



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Programa de Graduados en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Aleaciones súper austeníticas estabilizadas con (Nb, V o Ti) expuestas en sales fundidas aplicadas en plantas térmicas concentradoras solares y salinas

Tesis para optar al grado académico de Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales.

Investigador Responsable:

Jesus Alfredo Ramírez Briceño.

Tutores Responsable:

Dr. David Rojas Jara.

Dr. Manuel Francisco Meléndrez Castro.

Fecha y Lugar:

Concepción-Chile

Agosto 2023

©2023 Jesus Alfredo Ramirez Briceño

Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.

¶

Índice

1	CAPITULO I:	19
	Introducción	19
2	CAPITULO II:	24
	Marco Teórico.....	24
	2.1 Plantas térmicas de Concentración Solar	24
	2.2 Aceros Inoxidables Superausteníticos (SASS)	29
	2.2.1 Elementos aleantes	32
	2.2.2 Precipitados	36
	2.3 Termofluencia	37
	2.3.1 Curvas de termofluencia y características.....	37
	2.3.2 Métodos paramétricos	40
	2.3.3 Método de Larson-Miller	40
	2.3.4 Fundamento teórico.....	40
	2.4 Corrosión.....	43
	2.4.1 Corrosión electroquímica	43
	2.4.2 Corrosion a alta temperatura	45
	2.4.3 Corrosión en sales fundidas	52
	2.4.4 Mecanismos de Corrosión.....	53
	2.5 Hipótesis de trabajo.....	58
	2.6 Objetivo general	59
	2.7 Objetivos Específicos.....	59
3	Capitulo III:.....	60
	Metodología Experimental.....	60
	3.1 Etapa Preliminar.....	61
	3.1.1 Corrosion Electroquímica	62
	3.2 Etapa I. Simulación y Producción.....	64
	3.2.1 Diseño y modelamiento termodinámico	65
	3.2.2 Producción de las aleaciones.....	67
	3.2.3 Tratamiento de procesado de las aleaciones.	70
	3.3 Etapa 2. Validación de las aleaciones producidas.....	72
	3.3.1 Composición Química de las aleaciones.....	72

3.3.2	Caracterización morfológica, microestructural y mecánica de las aleaciones producidas	72
3.3.3	Comportamiento mecánico de las aleaciones	75
3.4	Etapa 3. Análisis sinérgico corrosión-termofluencia de las aleaciones.....	75
3.4.1	Oxidación a Alta Temperatura de las aleaciones	76
3.4.2	Termofluencia de las aleaciones	77
3.4.3	Corrosión en Sales Fundidas de las aleaciones	78
4	CAPITULO IV.....	81
	Resultados y discusiones.....	81
4.1	Etapa Preliminar.....	82
4.1.1	Modelación Termodinámica	82
4.1.2	Caracterización Microestructural de las aleaciones	86
4.1.3	Difracción de Rayos X.....	86
4.1.4	Microscopia óptica.....	88
4.1.5	Comportamiento Electroquímico	93
4.1.6	Propiedades mecánicas.....	102
4.2	Etapa 1. Simulación y producción de los aceros inoxidable super austeníticos (A1 y A2).....	104
4.2.1	Modelación Termodinámica	106
4.2.2	Composición Química.....	118
4.2.3	Tratamientos térmicos.....	119
4.3	Etapa 2. Validación de las aleaciones producidas.....	125
4.3.1	Microestructura de Solidificación de la Aleación A1	125
4.3.2	Microestructura de Solidificación de la Aleación A2	130
4.3.3	Microestructura Final de las aleaciones A1 y A2	139
4.3.4	Propiedades Mecánicas.	148
4.4	Etapa 3. Análisis sinérgico corrosión-termofluencia en las aleaciones A1 y A2.	151
4.4.1	Comportamiento a la oxidación a alta temperatura (800 °C) de las aleaciones (A1 y A2)	151
4.4.2	Comportamiento bajo condiciones de termofluencia en aleaciones super austeníticas para aplicaciones en plantas térmicas solares.	179
4.4.3	Comportamiento de las aleaciones (A1 y A2) expuestas a sales solares fundidas a 550 °C	198
4.4.4	Ensayos de termofluencia con exposición a sales fundidas	229

5	Conclusiones	241
6	Referencias	246

Índice de Figuras

Fig. 1. Diagrama de planta térmica de energía solar concentrada [12].	25
Fig. 2. Curvas típicas de termofluencia. (a), (b) y (c) se observan las curvas de termofluencia para un metal bajo condiciones de carga y temperatura constante y en (d), (e) y (f) las curvas de velocidad de deformación [62].	39
Fig. 3. Esfuerzo de ruptura para diferentes esfuerzos en la determinación del parámetro de Larson-Miller[60].	43
Fig. 4 Diagrama esquemático del proceso de corrosión[45].	44
Fig. 5. Mecanismo de corrosión en plantas de energía solar con sistema de almacenamiento de energía térmica en sales fundidas [73].	55
Fig. 6. Esquema de trabajo para la producción, caracterización y exposición de los SASS. Fuente: Elaboración propia.	61
Fig. 7. Proceso de producción de las aleaciones. Fuente: Elaboración propia.	69
Fig. 8. Tratamientos térmicos aplicados. Fuente: Elaboración propia.	71
Fig. 9. Ensayos de oxidación a alta temperatura. Fuente: Elaboración propia.	77
Fig. 10. Ensayos de termofluencia. Fuente: Elaboración propia.	78
Fig. 11. Ensayos de corrosión en sales fundidas. Fuente: Elaboración propia.	80
Fig. 12. Equilibrio del diagrama de fase para el SASSNb, fracción volumétrica en función de la temperatura calculada por Thermo-Calc. Fuente: Elaboración propia.	84
Fig. 13. Equilibrio del diagrama de fase para el SASSNb, fracción volumétrica en función de la temperatura calculada por Thermo-Calc para SASSNbT1 y SASSNbT2. En el diagrama (γ = Austenita, σ = fase sigma). Fuente: Elaboración propia.	85
Fig. 14. Espectro de Difracción de Rayos de los precipitados: a) SASSNbT1 and b) SASSNbT2 Fuente: Elaboración propia.	88
Fig. 15. Microestructura de las muestras SASSNbT1 and SASSNbT2. a) MOP de SASSNbT1 sin ataque, b) MOP de SASSNbT1 sin ataque, c) SASSNbT1 con ataque químico, d) SASSNbT2 con ataque químico, e) MEB SASSNbT1, f) MEB SASSNbT2 . Fuente: Elaboración propia.	90

Fig. 16. Morfología de SASSNbT1 y SASSNbT2. a) Nb-MX y $M_{23}C_6$ en SASSNbT1 b) σ en SASSNbT1, c) σ en SASSNbT2, d) Nb-MX en SASSNbT2. Fuente: Elaboración propia.	92
Fig. 17. Diagramas de Espectroscopia de Impedancia electroquímica de SASS a) Nyquist a 3.5 % NaCl, b) Nyquist a 3.5 % NaBr, c) Módulos Z a 3.5 % NaCl, d) Módulos Z a 3.5 % NaBr Nyquist at 3.5 % NaBr, e) Bode ángulo a 3.5 % NaCl y f) Bode ángulo a 3.5 % NaBr. Fuente: Elaboración propia.	94
Fig. 18. Curvas de Polarización Potenciodinámica para los aceros 254SMO, SASSNbT1 SASSNbT2. a) NaCl a 3.5 % NaCl, b) NaBr a 3.5 %. Fuente: Elaboración propia.....	¡Error! Marcador no definido.
Fig. 19. DL-EPR y MOP. a) y b). DL-EPR y MOP SASSNbT1, c) y d) DL-EPR y MOP SASSNbT2 y e) y f) DL-EPR y MOP 254SMO. Fuente: Elaboración propia.....	101
Fig. 20. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A1 con respecto al % Cr. Fuente: Elaboración propia.	107
Fig. 21. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A1 con respecto al % Mo. Fuente: Elaboración propia.	110
Fig. 22. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A1 con respecto al % Nb. Fuente: Elaboración propia.	112
Fig. 23. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A2 con respecto al % Cr. Fuente: Elaboración propia.	114
Fig. 24. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A2 con respecto al % Mo. Fuente: Elaboración propia.	115
Fig. 25. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A2 con respecto al % V. Fuente: Elaboración propia.	116
Fig. 26. Diagrama de Fase de %Carbono vs Temperatura. a. A1. Fuente: Elaboración propia.	121
Fig. 27. Diagrama de Fase de %Carbono vs Temperatura. a. A2. Fuente: Elaboración propia.	123
Fig. 28. Microestructura de A1. a. Inclusiones, b. 50x, c) 200x y d. 500x. Fuente: Elaboración propia. ..	126
Fig. 29. Difracción de rayos X del proceso de solidificación en A1 y A2. Fuente: Elaboración propia. ..	127
Fig. 30. MEB A1 proceso de solidificación. Fuente: Elaboración propia.	129
Fig. 31. Mapeo de las fases secundarias. A1. a) Cr y b) Mo. Fuente: Elaboración propia.	130

Fig. 32. Microestructura de A2. a). Inclusiones, b). 50x, c). 200x y d). 500x. Fuente: Elaboración propia.	131
Fig. 33. MEB A2 proceso de solidificación. Fuente: Elaboración propia.	133
Fig. 34. Mapeo de las fases secundarias. A1. a) Cr y b) Mo. Fuente: Elaboración propia.	134
Fig. 35. Microcopia Óptica. Microestructura A1 a) 200x y b)500x. Microestructura A2 c)200x y d) 500x. Fuente: Elaboración propia.	136
Fig. 36. MEB A1 y A2 proceso de solidificación. Fuente: Elaboración propia.	136
Fig. 37. MEB de sección de cálculo de K para A1 y A2. a) S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5 y f) S6. Fuente: Elaboración propia.	138
Fig. 38. Microcopia Óptica. Microestructura A2 a 200x y b.500x. Fuente: Elaboración propia.	140
Fig. 39. Microcopia Óptica. Microestructura A1 a 200x y b.500x. Fuente: Elaboración propia.	140
Fig. 40. Difracción de rayos X del proceso de solidificación en A1 y A2. a) A1 solidificación, b) A2 solidificación, c) A1TT y d) A2TT. Fuente: Elaboración propia.	141
Fig. 41. MEB A1. a. P1, b.P2, c. P3 y d. P4. Fuente: Elaboración propia.....	143
Fig. 42. Mapa de elemento A1 a). Cr, b). Mo, c). Nb. Fuente: Elaboración propia.	144
Fig. 43. MEB A1. a). P5, b). inclusión, c). P7. Fuente: Elaboración propia.	145
Fig. 44. Mapa de elemento A1 a). Cr, b). Mo, c). Mn. Fuente: Elaboración propia.....	146
Fig. 45. Análisis de Microscopia de fuerza de sonda Kelvin de barrido en A1. a) SKPFM en SASSNbT1. b) Perfil de potencial. Fuente: Elaboración propia.	147
Fig. 46. Análisis de Microscopia de fuerza de sonda Kelvin de barrido en A1. a) SKPFM en SASSNbT1. b) Perfil de potencial. Fuente: Elaboración propia.	147
Fig. 47. Curva de esfuerzo deformación de A1 y A2. Fuente: Elaboración propia.	149
Fig. 48. Cinética de oxidación en A1 yA2. a) Curva de ganancia de masa, b) Velocidad de oxidación, c) Ajuste de la cinética en A1 y d) Ajuste de la cinética de oxidación en A2. Fuente: Elaboración propia. .	152
Fig. 49. Difracción de rayos X a 800 °C y 110 h de exposición en A1 y A2. Fuente: Elaboración propia.	156

Fig. 50. Espectro Raman para la aleación A1. Fuente: Elaboración propia.	157
Fig. 51. Espectro Raman para la aleación A1. Fuente: Elaboración propia.	158
Fig. 52. Morfología superficial de la aleación A1 y sus respectivas magnificaciones a los puntos señalados. Fuente: Elaboración propia.	159
Fig. 53. Sección transversal de los aceros. a. A1. Fuente: Elaboración propia.	161
Fig. 54. Mapa de elementos de la sección transversal de A1 después de 110 h. Fuente: Elaboración propia.	163
Fig. 55. Morfología superficial de la aleación A2 y sus respectivas magnificaciones a los puntos señalados. Fuente: Elaboración propia.	165
Fig. 56. Morfología superficial de la aleación A2. Fuente: Elaboración propia.	167
Fig. 57. Mapa de elementos de la sección transversal de A2 después de 110 h. Fuente: Elaboración propia.	168
Fig. 58. Análisis XPS de las aleaciones oxidadas a 800 °C y 110 h. Fuente: Elaboración propia.	169
Fig. 59. Espectro XPS de alta resolución de A1. a) Fe 2p _{3/2} , b) Cr 2p _{3/2} , c) Ni 2p _{3/2} , y d) Mn 2p _{3/2} . Fuente: Elaboración propia.	170
Fig. 60. Espectro XPS de alta resolución de A1. a) Fe 2p _{3/2} , b) Cr 2p _{3/2} , c) Ni 2p _{3/2} , y d) Mn 2p _{3/2} . Fuente: Elaboración propia.	172
Fig. 61. Evolución microestructural a 800 °C en A1. a) Sin exposición y b) 110 h de exposición. Fuente: Elaboración propia.	174
Fig. 62. Evolución microestructural a 800 °C en A2. a) Sin exposición y b) 110 h de exposición Fuente: Elaboración propia.	176
Fig. 63. Curvas de termofluencia en A1. a) Deformación-tiempo y b) Vc de deformación-tiempo. Fuente: Elaboración propia.	180
Fig. 64. MEB sección de fractura de falla de A1. a) Sección de fractura, b) Tipo de fractura. Fuente: Elaboración propia.	184
Fig. 65. MEB corte transversal A1 expuesto a 720 °C y 150 MPa. Fuente: Elaboración propia.	185

Fig. 66. DRX de A1 después de ensayos de termofluencia a 720 °C y 150 MPa. Fuente: Elaboración propia.	187
Fig. 67. Curvas típicas de termofluencia en A2. a) Deformación vs tiempo y b) Velocidad de deformación vs tiempo. Fuente: Elaboración propia.	190
Fig. 68. Microcopia Óptica de la aleación A2. a) Microestructura sin termofluencia y b) Microestructura con exposición a termofluencia. Fuente: Elaboración propia.	192
Fig. 69. MEB sección de fractura de falla de A2. a) Sección de Fractura, b) Tipo de fractura. Fuente: Elaboración propia.	193
Fig. 70. MEB corte transversal A2 expuesto a 680 °C y 150 MPa. Fuente: Elaboración propia.	194
Fig. 71. DRX de A1 después de ensayos de termofluencia a 680 °C y 150 Mpa. Fuente: Elaboración propia.	196
Fig. 72: Espectroscopía RAMAN de las sales. a). KNO ₃ , b) NaNO ₃ y c) NaNO ₃ KNO ₃ . Fuente: Elaboración propia.	199
Fig. 73. Morfología de los cristales de las sales. a) NaNO ₃ y b) KNO ₃ . Fuente: Elaboración propia.	200
Fig. 74: Cinética de oxidación en A1 y A2. a) Curva de ganancia de masa, b) Velocidad de oxidación, c) Ajuste de la cinética de oxidación en A1 y d) Ajuste de la cinética de oxidación en A2. Fuente: Elaboración propia.	204
Fig. 75. Espectroscopia Raman para en sales fundidas. a) A1 y b) A2. Fuente: Elaboración propia.	206
Fig. 76. Difracción de rayos X de A1 en sales fundidas. a). 0 h, b). 240 h, c).480 h y d) 720h. Fuente: Elaboración propia.	208
Fig. 77. Difracción de rayos X de A2 en sales fundidas. a) 0 h, b) 240 h, c) 480 h y d)720h. Fuente: Elaboración propia.	210
Fig. 78. Morfología superficial de A1 expuestas a sales fundidas. a) 240 h y b) 720 h. Fuente: Elaboración propia.	211
Fig. 79. Sección transversal de A1 expuestas a sales fundidas a 550 °C. a) 240 h, b) 480h c) 720h. Fuente: Elaboración propia.	212
Fig. 80. Mapa elemental de A2 después de 720 h de exposición en sales fundidas. Fuente: Elaboración propia.	214

Fig. 81. Morfología superficial de A1 expuestas a sales fundidas. a) 240 h y b)720h. Fuente: Elaboración propia.	215
Fig. 82. Sección transversal de A2 expuestas a sales fundidas a 550 °C. a) 240 h, b) 480 h y c) 720 h. Fuente: Elaboración propia.	217
Fig. 83. Mapa elemental de A2 después de 720 h de exposición en sales fundidas. Fuente: Elaboración propia.	218
Fig. 84. Análisis XPS de las aleaciones oxidadas a 550 °C y 720. Fuente: Elaboración propia.	220
Fig. 85. Espectro XPS de alta resolución de A1. a) Fe 2p _{3/2} y b) Mn 2p _{3/2} . Fuente: Elaboración propia. .	221
Fig. 86. Espectro XPS de alta resolución de A2. a) Fe 2p _{3/2} , b) Ni 2p _{3/2} . y c) Mn 2p _{3/2} . Fuente: Elaboración propia.	223
Fig. 87. Porcentajes de óxidos a 550 °C y 720 h. a) Fe2p y b) Mn2p. Fuente: Elaboración propia.	223
Fig. 88. Representación de la evolución microestructural en sales fundidas en A1. a) 0 h y b)720 h. Fuente: Elaboración propia.	225
Fig. 89. Representación de la evolución microestructural en sales fundidas en A2. a) 0 h y b)720 h. Fuente: Elaboración propia.	226
Fig. 90. Curvas típicas de termofluencia en A2 con exposición a sales fundidas. a) Deformación vs tiempo y b) Velocidad de deformación vs tiempo. Fuente: Elaboración propia.	230
Fig. 91. Microcopia Óptica de A2. a) sin exposición a agentes agresivos, b) con exposición a termofluencia y c) con exposición a sales fundidas-termofluencia. Fuente: Elaboración propia.	232
Fig. 92. MEB sección de fractura de falla de A2. a) Sección de Fractura, b) Tipo de factura, c) Cavidades y d) Formación de espinelas y hematita. Fuente: Elaboración propia.	234
Fig. 93. Mapa elemental de la zona de fractura de A2 después de la exposición a sal fundida- termofluencia a 720 °C y 150 MPa. Fuente: Elaboración propia.	236
Fig. 94. Sección transversal A2 expuesto a sales fundidas-termofluencia a 720 °C y 150 MPa. a) Sección 1 y b) Sección 2. Fuente: Elaboración propia.....	237
Fig. 95. DRX A2 después de exposición a sales fundidas y termofluencia. Fuente: Elaboración propia.	240

Índice de tablas

Tabla 1. Resumen de datos de corrosión (ganancia de masa) en aceros al carbono, baja aleaciones, inoxidables y base níquel expuestos a diferentes sales solares.....	28
Tabla 2. Propiedades Mecánicas típicas de aceros inoxidables superausteníticos y base níquel.	31
Tabla 3. Propiedades térmicas y físicas de sales fundidas [12,71].	53
Tabla 4 Composición Química (% p/p) del acero inoxidables superausteníticos base.....	65
Tabla 5. Composiciones variable y temperatura de estudio.	66
Tabla 6. Cantidad de aleantes utilizados para la producción de las aleaciones	69
Tabla 7 Fracción volumétrica y composición química de los precipitados calculados por Thermo-Calc para la adición de 0.25 % Nb en T1 and T2.	83
Tabla 8. Cálculo del parámetro de red para los aceros producidos	87
Tabla 9. Composición química del análisis de los precipitados mediante MEB-EDS en SASSNbT1 and SASSNbT2.....	91
Tabla 10. Parámetros obtenidos del ajuste de los datos de espectroscopia electroquímico de impedancia en los aceros en soluciones de NaCl y NaBr al 3.5 %.	95
Tabla 11. parámetros electroquímicos obtenidos de los ensayos de polarización potenciodinámica de los aceros expuestos 254SMO, SASSNbT1, and SASSNbT2 en soluciones de NaCl y NaBr al 3.5 %.....	98
Tabla 12. Porcentaje de sensibilización de los aceros superausteníticos.....	100
Tabla 13. Resultados de los ensayos de tracción y dureza de las muestras SASSNbT1, SASSNbT2 y 254SMO.....	103
Tabla 14. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Cr en la aleación A1 determinadas por el software Thermo-Calc.....	108
Tabla 15. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Mo en la aleación A1.....	109
Tabla 16. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Nb en la aleación A1.....	111
Tabla 17. Composición química obtenida del modelado termodinámico en la aleación A1	113

Tabla 18. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Cr en la aleación A2.	117
Tabla 19. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Cr en la aleación A2.	117
Tabla 20. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Cr en la aleación A2.	118
Tabla 21. Composición química obtenida del modelado termodinámico en la aleación A2.	118
Tabla 22. Composición química de aleaciones producidas en porcentaje en peso.	119
Tabla 23. Fracciones volumétricas obtenidas para A1 a 1150 °C mediante la modelación termodinámica.	121
Tabla 24. Fracciones volumétricas obtenidas para A2 a 1150 °C mediante la modelación termodinámica.	124
Tabla 25: Cálculo del parámetro de red para el acero A1.	128
Tabla 26. Composiciones químicas de solidificación obtenidas por EDS para A1.	130
Tabla 27: Cálculo del parámetro de red para A2.	132
Tabla 28. Composiciones químicas de solidificación obtenidas por EDS para A2.	134
Tabla 29. Coeficiente de segregación A1.	138
Tabla 30. Coeficiente de segregación A2.	139
Tabla 31. Composición química elemental en el acero A1.	142
Tabla 32. Composición química elemental en el acero A2.	145
Tabla 33. Cálculo del parámetro de red para los aceros producidos.	148
Tabla 34. Propiedades mecánicas iniciales de los aceros producidos.	150
Tabla 35. Constante de velocidad parabólicas para A1 y A2 a 800 °C y 110 h de exposición.	153
Tabla 36. Ganancia de masa y velocidad de oxidación de las aleaciones para A1 y A2 expuestas a 800 °C y 110 h.	154
Tabla 37. Análisis EDS de la morfología de óxidos superficiales de A1.	160

Tabla 38. Análisis EDS de la sección transversal de A1.....	162
Tabla 39. Análisis EDS de la sección transversal de A1.....	165
Tabla 40. Análisis EDS de la sección transversal de A2.....	168
Tabla 41. Tiempos de ruptura ensayos de termofluencia	181
Tabla 42. Parámetro de Larson Miller para A1.....	182
Tabla 43. EDS Termofluencia a 720 y 150 MPa en A1.....	186
Tabla 44. Modelación termodinámica de la fracción volumétrica en A1 720 °C	186
Tabla 45: Cálculo del parámetro de red para A1.....	188
Tabla 46. Tiempos de ruptura ensayos de termofluencia	190
Tabla 47. Parámetro de Larson Miller para A2.....	191
Tabla 48. EDS Termofluencia a 680 °C y 150 MPa en A2.....	195
Tabla 49. Modelación termodinámica de la fracción volumétrica en A2 720 °C	195
Tabla 50: Cálculo del parámetro de red para A2.....	197
Tabla 51. Composición elemental de las sales.....	201
Tabla 52. Constante de velocidad parabólicas para A1 y A2 a 550 °C y 720 h de exposición	203
Tabla 53. Ganancia de masa y velocidad de corrosión para A1 y A2 expuestas a sales fundidas a 550 °C y 720 °C.....	203
Tabla 54. Análisis EDS de la sección transversal de A1.....	213
Tabla 55. Análisis EDS de la sección transversal de A2.....	219
Tabla 56. Tiempos de ruptura ensayos de termofluencia	231
Tabla 57. EDS de la zona de fractura en el proceso de exposición sales fundidas- termofluencia a 720 °C y 150 MPa en A2.....	235

Tabla 58. EDS Termofluencia a 720 °C y 150 MPa con sales en A2 238

ABREVIATURAS

A1: Aleación 1.
A2: Aleación 2.
Cr: Cromo.
Ni: Níquel.
Mo: Molibdeno.
Ce: Cerio.
Mn: Manganeseo.
Si: Silicio.
N: Nitrógeno.
Nb: Niobio.
V: Vanadio.
Ti: Titanio.
Cu: Cobre.
AISA: Acero inoxidable superaustenítico.
AIA: Acero inoxidable austenítico.
AISI: American Iron and Steel Institute (Instituto americano del hierro y el acero).
ISSF: International Stainless Steel Forum (Foro Internacional del Acero Inoxidable).
MOP: Microscopía Óptica
DRX: Difracción de rayos X
EIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica
DLEPR: Doble potencial de reactivación electroquímica.
CPP: Curva de polarización potenciodinámica.
MEB: Scanning Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Barrido.
AFM: Microscopía de fuerza atómica.
LMP: Parámetro de Larson Miller.
ASTM: American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales).
SASSNbT1: Aleación superaustenítica con Nb a tratamiento a 1120°C
SASSNbT2: Aleación superaustenítica con Nb tratamiento a 1180°C
 δ : Ferrita
 γ : Austenita
 σ : Fase sigma
 χ : Fase Chi
Z: Fase Z
MX: Carburo o nitruros de Nb, Ti o V
 $M_{23}C_6$: Carburos de Cromo
 η : Fase Laves
Vc: Velocidad de corrosión

Agradecimientos

En primer lugar, quiero a Dios por esta excelente experiencia que me ha permitido crecer a nivel profesional y personal en los diversos ambientes en Chile. A mis padres y hermanos por todo el apoyo que me han dado en cada una de las etapas de mi vida. En especial Carmen y Arturo por sus infinitos consejos y ser mi pilar para seguir adelante. A mis abuelos Rosario y Jesus por apoyarme y ser mis segundos padres, sus excelentes consejos y buenas costumbres me ha permitido ser una persona caritativa y servicial.

Al Profesor Manuel Melendrez, por integrarme al grupo investigación GINA y los proyectos de trabajo. Sus enseñanzas me han permitido seguir creciendo a nivel académico y profesional. Gracias por los excelentes consejos brindados en los momentos en las situaciones adversas.

A mi Tutor David Rojas por su dedicación y enseñanza a lo largo de mi tesis Doctoral. Sus excelentes ideas y aportes me han permitido lograr con éxito todo lo planteado. Gracias infinitas por su excelente empatía y buenos consejos a lo largo del proceso de desarrollo doctoral y de trabajo.

A mis amigos Eli, Daniel, Nany, Jorge, Isa, Shiva, Surabhi, Nico y Francisco gracias por su apoyo incondicional y sus excelentes consejos.

Finalmente quiero agradecer a la Dirección de Posgrado y a la Universidad de Concepción por toda la colaboración prestada en este tiempo.

Resumen

La siguiente investigación lleva por título “**Aleaciones Súper Austeníticas estabilizadas con (Nb, V o Ti) expuestas en sales fundidas aplicadas en Plantas térmicas Concentradoras Solares**”. El desarrollo de esta investigación parte del estudio de un acero SASS-Nb modificado a partir del acero comercial 254SMO. En esta investigación se determinó el efecto del Nb como agente estabilizador y las temperaturas de tratamiento térmico óptimas de recocido de precipitación sobre las propiedades de resistencia a la corrosión general y localizada. De acuerdo con esta investigación existen algunas incertidumbres e hipótesis si la adicción de otros elementos estabilizadores como (Nb, V y Ti), puedan incrementar las propiedades mecánicas, específicamente la resistencia al fenómeno de termofluencia sin promover la corrosión intergranular. La investigación del acero SASS-Nb modificado a partir del acero comercial 254SMO y 709, crea una base científica y un reto tecnológico para el diseño de nuevos aceros inoxidable superausteníticos (A1 y A2) con modificación de Mo y adición de nuevos elementos estabilizadores. La investigación realizada se enfocó en el diseño, producción, caracterización y evaluación de dos tipos de aceros Súper Austeníticos con la adición de elementos estabilizadores y tierras raras. Los aceros desarrollados fueron evaluados frente a condiciones cíclicas de trabajo (temperatura y tiempo) a las cuales operan los sistemas de almacenamiento de energía solar (tanques de almacenamiento, tuberías y válvulas), como lo son altas temperaturas (550 °C) y medios agresivos (sal solar), para evaluar su comportamiento como solución al deterioro acelerado de estos materiales. Se utilizó la simulación termodinámica Thermo-Calc, con la finalidad de predecir las posibles fases secundarias intermetálicas (σ , χ , MX, $M_{23}C_6$ y Laves) y temperatura de aplicación de tratamientos térmicos. La producción de las dos aleaciones se enfocó en el estudio de la influencia de la concentración de Nb, Ti y V con respecto a las propiedades de termofluencia. Asimismo, se integró el Ce para el estudio o contribución a la resistencia a la corrosión a alta temperatura y sales fundidas. Las aleaciones producidas fueron formadas por Nb, V, Ti y Ce en un rango de 0.37 %, 0.09 %, 0.02 % y 0.009 % (A1) y

0.16 %, 0.34 %, 0.00 % y 0.01 % (A2) y composiciones de Cr, Ni, Cu, Mn, Si y Fe similares. Se realizaron caracterización en condiciones iniciales y de exposición, mediante microscopía óptica, MEB, RAMAN, AFM, XPS y DRX. Como principales resultados se tiene que la microscopía óptica en ambas aleaciones mostró inclusiones no metálicas de óxidos globulares tipo D2 y morfología de granos austeníticos equiaxiales con tamaño de grano ASTM6 y precipitaciones secundarias. Los aceros diseñados expuesto alta temperatura (800 °C y 110 h de exposición) presentaron un excelente comportamiento con ganancia de masa de 0.17 mg/cm² y 2.49 mg/cm² para A1 y A2 respectivamente, siendo su cinética de oxidación del tipo parabólica con valores de su constante cinética de $9.16 \times 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1}$ y $3,40 \times 10^{-11} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1}$, lo cual indica una excelente resistencia de los aceros a la exposición a alta temperatura. En lo que respecta a la exposición en sales fundidas (NaNO₃ y KNO₃) a 550 °C durante 720 h, ambas aleaciones diseñadas presentaron un excelente comportamiento con ganancia de masa de 0.0110 mg/cm² y 0.0353 mg/cm² para A1 y A2 respectivamente. Es decir, sus ganancias de masa son muy bajas lo cual es excelente para la aplicación en plantas térmicas solares. Por otra parte, las propiedades mecánicas de tracción, dureza y termofluencia presentadas en las aleaciones A1 y A2 son excelentes y comparables al acero comercial 709. Destacándose la aleación A1 con altos tiempo de ruptura en ensayos de termofluencia en el orden de 1190 h a condiciones de 720 h – 150 MPa. De manera general, 1) la adición de elementos estabilizadores como Nb, V, Ti aumentaron la resistencia a la termofluencia de las aleaciones mediante el mecanismo de endurecimiento por precipitación (NbMX, TiMX y VMX) y 2) la adicción de Ce por debajo de 0.01 ppm modifica la microestructura de las aleaciones, resistencia a la oxidación y produce un refinamiento de la estructura dendrítica.

1 CAPITULO I:

Introducción

En las últimas décadas el consumo de energía y agua a nivel mundial ha crecido de manera exponencial por las grandes demandas del sector industrial y el aumento de la población [1]. Se espera que para el año 2040 la demanda de energía aumente en un 30 % a nivel global; incremento equivalente al consumo de energía anual de China [2]. Para el año 2022, la producción mundial de energía se basa en la transformación de combustibles fósiles en 75 % las principales fuente de energía en los próximos 30 años [3–5]. Como consecuencia de la producción de energía en base a la quema de recursos no renovables (carbón, petróleo, gas), se generan altas emisiones de gases invernadero (CO₂, NO_x) alrededor de los 38 Gigatoneladas de CO₂ para el 2022. Estas altas demandas de gases invernaderos contribuyen en forma relevante al calentamiento global, destrucción de la capa de ozono y a la disminución de reservas de agua dulce [2,6].

En este contexto, Chile no es ajeno a esta problemática, debido a que el 56 % de la matriz energética se basa en el uso de combustibles fósiles [2]. Por esta razón, los investigadores han centrado su interés en el desarrollo de sistemas de producción de energías limpias, las cuales contribuyan a disminuir la huella de carbono [7]. Desde este punto de vista, las fuentes de energía renovables no convencionales (eólica, nuevas centrales hidroeléctricas de bajo impacto, geotérmica y solar) representan una excelentes alternativas para la disminución de los gases invernaderos y la disminución del gasto desmesurado de los recursos hídricos [8,9]. En este sentido, la energía solar es una de las fuentes en mayor proporción que existe y representa una excelente opción como fuente de producción de energía limpia. Se estima que la energía solar entregada es de 1.8×10^5 TW en un año de exposición. Es decir, es el recurso energético más abundante en el planeta y no genera gases de efecto invernadero [7,10]. Chile tiene un alto potencial para la producción de energía solar ya que posee una alta radiación directa entre 2500-3500 kWh/m²año, concentrándose en el desierto de Atacama y sus alrededores (105.000 Km²) [11–13]. En

la actualidad se posiciona como uno de los países líderes en la utilización de la energía solar al igual que África (Sahara), Australia (Victoria) y EEUU (Desierto de Mojave) [12–14].

Existen dos tecnologías principales para transformar la radiación solar en electricidad: la energía fotovoltaica (EF) y plantas térmicas concentradoras solares con almacenamiento de energía térmica (TES). En las tecnologías EF la electricidad es producida por una celda solar empleando el efecto fotoeléctrico generando electricidad cuando el sol está disponible. Esta tecnología tiene varias desventajas: 1) requiere de una batería lo cual genera un problema en cuanto al mantenimiento de dichas tecnologías y 2) la energía solar almacenada es baja con eficiencia cercanas al 10 % [15]. Mientras en las plantas térmicas concentradoras con TES, la radiación solar se almacena como energía térmica en las sales solares. Las sales solares son ampliamente usadas por su bajo punto de fusión y alta estabilidad termodinámica [12,13]. Estas sales fundidas se almacenan en tanques y posteriormente se convierte la energía térmica a energía eléctrica por un proceso similar al usado en plantas termoeléctricas convencionales Sin embargo, la producción de electricidad mediante fuentes térmicas solares produce un menor impacto ambiental en la generación de gases invernaderos y produce energía eléctrica en ausencia de luz solar destacándose así sobre la tecnología EF [12,14,16].

El problema de las plantas térmicas concentradoras solares con TES radica en el deterioro de las diferentes partes de la planta tales como: receptores, tanques de almacenamiento, tuberías, válvulas. Estos componentes están expuestos a condiciones drásticas agresivas cíclicas como sal solar, impurezas, contenidos de Cl^- , humedad, altas temperaturas y ciclos térmicos (290 y 550 °C), generando un deterioro acelerado del material [17]. Además el uso de la sal solar está restringido a rangos de temperaturas de almacenamiento debido a la descomposición térmica y naturaleza electrolítica de la sal líquida, la cual incrementa su potencial de corrosión a temperaturas elevadas [18]. El deterioro de las plantas térmicas concentradoras solares con TES es atribuido a dos fenómenos: termofluencia y corrosión.

El primero asociado a altas temperaturas, procesos cíclicos y tiempos de exposición (creep), en el cual la exposición prolongada de estos metales y aleaciones a ciclos de temperaturas provoca la precipitación de fases secundarias intermetálicas. Destacándose la formación de fase σ , χ , Laves y $M_{23}C_6$ y fases ricas en alto contenido de Cr y Mo que empobrece la matriz austenítica [19]. La formación de estas fases intermetálicas en fracciones de gran volumen causa una degradación severa de las propiedades mecánicas (pérdida de la tenacidad y fragilización) del acero austenítico. Por otro lado, el fenómeno de corrosión es causado por la exposición al medio agresivo (sal fundida y alta temperatura), descomposición de la sal y cambio microestructural originado por la termofluencia. En el cual la formación de precipitados ricos en Mo y Cr cambia las características de la capa pasiva superficial del óxido reduciendo drásticamente la resistencia a la corrosión general (corrosión a alta temperatura) y corrosión por picaduras al ser más susceptibles a la sal solar (presencia de impurezas de Cl⁻ y humedad). Además, las fases intermetálicas promueven la sensibilización de la aleación ocasionando la formación de cuplas galvánicas producto de zonas con altos contenidos de Cr y otras más pobres ocasionando corrosión intergranular. Debido a la sinergia de estos dos fenómenos (termofluencia-corrosión) se incrementa la rotura catastrófica o el colapso de tanques, tuberías y válvulas en las plantas de energía solar concentrada [20,21].

En este contexto se han realizado diferentes investigaciones para determinar la selección del material óptimo en las diferentes partes de las plantas térmicas concentradoras con TES. Baraka et al [22] evaluaron el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión del acero al carbono expuesto a una mezcla equimolar de sales de NaNO₃ y KNO₃ durante 8 h a 250, 300, 350, 400 y 450 °C concluyendo que existe una tendencia parabólica y lineal en la velocidad de corrosión a bajas y altas temperaturas. Fernández et al [23] estudiaron aceros T22 a 200 h en sal solar a temperaturas de 390 y 550 °C, donde los resultados obtenidos a 390 °C mostraron pequeñas cantidades de productos de corrosión y un incremento de la velocidad de corrosión a altas temperaturas clasificándolo como catastrófico. Bonk et al [24] estudiaron la influencia de las impurezas de sales de

nitrito en aceros austeníticos 316 con Ti y aceros martensíticos T91, determinando el acero martensítico T91 presentó mayores velocidades de corrosión en comparación con el 316. Estos estudios demuestran que la adición de Cr y elementos estabilizados mejoran la resistencia a medios agresivos, sin embargo, el incremento de temperatura disminuye la resistencia a corrosión en estos aceros.

En base a los antecedentes presentados se realizó un trabajo previo enfocado a estudiar el efecto del Nb en la producción de un acero SASS-Nb modificado a partir del acero comercial 254SMO expuesto a dos temperaturas de tratamiento térmico. El estudio del efecto de la adición de Nb se realizó con el objetivo de analizar y comprender si la formación de precipitados ricos en Nb favorecería las propiedades de corrosión general, localizada y propiedades mecánicas de la aleación diseñada. En función de los excelentes resultados obtenidos se planteó el uso de esta como material base para el diseño de las nuevas aleaciones a producir. Sin embargo, como el objetivo de esta investigación fue diseñar aleaciones para alta temperatura y exposición sales fundidas se consideró; 1) disminuir el contenido de Mo en la aleación base ya que el mismo favorece la formación de fases intermetálicas desfavorables (σ , χ , y Laves) disminuyendo las propiedades mecánicas y de corrosión, 2) incrementar el contenido de Cr para incrementar la resistencia a la oxidación a alta temperatura manteniendo el contenido de Ni para disminuir el costo de las aleaciones, 3) adición de Nb, V o Ti como elemento estabilizador con la finalidad de evaluar su efecto en el reforzamiento por precipitación en las propiedades mecánicas específicamente en ensayos de termofluencia y 4) Agregar el Ce en bajas concentración que permitan obtener excelentes propiedades en la película de óxido tales como: fuerte adherencia, óxido más compacto y sin presencia de zonas con huecos o vacíos que permitan la difusión de los agentes agresivos en los procesos de oxidación a alta temperatura y sales fundidas. En este punto se ha demostrado que concentraciones bajas de Ce incrementan la resistencia de la oxidación a alta temperatura e influye mecanismo de segregación. Estos estudios fueron reportados por varios investigadores destacando Zheng col y Thianloug col [25–27]

Conforme a estos cuatro conceptos se realizó el diseño de las aleaciones estudiadas usando la herramienta de simulación termodinámica Thermo-Calc, con la finalidad de predecir las posibles fases secundarias intermetálicas (σ , χ , MX, $M_{23}C_6$ y Laves) y temperatura de aplicación de tratamientos térmicos. La producción de la aleación considero un acero superaustenítico previo y se enfocó en: **i)** Aumentar la resistencia a la termofluencia de las aleaciones mediante el mecanismo de endurecimiento por precipitación y. **ii)** incrementar la resistencia a la corrosión a alta temperatura en ambiente agresivos (sal solar) mediante la disminución de fases intermetálicas. Los resultados de esta investigación abarcan el diseño, producción, tratamientos térmicos aplicados, caracterización microestructural y exposición a los medios agresivos. El comportamiento de las aleaciones es dividido en cuatro secciones relevantes: estudios previos, corrosión a alta temperatura, corrosión en sales fundidas y comportamiento mecánico. Cada una de las secciones de evaluación es acompañada por la respectiva caracterización microestructural, mecanismo de corrosión asociado y modelamiento mecánico, ya que esto permitirá establecer un modelo del efecto de la corrosión en las propiedades mecánicas del material.

2 CAPITULO II: Marco Teórico.

2.1 Plantas térmicas de Concentración Solar

Es una tecnología de generación de electricidad que utiliza el calor proporcionado por la radiación solar concentrada en un área pequeña [16]. Las **plantas térmicas** de concentración de energía solar son utilizadas en la generación eléctrica, siendo sus procesos de producción similares a las plantas tradicionales de combustibles fósiles, pero usan la energía del sol en lugar de los combustibles fósiles, lo cual disminuye las emisiones de gases invernadero. Las plantas **térmicas** de energía solar concentrada están compuestas por varios elementos: 1) espejos para redirigir la irradiación, 2) sistema de transferencia de calor, 3) sistema de almacenamiento de energía térmica y 4) sistema de respaldo para la generación de electricidad [16,28].

Existen tres generaciones de tecnologías de **plantas térmicas** de energía solar concentrada: las de primera generación cuyo colector está constituido por un cilindro parabólico, las de segunda generación compuestas por torres solares y las de tercera generación constituidas por torres solares y sistema de almacenamiento. Estas tres generaciones difieren del tipo de colector y sales solares utilizadas. Por ejemplo, las tecnologías de plantas térmicas solares de primera y segunda generación utilizan colectores solares diferentes, pero usan el mismo tipo de sal solar, mientras en las de tercera generación la diferencia con respecto a las otras tecnologías es el empleo de sales solares diferente para el sistema de almacenamiento de energía [12]. El desarrollo de esta investigación se enfocará en la tecnología de torres solares con sistema de almacenamiento. Las plantas térmicas solares con almacenamiento de energía están constituidas por: campo de heliostatos, torre solar (receptor), sistema de tanque de almacenamientos y sistema de generación de energía eléctrica [18]. El proceso de producción de energía en plantas térmicas de concentración solar comienza con la

recepción, reflexión y concentración de la luz solar a través del campo de heliostatos los cuales orientan la luz solar al receptor. En el receptor se produce el calentamiento y captura de la energía térmica a través de la sales fundidas (60 % NaNO_3 + 40 % KNO_3), las cuales son utilizadas como fluido de transferencia de calor ya que posee propiedades como alta conductividad, elevadas temperaturas de trabajo, bajo punto de fusión, presión de vapor, costos y riesgo de corrosión moderado [14,29,30]. Con la captura de la energía térmica en las sales fundidas, las mismas son enviadas al sistema de almacenamiento, el cual está constituido por dos tanques: un tanque de recepción de la sal fundida caliente y un tanque de recepción de la sal fría. Estos tanques de almacenamiento operan entre 290 °C (tanque frío) y 550 °C (tanque caliente) [17,20] y utilizan la sal solar como fluido de transferencia de calor. El tanque de almacenamiento de fluido caliente almacena la sal fundida proveniente del receptor a alta temperatura, la cual se usara para alimentar el generador de electricidad y el tanque frío conduce el fluido de transferencia de calor después de ser utilizado en el ciclo de energía evitando su solidificación [17,18]. Finalmente se genera energía eléctrica mediante un proceso similar a las plantas térmicas de carbón. La Fig.1 muestra el diagrama de la planta térmica de energía solar concentrada.

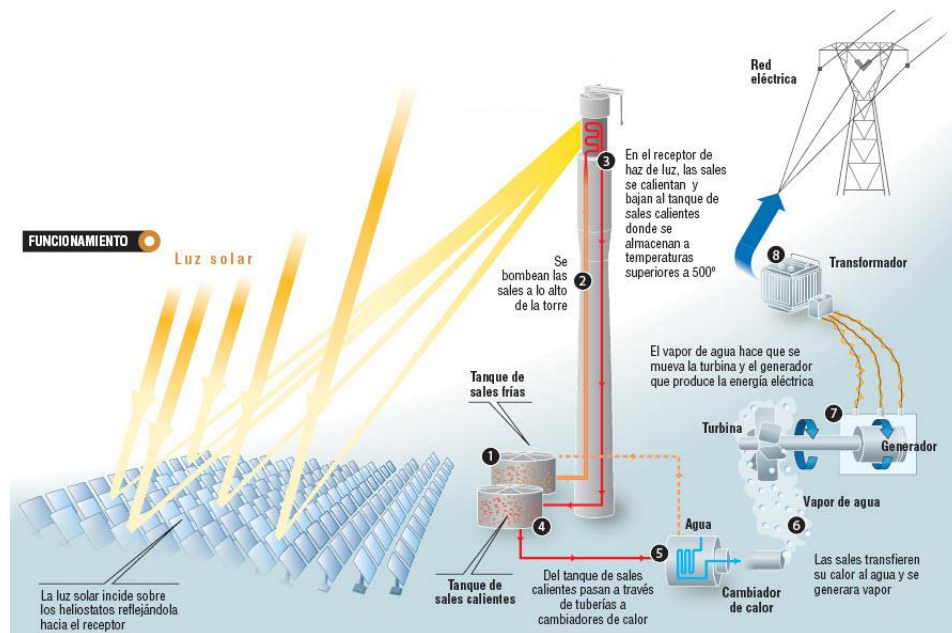


Fig. 1. Diagrama de planta térmica de energía solar concentrada [12].

Uno de los principales problemas de estas tecnologías radica en el deterioro de los tanques de almacenamiento, tuberías y válvulas, ya que estos componentes están expuestos a condiciones drásticas agresivas cíclicas como: sal solar, impurezas de Cl^- , humedad y altas temperaturas (290 y 550 °C), generando un deterioro acelerado del material [17]. Además el uso de la sal solar está restringido a rangos de temperaturas de almacenamiento debido a la descomposición térmica y naturaleza electrolítica de la sal líquida, la cual incrementa su potencial de corrosión a temperaturas elevadas [18]. El deterioro de las plantas térmicas concentradoras solares con TES es atribuido a dos fenómenos: termofluencia y corrosión. Se han llevado a cabo diversas investigaciones con el objetivo de seleccionar materiales óptimos en las diferentes partes de las plantas térmicas concentradoras con TES enfocadas en aceros al carbono, aceros inoxidable, y aleaciones base níquel entre otros.

En la década de 1970 se realizaron estudios con respecto al acero al carbono y su rendimiento con respecto las propiedades mecánicas y su bajo costo para aplicaciones solares. Baraka et al [22] evaluaron el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión del acero expuesto a una mezcla equimolar de sales de NaNO_3 y KNO_3 durante 8 h a 250, 300, 350, 400 y 450 °C. Reportando que existe una tendencia parabólica y lineal en la velocidad de corrosión a bajas y altas temperaturas, sin depender de lo observado sobre la capa de óxido resultante. Asimismo, Hosary et al [31] estudiaron el efecto de los haluros sobre la corrosión de acero dulce en sales fundidas eutécticas (NaNO_3 y KNO_3), en el cual se encontró que la inclusión de impurezas de haluros cambia el tipo de ley de velocidad y la cinética de corrosión. Ellos concluyeron que el aumento de la velocidad de corrosión es dependiendo de la concentración y agresividad del haluro ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$).

Otro estudio fue realizado por el Laboratorio Nacional de Sandia en aceros A36 para determinar la influencia de las impurezas presentes en mezclas de sales comerciales sobre 7000 h a 316 °C [32]. El estudio determinó que la velocidad de corrosión era igual o menor en presencia de impurezas típicas encontradas en nitratos grado alcalinos, por lo cual se concluyó que las aleaciones eran tolerables a las impurezas. Debido a esto se recomendó

A36 para componentes de plantas térmicas solares. Sin embargo, años después investigaciones realizadas por el mismo laboratorio evaluaron el efecto de las impurezas de cloruros presentes en sales solar en aceros A516 Gr70 por corto tiempo. Se encontró que la corrosión se aceleraba a un factor de aproximadamente 2.5 y 5.0 con respecto al porcentaje en peso de Cl⁻ (0.5 y 1.0 %) contradiciendo lo evaluado en aceros A36 [33]. Bonk et al [24] estudiaron la influencia de las impurezas de sales de nitrato sobre el comportamiento de la corrosión a altas temperaturas en aceros austeníticos 316 con elementos estabilizadores de Ti y aceros martensíticos T91. Encontraron que la atmósfera y la presencia de cloruros posee un impacto directo sobre la formación de óxidos corrosivos y iones nitritos, donde el acero martensítico T91 es más sensible a impurezas por cloruros, presentando velocidades de corrosión de 1380 μm/año en comparación con los aceros inoxidable con 22.50μm/año. Cheng et al [34] examinaron el comportamiento de la corrosión a altas temperaturas de aceros Cr-Mo (SB450,T22,T5,T9 y X20) expuestos a sal eutéctica (LiNO₃-NaNO₃-KNO₃) a 550 °C, encontrando que ocurre un decrecimiento de las pérdidas de peso de las muestras y un aumento de la resistencia al corrosión al incrementarse el contenido de Cr. Este aumento de la resistencia es de mayor impacto en los aceros X20 (12Cr-1Mo) con velocidades de corrosión de 5.5 μm/año.

La Tabla 1 resumen de terceras investigaciones realizadas a diferentes tipos de sales, temperatura, tiempo de exposición en diversos aceros. Se señalan las velocidades de corrosión (V_c) en términos de ensayos de ganancia en peso. En sistemas con sal solar (NaNO₃ y KNO₃), las velocidades de corrosión son moderadas en aceros al carbono, aceros inoxidable austeníticos y base níquel con valores de velocidades entre 0.02 y 3.14 mpy a temperaturas entre 300 a 400 °C. Sin embargo, al incrementar las temperaturas de evaluación por encima de los 450 °C, el entorno se vuelve más agresivo llegando a velocidades de corrosión de 17.43 mpy en aceros austeníticos. Estas investigaciones muestran que las variables tiempo (2000 a 5000 h), temperatura (390-700 °C) y tipo de sal solar (60 % NaNO₃ y 40 % KNO₃, 30 % LiNO₃-57 % KNO₃-13 % NaNO₃, 7 % NaNO₃-45 % KNO₃-48 % Ca(NO₃)₂) son factores claves en la resistencia a la corrosión

y que el acero al carbono e inoxidables disminuyen su resistencia a elevadas temperaturas, motivo por el cual es necesario el diseño aceros inoxidables superausteníticos.

Tabla 1. Resumen de datos de corrosión (ganancia de masa) en aceros al carbono, baja aleaciones, inoxidables y base níquel expuestos a diferentes sales solares

Aceros	Sales	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Vc (mpy)	Ref.
A36	Sal solar	2000	390	0.02	[35]
	Hitec XL	2000	390	0.16	[20]
	LiNO ₃ -KNO ₃ -NaNO ₃	2000	390	0.25	[35]
T22	Sal solar	2000	390	0.49	[23]
	Sal solar	2000	550	Alto	
	Hitec	2000	390	0.07	[36]
	Hitec	4560	550	1.62	[37]
	Hitec XL	2000	390	0.05	[20]
X20CrM	Sal solar	2500	600	3.97	[38]
P-91	Sal solar	2500	600	4.63	[38]
304	Sal solar	2000	390	0.0022	[23]
	Sal solar	2000	550	0.16	
	Hitec XL	2000	390	0.0031	[20]
316	Sal solar	3000	600	0.12	[38]
	Hitec	4560	550	0.012	[37]
321	Sal solar	3000	400	0.04	[39]
	Sal solar	3000	600	0.62	
	Sal solar	3000	680	17.94	
347	Sal solar	3000	400	0.03	[39]
	Sal solar	3000	500	0.18	
	Sal solar	3000	600	0.41	
	Sal solar	3000	680	17.43	
430	Sal solar	2000	390	0.04	[23]
	Sal solar	2000	550	1.77	
	Hitec XL	2000	390	0.02	[20]
Inconel	Sal solar	5000	600	0.01	[38]

2.2 Aceros Inoxidables Superausteníticos (SASS)

Los aceros inoxidables superausteníticos son ampliamente utilizados en procesos químicos, industria de pulpa y papel, plantas desalinizadoras y de alimentos, por sus propiedades mecánicas, factibilidad de producción en trabajo en frío o caliente y buena soldabilidad [40]. Este tipo de aceros se basan en sistema ternario Fe-Ni-Cr y sus principales elementos constituyentes son Fe junto con una cierta cantidad de C disuelto, alrededor de 0.02 a 0.15 %, que ocupan sitios intersticiales en la red de hierro. Son inoxidables porque contienen al menos un 13 % en peso de Cr que forma el óxido de cromo autorreparable en sus superficies, lo que proporciona ausencia de manchas, oxidación y corrosión en diversos entornos químicos acuosos o corrosivos; generalmente se agrega cromo en composición más alto (> 18 % en peso) para entornos más hostiles [41].

