

ESTUDIO Y MODELO PREDICTIVO DE LA FRAGILIZACIÓN POR ENVEJECIMIENTO A BAJA TEMPERATURA EN ACEROS INOXIDABLES DUPLEX

Dentro del marco de un estudio general sobre la fragilización por envejecimiento a baja temperatura (280-400°C) de aceros inoxidable austenoferríticos se ha obtenido una relación entre el envejecimiento, medido a partir de la evolución de la dureza de la ferrita, y la fragilización global del material, determinado mediante ensayos de tenacidad a fractura e impacto. La correlación existente entre el incremento de dureza de la ferrita y el porcentaje de dicha fase en el camino de rotura sustenta dicha relación, permitiendo el desarrollo de un modelo predictivo de aplicación al diseño que permite obtener las curvas de resistencia a la fractura, para cualquier nivel de envejecimiento, a partir de la composición química y de las propiedades del acero en el estado sin envejecer.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los aceros inoxidable austenoferríticos han sido ampliamente utilizados en las últimas décadas en las industrias químicas, petroquímicas y energéticas. Estos aceros presentan normalmente una microestructura dúplex de islas de ferrita distribuidas dentro de una matriz austenítica. La presencia de ferrita en la estructura dúplex introduce una serie de mejoras con respecto a los aceros austeníticos entre las que destacan principalmente el aumento de la resistencia a la fisuración en caliente y adicionalmente aumenta el límite elástico, la resistencia a la corrosión bajo tensión y mejora la soldabilidad.

Sin embargo, un número importante de estudios [1-4] han puesto de manifiesto que estos aceros son susceptibles a procesos de envejecimiento a baja temperatura (280-400°C) debido a una serie de mecanismos de evolución microestructural tales como la descomposición espinodal de la ferrita y la precipitación de fase G también en la ferrita. Está claramente demostrado [1-2, 5-7] que los procesos de envejecimiento fragilizan el material, produciendo un aumento de la dureza de la ferrita y como consecuencia un descenso en la resistencia al impacto en estos aceros. La fragilización ha sido observada principalmente a partir de la evolución de las curvas resiliencia-temperatura (C_v - T). Como estas curvas no son válidas para el diseño se considera de gran importancia el encontrar otros parámetros del material válidos para el diseño de componentes,

como puede ser la curva J_k de resistencia a la fractura. Con este objetivo principal se ha planteado este trabajo en el cual se pretende desarrollar un método de previsión que permita determinar las curvas J_k de los aceros dúplex para cualquier nivel de envejecimiento. Para alcanzar este objetivo final es necesario cubrir una serie de objetivos parciales:

- Estudiar la evolución de un parámetro local como es la dureza de la ferrita que es una medida del envejecimiento.
- Estudiar la evolución de parámetros globales tales como la resiliencia C_v y la tenacidad a fractura que dan una medida de la fragilización global del material de estructura bifásica.
- Encontrar una relación entre el envejecimiento de la ferrita y la fragilización global a través del estudio fractográfico.

MATERIAL Y TRATAMIENTOS DE ENVEJECIMIENTO

En la Tabla I se muestra la composición química y el contenido en ferrita de los tres aceros estudiados, identificados como 12F, 18F y 22F en función de su contenido en ferrita. El acero 12F es un acero inoxidable dúplex comercial de especificación CF8M perteneciente a una válvula que estuvo en servicio en una central energética durante 10 años a una temperatura próxima a 280°C. Los aceros 18F y 22F forman parte de dos coladas experimentales de contraste.

Los tratamientos de sobre-envejecimiento llevados a cabo sobre el acero 12F a 280, 350 y 400°C llegaron hasta 18000, 14000 y 14800 horas, respectivamente. Sobre los aceros 18F y 22F se realizaron tratamientos de envejecimiento a las tres temperaturas hasta unos valores máximos en torno a 10000 horas.

