steels for their application in future coal fired power plants. The development of these microstructures based on 1) the modification of the processing route for a commercial 9Cr steel, employing a thermomechanical treatment, and 2) the design of new steel compositions (HDSN steels) using a conventional processing route. Both strategies aim to obtain a high number density of MX nanoprecipitates within the laths. These nanoprecipitates act as obstacles to dislocation motion during creep allowing retarding microstructural degradation and, thus, extending the time to rupture.

The conclusions derived from this work can be divided in two groups, those related to the processing route modification and those related to chemical composition modification.

The most relevant conclusions obtained from the processing route modification are:

1. The austenitization temperature has been optimized using thermodynamic calculations, raising it from the commercial one (1040 °C) up to 1225 °C. This high temperature, associated to the heat treated referred to as HAT in this work, allows increasing the number density of MX nanoprecipitates up to 2 order of magnitude (from 10^{19} m^{-3} up to 10^{21} m^{-3}) and refining their size. This improvement in the MX nanoprecipitates distribution provokes an increase in the creep strength and a drop in creep ductility according to the *Small Punch Creep Tests* carried out.
2. The application of the *ausforming* at 900 °C (deformation of austenite at high temperatures), after the application of the austenitization at 1225 °C, allows obtaining fresh martensite, after quenching, with a higher dislocation density

than that obtained after the process of austenitization + quenching (without the *ausforming*). This raise in the dislocation density promotes an increase in the number density of MX nanoprecipitates and refines their size. This is possible due to the strong interaction that exists among MX forming elements and the dislocations. The results extracted from the Atom Probe Tomography measurements have shown the strong segregation of Nb, V, Cr and N to dislocations during tempering, which retard the annihilation of dislocations and, thus, keep the nucleation sites for MX nanoprecipitates during this tempering. The increase in the number density of MX after the ausforming improves the creep strength compared to the sample solely austenitized at 1225 ºC without the ausforming according to the results obtained from the *Small Punch Creep Tests*. However, the creep ductility was similar for both treatments.

3. The decrease in the *ausforming* temperature from 900 to 600 °C allows increasing the dislocation density in the fresh martensite, which provokes a refinement and an increase in the number density of MX nanoprecipitates after tempering. The improvement in the distribution of MX nanoprecipitates was accompanied by an increase in the creep strength according to the results obtained from the *Small Punch Creep Tests* performed. The decrease in the *ausforming* temperature does not affect the creep ductility.
4. The drop in creep ductility produced by the change in the processing route from the conventional one to the thermomechanical treatment is due to a change in the fracture mechanism from a transgranular ductile fracture obtained for the conventional route to a brittle intergranular fracture for the thermomechanical treatment. This is because the microestructural degradation during creep for the conventional processing route occurs homogeneously, while for the thermomechanical treatment occurs hetereogeneously. The microestructural degradation is concentrated at the vicinity of the prior austenite grain boundaries, close to the location of coarse $M_{23}C_6$ carbides. The huge prior austenite grain size obtained during the thermomecanical treatment

(generated by the high austenitization temperature employed) favors the fast propagation of the cracks and the final brittle fracture, which limits the use of this processing route.

5. The thermomechanical treatment applied at the lab scale was re-scaled at the semi-industrial scale satisfactorily. The microstructural characterization has unveiled the presence of a high number density of MX nanoprecipitates within the martensitic laths and, as a consequence, the mechanical characterization using uniaxial creep tests has exhibit a considerable improvement in the creep strength compared to the conventional processing route. However, a drop in creep ductility was also observed compared to the steel processed by the conventional route. These results show a similar trend compared to those obtained using S*mall Punch Creep Tests* in creep strength and creep ductility, demonstrating the potential of this latter technique as a screening procedure to investigate creep properties at the lab scale.

The most relevant conclusions obtained from the chemical composition modification are:

6. New HDSN (High Density of Stable Nanoprecipitates) steels have been designed and produced satisfactorily with a high number density of nanoprecipitates. The microstructural characterization carried out in the HDSN steels, produced by casting followed by hot-forging, after the conventional heat treatment showed a number density of MX nanoprecipitates in the same order of magnitude than for the commercial steel G91 after thermomechanical treatment (10^{22} m^{-3}) and 3 orders of magnitude higher than that obtained for the commercial steel G91 after the conventional treatment (10^{19} m^{-3}).
7. All the designed HDSN steels exhibit superior values of creep strength that G91 steel processed according to the conventional processing route and similar the those obtained in sample of G91 processed thermomecanically, as shown by the *Small Punch Creep Tests*. Besides, the creep strength values have

been very similar among the HDSN steelsThe improvement in the creep strength can be explained based on the high number density of MX nanoprecipitates within the laths. With respect to the creep dutility, all the HDSN steels manifest similar behavior and comparable values to G91 steel after the conventional treatment but superior ones compared to those found in samples of G91 process thermomecanically. The fracture mode for the HDSN steels (transgranular ductile) and microestructural degradation process were the same than those obserbed for the G91 steel after the conventional treatment.

6. TRABAJO FUTURO

En base al presente trabajo se plantean estas líneas de investigación futura que son consideradas interesantes para ser desarrolladas:

- Explorar un nuevo concepto de tratamiento termomecánico en el que el ausforming no tenga como objetivo incrementar la densidad de dislocaciones de la austenita, y por tanto de la martensita fresca, sino que pretenda recristalizar la austenita. De esta manera se mantendrá la mejora de la resistencia a fluencia proporcionado por el incremento de la temperatura de austenización y se mejorará las propiedades de ductilidad a fluencia por el refinamiento del tamaño de grano austenítico. Teniendo en cuenta que durante el ausforming y el posterior enfriamiento se debe evitar la precipitación de elementos formadores de MX.