Son austeníticos con estructura cristalina cubica centrada en las caras incluso a temperatura ambiente debido a contenidos más altos de Ni; otros elementos de aleación como N, C y Mn pueden reemplazar al Ni como estabilizadores de austenita. En comparación a los aceros inoxidables austeníticos comunes (AISI 304, 316 y 316L) [42], los SASSs poseen mejor resistencia a la corrosión general y localizada (picado, intergranular), especialmente en ambientes que presentan iones haluros (Cl^- , Br^- , F^-), como en el caso del agua de mar. Además, presentan altas propiedades mecánicas. Dentro de esta gama de acero tenemos el 310, 904L, 254SMO, 709 entre otros, a continuación, se describe brevemente la composición y aplicación.

Acero inoxidable austenítico 310 es un acero de las opciones más utilizadas para aplicaciones de alta temperatura. Puede utilizarse a temperaturas de hasta 1150 °C en sistemas con atmosfera sin azufre. Al igual que otros grados de acero austenítico, la aleación AISI 310 tiene excelentes propiedades mecánicas y estabilidad a altas temperaturas. La aleación debe sus propiedades a altas temperaturas a su alto contenido

de cromo. Obviamente, el cromo también puede mejorar la resistencia a la corrosión y oxidación de la aleación. Esta aleación no solo es resistente a ambientes oxidantes de alta temperatura, sino que también exhibe buena resistencia contra atmósferas carburantes. Estas propiedades, y la alta resistencia a la fluencia, hacen que el acero AISI 310 sea una opción típica para intercambiadores de calor y tubos de hornos[43].

Acero super inoxidable austenítico 904L (UNS N08904) es un acero inoxidable súper austenítico (SASS) con un mayor contenido de Cr ($\approx 20\%$ p/p), Ni ($\approx 25\%$ p/p) y Mo ($\approx 4.3\%$ p/p), en comparación con los aceros inoxidables austeníticos ordinarios. Por esta razón, es mucho más resistente a la corrosión por picaduras y corrosión por resquicio en el agua de mar. Sin embargo, los altos contenidos de Cr y Mo hacen que este acero sea inestable a altas temperaturas y se formen microestructuras heterogéneas que incluyen fases intermetálicas y austenita interdendríticas[44].

Acero super inoxidable austenítico 254SMO es un acero inoxidable altamente aleado compuesto por Cr ($19.5 \approx 20.5\%$ p/p), Ni ($17.5 \approx 18.5\%$ p/p) y Mo ($6.0 \approx 6.5\%$ p/p), N ($0.18 \approx 0.25\%$ p/p) y Cu ($0.5 \approx 1.0\%$ p/p) para su uso en entornos inmensamente destructivos, debido a su resistencia a la corrosión por picaduras [45]. En comparación con los aceros inoxidables austeníticos comunes, como AISI 304, 316 y 316L, es adecuado para aplicaciones en entornos altamente agresivos, como sistemas de blanqueo de plantas de celulosa, sistemas de desalinización, intercambiadores de calor y otros entornos que contienen cloruro [42]. A diferencia del AISI 316 L y 904L presenta una alta resistencia de la disolución de la capa pasiva en entornos de soluciones con sulfato. Su alta resistencia en medios agresivos acuosos en comparación al 904L está asociada al contenido de Mo en la aleación, presentando un 2% de Mo en mayor proporción al 904L [42,45].

Acero super inoxidable austenítico 709 es un acero inoxidable austenítico avanzado con alto contenido de Ni ($17.5 \approx 1.5\%$ p/p) y Cr ($19.5 \approx 20.5\%$ p/p), diseñado para aumentar el rendimiento a la termofluencia y la resistencia a la oxidación en comparación con la

aleación AISI 310 utilizada convencionalmente para otras aplicaciones emergentes en las industrias [9]. El aumento del contenido de níquel, la adición de elementos estabilizadores como niobio y titanio, otorgan un mayor rendimiento a la termofluencia al estabilizar la fase austenita y aumentar la prevalencia de precipitados MX (M = Nb, Ti, X = C, N) [9]. Este acero se desarrolló para tuberías de calderas y aplicaciones de temperatura elevadas con aplicación en reactores nucleares con rápidos enfriados por sodio y plantas de energía ultrasupercríticas debido a sus altas propiedades mecánicas. En la actualidad se espera aplicar en los reactores nucleares de IV Generación (GEN IV) para prolongar la vida útil de los mismo entre 60-80 años [46,47].

La Tabla 2 resume las propiedades mecánicas típicas de los diferentes aceros SASS en comparación a los bases níquel. Se puede observar que las aleaciones base níquel 617 y 625 presentan mayores propiedades mecánicas que los SASS. Sin embargo, el alto contenido de Ni se traduce en un elevado costo de dichas aleaciones en comparación a los SASS 709 y 904 L.

Tabla 2. Propiedades Mecánicas típicas de aceros inoxidable superausteníticos y base níquel.

Acero	Rm (MPa)	Rs (MPa)	Alargamiento (%)
SASS			
310	560	360	40
904 L	650	490	35
254SMO	550	300	36
709	640	270	30
Base Níquel			
617	740	500	40
625	760	500	40

Rm: resistencia máxima a la tracción

2.2.1 Elementos aleantes

A continuación, se describe brevemente algunos de los principales elementos de aleación y su impacto en las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión a altas temperaturas

Cromo: se adiciona generalmente entre 20-25 %, dentro de sus propiedades refuerza el material mediante solución sólida, permite la estabilización de la ferrita, es formador carburos y aumenta la templabilidad del acero. Confiere a la aleación resistencia a la corrosión y oxidación térmica, sin embargo, en grandes cantidades aumenta la cinética de precipitación de la fase sigma, promoviendo la fragilización del material entre los 500 y 900 °C [48].

Carbono: Permite la estabilización de la austenita y es fundamental para la formación de carburos y carbonitruros, los cuales producen endurecimiento por precipitación y resistencia a la termofluencia [49]. Sin embargo, tiene un efecto negativo sobre la resistencia a la corrosión y normalmente se mantiene por debajo del 0.03 % para evitar la formación de carburos de Cr en los acero inoxidable austeníticos [50].

Níquel: Es un elemento esencial en la mayoría de los aceros inoxidable austeníticos para estabilizar la estructura austenítica a todas las temperaturas y, junto con el cromo, imparte la mayoría de las propiedades físicas y de resistencia a altas temperaturas a estos aceros austeníticos [51].

Nitrógeno: Es un elemento importante de aleación intersticial en los aceros inoxidable austeníticos convencionales y avanzados. Es un fuerte estabilizador de austenita, el nitrógeno mejora la resistencia a la fluencia a temperaturas más altas debido a (i) el fortalecimiento de la solución sólida, (ii) el fortalecimiento de la precipitación, (iii) la formación de complejos de soluto intersticiales y (iv) la disminución de la energía de las

fallas de apilamiento. Sin embargo, una gran cantidad de nitrógeno reducirá la ductilidad por fluencia [41].

Niobio: Actúa como estabilizador de la ferrita y afinador de grano mejorando las propiedades mecánicas, de manera similar al vanadio, pero para temperaturas superiores. La adición de Nb reacciona preferentemente con el C, evitando la formación de carburos de cromo y aseguran de este modo, la ausencia de variaciones de composición de Cr en la región próxima al límite de grano cuando el material es calentado dentro del intervalo de temperaturas de sensibilización. Asimismo, el Nb en presencia de carbono y nitrógeno forma carbonitruros de Nb de diferente estequiometría del tipo NbC_xNy . La gran diversidad de carbonitruros de Nb permiten disminuir la baja solubilidad del NbC_xNy en la austenita. Por otra parte, los carburos de Nb tienen mayores energías libres de formación que los carburos de cromo por cual son más estables. Por otra parte, la adición de Nb también previene la corrosión intergranular después de la exposición a altas temperaturas, y reduce la ductilidad. En general al agregar hasta el 0.8% de la adición aumenta la segregación de P, esto se debe a que el Nb al reaccionar con el C reduce su actividad por la formación de carburos y reduce a su vez la competencia del P con el C por ocupar zonas en límite de grano. [52].

Titanio: El efecto de titanio es muy similar al zirconio, vanadio y niobio, por ser un gran formador de carburos aumenta la resistencia del material producto del endurecimiento por precipitación y le otorga una mayor resistencia al desgaste o abrasión. Los carburos de Ti tienen mayores energías libres de formación que los carburos de cromo, por lo que son más estables; así el Ti y el Nb reaccionan preferentemente con el C y N, evitando la formación de carburos de cromo y asegurando, de este modo, la ausencia de variaciones de composición de cromo en la región próxima al límite de grano cuando el material es calentado dentro del intervalo de temperaturas de sensibilización [41].

Vanadio: Es un estabilizador de la ferrita, es poco usual verlo en aceros inoxidable austeníticos, posee características como afinador de grano y estabilizador a altas temperaturas. La afinidad que tiene con el carbono y el nitrógeno de formar carburos de vanadio o carbonitruros de vanadio favorecen para la resistencia a la termofluencia. Otra ventaja del vanadio es que en presencia de carbono tienden a formar carburos de vanadio. Al formarse dichos carburos dentro de la matriz de la fundición producen un aumento significativo de la dureza del material [52].

Molibdeno: es un elemento ferritizante que contribuye al endurecimiento por solución sólida, es un formador de carburos y estabiliza las fases M_2X y $M_{23}C_6$. Adiciones mayores a un 1 % promueven la formación de M_6C , fase Laves y ferrita delta. El molibdeno también puede facilitar los precipitados de carburo y mejorar la resistencia contra la corrosión [53].

Manganeso: es un estabilizador de la austenita y suele utilizarse como sustituto del níquel. Se adiciona en sistemas de fundición en atmósfera abierta ya que aumenta la solubilidad de N en la aleación. Este incremento de la solubilidad N en la aleación aumenta la resistencia a la corrosión localizada. Sin embargo, altos contenidos de manganeso pueden exhibir indeseablemente resistencia a la corrosión

Silicio: se añaden en menos de 0.5 % en peso como desoxidantes, otorga fluidez al metal líquido, aumentar la maquinabilidad, mejorar la trabajabilidad en caliente y aumentar la resistencia a la corrosión.

Cobre: es un elemento estabilizador de la austenita, inhibidor de la ferrita, y que al ser añadido a los aceros inoxidable suministra cierta nobleza a la aleación, al ser un elemento más noble que el hierro. El Cu es soluble en los aceros inoxidable austeníticos hasta cantidades del 5 %. Aumenta la adherencia de la película pasiva cuando el acero se expone a elevadas temperaturas, retarda el endurecimiento por deformación en frío. En general,

proporciona una mayor resistencia a la corrosión a los aceros sometidos a la acción del ácido fosfórico y sulfúrico [54]. Li et al [55] estudiaron el efecto de la adición de cobre en aceros SASS (20 % Cr-18 % Ni - 6 % Mo - 0.2 % N) en la resistencia al picado a través de impedancia electroquímica, obteniendo que la adición de Cu reduce significativamente la cantidad de picaduras, la profundidad del picado y el área máxima de corrosión, siendo la relación de 1 % de Cu la que mejores resultados presenta.

Cerio: es una tierra rara que mejora la resistencia a la oxidación de los aceros resistentes a alta temperatura. Dado que mejora en la adhesión de las películas de óxidos o resistencia al desprendimiento debido a un efecto de incrustación, adsorción de vacíos o reducción de la concentración de azufre cerca de la interfaz óxido-metal. Reduce la velocidad de oxidación debido a la oxidación preferencial de Cr o la segregación en el límite de grano de iones de Ce. Modifica la estructura de la película de óxido, así como la formación de óxido de Cr en la capa de óxido interna debido a la oxidación selectiva de Cr y la subsiguiente supresión de la creación de óxidos a base de Fe [25].

La adición de pequeñas cantidades de tierras raras (0.001-0.025 % p/p) puede tener un efecto refinador de grano efectivo ya que pueden mejorar la estructura de solidificación. Pequeñas adiciones de Ce en aceros austeníticos pueden inhibir el crecimiento de cristales columnares y refinar la estructura de solidificación. Por otra parte, la adición de Ce al acero 10Cr6, la estructura de solidificación se refinaba significativamente y la segregación de C y la precipitación de carburos aparentemente se reducían. Otras investigaciones proponen que el Ce aumentaba notablemente la proporción de la región cristalina equiaxiales y reducía la segregación de S y P en un acero con bajo contenido de carbono. Wang y col demostraron que Ce promovió la nucleación de la fase δ y, por lo tanto, inhibió la precipitación de la fase σ durante el proceso de solidificación de S31254.[56]

2.2.2 Precipitados

El mecanismo de endurecimiento a alta temperatura en la mayoría de los aceros inoxidable superausteníticos se origina por la formación de precipitados finos que se forman durante el servicio de material expuesto. Los principales precipitados usados para incrementar la resistencia a la termofluencia en los SASS son $M_{23}C_6$ y MX. se describen estos en termino de propiedades y su influencia a alta temperatura. También se señalan las fases intermetálicas (sigma, x, Chi, laves y fase Z) que puede formarse en estos aceros y como afectan las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

Fases Sigma y Chi (σ y χ): son fases intermetálicas de carácter duras y frágiles, compuesta por Cr y Mo, estables en un rango de temperatura entre los 560 y los 980 °C. La fase σ es causada por la descomposición de la austenita, cuando grandes cantidades de Cr y a veces Mo difunden dentro de la matriz austenítica. En los aceros inoxidable, sus efectos son nefastos porque disminuyen la ductilidad y reducen la tenacidad en forma drástica. Adicionalmente, estos precipitados ricos en Cr impiden o reducen las características de la capa de óxido de Cr superficial, reduciendo drásticamente la resistencia a la oxidación a alta temperatura (corrosión general) y promueven la corrosión intergranular en los SASS [57]. La posibilidad de formación de fase sigma dependerá de la composición química de la austenita residual después de la precipitación de carburos y nitruros que se forman primero [58].

MX: son nitruros, carburos o carbonitruros de V, Nb, Ta o Ti con un parámetro cristalino que varía entre 0.413 y 0.447 nm [59]. La nucleación de los precipitados ocurre en las dislocaciones dentro de la matriz y en los límites de subgrano durante el recocido. A altas temperaturas los precipitados dificultan el movimiento de las dislocaciones libres y los límites de subgrano, aumentando la resistencia a la fluencia térmica. Estos precipitados se forman debido a la adición de elementos estabilizadores (titanio, niobio, vanadio) en

combinación con el C y N. Generalmente presentan una estructura cristalina cúbica característica después del recocido de precipitación [58].

Carburo $M_{23}C_6$: Los carburos $M_{23}C_6$ presentan una estructura FCC con parámetro que varía de 1.048 nm a 1.080 nm. La nucleación se produce de forma heterogénea durante la solidificación y la mayoría de los carburos $M_{23}C_6$ precipitan en los límites de grano de austenita. Sin embargo, utilizando una temperatura de solubilización sobre los 1080°C, se logra la disolución total de los carburos $M_{23}C_6$, los cuales vuelven a formarse con una distribución más uniforme y con un tamaño pequeño a las temperaturas de servicio cercanas a los 600 °C. La generación de fase σ y χ producto de la termofluencia del acero produce un empobrecimiento de Cr en la matriz de la aleación, siendo la aleación más susceptible a la oxidación por la sal fundida generándose un mecanismo de corrosión en la planta térmica solar.

2.3 Termofluencia

Se define como la deformación plástica lenta y continua de los materiales durante tiempos prolongados de baja carga y altas temperaturas [60]. Es un proceso termodinámico activo, dependiente del tiempo, altas temperaturas y esfuerzos menores al esfuerzo de fluencia, donde las temperaturas son aproximadamente de 0.4 T_m (Temperatura de fusión) [61]. Es por lo que existe una demanda en la producción de nuevas aleaciones con altas resistencia mecánica en diversos sectores plantas térmicas solares, calderas, termoeléctricas y centrales nucleares exige la evaluación de materiales que puedan operar a altas temperaturas y períodos de servicio más largos

2.3.1 Curvas de termofluencia y características

El comportamiento de las curvas de termofluencia de los materiales se determina mediante pruebas de tracción uniaxial sometida a la temperatura de interés bajo una carga constante

o considerando un esfuerzo constante. Generalmente utilizan preferentemente los ensayos a carga constante por su simplicidad, registrándose la deformación plástica acumulada a lo largo del tiempo. Los resultados obtenidos de la prueba termofluencia permiten obtener el grafico de la deformación plástica (ϵ) acumulada en función del tiempo y el grafico de la derivada de la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) versus el tiempo, para una probeta con longitud de referencia. La Fig. 2a y Fig. 2b muestra las curvas típicas de las curvas de termofluencia en función del tiempo. Al instante de aplicar la carga ($t \sim 0$) se observa una deformación instantánea que está compuesta por de una deformación elástica (recuperable al soltar la carga), inelástica (recuperable con el tiempo al soltar la carga) y plástica (no recuperable). En las curvas de termofluencia se describen tres estados o etapas de la termofluencia, pudiendo o no estar presente las tres etapas que se describen a continuación:

Termofluencia Primaria

En esta etapa la velocidad de deformación disminuye con el tiempo hasta un valor constante. La velocidad de termofluencia decreciente durante la etapa de fluencia primaria se ha atribuido en mayor parte al endurecimiento por deformación, el cual ocurre por el reordenamiento de las dislocaciones en el proceso de deformación del metal

Termofluencia Secundaria

Corresponde de estado estacionario en la cual la velocidad de deformación se mantiene constante o una velocidad mínima de fluencia. Esta etapa es de gran importancia ya que permite comprender los mecanismos de termofluencia que controlan la velocidad de deformación y sirve como parámetro de diseño. La velocidad de fluencia mínima o de estado estacionario, $\dot{\epsilon}_m$ (esfuerzo mínimo) en termofluencia a alta temperatura es función única del esfuerzo aplicado y la temperatura. En la deformación plástica ocurrida en esta etapa de la termofluencia puede depender de varios mecanismos [41,62].

Termofluencia Terciaria

Corresponde al incremento continuo de la velocidad de deformación hasta que la probeta se rompe en el momento de la fractura. Este incremento puede estar asociado con cambios metalúrgicos y el crecimiento del daño por fluencia, como la formación de cuellos, formación de vacíos internos y/o el engrosamiento del precipitado.[41]. Este incremento pasa a menudo desapercibido hasta que se forma un cuello; a partir de este instante la velocidad aumenta rápidamente produciendo el estado terciario.

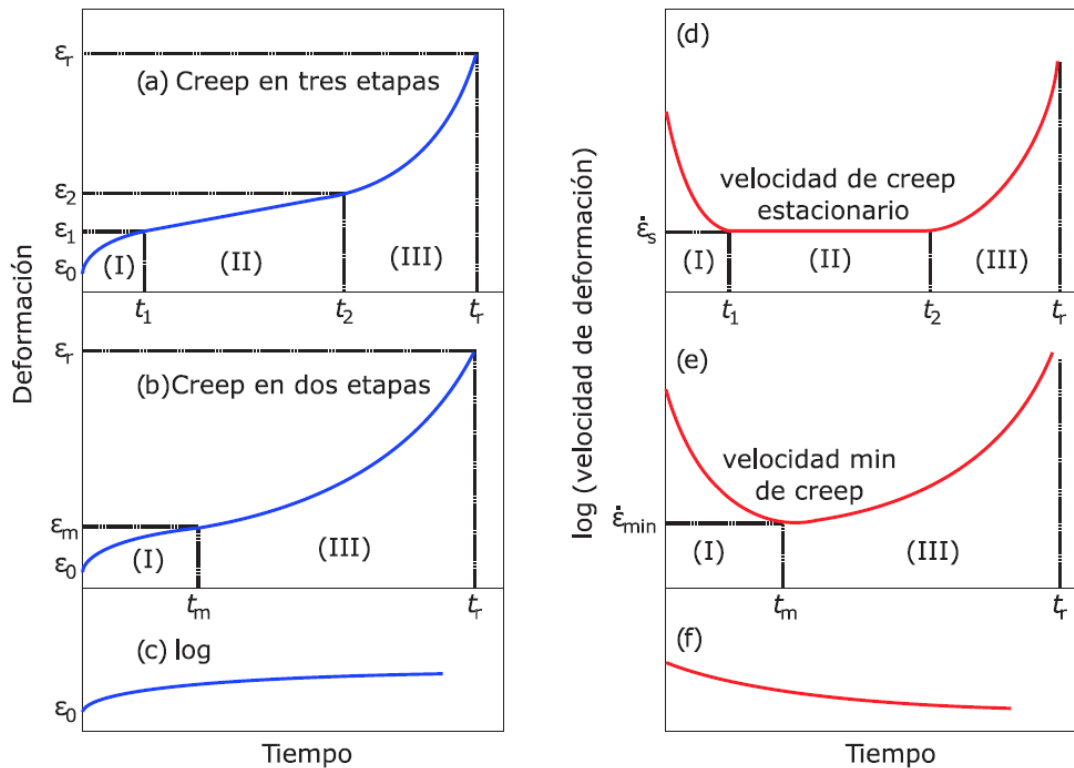


Fig. 2. Curvas típicas de termofluencia. (a), (b) y (c) se observan las curvas de termofluencia para un metal bajo condiciones de carga y temperatura constante y en (d), (e) y (f) las curvas de velocidad de deformación [62]

2.3.2 Métodos paramétricos

Permiten la estimación de la vida remanente de un material expuesto a ensayos de termofluencia, ya que al incrementar la temperatura del ensayo se incrementa la velocidad de deformación del material por la acción térmica. Esto permite que en un ensayo de corto tiempo se pueda aproximar a lo que ocurriría durante la vida en servicio de un material. Esto nos da una base más confiable para la extrapolación. En estos métodos la deformación total permisible, o la rotura, es impuesta dentro del tiempo de ensayo, usando una temperatura mayor que la de trabajo. El tiempo requerido a alta temperatura es luego convertido al tiempo correspondiente de la temperatura de trabajo mediante parámetros tiempo-temperatura. Los métodos paramétricos se basan en parte teórica (una modificación de la ecuación de Arrhenius) y en parte empírica.

2.3.3 Método de Larson-Miller

Es un método paramétrico fundamentado en la metalurgia física basado en el análisis de la microestructura, los ensayos mecánicos convencionales de probetas o la medición de otras propiedades del material. El método de Larson-Miller (LMP) está dirigido a relacionar las propiedades con parámetros de fácil manejo ingenieril que brinda información sobre el tiempo de vida hasta la fractura. La metodología de Larson-Miller es empleada para diseñar equipos o para determinar la vida remanente de los componentes que se encuentren en servicio. Su uso se ha masificado gracias a la confiabilidad de sus resultados y por la facilidad de manejo.

2.3.4 Fundamento teórico

Se basa en el comportamiento del material en régimen de termofluencia, la zona que interesa estudiar corresponde a la etapa secundaria (II) o etapa estacionaria, ya que aquí se encuentra la zona de trabajo en la cual la microestructura se mantiene casi constante.

El método de Larson-Miller tiene como principio básico que la energía de activación se mantiene constante, de modo que su diferencial resultante está dado por la ecuación:

$$d\varepsilon = A * e^{-\frac{Q}{RT}} dt \text{ (Ec. 1)}$$

Donde $d\varepsilon/dt$ es velocidad de termofluencia, A es una constante adimensional, Q es la energía de activación de Creep, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Integrando la ecuación (1) y descartando la constante de integración para considerar solo la termofluencia secundaria o estacionario ε_s , la ecuación queda:

$$\varepsilon_s = A(\sigma) * t * e^{-\frac{Q}{RT}} dt \text{ (Ec. 2)}$$

Los términos $t \cdot e^{-Q/RT}$ corresponden al parámetro conocido como el parámetro temperatura-tiempo compensado de Sherby-Dorn, dado por la ecuación 3. Si se representa la deformación para una carga dada en función de este parámetro se obtendrá una única curva.

$$\theta = t * e^{-\frac{Q}{RT}} dt \text{ (Ec. 3)}$$

Aplicando el logaritmo del parámetro mencionado anteriormente se obtiene:

$$\log \theta = \log t - \frac{Q}{RT} * \log e dt \text{ (Ec. 4)}$$

Como el logaritmo es en base 10, se calcula este valor para e y se le denomina M

$$\log e = M = 0.43429 dt \text{ (Ec. 5)}$$

Reemplazando en la ecuación 4 se obtiene:

$$\text{Log } t = \log \theta + \frac{MQ}{RT} dt \text{ (Ec. 6)}$$

Multiplicando la Ec. (6) por $1/T$ y evaluando para dos ensayos realizados al mismo esfuerzo y diferente temperatura se tiene que la energía de activación Q para producir la tasa de deformación constante es igual para ambos ensayos por lo tanto se tiene:

$$Q = (\log t - \log \theta) * \frac{R}{M} \text{ (Ec. 7)}$$

Para dos ensayos al mismo esfuerzo $Q_1=Q_2$ por lo tanto se tiene que:

$$(\log t_1 - \log \theta_1) = (\log t_2 - \log \theta_2) = -C \text{ (Ec. 8)}$$

C : constante de Larson-Miller.

De manera que representando $\log t$ versus $1/T$ para una carga constante obtendremos las curvas que se muestran en la Fig. 3, las cuales deben converger en el punto $\log t = \log \theta = -C$, se asume que θ no depende de la carga. Para la mayoría de las aleaciones la constante C de Larson-Miller cuando existe termofluencia secundaria varía entre 20 y 30 según el material. A partir de la ecuación 6 se puede definir el parámetro de Larson-Miller, como:

$$T * (\log t + C) = \frac{MQ}{RT} = LMP \text{ dt (Ec. 9)}$$

La ecuación 8 enuncia que, para un esfuerzo dado, el parámetro de Larson Miller permanece constante para las distintas combinaciones de temperatura y tiempo, lo que hace posible las predicciones a largo plazo a partir de los datos obtenidos de ensayos de corta duración y a mayor temperatura. Finalmente, la ecuación (10) permite despejar tr definido como el tiempo de ruptura del tubo, calculado en función de la temperatura y esfuerzo de trabajo:

$$LMP = T * (\log t_r + C) \text{ (Ec. 10)}$$

Donde la constante C se obtiene de un ensayo de termofluencia del material teniendo en cuenta que para un mismo esfuerzo el LMP es constante.

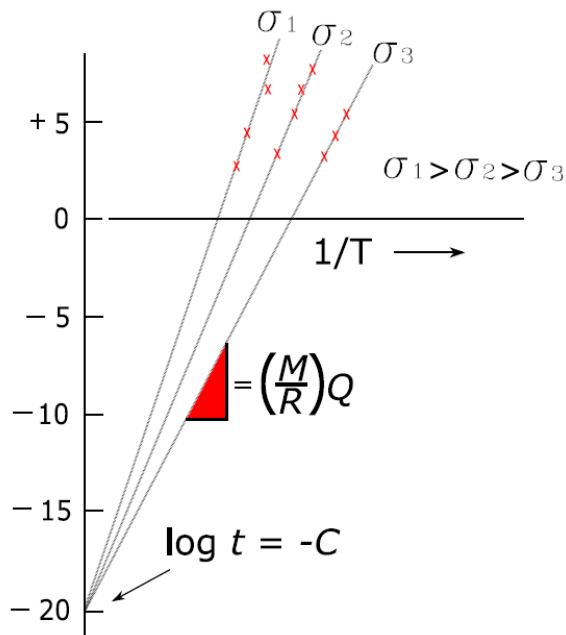


Fig. 3. Esfuerzo de ruptura para diferentes esfuerzos en la determinación del parámetro de Larson-Miller[60].

2.4 Corrosión

Es definida según Uhlig como el ataque destructivo de un metal, por la reacción química o electroquímica con el medio de exposición [63]. Es un proceso en el cual un metal o aleación es transformado de metal a su estado combinado o también es definida como la destrucción de un metal o aleación por cambios químicos o electroquímicos o disolución física. Desde el punto de vista termodinámico se define como el deterioro de un material que se debe a un ataque químico el cual se produce de manera espontánea es decir $\Delta G < 0$. Este deterioro en su mayoría ocurre ya que los metales extraídos se encuentran en forma de carbonatos, sulfatos, óxidos o silicatos; en estado de oxidación de equilibrio.

2.4.1 Corrosión electroquímica

Es un proceso en el cual un metal o aleación es transformado de metal a su estado de menor energía o también es definida como la destrucción de un metal o aleación por cambios químicos o electroquímicos (disolución física). Para que ocurra este tipo de

corrosión se necesita de cuatro factores fundamentales: un ánodo, un cátodo, un conductor electrónico y un conductor iónico. El ánodo es donde ocurre la reacción, el cátodo ocurre la reacción de reducción, conductor electrónico en el cual migran los electrones desde el ánodo por medio del electrolito hacia el cátodo y el conductor iónico. La corrosión se debe a la actuación de pilas electroquímicas en la cual los electrones migran desde el ánodo al cátodo por medio del electrolítico, produciéndose una diferencia de potencial, lo que da como resultado una corriente eléctrica [64]. La Fig. 4 muestra un diagrama esquemático del proceso de corrosión en hierro. Las principales reacciones de corrosión considerando el hierro como ejemplo se describen a continuación:

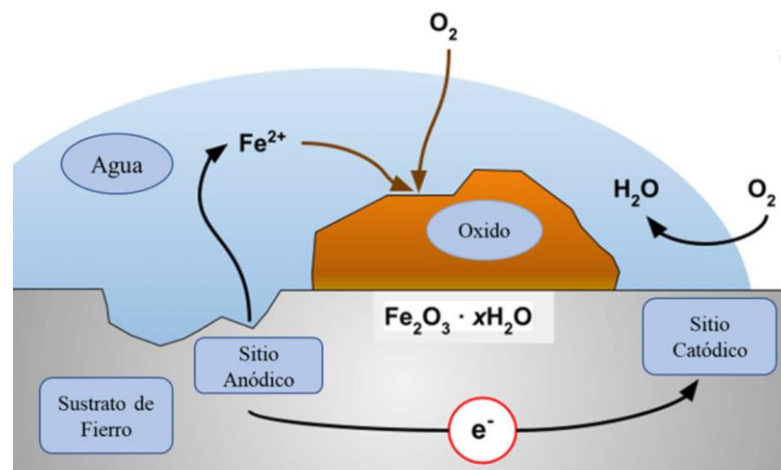
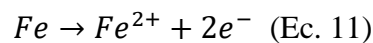


Fig. 4 Diagrama esquemático del proceso de corrosión[45].

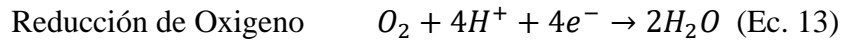
Reacción de Oxidación:



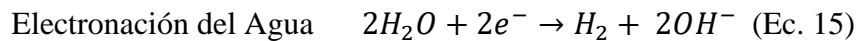
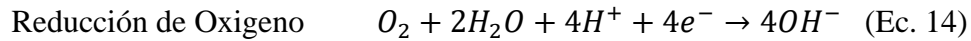
Reacción de Reducción:

Soluciones Acidas:





Soluciones Básicas:



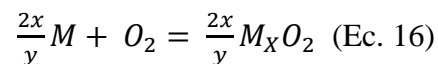
2.4.2 Corrosion a alta temperatura

Se denomina corrosión seca u oxidación a elevada temperatura al proceso por el cual ocurre una oxidación directa se del metal con el medio por reacción química. La oxidación suele ser la reacción de corrosión a alta temperatura más importante en estos procesos comerciales. La corrosión a alta temperatura en ambientes gaseosos se interpreta comúnmente como aquella que tiene lugar por encima de la temperatura a la cual los líquidos corrosivos pueden condensarse, causando corrosión por punto de rocío. Si bien la mayoría de los procesos de corrosión a alta temperatura tienen lugar típicamente a temperaturas bastante altas, por encima de los 500 °C, tales fenómenos pueden tener lugar a temperaturas incluso más bajas. La interacción con ambientes gaseosos comprende gran parte de la corrosión a alta temperatura y puede ocurrir la interdifusión entre materiales y otros sólidos [65]. Existen varios tipos de corrosión a altas temperaturas, las cuales son clasificadas dependiendo del tipo de ambiente oxidante: haluros, dióxido de carbono, nitrógeno, metales fundidos, sales/cenizas, sulfuros compuestos de bajo punto de fusión, sales fundidas. Generalmente los fallos causados por el proceso de oxidación pueden ser muy diferentes y dependen de las condiciones a la que este expuesto los materiales en condiciones húmedas (ácidos o sales), condiciones secas a alta temperatura (superior a 500 °C) o a diferentes atmósferas agresivas (O₂, corrosión en caliente, azufre, cloruro). Cualesquiera que sean las condiciones expuestas, los materiales se degradan y se desintegran más o menos, siguiendo diferentes mecanismos [66]. Los mecanismos que

controlan estos diferentes tipos de corrosión son fundamentales para intentar mejorar la resistencia a la corrosión de los materiales y prolongar su vida útil en condiciones adversas. En este sentido, la termodinámica y cinética deben tenerse en cuenta al estudiar el proceso de corrosión; por lo cual la mejor protección consiste en disminuir las tasas de corrosión [67,68].

Termodinámica

La corrosión a alta temperatura implica la reacción de un metal (M) con un gas oxidante, en este caso oxígeno. El metal inicialmente absorbe oxígeno y luego se produce una reacción química para formar un óxido. Este óxido puede ser un sólido adherido a la superficie del metal base. Por lo tanto, el óxido primero se nuclea y luego crece para formar una incrustación en la superficie del metal [69]. Dependiendo de su cinética de crecimiento, la capa puede o no proteger la matriz del metal. La formación de un óxido se puede describir generalmente por la ecuación 16:



Presentada de esta manera, la oxidación de metales a alta temperatura puede parecer una de las reacciones más simples; sin embargo, la ruta de reacción y el comportamiento a menudo implican una serie de fenómenos y procesos que dependen de una variedad de factores. De hecho, a la misma temperatura para una reacción gas-metal determinada, se pueden observar velocidades de reacción drásticamente diferentes (lineales, parabólicas o de cualquier otro tipo) cuando se altera la composición gaseosa de la atmósfera y las presiones parciales relativas de los gases. Los componentes son diferentes [69,70]. En condiciones de equilibrio, la ley de acción de masas la ecuación da es:

$$K_1 = \frac{a_M^{\frac{2}{2x}} M_x O_y}{a_M^y a_{O_2}} \quad (\text{Ec. 17})$$

donde K_1 es la constante de equilibrio dependiente de la temperatura y a_i es la actividad química de la especie i . En la mayoría de los casos, se supone que en los sólidos (metal y óxido) están en su estado estándar puro, por lo que sus actividades se definen como la unidad. A temperaturas relativamente altas y presiones moderadas, el gas oxidante puede tratarse como ideal; es decir, la actividad del oxígeno se puede aproximar por su presión parcial en atmósferas. Por lo tanto, la ecuación 12 se simplifica a

$$K_1 = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (\text{Ec. 18})$$

donde P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno. Termodinámicamente, la reacción 11 para cualquier metal puede tener lugar espontáneamente de izquierda a derecha cuando su cambio total de energía libre de Gibbs es negativo. Para la ecuación 11, el cambio de energía libre de Gibbs en condiciones isobáricas se da como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_1 \quad (\text{Ec. 19})$$

donde ΔG es la energía libre de Gibbs estándar de formación del óxido a temperatura absoluta T y R es la constante de los gases. Si $\Delta G=0$, el sistema está en equilibrio y si $\Delta G > 0$, la reacción es termodinámicamente desfavorable. En equilibrio ($\Delta G=0$)

$$\Delta G = -RT \ln K_1 = RT \ln P_{O_2} \quad (\text{Ec. 20})$$

En el equilibrio las velocidades de reacción directa e inversa son iguales, la presión de disociación del óxido se puede definir a partir de la ecuación 15 como:

$$P_{O_2}^{dis} = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 21})$$

El metal M solo puede oxidarse al óxido M_xO_y a la temperatura T si la presión ambiental parcial de oxígeno es mayor que la presión de disociación definida por la ecuación (16). Para las condiciones habituales de temperatura y presión constantes, la función auxiliar ΔG° suele describirse mediante la relación simple

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Ec. 22})$$

donde ΔH° es la entalpía de reacción y ΔS° es el cambio de entropía en condiciones de estado estándar. Existen valores de ΔH° y ΔS° para determinar de ΔG° a cualquier temperatura. Por otra parte, al graficar la ecuación 22 de ΔG° en función de la temperatura T se genera una línea recta, esta línea normalmente cambia su de pendiente al formarse una nueva fase. Una representación de la energía de Gibbs en función de la temperatura es denominado diagrama de Ellingham, este representa la dependencia de la temperatura de ΔG° para varias reacciones de oxidación comunes en un estado estándar ($PO_2=1 \text{ atm}$). El diagrama de Ellingham muestra la estabilidad termodinámica relativa de los óxidos indicados, para la mayoría de los óxidos paralelas y con pendiente positiva. Esto es atribuido a que la entropía de un gas es mucho mayor que la de un sólido. Al analizar el término de la entropía para las reacciones de oxidación nos queda, la ecuación 18. lo cual implica que es mayor que cero. Al analizar la PO_2 en el diagrama de Ellingham (anexo 1) se observa que los óxidos que se encuentran más abajo en el diagrama son más estables y, en consecuencia, tienen valores de presión de disociación de O_2 más bajos

$$\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} = -\Delta S^\circ = S_{O_2}^\circ \quad (\text{Ec. 23})$$

Cinética

La cinética de oxidación que ocurre en una reacción de un metal con un agente oxidante para formar una capa de óxido o producto de corrosión puede estimarse con el aumento de peso del metal expuesto. En el cual la cinética es heterogénea porque la superficie

metálica reacciona con el oxígeno. Los mecanismos que ocurren durante la oxidación de alta temperatura son complejos y la velocidad de oxidación formada puede cuantificarse por el cambio del espesor de la capa x (cm) o por el aumento de peso ΔW (mg cm^{-2}). En la oxidación están directamente relacionados dos parámetros: volumen molar de óxido V_{ox} (cm^3 o mol^{-1}) y la cantidad estequiométrica de oxígeno en el óxido M_xO_y (M_o es el peso atómico del oxígeno) [70]. De acuerdo con la oxidación ocurría se obtiene la siguiente ecuación:

$$x = \frac{V_{\text{ox}}}{yM_o} \Delta W \quad (\text{Ec. 24})$$

La formación de incrustaciones de óxido también puede estar relacionada con el consumo de metal, la relación entre ΔW y el espesor del metal consumido (x) viene dada por:

$$x = \frac{V_m}{yM_o} \Delta W \quad (\text{Ec. 25})$$

donde V_m es el volumen molar del metal (cm^3 o mol^{-1}) y y es el factor estequiométrico para el producto de la capa de óxido ($y=x$ en M_xO_y). Para la mayoría de los metales, la velocidad de oxidación sigue una o más de las tres posibles leyes cinéticas: lineal, logarítmica y parabólica. El tipo ley cinética depende de la formación de la incrustación de óxido, el cual separará la capa metal del oxígeno gaseoso. Para que la reacción de oxidación continúe uno de los reactivos debe progresar a través capa para formar más óxido en las interfaces óxido/gas, óxido/metal o ambas. Los mecanismos por el cual ocurre este proceso dependerán de cómo los reactivos difundan a través de la capa de oxido, por lo cual el estudio de la cinética es gran importancia.

- a) Ley de velocidad lineal:** En ciertas condiciones la oxidación de un metal ocurre a una velocidad constante en función a ley de velocidad lineal, la cual se expresa en la ecuación 21; donde x es el espesor de capa y k_1 es la constante de velocidad lineal.

$$x = k_1 t \quad (\text{Ec. 26})$$

La velocidad lineal es el resultado de una reacción de fase límite controlada por un proceso de transporte. En la cinética lineal es posible que el óxido sea volátil o este fundido y se puede observar agrietamientos en la capa o la formación un óxido poroso que no protege al metal. En este tipo de cinética la velocidad de oxidación nunca disminuye por lo cual el consumo del metal ocurre en un tiempo relativamente corto. Además, al irse incrementando el espesor de la capa de óxido pueden desarrollarse microfisuras y porosidad, lo que reduce la protección [69,70].

b) Ley de velocidad parabólica: A alta temperatura, el crecimiento inicial de la capa de oxido suele ser muy rápido; sin embargo, la velocidad de reacción finalmente disminuye cuando el grosor de la capa alcance los 0,5 mm. En este punto el transporte de las especies reactivas a través de la capa de oxido controla la velocidad de oxidación. La cual es llevada a cabo por la difusión de los reactivos a través de la capa de óxido, en la cual la difusión es independiente del tiempo [69,70]. La cinética parabólica es el resultado del incremento del espesor de oxido (x) el cual se incrementa con el aumento del tiempo(t). Este incremento del espesor de capa aumenta la distancia de difusión de los reactivos, disminuyendo la velocidad de oxidación.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \quad (\text{Ec. 27})$$

donde k_p es la constante de proporcionalidad, al integrar la ecuación 22 resulta:

$$x^2 = k_p t + C \quad (\text{Ec. 28})$$

donde k_p ES la constante de la velocidad parabólica ($k_p = 2k'_p$) con unidades típicas de $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Otra forma de la ecuación de la velocidad parabólica viene dada por la ganancia de peso (g cm^{-2}):

$$\Delta W^2 = k_p t + C \quad (\text{Ec. 29})$$

Donde la unidad de k_p es $g^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. La ley de velocidad parabólica es el estándar para el análisis de la cinética de oxidación a alta temperatura, en la que la difusión a través de la capa relativamente gruesa controla las velocidades de reacción. El proceso de aumento de grosor de capa es controlado por difusión térmica activa difusión, lo que significa que la velocidad aumenta exponencialmente con la temperatura, como lo indica la ecuación de Arrhenius:

$$k_p = k_o \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 30})$$

k_o es una constante en función de la composición del óxido y la presión del gas y Q es la energía de activación para el crecimiento de la capa de óxido. Las desviaciones de la cinética parabólica generalmente se analizan en términos de efectos químicos y metalúrgicos sobre las velocidades del proceso o procesos de difusión relevantes. La ley de velocidad parabólica no se cumple en las primeras etapas de oxidación, pues esta ocurre cuando el espesor de capa es alto y suficientemente continuo.

- c) **Ley de velocidad logarítmica:** Ocurre A bajas temperaturas ($300 < T < 400 \text{ }^\circ\text{C}$) las tasas de oxidación suelen ser inversamente proporcionales al tiempo, es decir:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{t} \quad (\text{Ec. 31})$$

donde k es una constante, al integrar a la ecuación de 23 se obtiene a la ley de tasa logarítmica, en el cual k_a y k_b son constantes (ecuación 27). La ley logarítmica ocurre en capas de óxidos delgadas y a bajas temperatura.

$$x = k_a \log(k_b t + 1) \quad (\text{Ec. 32})$$

En general en las aleaciones es más complejo la determinación del mecanismo de corrosión asociado al estudio termodinámico y cinético, ya que es más complejo dicho estudio [69,70].

2.4.3 Corrosión en sales fundidas

Las sales fundidas se utilizan en los sistemas de energía nuclear y solar como medio para la transferencia y almacenamiento de calor debido a su alta conductividad térmica y capacidad calorífica. Se ha utilizado mezcla de nitratos de sodio y potasio para el almacenamiento de energía en colectores solares. Sin embargo, las temperaturas de funcionamiento de hasta 700 °C plantean desafíos importantes. Dado que la velocidad de corrosión en las sales fundidas es típicamente una forma de oxidación, el ataque suele exacerbarse en la interfase sal-aire. Desde este punto de vista, el tipo de sal fundida empleada en dicho proceso es una variable importante en el diseño o selección de material empleado en tuberías, válvulas tanques [65].

La selección de la sal fundida en las plantas térmicas solares es de gran importancia, ya que las propiedades térmicas y físicas de la sal juegan un papel crucial en el mecanismo de corrosión a altas temperaturas originado en el material expuesto a las misma. La Tabla 3 muestra las mezclas de sales fundidas, en conjunto con las propiedades térmicas y físicas que han sido estudiadas por investigadores en plantas térmicas solares. Dentro de las sales fundidas más utilizadas se encuentran: la sal solar, Hitec, Hiitec XL y sales de cloruros entre otras. La sal solar es una mezcla eutéctica binaria de 60 % NaNO_3 y 40 % KNO_3 utilizada por su bajo punto de fusión y alta estabilidad térmica respectivamente. Las mezclas experimentales basadas en nitratos, nitritos, carbonatos y cloruros también siguen siendo consideradas en función de sus propiedades y se siguen estudiando para una evaluación completa de su aplicabilidad debido a implicaciones técnicas, económicas y corrosión de los materiales.

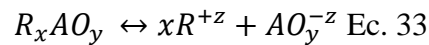
Tabla 3. Propiedades térmicas y físicas de sales fundidas [12,71].

Sales Fundidas	Composición en peso (%)	Temperatura de Fusión (° C)	Límite de estabilidad (°C)	Conductividad térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)
Sal Solar	NaNO ₃ (60)–KNO ₃ (40)	220	600	0.55 a 400 °C
Hitec	NaNO ₃ (7)–KNO ₃ (53)–NaNO ₂ (40)	142	535	0.2 a 300 °C
Hitec XL	NaNO ₃ (7)–KNO ₃ (45)–Ca(NO ₃) ₂ (48)	120	500	0.52 a 300 °C
	NaNO ₃ -KNO ₃ -NaNO ₂ (28/52/20)	130	600	N/A
	KNO ₃ -NaNO ₂ -Ca(NO ₃) ₂ (50–80/0–25/10–45)	<80	500	0.43 a 300 °C
	NaNO ₃ -KNO ₃ -NaNO ₂ -Ca(NO ₃) ₂ (9–18/40–52/13–21/20–27)	<95	500	0.65 a 250 °C
	NaCl–KCl–ZnCl ₂ (13.4/33.7/52.9 mol%)	250	800	N/A
Nitratos Na–K–Li	NaNO ₃ (28)–KNO ₃ (52)–LiNO ₃ (20)	130	600	N/A
Carbonatos LiNaK	Li ₂ CO ₃ (32.1)–Na ₂ CO ₃ (33.4)–K ₂ CO ₃ (34.5)	~400	800–850	N/A

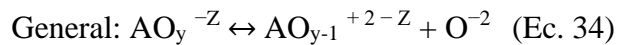
2.4.4 Mecanismos de Corrosión

Los mecanismos de corrosión principales dependen de las especies del anión en la sal, las cuales pueden ser divididas en oxianiónicas y sales de haluros. La corrosión en ambos grupos de sales presenta usualmente un modelo ácido o básico similar a soluciones acuosas. La diferencia entre el mecanismo acuoso y en sales fundidas son las especies iónicas consideradas, donde para sales fundidas es un ión cargado negativamente en

comparación con soluciones acuosas, donde el ión es positivo [72]. En el modelo ácido/base, las sales oxianiónicas (iones de la forma AO_y^{-z}) se disocian en especies iónicas por la temperatura de fundición, de acuerdo con la reacción 32 representada en la Figura 6, donde R es el metal alcalino.



Las especies oxianiónicas promueven la disociación dependiendo de los factores ambientales. Esto conduce a una reacción similar (ácido/base), la cual es el mismo principio en el mecanismo en soluciones acuosas. En sales fundidas esta relación se conoce como el modelo de Lux-Flood para oxianiones específicos (Carbonato, sulfato, nitrato, hidróxido):



El modelo ácido / base de Lux-Flood define la base como el ión óxido (O^{-2}) y el ácido como el aceptor de iones óxido, es decir, la especie de óxido gaseoso (AO_{y-1}^{+2-z}). El ión O^{-2} juega un papel similar al ión H^+ en soluciones acuosas, ya que es la especie intercambiada en las reacciones ácido-base. De la misma manera que las soluciones acuosas, donde la concentración del ión H^+ define la acidez, la basicidad de una sal fundida se puede definir por la concentración del ión O^{-2} . Esto se describe con el término pO^{-2} , donde:

$$pO^{-2} = -\log(O^{-2}) \text{ (Ec. 35)}$$

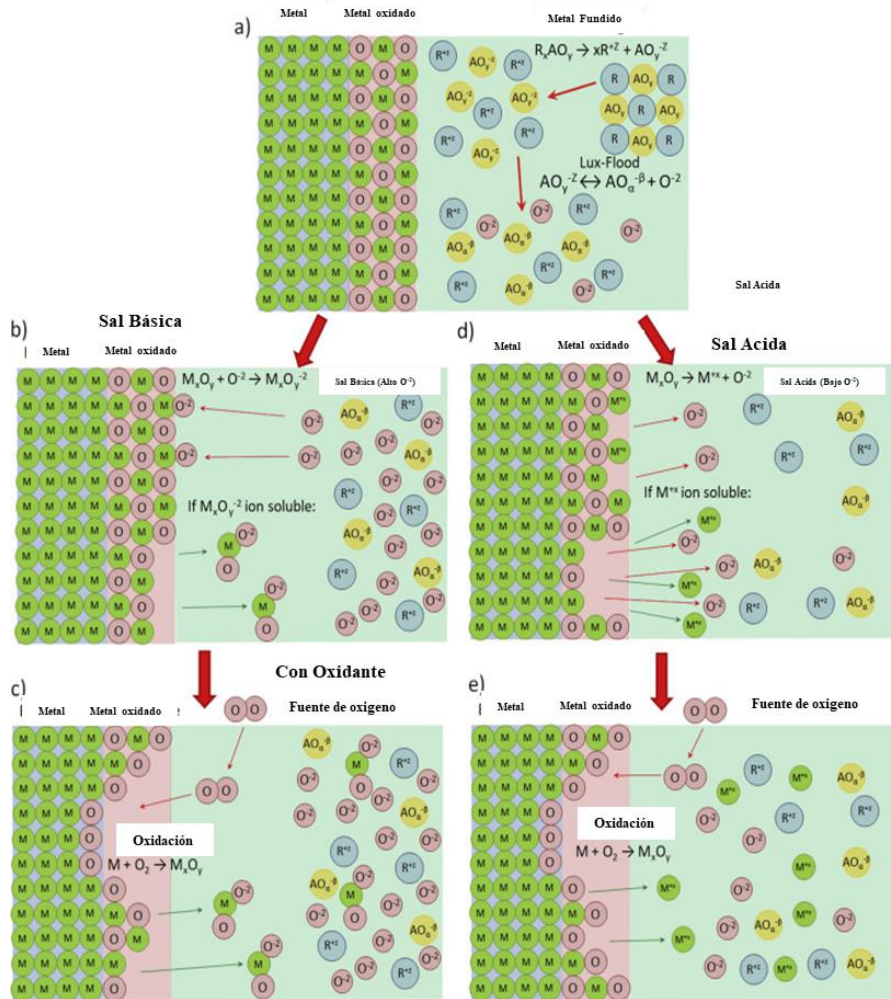
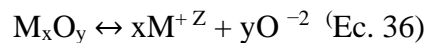


Fig. 5. Mecanismo de corrosión en plantas de energía solar con sistema de almacenamiento de energía térmica en sales fundidas [73]

La disolución del óxido metálico puede ocurrir por vías ácidas o básicas (Fig. 6). La disolución ácida ocurre cuando la actividad de O^{2-} es baja en la masa fundida, el óxido metálico se disociará dando como resultado iones de óxido e iones metálicos potencialmente solubles (reacción):

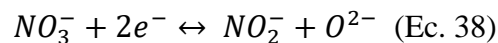


Una sal fundida con abundancia de iones O^{2-} se denomina básica. El exceso de iones de óxido reacciona con el óxido metálico a través y crea aniones de óxido metálico que también pueden ser solubles en la sal.

