

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



TESIS DOCTORAL

Caracterización del proceso de recuperación en aleaciones ODS base Fe

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Gemma Pimentel Fraga

Director

Carlos Capdevila Montes

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA



CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE
RECUPERACIÓN EN ALEACIONES ODS BASE Fe

Tesis Doctoral
GEMMA PIMENTEL FRAGA

Director:
Dr. D. Carlos Capdevila Montes



Grupo de Investigación MATERIALIA
Departamento de Metalurgia Física
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Madrid, Junio 2014



A mi suegro: fuiste muchas cosas menos cualquiera.

*(...) Quien no haya experimentado la
irresistible atracción de la ciencia, no podrá
comprender su tiranía (...)*

Mary Shelley (Frankenstein)

*(...) Nosotros lo encontramos. Solo somos
hombres, ni Dioses, ni Gigantes, solo
hombres (...)*

William Smith (Conan El Bárbaro)

La presente Memoria constituye la Tesis Doctoral de Dña. Gemma Pimentel Fraga, presentada en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Este trabajo ha sido realizado en el Grupo Materialia del Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), bajo la dirección del Dr. D. Carlos Capdevila Montes, Investigador Científico del CSIC.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda, dada de muy diversas formas, han colaborado en la realización del presente trabajo. En especial al Dr. D. Carlos Capdevila Montes, director de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años.

Al Dr. D. Manuel Carsí Cebrián (2009 – 2013) y Dr. D. José Luis González Carrasco (2013 – actualidad), Directores del CENIM, por poner a mi disposición todos sus recursos sin los que hubiera sido imposible realizar el trabajo de investigación y al MINECO el apoyo en forma de la beca predoctoral FPI (BES-2010-032747) y dos becas de estancia en el extranjero: EEBB-I-12-03885 en el *Oak Ridge National Laboratory (ORNL)*, U.S. y EEBB-I-2013-07176 en la *University of Liverpool*, U.K.

Gracias al grupo Materialia, al Prof. D. Carlos García de Andrés por darme la oportunidad de reconducir mi carrera profesional, al Dr. D. Carlos García Mateo, Dra. Dña. Francisca García Caballero y Dr. D. David San Martín por todos sus consejos profesionales y personales.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud a otros miembros del grupo, D. Javier Vara por su profesionalidad, alegría y creatividad y D. Nacho Ruiz por su gran disposición a ayudar y mantener un buen ambiente. Sin el trabajo de ambos no se podría haber recogido ningún fruto. Y a D. Jesús Chao por toda la ayuda prestada en el Laboratorio de Ensayos Mecánicos del CENIM y su eterna curiosidad, que ha hecho despertar la mía en muchos momentos.

A todos aquellos que colaboraron, de alguna manera, en mi formación, a la Dra. Dña. M^a Jesús Bartolomé y Dr. D. Víctor López toda su ayuda en el Laboratorio de Metalografía del CENIM. A la Prof. Dña. Paloma Adeva Ramos por poner a mi disposición todos los equipos del Laboratorio de Microscopía Electrónica del CENIM y a D. Alfonso García Delgado por toda la ayuda en el manejo de los equipos. Dr. D. Félix A. López por facilitarme el acceso a los equipos de calorimetría y análisis térmico del Laboratorio de Reciclado localizado en el Departamento de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales del CENIM. Al Prof. D. José M^a González Calbet, director del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME), por permitir el uso de las instalaciones. Al Prof. D. Vicente Amigó del Centro de Microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) así como a D. Manuel Planes por la ayuda prestada. Al Dr. D. Michael K. Miller por darme la posibilidad de iniciarme en el difícil mundo del *Atom Probe Tomography*. Al Prof. D. Gordon J. Tatlock y Prof. D. Andy Jones, por abrirme las puertas de la Universidad de Liverpool y al centro NiCaL de la misma por permitir el uso de sus instalaciones.

Dr. Karl Dawson y Thomas Bögelein (Universidad de Liverpool) por la transferencia de su conocimiento y Dr. D. Esteban Urones Garrote (CNME) por todas esas horas de microscopía y su mano para encontrar siempre aquello que buscábamos.

Antiguos y nuevos compañeros, Dr. Dña. Luisa Fernanda Álvarez, D. José Marcelo Hernán y Belén López por aportar su granito de arena. A los que fueron pre-doc y ahora son post-doc, Dr. D. Isaac Toda Caraballo y Dr. D. Juan Cornide Arce, por irme mostrando el camino y por ser grandes compañeros.

A mis "escorias": Mery, Carolis, Luci y Rosalinda. Cada una por algo especial pero, sobre todo, por su apoyo, alegría, consejos y discusiones científicas. No sabéis la fuerza que tenéis.

No quiero olvidarme de mis amigos, los ajenos a la Nave F: Vane, Piska, Óscar, Noe, Rocío, Jorge, los del cole y los del barrio por estar, ser y hacer lo que se necesita de un buen amigo y a Carmen, mi suministradora de cacahuetes, por conseguir que vuelva a ser un clavel reventón.

A mi extensa familia, tanto biológica como política, hermano, tíos, suegros, cuñados, concuñados, sobrinos y ahijada. Realmente soy afortunada por tener un apoyo tan grande y multidisciplinar.

Por supuesto, a mis padres, gracias a su educación, esfuerzo y sacrificio he llegado hasta donde estoy.

Finalmente, a Raúl, mi decisión más acertada, aquella tarde no cogí el tren.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

AM	Aleado Mecánico
ADS	Sistema Guiado por Acelerador – <i>Accelerator Driven System</i>
ADSR	Reactor con Sistema Guiado por Acelerador – <i>Accelerator Driven System Reactor</i>
APT	Tomografía de Sonda Atómica – <i>Atom Probe Tomography</i>
BCC	Cúbica Centrada en el Cuerpo – <i>Body Centered Cubic</i>
BD	Banda de Deformación
BS	Electrones Retrodispersados – <i>Backscattered Electrons</i>
CCGT	Turbinas de Gas de Ciclo Combinado - <i>Combined Cycle Gas Turbine</i>
dpa	Desplazamiento por Átomo – <i>Displacement Per Atom</i>
DRX	Recristalización Dinámica – <i>Dynamic Recrystallization</i>
DRV	Recuperación Dinámica – <i>Dynamic Recovery</i>
DTA	Análisis Térmico Diferencial – <i>Differential Thermal Analysis</i>
EBSD	Difracción de Electrones Retrodispersados – <i>Electron Backscatter Diffraction</i>
EDXS	Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva – <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
FCC	Cúbica Centrada en las Caras – <i>Face Centered Cubic</i>
FEG	Filamento de Emisión de Campo – <i>Field Emission Gun</i>
FEM	Método de Elementos Finitos – <i>Finite Elements Method</i>
FFT	Transformadas de Fourier – <i>Fourier Fast Transformation</i>

FIB	Haz de Iones Focalizados – <i>Foccus Ion Beam</i>
FIM	Microscopio Iónico – <i>Field Ion Microscope</i>
GAR	Relación de Aspecto del Grano – <i>Grain Aspect Ratio</i>
GFR	Reactor Rápido Refrigerado con Gas – <i>Gas-Cooled Fast Reactor</i>
GIF	<i>Generation IV-initiative Forum</i>
HAADF	Campo Oscuro de Ángulo Alto – <i>High Angle Angular Dark Field</i>
HAGB	Fronteras de Ángulo Alto - <i>High Angle Grain Boundary</i>
HIP	Compactación Isostática en Caliente – <i>Hot Isostatic Pressing</i>
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución – <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
IPF	Figura Inversa de Polos – <i>Inverse Pole Figure</i>
LAADF	Campo Oscuro de Ángulo Bajo – <i>Low Angle Angular Dark Field</i>
LAGB	Frontera de Bajo Ángulo – <i>Low Angle Grain Boundary</i>
LBE	Eutéctico Plomo-Bismuto – <i>Lead-Bismuth Eutetic</i>
LEAP	Electrodo Local de Sonda Atómica – <i>Local Electrode Atom Probe</i>
LFR	Reactor Refrigerado con Plomo – <i>Lead-Cooled Reactor</i>
LWR	Reactor de Agua Ligera – <i>Light Water Reactor</i>
MA	<i>Mechanical Alloying</i>
MO	Microscopía Óptica
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
MSR	Reactor de Sal Fundida – <i>Molten Salt Reactor</i>
NC	Nanocluster

ND	Dirección Normal – <i>Normal Direction</i>
NFA	Aleaciones Nanoestructuradas – <i>Nano-Featured Alloys</i>
ODF	Función de Distribución de Orientaciones – <i>Orientation Distribution Function</i>
ODS	Endurecida por Dispersión de Óxidos - <i>Oxide Dispersion Strengthened</i>
OIM	Microscopía de Imágenes por Orientación – <i>Orientation Image Mapping</i>
PF	Figura de Polos – <i>Pole Figure</i>
PKA	Primer Átomo Colisionado – <i>Primary Knock-on Atom</i>
PSN	Nucleación Estimulada por Partícula – <i>Particle Stimulate Nucleation</i>
RAFM	Acero Ferrítico/Martensítico de Activación Reducida – <i>Reduced Activated Ferritic Martensitic</i>
RD	Dirección de Laminación – <i>Rolling Direction</i>
SCWR	Reactor Refrigerado con Agua Supercrítica – <i>Super-Critical Water-Cooled Reactor</i>
SFR	Reactor Rápido Enfriado con Na – <i>Sodium-cooled Fast Reactor</i>
SIBM	Migración de Frontera Inducida por Tensión – <i>Strain Induce Boundary Migration</i>
STEM	Microscopía de Barrido Electrónico de Transmisión – <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
TD	Dirección Transversal – <i>Transverse Direction</i>
T _H	Temperatura Homóloga – <i>Homologous Temperature</i>
T _M	Temperatura de Fusión – <i>Melting Temperature</i>
VHTR	Reactor de Muy Alta Temperatura – <i>Very High Temperature Reactor</i>

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. ¿Qué son las Aleaciones ODS?	5
2.2. Proceso de Fabricación	7
2.3. Aplicaciones de las Aleaciones ODS Base Fe en los Sistemas de Generación de Energía.....	10
2.3.1. Material para Energía Nuclear	10
2.3.1.1. Efecto de la Irradiación	11
2.3.1.2. Reactores de Fisión	14
2.3.1.3. Reactores ADS	19
2.3.2. Intercambiador de Calor en Centrales Eléctricas de Biomasa.....	21
2.4. Proceso de Recristalización en Aleaciones ODS	25
2.4.1. Textura	26
2.4.1.1. Representación de la Textura.....	26
2.4.1.2. Texturas en BCC.....	31
2.4.2. Efecto del Tratamiento Térmico	32
2.4.2.1. Recuperación	33
2.4.2.2. Recristalización	35
2.4.2.3. Crecimiento de Grano.....	37
2.4.3. ODS versus Ferrítico Convencional.....	38
2.5. Efecto de la Deformación	40
3. MOTIVACIONES Y OBJETIVOS	43
4. MATERIALES, ENSAYOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	45
4.1. Material.....	45

4.2.	Tratamientos Térmicos	46
4.3.	Ensayos de Compresión.....	47
4.4.	Técnicas Experimentales de Caracterización Microestructural	48
4.4.1.	Microscopía Óptica (MO)	48
4.4.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	49
4.4.3.	Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD)	49
4.4.4.	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	51
4.4.5.	Tomografía de Sonda Atómica en 3D (APT)	52
4.4.6.	Análisis Térmico Diferencial (DTA)	56
5.	MECANISMOS QUE CONTROLAN EL PROCESO DE RECUPERACIÓN	59
5.1.	Resultados.....	59
5.1.1.	Caracterización Estado de Recepción.....	59
5.1.1.1.	Caracterización y Distribución de los dispersoides	66
5.1.2.	Evolución Durante el Tratamiento Térmico.....	70
5.1.2.1.	Efecto sobre las partículas	75
5.1.3.	Papel del Ti	79
5.2.	Discusión.....	83
6.	EFFECTO DE PEQUEÑAS DEFORMACIONES.....	95
6.1.	Resultados.....	95
6.1.1.	DTA	95
6.1.1.1.	Material sin deformar	96
6.1.1.2.	Efecto de la deformación.....	97
6.1.2.	Caracterización del Estado Deformado.....	99
6.1.3.	Caracterización de la Microestructura Final.....	102
6.2.	Discusión.....	106
7.	CONCLUSIONES	111
8.	TRABAJO FUTURO	115
9.	SUMMARY	117
9.1.	Title.....	117
9.2.	Introduction	117

9.3.	Objetives.....	118
9.4.	Results.....	118
9.4.1.	Microstructure evolution during recovery process	118
9.4.2.	Low Deformation effects over the recovery microstructure.....	119
9.5.	Conclusions.....	120
10.	REFERENCIAS	123
11.	ANEXO I: PUBLICACIONES.....	133

1. RESUMEN

El desarrollo de plantas de biomasa con alta eficiencia en la conversión de energía es esencial para asentar la biomasa como una fuente de energía renovable. Los sistemas de turbinas de gas de ciclo combinado (CCGT – *Combined Cycle Gas Turbine*) permiten elevar la eficiencia de las plantas de biomasa del 35 % actual al 45 %. Sin embargo, para conseguir estos niveles de eficiencia en la conversión de energía, el intercambiador de calor de la caldera debe trabajar en condiciones extremas de temperatura (por encima de 1100 °C) y presión (en torno a 15 - 30 bar) y en atmósferas más corrosivas. Las aleaciones base Fe endurecidas por dispersión de óxidos de itrio (ODS – *Oxide Dispersion Strengthened*) y fabricadas por aleado mecánico (AM) o “*mechanical alloying*” (MA) son la clase de material avanzado específicamente diseñado para trabajar en ambientes altamente corrosivos y a temperaturas elevadas. Esto es debido al pinzamiento, por parte de las partículas de tamaño nanométrico, del movimiento de las dislocaciones. Posteriormente, puede mejorarse esta resistencia con el desarrollo de una microestructura de grano grueso conseguida tras un tratamiento de recocido a elevada temperatura (1330 °C), que conduce a un proceso de recuperación del material seguido de crecimiento anormal de grano. En esta tesis se estudian los factores que controlan la generación de esa microestructura deseada en la aleación ODS de nombre comercial PM2000.

Los resultados indican que el proceso de recuperación consiste en dos etapas bien diferenciadas, la aleación experimenta un proceso denominado de recuperación extendida seguido de un crecimiento anormal de grano. La microestructura inicial está constituida por subgranos, de tamaño submicrométrico, con una fuerte textura en la

que los granos se orientan de modo que su dirección $\langle 110 \rangle$ se sitúa paralela a la dirección de laminación (RD – *Rolling Direction*), es decir, $\langle 110 \rangle \parallel \text{RD}$ (conocida como textura de fibra α) la cual se transforma en granos groseros, de tamaño milimétrico, con orientaciones $\langle 112 \rangle \parallel \text{RD}$. Además, durante la primera etapa del proceso de recuperación las partículas juegan un papel crucial pinzando el movimiento de las fronteras de alto ángulo (HAGB – *High Angle Grain Boundary*). El problema viene derivado de la necesidad de emplear, para la generación del grano grosero, temperaturas tan altas como 0.9 veces la temperatura de fusión (T_M – *Melting Temperature*). Estas temperaturas implican cambios en los óxidos debidos al mecanismo de maduración de Ostwald como son engrosamiento, aparición de aglomeraciones, etc., que influyen de manera negativa en la mejora de la resistencia a fluencia proporcionada por los óxidos.

Muchas de las aplicaciones de estos materiales implican procesados que incluyen etapas de laminación en frío que modifican la microestructura y textura del material. Estos cambios en la microestructura y textura previa al tratamiento de recocido implican necesariamente cambios en la microestructura final. Por este motivo, también se ha estudiado el efecto de distintos grados de deformaciones en frío, previas al tratamiento térmico de recuperación. Los resultados indican que conforme aumenta el grado de deformación, se genera una textura de partida más heterogénea en la que la fibra α pierde alguno de sus componentes a favor de otros de la fibra γ ($\langle 111 \rangle$ paralela a la dirección normal (ND – *Normal Direction*), $\langle 111 \rangle \parallel \text{ND}$). Además, la microestructura de recuperación está constituida por granos más finos e isótropos debido a la variación en la textura de deformación y una distribución más homogénea de las fronteras de bajo ángulo (LAGB – *Low Angle Grain Boundary*), que afectan directamente sobre el mecanismo de recuperación inhibiendo el crecimiento anormal de grano.

Por tanto, el objetivo de esta tesis es, por un lado, describir los mecanismos involucrados en los estadios intermedios del proceso de recuperación (desde el tamaño de grano submicrométrico hasta el tamaño anormal) así como una caracterización en profundidad de la evolución de los dispersoides y su papel durante el proceso y, por otro lado, estudiar el efecto que pequeñas deformaciones en frío, previas al tratamiento térmico de recuperación, ejercen sobre estos mecanismos, con el fin de conseguir la morfología, tamaño y textura de grano adecuada para la aplicación deseada a través del control microestructural.

2. INTRODUCCIÓN

Hay varias ventajas en el empleo de aleaciones Fe-Cr-Al para aplicaciones de alta temperatura: además del bajo coste de la materia prima, y por lo general superior resistencia a la oxidación, las aleaciones tienen un punto de fusión más alto, menor densidad y menor coeficiente de expansión térmica que las aleaciones de níquel o de cobalto [1]. Sin embargo, la resistencia mecánica a temperaturas superiores a 600 °C, tanto de las aleaciones en el estado de bruto de colada como forjadas, son demasiado bajas para ser considerados para aplicaciones estructurales críticas. El endurecimiento por una dispersión de partículas de óxido estable, es decir, aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos (ODS – *Oxide Dispersion Strengthened*), es un método ideal para mejorar la resistencia a alta temperatura, sin sacrificar la excelente estabilidad superficial de la aleación matriz.

El requisito global para reducir las emisiones de CO₂ de las centrales generadoras eléctricas a partir de energías fósiles está impulsando el diseño y construcción de plantas con mayor eficiencia, junto con técnicas como la co-combustión y tecnologías de captura de CO₂. De forma paralela, la biomasa es probablemente la fuente de energía alternativa que haga una contribución más significativa a la generación de energía, ya que no requiere de tecnologías radicalmente nuevas en comparación con otras fuentes de energía renovable. Sin embargo, el rendimiento termodinámico del proceso depende de la temperatura máxima que puede alcanzarse en el ciclo de funcionamiento. Mejoras en la eficiencia global del ciclo generalmente implican el aumento de la temperatura máxima de operación de la planta de energía. Estas mejoras han sido y continúan siendo posibles gracias al desarrollo de materiales con buenas propiedades a alta temperatura. Por ejemplo, se ha previsto la construcción de

un intercambiador de calor capaz de alcanzar temperaturas de operación y presiones de alrededor de 1100 °C y 15-30 bar [2]. Esto a su vez requiere de tubos metálicos que puedan sobrevivir a temperaturas de hasta 1150 °C. Las aleaciones ODS ferríticas FeCr(Al) tienen un excelente potencial para su uso en la próxima generación de aplicaciones de alta temperatura donde se requiere mayor resistencia de fluencia y resistencia a la oxidación.

En un escenario completamente diferente, la búsqueda de plantas de energía nuclear con un fuerte compromiso con la seguridad y tratamiento eficaz de residuos ha impulsado la puesta en marcha de reactores subcríticos (ADSR – *Accelerator Driven System Reactor* o ADS – *Accelerator Driven System*), que son capaces de producir energía y transmutar los desechos radiactivos de una manera más limpia y segura que en la actualidad. En los últimos años ha habido un gran interés en todo el mundo por los reactores ADS. Los pioneros en este resurgimiento han sido Furukawa [3], Bowman [4] y Rubbia [5]. El reactor ADS es un acoplamiento de un reactor nuclear subcrítico, que podría ser cargado con combustible nuclear gastado, con un acelerador de protones. Los protones de alta energía chocan en un blanco de metal líquido (un líquido eutéctico de plomo y bismuto o LBE – *Lead-Bismuth Eutetic*) produciéndose una gran cantidad de neutrones de alta energía a través de una reacción de espalación, que se utilizan para la transmutación (“*burning*”) de los isótopos nucleares de larga vida presentes en el combustible gastado, en aquellos que tienen menor tiempo de actividad. Estas transmutaciones permiten reducir drásticamente el nivel de radiotoxicidad del combustible, lo que permite su almacenamiento en condiciones especiales por un tiempo sensiblemente más corto que el actual. Varios proyectos europeos tales como PDS-XADS [6], SPIRE [7] y EUROTRANS [8] han abordado los puntos clave de los componentes ADS: tales como el desarrollo del acelerador, el diseño del núcleo del reactor sub-crítico basado en un refrigerante/líquido de espalación LBE, etc. A partir de estos esfuerzos, se va a construir un reactor ADS experimental (MYRRHA) por el Centro de Investigación Nuclear (SCK-CEN) en Mol, Bélgica, en el marco de la ESNII (Iniciativas Industriales Europeas) dentro del Plan SET Europeo [9]. La experiencia con MYRRHA ha demostrado que la configuración más sencilla y simple es la que incorpora una pieza de metal que separa el haz de protones del material blanco. El reto técnico más difícil de esta opción de diseño es encontrar el material que garantice la estabilidad integral de la ventana del haz en condiciones muy duras, donde se combinan cargas térmicas cíclicas, la exposición a líquidos altamente corrosivos como LBE, y una muy dura e intensa mezcla de radiación de protones y neutrones. De ello se desprende, por tanto, que la ventana es el componente más crítico de toda la instalación, ya que además de la corrosión del metal líquido se somete al daño de

irradiación de protones incidentes, de los protones y los neutrones producidos por espalación en el interior del reactor, así como de neutrones de fisión generados en los elementos combustibles del reactor. Por lo tanto, la selección del material adecuado para la ventana, que asegure su integridad durante un periodo de tiempo como el comprendido entre dos cargas sucesivas de combustible, es un serio desafío para los ingenieros de materiales.

Recientemente, los conceptos para el futuro de las plantas de fisión nuclear se estudian intensamente en todo el mundo en el marco de *Generation IV-initiative Forum* (GIF). Entre las tecnologías de reactor sugeridos por el GIF, los reactores de muy alta temperatura (VHTR – *Very High Temperature Reactor*) y reactores rápidos refrigerados por Na (SFR – *Sodium-Cooled Fast Reactor*), son los que se están estudiando actualmente en los EE.UU y en Francia. Los reactores VHTR y SFR se diferencian de los reactores actuales de agua ligera (LWR – *Light Water Reactor*) en que operan a temperaturas mucho más altas y van a utilizar helio como refrigerante. Las altas temperaturas (hasta 1000 °C), no sólo mejoran la eficiencia térmica, sino también abren nuevas aplicaciones para reutilizar el calor generado en el proceso para, por ejemplo, la producción de hidrógeno, con la intención de reemplazar el petróleo en el suministro de energía limpia. Por lo tanto, encontrar materiales fiables a alta temperatura es una cuestión clave para el buen funcionamiento de los futuros reactores VHTR y SFR. En este sentido, las aleaciones FeCrAl, que se han estudiado en detalle para aplicaciones de alta temperatura, se están considerando para reemplazar las superaleaciones de base níquel y cobalto actuales, ya que presentan varias ventajas: mayor módulo de elasticidad, menor densidad y un mejor comportamiento mecánico a altas temperaturas. Por otra parte, estas aleaciones mantienen una buena estabilidad dimensional y, a diferencia de las cerámicas, son dúctiles a temperaturas elevadas. Todas estas características convierten a las aleaciones FeCrAl en muy atractivas para aplicaciones de alta temperatura en reactores GEN-IV.

2.1. ¿Qué son las Aleaciones ODS?

Las aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos (aleaciones ODS) consisten en una matriz metálica (como Fe, FeCr, FeCrAl, NiCr o NiAl) con pequeñas partículas de óxidos (5-50 nm) tales como alúmina (Al_2O_3) o itria (Y_2O_3) homogéneamente dispersas en la matriz.

Las aleaciones ODS base Fe o base Ni presentan una buena resistencia a la corrosión y un comportamiento mecánico excelente a temperaturas elevadas. También

presentan un buen comportamiento a la fluencia, en parte debido a la dispersión de óxidos, y en parte a la microestructura de granos grandes y alargados, característicos en estas aleaciones.

El desarrollo de nuevas aleaciones FeCrAl reforzadas por la dispersión de partículas nanométricas de óxidos de itrio, resistentes a altas temperaturas y obtenidas por aleado mecánico (AM) o "mechanical alloying" (MA), mejora la resistencia a alta temperatura sin necesidad de sacrificar la excelente estabilidad de la aleación matriz. Esto es debido a que las aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos combinan las características proporcionadas por los dispersoides con las propias de la aleación base. Permite, por tanto, el uso de metales en condiciones normalmente reservadas a los cerámicos estructurales menos seguros (Figura 2.1).

De esta forma, las aleaciones ODS se emplean allí donde la combinación de resistencia a la corrosión y mecánica es de vital importancia. Aunque el ámbito de esta tesis versa sobre la aplicación de aleaciones ODS en elementos estructurales en los sistemas de generación de energía, existen otros ámbitos donde el uso de productos fabricados con aleaciones ODS es una realidad. Sus aplicaciones son muchas y variadas pero en general cualquier aplicación en la que el factor más importante sea la combinación de resistencia a la fluencia y resistencia a la oxidación a alta temperatura como pueden ser: tubos para intercambiadores de calor de alta temperatura (Figura 2.2(a)), paletas guía (Figura 2.2(b)) o inyectores para quemadores (Figura 2.2(c)) [2][10].

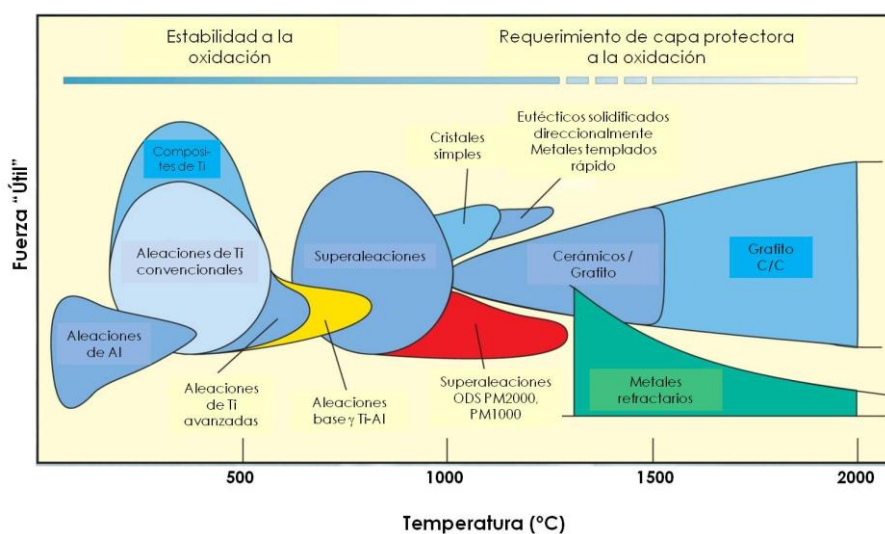


Figura 2.1. Resistencia a la temperatura vs. Fuerza "útil" para distintos materiales: aleaciones, materiales compuestos y cerámicos.

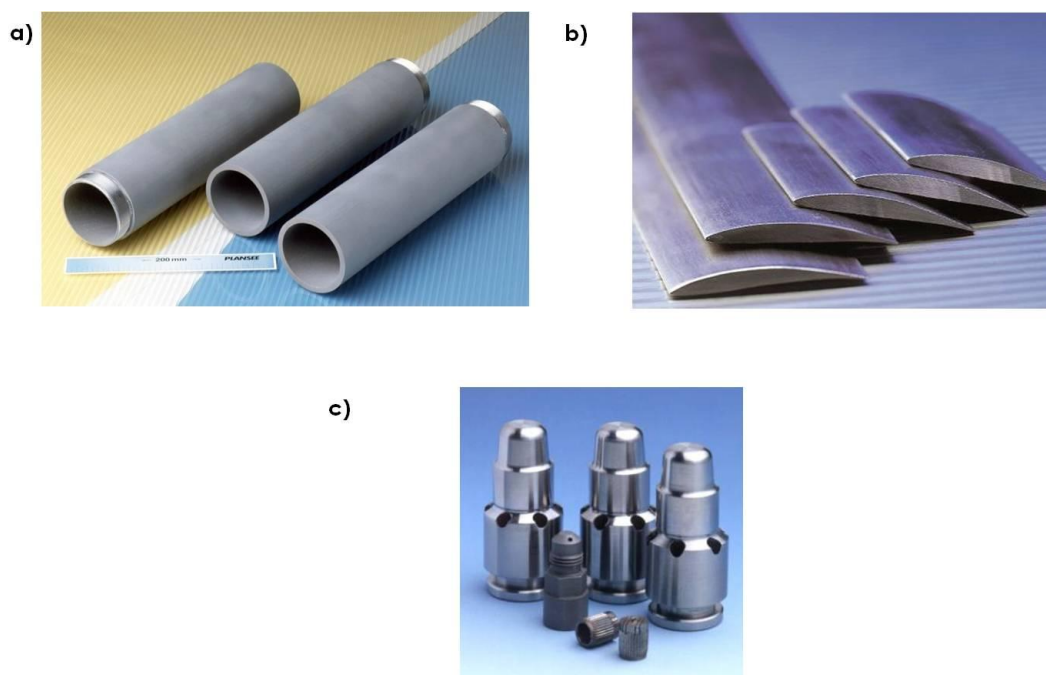


Figura 2.2. Algunas aplicaciones de las aleaciones ODS (a) tubos para intercambiadores de calor de alta temperatura, (b) paletas guía y (c) inyectores para quemadores.

2.2. Proceso de Fabricación

El proceso de aleado mecánico fue estudiado y desarrollado por primera vez a mediados de los años 60 por John S. Benjamin en el laboratorio de investigación de INCO en un esfuerzo por encontrar el modo de combinar el endurecimiento por dispersión de óxidos con el endurecimiento por precipitación de la fase γ' en superaleaciones base Ni para aplicaciones en turbinas de gas [11]. Las aleaciones base Fe y base Ni son las más susceptibles para ser aleadas mecánicamente con estas partículas debido a la menor reactividad de la matriz con el refuerzo. Además estas aleaciones contienen Cr y Al para mejorar simultáneamente la resistencia a la corrosión y resistencia mecánica[12].

El término aleado mecánico fue introducido por E. C. McQueen a finales de los años 60 y la primera producción comercial de un material endurecido por dispersión obtenido por este método se realizó a principios de la década de los 70 con la aleación INCONEL MA754, seguida de las MA758 y MA6000; todas ellas, superaleaciones base Ni [13]. El éxito alcanzado con esta técnica ha dado lugar a una amplia investigación, que actualmente sigue en auge y que ha abierto el abanico de sus aplicaciones. La posibilidad de obtener materiales convencionales con propiedades muy superiores, así

como de superar las limitaciones presentes en métodos de fabricación perfectamente establecidos, permite atisbar un futuro prometedor a medio y largo plazo para esta técnica. El aleado mecánico no sólo se utiliza para la dispersión de una segunda fase sino también para ampliar los límites de solubilidad, refinamiento de los tamaños de grano cristalino hasta el rango nanométrico, transformaciones de fase, síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasicristalinas, desarrollo de fases amorfas, inducción de reacciones químicas a bajas temperaturas, etc.

Se trata de un proceso (Figura 2.3) por el cual los constituyentes (en polvo) de la aleación se mezclan y deforman en molinos de bolas de alta energía hasta formar una solución sólida con estructura de grano muy fino. El tamaño nanométrico de los óxidos de itrio introducidos asegura unos niveles elevados de resistencia mecánica a altas temperaturas. La AM supone además, la única manera de introducir dichos óxidos en la matriz metálica permitiendo una distribución homogénea de los mismos en la matriz. El procesado del material continúa con una etapa de consolidación que consiste en un compactado isostático en caliente (HIP - *Hot Isostatic Pressing*) seguido de extrusión en caliente. Dependiendo de la aplicación final también pueden ser necesarias etapas de laminación en caliente y/o laminación en frío seguido de tratamiento térmico (incluso varias repeticiones para espesores muy finos).

Algunas de las aleaciones ODS comerciales se muestran en las Tabla 2.1 y Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Composición (wt. %) de algunas aleaciones comerciales ODS base Ni.

Ni-base	C	Cr	Al	Ti	W	Fe	N	Y ₂ O ₃	Ni
MA 6000	0.06	15.0	4.5	2.3	3.9	1.5	0.2	1.1	Bal.
MA 760	0.06	19.5	6.0		3.4	1.2	0.3	1.0	Bal.
MA 758	0.05	0.330.0	0.3		0.5			0.6	Bal.

Tabla 2.2. Composición (wt. %) de algunas aleaciones comerciales ODS base Fe.

Fe-base	C	Cr	Al	Mo	Ti	N	Y ₂ O ₃	Fe
MA957		0.01	14.0		0.3	1.0	0.27	Bal.
ODM 751		16.5	4.5	1.5	0.6		0.5	Bal.
MA956	0.01	20.0	4.5		0.5	0.045	0.5	Bal.
PM2000	< 0.04	20.0	5.5		0.5		0.5	Bal.
PM2010	< 0.04	20.0	5.5		0.5		1.0	Bal.

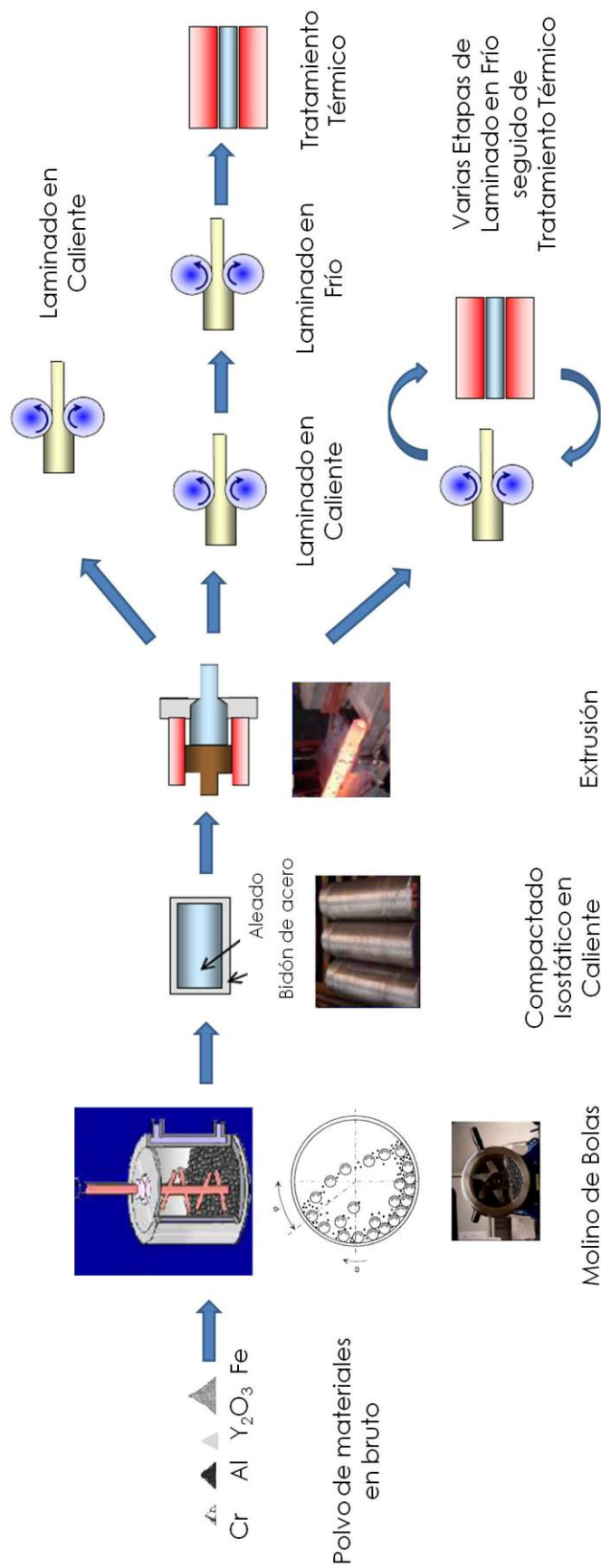


Figura 2.3. Proceso de fabricación de aleaciones ODS.

2.3. Aplicaciones de las Aleaciones ODS Base Fe en los Sistemas de Generación de Energía

Como se ha mencionado anteriormente, las principales señas de identidad de las aleaciones ODS base Fe, y entre ellas la PM 2000 empleada en este trabajo de tesis, son una elevada resistencia a la corrosión y a la fluencia a temperaturas altas. Estas dos características las convierten en aleaciones muy interesantes para su uso como material estructural en diversos sistemas de generación de energía. La estabilidad microestructural de las aleaciones ODS a temperaturas elevadas es esencial para alcanzar una mayor eficiencia en la conversión energética de las centrales eléctricas actuales, tanto aquellas de combustibles fósiles como las nucleares o de fuentes renovables como la biomasa. En los siguientes párrafos se analizarán las principales características que convierten a las aleaciones ODS FeCrAl en principales candidatas en el diseño de las nuevas centrales eléctricas, entre las que cabe destacar los sistemas ADS y los intercambiadores de calor en calderas de centrales eléctricas de biomasa. Estas aplicaciones son las responsables del resurgir de estos materiales en la última década [14][15].

2.3.1. Material para Energía Nuclear

Los futuros sistemas de generación de energía que utilizan la fisión y fusión nuclear crearán entornos operativos únicos para los materiales estructurales; es decir, altas temperaturas de trabajo y en presencia de radiación de partículas de alta energía. Los neutrones y otras partículas energéticas (iones) causan daños por radiación en los materiales cambiando la disposición y composición de un material en la escala atómica que pueden alterar las propiedades y dimensiones del material. Los cambios inducidos por la radiación en la estructura atómica pueden afectar a todas las propiedades del material, incluyendo las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas. Aunque muchas características y propiedades de los materiales pueden ser afectadas por los cambios inducidos por la radiación, los requisitos del diseño del material determinan qué cambios son relevantes. Por ejemplo, mientras que los cambios en las propiedades eléctricas y magnéticas pueden ser la preocupación más crítica para el rendimiento de los materiales semiconductores y poliméricos, los cambios más importantes a tener en cuenta para materiales metálicos estructurales son la degradación de las propiedades mecánicas y los cambios en el tamaño y la forma, es decir, la inestabilidad dimensional. Las propiedades mecánicas pueden cambiar de distintas maneras, incluyendo el endurecimiento/ablandamiento, la pérdida de ductilidad, la degradación de la tenacidad a la fractura y la mejora de la deformación

plástica dependiente del tiempo (fluencia). La alteración de las propiedades mecánicas se puede producir en un grado tal que algunos materiales quedan fuera de los requisitos de diseño, en particular la disminución de la ductilidad y la degradación de la tenacidad a la fractura. Las inestabilidades dimensionales inducidas por la radiación pueden ser variaciones en el volumen tales como hinchamiento o contracción de cavidades. La inestabilidad dimensional de los materiales estructurales expuestos a la radiación se convierte en el mecanismo de daño por irradiación más importante en componentes que requieren tolerancias dimensionales exigentes para su adecuado funcionamiento. Las aplicaciones como revestimiento del combustible, estructuras de contención de combustible y componentes de los canales de refrigeración requieren estabilidad dimensional para mantener una refrigeración adecuada y evitar puntos de acceso en los componentes del reactor de fisión.

2.3.1.1. Efecto de la Irradiación

La comprensión del daño por radiación y los efectos consecuentes sobre las propiedades de los materiales es de suma importancia para la integridad de los materiales estructurales para los reactores avanzados. Los materiales estructurales soportan el daño por radiación producido, principalmente, por neutrones de alta energía. La comprensión de su interacción con los átomos de la matriz y los procesos que lo siguen es fundamental para el desarrollo de aleaciones resistentes al daño por radiación. A continuación se presentarán los principales daños producidos por la radiación debidos a colisiones elásticas binarias.

Como los neutrones se propagan a través de la red metálica, transfieren la energía a los átomos de la matriz a través del desplazamiento de átomos (*dpa – displacement per atom*) de sus posiciones en la red lo que produce defectos puntuales en la microestructura (Figura 2.4). El primer átomo colisionado se denomina PKA (*Primary Knock-on Atom*). Los defectos puntuales producidos por la radiación de neutrones incluyen vacantes simples y grupos o "*clusters*" de vacantes, intersticiales y gases de transmutación como el hidrógeno o el helio. Estos eventos pueden crear series de colisiones provocando la llamada cascada de desplazamiento. Los defectos, además, migran a través de la microestructura y se unen a los límites de grano, fronteras de fase, precipitados o segundas fases dispersas.

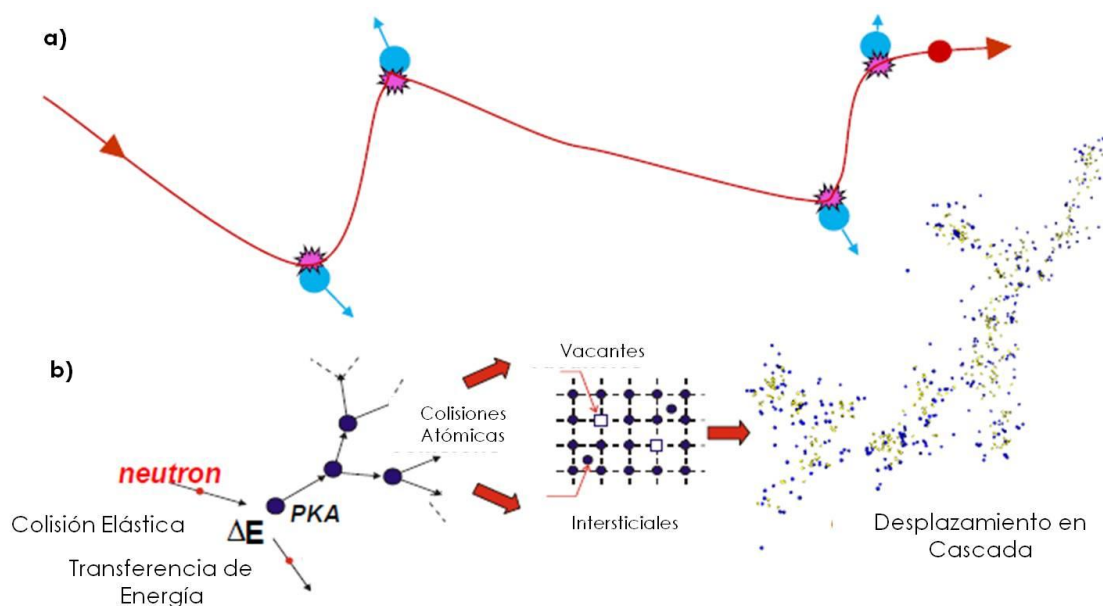


Figura 2.4. (a) Esquema de colisión del neutrón con átomos de la red cristalina y (b) Formación de defectos puntuales (vacantes e intersticiales) y desplazamiento en cascada tras la radiación de neutrones y consecuente desplazamiento atómico.

Es importante señalar que la mayoría del daño primario se elimina por aniquilación debido a la recombinación de vacantes y los sumideros de defectos (como partículas, dislocaciones y fronteras de grano). Sin embargo, a medida que pasa el tiempo, los defectos pueden aglomerarse para formar defectos cristalinos como bucles de dislocación, cavidades, agrupamientos, etc., los cuales pueden crecer y causar el hinchamiento macroscópico del material.

Zinkle et al. [16], resumieron los principales efectos producidos por la radiación y las condiciones de temperatura de irradiación y dosis (algunos de los cuales se muestran en la Figura 2.5) donde T_M es la temperatura de fusión (T_M – *Melting Temperature*):

- Endurecimiento y fragilización por radiación ($<0.4T_M$, >0.1 dpa) causando un aumento significativo del límite elástico y resistencia a la tracción acompañadas de una reducción en la ductilidad.
- Inestabilidades de fase de la precipitación inducida por la radiación ($0.3-0.6T_M$, >10 dpa).
- Fluencia de irradiación como resultado de la interacción entre la fluencia térmica convencional y fluencia inducida/facilitada por la irradiación ($<0.45T_M$, >10 dpa).

- Hinchamiento volumétrico debido a la formación de cavidades y burbujas ($0.3-0.6T_M$, > 10 dpa).
- Fragilización por hidrógeno a alta temperatura ($>0.5T_M$, >10 dpa).

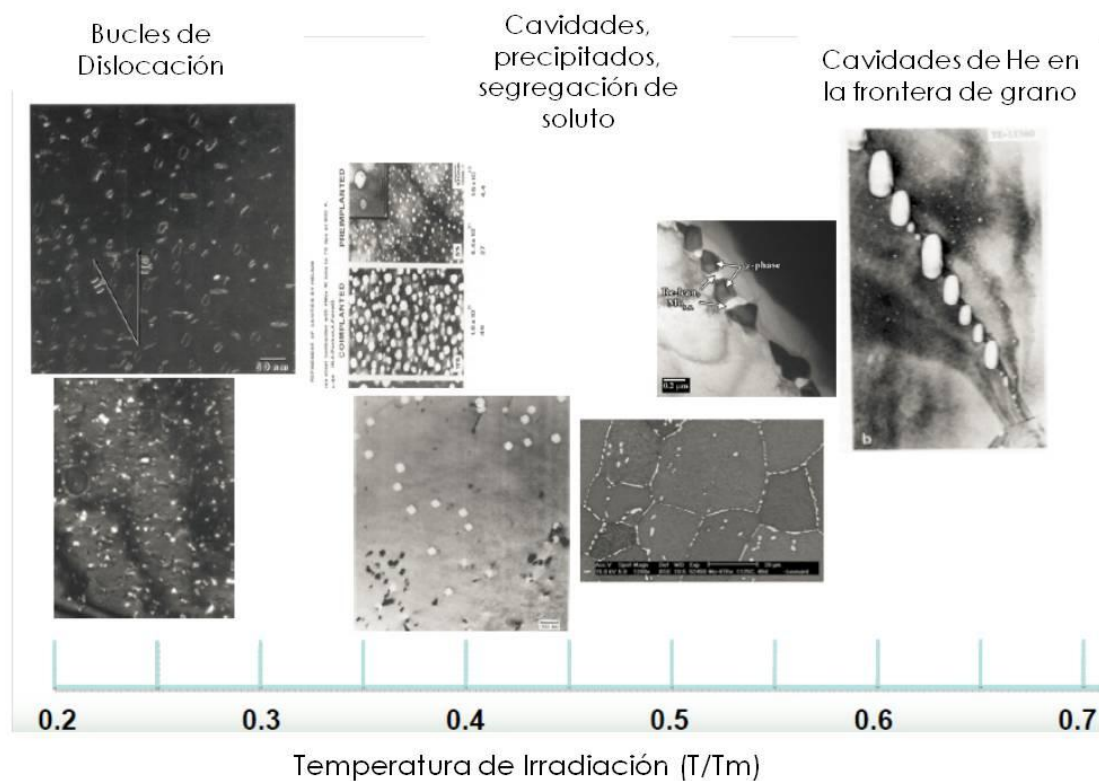


Figura 2.5. Principales efectos producidos por la radiación y rango de temperaturas a la que se forman.

Un método para aumentar la resistencia al daño por radiación en materiales metálicos es producir aleaciones con una microestructura que contenga una alta densidad de sitios donde se capture y recombinen los defectos puntuales [17]. Defectos como precipitados, fronteras de fase y pequeñas inclusiones proporcionan en la red cristalina esos sitios donde los defectos puntuales generados por la radiación quedan atrapados (sumideros) o se recombinan. La coalescencia de vacantes, gases de transmutación y dislocaciones que provocan fragilidad e hinchamiento del material se ve impedida cuando los defectos puntuales se encuentran atrapados en estos sitios de la red cristalina. Mientras que la recombinación de vacantes e intersticiales elimina ambos defectos de la red cristalina y, esencialmente, "curan" el material.

