

CINETICA DE ENVEJECIMIENTO A BAJA TEMPERATURA Y FRACTURA DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENO-FERRITICOS DE MOLDERIA

J. González*, L. Sánchez**, F. Gutiérrez-Solana**, J. Setién**

*Departamento de Ingeniería Minera y Metalúrgica y Ciencia de Materiales
E.T.S. de Ingenieros Industriales de Bilbao. Universidad del País Vasco
Alameda de Urquijo s/n, 48013. Bilbao.**Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales
E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad de Cantabria
Avenida de Los Castros s/n, 39005. Santander.

Resumen. El envejecimiento a baja temperatura (280-300°C) de los aceros inoxidable austeno-ferríticos y la consecuente fragilización que sufren a medio y largo plazo es un problema bien conocido en sectores industriales como el energético, químico, petroquímico y otros. Admitiendo que la causa de la fragilización es una descomposición espinodal de la ferrita en fases α y α' , este trabajo estudia la cinética del envejecimiento de dicha fase a tres temperaturas diferentes (280, 350 y 400°C) a través de la medida de la evolución de su microdureza. Para ello, se utilizan tres aceros de contenidos variables en ferrita (12, 18 y 22%) cuya composición química es también diferente. Tras la observación de los resultados, se propone una ley exponencial para representar su evolución temporal, ley que posee tres parámetros de los cuales uno de ellos varía con la temperatura de envejecimiento. De este último se obtienen energías de activación para el proceso que no conducen a un valor único en todo el rango. Finalmente, se consideran los resultados anteriores en relación con la aparición de la fase ferrita en el camino de rotura, en función del grado de envejecimiento, cuantificada por observaciones fractográficas por SEM sobre superficies de fractura obtenidas tras ensayos de tenacidad al impacto y a la fractura. Se aprecia una aparición de ferrita rota progresiva con su fragilización y muy relacionada con la temperatura de realización del ensayo de tenacidad.

Abstract. Low temperature aging (280-300°C) of duplex (austenite-ferrite) stainless steels and their resulting long-term loss of toughness is a well-known problem in the energy-producing as well as in other industrial sectors. In order to analyze the problem, the phenomenon was assumed to be thermally activated, accelerated aging at higher temperatures (350-400°C) were planned and the activation energy was estimated. Assuming that the cause of brittleness is the ferrite's spinodal decomposition into the α and α' phases, the present work analyzes the aging kinetics at three temperatures (280, 350 and 400°C) by means of microhardness measurements of the ferritic phase taken in three different duplex stainless steels named after their ferrite content, (12, 18 and 22%). In view of the microhardness results, an exponential law is proposed to represent the temporal evolution for each of the steels, with three parameters, one of which varies with aging temperature. It should be noted that there is no unique value for the activation energy in all the 280-400°C range. Finally, the previous results are considered in relation with the appearance of the ferrite phase in the fracture path, in function of the degree of aging, quantified by SEM fractographic observations of the fracture tests. The appearance of progressive broken ferrite with embrittlement can be seen to be closely related with the impact toughness test temperature.

1. INTRODUCCION

Los aceros inoxidable austeno-ferríticos, o dúplex, de moldería tienen una importante aplicación en la fabricación de elementos, frecuentemente de alta responsabilidad, en la industria nuclear, térmica, química y petroquímica. La presencia de ferrita en una masa mayoritariamente austenítica resulta decisiva durante la operación de moldeo para prevenir el agrietamiento en caliente de las piezas [1].

Una vez que las piezas se encuentran en servicio, la estructura dúplex presenta, con relación a los aceros

solamente austeníticos, ventajas e inconvenientes. Entre las ventajas se citan las mejoras en resistencia mecánica, soldabilidad y resistencia a la corrosión bajo tensión [1,2]. Sin embargo, su uso a temperaturas superiores a los 250°C entraña un importante riesgo de fragilización por envejecimiento asociado a la aparición de variaciones en su microestructura [3].

De acuerdo con la naturaleza de estas variaciones microestructurales, y con criterios de homogeneidad, hoy se aceptan cuatro intervalos de temperatura en el estudio del comportamiento del material frente a envejecimiento:

250-400°C: Envejecimiento a baja temperatura, caracterizado por la descomposición espinodal de la ferrita en zonas α y α' , asociada a precipitación de fase G y carburos tipo $M_{23}C_6$ [4,5,6].

430-530°C: Fragilización a 475°C clásica de la ferrita con 20% de cromo, producida por nucleación y crecimiento de fase α' [7].

550-630°C: Zona de recuperación de las fragilizaciones anteriores por desaparición de la fase α' [1].

650-900°C: Zona de fragilización por posible aparición de fase σ [1,2,8].

El análisis del envejecimiento a baja temperatura de los aceros inoxidables dúplex en el intervalo 250-400°C ha tomado en los últimos 10 años un gran auge debido a la importancia que adquiere en el ámbito de la tecnología nuclear, tanto en reactores de agua en ebullición (270-290°C) como en los de agua a presión (280-300°C).

Dentro del rango 250-400°C, llamado también rango de envejecimientos a baja temperatura, el riesgo de una fragilización severa de piezas y componentes de alta responsabilidad es importante, y ésto tendría lugar en un plazo de tiempo inferior a lo inicialmente previsto, e inferior a la vida útil de las centrales. La importancia y complejidad del problema ha llevado a que numerosos investigadores hayan orientado sus trabajos en este sentido [9-16]. Sin embargo todavía quedan suficientes puntos oscuros como para no poder darse por terminada la cuestión, lo cual permite la aportación de experiencias nuevas tanto en lo que se refiere a la evolución microestructural [17-20], como al comportamiento mecánico del material tras un período de trabajo en dicho intervalo térmico [21-24].