- Diseñar nuevos aceros aleados con B para estabilizar los carburos $M_{23}C_6$ localizados en el límite de grano austenítico previo [112]. Estos aceros serían buenos candidatos para ser procesados mediante un tratamiento termomecánico debido a que poseerían una alta estabilidad microestructural en la zona microestructural más débil de los aceros procesados mediante esta ruta de procesado. Este acero, tras el tratamiento termomecánico, podría poseer una alta resistencia a fluencia e incluso poseer una aceptable ductilidad de fluencia, superando el principal problema desencadenado por el tratamiento termomecánico.

- Debería realizarse una investigación más detallada del acero G91 tratado termomecánicamente a escala semi-industrial para determinar las propiedades de fluencia a tiempos largos, así como otras propiedades mecánicas interesantes para su aplicación como propiedades de impacto o comportamiento a la oxidación.

- Desarrollar los aceros HDSN a escala semi-industrial para poder explorar sus propiedades de fluencia a tiempos largos (diferente estabilidad de los

nanoprecipitados MX por su diferente composición o precipitación de nuevas fases) y demás propiedades de interés como las mencionadas en el punto anterior.

7. REFERENCIAS

[1] A.E. Information, (2019).

[2] N. Lior, Energy, 43 (2012) 174-191.

[3] https://tecnoblogsanmartin.wordpress.com/category/tecnologia-3%C2%BA-e-s-o/unidad-4-energia-tecnologia-3%C2%BA-e-s-o/4-4-1-centrales-termicas-de-combustion/.

[4] P. Breeze, Chapter 3 - Coal-Fired Power Plants, in: P. Breeze (Ed.) Power Generation Technologies (Third Edition), Newnes, 2019, pp. 33-70.

[5] B.G. Miller, 3 - The Effect of Coal Usage on Human Health and the Environment, in: B.G. Miller (Ed.) Clean Coal Engineering Technology (Second Edition), Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 105-144.

[6] A. Di Gianfrancesco, R. Blum, 24 - A-USC programs in the European Union, in: A. Di Gianfrancesco (Ed.) Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants, Woodhead Publishing, 2017, pp. 773-846.

[7] B.G. Miller, 7 - Coal-Fired Emissions and Legislative Action, in: B.G. Miller (Ed.) Clean Coal Engineering Technology (Second Edition), Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 311-417.

[8] P. S. Weitzel, Steam Generator for Advanced Ultra Supercritical Power Plants 700C to 760C, 2011.

[9] J.M. Beér, Progress in Energy and Combustion Science, 33 (2007) 107-134.

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

[11] K.H. Mayer, F. Masuyama, 2 - The development of creep-resistant steels, in: F. Abe, T.-U. Kern, R. Viswanathan (Eds.) Creep-Resistant Steels, Woodhead Publishing, 2008, pp. 15-77.

[12] J. Hald, Steel Research, 67 (1996) 369-374.

[13] X. Zhou, C. Liu, L. Yu, Y. Liu, H. Li, Journal of Materials Science & Technology, 31 (2015) 235-242.

[14] A.A. Tchizhik, T.A. Tchizhik, A.A. Tchizhik, Journal of Materials Processing Technology, 77 (1998) 226-232.

[15] Vallourec & Mannesmann Tubes "The T91/P91 Book" 1999.

[16] H.K.D.H. Bhadeshia, Encyclopedia of Materials: science and technology, 2001.

[17] R.W. Cahn, Pergamon Materials Series, in: S. Banerjee, P. Mukhopadhyay (Eds.) Pergamon Materials Series, Pergamon, 2007, pp. ii.

[18] M.J. PEET, H.K.D.H. BHADESHIA, Metallurgical and Materials Transactions A, 42 (2011) 3344.

[19] T. Moritani, N. Miyajima, T. Furuhara, T. Maki, Scripta Materialia, 47 (2002) 193-199.

[20] G. Miyamoto, N. Takayama, T. Furuhara, Scripta Materialia, 60 (2009) 1113-1116.

[21] G. Miyamoto, A. Shibata, T. Maki, T. Furuhara, Acta Materialia, 57 (2009) 1120-1131.

[22] T. Furuhara, H. Kawata, S. Morito, T. Maki, Materials Science and Engineering: A, 431 (2006) 228-236.

[23] B. Sonderegger, S. Mitsche, H. Cerjak, Materials Characterization, 58 (2007) 874-882.

[24] J.D.R.a.H.K.D.H. Bhadeshia.

[25] E. Kozeschnik, I. Holzer, 10 - Precipitation during heat treatment and service: characterization, simulation and strength contribution, Creep-Resistant Steels, Woodhead Publishing, 2008, pp. 305-328.

[26] F. Abe, Science and Technology of Advanced Materials, 9 (2008) 15.

[27] F. Abe, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8 (2004) 305-311.

[28] O. Prat, J. García, D. Rojas, J.P. Sanhueza, C. Camurri, Materials Chemistry and Physics, 143 (2014) 754-764.

[29] M. Godec, D.A. Skobir Balantič, Scientific Reports, 6 (2016) 29734.

[30] E.A. Trillo, L.E. Murr, Journal of Materials Science, 33 (1998) 1263-1271.

[31] T.-H. Lee, H.-Y. Suh, S.-K. Han, J.-S. Noh, J.-H. Lee, Journal of Nuclear Materials, 479 (2016) 85-92.

[32] M. Tamura, H. Sakasegawa, A. Kohyama, H. Esaka, K. Shinozuka, Journal of Nuclear Materials, 321 (2003) 288-293.

[33] L. Tan, T.S. Byun, Y. Katoh, L.L. Snead, Acta Materialia, 71 (2014) 11-19.

[34] M. Taneike, K. Sawada, F. Abe, Metallurgical and Materials Transactions A, 35 (2004) 1255-1262.

[35] J.D. Robson, H.K.D.H. Bhadeshia, Calphad, 20 (1996) 447-460.

[36] Y. Shen, H. Liu, Z. Shang, Z. Xu, Journal of Nuclear Materials, 465 (2015) 373-382.