2.3.1.2. Reactores de Fisión

El diseño y desarrollo de la nueva generación de reactores de fisión nuclear (conocidos como reactores de Generación IV) pretende desarrollar reactores más eficientes, seguros, de mayor duración (por encima de 60 años) y viables económicamente comparados con los reactores nucleares actuales [18]. En la Tabla 2.3 se encuentran resumidos seis diseños de reactores seleccionados como los más interesantes. En ella se incluye información del tipo de reactor, refrigerantes y temperatura aproximada del núcleo.

Tabla 2.3. Resumen de los diseños de los sistemas de reactores Gen-IV [19].

Reactor	Prioridad	Refrigerante	Espectro de neutrones	Temperatura del núcleo (°C)
Reactor rápido refrigerado con gas (GFR – <i>Gas-Cooled Fast Reactor</i>)	Media	Gas (p.e. He)	Rápido	850
Reactor refrigerado con Pb (LFR – <i>Lead-Cooled Reactor</i>)	Media	Metal Líquido (p.e. Pb, Pb-Bi)	Rápido	550-800
Reactor de sal fundida (MSR – <i>Molten Salt Reactor</i>)	Baja	Sal Fundida (p.e. sales fluoradas)	Térmico	700-800
Reactor rápido refrigerado con Na (SFR – <i>Sodium-Cooled Fast Reactor</i>)	Alta	Metal Líquido (Na)	Rápido	550
Reactor de muy alta temperatura (VHTR – <i>Very High Temperature Reactor</i>)	Alta	Gas (p.e. He), CO ₂	Térmico	>900
Reactor refrigerado con agua supercrítica (SCWR – <i>Super Critical Water-Cooled Reactor</i>)	Media	Agua	Térmico/Rápido	280-620

Entre las diversas tecnologías de reactores sugeridos, el desarrollo de los reactores de muy alta temperatura (Figura 2.6(a)) y reactor rápido enfriado con Na (Figura 2.6(b)) tienen la mayor prioridad. A diferencia de los reactores actuales LWR, en los VHTR y SFR los materiales estructurales deben soportar temperaturas mucho más altas, ambientes extremadamente corrosivos y mayores dosis de neutrones, los cuales están más allá de la experiencia de las centrales nucleares actuales y en donde los materiales utilizados actualmente no pueden ser empleados. Por lo que buscar un material estructural alternativo es fundamental para el éxito operacional de la planta. Durante las últimas décadas se ha estado realizando una gran cantidad de trabajo para entender los efectos de la radiación sobre los materiales empleados en programas de materiales para reactores previos. En base a esto, se han seleccionado distintos materiales para su uso en distintos componentes de los reactores Gen-IV.

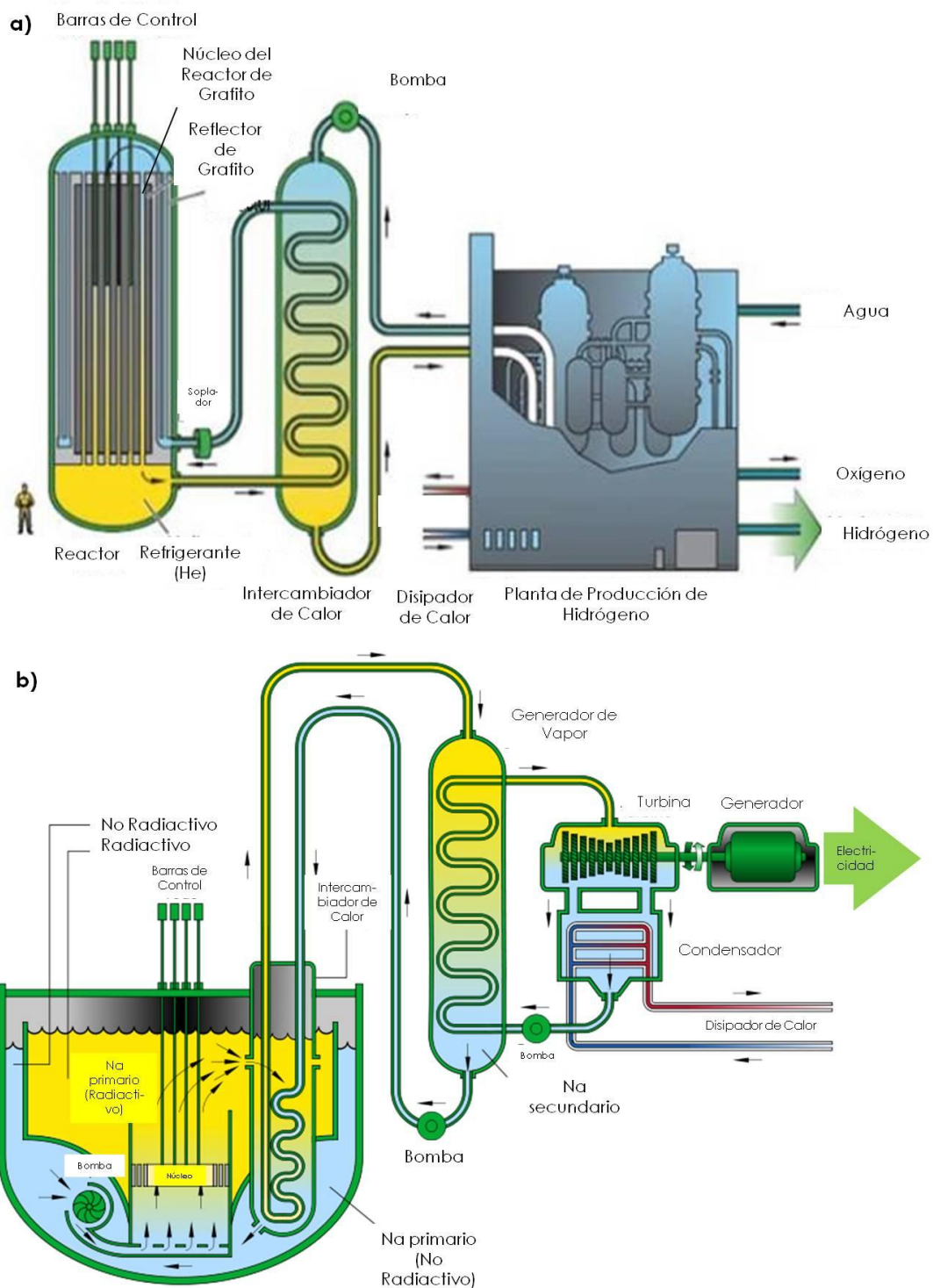


Figura 2.6. (a) Esquema de reactor de muy alta temperatura (VHTR) y (b) esquema de reactor rápido enfriado con Na (SFR).

Éstos se muestran en la Tabla 2.4, donde la opción primaria (P) se refiere a materiales con una base de datos razonable y el objetivo principal sería obtener resultados para aplicaciones específicas. Por otro lado, las opciones secundarias (S) se refieren a materiales prometedores que aún necesitan una extensa investigación y desarrollo de base de datos. Debido al mayor tiempo de vida del reactor es necesario desarrollar nuevas metodologías de diseño, así como calendarios de ensayos “acelerados” seguidos de extrapolaciones a las condiciones más probables de trabajo, incluyendo la determinación del daño por radiación y modelización de las propiedades de la microestructura. En particular, para el caso de los reactores SFR, son de gran interés aquellos materiales que presenten bajo potencial de activación, alta temperatura de operación, una buena resistencia a la corrosión y una baja sensibilidad a la radiación neutrónica [20]. A continuación se describirán brevemente los materiales más prometedores: aceros ferríticos/martensíticos de activación reducida (RAFM – Reduced Activated Ferritic Martensitic) y ODS ferríticos.

Tabla 2.4. Resumen de varios materiales estructurales candidatos para los reactores Gen-IV [18].

Reactor	Acero F-M	Acero Inoxidable Austenítico	Acero ODS	Aleaciones base Ni	Grafito	Aleaciones Refractarias	Cerámicos
GFR	P	P	P	P	-	P	P
LFR	P	P	S	-	-	S	S
MSR	-	-	-	P	P	S	S
SFR	P	P	P	-	-	-	-
VHTR	S	-	-	P	P	S	P
SCWR	P	P	S	S	-	-	-

P = Opción Primaria, S = Opción Secundaria

- RAFM:

Debido a su composición química, se espera que presenten después de la operación de la planta periodos de desactivación mucho más rápidos que los materiales estructurales utilizados en los reactores actuales LWR. Esta característica es de especial importancia desde el punto de vista de los residuos radiactivos que se generarán, ya que la mayor parte de la radiactividad provendrá de los materiales

estructurales. Además, en el desarrollo de estos materiales tienen también especial relevancia los criterios de seguridad y medioambientales.

Sin embargo los aceros RAFM presentan un problema de fragilización a temperaturas de trabajo superiores a los 550 °C como consecuencia de la desestabilización microestructural que sufre la martensita a esas temperaturas, lo que obliga a introducir en el diseño del reactor un complicado sistema de refrigeración para los componentes estructurales de la primera pared del reactor. En la actualidad, se están fabricando aceros RAFM aleados mecánicamente con Ti y partículas de óxido de itrio para tratar de elevar la temperatura de trabajo hasta los 800 °C bajo altas dosis de radiación neutrónica [21][22].

- ODS Ferríticos:

En base al efecto del daño por radiación mostrado, parece que las aleaciones ODS ferríticas son especialmente adecuadas para abordar la fragilidad inducida por la radiación y prevención del hinchamiento. Como puede verse en la Figura 2.7, la matriz ferrítica presenta una mayor resistencia a la formación de cavidades e hinchamiento. Además, las partículas de óxido aumentan la resistencia a la radiación de los metales, proporcionando una alta densidad de recombinación de los defectos puntuales.

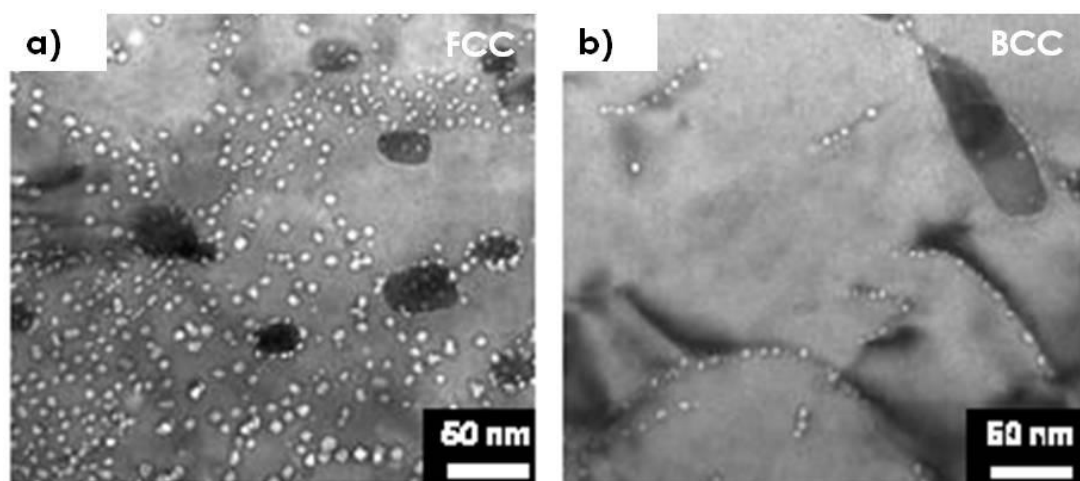


Figura 2.7. Formación de cavidades tras 50 dpa (a) estructura cúbica centrada en las caras (FCC – Face Centered Cubic) y (b) estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC – Body Centered Cubic).

El He producido por las reacciones de transmutación dentro de la estructura del material se convierte en un tema crítico cuando se acumula en las fronteras de grano o llega a ser una gran burbuja capaz de continuar su crecimiento [23]. Si el He queda

atrapado en las partículas de óxido, las fronteras de grano no tendrán posibilidad de formar grietas intergranulares mientras que simultáneamente puede evitarse el fenómeno de hinchamiento.

Estas partículas de óxido también aumentan la resistencia a la tracción y resistencia a la fluencia del material base impidiendo el movimiento de las dislocaciones, lo que retrasa el inicio de la deformación plástica y aumenta la resistencia a la fluencia. Dado que tanto la fuerza y la resistencia a la radiación es proporcional al espaciado y densidad de los dispersoides se han realizado diversos estudios para el desarrollo de aleaciones con dispersiones finas de partículas [24]. Dicha búsqueda en aleaciones ODS ferríticas ha producido aleaciones con notables propiedades mecánicas y resistencia a la radiación, las cuales se consideran candidatas prometedoras para aplicaciones estructurales en futuros sistemas nucleares [25][26]. Además, se ha encontrado [27] que el aumento del contenido en Cr de la aleación mejora la resistencia a la corrosión manteniendo un comportamiento similar a fluencia.

El problema que se encuentra en los aceros ODS es la anisotropía en las propiedades mecánicas debido a los procesos de extrusión y/o laminación empleados en el proceso de fabricación tras el aleado mecánico [26]. Tratamientos térmicos posteriores, pueden minimizar este problema al generar microestructuras de grano equiaxial como la conseguida en los estadios intermedios del proceso de recuperación mostrado en este trabajo de tesis.

- Aleaciones Ferríticas Nanoestructuradas (NFA – Nano-featured Alloys):

Actualmente, se está desarrollando una nueva clase de aleación ferrítica endurecida con dispersión de óxidos llamadas aleaciones ferríticas nanoestructuradas (NFA) para resistir los cambios inducidos por la radiación en las propiedades mecánicas, mientras que se mantiene la resistencia a altas temperaturas y resistencia a la fluencia. Las aleaciones NFA contienen una alta densidad de “clusters” ultra-finos de tamaño nanométrico que, predominantemente, contienen Y, O y Ti, llamados “nanoclusters” (NCs). Varios estudios realizados con distintas técnicas [28][29] sugieren que los NCs se forman durante la extrusión y que los átomos asociados a los NCs residen en sitios de la red cristalina BCC, lo que les diferencia de las aleaciones ODS con dispersión de una segunda fase (dispersoides). Miller et al. [30][31], además, han demostrado que los NCs resisten el engrosamiento y previenen el crecimiento del grano después del envejecimiento isotérmico a 1300 ° C. Trabajos posteriores [32] también han demostrado que los NCs son resistentes al engrosamiento y la disociación después de la irradiación

de iones y pueden proporcionar sitios eficientes de captura de defectos puntuales. En la actualidad se está llevando a cabo una extensa investigación para modelizar y tener un mejor entendimiento de los procesos que gobiernan la formación de los NCs así como la estructura cristalina de estos “clusters” en las aleaciones NFA [33].

Sin embargo, debe indicarse que las características de los NCs son dependientes de la composición de la aleación por lo que no debe generalizarse su comportamiento bajo tratamientos térmicos, etc., sin evidencias definitivas [17]. Los mecanismos de formación de estos nanoclusters aun se encuentran bajo investigación, aunque recientemente se ha comunicado una nueva teoría de amorfización y nanocrystalización [34].

2.3.1.3. Reactores ADS

Otra aplicación estructural, dentro del mundo de la energía nuclear, para la cual las aleaciones ODS son firmes candidatas, es en la ventana en los reactores sub-críticos guiados por acelerador (sistemas ADS). Éstos son un concepto de reactor avanzado destinado fundamentalmente al quemado de combustibles con altas concentraciones de actínidos. Los actínidos minoritarios se caracterizan por tener fracciones de neutrones diferidos muy bajas, por lo que se plantea mantener la población neutrónica mediante una fuente externa. Los diseños más habituales de ADS (Figura 2.8) proponen un acelerador de protones de alta intensidad dirigido hacia un objetivo de espalación constituido por LBE, el cual actuaría también como refrigerante, en el núcleo del reactor.

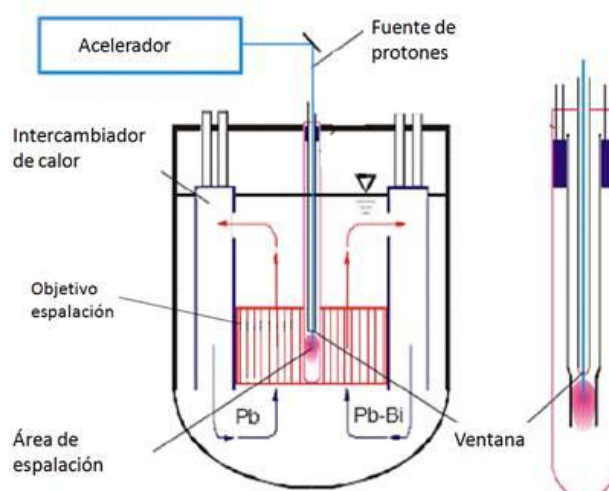


Figura 2.8. Esquema de reactor ADS.

Los sistemas ADS han sido concebidos tanto como medios para generar energía eléctrica como para la transmutación de residuos nucleares contenidos en los combustibles descargados de las centrales nucleares, de modo que los beneficios serían dobles. Los transuránidos y los productos de fisión de larga vida media generados en dichos combustibles son transmutados en estos sistemas ADS transformándolos en otros que tienen una intensidad y duración del impacto radiológico menor que los originales.

En la actualidad, se barajan dos tipos de reactores ADS: los diseños con y sin ventana. Aunque el diseño sin ventana tiene la ventaja de la ausencia de una barrera física entre el haz de protones y el objetivo de espalación, presenta dos inconvenientes muy serios. Primero, la ausencia de ventana elimina la barrera física de contención que impide que los productos radiactivos del blanco de espalación contaminen la línea del haz de protones; y segundo, es necesario un control muy estricto de la zona de contacto entre LBE y el vacío de la línea del haz. La presión máxima encima de la superficie del blanco no ha de ser superior a 10^{-4} – 10^{-3} mbar, ya que a presiones superiores se forma un plasma por la interacción del haz de protones con los gases y vapores del LBE que produciría tanto un proceso de *sputtering* sobre los materiales estructurales de la zona, como un calentamiento significativo de las paredes del contenedor.

Por otra parte, los diseños con ventana evitan estos problemas. La ventana es una pieza metálica que separa herméticamente el vacío del acelerador de protones del líquido de espalación (Figura 2.8.). El problema técnico de diseño más difícil para esta opción es garantizar la estabilidad e integridad de la ventana bajo condiciones de trabajo extremadamente duras. Éstas incluyen cargas térmicas cíclicas, la exposición a un líquido muy corrosivo como el LBE y un bombardeo muy intenso de protones del haz del acelerador y de neutrones del líquido de espalación. Como resultado de estos factores el principal reto es encontrar un material que permita una duración en servicio de la ventana superior a los tiempos actuales, estimados en 5 - 6 meses.

Los resultados del proyecto europeo SPIRE [6] indicaron que los aceros RAFM, y de forma más concreta los aceros 9–12%Cr–MoVNb y en especial el acero con denominación comercial T91, parecen ser los más adecuados para el diseño de la ventana. Sin embargo, los resultados de proyectos de investigación PDS-XADS [7], donde se analizan las distintas alternativas para la ventana del blanco en un reactor refrigerado por gas, indican que para un haz de protones de 600 MeV y 6 mA incidiendo sobre un objetivo de LBE la ventana sufriría daños del orden de 210 dpa por año. Si se considera

un límite operativo para el acero T91 de unos 80 dpa, resulta que la ventana del blanco debe sustituirse al menos una vez cada 5-6 meses. Sin embargo, en otros trabajos de investigación [35][36] se apunta que las aleaciones ODS Fe-Cr-W-Ti reforzadas con Y_2O_3 son un material que mejora las propiedades del T91. En particular, mejoran su resistencia a la erosión (muy acusada por las ondas de choque asociadas al haz de protones dentro de la ventana) y la resistencia a la fluencia a alta temperatura. Por último, cabe citar además, la mayor estabilidad microestructural de las aleaciones ODS ferríticas frente a la microestructura ferrítico/martensítica del T91. Aunque, por otro lado, la baja tenacidad que presentan [37] y la falta de una información precisa de su comportamiento bajo irradiación, amenazan la viabilidad de usar este tipo de material. En la actualidad, existen varios proyectos de investigación en marcha [38][39] que tratan de solventar estos problemas de las aleaciones ODS para que su aplicación en un reactor ADS sea una realidad.

2.3.2. Intercambiador de Calor en Centrales Eléctricas de Biomasa

Por otra parte, y debido al fuerte compromiso que existe en Europa para potenciar las energías renovables [10], son muchos los proyectos de investigación, nacionales y europeos, encaminados a aumentar la eficiencia en la conversión energética de las centrales eléctricas alimentadas por energías renovables. Dentro de este marco, las tecnologías e investigaciones dirigidas a desarrollar plantas de biomasa con una mayor eficiencia en la conversión de energía son, por tanto, esenciales. La Figura 2.9 muestra una central de biomasa en funcionamiento.

Sin embargo, la eficiencia del proceso depende de la temperatura máxima alcanzada en el ciclo, lo que generalmente implica el aumento de la temperatura máxima de funcionamiento de la central. Los sistemas de turbinas de gas de ciclo combinado (CCGT - *Combined Cycle Gas Turbine*) podrían alcanzar una eficiencia, en promedio, del 45% o superior, lo que comparado con el 35% de las plantas convencionales representa un avance significativo. Sin embargo, para conseguir estos valores de eficiencia en las operaciones de CCGT es necesario desarrollar un intercambiador de calor que trabaje a temperaturas y presiones del orden de 1100 °C y 15-30 bares respectivamente [2], en una atmósfera altamente corrosiva (ver tubo del intercambiador de calor en la Figura 2.9). Esto a su vez requiere de tubos metálicos que puedan sobrevivir a temperaturas de hasta 1150 °C. Los resultados presentados por Jaeger y Jones [40] han demostrado la viabilidad de la aleación PM 2000 para trabajar bajo estas condiciones tan exigentes siempre y cuando presenten una microestructura adecuada ya que, como es de esperar, la resistencia a la fluencia se ve influida por la

forma y tamaño de grano [41]. Esta microestructura adecuada se consigue tras tratamientos térmicos que implican la recristalización del material y que generarán estructuras de granos enormes tan convenientes para la resistencia a la fluencia [42].

A pesar de las ventajas que parecen ofrecer estas aleaciones, también presentan ciertos inconvenientes. El más relevante es que microestructuras con relaciones de aspecto (GAR – *Grain Aspect Ratio*) tan altas dan lugar a propiedades de fluencia anisotrópicas, mostrando unas propiedades óptimas cuando la tensión está alineada con el eje mayor del grano, y bastante peores cuando la tensión actúa de forma transversal. Otro de los problemas que presentan es el alineamiento de la microestructura de recristalización con la dirección de la deformación, lo que significa que en un producto extruido, como un tubo, los granos con altas relaciones de aspecto se alinean en la dirección longitudinal al eje del tubo. Y además, este alineamiento no puede eliminarse ni siquiera con tratamientos térmicos direccionales.

Por lo tanto, la dirección de máxima resistencia a la fluencia para estos materiales es ortogonal a la dirección de máxima tensión de fluencia. Esto hace que la resistencia en la dirección circunferencial del tubo no sea más que un 20% de la que presenta en dirección longitudinal, en el mejor de los casos. Asimismo, los datos experimentales indican que la vida en servicio (~ 14,500 h / 1100 °C / 5.9 MPa) es sólo un 10% de la que se requiere para tubos de intercambiadores de calor de alta temperatura (100000 h).

Los trabajos de Capdevila y Bhadeshia [12][43][44][45] demostraron que la manera de evitar este tipo de inconvenientes, al mismo tiempo que se mejora la resistencia a la fluencia, es adaptar la tendencia natural de los granos a alinearse en la dirección de deformación. Para ello se sugiere conjugar el proceso de deformación (extrusión) con otro de torsión. De esta manera, durante la recristalización, los granos grandes se desarrollaran en forma helicoidal a lo largo del tubo, lo que mejora la resistencia a la fluencia biaxial.

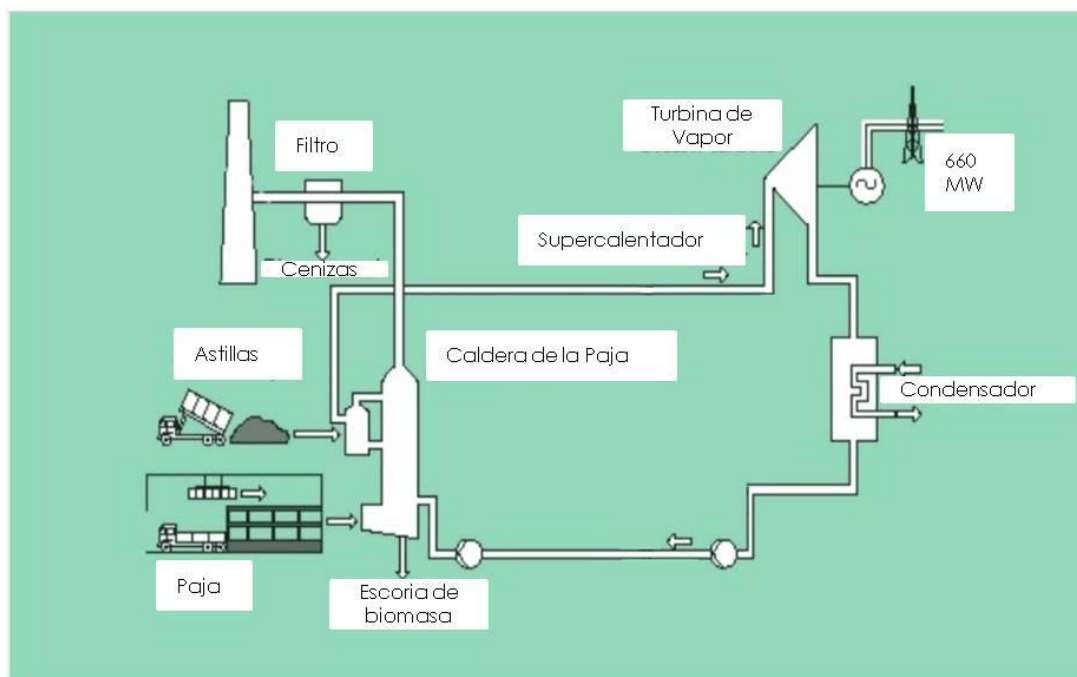
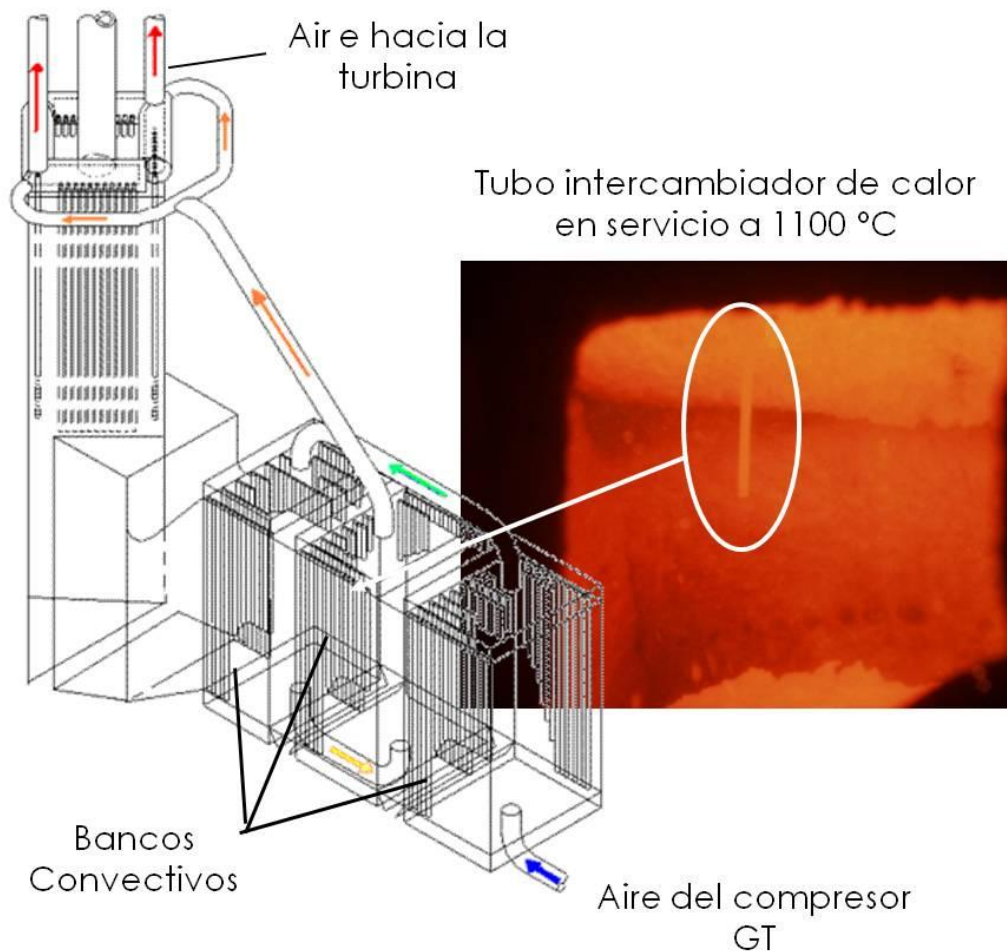


Figura 2.9. Imagen de una central de biomasa e imagen de la caldera de combustión con un tubo del intercambiador de calor en funcionamiento.

Esta microestructura, denominada GRAINTWIST, está formada por granos fuertemente anisótropos y con una orientación helicoidal que se consigue por medio de una técnica de procesado altamente novedosa (extrusión torsionada). Esta técnica de procesado ha sido desarrollada en colaboración con las Universidades de Liverpool y Cambridge en el Reino Unido y las empresas Plansee GmbH y MSR GmbH en Alemania, y consiste en extruir el material a través de una boca de extrusión formada por tres cilindros móviles (Figura 2.10(a)). De esta manera, tras un calentamiento térmico posterior, se induce la recristalización del material deformado, siguiendo una trayectoria helicoidal. GRAINTWIST supone una mejora significativa de la resistencia a la fluencia biaxial (Figura 2.10(b)).

Otro factor a tener en cuenta a la hora de optimizar estas aleaciones, es la influencia que la composición química tiene en la resistencia a la fluencia y a la oxidación. Así, se ha comprobado que en las aleaciones ODS base hierro que contienen bajos niveles de Y_2O_3 (<0.2 % masa), la resistencia a la oxidación es óptima mientras que para la resistencia a la fluencia el contenido óptimo se encuentra en torno a 0.5 % masa. Esto sugiere que para encontrar un comportamiento óptimo a fluencia y a oxidación hay que actuar también sobre el contenido de Y_2O_3 .

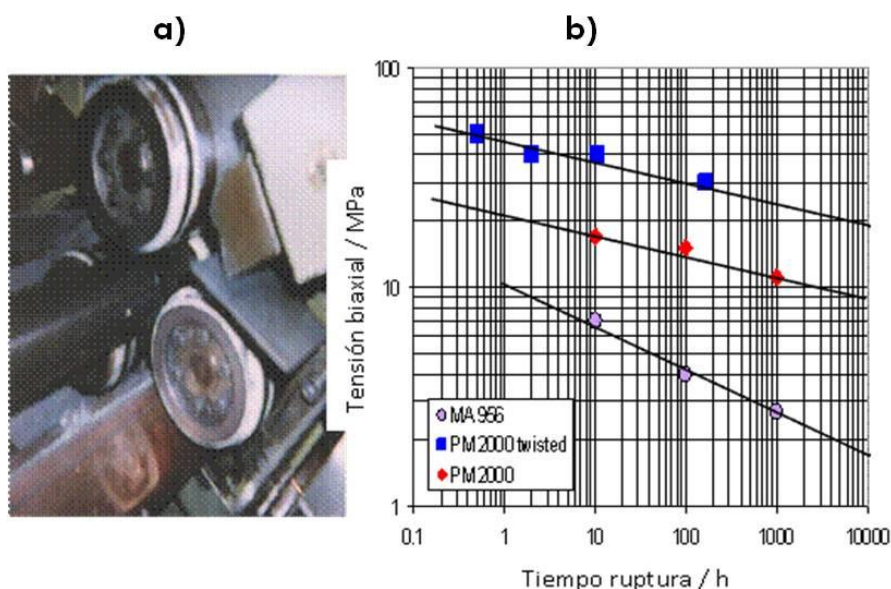


Figura 2.10. (a) Proceso de extrusión torsionada y (b) mejora de las propiedades de fluencia radial a la temperatura de 1100 °C.

El desarrollo tecnológico de esta microestructura, mostrada en la Figura 2.11, ha sido posible a partir de un control preciso del proceso de recristalización en donde un material con granos de un tamaño inferior a una micra se transforma en uno con granos de varios milímetros de longitud. Determinar y describir el mecanismo por el cual tiene lugar este cambio microestructural tan acusado es el objetivo de esta tesis.

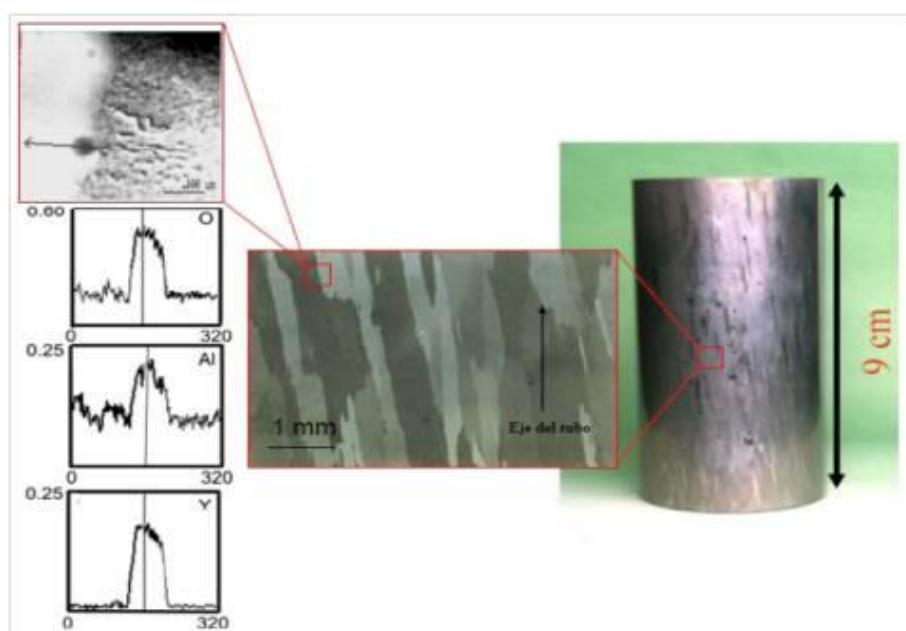


Figura 2.11. Estructura de grano helicoidal y partículas de itria en la frontera de grano identificadas con STEM (según Capdevila et al [46]).

2.4. Proceso de Recristalización en Aleaciones ODS

Cuando se deforma plásticamente un metal a temperaturas bastante inferiores al punto de fusión, la mayor parte de la energía empleada se disipa como calor. Sin embargo, parte de ella se almacena en el metal como energía de deformación que se acumula en forma de dislocaciones y defectos puntuales. Al calentar de nuevo este metal ocurren dos procesos que disminuyen la energía interna almacenada: recuperación y recristalización.

Además de los procesos antes mencionados y dependiendo del tiempo y de la temperatura a la que se caliente el metal, puede presentarse un tercer proceso denominado crecimiento de grano, como consecuencia de la continuación del recocido una vez completada la recristalización.

Para seguir la evolución de la microestructura en estas etapas, se sigue la evolución de una propiedad como es la textura del metal.

2.4.1. Textura

Un material policristalino está compuesto, como su propio nombre indica, por varios cristales cada uno orientado de manera específica respecto de la muestra. Se dice que un material posee textura cuando tiene una distribución no aleatoria de las orientaciones cristalográficas de los granos que lo componen. Tras el aleado mecánico o colada continua de los aceros, los granos deberían tener, en promedio, orientaciones próximas a la aleatoria. Sin embargo, durante la extrusión, laminado o tratamiento térmico, ciertas orientaciones son más favorables energéticamente y se desarrolla la textura [47]. Además pueden encontrarse ciertas texturas preferenciales con nombres específicos dependiendo del material y el procesado. La textura puede medirse de manera global (textura global) con la técnica de difracción de rayos X y/o de forma local (textura local o microtextura) mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*). En un último término, las orientaciones de los granos y/o subgranos tienen una influencia directa sobre las propiedades mecánicas del material que se refleja en el comportamiento anisotrópico [48].

2.4.1.1. Representación de la Textura

Cada orientación cristalográfica viene dada por la relación existente entre el sistema de referencia cristalino (Z_c) y un sistema externo o sistema de referencia de la muestra (Z_s) determinado por la dirección de laminación (RD – *Rolling Direction*), dirección normal (ND – *Normal Direction*) y transversal (TD – *Transvers Direction*) de la misma y que se encuentran esquematizados en la Figura 2.12. Dicha relación entre ambos sistemas de referencia se puede expresar de diferentes formas, siendo las utilizadas en esta tesis: índices de Miller, ángulos de Euler y rotación ángulo/eje.

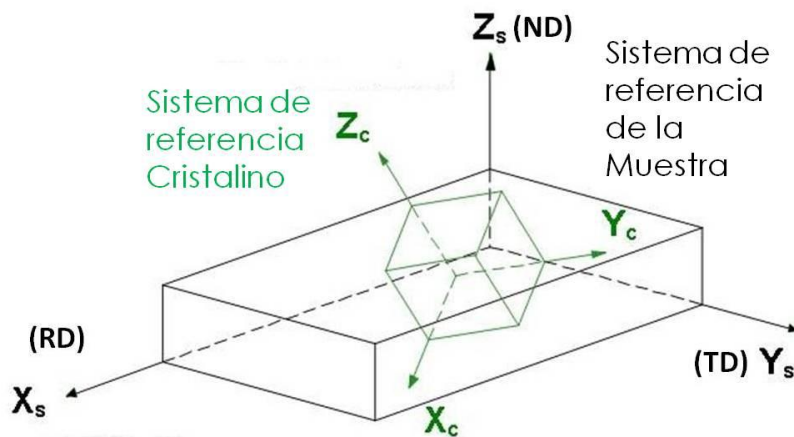


Figura 2.12. Sistema de referencia de la muestra y cristalino.

- Índices de Miller (orientación ideal) $\{hkl\}\langle uvw \rangle$:

Donde el plano $\{hkl\}$ es paralelo al plano de laminación/extrusión y la dirección $\langle uvw \rangle$ paralela a la RD ($\langle uvw \rangle \parallel \text{RD}$). Esta notación es la empleada para la representación y análisis mediante figuras de polos (PF – *Pole Figure*) y figuras de polos inversas (IPF – *Inverse Pole Figure*).

Las figuras de polos $\{hkl\}$ (Figura 2.13) representan la orientación de un plano normal dado (polo) respecto al sistema de referencia de la muestra sobre una proyección estereográfica. Se trata, por tanto, de una proyección de la densidad de un polo cristalino en una determinada dirección espacial.

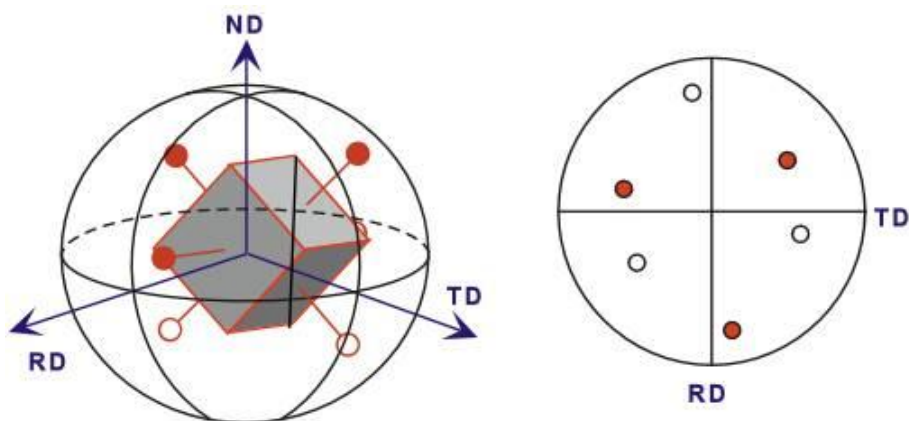


Figura 2.13. Figura de polos para cristales con simetría cúbica.

La figura inversa de polos está formada por proyecciones bidimensionales que reflejan la orientación de la muestra con respecto al sistema de referencia cristalino. Se registra la densidad de polos de los planos $\{hkl\}$ paralelos a una dirección dada de la muestra sobre un triángulo característico del sistema cristalino del material [49]. De acuerdo con la simetría cristalina no es necesario representar la figura de polos completa sino únicamente uno de los triángulos unitarios [50]. Para fases cúbicas, como es nuestro caso, los vértices del triángulo (Figura 2.14) se corresponden con granos cuyas direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ son paralelas a la dirección de proyección de la IPF (RD en este caso) y las orientaciones intermedias se representan con colores mezcla de los primarios. Sin embargo, todos los granos cuyos planos sean paralelos al plano de la muestra especificado estarán localizados en la misma posición dentro del triángulo independientemente de las rotaciones respecto a dicho eje pero pueden tener orientaciones significativamente distintas. Por este motivo son al menos necesarios dos IPF con distintas direcciones de la muestra para mostrar la orientación completa [51].

Por todo esto, los mapas IPF resultan de gran utilidad para el análisis de materiales con texturas de fibra intensas así como para el análisis de orientaciones preferenciales paralelas a una dirección de la muestra específica.

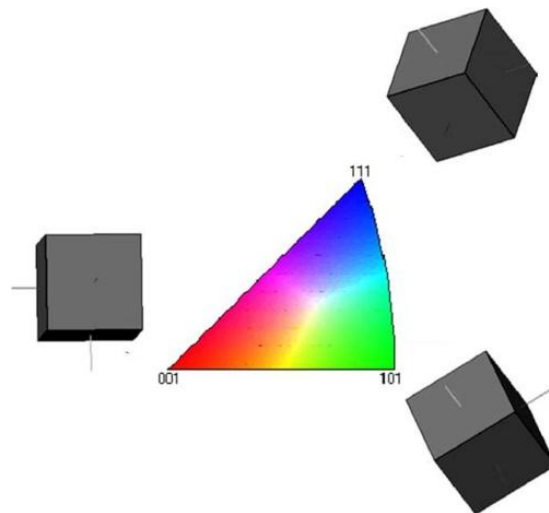


Figura 2.14. Figura IPF, para cristales con simetría cúbica, representando en colores las orientaciones cristalinas.

- Ángulos de Euler (ϕ_1, Φ, ϕ_2):

Los tres ángulos de Euler especifican la rotación del sistema Z_s hasta superponerlo al sistema Z_c empleando la convención de Bunge [52], que se muestra en la Figura 2.15.

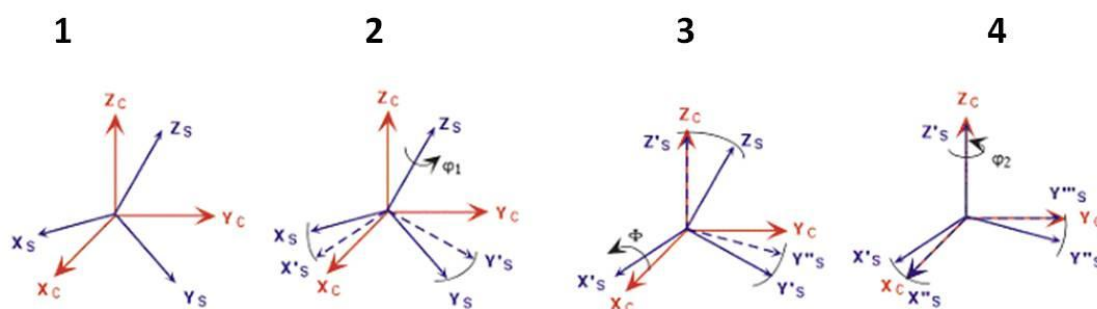


Figura 2.15. Descripción de las rotaciones a través de los ángulos de Euler (φ_1 , Φ , φ_2) empleando el convenio de Bunge [52].

Mediante los ángulos de Euler se puede expresar completamente la orientación de un cristal [53] a través de la función de distribución de orientaciones (ODF – *Orientation Distribution Function*). Se define la ODF como la densidad de población asociada a una orientación dada [54]. Matemáticamente cada una de las rotaciones descrita por el ángulo de Euler correspondiente se describe con una matriz ortogonal. La rotación resultante (g) se expresa con la matriz producto de las asociadas a cada ángulo de Euler. El dominio de definición de g en el espacio de las orientaciones, también llamado espacio de Euler (Figura 2.16), es:

$$0 \leq \varphi_1 \leq 2\pi, \quad 0 \leq \Phi \leq 2\pi, \quad 0 \leq \varphi_2 \leq 2\pi \quad (2.1)$$

La ODF es la fracción volumétrica (V) de cristales en el entorno dg del punto g en el espacio de Euler:

$$\frac{dV}{V} = f(g)dg \quad (2.2)$$

y

$$\int f(g)dg = 1 \quad (2.3)$$

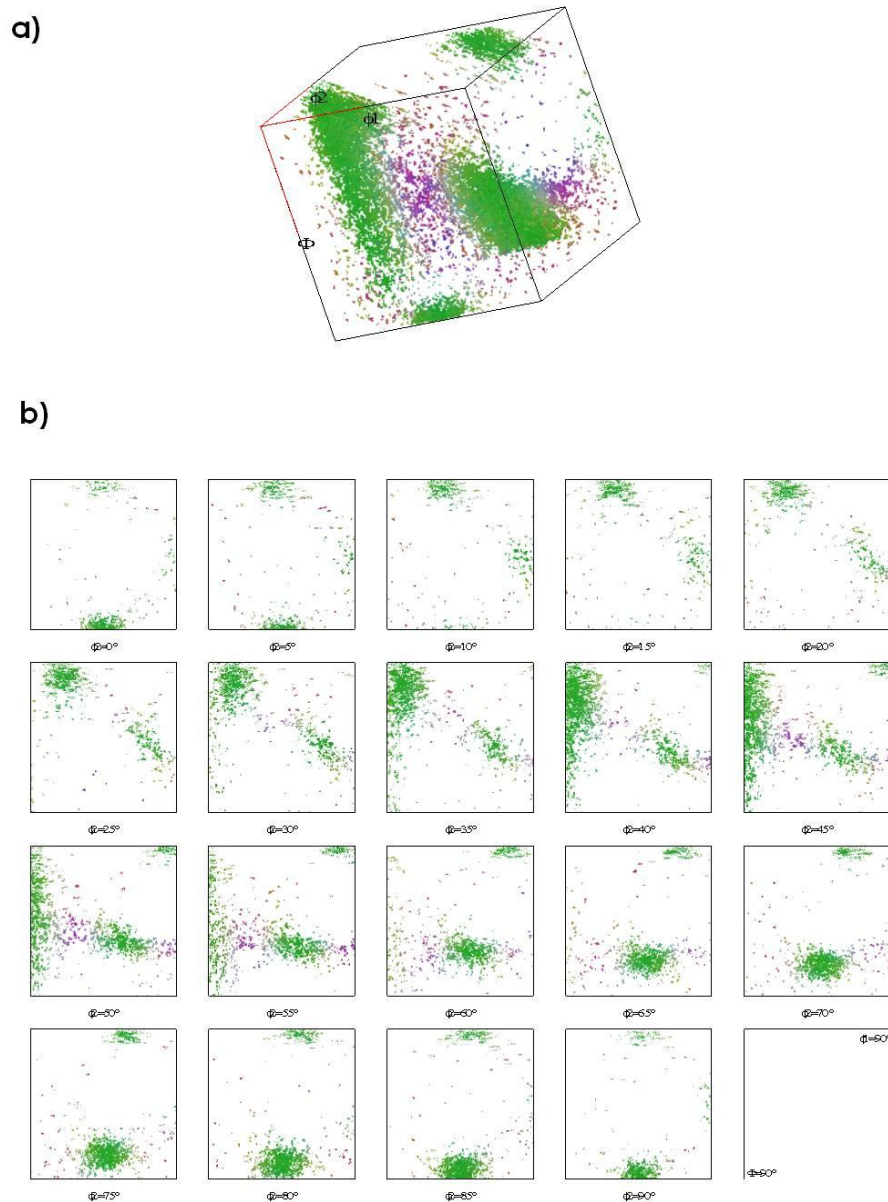


Figura 2.16. Espacio de Euler para cristales con simetría cúbica (a) representación en tres dimensiones y (b) representación en dos dimensiones, secciones $\phi_2 = \text{constante}$.