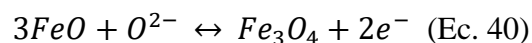


El mecanismo de corrosión también depende de los factores ambientales y en esencial a la presencia de la actividad ion O^{-2} , el cual tendrá un efecto en la velocidad de corrosión de la especie de metal. El estudio del comportamiento del metal o aleación para condiciones ácido / base específica en el equilibrio puede ser estudiado mediante el diagrama de fase pO^{-2} en función del metal específico atacado. Estos diagramas pO^{-2} son análogos a los diagramas de Pourbaix en corrosión acuosa, que utilizan el pH y el potencial para describir las condiciones del sistema. Los diagramas de fase pO^{-2} difieren de los diagramas de Pourbaix ya que utilizan la presión o concentración parcial de gas para definir la acidez / basicidad del sistema.

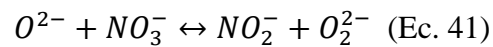
Las impurezas, humedad, óxidos e hidróxidos pueden estar presentes en las sales y son oxidantes potenciales. Estas impurezas pueden conducir a una tasa de corrosión inicialmente alta hasta que las impurezas se agotan y la corrosión es impulsada por un mecanismo diferente. En este sentido investigaciones realizadas por Fernández et al [74] estudiaron el mecanismo de corrosión de sales fundidas de nitratos en materiales de almacenamiento de energía térmica, observando las siguientes reacciones de reducción:



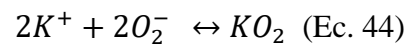
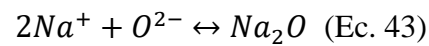
Generando a su vez sobre las aleaciones oxidación del hierro:



Asimismo, se deben considerar los efectos de la formación de varios iones de óxidos durante la corrosión. Por lo cual Jong et al [75] investigaron sobre el efecto del O^{2-} (óxido), O_2^{2-} (peróxido) y O_2 (superóxidos), obteniendo como producto la formación de iones de óxidos inestables en nitratos fundidos, como lo descritos en las siguientes reacciones:



Otros autores han estudiado la formación de estos óxidos durante la corrosión en nitrato [76,77]. En Na_2O y K_2O , los cationes K^+ y Na^+ tienen diferentes afinidades por los iones óxidos y superóxidos formados:



2.5 Hipótesis de trabajo

- La modelación termodinámica apoyada por el software Thermo-Calc permitirá predecir la adición adecuada de elementos estabilizadores y su fracción másica para la obtención de aceros superausteníticos sin la formación de fase intermetálicas (σ , chi, y Laves).

- La formación de fases secundarias formadas por la adición de elementos estabilizadores en SASS, producidos a partir de chatarra preclasificada mediante horno de inducción en atmósfera abierta al aire, mejora la resistencia a la corrosión y termofluencia en medios agresivos ($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$).

2.6 Objetivo general

Desarrollar dos aleaciones superausteníticas con elementos estabilizadores resistentes al efecto sinérgico corrosión-termofluencia para aplicación en plantas térmicas concentradoras solares.

2.7 Objetivos Específicos

- ✓ Diseñar aleaciones súper austeníticas con elementos estabilizadores (Nb, V o Ti) mediante modelado termodinámico apoyado por el programa Thermo-Calc.
- ✓ Obtener aleaciones superausteníticas con elementos estabilizadores a partir de chatarra preclasificada y ferroaleaciones mediante horno de inducción en atmósfera abierta al aire.
- ✓ Analizar el comportamiento a la corrosión general y localizada de las aleaciones superausteníticas en medios agresivos (NaCl y NaBr) mediante técnicas electroquímicas.
- ✓ Determinar la resistencia a la oxidación a alta temperaturas, sales fundidas y fenómeno de termofluencia de las aleaciones para aplicaciones en plantas térmicas solares.

3 Capítulo III:

Metodología Experimental

La metodología de la investigación consistió en el diseño de dos aleaciones superausteníticas estabilizadas. El desarrollo experimental fue realizado mediante una etapa preliminar acompañada de tres etapas características: Simulación y Producción, Validación y Comportamiento a medios agresivos. La Etapa preliminar consistió en el estudio de una aleación superaustenítica con adición de Nb la cual presentó excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión considerándose como material base para el desarrollo de las aleaciones en la presente investigación. La Etapa 1 corresponde al proceso de simulación y producción, el cual englobó la aplicación de los principios termodinámicos y metalúrgicos para la determinación de la composición elemental de los componentes de las aleaciones. Por otra parte, esta etapa incluye el proceso de fusión y aplicación de los tratamientos térmicos. En la Etapa 2 describe la validación de las aleaciones a partir de la caracterización química, microestructural y comportamiento mecánico. Esta etapa contrasta los resultados de las fracciones volumétricas de las fases presentes obtenidas mediante modelación termodinámica con respecto a los resultados experimentales. Finalmente, la Etapa 3 corresponde al análisis sinérgico corrosión termofluencia, evaluado mediante el comportamiento de las aleaciones A1 y A2 a los diversos medios agresivos (alta temperatura, sales fundidas y termofluencia). Se caracterizó la microestructura después de la respectiva exposición a los medios agresivos con la finalidad de dilucidar los mecanismos de corrosión y determinación del parámetro de Larsson Miller de las aleaciones. La Fig. 6 muestra un resumen de las etapas correspondientes al desarrollo de la presente investigación. A continuación, se describen en profundidad cada etapa.

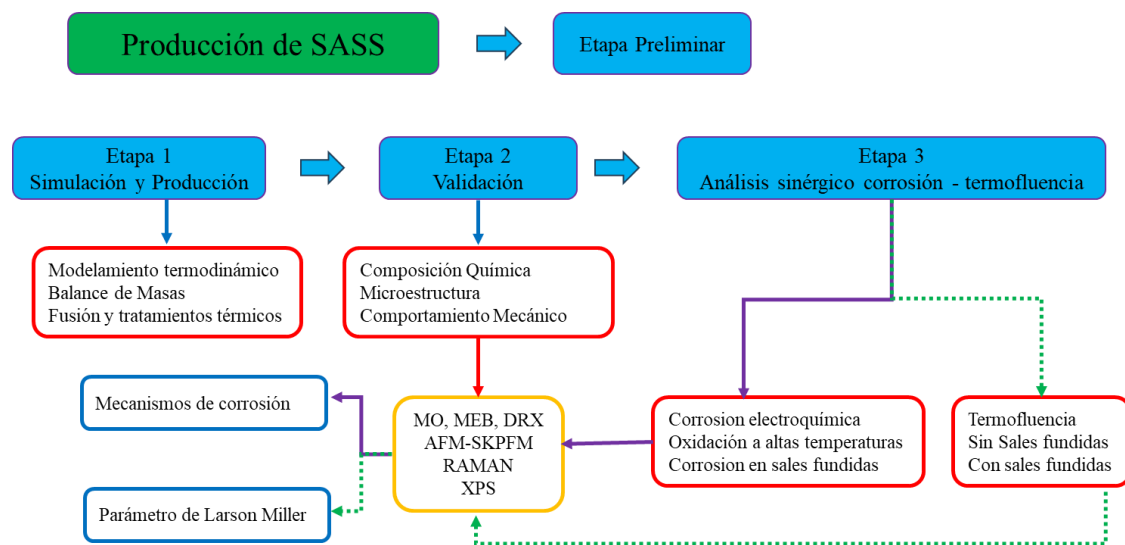


Fig. 6. Esquema de trabajo para la producción, caracterización y exposición de los SASS.
Fuente: Elaboración propia.

3.1 Etapa Preliminar.

Se realizó un estudio previo al acero superaustenítico diseñado por Field y col [78] diseñado en base a principios físicos metalúrgicos respaldados por el modelado de Thermo-Calc y producido en una atmósfera al aire libre a partir de chatarra SS preclasificada más elementos de ferroaleaciones. Este estudio realizado por Field y col revisó de manera general el efecto de los precipitados en la aleación estabilizado con Nb a dos temperaturas de tratamiento térmico, concluyendo que la muestra trata a 1180 °C presentando un buena resistencia mecánica y comportamiento a la corrosión en comparación con el tratamiento térmico a 1120 °C. Sin embargo, este estudio no profundiza el porqué de este buen comportamiento al medio expuesto, por lo que se propuso realizar un estudio más profundo en la aleación a las dos temperaturas de tratamiento (SASSNb: T1120 °C y SASSNbT2:1180 °C) con la exposición en medios agresivos (3.5 % p/p de NaCl y NaBr), ya que la aleación podría considerarse como material base para el desarrollo de las aleaciones de la presente investigación. Además, el acero diseñado por Field y col es de bajo costo por las condiciones de producción (chatarras de SS y atmósfera al aire libre) en comparación al acero superaustenítico 709

el cual contiene alto contenido de Ni utilizado en la producción. Lográndose producir una aleación de más bajo costo en comparación a aceros comerciales superausteníticos y aleaciones base níquel.

Considerando estas ventajas del acero producido por Field y col, se estudió la aleación a las dos temperaturas de tratamiento (SASSNb: T11120 °C y SASSNbT2:1180 °C) con la exposición en medios agresivos (3.5 % p/p de NaCl y NaBr), utilizando técnicas electroquímicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), polarización potenciodinámica y reactivación potenciodinámica electroquímica de doble bucle (DL-EPR) ya que son técnicas rápidas, precisas para describir el comportamiento de la aleación evaluada. En particular, los ensayos DL-EPR permitieron evaluar el grado de sensibilización que generan los tratamientos térmicos sobre la aleación expuesta, ya que permite predecir la formación de la fase σ . Al mismo tiempo, se estudió la morfología de la superficie de los aceros caracterizándolos por microscopía óptica (OM), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX) lo cual permitió determinar el efecto del Nb con el objetivo analizar y comprender si la formación de precipitados ricos en Nb favorecería las propiedades de mecánicas y de resistencia a la corrosión (general, localizada e intergranular). Las técnicas microscopias empleadas para el proceso de caracterización microestructural y morfológica son descritas en la Etapa 2. A continuación se describen las técnicas electroquímicas aplicas.

3.1.1 Corrosion Electroquímica

Se estudio la corrosión electroquímica a partir de las técnicas de polarización potenciodinámica cíclica (CPP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y DL-EPR (double loop electrochemical potentiodynamic reactivation) en las muestras de SASSNb. Se ajustó la celda de corrosión, la cual estaba compuesta por tres electrodos, un electrodo de referencia de calomelanos saturado (SCE), contraelectrodo de platino y electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo consistió en muestras tratadas térmicamente,

las cuales se cortaron con dimensiones aproximadas 2.5 cm x 2.5 cm x 0.5 cm, fueron debastadas con lijas de SiC hasta 600 micras, pulidas con alúmina hasta 0.5 μm y posteriormente se limpió con alcohol y se secó con aire caliente. El área de exposición del electrodo de trabajo fue de 1 cm^2 y para cada ensayo se realizaron triplicados de las mediciones en el equipo VERSASTAT 3.

3.1.1.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La EIS se realizaron para evaluar la estabilidad de la película pasiva sobre la superficie de la muestra. El rango de frecuencia de trabajo fue entre 10^5 y 10^{-2} Hz con una amplitud de 10 mV en soluciones acuosas de NaCl y NaBr al 3.5 % a temperatura de ambiente. Posteriormente se analizaron los resultados con el software ZSimpWim3.60 para la determinación de los circuitos respectivos.

3.1.1.2 Polarización potenciodinámica cíclica

Los ensayos de CPP se utilizarán para determinar la velocidad de corrosión y estudiar el comportamiento de la capa pasiva. Este ensayo se realizó en un rango de -0.35 mV a 1.60 mV (frente SCE) y una velocidad de barrido de 0.5 mV/s en soluciones acuosas de NaCl y NaBr al 3.5 %. Se define el potencial de picado cuando la densidad de corriente alcanza los 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3.1.1.3 Reactivación potenciodinámica electroquímica de doble bucle

Este ensayo electroquímico permite determinar la relación entre la magnitud del pico de corriente de reactivación (I_r) y el pico de corriente de activación (I_a) con el fin de medir el grado de sensibilización (% DOS = $I_r/I_a \times 100$) de las aleaciones. Los ensayos de DLE-PR se realizaron en solución de 2M H_2SO_4 + 0.01M KSCN + 2M HCl de acuerdo con estudios realizados por Zhang y colaboradores, los cuales ejecutaron un diseño

experimental considerando varios factores que afectan la precisión y la selectividad del ensayo tales como: concentración de ácido clorhídrico, velocidad de exploración y temperatura. Durante el DL-EPR primero se sumergió el electrodo de trabajo en la solución y se aplicó un potencial de -0.9 V (SCE) durante 1 minuto para eliminar la película de óxido formada por el aire. En segundo lugar, se dejó sumergido el electrodo de trabajo durante 5 minutos para obtener el potencial de circuito abierto en estado estacionario (OCP). Para el tercer paso se polarizó anódicamente el electrodo de trabajo desde OCP hasta un potencial de $+0.4$ V (SCE) a una velocidad de 1.5 mV/s con el fin de determinar la zona de exploración directa. Finalmente se invirtió la dirección de exploración de nuevo a OCP con la misma velocidad de exploración para la determinación de la zona de exploración inversa., siguiendo

3.2 Etapa I. Simulación y Producción

Corresponde al proceso de simulación de las aleaciones en el cual se aplican los principios termodinámicos y metalúrgicos para la determinación de la composición elemental de los componentes de las aleaciones. La modelación termodinámica es una excelente herramienta para el diseño de aleaciones, es ampliamente utilizada para la evaluación de la estabilidad de fases en diversos aceros (Austeníticos, Super Austeníticos, Martensítico/Ferríticos entre otros) que son expuesto a altas temperaturas. Thermo-Calc está basado en el método Calphad ("Calculation of Phase Diagrams") el cual permite determinar equilibrios de fases y evaluación de estabilidad de fases. A partir de Thermo-Calc es posible determinar diagramas de fases de sistemas multicomponentes, información termodinámica del sistema tales como: Entalpías, capacidades caloríficas, actividad, entre otros. Adicionalmente, el software permite la simulación de solidificación mediante el modelo de Scheil-Gulliver y la evaluación de datos experimentales. El software Thermo-Calc está vinculado con varias interfases y bases de datos, donde se almacena toda la información termodinámica y descripción de las fases para diversos sistemas multicomponentes. A partir de esta información el cálculo de los equilibrios y

diagramas de fases se basa esencialmente en la resolución de operaciones matemáticas relacionadas con la minimización de la energía de Gibbs, operaciones complejas debido al elevado número de variables involucradas en el proceso de minimización [62,79]. Esta investigación permitió el estudio de la estabilidad de las fases, como soluciones sólidas de ferrita y austenita (δ y γ), carburos, carbonitruros (Nb-MX, Ti-MX, V-MX, $M_{23}C_6$, entre otros), y fases intermetálicas (σ , χ , π , Z, entre otras) [53,80]. Posteriormente se realizó un balance de masa de acuerdo con los resultados del proceso de simulación y se produce las aleaciones. Finalmente, la etapa 1 concluye con la aplicación de los tratamientos térmicos. A continuación, se describe la metodología de esta etapa.

3.2.1 Diseño y modelamiento termodinámico

El diseño de las aleaciones se realizó en función de la revisión bibliográfica de aceros comerciales industriales con resistencia a alta temperatura (AISI310, 904L, 709) y considerando el acero inoxidable superaustenítico (SASS-Nb) diseñado por Field y col como base para la fabricación de las nuevas aleaciones (A1 y A2). La composición química de la aleación SASS-Nb se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4 Composición Química (% p/p) del acero inoxidable superausteníticos base.

Acero	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	N	P	S
SASSNb	Bal	0.072	21.53	19.87	5.51	0.69	0.25	0.16	0.035	0.014

Dado que las aleaciones deben tener una alta resistencia a alta temperatura y sales fundidas se modificó la aleación base considerando: 1) incrementar el contenido de Cr para aumentar la resistencia a la oxidación a alta temperatura manteniendo el contenido de Ni para disminuir el costo de las aleaciones, 2) disminuir el contenido de Mo en la aleación base ya que el mismo favorece la formación de fases secundarias desfavorables (σ , $M_{23}C_6$, η , Z) disminuyendo las propiedades mecánicas y de corrosión, 3) adición de Nb, V o Ti como elemento estabilizador con la finalidad de evaluar su efecto en el reforzamiento por precipitación en las propiedades mecánicas específicamente en ensayos de termofluencia

y 4) Agregar el Ce ya que mejora la adhesión de las películas de óxidos o resistencia al desprendimiento debido a un efecto de incrustación, adsorción de vacíos o reducción de la concentración de azufre cerca de la interfaz óxido-metal. A partir de las consideraciones se realizó el modelamiento termodinámico de las aleaciones A1 y A2.

La modelación termodinámica a través del software Thermo-Calc fue realizada por el software Thermo-Calc usando la base de datos TCFE11. La simulación de los diagramas de fase de equilibrio de los sistemas multicomponentes para cada aleación (A1 y A2) se fundamentó en la aleación base de SASSNb y la modelación de las aleaciones incluyo: presión de 1 atm, cambios de temperatura y el rango de valores de composición química de cada elemento aleante considero que la suma en porcentaje no superara el 50 % en peso del total para da validez a la modelación. Se simuló las aleaciones variando el contenido de Cr, Mo, Nb, Ti, V y temperatura desde 650 hasta 1200 °C. De acuerdo con las consideraciones se hizo el análisis punto por punto determinandose para cada temperatura los porcentajes de fases σ , Z, $M_{23}C_6$ y MX. La modelación termodinámica finaliza cuando la fracción volumétrica de la fase intermetálicas σ , $M_{23}C_6$ y Z sea el mínimo o no existan. Los resultados de las fracciones volumétricas y estudio de la temperatura permitieron determinar las composiciones de la aleación A1, A2 y la temperatura de tratamiento térmico a aplicar para obtener precipitados que contribuyan a incrementa la resistencia a la termofluencia (mecanismo de endurecimiento por precipitación). La Tabla 5 muestra las composiciones y temperaturas de simulación.

Tabla 5. Composiciones variable y temperatura de estudio.

Parámetros	A1	A2
Temperatura (°C)	650-1200	650-1200
%Cr	20.00-28.00	20.00-28.00
%Mo	1-5	1-5
%Nb	0.1-0.35	0.1-0.35
%V	0.1-0.35	0.1-0.35
%Ti	0.02-0.05	

3.2.2 Producción de las aleaciones

Conforme a los resultados de la modelación termodinámica, se fabricaron dos aceros inoxidable superausteníticos con alta resistencia a termofluencia, corrosión a alta temperatura y en sales fundidas considerando como base la aleación diseñada por Field y col. Estas aleaciones producidas se realizaron con la finalidad de estudiar el comportamiento en sales fundidas para la aplicación en tuberías, tanques o válvulas para plantas térmicas concentradoras solares y salinas. La novedad de la producción de los aceros inoxidable superausteníticos parte en el uso de chatarra preclasificada de aceros inoxidable, ferroaleaciones y elementos estabilizadores mediante horno de inducción en atmósfera abierta. Las dos nuevas aleaciones se diferencian del 709 por la adición de elementos estabilizadores (Nb, Ti, V) y tierras raras (Ce) con la finalidad de: **i)** Aumentar la resistencia a la termofluencia de las aleaciones mediante el mecanismo de endurecimiento y. **ii)** incrementar la resistencia a la corrosión a alta temperatura en ambiente agresivos a alta temperatura y sal solar ($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$) mediante la disminución de fases intermetálicas. Además, disminuir el contenido de Ni, la integración de agentes estabilizadores y refinadores de grano. En este punto en específico el alto contenido de Ni presentado en la aleación 709 incrementa su costo, por lo cual el rango de Ni utilizado en la producción de las dos aleaciones es inferior al 709. Lográndose producir una aleación de más bajo costo. A continuación, se describe la metodología de producción realizada en las aleaciones A1 y A2. A continuación, se describen las dos aleaciones diseñadas

Aleación A1: Es un acero inoxidable superaustenítico definido por la presencia de contenidos porcentuales de $\text{Nb} > \text{Ti} > \text{V}$ y Ce (≈ 0.01 % p/p). Se espera que la presencia de Nb promueve la formación de fases secundarias del tipo NbMX que permitan generar un incremento de las propiedades de termofluencia y buena resistencia a la corrosión en los medios agresivos a alta temperatura. Así como también una disminución de la fracción de M_{23}C_6 y fase σ .

Aleación A2: Es un acero inoxidable superaustenítico definido por la presencia de contenidos porcentuales de $V > Nb > Ti$ y Ce (≈ 0.02 %p/p). Se espera que el incremento de porcentajes de Ce en la matriz aumente las propiedades de la película de óxido (buena adhesión, capa de óxido más compacta y menos permeable) disminuyen la velocidad de oxidación de la aleación. Asimismo, la adición de V promueve la formación de fases secundarias del tipo VMX que permitan generar un incremento de las propiedades de termofluencia alta temperatura y una disminución de la fracción de $M_{23}C_6$ y fase σ .

3.2.2.1 Balance de masa y preparación de las materias primas.

Se realizó el balance de masa respectivo para la fabricación de 5 Kg de cada aleación. La materia prima principal consistió en chatarra de acero pre-clasificada en función de la pureza de acuerdo con aleaciones conocidas, además se realizó un proceso de decapado y limpieza según norma ASTM A380 y A967 para eliminación de óxidos presentes. La chatarra utilizada fueron aceros tipo SAE-AISI 304, 316, 316L, 310 (acero inoxidable austenítico) y 1005 (acero bajo carbono) y las ferroaleaciones utilizadas correspondían a ferroaleaciones comerciales del tipo FeCr, FeTi, FeV, FeMo, FeSi, FeNb, Ni (99 %) y Mn (99 %). También, se usaron Cu y Ce con porcentajes del 99 % pureza y pequeñas trazas de otros elementos. Todo este material (o carga) fue previamente pesado y las cantidades utilizadas cumplían con los balances de masa correspondiente a los 5 kilogramos. El cálculo de la cantidad de cada ferrealeante que se adiciona al proceso de fundición se realizó a partir de la ecuación 45. En la ecuación M es la composición del elemento a balancear, C masa a fundir en la aleación, L es el porcentaje del elemento que se encuentra en el aleante, R el rendimiento del aleante al ser fundido y G los gramos de aleantes para obtener la composición del elemento M . La Tabla muestra las cantidades en gramos empleadas en la fabricación de las aleaciones.

$$G = \frac{M * C}{L * R} \text{ Ec. 45}$$

Tabla 6. Cantidad de aleantes utilizados para la producción de las aleaciones

	Aceros (g)				Metal Puros (g)			Ferroaleaciones (g)				
	304	316	316L	310	Ni	Cu	Ce	Cr	Mo	Nb	Ti	V
A1	164	84	940	2539	396	40	6	755	117	31	6	
A2	228	222		2401	550	45	43	1000	104	12	0	23

3.2.2.2 Fusión de las aleaciones.

La fusión de las aleaciones se llevó a cabo en un horno de inducción magnético (Vogele Apparatebau GMBH) con atmósfera abierta. Las cargas fueron previamente pesadas de acuerdo con los balances de masa respectivo en cada aleación y se llevaron a un horno a temperatura de 70 °C durante 24 h. Posteriormente comenzó el proceso de fusión con la adición de la carga de chatarra metálica de acero, níquel, cobre, ferromolibdeno, ferroniobio, ferrocromo y ferrovanadio en el crisol (Fig. 7a). Seguido se inició el calentamiento de la carga en forma gradual hasta lograr la fusión; una vez que se alcanzó la fusión, la potencia del horno de inducción se mantuvo entre 15kW - 30 kW. Se removió la escoria superficial y se adicionó el resto de las cargas (FeTi, FeSi y Ce) hasta lograr la fundición completa de la misma (Fig. 7b). Alcanzado el fundido de todas las cargas se procedió al colado, vertiéndose el acero líquido en una lingotera metálica y se dejó enfriar hasta que alcanzó la temperatura ambiente para extraer el lingote (Fig. 7c).

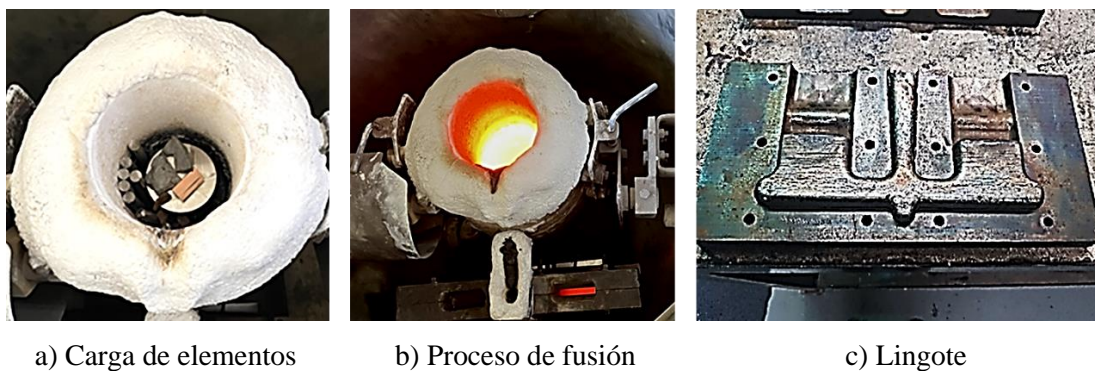


Fig. 7. Proceso de producción de las aleaciones. Fuente: Elaboración propia.

3.2.3 Tratamiento de procesado de las aleaciones.

Producto del proceso de la solidificación durante la colada de fusión, el material contendrá segregación de elementos aleantes en diversas zonas del lingote, por lo cual es necesario la aplicación de tratamientos térmicos. Los tratamientos térmicos consisten en calentar y mantener las probetas de acero o aleaciones a una temperatura durante un tiempo preciso y luego enfriar el material. Estos son realizados y usado para formas netas procedentes de fundición, en el cual no es posible realizar una deformación en caliente para destruir la estructura de colada y la formación de precipitados no deseados. De esta manera se obtendrán altas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión de las aleaciones. Dentro de los tratamientos de procesado aplicados a las aleaciones tenemos:

Tratamiento térmico: usado para formas netas procedentes de fundición, en el cual no es posible realizar una deformación en caliente para destruir la estructura de colada y la formación de precipitados no deseados. Se realiza en un rango de temperatura entre 1100 – 1180 °C, este proceso es dependiente del contenido de carbono presente en la aleación; si el carbono es alto superior (0.15 % C peso) se opera a 1100 °C y para carbono con bajo rango (0.08 % C peso) se opera a 1150 °C, por un tiempo de al menos 1.5 h por 25.4 mm de espesor. Posterior al tiempo de residencia en el horno, la pieza se debe templear en agua considerando agitación hasta que se enfríe completamente.

Tratamiento termo-mecánico: si el producto obtenido de la fundición es un producto semiterminado y es posible aplicar una deformación plástica al material, se realizó una laminación en caliente a una temperatura entre 1100 – 1200 °C con una reducción de sección entre 25 – 50 %, donde el número de veces que pasa a través del laminar deber ser superior a 3 e inferior a 6, seguido de un temple en agua hasta que el material se enfríe completamente. A continuación, la pieza debe ser sometida a un tratamiento térmico de solubilización a una temperatura entre 1100 – 1200 °C, dependiendo del contenido de carbono por un tiempo de al menos 1 h por 25.4 mm de espesor. Luego del tiempo de

residencia en el horno, la pieza se debe templar en agua hasta que el material se enfríe completamente.

Para las aleaciones A1 y A2 producidas se aplicaron tres tratamientos térmicos: I) tratamiento térmico a 1200 °C por un tiempo de al menos 1.5 h, posteriormente se realizó un II) tratamiento termo-mecánico mediante una laminación en caliente con una reducción de sección entre 50 % y III) tratamiento térmico de solubilización a una temperatura entre 1150 °C por un tiempo de 1 hora. Los tratamientos fueron llevados a cabo utilizando en un horno de resistencia eléctrica Nabertherm. Posterior a los tratamientos las muestras fueron templadas en agua para evitar la precipitación de fases perjudiciales, así como también, para mantener la microestructura obtenida a alta temperatura. La Fig. 8 muestra el esquema y la aplicación de los tratamientos térmicos aplicados.

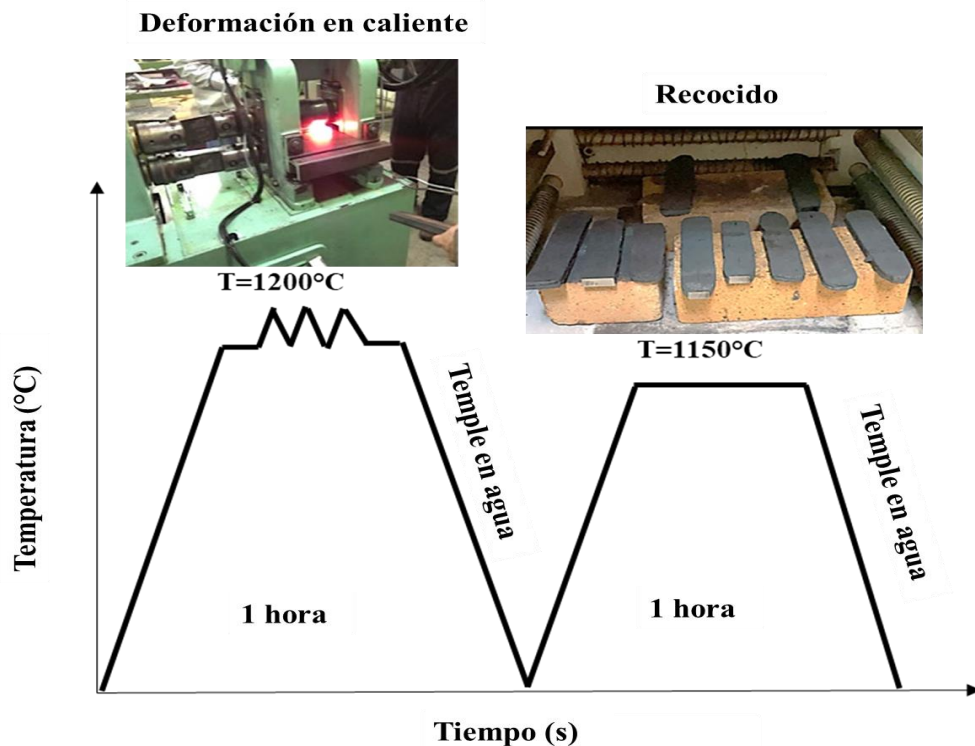


Fig. 8. Tratamientos térmicos aplicados. Fuente: Elaboración propia.

3.3 Etapa 2. Validación de las aleaciones producidas

La validación de las aleaciones producidas del proceso de fundido comienza con la determinación de la composición química de la aleación, en el cual se determina si este resultado se ajusta al simulado en la Etapa 1. Corroborada la medida de composición química se analiza a profundidad la morfología, microestructura y comportamiento mecánico obtenido mediante diversas técnicas espectroscópicas y mecánicas. Esta etapa corrobora los resultados de las fracciones volumétricas de las fases presentes obtenidas mediante modelación termodinámica con respecto a los resultados experimentales validados por las técnicas de caracterización. Las técnicas espectroscópicas que se describirán a continuación también se emplearán para evaluar la morfología y microestructura de las aleaciones expuestas al efecto sinérgico corrosión-termofluencia desarrollado en la Etapa 3. Se describen las técnicas empleadas a continuación para complementar el proceso de validación.

3.3.1 Composición Química de las aleaciones.

Las composiciones químicas de las aleaciones se realizaron mediante espectroscopia de emisión óptica en el equipo Spectro Maxx. Se realizó triplicado de las medidas para garantizar la reproducibilidad de la medida.

3.3.2 Caracterización morfológica, microestructural y mecánica de las aleaciones producidas

La caracterización microestructural, morfología superficial y sección transversal de las aleaciones evaluadas en condiciones iniciales y expuestas a medios agresivos, se observó mediante diferentes técnicas espectroscópicas.

3.3.2.1 *Microscopía Óptica (MOP)*

Se realizó un estudio metalográfico para la determinación de las características principales de las aleaciones como: inclusiones, tamaño de grano y microestructura presentadas en las etapas de producción, exposición a alta temperatura, sales y termofluencia. El tamaño de grano se clasifica según la norma ASTM E-112. La preparación de las muestras consistió en el dimensionado, embutido en baquelita, desbaste con lijas de SiC hasta 600 micras y pulido con alúmina de 0.05 μm . Posteriormente fueron atacadas químicamente por inmersión con el reactivo V2A (10 ml HCl - 10 ml H₂O -1 ml HNO₃) para revelar límites de grano, morfología y fases secundarias presentes. La microscopía óptica fue realizada mediante el microscopio óptico Leica Modelo DMi8M.

3.3.2.2 *Microscopía electrónica de barrido*

La microscopía electrónica de barrido fue realizada en muestras de dimensiones son de 1 x 1 x1 cm³, las cuales fueron devastadas mediante lijas SiC de granulometría 240, 320 400 y 600, posteriormente fueron pulidas con alumina de 0.05 μm . Posteriormente las muestras fueron atacadas químicamente por inmersión con el reactivo V2A para revelar límites de grano, morfología y fases secundarias presentes. Se emplearon las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) para estudiar la morfología, las composiciones químicas y la distribución en las aleaciones. Los cambios microestructurales se realizaron con el equipo MEB-JEOL JSM (modelo: 6010 PLUS/LA) con EDS marca Oxford Instruments.

3.3.2.3 *Difracción de Rayos X*

Se determinó mediante DRX la estructura cristalina presente en las muestras en el material fundido, con tratamiento térmico, a alta temperatura y sales fundidas Las muestras empleadas para el análisis fueron preparadas en dimensiones de 10 x 10 x 1mm³ utilizando

máquina de corte Presi Mecatome T210. Las fases presentes se identificaron mediante difracción de rayos X (BRUKER- Modelo D4ENDEAVOR) con radiación Cu K α , con una tensión de aceleración de máxima 40 kV y escaneando en ángulos 2 θ desde 10° hasta 90 ° con velocidad de escaneo de 0.02 °/s.

3.3.2.4 Microscopia de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica se realizó en modo no contacto para la determinación la rugosidad de la superficie y la morfología tridimensional de la película de óxido en las aleaciones evaluadas. Las muestras fueron cortadas en dimensiones de 1 x 1 x 0.2 cm³ y se realizó el ensayo sobre la superficie oxidada. Las medidas se realizaron con una punta de recubrimiento conductor de Cr/Au con una longitud de 120-130 μ m y frecuencia de resonancia de 110-220 kHz en condiciones de humedad relativa y temperatura ambiente en el equipo (AIST-NT Smart SPM-1000).

3.3.2.5 Espectroscopia Raman

Fue realizada directamente sobre las muestras expuestas a alta temperatura y sales fundidas permitió caracterizar los de óxidos presentes. Las muestras fueron cortadas en dimensiones de 1 x 1 x 0.2 cm³ y se realizó el ensayo sobre la superficie oxidada. El estudio fue realizado en un rango de 50 a 1600 cm⁻¹ a 100x y potencia del láser de 100 % en equipo Horiba.

3.3.2.6 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

Fue realizada sobre las muestras expuestas a alta temperatura y sales fundidas permitió caracterizar los de óxidos presentes. Las muestras fueron cortadas en dimensiones de 1x1x0.2cm. Esta técnica es más precisa para determinar óxidos de capas muy delgadas. Se empleó la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) con paso de 0.2 y 1 eV a

tiempos de 0.2 y 0.5 s en un rango de barrido entre 0-1380 eV. El equipo empleado fue el espectrómetro Surface Analysis Station 150 (modelo XPS RQ300/2 de STAIB Instruments) con fuente de Al y detector DESA 150. El análisis se realizó a señales de Cr: 572-582 eV, Fe: 704-716 eV, Ni: 852-858 eV y Mn: 650-632 eV.

3.3.3 Comportamiento mecánico de las aleaciones

Se estudiaron las propiedades mecánicas de las aleaciones producidas, para ello se fabricaron probetas de tracción de acuerdo con los requerimientos de la norma ASTM A-370 para las dos aleaciones. El modelo de probeta utilizado fue cilíndrico y el ensayo se realizó de acuerdo con la norma ASTM E-8. Se aplicó un esfuerzo de tracción uniaxial a la muestra para obtener los datos de esfuerzo de tracción máxima, % de elongación y el módulo de elasticidad del material. El ensayo se llevó a cabo con la máquina de tracción universal Instron 8801. Además, se determinó la dureza de las aleaciones mediante el durómetro universal Brinell-Vickers HECKERT.

3.4 Etapa 3. Análisis sinérgico corrosión-termofluencia de las aleaciones.

El análisis sinérgico corrosión termofluencia en las aleaciones diseñadas fue evaluado mediante el comportamiento de las aleaciones A1 y A2 a los diversos medios agresivos. En primer medio agresivo a evaluar consistió en una atmosfera oxidante a temperaturas de 800 °C por 110 h donde se determinó la cinética de oxidación de las aleaciones. El segundo medio de evaluación consistió en la aplicación de ensayos de termofluencia a carga constante y temperaturas alrededor de 680 a 800 °C. El tercer medio corresponde a la exposición en sales fundidas de NaNO₃ - KNO₃ a temperaturas de 550 °C para determinar la velocidad de corrosión. Finalmente se aplicó ensayos de termofluencia a temperaturas 680 °C a 800 °C en las muestras que fueron expuestas a las sales de NaNO₃-KNO₃ a temperaturas de 550 °C. Posteriormente se caracteriza la morfología y microestructura de los óxidos presentes a partir de las técnicas descritas en el Etapa 2

con la finalidad de dilucidar los mecanismos de corrosión y determinación del parámetro de Larsson Miller de las aleaciones. En este momento describiremos a profundidad los medios de exposición.

3.4.1 Oxidación a Alta Temperatura de las aleaciones

Se estudió la cinética y velocidad de oxidación en las aleaciones A1 y A2 a temperatura de 800 °C. La evaluación de la oxidación a alta temperatura se realizó en un horno a 800 °C para simular condiciones de trabajo y se estimó la oxidación del material a 24, 48, 72, 96 y 110 h de exposición. Los cupones de las aleaciones fueron cortados en dimensiones aproximadas de 1 x 1 x 1 cm³, lijados con papel abrasivo de SiC hasta 400 micras y se limpiaron con acetona. Posteriormente se pesaron antes de ser expuestos al medio oxidante utilizando la balanza analítica ARQUIMED AS220/C/2 con precisión de 0.1 mg. Seguido se expusieron a 800 °C en un horno de resistencia eléctrica (Marca Nabertherm) y cada cupón oxidado fue retirado a cada tiempo de evaluación. Las muestras oxidadas fueron pesadas con cuidado para evitar pérdidas de óxidos no adheridos. Se determinó la ganancia de masa de los cupones y se analizó la cinética de oxidación respectivamente. Finalizado el tiempo de exposición se determinó la velocidad de corrosión y cinética de oxidación, mediante ganancia de peso y se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido la estabilidad de la capa de óxido. La determinación de la ganancia de masa se obtuvo mediante la ecuación 46: donde Δm es la ganancia de masa (mg), m_i es la masa inicial (mg), m_f es la masa final para cada hora evaluada (mg) y S el área de superficie del cupón (cm²). Para garantizar la reproducibilidad de los resultados fueron realizado triplicado de los ensayos. La Fig. 9 muestra las probetas antes y después de exponer a alta temperatura.

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = \frac{m_f - m_i}{S} \quad (\text{Ec. 46})$$



a) Sin exposición al medio agresivo



b) Con exposición a 800 °C

Fig. 9. Ensayos de oxidación a alta temperatura. Fuente: Elaboración propia.

3.4.2 Termofluencia de las aleaciones

Los ensayos de termofluencia se realizaron a temperatura variable y carga constante para analizar las características de resistentes de las aleaciones. La estimación de los tiempos de ruptura por fluencia térmica fue determinada a 150 MPa y temperatura variable a 680, 720 y 800 °C en A1 y A2. Los ensayos se realizaron en condiciones atmosféricas en probetas cilíndricas del tipo B con dimensiones de 4 x 20 según norma DIN50125. El estudio fue realizado en probetas con y sin exposición a sales fundidas. Los datos experimentales obtenidos de este ensayo permiten estimar el tiempo de vida remante y determinar el parámetro de Larson-Miller en función del efecto sinérgico de sales fundidas-termofluencia en las aleaciones. La Fig. 10 muestra la aplicación del ensayo.

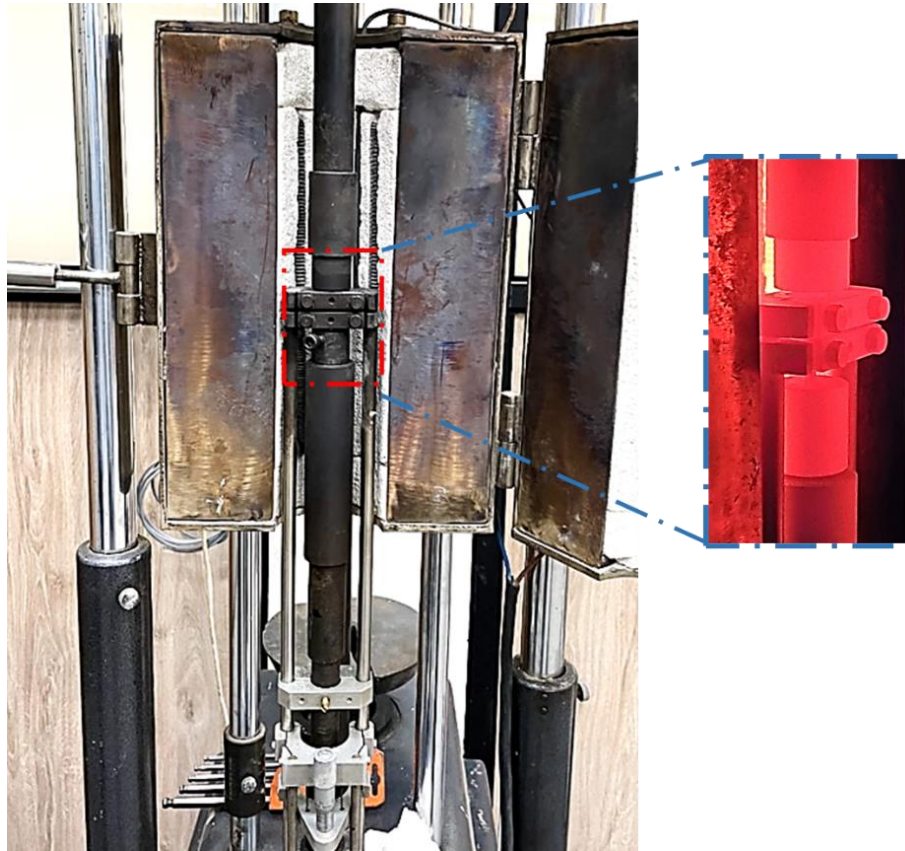


Fig. 10. Ensayos de termofluencia. Fuente: Elaboración propia.

3.4.3 Corrosión en Sales Fundidas de las aleaciones

3.4.3.1 Preparación y caracterización de la mezcla de sal

Las sales fundidas estuvieron constituidas por una mezcla binaria de NaNO_3 y KNO_3 a una relación de 60-40 % p/p. Las sales empleadas de NaNO_3 y KNO_3 son de grado técnico suministradas por la sociedad química y minera de Chile (Santiago-Chile). Antes de la exposición de las aleaciones A1 y A2, la mezcla de sales se colocó en un horno a $100\text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de eliminar la humedad. Luego se pesaron y mezclaron en relación 60 - 40 % p/p de NaNO_3 - KNO_3 y fueron llevadas al horno de fusión a $550\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura de prueba ($550\text{ }^\circ\text{C}$) se seleccionó de acuerdo con la temperatura de descomposición y temperatura de almacenamiento de energía térmica. Las propiedades fisicoquímicas,

composición e impurezas principales de las sales (NaNO_2 , Na_2CO_3 , NaCl , ClO_4 , y MgNO_3 y NaSO_4) se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición química y propiedades fisicoquímicas de NaNO_3 y KNO_3

Propiedades Fisicoquímicas de NaNO_3							
%Componentes	NaNO_3	H_2O	NaNO_2	Na_2CO_3	NaCl	NaSO_4	Ins.
	99.50	0.09	0.01	0.08	0.16	0.06	0.05
Temperatura de Fusión	308 °C		Temperatura de Ebullición			380°C	
Temperatura de descomposición	500 °C		Densidad		2.21 g/cm ³		
Propiedades Fisicoquímicas de KNO_3							
%Componentes	KNO_3	Cl	ClO_4	ClO_4	MgNO_3	Insolubles	
	99.00	0.20	0.01	0.05	0.0007	0.05	
Temperatura de Fusión	333 °C		Temperatura de Ebullición			380°C	
Temperatura de descomposición	500 °C		Densidad		2.21 g/cm ³		

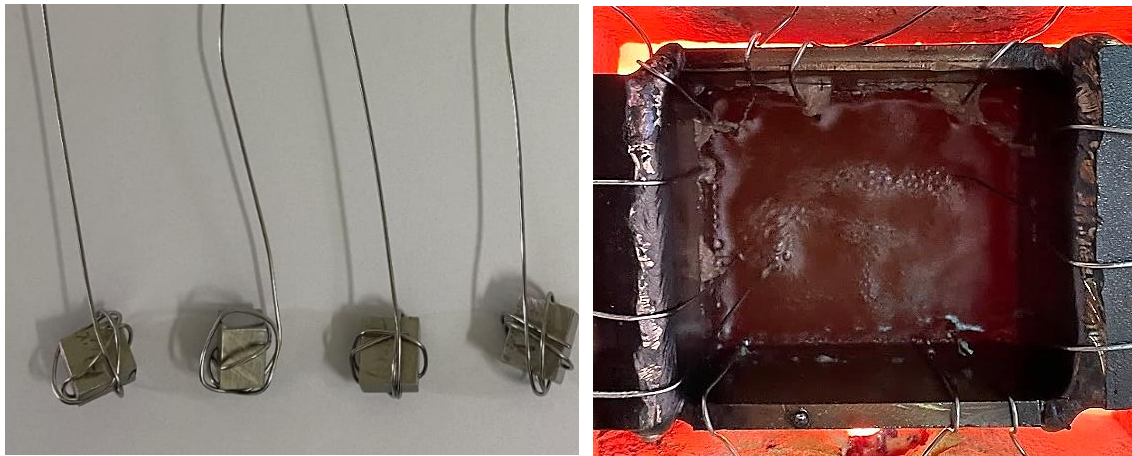
3.4.3.2 Exposición a las sales fundidas

La resistencia a la corrosión de las aleaciones en sales fundidas binarias (NaNO_3 - KNO_3) fue determinada mediante métodos gravimétricos de ganancia de masa. Se expusieron cupones de A1 y A2 en una mezcla de sales fundidas eutéctica de NaNO_3 - KNO_3 a temperatura de 550 °C por 720 h de servicio. Los cupones fueron dimensionados en 1x 1 x 1 cm aproximadamente, seguido se lijaron y se colocaron en un horno a 80 °C para eliminar humedad. A continuación, se pesaron hasta peso constante para introducirlos en la sal fundida. Las sales se pesaron en un depósito aislado a una relación de 60 % NaNO_3 y 40 % KNO_3 y se sometió a un secado a 100 °C con el propósito de eliminar la humedad proveniente de su fabricación. Posteriormente la sal eutéctica se colocó en un horno a temperatura ambiente y se calentaron gradualmente hasta alcanzar la temperatura de

prueba (550 °C). Una vez que la mezcla de sales se fundió y las condiciones del horno se estabilizaron, se procedió a sumergir los cupones de A1 y A2. Transcurrido el tiempo de exposición, se retiraron los cupones (240, 480 y 720 h). Luego de extraer las muestras, se sumergieron en agua a temperatura por debajo de los 100 °C con el objetivo de eliminar la sal residual, seguido se lavó con etanol y se llevaron al horno a 100 °C para su respectivo secado. Finalizando el secado se pesaron las muestras, se determinó la velocidad. Y se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido la estabilidad de la capa de óxido. La determinación de la ganancia de masa se obtuvo mediante la ecuación 47:

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right) = \frac{mf - mi}{s} \quad (\text{Ec. 47})$$

donde Δm es la ganancia de masa (mg), mi es la masa inicial (mg), mf es la masa final para cada hora evaluada (mg) y S el área de superficie del cupón (cm^2). La Fig. 11 muestra las probetas antes y después de exponer a sales fundidas.



a) Sin exposición al medio agresivo

b) Con exposición a sales fundidas

Fig. 11. Ensayos de corrosión en sales fundidas. Fuente: Elaboración propia.

4 CAPITULO IV

Resultados y discusiones

El análisis de los resultados presentados en este capítulo se divide en 4 secciones.

La sección 4.1 está enfocada en la etapa preliminar en la cual se realizó un estudio de un SASS con adición de Nb como agente estabilizador (SASS-Nb) con la finalidad usar la aleación como material base y determinar las condiciones previas de las nuevas aleaciones superausteníticas. Posteriormente en la sección 4.2 se presentan los resultados de la modelación termodinámica, producción y tratamientos térmicos. Después en la sección 4.3 se muestra el proceso de validación de la composición química, morfología, microestructura y propiedades mecánicas de las aleaciones superausteníticas producidas (A1 y A2) a partir del material base del estudio previo y del desarrollo del modelado termodinámico. Este capítulo permite contrastar los resultados de la modelación termodinámica con respecto a composición química, morfología y microestructura de las aleaciones producidas.

Luego del proceso de validación se presentan los resultados del análisis sinérgico corrosión-termofluencia de las aleaciones en la sección 4.4. Este capítulo se desglosa en varias subsecciones de acuerdo con el medio de exposición. La sección 4.4.1 expone los resultados del Comportamiento a la oxidación a alta temperatura (800 °C) de las aleaciones (A1 y A2) morfología superficial y cambio microestructura para determinar el mecanismo de corrosión. Posteriormente en la sección 4.4.2 se muestran los resultados del comportamiento a la termofluencia, morfología y determinación del parámetro de Larson Miller en A1 y A2. Posteriormente la sección 4.4.3 detalla los resultados de la exposición de las aleaciones a sales fundidas a 550 °C y 720 h de exposición, morfología superficial y cambio microestructura para determinar el mecanismo de corrosión. Finalmente, La sección 4.4.4 muestra el comportamiento sinérgico corrosión-termofluencia para la aleación A2

4.1 Etapa Preliminar

Efecto de la temperatura de recocido en disolución de SASS-Nb sobre el comportamiento frente a la corrosión localizada.

Esta investigación es parte del concepto del acero diseñado por Field y col [78], el cual estudio el efecto de la temperatura de recocido de disolución en un acero SASS-Nb. En este estudio se revisó a manera general el efecto de los precipitados en la aleación a dos temperaturas de tratamiento térmico expuestos solo en pocos estudios de polarización cíclica. De este trabajo se concluye que la muestra trata a 1180 °C presenta un buen comportamiento a la corrosión en comparación a 1120 °C. Sin embargo, este estudio no profundiza el porqué de este buen comportamiento al medio expuesto. Por esta razón, se propuso realizar un estudio electroquímico más profundo en la aleación a las dos temperaturas de tratamiento 1120 °C (SASSNbT1) y 1180 °C (SASSNbT2) con la exposición en medios agresivos de 3.5 % p/p de NaCl y NaBr. Asimismo, acompañar dicho estudio con la respectiva caracterización microestructural. Para ello se aplicaron las técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica y pruebas de reactivación potenciocinética electroquímica de doble lazo. y la caracterización microestructural se realizó por (MOP, MEB, DRX Y SKPFM) en los tratamientos térmicos expuestos a medios agresivos. Este nuevo estudio permitió determinar el efecto del Nb con el objetivo analizar y comprender si la formación de precipitados ricos en Nb favorecería las propiedades de corrosión general, localizada y propiedades mecánicas de la aleación diseñada.