2. MECANISMOS DE ENVEJECIMIENTO

Aunque inicialmente se supuso para los aceros inoxidables dúplex en el intervalo 250-400°C un mecanismo de fragilización similar al de la ferrita de 20% de cromo a 475°C, pronto hubo que abandonar esta hipótesis por incierta y peligrosa debido a una serie de evidencias diferenciadoras en el intervalo inferior [9-13]:

- La aparición de fase α' por nucleación y crecimiento no resultaba perceptible.
- La energía de activación prevista de 230 kJ/mol [25] resultaba ser una cota superior siendo en general más baja, dependiendo del material, llegando incluso a 60 kJ/mol.
- Una precipitación de fases, de identificación poco sencilla, se hizo evidente.

Por otra parte, parece existir acuerdo entre los autores [3,6,17-20,26-28] en que la causa fundamental del aumento de dureza en la fase ferrítica está asociado a una descomposición espinodal en la misma que, sin procesos de nucleación y crecimiento, da lugar a la aparición de zonas, de amplitud 10-40 Å, en las que la concentración

en cromo aumenta y disminuye sucesivamente respecto de su valor medio en la fase ferrítica al recorrer la microestructura. Dichas zonas pueden asimilarse a la fase α , menos rica en cromo y la fase α' más rica en cromo del diagrama Fe-Cr. A esta última le corresponde el papel de hacer aumentar la dureza y disminuir la tenacidad en la ferrita. La aparición de precipitados en la ferrita posee una importancia secundaria en la fragilidad de la misma, aunque puede intervenir de un modo más directo en la fragilidad global del material. Así, la precipitación de fase G en la ferrita o la aparición de carburos de niobio o carburos intermetálicos en la misma parece no tener demasiada influencia en su microdureza [6]. Sin embargo la aparición de dichos carburos $M_{23}C_6$ o nitruros tipo Cr_2N en las interfases ferrita-austenita pueden resultar decisivos en el comportamiento global del material [3] frente a ensayos de tenacidad al impacto o a la fractura.

Estas variaciones microestructurales simultáneas en la fase ferrítica, descomposición espinodal y precipitación de nuevas fases, deben de estar de algún modo interrelacionadas, afectándose unas a otras y afectando a la cinética global del proceso. No está todavía demasiado claro de qué modo se relacionan y cuál es el papel de cada una de ellas aunque ya hay alguna teoría al respecto [3,6]; no obstante, dado que no siempre aparece la misma precipitación e incluso a veces ésta no aparece, puede ser un problema abordable con posibilidades de éxito en el futuro. La composición química de la fase ferrítica debe jugar aquí un papel fundamental.

La influencia de la temperatura de envejecimiento sobre la precipitación de nuevas fases es importante y así, por ejemplo, la fase G aparece en general de una forma clara en torno a los 400°C y sin embargo es poco frecuente su presencia en envejecimientos en el intervalo 250-300°C [6]. Habida cuenta de que la descomposición espinodal se produce en todo el intervalo 250-400°C, la interrelación resultante entre dicha descomposición y la precipitación de fase G mostrará la consistencia o inconsistencia de proponer una energía de activación constante para el fenómeno en todo el intervalo de temperaturas o bien, tal y como proponen algunos autores [29], variable en cada tramo en que dicho intervalo se subdivide.

Hoy día parece bastante aceptado el considerar como intervalo homogéneo de fragilización el de 250-400°C, lo cual supone la validez de las extrapolaciones a baja temperatura (250-300°C) hechas a partir de los ensayos acelerados a 350-400°C. Dicha extrapolación nos obliga a establecer una energía de activación, U, en una ley matemática exponencial de tipo Arrhenius, característica de los procesos térmicamente activados:

$$t = t_0 e^{U/RT} \quad (1)$$

donde t es el tiempo transcurrido hasta alcanzar un cierto valor en una propiedad a la temperatura T, función de un valor de referencia, t_0 , una energía de activación, U, y la constante universal de los gases perfectos, R.

3. CARACTERIZACION DEL ENVEJECIMIENTO

Tradicionalmente, las estimaciones de la fragilización del material han sido llevadas a cabo a través de varios tipos de ensayos mecánicos diferentes: microdureza, dureza global, impacto Charpy, integral J y tracción. Todos son ensayos de fragilización global del material salvo el primero de ellos.

En este trabajo se hará desde el principio la distinción entre el estudio de la cinética de la fragilización en la fase ferrítica, asociada a su evolución microestructural, y la extensión de dicha fragilidad de la fase ferrítica a la globalidad del material, asociada a la cantidad y distribución de la ferrita en el mismo, y al comportamiento de la interfase.

El estudio de la extensión de la fragilización al material global debe llevarse a cabo a través de ensayos de tenacidad al impacto Charpy y tenacidad a fractura a través de la integral J, y requiere un análisis fractográfico minucioso en el cual se determina la influencia de la proporción de ferrita en el camino de rotura en relación con el resultado global del ensayo.

El objetivo fundamental de este trabajo se centra en el estudio de la cinética de la fragilización de la fase ferrítica del material por medio de medidas de microdureza sobre dicha fase y sobre la fase austenítica, estudiando la evolución de los valores obtenidos con el tiempo de envejecimiento y con la temperatura del mismo. Ello supone de entrada admitir que la evolución de la cinética de fragilización de la ferrita, cuantificada por su microdureza, es análoga a la evolución de las transformaciones microestructurales propias de su envejecimiento. Asimismo, este estudio de la fragilización de la ferrita se relaciona con la aparición de la misma en el camino de rotura o superficies de fractura de ensayos de tenacidad, realizados con el material global fragilizado a los niveles analizados.

Dentro de este estudio de la cinética de la fragilización en la fase ferrítica se configuran como variables fundamentales las siguientes:

- Nivel máximo de fragilización alcanzable tras períodos largos de envejecimiento.
- Ritmo de aumento de dicha fragilización a una temperatura determinada (normalmente 400°C).
- Variación de dicho ritmo con la temperatura de envejecimiento (280 y 350°C).

Todas estas variables están obviamente asociadas al material, y más concretamente a la composición química del mismo. Las correlaciones entre las variables fundamentales citadas y la composición química han sido llevadas a cabo clásicamente tomando los valores globales de la misma [3,10], aunque se puede proponer sin duda el tomar los valores de la composición química de la fase ferrítica obtenidos por alguna de las técnicas de microanálisis conocidas.