- Par ángulo de desorientación / eje de rotación ($w^\circ / \langle uvw \rangle$):

Es la manera más ampliamente usada para describir la desorientación entre granos vecinos. A partir de esta información se pueden representar los histogramas de frecuencias de ángulos de desorientación y la distribución de ejes de rotación en un determinado rango angular (seleccionado según se requiera para cada caso de estudio). Esta distribución de ejes de rotación puede representarse sobre la imagen reconstruida de la microestructura, donde las fronteras de grano se marcan con el color del eje de rotación específico (Figura 2.17).

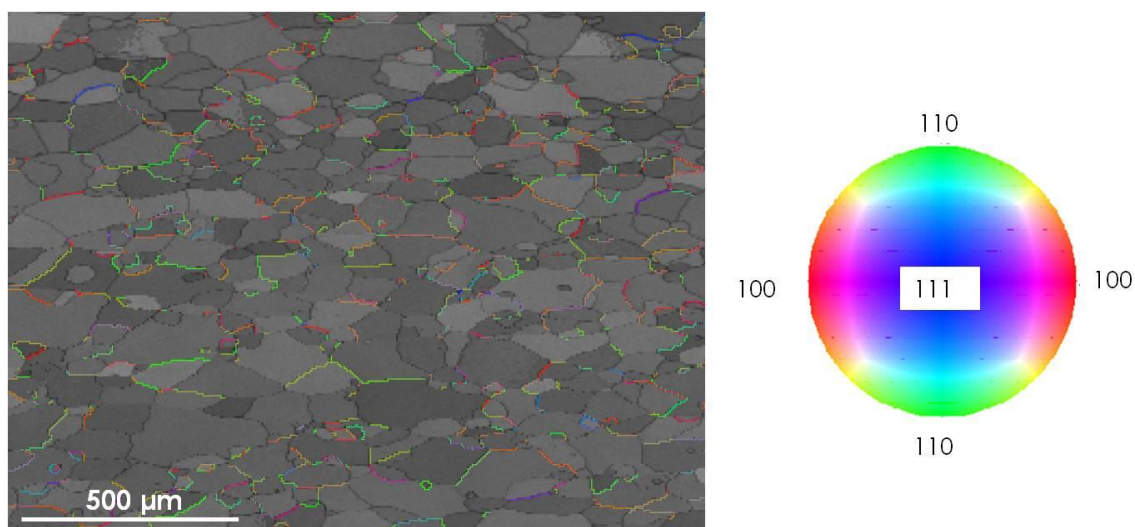


Figura 2.17. Representación en mapa reconstruido de los ejes de rotación específicos en el rango de desorientación (20 – 40°).

2.4.1.2. Texturas en BCC

Las texturas en materiales BCC son generalmente más complejas que las de los FCC. Además, para el Fe y aceros de bajo contenido en C, las texturas de deformación son independientes de la composición y el procesado e, incluso, inhomogeneidades microestructurales como bandas de cizalla tienen muy poca influencia [55]. Tiene especial interés la sección $\varphi_2=45^\circ$ de ODF, ya que en ella se presentan los principales componentes de textura de laminación y recristalización para materiales con estructura BCC (Figura 2.18).

- Texturas de laminación:

Describiendo la textura en función de los índices de Miller, se tiene que los metales BCC poseen una textura de laminación en frío caracterizada por dos tipos de componentes:

- Fibra α o componentes con la dirección $\langle 110 \rangle$ paralela a la dirección de laminación (que además constituye el eje de la fibra), que se extiende entre los planos $\{100\}$ y $\{111\}$.
- Fibra γ o componentes con el plano $\{111\}$ paralela al plano de laminación estando comprendida la dirección entre los límites $\langle 211 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$. El eje de la fibra se corresponde con $\langle 111 \rangle \parallel \text{ND}$.

- Textura de recristalización:

Durante la recristalización de los materiales con estructuras BCC se produce una intensificación de las componentes situadas en torno a la fibra γ en detrimento de las componentes con $\{100\}\langle uvw \rangle$. Este es el caso de materiales como el Fe y los aceros ferríticos. La intensidad de la fibra γ será mayor cuanto menor contenido en intersticiales, carbono y nitrógeno posea la aleación en solución sólida [56].

Generalmente se observa que los granos con orientación de fibra γ tienen mayor energía almacenada, mientras que la energía de los granos con orientación de fibra α es menor [55].

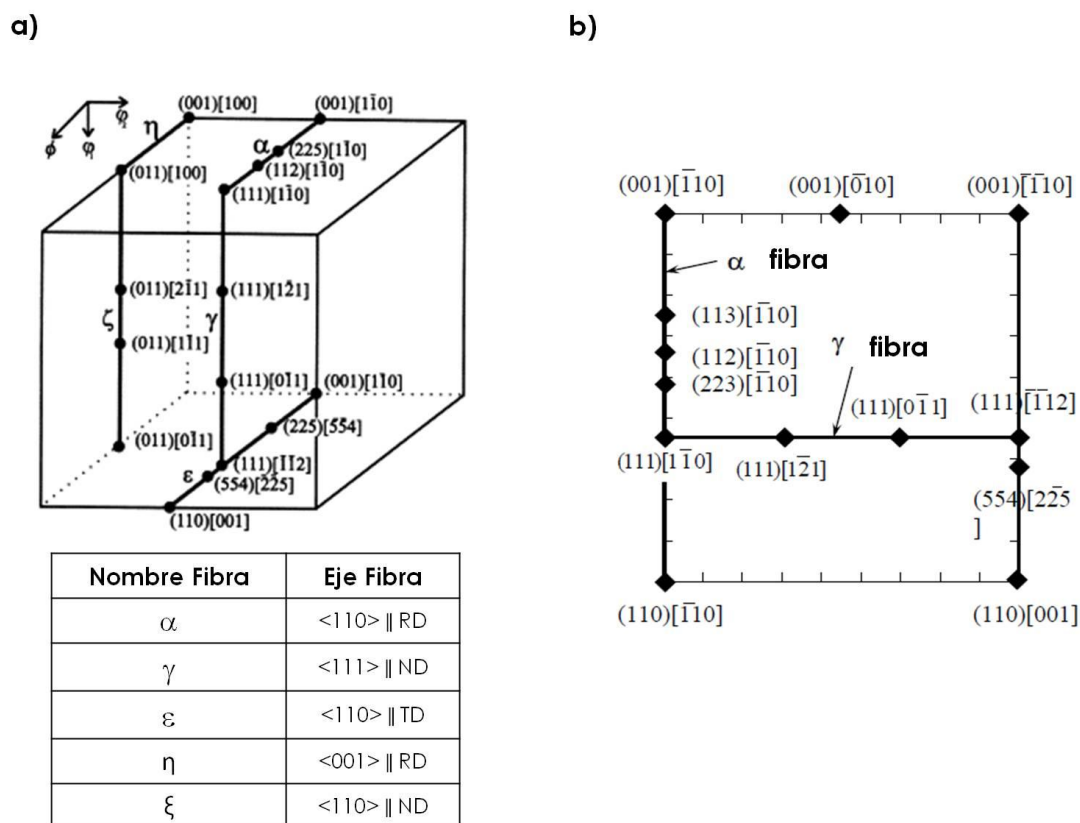


Figura 2.18. (a)Espacio de Euler con las principales texturas de fibra para metales BCC y (b) corte de la sección $\phi_2 = 45^\circ$, mostrando los principales componentes de textura para estructuras BCC.

2.4.2. Efecto del Tratamiento Térmico

La microestructura de un material deformado posee una alta cantidad de dislocaciones y de energía almacenada. Si esa microestructura es sometida a un

tratamiento térmico evolucionará de forma que los defectos introducidos en la deformación (dislocaciones) cambien a una configuración de menor energía, reduciendo así la energía almacenada y recuperando, total o parcialmente, sus propiedades originales. Esta evolución incluye tres etapas que a veces pueden llegar a solaparse: recuperación o restauración, recristalización y crecimiento de grano, siendo distinta la fuerza motriz implicada en cada una de ellas [55]. Éstas, además, pueden tener lugar en condiciones "dinámicas", es decir, durante el procesado termomecánico de extrusión o laminación en caliente o en condiciones "estáticas", esto es, durante un tratamiento térmico posterior al procesado, como puede ser un tratamiento de recocido. Este tipo de tratamiento térmico consiste en calentar el metal hasta una temperatura determinada, mantenerlo a esa temperatura durante un tiempo determinado para, finalmente, dejar que se enfríe lentamente.

2.4.2.1. Recuperación

La recuperación es la suma de todos los procesos debidos a migración de dislocaciones, principalmente aniquilación y reconfiguración, para conseguir el alivio de tensiones internas producidas en la deformación. Incluye varias etapas, las cuales se encuentran representadas de forma esquemática en la Figura 2.19.

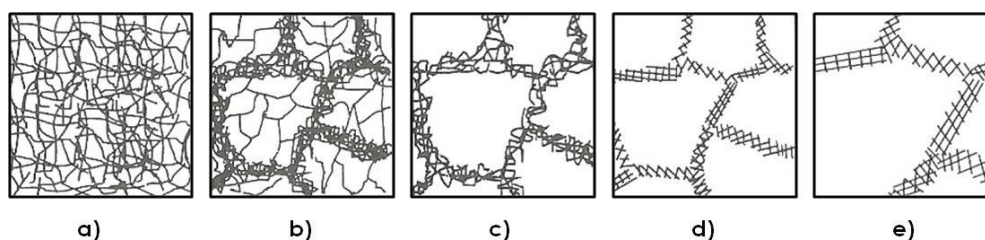


Figura 2.19. Evolución microestructural durante el proceso de recuperación: (a) maraña de dislocaciones, (b) formación de celda, (c) aniquilación de dislocaciones en el interior de las celdas, (d) formación de subgrano y (e) crecimiento de subgrano (según F. J. Humphreys et al. [55]).

En esta figura puede verse claramente la evolución microestructural desde la maraña de dislocaciones inicial (microestructura de deformación, Figura 2.19(a)) hasta la formación de subgranos (Figura 2.19(d)), pasando por la reorganización de dislocaciones en las llamadas celdas de deformación (Figura 2.19(b)) debida a la poligonización y posterior aniquilación de dislocaciones del interior de las celdas (Figura 2.19(c)). Finalmente, tras la formación del subgrano, puede tener lugar el crecimiento del subgrano formado (Figura 2.19(d)) debido a los mecanismos de migración de subfronteras y rotación y coalescencia de subgranos.

Durante la deformación se produce un número desigual de dislocaciones de cada uno de los signos (Figura 2.20(a)), por lo que el exceso de uno de los signos no puede ser aniquilado (Figura 2.20(b)). Ese exceso de dislocaciones se reorganizará en configuraciones de menor energía (celda, Figura 2.20(c)). Estas paredes de dislocaciones pueden continuar disminuyendo su energía si las dislocaciones del interior de las celdas se aniquilan o migran y se adhieren a las paredes de las celdas. La desorientación va aumentando progresivamente hasta que se transforman en fronteras de bajo ángulo (LAGB – *Low Angle Grain Boundary*), que delimitan subgranos y cuyas desorientaciones corresponden a $4^\circ < \theta < 15^\circ$ (Figura 2.21).

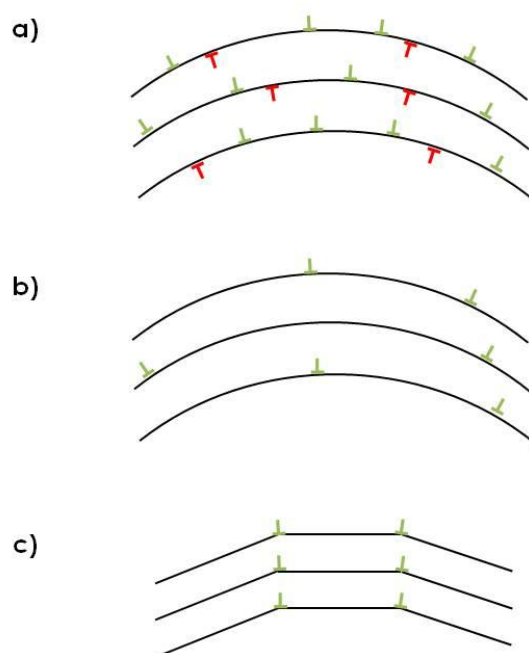


Figura 2.20. Proceso de poligonización (a) estado deformado, (b) aniquilación de dislocaciones y (c) formación de la pared de la celda.

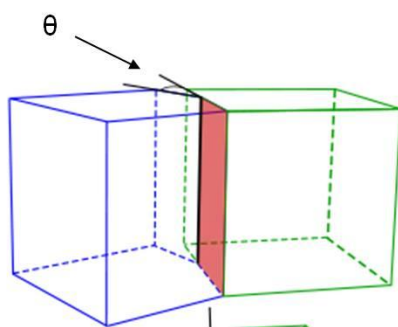


Figura 2.21. Frontera de grano entre dos granos con distinta orientación cristalográfica.

El proceso de recuperación tiene influencia sobre la siguiente etapa de recristalización debido a que ambos están dirigidos por la misma fuerza motriz, esto es, la disminución en la energía almacenada durante el procesado, por lo que son procesos competitivos. Cuanto mayor sea la recuperación del material menor será la fuerza motriz para que la recristalización tenga lugar. Sin embargo, la recristalización no puede ocurrir sin una etapa previa de recuperación, aunque no tienen que ocurrir necesariamente todas las etapas descritas para el proceso de recuperación. Por esto, no todos los materiales ni todos los tratamientos térmicos presentan necesariamente cada uno de estos procesos.

- *Recuperación Dinámica (DRV – Dynamic Recovery):*

La recuperación dinámica durante la deformación en caliente se caracteriza por la formación de microestructuras de deformación en las que normalmente ha tenido lugar la aniquilación y reorganización de las dislocaciones en las paredes de baja energía que delimitan el subgrano poligonizado. La recuperación posterior implicará por tanto el crecimiento de los subgranos.

2.4.2.2. Recristalización

La recristalización es un proceso por el cual se forman nuevos granos, con muy baja densidad de dislocaciones, debido a la formación de fronteras de alto ángulo (HAGB – *High Angle Grain Boundary*) con desorientaciones $\theta > 15^\circ$ (Figura 2.21). La orientación de estos granos, además, puede ser distinta a la de la zona deformada que los rodea. Para que la recristalización tenga lugar se requiere tanto inestabilidad termodinámica (nucleación), como mecánica y cinética (HAGBs con alta movilidad). Si una no se cumpliera, prevalecería el proceso de recuperación.

Además, se encuentra que durante el recocido, la nucleación de granos recristalizados en un acero laminado en frío se da en lugares preferentes como son las fronteras de grano, bandas de transición o partículas de segundas fases. En función de este lugar preferencial de nucleación, la orientación cristalográfica del grano formado se va a ver afectada [57]. Los granos con la componente $\{111\}$, por ejemplo, nuclean generalmente en lugares adyacentes a las fronteras de grano [58][59]. La nucleación con orientación aleatoria está relacionada con la nucleación estimulada por partículas (PSN – *Particle Stimulate Nucleation*), en la que los nuevos granos presentan orientaciones al azar y no están relacionadas con las componentes principales de la textura de deformación, sino con la deformación local en torno a la partícula. Por su

parte, la nucleación de baja energía almacenada está relacionada con la migración de las fronteras de grano inducida por deformación (SIBM – *Strain Induce Boundary Migration*) y se suele dar en aceros que presentan una reducción en frío baja. En SIBM se asume que existe una zona relativamente libre de defectos en el material, que comparte una frontera de ángulo alto con otra área. Debido a la diferencia en la energía almacenada entre las dos zonas a cada lado de la frontera, el grano con los subgranos más grandes (baja energía) irrumpirá en el grano adyacente con los subgranos pequeños (alta energía). Este mecanismo es común en aquellos materiales donde la dispersión de los tamaños de los subgranos es considerable.

La orientación cristalográfica también influye en la velocidad de nucleación. En la Figura 2.22(a) se representa la velocidad de nucleación de las principales componentes de textura frente al tiempo de recocido [60]. Se observa que los primeros granos en nuclear tienen las componentes $\{110\}$ y $\{111\}$, y por lo tanto estos van a ser los que en principio tengan más tiempo para crecer. Por otra parte, la orientación $\{100\}$ es la menos favorecida para la nucleación, e incluso aunque nucleara, su fracción volumétrica al final de la recristalización sería pequeña, ya que es más rápido el crecimiento selectivo de otras orientaciones.

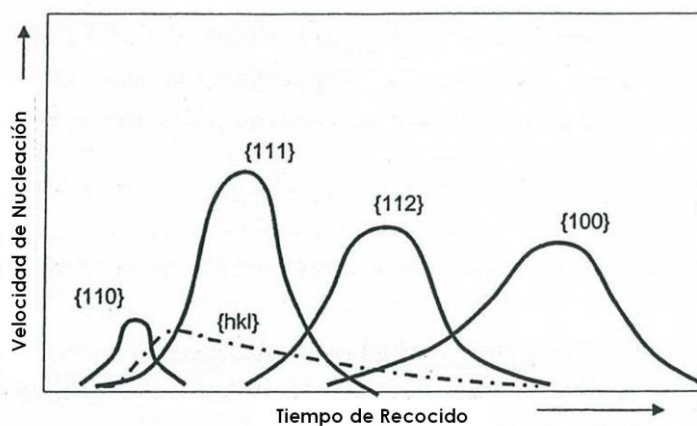


Figura 2.22. Velocidad de nucleación de granos recristalizados con diferentes componentes de textura durante el recocido.

- *Recristalización Dinámica (DRX – Dynamic Recrystallization):*

La DRX se caracteriza por un aumento continuo de la densidad de dislocaciones lo que conduce a la creación de núcleos de recristalización que proporcionan la fuerza

motriz para el proceso de recristalización. Esto da lugar a una microestructura formada por granos equiaxiales.

2.4.2.3. Crecimiento de Grano

Tras la recristalización primaria, la disminución de área total de las fronteras de grano reduce la energía libre de Gibbs (G). Esta disminución en la energía de la frontera es la fuerza motriz para el crecimiento de grano, ya sea normal o anormal. El crecimiento anormal de grano, también llamado recristalización secundaria, implica un crecimiento extenso de un número limitado de granos que consumen lo que resta de matriz a expensas de los otros granos.

Para aceros laminados en frío, los núcleos más favorecidos para el crecimiento parecen ser aquellos que mantienen con respecto a la matriz deformada una relación mediante cierto giro alrededor del eje $\langle 110 \rangle$ [57].

En el esquema de la Figura 2.23 pueden verse las microestructuras de los principales procesos derivados del tratamiento térmico.

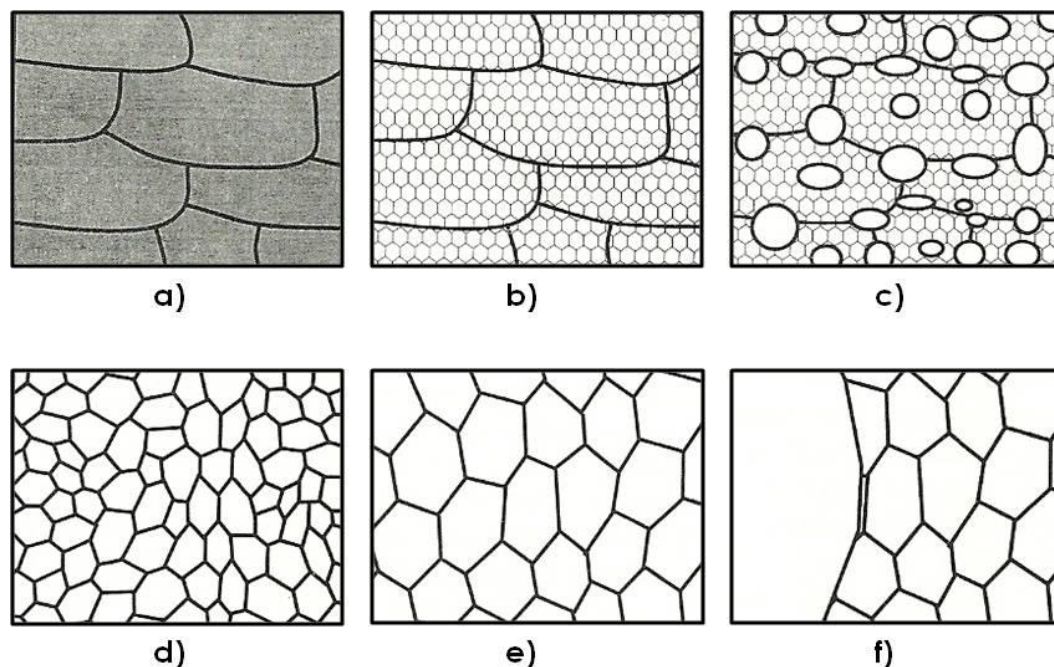


Figura 2.23. Microestructuras de los principales procesos que tienen lugar tras el tratamiento térmico (a) Estado deformado inicial, (b) recuperación, (c) nucleación, (d) recristalización, (e) crecimiento de grano y (f) crecimiento anormal de grano (según F. J. Humphreys et al. [55]).

2.4.3. ODS versus Ferrítico Convencional

Varias son las características que diferencian el proceso que tiene lugar tras el tratamiento térmico en las aleaciones ODS del de los aceros convencionales fabricados por colada continua. Para un acero ferrítico convencional y sin dispersoides, el proceso tiene lugar por un mecanismo de nucleación y crecimiento de nuevos granos de menores tamaños y libres de imperfecciones y de tensiones residuales (baja densidad de dislocaciones) a expensas de granos deformados (alta densidad de dislocaciones), como el que se muestra en la Figura 2.24 y que se corresponde con la definición de recristalización. Estos nuevos granos son más uniformes en sus dimensiones y menos alargados, crecen por migración de los límites de grano de alto ángulo y su orientación es distinta a la de la zona deformada que los rodea [55]. Además, la recristalización tiene lugar a temperaturas homólogas (T_H – *Homologous Temperature*) de $0.6 T_M$, donde:

$$T_H = \frac{T}{T_M} \quad (2.4)$$

y se caracteriza por tener texturas de deformación constituidas por la fibra γ o fibra $\alpha + \gamma$.

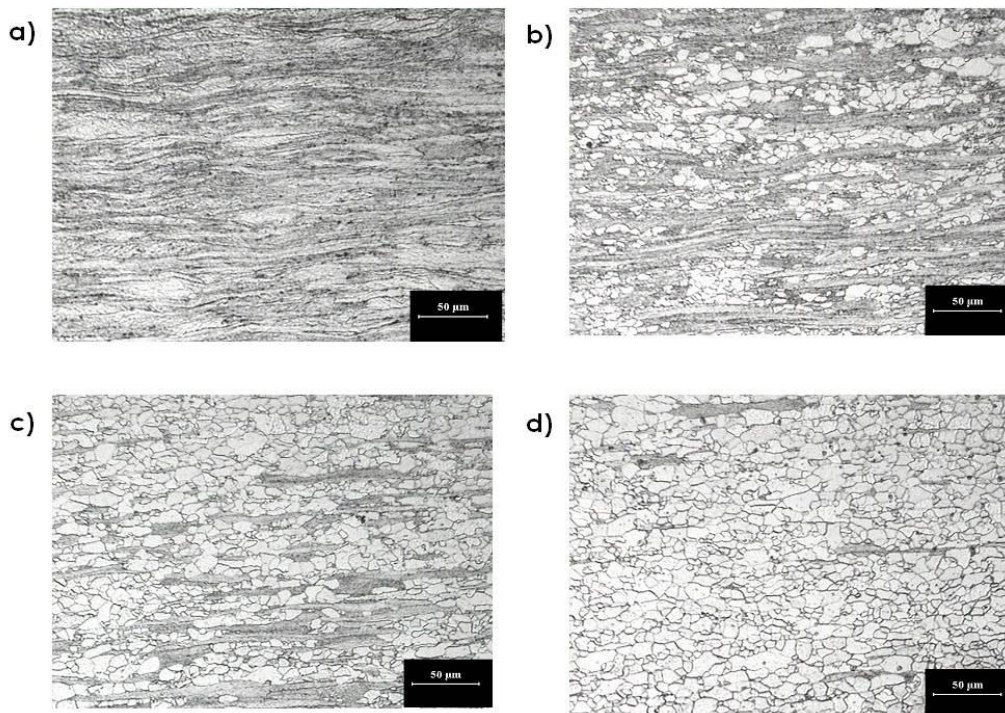


Figura 2.24. Secuencia de recristalización en un acero ferrítico convencional a 650 °C durante 10 s (según De Cock et al. [61]).

Por el contrario, para las aleaciones ODS, la temperatura del proceso es anormalmente alta ($0.9 T_M$ [62]), aunque debido al proceso de aleado mecánico poseen una elevada energía almacenada [63] y su textura de deformación se corresponde con la fibra α . Debido a la diferencia en la energía almacenada entre ambas orientaciones se justifica la diferencia en el mecanismo ya que en las ODS no tiene lugar la nucleación y crecimiento de nuevos granos sino, como se mostrará en siguientes apartados, un proceso de recuperación y posterior crecimiento anormal de grano.

La principal característica de este proceso de recuperación es la gran diferencia de tamaño de grano entre el estado deformado y el obtenido tras el crecimiento anormal. Mientras que el estado deformado presenta un tamaño de grano sub-micrométrico y alargado en la dirección de extrusión [42][64][65], el proceso de recuperación induce microestructuras de grano columnar (paralelos a la dirección de extrusión) y de gran tamaño (tan largos como la muestra y cientos de micrómetros de ancho [11]). En lo referente a la evolución de las orientaciones cristalográficas, se parte de una textura intensa de fibra α (como ha sido referido para otras aleaciones ferríticas ODS [66][67]) que posteriormente se pierde a favor de granos grandes con orientaciones $\langle 112 \rangle_{\parallel RD}$ y que se encuentran en la microestructura inicial. Es importante señalar también que las temperaturas necesarias para producir esta microestructura, en torno a $1350\text{ }^\circ\text{C}$, implican un engrosamiento de los dispersoides [68][69][70] que podría prevenir la mejora de la resistencia a la fluencia a altas temperaturas [37], además de jugar un papel importante en el mecanismo del proceso. Estas características y diferencias respecto a los aceros ferríticos convencionales, junto con la microestructura fuertemente anisotrópica obtenida, convierten el proceso de recuperación de estas aleaciones en un fenómeno peculiar que ha recibido gran atención en la literatura científica [71][72] y que aún continúa [73][74][75][76][77].

Actualmente se barajan dos posibles mecanismos que justifiquen ese crecimiento anormal por el cual solo una cantidad pequeña de granos tienen una ventaja de tamaño crítico sobre el resto de granos de la matriz. El primero de ellos, mecanismo de nucleación orientada, implica la desaparición de los límites de grano de bajo ángulo. Los granos crecen debido a la coalescencia local de subgranos que se agrupan formando granos de gran tamaño. Tras la coalescencia, los granos formados componen el núcleo de crecimiento anormal en los siguientes estadios [72][73]. El segundo, mecanismo de crecimiento selectivo, es debido a la mayor movilidad de determinadas HAGBs, los núcleos formados crecen a distintas velocidades dependiendo de su relación

de orientación [71][74]. El ejemplo más conocido de crecimiento anormal de grano para una aplicación industrial es la intensificación de la textura Goss (de componente $(110)\langle 001 \rangle$) en aceros Fe-3%Si. Morawiec [75] concluyó que ninguno de estos dos modelos puede explicar en su totalidad el crecimiento anormal de grano, y Chen et al. [78] respaldó estas investigaciones empleando medidas de orientación local y simulaciones de Monte Carlo. Posteriormente [79], observó que tan solo algunos granos con orientación específica empezaban a crecer en los primeros estadios del crecimiento anormal, es decir, no había competencia por el crecimiento, sólo crecían aquellos granos que “nucleaban” tras la deformación, lo que respaldaba la teoría de nucleación orientada. Sin embargo, estudios realizados posteriormente [80][81] mostraron la presencia de ambos mecanismos en aceros de muy bajo contenido en carbono. Como se describirá en esta tesis, ninguno de los dos mecanismos puede explicar por sí solo el desarrollo de la textura final en los aceros ODS Fe-Cr-Al.

2.5. Efecto de la Deformación

Mediante el proceso de laminación en frío se puede llegar a obtener un material con un espesor reducido, buenas propiedades superficiales y una planitud excelente. Cuando la deformación supera el límite elástico es irreversible y lleva consigo un aumento de la resistencia y de la dureza del material. Este efecto, llamado endurecimiento por deformación, es mayor cuanto mayor es la deformación. A temperaturas tan bajas la energía introducida en el material durante la deformación se almacena en forma de dislocaciones y cambios en la orientación de los granos. Sin embargo, solo una pequeña parte de la energía invertida durante el proceso queda almacenada en el acero, mientras que la mayor parte (alrededor de 95 %) se disipa en forma de calor. Por tanto, la energía almacenada disminuye debido a modificaciones en la textura y microestructura del material de partida. La deformación en frío produce además una disminución en la temperatura a la que tiene lugar el proceso de recristalización debido a los cambios microestructurales mencionados.

También se consigue combinar el endurecimiento por deformación con la adquisición de espesores de material muy reducidos adecuados para ciertas aplicaciones, como pueden ser chapas de automóvil y el revestimiento de tubos para intercambiadores de calor, etc. Sin embargo, el efecto de endurecimiento es tan fuerte que hace imposible la obtención directa con una única laminación en frío, por lo que es necesario un proceso que contenga varias etapas de laminación en frío y tratamiento térmico intermedio para ablandar y aliviar tensiones [82][83] (Figura 2.3) durante el cual la microestructura se ve muy afectada y se producen diferentes tipos de textura. Hasta

la fecha se han publicado algunos trabajos relacionados con el efecto de grandes niveles de deformación en frío sobre la recristalización en ODS [66][84][85][86], pero todos ellos contienen una única etapa de deformación en frío. En este sentido, los trabajos de B. Leng et al [66][67] muestran el efecto de laminaciones en frío en dos etapas sobre la recristalización en un acero ferrítico ODS.

En la literatura también se encuentran trabajos relacionados con el efecto de deformaciones y tensiones heterogéneas sobre la microestructura [12][64][65][87][88], la temperatura a la que tiene lugar el proceso [89] y la textura [65]. Las deformaciones heterogéneas pueden ser debidas a inestabilidades en el procesado del material (durante el proceso de deformación), que puede introducir deformaciones plásticas no uniformes o bandas de deformación. Éstas se observan, dependiendo del grado de deformación, en muchos materiales como Cu y sus aleaciones, Al y acero. La laminación de un material de grano grosero hace que la deformación se acomode en estas bandas, que constituyen lugares preferenciales para la nucleación de nuevos granos [90].

Puede considerarse que las deformaciones realizadas en estos trabajos son relativamente bajas comparadas con las altas reducciones (70 - 90 %) conseguidas en las laminaciones en frío, pero suficientes para conseguir el afino del grano recristalizado y disminuir tanto la temperatura del proceso como la intensidad de la textura. Sin embargo, los resultados se muestran en base a muestras deformadas por doblado o indentaciones Brinell, no se encuentran trabajos sobre el efecto de pequeñas deformaciones que impliquen la planitud de la muestra conseguida con el proceso de laminación. Este estudio puede ser interesante desde el punto de vista industrial ya que se podría optimizar aun más la relación costes – propiedades si, para las aplicaciones que lo permitan, se pueden obtener propiedades similares pero empleando menores deformaciones. Además de aportar más datos sobre los mecanismos de recuperación en este tipo de aleaciones y el efecto que la deformación tiene sobre ellos.

En este sentido, mayores gradientes de deformación conducen a estructuras de granos más finos e isotrópicos, menores temperaturas de recristalización y texturas mas heterogéneas, por lo que los resultados pueden interpretarse de modo que cualquier cosa que haga la microestructura mas heterogénea estimulará la recristalización [12][84][44].

3. MOTIVACIONES Y OBJETIVOS

Las aleaciones ODS base Fe fueron diseñadas inicialmente para su empleo en ambientes altamente corrosivos y con temperaturas elevadas de trabajo donde se necesita una alta resistencia a la fluencia a alta temperatura. El refuerzo de la matriz con óxidos de tamaño nanométrico en aleaciones FeCrAl consigue esta alta resistencia gracias al pinzamiento del movimiento por parte de las partículas dispersas.

Lejos de la aplicación inicial para la que fueron diseñadas, las aleaciones ODS que se han estudiado en detalle para aplicaciones a alta temperatura se están considerando en el diseño de materiales para los futuros reactores de fisión, ya que presentan varias ventajas respecto a algunos materiales empleados actualmente (superaleaciones base Ni y Co) como son: mayor módulo de elasticidad, menor densidad y un mejor comportamiento mecánico a altas temperaturas. Además, estas aleaciones mantienen una buena estabilidad dimensional, resistencia a la radiación y, a diferencia de las cerámicas, son dúctiles a temperaturas elevadas. Todas estas características convierten a las aleaciones FeCrAl en las primeras candidatas para algunos de los componentes de los futuros reactores.

Independientemente de las propiedades específicas de la aleación, éstas pueden mejorarse consiguiendo una microestructura adecuada a la aplicación requerida. De esta forma, la microestructura deseada para su aplicación nuclear requiere tamaños de grano pequeños teniendo así mayor densidad de fronteras de grano para conseguir minimizar el efecto dañino de la radiación sobre el material. Sin embargo, la resistencia a la fluencia a alta temperatura requerida para la aplicación de

estas aleaciones a alta temperatura se mejora con el desarrollo de una microestructura de grano grande (del orden de milímetros) conseguida tras tratamientos térmicos a muy alta temperatura.

Se asume que el desarrollo de esa microestructura de grano basto es debido a un proceso de nucleación y crecimiento anormal de grano (denominado recristalización secundaria). Sin embargo, es difícil encontrar estudios acerca de esa evolución microestructural que clarifiquen los mecanismos involucrados en el crecimiento anormal de grano, así como un análisis completo de caracterización de los estadios intermedios del proceso.

Por tanto, en esta tesis se persigue un **objetivo general** como es describir los mecanismos involucrados en el proceso que tiene lugar cuando el material es sometido a tratamientos térmicos a alta temperatura. Igualmente, en este trabajo de tesis se persiguen varios **objetivos particulares** como son: una caracterización en profundidad de la evolución de los dispersoides (debido a la facilidad que parecen presentar al engrosamiento) con el fin de determinar el papel que desempeñan en el proceso de recuperación, un análisis de la posible segregación en la frontera de grano que pueda influir sobre su movimiento y el efecto que pequeñas deformaciones en frío ejercen sobre la microestructura final tras el tratamiento térmico. Todo ello para tener un conocimiento y control microestructural con el fin de conseguir la morfología, tamaño y textura de grano adecuada para la aplicación deseada. Esto implicaría un conocimiento total del efecto de la alta temperatura sobre el material lo que puede abrir la ventana para el empleo de estos materiales a nuevas aplicaciones.

4. MATERIALES, ENSAYOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1. Material

El material empleado para este trabajo de tesis fue proporcionado por PLANSEE GmbH. La composición química de dicha aleación (de nombre comercial PM 2000™) fue determinada por fluorescencia de Rayos-X y viene dada en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición química de PM2000 determinada por Fluorescencia de Rayos-X.

Elemento	Cr	Al	Ti	C	O	N	Y	Fe
wt.-%	18.60	5.20	0.54	0.04	0.09	0.006	0.391	Bal.

Se trata de una aleación base Fe endurecida por dispersión de óxidos de itrio a la que se le han añadido Al y Cr para proporcionar resistencia a la oxidación y corrosión [91][92][93][94]. El proceso de fabricación se llevó a cabo por la vía pulvimetalúrgica y mediante las etapas representadas en la Figura 4.1. Los componentes de la aleación, por un total de 25 Kg, se introdujeron en bruto en un molino de bolas donde tuvo lugar el aleado mecánico. Tras el AM, el polvo se consolidó por compactación isostática en caliente y posteriormente se le dio forma de tubo por extrusión en caliente a 1050 °C [95][96][97]. Los tubos extruidos presentaban un diámetro exterior de aproximadamente 100 mm, espesor de pared de 8 mm y longitud total de 1300 mm.

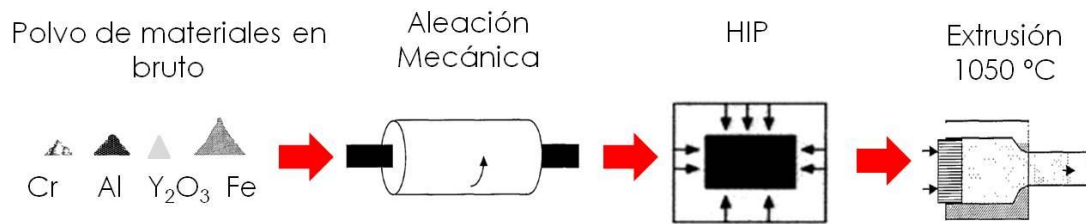


Figura 4.1. Esquema del procesado de la aleación PM2000.

4.2. Tratamientos Térmicos

Con el objetivo de ver la evolución microestructural durante el proceso de recuperación se realizaron tratamientos isotérmicos a 1350 °C y tiempos comprendidos entre 0 y 30 minutos (Figura 4.2(a)). Dichos tratamientos se llevaron a cabo en un dilatómetro de temple bajo deformación Bähr DIL 805 A/D para tener un mayor control de dicha evolución. Para ello se cortaron muestras cilíndricas de 10 mm de longitud y 4 mm de diámetro. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento de las muestras fueron de 5 y 10 °C/s, respectivamente.



Figura 4.2. Tratamientos isotérmicos a 1350 °C.

4.3. Ensayos de Compresión

Para realizar el estudio del efecto de pequeñas deformaciones sobre la microestructura inicial y microestructuras obtenidas en el proceso de recuperación se deformaron, por compresión en la dirección axial (Figura 4.3), muestras cúbicas de $6 \times 6 \times 6$ mm³ con el objetivo de reducir su longitud (L_f) un 2, 5, 10 y 15%. Para ello se empleó una Máquina Universal de Ensayos electromecánica de 100 kN de capacidad de la marca MICROTTEST (España), Modelo EM2/100/FR, N° DE SERIE 3053.

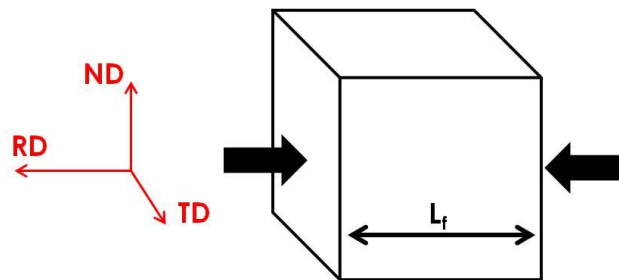


Figura 4.3. Esquema de la dirección de compresión (flechas negras) respecto de la muestra.

Según se expresa en la ecuación 4.1, la deformación (ε) se calcula a partir de las longitudes inicial y final.

$$\varepsilon (\%) = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Durante la compresión se va registrando en un ordenador el desplazamiento de las mordazas en función de la fuerza aplicada (Figura 4.4(a)). Este desplazamiento no coincide exactamente con el valor de ΔL , ya que al haber tanta diferencia de tamaño entre las mordazas y la muestra, las mordazas necesitan realizar cierto desplazamiento para acomodarse sobre el material antes de que comience la compresión. De ahí que en la curva haya una zona inicial de registro de desplazamiento sin registro de carga. Por este motivo, fue necesario realizar varios ensayos hasta conseguir la deformación deseada. En la Figura 4.4(b) se representa la curva corregida, excluyendo los desplazamientos de acoplamiento.

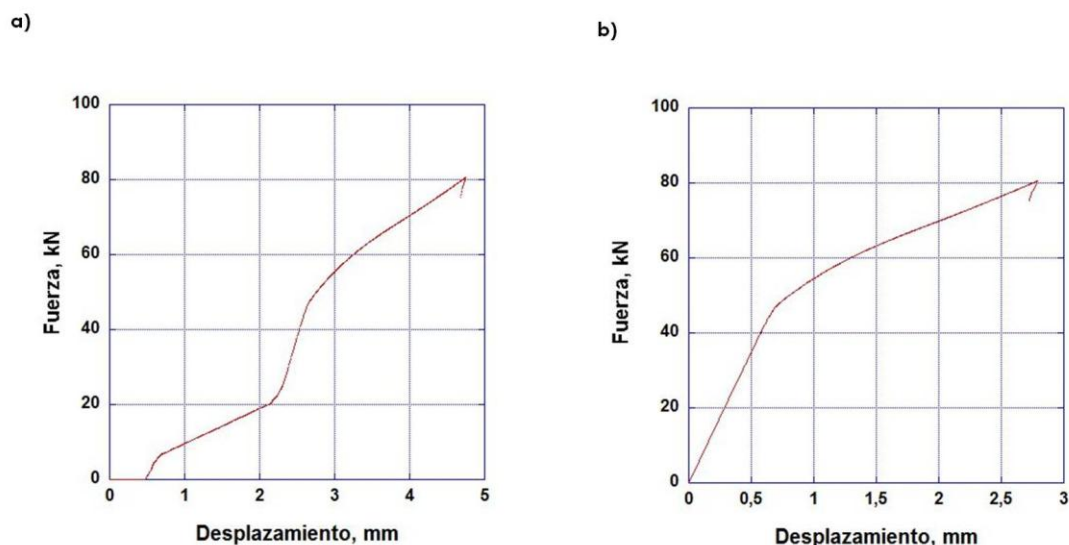


Figura 4.4. Curva desplazamiento vs. Fuerza (a) sin corrección debida al acoplamiento y (b) con corrección debida al acoplamiento.

Tras obtener dos muestras de cada una de las deformaciones seleccionadas (2, 5, 10 y 15%), una muestra de cada deformación fue sometida a un tratamiento de recocido en un horno a 1350 °C durante 1 hora y la otra se tomó como referencia.

4.4. Técnicas Experimentales de Caracterización Microestructural

Tras los tratamientos experimentales se prepararon muestras, tanto de la sección longitudinal como transversal, para su estudio mediante Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD - *Electron Backscattered Diffraction*), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Tomografía de Sonda Atómica de 3D (APT - *Atom Probe Tomography*) y Análisis Térmico Diferencial (DTA - *Differential Thermal Analysis*).

4.4.1. Microscopía Óptica (MO)

Para la observación con MO se embutieron las muestras en una resina polimérica (baquelita) y se prepararon superficialmente desbastando con lijas de SiC de 600 primero y después de 1200. Seguidamente, se pulieron con pasta de diamante a 3 μm y 1 μm . Posteriormente, se realizó el ataque químico superficial con una solución compuesta por 10 ml de metanol (CH_3OH), 10 ml de ácido nítrico (HNO_3) y 15 ml de ácido clorhídrico (HCl).

El estudio de las muestras mediante esta técnica se ha llevado a cabo a partir de micrografías obtenidas por una cámara acoplada a un microscopio Nikon EPIPHOT 200, microscopio óptico de carga inversa cuyas características son: aumentos hasta x1000, campo claro, campo oscuro, luz polarizada, nomarski, sistema de adquisición de imagen por cámara de video de 3 Mb, tratamiento y adquisición de imagen en tiempo real mediante software Perfect Image de Clara Vision.

4.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La preparación superficial de las muestras para su análisis mediante MEB consistió en desbaste y pulido del mismo modo que para el análisis con MO y posterior pulido automático con sílice coloidal (50 nm de tamaño de partícula) durante 3 minutos a 25N. Para revelar más en detalle la microestructura se emplearon dos microscopios, el primero fue un microscopio con filamento de emisión de campo (FEG – *Field Emission Gun*) tipo Schottkey Jeol JSM-6500F situado en el CENIM-CSIC con el que se pudo llevar a cabo la caracterización microestructural y el segundo, situado en la Universidad de Liverpool, se trató de un microscopio de haz dual FEI-HELIOS 600i con detector de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDXS – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) con el que se pudieron obtener los espectros de algunos de los dispersoides.

Para el análisis microestructural con MEB se trabajó operando a 10 kV en el modo electrones retrodispersados (BS – *Backscattered Electrons*) y a una distancia de trabajo de entre 6 - 10 mm (en el microscopio situado en el CENIM) y 30 kV y una distancia de trabajo de 4 mm (en el situado en la Universidad de Liverpool). La técnica de contraste con electrones retrodispersados está basada en el hecho de que los electrones del haz incidente del microscopio de barrido son retrodispersados por los granos del material de forma distinta según su orientación cristalográfica. Este efecto permite distinguir los granos recristalizados (es decir, zonas relativamente libres de defectos) frente a los granos deformados así como granos recristalizados con distintas orientaciones.

4.4.3. Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD)

La textura u orientación preferencial de los granos es una propiedad del material de gran importancia debido a su influencia sobre procesos de recristalización y recuperación, como el estudiado en esta tesis, así como sobre las propiedades mecánicas del material tales como ductilidad, tenacidad y fatiga [47]. Es bien sabido [47][55][98], que los materiales procesados por extrusión y/o laminación presentan

texturas de deformación intensas. Para la determinación de la textura de un material, específicamente textura local, es necesario el empleo de la técnica de difracción de electrones retrodispersados gracias a la cual, además, se obtienen informaciones relativas a distribución de tamaños de grano, localización de fronteras (tanto de bajo como de alto ángulo), identificación de fases, etc.

La técnica se basa en el análisis de los patrones de difracción constituidos por las bandas de Kikuchi. Cada banda está constituida por un par de líneas de Kikuchi paralelas y cuya formación se ilustra en la Figura 4.5. Las líneas de Kikuchi están directamente relacionadas con la estructura reticular de la red cristalina y son bandas obtenidas por la difracción de electrones retrodispersados tras la incidencia de un haz de electrones. Estos electrones interactúan con los átomos ubicados en los planos atómicos, favorecidos por la ley de Bragg, haciendo que muchos de ellos sufran difracción [99][100][101]. El resultado son dos conos de difracción por plano cristalográfico cuyas intersecciones con la pantalla del detector da lugar a dos líneas paralelas. La probeta se inclina 70° hacia la pantalla, para que se tenga una mayor proporción de electrones retrodispersados que incidan sobre el detector [102]. Un sistema de microscopía de imágenes por orientación (OIM – *Orientation Image Mapping*) permite analizar e indexar en tiempo real dichos patrones obteniéndose la orientación en cada punto de la zona de la muestra estudiada. El ancho y la intensidad de las bandas están directamente relacionados con el espaciado de los planos cristalinos y los ángulos entre las bandas están directamente relacionados con los ángulos entre los planos del reticulado cristalino [103]. Para la indexación de cada punto el programa compara el patrón de Kikuchi detectado con patrones de referencia simulados a partir de los parámetros que caracterizan la celda unidad, indexando patrones cuando existe una coincidencia de siete bandas entre la muestra y la referencia.