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA LOCAL

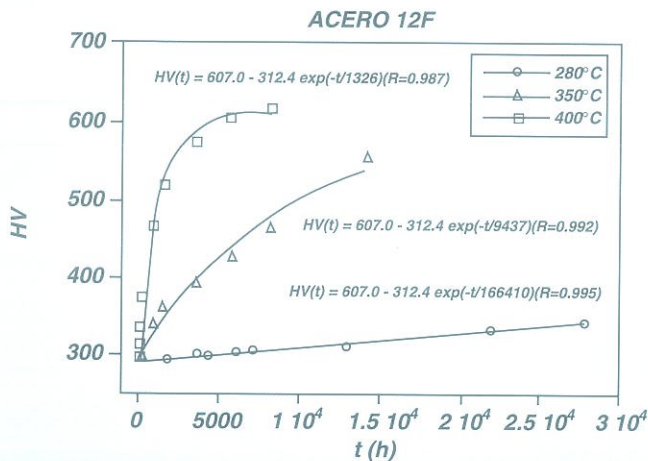
Ensayos de microdureza

Se llevó a cabo un estudio de la evolución de la dureza de cada una de las fases, austenita y ferrita, no observándose ningún efecto del envejecimiento sobre la primera. Sin embargo, la dureza de la ferrita para los tres aceros aumenta

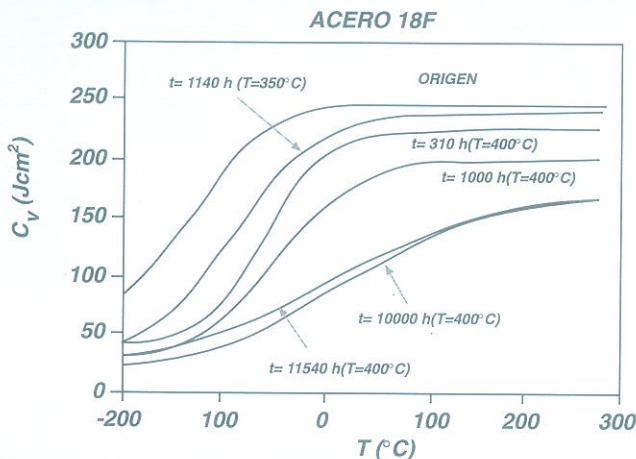
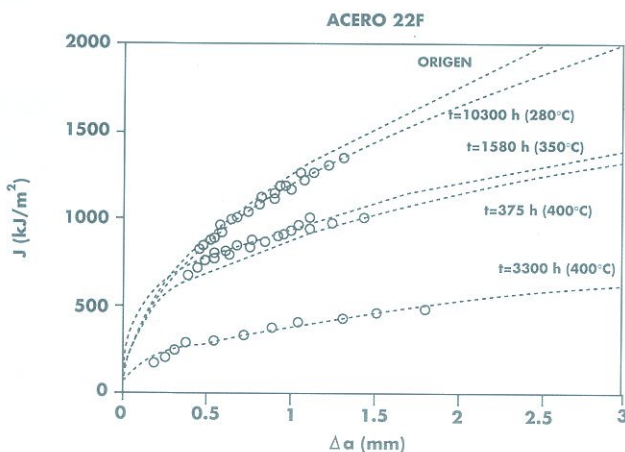
Tabla I
COMPOSICIÓN QUÍMICA (% EN PESO) Y CONTENIDO EN FERRITA DE LOS ACEROS ESTUDIADOS

Acero	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	% α
12F	0.035	0.70	1.10	18.6	10.4	2.00	12.2
18F	0.076	0.83	1.25	19.4	9.6	2.29	17.8
22F	0.045	0.82	1.23	18.4	8.9	2.36	20.8

F I. Evolución de la dureza de la ferrita para el acero 12F



F II. Evolución de las curvas resiliencia-temperatura para el acero 18F

F III. Evolución con el envejecimiento a diferentes temperaturas de las curvas J_R para el acero 22F

con el tiempo de envejecimiento a las tres temperaturas, con una clara tendencia a la saturación desde valores próximos a 300 HV hasta 600 HV siguiendo un modelo evolutivo [8-9] que se ajus-

ta muy bien a una ley exponencial creciente. En la Figura I se muestra, a modo de ejemplo, la evolución de la dureza de la ferrita para el acero 12F.