4.1.1 Modelación Termodinámica

El modelamiento termodinámico mediante el software Thermo-Calc permitió estimar las fases en equilibrio del acero inoxidable súper austenítico con adición de Nb en ambos tratamientos térmicos aplicados. La Fig. 12 muestra los resultados de las fracciones

volumétricas en el diagrama de fase para el acero SASSNb. Las principales fases secundarias encontradas son la fase σ , Nb-MX, fase Z y carburo $M_{23}C_6$. Estas fases secundarias se forman sometiendo el material a períodos de tiempo relativamente prolongados en un rango de temperatura de 550 °C a 1200 °C. El objetivo principal de la adición de Nb y Mn como elementos de aleación es eliminar el exceso de C disuelto en la solución sólida y aumentar la solubilidad del N, disminuyendo la tendencia a la formación de carburos de Cr del tipo $M_{23}C_6$, que sensibilizan al material y reducen sus características de resistencia a la corrosión. La adición de Nb permitió la formación de precipitados tipo Nb-MX (carbonitruros de Nb, donde M denota metal y X denota C y N) a partir de aproximadamente 1300 °C, reduciendo así la fuerza impulsora para la formación de precipitados $M_{23}C_6$, y su consecuente disminución en las fracciones volumétricas en la aleación. (Fig. 13). La Tabla 7 muestra las fracciones volumétricas obtenidas para las dos muestras. Para la muestra SASSNbT1 con una temperatura de recocido de solución de 1120 °C, el modelo Thermo-Calc predice un campo de fase estable de austenita, Nb-MX, $M_{23}C_6$ y fase σ (Fig. 13). La adición de Nb en la muestra SASSNbT1 promueve la formación de precipitados de Nb alcanzando una fracción volumétrica de 0.29 %.

Tabla 7 Fracción volumétrica y composición química de los precipitados calculados por Thermo-Calc para la adición de 0.25 % Nb en T1 and T2.

T (°C)	Fases	Fracción volumétrica (%)	%Fe	%Cr	%Ni	%Mo	%Mn	Si	%Cu	%N	%C	%Nb
SASS-NbT1	γ	96.48%	49.42	21.22	20.39	4.93	2.25	0.83	0.73	0.14	0.06	0.03
	Nb-MX	0.29%		10.71		1.05				8.23	4.93	75.07
	$M_{23}C_6$	0.07%	12.35	65.84	2.03	14.09		0.43			5.25	
	σ	3.16%	38.54	30.42	7.66	22.40		0.93				0.03
SASS-NbT2	γ	99.63%	49.02	21.56	19.97	5.49	2.21	0.80	0.70	0.14	0.06	0.05
	Nb-MX	0.24%	0.00	6.94		1.22				7.55	5.12	79.17
	σ	0.13%	38.73	29.65	7.78	22.86	0.91					0.05

La formación de precipitados de Nb-MX mejoran las propiedades mecánicas de la aleación mediante el refinamiento del grano y el endurecimiento por precipitación. Estos precipitados poseen la particularidad de que no generan celdas galvánicas con la matriz austenítica, cualidad que permite mantener la alta resistencia a la corrosión localizada imprescindible en este tipo de acero [81,82]. Por otro lado, se observa una fracción volumétrica de la fase σ del 3.16%, y la formación de la fase $M_{23}C_6$ en baja proporción (0.07%), fases que tienden a disminuir el comportamiento frente a la corrosión localizada y las propiedades mecánicas de la aleación.

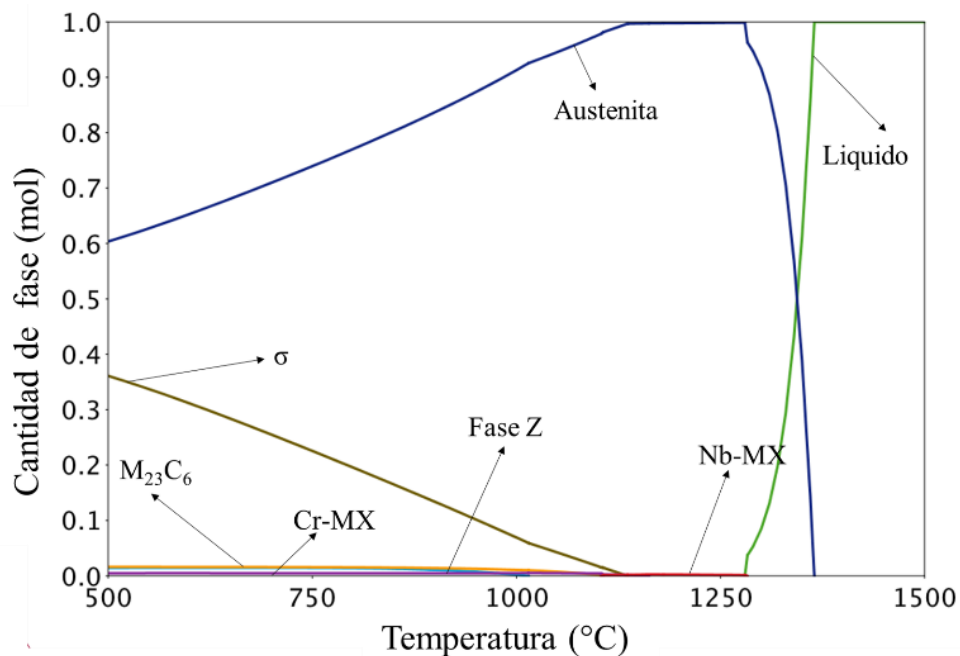


Fig. 12. Equilibrio del diagrama de fase para el SASSNb, fracción volumétrica en función de la temperatura calculada por Thermo-Calc. Fuente: Elaboración propia.

Para el tratamiento térmico de la muestra SASSNbT2 se consideró una temperatura de recocido de solubilización ($T_2 = 1180 \text{ }^\circ\text{C}$). Se observa un campo de fase estable de austenita, Nb-MX y σ (Fig. 14) con una fracción de fase volumétrica de solo 0.13 % y la desaparición del carburo $Cr_{23}C_6$, en comparación con la muestra SASSNbT1. Aunque la fase σ observada en SASSNbT2 es desfavorable, su fracción de volumen de equilibrio es

baja, por lo que se espera una ligera pérdida en las propiedades mecánicas, así como en su comportamiento ante la corrosión localizada (Tabla 7). La Fig. 13 muestra las fases obtenidas para las muestras SASSNbT1 y SASSNbT2, correspondientes a austenita, Nb-MX, $M_{23}C_6$ y σ .

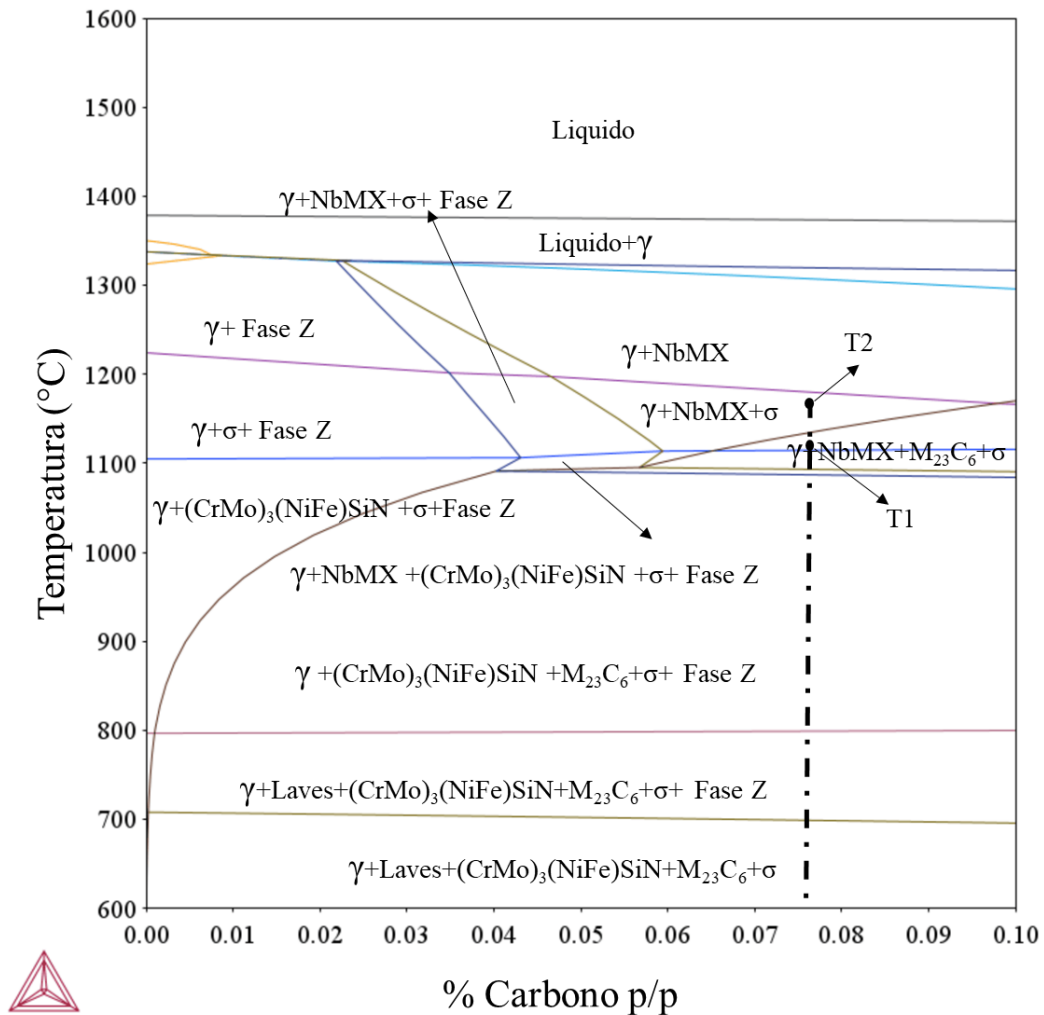


Fig. 13. Equilibrio del diagrama de fase para el SASSNb, fracción volumétrica en función de la temperatura calculada por Thermo-Calc para SASSNbT1 y SASSNbT2. En el diagrama (γ = Austenita, σ = fase sigma). Fuente: Elaboración propia.

4.1.2 Caracterización Microestructural de las aleaciones

4.1.3 Difracción de Rayos X

La estructura cristalina se determinó indexando los espectros específicos y calculando la fase del parámetro de red. Las Fig. 14 a y b presentan los espectros DRX de las muestras SASSNbT1 y SASSNbT2, respectivamente. En SASSNbT1 se identificaron e indexaron once picos característicos, tres pertenecientes a γ , con ángulos de fase de 43.5° , 50.5° y 74.5° (PDF-98-016-7668), cuatro correspondientes al carburo Cr ($M_{23}C_6$) con ángulos de 36° , 39° , 48.5° y 74.50° (PDF-98-004-4862), tres picos de fase σ , 41° , 47° y 47.5° [83] y un pico de fase FeNiSi (PDF-98-064-6567) [83]. Para la muestra SASSNbT2, la única fase identificada fue la austenita, con ángulos de fase de 43.5° , 50.5° y 74.5° (PDF-98-016-7668) [84]. Los resultados de la indexación de los espectros mostraron la presencia de tres fases específicas, en SASSNbT1 que consiste en austenita, carburos de Cr ($Cr_{23}C_6$) y fase σ , mientras que en SASSNbT2 solo hay presencia de austenita. Estas fases encontradas se estudiaron calculando el parámetro de red para confirmar el tipo de estructura cristalina presente. Según la literatura, la estructura cristalina de la austenita y el $Cr_{23}C_6$ es cúbica centrada en las caras, siendo el parámetro de red del $Cr_{23}C_6$ tres veces mayor que el de la austenita (3.647 \AA y 10.767 \AA) [39]. La fase σ tiene una estructura tetragonal con parámetros de red $a=8.80 \text{ \AA}$ y $c= 4.54 \text{ \AA}$ [40]. La Tabla 9 muestra los resultados obtenidos a partir de la distancia interplanar, promedio del parámetro de red experimental, la desviación estándar y la constante de red. La distancia interplanar y el parámetro de red calculado de $Cr_{23}C_6$, austenita y σ están cerca de la constante de red del cristal. Siendo los parámetros de red calculados para $Cr_{23}C_6$, austenita y σ son $a = 3.604 \text{ \AA} \pm 0.007$, $a = 10.904 \text{ \AA} \pm 0.294$ y $a = 8.809 \text{ \AA} \pm 0.449$; $c = 4.540 \text{ \AA} \pm 0.079$ y sus constantes teóricas de $a = 3.647 \text{ \AA}$, $a = 10.767 \text{ \AA}$; $c = 8.800 \text{ \AA}$ respectivamente. De acuerdo con estos resultados, se confirma la presencia de fases secundarias en la muestra SASSNbT1 con austenita, carburos de Cr ($Cr_{23}C_6$) y fase σ . En el caso de la muestra SASSNbT2, se confirmó la austenita. La variación en los parámetros de la red mostrada puede deberse a

las tensiones en el material resultantes de los tratamientos térmicos termomecánico aplicados. Los resultados obtenidos en DRX en SASSNbT1 concuerdan con las fases previstas por el software Thermo-Calc. Es importante mencionar que los carburos Cr ($M_{23}C_6$), están presentes en la microestructura de la muestra SASSNbT1 en una fracción volumétrica superior al 3 %, lo que corresponde a la sensibilidad del equipo, la cual difiere del cálculo realizado por el software en cuanto a las fracciones volumétricas, equilibrio de cada fase presente. Se observa de la Tabla 6 que la fracción volumétrica de equilibrio para $M_{23}C_6$ a 1120 °C es solo 0.07 %. Esta observación implica que la cinética de disolución de los precipitados a 1120 °C es relativamente lenta y requiere un mayor tiempo de tratamiento térmico para la disolución de dicha fase.

Tabla 8. Cálculo del parámetro de red para los aceros producidos

Fase	2θ	d			Distancia interplanar calculada (Å)	Parámetro de red (Å)		Cálculo del parámetro de red (Å)		\bar{x}	σ
		h	k	l		d	a	c	a		
γ	43.50	1	1	1	2.079	3.647	-	3.601		3.604	0.007
	50.50	0	0	2	1.806			3.612			
	74.50	0	2	2	1.273			3.599			
Cr ₂₃ C ₆	36.00	1	3	3	2.493	10.767	-	10.866		10.90	0.294
	39.00	2	2	4	2.308			11.305			
	48.50	0	4	4	1.875			10.609			
	74.50	2	2	8	1.273			10.798			
Fase σ	41.00	1	1	2	2.200	8.800	4.54	9.328	4.988	8.809	0.449
	47.00	2	1	2	1.932			8.580	5.120		
	47.50	4	1	1	1.913			8.520	5.130		

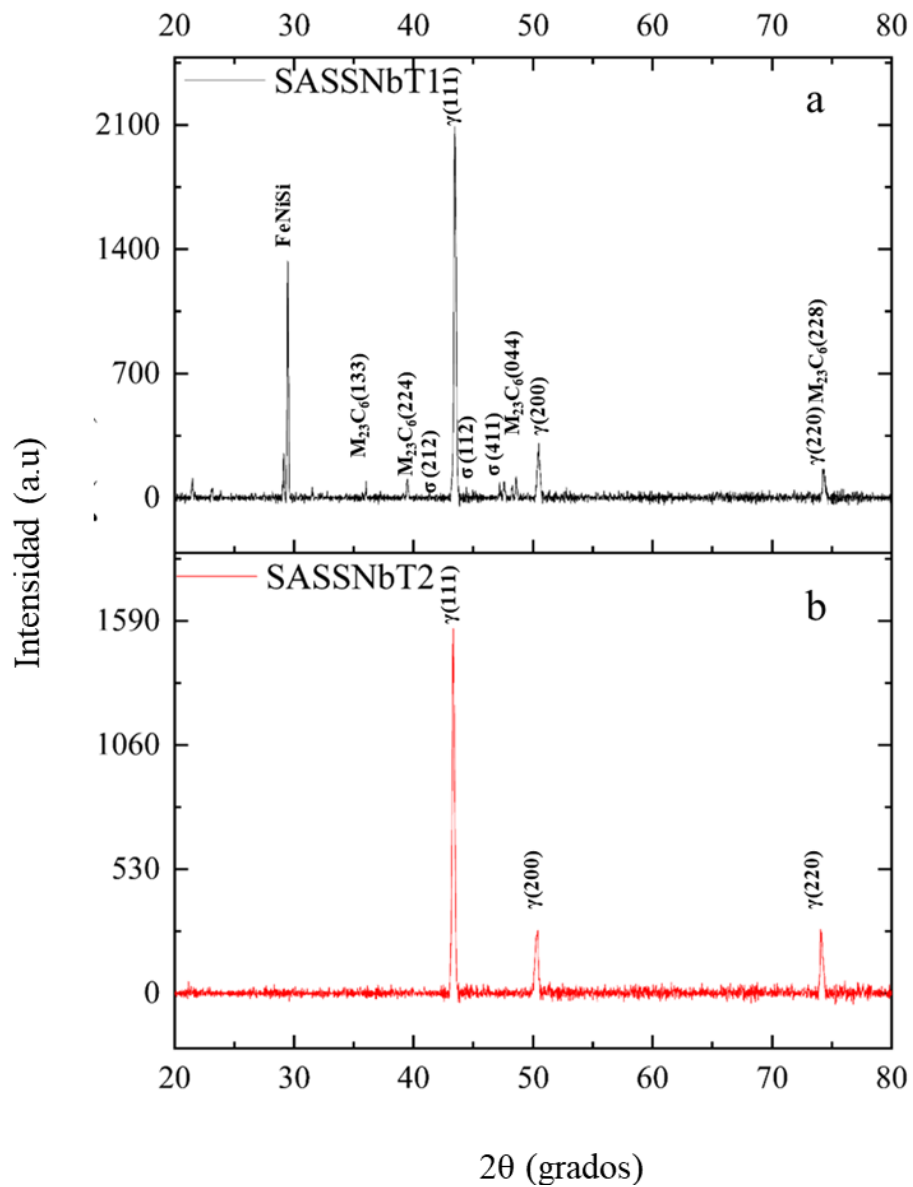


Fig. 14. Espectro de Difracción de Rayos de los precipitados: a) SASSNbT1 and b) SASSNbT2
Fuente: Elaboración propia.

4.1.4 Microscopia óptica

La Figura 15 muestra las imágenes de la caracterización microestructural. Las Fig. 15a y b permiten determinar las inclusiones no metálicas en las muestras estudiadas. Las inclusiones no metálicas observadas pueden clasificarse como D-Óxido Globular, con

severidad D3 serie fina y D1 serie gruesa según la norma ASTM E45 "Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel " [85]. Esta clasificación considera que la mayor proporción de inclusiones no metálicas corresponde a los óxidos globulares con un estimado de 36 partículas con un diámetro promedio entre 2 y 8 μm por 0.5 mm^2 y una partícula con un diámetro promedio entre 8 y 13 μm por 0.5 mm^2 [78].

La Fig.15c y d presentan la microestructura de las dos muestras después del grabado. La sección analizada correspondió a la zona central del lingote de ambas muestras, donde se observan granos austeníticos equiaxiales y maclas, esta microestructura es característica de las aleaciones sometidas a laminación en caliente, además se observan precipitados localizados preferentemente en los límites de grano. El tamaño de grano obtenido en las muestras SASSNbT1 y SASSNbT2 fue ASTM - 6, respectivamente, según la norma ASTM E-112 [86]. La presencia de precipitados observados en SASSNbT1 (Fig. 16c) corresponde a las fases secundarias formadas durante la solidificación, lo que sugiere que el tiempo de recocido de solubilización y la temperatura aplicada (1120 °C/1h) no fueron suficientes para alcanzar el equilibrio termodinámico. En contraste, la muestra SASSNbT2 presentó menos fases secundarias, tendiendo a alcanzar la condición de equilibrio [78].

Las Fig. 16e y 16f representan las microestructuras obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido para las muestras SASSNbT1 y SASSNbT2. En SASSNbT1 se observa un alto contenido de precipitados de diferentes tamaños y formas, correspondientes principalmente a la fase σ , carburos de Cr tipo M_{23}C_6 y carbonitruros tipo Nb-MX (Fig. 16e). Se ha reportado que los precipitados de M_{23}C_6 disminuyen significativamente la presencia de Cr en la matriz, promoviendo la sensibilización del material [87]. Mientras tanto, la Figura 16f muestra las fases secundarias formadas en SASSNbT2, donde la fase σ y los precipitados Nb-MX se observan en proporciones más pequeñas que en la muestra SASSNbT1. Es importante mencionar que en la

microestructura de la muestra SASSNbT2 no se observaron carburos $M_{23}C_6$, lo que corrobora los cálculos realizados por Thermo-Calc.

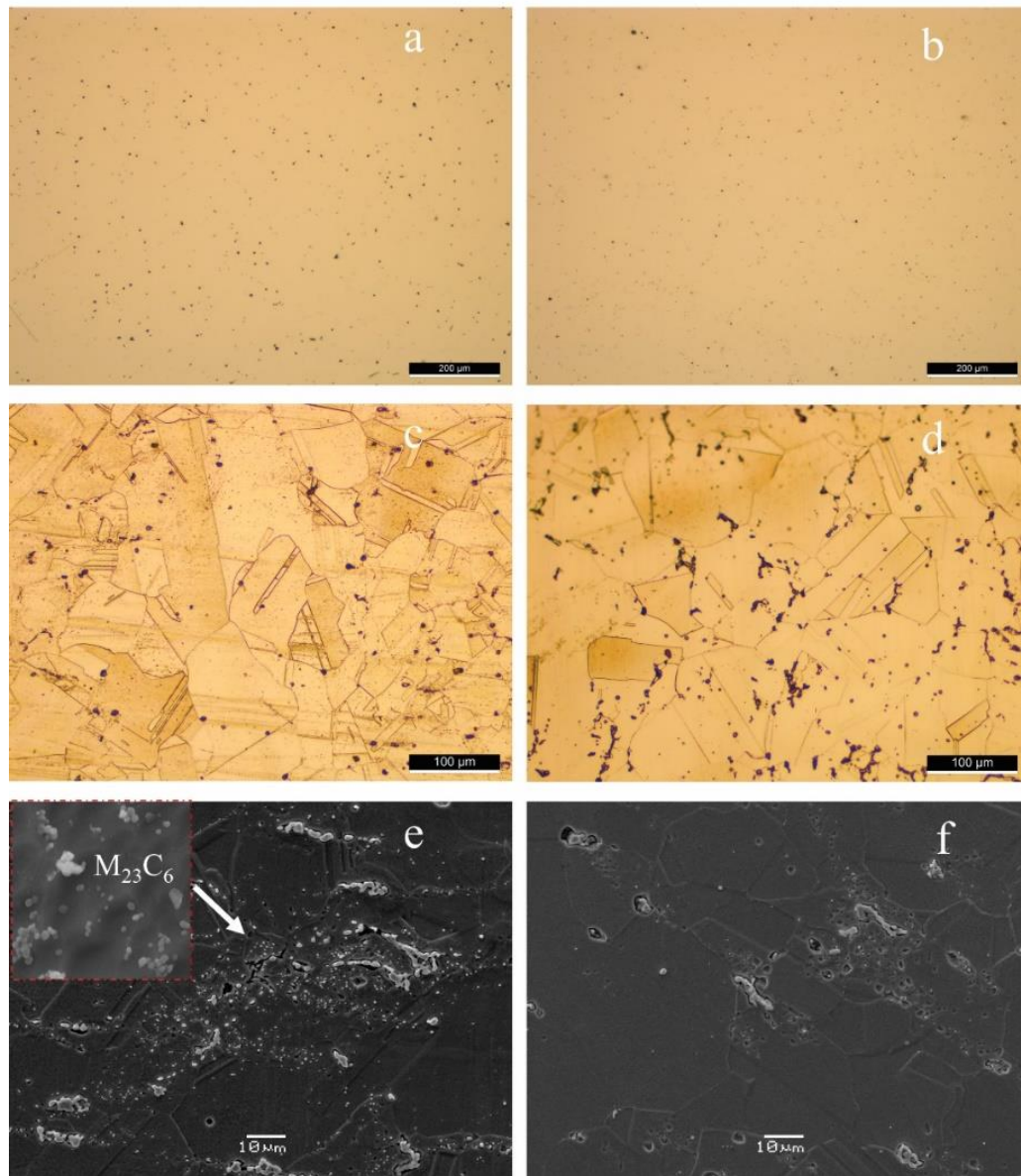


Fig. 15. Microestructura de las muestras SASSNbT1 and SASSNbT2. a) MOP de SASSNbT1 sin ataque, b) MOP de SASSNbT2 sin ataque, c) SASSNbT1 con ataque químico, d) SASSNbT2 con ataque químico, e) MEB SASSNbT1, f) MEB SASSNbT2 . Fuente: Elaboración propia.

Una caracterización más profunda de la morfología se presenta en la Fig. 16. Se muestra la morfología de las fases secundarias en muestras SASSNbT1 y SASSNbT2 vía MEB-EDS. Las Fig. 16a y d muestran la formación de carbonitruros de Nb-MX finos y distribuidos en ambos tratamientos térmicos. El análisis EDS confirmó la presencia de estas fases secundarias Nb-MX, confirmando el contenido de Nb y N en ambas aleaciones [88]. Además, se observó que la temperatura de solubilización afecta la composición química de los precipitados [88].

En cuanto a las Fig. 16b y c, se muestra la formación de la fase σ en los límites de grano en ambas aleaciones; esta fase se origina del proceso de fusión debido a la cinética de precipitación y segregación del Mo proveniente del proceso de solidificación. El análisis EDS confirma que los principales elementos tienen un alto contenido de Mo y Cr (ver Tabla 9). En la fase σ también se observó un efecto sobre la composición química de los precipitados asociados al tratamiento térmico. La variación en el tamaño del precipitado y la composición química del contenido de Mo en ambas aleaciones se atribuye al tiempo de recocido solubilizante, que fue demasiado corto para reducir su fracción volumétrica.

Tabla 9. Composición química del análisis de los precipitados mediante MEB-EDS en SASSNbT1 and SASSNbT2.

	Phase	Fe	Cr	Ni	Mo	Nb	Si	N
SASSNbT1	Nb-MX	14.79	23.19	4.16		50.59		7.27
	σ	24.20	18.98	16.26	36.60		3.76	
SASSNbT2	Nb-MX	14.79	25.21	6.87		39.10		6.54
	σ	21.28	16.32	10.29	34.96	6.01		



Fig. 16. Morfología de SASSNbT1 y SASSNbT2. a) Nb-MX y $M_{23}C_6$ en SASSNbT1 b) σ en SASSNbT1, c) σ en SASSNbT2, d) Nb-MX en SASSNbT2. Fuente: Elaboración propia.

4.1.5 Comportamiento Electroquímico

4.1.5.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La Fig. 17 muestra los gráficos de Nyquist y Bode (modulo y ángulo) de los aceros inoxidables, acero comercial 254SMO, SASSNbT1 y SASSNbT2 en soluciones de NaCl 3.5 % (Fig. 17 a, c y e) y NaBr 3.5 % (Fig. 17 b, d y f). Para el gráfico de Nyquist en solución de NaCl (Fig. 17 a) muestra que todos los espectros exhiben la formación de dos semicírculos o bucles resistivos incompletos, indicando una alta resistencia al medio corrosivo y un comportamiento similar entre el acero fabricado y el acero comercial (254SMO). Por otra parte, el diagrama de Bode modulo (Fig. 17 c), muestra dos líneas rectas con pendientes cercanas a -1 en las zonas de frecuencias (altas y bajas), lo cual afirma la presencia de dos constantes de tiempo en el proceso de corrosión. Esto se comprueba al observar el diagrama de bode ángulo (Fig. 17e) en el cual se observa dos ángulos de fase máximos [89].

Análogamente se determinaron los gráficos de Nyquist en solución de 3.5 % de NaBr (Fig. 17d), mostrando un comportamiento similar al presentado en solución de NaCl, pero SASSNbT1 presentó un menor diámetro de semicírculo resistivo en comparación a los aceros 254SMO y SASSNbT2 respectivamente. La disminución de la resistencia al medio corrosivo de SASSNbT1 se atribuyó a las fases secundarias indeseables formadas de Cr_{23}C_6 y σ , las cuales fueron encontradas en la microestructura y confirmadas mediante MEB. Estos precipitados consumen Cr de la matriz del acero inoxidable superaustenítico desmejorando su resistencia a la corrosión. De acuerdo con estos resultados, los aceros evaluados presentaron un comportamiento resistivo y una alta resistencia al medio de NaCl y NaBr ya que no se observa cierre de los semicírculos en los diagramas de Nyquist (Fig. 18 a y b). Sin embargo, el acero SASSNbT1 presenta una menor resistencia en soluciones de NaBr, mostrando un comportamiento capacitivo.

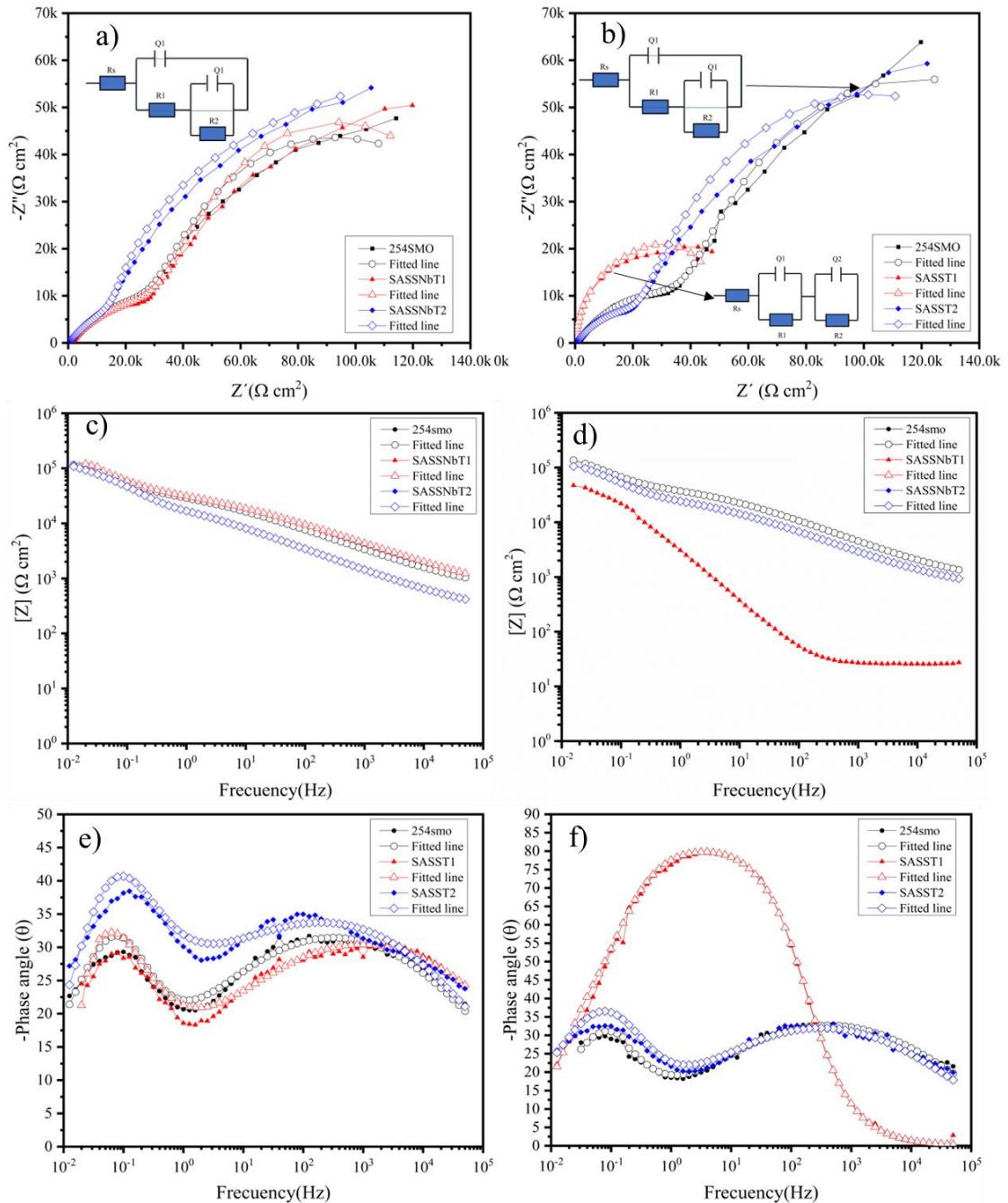


Fig. 17. Diagramas de Espectroscopia de Impedancia electroquímica de SASS a) Nyquist a 3.5 % NaCl, b) Nyquist a 3.5 % NaBr, c) Módulos Z a 3.5 % NaCl, d) Módulos Z a 3.5 % NaBr Nyquist at 3.5 % NaBr, e) Bode ángulo a 3.5 % NaCl y f) Bode ángulo a 3.5 % NaBr. Fuente: Elaboración propia.

La Fig. 17a se muestra el circuito equivalente utilizado para ajustar los datos obtenidos de la prueba EIS. El circuito equivalente empleado para la interpretación física de las dos

constantes de tiempo fue el modelo de cascada, mediante el cual se obtuvo la interpretación y el mejor ajuste de datos experimentales en los medios de NaCl y NaBr al 3.5 % en peso respectivamente. Este modelo es acorde para la explicación de las reacciones electroquímicas que ocurren en la interfaz metal/solución de un sistema que genera películas pasivas [45,87]. En el circuito de la Fig. 17, Q1 y R1 representan la capacitancia de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga, respectivamente, que se pueden obtener el rango de frecuencia alta y media dado que el proceso de transferencia de carga es de alta velocidad. Mientras Q2 y R2 representan la capacitancia y resistencia de la película obtenidas de la derivada de la constante de tiempo a bajas frecuencias. Los resultados del ajuste del modelo equivalente se muestran en la Tabla 10 y el cálculo de la capacitancia (C_{eff}) se convierte a través del elemento de fase constante (CPE, Q) obtenido del modelo utilizando el método de Brug [87,89]:

$$C_{eff} = Y_0^{1/n} R^{(1-n)/n} \text{ (Ec. 48)}$$

De acuerdo con los resultados se infiere que la película pasiva formada es estable y con estructura porosa, por lo cual podría permitirse que los iones difundan a través de la capa pasiva generándose un proceso de reacciones de transferencia de carga [90].

Tabla 10. Parámetros obtenidos del ajuste de los datos de espectroscopia electroquímico de impedancia en los aceros en soluciones de NaCl y NaBr al 3.5 %.

Acero	Medio	R _s (Ωcm ²)	R ₁ (KΩcm ²)	Q ₁		R ₂ (KΩcm ²)	Q ₂		R _p (KΩcm ²)	%Error
				(Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁻ⁿ) n)	n		(Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁻ⁿ) n)	n		
254SMO	NaCl	496.70	50.40	2.39*10 ⁻⁶	0.42	136.00	3.22*10 ⁻⁵	0.86	187.00	7.01*10 ⁻⁴
SASSNbT1		421.50	41.90	1.03*10 ⁻⁶	0.41	621.00	6.21*10 ⁻⁵	0.82	170.00	1.39*10 ⁻³
SASSNbT2		203.20	24.10	4.71*10 ⁻⁵	0.43	204.00	2.04*10 ⁻⁵	0.81	149.00	1.48*10 ⁻³
254SMO	NaBr	743.20	52.40	7.97*10 ⁻⁷	0.45	370.00	3.70*10 ⁻⁵	0.82	218.00	5.83*10 ⁻⁴
SASSNbT1		25.85	36.00	6.32*10 ⁻⁵	0.92	27.80	2.78*10 ⁻⁴	1.00	53.50	1.01*10 ⁻³
SASSNbT2		547.90	35.10	1.48*10 ⁻⁶	0.45	343.00	3.43*10 ⁻⁵	0.83	207.00	1.67*10 ⁻³

4.1.5.2 Polarización potenciodinámica cíclica

La Fig.18 muestra las curvas de polarización cíclica de los aceros inoxidables 254SMO, SASSNbT1 y SASSNbT2 en soluciones de 3.5% NaCl (Fig.18a) y 3.5% NaBr (Fig.18b). Los resultados de la polarización cíclica permitieron determinar las densidades de corriente de corrosión que se obtuvieron directamente por el método de extrapolación de Tafel y se designó como potencial de ruptura (Erup) al aumento continuo de la densidad de corriente. Además, la zona de protección se consideró como el segmento por debajo en el cual la curva inversa corta la zona de pasivación. La Fig. 18a muestra el comportamiento de los aceros 254SMO, SASSNbT1 y SASSNbT2 en solución de NaCl, se observó las curvas típicas anódicas y catódicas, y una alta resistencia de los aceros inoxidables evaluados ya que las densidad de corriente no superan $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ lo cual indica una estabilidad de la capa pasiva observada La estabilidad de capa pasiva es atribuida a la presencia de Cr y Mo en la composición de lo SASSNbT1 y SASSNbT2 los cuales generan una película pasiva estable y por tanto elevada resistencia a la corrosión. Mientras en NaBr a pesar de presentar densidades de corrientes que no superan $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ existe una inestabilidad de capa pasiva. Las fluctuaciones de densidad corriente pueden estar relacionadas con picaduras metaestables en la zona de pasivación (Fig.18b). En otras palabras, la disminución de la zona de protección corresponde a la ruptura localizada de la película pasiva la cual puede conducir al inicio de picaduras [91,92]. Debido a esto se presenta una disminución de la zona de protección y se demuestra que los iones Br^- tienen un efecto más significativo sobre la estabilidad capa, siendo el acero SASSNbT1 el menos resistente [90,93].

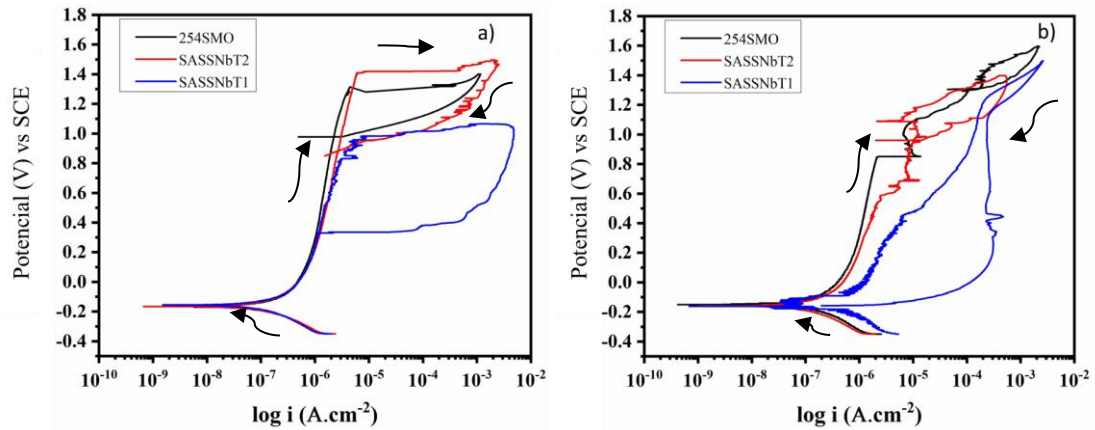


Fig. 18. Curvas de Polarización Potenciodinámica para los aceros 254SMO, SASSNbT1 SASSNbT2. a) NaCl a 3.5% NaCl a temperatura ambiente, b) NaBr a 3.5%. Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 11 muestra los parámetros obtenidos de la curva de polarización potenciodinámica en los aceros expuestos al 3.5 % NaCl y 3.5 % NaBr, en la cual las velocidades de corrosión son bajas por la cual no es una variable para determinar cuál acero es más resistente a la corrosión. Sin embargo al evaluar el potencial de protección (E_{prot} , zona de pasivación), si es posible deducir cual acero es más resistente a la corrosión en las soluciones evaluadas. En este sentido el acero 254SMO y SASSNbT2 presentaron zonas de protección similares, siendo esta zona de pasivación menor en el SASSNbT1 para las diferentes soluciones (ver Tabla 10). [94]. La disminución del potencial de picado (E_{pic}) y la menor zona de protección del acero inoxidable SASSNbT1 es producto de la presencia de fases secundarias indeseables ($M_{23}C_6$, σ), las cuales disminuyeron el cromo y molibdeno de la matriz de la aleación haciendo menos resistente la aleación al medio corrosivo [95]. Este comportamiento también es dependiente de la temperatura de recocido de solubilización y el tiempo en el tratamiento térmico T1 el cual no fue suficiente para eliminar fases secundarias indeseables. En contraste en SASSNbT2, donde se observó carburos NbMX, los cuales no perjudiciales para la aleación ya que el Nb consume el exceso de carbono impidiendo la formación de carburo de cromo que empobrece la matriz de la aleación. Estos resultados concuerdan con lo observado en las curvas de Nyquist y Bode en EIS, donde se observó un

comportamiento capacitivo y una disminución de la resistencia del acero SASSNbT1. Este comportamiento mostrado en el SASSNbT1 es de esperarse ya que presenta fases secundarias ($M_{23}C_6$, sigma), determinadas y confirmadas por el software Thermo-Calc y con los estudios DRX y MEB. Cabe señalar que las dos soluciones (NaCl y NaBr) evaluadas en estas aleaciones propiciaron un entorno corrosivo en el cual el acero inoxidable superaustenítico SASSNbT1 fue el menos resistente.

Tabla 11. parámetros electroquímicos obtenidos de los ensayos de polarización potenciodinámica de los aceros expuestos 254SMO, SASSNbT1, and SASSNbT2 en soluciones de NaCl y NaBr al 3.5 %.

Acero	Medio	i_{corr} (A.cm ⁻² x 10 ⁻⁸)	Vc (mm/año) 10 ⁻⁴	Ecorr (mVvs SCE)	Epit (mVvs SCE)	Eprot (mVvs SCE)
254SMO		7.32±0.35	7.62	-165.80±7.50	1311.10±5.05	981.10±3.51
SASSNbT1	NaCl	4.50±0.83	4.68	-167.50±4.50	1409.00±4.51	882.80±2.51
SASSNbT2		4.75±0.20	4.95	-156.30±2.25	830.20±2.51	331.70±3.79
254SMO		5.88±0.26	6.13	-151.80±3.43	1300.10±6.05	850.10±1.08
SASSNbT1	NaBr	2.96±0.30	3.08	-158.90±2.25	1171.00±5.28	
SASSNbT2		4.61±0.70	4.83	-145.30±2.45	463.00±1.53	951.10±2.96

4.1.5.3 Ensayos de DL-EPR

La Fig. 19 muestra las curvas DL-EPR en los aceros expuestos SASSNbT1, SASSNbT2 y 254SMO. Los aceros muestran un amplio rango de la zona de pasivación entre -0.180 V a -0.4 V vs SCE, este comportamiento en la zona de pasivación es atribuido a la presencia de cromo en la composición del acero inoxidable, generando una película pasiva y por tanto elevada resistencia a la corrosión [94]. Las densidades i_r e i_a no ocurrieron al mismo potencial lo que indica una caída de la resistencia óhmica [96,97]. En la polarización directa se observó un ligero incremento de la densidad de corriente de activación (i_a) de 0.1120 mA/cm² en SASSNbT1 en comparación con SASSNbT2 y

254SMO, (0.0164 mA/cm^2 ; 0.0233 mA/cm^2) respectivamente (Fig. 19a-c). Este comportamiento en SASSNbT1 es atribuido a las regiones empobrecida en Cr por la precipitación de la fase σ y carburo de cromo $M_{23}C_6$, el cual se identificó mediante DRX y MEB. Mientras en la curva de polarización inversa reveló picos de densidades de corriente de reactivación (i_r), indicando una disminución de Cr en la matriz generando una degradación local de la zona de pasivación y que las muestras son susceptibles a corrosión intergranular o agrietamiento por corrosión bajo tensión [98].

En el SASSNbT1 se observó que el pico de zona de activación y reactivación son cercanos con densidades de corrientes altas (0.1060 mA/cm^2) por lo cual el material tiene una alta sensibilización en comparación con SASSNbT2 y 254SMO, donde la densidad de corriente de reactivación es mucho menor respectivamente (0.0012 mA/cm^2 ; 0.0003 mA/cm^2). Este comportamiento en SASSNbT1, SASSNbT2 y 254SMO es producto de la disminución de Cr en la matriz, ya que el contenido de Cr debe mantenerse en un rango de 12-13 %. Además, el empobrecimiento del Cr y Mo en la matriz se ve afectado principalmente por dos factores: precipitación de fases (σ y carburo de cromo $M_{23}C_6$) y difusión de elementos al aplicar el tratamiento térmico. Los procesos de nucleación y crecimiento de precipitados ricos en Cr y Mo en los límites de grano pueden promover zonas empobrecidas de estos elementos en la matriz y también causar una diferencia de concentración entre la matriz -precipitados ya que los átomos de Cr y Mo difunden desde la matriz a las zonas agotadas causando una disminución del agotamiento de Cr y Mo [99,100].

La Fig. 19 muestra la microestructura obtenida después de la aplicación del ensayo de DL-EPR en los aceros. Se observó como el acero 254SMO (Fig. 19f) no exhibe picaduras en comparación a SASSNbT1, el cual mostro una red continua de carburos en los límites de granos, corrosión intergranular y picaduras profundas (Fig. 19b). Para el SASSNbT2 solo se observó bajo contenido de carburos en los límites de granos y bajas picaduras (Fig. 19d). Para complementar los resultados se calcularon el porcentaje del grado de

sensibilización (%DOS) mediante la relación entre la densidad de corriente de reactivación (i_r) y la densidad de corriente de activación (i_a) obtenidas de las curvas de DL-EPR a través %DOS. Los resultados se muestran en la Tabla 12. El valor de DOS más alto se obtuvo en la muestra SASSNbT1 (94.64 %) en comparación con SASSNbT2 y 254SMO respectivamente. Estos resultados eran de esperarse ya que esta aleación presentó precipitados de fase σ (3.16%) y carburo de cromo $M_{23}C_6$ (0.07 %). Estos precipitados al formarse consumen altos contenidos de Cr y Mo dejando la matriz empobrecida permitiendo que el material se sensibilice (Tabla 7). En cuanto a la aleación SASSNbT2 la sensibilización fue generada por la presencia de fase σ (Fig. 19c) dado que no ocurrió una disolución completa de la fase, lo cual sugiere que el tiempo del tratamiento térmico aplicado debió ser mayor con la finalidad de disolver esta fase. Sin embargo, el %DOS en SASSNbT2 es relativamente bajo para un acero producido a atmosfera abierta [101,102].

Tabla 12. Porcentaje de sensibilización de los aceros superausteníticos

ACERO	%DOS= $i_r/i_a \times 100$	Sensibilización
254SMO	1.29±0.03	Si
SASSNbT1	94.64±2.26	Si
SASSNbT2	7.32±0.15	Si

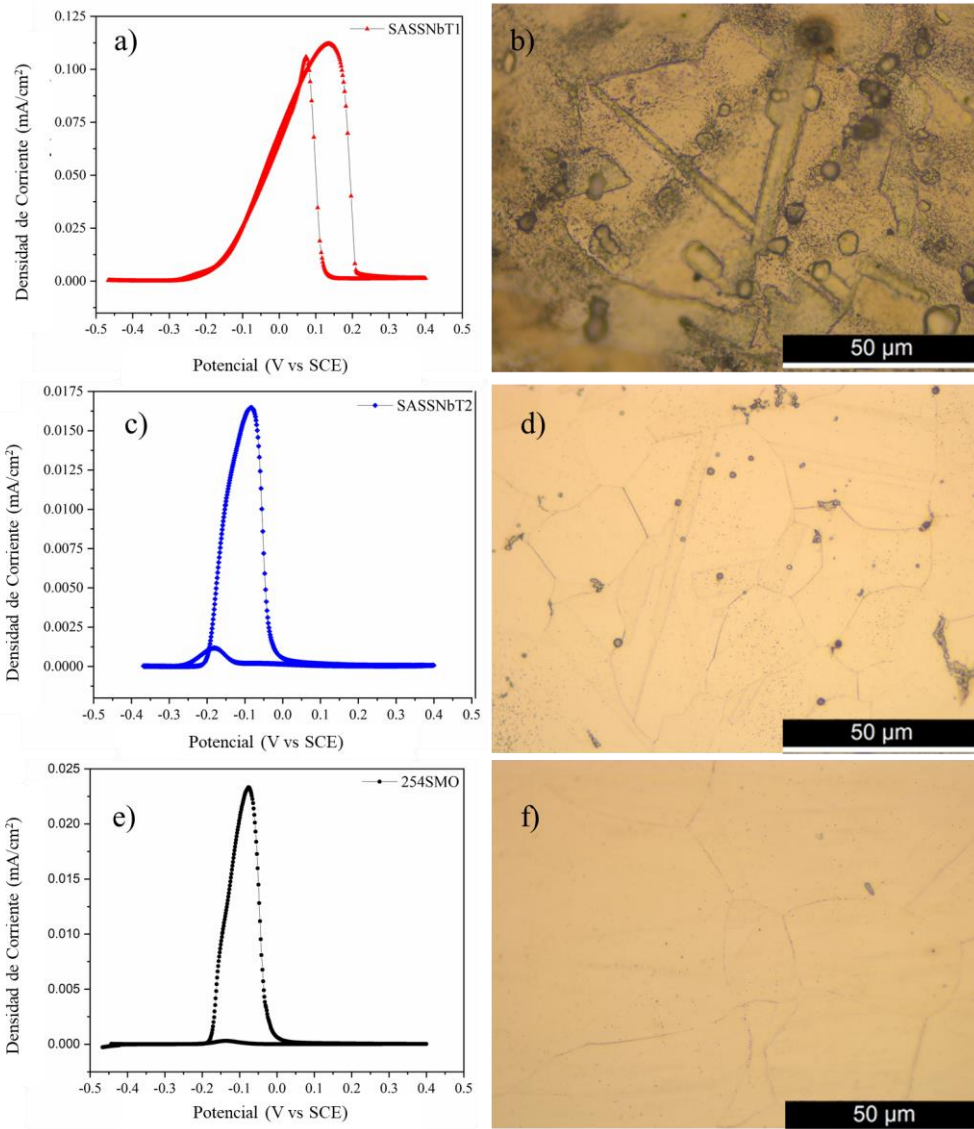


Fig. 19. DL-EPR y MOP. a) y b). DL-EPR y MOP SASSNbT1, c) y d) DL-EPR y MOP SASSNbT2 y e) y f) DL-EPR y MOP 254SMO. Fuente: Elaboración propia.

4.1.6 Propiedades mecánicas

Se realizaron ensayos de tracción en las muestras SASSNbT1 y SASSNbT2, respectivamente, para obtener los parámetros mecánicos de límite elástico, resistencia máxima a la tracción y porcentaje de elongación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13. Como se muestra en la tabla ambas probetas presentaron propiedades mecánicas cercanas al 254SMO. El límite elástico para las muestras SASSNbT1 y SASSNbT2 fue de 353 ± 8 MPa y 375 ± 9 MPa, respectivamente. Mientras que la resistencia máxima a la tracción obtenida para las muestras SASSNbT1 y SASSNbT2 fue de 675 ± 16 y 702 ± 18 MPa. En lo que respecta al porcentaje alargamiento de las aleaciones producidas se incrementó casi al doble en comparación al 254SMO (35 %) con valores de 66.8 % y 70.6% en SASSNbT1 y SASSNbT2 respectivamente. Este resultado indica que el material diseñado presentara una mayor ductilidad al deformarse.

Estas propiedades mecánicas son comparables al acero comercial 254SMO (340 MPa mínimo, 655-850 MPa como resistencia máxima a la tracción y alargamiento mínimo del 35 %). En este sentido, ambas muestras producidas presentaron una resistencia mecánica cercanas, lo que puede atribuirse al endurecimiento por solución sólida como principal mecanismo de deformación. En cuanto a las pruebas de dureza, ambas muestras presentaron resultados similares bajo los 96 HRB permitidos por la norma 254SMO. La muestra SASSNbT1 presentó 93 ± 2 HRB, mientras que la muestra SASSNbT2 presentó 91 ± 2 HRB. Es posible observar que la muestra SASSNbT1 presentó un porcentaje de elongación ligeramente inferior y un valor de dureza superior, en comparación con la muestra SASSNbT2. Este comportamiento podría estar relacionado con la mayor cantidad de precipitados observados a través de la microestructura de la muestra SASSNbT1, estos precipitados pueden fortalecer levemente la matriz austenítica. En general, las propiedades mecánicas obtenidas en las muestras producidas mostraron excelentes resultados. Por lo tanto, la producción de acero a partir de chatarra de acero inoxidable en atmósfera abierta representa una excelente opción ya que no presenta una variación significativa en el

comportamiento mecánico y resistencia a la corrosión (SASSNbT2) [103]. Sin embargo, la resistencia a la corrosión debe adecuarse conforme a la selección de la aplicación de la temperatura de tratamiento térmico y el tiempo como parámetros imprescindibles en la producción de nuevos aceros ya que en SASSNbT1 no existe una alta resistencia a la corrosión.