[37] M.I. Isik, A. Kostka, V.A. Yardley, K.G. Pradeep, M.J. Duarte, P.P. Choi, D. Raabe, G. Eggeler, Acta Materialia, 90 (2015) 94-104.

[38] I. Fedorova, A. Belyakov, P. Kozlov, V. Skorobogatykh, I. Shenkova, R. Kaibyshev, Materials Science and Engineering: A, 615 (2014) 153-163.

[39] N. Saini, R.S. Mulik, M.M. Mahapatra, Materials Science and Engineering: A, 716 (2018) 179-188.

[40] H.K. Danielsen, J. Hald, Materials Science and Engineering: A, 505 (2009) 169-177.

[41] A. Fedoseeva, I. Nikitin, N. Dudova, R. Kaibyshev, Materials Science and Engineering: A, 724 (2018) 29-36.

[42] L. Cipolla, H.K. Danielsen, D. Venditti, P.E. Di Nunzio, J. Hald, M.A.J. Somers, Acta Materialia, 58 (2010) 669-679.

[43] S. Li, Z. Eliniyaz, L. Zhang, F. Sun, Y. Shen, A. Shan, Materials Characterization, 73 (2012) 144-152.

[44] V. Knezevic, G. Sauthoff, J. Vilk, G. Inden, A. Schneider, R. Agamennone, W. Blum, Y. Wang, A. Scholz, C. Berger, J. Ehlers, L. Singheiser, ISIJ International, 42 (2002) 1505-1514.

[45] D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, G. Sauthoff, A.R. Kaysser-Pyzalla, Materials Science and Engineering: A, 528 (2011) 5164-5176.

[46] L. Helis, Y. Toda, T. Hara, H. Miyazaki, F. Abe, Materials Science and Engineering: A, 510–511 (2009) 88-94.

[47] A. Kipelova, R. Kaibyshev, A. Belyakov, D. Molodov, Materials Science and Engineering: A, 528 (2011) 1280-1286.

[48] P. Polcik, S. Straub, D. Henes, W. Blum, Microstructural stability of creep resistant alloys for high temperature plant applications, 1997.

[49] R. Klueh, Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors, 2005.

[50] Z.X. Xia, C. Zhang, Z.G. Yang, Materials Science and Engineering: A, 528 (2011) 6764-6768.

[51] W. Xu, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, S. van der Zwaag, Computational Materials Science, 44 (2008) 678-689.

[52] W. Zhang, Q. Su, W. Yan, W. Wang, R.D.K. Misra, Y. Shan, K. Yang, Materials Science and Engineering: A, 639 (2015) 173-180.

[53] M.T. Kota SAWADA, Kazuhiro KIMURA and Fujio ABE1.

[54] Y. de Carlan, M. Murugananth, T. Sourmail, H.K.D.H. Bhadeshia, Journal of Nuclear Materials, 329–333, Part A (2004) 238-242.

[55] V. Knežević, J. Balun, G. Sauthoff, G. Inden, A. Schneider, Materials Science and Engineering: A, 477 (2008) 334-343.

[56] K. Sawada, M. Takeda, K. Maruyama, R. Ishii, M. Yamada, Y. Nagae, R. Komine, Materials Science and Engineering: A, 267 (1999) 19-25.

[57] Y. Zhang, M. Li, L.A. Godlewski, J.W. Zindel, Q. Feng, Materials Characterization, 139 (2018) 19-29.

[58] K. Maruyama, 8 - Fundamental aspects of creep deformation and deformation mechanism map, in: F. Abe, T.-U. Kern, R. Viswanathan (Eds.) Creep-Resistant Steels, Woodhead Publishing, 2008, pp. 265-278.

[59] E. Benavente Martínez, (2014).

[60] M.F. Ashby, Ashby, M.F. A first report on deformation-mechanism maps. Acta Metall. 20, 887-897, 1972.

[61] C. Gurney, Nature, 163 (1949) 117.

[62] C. Herring, Journal of Applied Physics, 21 (1950) 437-445.

[63] R.L. Coble, Journal of Applied Physics, 34 (1963) 1679-1682.

[64] T.G. Langdon, The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 22 (1970) 689-700.

[65] O.A. Ruano, O.D. Sherby, J. Wadsworth, United States, 1998, pp. 2Megabytes.

[66] H. Lüthy, R.A. White, O.D. Sherby, Materials Science and Engineering, 39 (1979) 211-216.

[67] T.G. Langdon, J Mater Sci 41: 597 (2006).

[68] F. Abe, 9 - Strengthening mechanisms in steel for creep and creep rupture, in: F. Abe, T.-U. Kern, R. Viswanathan (Eds.) Creep-Resistant Steels, Woodhead Publishing, 2008, pp. 279-304.

[69] F. Masuyama, ISIJ International, 41 (2001) 612-625.

[70] https://www.intechopen.com/books/light-metal-alloys-applications/mechanical-behavior-of-precipitation-hardened-aluminum-alloys-welds.

[71] https://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-40j-physical-metallurgy-fall-2009/lecture-notes/MIT3_40JF09_lec08.pdf.

[72] O.D. Sherby, P.M. Burke, Progress in Materials Science, 13 (1968) 323-390.

[73] L. Tan, L.L. Snead, Y. Katoh, Journal of Nuclear Materials, 478 (2016) 42-49.

[74] F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike, K. Sawada, Materials Science and Engineering: A, 378 (2004) 299-303.

[75] F. Abe, S. Nakazawa, H. Araki, T. Noda, Metallurgical Transactions A, 23 (1992) 469-477.

[76] F. Abe, Materials Science and Engineering: A, 387 (2004) 565-569.

[77] F. Abe, Strengthening Mechanisms in Creep of Advanced Ferritic Power Plant Steels Based on Creep Deformation Analysis, 2011, pp. 409-422.

[78] I.H. P. T. Mayr, COST summer school, Lanzarote.

[79] A. Aghajani, C. Somsen, G. Eggeler, Acta Materialia, 57 (2009) 5093-5106.