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA GLOBAL

Ensayos de tenacidad al impacto

Los ensayos de impacto se realizaron a las temperaturas de -196, -80, 20 y 280°C sobre los tres aceros para los diferentes niveles de envejecimiento a las tres temperaturas, con el objeto de determinar las curvas de transición dúctil-frágil. En la Figura II se presenta un ejemplo de la evolución con el envejecimiento de las curvas de transición dúctil-frágil para el acero 18F. En dicha figura se observa que a medida que aumenta el envejecimiento se tiene un claro descenso del nivel superior de la curva de transición así como un desplazamiento de la temperatura de transición hacia temperaturas más altas. Estos efectos han sido más acusados cuanto mayor es el contenido en ferrita del acero.

Ensayos de tenacidad a fractura

Se llevaron a cabo ensayos de tenacidad a la fractura sobre los tres materiales en los diferentes niveles de envejecimiento a 280, 350 y 400°C. Para la caracterización a fractura se siguió el método basado en la determinación de las curvas J_R propuesto por el Grupo Europeo de Fractura y recogido en la normativa europea ESIS P1-92 [10] en su versión de la probeta única. La metodología seguida así como algunos resultados aquí presentados han sido descritos detalladamente en una serie de trabajos previos [11-12]. En la Figura III se presentan las curvas J_R de resistencia a la fractura más representativas obtenidas para el acero 22F. En ella puede observarse una clara pérdida de tenacidad del material con el tiempo de envejecimiento.

A partir de las curvas J_R ajustadas mediante la función potencial

$$J_R = A \cdot \Delta a^D \quad (1)$$

se determinaron dos parámetros, uno de ellos asociado a la iniciación, $J_{0.2/8U}$, que se define como la resistencia a la fractura tras 0.2 mm de desgarro estable de la fisura. El otro parámetro de interés es el módulo de desgarro, que está relacionado con la propagación de la fisura una vez iniciada, y por tanto con la pendiente de la curva J_R y viene definido por

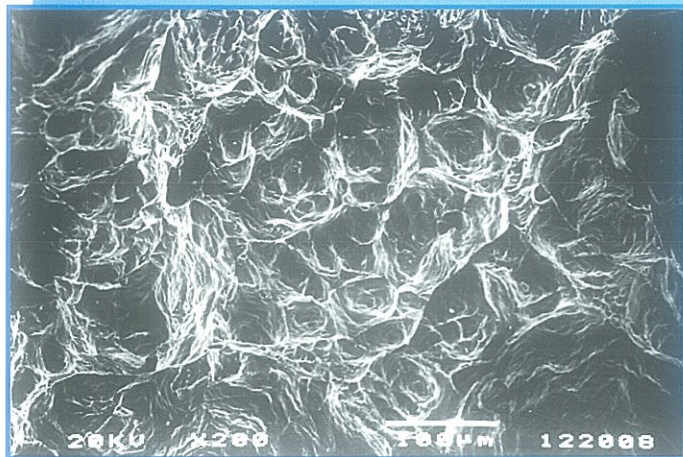
$$T_R = \frac{dJ_R}{d\Delta a} = A \cdot D \cdot \Delta a^{D-1} \quad (2)$$