4. MATERIALES Y METODO DE ENSAYO

Para llevar a cabo los ensayos, fueron utilizados tres tipos de material con procedencia y contenido en ferrita variables, respondiendo a la especificación CF8M. El primero de los materiales pertenece a una válvula de corte del circuito de recirculación de agua de una central nuclear del tipo agua en ebullición. Su composición química y su contenido en ferrita teórico, según el método empírico de los coeficientes de composición con los factores de equivalencia de Hull (δ_c) y según la fórmula empírica de Leger (δ_L), que tiene en cuenta el efecto del espesor [30], así como el contenido real determinado por técnicas metalográficas (δ_m), se recogen en la Tabla 1. Este material ha tenido una vida en servicio de unos 10 años (90.000 h) a una temperatura próxima pero inferior a la de funcionamiento de la central (280°C). Los otros dos materiales proceden de coladas experimentales realizadas expresamente para la ocasión, y sus composiciones químicas y contenidos en ferrita teórico y real se recogen en la misma Tabla 1. Los procesos de envejecimiento en laboratorio se realizaron a tres niveles diferentes de temperatura, de 280°C, 350°C y 400°C. Los aceros de las coladas experimentales fueron introducidos en los hornos y se extrajeron muestras de forma periódica para el control de la evolución de sus parámetros mecánicos, en este caso fundamentalmente microdureza y otros ensayos destructivos cuyos resultados mecánicos no son objeto directo del presente artículo pero cuya fractografía será aquí utilizada. En cuanto al material tomado de un elemento en servicio de una central, una parte de él fue sometido a un tratamiento térmico de regeneración a 1093°C y temple en agua, tras lo cual fue calentado de nuevo a temperatura de 280°C con el fin de determinar con precisión el envejecimiento equivalente que presentaba en origen. El resto del material fue introducido a las citadas temperaturas de 280°C, 350°C y 400°C y su control se realizó igual que en los casos anteriores.

El control de la cinética del envejecimiento sobre cada material y en cada estado se llevó a cabo a través de ensayos de microdureza Vickers con cargas de 25 gramos e indentaciones en las fases ferrítica y austenítica por separado. Debido al pequeño tamaño de las colonias de ferrita, fue preciso realizar sobre ellas series muy amplias de indentaciones que debieron sufrir un tratamiento estadístico selectivo. Para evitar la influencia de la austenita subyacente a una colonia ferrítica de espesor pequeño pero desconocido, a partir de las series de valores de microdureza se seleccionó el tercio de los valores más altos tras lo cual y dentro de él se halló la media de los valores válidos con un intervalo de confianza del 95% (Figura 1). Las indentaciones en la fase austenítica no plantearon problemas de interpretación.

Tabla 1. Composición química (% en peso) y contenido en ferrita de los aceros estudiados.

ACERO	COMPOSICION QUIMICA (% peso)						δ_c (%)	δ_L (%)	δ_m (%)
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo			
12F	0.035	0.70	1.10	18.6	10.4	2.00	8.6	14 ± 2.4	12.2
18F	0.076	0.83	1.25	19.4	9.6	2.29	12.5	17 ± 2.7	17.8
22F	0.045	0.82	1.23	18.4	8.9	2.36	16.7	22.2 ± 3.0	20.8

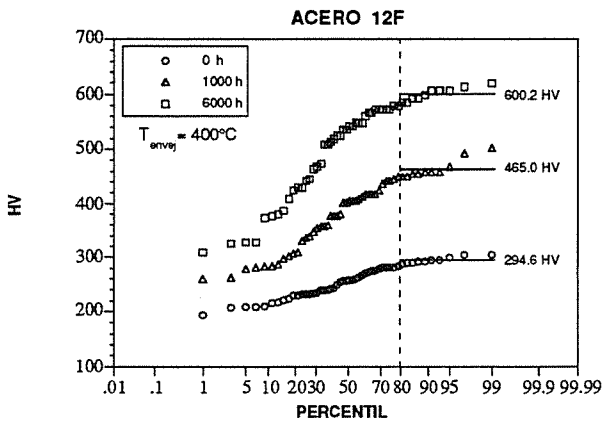


Figura 1. Niveles del porcentaje de las medidas de dureza y su procedimiento de selección.

5. RESULTADOS Y ANALISIS

Tal y como se prevé en la literatura para aceros de este tipo CF8M, se aprecia un aumento de dureza sensible en la fase ferrita para tiempos de envejecimiento medios a las tres temperaturas analizadas.

La observación de los resultados y su evolución con el tiempo de envejecimiento sugiere claramente el empleo de una ley exponencial con asíntota del tipo

$$HV(t) = A_h - B_h \exp(-t/\tau_h) \quad (2)$$

para cada temperatura y cada material, en la cual A_h será el valor máximo de dureza alcanzable en períodos muy largos de envejecimiento en la fase ferrítica, B_h es un incremento de dureza que determina el valor de la dureza inicial de partida de la ferrita, y τ_h es una medida de la rapidez de la fragilización a cada temperatura. Los tres valores deben estar asociados a la composición química de dicha fase, determinando τ_h el ritmo de aumento del endurecimiento asociada directamente a la cinética de la descomposición espinodal en α y α' a cada temperatura de envejecimiento. Por lo tanto, para cada material existen valores únicos de A_h y B_h , y existe también una variación con la temperatura de envejecimiento del parámetro τ_h .

Las modelizaciones de esta misma evolución en base a funciones matemáticas del tipo tangente hiperbólica que aparecen en la literatura [26] merecen una menor

consideración, ya que en ese caso algunos parámetros pierden sentido físico, y además ligeras variaciones en los resultados introducidos producen variaciones muy fuertes en los parámetros y conducen a conclusiones muy dispares, poco consistentes con la naturaleza del fenómeno.