[80] H. Ghassemi-Armaki, R.P. Chen, K. Maruyama, M. Igarashi, Journal of Nuclear Materials, 433 (2013) 23-29.

[81] E.J. Payton, A. Aghajani, F. Otto, G. Eggeler, V.A. Yardley, Scripta Materialia, 66 (2012) 1045-1048.

[82] W. Blum, G. Götz, Steel Research, 70 (1999) 274-278.

[83] J.S. Dubey, H. Chilukuru, J.K. Chakravartty, M. Schwienheer, A. Scholz, W. Blum, Materials Science and Engineering: A, 406 (2005) 152-159.

[84] A. Fedoseeva, N. Dudova, U. Glatzel, R. Kaibyshev, Journal of Materials Science, 51 (2016) 9424-9439.

[85] X.Z. Zhang, X.J. Wu, R. Liu, J. Liu, M.X. Yao, Materials Science and Engineering: A, 706 (2017) 279-286.

[86] S. Zhu, M. Yang, X.L. Song, Z. Zhang, L.B. Wang, S. Tang, Z.D. Xiang, Materials Science and Engineering: A, 619 (2014) 47-56.

[87] X. Wang, Q. Xu, S.-m. Yu, L. Hu, H. Liu, Y.-y. Ren, Materials Chemistry and Physics, 163 (2015) 219-228.

[88] K. Sawada, M. Tabuchi, H. Hongo, T. Watanabe, K. Kimura, Materials Characterization, 59 (2008) 1161-1167.

[89] K. Sawada, K. Suzuki, H. Kushima, M. Tabuchi, K. Kimura, Materials Science and Engineering: A, 480 (2008) 558-563.

[90] K. Kimura, H. Kushima, F. Abe, K. Yagi, Materials Science and Engineering: A, 234-236 (1997) 1079-1082.

[91] K. Kimura, Y. Toda, H. Kushima, K. Sawada, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 87 (2010) 282-288.

[92] K. Yagi, F. Abe, M.K. Banerjee, Creep-Resistant Steels☆, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2018.

[93] R.L. Klueh, N. Hashimoto, P.J. Maziasz, Scripta Materialia, 53 (2005) 275-280.

[94] R.L. Klueh, N. Hashimoto, P.J. Maziasz, Journal of Nuclear Materials, 367–370, Part A (2007) 48-53.

[95] L. Tan, J.T. Busby, P.J. Maziasz, Y. Yamamoto, Journal of Nuclear Materials, 441 (2013) 713-717.

[96] S. Li, Z. Eliniyaz, F. Sun, Y. Shen, L. Zhang, A. Shan, Materials Science and Engineering: A, 559 (2013) 882-888.

[97] S. Hollner, E. Piozin, P. Mayr, C. Caës, I. Tournié, A. Pineau, B. Fournier, Journal of Nuclear Materials, 441 (2013) 15-23.

[98] J. Vivas, C. Capdevila, J. Jimenez, M. Benito-Alfonso, D. San-Martin, Metals, 7 (2017) 236.

[99] J. Vivas, C. Capdevila, E. Altstadt, M. Houska, D. San-Martín, Scripta Materialia, 153 (2018) 14-18.

[100] J. Vivas, C. Capdevila, E. Altstadt, M. Houska, M. Serrano, D. De-Castro, D. San-Martín, Materials Science and Engineering: A, 728 (2018) 259-265.

[101] J. Hoffmann, M. Rieth, L. Commin, P. Fernández, M. Roldán, Nuclear Materials and Energy, 6 (2016) 12-17.

[102] M. Tamura, T. Kumagai, K. Sakai, K. Shinozuka, H. Esaka, Journal of Nuclear Materials, 417 (2011) 29-32.

[103] K. Guguloth, N. Roy, Materials Science and Engineering: A, 680 (2017) 388-404.

[104] P. Yan, Z. Liu, H. Bao, Y. Weng, W. Liu, Materials Science and Engineering: A, 588 (2013) 22-28.

[105] R. Agamennone, W. Blum, C. Gupta, J.K. Chakravartty, Acta Materialia, 54 (2006) 3003-3014.

[106] R. Mishnev, N. Dudova, A. Fedoseeva, R. Kaibyshev, Materials Science and Engineering: A, 678 (2016) 178-189.

[107] A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev, Journal of Materials Science, 52 (2017) 2974-2988.

[108] A. Fedoseeva, N. Dudova, R. Kaibyshev, Materials Science and Engineering: A, 654 (2016) 1-12.

[109] F. Abe, M. Taneike, K. Sawada, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 84 (2007) 3-12.

[110] F. Abe, International Journal of Materials Research, 99 (2008) 387-394.

[111] F. Abe, Procedia Engineering, 10 (2011) 94-99.

[112] F. Abe, M. Tabuchi, M. Kondo, S. Tsukamoto, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 84 (2007) 44-52.

[113] P. Wang, J. Chen, H. Fu, S. Liu, X. Li, Z. Xu, Journal of Nuclear Materials, 442 (2013) S9-S12.

[114] P. Hu, W. Yan, L.-f. Deng, W. Sha, Y.-y. Shan, K. Yang, Fusion Engineering and Design, 85 (2010) 1632-1637.

[115] Q. Lu, W. Ma, W. Yan, K. Yang, Y. Toda, S. van der Zwaag, W. Xu, Metallurgical and Materials Transactions E, 3 (2016) 209-217.

[116] ASTM International, West Conshohocken, 2013.

[117] H. Rietveld, Journal of Applied Crystallography, 2 (1969) 65-71.

[118] B.E. Warren, Progress in Metal Physics, 8 (1959) 147-202.

[119] B.E. Warren, B.L. Averbach, Journal of Applied Physics, 21 (1950) 595-599.

[120] B.E. Warren, B.L. Averbach, Journal of Applied Physics, 23 (1952) 497-497.