Fractografía

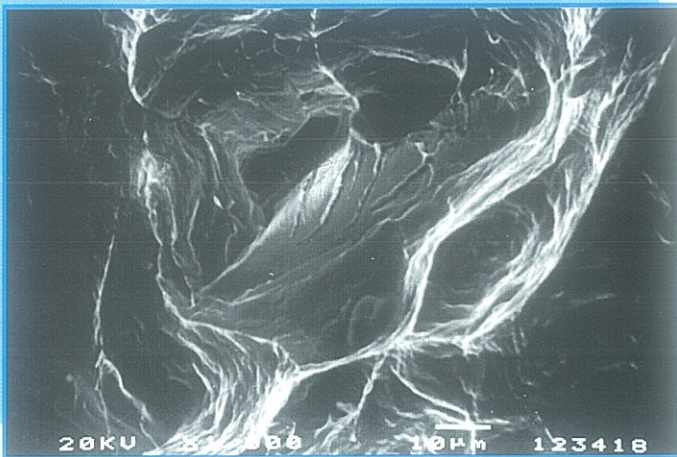
A partir de las probetas de impacto y tenacidad se llevó a cabo un estudio exhaustivo, mediante microscopía electrónica de barrido, de las superficies de fractura con el objeto de caracterizar los mecanismos de rotura tanto de la austenita como de la ferrita y cuantificar el porcentaje de rotura a través de cada fase.

En la Figura IV se muestra la superficie de rotura de una probeta de tenacidad del acero 12F sin

F IV. Aspecto general de la superficie de fractura del acero 12F sin envejecer.



F V. Ferrita rota en la superficie de fractura del acero 12F sin envejecer. del acero 12F envejecido 14800 horas a 400°C.



envejecer. El tipo de rotura es dúctil por formación de huecos no observándose presencia de la fase ferrítica en la rotura.

La Figura V ofrece un detalle de rotura en una probeta de tenacidad del acero 12F envejecido 14800 horas a 400°C. En ella se observa como el microhueco presenta en su interior una isla de ferrita rota de modo frágil por clavaje. En esta probeta aparece casi un 9% de superficie rota a través de la ferrita.

En la Tabla II se presentan los valores máximos de la fracción de ferrita en la superficie de fractura para cada uno de los aceros en cada tipo de ensayo. Debajo de cada valor de la fracción de ferrita se ha añadido el tiempo de envejecimiento en horas a 400°C para alcanzar dicha situación. En general, tanto en los ensayos de tenacidad como en los de impacto, se tiene que a medida que el tiempo de envejecimiento aumenta hay una mayor presencia de ferrita en el camino de rotura [8] y que para niveles de envejecimiento semejantes la fracción de ferrita en la superficie de rotura aumenta con el contenido en ferrita del acero. Por otra parte, cabe destacar que en los ensayos de impacto se tiene mayor presencia de ferrita en la rotura cuanto menor es la temperatura de ensayo.

MODELO FENOMENOLÓGICO

A partir de los resultados del exhaustivo estudio fractográfico se desarrolló un modelo fenomenológico de fractura. En dicho modelo se relacionan el parámetro de iniciación $J_{0.2/BL}$ y el módulo de desgarro $T_R = A \cdot D$, para un valor del incremento de la longitud de fisura $\Delta a = 1$ mm, con el porcentaje de ferrita rota en la superficie de rotura a través de las siguientes expresiones:

$$J_{0.2/BL} = J_{0.2/BL}^y \cdot X_y (1 - \mu_J \cdot X_\alpha) \quad (3)$$

$$T_R = T_R^y \cdot X_y (1 - \mu_J \cdot X_\alpha) \quad (4)$$

donde X_y y X_α son, respectivamente, las fracciones unitarias de austenita y ferrita en la superficie de fractura y $J_{0.2/BL}^y$ y T_R^y son los valores asociados con la austenita, los cuales coinciden con los valores para cada acero en el estado sin en-

vejecer debido a que en este caso toda la fractura tiene lugar a través de la austenita. Por otra parte μ_J y μ_T son unos parámetros de ajuste que están relacionados con el efecto que tiene la superficie de ferrita rota sobre $J_{0.2/BL}$ y T_R respectivamente. El comportamiento de estos parámetros, al exigirles que cumplan las ecuaciones (3) y (4), es decreciente con X_α y se ajustan con una buena correlación a las siguientes ecuaciones