Tabla 13. Resultados de los ensayos de tracción y dureza de las muestras SASSNbT1, SASSNbT2 y 254SMO.

Acero	Fluencia (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	(%) Elongación	Dureza (HRB)
SASSNbT1	353±8	675±16	66.8±1.85	93±2
SASSNbT2	375±9	702±18	70.6±1.98	91±2
254SMO*	340	655-850	35	96

4.2 Etapa 1. Simulación y producción de los aceros inoxidables superausteníticos (A1 y A2).

El modelamiento termodinámico fue realizado conforme a los resultados de la investigación realizada en la sección 4.1 sobre el estudio del Nb en dos tratamientos térmicos (SASSNbT1 y SASSNbT2) con la exposición en medios agresivos de 3.5 % p/p de NaCl y NaBr y del seguimiento de la caracterización microestructural (MOP, MEB, DRX Y SKPFM) en los tratamientos térmicos y exposición a medios agresivos. Ya que los resultados tuvieron una alta novedad y que concluyeron que la adición de Nb permite: 1) incrementa la resistencia a la corrosión general y localizada en medios con NaCl y NaBr, 2) influye significativamente en la morfología de los precipitados, permitiendo la formación de precipitados NbMX retardando la aparición de $M_{23}C_6$ responsables de la sensibilización, 3) mejora las propiedades mecánicas de la aleación. Por otra parte, la amplia investigación ha permitido establecer un protocolo con las condiciones operacionales para la fusión y posibles tratamientos térmicos a aplicar (termomecánico, recocido de austenización y temple). Sin embargo, el estudio preliminar realizado no aborda el comportamiento a ensayos de fluencia térmica.

De acuerdo con estos resultados la aleación SASSNb se usó como material base a modificar para el diseño de las nuevas aleaciones (A1 y A2) para aplicaciones térmicas solares. Esta aleación considera C, Si, Cr, Ni, N, Cu, Mo. Sin embargo, como el objetivo de esta investigación fue diseñar aleaciones a alta temperatura, sales fundidas y termofluencia se consideró:

- 1) Incrementar el contenido de Cr para aumentar la resistencia a la oxidación a alta temperatura.
- 2) Conservar el contenido de Ni, Si y Cu para disminuir el costo de las aleaciones.

- 3) Disminuir el contenido de Mo en la aleación base ya que el mismo favorece la formación de fases secundarias desfavorables (σ , $M_{23}C_6$, η , Z) disminuyendo las propiedades mecánicas y de corrosión.
- 4) Adición Nb, Ti y V para evaluar la efectividad de los elementos formadores de precipitados y mejorar la resistencia a la termofluencia y propiedades mecánicas buscando sinergia entre y Nb, Ti y V.
- 5) Agregar el Ce ya que mejora la adhesión de las películas de óxidos o resistencia al desprendimiento debido a un efecto de incrustación, adsorción de vacíos o reducción de la concentración de azufre cerca de la interfaz óxido-metal [25]. Reduce la velocidad de oxidación debido a la oxidación preferencial de Cr o la segregación en el límite de grano de iones de Ce [104]. Modifica la estructura de la película de óxido, así como la formación de óxido de Cr en la capa de óxido interna debido a la oxidación selectiva de Cr y la subsiguiente supresión de la creación de óxidos a base de Fe. Asimismo, la adición de pequeñas cantidades de tierras raras (0.00-0.025 % p/p) puede tener un efecto refinador de grano efectivo ya que pueden mejorar la estructura de solidificación [56].

Aleación A1: Definido por la presencia de contenidos porcentuales de Nb > Ti > V y Ce. Se adiciona Nb en mayor proporción, se agrega V y Ti. V y Ti pueden mejorar termofluencia y afinar grano. Ce para mejorar oxidación en baja concentración ≈ 90 ppm (0.009 % p/p). Se espera que la presencia de Nb promueve la formación de fases secundarias del tipo NbMX que permitan generar un incremento de las propiedades de termofluencia y buena resistencia a la corrosión en los medios agresivos a alta temperatura. Así como también una disminución de la fracción de $M_{23}C_6$ y fase σ .

Aleación A2: Definido por la presencia de contenidos porcentuales de V > Nb > Ti y Ce ≈ 130 ppm (0.013 % p/p). Se adiciona V en mayor proporción. Se espera mayor resistencia a la precipitación por la interacción V + Nb. Se cambian precipitados de Nb por V en mayor proporción con el fin de mejorar resistencia a la termofluencia. Se evalúa si los

precipitados V contribuyen de mejor forma que los obtenidos por la adición de Nb. Se espera que la adición de V promueve la formación de fases secundarias del tipo VMX que permitan generar un incremento de las propiedades de termofluencia alta temperatura y una disminución de la fracción de $M_{23}C_6$ y fase σ . Conforme a los conceptos de diseño descritos en base a la literatura y principios de metalurgia física, se procede a utilizar la modelación para determinar la cantidad de cada elemento aleante y su efecto en el diagrama de fases.

4.2.1 Modelación Termodinámica

La determinación de la composición química de las aleaciones fue obtenida mediante la modelación termodinámica, considerando la formación de un alto contenido de austenita y precipitados secundarios del tipo NbMX, VMX o TiMX.

4.2.1.1 Aleación A1

La determinación de la composición química para A1, se obtuvo a partir de los porcentajes de los elementos principales de la aleación Cr, Mo, V, Nb. El primer elemento simulado correspondido a la concentración de Cr, esta fue estudiada en un rango entre 20-30 % mediante el diagrama de fases (Fig. 20). El diagrama de fases muestra que a porcentajes del 20 % - 23 % Cr se obtienen proporciones de precipitado del tipo NbMX, VMX y alta fracción volumétrica de γ pero estos contenidos de Cr son muy bajos para garantizar una alta resistencia de las aleaciones a altas temperaturas [105]. Por otro parte, contenidos superiores al 30 % Cr incrementan la formación de σ y Z a temperaturas por debajo de 1100 °C disminuyendo el contenido de Cr y Mo en la matriz reduciendo la resistencia a la corrosión de las aleaciones a alta temperaturas. Mientras a temperaturas superiores a 1100 °C y contenidos superiores al 30 % aumentan el contenido de fracciones volumétricas de ferrita delta producción posible formación de semipilas en la matriz de la aleación. De acuerdo con el diagrama de fases del % Cr (Fig. 20) y el cálculo de las

fracciones volumétricas mostradas en la Tabla 14, el % de Cr debe ser superior al 25 % para lograr las fases deseadas en el diseño de la aleación y aumentar la resistencia a la oxidación a alta temperatura. En este punto en específico se eligió trabajar a porcentajes de Cr del 25 % \pm 1 (intercepción de rectas en el diagrama), ya que permite la formación de austenita (γ), precipitados ricos NbMX TiMX y porcentajes de ferrita delta (δ). por debajo del 5 % confiriéndoles estas fases excelentes propiedades de resistencia mecánica y corrosión a la aleación.

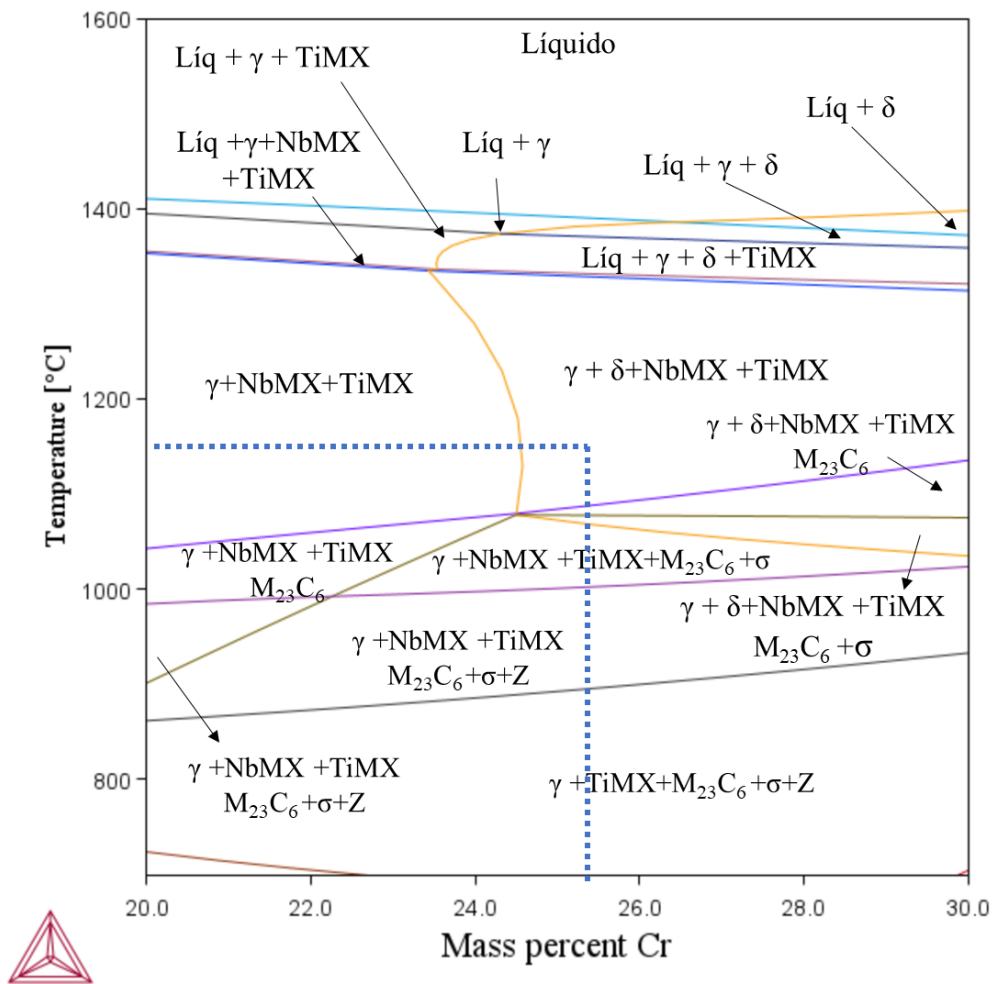


Fig. 20. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A1 con respecto al % Cr. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 14. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Cr en la aleación A1 determinadas por el software Thermo-Calc.

%Cr	T(°C)	Fracción Volumétrica de las fases (%)						
		γ	δ	σ	NbMX	TiMX	M ₂₃ C ₆	Z
20	1000	99.220			0.405	0.040	0.332	
	1100	99.600			0.362	0.035		
	1150	99.640			0.326	0.035		
	1200	99.687			0.278	0.034		
25	1000	90.225		8.822	0.378	0.038	0.528	
	1100	96.757	2.866		0.377			
	1150	96.429	3.240		0.301	0.031		
	1200	95.966	3.752		0.251	0.030		
30	1000	73.310		25.345	0.227	0.039	0.845	0.237
	1100	72.468	26.926		0.337		0.032	0.238
	1150	71.228	28.424		0.318		0.029	
	1200	72.099	27.601		0.272	0.028		

Estableciendo la composición de Cr y los elementos base de la aleación, se determinó la composición óptima de Mo. La Fig. 21 muestra el diagrama de fase de temperatura en función del porcentaje del molibdeno. En este se observa que el aumento del porcentaje de contenido de Mo a 3 % y temperaturas entre 1000-1100 °C promueve la formación de altas fracciones volumétricas de fase σ (7-14 % p/p) y M₂₃C₆ (0.3-07 % p/p) las cuales tiene efectos nefastos y disminuyen la ductilidad y reducen la tenacidad en forma drástica de la aleación. Adicionalmente, estos precipitados ricos en Cr impiden o reducen las características de la capa de óxido de Cr superficial, reduciendo drásticamente la resistencia a la oxidación a alta temperatura (corrosión general) y promueven la corrosión intergranular en los aceros súper austeníticos [56]. Por otra parte, a 3 % Mo y temperatura entre 1150-1200 °C existe un incrementó δ por arriba del 9 % en p/p, lo cual conduce a la formación de semipilas galvánicas en el material originando corrosión intergranular. Este

mismo comportamiento es presentado a un 4 % de Mo con un contenido mayor de fase σ (9-20 % p/p), $M_{23}C_6$ (0.1-8 %p/p) y δ (14 % p/p) en las temperaturas de evaluación (1000-1200 °C). Estos resultados de la simulación termodinámica realizada se pueden observar en la Tabla 15. En función de los resultados obtenidos mediante la simulación y el cálculo de las fracciones volumétricas se determinó adicionar un 2 % Mo, ya que a este porcentaje se obtienen altas fracciones volumétricas de γ lo cual incrementa la resistencia a la corrosión. Además, se obtiene la formación de precipitado ricos en NbMX y TiMX para incrementar la resistencia a la termofluencia y el contenido de δ está por debajo del 5% en p/p por lo cual no interfiere con respecto a las propiedades generales de la aleación.

Tabla 15. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Mo en la aleación Al.

%Mo	T(°C)	Fracción Volumétrica de las fases (%)						
		γ	δ	σ	NbMX	TiMX	$M_{23}C_6$	Z
2	1000	88.934		10.071	0.363	0.039	0.56	0.033
	1100	94.921	4.705		0.343	0.032		
	1150	94.926	4.740		0.303	0.031		
	1200	94.106	5.561		0.300	0.025		
3	1000	83.906		14.896	0.289	0.040	0.711	
	1100	91.866		7.716	0.350	0.032	0.036	
	1150	90.661	9.001		0.307	0.031		
	1200	89.584	10.128		0.310	0.026		
4	1000	79.451		19.200	0.236	0.041	0.823	0.250
	1100	87.250		12.295	0.354	0.033	0.107	
	1150	90.536		9.112	0.315	0.032		
	1200	85.522	14.186		0.261	0.031		

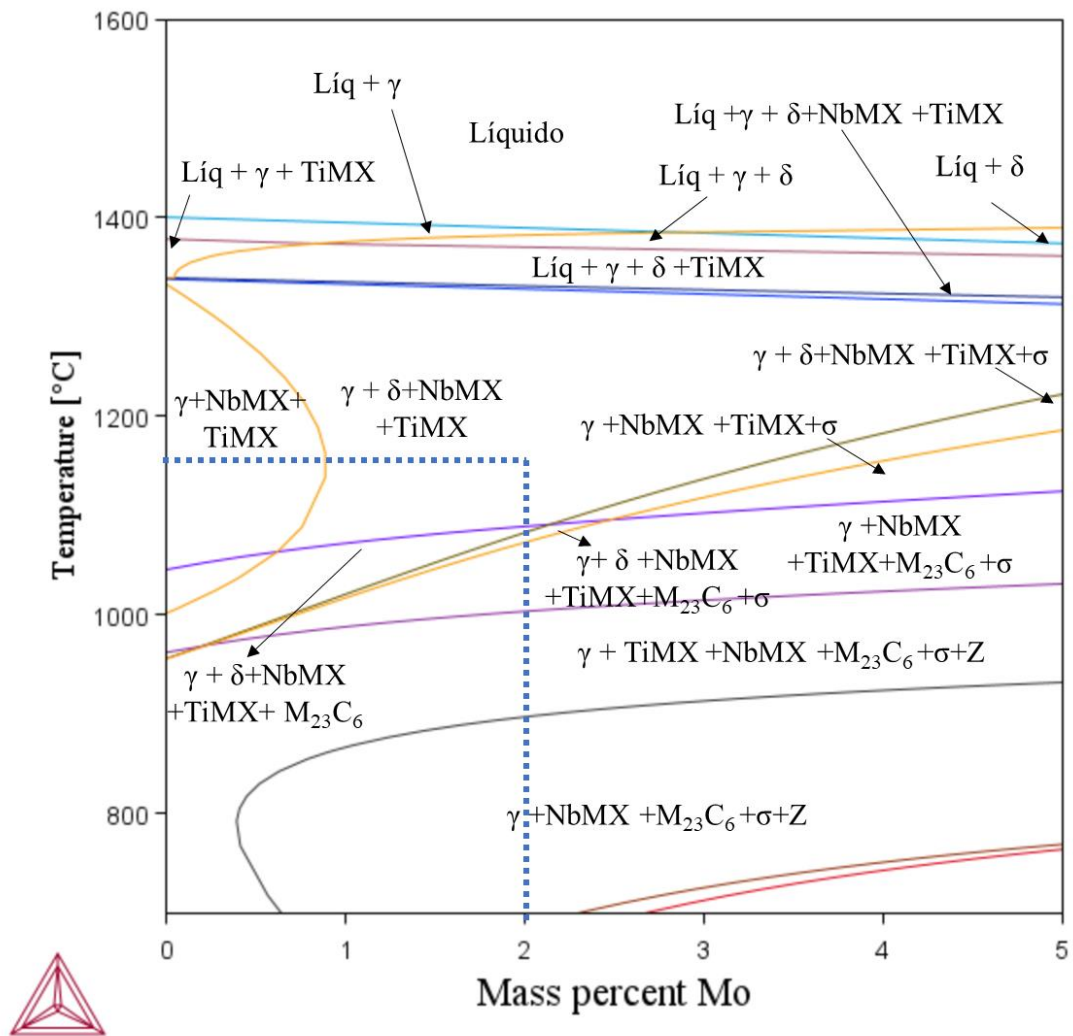


Fig. 21. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A1 con respecto al % Mo. Fuente: Elaboración propia.

En cuanto a la composición porcentual de los elementos estabilizadores Nb y V, se determinó la composición del Nb por diagramas de fase y se fijó la del V en menor proporción en el orden del 0.1 % ya que se busca evaluar cuál de los dos elementos estabilizadores (Nb o V) contribuye en mayor proporción a las propiedades de termofluencia. Esta selección de porcentajes tiene como objetivo evaluar la interacción directa del Nb y V con respecto al carbono, para determinar cuál es más efectivo en la disminución del exceso de carbono en la matriz para la formación de precipitados NbMX

o VMX. También el cambio de la composición de Nb y V permitió el estudiar el efecto de estos dos elementos estabilizadores en la formación, tamaño y forma de los precipitados y su influencia en el incremento o disminución de las propiedades de corrosión y termofluencia [57,87,109]. La Tabla 16 y Fig. 22 muestra el diagrama de fases y los cálculos de las fracciones volumétricas correspondiente incremento del porcentaje de Nb en la aleación A1, se muestra que a 0.25 % Nb y temperaturas entre 1000 y 1100 °C existe formación de fases intermetálicas σ (8.695 % p/p), Z (0.147 % p/p) y carburos de $M_{23}C_6$ (0.804 % p/p) razón por la cual no es recomendable esta selección del porcentaje de Nb. Por otra parte, no es recomendable un incremento de Nb a 0.45 % p/p ya que las fracciones volumétricas de fase σ (8.695 % p/p) y δ (5.6-6.6 % p/p) aumentan. Es decir, la formación de estas fases afectaría las propiedades mecánicas como la disminución de la ductilidad y reducen la tenacidad en forma drástica de la aleación. Además, un incremento de la δ potenciaría la corrosión intergranular en los aceros súper austeníticos. En este sentido, el porcentaje óptimo de trabajo debe ser de 0.35 % \pm 0.25 de Nb ya que conduce a la formación de precipitados NbMX y TiMX los cuales son fundamentales para la obtención de excelentes propiedades en la aleación. Las altas fracciones volumétricas de NbMX y TiMX contribuirán a elevar las propiedades de termofluencia mediante el mecanismo de endurecimiento por precipitación.

Tabla 16. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Nb en la aleación A1.

%Nb	T(°C)	Fracción Volumétrica de las fases (%)						
		γ	δ	σ	NbMX	TiMX	$M_{23}C_6$	Z
0.25	1000	90.150		8.695	0.164	0.041	0.804	0.147
	1100	96.598	3.054		0.217		0.097	
	1150	96.654	3.130		0.183	0.033		
	1200	95.786	4.040		0.141	0.033		
0.35	1000	89.571		9.435	0.345	0.039	0.576	0.035
	1100	95.581	4.406		0.327	0.032		

	1150	95.462	4.222	0.0285	0.031	
	1200	94.534	5.194	0.0241	0.031	
0.45	1000	88.362		10.750	0.540	0.313
	1100	93.913	5.578		0.479	0.030
	1150	93.736	5.579		0.439	0.029
	1200	92.946	6.644		0.0382	0.028

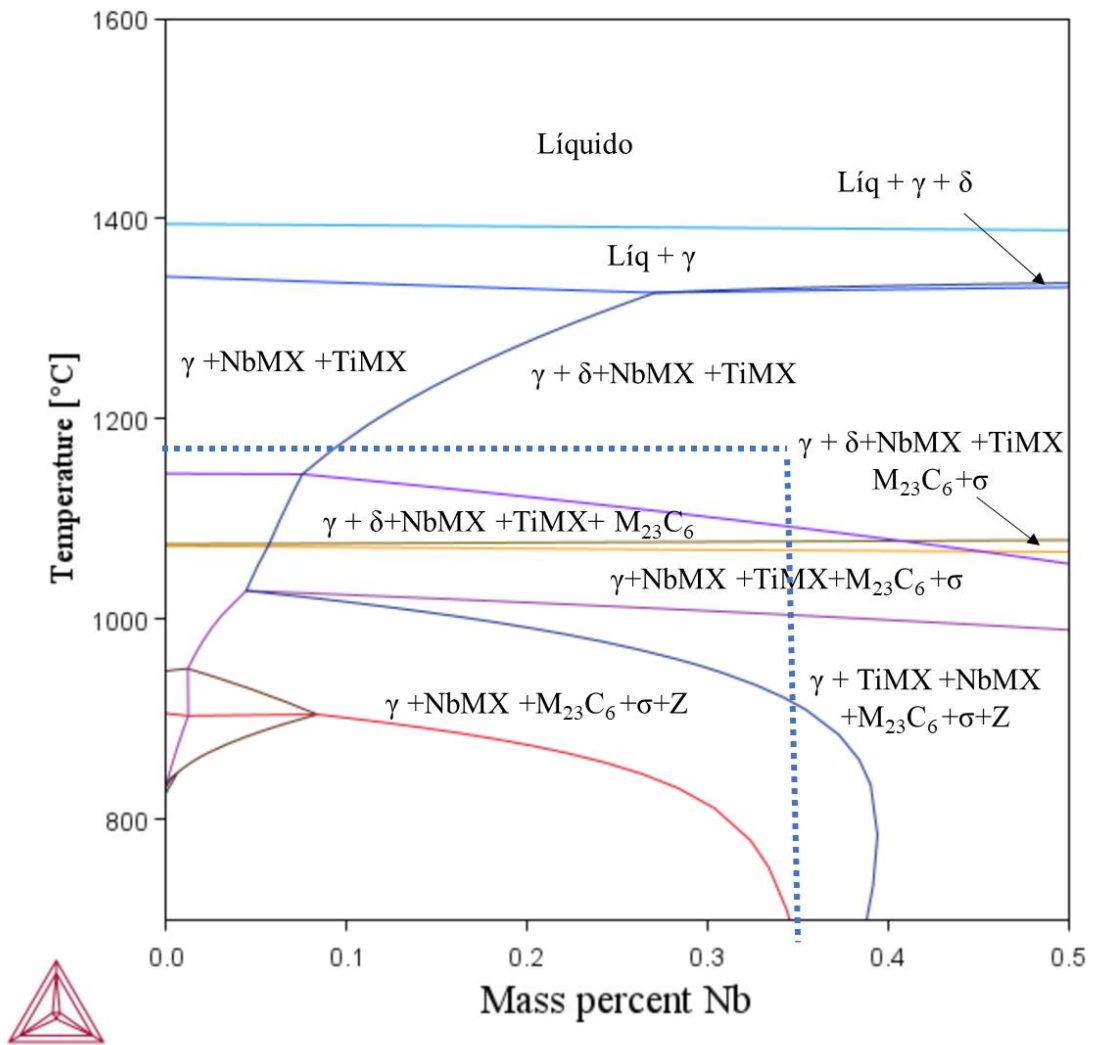


Fig. 22. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A1 con respecto al % Nb. Fuente: Elaboración propia.

En lo que respecta al % de Ti se determinó a 0.015 % como máximo ya que altos porcentaje de Ti promueven la formación de precipitados de tamaño micrométrico, lo cual disminuye drásticamente la resistencia a la termofluencia [62]. Finalmente, la adición del contenido de Ce fue seleccionada de acuerdo con la literatura y se determinó trabajar a porcentajes de 0.001 % Ce y 0.015 % Ce, ya que estudios realizados demuestran que pequeñas cantidades de Ce incrementan las propiedades de la capa de oxido, suprime la segregación de fase σ en la región interdendríticas y mejora el refinamiento de grano [27].

Finalizado el análisis del modelamiento termodinámico con respecto a las composiciones aleaciones de A1 se presenta en la Tabla 17 las composiciones químicas definidas para su respectiva producción mediante la fusión en el horno bajo atmosfera abierta.

Tabla 17. Composición química obtenida del modelado termodinámico en la aleación A1

	C	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	Ti	V	Ce	Nb	Fe
A1	0.07	0.60	25.00	18.00	0.70	2.00	0.015	0.10	0.001	0.35	Bal.

4.2.1.2 Aleación A2

La aleación A2 siguió el mismo principio de modelamiento termodinámico planteado en comparación a A1. Se determinaron los diagramas de fases respectivos y cálculos de las fracciones volumétricas respectivas para la composición de Cr, Mo y V. Las Fig. 23-25 muestran los diagramas de fases de Cr, Mo y V en el cual se presentan las fases intermetálicas y precipitados formados con respecto al incremento de las composiciones de los elementos simulados. Asimismo, se muestran las Tablas de 18-20 con las fracciones volumétricas planteadas para el Cr, Mo y V. Del análisis de los respectivos gráficos y tablas se determinó que los porcentajes óptimos de Cr, Mo y V son 25 %, 1.6 % y 0.35 %. Estos valores corresponden a la mayor fracción volumétrica de fases δ , NbMX y VMX, a la nula proporción de fases intermetálicas como: σ , Z. Finalizado el análisis del modelamiento termodinámico con respecto a las composiciones aleaciones de A2 se

presenta en la Tabla 21 las composiciones químicas definidas para su respectiva producción mediante la fusión en el horno a atmosfera abierta.

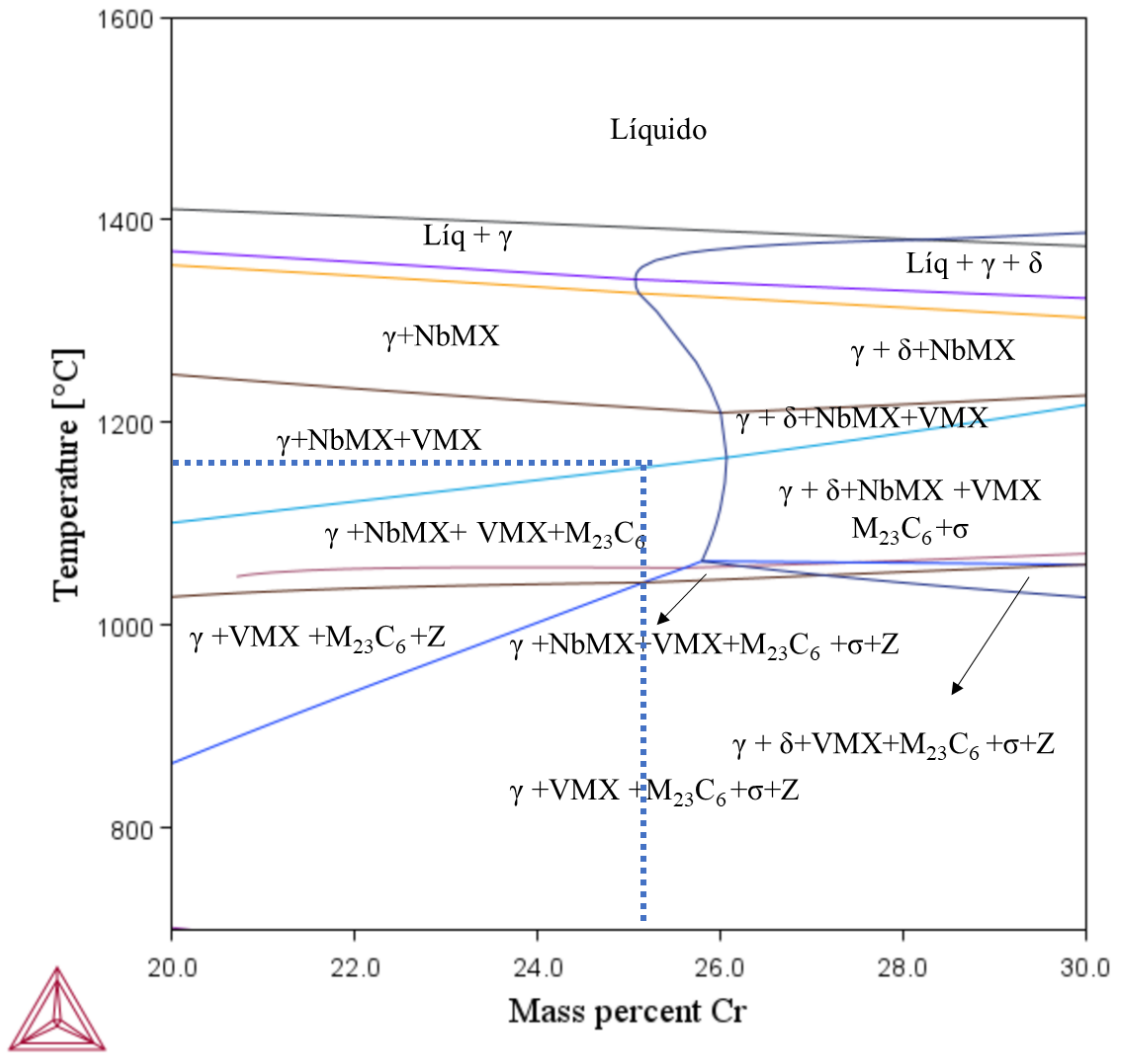


Fig. 23. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A2 con respecto al % Cr. Fuente: Elaboración propia.

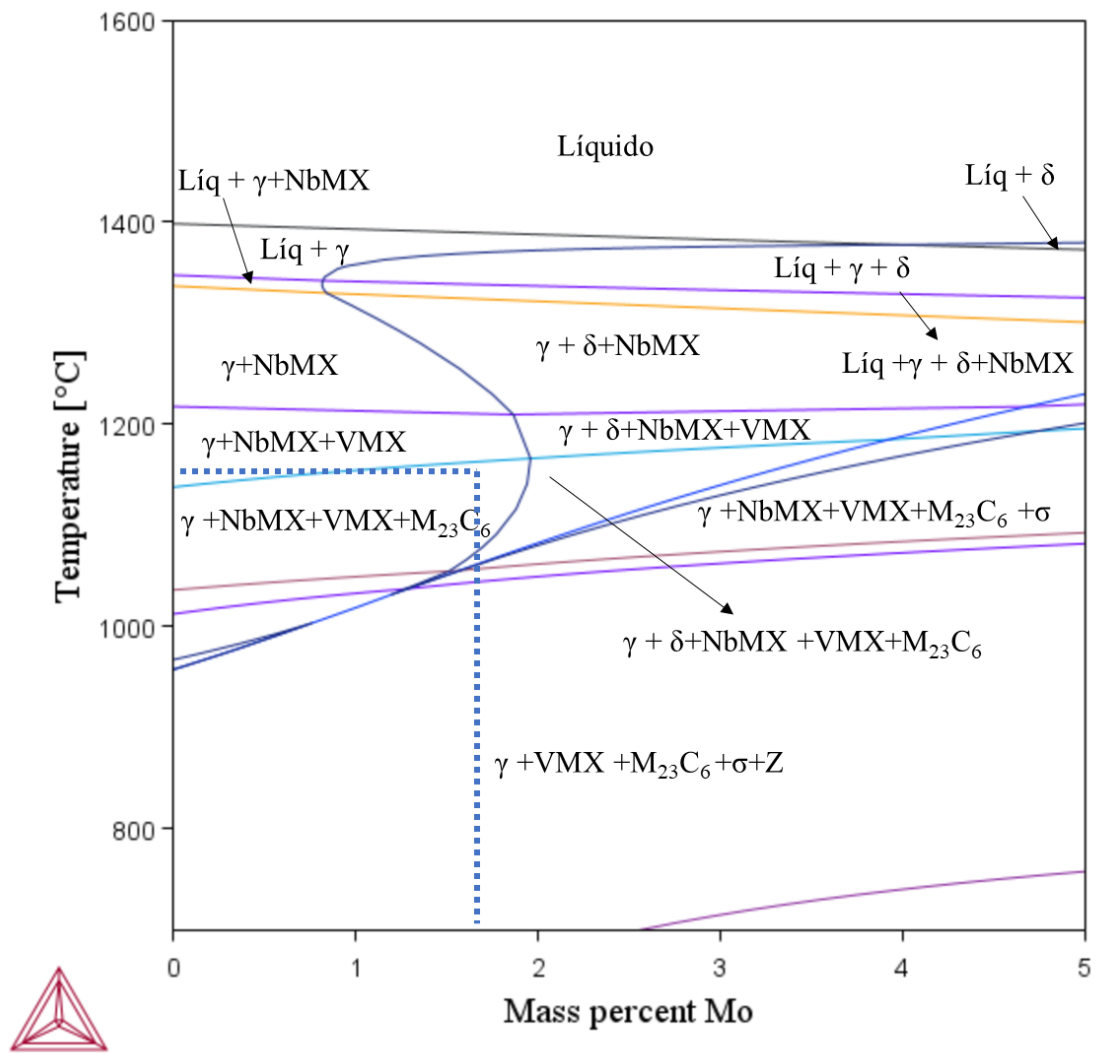


Fig. 24. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A2 con respecto al % Mo. Fuente: Elaboración propia.

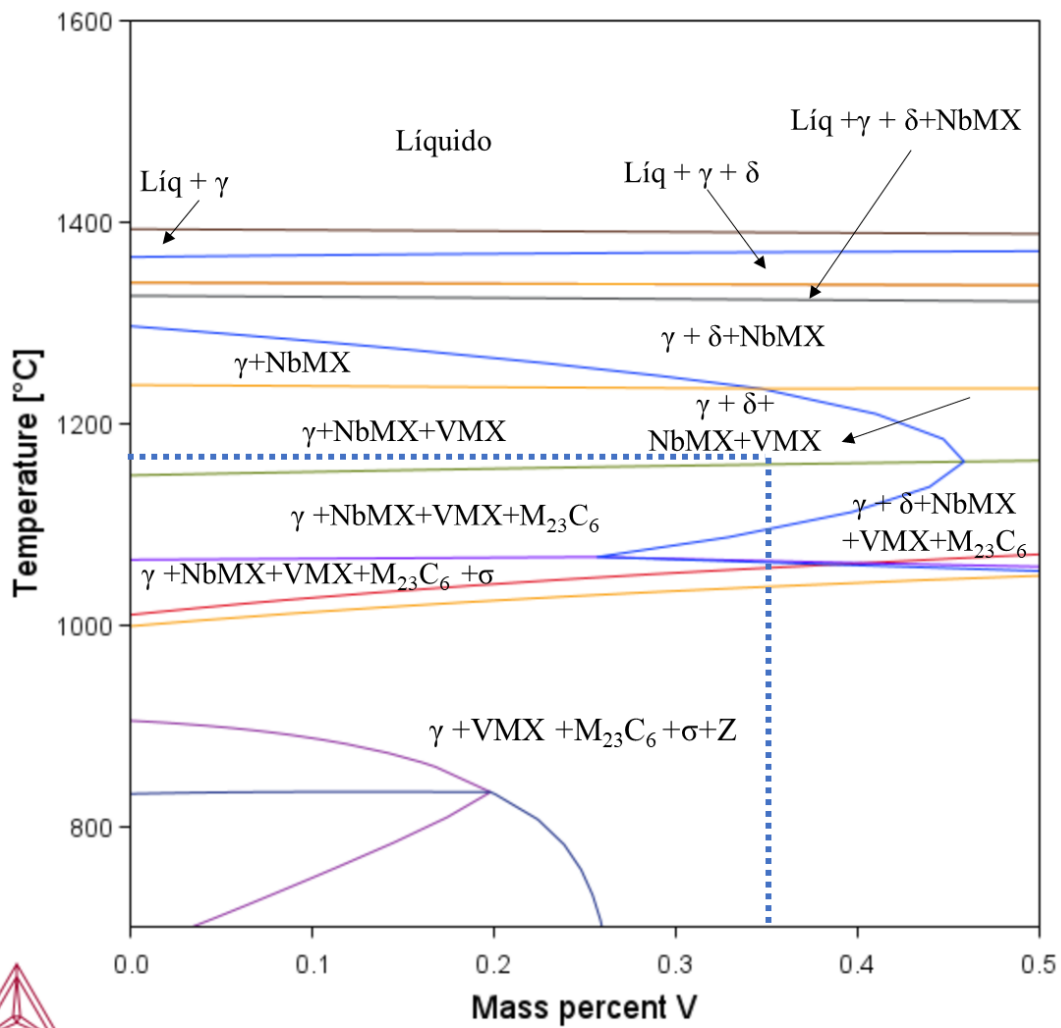


Fig. 25. Diagrama de fases Thermo Calc para la aleación A2 con respecto al % V. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 18. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Cr en la aleación A2.

%Cr	T(°C)	Fracción Volumétrica de las fases (%)						
		γ	δ	σ	NbMX	VMX	M ₂₃ C ₆	Z
20	1000	98.620				0.032	0.975	0.372
	1100	98.815			0.116	0.028	0.041	
	1150	98.895			0.083	0.022		
	1200	99.936			0.019	0.045		
25	1000	95.235		3.351		0.020	1.111	0.283
	1100	99.385			0.075	0.017	0.456	
	1150	99.835			0.051	0.014	0.100	
	1200	99.974			0.012	0.013		
30	1000	76.744		21.661		0.019	1.251	0.325
	1100	81.536	13.912	3.409	0.018	0.018	1.047	0.162
	1150	78.554	20.870		0.014	0.041		0.521
	1200	79.834	19.888		0.017	0.013	0.148	

Tabla 19. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Cr en la aleación A2.

%Mo	T(°C)	Fracción Volumétrica de las fases (%)						
		γ	δ	σ	NbMX	VMX	M ₂₃ C ₆	Z
1.5	1000	92.946		5.567		0.190	1.134	0.333
	1100	99.425			0.098	0.016	0.461	
	1150	99.844			0.080	0.014	0.062	
	1200	99.948			0.038	0.013		
3	1000	85.001		13.372		0.021	1.218	0.388
	1100	94.040		5.253	0.099	0.018		0.590
	1150	95.486	4.213		0.074	0.015		0.212
	1200	95.066	4.880		0.041	0.014		
4	1000	80.664		17.456		0.023	1.256	0.421
	1100	89.011		10.200	0.020	0.010	0.664	
	1150	92.782		6.822	0.077	0.013	0.303	

1200	91.341	8.604	0.042	0.014
------	--------	-------	-------	-------

Tabla 20. Fracciones volumétricas determinadas para el incremento del %Cr en la aleación A2.

%V	T(°C)	Fracción Volumétrica de las fases (%)						
		γ	δ	σ	NbMX	VMX	M ₂₃ C ₆	Z
0.25	1000	92.217		6.331		0.018	1.138	0.296
	1100	99.435			0.098	0.015	0.452	
	1150	99.847			0.080	0.014	0.060	
	1200	99.950			0.037	0.013		
0.35	1000	91.816		6.673		0.019	1.148	0.344
	1100	99.415			0.097	0.016	0.471	
	1150	99.823			0.078	0.014	0.084	
	1200	99.951			0.036	0.013		
0.50	1000	91.211		7.191		0.020	1.163	0.414
	1100	98.537	0.850		0.098	0.019		0.497
	1150	99.479	0.313		0.077	0.015	0.116	
	1200	99.382	0.568		0.036	0.014		

Tabla 21. Composición química obtenida del modelado termodinámico en la aleación A2.

	C	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	Ti	V	Ce	Nb	Fe
A2	0.07	0.60	25.00	18.00	0.7	1.6	0.010	0.35	0.015	0.10	Bal.

4.2.2 Composición Química

Obtenido los lingotes de la producción de las aleaciones en fusión atmosfera abierta, se dimensionaron la zona de canales de colada de la lingotera y se realizó el análisis químico. La Tabla 22 muestra los resultados del análisis químico de las aleaciones A1 y A2 realizado mediante espectrometría de emisión óptica. Los resultados de las composiciones químicas presentan valores son similares al modelo propuesto por Thermo-Calc. Existe

una leve diferencia con respecto a lo contenido de Ni y Mo, sin embargo, se encuentra dentro de media establecida del diseño. Por otra parte, el contenido del %S se encuentra dentro de los límites establecidos por norma para la producción de aceros inoxidables superausteníticos.

Tabla 22. Composición química de aleaciones producidas en porcentaje en peso.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Ti	V	Ce	S	Fe
A1	0.07	0.39	0.67	25.38	18.32	1.92	0.90	0.37	0.02	0.09	0.009	0.017	Bal
A2	0.07	0.34	0.62	25.87	19.84	1.69	0.99	0.16		0.34	0.013	0.012	Bal

4.2.3 Tratamientos térmicos

Durante el proceso de solidificación o formación del lingote ocurren diferentes transformaciones de fases desde el estado líquido hasta la fase sólida del lingote. En primer lugar, ocurre una disminución de la temperatura desde los 1700 °C hasta formándose las primeras fases: Liq + γ en el acero fundido. Posteriormente bajo los 1370 °C comienza a darse a formación de ferrita, teniéndose en equilibrio la presencia de Liq + γ + δ . Si la temperatura sigue descendiendo entre los 1360 °C – 1290 °C se da la formación de los precipitados MX (Ti, Nb) y las fases anteriores. Por debajo de 1290 hasta 1260 °C comienza a precipitar las fases MX (V). Muy por debajo de las temperaturas el rango de 550 °C a 1200 °C las principales fases secundarias corresponden a laves, σ , Nb-MX, fase Z y carburos $M_{23}C_6$. Conforme a este análisis es necesario aplicar diferentes tratamientos térmicos en el material colado para eliminar las fases secundarias no deseadas. Es por esta razón que los tratamientos térmicos se hacen imprescindibles en las aleaciones A1 y A2, con la finalidad de eliminar la microestructura de solidificación y producir fases secundarias favorables para incrementar las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión en A1 y A2. La simulación termodinámica permitió a partir de las composiciones químicas obtenidas determinar la temperatura de los tratamientos térmicos

para las aleaciones, para ello se calcularon las fracciones volumétricas de las fases termodinámicas estables y su composición química en un rango de temperatura de 1000 °C a 1200 °C en función de determinar la temperatura óptimas de tratamiento.

4.2.3.1 *Temperatura de tratamiento térmico A1*

La temperatura de tratamiento térmico fue determinada según la composición química tomando como base el diagrama de fase de %C con respecto a la temperatura la composición de 0.072 % de C. La Fig. 26 muestra que, si se realiza el tratamiento térmico a temperaturas de 900 °C, 1000 °C y 1100 °C se obtendrán fracciones volumétricas de las fases intermetálicas σ y Z por lo cual no es posible trabajar en este rango de temperaturas por los efectos negativos descritos de dichas fases. Sin embargo, al incrementar la temperatura a 1150 °C no existe presencia de σ y Z lo cual es beneficioso para incrementar las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Con la finalidad de corroborar la reducción o nula presencia a la temperatura de 1150 °C se determinaron las fracciones volumétricas las cuales se muestran en la Tabla 23. Al analizar las fracciones se observa que no existe presencia de fase σ y Z por lo cual esta sería la temperatura óptima (1150 °C =TTA1) de tratamientos térmicos en la aleación A1. De acuerdo con la temperatura de aplicación de tratamiento térmico A1, estaría constituida por las fases γ , δ y precipitados (NbMX y TiMX). La fracción volumétrica de δ no excede el 5 % por lo cual no se espera que genere la formación de semipilas galvánicas. Por otra parte, la adición de elementos estabilizadores Nb, V y Ti permite eliminar el exceso de C formándose precipitados de MX (carbonitruros de Nb, Ti, V, donde M denota metal y X denota C y N), lo cual contribuye a aumentar la solubilidad del N y evitando así la formación de carburos de Cr del tipo $M_{23}C_6$, que sensibilizan al material y reducen sus características de resistencia a la corrosión. La reducción de las fases σ , Z, y $M_{23}C_6$ permite una mayor resistencia mecánica y a la corrosión del material ya que no disminuye el contenido de Cr o Mo en la matriz de la aleación y la adición de Ce permite la formación de ferrita disminuyendo la formación de fase σ .

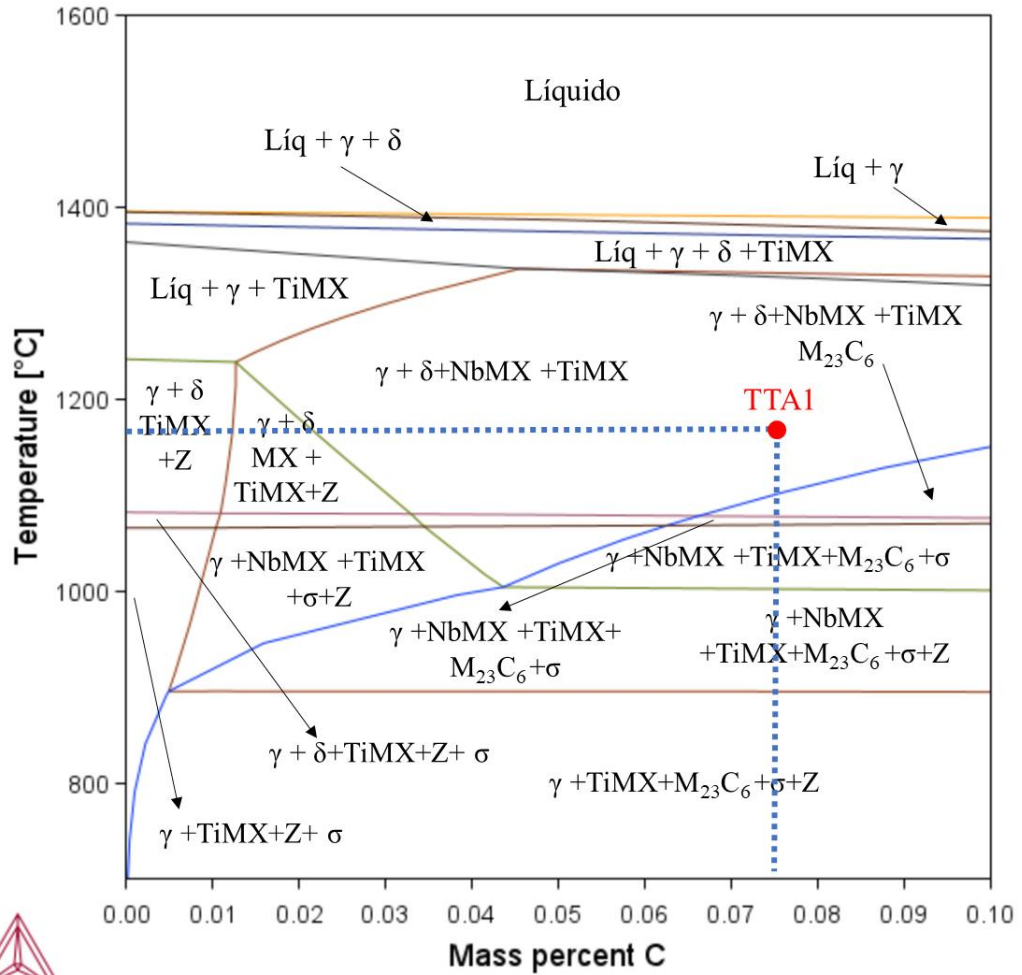


Fig. 26. Diagrama de Fase de %Carbono vs Temperatura. a. A1. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 23. Fracciones volumétricas obtenidas para A1 a 1150 °C mediante la modelación termodinámica.

T(°C)	Fases	Fracción										
		volumétrica (%)	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Ti	V	Nb	Ce	N
A1	γ	95.32	52.07	24.97	18.78	1.86	0.048		0.09	0.100		
	δ	4.34	49.55	36.43	9.52	3.24	0.02		0.15			

NbMX	0.302	0.012	1.78	0.346	7.53	0.99	89.43	4.12		
TiMX	0.031		0.94	0.01	0.13	38.44	0.816	11.58	31.60	16.48

4.2.3.2 Temperatura de tratamiento térmico A2

La temperatura de tratamiento térmico fue determinada según la composición química tomando como base el diagrama de fase de % C con respecto a la temperatura la composición de 0.075 % de C. Al igual que la aleación A1 no es posible realizar el tratamiento térmico entre 900-1100 °C ya que a este rango de temperaturas se obtendrán fracciones volumétricas de las fases intermetálicas σ y Z por lo cual no es posible trabajar en este rango de temperaturas por los efectos negativos descritos de dichas fases (Fig. 27).

La Fig. 27 muestra que, si se realiza el tratamiento térmico a temperaturas de 1150 °C no existe presencia de σ y Z lo cual es beneficioso para incrementar las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Esto también es confirmado en la Tabla 24 por la fracción volumétricas obtenidas a 1150 °C donde se muestra la formación de un alto contenido de γ (99.822 %) y precipitados (0.078 % NbMX y 0.100 % VMX) por lo cual esta fue la temperatura optima de tratamientos térmicos (TTA2) en la aleación A2. De acuerdo con la temperatura de aplicación de tratamiento térmico A2, estaría constituida por las fases γ y precipitados (VMX y NbMX).

Al comparar las fases obtenidas entre A1 y A2 se observa una diferencia notable dado que A1 esté compuesta principalmente por: γ , δ , precipitados NbMX y TiMX, mientras A2 estará compuesto por: γ y precipitados VMX y NbMX. Esta diferencia entre los precipitados de ambas aleaciones es producto del contenido de los elementos estabilizadores y la presencia de Ce en la matriz de la aleación. Por otra parte, al realizar el tratamiento térmico se podría indicar que la aleación A1 tendrá unas mayores propiedades mecánicas en comparación A2, ya que el contenido de precipitados NbMX

es más alto que el aportado por VMX contribuyendo a las propiedades de termofluencia mediante el endurecimiento por precipitación. Además no generan celdas galvánicas con la matriz austenítica, cualidad que permite mantener la alta resistencia a la corrosión [81,88,106].

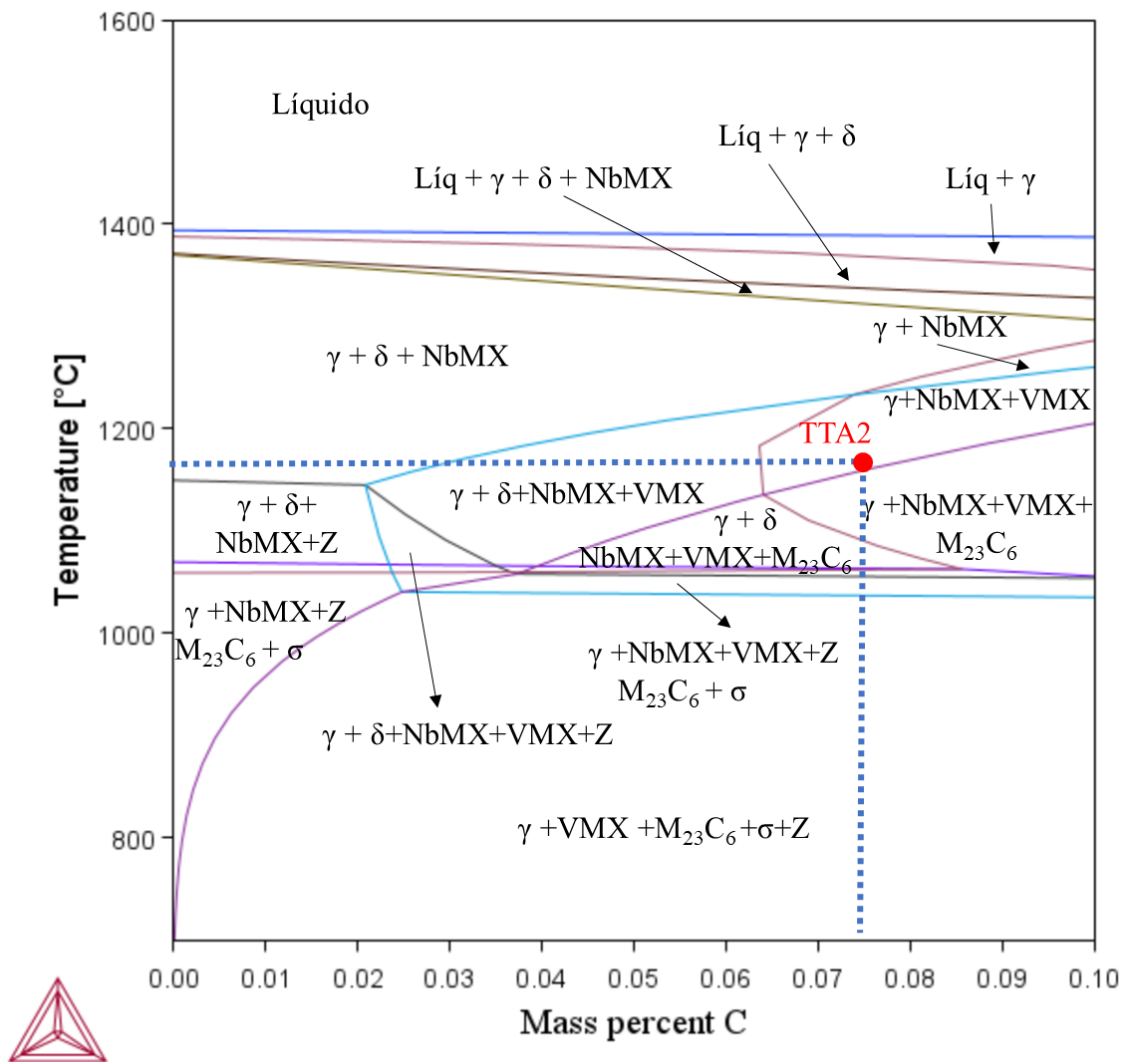


Fig. 27. Diagrama de Fase de %Carbono vs Temperatura. a. A2. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 24. Fracciones volumétricas obtenidas para A2 a 1150 °C mediante la modelación termodinámica.