[121] S. Takebayashi, T. Kunieda, N. Yoshinaga, K. Ushioda, S. Ogata, ISIJ International, 50 (2010) 875-882.

[122] F.G. Caballero, H. Roelofs, S. Hasler, C. Capdevila, J. Chao, J. Cornide, C. Garcia-Mateo, Materials Science and Technology, 28 (2012) 95-102.

[123] S. Suzuki, JOM, 65 (2013) 1254-1263.

[124] O.C. Hellman, D.N. Seidman, Materials Science and Engineering: A, 327 (2002) 24-28.

[125] L. Diallo, L. Lechevallier, A. Fnidiki, J. Juraszek, M. Viret, A. Declémy, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2019).

[126] B. Tao, B. Luan, R. Qiu, Q. Fang, L. Cao, Y. Liu, X. Zhang, R. Liu, Q. Liu, Journal of Nuclear Materials, 515 (2019) 135-139.

[127] I. El Azhari, J. Barrirero, J. García, F. Soldera, L. Llanes, F. Mücklich, Scripta Materialia, 162 (2019) 335-340.

[128] M. Martín-Aranda, CSIC - Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Universidad Complutense de Madrid, 2015.

[129] https://www.tainstruments.com/dil-805ad/?lang=es.

[130] H. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, Computational Thermodynamics: The Calphad Method, Cambridge University Press, 2007.

[131] R.J. Lancaster, S.P. Jeffs, H.W. Illsley, C. Argyrakis, R.C. Hurst, G.J. Baxter, Materials Science and Engineering: A, 748 (2019) 21-29.

[132] S. Holmström, I. Simonovski, D. Baraldi, M. Bruchhausen, E. Altstadt, R. Delville, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 101 (2019) 25-34.

[133] L. Xue, X. Ling, S. Yang, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 99 (2019) 9-17.

[134] S. Yang, X. Ling, L. Xue, Journal of Alloys and Compounds, 765 (2018) 497-504.

[135] F.P. M. Serrano, J. Lapeña, Propiedades mecánicas con probetas miniaturas: ensayos de impacto y small punch: Revisión bibliográfica, (2010).

[136] X. Mao, J. Kameda, Journal of Materials Science, 26 (1991) 2436-2440.

[137] H.R.M. Karel.

[138] G.A. Jackson, M. Bai, Z. Pala, T. Hussain, W. Sun, Materials Science and Engineering: A, 749 (2019) 137-147.

[139] L.Y. Wang, Z.J. Zhou, C.P. Li, G.F. Chen, G.P. Zhang, Materials Science and Engineering: A, 745 (2019) 31-38.

[140] K. Song, L. Zhao, L. Xu, Y. Han, H. Jing, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 100 (2019) 181-190.

[141] S. Yang, L. Xue, X. Ling, Engineering Fracture Mechanics, 205 (2019) 1-9.

[142] D.P.R. Palaparti, E.I. Samuel, B.K. Choudhary, M.D. Mathew, Procedia Engineering, 55 (2013) 70-77.

[143] T. Shrestha, M. Basirat, I. Charit, G.P. Potirniche, K.K. Rink, Materials Science and Engineering: A, 565 (2013) 382-391.

[144] Y. Wei, S. Qiao, F. Lu, W. Liu, Materials & Design, 97 (2016) 268-278.

[145] S. Obara, T. Wakai, T. Asayama, Y. Yamada, T. Nakazawa, M. Yamazaki, H. Hongo, Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 96 (2010) 172-181.

[146] N.Y. Zolotorevsky, S.N. Panpurin, A.A. Zisman, S.N. Petrov, Materials Characterization, 107 (2015) 278-282.

[147] S.W. Seo, G.S. Jung, J.S. Lee, C.M. Bae, H.K.D.H. Bhadeshia, D.W. Suh, Materials Science and Technology, 31 (2015) 436-442.

[148] M. Huang, W. Xu, B. He, International Conference on Solid-Solid Phase Transformation in Inorganic Materials, PTM 2015, 2015.

[149] G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama, T. Furuhara, Journal of Alloys and Compounds, 577, Supplement 1 (2013) S528-S532.

[150] M. Zhang, Y.H. Wang, C.L. Zheng, F.C. Zhang, T.S. Wang, Materials Science and Engineering: A, 596 (2014) 9-14.

[151] K. Wakasa, C.M. Wayman, Acta Metallurgica, 29 (1981) 973-990.

[152] Y.J. Li, D. Ponge, P. Choi, D. Raabe, Scripta Materialia, 96 (2015) 13-16.

[153] J. Takahashi, K. Kawakami, J.-i. Hamada, K. Kimura, Acta Materialia, 107 (2016) 415-422.

[154] K.Y. Xie, T. Zheng, J.M. Cairney, H. Kaul, J.G. Williams, F.J. Barbaro, C.R. Killmore, S.P. Ringer, Scripta Materialia, 66 (2012) 710-713.

[155] S.L. Shrestha, K.Y. Xie, S.P. Ringer, K.R. Carpenter, D.R. Smith, C.R. Killmore, J.M. Cairney, Scripta Materialia, 69 (2013) 481-484.

[156] M.K. Miller, TMS Letters TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2004

[157] S. Dhara, R.K.W. Marceau, K. Wood, T. Dorin, I.B. Timokhina, P.D. Hodgson, Data in Brief, 18 (2018) 968-982.

[158] Y.Z. Shen, S.H. Kim, C.H. Han, H.D. Cho, W.S. Ryu, C.B. Lee, Journal of Nuclear Materials, 374 (2008) 403-412.

[159] M. Herbig, D. Raabe, Y.J. Li, P. Choi, S. Zaefferer, S. Goto, Physical Review Letters, 112 (2014) 126103.

[160] T.T.a.Y.K. S.Komazaki, Proceedings of the 3rd International Conference of SSTT, (2014) 312–318.