A partir de los ajustes experimentales realizados, y teniendo en consideración pares tiempo-temperatura, es posible determinar de forma inmediata la energía de activación en cada caso. En efecto, para un mismo material envejecido a temperaturas T_i y T_j ($T_i \neq T_j$) los tiempos necesarios (t_i y t_j ; $t_i \neq t_j$) para alcanzar un mismo valor de dureza en la ferrita, están en la misma relación que las constantes de rapidez τ_{hi} y τ_{hj} correspondientes a los ajustes a esas temperaturas:

$$\frac{t_i}{t_j} = \frac{\tau_{hi}}{\tau_{hj}} \quad (3)$$

Combinando las ecuaciones (3) y (1) se llega fácilmente a la expresión:

$$\frac{t_i}{t_j} = e^{\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \right)} = \frac{\tau_{hi}}{\tau_{hj}} \quad (4)$$

de donde

$$U = \frac{T_i \cdot T_j}{T_j - T_i} R \ln \frac{\tau_{hi}}{\tau_{hj}} \quad (5)$$

ecuación que nos da directamente los valores de la energía de activación en función de las constantes τ_h de los ajustes realizados según la ecuación (2) a cada temperatura.

A continuación se presentan los resultados obtenidos por medio de este método para los materiales y temperaturas considerados.

5.1. Acero 12F

En la Figura 2, se observa la evolución de la microdureza Vickers con el tiempo de envejecimiento a los tres niveles de temperatura citados 280°C, 350°C, 400°C, para el acero procedente de la válvula, denominado según su contenido en ferrita como 12F. Vemos un correcto ajuste de los resultados con la ley

exponencial propuesta, con un aceptable coeficiente de correlación y un valor de saturación de dureza HV607 obtenido en el envejecimiento a 400°C y mantenido igual en los otros.

La energía de activación del proceso, tal como se observa en la Figura 3 en la que se representan pares temperatura-tiempo de envejecimiento para obtener una dureza HV340, resulta ser prácticamente análoga en los dos intervalos de temperaturas que podemos evaluar con nuestra experimentación, de 280-350°C y 350-400°C; por ello, podríamos hablar de una única energía de activación para el envejecimiento de la fase ferrítica de este acero en torno a 125 kJ/mol. A la misma conclusión se llega representando el coeficiente τ_h a cada nivel de envejecimiento.

propuesta es correcto, con un valor de saturación de HV616 obtenido en el envejecimiento a 400°C y con un buen coeficiente de correlación. Sin embargo, en este caso el envejecimiento a 280°C posee datos insuficientes para obtener de ellos conclusiones definitivas.

En la Figura 5 se observa la energía de activación en el tramo 350-400°C, cuyo valor es de 176.5 kJ/mol, así como la energía en el tramo 280-350°C, de valor 110.4 kJ/mol, obtenidos tras representar el parámetro τ_h frente a la temperatura. En trazo discontinuo se representa el intervalo 280-400°C con valor de $U=134.8$ kJ/mol. En este caso, la extrapolación hasta 280°C del rango 350-400°C, nos lleva a períodos de tiempo de envejecimiento, para obtener una cierta dureza, del orden de cinco veces mayores que los obtenidos en la realidad, lo cual constituye una predicción notablemente insegura. El considerar dos rangos es, sin duda, más preciso.

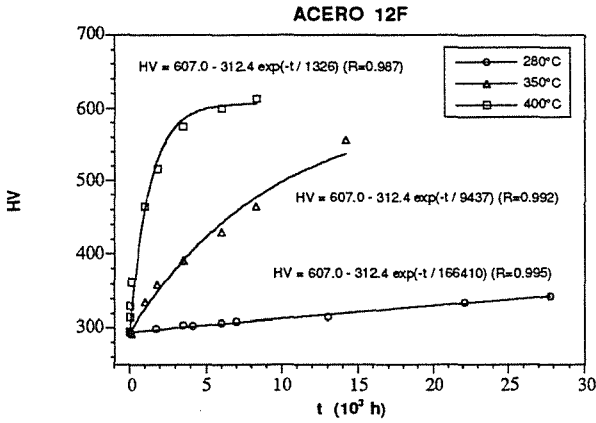


Figura 2. Evolución de la dureza de la ferrita con el envejecimiento para el acero 12F.

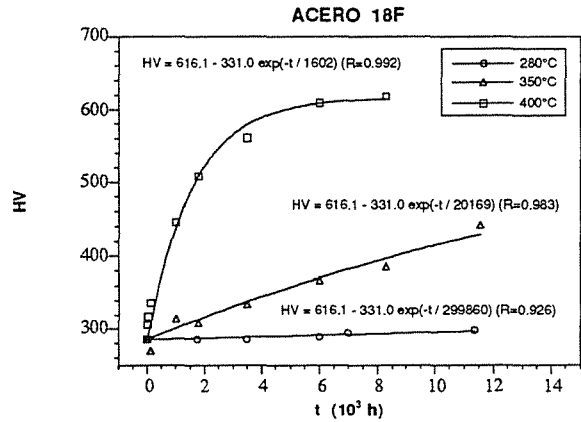


Figura 4. Evolución de la dureza de la ferrita con el envejecimiento para el acero 18F.

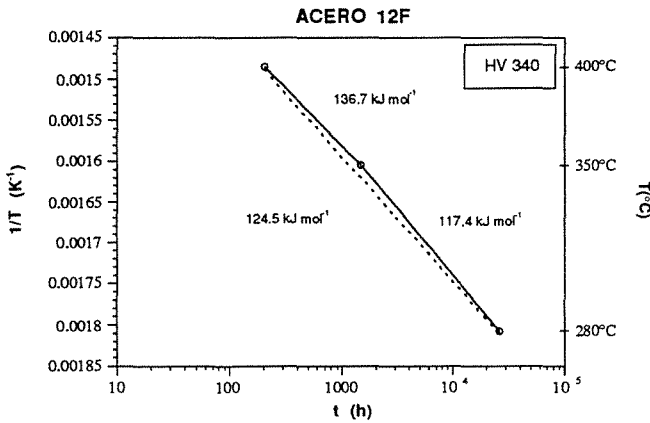


Figura 3. Pares tiempo-temperatura para un valor fijo de dureza en el acero 12F.