$$\mu_J = 2.1 + 9.5 \cdot \exp(-9.9 \cdot X_\alpha) \quad (5)$$

$$\mu_T = 2.1 + 5.2 \cdot \exp(-9.3 \cdot X_\alpha) \quad (6)$$

Asimismo para la energía de rotura por impacto a cada nivel de temperatura de ensayo se llega a una expresión semejante dada por:

$$C_v = C_v^y \cdot X_y (1 - \mu_C \cdot X_\alpha)$$

(7)

donde C_v^y es la energía de rotura unitaria asociada a la austenita y μ_C es un parámetro que está relacionado con el efecto que tiene la superficie de ferrita rota sobre la energía de rotura por impacto. Este parámetro puede ajustarse para cada temperatura de ensayo, sin embargo se puede utilizar con suficiente precisión para todas las temperaturas de ensayo la expresión:

Tabla II
FRACCIÓN DE FERRITA MÁXIMA EN LA SUPERFIE DE FRACTURA

Acero	X'_α 20°C	X^{cv}_α 280°C	X^{cv}_α 20°C	X^{cv}_α -80°C	X^{cv}_α -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)

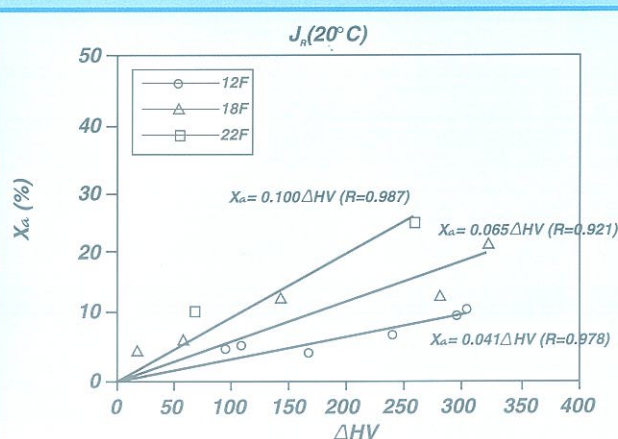
$$\mu_C = 2.26 + 30.0 \cdot \exp(-70.6 \cdot X_\alpha) \quad (8)$$