T(°C)	Fases	Fracción										
		volumétrica (%)	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Ti	V	Nb	Ce	N
A2	γ	99.822	50.07	25.87	19.87	1.69	0.07		0.34	0.09		
	VMX	0.100		1.46					5.95	10.37	71.53	10.73
	NbMX	0.078		2.11		0.39	7.74		1.16	84.63	0.025	3.93

A partir del modelamiento termodinámica y análisis de las fracciones volumétricas de las fases presentes, cada aleación fue sometida a los tratamientos térmicos indicados por la sección experimental. En las aleaciones A1 y A2 se aplicaron un tratamiento térmico de austenizado a la durante una hora, seguido de una deformación en caliente por laminación y templado al agua. Luego de aplicada la deformación de las muestras, se realizó nuevamente el tratamiento térmico de austenizado a 1150 °C durante una hora y posterior temple con agua. Los resultados de los tratamientos térmicos aplicados permiten en primer lugar eliminar la microestructura de colocada, un alto grado de austenizado, disminuir las fases intermetálicas (σ , Z, y $M_{23}C_6$) y finalmente promover la formación de precipitados del tipo MX con la finalidad de incrementa las propiedades generales de las aleaciones.

4.3 Etapa 2. Validación de las aleaciones producidas

La validación de las aleaciones producidas se determinó en una primera instancia en la composición química de la aleación presentada en parte final del capítulo anterior. En este capítulo se profundizará la validación de las aleaciones a partir de la morfología, microestructura y comportamiento mecánico obtenido mediante diversas técnicas espectroscópicas y mecánicas. Esta etapa se corrobora los resultados de las fracciones volumétricas de las fases presentes obtenidas mediante modelación termodinámica con respecto a los resultados experimentales validados por las técnicas de caracterización.

4.3.1 Microestructura de Solidificación de la Aleación A1

4.3.1.1 Microscopia Óptica

Se analizó mediante microscopia óptica la microestructura de la aleación A1 posterior al proceso de solidificación con la finalidad de identificar las fases presentes. La Fig. 28 presenta la microestructura de solidificación de la sección transversal del lingote. En la Fig. 28a muestra las inclusiones no metálicas con promedios alrededor de 25 partículas por mm² con tamaño entre 3 y 9 μm. Las inclusiones no metálicas se clasificó como óxidos globulares dispersos tipo D2 serie gruesa según la norma ASTM E45 (Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel) [78]. El contenido de inclusiones presentes es bajo considerando la no utilización de atmósfera controlada o agentes desoxidante (fusión a atmosfera abierta). La Fig. 28b muestra la morfología microestructural de solidificación de A1, en esta se puede observar la formación de diferentes granos equiaxiales individuales en diferentes orientaciones de crecimiento. A una magnificación de 200x (Fig. 28c) se muestra la formación de dendritas (primarias, secundarias y terciarias) característica del proceso de solidificación, segregación de fases, formación de fases secundarias (σ) y precipitados muy pequeños a lo largo de toda la sección analizada. La Fig. 28d muestra con mayor claridad la formación de fases

secundaria, la cual podría ser fase sigma por la forma característica de su formación en este tipo de aleaciones en procesos de colada. Estos resultados concuerdan con lo observado por Zhibin Schucaí y con los cuales estudiaron el efecto de las tierras raras en SASS, confirmando la presencia de fase sigma en procesos de solidificación [56,107].

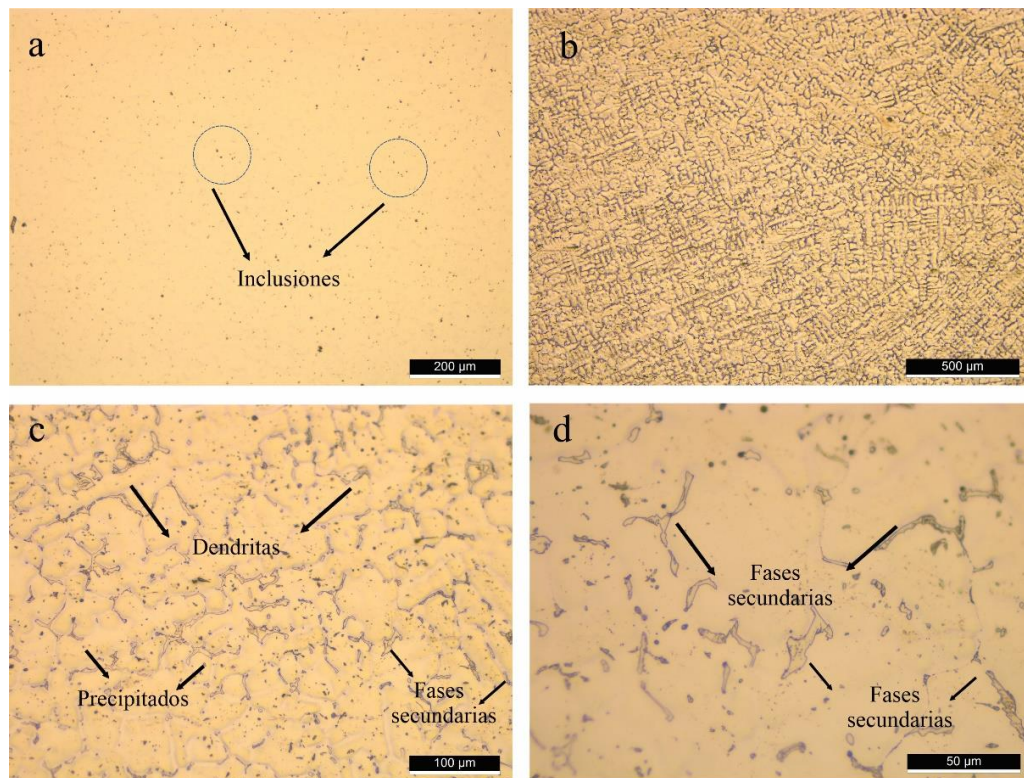


Fig. 28. Microestructura de A1. a. Inclusiones, b. 50x, c) 200x y d. 500x. Fuente: Elaboración propia.

4.3.1.2 Difracción de Rayos X

Para corroborar la formación de las fases secundarias obtenidas MOP, se obtuvieron los espectros de DRX de A1. La estructura cristalina se determinó indexando los espectros específicos y calculando la fase del parámetro de red. La Fig. 29 presentan los espectros de DRX de A1. En A1 se identificaron e indexaron tres picos característicos pertenecientes a γ con ángulos de fase de 43.5° , 50.5° y 74.5° (PDF-98-016-7668) y cuatro picos de fase σ 42.2° , 45.8° , 46.7° y 47.7° [83]. La Tabla 25 muestra los resultados obtenidos para A1

a partir de la distancia interplanar, promedio del parámetro de red experimental, la desviación estándar y la constante de red. La distancia interplanar y el parámetro de red calculado de austenita y σ están cerca de la constante de red del cristal. Siendo los parámetros de red calculados para austenita $a=10.904\text{\AA} \pm 0.294$, $\sigma a=8.809\text{\AA} \pm 0.449$; $c=4.540\text{\AA} \pm 0.079$ y sus constantes teóricas $a=10.767\text{\AA}$; $a=8.80\text{\AA}$ y $c=4.54\text{\AA}$ respectivamente. Estos resultados concuerdan con las fases y ángulos obtenidos por Rojas et al, los cuales detectaron la presencia de austenita y fase sigma en aceros superausteníticos estabilizados con Nb [106]. Los resultados obtenidos en DRX para A1 concuerdan con las fases observadas mediante MOP y modelación termodinámica del software Thermo-Calc. La presencia de la fase sigma en la muestra proveniente de la fundición y es de esperarse en este tipo de aleaciones ya que no se ha aplicado ningún tipo de tratamiento térmico.

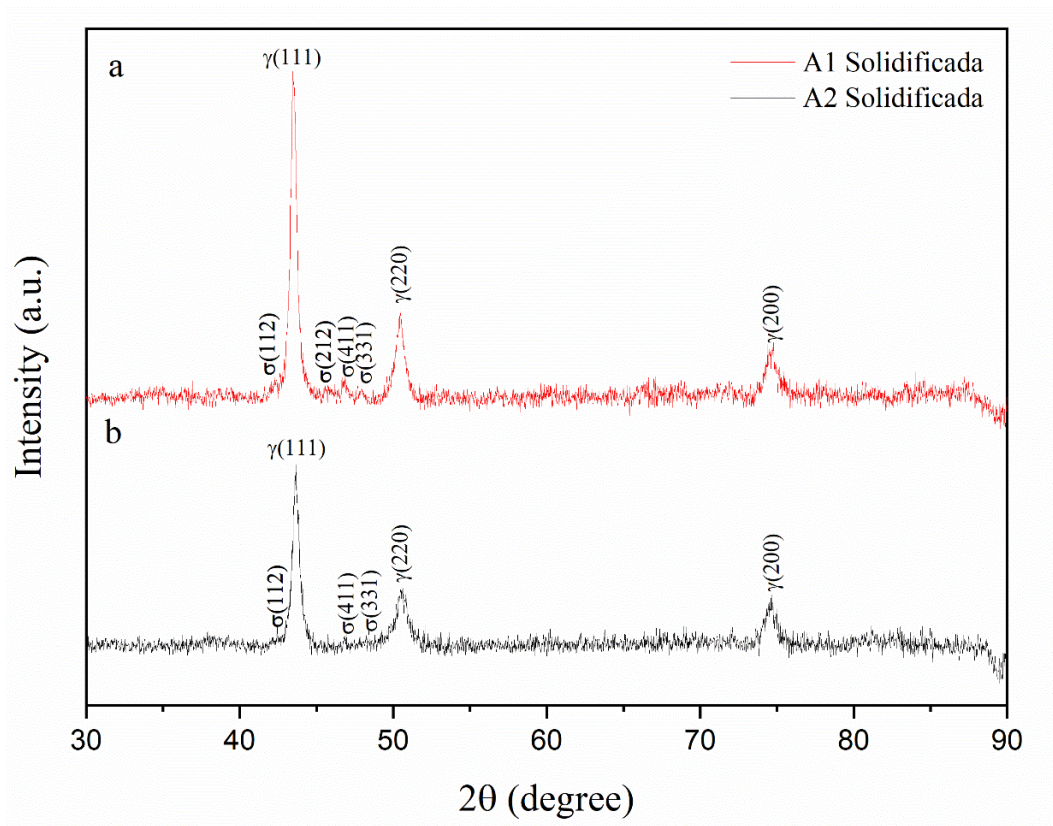


Fig. 29. Difracción de rayos X del proceso de solidificación en A1 y A2. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 25: Cálculo del parámetro de red para el acero A1.

Fase	20				Distancia interplanar calculada (Å)	Parámetro de red (Å)		Cálculo del parámetro de red (Å)	
		h	k	l		d	a	c	a
γ	43.5	1	1	1	2.079	3.647	-	3.601	-
	50.5	0	0	2	1.806			3.612	
	74.5	0	2	2	1.273			3.599	
σ	42.2	1	1	2	2.14	8.8	4.54	9.328	4.988
	46.7	3	3	1	1.943			8.58	5.12
	47.7	4	1	1	1.905			8.52	5.13

4.3.1.3 MEB, EDS y Mapeo.

La Fig. 30 muestra la microestructura MEB de la aleación A1. Se confirmó la microestructura de solidificación conformada por la formación de dendritas (primarias, secundarias y terciarias), formación de fases secundarias (σ) y precipitados muy pequeños como se muestra en la Fig. 30. El análisis de EDS de las fases secundarias (S1, S2 y S3) se muestra en la Tabla 26, en el cual se determinó que las fases secundarias están constituida principalmente Fe, Cr, Ni y Mo. Las fases secundarias intermetálicas presentes contiene altos contenido de Cr y Mo en la fase y bajo contenidos en la matriz de la aleación. De acuerdo con el EDS, el contenido elemental presentado de la fase intermetálicas podría corresponder a fase σ . La Fig. 31 muestra un mapeo de la morfología de las fases secundarias en A1, se observó un aumento de la intensidad del color en los elementos Cr y Mo ya que existe un alto contraste de estos elementos en el mapeo. Estos resultados obtenidos demuestran que la fase intermetalica formada del proceso de solidificación es fase σ lo cual concuerda con los resultados expuesto mediante las otras técnicas de caracterización y la fracción volumétrica reportada por Thermo-Calc [78,106].

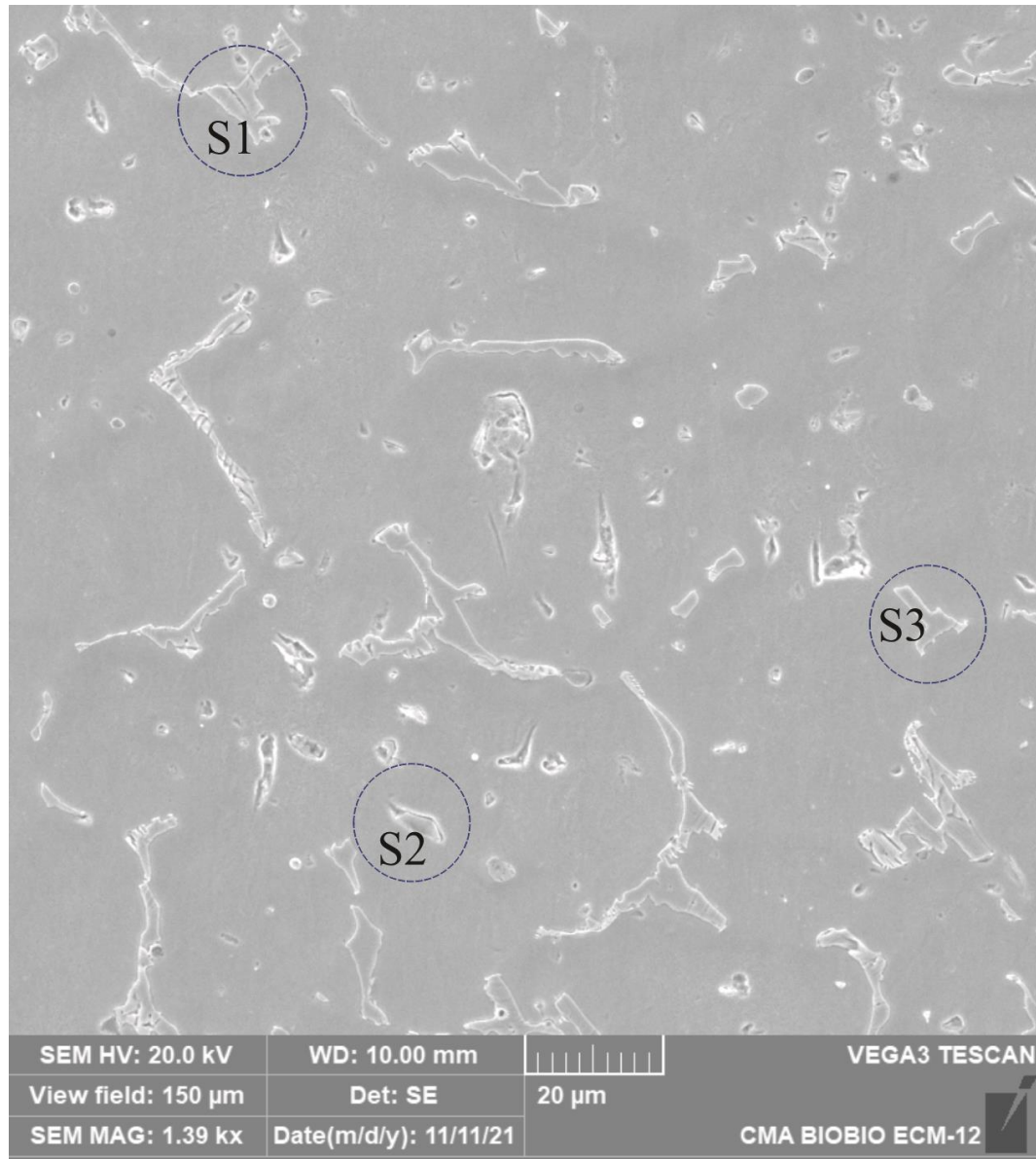


Fig. 30. MEB A1 proceso de solidificación. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 26. Composiciones químicas de solidificación obtenidas por EDS para A1

Aleación	Sección	Sección	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Cu	Nb	V
A1	S1	σ	36.33	0.43	44.68	11.65	4.86			
	S2	σ	32.43	0.50	40.89	12.91	4.56			
	S3	σ	36.49	0.46	42.72	13.24	5.11			
	Matriz		25.77	0.7	49.27	20.25	1.9	1.22	0.11	0.38

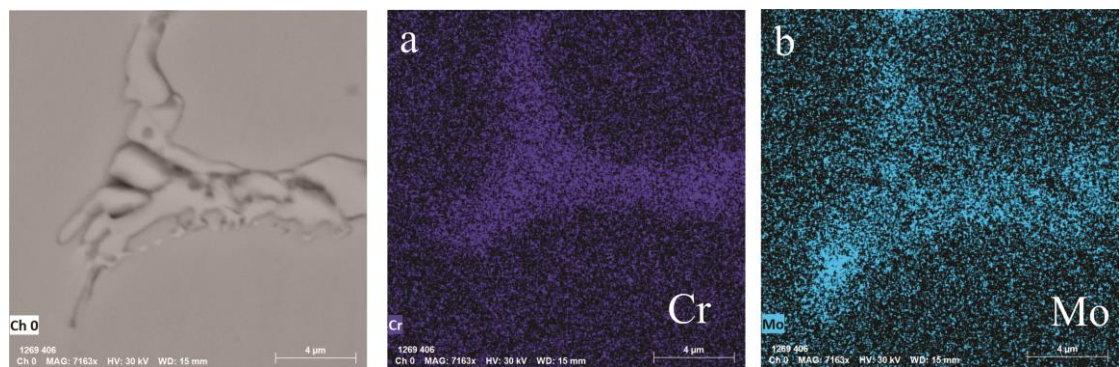


Fig. 31. Mapeo de las fases secundarias. A1. a) Cr y b) Mo. Fuente: Elaboración propia.

4.3.2 Microestructura de Solidificación de la Aleación A2

4.3.2.1 Microscopia Óptica

Se analizó mediante microscopia óptica la microestructura de la aleación A2 posterior al proceso de solidificación con la finalidad de identificar las fases presentes. En la aleación A2 se detectaron alrededor de 25 partículas por mm^2 de inclusiones no metálicas con tamaño de partículas entre 5 y 9 μm (Fig. 32a). Las inclusiones no metálicas se clasificaron como óxidos globulares dispersos tipo D2 serie gruesa según la norma ASTM E45 (Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel) [78]. La Fig. 32b muestra la microestructura de solidificación de A2, se observa la formación de diferentes granos columnares en diferentes orientaciones de crecimiento. A una magnificación de 200x (Fig. 32c) se ve la formación de dendritas primarias, secundarias y terciarias

característica del proceso de solidificación, segregación de fases y formación de fases secundarias (σ) a lo largo de toda la sección analizada. La Fig. 32d muestra con mayor claridad la formación de fases secundaria, la cual podría atribuirse a la formación de fase sigma tal como se observó en A1.

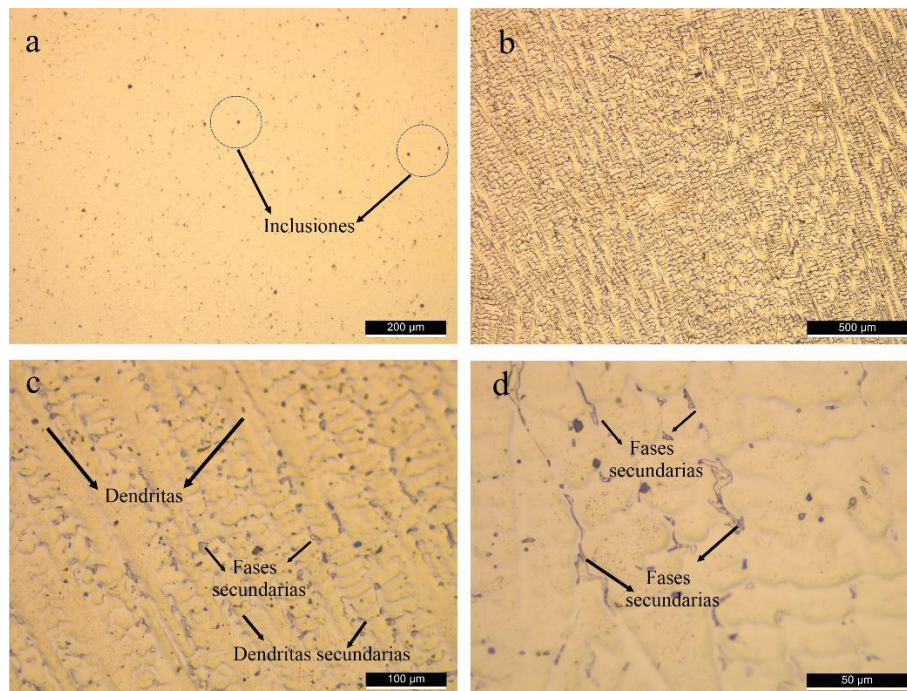


Fig. 32. Microestructura de A2. a). Inclusiones, b). 50x, c). 200x y d). 500x. Fuente: Elaboración propia.

4.3.2.2 Difracción de Rayos X

Se identificaron tres picos característicos pertenecientes a γ con ángulos de fase de 43.6° , 50.5° y 74.5° (PDF-98-016-7668) y tres picos de fase σ 42.3° , 46.8° y 47.8° [83] (PDF-98-016-7668) (Fig. 29) [84]. Las fases presentes se estudiaron calculando el parámetro de red para confirmar el tipo de estructura cristalina presente. La Tabla 27 resume los resultados de la distancia interplanar, promedio del parámetro de red experimental, la desviación estándar y la constante de red. Los parámetros de red calculados para austenita $a = 10.904 \pm 0.294 \text{ \AA}$, $\sigma a = 8.809 \pm 0.449 \text{ \AA}$; $c = 4.540 \pm 0.079 \text{ \AA}$ y sus constantes teóricas $a = 10.767$

Å ; a = 8.80 Å y c = 4.54 Å respectivamente. Los resultados obtenidos en DRX para A2 concuerdan con las fases observadas mediante MEB y obtenidas por la modelación termodinámica del software Thermo-Calc.

Tabla 27: Cálculo del parámetro de red para A2.

Fase	20	d			Distancia interplanar calculada (Å)	Parámetro de red (Å)		Cálculo del parámetro de red (Å)	
		h	k	l		a	c	a	c
γ	43.6	1	1	1	2.074	3.647	-	3.593	
	50.5	0	0	2	1.806			3.612	-
	74.5	0	2	2	1.273			3.599	
σ	42.2	1	1	2	2.14	8.8	4.54	9.328	4.98
	46.7	3	3	1	1.943			8.58	5.12
	47.7	4	1	1	1.905			8.52	5.13

4.3.2.3 MEB, EDS y Mapeo.

La Fig. 33 muestra la microestructura MEB de la aleación A2. Al igual que la aleación A1 se confirmó en la microestructura de solidificación la formación de dendritas (primarias, secundarias y terciarias), formación de fases secundarias (σ) y precipitados muy pequeños, pero en menor proporción a A1 (Fig. 33). Las fases intermetálicas se encuentran en menor proporción que en A1 y sus formas son más redondas lo cual podría estar asociado mayor contenido de Ce en A2. El análisis de EDS de las fases secundarias (S4, S5 y S6) se muestra en la Tabla 28, en este se observa que la fase intermetálica están constituida principalmente Fe, Cr, Ni y Mo con altos contenidos de Cr y Mo en la fase y bajo contenidos en la matriz de la aleación. Un análisis más profundo mediante mapeo de A2 (Fig. 34) muestra un aumento de la intensidad del color en los elementos Cr y Mo, lo cual es concordante con el análisis de EDS. Estos resultados apuntan a que la fase intermetálica

generada en el proceso de solidificación podría corresponder a fase σ y en este contexto se ajustaría a los resultados obtenidos por modelación termodinámica.



Fig. 33. MEB A2 proceso de solidificación. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 28. Composiciones químicas de solidificación obtenidas por EDS para A2

Aleación	Sección	Sección	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Cu	Nb	V
A2	S4	σ	35.51	0.42	45.42	12.24	5.07			
	S5	σ	32.55	0.50	46.03	15.14	5.27			
	S6	σ	34.90	0.54	45.04	12.09	5.63			
	Matriz		27.6	0.9	49.91	19.22	2.17	1.04	0.35	0.19

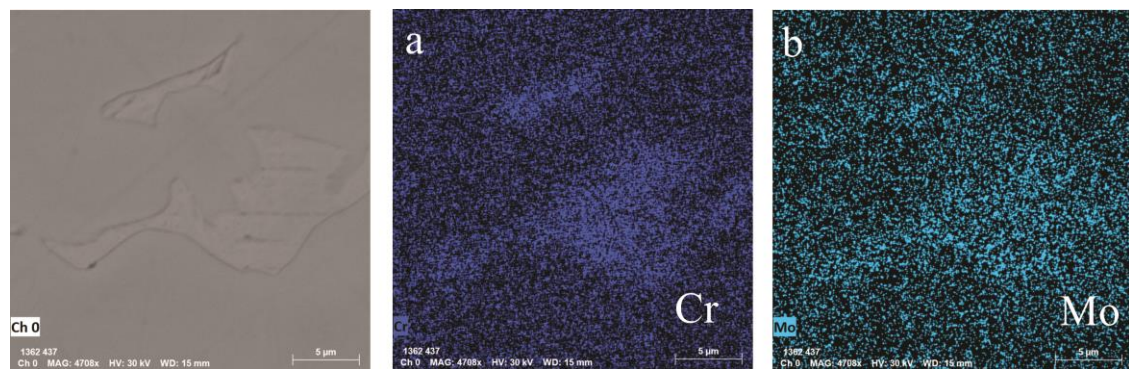


Fig. 34. Mapeo de las fases secundarias. A1. a) Cr y b) Mo. Fuente: Elaboración propia.

Comparación A1 y A2.

La Fig. 35 muestra la microestructura de solidificación de las dos aleaciones producidas. La Fig. 35 a y b muestra la microestructura de A1 y la Fig. 35c y d para A2. Al comparar la microestructura de la sección transversal de ambas aleaciones se puede ver diferencias significativas, presentando A1 y A2 granos equiaxiales. Por otra parte, existen diferencias en la morfología de las dendritas (primarias, secundarias y terciarias), fases secundarias (σ) y precipitados entre las dendritas. También se observa que A2 presenta un mayor refinamiento del grano en comparación a A1. La Fig. 35b y d muestra en ambas aleaciones fases secundarias con formas de franjas (σ) precipitando a lo largo del límite de grano, mientras las fases con forma de puntos precipitaron dentro y en el límite grano del acero.

Este comportamiento también es confirmado en MEB donde A1 presenta un mayor contenido de fases secundarias y segregación a lo largo de la matriz en comparación con A2 (Fig. 36). Además, al comparar la microestructura de A1 y A2, se observó que un incremento del contenido de Ce refina la macroestructura. El refinamiento puede ser evaluado al calcular el espaciado medio de los brazos dendríticos secundarios (SDAS). Los resultados obtenidos del SDAS de A1 fue de $27.30 \pm 2.99 \mu\text{m}$ y en A2 $19.16 \pm 2.95 \mu\text{m}$, respectivamente.

En comparación con A1, el SDAS de A2 disminuyó a $8.14 \mu\text{m}$. Es decir, el incremento de Ce en A2 refino significativamente el espacio interdendrítico. En este sentido el efecto del Ce en la microestructura puede explicarse con la Ley de Hume-Rothery, en la cual se establece que existirán alta solubilidad en soluciones sólidas siempre y cuando la diferencia de tamaño atómico entre el soluto y el solvente es menor al 15 %. En las aleaciones producidas A1 y A2, la diferencia de diámetro atómico entre Fe y Ce es significativamente superior al 15 %, razón por la cual existirá un aumento de la distorsión de la red cuando los átomos de Ce reemplacen los de Fe en la red. En este sentido el Ce puede existir en el acero en forma de inclusiones que contienen Ce y como soluto, por lo cual su efecto en la microestructura debe plantearse en dos partes: en función del efecto de las inclusiones que contiene Ce en la estructura de solidificación y efecto del Ce como soluto.

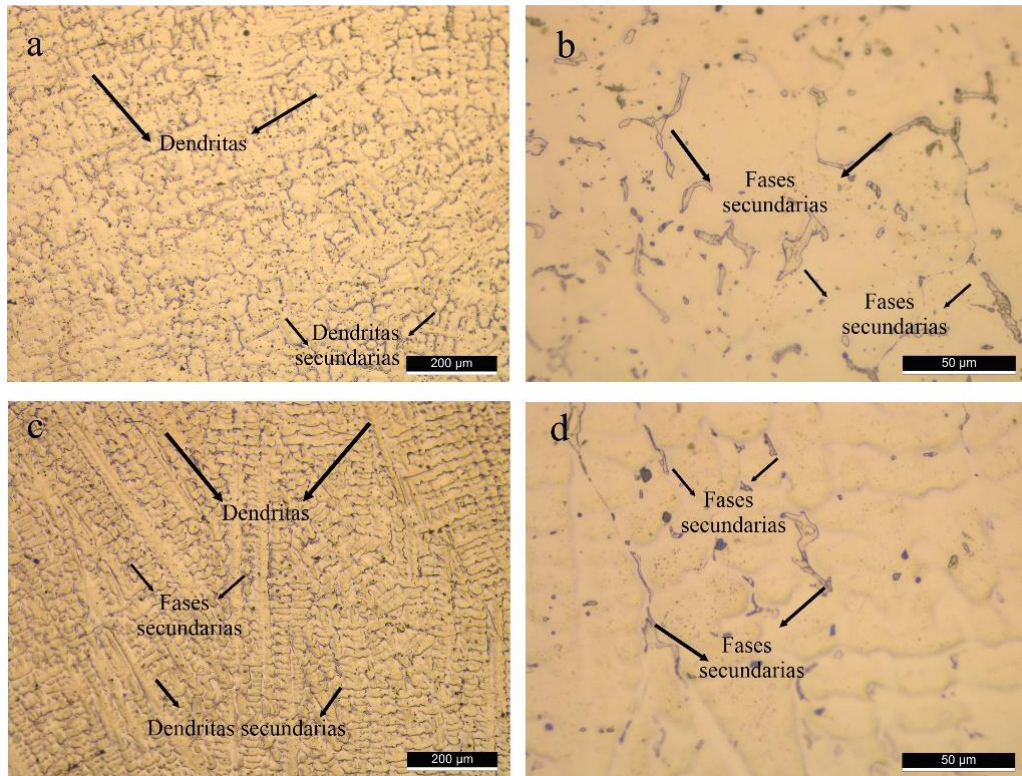


Fig. 35. Microcopia Óptica. Microestructura A1 a) 200x y b)500x. Microestructura A2 c)200x y d) 500x. Fuente: Elaboración propia.

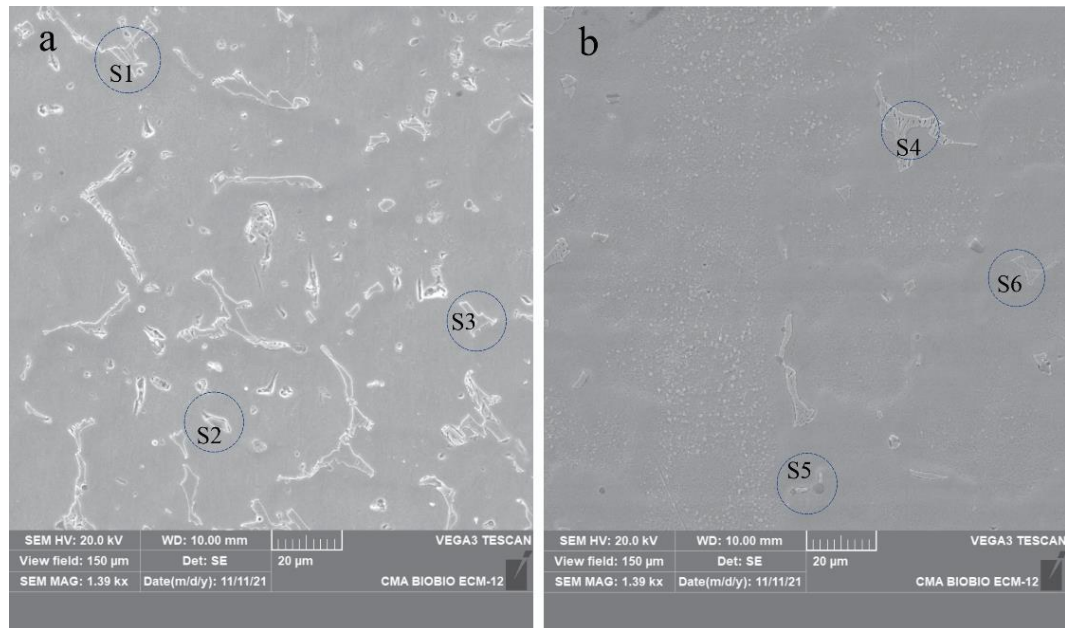


Fig. 36. MEB A1 y A2 proceso de solidificación. Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, se determinó el coeficiente de segregación elemental en las fases para evaluar el efecto de Ce en A1 y A2, ya que estudios realizados demuestran que las segregaciones suelen estar compuestas por los elementos Mo y Cr. Estos elementos permiten la formación de fases secundarias desfavorables para las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Dentro de las fases intermetálicas tenemos σ y χ . Por ello es necesario el estudio del coeficiente de segregación (K):

$$K = \frac{\text{Composición Interdendrítica}}{\text{Composición dendrítica}} \quad (\text{Ec. 49})$$

A partir del MEB y EDS se determinó el contenido de la composición interdendríticas y dendrita para cada aleación. Para la aleación A1 y A2 se seleccionaron tres secciones de cada acero para la determinación del coeficiente de segregación. La Fig. 37 muestra las secciones analizadas (S1-S6) y las tablas 29 y 30 resume los resultados obtenidos del coeficiente de segregación. Los resultados del coeficiente de segregación determinaron que ambas aleaciones presentan microsegregación. Siendo los elementos Cr y Mo los que presentan una composición interdendrítica mayor que la dendrita, por lo cual se produce una segregación positiva. Caso contrario ocurre en el Mn, Fe y Ni donde la composición interdendrítica es menor que la composición dendrítica y por tanto la segregación es negativa.

En función de los resultados el elemento que presenta un mayor K corresponde a Mo lo cual es preocupante, ya que un enriquecimiento del Mo en las dendritas genera consigo las condiciones para la precipitación de la fase σ . Sin embargo, al realizar un promedio del coeficiente K con respecto al Mo para A1 y A2, existe una disminución en A2 (1.31) con respecto a A1 (1.35). Este comportamiento también se observó en el Cr. Este resultado confirma que un incremento pequeño de la adición de Ce disminuye la segregación de Mo y Cr. Este comportamiento es debido a la baja solubilidad del Ce en la austenita por lo cual puede segregarse en el líquido y afectar el grado de subenfriamiento. De acuerdo con estos resultados se infiere que existe un efecto del cambio microestructural e inhibición

del crecimiento de la estructura dendrítica y mejora la tendencia a la ramificación de las dendritas secundarias con el incremento de Ce [27,108].

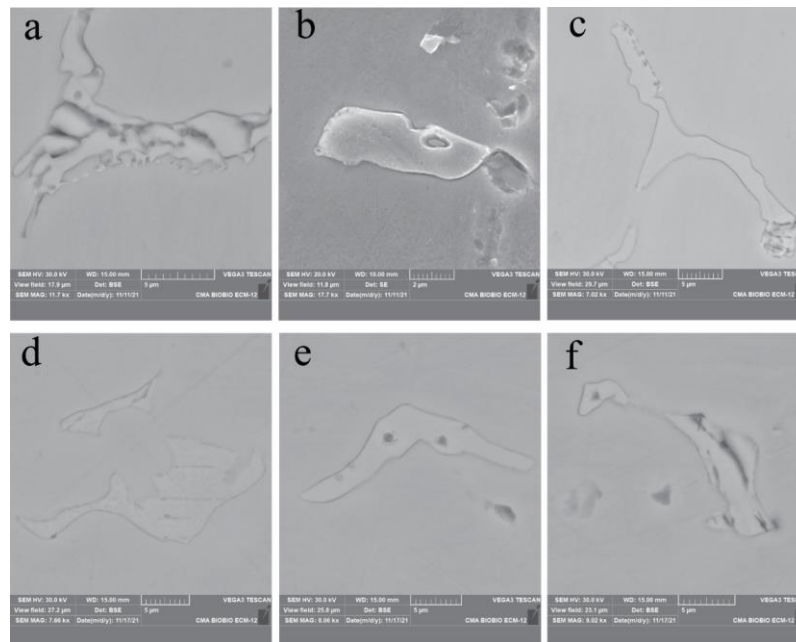


Fig. 37. MEB de sección de cálculo de K para A1 y A2. a) S1, b) S2, c) S3, d) S4, e) S5 y f) S6. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 29. Coeficiente de segregación A1

Aleación	Sección	Coefficiente	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
A1	S1	Dendrita	25.77	0.70	49.27	20.25	1.90
		Interdendrita	36.33	0.43	44.68	11.65	4.86
		K	1.41	0.61	0.91	0.58	2.56
	S2	Dendrita	26.46	0.74	48.46	20.22	2.15
		Interdendrita	32.43	0.50	40.89	12.91	4.56
		K	1.23	0.68	0.84	0.64	2.12
	S3	Dendrita	25.58	0.64	49.67	20.09	2.03
		Interdendrita	36.49	0.46	42.72	13.24	5.11
		K	1.43	0.72	0.86	0.66	2.52
Promedio	Kprom	1.35	0.67	0.87	0.62	2.40	

Tabla 30. Coeficiente de segregación A2.

Aleación	Sección	Coefficiente	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
A2	S1	Dendrita	27.60	0.90	49.91	19.22	2.17
		Interdendrita	35.51	0.42	45.42	12.24	5.07
		K	1.29	0.47	0.91	0.64	2.34
	S2	Dendrita	24.97	0.87	51.92	18.70	1.97
		Interdendrita	32.55	0.50	46.03	15.14	5.27
		K	1.30	0.57	0.89	0.81	2.68
	S3	Dendrita	25.83	0.86	49.31	18.87	2.94
		Interdendrita	34.90	0.54	45.04	12.09	5.63
		K	1.35	0.63	0.91	0.64	1.91
Promedio		Kprom	1.31	0.56	0.90	0.70	2.31

4.3.3 Microestructura Final de las aleaciones A1 y A2

Después de la aplicación de los tratamientos térmicos en las aleaciones A1 y A2, se observó el cambio de la microestructura y se realizó su respectiva caracterización mediante MOP, DRX y MEB.

La Fig. 38 muestra la microscopía óptica de la aleación A1 posterior a los tratamientos térmicos aplicados y atacado de las muestras. La Fig. 38b muestra la presencia de granos poliédricos de austenita, zonas con pequeñas proporciones de ferrita delta, maclas atravesando todo el grano y gran cantidad de precipitados a lo largo de matriz en A. En A2 se observó una microestructura similar a A1 pero sin la presencia de ferrita delta (Fig. 39a). En lo que respecta al tamaño de grano fue ASTM-6 en ambas aleaciones, determinado mediante el método plantimétrico (ASTM E-112). La Fig. 38b y 39b muestran las secciones analizadas para la determinación del tamaño de grano.

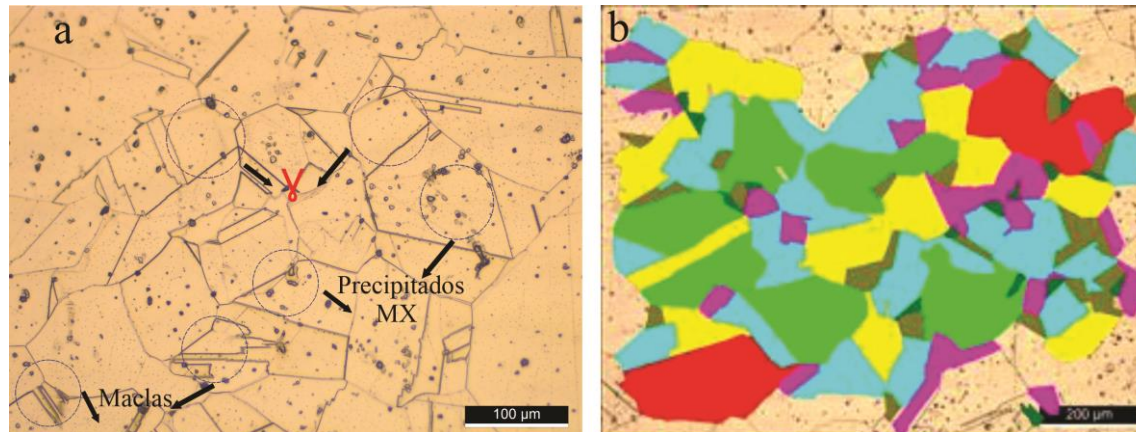


Fig. 38. Microcopia Óptica. Microestructura A2 a 200x y b.500x. Fuente: Elaboración propia.

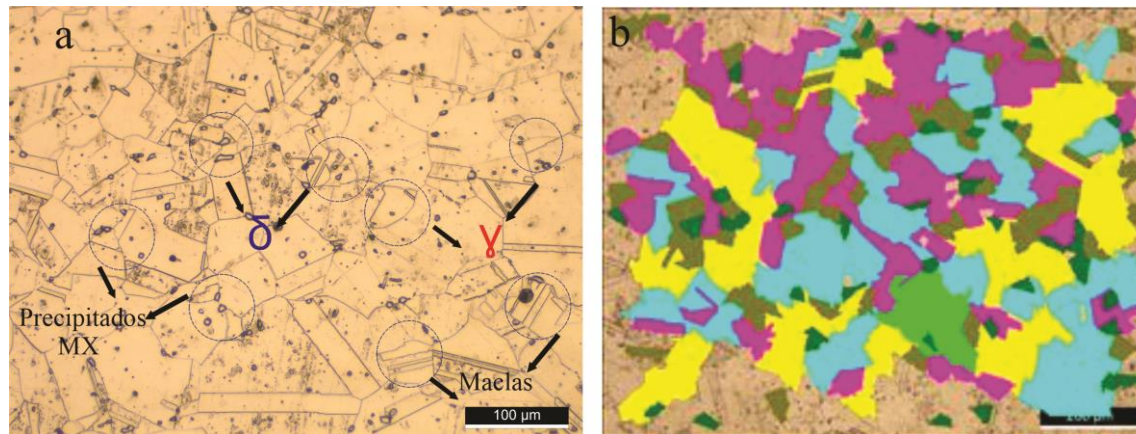


Fig. 39. Microcopia Óptica. Microestructura A1 a 200x y b.500x. Fuente: Elaboración propia.

4.3.3.1 Difracción de rayos X

Las Fig. 40 a muestran la estructura cristalina para A1 del proceso de solidificación observándose la presencia de γ austenita y fase sigma tal como se describió anteriormente. Después del tratamiento térmico de A1, se presentan solamente tres picos con alta intensidad con ángulos de fase de 43.5° , 50.5° y 74.5° (PDF-98-016-7668) pertenecientes a austenita, lo cual indica que se disolvieron las fases secundarias ($M_{23}C_6$, Z, y σ) segregaciones en la matriz del proceso de solidificación (Fig. 40 c) [106]. No se observa la presencia de δ y precipitados (NbMX y TiMX) formados no se observan en DRX ya que el instrumento es sensible a valores por debajo del 3 % en peso de la fase cristalina.

El DRX para la aleación A2 presento un comportamiento similar a A1 con tres picos con alta intensidad con ángulos de fase correspondientes a austenita (43.4° , 50.5° y 74.3°) y no se observa presencia de fase σ y segregaciones en la matriz del proceso de solidificación lo cual indica la disolución de dichas fases. Los resultados obtenidos mediante DRX de las aleaciones A1 y A2 después de la aplicación de los tratamientos térmicos concuerdan con el modelamiento termodinámico realizado, el cual predijo un alta fracciones volumétricas de γ , δ por debajo del 4 %, proporciones de 0.3 % de precipitados NbMX y TiMX (Tabla 23) en A1 y alta fracciones volumétricas de γ y proporciones de 0.4 % de precipitados VMX y NbMX en A2 (Tabla 23 y 24). Este comportamiento indica que la selección de la temperatura de tratamiento fue la adecuada ya que permitió la formación de las fases y precipitados deseados.

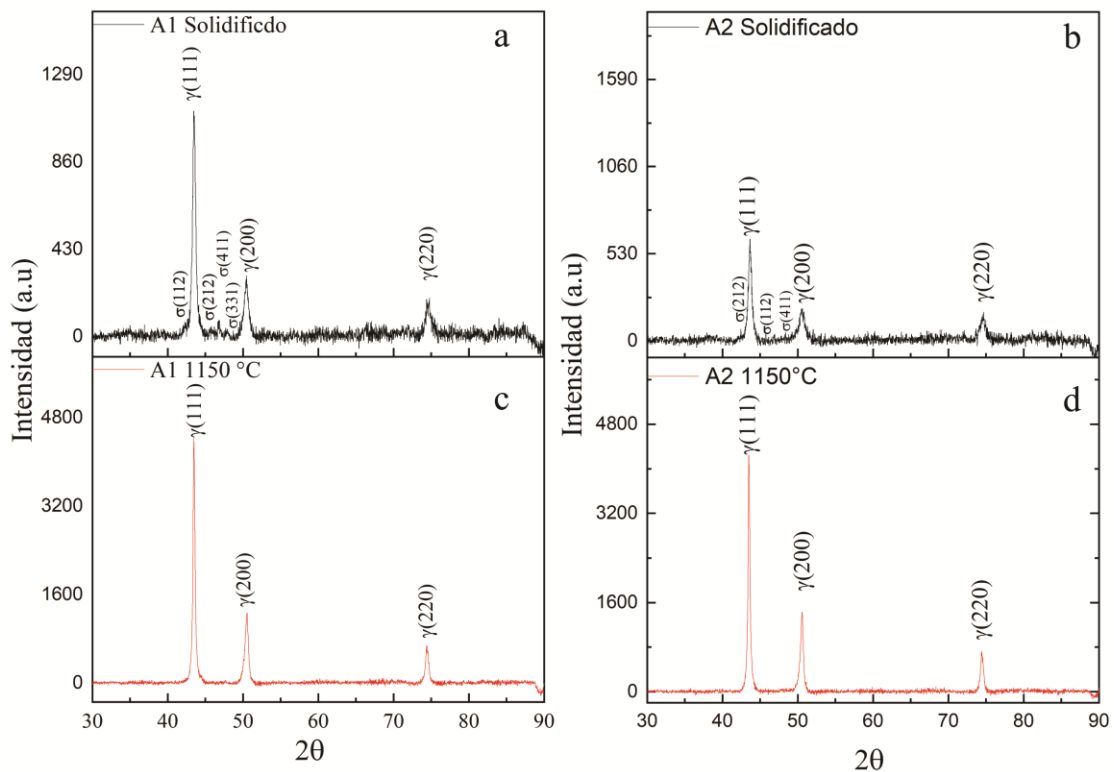


Fig. 40. Difracción de rayos X del proceso de solidificación en A1 y A2. a) A1 solidificación, b) A2 solidificación, c) A1TT y d) A2TT. Fuente: Elaboración propia.

4.3.3.2 MEB, EDS y Mapeo.

Aleación A1

Las Fig. 41 muestra la microestructura obtenida por MEB en A1. Se confirma las fases de γ (Fig. 41a), δ (41 b y c) y precipitados del tipo NbMX en la matriz y granos de austenita (P1-P4). El análisis de los precipitados mediante MEB-EDS se muestra en la Tabla 31. La composición química elemental en el acero A1 ratifica la presencia de precipitados de carburos de Nb (P1 y P3) y nitruros de Nb-MX (P2 y P4) atribuido al alto contenido de la composición de Nb (10-35 %) y N (3.98 %) en cada uno de los precipitados evaluados y la forma fina de los precipitados caracterizados con tamaños promedios de $1.41 \mu\text{m} \pm 0.07$. Por otra parte, se confirmó la presencia de δ , demostrada por las composiciones químicas obtenidas por el alto contenido de Cr (35 % p/p), bajo %Ni (10.62% p/p) y Fe en contenidos cercanos a la matriz (47.67 % p/p). Estos resultados obtenidos de las composiciones químicas obtenidas mediante MEB-EDS concuerdan con las fracciones volumétricas reportadas por el modelamiento termodinámico para la aplicación del tratamiento térmico, el cual predijo γ , δ precipitados NbMX y los resultados de DRX. Asimismo, las composiciones elementales de las fracciones volumétricas obtenidas de la modelación son similares a las obtenidas por SEM-EDS (Tabla. 23).