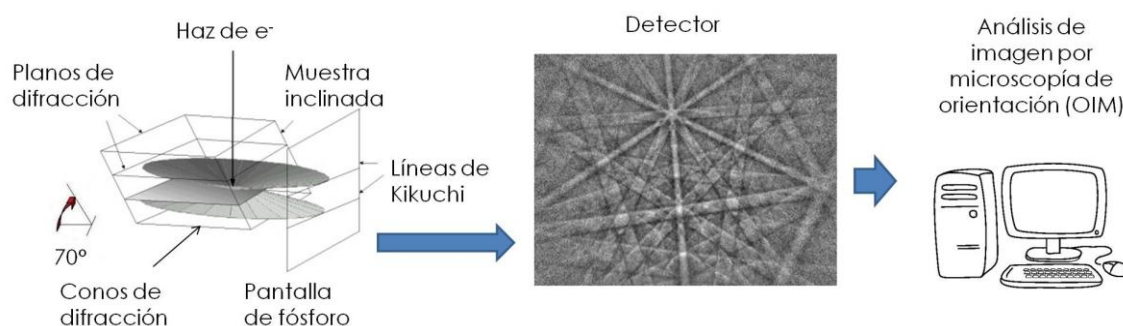


Figura 4.5. Esquema de la técnica de EBSD.

Se realizaron mapas EBSD de las distintas muestras (preparadas superficialmente del mismo modo que para el análisis microestructural con MEB bajo condiciones de BS) en el microscopio FEG-SEM Jeol JSM-6500F trabajando con un voltaje de 20 kV ubicado en el CENIM-CSIC. Los mapas de EBSD se obtuvieron gracias al detector de electrones retrodispersados difractados CRYSTAL de Oxford Instruments acoplado al microscopio. La indexación de las líneas de Kikuchi y la determinación de las orientaciones se llevó a cabo con el software CHANNEL 5 desarrollado por HKL Technology.

Para que el análisis de microtextura pueda ser concluyente es necesario tener una superficie analizada que abarque en torno a 300 granos. Los resultados se presentan en términos de figuras inversas de polos, función de distribución de orientaciones y distribución de los ejes de rotación para el rango de ángulos de desorientación 20 – 40° (explicados en el apartado 2). También se hará uso de los mapas de distribución de desorientaciones o mapas Kernel. Éstos se emplea para localizar en el mapa cambios pequeños en la orientación resaltando las regiones de mayor deformación, representando la desorientación local media para desorientaciones menores de la definida como subfrontera de grano (fijada en 4°). Se obtiene calculando la desorientación media entre cada píxel del mapa y los píxeles que lo rodean y asigna a ese píxel el valor medio de las desorientaciones medidas.

4.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Para el análisis por MET se emplearon varios microscopios dependiendo de la finalidad de la caracterización. El microscopio Jeol JEM-200 CX trabajando a 200 keV localizado en CENIM-CSIC se empleó para la caracterización microestructural y los microscopios Jeol JEM-2100F MET/FEG-MET trabajando a 200 keV localizado en el *Nanoinvestigation Centre at Liverpool (NiCaL)* en la Universidad de Liverpool y Jeol JEM-3000F a 300 keV ubicado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) para la caracterización de los dispersoides. El microscopio Jeol JEM-3000F se trata de un microscopio de alta resolución (HRTEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) que tiene instalada una unidad de barrido por transmisión electrónica (STEM – *Scanning Transmission Electron Microscopy*) y detectores de campo oscuro de ángulo alto e intermedio (HAADF - *High Angle Angular Dark Field* y LAADF – *Low Angle Angular Dark Field*). La utilización conjunta del espectrómetro EDXS acoplado junto con la unidad de STEM y los detectores de campo oscuro asociados, permiten llevar a cabo una caracterización química a nivel atómico.

El empleo de este tipo de microscopía requiere la preparación de muestras muy delgadas, para lo que se cortaron muestras cilíndricas de 3 mm de diámetro y 0.2 mm de espesor, que posteriormente se adelgazaron a espesores de 40 μm con una lija de SiC de 600 en una cubeta con agua para evitar el sobrecalentamiento de las muestras debido a su bajo espesor. Posteriormente las muestras fueron adelgazadas por electropulido en una Struers Tenupol 5 empleando como electrolito una disolución de 80% etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 15% glicerol ($\text{HOCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$) y 5% ácido perclórico (HClO_4) con un voltaje de 20 V, flujo sencillo y una temperatura de -6°C . Gracias a este último adelgazamiento se consiguen superficies transparentes a los electrones.

Para realizar un análisis estadístico del tamaño de los dispersoides se produjeron réplicas por extracción de carbono, lo cual permite examinar áreas de muestra relativamente amplias (comparadas con las láminas delgadas) en el microscopio de transmisión. Las réplicas fueron preparadas según el "método de réplicas en dos pasos" de Fukami [104] y se examinaron en el microscopio Jeol JEM-200 CX apoyadas sobre una malla de Cu.

Por otro lado, el análisis de las partículas por EDXS proporcionó información de la composición de los distintos dispersoides gracias al análisis de los espectros con el software INCA Energy. Por último, el análisis de las micrografías obtenidas en el microscopio de alta resolución con el software *Digital Micrograph* permitió la obtención de las respectivas transformadas rápidas de Fourier (FFT – *Fourier Fast Transformation*). Éstas son un algoritmo de cálculo que permite generar por ordenador una imagen digital del patrón de difracción a partir de las distancias interplanares de la imagen digital de alta resolución. Los resultados obtenidos mediante el análisis de las FFT y contrastados con el software simulador de patrones de difracción CrystalMaker, proporcionó información acerca de la estructura cristalina de los dispersoides.

4.4.5. Tomografía de Sonda Atómica en 3D (APT)

La tomografía de sonda atómica es una técnica de microscopía que proporciona imágenes, en tres dimensiones y a nivel nanométrico, de los materiales combinando de manera única resolución espacial y química, ya que la técnica combina un microscopio iónico (FIM – *Field Ion Microscope*) y un espectrómetro de masas. En la Figura 4.6 se muestra un esquema de esta técnica y los componentes básicos. En APT los átomos son progresivamente arrancados de la superficie de la muestra, que presenta forma de aguja, por un proceso de ionización debido a la generación de un campo eléctrico intenso. Este campo eléctrico se produce gracias a

un voltaje pulsado (4 – 10 kV) generado por el electrodo local (LEAP – *Local Electrode Atom Probe*) situado en las proximidades de la muestra, la cual se encuentra en condiciones de alto vacío (2×10^{-8} Pa) y temperaturas criogénicas (entre -230 y -150 °C).

Los átomos ionizados viajan en trayectorias radiales de unas cuantas decenas de nanómetros hasta impactar contra una pantalla con detector de posición donde su identidad química es determinada por un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo [105][106].

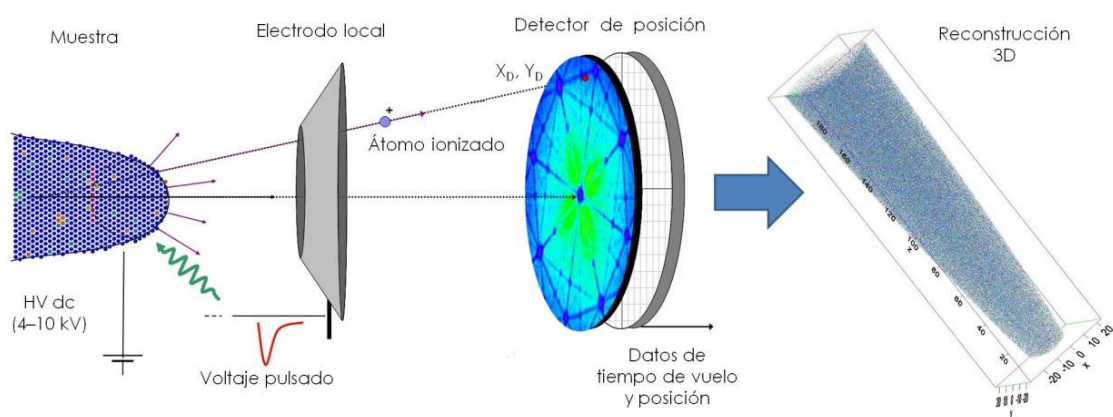


Figura 4.6. Esquema y componentes de un equipo de tomografía de sonda atómica con electrodo local.

Todos los iones impactados (detectados como corrientes iónicas) son separados en un espectrómetro de masas de acuerdo con su razón masa/carga (m/n) y cuyo valor está directamente relacionado con el tiempo de vuelo (t) según la siguiente ecuación:

$$\frac{m}{n} = CV \left(\frac{t}{d} \right)^2 \quad (4.2)$$

donde V es el voltaje, d la distancia entre la fuente de ionización y el detector y C una constante de valor conocido (0.19).

Al detectarse los iones como corrientes iónicas sus intensidades son proporcionales a sus abundancias respectivas y son representados en espectros como el de la Figura 4.7

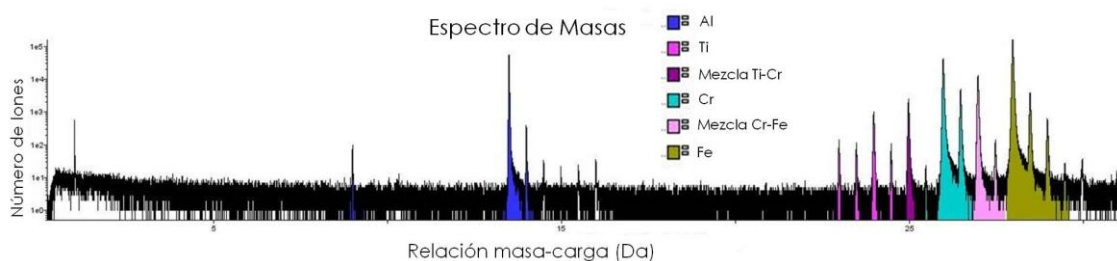


Figura 4.7. Espectrómetro de masas indicando la intensidad (número de iones) y química de los iones detectados.

Para poder hacer una reconstrucción 3D de cada átomo en la punta, las posiciones X e Y son determinadas a partir de las posiciones de impacto X_D, Y_D (Figura 4.6) empleando las siguientes expresiones:

$$X = \frac{\xi r_t x d}{d} \quad (4.3)$$

$$Y = \frac{\xi r_t y d}{d} \quad (4.4)$$

donde 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 del pulso que originó dicho impacto. De esta manera se reconstruye el volumen evaporado y como resultado se obtiene un conjunto de datos tomográficos, de algunos cientos de nm de longitud, que indican las coordenadas espaciales y las identidades químicas de decenas a cientos de millones de átomos con una resolución sub-nanométrica.

Las muestras fueron caracterizadas usando la sonda atómica LEAP 4000X HR (Cameca Instruments) situada en *Oak Ridge National Laboratory*. Todos los experimentos se realizaron a una temperatura de -200 °C, fracción de pulso de 0.2 y velocidad de repetición de pulso de 100 – 200 kHz. Su preparación se llevó a cabo mediante la combinación de electropulido estándar en dos etapas con un dispositivo Simplex

Electropointer™ y mecanizado iónico anular en un microscopio dual de barrido electrónico y haz de iones focalizados (FIB – *Foccus Ion Beam*) FEI Nova 200.

El dispositivo para realizar el electropulido en dos etapas se encuentra esquematizado en la Figura 4.8(a). En la primera etapa, las muestras, en forma de prisma de $1 \times 1 \times 12 \text{ mm}^3$, se sumergen parcialmente en una disolución de 75% ácido acético glacial (CH_3COOH) y 25% de ácido perclórico (HClO_4) y dentro del anillo de metal noble (cátodo). Al aplicar una diferencia de potencial entre la muestra (ánodo) y el anillo, la muestra se irá adelgazando y puliendo según las etapas representadas en la Figura 4.8(b). Es necesario acompañar al proceso con un movimiento ascendente y descendente para evitar el ataque preferente de la muestra en la interfase aire-electrolito. Una vez la muestra tiene forma de punta se cambia el electrolito para realizar la segunda etapa del electropulido. En esta ocasión el electrolito es una disolución de 98% 2-butoxietanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) y 2% ácido perclórico (HClO_4) y proporciona un adelgazamiento y pulido mucho más controlado consiguiendo muestras en forma de aguja muy finas y afiladas. Finalmente las muestras se llevan al microscopio FIB para mejorar aun más la calidad de la muestra y eliminar capas superficiales de óxidos e impurezas. De esta manera se consiguen puntas como la mostrada en la Figura 4.8(c).

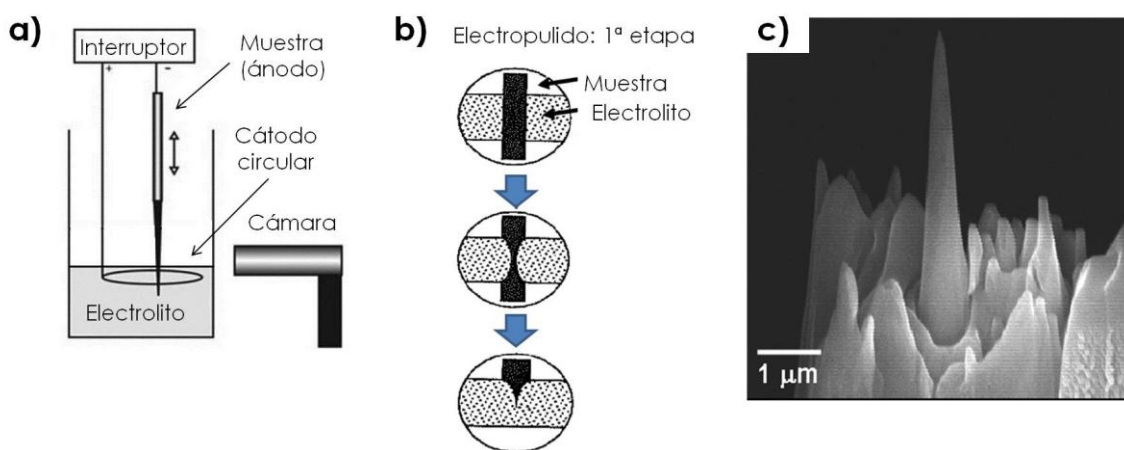


Figura 4.8. (a) Esquema de electropulidora para preparación de muestras para APT, (b) etapas del adelgazamiento y formación de la punta y (c) punta tras el mecanizado con FIB.

El análisis de los datos obtenidos por APT se realizó con el software de visualización en 3D ivas (Imago Scientific/Cameca) y se representan en términos de mapas atómicos, superficies de isoconcentración y perfiles de concentración. La Figura 4.9(a) muestra un ejemplo de mapa atómico de Ti y reconstrucción en 3D de la posición de los átomos de Ti en la muestra analizada. De esta forma, diferentes fases,

precipitados, conglomerados, intercaras y fronteras de grano pueden ser detectadas a partir de la acumulación local de soluto en dichas características. Una de las herramientas más útiles para delimitar la acumulación local de soluto son las denominadas superficies de isoconcentración, como se muestra en la Figura 4.9(b). En esta representación en 3D, se identifican automáticamente superficies que delimitan para el elemento de interés un contenido en soluto mayor o igual al seleccionado. Por último, los perfiles de concentración (Figura 4.9(c)) permiten representar la concentración de un determinado elemento en función de la distancia a lo largo de uno de los ejes de coordenadas (x, y, z).

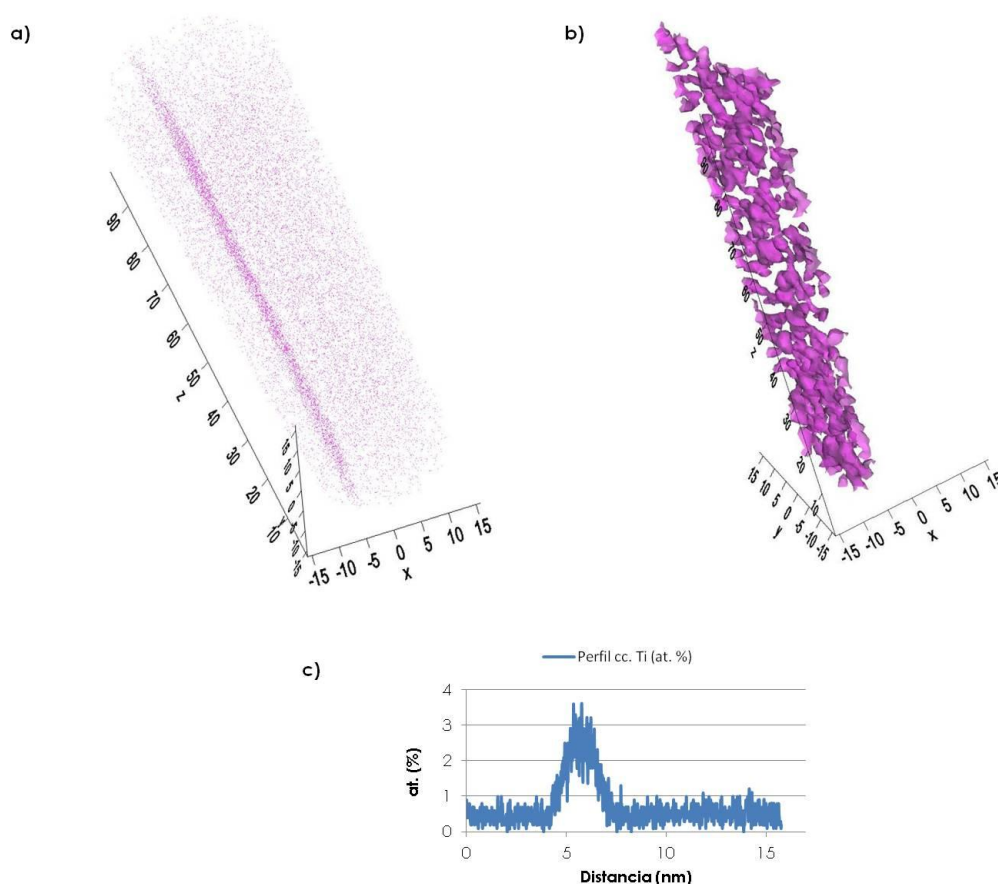


Figura 4.9. Aleación PM2000 en el estado de recepción (a) mapa atómico de Ti, cada punto rosa corresponde a un átomo de Ti; (b) superficie de isoconcentración 2 % at. Ti donde se observa la segregación de Ti en la frontera de grano y (c) perfil de concentración de Ti a lo largo del eje x.

4.4.6. Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial es una técnica que mide las transiciones tanto endotérmicas como exotérmicas en función de la temperatura. Permite por tanto la

determinación de temperaturas características debidas a cambios físicos y/o químicos midiendo la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte), ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento. En el caso de que ocurra un proceso endotérmico (ΔH positivo), la temperatura de la muestra sufrirá un retraso respecto a la de la referencia mientras continúa el programa de calentamiento, lo que implicará un pico respecto a la línea base hacia abajo en la curva Flujo de calor vs Temperatura (Figura 4.10). Si por el contrario ocurre un proceso exotérmico (ΔH negativo) la respuesta será en sentido contrario.

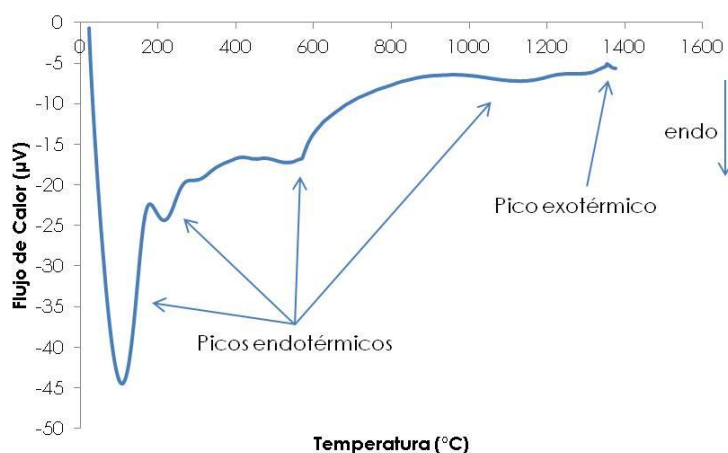


Figura 4.10. Curva Flujo de calor en función de la temperatura para la aleación en el estado de recepción.

El rango de temperatura de análisis fue desde la temperatura ambiente hasta 1400 °C a una velocidad de calentamiento de 4 °C/min. El tipo de línea base empleado para la integración del área bajo la curva y determinación del máximo (o mínimo para picos debidos a cambios endotérmicos) fue sigmoideal tangencial dado que es el método que mejor tiene en cuenta la no horizontalidad de la línea base. Las medidas se realizaron en un analizador térmico diferencial acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución SETARAM, modelo SENSYS EVOLUTION (DTA/TGA).

Para el material de estudio de esta tesis, el análisis térmico diferencial ha permitido evaluar el efecto de pequeñas deformaciones sobre el mecanismo y la temperatura a la que tiene lugar el proceso de recuperación.

5. MECANISMOS QUE CONTROLAN EL PROCESO DE RECUPERACIÓN

En este apartado se presentarán y discutirán los resultados más relevantes del estudio del proceso de recuperación en la aleación PM2000 para posteriormente deducir el mecanismo que rige dicho proceso. En primer lugar se analizará detalladamente la evolución de la microestructura, textura y evolución de los dispersoides con la temperatura y la influencia que éstos tienen en el proceso global de recuperación. Este estudio se llevará a cabo mediante varias técnicas complementarias, como metalografía, distintas microscopías electrónicas (MEB, MET, HRTEM, STEM y EBSD) y tomografía de sonda atómica (APT).

5.1. Resultados

En este apartado se presentarán en primer lugar los resultados obtenidos respecto a la microestructura y dispersoides en el estado de recepción para posteriormente analizar su evolución durante el tratamiento térmico.

5.1.1. Caracterización Estado de Recepción

El examen microestructural del material en el estado de recepción o deformado llevado a cabo por MET y MEB muestra una microestructura constituida por granos anisotrópicos alargados en la dirección de laminación. Como puede verse en la Figura 5.1, los granos tienen una alta relación de aspecto ($GAR=4$) y miden 3 - 4 μm de longitud

y 0.5 μm de diámetro. La imagen MET de la Figura 5.2 muestra en más detalle la microestructura observada: granos alargados y con relativa baja densidad de dislocaciones, las cuales se encuentran pinzadas por los óxidos. Todo ello sugiere que el mecanismo de ablandamiento durante la deformación plástica sufrida en el procesado (extrusión) a alta temperatura sea recuperación dinámica y no recristalización dinámica lo que está en concordancia con el trabajo de Cizek y Wynne [107]. Estos autores estudiaron en un acero inoxidable dúplex austenítico/ferrítico el mecanismo de ablandamiento dinámico en la ferrita a través del estudio de las desorientaciones entre granos ferríticos. Cizek y Wynne [107], no encontraron ninguna evidencia de la existencia de un proceso de recristalización dinámica que involucre nucleación y crecimiento de nuevos granos en la ferrita, lo que les llevó a clasificar el mecanismo de ablandamiento como recuperación dinámica. Éste, además, se caracteriza por un aumento gradual en las desorientaciones entre granos vecinos durante los primeros estadios de la deformación, lo que conduce a la formación de una red compleja de subfronteras de grano compuesta por una mezcla de paredes de alto y bajo ángulo que no exceden los 20° de desorientación.

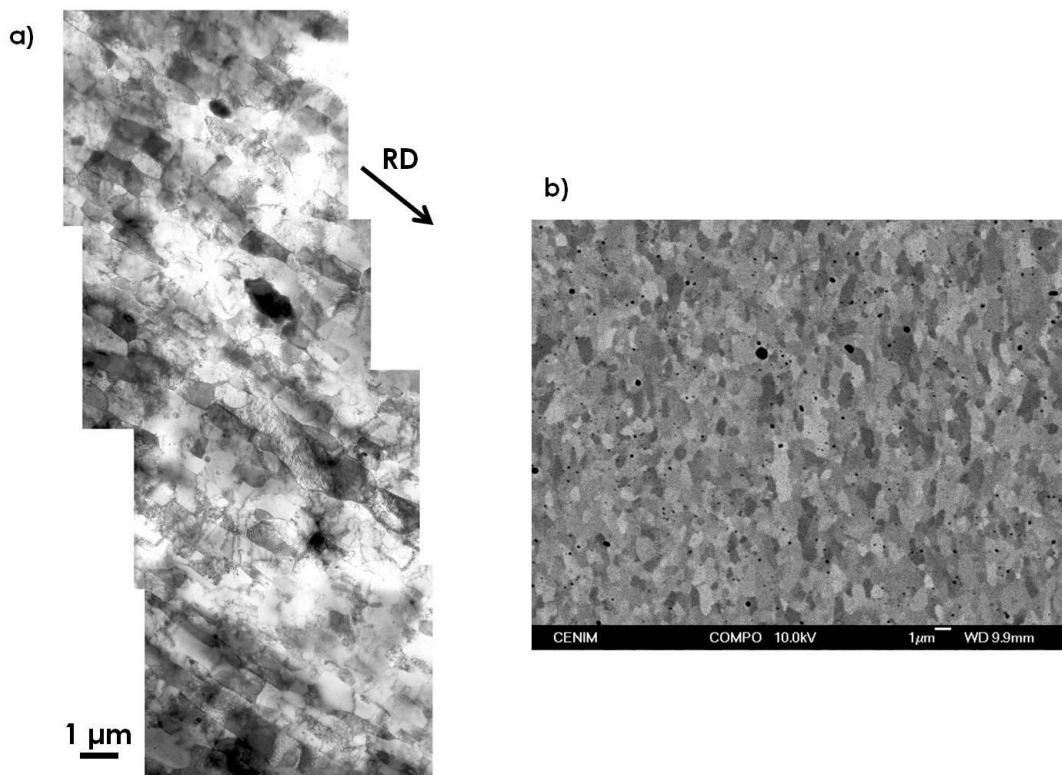


Figura 5.1. Estado de recepción (a) Micrografía MET de una región amplia de la microestructura en la sección longitudinal (la flecha indica la dirección de extrusión) y (b) micrografía MEB de la sección transversal.

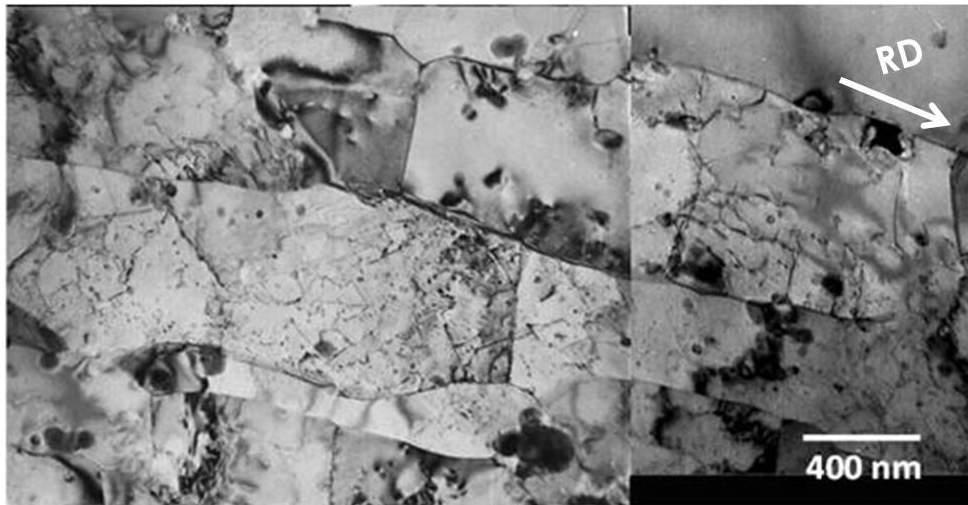


Figura 5.2. Micrografía TEM del estado de recepción mostrando la distribución de dislocaciones dentro de los granos. La flecha indica la dirección de extrusión.

Por tanto, la microestructura del material en el estado de recepción corresponde con una microestructura de granos propiamente dichos y no una microestructura de deformación, como ha sido comunicado anteriormente [46][108]. Este resultado contrasta con los resultados obtenidos por autores como M.C. Somani [109] y M.M. Baloch [110] en aleaciones base Ni similares.

Los resultados obtenidos con MET están de acuerdo con los mapas OIM tomados en esa región y que se muestran en la Figura 5.3(a). En dicha figura las fronteras de bajo ángulo se encuentran marcadas en blanco mientras que las fronteras de alto ángulo en negro. La morfología de grano bien definido, así como la ausencia de una estructura de celdas de deformación mostrada en el mapa de desorientación o mapa Kernel de la Figura 5.3(b) (el cual representa la desorientación local media para desorientaciones menores de la definida como subfrontera (fijada en 4°)) están totalmente de acuerdo con la suposición de que el material ha sufrido procesos de recuperación dinámicos durante el procesado. En este sentido, los procesos de DRV que tienen lugar durante el proceso de fabricación a alta temperatura podrían explicar la microestructura observada en el estado deformado (Figura 5.3(a)), formada por granos alargados divididos por subgranos poligonalizados. Cabe señalar, además, que las subfronteras se encuentran homogéneamente distribuidas en la microestructura.

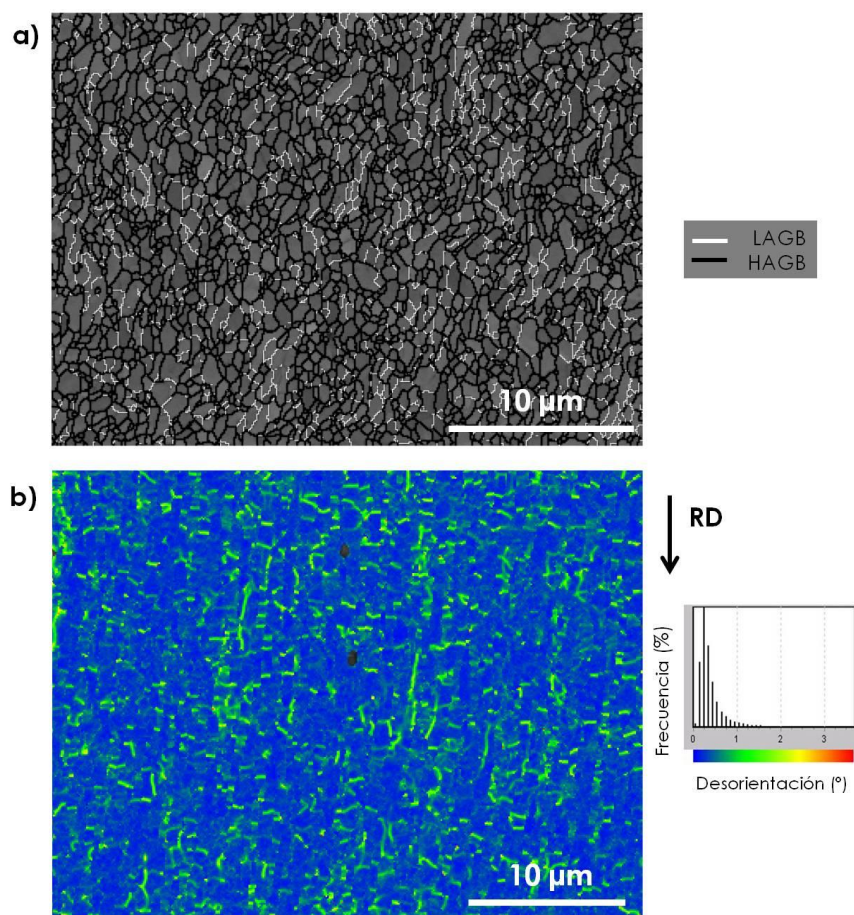


Figura 5.3. Estado de recepción: (a) mapa OIM de la sección transversal, representando las HAGBs (negro) y LAGBs (blanco) y (b) mapa Kernel de la sección longitudinal, la flecha indica la dirección de extrusión.

El análisis de la microtextura (textura local) se llevó a cabo mediante los mapas IPF que se muestran en la Figura 5.4, donde cada una de las secciones del tubo (longitudinal Figura 5.4(a), transversal Figura 5.4(b) y superficial Figura 5.4(c)) son analizadas respecto a la dirección Z del sistema de referencia de la muestra y que coinciden con la ND, RD y TD, respectivamente. Puede verse claramente en la Figura 5.4(a) que cierta cantidad de granos orientan sus direcciones $\langle 100 \rangle$ IND, es decir, su plano (100) está paralelo a la superficie del tubo. Por otro lado, la Figura 5.4(b) revela una orientación, de intensidad muy fuerte, cuya dirección $\langle 110 \rangle$ se sitúa paralela a la RD. Esta textura es típica de materiales deformados por extrusión y/o laminación con estructura BCC como se mencionó en apartados anteriores. Por último, la Figura 5.4(c) muestra que en el plano de la dirección de laminación la dirección de orientación preferencial corresponde con $\langle 111 \rangle$ ITD con una intensidad análoga a la de la Figura 5.4(a), es decir, el plano (111) está paralelo al plano transversal del tubo. Por tanto, se puede concluir, teniendo en cuenta las intensidades, que la microestructura en el

estado de recepción del material presenta una fuerte textura $\langle 110 \rangle$ IRD y con una intensidad más débil para $\langle 111 \rangle$ ITD y $\langle 100 \rangle$ IND. Estos resultados indican que el material en el estado de recepción no presenta una textura de fibra, ya que ésta estaría caracterizada por tener una fuerte textura $\langle 110 \rangle$ IRD y textura aleatoria en las otras direcciones del espacio, no siendo la situación observada en este caso.

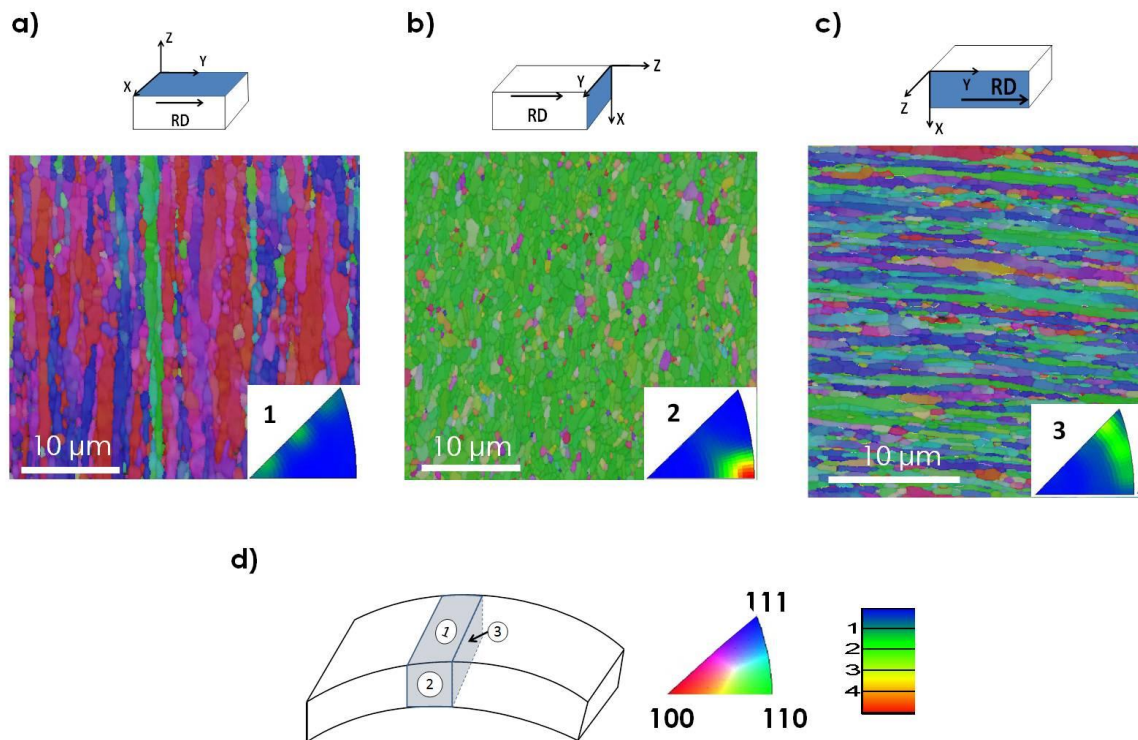


Figura 5.4. Mapas IPF y distribución y frecuencia de las direcciones paralelas a la dirección de análisis Z del material en el estado de recepción: (a) sección superficial, (b) transversal y (c) longitudinal. (d) Esquema de las distintas secciones del tubo, códigos de color para los mapas IPF y leyenda.

Pero como se mencionó en la introducción, los mapas IPF para sistemas cúbicos no representan totalmente la textura cristalina, sino direcciones cristalográficas preferenciales. Para definir la textura es necesario recurrir a los mapas ODF. Los resultados, obtenidos con los mapas IPF, son consistentes con el análisis de la textura mediante ODF que se muestra en la Figura 5.5. La correspondiente sección $\varphi_2=45^\circ$ del espacio de Euler confirma la existencia de una fuerte textura $\langle 110 \rangle$ IRD correspondiente a la fibra α con el máximo de intensidad en $\{001\}\langle 110 \rangle$ y un componente secundario $\{111\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ perteneciente a la fibra γ .

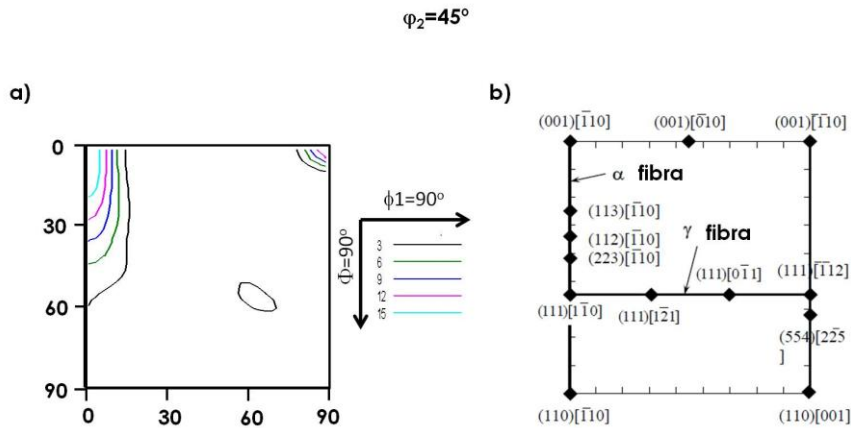


Figura 5.5. (a) Sección ODF $\phi_2 = 45^\circ$ del material en el estado de recepción y (b) corte de la sección $\phi_2 = 45^\circ$, mostrando los principales componentes de textura para estructuras BCC.

Es importante tener en cuenta que tanto los IPF como ODF representan medidas de distribución por lo que orientaciones muy débiles, es decir, muy poco intensas, no aparecen reflejadas en ellos. Este es el caso de la orientación $\langle 112 \rangle \parallel \text{RD}$ que, como muestra la Figura 5.6, supone un 10% (morado) del total de los granos indexados. Del total, la orientación $\langle 110 \rangle \parallel \text{RD}$ (verde) supone un 80% y el 10% restante (gris) a otras orientaciones que se denominarán aleatorias y que no son características de estos materiales. Una caracterización cualitativa más en profundidad de cada sección del tubo permitió observar una pequeña pero importante diferencia entre los granos con orientaciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$: los primeros se encuentran subdivididos por subfronteras de grano mientras que los segundos en su gran mayoría están libres de LAGBs.

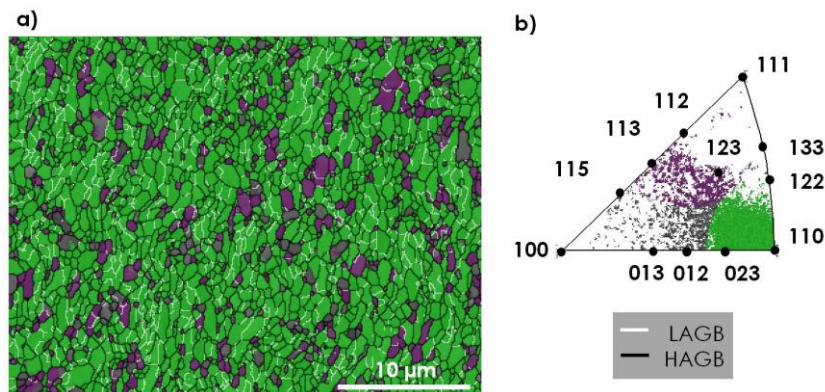


Figura 5.6. (a) Mapa OIM de la sección transversal de la muestra en el estado de recepción representando los granos con orientaciones $\langle 110 \rangle \parallel \text{RD}$ (verde), $\langle 112 \rangle \parallel \text{RD}$ (morado) y aleatoria (gris) y (b) situación de cada uno de los granos en el triángulo IPF y leyenda de fronteras de ángulo.

El análisis de textura realizado muestra diferencias significativas con los aceros ferríticos tradicionales laminados en frío. Muchos estudios sobre aceros con bajo contenido en carbono y laminaciones en torno al 75% de deformación indican que la subestructura varía enormemente de un grano a otro y que existe una correlación clara entre dichas subestructuras y la orientación de los granos como ha sido discutido por Hutchinson [98]. De una forma simplificada, puede decirse que hay principalmente dos tipos de estructuras de dislocaciones: celdas equiáxicas difusas y estructuras de microbanda alargada con subfronteras [111]. En términos de componentes principales de textura, las celdas equiáxicas se encuentran en la llamada fibra α y las estructuras de microbanda son característicos de la textura de fibra γ . Para el material estudiado aquí, se observó una fibra α y ninguna evidencia de fibra γ excepto su componente $(111)\langle 110 \rangle$, lo que es significativamente diferente de los aceros ferríticos tradicionales laminados en frío cuya textura en el estado deformado está constituida, como se muestra en el ejemplo de la Figura 5.7(a), por fibra γ y α . En estas aleaciones la etapa de nucleación de nuevos granos es clara, observándose además que la textura de recristalización se corresponde con la fibra γ (Figura 5.7(a)). Además en la Figura 5.7(b) se muestran los mecanismos de nucleación asociados a las componentes principales. Las fibras α y γ se señalan con un círculo azul y rojo, respectivamente. Puede verse como la nucleación preferencial para este tipo de aleaciones es de la llamada de alta energía, hecho que concuerda con lo expuesto en el apartado 2 sobre la velocidad de nucleación de cada orientación y representado en la Figura 2.22.

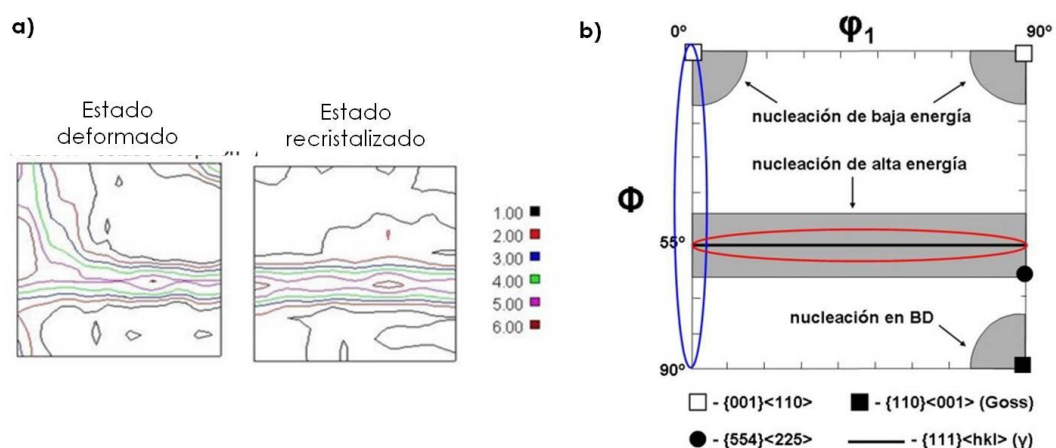


Figura 5.7. (a) Textura de un acero ferrítico convencional en el estado deformado y recristalizado y (b) principales orientaciones y mecanismos de nucleación asociados. BD=Bandas de deformación. Las fibras α y γ se señalan con un círculo azul y rojo, respectivamente.

5.1.1.1. Caracterización y Distribución de los dispersoides

El análisis microestructural del material en el estado de recepción mostró que las partículas más finas se encuentran pinzando el movimiento de las dislocaciones (Figura 5.2) lo que mejora la resistencia a fluencia. Por otro lado, algunas partículas groseras se encuentran alineadas a lo largo de la dirección de laminación como puede verse en la Figura 5.8(a). En esta figura además se aprecian algunos granos libres de precipitados en su interior pero no sus HAGBs mientras que otros granos tienen una alta densidad de precipitados tanto en el interior como en las HAGBs, efecto conocido como efecto de canalización y debido al proceso de extrusión [112]. Sin embargo, las observaciones realizadas con MET en PM2000 han permitido concluir que las partículas en la aleación se encuentran homogéneamente distribuidas (Figura 5.8(b)). El análisis de dispersión de tamaños se realizó en réplicas con extracción de carbono y los resultados se muestran en la Figura 5.8(c) como una distribución de frecuencias en función del tamaño de las partículas. Se observa que los diámetros de partícula varían desde 3 hasta 100 nm, siendo el valor medio 19 nm. Para cada condición estudiada se midieron hasta 300 partículas distintas.

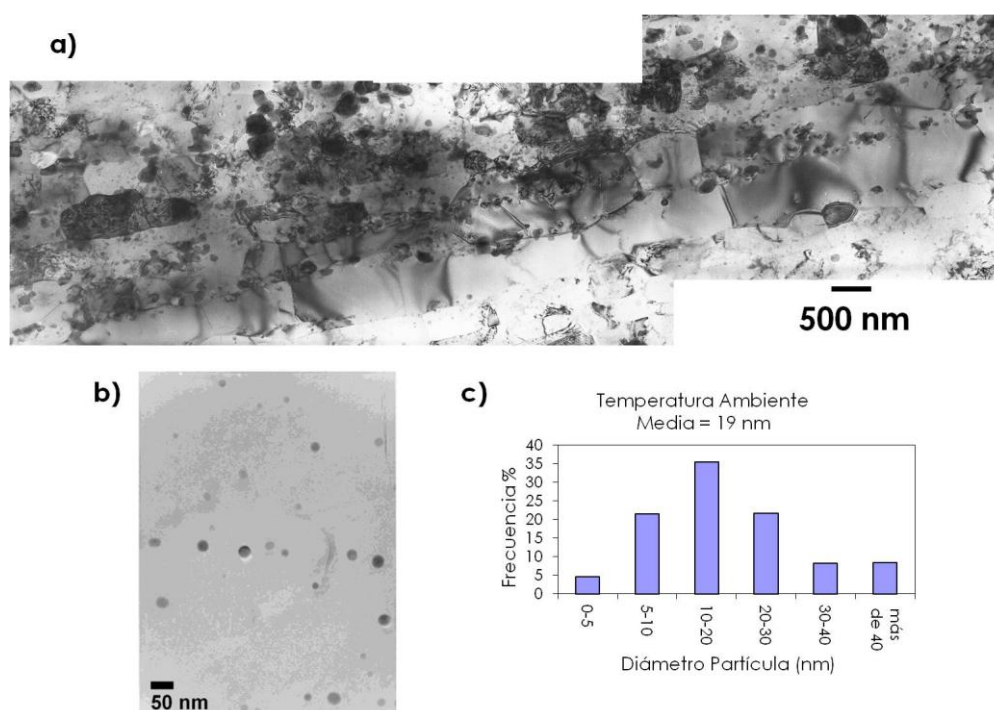


Figura 5.8. Estudio por TEM de los dispersoides en el estado de recepción: (a) distribución de los dispersoides alineados en la HAGB, (b) imagen de la extracción por réplica de carbono y (c) distribución de tamaños de las partículas.