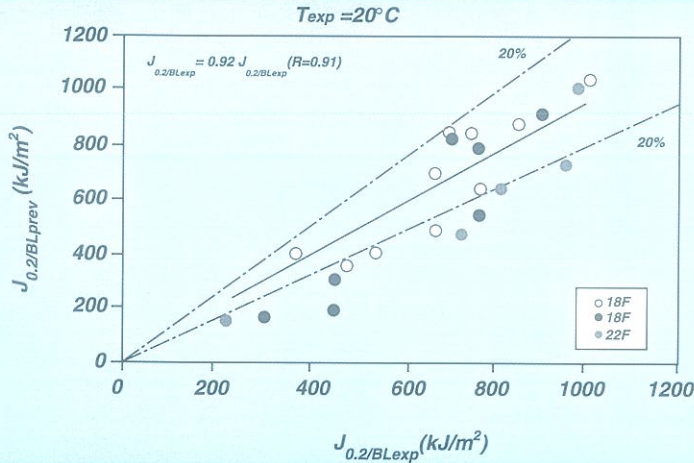
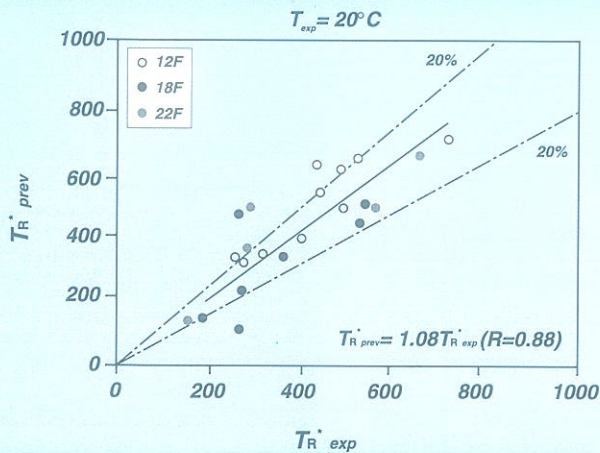
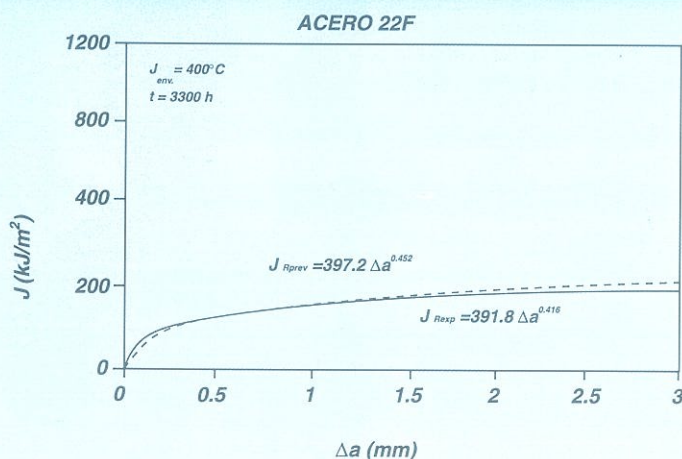
Con este modelo se puede determinar los valores de $J_{0.2/BL}$, T_R y C_v para cualquier estado de envejecimiento a partir del porcentaje de ferrita en la superficie de fractura.

CONEXIÓN ENTRE ENVEJECIMIENTO Y FRAGILIZACIÓN

El estado de fragilización local de la ferrita,

F VI. Relación entre el incremento de la dureza y el porcentaje de ferrita en la superficie de rotura de las probetas de tenacidad a fractura para cada material



F VII. Relación entre $J_{0.2BLprev}$ y $J_{0.2BLexp}$ para los tres acerosF VIII. Relación entre T_{Rprev} y T_{Rexp} para los tres acerosF IX. Curva J_R prevista por el método y curva experimental (Acero 22F envejecido 3300 horas a 400°C)

debido a su envejecimiento, es una de las variables de influencia en la fragilización global, por lo que se considera de gran interés determinar la conexión entre ambas. Para ello se buscó una relación entre el incremento de dureza de la ferrita y su grado de presencia en la superficie de rotura. La Figura VI muestra que dicha relación se ajusta bien con una función lineal del tipo

$$X_{\alpha}^{J_R}(\%) = m_J \cdot \Delta HV \quad (9)$$

para cada uno de los aceros en los ensayos de tenacidad a fractura. Además se ha encontrado que la pendiente de dichas rectas es creciente con el porcentaje en ferrita del acero, ajustándose para los ensayos J mediante una ley del tipo

$$m_J = -0.0420 + 0.0065 \cdot \% \alpha \quad (10)$$

con un coeficiente de correlación de 0.96. Sustituyendo la ecuación (10) en la (9) se obtiene

$$X_{\alpha}^{J_R}(\%) = (-4.20 + 0.65 \cdot \% \alpha) \cdot 0.01 \cdot \Delta HV \quad (11)$$

Para el caso de los ensayos de impacto a temperatura ambiente se obtuvo que m se ajustaba mediante la ecuación de la recta

$$m_C = -0.0912 + 0.0102 \cdot \% \alpha \quad (12)$$

con un coeficiente de correlación de 0.98. Sustituyendo la ecuación (12) en una ecuación similar a la (9) se obtiene

$$X_{\alpha}^{Cv}(\%) = (-9.12 + 1.02 \cdot \% \alpha) \cdot 0.01 \cdot \Delta HV \quad (13)$$

Con esta relación obtenida entre el incremento de dureza de la ferrita y el porcentaje de dicha fase en el camino de rotura y el modelo fenomenológico presentado en el apartado anterior se tiene un método para determinar los parámetros de tenacidad a fractura e impacto para cualquier nivel de envejecimiento definido por la dureza de la ferrita [8].