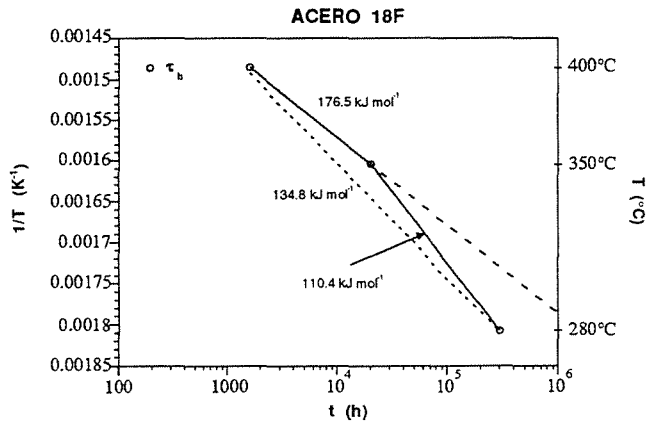


Figura 5. Pares parámetro de tiempo τ_h -temperatura para el acero 18F.

5.2. Acero 18F

En la Figura 4 se observa la evolución de la microdureza Vickers con el tiempo de envejecimiento a los tres niveles de temperatura, 280°C, 350°C y 400°C para el acero de la colada experimental denominada 18F por su contenido en ferrita. El ajuste con la ley exponencial

5.3. Acero 22F

En la Figura 6 se observa la evolución de la microdureza Vickers con el tiempo de envejecimiento a los tres niveles de temperatura, 280°C, 350°C y 400°C para el

acero de la colada experimental denominada 22F por su contenido en ferrita. El ajuste sigue siendo correcto a la ley exponencial propuesta, con un valor de saturación HV592 algo menor que en las coladas anteriores. También en este caso los tiempos de envejecimiento usados a 280°C y 350°C se han mostrado como insuficientes y las correlaciones así lo denotan.

El valor obtenido para la energía de activación (Figura 7) en el tramo 350-400°C es de 155.9 kJ/mol y está en el mismo orden de magnitud de los demás, y en el tramo 280-350°C es de 89.5 kJ/mol, lo que nos lleva a una situación similar a la del acero 18F en cuanto a la inseguridad de la extrapolación.

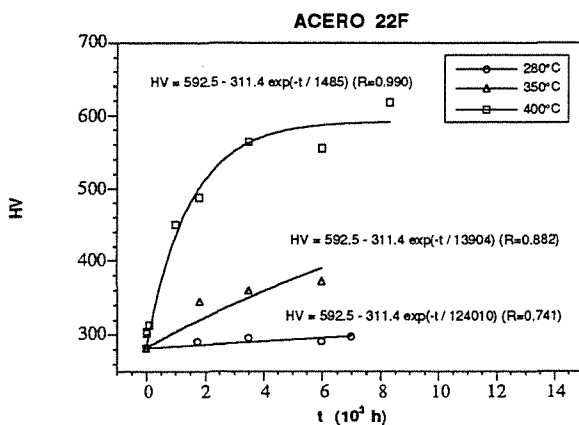


Figura 6. Evolución de la dureza de la ferrita con el envejecimiento para el acero 22F.

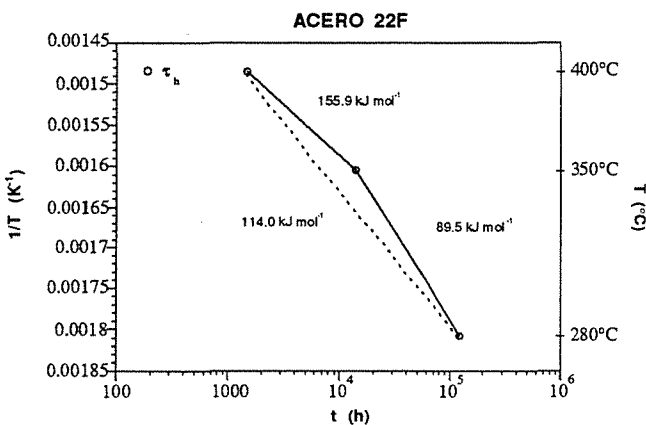


Figura 7. Pares parámetro de tiempo τ_h -temperatura para el acero 22F.

6. ESTUDIO DE LA FRACTOGRAFIA EN ENSAYOS DE TENACIDAD

Un trabajo anterior [31] de los mismos autores, realizó un estudio detallado sobre la aparición de la fase ferrita, rota por clivaje, en la superficie de fractura de los aceros 12F, 18F y 22F cuando han sido sometidos a ensayos de tenacidad al impacto Charpy y tenacidad a fractura J, observando un claro incremento, asociado a su

progresiva fragilización, de la presencia de ferrita en el camino de rotura al aumentar el envejecimiento.

Parece claro en este caso que el efecto de una fragilización local de la ferrita en la fragilización global del material, a través de los micromecanismos de rotura que se desencadenan entre una fase frágil (ferrita) y otra dúctil (austenita), se concreta en una presencia creciente de la fase frágil, creciente con su fragilidad, en forma de clivajes en el camino de rotura, que en general está formado mayoritariamente por coalescencia de microhuecos de la fase dúctil.

En la Tabla 2 podemos observar la fracción unitaria X_α de ferrita rota por clivaje en el camino de rotura de ensayos J y Charpy para el caso de fragilización más severa obtenido en los tres aceros envejecidos a 400°C durante períodos de tiempo largos. Comparando los resultados de ambos ensayos a temperatura ambiente (20°C), se aprecia la tendencia hacia una mayor proporción de ferrita en el camino de rotura en ensayos Charpy que en J.

Tabla 2. Fracción de ferrita máxima en la superficie de fractura.