[161] E. Plesiutschnig, C. Beal, C. Sommitsch, S. Paul, G. Zeiler, Scripta Materialia, 122 (2016) 98-101.

[162] Z. Shi, K. liu, M. Wang, J. Shi, H. Dong, J. Pu, B. Chi, Y. Zhang, L. Jian, Metals and Materials International, 18 (2012) 317-320.

[163] L. Toualbi, C. Cayron, P. Olier, J. Malaplate, M. Praud, M.H. Mathon, D. Bossu, E. Rouesne, A. Montani, R. Logé, Y. de Carlan, Journal of Nuclear Materials, 428 (2012) 47-53.

[164] C. Heintze, F. Bergner, A. Ulbricht, M. Hernández-Mayoral, U. Keiderling, R. Lindau, T. Weissgärber, Journal of Nuclear Materials, 416 (2011) 35-39.

[165] F. ABE, Metallurgical and Materials Transactions A, 46 (2015) 5610-5625.

[166] J.S. Lee, H.G. Armaki, K. Maruyama, T. Muraki, H. Asahi, Materials Science and Engineering: A, 428 (2006) 270-275.

[167] S. Holdsworth, Materials at High Temperatures, 34 (2017) 97-98.

[168] J. Parker, Materials at High Temperatures, 34 (2017) 109-120.

[169] T. De Cock, C. Capdevila, F.G. Caballero, C. García de Andrés, Materials Science and Engineering: A, 519 (2009) 9-18.

[170] P.P. Suikkanen, C. Cayron, A.J. DeArdo, L.P. Karjalainen, Journal of Materials Science & Technology, 27 (2011) 920-930.

[171] D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, L. Agudo, C. Carrasco, G. Sauthoff, A.R. Kaysser-Pyzalla, Materials Science and Engineering: A, 528 (2011) 1372-1381.

[172] T.L. Anderson, Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, FL :, 2005.

[173] E. Plesiutschnig, C. Beal, S. Paul, G. Zeiler, C. Sommitsch, Materials at High Temperatures, 32 (2015) 318-322.

[174] F. Abe, Materials Science and Engineering: A, 319–321 (2001) 770-773.

[175] T. Hasegawa, Y. Tomita, A. Kohyama, Journal of Nuclear Materials, 258–263, Part 2 (1998) 1153-1157.

[176] W.B. Liu, C. Zhang, Z.X. Xia, Z.G. Yang, Journal of Nuclear Materials, 455 (2014) 402-406.

[177] Y.M. Masataka Yoshino, Yoshiaki Toda, Hideaki Kushima, Kota Sawada and Kazuhiro Kimura, ECCC Creep Conference, London, 12–14 September 2005.

[178] C. Hatzoglou, B. Radiguet, P. Pareige, Journal of Nuclear Materials, 492 (2017) 279-291.

[179] C.A. Williams, E.A. Marquis, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Journal of Nuclear Materials, 400 (2010) 37-45.

[180] C. Pandey, A. Giri, M.M. Mahapatra, Materials Science and Engineering: A, 657 (2016) 173-184.

[181] P. Yan, Z. Liu, H. Bao, Y. Weng, W. Liu, Materials Science and Engineering: A, 597 (2014) 148-156.

[182] S. Hollner, B. Fournier, J. Le Pendu, T. Cozzika, I. Tournié, J.C. Brachet, A. Pineau, Journal of Nuclear Materials, 405 (2010) 101-108.

8. APÉNDICE: CV

Javier Vivas Méndez

Adress: Physical Metallurgy Department, National Center for Metallurgical Research (CENIM-CSIC), Av. Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, Spain.
Phone number: 0034 91 553 89 00 (Ext 333)

E-mail address: jvm@cenim.csic.es // javiervivasmendez@gmail.com

MAIN RESEARCH INTERESTS:

Materials Engineer with experience in projects concerned with the design and development of steels and their manufacturing processes from concept and proof of physical principles to technical specifications. I have a solid foundation in alloy and microstructural design, conventional and advanced materials characterization techniques (e.g. XRD, EBSD, SEM, TEM), mechanical testing (e.g. SP, SPC) and thermodynamic simulation. I consider myself as a creative, multi-tasking and independent researcher with a high level of commitment and team spirit.

CURRENT PROFESIONAL SITUATION:

Researcher.

Department of joining processes.

Ik4-Lortek

EDUCATION:

Current. Phd student.

Department of Physical Metallurgy.

Spanish National Centre for Metals Research (CENIM).

Spanish National Research Council (CSIC)

Thesis title: “Improvement of Creep Strength on 9Cr Ferritic/Martensitic Steels by Thermomechanical Treatment Optimization”.

June 2014. Master in Materials Science and Engineering. School of Engineering and Basic Science. Carlos III University (UC3M).

June 2013 Bachelor in Materials Engineering. School of Experimental Sciences and technology. King Juan Carlos University (URJC).

Internship during my bachelor at Centre for Energy, Environment and Technology Research (CIEMAT). Dilatometry tests and microstructural characterization of irradiated steels for nuclear applications.

RESEARCH EXPERIENCE:

Jan. 2013 – Jun. 2013. Collaboration fellowship (Undergraduate researcher).

Department of Materials Science and Engineering.

King Juan Carlos University (URJC).

Sponsored by the Ministry of Education, Culture and Sports

Project: "Development and testing of low activation brazing materials for joining tungsten to tungsten (high operation temperature), especially Ti-based brazes".

Mar. 2012 – Dec. 2012.Undergraduate Researcher.

Department of Materials Science and Engineering.

King Juan Carlos University (URJC).

Sponsored by URJC.

Project: "Development and testing of low activation brazing materials for joining tungsten to tungsten (high operation temperature), especially Ti-based brazes".

PARTICIPATION IN RESEARCH PROJECTS

Project: "Aplicación de las aleaciones base-Fe nanoestructuradas como solución sostenible para los sistemas de generación de energía de alta eficiencia (FERRO-NESS)".