APLICACIONES

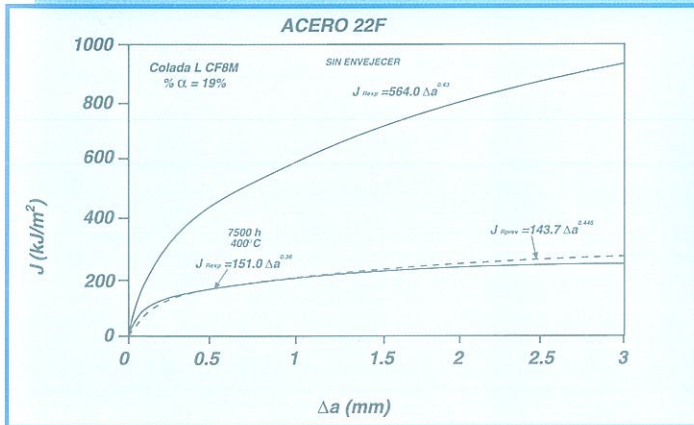
Las Figuras VII y VIII muestran las predicciones para los tres aceros utilizando las ecuaciones (3) y (4) frente a los valores experimentales. Estas predicciones tienen un coeficiente de correlación en ambos casos superior a 0.88. En general las predicciones resultantes dan un error de menos de un 20%, y en aquellos casos en que dicho error es superior, quedan siempre del lado de la seguridad.

Utilizando las ecuaciones (3) y (4) junto con las (5) y (6), y teniendo en cuenta la relación (11) es posible obtener la curva J_R para cualquier nivel de envejecimiento definido por la dureza de la ferrita [8]. La Figura IX muestra el excelente ajuste obtenido entre la curva predicha por el modelo y la curva experimental para el acero 22F envejecido 3000 horas a 400°C. La Figura X muestra un ejemplo de aplicación del método de previsión a un acero CF8M con un 19% de ferrita encontrado en la bibliografía [7]. En dicha figura se presentan las curvas experimentales en origen y saturación que aparecen en la referencia [7] junto con la curva prevista por el método aquí desarrollado y puede observarse muy buen acuerdo entre ambas, lo que ratifica la bondad del método.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran claramente que la fase ferrítica de los aceros dúplex sufre un endurecimiento que tiene como consecuencia una importante pérdida de tenacidad con el envejecimiento en el intervalo 280-400°C, observada

F X. Curva J_R prevista por el método y curva experimental de un acero envejecido 7500 horas a 400°C (Referencia [7])



tanto en régimen estático como dinámico. La tenacidad de los aceros duplex queda directamente determinada en función del porcentaje de ferrita en el camino de rotura (X_w). Basándose en este parámetro junto con los valores de la tenacidad en el estado sin envejecer, se ha definido un modelo fenomenológico que predice, con márgenes de error inferiores al 20%, los comportamientos experimentales observados. El modelo está apoyado por la conexión entre envejecimiento y fragilización establecido a través de la presencia de ferrita en el camino de rotura, es decir a través de su participación local en los mecanismos de rotura. El envejecimiento de estos aceros establece una fragilización local de la ferrita disminuyendo su energía propia de rotura. A medida que el envejecimiento avanza la fragilización local es mayor y las condiciones locales en el entorno de un defecto o fisura son favorables a provocar un mayor número de roturas de islas ferríticas por clivaje en su entorno. Alcanzadas éstas, la energía global disminuye proporcionalmente a su número. La existencia de este nexo de unión entre envejecimiento y fragilización, se plasma en una relación directa entre sus variables más significativas, la dureza de la ferrita, o su incremento, como representante del envejecimiento y el porcentaje de ferrita en el camino de rotura, como variable representativa de la fragilización alcanzada. Esta relación se muestra dependiente del contenido en ferrita de estos aceros, por lo que la ferrita afecta a la fragilización amplificando a través de su cantidad presente en el material el efecto de su fragilidad asociada a las transformaciones microestructurales que el envejecimiento genera.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado bajo el apoyo y la financiación de la empresa Nuclenor, S.A. en el marco de un Proyecto de Investigación con la Universidad de Cantabria, y de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) en el Proyecto MAT92-0359.