Acero	X_α^J 20°C	X_α^{Cp} 280°C	X_α^{Cp} 20°C	X_α^{Cp} -80°C	X_α^{Cp} -196°C
12F	0.13 (14800)	0.04 (14800)	0.15 (14800)	0.32 (14800)	0.35 (4880)
18F	0.23 (10000)	0.05 (10000)	0.27 (10000)	0.31 (10000)	0.39 (3150)
22F	0.27 (9650)	0.17 (9650)	0.37 (9650)	0.43 (9650)	0.45 (3300)

En la Figura 8 se representa, para el acero 12F, la fracción unitaria de ferrita en el camino de rotura en función del grado de envejecimiento del material, homogeneizando este último hacia la temperatura de envejecimiento estándar de 400°C por medio de las energías de activación obtenidas anteriormente en los subrangos 400-350°C (136.7 kJ/mol) y 400-280°C (124.5 kJ/mol) para este acero. En dicha figura aparecen los puntos correspondientes al ensayo J a temperatura ambiente y a los ensayos Charpy a 280, 20, -80 y -196°C, ajustados en todo caso por medio de curvas que, en este acero, responden en general a la ecuación exponencial

$$X_\alpha = X_{\alpha, \text{sat}} [1 - \exp(-t/\tau_x)] \quad (6)$$

al no existir presencia de ferrita en el camino de rotura en las condiciones iniciales, excepto en el caso de los ensayos a -196°C.

El empleo de dicha ecuación de ajuste nos muestra, en el acero 12F, en general buenos coeficientes de correlación, y nos agrupa las cinco curvas en tres grupos que podrían ser denominados ensayos a alta temperatura (Charpy a 280°C), ensayos a temperatura ambiente (Charpy y J a

20°C) y ensayos a baja temperatura (Charpy a -80 y -196°C). Dichas curvas muestran una aparición gradual de ferrita clivada en el camino de rotura a un ritmo no demasiado diferente de su propio ritmo de fragilización, dado por el parámetro τ_h de la ecuación (2) que en este acero era de 1326 horas. En concreto, las curvas de ensayo a temperatura baja muestran ritmos algo más rápidos; la curva de ensayo a temperatura alta muestra un ritmo algo más lento; pero las curvas de ensayo J_{IC} y Charpy a temperatura ambiente muestran por un lado un ritmo similar al propio de la ferrita, y por otro un valor de saturación o asintótico de la ecuación exponencial muy convergente al contenido en ferrita del acero 12F, siendo un poco superior en el ensayo Charpy que en el ensayo J.

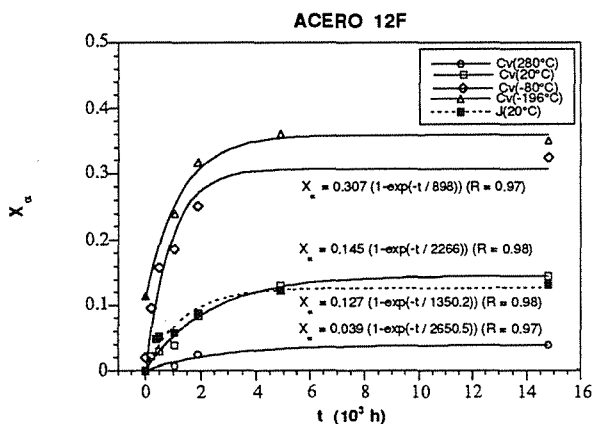


Figura 8. Relación entre X_α y t para el acero 12F.

La Figura 9 muestra, para el acero 18F, la fracción unitaria de ferrita en el camino de rotura en función del grado de envejecimiento equivalente del material a 400°C estimado a través de las correspondientes energías de activación obtenidas en el estudio de la evolución de la fragilización de la ferrita en este acero. Al igual que en el caso anterior, en el acero 18F aparecen los puntos resultantes de ensayos de tenacidad al impacto y a la fractura ajustados mediante la ecuación (6).

La observación de las curvas de la Figura 9 nos muestra ritmos de aparición de la ferrita clivada que son más rápidos en ensayos a baja temperatura, y más lentos en ensayos a alta temperatura. En los ensayos J y Charpy a temperatura ambiente, el ritmo es similar al propio de fragilización de la ferrita, y el valor de saturación o asintótico de la ecuación exponencial es muy convergente hacia el contenido en ferrita del acero 18F, siempre un poco superior en el ensayo Charpy que el J.

La Figura 10 muestra una representación análoga a las dos anteriores, en este caso para el acero 22F, en la cual aunque las tendencias son globalmente similares a lo descrito para el 12F y 18F, sin embargo cabe observar en ensayos a temperatura ambiente, tanto Charpy como J_{IC} , un ritmo de fragilización más rápido que el dado por el parámetro τ_h (1485 horas), y un valor de saturación del orden del 30% de ferrita en el camino de rotura en un acero de 22% de ferrita nominal. Ambas cosas pueden

estar asociadas a la circunstancia específica de este acero, en el cual la fase ferrita forma una red o malla continua dentro de la matriz austenítica, a diferencia de los 12F y 18F en los que la ferrita se encontraba en islas separadas dentro de la microestructura.

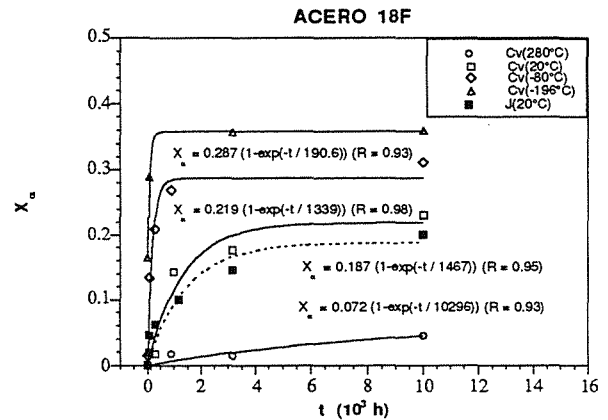


Figura 9. Relación entre X_α y t para el acero 18F.

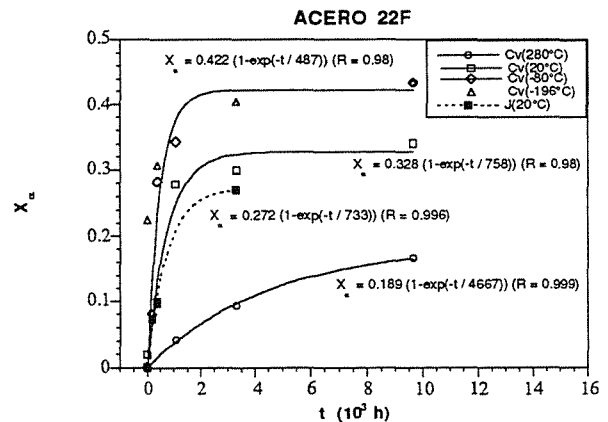


Figura 10. Relación entre X_α y t para el acero 22F.