Por otro lado, el análisis de la composición química y estructura cristalina de los óxidos que hay en la microestructura en el estado de recepción tras el proceso de fabricación, nos ha permitido determinar diferencias en la estructura cristalina, composición química y tamaños de los dispersoides. La variedad en las partículas analizadas es un indicio de la complejidad de las reacciones químicas que tienen lugar durante el procesado de la aleación. El análisis realizado con la combinación de HRTEM y STEM-EDSX muestra la formación de grandes inclusiones de α - Al_2O_3 y $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, óxidos complejos de Y-Al así como Y_2O_3 (Figura 5.9 y Figura 5.10). El alto contenido en Al en la aleación sugiere que dichos óxidos no son restos de la itria original introducida, sino que ésta se disuelve en solución sólida durante el proceso de aleado mecánico, por lo que una nueva distribución de partículas de óxido precipita durante la extrusión [21][113][114]. Además, la pequeña cantidad de partículas de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ encontradas, añadido al relativamente alto contenido en Ti en la aleación, sugiere que hay un exceso de Ti en solución sólida en la matriz.

Según su tamaño, los óxidos que se encuentran en la microestructura del estado de recepción podrían clasificarse en dos grupos. El primero, constituido por α - Al_2O_3 y $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, tienen tamaños medios en torno a los 100 nm y se espera que sean las partículas más grandes [115]. La Figura 5.9 muestra una micrografía STEM de ambas partículas y sus espectros. Debido a la baja fiabilidad en la cuantificación de elementos ligeros (por debajo del Na) no se ha añadido la cuantificación de los mismos, pero sí la identificación de los picos característicos de cada elemento. El segundo grupo está constituido por las partículas de menor tamaño (entre 5 y 10 nm). Gracias a la combinación de HRTEM y simulación de patrones de difracción se identificaron tres tipos de óxidos: Y_2O_3 (Figura 5.10 (a)), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ granate (YAG)(Figura 5.10 (b)) y YAlO_3 hexagonal (YAH)(Figura 5.10 (c)).

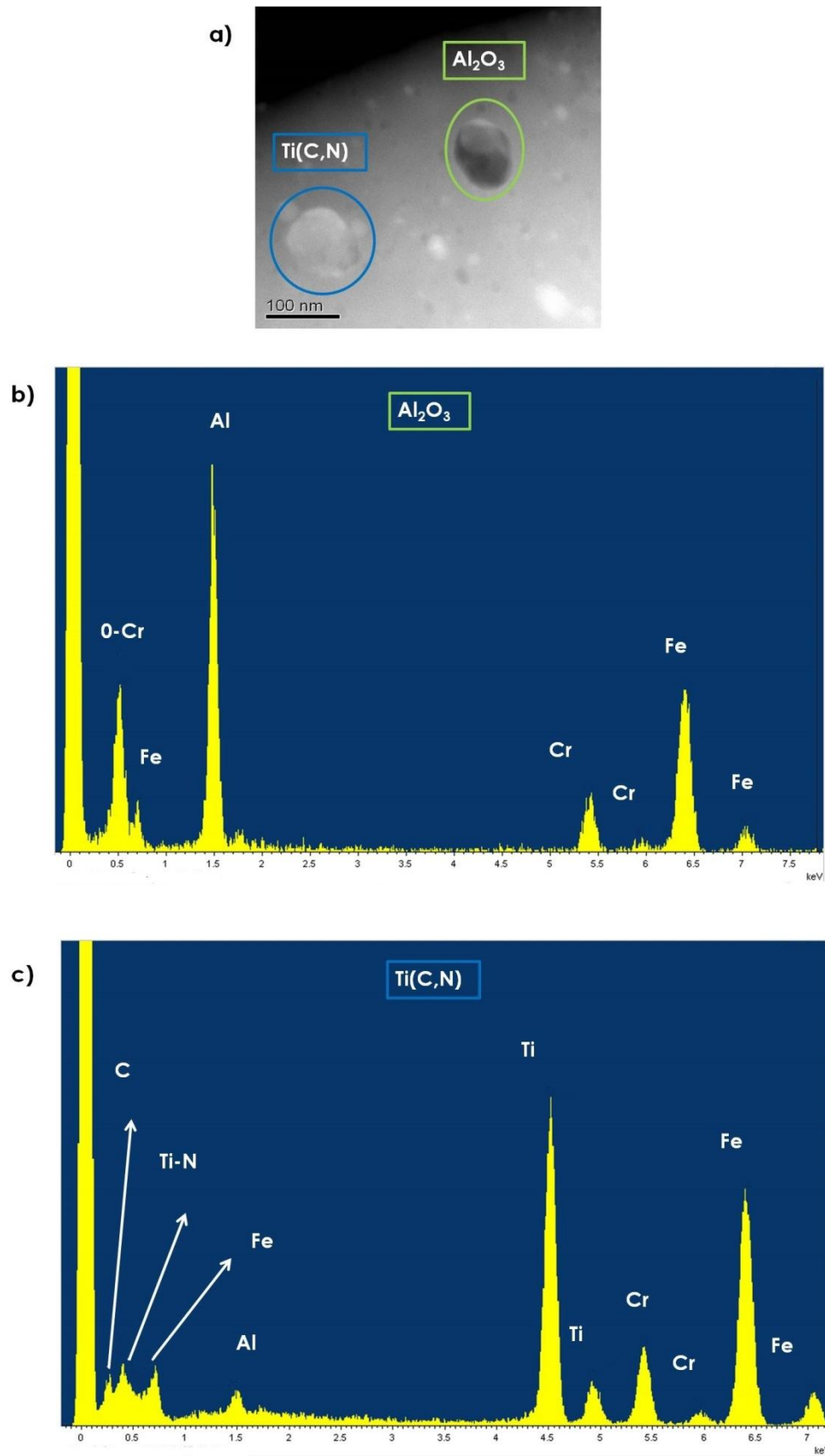


Figura 5.9. (a) Imagen de STEM de Al_2O_3 y $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ en el estado de recepción (b) espectro de la partícula de Al_2O_3 y (c) espectro de la partícula de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$.

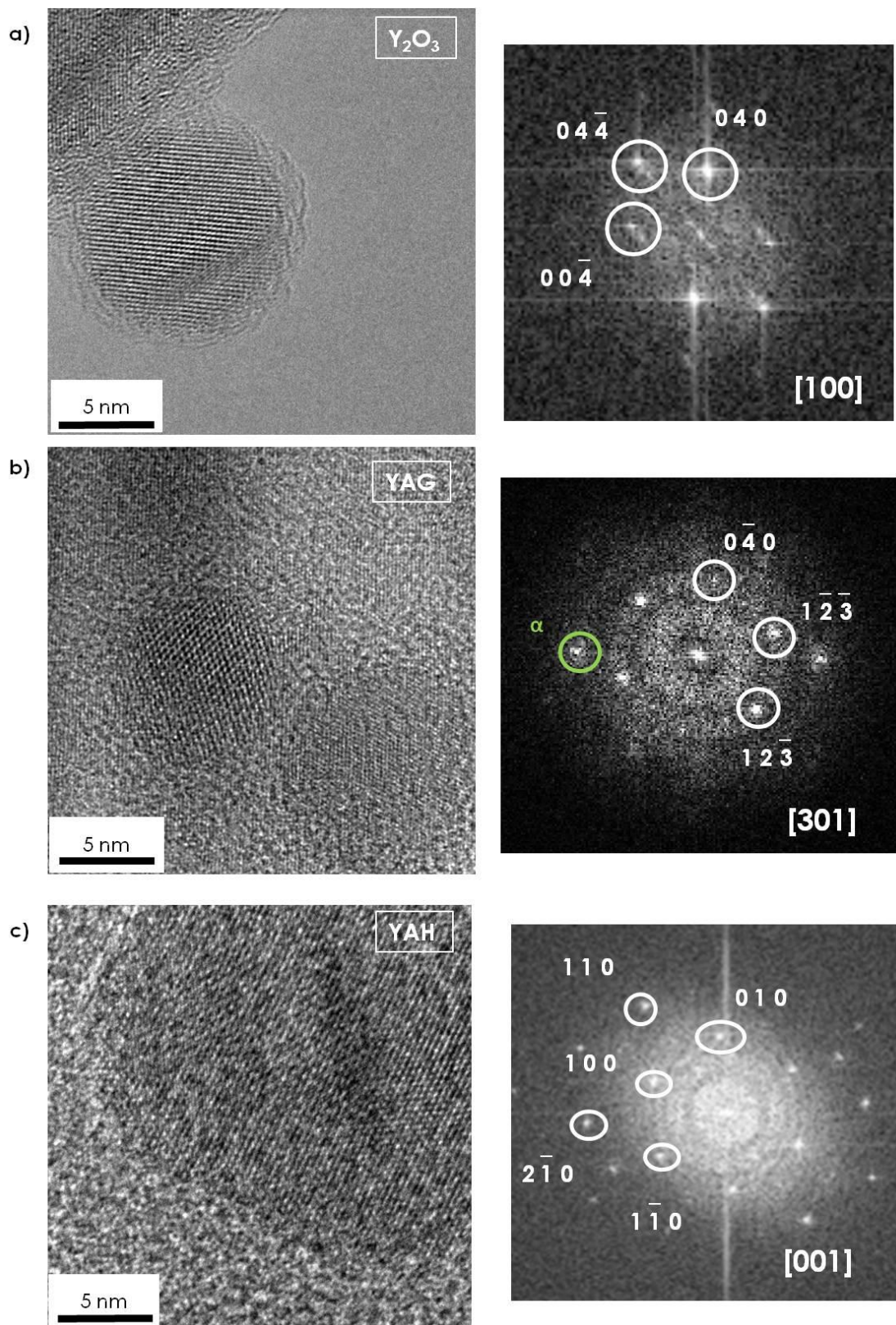


Figura 5.10. Imágenes de HRTEM y respectivas FFTs indexadas de las partículas Y-Al encontradas en el estado de recepción (a) Y_2O_3 , (b) YAG y (c) YAH.

5.1.2. Evolución Durante el Tratamiento Térmico

La temperatura de recristalización de la aleación PM2000 se determinó por medio de ensayos de calorimetría DTA. En la Figura 5.11 se muestra la curva DTA de calentamiento (azul) y derivada (rojo) donde se indica la temperatura para la cual tiene lugar la recristalización. El proceso de recristalización en una aleación metálica viene indicado por un pico exotérmico. Para el caso de la aleación PM2000 éste se identifica en 1367 °C para calentamiento continuo a 15 °C/min. A continuación se detectan procesos endotérmicos a 1420 °C que podrían asociarse con fusión en borde de grano, ya que el tamaño del pico es limitado.

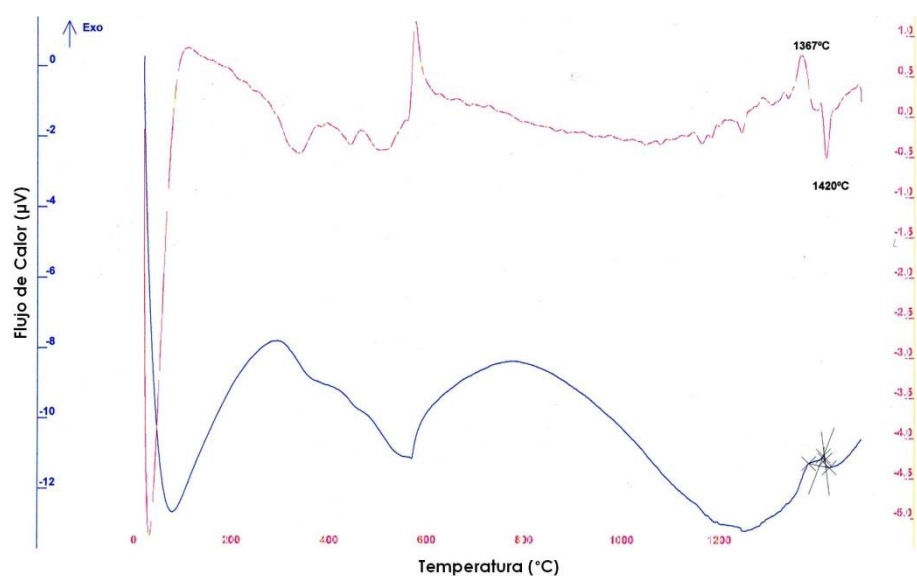


Figura 5.11. Curva de calentamiento continuo (azul) y derivada (roja) de la muestra en el estado de recepción de la aleación PM2000.

Como se indicó en el apartado 3, con el propósito del estudio de la evolución de la textura y microestructura de la aleación PM2000 durante el proceso de recuperación, el material fue sometido a tratamientos isotérmicos a 1350 °C y tiempos entre 0 y 30 min. En primer lugar, en el tratamiento sin mantenimiento en el tiempo, es decir, 0 min, no se observan cambios microestructurales significativos excepto un pequeño aumento en el tamaño de grano como se muestra en la Figura 5.12(a). Transcurridos 6 min a 1350 °C, se observan cambios significativos en la geometría del grano, el cual pasa de alargado a equiáxico, así como un engrosamiento de los óxidos (Figura 5.12(b)). Se observa por tanto una disminución progresiva del GAR inicial durante el tratamiento. Ralph et al. [116] indican que la disminución en el alargamiento del grano es debido no solo a la restauración de la geometría equiáxica (más cercana al equilibrio geométrico), sino

también a un crecimiento rápido de subgranos. Posteriormente, para mantenimientos de 15 min (Figura 5.12(c)) tanto granos equiáxicos como dispersoides crecen hasta que tiene lugar el crecimiento anormal de grano (Figura 5.12(d)).

El marco total de tiempo del proceso completo, es decir, desde la transición grano alargado-equiáxico al crecimiento anormal del grano, es aproximadamente de 20 min a 1350 °C. Además, según la secuencia de la Figura 5.12, parece claro que no existe una etapa de nucleación inicial.

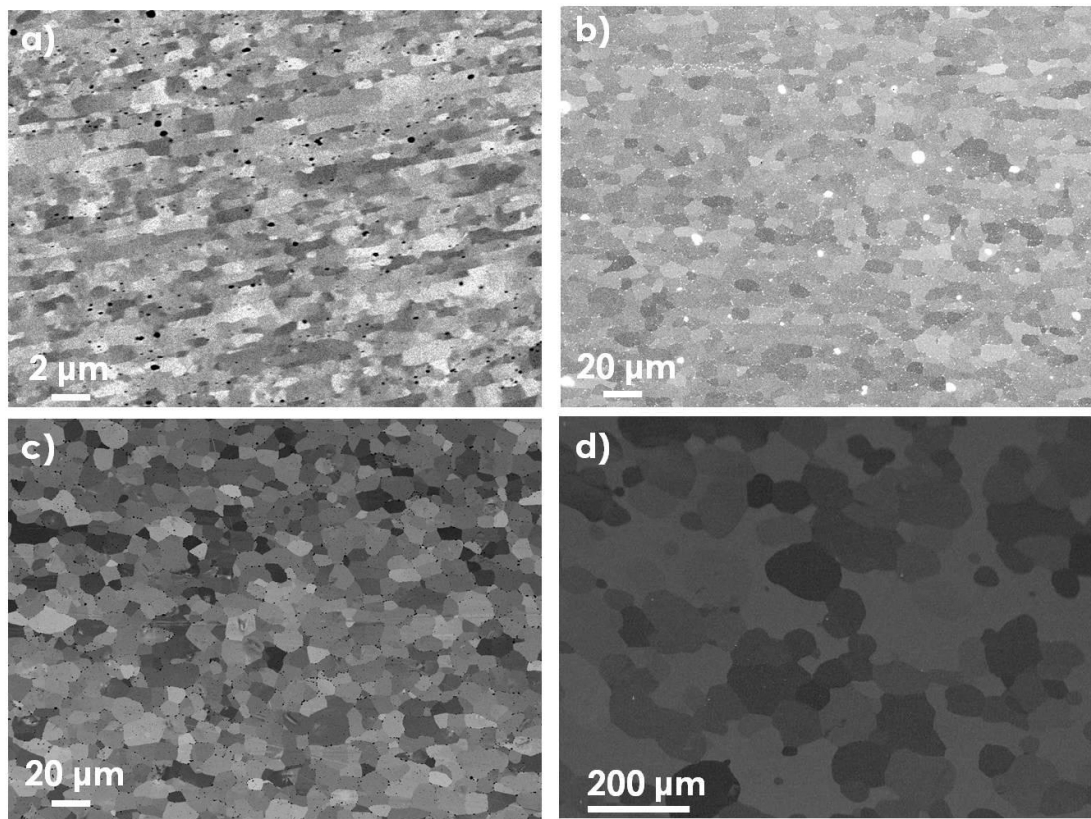


Figura 5.12. Micrografías SEM de las secciones longitudinal (a - c) y transversal (d) tras el tratamiento a 1350 °C durante (a) 0 min, (b) 6min, (c) 15min y (d) 25 min.

Por otro lado, la distribución de direcciones preferenciales (representada en mapas y triángulos IPF) y las ODF de las muestras tratadas se muestran en la Figura 5.13 y Figura 5.14, respectivamente. En la secuencia de la Figura 5.13(a) - (c) puede verse cómo la dirección de orientación preferencial continúa siendo $\langle 110 \rangle \parallel \text{RD}$ hasta que el crecimiento anormal de grano tiene lugar (Figura 5.13(d)).

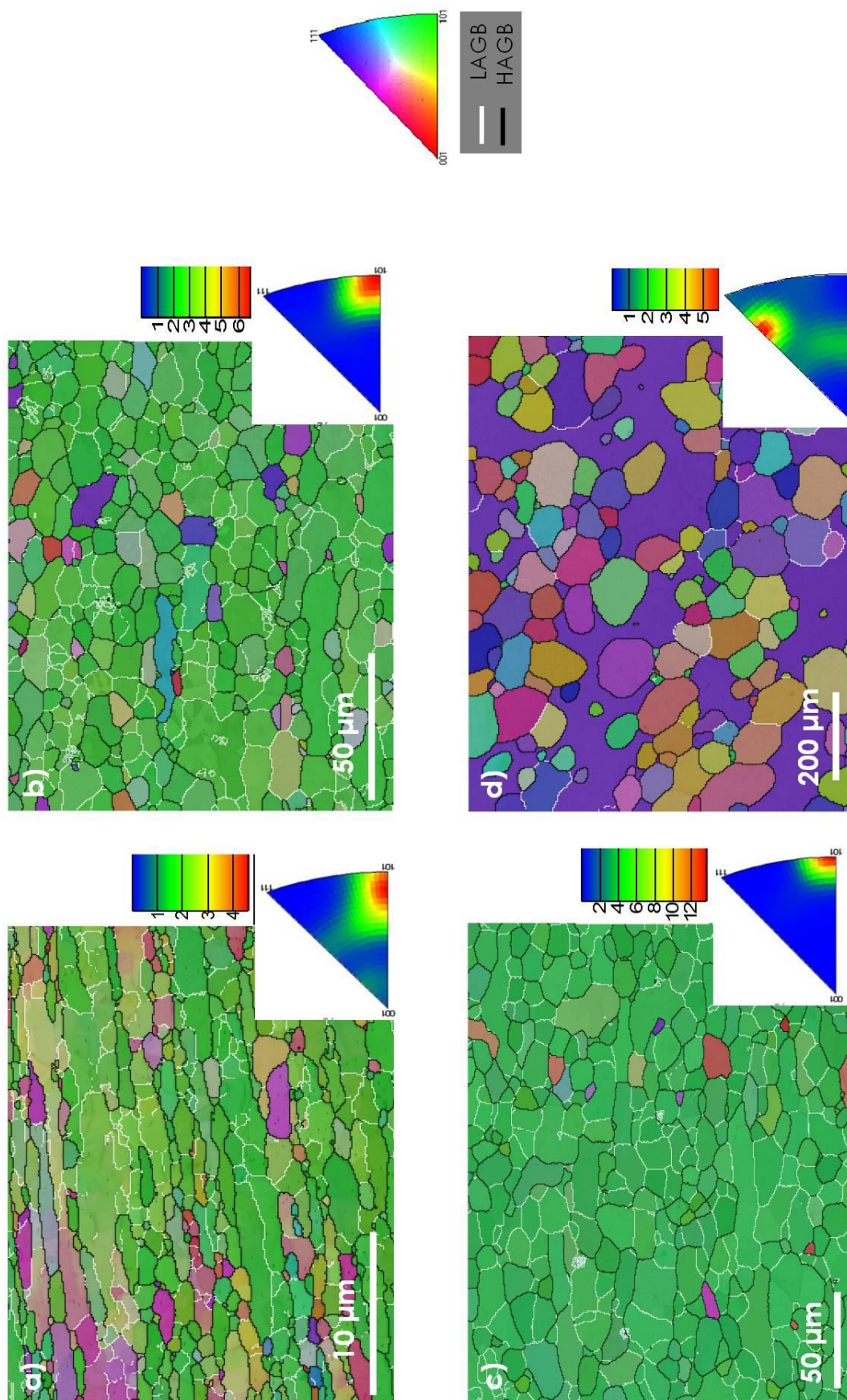


Figura 5.13. Mapas IPF, localización de las fronteras (HAGB negro y LAGB blanco) y distribución y frecuencia de las direcciones paralelas a la dirección de extrusión de las secciones longitudinales (a-c) y transversal (d) tras el tratamiento a 1350 °C durante (a) 0 min, (b) 6min, (c) 15min y (d) 25 min.

Recurriendo a los mapas ODF para definir completamente la textura, en la secuencia de Figura 5.14(a) - (c) puede verse además, cómo la textura en los primeros estadios de la recuperación continúa siendo la fibra α (con los máximos de intensidad para $\{001\}\langle 110\rangle$) y componente secundario $\{111\}\langle 110\rangle$ que se observaba en el estado de recepción (Figura 5.5(a)) pero con menores intensidades. Éstas además se van debilitando en favor de la textura de cubo $\{001\}\langle 110\rangle$ (Figura 5.14(c)). Por el contrario, la etapa de crecimiento anormal de grano representada en la Figura 5.12(d) muestra un cambio significativo en la textura desde la $\{001\}\langle 110\rangle$ a la $\langle 112\rangle\parallel\text{RD}$ (Figura 5.13(d)), específicamente $\{012\}\langle 112\rangle$ (Figura 5.14(d)). Al no tratarse de una componente de la fibra α ni γ , la sección de φ_2 indicada para su identificación es $\varphi_2 = 0^\circ$. Aunque no es una orientación típica para este tipo de materiales no resulta raro, ya que esta componente está ligeramente desorientada respecto a la $(011)\langle 2\bar{1}1\rangle$ perteneciente a la fibra ξ , la cual también se puede encontrar en materiales BCC aunque no de forma habitual Figura 2.18(a).

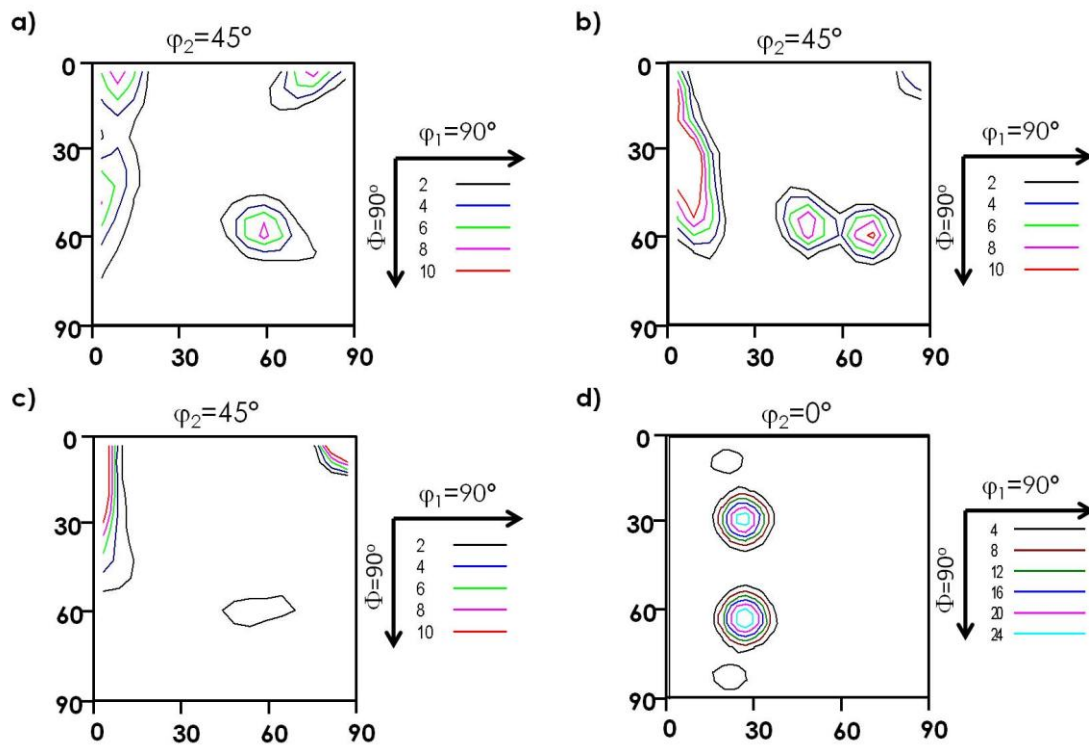


Figura 5.14. Sección ODF $\varphi_2 = 45^\circ$ (a - c) y $\varphi_2 = 0^\circ$ (d) tras el tratamiento a 1350°C durante (a) 0 min, (b) 6min, (c) 15min y (d) 25 min.

La Figura 5.15(a) muestra la distribución de ángulos de desorientación entre los granos para los tratamientos de referencia. De su observación puede concluirse que, previo a la última etapa de la recuperación, la evolución microestructural implica un

aumento en la frecuencia de las LAGBs conforme aumenta el tiempo del tratamiento mientras que las HAGBs parecen no sufrir una evolución significativa. Por otro lado, el mapa IPF del estado final representado en la Figura 5.15(b) muestra la enorme diferencia en el tamaño de grano entre los granos de la matriz y el grano en crecimiento. Parece que la última etapa del proceso de recuperación de la aleación PM2000 supone el crecimiento selectivo de granos presentes en la microestructura inicial y con orientaciones cercanas a la $\langle 112 \rangle$, argumento que concuerda perfectamente con los resultados mostrados en las Figura 5.13(d) y Figura 5.14(d).

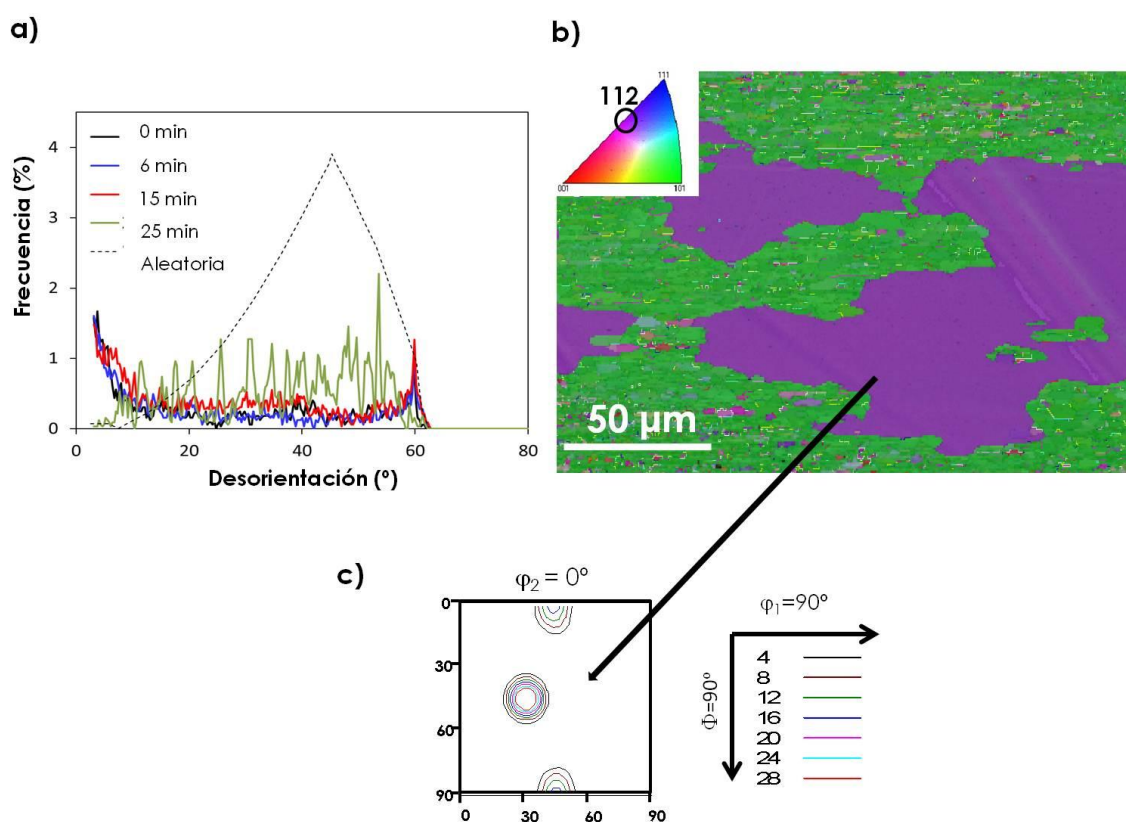


Figura 5.15. (a) Histogramas de desorientación a distintos tiempos de tratamiento térmico, (b) mapa IPF del estado inicial del crecimiento anormal de grano y (c) sección ODDF $\phi_2 = 0^\circ$ del mapa (b), la orientación señalada con la flecha corresponde al grano basto.

Además, para el caso específico de la Figura 5.15(b) la componente de textura del grano basto en crecimiento corresponde con $(110)\langle 112 \rangle$ como puede observarse en la sección ODF $\phi_2 = 0^\circ$ representada en la Figura 5.15(c).

Por tanto, puede decirse que hay una dirección preferencial en la orientación del grano con crecimiento anormal ($\langle 112 \rangle \parallel \text{RD}$) que consume el resto de la matriz a expensas de los granos con orientación $\langle 110 \rangle \parallel \text{RD}$ [117][118].

5.1.2.1. Efecto sobre las partículas

Con el fin de analizar la evolución de los dispersoides durante el proceso de recuperación se seleccionaron tres tratamientos isotérmicos (1350 °C) que aseguraran una microestructura previa al crecimiento anormal de grano. Éstos fueron: 6, 10 y 20 min. El efecto que el tratamiento térmico provoca sobre las partículas se muestra en la Figura 5.16, donde puede verse que el tamaño medio de las partículas aumenta según tiene lugar la primera etapa del proceso. Estas observaciones están de acuerdo con el análisis realizado sobre réplicas de extracción de carbono de la muestra tratada térmicamente a 1350 °C durante 3h mostrado en la Figura 5.17. Si se compara dicha figura con la Figura 5.8(c), donde se analizaban los tamaños de las partículas en el estado de recepción, puede verse el aumento en el rango de los valores de diámetro de partícula y, por tanto, del tamaño medio.

En la Figura 5.16 también puede observarse que las partículas evolucionan de manera diferente en función de dónde se encuentren localizadas. Así los óxidos situados en el interior del grano alcanzan un tamaño máximo de 60 nm de diámetro, mientras que los localizados en las HAGBs alcanzan hasta los 500 nm. Las partículas en las HAGBs experimentan el conocido mecanismo de “maduración” de Ostwall (“*Ostwall ripening*”) [119][120] que consiste en la disolución de las partículas más pequeñas con el consecuente crecimiento de las de mayor tamaño. Este engrosamiento puede causar distintos efectos como son cambios en la composición y estructura de los dispersoides, disolución de alguna estructura particular y aglomeración de partículas [69]. En la aleación de estudio se han encontrado los tres efectos mencionados. Durante el proceso de recuperación se identifica la presencia de otro óxido de Y-Al (YAlO₃ perovskita (YAP)) (Figura 5.18) con mayor frecuencia, como ha sido indicado anteriormente [121], tanto en las fronteras como en el interior de grano, mientras que la presencia de partículas Y₂O₃ es mucho menos evidente tras los tratamientos térmicos. Por tanto, es probable que haya una relación entre la disolución de Y₂O₃ y su combinación con Al para formar YAP, cuya formación a altas temperaturas es más favorable [21][69].

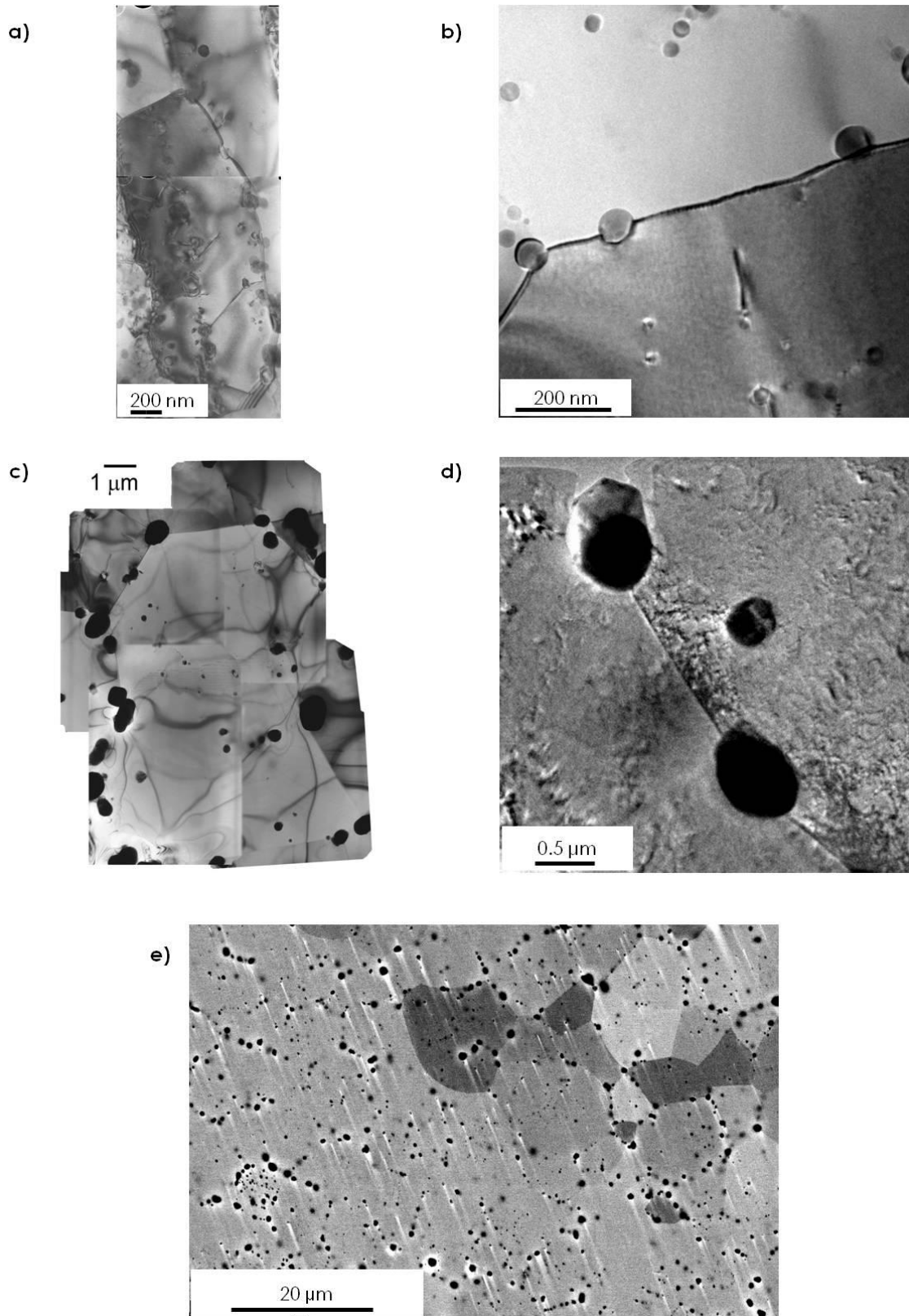


Figura 5.16. Engrosamiento de los dispersoides durante el proceso de recristalización a 1350 °C (a) estado de recepción, (b) 6 min, (c) 10 min, (d) 20 min y (e) estado recristalizado.

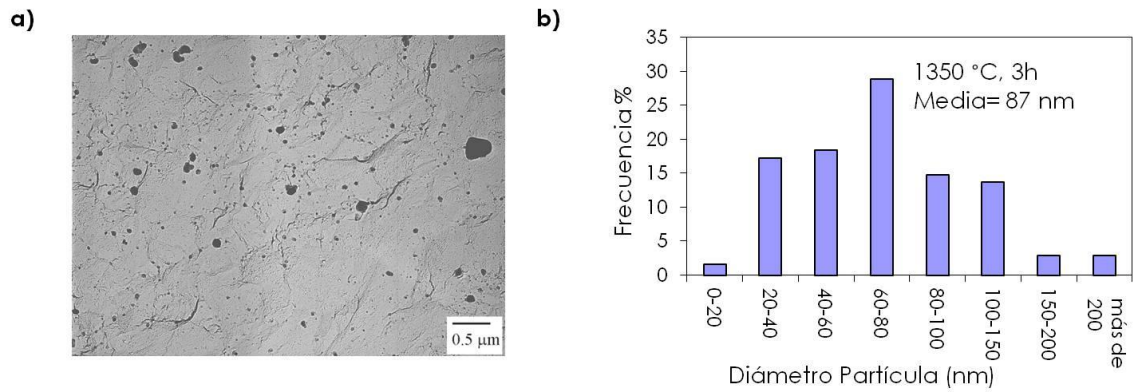


Figura 5.17. (a) Imagen de la extracción por réplica de Carbono tras 3h a 1350 °C y (b) distribución de tamaños de las partículas.

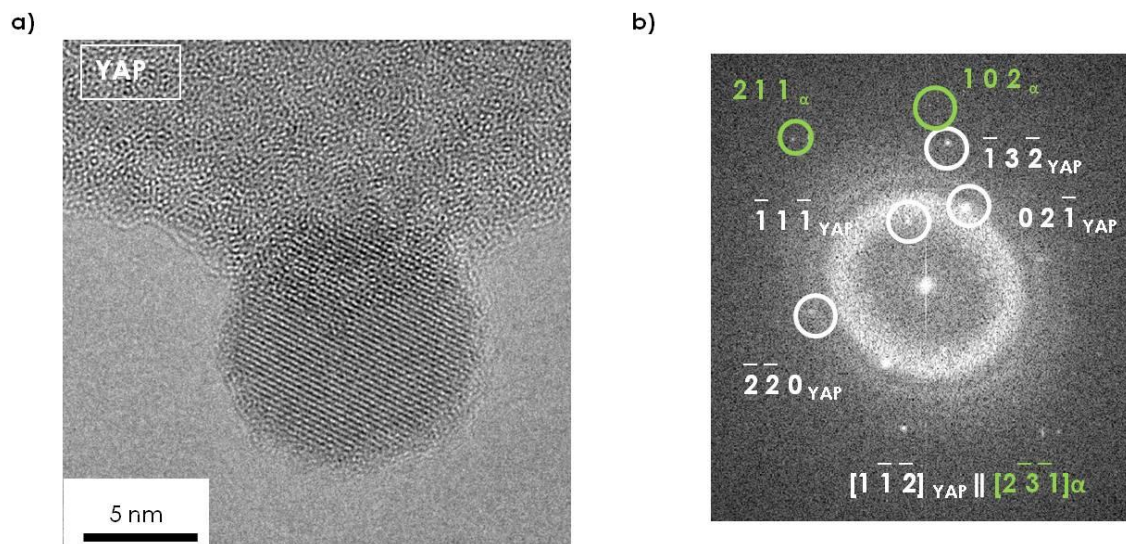


Figura 5.18. (a) Imagen HRTEM del dispersoide con estructura YAP y (b) FFT indexada.

Por último, en la Figura 5.19, se muestran algunos ejemplos de las aglomeraciones producidas, algunas incluso constituidas por tres y cuatro partículas. La mayoría de ellas se encuentran asociadas a las partículas de Al_2O_3 y $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ como muestra la Figura 5.19(c) donde un óxido de Y-Al se encuentra embebido en una partícula de Al_2O_3 localizada en una HAGB. Los espectros de ambas partículas se representan en la Figura 5.19(d).

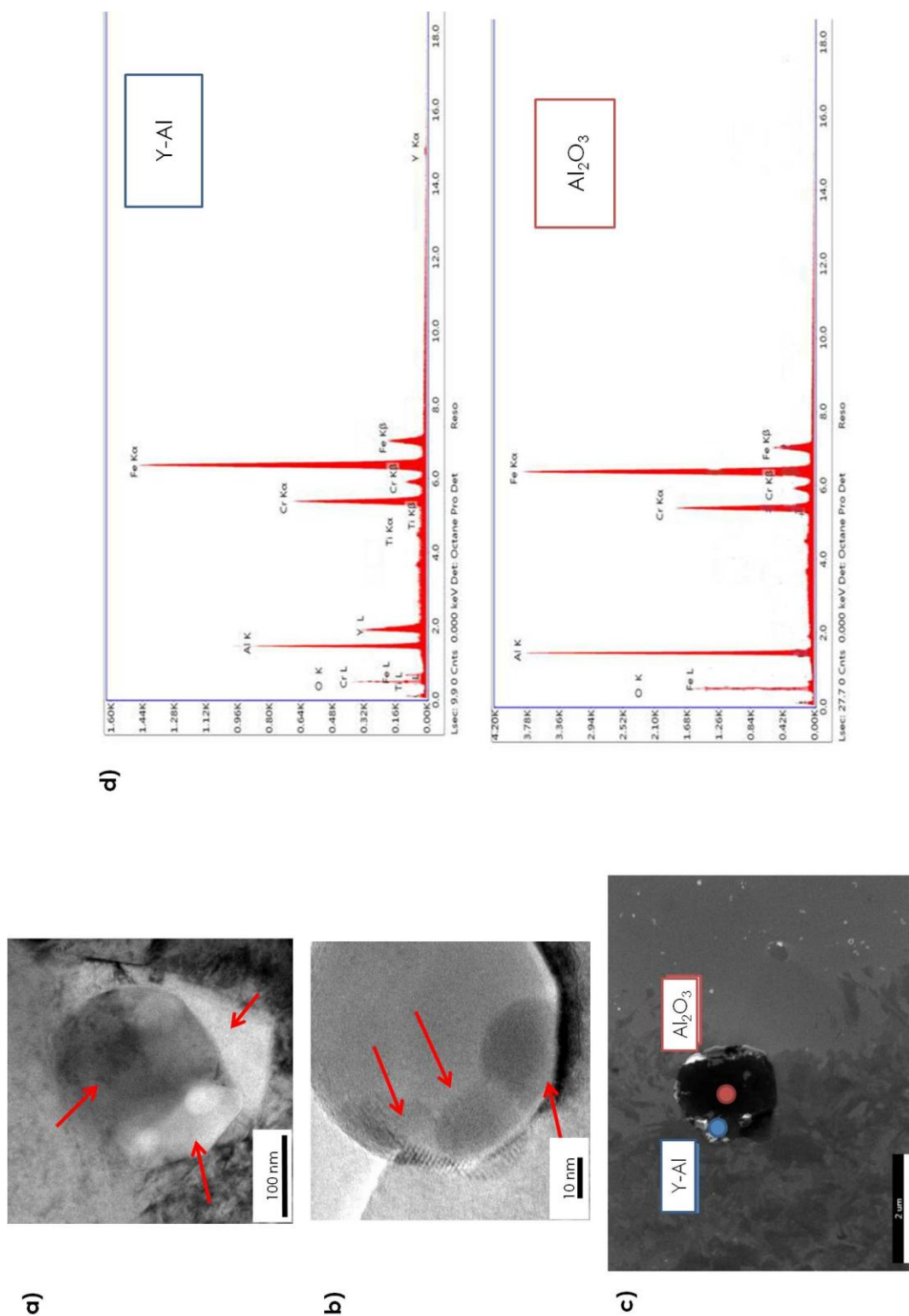


Figura 5.19. Aglomeraciones de partículas (a) imagen MET, (b) imagen HRTEM y (c) imagen MEB. Las flechas rojas señalan distintas partículas del aglomerado. (d) Espectros tomados en distintas áreas de la imagen (a).

Aglomeraciones similares han sido observadas por Klimiankou et al. [70] en el estado de recepción de esta misma aleación PM2000, por lo que puede concluirse que la aglomeración de partículas no es solo debido al mecanismo de maduración de Ostwald sino también al proceso de aleado mecánico.

Como conclusión de nuestras observaciones podría decirse que, durante el tratamiento térmico, se encuentran partículas de YAG y YAH de mayor tamaño debido al proceso de maduración de Ostwald, que además conlleva la disolución de la itria y su combinación con Al para formar YAP y la aglomeración de algunas partículas.

5.1.3. Papel del Ti

Como se ha visto en apartados anteriores, para la aleación PM2000 todas las partículas encontradas (a excepción de Ti(C,N)) son óxidos de Y-Al o Al_2O_3 . Es bien sabido que algunas aleaciones ODS base hierro se alean con pequeñas cantidades de Ti para formar óxidos complejos de Y-Ti ($Y_2Ti_2O_7$, Y_2TiO_5 and $YTiO_3$) [122][123][124]. Para el caso de la aleación de estudio, la formación de estos óxidos complejos Y-Ti no se observa experimentalmente, hecho que se confirma con los trabajos de Kasada et al. [125] y Czyska-Filemonowicz et al. [126]. Esta ausencia es debida a la presencia de Al, el cual, tiene mayor afinidad por el oxígeno que el Ti [127], con lo que todo el oxígeno en solución sólida se combina con el Al y la itria formando óxidos complejos. Por lo tanto, el único tipo de partícula de Ti presente en la aleación es Ti(C,N). Como el contenido en N y C es muy limitado en esta aleación, no todo el Ti introducido se encuentra formando parte de estas partículas, por lo que es importante determinar dónde se encuentra el Ti distribuido: al azar en la matriz, en lugares especiales como puede ser encapsulando a un óxido formando una estructura "núcleo-cáscara" (*core-shell*) o segregado en las fronteras de grano.

Hsiung [128] propuso un mecanismo en tres etapas para la formación de nanopartículas de óxido con estructura *core-shell*, para aceros ODS ferríticos Fe-16Cr, durante el proceso de aleado mecánico. En estos casos, la cáscara es de un elemento que no se encuentra en el núcleo de la estructura, es decir, Ti y/o Cr. En el examen de la aleación PM2000 llevado a cabo en este trabajo de tesis se han observado varios dispersoides con unas estructuras en la interfase partícula-matriz que nos podrían hacer pensar que en esta aleación existen óxidos con estructuras "*core-shell*". Algunos ejemplos se muestran en la Figura 5.20 y Figura 5.21, de donde pueden concluirse dos hechos. El primero, a partir de las imágenes de HRTEM de la Figura 5.20, que las cáscaras (señaladas con una doble flecha) no poseen una estructura cristalina. El segundo, a

partir de la determinación de la composición química a lo largo de la línea marcada en la Figura 5.21(a) y su correspondiente representación en función de la distancia (Figura 5.21(b)), que el área que rodea a la partícula (núcleo) no se encuentra enriquecida en ningún elemento ajeno a la composición original del óxido, incluyendo al Ti. En consecuencia, parece que estas partículas no constituyen estructuras “core-shell” propiamente dichas, más bien son partículas rodeadas de una pequeña área de matriz deformada (probablemente debido al proceso de aleado mecánico).