Partners: CENIM-CSIC (Coordinator), UC3M, CIEMAT.

Sponsored by the Ministry of Economy and Competitiveness.Funding CENIM.

Funding: 121 k€ (Total: 318 k€). Duration: Jan. 2017 Dec. 2019.

Project: "Improved formability in 3rd generation AHS steels by nanosize precipitation and microstructure control during and after hot rolling (Nanoform).

Partners: CTM (Spain), Thyssenkrupp Steel Europe AG (Germany), Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH (Germany), INSA-Lyon (France), CNRS (France), CENIM-CSIC (Spain).

Sponsored by the RFCS Programme (Commission of the European Communities).

Funding: 145,6 k€ (Total: 1174,5 k€). Duration: Jul. 2016 – Dec. 2019

Project: "Multi-scale design of Advanced steels (DIMMAT)"

Partners: IMDEA (Coordinator), CENIM-CSIC, UPM-MMEAN, IFN-UPM, IMDEA, ICMM-CSIC.

Sponsored by the local government of Madrid.

Funding CENIM: 75,3 k€ (Total: 888,5 k€). Duration: Sept. 2014 – Sept. 2018

Project: "Heat resistant Fe-base alloys for application in generation energy systems under extreme environments (FERROGENESYS)".

Partners: CENIM-CSIC (Coordinator), UC3M, IMDEA, CIEMAT, CEIT.

Sponsored by the Ministry of Economy and Competitiveness.

Funding CENIM: 158 k€ (Total: 468 k€). Duration: Oct. 2014 – Oct. 2017.

PUBLICATIONS (SCI JOURNALS):

1. J. Vivas, C. Celada-Casero, D. San Martin, M. Serrano, E. Urones-Garrote, P. Adeva, M. M. Aranda, C. Cadpevila, "Nano-Precipitation Strengthened G91 by Thermo-Mechanical Treatment Optimization", Metallurgical and Materials Transactions A 47 (2016) 5344-5351.

2. J. Vivas, C. Capdevila, J.A. Jimenez, M. Benito-Alfonso, D. San-Martín, "Effect of ausforming temperature on the microstructure of grade G91 steel", Metals, 7, 236 (2017) 1-11.

3. J. Sánchez-Gutiérrez, J. Chao, J. Vivas, F. Galvez, C. Capdevila, Influence of Texture on Impact Toughness of Ferritic Fe-20Cr-5Al Oxide Dispersion Strengthened Steel, Materials 10(7) (2017) 745.

4. H. Torkamani, Sh. Raygan, C. Garcia Mateo, J. Rassizadehghani, J. Vivas, Y. Palizdar, and D. San-Martin, "The Influence of La and Ce Addition on Inclusion Modification in Cast Niobium Microalloyed Steels", Metals 2017, 7, 377, 1-18.

5. Javier Vivas, Carlos Capdevila, Eberhard Altstadt, Mario Houska, Marta Serrano, David De-Castro, David San-Martin, "Effect of Ausforming Temperature on Creep strength of G91 investigated by means of Small Punch Creep Tests", Materials Science and Engineering A, 728 (2018) 259-265.

6. Javier Vivas, Carlos Capdevila, Eberhard Altstadt, Mario Houska, David San-Martin, "Importance of the austenitization temperature and

ausforming on Creep strength in 9Cr ferritic/martensitic steel", Scripta Materialia 153 (2018) 14-18.

7. Javier Vivas, Carlos Capdevila, Eberhard Altstadt, Mario Houska, Ilchat Sabirov, David San-Martín, "Understanding the microstructural degradation and creep fracture behavior of conventionally and thermomechanically treated G91 steel after Small Punch Creep Tests", Metals and Materials International in press, 2018.

8. D. De Castro, J. Vivas, R. Rementeria, M.M. Aranda, J.A. Jimenez, C. Capdevila, Pearlite Transformation in a Deformed TRIP/TWIP Austenitic Steel, Metallurgical and Materials Transactions A (2018) in press, 2018.

9. Carlos Capdevila, Rosalia Rementeria, Maria M. Aranda, Javier Vivas, Jesus Chao and Vicente Amigó, "Effect of Extensive and Limited Plastic Deformationon Recrystallized Microstructure of Oxide Dispersion Strengthened Fe-Cr-Al Alloy", Metals 8(12) (2018) 1052.

10. J. Vivas, D. De-Castro, J. D. Poplawsky, D. San-Martín, C. Capdevila, "Direct observation of creep strengthening nanoprecipitate formation in ausformed ferritic/martensitic steels", Scripta Materialia 164 (2019) 76-81.

11. Javier Vivas, Carlos Capdevila, Eberhard Altstadt, Mario Houska, M. Serrano, David San-Martín, "Development of new High Density of Stable Nanoprecipitates (HDSN) steels for high creep strength", To be submitted to Materials and Design in 2019.

12. J.Vivas, Jonathan D. Poplawsky, David De-Castro, D. San-Martín, C.Capdevila. "Nanoprecipitate Characterization in the novel High Density of Stable Nanoprecipitates Steels (HDSN) for high creep strength: An Atom Probe Study", To be submitted to Scripta Materialia in 2019.

CONFERENCE PROCEEDING:

1. Gorka Martin-Donate, Javier Vivas, Cristian Lopez-de-Felipe, Miguel Benito-Alfonso, Jose Antonio Jimenez, Mingxin Huang, David San-Martin, "Characterization of Quenching and Partitioning microstructures in Martensitic Stainless Steels", EUROMAT 2017, Thessaloniki, Greece, 17 - 22 September, 2017.

2. H. Torkamani, Sh. Raygan, C. Garcia-Mateo, J. Rassizadehghani, J. Vivas, Y. Palizdar, D. San-Martin, "The Influence of La and Ce Addition on Inclusion Modification in As-Cast Niobium Microalloyed Steels", EUROMAT 2017, Thessaloniki, Greece, 17 - 22 September, 2017.