En las tres figuras citadas se observa, para todos los materiales, una participación de la ferrita en el camino de rotura más acusada cuanto menor es la temperatura de ensayo de tenacidad, independientemente del nivel de fragilización analizado, y esto se refleja con claridad en los valores asintóticos de las curvas propios de envejecimientos largos. Las bajas temperaturas, que propician situaciones de fragilidad alta en el material, se asocian a ritmos rápidos de aparición de ferrita clivada y a proporciones altas de ésta. En el caso opuesto están los ensayos de tenacidad a temperatura alta en los que la ferrita clivada aparece más lentamente y en menor cuantía; esta evolución del fenómeno pasa por situaciones en que los ritmos son similares a los de fragilización de la ferrita por descomposición espinodal y parecen coincidir cuando las cantidades máximas de ferrita en el camino de rotura resultan ser similares al contenido de ferrita en el acero base. Las temperaturas de ensayo a las que se produce dicho efecto coinciden con la temperatura ambiente en los aceros 12F y 18F, siendo algo más alta de la ambiente en el acero 22F, lo cual se explica por la circunstancia específica del mismo antes

mencionada. La coincidencia de ambas circunstancias, ritmos de aparición de la ferrita clivada similares a los de su fragilización y proporciones iguales a las del acero global, puede no ser casual y resulta atractiva para profundizar en estudios posteriores.

Las proporciones más altas de ferrita rota por clivaje en la fractura global aparecen para situaciones extremas de envejecimiento largo y temperatura de ensayo baja en los tres aceros. Es el acero que posee de partida un contenido más alto en ferrita, 22F, el que muestra el valor más alto de los tres, del orden del 45%, en tanto que los aceros 12F y 18F muestran valores en torno al 35%.

Estos resultados refrendan la existencia de una correlación directa entre el envejecimiento del material, la fragilización de su fase ferrita, y el control que ésta lleva a cabo sobre el comportamiento frágil del material envejecido. Los modelos predictivos realizados en base a estos análisis [32] se basan en esta circunstancia.

7. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

- Para la comprensión y análisis de los efectos mecánicos de la fragilización por envejecimiento de la fase ferrita, resulta interesante el empleo de la función matemática tipo exponencial con asíntota, de utilidad notable en procesos que alcanzan situaciones de saturación en procesos térmicamente activados.
- Las energías de activación encontradas para todo el rango 250-400°C son consistentes entre sí y de valor en torno a 125 kJ/mol para los tres aceros de especificación CF8M. Sin embargo, la extrapolación de los resultados del rango de envejecimiento acelerado 350-400°C a la situación de servicio (280°C) queda en todos los casos del lado de la inseguridad. En ese sentido resulta mucho más preciso dividir el rango total en dos subrangos diferenciados 280°-350°C y 350°-400°C.
- Las energías de activación son calculables a partir del parámetro τ_h del ajuste exponencial. Además, resultan coherentes con la observación microestructural de la descomposición espinodal y precipitación de fase G como causa de la fragilización por envejecimiento de la fase ferrita.
- La aparición de ferrita, rota por clivaje, en el camino de rotura fractográfico es gradual y creciente con su envejecimiento y con la fragilización global del material y puede ser ajustada por una ecuación matemática similar a la utilizada con la microdureza.
- El ritmo temporal de la fragilización de la ferrita y el de su aparición en forma de clivaje en la rotura

son parecidos en ensayos a temperatura ambiente, mientras que el valor asíntótico o de saturación a tiempo infinito de dicha aparición nos lleva a proporciones de ferrita en el camino de rotura, obtenido en ensayos de tenacidad a temperatura ambiente, similares al contenido en ferrita de cada acero. Para ensayos bajo cero dicha proporción es mayor que el contenido en ferrita y su celeridad es mayor, mientras que para ensayos en caliente la proporción y la celeridad son menores.

8. AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de este trabajo se incluye dentro de un Proyecto de Investigación (Ref. MAT92-0359) financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT).

9. REFERENCIAS

- [1] Solomon, H. D. and Devine, T. M. Jr., "Duplex Stainless Steels - A Tale of Two Phases" *Duplex Stainless Steel*, R. A. Lula, Ed., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1983, pp. 693-756.
- [2] Leslie, W. C., *The Physical Metallurgy of Steels*, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [3] Chung, H. M., "Aging and Life Prediction of Cast Duplex Stainless Steel Components", *International Journal of Pressure Vessels & Piping*, Vol. 50, 1992, pp. 179-213.
- [4] Vitek, J. M., "G-Phase Formation in Aged Type 308 Stainless Steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 18A, 1987, pp. 154-156.
- [5] Vrinat, M., Cozar, R., and Meyzaud, Y., "Precipitated Phases in the Ferrite of Aged Cast Duplex Stainless Steels" *Scripta Metallurgica*, Vol. 20 (8), 1986, pp. 1101-1106.
- [6] Chung, H. M. and Leax, T. R., "Embrittlement of Laboratory and Reactor Aged CF3, CF8, and CF8M Duplex Stainless Steels", *Mat. Sci. Technol.*, Vol. 6, 1990, pp. 249-262.
- [7] De Nys, T. and Gielen, P. M., "Spinodal Decomposition in the Fe-Cr System", *Met. Transactions*, 1971, Vol. 2, pp. 1423-1428.
- [8] Lula, R. A., *Stainless Steel*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.
- [9] Trautwein, A. and Gysel, W., "Influence of Long-Time Aging of CF8 and CF8M Cast-Steel at Temperatures Between 300 and 500°C on Impact Toughness and Structural Properties", *Stainless Steel Casting, STP 756*, V. G. Behal and A. S. Melilli, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1982, pp. 165-189.
- [10] Slama, G., Petrequin, P., and Mager, T., "Effect of Aging on Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel Castings and Welds", SMIRT Post-Conference Seminar, Monterey, Ca., 1983, pp. 211-240.