Tabla 31. Composición química elemental en el acero A1

A1	Cr	Fe	Ni	Mo	Cu	Nb	V	N	Tamaño (μm)
P1	24.90	39.60	11.53	1.79		21.68	0.28		1.27
P2	17.19	25.86	7.08	3.25		41.15		3.98	1.65
P3	24.55	46.15	15.29		0.37	10.13			1.72
P4	17.08	30.77	9.72	2.79		35.40		3.91	1.01
δ	35.43	48.80	10.71	3.86					
δ	35.26	47.67	10.62	4.96	0.20				
Matriz	26.18	51.23	17.57	2.54	0.84		0.24		

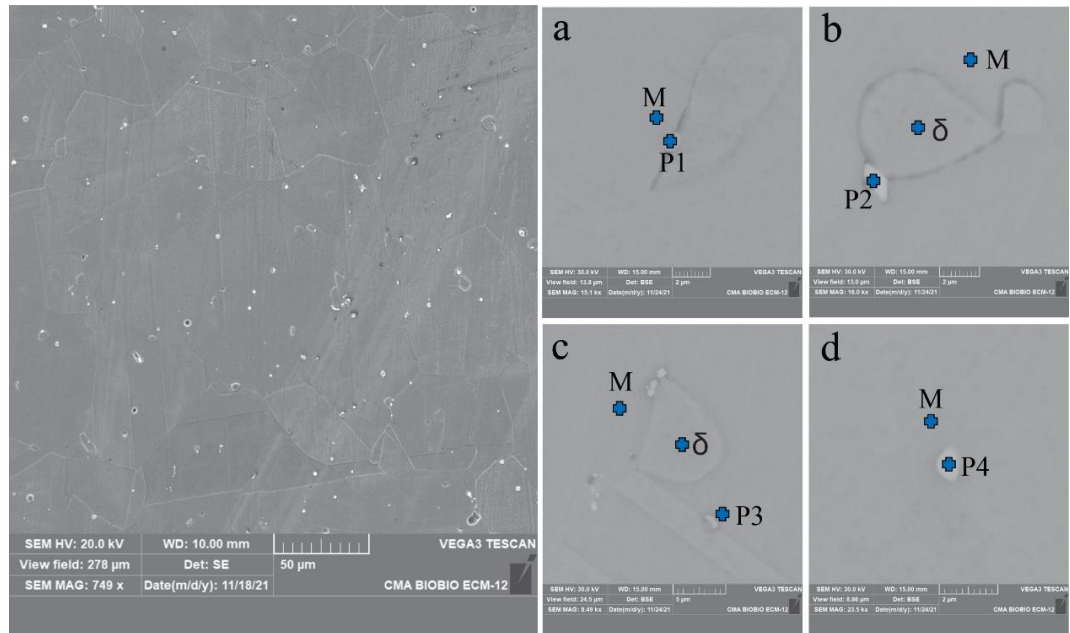


Fig. 41. MEB A1. a. P1, b.P2, c. P3 y d. P4. Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, se realizó un mapeo MEB en una sección de la aleación A1 el cual corrobora que los precipitados son ricos en Nb (Fig. 42d), Mo (Fig. 42c) y el alto contenido de Cr corresponde a la ferrita delta (Fig. 42b), por la alta tonalidad de cada imagen elemental en las figuras. En este sentido el análisis MOP, DRX, MEB-EDS y mapeo permitió confirmar las principales fases obtenidas después de la aplicación del tratamiento térmico confirmando la presencia de austenita, ferrita delta. y precipitados con un alto contenido de Nb, N. Además, no se observaron precipitados de $M_{23}C_6$, ni formación de fases intermetálicas σ , Z, por lo cual se espera que no exista una sensibilización del material ya que no existe disminución significativamente de la presencia de Cr y Mo en la matriz. La adición del Nb, V y Ti evito la formación de los carburos del tipo $M_{23}C_6$, estabilizando las fases deseadas. El efecto combinado de la adición de Nb, Ti, V, Ce y la temperatura de recocido de solubilización permito eliminar la formación de fases intermetálicas que tiene efectos perjudiciales en cuanto a la fragilización del material y resistencia a la corrosión.

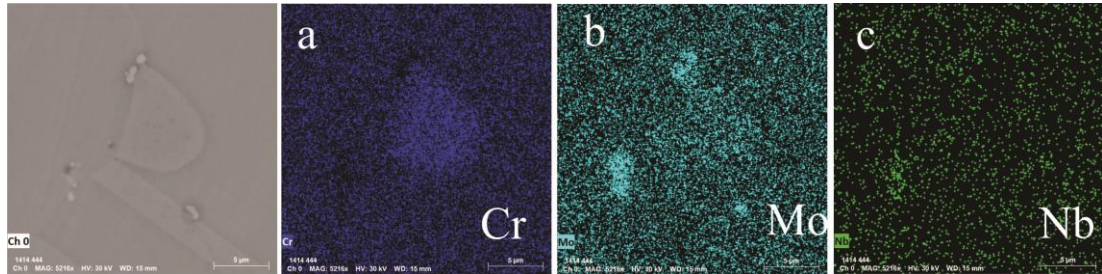


Fig. 42. Mapa de elemento A1 a). Cr, b). Mo, c). Nb. Fuente: Elaboración propia.

Aleación A2

En lo que respecta a A2, la microestructura observada en MEB muestra granos característicos de austenita, alta proporción de precipitados y un alto contenido de inclusiones. No existe presencia de ferrita delta lo cual concuerda con el modelamiento termodinámico realizado. Las inclusiones son de formas esféricas, elipsoidales e irregulares presentadas en la Fig. 43 las cuales podrían estar asociadas a la adición de Ce. La Fig. 43 a y c muestran los principales precipitados e inclusiones (Fig. 43b) y matriz austenita. El análisis elemental de las secciones de las Fig. 43a-c se presenta en la Tabla 32. Se confirma la presencia de precipitados de $Cr_{23}C_6$ atribuido a alto contenido de Cr y presencia de Mo (P5), precipitados de carbonitruros V-MX atribuido a la composición de V (P6) y la forma de los precipitados caracterizados con tamaños promedios de $2.5 \mu m \pm 0.3$ (Fig. 41a y c). En cuanto al análisis de EDS de las Fig. 41b, se corroboró la presencia de inclusiones del tipo irregular de Ce_2O_3 , esto es corroborado por el alto contenido de Ce (26.43 % p/p) y O_2 (23.70 % p/p) en comparación con la matriz [56]. Por otro lado, el mapeo MEB en A2 confirmó que los precipitados de V, Cr y Mn por la intensidad de los colores siendo un precipitado del tipo VMX.

Los resultados obtenidos de MEB-EDS concuerdan con las fracciones volumétricas reportadas con respecto a la formación de austenita y precipitados VMX, NbMX por el modelamiento termodinámico. Sin embargo, existe un bajo contenido de precipitados $Cr_{23}C_6$ lo cual indica dos aspectos importantes 1) el tiempo de tratamiento térmico fue corto para eliminar todos los precipitados del tipo $Cr_{23}C_6$, 2) el V no tiene una fuerza

impulsora suficiente reaccionar con el carbono para disminuir el exceso de este y 3) la TTA2 aplicado es muy cercana a las líneas de equilibrio de formación del precipitado $Cr_{23}C_6$. La presencia de este tipo de precipitados contribuye a incrementar las propiedades de termofluencia, pero disminuye las propiedades de resistencia a la corrosión específicamente corrosión intergranular. El tamaño de los precipitados formados y composición química del mismo es atribuido al coeficiente de difusión, tiempo de recocido y temperatura, el cual permite reducir su fracción volumétrica.

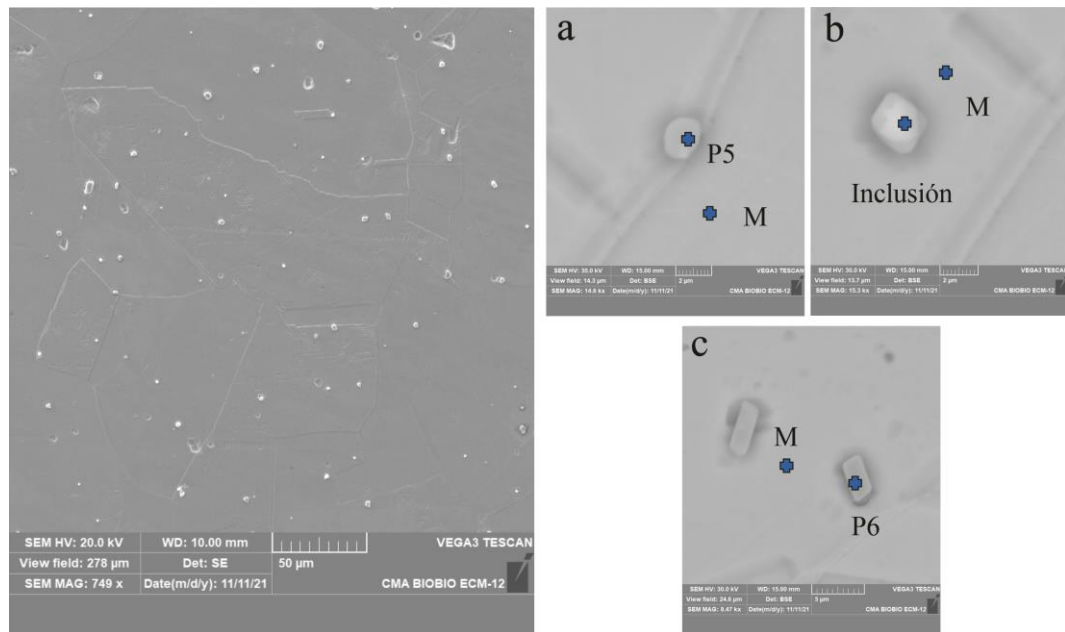


Fig. 43. MEB A1. a). P5, b). inclusión, c). P7. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 32. Composición química elemental en el acero A2.

A2	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Cu	V	Ce	O ₂	Tamaño (μm)
P5	27.52	23.63	25.76	9.98	0.39					2.01
P6	46.16	20.58	14.18	5.26			2.74			2.90
Inclusión	17.02	5.11	16.07	5.73		0.18		26.43	23.70	
Matriz	25.48	0.79	50.69	19.86	1.64	0.82	0.25			

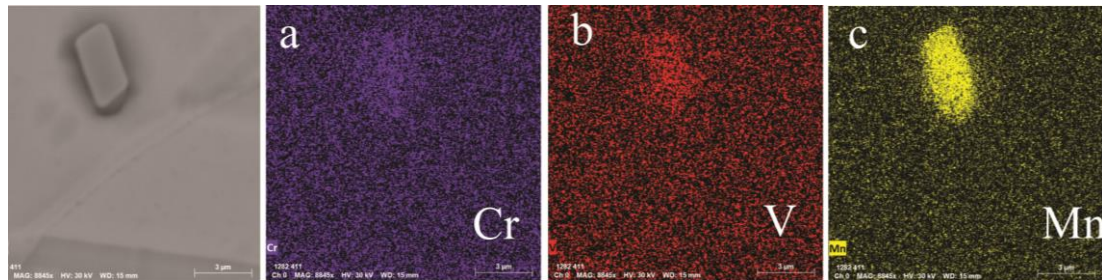


Fig. 44. Mapa de elemento A1 a). Cr, b). Mo, c). Mn. Fuente: Elaboración propia.

4.3.3.3 Microscopía de fuerza atómica con sonda Kelvin de barrido

La Fig. 45 y 46 y la Tabla 33 muestran los resultados obtenidos mediante SKPFM en el estudio de la estabilidad electroquímica de los precipitados y las características eléctricas locales de las películas presentes en A1 y A2.

En A1 (Fig. 45), se observó la presencia de diferentes precipitados en los límites de granos formados por las zonas más claras (forma triangular y fina) siendo estos posiblemente precipitados del tipo NbMX, TiMX y las zonas más opacas como la matriz de la aleación. Al analizar la diferencia de potencial mediante en la sección S1 se determinó que existe una diferencia de volta potencial matriz γ /NbMX de 67 ± 0.44 mV y en la sección S2 37 ± 0.44 entre γ / Inc. (Tabla 33). Esta diferencia de volta potencial no propicia la formación de semipilas es decir corrosión intergranular o sensibilización de A1 [106,109]. Los resultados de las bajas diferencia de potencial en A1 es atribuida a la selección optima de la temperatura de tratamiento térmico los cuales permitieron la disolución de fases intermetálicas σ , Z y segregaciones en la matriz evitando así el consumo de Cr y Mo para la formación de fases indeseables.

Para la aleación A2 se observan diversos precipitados posiblemente NbMX, VMX y $M_{23}C_6$ y alto contenido de inclusiones (Fig. 46). El análisis SKPFM determino que la diferencia de potencial en la zona γ /NbMX en la sección S3 y S4 es de 66 ± 2.24 mV y 34 ± 1.05 mV respetivamente (Tabla 33). Esta diferencia de potencial presentada en A2 indica que no existe riesgo de sensibilización en la aleación [109–111]. Sin embargo,

debido al alto contenido de precipitado $M_{23}C_6$ es posible que al exponer por tiempos prolongados la aleación A2 pueda generarse corrosión intergranular.

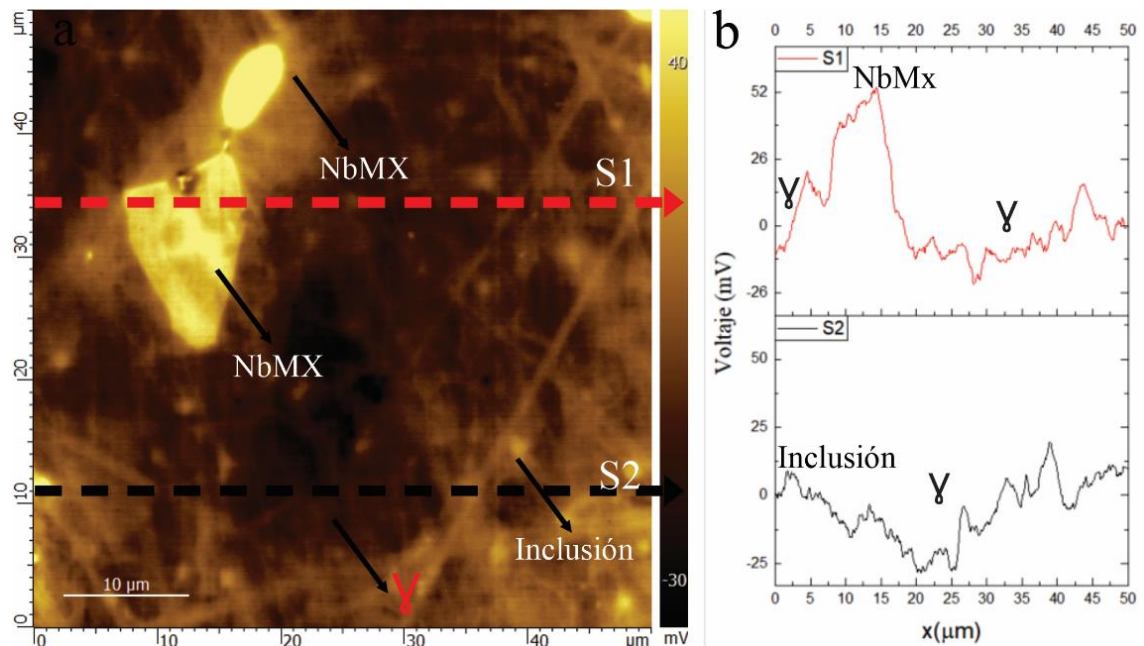


Fig. 45. Análisis de Microscopia de fuerza de sonda Kelvin de barrido en A1. a) SKPFM en SASSNbT1. b) Perfil de potencial. Fuente: Elaboración propia.

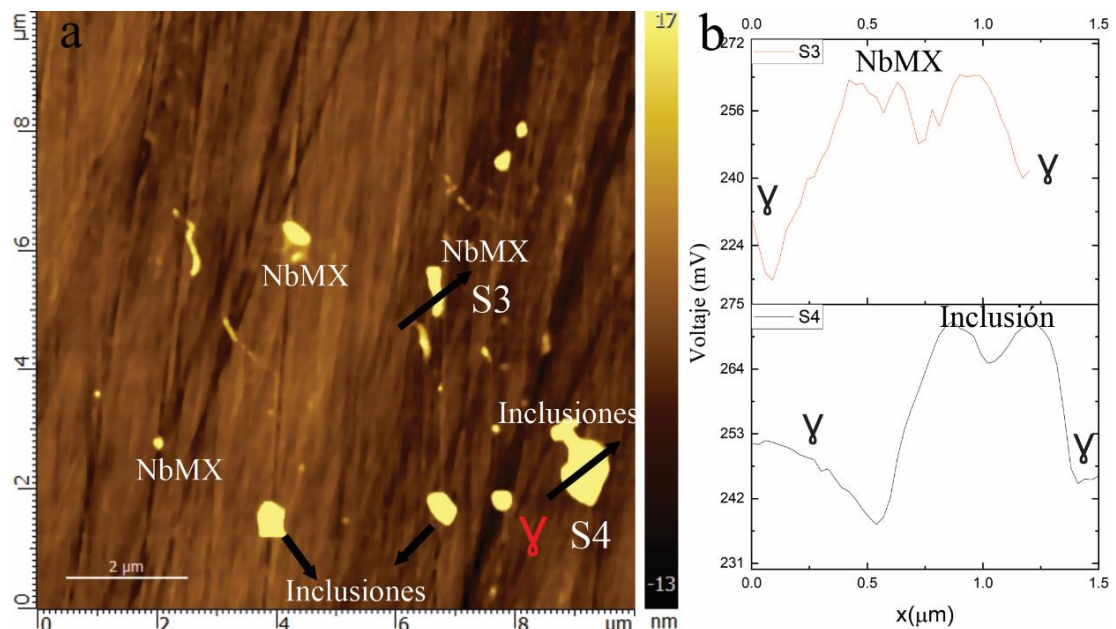


Fig. 46. Análisis de Microscopia de fuerza de sonda Kelvin de barrido en A1. a) SKPFM en SASSNbT1. b) Perfil de potencial. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 33. Cálculo del parámetro de red para los aceros producidos.

Aleación		γ (mV)	NbMX (mV)	γ / NbMX (mV)	Inc (mV)	γ / Inc (mV)
A1	S1	-13 ± 0.5	54 ± 1.22	67 ± 0.24		
	S2	-25 ± 0.35			12 ± 0.74	37 ± 0.44
A2	S3	198 ± 0.78	264 ± 1.78	66 ± 2.24	-	-
	S4	198 ± 0.78	-	-	269 ± 2.50	71 ± 1.05

4.3.4 Propiedades Mecánicas.

Los resultados de los ensayos de tracción se presentan en la Fig. 47 en las muestras A1 y A2 mediante las curvas de esfuerzo-deformación a condiciones iniciales de 20 °C. Al analizar las curvas de esfuerzo-deformación en A1 se observó una mayor zona de ductilidad y resistencia a la tracción en comparación con A2. Además, ambos aceros mostraron deformación uniforme, endurecimiento por deformación y fallaron cerca del centro de la sección transversal reducida. La resistencia a la tracción de A1 puede estar asociada a la presencia de austenita y la formación de precipitados o fase secundarias, las cuales aumentan la resistencia mecánica debido al efecto de refuerzo que se produce en los aceros.

A partir del gráfico de esfuerzo-deformación se determinaron los parámetros mecánicos de límite elástico, resistencia máxima a la tracción y porcentaje de elongación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 34, se observa que ambas muestras presentaron propiedades mecánicas similares al acero comercial 709. El límite elástico para las muestras A1 y A2 fue de 265 ± 13 MPa y 263 ± 19 MPa, respectivamente. Mientras que la resistencia a la tracción máxima obtenida en A1 y A2 fue de 583 ± 12 y 573 ± 65 MPa con un alargamiento de 32.30 % y 30.69 %, respectivamente. Los resultados de las propiedades mecánicas de A1 y A2, son comparables al acero comercial 709 (270

MPa, 640 MPa y alargamiento del 30 %) [106]. En este sentido, los aceros producidos (A1 y A2) muestran resistencias mecánicas similar, lo que puede atribuirse al mecanismo de endurecimiento por precipitación como principal mecanismo de deformación. La formación de precipitado o fases secundarias distribuidas uniformemente permite incrementar la resistencia mecánica y la dureza del material al impedir el movimiento de las dislocaciones en la red cristalina. La adición de Nb, V y Ti y el mecanismo de endurecimiento en conjunto permitieron aumentar las propiedades mecánicas y a su vez disminuyen sus costos en comparación a los aceros base níquel.

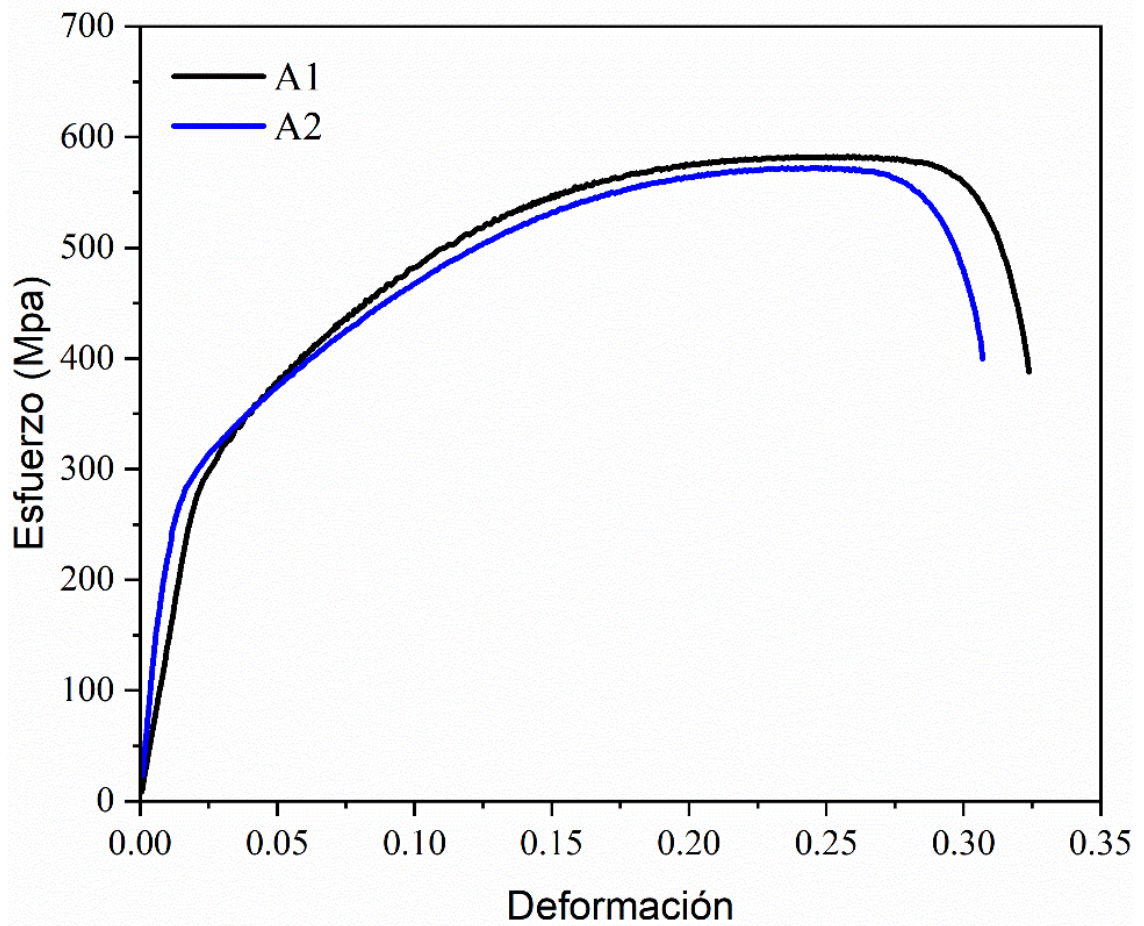


Fig. 47. Curva de esfuerzo deformación de A1 y A2. Fuente: Elaboración propia.

Los resultados de las pruebas de dureza son similares en A1 y A2, siendo sus valores respectivos de 73 ± 0.4 y 74 ± 0.7 HRB cumpliendo con la norma. En cuanto al porcentaje de elongación A2 presento una elongación ligeramente inferior que A1. Este comportamiento podría estar relacionado a la presencia de precipitados observados a lo largo de la microestructura, estos precipitados pueden fortalecer levemente la matriz austenítica.

Al comparar los resultados mecánicos de A1 y A2 con respecto a las aleaciones preliminares (SASSNbT1 y SASSNbT2) existe una disminución de las propiedades mecánicas (fluencia, resistencia a la tracción, porcentaje de elongación y dureza), lo cual puede atribuirse a la disminución del contenido de Mo en la matriz de la aleación. Sin embargo, este comportamiento es de esperarse ya que la aplicación de trabajo (medio con altas temperaturas) de A1 y A2 es diferentes a los SASSNb (medios salinos). Las propiedades mecánicas obtenidas en las muestras producidas (A1 y A2) cumplen con los estándares y son comparables a los 254SMO y 709. La Tabla 34, resume los resultados de las propiedades mecánicas de los aceros antes de exposición a ensayos de alta temperatura y sales fundidas.

Tabla 34. Propiedades mecánicas iniciales de los aceros producidos.

Acero	Fluencia (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación (%)	Dureza (HRB)
SASSNbT1	353 ± 80	675 ± 16	66.80 ± 1.85	93 ± 20
SASSNbT2	375 ± 90	702 ± 18	70.60 ± 1.98	91 ± 20
A1	265 ± 13	583 ± 12	32.30 ± 1.40	73 ± 10
A2	263 ± 19	573 ± 65	30.69 ± 0.70	74 ± 10
709	270 ± 20	640 ± 60	30.00	
254SMO	340	655-850	35	96

4.4 Etapa 3. Análisis sinérgico corrosión-termofluencia en las aleaciones A1 y A2.

4.4.1 Comportamiento a la oxidación a alta temperatura (800 °C) de las aleaciones (A1 y A2)

La cinética de oxidación a alta temperatura de las aleaciones A1 y A2 se determinó mediante métodos gravimétricos de ganancia de masa. Los aceros se expusieron a un ambiente oxidativo de 800 °C por 110 h de evaluación. La Fig. 48 muestra los gráficos de ganancias de masa, velocidad de oxidación y ajuste de la cinética de oxidación para A1 y A2. La Fig. 48a, muestra el comportamiento de la ganancia de masa de las dos aleaciones expuestas, se observó un incremento de la ganancia de masa con el paso del tiempo en ambas aleaciones. Exhibiendo la aleación A2 una mayor ganancia de masa respecto a A1 que contiene un menor contenido de Ce en la matriz. La ganancia de masa del acero de A1 fue de 0.17 mg/cm² e inferior al acero A2 con valores de 2.49 mg/cm² después de 110 h de exposición. Este comportamiento también fue observado en literatura donde se obtuvieron ganancias de masa de aproximadas de 1.5 mg/cm² en aceros austeníticos con adiciones de Ce expuestos a 1000 °C [107]. Las curvas de ganancia de masa de los aceros A1 y A2 fueron similares, A2 presentó una cinética de oxidación de ley parabólica (Fig. 48a) mientras A1 no se ajustó completamente a la ley parabólica. Este tipo de cinética infiere que la velocidad de oxidación disminuye con el aumento del grosor de la película de óxido y el transporte de las especies aniónicas o catiónicas reactivas es controlado por el proceso de difusión. El incremento del espesor de capa de óxido aumenta la distancia de difusión de los reactivos, disminuyendo la velocidad de oxidación. De esta forma el mecanismo de oxidación en A1 y A2 puede ser dividido en tres etapas características (Fig. 48b). La primera etapa denominada A, corresponde a la velocidad de oxidación rápida de ambos aceros. Esta etapa se caracteriza por un aumento rápido de la ganancia de masa y la formación de los primeros óxidos. La etapa A es controlada por las reacciones químicas de oxidación a alta temperatura, las cuales permiten la formación de la película de óxido preferentemente en defectos superficiales y a lo largo del acero expuesto. La etapa A se

observó durante las primeras 48 h en A1 y A2. Después de las 48 h, se observa una disminución de la velocidad de oxidación en ambos aceros lo cual corresponde a la etapa transitoria (B) [108,112,113]. En esta etapa ocurre una disminución de la ganancia de masa lo cual se refleja en el decrecimiento de la velocidad de oxidación. La etapa transitoria puede caracterizarse como una fase de crecimiento y formación de óxidos, por lo cual se exhibe una disminución de la oxidación de las aleaciones. La fase B puede observarse claramente en los dos aceros entre 48 y 96 h exposición. Finalizada la etapa transitoria, las velocidades de oxidación de A1 y A2 se estabilizaron por encima de las 96 h llegando a la etapa C. La etapa C denominada fase estabilización, es controlada por el proceso de difusión de las especies catiónicas y aniónicas en la reacción de oxidación a través de la película de óxido[108,114]. El mecanismo de oxidación presentando es similar al reportado en literatura [108,112,113].

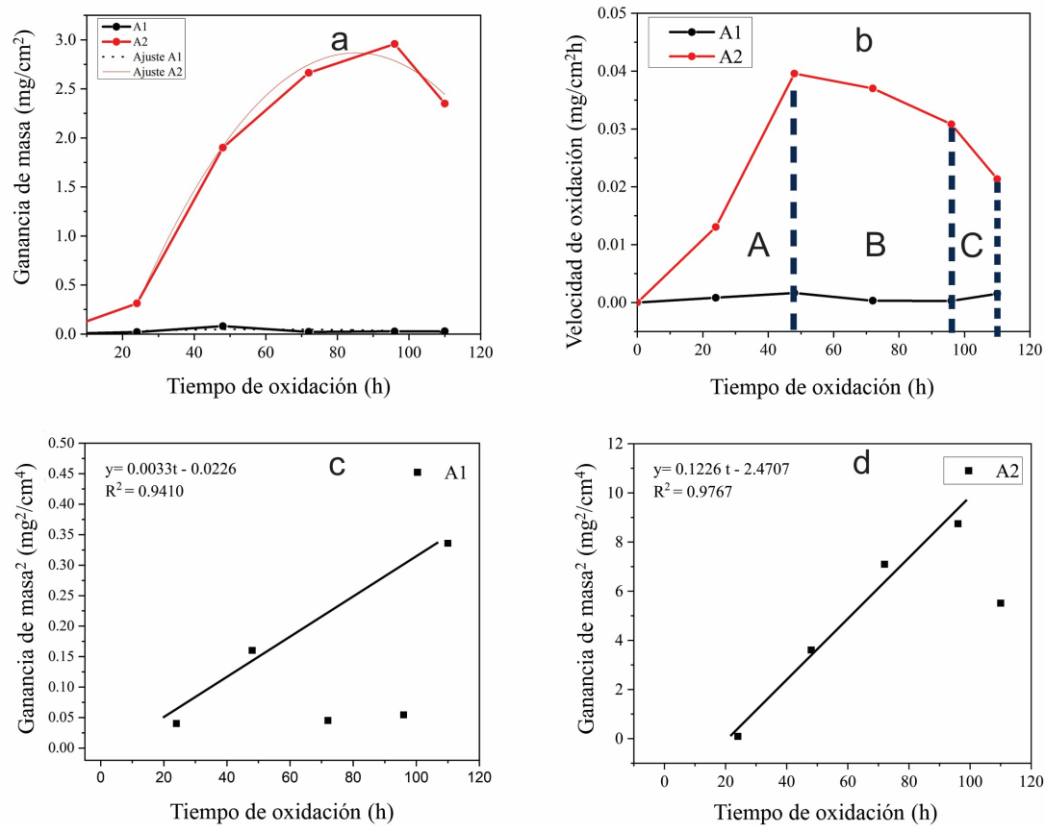


Fig. 48. Cinética de oxidación en A1 y A2. a) Curva de ganancia de masa, b) Velocidad de oxidación, c) Ajuste de la cinética en A1 y d) Ajuste de la cinética de oxidación en A2. Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con los resultados de la cinética de oxidación y el mecanismo, se expresa la cinética parabólica como sigue en la ecuación:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_p t + C \quad (\text{Ec. 50})$$

En el cual K_p es la constante de velocidad parabólica, expresada en $\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}^1$, y C es una constante. La Fig. 48 c y d muestra los gráficos de $(\Delta m/S)^2$ en función del tiempo de oxidación para los dos aceros expuestos a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y 110 h. El análisis mediante el cuadrado de la ganancia de masa en función del tiempo satisface la linealidad de los dos aceros. En A1 la K_p se obtuvo ajustando solo los datos parciales, ya que A1 solo obedeció la ley parabólica un cierto periodo de tiempo. Los resultados obtenidos del ajuste cuadrático indican que el coeficiente de determinación se ajusta, ya que el R^2 es alto indicando precisión del modelo. La determinación de la constante de velocidad de oxidación se muestra en la Tabla 35. La constante de velocidad de oxidación de los aceros A1 y A2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ fueron $9.16 \times 10^{-13}\text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1}$ y $3.40 \times 10^{-11}\text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1}$, siendo la K_p en A1 el más bajo.

Tabla 35. Constante de velocidad parabólicas para A1 y A2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y 110 h de exposición

Aleación	K_p ($\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1}$)	R^2
A1	9.16×10^{-13}	0.9410
A2	3.40×10^{-11}	0.9767

Conforme a los resultados de los K_p obtenidos se puede indicar que existe una alta resistencia a la oxidación, ya que estudios realizados reportaron valores de K_p de 1.02×10^{-11} en aceros austeníticos con adiciones de Ce expuestos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [108]. La adición de pequeñas proporciones Ce puede reducir significativamente la tasa de oxidación de los aceros superausteníticos resistente a alta temperatura. Sin embargo, la presencia de poros o grietas pueden formarse en la película de óxido durante la exposición continua, lo que

provoca una desviación de la cinética de oxidación parabólica. La Tabla 36 resume la ganancia de masa y velocidad de oxidación de las aleaciones A1 y A2. En ésta se observa que A1 es más resistente a la oxidación a alta temperatura siendo su velocidad de 16.72 $\mu\text{m/año}$ en comparación con A2 con 247.70 $\mu\text{m/año}$. La presencia de Nb, Ti, V y bajo contenido Ce, permite una mayor resistencia a la oxidación en las aleaciones, en comparación a A2.

Tabla 36. Ganancia de masa y velocidad de oxidación de las aleaciones para A1 y A2 expuestas a 800 °C y 110 h.

Aleación	Ganancia de masa (mg/cm²)	Velocidad de corrosión (mpy)	Velocidad de corrosión ($\mu\text{m/año}$)
A1	0.17	0.66	16.72
A2	2.49	9.28	247.70

4.4.1.1 Composición y morfología de la película de óxidos

Se estudio la composición y morfología de la película formada mediante DRX, RAMAN, MEB y XPS después de 110 h a 800 °C en A1 y A2 con la finalidad de determinar los componentes principales de la capa de oxido.

4.4.1.1.1 Difracción de Rayos X

El DRX permitió determinar las fases cristalinas presentes en las capas de óxidos formadas sobre las aleaciones A1 y A2. Las principales fases encontradas en los aceros A1 y A2 fueron indexadas y se muestran en la Fig. 49. Para la aleación A1 se identificaron cinco fases en la película de óxidos; los picos más intensos del espectro corresponden a Cr_2O_3 a ángulos de 35.6°, 43.8°, 50.8°, 56.9°, 62.8 ° (PDF 98-004-4526), $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ con ángulos de 33.18°, 56.15° y 63.99 (PDF 98-015-4193) y grupo de espinelas del tipo

$\text{Fe}_2\text{NiO}_4\text{-MnCr}_2\text{O}_4$ con ángulos de 30.26° , 35.65° , 43.3° , 53.9° , 62.9° 74.5° (PDF 98-016-3786) y (PDF 98-003-1161). Las fases de cristalinidad de los óxidos presentes en A1 concuerdan con la literatura donde se han encontrado la presencia de óxidos de Cr_2O_3 , Fe_3O_4 y espinelas Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , NiFe_2O_4 y MnCr_2O_4) [108,114]. Por lo cual se espera que exista capas de óxidos constituidas por FeCr_2O_4 , Cr_2O_3 y mezcla de espinelas. En A2 se identificaron cinco fases en la película de óxidos. Las fases más intensas corresponden a espinela del tipo Fe_2NiO_4 a ángulos de fase de 30.26° , 35.5° , 43.3° , 53.9° , 62.9° , 74.5° (PDF 98-016-3786), $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ con ángulos de 33.18° , 56.15° 63.9° (PDF 98-015-4193) (PDF 98-003-1161) y Cr_2O_3 con ángulos de 35.6° , 43.8° , 50.8° , 56.9° y 62.8 respectivamente. De acuerdo con estos resultados posiblemente la película de óxido de A2 esta constituida por las fases cristalinidad de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , y mezcla de espinelas (Mn_3O_4 , Cr_2O_3 , NiFe_2O_4 y MnCr_2O_4) tal como se ha reportado en literatura [107,113].

Los resultados obtenidos en los DRX muestran que existen diferencias en la formación de la capa de óxido de A1 y A2. Exhibiendo A1 mayores intensidades de las fases espinelas de FeCr_2O_4 y MnCr_2O_4 , por lo cual posee una capa más estable y resistente a la difusión de O_2 . La capa de óxido formada por Cr_2O_3 contribuye a prevenir eficazmente la difusión hacia el exterior de los iones metálicos y la difusión hacia el interior de los iones O^{2-} por lo cual se espera que la cinética de oxidación sea más lenta [26]. Mientras en A2 la capa de óxido está constituida en mayor proporción por espinelas de NiFe_2O_3 y $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_4$, los cuales no generan una capa estable permitiendo la una mayor difusión de iones O^{2-} entre capas y una mayor velocidad de corrosión. La formación de espinelas presentadas en A1 y A2 puede asociarse a: 1) los radios iónicos, 2) el arreglo de electrones externos y 3) a las actividades químicas de estos elementos Fe, Cr, Mn y Ni ($\text{Fe-}3d^64s^2$, $\text{Cr-}3d^54s^1$, $\text{Ni-}3d^84s^2$ y $\text{Mn-}3d^54s^2$) lo cual le permite coexistir en el óxido a alta temperatura, permitiendo la formación de compuestos de FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , NiFe_2O_4 . Debido a esto, los compuestos formados pueden intercambiarse entre sí con los iones O^{2-} para formar nuevos espinelas. Se encuentra en literatura trabajos informando este tipo de comportamiento como el referenciado [104,115]. Por otra parte, la diferencia entre las

capas de óxidos entre A1 y A2 puede asociarse a la composición de Ce adicionado como elemento aleante y los elementos estabilizadores (Nb y V) que contribuyen a mejorar la resistencia a la oxidación a alta temperatura. En sentido, un alta contenido Ce contribuye a la formación de diferentes tipos de inclusiones de óxidos que pueden afectar la resistencia de corrosión del material [116]. De igual forma, la adición de Nb permite una reacción preferencial con el C evitando la formación de carburos de cromo y aseguran de este modo, la ausencia de variaciones de composición de Cr en la región próxima al límite de grano cuando el material es calentado dentro del intervalo de temperaturas de sensibilización. En comparación con el V que a pesar de ser un elemento estabilizador no es tan selectivo para disminuir la formación de carburos de cromo. Por esta razón es posible que A1 forme una capa más resistente que A2 [78].

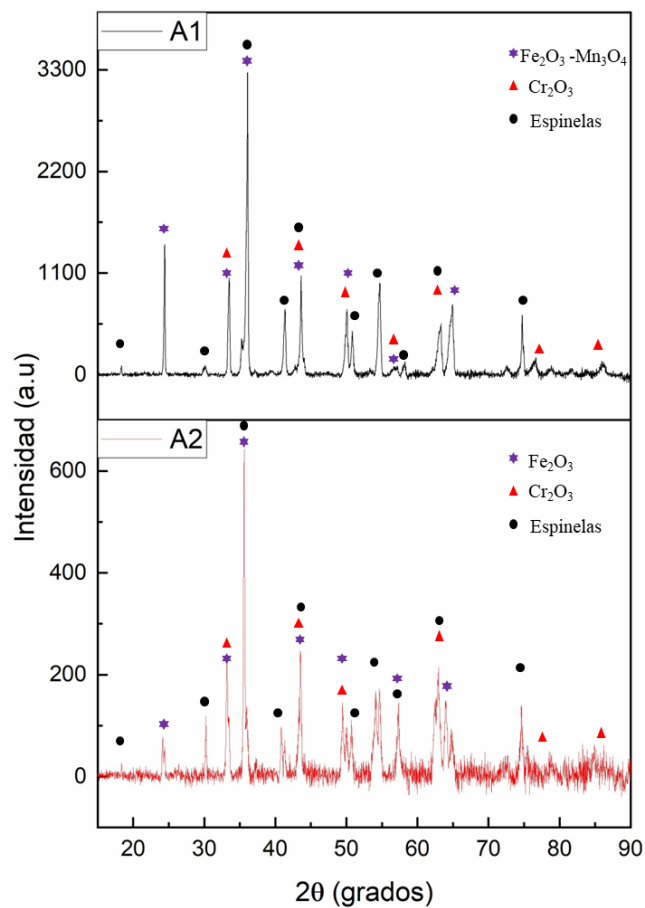


Fig. 49. Difracción de rayos X a 800 °C y 110 h de exposición en A1 y A2. Fuente: Elaboración propia.

4.4.1.1.2 Espectroscopia Raman.

El análisis Raman permite analizar a mayor profundidad si existe una correlación entre los ensayos de DRX con respecto a la formación película de óxidos encontrados en A1 y A2. La Fig. 50 muestra los espectros Raman obtenido para A1, exhibe la presencia de siete picos espectrales correspondientes a una mezcla de óxidos constituido Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y espineles MnCr_2O_4 , FeCr_2O_4 y NiFe_2O_3 . Las bandas observadas a 229 cm^{-1} , 293 cm^{-1} , 420 cm^{-1} y 1335 cm^{-1} son características de la presencia de Fe_2O_3 [25,114]. Con respecto a la Cr_2O_3 las bandas se encuentran ubicadas a 506 cm^{-1} y 705 cm^{-1} respectivamente [25,117]. Para la mezcla de óxidos de espineles las bandas características correspondientes están entre 506 cm^{-1} , 663 cm^{-1} y 705 cm^{-1} la cual representa la región más intensa del espectro. Este comportamiento es atribuido a la mezcla de estructuras espinelas de MnCr_2O_4 , FeCr_2O_4 y NiFe_2O_3 y la presencia de Cr_2O_3 [25,114,117–119]. Los resultados de caracterización Raman corresponde con los resultados presentados en DRX, es decir existe la formación de Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , NiFe_2O_3 en A1.

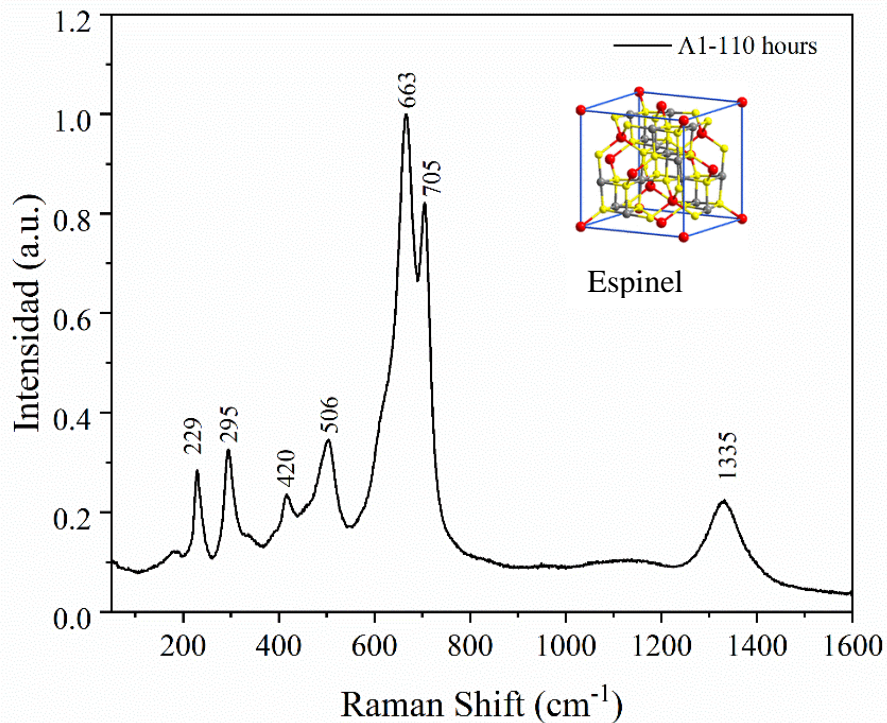


Fig. 50. Espectro Raman para la aleación A1. Fuente: Elaboración propia.

Para la aleación A2 se observaron nueve bandas características correspondientes a las mezclas de óxidos de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 y mezcla de espinelas (Fig. 51). Se obtuvieron los picos característicos del Fe_2O_3 a 296 cm^{-1} , 380 cm^{-1} y 1366 cm^{-1} y las banda ubicada a 540 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración respectivamente [117]. Para la mezcla de óxidos de espinelas las bandas características corresponden a la región entre 610 cm^{-1} y 680 cm^{-1} , la cual representa la región más intensa del espectro Raman [25,120]. Este comportamiento es atribuido a la mezcla de estructuras espinelas de FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , NiFe_2O_3 y la presencia de Cr_2O_3 . La caracterización Raman confirmó los resultados presentados en DRX es decir la formación de Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 y NiFe_2O_3 . Se observa que la banda más intensa se encuentra a 680 cm^{-1} correspondiente a la mezcla de óxidos de FeCr_2O_4 y Fe_3O_4 , lo cual con cuerda con la intensidad de las fases obtenidas en DRX. Estos resultados exhiben que existe la formación de capas de óxidos estables de Cr_2O_3 y espinelas contribuyen a disminuir la velocidad de oxidación por lo cual la cinética de oxidación es menor[25,114,121].

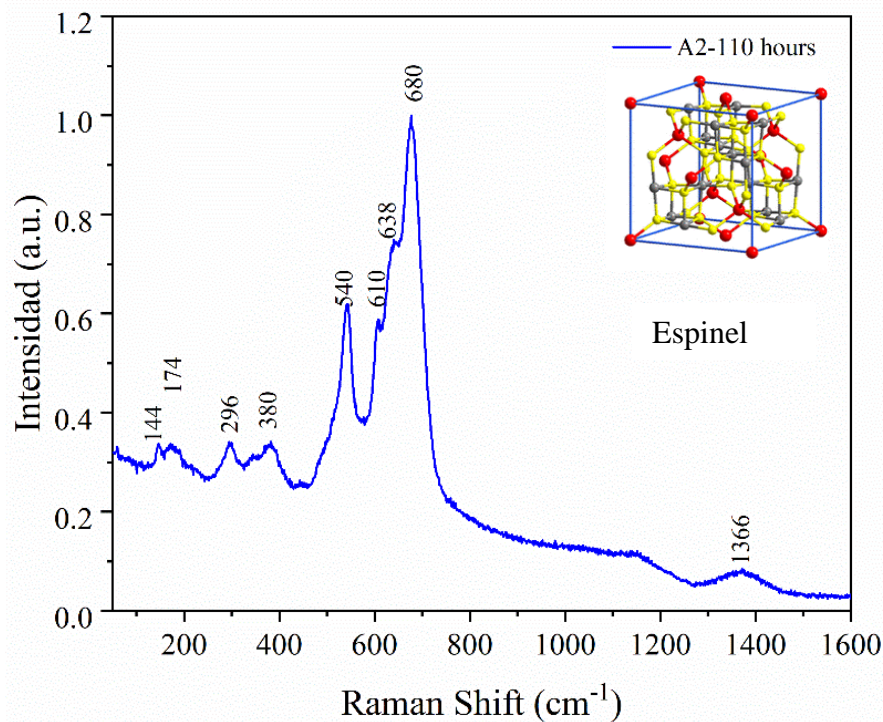


Fig. 51. Espectro Raman para la aleación A1. Fuente: Elaboración propia.

4.4.1.1.3 MEB, EDS y Mapeo en A1

La morfología de los óxidos superficiales en los aceros fue observada después de la exposición a 800 °C durante 110 h. La Fig. 52 muestra la morfología superficial de A1 y diferentes magnificaciones correspondientes a las zonas de estudio señaladas. Se observó que existe una superficie irregular constituida por diferentes capas con zonas continuas y óxidos rugosos. El óxido formado en la superficie exhibió principalmente una mezcla de estructuras de espinelas, óxidos nodulares y suspendidos. Se observa que los óxidos pequeños se distribuyeron difusamente entre los intersticios de los granulos y espinelas más grande lo cual impide la difusión de O₂ sobre la capa de oxido; así como lo han reportado algunos investigadores[25,122].

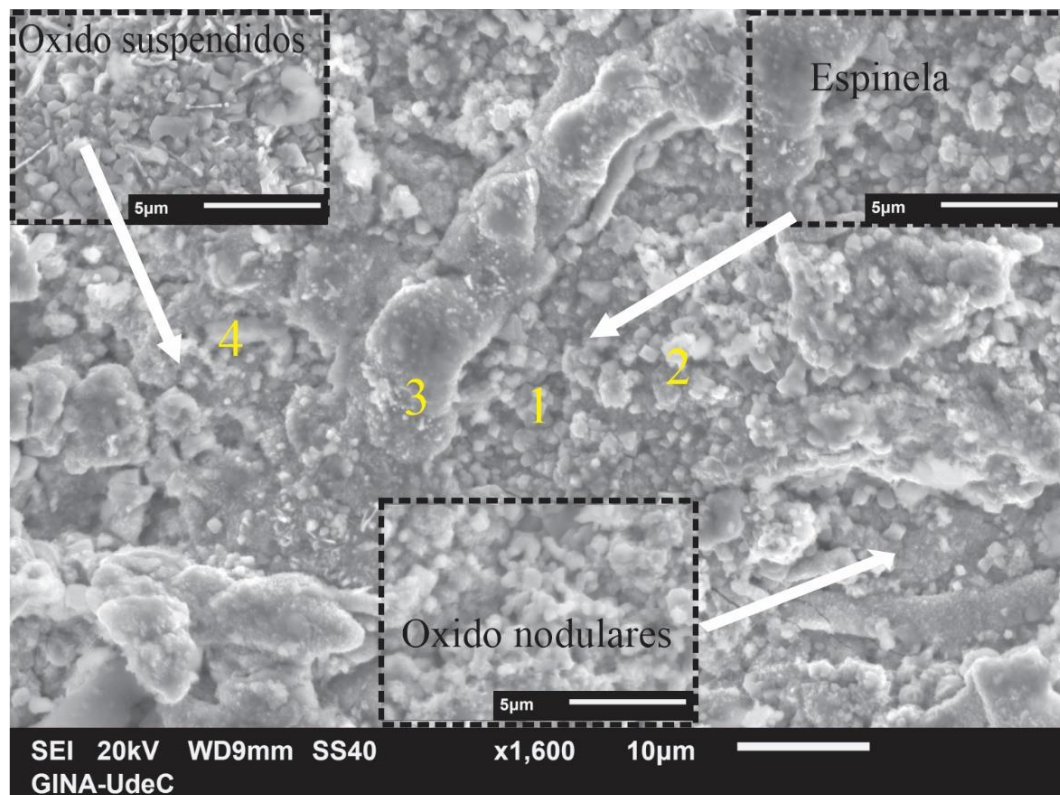


Fig. 52. Morfología superficial de la aleación A1 y sus respectivas magnificaciones a los puntos señalados. Fuente: Elaboración propia.

El análisis de la composición química MEB-EDS fue realizado en varias zonas representativas de la capa de óxido en A1 (Fig. 52). La Tabla 37 muestra el EDS de la morfología superficial en la capa de óxidos de A1. Se determinó en las secciones 1 y 2 la posible mezcla de óxidos de Cr_2O_3 y espinelas compuestas de FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 dada por su composición química de Cr y forma del espinel. La sección 3 corresponde a óxidos nodulares constituidos por óxidos de Fe, Cr y Ni y la sección 4 mezcla de óxidos y espinelas NiFe_2O_3 , FeCr_2O_4 y Cr_2O_3 . Estos resultados guardan una relación con las composiciones obtenidas por EDS en aceros austeníticos termorresistentes reportada en bibliografía [25]. La composición química de EDS en la capa de óxido de A1 muestra que existe una tendencia hacia la formación de Cr_2O_3 y espinelas ricas en alto contenido de Cr, razón por la cual existe una baja cinética de oxidación en A1. Los óxidos de Cr_2O_3 y espinelas ricas en Cr forman una capa estable o adherente por lo cual existe una menor ganancia de masa concordando con la cinética de oxidación. [104].

Tabla 37. Análisis EDS de la morfología de óxidos superficiales de A1.

A1	Fe	Cr	Mn	Ni	O ₂	Espinelas
1	7.55	39.68	16.04	0.98	32.64	Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 o MnCr_2O_4 NiFe_2O_3
2	12.49	37.21	10.18		38.16	Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 o NiFe_2O_3
3	37.82	40.56		10.16	10.34	Nódulo
4	6.45	47.44		3.17	43.99	NiFe_2O_3 , FeCr_2O_4 y Cr_2O_3

La Fig. 53 muestra la sección transversal de A1 después de exposición a 800 °C y 110 h. Se observa la formación de capas de óxido exterior e interior estable. La capa de óxido es delgada, compacta y no presenta zonas con grietas o vacíos a lo largo de la matriz. Asimismo, se observó la formación de óxidos internos de diferentes tamaños, los cuales permiten mantener anclada la capa de óxido con la finalidad de evitar que se desprenda tal como se reporta en literatura [104]. El análisis mediante EDS sobre las capas de óxido se realizó desde la zona externa hacia la matriz de la aleación (Tabla 38). Para el análisis de la Fig. 53, la sección 1 muestra que la capa de óxido externa está constituida posiblemente

por mezcla de óxidos de Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y Cr que difundió desde el centro a las periferias. En la capa intermedia (sección 2 y 3) presenta mezclas de óxidos de Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y posibles espinelas de NiFe_2O_3 , FeCr_2O_4 , Fe_2O_3 y FeCrMn . La sección 4 muestra las capas estables de Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y la sección 5 corresponde a la matriz de la aleación por el alto contenido de Fe (55.54 % p/p), Cr (23.07 % p/p) y Ni (21.02 % p/p) tal como se reportó en la composición química de aleación diseñada [25].