3. Marta Serrano García, Carlos Capdevila, Javier Vivas, Rebeca Hernández, Mercedes Hernandez-Mayoral and Jan Dzugan."Improvement of high temperatura strength of conventional G91 steel by thermomechanical treatment optimization", EUROMAT 2017, Thessaloniki, Greece, 17 - 22 September, 2017

4. J. Vivas, C. Capdevila, J.A. Jimenez, D. San-Martín, M Serrano, M-Hernandez-Mayoral, "Effect of ausfoming temperature on TMT optimization in G91", EUROMAT 2017, Thessaloniki, Greece, 17 - 22 September, 2017.

5. J. Vivas, M. Serrano, D. De Castro, E. Altstadt, D. San Martín, M-Hernandez-Mayoral, C. Capdevila., "Influencia del tratamiento de Ausforming en el comportamiento a fluencia del acero G91", TRATERMAT 2017, Linares, Spain, 3 -6 October, 2017.

6. J. Vivas, M. Serrano, , E. Altstadt, E. Urones-Garrote, J.A. Jiménez, D. San Martín, C. Capdevila, "Effect of ausforming on creep performance of G91 steel" ISSS 2017, Kyoto, Japan, 13 - 16 November, 2017.

7. J. Vivas, C. Capdevila, D. San Martín, D. De Castro, M. Serrano, R. Hernandez, M. Houska, E. Altstadt. "Evaluation of Creep Strength and Creep fracture behavior in Enhanced Thermomechanically Treated G91 Steels by means of Small Punch Tests" THERMEC 2018, Paris, France, 8-13 July, 2018.

8. Rebeca Hernández, Marta Serrano, Andrea García-Junceda, Javier Vivas, Elvira Oñorbe. "Improvement of High Temperature Creep Strength of Conventional Grade 91 Steel by Thermomechanical Treatments" Pressure Vessels and Piping Conference, San Antonio, Texas (USA), 14-19 July, 2019.

9. Javier Vivas, David De Castro, Eberhard Altstadt, Marta Serrano, David San Martin, Mario Houska, Carlos Capdevila. "Effect of ausforming on creep strength of G91 heat-resistant steel" EUROMAT, Stockholm, Sweden, 1-5 September, 2019.

10. Javier Vivas, David De Castro, Eberhard Altstadt, Marta Serrano, David San Martin, Mario Houska, Carlos Capdevila. "Development of new High Density of Stable Nanoprecipitates (HDSN) 9Cr steels for improved creep strength" EUROMAT, Stockholm, Sweden, 1-5 September, 2019.

11. D. de Castro, R. Rementeria, T. Sourmail, J.D. Poplawsky, J. Vivas, C. Capdevila and F.G. Caballero. "Complex ferritic structures obtained by three different heat treatments: differences and similarities" EUROMAT, Stockholm, Sweden, 1-5 September, 2019.

As speaker:

12. J. Vivas, D. San Martín, P. Adeva and C. Capdevila, "Microstructural evolution during continuous heating of T91 heat-resistant steel", Advances in Materials and Processing Technologies Conference (AMPT), 14-17 December, 2015, Madrid, Spain.

13. J. Vivas-Méndez, D. San Martín, P. Adeva, M. Serrano y C. Capdevila, "Aceros ferritico-martensíticos nanoendurecidos mediante la optimización de tratamientos termomecánicos", XIV Congreso Nacional de Materiales (Spanish Conference on Materials, in spanish), Gijon, Spain, 8-10 June, 2016.

14. J. Vivas, C. Capdevila, E. Altstadt, M. Houska, M. Serrano, D. De Castro, D. San Martín, "Development of new High Density of Stable Nanoprecipitates (HDSN) steels for high creep strength", I Iberian Meeting on Materials Science, Salamanca, 4-6 July de 2018.

OTHER MERITS:

AWARDS:

2013 Bachelor Extraordinary Award (Best academic record in Materials Engineering, King Juan Carlos University).

FELLOWSHIP/GRANTS:

2015 FPI Predoctoral fellowship. Granted by the Ministry of Economy and Competitiveness.

2017 Fellowship for the Helmholtz Zentrum Dresden-Rossendorf, Dresden, Germany (3 months). "Evaluation of creep rupture strength of ferritic/martensitic steels using small punch creep testing technique". Granted by the Ministry of Economy and Competitiveness.

2018 Fellowship for the OAK Ridge National Laboratory, Oak Ridge, USA (2 months). "Insight to ausforming: an alternative route to boost the creep strength on Ferritic/martensitic steels (atom probe tomography measurements)". Granted by the Ministry of Economy and Competitiveness.

SKILLS:

EXPERIMENTAL TECHNIQUES:

Light Optical Microscopy: advanced user

Scanning Electron Microscopy (SEM): advanced user

Electron Backscatter Diffraction (EBSD): advanced user

Transmission Electron Microscopy (TEM): advanced user

X-Ray Diffraction (X-RAY): advanced user

Atom probe Tomography (APT): advanced user

High Resolution Dilatometry: advanced user

Small Punch Testing: advanced user

ThermoCalc (Thermodynamic software): advanced user

LANGUAGES:

Spanish (mother tongue).

English

Read: Fluent

Written: Fluent

Spoken: Fluent

OTHERS

COURSES:

2015 "Mechanical testing" arranged by CENIM (CSIC), 19-23 of October, Madrid, Spain.

2016 "I Innovations in In-Situ Characterization for Electron Microscopes", 3-4 of February, Madrid, Spain.

2016 "Competencies for young researchers" arranged by Menéndez Pelayo International University, Tatiana Pérez de Guzmán el Bueno Foundation and Spanish National Research Council (CSIC), 23 of February to 19 of April, Madrid, Spain.

2016 "Materials for a sustainable society" Arranged by Menéndez Pelayo International University, 27 of June to 1 of July, Santander, Spain.

REVIEWER SERVICES (SCI JOURNALS):

JOURNALS: Metals.