- [11] Chopra, O. K. and Chung, H. M., "Long-Term Embrittlement of Cast Duplex Stainless Steels in LWR Systems", NUREG/CR-4503, 1986.
- [12] Chopra, O. K. and Chung, H. M., "Aging of Cast Duplex Stainless Steels in LWR Systems", *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 89, 1985, pp. 305-318.
- [13] Chung, H. M. and Chopra, O. K., "Microstructures of Cast-Duplex Stainless Steels After Long-Term Aging", Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, TMS-AIME, ANS, NACE Second International Seminar, Monterey, Ca., 1985, pp. 287-292.
- [14] Vignes, A., "Understanding of the Phenomena of Materials Degradation by Aging and Embrittlement Margin of Safety and Solutions to Limit or Avoid such Degradations", Nuclear Power Plant Aging, Availability Factor and Reliability Analysis, ASM International Conference, San Diego, Ca., 1985, pp. 165-168.
- [15] Mazorra, L., Gutiérrez-Solana, F., González, J. J., and Varona, J. M^a., "Análisis de la Fragilización por Envejecimiento a Baja Temperatura de los Aceros CF8M", *Revista de Metalurgia*, Vol. 25(6), 1989, pp. 411-419.
- [16] Massoud, J. P., Bethmont, M., and Champredonde, J., "Long-Term Aging of Cast Duplex Stainless Steels Between 300-400°C. Relationship Between Toughness Properties and Metallurgical Parameters", Proceedings of Duplex Stainless Steels'91, Beaune, 1991, pp. 93-100.
- [17] Miller, M. K. and Bentley, J., "APFIM and AEM Investigation of CF8 and CF8M Primary Coolant Pipe Steels", *Mat. Sci. Technol.*, Vol. 6, 1990, pp. 285-292.
- [18] Auger, P., Danoix, F., Menand, A., Bonnet, S., Bourgoïn, J., and Guttmann, M., "Atom Probe and Transmission Electron Microscopy Study of Aging of Cast Duplex Stainless Steels", *Mat. Sci. Technol.*, Vol. 6, 1990, pp. 301-313.
- [19] Auger, P., Danoix, F., Guttmann, M., and Blavette, D., "300-400°C Aging of the Ferrite of a Duplex Mo-Bearing Steel: an Atom Probe Investigation", Proceedings of Duplex Stainless Steels'91, Beaune, 1991, pp. 101-109.
- [20] Leax, T. R., Brenner, S. S., and Spitznagel, J. A., "Atom Probe Examination of Thermally Aged CF8M Cast Stainless Steel", *Metallurgical Transactions A*, vol. 23A, 1992, pp. 2725-2736.
- [21] Chopra, O. K., "Thermal Aging of Cast Stainless Steels in LWR Systems: Estimation of Mechanical Properties", PVP-Vol. 228 Nuclear Plant Systems/Components. Aging Management and Life Extension, ASME 1992, pp. 79-92.
- [22] Sánchez, L., Gutiérrez-Solana, F., Gorrochategui, I., and González, J. J., "Evolución de la Tenacidad a Fractura con el Envejecimiento Térmico a Baja Temperatura en Aceros Inoxidables Dúplex", *Anales de Mecánica de la Fractura*, 10, 1993, pp. 120-124.
- [23] Sánchez, L., Gutiérrez-Solana, F., and González, J. J., "Influencia del Envejecimiento Térmico a Baja Temperatura sobre la Microdureza y la Resiliencia en Aceros Inoxidables Dúplex", Actas del I Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, Madrid, 1993, pp. 249-254.
- [24] Sánchez, L., Gutiérrez-Solana, F., Gorrochategui, I. and González, J. J., "The Effect of Temperature on Low Temperature Aging Embrittlement of Duplex Stainless Steels", Proceedings of Tenth European Conference on Fracture, Berlin, 1994, pp. 823-828.
- [25] Grobner, P. J., "The 885°F (475°C) Embrittlement of Ferritic Stainless Steels", *Metallurgical Transactions*, Vol. 4, 1973, pp. 251-260.
- [26] Pumphrey, P. H. and Akhurst, K. N., "Aging Kinetics of CF3 Cast Stainless Steel in Temperature Range 300-400°C", *Mat. Sci. Technol.*, Vol. 6, 1990, pp. 211-219.
- [27] Brown, J. E., Cerezo, A., Godfrey, T. J., Hetherington, M. G., and Smith, G. D. W., "Quantitative Atom Probe Analysis of Spinodal Reaction in Ferrite Phase of Duplex Stainless Steels", *Mat. Sci. Technol.*, Vol. 6, 1990, pp. 293-300.
- [28] Alexander, K. B., Miller, M. K., Alexander, D. J., and Nanstad, R. K., "Microscopical Evaluation of Low Temperature Aging of Type 308 Stainless Steels Weldments", *Mat. Sci. Technol.*, Vol. 6, 1990, pp. 314-320.
- [29] Bonnet, S., Bourgoïn, J., Champredonde, J., Guttmann, D., and Guttmann, M., "Relationship Between Evolution of Mechanical Properties of Various Cast Duplex Stainless Steels and Metallurgical and Aging Parameters: Outline of Current EDF Programmes", *Mat. Sci. Technol.*, Vol. 6, 1990, pp. 221-229.
- [30] Leger, M. T., "Predicting and Evaluating Ferrite Content in Austenitic Stainless Steels", *Stainless Steel Casting*, STP 756, V. G. Behal and A. S. Melilli, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1982, pp. 105-125.
- [31] Sánchez, L., Gutiérrez-Solana, F. and González, J. J., "Modelización de la Fragilización por Envejecimiento en Aceros Dúplex a través del Camino de Rotura", *Anales de Mecánica de la Fractura*, 13, 1996, pp. 340-345.
- [32] Sánchez, L., "Fragilización por Envejecimiento a Baja Temperatura en Aceros Inoxidables Austenoferríticos", Tesis doctoral, Universidad de Cantabria, Santander, España, 1996.