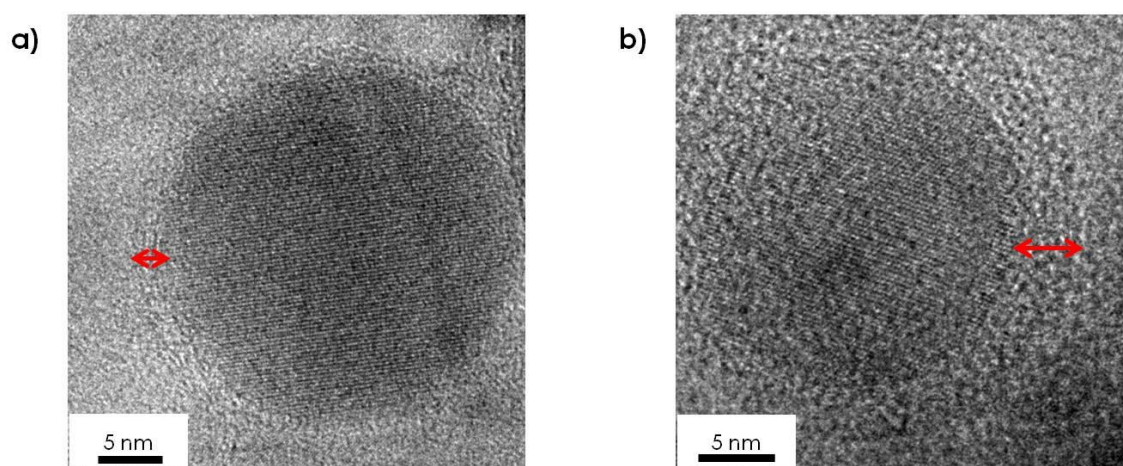


Figura 5.20. Imágenes HRTEM de distintas partículas con estructura *core-shell*. La doble flecha indica el espesor de la cáscara.

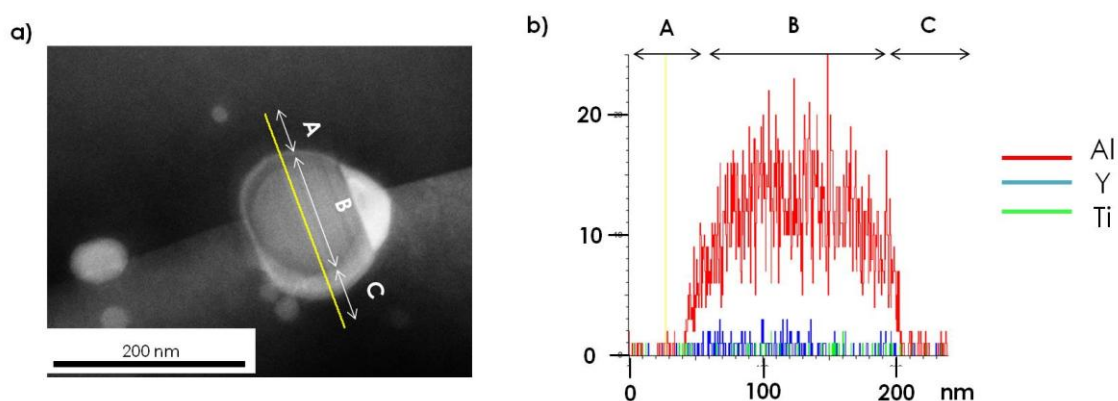


Figura 5.21. (a) imagen STEM de una partícula con estructura “core-shell” y (b) espectro de la línea amarilla marcada en (a).

Si esto es así, la única posibilidad es que el Ti debe permanecer en solución-sólida en la matriz. Aunque es probable que debido a la elevada temperatura a la que tienen lugar los tratamientos termo-mecánicos a los que se ha sometido el material, el Ti en

solución sólida difunda a lugares con mayor densidad de defectos como las fronteras de grano. Por este motivo, se investigó la posibilidad de encontrar Ti segregado en las fronteras, para lo que se analizaron con APT diferentes muestras con distintos tratamientos y se pudo confirmar la segregación de Ti en fronteras de muestras tanto del estado de recepción como de los primeros estadios del proceso de recuperación, como así lo reflejan los mapas de distribución atómica de Ti representados en las Figura 5.22.

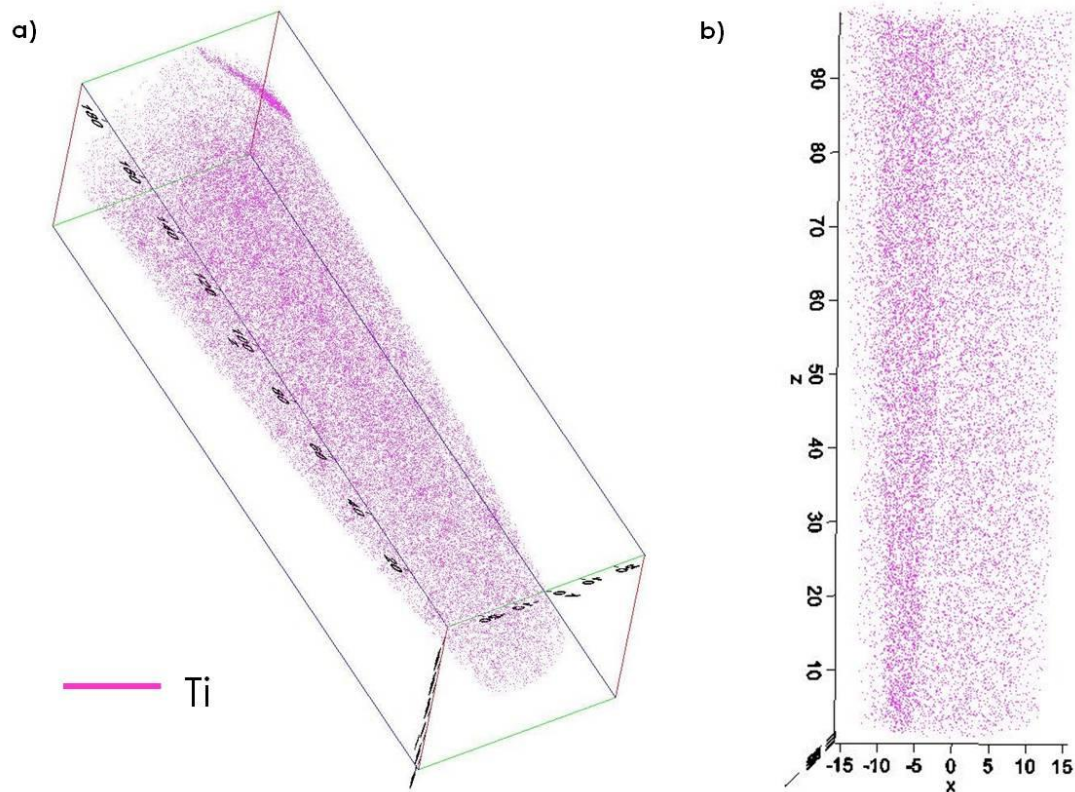


Figura 5.22. Mapa atómico de Ti (a) estado de recepción y (b) después de tratamiento térmico a 1350 °C durante 6 min.

Estos resultados coinciden con los obtenidos por Miodownik et al. [129], donde encontraron un enriquecimiento significativo de Ti en las fronteras de grano en la aleación ODS MA957, hecho que está en concordancia con los argumentos aportados por Briant [130], quien observó en el sistema Ti-Fe una fuerte tendencia del Ti a segregarse en las fronteras. Además, gracias a los mapas de superficies de isoconcentración (2% Ti) y sus perfiles de concentración mostrados en la Figura 5.23, se demuestra que el Ti se encuentra segregado en una región de tan solo 5 nm de espesor y alcanza un valor de %at. de 3.5 y 2.5 para la muestra en el estado de recepción y tras 6 min de tratamiento a 1350 °C respectivamente.

Teniendo en cuenta que la difusividad del Ti en Fe es menor que la autodifusión del Fe, es probable que la segregación de soluto detectada pueda desempeñar un papel importante ralentizando el movimiento de arrastre de las fronteras en las que se encuentre segregado [129][131], con lo que puede afectar significativamente a los procesos de recuperación objeto de estudio de esta tesis.

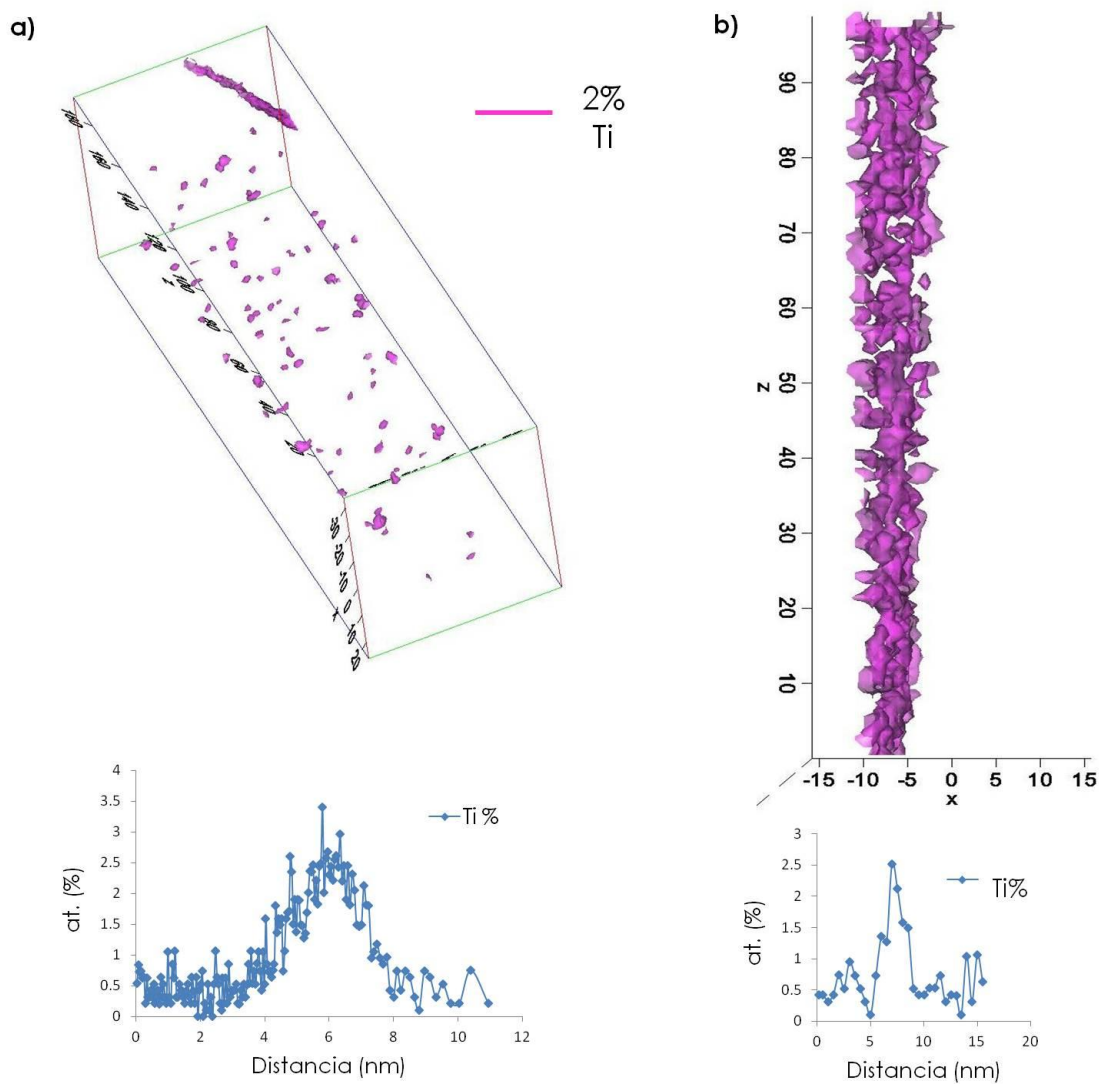


Figura 5.23. Superficies de isoconcentración de 2% Ti y perfiles de concentración de Ti a través de las fronteras de grano (a) estado de recepción y (b) tras tratamiento térmico a 1350 °C durante 6 min.

5.2. Discusión

El análisis de los resultados mostrados en la Figura 5.12, Figura 5.13 y Figura 5.14 sugieren que el proceso de recuperación en la aleación PM2000 comprende dos etapas bien diferenciadas. La primera, donde los granos alargados, que constituyen la microestructura inicial, comienzan a crecer llegando a ser equiáxicos pero donde no se observa un cambio en la textura, y la segunda, donde algunos granos con orientaciones cristalográficas muy distintas de las del resto de la matriz, rompen el crecimiento homogéneo y crecen (crecimiento anormal) hasta tamaños tres órdenes de magnitud mayores que el resto.

La primera característica que llama la atención en el proceso de recuperación del acero PM2000 es la altísima temperatura, del orden de $0.9 T_M$, a la que el proceso completo tiene lugar [43][44][46][64][65][89] ya que difiere mucho de la temperatura encontrada en aceros ferríticos similares, del orden de $0.6 T_M$. Debe existir, por tanto, algún mecanismo que evite la recristalización "reteniendo" la microestructura generada durante el proceso, la cual, se mantiene "estable" hasta temperaturas muy elevadas.

Se ha especulado [118] que el crecimiento anormal de grano de los aceros ODS podría iniciarse cuando, a elevadas temperaturas, la movilidad de las fronteras aumenta repentinamente debido al vencimiento de la fuerza de arrastre provocada por el soluto segregado en las fronteras de grano, pero esto no está de acuerdo con el hecho de que la temperatura del proceso se vea modificada por tratamientos térmicos a relativamente bajas temperaturas [132]. Estos tratamientos térmicos consistieron en tratamientos a 1150 °C en un amplio rango de tiempos (10 min – 80 h) previos al recocido del material a 1350 °C con el fin de disipar parte de la energía almacenada. Además, el crecimiento anormal, cuando tiene lugar alrededor de $0.9 T_M$, es muy rápido para tratamientos isotérmicos y para calentamientos continuos ocurre en intervalos de temperatura muy estrechos. Estas características sólo pueden ser debidas a dos factores: o bien la existencia de una energía de activación para el movimiento de las fronteras de grano muy elevada, muy superior (de facto) a la energía necesaria para la autodifusión de Fe, y por tanto bastante improbable, o bien a la existencia de otra fuerza de pinzamiento alternativa que actúe sobre las fronteras.

Normalmente, la velocidad de recristalización aumenta al aumentar la energía almacenada y, por extraño que parezca, los metales aleados mecánicamente contienen más energía almacenada que la contenida en los aceros ferríticos convencionales laminados en frío que recristalizan a menores temperaturas. Chou y

Bhadeshia [133] determinaron, en varias aleaciones ODS Fe-Cr-Al, un valor de, aproximadamente, 30 J/mol para la energía almacenada. Por otro lado, las determinaciones calorimétricas realizadas por Scholz et al. [134] dieron valores de 19 J/mol para Fe de alta pureza y laminado un 80%. Valores que concuerdan con los 11 J/mol determinados por Dillamore et al. [135] y Every and Hatherly [136] en términos de MET y difracción de rayos X tras reducciones del 70%. Estos autores también afirman que las variaciones en el tamaño del subgrano, forma y desorientación que existen entre los distintos componentes de textura de los aceros ferríticos convencionales laminados en frío deberían implicar la variación, de forma sistemática, de la energía almacenada en la deformación. Los resultados comunicados por ambos también demuestran una posible correlación con el factor de Taylor (M). Éste es un factor proporcional a la cantidad de actividad de deslizamiento que está teniendo lugar en las distintas orientaciones. Parece razonable concluir que en los granos con altos valores de M se producirán más fácilmente heterogeneidades de tensión, es el caso de los granos con orientaciones de fibra γ más que los de fibra α que se deforman de manera eficiente. Por lo tanto, mientras que la energía almacenada en los aceros ferríticos convencionales es en forma de dislocaciones, el exceso de energía almacenada en los aceros ferríticos ODS es, principalmente, en la forma de superficies de granos y, en menor medida, debido a dislocaciones y otros defectos de alta entropía. Este hecho, junto con la ausencia de subestructuras con alto valor de M y energía almacenada, como la fibra γ , podría explicar por qué las aleaciones ODS ferríticas recrystalizan a temperaturas en torno a $0.9 T_M$ en contraste con el $0.6 T_M$ de los aceros ferríticos deformados en frío convencionales.

Esta diferencia en la temperatura de recuperación y recrystalización, respectivamente, entre las aleaciones ODS y ferríticos convencionales también podría ser debida a diferencias en el proceso que origina la transformación microestructural. Está bien establecido que en las aleaciones ferríticas convencionales laminadas en frío tiene lugar un proceso de nucleación preferencial, la recrystalización no se inicia en todo el material al mismo tiempo sino que ciertos granos deformados estimulan la nucleación mientras que otros permanecen en su estado recuperado hasta que son consumidos por el crecimiento de los granos recrystalizados que si nuclearon (Figura 2.24) [137]. Por el contrario, para las aleaciones ODS, parece ser que el inicio del desarrollo de la microestructura final es debido al crecimiento anormal de granos que están sustancialmente desorientados de la textura preferencial de la matriz y que, por lo tanto, pueden mantener una alta movilidad a medida que crecen. Por ejemplo, en laminaciones con altas reducciones los granos recrystalizados tienen orientaciones $\{223\}$ ya existentes, como granos aislados, en la matriz deformada. Tales subgranos

pueden deber su origen a heterogeneidades como son bandas de cizalla [138] o bandas de deformación [139].

Está claramente establecido entonces, que en aceros convencionales, la nucleación no ocurre en celdas de deformación o subgranos con regiones de orientación uniforme sino en heterogeneidades asociadas con gradientes de deformación elevadas. Estos sitios, es decir, fronteras de grano, bandas de deformación, bandas de cizalla y zonas de deformación alrededor de partículas grandes, reducen su efectividad, sin embargo, por el efecto de pinzamiento de las partículas tanto en LAGBs como en HAGBs, con lo que los procesos de recuperación en aceros ODS ferríticos está determinado por la presencia de una dispersión de partículas finas [140].

Leslie [141] observó que las partículas de óxido distribuidas como inclusiones en la matriz ferrítica estimulaban la recrystalización por un mecanismo conocido como estimulación de la recrystalización por partículas (PSN); como se observa en Figura 5.24, en la mayoría de los casos estas partículas tenían un diámetro de 800 nm, muy superior a las partículas dispersas en el material. El mecanismo de PSN fue descrito por Humphreys [142] donde concluyeron que la recrystalización se origina en los subgranos que hay en la zona de deformación que rodean a las partículas, y no en la superficie de las mismas. Además, el grano parará de crecer una vez se consuma la zona de deformación.

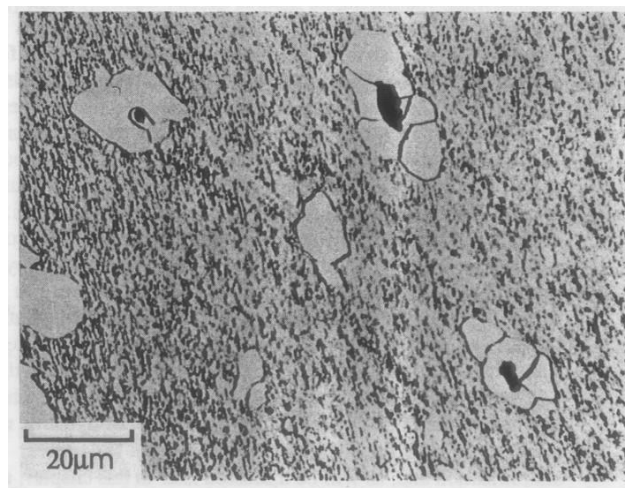


Figura 5.24. Nucleación estimulada por la presencia de partículas (PSN) (según W.C. Leslie et al. [141]).

La teoría de recrystalización bajo una distribución de partículas expuesta por Humphreys concluye que la fuerza motriz para la recrystalización es la energía

almacenada de deformación, y que la longitud de la frontera mínima (L_c) que puede migrar e iniciar un proceso de recristalización (por SIBM) es:

$$L_c \geq \frac{4\gamma}{(P_D - P_Z)} \quad (5.1)$$

donde γ es la energía de frontera, P_D es la fuerza motriz y P_Z es la fuerza de pinzamiento de Zener que es inversamente proporcional al tamaño de partícula.

$$P_Z \propto \frac{1}{d} \quad (5.2)$$

Como se observa en la Figura 5.16, el tamaño de las partículas es muy pequeño y su distribución muy próxima unas a otras, lo que justifica que $P_Z > P_D$ y por tanto no puede ocurrir la recristalización en el rango de temperaturas en torno a $0.6 T_M$ como ocurre en los aceros convencionales. Es necesario, por tanto, que la temperatura de tratamiento se eleve lo suficiente como para que tenga lugar un engrosamiento de las partículas y la recristalización pudiera tener lugar ($P_D > P_Z$).

Sin embargo, como se ha observado experimentalmente, aunque se haya producido ya el engrosamiento de las partículas de óxido que pinzan las fronteras, en la recuperación y crecimiento anormal de grano del acero ferrítico PM2000, la evolución microestructural hacia el estado en el que los granos se encuentran libres de dislocaciones y separados por HAGBs tiene lugar homogéneamente y sin una etapa inicial de nucleación como se muestra, por primera vez en estos materiales, en la Figura 5.12(a) – (c) y Figura 5.13(a) – (c). Por consiguiente, prevalece el movimiento de subfronteras de grano (migración y/o coalescencia) lo que implica (y justifica) que no exista un cambio significativo respecto a la textura del estado de recepción tal y como se muestra en la Figura 5.13(a) – (c) y Figura 5.14(a) – (c). El proceso descrito con estas características se denomina recuperación extendida (“*extended recovery*”) o recristalización continua (“*continuous recrystallization*”) [55][143][144]. Las diferencias entre los mecanismos de ambos procesos son mínimas, llegando a ser iguales para algunos autores [143]. Sin embargo, en este trabajo se distinguirá entre ellos ya que se considera que durante un proceso de recuperación y posterior recristalización debe de haber un aumento en el número de HAGBs sobre el de LAGBs a lo largo del proceso. Para el caso particular de la aleación PM2000, dicha evolución se presenta en la Figura

5.25(a) donde puede concluirse que no sólo no hay un aumento en la frecuencia de las HAGBs sino que la frecuencia de éstas, contrario a lo esperado, disminuye llegando casi a igualarse a la de las LAGBs. Éstas, además, aumentan progresivamente en frecuencia según avanza el proceso de recuperación. La prevalencia de la textura de deformación también justifica el empleo del término recuperación extendida en lugar de recristalización continua ya que, tal y como indicó Doherty et al. [145], si las HAGBs no se mueven o llegan a estar inmóviles mientras se desarrolla el proceso de recristalización, éste se denomina correctamente como proceso de recuperación. Por lo que se puede concluir que la primera etapa del proceso global de recuperación en la aleación PM2000 es un proceso de recuperación extendida y no nucleación de nuevos granos como cabría esperar. Aunque durante esta primera etapa la textura no varía ya que $\langle 110 \rangle_{\parallel RD}$ continúa siendo la orientación preferencial, la rotación de subgranos observada en la Figura 5.14 implica el fortalecimiento de granos con el menor factor de Taylor, es decir, orientación $\{001\}\langle 110 \rangle$. Los resultados mostrados en la Figura 5.13 y Figura 5.14 concuerdan con el mecanismo de rotación de subgranos propuesto y descrito por Lyttle et al. [146] para aleaciones de Al. Los autores explican este mecanismo en base al deslizamiento de dislocaciones. Este mecanismo, además, daría lugar a un aumento de las LAGBs, hecho que también concuerda con el resultado experimental mostrado en la Figura 5.25(a).

A priori las fronteras de bajo ángulo tienen menores velocidades de movimiento, pero estas velocidades también dependen del entorno y, en circunstancias especiales, las movi­dades de las LAGBs pueden ser mayores o igualarse a las de las HAGBs, lo que podría desencadenar un fenómeno conocido como pinzamiento por orientación ("*orientation pinning*") introducido por primera vez por Juul Jensen [147] y mostrado esquemáticamente en la Figura 5.25(b). El concepto de "*orientation pinning*" ha sido empleado para explicar el crecimiento preferencial de granos con una relación de orientación específica y está relacionado con el hecho experimental de que las LAGBs tienen menor movilidad. El crecimiento preferencial se dará en torno a los granos que tengan una menor probabilidad de ser pinzados por las fronteras inmóviles. Para el caso de la aleación PM2000 se puede decir que los granos $\langle 110 \rangle_{\parallel RD}$ están pinzados por su orientación porque en su crecimiento encuentran granos de orientación similar, formando, de ese modo, nuevas fronteras de ángulo bajo, mientras que los granos con orientación $\langle 112 \rangle_{\parallel RD}$ mantienen sus fronteras de alto ángulo con los granos de la matriz deformada. En este caso, las LAGBs actúan como obstáculos para el movimiento de la frontera y, consecuentemente, la pinzará de manera análoga al pinzamiento Zener de partículas [148]. Además, este fenómeno conlleva la disminución en la velocidad de

movimiento de las fronteras HAGBs entre granos de la misma orientación que actuarán como LAGBs en términos de velocidad de movimiento.

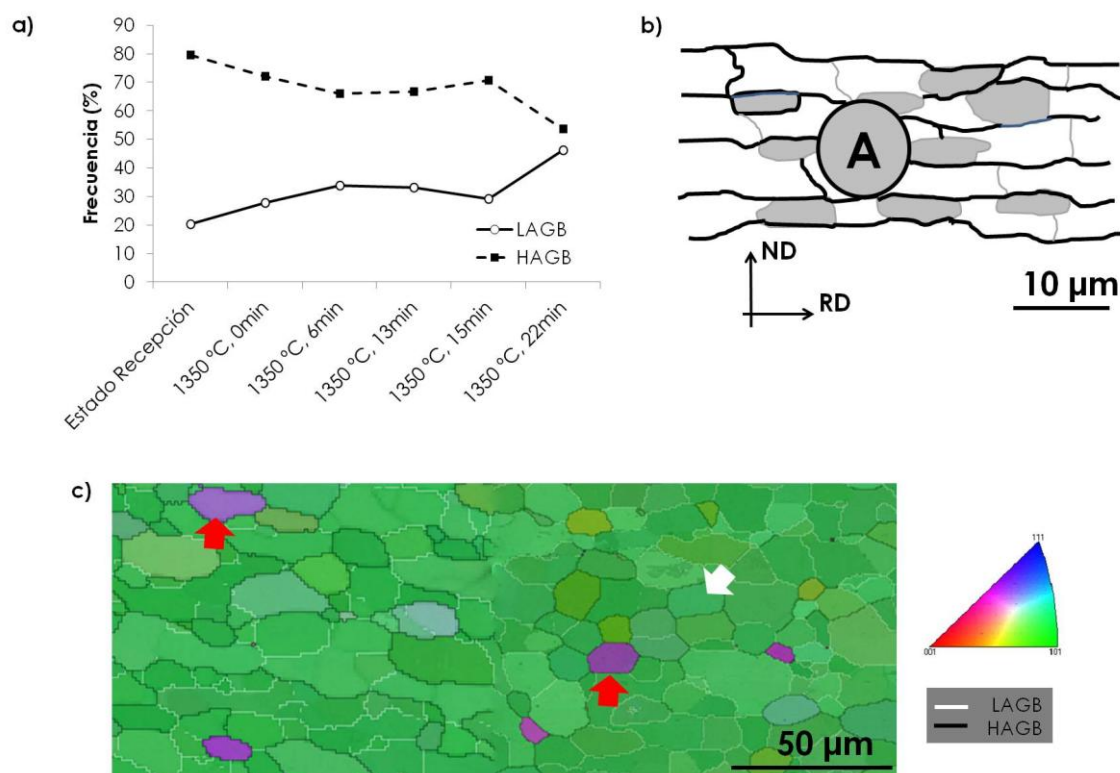


Figura 5.25. (a) Evolución de la frecuencia de LAGB y HAGB durante la etapa de recuperación extendida, (b) ilustración esquemática del pinzamiento por orientación donde se muestra un núcleo (A) en una microestructura típica de deformación, cuando el núcleo crece hacia áreas de casi su misma orientación (señaladas en gris) el movimiento del segmento de frontera correspondiente se verá retrasado por el pinzamiento de orientación, (según Juul Jensen [149]) y (c) mapa IPF y localización de fronteras (HAGB negro y LAGB blanco) tras tratamiento a 1350 °C durante 15 min donde se ilustra el grano pinzado por su orientación (flecha blanca) y el grano de potencial crecimiento rápido (flecha roja).

Por tanto, un segmento de una HAGB en migración irá sufriendo una ralentización en su movimiento (grano en crecimiento (A)) cuando, al llegar a elementos de volumen deformado de la misma o casi la misma orientación que el grano en crecimiento, el segmento se convierte en LAGBs. Durante el proceso de recuperación extendida los granos con orientación $\langle 110 \rangle \parallel \text{RD}$ crecen, no por el movimiento de sus HAGBs (como debería esperarse debido a su mayor movilidad) sino por la coalescencia de subgranos. En este sentido, las fronteras de los granos con la textura débil ($\langle 112 \rangle \parallel \text{RD}$) sufrirán menos pinzamiento debido a su orientación; así, las velocidades de migración de fronteras de los granos con orientaciones diferentes a la mayoritaria pueden ser mayores que las de los granos con orientaciones similares a las de sus vecinos [150]. En la

Figura 5.25(c) se muestra un ejemplo donde pueden verse varios granos (señalados con una flecha roja) de la textura débil rodeados de LAGBs. Sus fronteras, una vez estén despinzadas por los óxidos, tendrán movilidades mucho mayores que las HAGBs de los granos $\langle 110 \rangle \parallel \text{RD}$ (entre los que se encuentran embebidos).

Hasta aquí se ha descrito el mecanismo que dirige la primera etapa de recuperación en la PM2000; sin embargo, no se ha hablado del papel que juegan los óxidos durante el proceso de recuperación. El mecanismo de engrosamiento de los óxidos juega un papel capital en los procesos de restauración posterior. Este proceso de engrosamiento, sin embargo, previene la mejora en la resistencia a fluencia a altas temperaturas debido a que las partículas dejan de pinzar el movimiento de las dislocaciones. Sin embargo, juegan un papel crucial al actuar como anclajes para el movimiento de las HAGBs [148]. En este sentido, la caracterización de los óxidos, tanto en las fronteras como en el interior del grano durante esta primera etapa, es de gran importancia ya que permite concluir que no existe un patrón específico en la localización de los óxidos. Esto quiere decir que todos los tipos de óxidos encontrados (YAG, YAH y YAP) se localizan tanto en el interior del grano como en las fronteras, todas las partículas situadas en las fronteras tienen los mismos tamaños independientemente de su estructura y composición y todos los tipos de óxidos se han encontrado en una misma frontera. Por ello, el tamaño de los óxidos es el único parámetro que influye en el pinzamiento de la frontera. Si bien es cierto que otros autores encuentran otros tipos de óxidos Y-Al en aleaciones similares, como MA956 y PM2010 [68][151], e incluso en la misma aleación PM2000 [126] como son $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ tetragonal (YAT) y $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ monoclinico (YAM), parece que estas diferencias pueden ser debidas a las diferencias en el procesado de cada una de estas aleaciones ODS. Pero sería necesario, no obstante, llevar a cabo una investigación en profundidad para poder afirmarlo.

En resumen, el proceso de recuperación extendida puede explicarse en base a dos efectos combinados. Por un lado, el pinzamiento de las fronteras por los óxidos (sin un patrón específico en la naturaleza de los mismos) y su engrosamiento progresivo y, por otro lado, el pinzamiento por orientación específica el cual está provocado por la presencia de una fuerte textura de deformación. Ambos efectos conjuntos justifican las temperaturas de recristalización excepcionalmente altas encontradas para estos materiales.

Por otro lado, la presencia de los óxidos de tamaño nanométrico puede ejercer una fuerza de pinzamiento anisotrópico en las fronteras provocado por la diferencia en las velocidades transversal y longitudinal como, previamente, fue comunicado por

Capdevila et al. [46]. Los autores indicaron que la fuerza de pinzamiento debida a los óxidos es altamente anisotrópica lo que conllevaría velocidades anisótropas en las fronteras de grano. Thompson-Russell [152] propuso un modelo similar para justificar la recristalización anisotrópica, en alambres de tungsteno dopados, en la que el dopaje con Al o K favorecía la formación de pequeñas burbujas (50 nm), que se encuentran a lo largo del eje del alambre y pinzan los límites de grano de manera similar. Sin embargo, la presencia del pinzamiento anisotrópico no es suficiente para demostrar el comportamiento observado. Las relaciones de pinzamiento calculadas en el artículo mencionado no dan información relativa a la magnitud real de las fuerzas de pinzamiento ejercidas sobre los límites durante la recuperación. Parece claro, sin embargo, que la transición desde el grano alargado al equiáxico que tiene lugar durante la etapa de recuperación extendida mostrada en la Figura 5.12 está estrechamente relacionada con el engrosamiento de los óxidos localizados en las fronteras. Por tanto, los óxidos situados en las HAGBs pinzan el movimiento de las HAGBs hasta que tienen un tamaño crítico por el cual las partículas se vuelven incoherentes con la matriz, de modo que no pueden pinzar las fronteras [43]. En este contexto, el crecimiento de grano recuperado de la aleación PM2000 se activa una vez que las fronteras se despinzan y sólo se encuentra obstaculizado por el mecanismo de pinzamiento debido a la orientación. Por ello, sólo los granos que no sufran este tipo de pinzamiento crecerán, lo que conduce a la microestructura mostrada en la Figura 5.15(b).

La segunda etapa del proceso global de recuperación en la aleación PM2000, es decir, la etapa de crecimiento anormal de grano, se caracteriza por el gran tamaño de grano final. La microestructura resultante presenta texturas donde la máxima intensidad se encuentra para la componente $\langle 112 \rangle \parallel \text{RD}$ ($\pm 15^\circ$ de desorientación) como puede observarse en la Figura 5.13(d) y Figura 5.15(b). Podría decirse que dado que la textura en el estado de recepción consiste en su mayoría en granos $\langle 110 \rangle \parallel \text{RD}$, sus fronteras serán relativamente inmóviles aun teniendo desorientaciones que impliquen fronteras de alta movilidad. Sin embargo, los granos de orientaciones de textura débil, es decir aquellas situadas entre los ejes de zona $\langle 100 \rangle$ - $\langle 111 \rangle \parallel \text{RD}$, estarán rodeados por HAGBs de alta movilidad proporcionando potenciales “núcleos” para el crecimiento anormal. Este hecho descarta el mecanismo de nucleación orientada como mecanismo responsable del crecimiento anormal de grano ya que éste no tiene lugar por la coalescencia de granos (de la misma o casi la misma orientación) y consecuente desaparición de HAGBs.

El análisis mediante EBSD de áreas en las que se ha iniciado el crecimiento anormal de grano (Figura 5.13(d) y Figura 5.15(b)) revelan que los granos con ventaja en tamaño, es decir, fronteras más móviles tienen orientaciones próximas a $\langle 112 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ paralelos a la dirección de extrusión, presumiblemente reflejando la naturaleza especial de las fronteras asociadas a esos granos. Si es así, su alta movilidad debe explicarse por un menor (o ningún) contenido de Ti segregado y/o por alguna relación de orientación específica con la matriz. Sin embargo, parece poco probable que todos los granos observados en la textura final (es decir, desde $\langle 100 \rangle$ a $\langle 111 \rangle$) tengan naturalezas especiales. La mayoría de los granos recuperados pueden tener fronteras de alta movilidad debidas, simplemente, a su alto ángulo. Entonces el mecanismo desencadenante puede resultar del despinzamiento, activado térmicamente, de las fronteras por parte de los óxidos. Este modelo presenta un problema importante y es que la temperatura para el despinzamiento, aunque depende del tamaño y la fracción de volumen de dispersoides, también depende de la energía de la frontera. Por ello se espera que las fronteras de alta energía (alto ángulo) se desanclen a temperaturas superiores que las de bajo ángulo, a pesar de su mayor movilidad. Esta interpretación es consistente con el modelo para el desarrollo de la textura en la aleación ferrítica MA 956 desarrollado por Midownik et al. [118] análogo al modelo de crecimiento orientado reportado por Evens et al. [117]. Este concepto de crecimiento orientado fue previamente comunicado para aceros ferríticos convencionales.

En este sentido, las HAGBs de los granos que han crecido anormalmente, $\{110\}\langle 112 \rangle$ y $\{012\}\langle 112 \rangle$ presentan mayores velocidades que el resto de HAGBs de la matriz (aún teniendo la misma desorientación respecto al grano vecino que muchos otros granos de la matriz) una vez han sido despinzados por los óxidos. Este hecho justifica el mecanismo de crecimiento selectivo de granos pre-existentes en la microestructura inicial en parte, ya que, por otro lado, no justifica que granos con las mismas fronteras de alto ángulo es decir, mismas movilidades, no tengan crecimiento selectivo. Además de la mayor movilidad de las fronteras del grano que crece anormalmente existe una dependencia en función de la relación de desorientación entre el grano en crecimiento y los granos vecinos que justifique el crecimiento selectivo de algunas texturas determinadas. Entre los componentes de las texturas previa y posterior al tratamiento térmico se observan, algunas veces, relaciones de desorientación de 25 - 30° sobre el eje $\langle 110 \rangle$ ya que éstos pueden estar asociados al aumento de las movilidades de las fronteras de grano.

La evidencia más convincente del mecanismo de crecimiento selectivo en aceros deformados en frío se obtuvo en el trabajo de Kestens et al. [153]. Este autor

mostró que, para aceros con ultra bajo contenido en C y 95% de reducción, las orientaciones de los núcleos con crecimiento selectivo eran $\{554\}\langle 225\rangle$ y $\{411\}\langle 148\rangle$ en una matriz de granos $\{112\}\langle 110\rangle$. Los tamaños medios de los granos con dichas orientaciones preferenciales son mayores que los de otros granos al final del proceso. Además, estas orientaciones se fortalecen en los últimos estadios a la vez que las de la matriz $\{112\}\langle 110\rangle$ se consume. En particular, los componentes $\{554\}\langle 225\rangle$ y $\{411\}\langle 148\rangle$ desarrollados tras el tratamiento térmico tienen la relación de desorientación mencionada anteriormente ($25 - 30^\circ$ sobre el eje $\langle 110\rangle$) con el componente $\{112\}\langle 110\rangle$ del estado inicial, el cual, se hace particularmente intenso tras grandes deformaciones por laminación. Por tanto, los indicios de la existencia de crecimiento selectivo de granos con una relación de desorientación específica son mayores para los aceros fuertemente laminados (95%) en donde la textura inicial se intensifica, especialmente alrededor del componente de fibra α $\{112\}\langle 110\rangle$. Esto es razonable ya que el volumen deformado de este componente de la matriz proporciona algunos “núcleos” y deben ser consumidos por otros granos recristalizados. Por otro lado, cuando el acero se lamina hasta reducciones de sólo el 70%, las orientaciones de los primeros “núcleos” son bastante representativas de la textura final y las distribuciones de tamaño de grano / textura al final del tratamiento no mostraron evidencia del crecimiento preferencial de ciertos componentes.

En base al trabajo publicado por Toda-Caraballo et al. [154] en el que se exponen las movi­lidades de las fronteras en función de su desorientación (Figura 5.26(a)), los autores encuentran que, para el caso de la aleación de estudio ($0.9 T_M$), las desorientaciones entre $20 - 40^\circ$ presentan movi­lidades significativamente más altas. En base a esto, en la Figura 5.26(b) se representan las fronteras que tienen ejes de rotación específicos para un rango de desorientaciones determinado ($20 - 40^\circ$). Puede observarse que los granos con crecimiento preferencial están, en su mayoría, delimitados por fronteras con una relación de orientación específica respecto a sus granos vecinos. Esta relación de orientación es la formada por rotaciones entre $20 - 40^\circ$ alrededor del eje $\langle 110\rangle$ (verde).

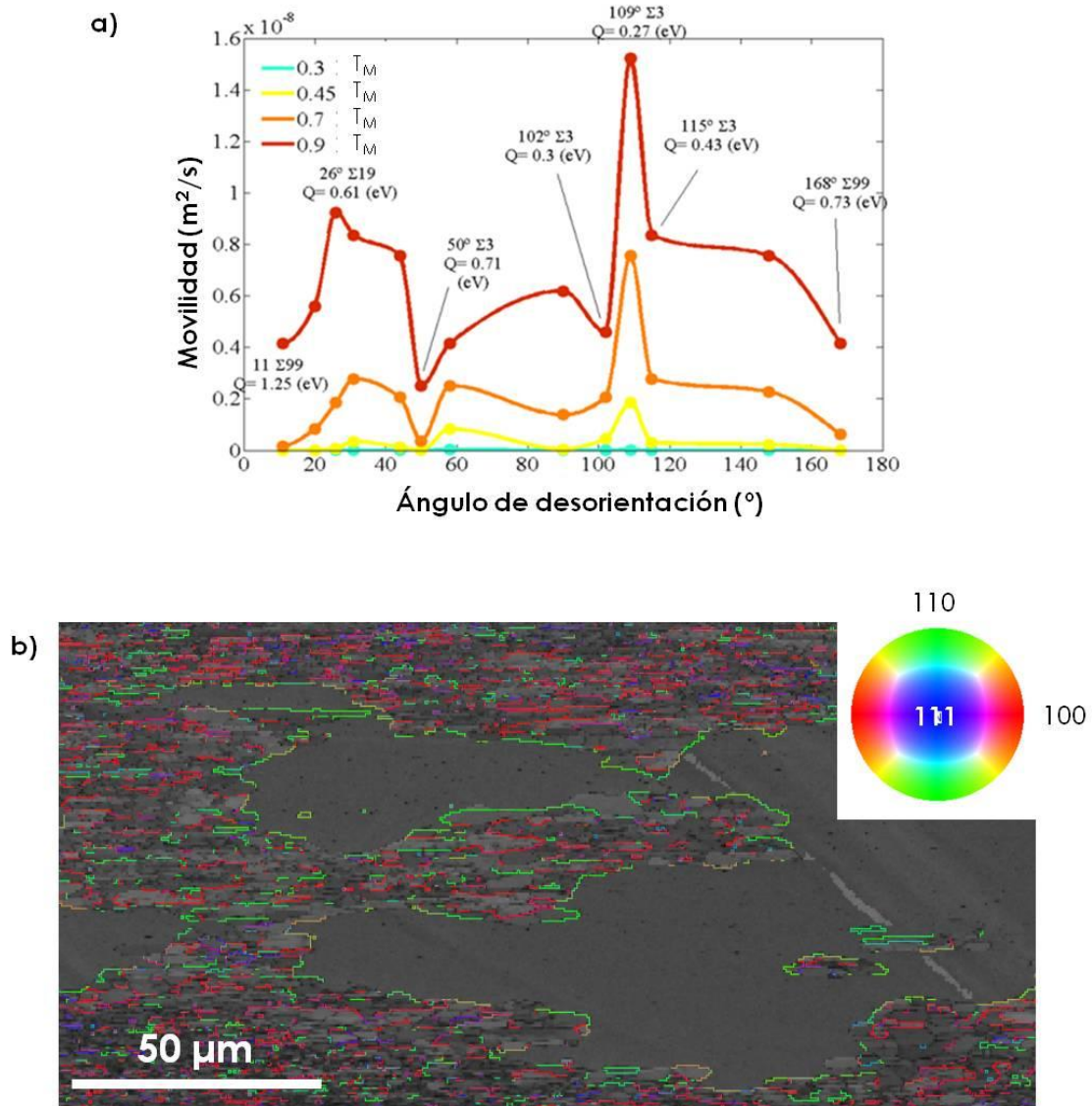


Figura 5.26. (a) Representación de la movilidad de una frontera, para distintos valores de T_H , en función de la desorientación (según Toda-Caraballo et al.[154]). (b) mapa OIM indicando las fronteras con ejes de rotación específicos y desorientaciones entre 20 y 40°.

Por tanto, y para concluir, la profunda caracterización llevada a cabo en este trabajo nos ha permitido esclarecer, por primera vez, los mecanismos que controlan la recuperación, engrosamiento de óxidos y crecimiento anormal cuando el material es sometido a tratamientos térmicos a alta temperatura. La aleación PM2000 presenta un proceso de recuperación que tiene lugar en dos etapas. Durante la primera etapa, recuperación extendida, los granos cambian su morfología de alargada a equiaxial debido a la mayor estabilidad de ésta y por la influencia del engrosamiento de los óxidos situados en las fronteras estimulándose el crecimiento isotrópico de los granos. Además, y aunque no exista un cambio en la textura del material (fibra α), tiene lugar la

subrotación de granos lo que intensifica el componente de textura de cubo ((100)<110>). Durante el lento crecimiento de los granos recuperados aumenta la frecuencia de fronteras de bajo ángulo debido al mecanismo de pinzamiento por orientación. Este mecanismo provoca un pinzamiento local en el movimiento de la frontera que separa granos de la misma o casi la misma orientación. Consecuentemente, los granos que no sufran este tipo de pinzamiento (granos con una textura débil) tendrán mayores velocidades de crecimiento. Estas diferencias en las velocidades de crecimiento se ponen de manifiesto en la microestructura una vez que las fronteras se ven despinzadas por los óxidos. Éstos van engrosando, debido al mecanismo de maduración de Ostwald, hasta que dejan de tener coherencia con la matriz.

Una vez despinzadas las fronteras, los granos crecen impulsados, únicamente, por la movilidad específica de sus fronteras. Debido a las grandes diferencias en las movilidades tiene lugar el crecimiento anormal de granos, segunda etapa del proceso global de recuperación, por el que las fronteras con una desorientación específica (30 – 45° y eje de rotación <110>) que además no estén pinzadas por su orientación (textura débil) y, posiblemente, sin Ti segregado tendrán movilidades muchísimo mayores. Esto provoca el crecimiento selectivo de granos, existentes en la microestructura inicial, con orientaciones (110)<112> y fronteras con desorientaciones entre 20 – 40° en torno al eje <110>.

6. EFECTO DE PEQUEÑAS DEFORMACIONES

En este último capítulo de la tesis se discutirán los resultados obtenidos sobre el efecto de pequeñas deformaciones en frío, previas al tratamiento térmico y en la dirección axial (paralela a la dirección de laminación), en el desarrollo de la estructura de grano recuperado así como la posibilidad de un cambio en el mecanismo de recuperación.

6.1. Resultados

Los resultados se presentarán en términos de curvas DTA del material de referencia (material sin deformar) y material deformado y su relación con los resultados obtenidos de la caracterización microestructural del estado deformado y tras el tratamiento térmico de recocido.

6.1.1. DTA

Para el análisis con DTA se realizó el barrido de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 1400 °C. Hasta, aproximadamente, 700 °C, todas las muestras analizadas presentan el mismo perfil, el cual, se encuentra representado en la Figura 6.1. En él se observan varios picos endotérmicos característicos, el primero de ellos, a la temperatura de 100 °C, es debido a la evaporación de agua. El segundo, a 200 °C, es debido a la evaporación de algún tipo de impureza como puede ser la parafina empleada para refrigerar la muestra mientras tiene lugar el corte del material y el tercero, en torno a 550 °C, es debido a la separación de fases $\alpha - \alpha'$ [62].

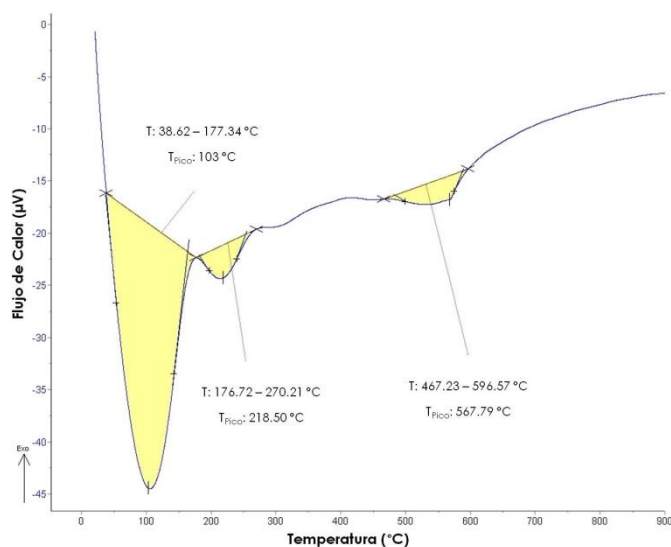


Figura 6.1. Curva DTA entre temperatura ambiente y 900 °C de la muestra de referencia y las muestras deformadas.