REFERENCIAS

[1] Chopra, O. K. and Chung, H. M., "Aging of

Outline of Current EDF Programmes", Materials Science and Technology, Vol. 6, 1990, pp. 221-229.

[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] Miller, M. K. and Bentley, J., "APFIM and AEM Investigation of CF8 and CF8M Primary Coolant Pipe Steels", Materials Science and Technology, Vol. 6, 1990, pp. 285-292.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 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.

[8] Sánchez, L., "Fragilización por Envejecimiento a Baja Temperatura en Aceros Inoxidables Austenoferríticos", Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, Santander, España, 1996.

[9] González, J.J., Gutiérrez-Solana, F., Sánchez, L., and Setién J., "Low-Temperature Aging Kinetics in Cast Duplex Stainless Steels: Experimental Characterization", Journal of Testing and Evaluation. Pendiente de publicación (Marzo 1997).

[10] ESIS P1-92, "ESIS Recommendations for Determining the Fracture Resistance of Ductile Materials", European Structural Integrity Society, January 1992.

[11] Sánchez, L., Gutiérrez-Solana, F., Gorroategui, I. and González, J. J., "The Effect of Temperature on Low Temperature Aging Embrittlement of Duplex Stainless Steels", Proceedings of Tenth European Conference on

Cast Duplex Stainless Steels in LWR Systems", Nuclear Engineering and Design, Vol. 89, 1985, pp. 305-318.
[2] Bonnet, S., Bourgoin, J., Champredonde, J., Guttman, D., and Guttman, M., "Relationship Between Evolution of Mechanical Properties of Various Cast Duplex Stainless Steels and Metallurgical and Aging Parameters:

Fracture, Berlin, 1994, pp. 823-828.

[12] Sánchez, L., Gutiérrez-Solana, F., and González, J., "Toughness and Impact Energy of Aged Duplex Stainless Steels: Evolution and Correlation". Materials Ageing and Components Life Extension. Editado por EMAS. Milan, Oct. 1995, pp. 519-24.



Federico GUTIÉRREZ-SOLANA SALCEDO, Doctor Ingeniero de Caminos por la Universidad Politécnica de Madrid, es Catedrático de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Cantabria. Es Director del Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de los Materiales (LADICIM, sito en la E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos de la Universidad de Cantabria). Ha sido investigador asociado y profesor invitado en Carnegie Mellon University (Pittsburgh) y Tufts University (Boston). Ha dirigido y dirige diferentes proyectos de investigación científica y tecnológica en el ámbito del comportamiento mecánico de los materiales en relación con su microestructura en el marco europeo (CECA, BRIT, OIEA,...) y nacional (CICYT,...), bajo financiación pública y privada.



Luciano SÁNCHEZ ARAMBURU, Doctor en Ciencias Físicas por la Universidad de Cantabria en 1996, es Profesor Ayudante de Facultad y E.T.S. del área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica en la E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos de la citada Universidad. Es técnico de laboratorio y responsable operador del Servicio de Microscopía Electrónica del Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de los Materiales (LADICIM) de la Universidad de Cantabria. Ha participado en diferentes proyectos de investigación dentro del campo de la Ciencia de los Materiales, principalmente en el marco de la relación microestructura-comportamiento mecánico.