A partir de 700 °C, las curvas DTA son distintas para la muestra de referencia y para cada deformación, a continuación se verán cada una de ellas por separado.

6.1.1.1. Material sin deformar

En la Figura 6.2 se muestra la curva DTA (a partir de 500 °C) para el material sin deformar (línea azul) y su derivada (línea morada). La representación de la derivada de la curva obtenida por el calentamiento continuo del material ha permitido analizar con mayor exactitud los picos obtenidos. En primer lugar, hay que señalar que entre 700 y 1100 °C se observa un área exotérmica amplia que podría atribuirse (por el rango de temperaturas en el que tiene lugar) a fenómenos de oxidación interna debidos a la alta cantidad de oxígeno y Al. Debido a la complejidad de estos fenómenos es difícil llevar a cabo su análisis en profundidad únicamente con las curvas obtenidas, por lo que sería de interés realizar nuevas medidas que permitan analizar este fenómeno.

A mayores temperaturas pueden verse dos picos exotérmicos a 1231 y 1354 °C. Se descarta su relación con cambios físicos y/o químicos en los dispersoides (engrosamiento, etc.) ya que, al no ser dependientes de la deformación, deberían aparecer a las mismas temperaturas y con la misma área en las curvas de las muestras deformadas. Sin embargo, como se verá en el siguiente subapartado, los perfiles son distintos por lo que estos picos son debidos únicamente al mecanismo que tiene lugar durante el tratamiento térmico. En base al proceso de recuperación que tiene lugar en

la aleación de estudio (y que ha sido descrito en el capítulo anterior) y distintos trabajos publicados para distintos materiales [155][156][157][158], ambos picos exotérmicos pueden asignarse al proceso de recuperación extendida (el primero, 1231 °C) y crecimiento anormal de grano (el segundo, 1354 °C). Algunos autores [159] atribuyen este segundo pico a la existencia de un proceso de recristalización. Sin embargo, queda demostrado que la liberación de energía no es debida a un proceso de nucleación, sino a la drástica disminución del área superficial de las fronteras de grano que tiene lugar durante el crecimiento anormal.

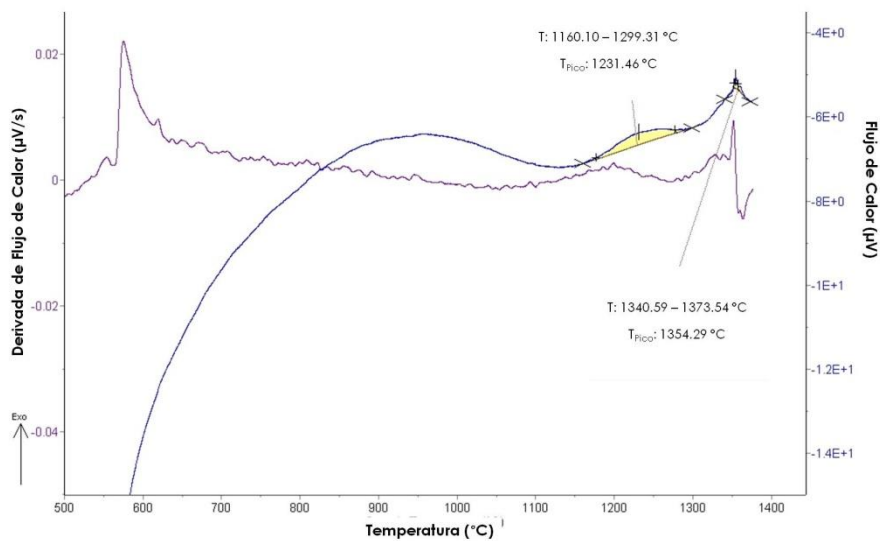


Figura 6.2. Curva DTA, entre 900 y 1400 °C, del material en el estado de recepción.

6.1.1.2. Efecto de la deformación

A partir de las curvas DTA obtenidas para cada una de las deformaciones y mostradas en la Figura 6.3 puede verse como, según aumenta el grado de deformación, se observan dos cambios significativos. En primer lugar, y con tan sólo un 2 % de deformación, se inhibe el crecimiento anormal de grano como puede deducirse de la desaparición del pico exotérmico a 1350 °C. El segundo resultado destacable es el cambio en la morfología de las curvas DTA. Inicialmente la curva muestra dos picos exotérmicos, en torno a 1200 °C y 1300 °C (Figura 6.3). Según aumenta la deformación (Figura 6.3(a) – (c)) los picos se van ensanchando haciendo muy difícil su identificación pero mostrando una tendencia clara a la aparición de un proceso endotérmico como finalmente queda mostrado en la Figura 6.3(d). Por último, cabe señalar la disminución progresiva en las áreas bajo la curva, indicativo de la necesidad de una menor cantidad de energía para que tenga lugar el proceso físico-químico.

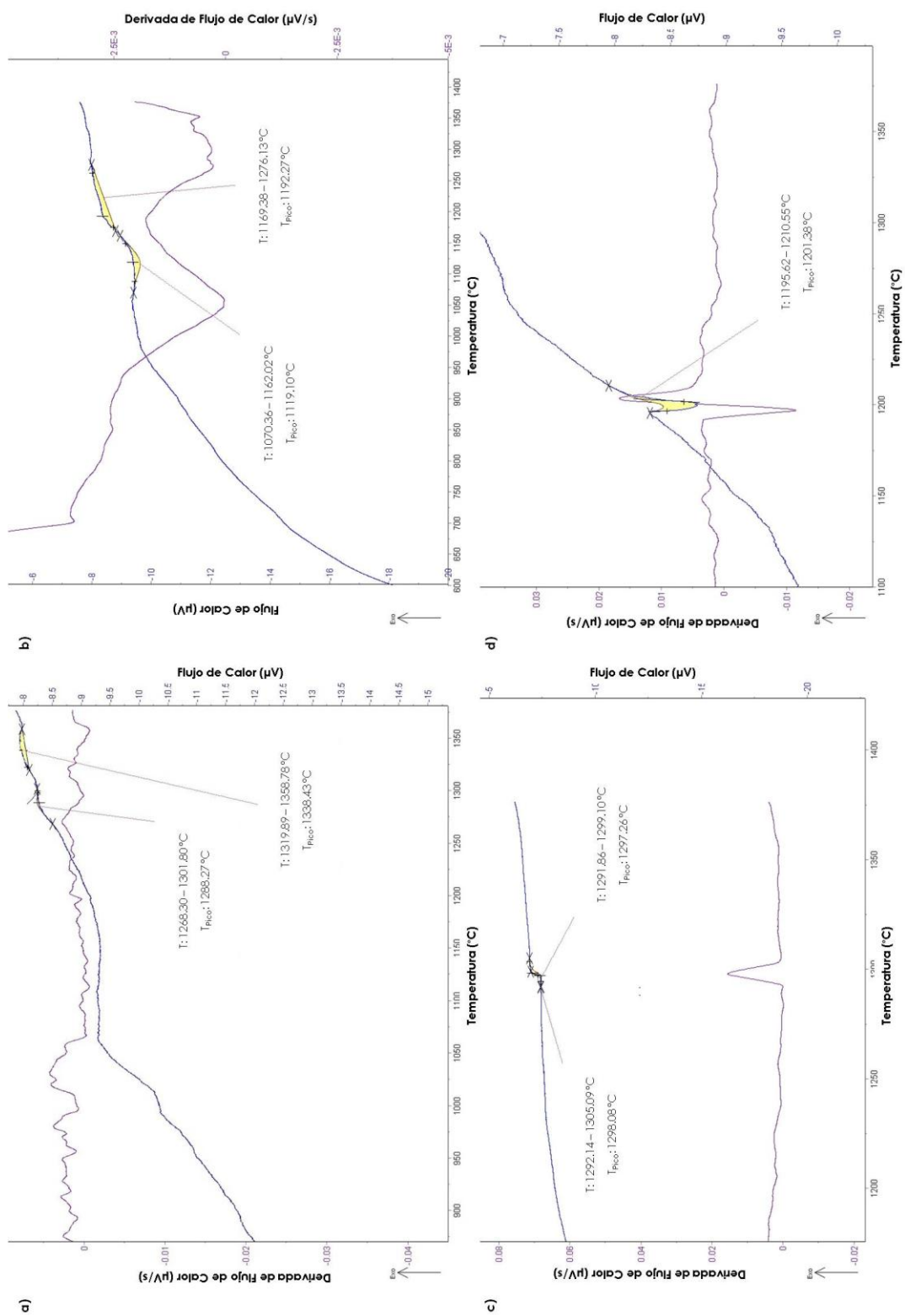


Figura 6.3. Curvas DTA, entre 900 y 1400 °C, del material deformado (a) 2, (b) 5, (c) 10 y (d) 15%.

6.1.2. Caracterización del Estado Deformado

En una primera aproximación al problema del efecto de la deformación plástica en la recuperación, se realizó un estudio sistemático de los momentos previos al tratamiento térmico de recocido, en función del grado de deformación aplicado. Para ello se realizó el análisis de la microtextura producida por cada una de las deformaciones. Comparando la Figura 6.4 con la Figura 5.4, en la que se mostraba la textura $\langle 110 \rangle$ IIRD en el estado de recepción del material, puede observarse como una reducción de, tan solo, el 2% (Figura 6.4(a)) conlleva ligeras modificaciones en dicha orientación preferencial. El material conserva la textura $\langle 110 \rangle$ IIRD pero con menor intensidad. Si se completa esta información con la correspondiente sección ODF ($\varphi_2 = 45^\circ$), mostrada en la Figura 6.5(a), se puede concluir que la deformación no sólo disminuye la intensidad de la fibra α , sino que también induce microtexturas más heterogéneas al desaparecer ciertos componentes de la fibra α a favor de otros de la fibra γ . Además, según aumenta el grado de deformación (Figura 6.4(b) – (d) y Figura 6.5(b) – (d)) no se observa ninguna variación ni en las componentes ni en las intensidades de la textura respecto a la muestra deformada un 2%.

Este hecho experimental se complementa con el análisis, de forma análoga al realizado para el material en el estado de recepción, de la cantidad relativa de granos con una determinada orientación. En la Figura 6.6 se representa (en porcentaje) la cantidad de granos con orientación $\langle 110 \rangle$ IIRD (verde) y $\langle 112 \rangle$ IIRD (morado). Así, los granos con orientación $\langle 110 \rangle$ IIRD representan el 49, 43, 45 y 43% del área analizada para un 2, 5, 10 y 15%, respectivamente, de deformación. Mientras que los granos $\langle 112 \rangle$ IIRD representan el 30% para deformaciones del 2 y 5% y el 37% para deformaciones del 10 y 15%. Comparando estos datos con los obtenidos del análisis de la Figura 5.6 puede concluirse, por tanto, que la deformación induce la rotación de, aproximadamente, el 30% de los granos $\langle 110 \rangle$ IIRD a favor de los granos $\langle 112 \rangle$ IIRD en un 20% y un 10% al resto de orientaciones, hecho consistente con publicaciones previas [65].

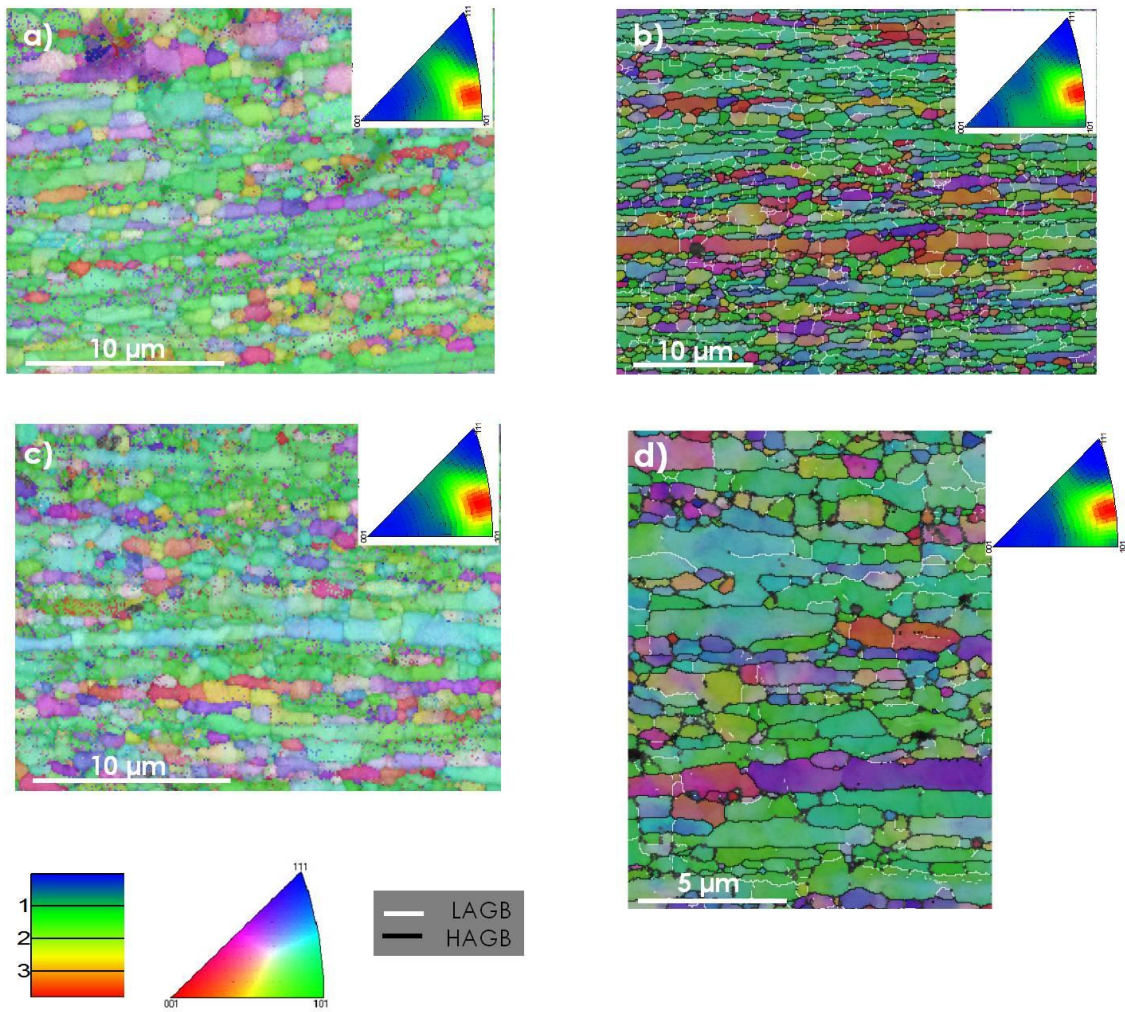


Figura 6.4. Mapas IPF de las secciones longitudinales del material deformado (a) 2, (b) 5, (c) 10 y (d) 15%.

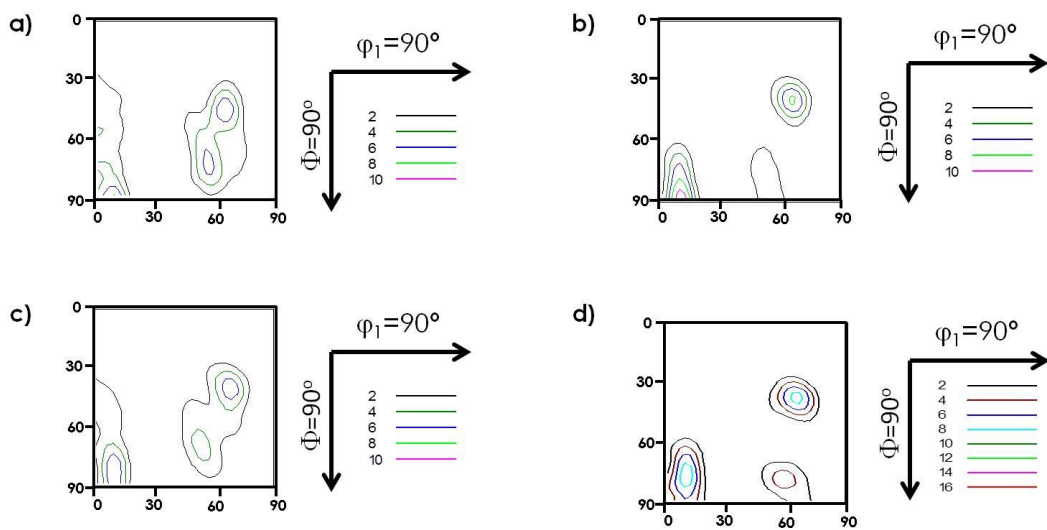


Figura 6.5. Sección ODF $\phi_2 = 45^\circ$ del material deformado (a) 2, (b) 5, (c) 10 y (d) 15%.

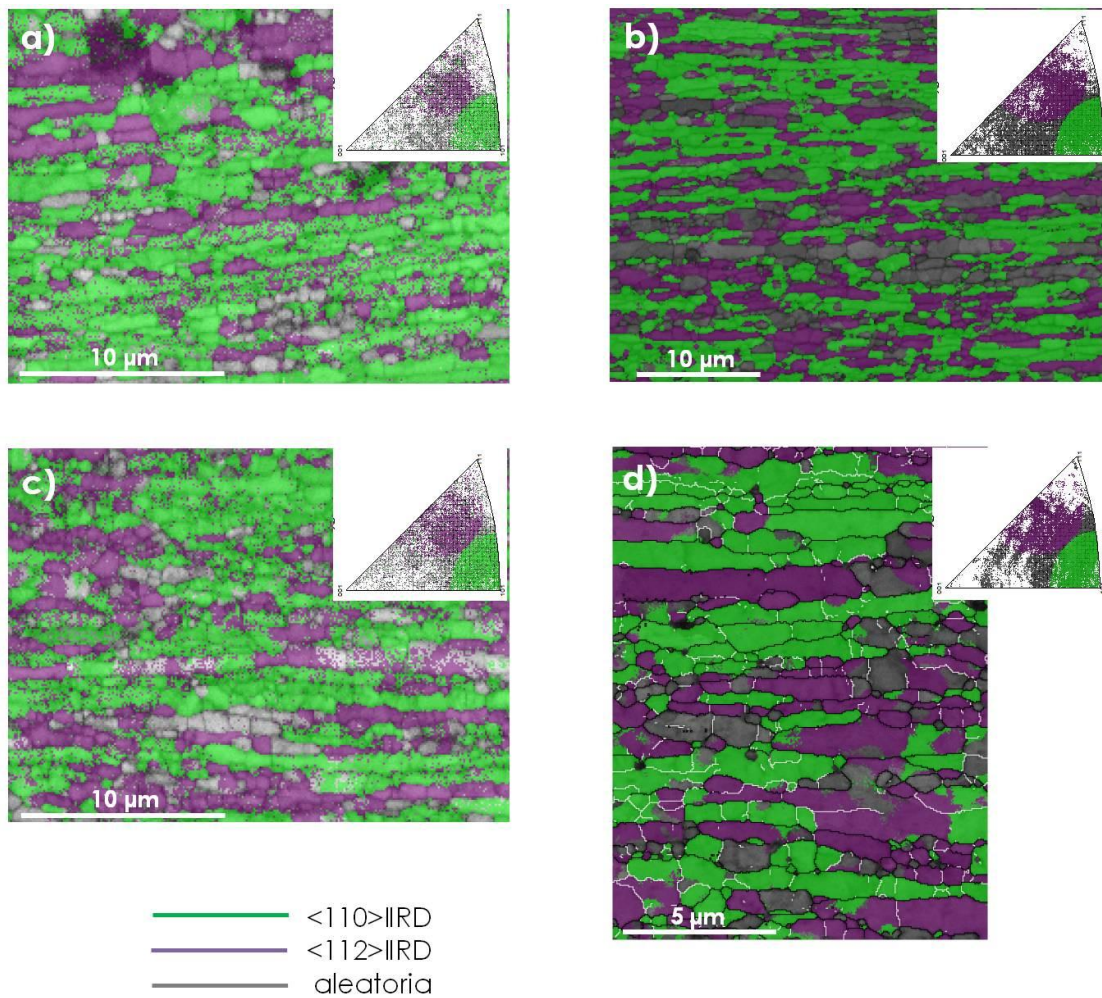


Figura 6.6. Mapa OIM de la sección longitudinal de las muestras deformadas (a) 2, (b) 5 y (c) 10% representado los granos con orientación $\langle 110 \rangle\text{IIRD}$ (verde), $\langle 112 \rangle\text{IIRD}$ (morado) y aleatoria (gris).

En base al mecanismo de recuperación mostrado para la aleación ODS objetivo de estudio, es importante ver también el efecto que la deformación ejerce sobre la distribución y localización de las fronteras de grano (tanto de alto como de bajo ángulo). En un primer análisis cualitativo sobre el mapa IPF de la Figura 6.4(b) puede verse como, a diferencia del material sobre el que no se ha realizado ninguna deformación en frío, las LAGBs (blanco) ya no se localizan preferencialmente en los granos con orientación $\langle 110 \rangle\text{IIRD}$ sino en cualquier grano independientemente de su orientación. El análisis cuantitativo de fronteras representado en la Figura 6.7 permite concluir que la deformación no tiene ningún efecto significativo sobre la cantidad de fronteras de ambos tipos comparadas con la muestra en el estado de recepción del material pero si sobre su distribución, encontrando que las fronteras de bajo ángulo se reparten homogéneamente en todos los granos independientemente de su orientación.

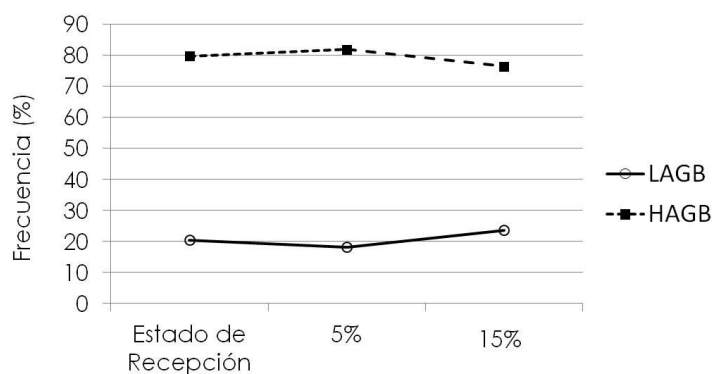


Figura 6.7. Evolución de la frecuencia de fronteras de bajo y alto ángulo en función del aumento en la deformación.

6.1.3. Caracterización de la Microestructura Final

La Figura 6.8 muestra las micrografías ópticas de las microestructuras obtenidas tras el proceso de recocido a 1350 °C durante 1h para cada una de las deformaciones. En ellas puede verse como, para la menor de las deformaciones (Figura 6.8(a)), la microestructura es muy similar a la observada para los estadios intermedios de la etapa de recuperación extendida. Ésta se corresponde con granos equiáxicos recuperados y crecimiento homogéneo en toda la muestra. Sin embargo, la deformación es suficiente como para inhibir el crecimiento anormal de grano tras una hora de tratamiento térmico.

Para un 5% de deformación (Figura 6.8(b)) el crecimiento de grano recuperado deja de ser homogéneo, creciendo preferencialmente los granos localizados en el centro y en la diagonal de la superficie observada. Según aumenta el grado de deformación (Figura 6.8(c)) el tratamiento de recocido conlleva la obtención de una microestructura totalmente recuperada en la que se observan granos más finos e isotrópicos. Estos, además, son más finos en el centro de la probeta. Finalmente, para un 15 % se observa (Figura 6.8(d)) el crecimiento preferencial de los granos localizados en el centro de la probeta.

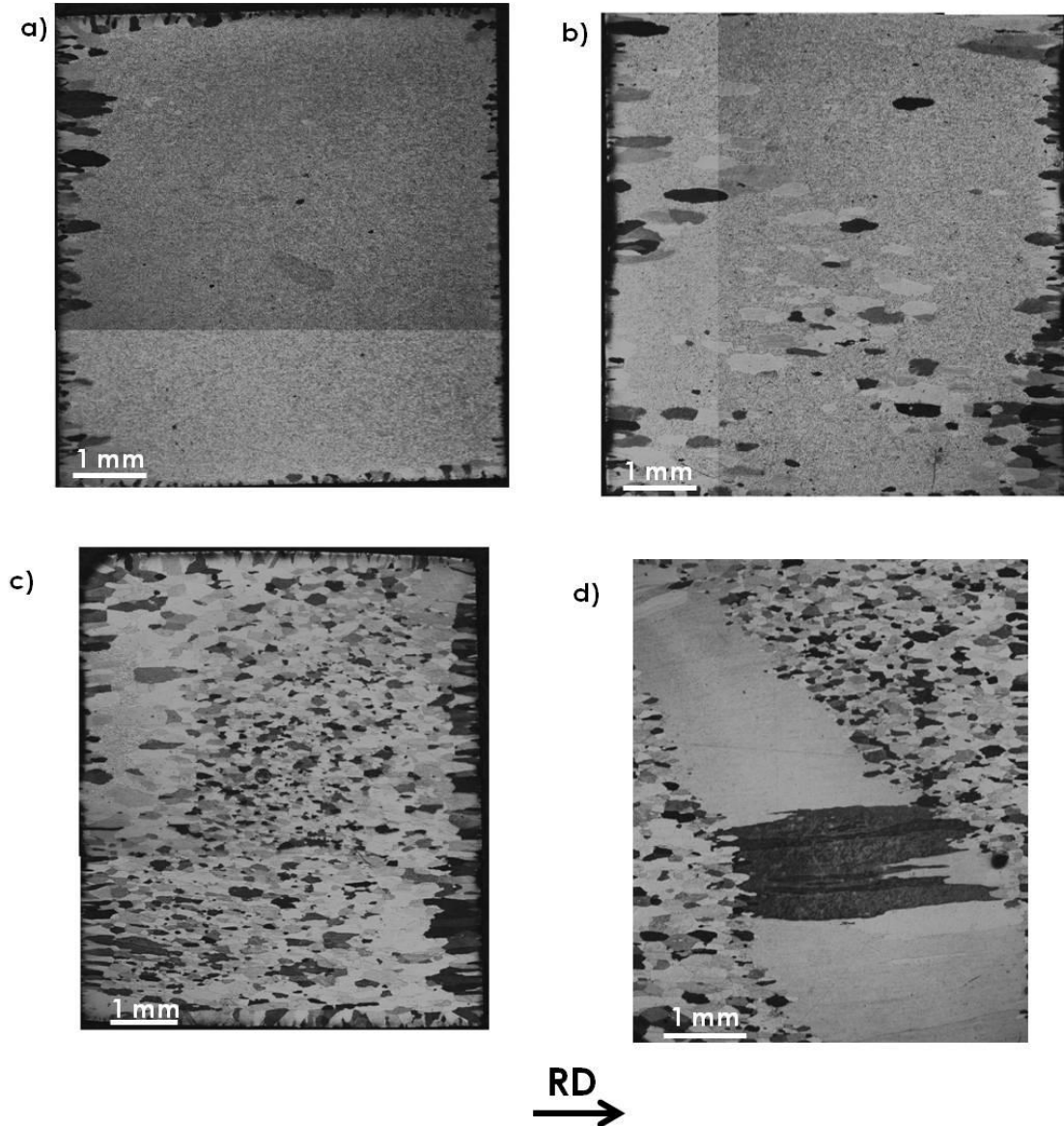


Figura 6.8. Micrografía óptica de la sección longitudinal de las muestras tratadas a 1350 °C durante 1 h y previamente deformadas (a) 2, (b) 5, (c) 10 y (d) 15%.

Es importante completar esta información con un análisis de la microtextura, para lo que se realizaron mapas EBSD en el centro de las muestras. Para la menor de las deformaciones (Figura 6.9) se observa la intensificación, comparada con la textura de deformación, de la componente $\{110\}\langle 110\rangle$ de igual modo que ocurría en el material sin deformar en la etapa previa al crecimiento anormal de grano donde se intensificaba el componente $\{100\}\langle 110\rangle$.

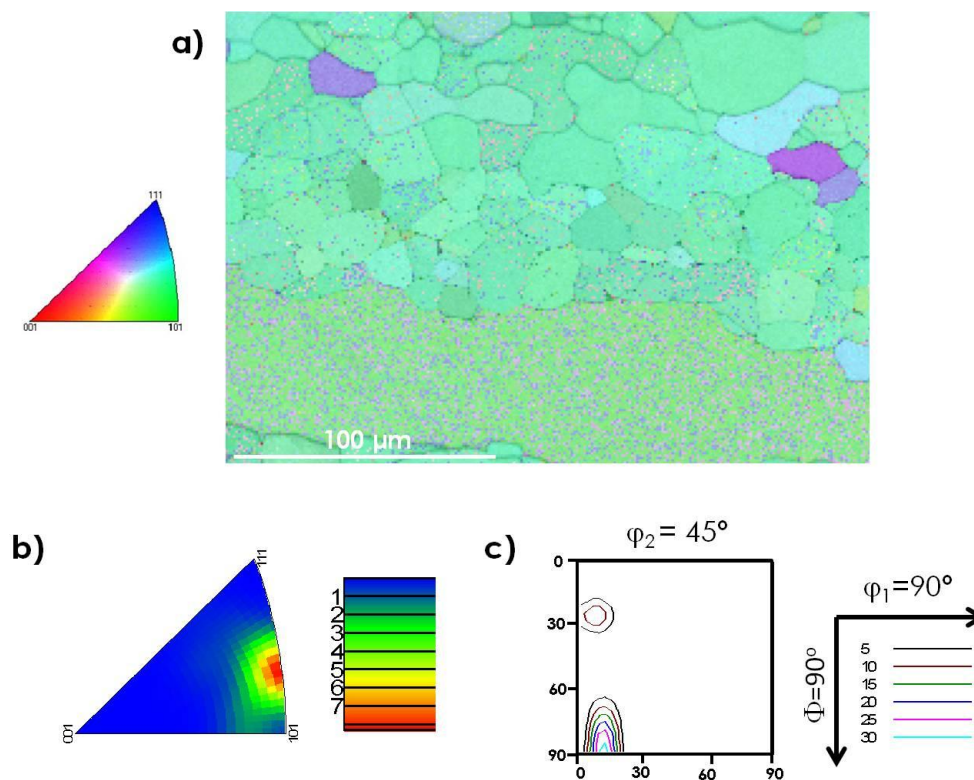


Figura 6.9. (a) Mapa IPF y código de colores de la sección longitudinal de la muestra deformada un 2% seguida de tratamiento de recocido a 1350 °C durante 1 h, (b) distribución y frecuencia de las direcciones paralelas a la dirección de extrusión y (c) correspondiente sección ODF $\varphi_2 = 45^\circ$.

Si se aumenta la deformación al 5% (Figura 6.10), el crecimiento preferencial de los granos recuperados localizados en el centro y diagonal deja de tener una orientación cristalográfica específica, creciendo por igual granos de cualquier orientación. Para un 10% de deformación, se observa (Figura 6.11) que la textura de los granos recuperados en crecimiento es la misma textura que la previa al tratamiento de recocido (Figura 6.4(c) y Figura 6.5(c)).

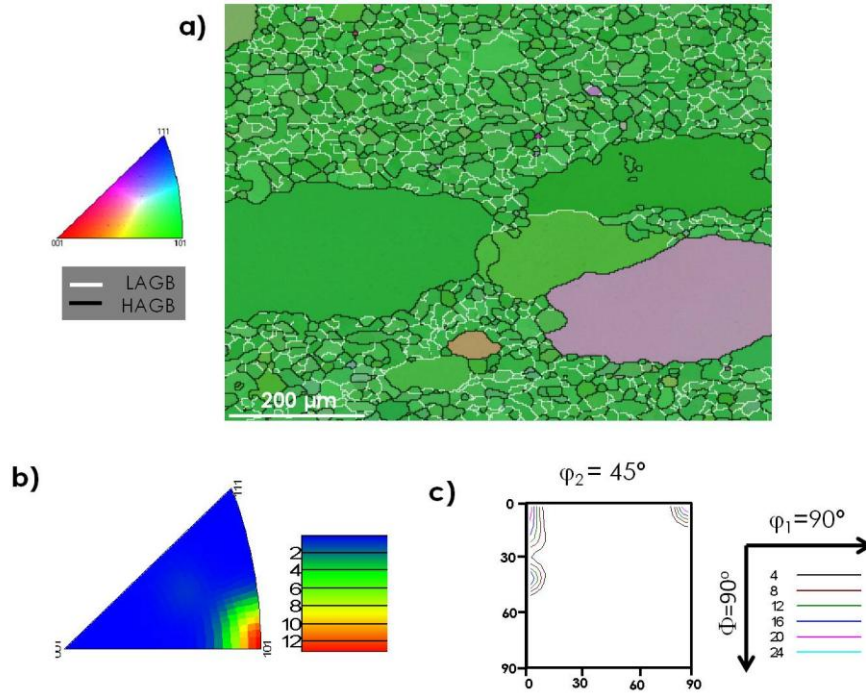


Figura 6.10. (a) Mapa IPF y código de colores de la sección longitudinal de la muestra deformada un 5% seguida de tratamiento de recocido a 1350 °C durante 1 h, (b) distribución y frecuencia de las direcciones paralelas a la dirección de extrusión y (c) correspondiente sección ODF $\varphi_2 = 45^\circ$.

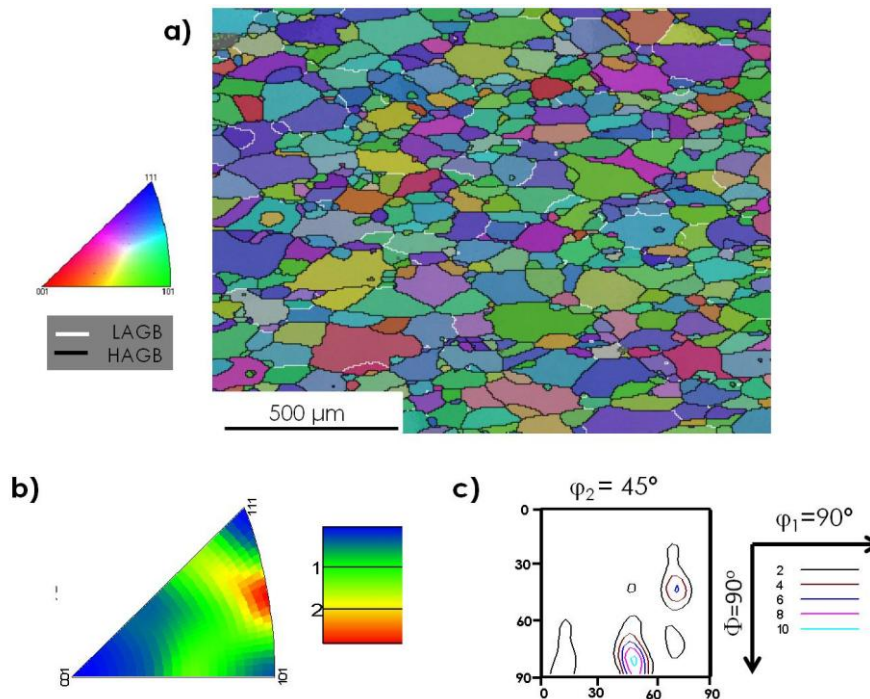


Figura 6.11. (a) Mapa IPF y código de colores de la sección longitudinal de la muestra deformada un 10% seguida de tratamiento de recocido a 1350 °C durante 1 h, (b) distribución y frecuencia de las direcciones paralelas a la dirección de extrusión y (c) correspondiente sección ODF $\varphi_2 = 45^\circ$.

Se puede concluir que cuanto más elevada es la deformación aplicada, menor es la temperatura a la cual se inicia el crecimiento de grano recuperado y se produce una disminución drástica en el tamaño del grano al inhibirse el crecimiento anormal. Además, la zona afectada por la deformación no es homogénea, encontrando que el inicio del crecimiento del grano recuperado tiene lugar en el centro de la probeta. En esta zona también se encuentran los granos más finos. Adicionalmente, cuanto mayor es la deformación mayor es el afino de grano y se observan, a partir de las curvas DTA, variaciones en el mecanismo del proceso que tiene lugar durante el tratamiento térmico.

6.2. Discusión

Los resultados experimentales muestran que existe una relación entre el cambio en la microestructura final obtenida (afino de grano) con un cambio en el mecanismo del proceso debido al cambio en la morfología de la curva DTA donde se ve la evolución desde la presencia de dos picos exotérmicos (material sin deformar) a un pico endotérmico (material deformado 15%). Además, existe una influencia significativa sobre la segunda etapa del proceso descrito para el material sin deformar al inhibirse el crecimiento anormal de grano, como se ve reflejado en el análisis de las curvas DTA (Figura 6.2 y Figura 6.3) al desaparecer el pico exotérmico, indicativo del proceso de crecimiento anormal de grano, a 1354 °C. Este hecho se corrobora a partir de los mapas obtenidos por EBSD (Figura 6.4) que, además, sugieren que el motivo de esta inhibición sea la desaparición del pinzamiento producido por la orientación.

Las tensiones de compresión producidas inducen, por un lado, una distribución homogénea de las fronteras de bajo ángulo en todos los granos por igual (independientemente de su orientación) además de un ligero aumento (no significativo) en la cantidad de las mismas (Figura 6.7) y, por otro lado, una mayor heterogeneidad y menor intensidad en la textura de deformación (Figura 6.5). Parece claro, por tanto, que la inhibición de la segunda etapa del proceso de recuperación para la aleación ODS PM2000 es debida a la acción conjunta de ambas, lo que implica la desaparición del efecto del pinzamiento debido a la orientación y el desarrollo de microestructuras de recuperación más finas sin una orientación de crecimiento preferencial específica como es la $\langle 112 \rangle \parallel RD$. Además, los granos recuperados no solo no tienen esa orientación preferencial, sino que no tienen ninguna orientación preferencial de crecimiento. En la Figura 6.11 y Figura 6.12 puede verse cómo ha tenido lugar el crecimiento de granos

con distintas orientaciones. El inicio del crecimiento selectivo se da, por tanto, en los granos con fronteras de mayor movilidad independientemente de la orientación cristalográfica del grano.

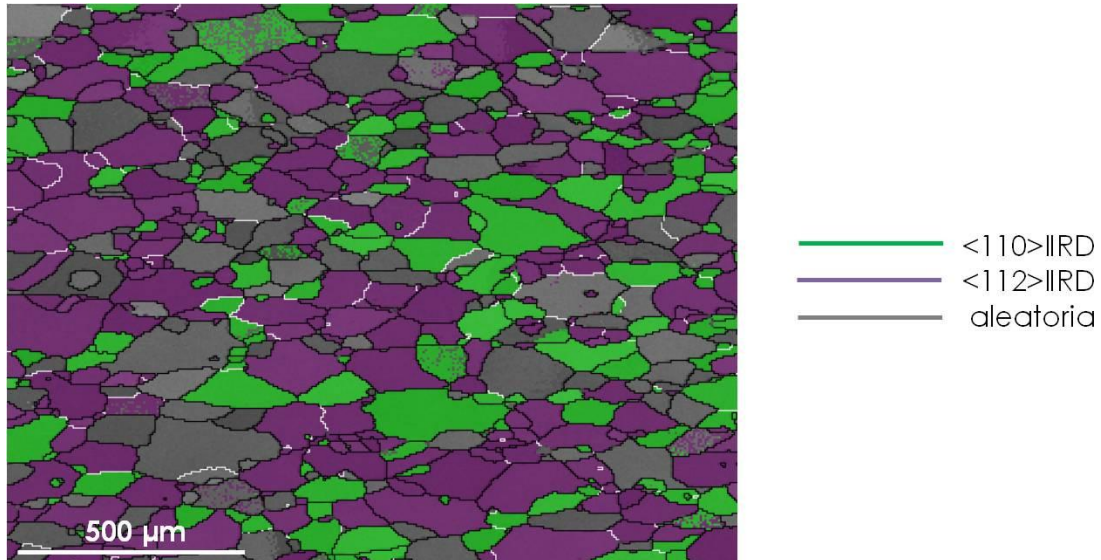


Figura 6.12. Mapa OIM de la sección longitudinal de la muestra deformada 10% seguida de tratamiento de recocido a 1350 °C durante 1h representando las fronteras de grano de alto (negro) y bajo (blanco) ángulo y los granos con orientación $\langle 110 \rangle \parallel \text{IRD}$ (verde), $\langle 112 \rangle \parallel \text{IRD}$ (morado) y aleatoria (gris).

De la observación microestructural de las muestras deformadas se puede concluir que cuanto mayor es la deformación, menor es el tamaño de grano recuperado pero mayor es el volumen de material donde se produce un refinamiento del grano. Estos resultados están en consonancia con los trabajos publicados por Nutting [160] y Capdevila et al. [43] los cuales proponen un mecanismo complementario que puede explicar por qué la deformación plástica desencadena el proceso de recuperación. Nutting [160] estudió el proceso de recristalización en chapas laminadas en un 60% por deformación en frío, las cuales fueron ligeramente deformadas por doblado, y concluyó que las zonas donde existía una tensión de compresión residual eran las más proclives para la recuperación. En la misma dirección, Capdevila et al. [43] pusieron de manifiesto que, en muestras que fueron deformadas por doblado, la temperatura de recuperación disminuye a medida que aumenta el ángulo de doblado, es decir, a medida que aumentaba el grado de deformación. Simultáneamente comprobaron que los granos recristalizados disminuían de tamaño al aumentar el ángulo de doblado, aumentando la densidad de núcleos independientemente de la dirección de la carga aplicada. Este efecto en la disminución de la temperatura de

recuperación parece no ser notable a deformaciones tan bajas como las estudiadas en esta tesis aunque, por medio de ensayos de indentación Brinell, se ha observado que el valor de la temperatura puede disminuir drásticamente si la muestra se deforma bajo pequeñas cargas antes del tratamiento térmico [65][89].

Por otro lado, se observa en todas las muestras deformadas cómo el crecimiento de grano recuperado comienza en la zona más afectada por la deformación. La secuencia mostrada en la Figura 6.8 da una idea del tipo de crecimiento de grano recuperado. En las micrografías obtenidas se puede observar que el inicio en la recuperación tiene lugar, preferencialmente, en las zonas donde la tensión producida por la deformación debe ser máxima. Parece, por tanto, que la tensión juega un papel muy importante en el inicio de la recuperación. Está bien establecido en la literatura que tanto la velocidad como la dirección de migración de una frontera de ángulo alto dependen de la desorientación entre ambos lados de la frontera [161]. Así mismo, se ha comprobado que el mecanismo de migración de una frontera de grano es diferente si la única fuerza motriz es la curvatura de la frontera [162], o por el contrario, ésta se encuentra bajo tensión. En este último caso, el movimiento de la frontera de grano podría interpretarse como el resultado de la acción de la tensión aplicada para mover las dislocaciones que se encuentran en las propias fronteras de grano.

A partir de las predicciones obtenidas con el modelo de elementos finitos (FEM – *Finite Element Method*) desarrollado por Toda et al [89] se ha podido estudiar el efecto de las tensiones residuales (y en concreto la tensión de cizalla) sobre la microestructura final para la aleación ODS PM2000. La Figura 6.13 muestra la comparación entre el mapa de tensiones residuales (σ_{xy}) calculado (Figura 6.13(a)) y los primeros estadios de recuperación (Figura 6.13(b)) en una muestra deformada y tratada térmicamente a 1150 °C. Es evidente que las zonas recuperadas encajan perfectamente con la zona donde σ_{xy} alcanza sus valores más altos. Este resultado pone de manifiesto claramente el papel de las tensiones residuales en el proceso de recuperación de estas aleaciones ODS base hierro aleadas mecánicamente.

Este resultado sobre la influencia de σ_{xy} en la nucleación de la recristalización, está en sintonía con la idea propuesta por Hutchinson y Wayne [163]. En este trabajo se describe el movimiento de las fronteras de grano como un movimiento coordinado de dislocaciones acompañado por una cizalla del volumen que atraviesa la frontera en su movimiento. Estos autores determinaron que el trabajo por unidad de volumen realizado por la frontera en este desplazamiento se describe como $\gamma\sigma_{xy}$, donde γ es la deformación de cizalla asociada al movimiento de la frontera y σ_{xy} es la tensión de

cizalla responsable de dicho movimiento de la frontera. Por lo tanto, $\gamma\sigma_{xy}$ es la energía necesaria para mover las fronteras de grano, y corresponde al mapa de energía mostrado en la Figura 6.13(c) donde la mayor energía acumulada se localiza bajo la zona deformada. En esas regiones se necesitará menor energía para que las fronteras de grano se muevan y se corresponderá con microestructuras de granos más finos tal y como se observa en la Figura 6.13(d).

La disminución en el área bajo la curva de cada uno de los picos al aumentar el grado de deformación se podría justificar en base al modelo desarrollado por Toda et al [89] y la idea propuesta por Hutchinson y Wayne [163]. Mayores deformaciones conllevan mayores energías acumuladas o almacenadas por lo que el sistema necesita menos energía para llevar a cabo los cambios microestructurales necesarios.

Los datos experimentales observados difieren de las analizadas por B. Leng et al. [66] en sus estudios en barras de una aleación ODS con un contenido en Cr del 15% y deformadas un 88%, tanto en la morfología y el tamaño de grano como en la textura de deformación. Los autores encuentran texturas de deformación intensas constituidas por la fibra α y la fibra γ , mientras que para el caso de estudio las texturas de deformación son poco intensas y compuesta por algunos componentes de cada una de las fibras mencionadas. Parece lógico, por tanto, que la microestructura y textura de recuperación difieran también de las observadas para pequeñas deformaciones. En este trabajo, además, se pone de manifiesto el efecto, sobre la cinética y microestructura de recuperación, de la temperatura de recocido.

Esta diferencia es aún más notable si se comparan los resultados obtenidos en este trabajo de tesis con los mostrados por B. Leng et al. [67] acerca del efecto, sobre la microestructura y textura de recristalización, de dos etapas de deformación en frío y recocido intermedio con los que se obtienen microestructuras de recuperación con textura de fibra γ muy intensa y temperaturas de recuperación que disminuyen hasta 1100 °C.

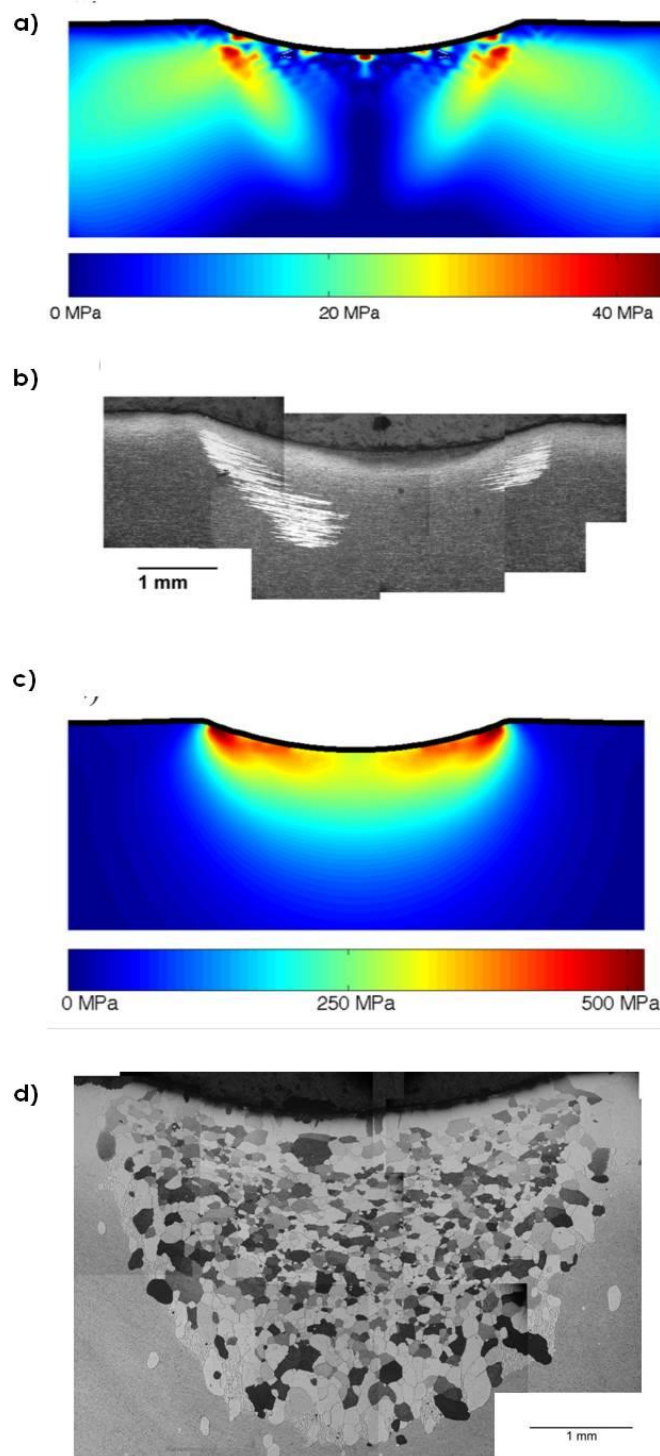


Figura 6.13. (a) mapa de σ_{xy} a 1150 °C después de una deformación de 49 kN, (b) microestructura después de una deformación de 49 kN y posterior tratamiento a 1150 °C durante 3 h y (c) mapa de energía acumulada por deformación para una muestra ensayada con una carga de 49 kN y (d) microestructura después de una deformación de 49 kN y posterior tratamiento a 1350 °C durante 3h (según Toda-Caraballo et al. [89]).

7. CONCLUSIONES

1. Se han conseguido identificar y describir, por primera vez, los mecanismos involucrados en el proceso que tiene lugar cuando el material es sometido a tratamientos térmicos a alta temperatura. Éste se corresponde con un mecanismo de recuperación en el que se pueden diferenciar dos etapas: recuperación extendida y crecimiento anormal de grano.
2. El proceso de recuperación extendida se caracteriza por el cambio en la geometría de grano, no tener etapa de nucleación, aumento de la frecuencia de las LAGBs y no tener un cambio significativo en la textura del material aunque hay un pequeño fortalecimiento en el componente de textura $\{001\}\langle 110 \rangle$ (menor factor de Taylor) debido a la subrotación de granos.
3. El aumento en las LAGBs podría ser debido a la subrotación de granos por deslizamiento de dislocaciones y, ese aumento, es la consecuencia del mecanismo de pinzamiento por orientación que conlleva el pinzamiento de las fronteras de alto ángulo de los granos con orientación preferencial. Por tanto, las fronteras de los granos que no sufran el pinzamiento por orientación, es decir, granos de la textura débil $\langle 112 \rangle \parallel \text{RD}$ tendrán mayores velocidades y serán el germen del crecimiento anormal de grano.
4. La temperatura necesaria para que el proceso tenga lugar, tan alta como $0.9 T_M$, se explica en base a dos efectos combinados. Por un lado, el pinzamiento del movimiento de las fronteras por parte de los óxidos que ralentiza el crecimiento de los granos y, por otro lado, el pinzamiento debido a la orientación

("orientation pinning") desencadenado por la existencia de una textura muy intensa y homogénea de fibra α .

5. La aplicación de técnicas de microscopía de transmisión nos ha permitido concluir que, en el estado de recepción se encuentran partículas de gran tamaño (100 nm), identificadas como Al_2O_3 y $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, y otras de menor tamaño (5 nm), identificadas como Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ granate (YAG) y YAlO_3 hexagonal (YAH). La distribución de los óxidos es homogénea y no se han encontrado lugares preferenciales de acumulación como las HAGBs.
6. El engrosamiento de las partículas durante el tratamiento térmico, que tiene lugar por el mecanismo de maduración de Ostwald, conlleva la aparición de dispersoides aglomerados (principalmente relacionados con Al_2O_3 y $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$), la disolución de Y_2O_3 y su combinación con Al para formar YAlO_3 (YAP). Las partículas en las HAGBs engrosan más rápido que las del interior de grano pero no existe un tipo preferencial de dispersoide en la frontera, por lo que el tipo de dispersoide no es un factor que controle el proceso de recuperación.
7. Debido a las grandes diferencias en las movilidades de las fronteras, tiene lugar el crecimiento anormal de granos, segunda etapa del proceso global de recuperación. Una vez despinzadas las fronteras de las partículas de óxido, los granos crecen en función de la movilidad específica de sus fronteras. Esto provoca el crecimiento selectivo de granos, existentes en la microestructura inicial, con orientaciones $(110)\langle 112 \rangle$ y fronteras con desorientaciones entre $30 - 45^\circ$ en torno al eje $\langle 110 \rangle$ ya que la movilidad de sus fronteras es muchísimo mayor.
8. El exceso de Ti que no se incorpora a las partículas de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ no se encuentra encapsulando los óxidos y formando una estructura "core-shell", sino que permanece en solución sólida. El análisis realizado por tomografía de sonda atómica nos ha permitido concluir que el Ti en solución-sólida se segrega en las fronteras de grano, lo que debe afectar a la posterior migración de las mismas, por lo que las fronteras de los granos sin pinzamiento por orientación y sin Ti segregado tendrán mayor velocidad. No se ha observado la precipitación de partículas ricas en Ti en la frontera durante el tratamiento térmico.
9. Se ha observado, por análisis térmico diferencial, que el crecimiento anormal de grano se corresponde con un proceso exotérmico que tiene lugar a 1354°C debido a la drástica disminución del área superficial de las fronteras de grano.

Pequeñas deformaciones en frío previas al tratamiento térmico de recocido inhiben el crecimiento anormal de grano debido a la generación de texturas de deformación menos intensas y más heterogéneas y una distribución homogénea de las fronteras de bajo ángulo en toda la matriz. Todo ello provoca la desaparición del pinzamiento debido a la orientación.

10. Se ha observado, que el proceso de recuperación se caracteriza por la existencia de un pico exotérmico a temperaturas con máximo en 1230 °C. Dicho pico pierde intensidad y la localización de su máximo tiene lugar a temperaturas más bajas a medida que aumenta la deformación. Según aumenta la deformación, la energía acumulada es mayor lo que justifica la disminución progresiva en las áreas bajo la curva DTA, indicativo de la necesidad de una menor cantidad de energía para que tenga lugar el proceso y de un mayor afinado de grano para mayores deformaciones.
11. Se ha detectado la existencia de un pico endotérmico en torno a la temperatura de 1200 °C que se intensifica con el aumento de la deformación, lo que conduce a pensar que la deformación induce un cambio de mecanismo en el proceso de recuperación en la aleación PM2000. Es necesario la realización de un trabajo más exhaustivo para confirmar este hecho.
12. La comparación de los resultados experimentales obtenidos con las predicciones del FEM desarrollado por Toda-Caraballo et al. [89] nos permite concluir que la tensión residual acomodada en bandas de deformación podría ser el parámetro responsable de acelerar el inicio del crecimiento de grano, disminuyendo la temperatura de recuperación, por estimular el movimiento de las fronteras localizadas en estas bandas.

8. TRABAJO FUTURO

En base a esta línea de investigación se plantean nuevas líneas de trabajo interesantes a desarrollar:

- 1) Se ha mencionado que para otros ODS con similares o, incluso, la misma composición se ha encontrado cierta variabilidad en la composición y estructura de los óxidos. Determinar si esta variabilidad puede ser debida a diferencias en el procesado y/o tratamiento térmico posterior es importante para poder tener mayor control sobre el proceso de recuperación.
- 2) Debido a la dificultad experimental en la caracterización por APT ha sido imposible realizar una cuantificación del Ti segregado en las fronteras. Sería interesante poder continuar con la caracterización de las fronteras para ver su evolución respecto al tiempo de tratamiento así como un estudio sistemático de la segregación en las fronteras de grano con crecimiento anormal, realizando un mapa de segregación para cada tipo de frontera.
- 3) Dado que los resultados obtenidos en las muestras deformadas difieren de los obtenidos para altas deformaciones ($> 15\%$) parece necesario realizar un estudio del efecto, sobre la microestructura inicial y de recuperación así como sobre la temperatura y el mecanismo del proceso, de grandes deformaciones realizadas en la dirección axial y radial. Continuando, de esta manera, el trabajo ya iniciado en esta tesis para pequeñas deformaciones ($< 15\%$), con el fin de comprobar si el mecanismo de recuperación cambia para grandes deformaciones.

- 4) Para finalizar el estudio del efecto de la deformación, habría que determinar el papel de deformaciones no hidrostáticas, es decir, de cizalla (torsión) sobre el proceso de recuperación. De igual manera que el procedimiento descrito en esta tesis, habría que realizar un estudio de la evolución en la microestructura y textura del material deformado con el tiempo de tratamiento térmico así como la caracterización y papel de los óxidos durante el proceso de recuperación en muestras deformadas del mismo modo al realizado en las muestras sin deformar.

9. SUMMARY

9.1. Title

CHARACTERIZATION OF THE RECOVERY PROCESS IN Fe-BASE ODS ALLOYS

9.2. Introduction

Technologies and means for developing biomass plant with higher energy conversion efficiencies are essential in order to implement the commitment to renewable biomass energy generation. Advanced, indirect Combined Cycle Gas Turbine (CCGT) systems offer overall biomass energy conversion efficiencies of 45 % and above, compared with the 35 % efficiency of conventional biomass steam plant. However to attain this efficiency in CCGT operation it will be necessary to develop a heat exchanger capable of gas operating temperatures and pressures of around 1100 °C and 15 - 30 bar, respectively, for entry heating the gas turbine working fluid. Mechanically alloyed iron-base oxide dispersion strengthened (ODS) alloys fabricated by mechanical alloying (MA) are a class of advanced materials designed for application where creep and oxidation resistance are paramount. This is due to the pinning of the dislocation movement made by the nanometric in size particles. The strength is further enhanced by the development of a coarse-grained microstructure during annealing at high temperature (1330 °C) and leads to the recovery of the material followed by abnormal grain growth.

Recrystallization and recovery process play a crucial role in the development of the textural and microstructural properties that largely affects different material properties. There are three main features that make the recovery process in the ODS

alloys different from the conventional steels produced by casting. The first one is the exceptionally high temperature at which the process takes place. It implies homologous temperatures the order of 0.9 melting temperature (T_M). The second one is the change in the grain orientation. In the as-received state the α -fiber ($\langle 110 \rangle$ ||RD) is the main component of the texture with a weak $\langle 112 \rangle$ ||RD. This weak component becomes the main coarse-grain orientation. The third feature that makes this process different from the conventional is that the dispersoids coarse during the recrystallization process.

9.3. Objectives

It is assumed that the development of the coarse-grained microstructure is due to a nucleation followed by an abnormal grain growth (or secondary recrystallization). However, it is difficult to find studies on the microstructural evolution that clarify the mechanisms involved in the abnormal grain growth, as well as a complete characterization of the intermediate stages of the process. Therefore, this thesis pursues several goals. The general objective is to describe the mechanisms involved in the process that occurs when the material is subjected to high temperature heat treatment. Similarly, the specific objectives are an in-depth characterization of the evolution of dispersoids and the effect of small cold deformations have on the final microstructure after heat treatment. This would imply a full understanding of the effect of high temperature on the material that can open the window for the use of these materials for new applications due to the microstructural control in order to achieve the morphology, grain size and texture suitable for the intended application.

9.4. Results

9.4.1. Microstructure evolution during recovery process

The results presented indicate that there is no nucleation stage so that the alloy undergoes a recovery process consisted in two well different stages: extended recovery followed by an abnormal grain growth. The initial microstructure consisted in subgrains of sub-micrometer sizes with strong texture in which grains are oriented in such a way that the $\langle 110 \rangle$ direction is parallel to the rolling direction (RD), i.e., $\langle 110 \rangle$ ||RD (α fiber) which becomes coarse grains of millimeter size, with orientations $\langle 112 \rangle$ ||RD. In addition, during the first stage of the recovery process the particles play a crucial role pinning the high angle grain boundaries (HAGB) movement. The problem is derived from the need to use, for the generation of the coarse grain, temperatures as high as 0.9 T_M which imply changes in the oxides, due to the Ostwald ripening mechanism, as coarsening, particle

agglomeration, etc, what negatively affect to the creep resistance. The average size increases from 19 to 87 nm while the extended recovery process goes on. However, the main remarkable feature is the difference in the coarsening rates which is not homogeneous in the sample. The largest oxides are located at the HAGB, on the other hand, the smallest ones are located inside the grains.

As precipitation appeared to perform an important role in the recovery process, it was necessary to determine if a special pattern of inter-granular and intra-granular distribution of dispersoids exists. A deep characterization of the dispersoids with a combination of HRTEM and STEM allow us to find different kind of particles such as complex Y–Al oxides as well as Y_2O_3 , large Al_2O_3 and Ti(C,N). All the particles analyzed that are located at the HAGB coarsen faster than those inside the grains, regardless of their structure and nature.

During the recovery process the LAGBs increases their frequency what trigger a mechanism known as orientation pinning. This phenomenon implies a strong hard-impingement of HAGBs of the grains with the $\langle 110 \rangle \parallel RD$ texture due to their low mobility. Boundaries of grains with the weak texture ($\langle 112 \rangle \parallel RD$) will have less pinning due to the lack of LAGBs inside their grains. Once the HAGBs of the grains with the weak texture are unpinned by the coarse particles they will move faster than HAGBs of the grains with the strong texture. These grains, $\langle 112 \rangle \parallel RD$, are present in the initial microstructure since no nucleation stage was observed.

9.4.2. Low Deformation effects over the recovery microstructure

Many of the applications of these materials involve fabrication routes that include cold rolling steps which modify the microstructure and texture of the material. These changes in microstructure and texture after annealing, necessarily, involve changes in the final microstructure. Therefore, the effect of different cold deformation percentages, prior to recovery heat treatment, has also been studied. The results indicate that the higher the deformation percentage, the more heterogeneous texture where some of the components of the α -fibre are lost in favor of others of the γ -fibre (i.e., $\langle 111 \rangle \parallel IND$). Moreover, the recovery microstructure consists of more refine and more isotropic grains due to the variation in the deformation texture and to the more homogeneous distribution of the low angle grain boundaries which directly affect on the recovery mechanism inhibiting the abnormal grain growth. This is featured by an exothermic peak in the curve obtained with DTA at 1354 °C due to the severe decrease of the superficial area of the boundaries.

In addition, it has been seen that deformation causes changes in the recovery mechanisms. After a deformation of 5% a new endothermic peak (around 1200 °C) is observed. Moreover, the higher the deformation, the higher the intensity of the endothermic peak.

9.5. Conclusions

1. For the first time, mechanisms involved in the process that takes place when the material is subjected at high temperature heat treatments have been identified. It corresponds with a recovery mechanism in which could be differentiated two subsequent stages: extended recovery and abnormal grain growth.

2. The extended recovery stage is featured by a geometrical change in grain morphology, no nucleation stage, increase in percentage of LAGBs and no significant change in material texture although there is a strengthening in the texture component towards the $\{001\}\langle 110 \rangle$ due to subgrain rotation.

3. The increase of LAGBs is the responsible of the orientation pinning mechanism. It implies the pinning of the HAGBs of the grains with the preferential texture and higher HAGBs rates of the weak texture grains ($\langle 112 \rangle$ IIRD). These grains with the weak texture are the germ of the abnormal grain growth (second stage of the global process) what imply the selective growth of grains, present in the initial microstructure.

4. A recovery temperature as high as $0.9 T_M$ might be explained in basis on two combined effects. On one hand the coarsening of oxide particles that lose their ability to pin the grain boundaries and a second effect might be due to orientation pinning effect triggered by the presence of a homogeneous and intense α -fibre texture.

5. The application of transmission electron microscopy techniques has allowed us to conclude that, large particles (100 nm), identified as Al_2O_3 and $Ti(C,N)$, and other smaller (5 nm), identified as Y_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$ garnet (YAG) and $YAlO_3$ hexagonal (YAH) are present in the as-received state. The distribution of the oxides is homogeneous and there were no preferential sites of accumulation as HAGBs.

6. Coarsening of the particles during the heat treatment takes place by the Ostwald ripening mechanism which leads to the appearance of agglomerations (related mainly with Al_2O_3 and $Ti(C,N)$), dissolution of Y_2O_3 and its combination with Al to form $YAlO_3$

(YAP). Particles at the HAGBs coarse faster than particles inside the grain but there is no preferential type of dispersoid at the grain boundary, so type of dispersoid is not a factor controlling the recovery process.

7. The second stage of the global recovery process, i.e. abnormal grain growth, takes place due to the large mobility differences in the boundaries. Once boundaries are unpinned by the particles the grains grow in function of their specific mobility. This leads to the selective growth of grains, present in the initial microstructure, with orientations $(110)\langle 112 \rangle$ and misorientations of $30 - 45^\circ$ around the $\langle 110 \rangle$ axis because of the higher mobility of their boundaries.

8. The excess of Ti that is not incorporate into the $Ti(C,N)$ particles does not encapsulate the oxides forming a core-shell structure, but remains in solid-solution in the matrix. The analysis carried out with atom probe tomography let us to conclude that Ti in solid-solution segregates at the high angle grain boundaries. This might affect subsequent grain boundary migration during recovery; hence the boundaries without orientation pinning and without Ti segregated will have higher rates. The precipitation of Ti-rich particles at the boundaries during heat treatment has not been observed.

9. It is observed, by Differential Thermal Analysis, that abnormal grain growth is featured by an exothermic peak at 1354°C due to the dramatically decrease superficial area of the grain boundaries. Low cold deformations previous to the heat treatment inhibit the abnormal grain growth due to the generation of more heterogeneous and less intense deformation textures that causes the disappearance of the orientation pinning effect.

10. It has been observed that the recovery process is featured by the existence of an exothermic peak with a maximum at 1230°C . This peak loses intensity and the location of its maximum occurs at lower temperatures with increasing deformation. The higher the deformation the higher the stored energy which justifies the progressive decrease in the area under the DTA curve, indicating the smaller amount of energy needed for the process to take place and further grain refinement.

11. It has been detected the existence of an endothermic peak around the temperature of 1200°C that intensifies with increasing deformation, which suggest that deformation induces a change of the mechanism in the recovery process in the alloy PM2000. Carrying out a more thorough work is needed to confirm this fact.

12. The comparison of experimental results with the predictions of FEM developed by Toda-Caraballo et al. [89] let us to conclude that the residual stress accommodated in the deformation bands could be the responsible parameter for accelerating the beginning of grain growth, decreasing the recovery temperature, due to the stimulation of the grain boundaries movement located in these bands.

10. REFERENCIAS

- [1] L. Guo, C. Jia, B. Hu, H. Li, *Material Science and Engineering A*, 527 (2010) 5220.
- [2] T. Leino, J. Kärki, P. Vainikka, M. Orjala, L. Díez, C. Cortés, H. van Putten, D. Bosma, A. Tortosa-Masia, A. Otter, F. Klemm, S. Mabbutt, N. Simms, J. Oakey, E. Kakaras, N. Koukouzas, P. Grammelis, D. Chua, I. Rampidis, A. Anttila, Report EUR22994EN: Development of advanced monitoring methods to improve boiler availability and performance, Directorate-General for Research of European Union, Luxembourg, 2008.
- [3] K. Furukawa, The combined system of accelerator molten salt breeder (AMSB) and molten salt converter reactor (MSCR), Japan-US Seminar on Thorium Fuel Reactors, Naora, Japan, October 1982.
- [4] C.D. Bowman E.D. Arthur, P.W. Lisowski, G.P. Lawrence, R.J. Jensen, J.L. Anderson, B. Blind, M. Cappiello, J.W. Davidson, T.R. England, L.N. Engel, R.C. Haight, H.G. Hughes III, J.R. Ireland, R.A. Krakowski, R.J. LaBauve, B.C. Letellier, R.T. Perry, G.J. Russell, K.P. Staudhammer, G. Versamis, W.B. Wilson, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 320 (1992) 336.
- [5] F. Carminati R. Klapisch, J.P. Revol, Ch. Roche, J.A. Rubio, C. Rubbia, An Energy Amplifier for Cleaner and Inexhaustible Nuclear Energy Production Driven by a Particle Beam Accelerator, CERN/AT/93-47(ET)Report, 1993.
- [6] A. Abanades, Heat Deposition and Materials Damage in the Window target of the Gas Cooled Reactor Core (PDS-XADS), 6th Technical meeting on PDS-XADS, 24 March 2004, Karlsruhe.
- [7] A. Alamo, Irradiation Effects in Martensitic Steels under Neutron and Proton Mixed Spectrum (SPIRE), EU CONTRACT N°FIKW – CT – 2000 – 00058, 5th Euratom Frame Program (1998-2002).

- [8] J.U. Knebel, Overview of the integrated project EUROTRANS (European research Programma for the Transmutation of high level nuclear waster in a accelerator driven system), Third Annual Idaho State University Workshop on Accelerator-Driven Sub-critical System (ADSS) Experiments, Agenda June 1 & 2, 2005.
- [9] <http://myrrha.sckcen.be/>.
- [10] D.J. Gooch, Proceedings of the 5th International Charles Parsons Turbine Conference, Institute of Materials, London 2000, p. 201.
- [11] J.S. Benjamin, Metallurgical and Materials Transactions, 1 (1970) 2943.
- [12] C. Capdevila, H.K.D.H. Bhadeshia, Advance Engineering Materials, 5 (2003) 232.
- [13] H.K.D.H. Bhadeshia, Material Science and Engineering A, 64 (1997) 223.
- [14] Boletín Informativo de la Sociedad Española de Materiales, 8 (2009), ISSN: 1989-2535 (<http://sociemat.net>).
- [15] The ITER Project. European Fusion Development Agreement (www.efda.org/the_iter_project/index.htm)
- [16] S.J. Zinkle, J.T. Busby, Materials Today, 12 (2009) 12.
- [17] I. Charit, K.L. Murty, Journal of Metals, 62 (2010) 67.
- [18] U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV Nuclear Energy Systems (December 2002).
- [19] W.R. Corwin, Nuclear Energy Technology, 38 (2006) 591.
- [20] F. Abe, T. Noda, M. Okada, Journal of Nuclear Materials, 195 (1992) 51.
- [21] M.J. Alinger, G.R. Odette, D.T. Hoelzer, Acta Materialia, 57 (2009) 392.
- [22] G.R. Odette, M.J. Alinger, B.D. Wirth, Annual Review of Materials Research, 38 (2008) 471.
- [23] H. Trinkaus, B.N. Singh, Journal of Nuclear Materials, 323 (2003) 229.
- [24] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida, M. Fukiwara, Journal of Nuclear Materials, 204 (1993) 65.
- [25] Shigeharu Ukai, Masayuki Fujiwara, Journal of Nuclear Materials, 307 (2002) 749.
- [26] R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman, D.T. Hoelzer, Journal of Nuclear Materials, 341 (2005) 103.
- [27] B. Fournier, Journal of Nuclear Materials, 430 (2012) 142.
- [28] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, Journal of Nuclear Materials 329 (2004) 347.
- [29] M.K. Miller, E.A. Kenik, L. Heatherly, D.T. Hoelzer, P.J. Maziasz, Materials Science and Engineering A, 353 (2003) 140.
- [30] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik, K.F. Russell, Intermetallics, 13 (2005) 387.
- [31] M.K. Miller, K.F. Russell, D.T. Hoelzer, Journal of Nuclear Materials, 351 (2006) 261.
- [32] T.R. Allen, J. Gan, J.I. Cole, M.K. Miller, J.T. Busby, S. Shutthanandan, S. Thevuthasan, Journal of Nuclear Materials, 375 (2008) 26.

- [33] M.J. Alinger, B.D. Wirth, H.-J. Lee, G.R. Odette, *Journal of Nuclear Materials* 367 (2007) 153.
- [34] L.M. Husing (Presentación en el Fast Reactor Materials Workshop, U.C. Santa Barbara, 22-24 Marzo, 2010).
- [35] R. Lindau, A. Möslang, M. Rieth, M. Klimiankou, E. Materna-Morris, A. Alamo, A.A.F. Tavassoli, C. Cayron, A.M. Lancha, P. Fernandez, N. Baluc, R. Schäublin, E. Diegele, G. Filacchioni, J.W. Rensman, B.V.D. Schaaf, E. Lucon, W. Dietz, *Fusion Engineering and Design*, 75-79 (2005) 989.
- [36] T. Auger, Z. Hamouche, L. Medina-Almazán, D. Gorse, *Journal of Nuclear Materials*, 377 (2008) 253.
- [37] J. Chao, C. Capdevila, M. Serrano, A. Garcia-Junceda, J.A. Jimenez, G. Pimentel, E. Urones-Garrote, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44 (2013) 4581.
- [38] Proyecto coordinado ENE-2006-15-170-C0201: Estudio de los procesos de recristalización en superaleaciones base Fe aleadas mecánicamente con óxido de itrio, 2006.
- [39] Proyecto coordinado ENE2009-13766-C04: Desarrollo de aleaciones Fe-Cr aleadas mecánicamente con óxido de itrio para su aplicación en la ventana de reactores subcríticos guiados por acelerador (ADS), 2009.
- [40] D.M. Jaeger, A.R. Jones, *Proceedings of Conference on Materials for Advanced Power Engineering*, Ed. Kluwer Academic Publications, (1994), 1515.
- [41] F.G. Wilson, B.R. Knott, C.D. Desforges, *Metallurgical Transactions A*, 9 (1978) 275.
- [42] G. Pimentel, J. Chao, C. Capdevila, *Journal of Metals*, 66 (2014) 780.
- [43] C. Capdevila, H. K. D. H. Bhadeshia, *Advanced Engineering Materials*, 2 (2001) 647.
- [44] C. Capdevila, Y.L. Chen, N.C.K. Lassen, A.R. Jones, H.K.D.H. Bhadeshia, *Materials Science and Technology*, 17 (2001) 693.
- [45] C. Capdevila, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36 (2005) 1547.
- [46] C. Capdevila, Y.L. Chen, A.R. Jones, H.K.D.H. Bhadeshia, *ISIJ International*, 43 (2003) 777.
- [47] H.P. Stüwe, J. Faustmann, *Introducción a las texturas de los materiales metálicos*, Ed. Montecorvo (1969).
- [48] J.I. Verdeja, G. Fernández, *RDM Revista de Minas*, 7 (1997) 77.
- [49] D. Mesa, *Informador Técnico (Colombia)*, 74 (2010) 64.
- [50] V. Randle, O. Engler, *Introduction to Texture Analysis: Macrotecture, Microtexture and Orientation Mapping*. Gordon and Breach Science (2000).
- [51] T. Maitland, S. Sitzman, *Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples*, Wang, Zhong Lin (Eds.), *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications* (2007), p.41-75.

- [52] H.J. Bunge, C. Esling, *Acta Crystallographica A*, 41 (1985) 59.
- [53] H.J. Bunge, *Texture analysis in materials science mathematical methods*. Butterworths & Co. (1982).
- [54] Luis E. Fuentes Cobas, Maria Fuentes Montero. *La relación struct-simetria-propiedades en cristales y policristales*, Reverte ediciones 2008, pp.125.
- [55] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, first ed. Great Britain, Pergamon 1995.
- [56] W.B. Hutchinson, *Mechanisms of recrystallization and texture evolution in cold-rolled steels*, N. Hansen, D. Juul Jensen, Y.L. Liu, B. Ralph (Eds.), 16th Proceedings Riso International Symposium (2000) p. 91.
- [57] R.K. Ray, J.J. Jonas, R.E. Hook, *International Materials Review*, 39 (1994) 129.
- [58] H. Inagaki, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 28 (1987) 251.
- [59] U.V. Schlippenbach, K. Lücke, ICOTOM 8. *Proceedings of the 8th International Conference on Textures of Materials*, Warrendale, PA. Metallurgical Society of AIME, 1988, p. 861.
- [60] W.B. Hutchinson, *International Metals Review*, 29 (1984) 25.
- [61] T. De Cock, C. Capdevila, F. G. Caballero, C. García De Andrés, *Materials Science and Engineering A*, 519 (2009), 9.
- [62] C. Capdevila, M.K. Miller, F.A. Lopez, G. Pimentel, J. Chao, *Philosophical Magazine*, 93 (2013) 1640.
- [63] G. Pimentel, C. Capdevila, M.J. Bartolome, J. Chao, M. Serrano, A. Garcia-Junceda, M. Campos, J.M. Torralba, J. Aldazabal, *Revista de Metalurgia*, 48 (2012) 303.
- [64] C. Capdevila, U. Miller, H. Jelenak, H.K.D.H. Bhadeshia, *Materials Science and Engineering A*, 316 (2001) 161.
- [65] G. Pimentel, I. Toda-Caraballo, J. Chao, C. Capdevila, *Journal of Materials Science*, 47 (2012) 5605.
- [66] B. Leng, S. Ukai, Y. Sugino, O. Tang, T. Narita, S. Hayashi, F. Wan, S. Ohtsuka, T. Kaito, *ISIJ International*, 51 (2011) 951.
- [67] B. Leng, S. Ukai, T. Narita, Y. Sugino, O. Tang, N. Oono, S. Hayashi, F. Wan, S. Ohtsuka, T. Kaito, *Materials Transactions*, 53 (2012) 652.
- [68] P. Krautwasser, A. Czyrska-Filemonowicz, M. Widera, F. Carsughi, *Materials Science and Engineering A*, 177 (1994) 199.
- [69] G.B. Schaffer, M.H. Loretto, R.E. Smallman, J.W. Brooks, *Acta Metallurgica*, 37 (1989) 2551.
- [70] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Moslang, J. Schroder, *Powder Metallurgy*, 48 (2005) 277.
- [71] P. Lin, G. Palumbo, J. Harase, K.T. Aust, *Acta Materialia*, 44 (1996) 4677.

- [72] Y. Hayakawa, M. Muraki, J. Spuznar, *Acta Materialia*, 46 (1998) 1063.
- [73] Y. Hayakawa, M. Kurosawa, *Acta Materialia*, 50 (2002) 4527.
- [74] H. Homma, W.B. Hutchinson, *Acta Materialia*, 51 (2003) 3795.
- [75] A. Morawiec, *Scripta Materialia*, 64 (2011) 466.
- [76] L. Cheng, N. Zhang, P. Yang, W.M. Mao, *Scripta Materialia*, 67 (2012) 899.
- [77] Y. Onuki, R. Hongo, K. Okayasu, H. Fukutomi, *Acta Materialia*, 61 (2013) 1294.
- [78] N. Chen, S. Zaefferer, L. Lahn, K. Gunther, D. Raabe, *Materials Science Forum*, 408-412 (2002) 949.
- [79] N. Chen, S. Zaefferer, L. Lahn, K. Gunther, D. Raabe, *Acta Materialia*, 51 (2003) 1755.
- [80] K. Verbeken, L. Kestens, *Materials Science Forum*, 467-470 (2004) 941.
- [81] K. Verbeken, L. Kestens, *Materials Science Forum*, 495-497 (2005) 1189.
- [82] S. Ukai, S. Mizuta, T. Yoshitake, T. Okuda, S. Hagi, M. Fujiwara, T. Kobayashi, *Journal of Nuclear Materials*, 283-287 (2000) 702.
- [83] T. Narita, S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, T. Kobayashi, *Nuclear Science and Technology*, 41 (2004) 1008.
- [84] T.S. Chou, H.K.D.H. Bhadeshia, *Metallurgical Transactions A*, 24 (1993) 773.
- [85] H. Regle, A. Alamo, *Journal de Physique IV, Colloque C7, supplement au Journal de Physique* 111, 3 (1993) 727.
- [86] H. Okada, S. Ukai, M. Inoue, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 33 (1996) 936.
- [87] C-L. Chen, G.J. Tatlock, A.R. Jones, *Materials Science Forum*, 638-642 (2010) 3833.
- [88] C. Capdevila, I. Toda-Caraballo, G. Pimentel, J. Chao, *Metals and Materials International*, 18 (2012) 799.
- [89] I. Toda-Caraballo, J. Chao, L.E. Lindgrenb, C. Capdevila, *Scripta Materialia*, 62 (2010) 41.
- [90] H. Inagaki, *ISIJ International*, 34 (1994) 313.
- [91] H.D. Hedrich, *New materials by mechanical alloying techniques*, E.D. Artz, L. Schultz (Eds.), Kluwer Academic Press, Berlin (1986), p. 217.
- [92] G.P. DeGaudenzi, F. Uberti, F. Bregani, G.P. Toledo, *Materials for Advanced Power Engineering Part II*, D. Coutsouradis, E. Bachelet, R. Brentaud, P. Esslinger, J. Ewald, I. Kvernes, Y. Lindblom, D.B. Meadowcroft, V. Regis, R.B. Scarlin, K. Schneider, R. Singer (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994), p. 1563.
- [93] M.J. Fleetwood, *Materials Science and Technology*, 2 (1986) 1176.
- [94] J.D. Whittenberger, *Metallurgical Transactions A*, 10 (1979) 1285.
- [95] D. Sporer, O. Lang, *Proceedings in Materials for Advanced Power Engineering Part II*, D. Coutsouradis, E. Bachelet, R. Brentaud, P. Esslinger, J. Ewald, I. Kvernes, Y.

- Lindblom, D.B. Meadowcroft, V. Regis, R.B. Scarlin, K. Schneider, R. Singer (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994), p. 1469.
- [96] D. Sporer, K. Lempenauer, Proceedings in 13th International Plansee Seminars, H. Bildstein, R. Eck (Eds.), Metallwerk Plansee, Reutte, Austria (1993), p. 796.
- [97] D. Sporer, G. Korb, Proceedings of 12th International conference on Structural Applications of Mechanical Alloying, John J. DeBarbadillo, F.H. Froes, R.B. Schwarz (Eds.), ASM International, Vancouver, British Columbia, Canada (1993), p. 109.
- [98] W.B. Hutchinson, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, 357 (1999) 1471.
- [99] M.N. Alam, Proceedings of the Royal Society of London A, 221 (1954) 224.
- [100] J.A. Venables, C.J. Harland, Philosophical Magazine, 27 (1973) p1193.
- [101] V. Randle, Microtexture determination and its applications, The Institute of materials, London (1992).
- [102] Robert A. Schwarzer, David P. Field, Brent L. Adams, Mukul Kumar, Adam J. Schwartz, Present state of electron backscatter diffraction and prospective developments, Adam J. Schwartz, Mukul Kumar, Brent L. Adams, David P. Field (Eds.), Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, Second Edition, Springer (2009), p. 1-20.
- [103] R.P. Goehner, J.R. Michael, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 101 (1996) 301.
- [104] A. Fukami, Specimen Preparation Techniques for Electron Microscopy, Jeol News, Tokio, 1967.
- [105] M.K. Miller, Atom probe tomography: analysis at the atomic level, Springer, New York (2000), p. 28–34.
- [106] M.K. Miller, R.G. Forbes, Materials Characterization, 60 (2009) 461.
- [107] P. Cizek, B.P. Wynne, Materials Science and Engineering A, 230 (1997) 88.
- [108] C. Capdevila, M.K. Miller, G. Pimentel, J. Chao, Scripta Materialia, 66 (2012) 254.
- [109] M.C. Somani, K. Muraleedharan, N.C. Birla, V. Singh, Y.V.R.K. Prasad, Metallurgical and Materials Transactions A, 25 (1994) 1693.
- [110] M.M. Baloch, H.K.D.H. Bhadeshia, Materials Science and Technology, 6 (1990) 1236.
- [111] R.L. Every, M. Hatherly, Texture, 1 (1974) 183.
- [112] J.C. Walker, K.M. Berggreen, A.R. Jones, C.J. Sutcliffe, Advanced Engineering Materials, 11 (2009) 541.
- [113] L. Zhang, S. Ukai, T. Hoshimo, S. Hayashi, X. Qu, Acta Materialia, 57 (2009) 3671.
- [114] T. Okuda, M. Fujiwara, Journal of Materials Science Letter, 14 (1995) 1600.
- [115] C.H. Zhang, A. Kimura, R. Kasada, H. Kishimoto, Y.T. Yang, Journal of Nuclear Materials, 417 (2011) 221.

- [116] B. Ralph, K.J. Kurzydowski, A. Chojnacka, *Journal of Materials Science*, 29 (1994) 3964.
- [117] P.J. Evens, J.W. Martin, E.A. Little, *Materials Science and Technology*, 8 (1992) 531.
- [118] M.A. Miodownik, A.J. Wilkinson, J.W. Martin, *Acta Materialia*, 46 (1998) 2809.
- [119] W. Ostwald, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 37 (1901) 385.
- [120] P.W. Voorhees, R.J. Schaefer, *Acta Metallurgica*, 35 (1987) 327.
- [121] C-L. Chen, P. Wang, G.J. Tatlock, *Materials at High Temperatures*, 26 (2009) 299.
- [122] Ceri A. Williams, George D.W. Smith, Emmanuelle A. Marqui, *Scripta Materialia*, 67 (2012) 108.
- [123] J.L. Bechade, D. Menuť, M.L. Lescoat, B. Sitaud, S. Schlutin, P.L. Solari, I. Llorens, H. Hermange, Y. de Carlan, J. Ribis, L. Toulbi, *Journal of Nuclear Materials*, 428 (2012) 183.
- [124] P. He, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Moslang, *Journal of Nuclear Materials*, 428 (2012) 131.
- [125] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H.S. Cho, H. Kishimoto, A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 367–370 (2007) 222.
- [126] A. Czyrska-Filemonowicz, D. Clemens, W.J. Quadackers, *Journal of Materials Processing Technology*, 53 (1995) 93.
- [127] L.S. Darken, R.W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York (1953).
- [128] Luke L. Hsiung. HRTEM study of oxide nanoparticles in Fe-16Cr ODS ferritic steel developed for fusion energy, A. Mendez-Vilas, J. Diaz (Eds.), *Microscopy: science, technology, applications and education*. Formatex 2010, p.1811-1819.
- [129] M.A. Miodownik, J.W. Martin, E.A. Little, *Journal of Materials Science Letter* 12 (1993) 834.
- [130] C.L. Briant, *Metallurgical Transactions A*, 21 (1990) 2339.
- [131] I. Toda-Caraballo, C. Capdevila, G. Pimentel, C.G. De Andrés, *Computational Materials Science*, 68 (2013) 95.
- [132] T.S. Chou, H.K.D.H. Bhadeshia, *Materials Science and Technology*, 9 (1993) 890.
- [133] T.S. Chou, H.K.D.H. Bhadeshia, *Materials Science and Technology*, 11 (1995) 1129.
- [134] F. Scholz, J.H. Driver, E. Woldt, *Scripta Materialia*, 40 (1999) 949.
- [135] I.L. Dillamore, C.J.E. Smith, T.W. Watson, *Journal of Metal Science*, 1 (1967) 49.
- [136] R.L. Every, M. Hatherly, *Texture*, 2 (1973) 1.
- [137] W.B. Hutchinson, L. Ryde, *Mechanisms, kinetics and crystallography of recrystallisation in cold rolled steels*, N. Hansen, D. Juul Jensen, Y.L. Liu, B. Ralph (Eds.), *Proceedings Riso International Symposium* (1995) p. 105.
- [138] M.R. Barnett, *ISIJ International*, 38 (1998) 78.

- [139] B.J. Duggan, G.L. Liu, Y.Y. Tse, Nucleation of recrystallisation in IF steel, T. Sakai, H.G. Suzuki (Eds.), Proceedings 4th International Conference on Recrystallization and Related Phenomena. Japan Institute of Metals (1999) p. 367.
- [140] F.J. Humphreys, M. Hatherly, Recrystallization and related annealing phenomena, first ed. Great Britain, Pergamon 1995, p.261.
- [141] W.C. Leslie, J.T. Michalar, F.N. Aul, Iron and its dilute substitutional solid solutions, Spencer and Werner (Eds.), Interscience, New York 1963, p. 119.
- [142] F.J. Humphreys, *Acta Metallurgica*, 25 (1977) 1323.
- [143] Olaf Engler, Moo-Young Huh, *Materials Science and Engineering A*, 271 (1999) 371.
- [144] H. Gudmundsson, D. Brooks, J.A. Wert, *Acta Metallurgica et Materialia*, 39 (1991) 19.
- [145] R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D. Juul Jensen, M.E. Kassner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett, *Materials Science and Engineering A*, 238 (1997) 219.
- [146] M.T. Lyttle, J.A. Wert, *Journal of Materials Science*, 29 (1994) 3342.
- [147] D. Juul Jensen, Effects of orientation and growth during recrystallization. Microstructural and Crystallographic Aspects of Recrystallization, N. Hansen, D. Juul Jensen, Y.L. Liu, B. Ralph (Eds.), Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark (1995), p.119.
- [148] C. Zener quoted by C.S. Smith, *Transactions of the Metallurgical Society A.I.M.E.*, 175 (1948) 15.
- [149] D. Juul Jensen, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43 (1995) 4117.
- [150] R.A. Vadermeer, D. Juul Jensen, *Interface Science*, 6 (1998) 95.
- [151] B. Dubiel, W. Osuch, M. Wróbel, P.J. Ennis, A. Czyrsk-Filemonowicz, *Journal of Materials Processing Technology*, 53 (1995) 121.
- [152] K.C. Thompson-Russell, *Planseeber Pulvermetallurgica*, 25 (1974) 155.
- [153] L. Kestens, N. Yoshinaga, D. Vanderscheuren, B.C. De Cooman, Texture changes during the late stages of recrystallisation of a cold rolled and annealed ultra low carbon steel, T. Sakai, H.G. Suzuki (Eds.), Proceedings 4th International Conference on Recrystallization and Related Phenomena. Japan Institute of Metals (1999), p. 745.
- [154] I. Toda-Caraballo, P.D. Bristowe, C. Capdevila, *Acta Materialia*, 60 (2012) 1116.
- [155] C. García Cordovilla, E. Louis, *Scripta Metallurgica*, 18 (1984) 549.
- [156] J.F. Nicholas, *Australian Journal of Physics*, 9 (1956) 425.
- [157] M.J. Starink, *International Materials Reviews* 49 (2004) 191.
- [158] F. Scholz, E. Woldt, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64 (2001) 895.
- [159] T.S. Chou, H.K.D.H. Bhadeshia, *Materials Science and Engineering A*, 189 (1994) 229.

- [160] J. Nutting, S. Ubhi, T.A. Hughes, Proceedings of International Conference on Oxide Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying, J.S. Benjamin (Ed.), IncoMAP, UK (1981), p. 33.
- [161] C.H. Li, E.H. Edwards, J. Washburn, E.R. Parker, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 223.
- [162] M. Winning, G. Gottstein, L.S. Shvindlermann, *Acta Materialia*, 49 (2001) 211.
- [163] B. Hutchinson, B. Wynne, *Materials Science Forum*, 550 (2007) 149.

11. ANEXO I: PUBLICACIONES

PROCEEDINGS

- [1] J. Chao, M. Serrano, A. García-Junceda, J.A. Jiménez, **G. Pimentel**, C. Capdevila, "Effect of aging at 475 ° C on the low fracture toughness in terms of impact in the Fe₂₀Cr₆Al_{0.5}Y₂O₃ alloy", XIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Alcoy, Alicante, España (2012).
- [2] **G. Pimentel**, C. Capdevila, J. Chao, V. Amigó, "Recrystallization mechanism in Fe₂₀Cr₆Al ODS alloy", International Symposium on Plastic Deformation and Texture Analysis, Alcoy, Alicante, España (2012).
- [3] C. Capdevila, M. K. Miller, **G. Pimentel**, E. Urones-Garrote, J. Chao, "Al distribution and simultaneous precipitation of β' phase during the phase separation α - α' in an ODS alloy Fe-20%Cr-6%Al", XII Congreso Nacional de Materiales, Alicante, España (2012).
- [4] **G. Pimentel**, E. Urones-Garrote, M.J. Bartolomé, C. Capdevila, "Microstructural evolution during the continuous recrystallization and abnormal grain growth process in the ODS alloy Fe-Cr-Al", XII Congreso Nacional de Materiales, Alicante, España (2012).
- [5] C. Capdevila, M. K. Miller, I. Toda-Caraballo, **G. Pimentel**, J. Chao, "Effect of Elastic Stress on Phase Separation in Fe-20%Cr-6%Al-0.5%Ti ODS alloy", TMS Proceedings, San Diego, USA (2011).

- [1] **G. Pimentel**, K. Dawson, E. Urones-Garrote, T. Boegelein, M.M. Aranda, G.J. Tatlock, C. Capdevila, M.K. Miller, "HAGBs characterization during the recrystallization process of a Fe-20Cr-6Al ODS alloy". Sometido para su publicación a la revista Metallurgical and Materials Transactions A.
- [2] **G. Pimentel**, J. Chao, C. Capdevila, "Recrystallization process in Fe-Cr-Al ODS alloy PM2000: microstructural evolution and recrystallization mechanism", Journal of Metals, 66 (2014) 780-792.
- [3] J. Chao, C. Capdevila, M. Serrano, A. Garcia-Junceda, J.A. Jimenez, **G. Pimentel**, E. Urones-Garrote, "Notch Impact Behavior of Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Fe20Cr5Al alloy", Metallurgical and Materials Transactions A, 44 (2013) 4581-4594.
- [4] I. Toda-Caraballo, C. Capdevila, **G. Pimentel**, C.G. De Andrés, "Drag Effects on Grain Growth Dynamics", Computational Materials Science, 68 (2013) 95-106.
- [5] C. Capdevila, M.K. Miller, F.A. Lopez, **G. Pimentel**, J. Chao, "Reverse $\alpha - \alpha'$ Phase Separation in Fe-20Cr-6Al Alloy", Philosophical Magazine, 93 (2013) 1640-1651.
- [6] **G. Pimentel**, I. Toda-Caraballo, J. Chao, C. Capdevila, "Role of strain heterogeneity on recrystallisation of oxide dispersion strengthened Fe-Cr-Al alloys for high-temperature applications", Journal of Materials Science, 47 (2012) 5605-5016.
- [7] **G. Pimentel**, C. Capdevila, M.J. Bartolome, J. Chao, M. Serrano, A. Garcia-Junceda, M. Campos, J.M. Torralba, J. Aldazabal, "Advanced FeCrAl ODS steels for high-temperature structural applications in energy generation systems", Revista de Metalurgia, 48 (2012) 303-316.
- [8] C. Capdevila, I. Toda-Caraballo, **G. Pimentel**, J. Chao, "Influence of plastic deformation on recrystallized microstructure of Fe-base ODS alloy", Metals and Materials International, 18 (2012) 799-804.
- [9] M.M. Aranda, **G. Pimentel**, J. Cornide, C. Capdevila, "Austenite-to-pearlite isothermal decomposition mechanisms in a 0.44C-0.73Mn steel", Revista de Metalurgia, 48 (2012) 132-146.

[10] C. Capdevila, M.K. Miller, **G. Pimentel**, J. Chao, "Influence of recrystallization on phase separation kinetics of oxide dispersion strengthened Fe–Cr–Al alloy", *Scripta Materialia*, 66 (2012) 254-257.