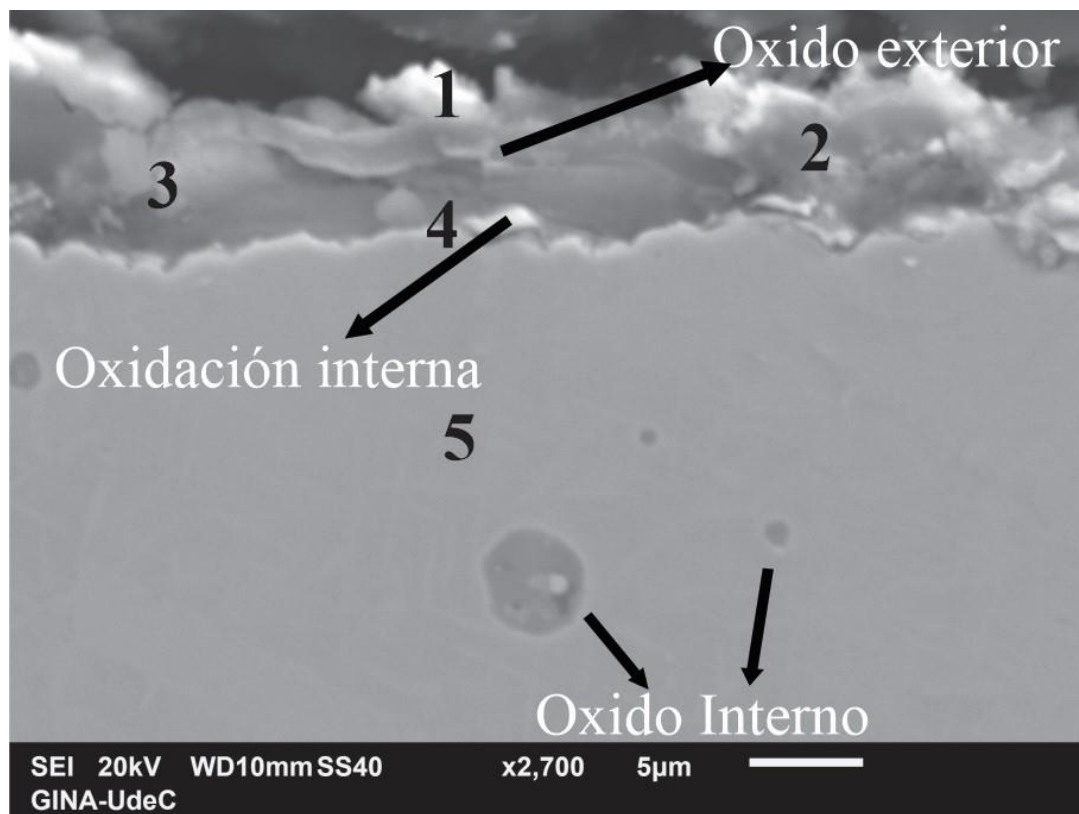


Fig. 53. Sección transversal de los aceros. a. A1. Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante EDS en la Tabla 38 de la composición química de la zona de periferia y hacia el interior de la matriz de la aleación; se puede observar que el contenido de Cr es alto en la periferia (44.53 % Cr) y disminuye al interior de la matriz (23.07 % Cr). Este comportamiento mostrado por el Cr, evidencia que existe una excelente difusión de este a lo largo de la matriz para la formación de óxidos estables

y existe una mayor tendencia a la formación de especies ricas en Cr, Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 MnCr_2O_4 de acuerdo con los resultados obtenidos en las secciones 1 y 2. Este comportamiento concuerda con el fundamento termodinámico mediante la energía libre de Gibbs estándar y los resultados de literatura de mecanismo de acero inoxidable super austeníticos S32654 [123]. Esto puede confirmarse al observar la composición química del Fe desde la periferia hacia la matriz. Por otra parte, la difusión de Cr en la zona externa e intermedia permite la formación de óxidos de Cr_2O_3 , espinelas FeCr_2O_4 y FeCrMn permitiendo una baja difusión del O_2 sobre las películas de oxido formadas en las secciones 1-2 evaluadas, pero la excelente capa de oxido formada impide que el O_2 llegue a la matriz de la aleación (sección 5).

Tabla 38. Análisis EDS de la sección transversal de A1.

A1	Fe	Cr	Mn	Ni	Si	O₂	Producto
1	6.26	44.53		3.32	1.44	44.45	Cr^{+2} , Cr_2O_3 ,
2	7.45	42.81		1.65	2.46	45.63	Cr_2O_3 , NiFe_2O_3 , FeCr_2O_4 , Fe_2O_3
3	19.03	11.23	0.63		5.24	63.87	Fe_2O_3 , MnCr_2O_4
4	19.44	33.87		3.23	1.35	42.41	Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y NiFe_2O_3
5	55.54	23.07		21.02	0.37		Matriz

Los resultados de los análisis de MEB-EDS fueron confirmados a realizar un mapeo de elementos de la sección transversal Fig. 53. Los resultados obtenidos muestran la distribución elemental del Fe, Cr, y O_2 (Fig. 54b-d) en las capas de oxido evaluada. La combinación de los mapeos de elementos muestra que existe la formación de diferentes capas, compuestas por Cr_2O_3 (amarillo), Fe_2O_3 (morado), posibles espinelas, difusión de Cr (verde) y Fe (morado). Los mapeos de elementos de EDS indican que el elemento Cr difundió desde la matriz hacia la periferia enriqueciendo la capa oxido superficial en comparación al Fe (Fig. 53c-d) [56,123]. Asimismo, se observó que la baja difusión del O_2 entre las capas de óxidos indica una capa compacta, estable y de baja porosidad (Fig. 53b) lo cual se traduce en una menor velocidad de oxidación. Por otra parte, la Fig. 54 a

y d confirma que existe una alta cinética de difusión del Cr en la matriz, lo cual concuerda con el análisis de EDS de las secciones 1-5.

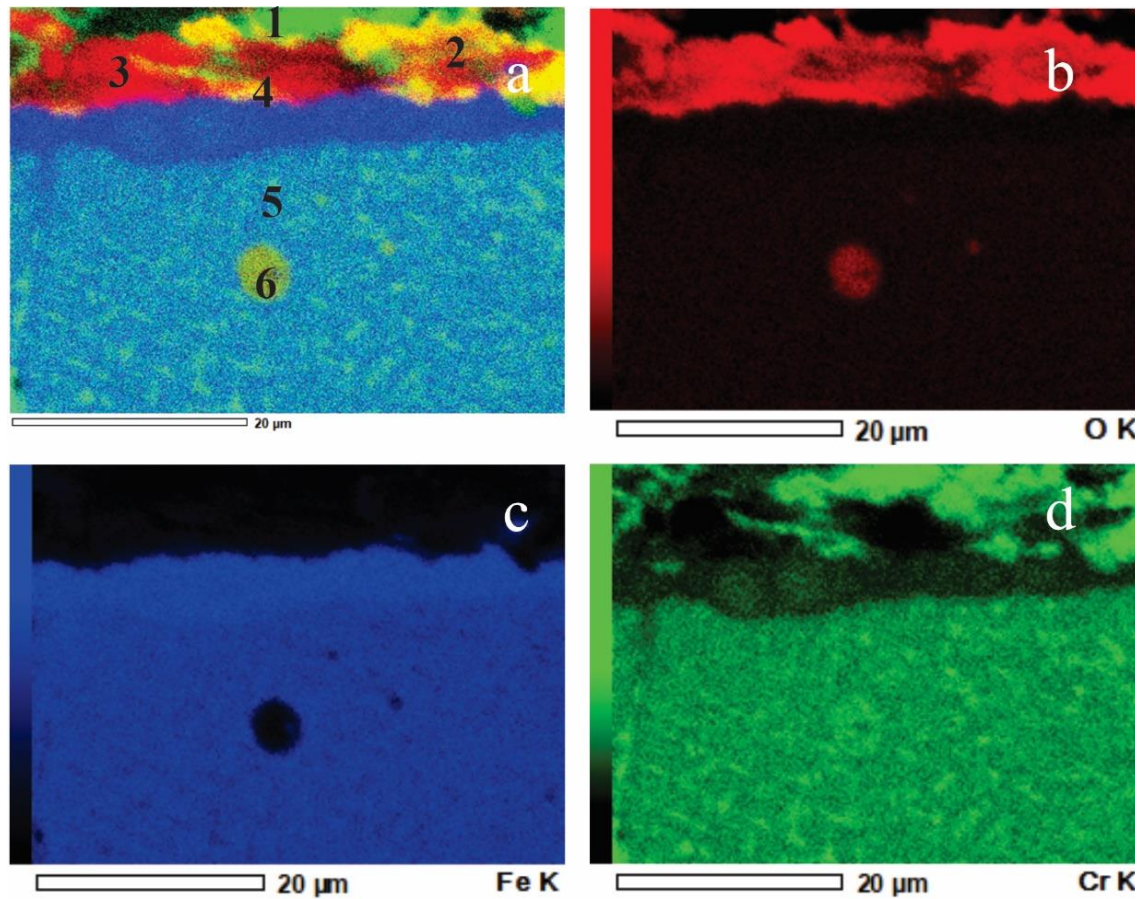


Fig. 54. Mapa de elementos de la sección transversal de A1 después de 110 h. Fuente: Elaboración propia.

4.4.1.1.4 MEB, EDS y Mapeo en A2

La aleación A2 exhibió estructuras jerárquicas con mezcla de acículas, espinelas y óxidos internos de mayor tamaño en comparación con A1 (Fig. 55). Además, se observó una capa discontinua, mala compactación y poroso lo cual contribuye a una mayor difusión de O_2 en los intersticios provocando una mayor oxidación del material concordando con los resultados obtenido en DRX y Raman. Por otra parte, la formación oxido de hematita

indica que el incremento de Ce en aleaciones con alto Cr y Ni se ven desfavorecidas ya que puede afectar el orden de difusión de los elementos aleantes [123]. Estudios realizados en S32654 indican que los elementos de tierras raras desempeñan funciones beneficiosas en la formación de capa de óxidos. Sin embargo, este efecto se ve desfavorecido ya que el V genera precipitados desfavorables sobre la aleación. El análisis de la composición química MEB-EDS fue realizado en cuatro puntos representativos de la capa de óxido (Fig. 55). tal como se muestra en la Tabla 39. La composición química obtenida en el punto 1 y 2 determino la posible formación de óxidos Cr_2O_3 y Fe_2O_3 y sus respectivos nódulos. Mientras el punto 3 y 4 corresponde a mezclas de óxidos (Cr_2O_3 , Fe_2O_3) y posibles formaciones de espinelas (FeCr_2O_4 , Fe_2O_3 , CuFe_2O_3 y NiFe_2O_3). Asimismo, el análisis de la composición química muestra que existe una competencia hacia formación de Cr_2O_3 y Fe_3O_4 , generándose espinelas ricas en altos contenido de Fe, razón por la cual existe una velocidad de oxidación mayor en A2. Los óxidos de Fe_3O_4 y espinelas ricas en Fe no forman una capa estable, por lo cual existe una continua formación de nuevas capas de óxido incrementando la velocidad de oxidación [26].

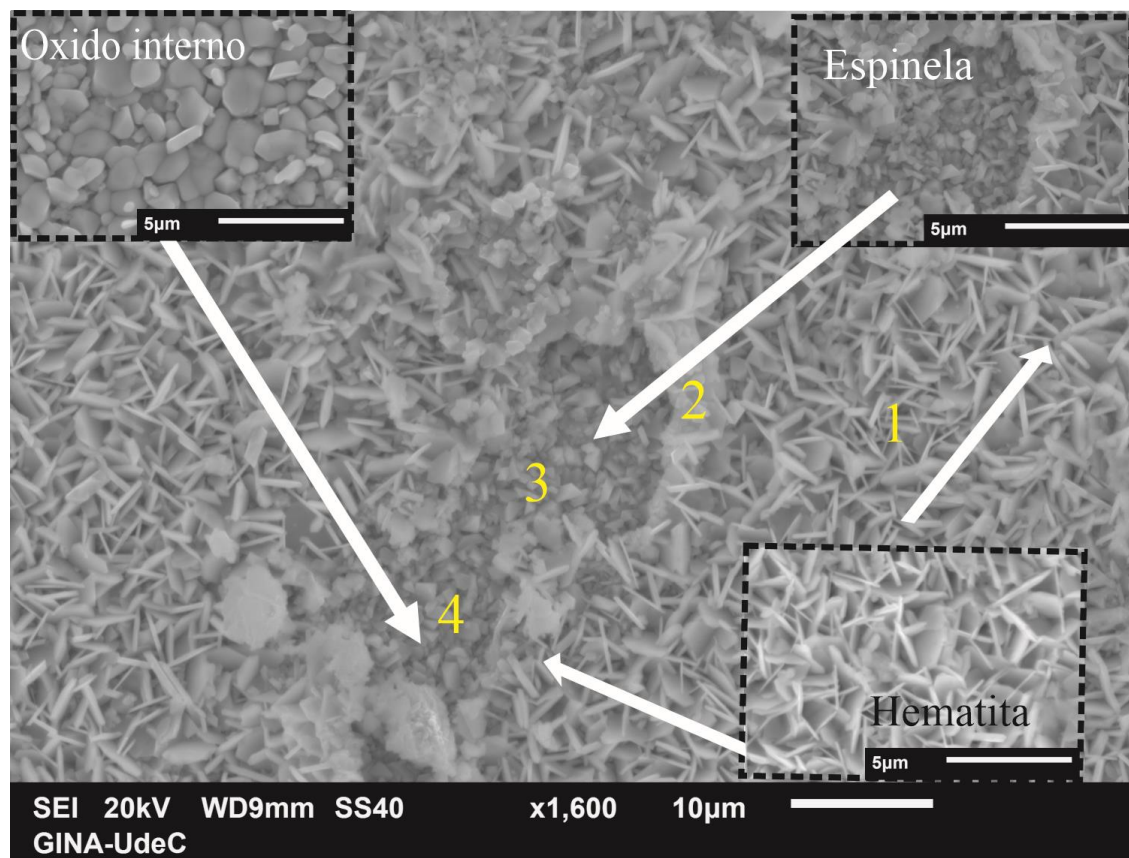


Fig. 55. Morfología superficial de la aleación A2 y sus respectivas magnificaciones a los puntos señalados. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 39. Análisis EDS de la sección transversal de A1.

A2	Fe	Cr	Cu	Ni	O ₂	Espinelas
1	12.00	45.97			42.03	Cr ₂ O ₃ y Fe ₂ O ₃
2	37.09	49.17			12.74	Cr ₂ O ₃ y Fe ₂ O ₃
3	23.05	42.21		0.70	34.04	FeCr ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ y NiFe ₂ O ₃
4	22.22	22.54	19.25		33.16	FeCr ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ y CuFe ₂ O ₃

La aleación A2 muestra en su sección transversal la formación de una capa de oxido gruesa con zonas delaminadas a lo largo del oxido exterior. No existe una película compacta de oxido exterior, presentando zonas con huecos o vacíos, por los cuales el O₂ puede difundir y seguir oxidando la matriz (Fig. 56). Asimismo, se observó con claridad la presencia de acículas de Fe₂O₃, grietas, óxidos interno y microfisuras en la capa de óxido. El análisis

de EDS en A2 de la sección transversal se muestra en la Tabla 40. Se obtuvo que la capa exterior podría estar formada por Fe_2O_3 y Cr_2O_3 (punto 1). La formación de óxidos de Fe_2O_3 favorecen el incremento de la velocidad de oxidación ya que el óxido formado no estable con respecto a las otras capas, provocando un aumento en la velocidad de oxidación de A2 [26]. Sin embargo, como también se formó de manera consecutiva Cr_2O_3 en la capa superficial existe una protección en diversas zonas de la matriz disminuyendo la velocidad de oxidación de A2 [108,122]. La zona intermedia está constituida por mezclas de Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 (puntos 2-4) según composición elemental y este comportamiento también ha sido reportado en literatura [124].

Al evaluar la composición química del Fe desde la zona exterior hacia el interior de la matriz de la aleación, se puede observar que el contenido de Fe es alto en la periferia (35.48 %) y disminuye hacia el interior de la matriz (19.36 %). Mientras en el Cr ocurre lo opuesto, existe un incremento de Cr desde la periferia hacia el interior de la matriz. Este comportamiento estaría indicado que existe una difusión competitiva entre el Fe y Cr, lo cual es producto de sus actividades química y radio iónico [104,115,125]. La difusión de Fe al mismo tiempo permite la formación rápida de Fe_2O_3 en vez de Cr_2O_3 , generándose un proceso de oxidación rápida ya que el Fe_2O_3 no establece una capa estable. Desde este punto de vista se evidencia que el incremento de Ce y el alto contenido de V contribuyen a la difusión de Fe permitiendo una difusión competitiva entre el Fe y Cr. Esta difusión competitiva entre el Fe y Cr explicaría porque la cinética de oxidación es más alta para A2 [108,123]. En este mismo sentido, existe una mayor difusión de O_2 hacia el interior de la matriz lo cual se ve reflejado en la composición química del punto 5, donde se obtuvo la presencia de 2.56 % O_2 y un incremento de %Fe en la matriz.

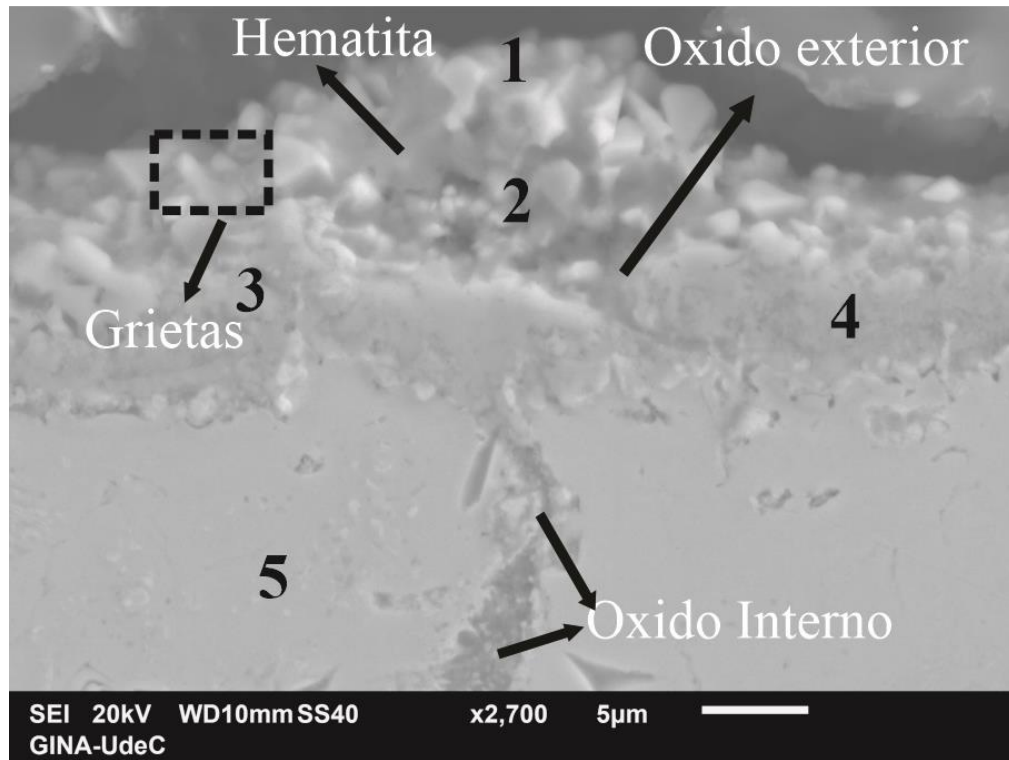


Fig. 56. Morfología superficial de la aleación A2. Fuente: Elaboración propia.

Los resultados obtenidos mediante MEB-EDS fueron confirmados con un mapa elemental en conjunto RGB (Fig. 57). Los resultados obtenidos muestran la distribución elemental del Fe, Cr, y O₂ (Fig. 57 b-d) en las capas de oxido evaluada. La combinación de los colores en la Fig. 57a demuestran que existe la formación de varias capas de óxidos. Las capas de óxidos están compuestas por mezclas de Cr₂O₃, Fe₂O₃ y espinelas FeCr₂O₄, NiFe₂O₃, FeCr₂O₄. Asimismo, se observó que la capa de oxido es porosa y poco compacta ocurriendo la difusión del O₂ desde exterior hacia la matriz como se ve en la Fig. 57b. Este comportamiento le confiere una menor resistencia a la oxidación lo cual concuerda con los resultados de la cinética de oxidación. En este sentido la adición de un orden de magnitud de Ce y el alto contenido de V puede influenciar la cinética de difusión de las aleaciones favoreciendo o no la formación de las capas de óxidos protectoras y estables. Estudios realizados determinaron que la adición de Ce puede promover la oxidación selectiva de Cr y la formación de capa de oxido protectora. Sin embargo, el incremento del contenido de Ce y el alto contenido de V puede inducir efectos adversos en la

estabilidad y adherencia de la capa protectora [25,123]. La adición de V como elemento estabilizador no logra disminuir el exceso de C en A2 tal como se muestra Tabla 20, por lo cual existe una alta tendencia a la formación de precipitados de $M_{23}C_6$ disminuyen el contenido de Cr en la matriz por lo cual no existe una alta resistencia o baja velocidad de oxidación en A2.

Tabla 40. Análisis EDS de la sección transversal de A2.

A2	Cr	Mn	Fe	Ni	O ₂	Producto
1	28.50		35.48		36.02	Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
2	28.97	4.37	14.21	4.97	33.14	FeCrNi FeCrMn Cr ₂ O ₃
3	51.69		11.03	1.59	33.77	Fe ₃ O ₄ Cr ₂ O ₃
4	45.18		19.36	1.29	34.17	FeCrNi Cr ₂ O ₃
5	4.71		60.65	31.89	2.56	Matriz

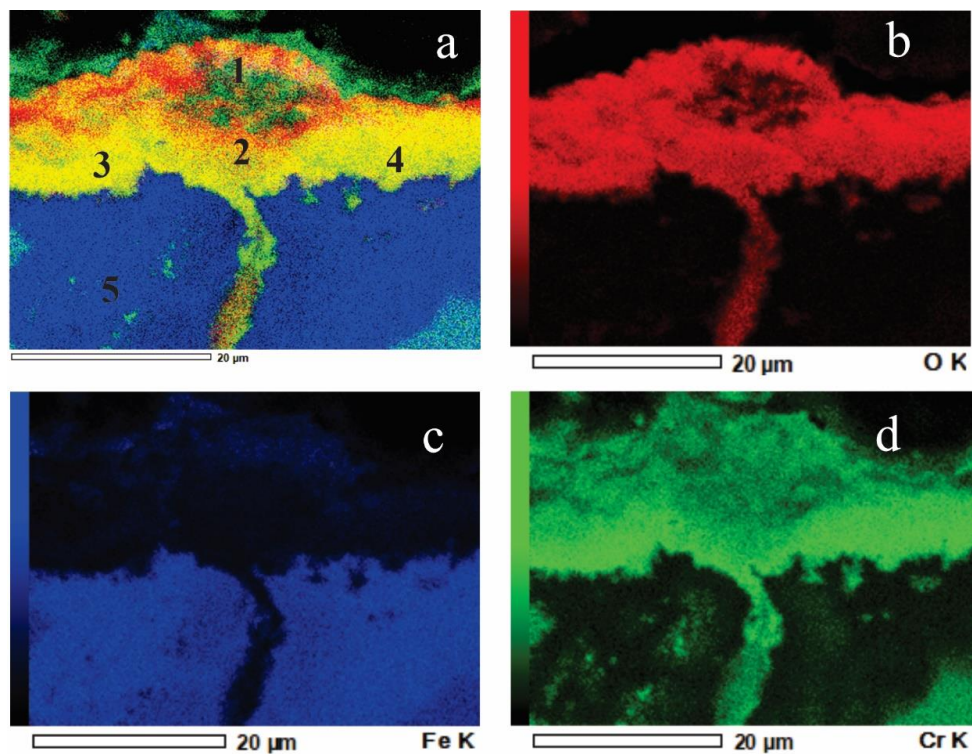


Fig. 57. Mapa de elementos de la sección transversal de A2 después de 110 h. Fuente: Elaboración propia.

4.4.1.1.5 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La composición de la capa superficial de los óxidos fue determinada mediante XPS en los aceros a 800 °C y 110 h. La Fig. 58 muestra el espectro característico de los óxidos en A1 y A2. El análisis del espectro reveló la presencia de las intensidades de Cr, Ni, Fe, Mn, O y C en la capa de oxido superficial de A1, mientras A2 difiere por no presentar nivel de intensidad de Mn. Para la identificar los estados químicos de los elementos presente en la composición de película de óxidos de A1 y A2 se realizaron los espectros de alta resolución de los elementos Cr, Ni, Fe, Mn. El análisis de los picos requirió estudios en función de los niveles de energía de los orbitales. Por lo cual, las curvas no pueden deconvolucionarse en un solo pico característico simétrico (gaussiano) ya que existe más de un estado de oxidación de los elementos presentes [126,127].

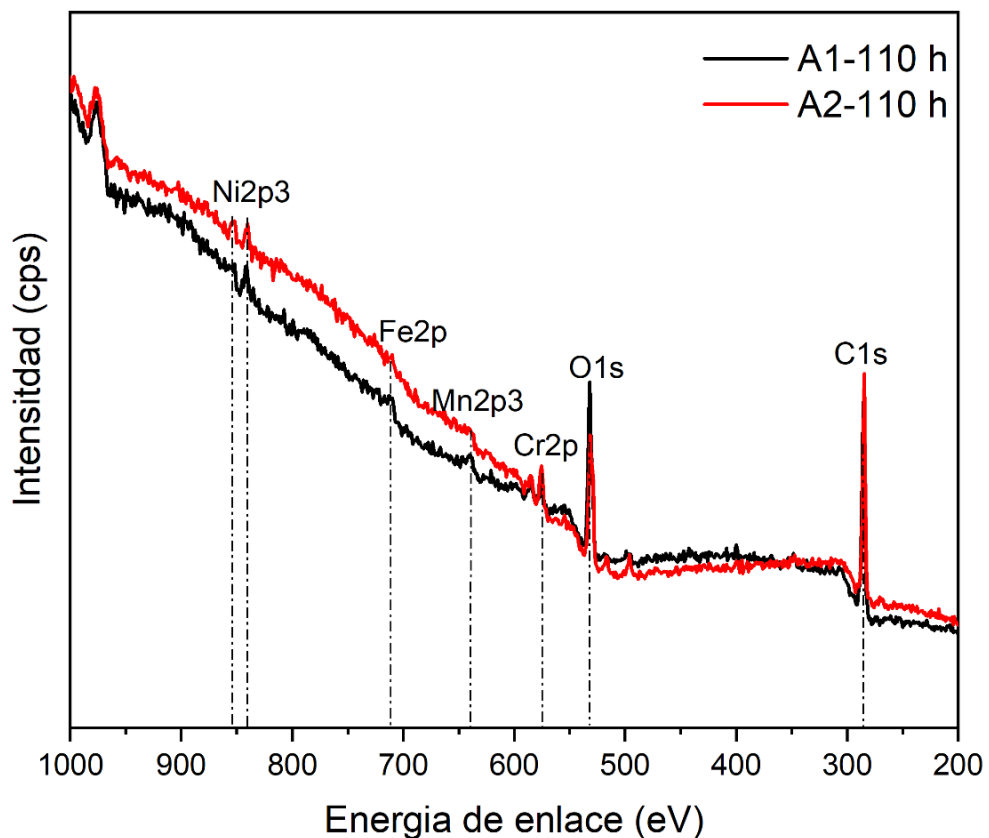


Fig. 58 Análisis XPS de las aleaciones oxidadas a 800 °C y 110 h. Fuente: Elaboración propia.

Los espectros de alta resolución para los elementos Fe, Cr, Ni y Mn en la aleación A1 se muestran en la Fig. 59. El espectro de alta resolución del Fe $2p_{3/2}$ exhibe tres componentes en las bandas de energía de 712 ± 0.7 eV, 710.5 ± 0.5 eV y 709.3 ± 0.2 eV, las cuales probablemente corresponde a Fe $_2$ O $_3$, FeCr $_2$ O $_4$ y Fe $_3$ O $_4$ (Fig. 59a). Según literatura la formación de FeCr $_2$ O $_4$, proviene de la disolución del Cr en magnetita y la forma de la estructura espinela del FeCr $_2$ O $_3$ presenta una mayor resistencia a la oxidación que los óxidos simples provenientes de Fe a energía de enlace a 708.6 y 710.8 eV (formación de FeO y Fe $_2$ O $_3$) [107].

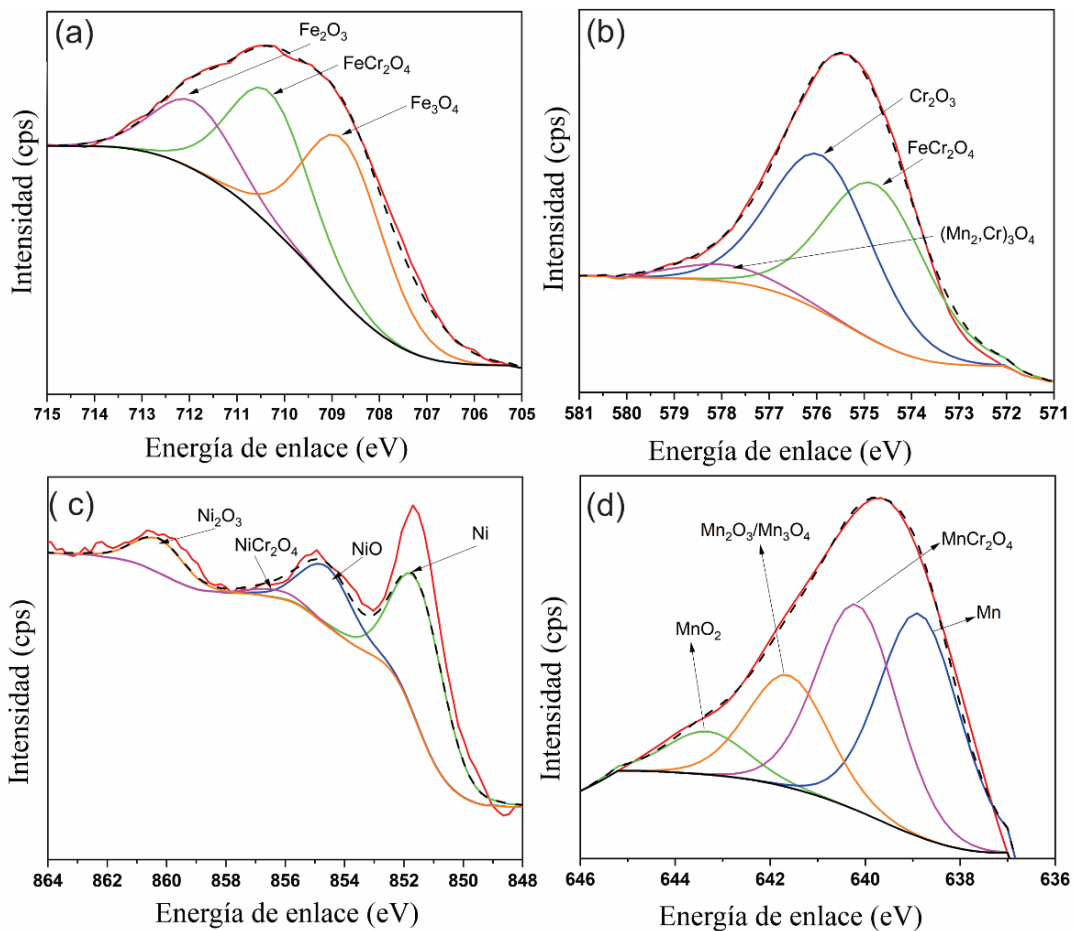


Fig. 59. Espectro XPS de alta resolución de A1. a). Fe $2p_{3/2}$, b) Cr $2p_{3/2}$, c) Ni $2p_{3/2}$. y d) Mn $2p_{3/2}$. Fuente: Elaboración propia.

En lo que respecta a el espectro de alta resolución del $\text{Cr}2p_{3/2}$, la deconvolucion de la curva de óxidos muestra tres componentes ubicados en las bandas de energía de 578 ± 0.6 eV, 576 ± 0.1 eV y 574.7 ± 0.05 eV. Atribuyéndose la intensidad más alta a la formación de Cr_2O_3 (576 ± 0.1 eV) y a las otras dos bandas de energía a la formación de óxidos ternarios de FeCr_2O_4 y MnCr_2O_4 (Fig. 59b). El espectro de alta resolución del Ni mostro la presencia de cuatro bandas caracterizadas a bandas de energía de 861.3 ± 0.3 eV, 856 ± 0.2 eV, 854.4 ± 0.1 eV y 851.8 ± 0.5 eV, las cuales corresponde a la formación de Ni_2O_3 , NiCr_2O_4 , NiO y Ni (Fig. 55c). La Fig. 55d muestra cuatro bandas características de $\text{Mn}2p_{3/2}$, los óxidos están constituidos por MnO_2 (643.6 ± 0.8 eV), mezcla de óxidos binarios de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ (641.7 ± 0.2 eV), MnCr_2O_3 (640.4 ± 0.5 eV) y Mn (638.9 ± 0.5 eV) [25,56,128].

Para la aleación A2 (Fig. 60) los espectros de alta resolución del $\text{Fe}2p_{3/2}$ exhibió tres componentes en las bandas de energía de 712.9 ± 0.4 eV, 711.2 ± 0.6 eV y 709.5 ± 0.2 eV, las cuales probablemente corresponde a Fe_2O_3 , FeCr_2O_4 y Fe_3O_4 (Fig. 60a). La mayor intensidad en las bandas del $\text{Fe}2p_{3/2}$ corresponde a Fe_2O_3 (712.9 ± 0.4 eV) lo cual concuerda con el análisis MEB-EDS, RAMAN y DRX, en el cual se observó la hematita en mayor proporción en la aleación. Por otra parte, el espinel de FeCr_2O_4 presente en el espectro de $\text{Fe}2p_{3/2}$, le confiere a A2 resistencia a la oxidación a alta temperatura en menor proporción que A1. Esto es debido a que A2 presento alto contenido Fe_2O_3 en la capa de oxido. En lo que respecta a el espectro de alta resolución del $\text{Cr}2p_{3/2}$, la deconvolucion de la curva solo presenta dos componentes ubicados en las bandas de energía de 576 ± 0.3 eV y 574.8 ± 0.05 eV. Atribuyéndose la intensidad más alta a la formación de Cr_2O_3 (576 ± 0.1 eV) y (Fig. 60b), otro aspecto a resaltar es la nula presencia de MnCr_2O_3 en comparación con el espectro de alta resolución de A1.

En lo que respecta al espectro del Ni mostro la presencia de cinco bandas de energía a 862 ± 0.1 eV, 859.8 ± 0.2 eV, 856.8 ± 0.3 eV, 855.4 ± 0.7 eV y 852 ± 0.1 eV, las cuales corresponde a la formación de Ni_2O_3 , NiCr_2O_4 , NiO y Ni (Fig. 60c). Se observo que la

intensidad más alta se encuentra en la banda del Ni, lo cual es de esperarse ya que este elemento tarda mayor tiempo en difundir desde la matriz a la periferia. La Fig. 60d muestra la deconvolución del espectro de Mn, presentando óxidos constituidos por MnO_2 (642.8 ± 0.2 eV), mezcla de óxidos binarios de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ (641.6 ± 0.5 eV), MnFe_2O_3 (640.4 ± 0.5 eV) y MnCr_2O_3 (639 ± 0.1 eV) respectivamente. Además, se muestra que la mayor intensidad del espectro corresponde a la espinela de MnFe_2O_3 , lo cual corresponde con la morfología superficial observada en la aleación A2. Los resultados obtenidos en los espectros XPS en A1 y a2 confirman la caracterización realizada por DRX, RAMAN y MEB-EDS.

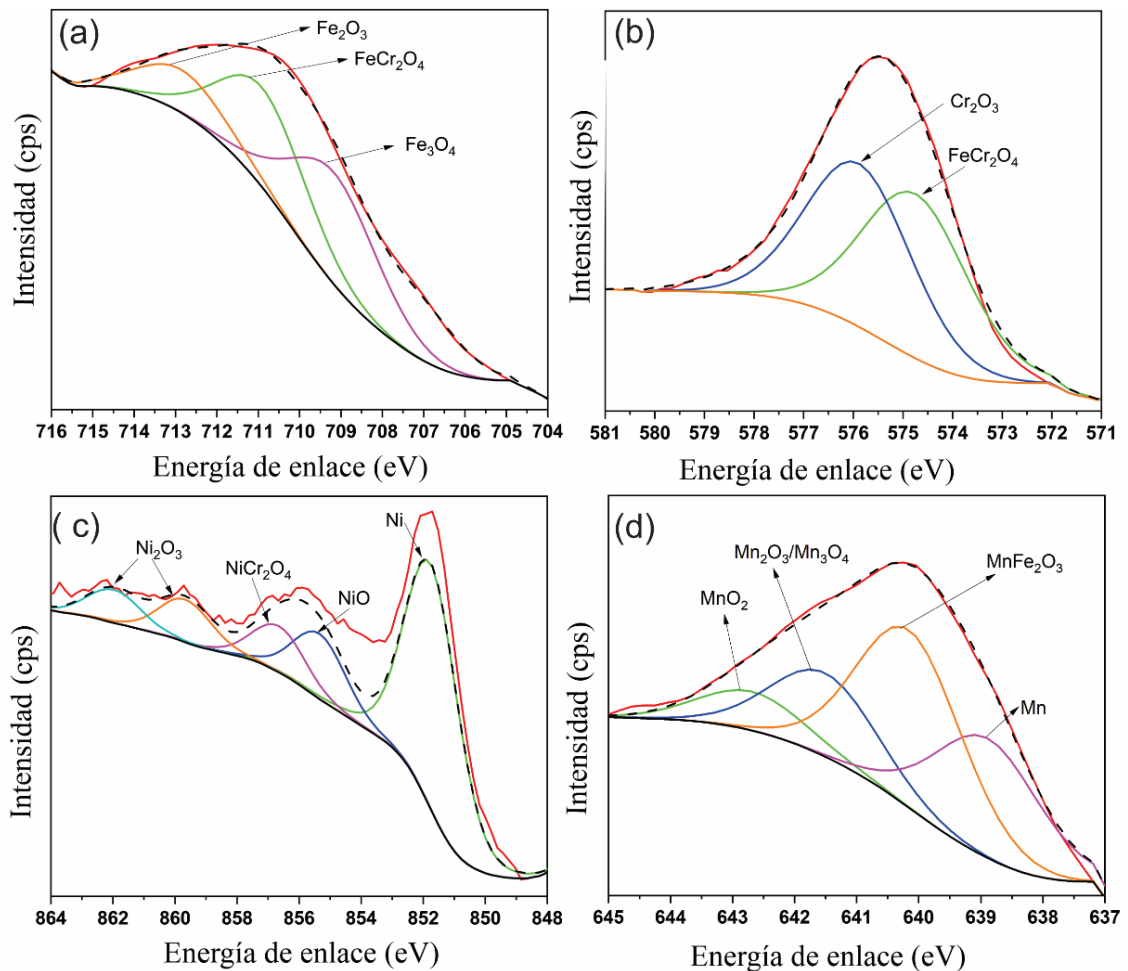


Fig. 60. Espectro XPS de alta resolución de A1. a) Fe 2p_{3/2}, b) Cr 2p_{3/2}, c) Ni 2p_{3/2}. y d) Mn 2p_{3/2}. Fuente: Elaboración propia.

4.4.1.1.6 Evolución microestructural

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante DRX, RAMAN, MEB y XPS de la zona superficial y transversal se estableció la evolución del cambio microestructural. La Fig. 61a muestra la representación obtenida en la aleación A1. Como se observa a condiciones iniciales la microestructura está constituida por granos poliédricos equiaxiales de austenita, maclas, presencia de precipitados dentro del grano y en los límites de grano. Al exponer las muestras a 800 °C y ambiente de O₂, se incrementa el contenido de Cr entre la interfase óxido/matriz por la difusión de este a través de los límites de grano. Esta difusión del Cr y su interacción con el ambiente oxidante permite la formación de una capa estable de Cr₂O₃ (Zona verde). Sin embargo, la alta temperatura de exposición incrementa la cinética de difusión de otros elementos aleantes como Fe, Ni y Mn. La difusión rápida del Mn sobre la capa de óxido de Cr₂O₃ da como resultado la formación de espinelas MnCr₂O₄ y Mn₃O₄ en la interfase óxido/gas (zona amarilla) [124,129]. La formación de cada uno de estos óxidos ocurre de manera simultánea y en reacciones en estado sólidos provenientes de la formación de los óxidos MnO y Cr₂O₃ para dar lugar a espinelas Mn-Cr, MnCr₂O₄ y transformación de MnO a Mn₃O₄ [130–132]. A medida que transcurre el tiempo de exposición la matriz debe proporcionar un alto contenido de Cr para mantener el crecimiento de la capa protectora Cr₂O₃. No obstante dado que ocurre la difusión del Cr hacia los límites de grano, existe un leve empobrecimiento en el centro de la aleación de Cr y por tanto la capa de Cr₂O₃ se ve un poco afectada [25]. La disolución que ocurre entre Mn y Fe en la capa Cr₂O₃, modifica la capa de óxido generando la difusión rápida de Fe desde la matriz al exterior y la entrada de cierto contenido de O₂ (zona roja) desde el exterior hacia el interior de la matriz conduciendo a la formación de nódulos de FeCr₂O₄ y óxidos de Fe₃O₄, Fe₂O [131]. El incremento de la actividad del oxígeno en la zona interior produce la oxidación interna de Cr, Mn, conduciendo al enriquecimiento local de Fe (zona azul). Este Fe se oxida y se mezcla con las partículas internas de óxido formando espinelas de FeNiO, FeMn₃O₄ y FeCr₂O₄. Después de 110 h de exposición la aleación está constituida por varias capas

(Fig. 61b). La primera capa de óxido o capa exterior está formada por una película delgada de resto de los óxidos de Cr_2O_3 y presencia de aniones de Cr difundido al exterior. Luego la capa formada por mezcla de espinelas de FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 y NiCr_2O_4 que se forman por la leve ruptura o no protección de la capa Cr_2O_3 . Sobre esta capa se observa también la difusión del oxígeno quien controlan la formación prioritaria de espinelas de Fe, Mn ya que su presión de disociación es más baja que la de Cr_2O_3 [130]. De manera consecutivo podemos encontrar también zonas ricas en Fe_3O_4 y FeO que ocurre en el proceso de formación de las espinelas [104,123,130]. Posteriormente observamos una zona con un alto contenido de Fe producto del proceso de difusión y del agotamiento de Mn el cual imposibilita la estabilización de la austenita. El alto contenido de Fe-Ni en esta capa sirve como fuente para el crecimiento de óxido rico en Fe, ya que la presión parcial de oxígeno en la capa de óxido de espinela es insuficiente para oxidar la fase metálica [25]. Finalmente se observa la matriz en la cual podemos observar el crecimiento de los precipitados en los límites de grano por el tiempo de exposición a alta temperatura. Es importante acotar que este cambio en las especies químicas formadas durante la exposición es un proceso que se repite varias veces, por lo cual hay un crecimiento interno de las capas de óxidos alternándose el contenido de Cr y Fe en las mismas [133].

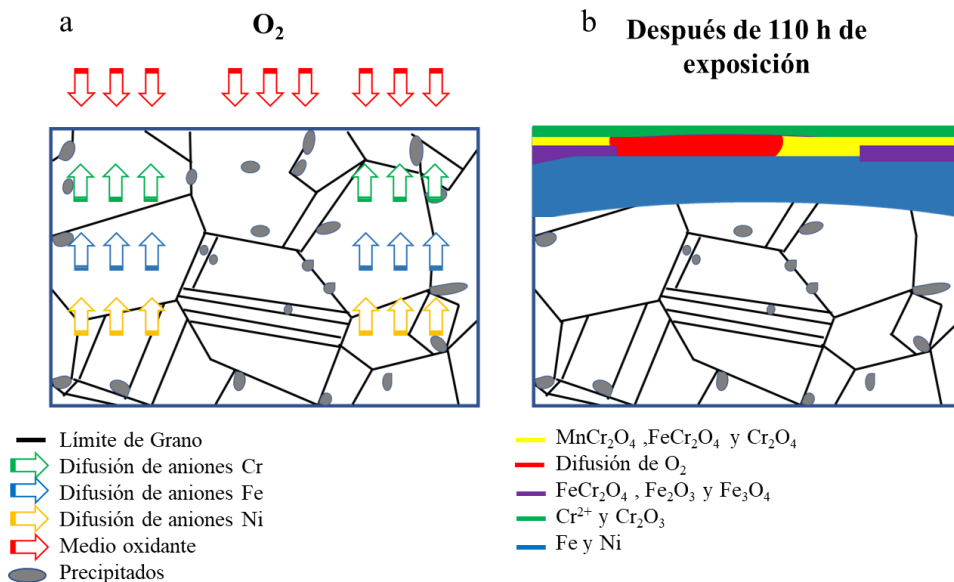


Fig. 61. Evolución microestructural a 800 °C en Al. a) Sin exposición y b) 110 h de exposición. Fuente: Elaboración propia.

La Fig. 62a muestra la representación obtenida en la aleación A2. Tal como se describió en A1 se observó un comportamiento similar (granos poliédricos equiaxiales de austenita, maclas y presencia de precipitados dentro del grano y en los límites de grano). A diferencia de A1 los precipitados formados en A2 son de mayor tamaño (Fig. 62a). Al exponer el acero A2 800 °C y ambiente de O₂, se observó la formación de una capa de Cr₂O₃ (Zona verde). Posteriormente a esto ocurre la difusión rápida de Mn sobre la capa de óxido de Cr₂O₃ da como resultado la formación de espinelas MnCr₂O₄ y Mn₃O₄ en la interfase óxido/gas (zona amarilla) y a medida que transcurre el tiempo de exposición la matriz debe proporcionar un alto contenido de Cr para mantener el crecimiento de la capa protectora Cr₂O₃ [123,130–132]. Sin embargo, existe una alta difusión del Cr hacia los límites de grano proporcionando un empobrecimiento en el centro de los granos de Cr y por tanto ruptura de la capa Cr₂O₃ [25]. En este punto en específico A2 presenta una mayor ruptura que A1 (Fig. 61b y Fig. 62b), lo cual es atribuido a la disminución del contenido de Nb, el incremento de V y Ce. La baja selectividad del V como elemento capturador de C genera que el Cr difunda de manera más rápida al límite grano disminuyendo en mayor proporción el Cr en la matriz [59].

La disolución formada entre Mn, Fe y la capa Cr₂O₃, modifica la capa de óxido generando, una alta difusión del Fe desde la matriz al exterior, permitiendo la entrada de un alto contenido de O₂ (zona roja). El alto contenido de O₂ desde el exterior genera la formación de nódulos de FeCr₂O₄ y formación de Fe₃O₄, Fe₂O₃. El incremento de la actividad del oxígeno en la zona interior produce la creación de nódulos y promueve la oxidación interna a su vez de Cr, Mn, conduciendo al enriquecimiento local de Fe y Ni (zona azul) [123,130,134]. El enriquecimiento de Fe y Ni se oxida y se mezcla con las partículas internas de óxido formando espinelas de FeNiO, FeMn₃O₄ y FeCr₂O₄. Después de 110 h de exposición de A2, se encontraron las mismas capas encontradas en A1, pero con espesores más gruesos de las mismas (Fig. 62b). La zona exterior está formada por la película de Cr₂O₃ y presencia de aniones de Cr difundido al exterior. Luego existe una capa gruesa de mezcla de espinelas de Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeMn₃O₄ FeCr₂O₄, MnCr₂O₄ (verde)

formada por la ruptura o no protección de la capa Cr_2O_3 . Posteriormente la capa gruesa con un alto contenido de Fe y Ni (azul) producto del proceso de difusión y del agotamiento de Mn imposibilita la estabilización de la austenita. Finalmente se observa la matriz en la cual podemos observar la formación de los precipitados en los límites de grano por la exposición a alta temperatura y el tiempo de exposición [133].

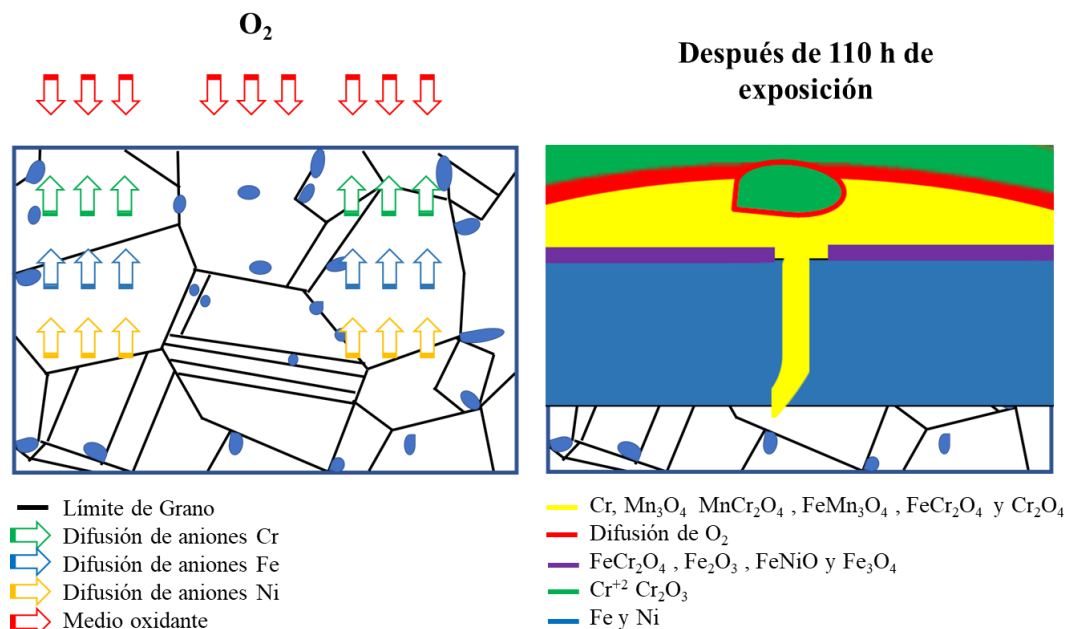


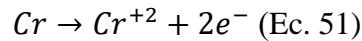
Fig. 62. Evolución microestructural a 800 °C en A2. a) Sin exposición y b) 110 h de exposición Fuente: Elaboración propia.

4.4.1.1.7 Mecanismo de corrosión a 800 °C.

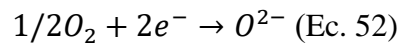
El mecanismo de corrosión generado por la exposición de la aleación A1 y A2 se describe a continuación de acuerdo a proceso de evaluación, caracterización y a la literatura reportada por diferentes autores [25,104,113,122,135] .

Etapa 1: Formación de la capa superficial, esta fase está constituida por la interacción de la matriz y la exposición al medio (800 °C y O_2), las reacciones que ocurren en el proceso corresponden al proceso de difusión del Cr en contacto con O_2 para formar la capa estable de Cr_2O_3 .

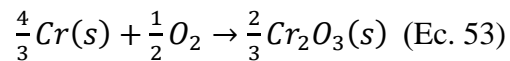
Reacciones de oxidación:



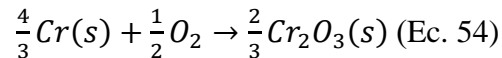
Reacciones de reducción:



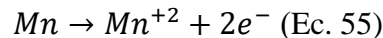
Productos de la reacción Cr_2O_3



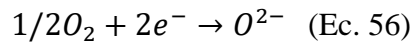
Etapa 2: Proceso Difusional y formación de espinelas, en esta etapa el incremento del tiempo de exposición genera un aumento de la difusional de los elementos aleantes en especial el Mn y sigue el incremento de la capa de Cr_2O_3 . Los productos de reacción corresponden a la formación de MnO, Mn_3O_4 y formación de espinelas de $MnCr_2O_4$.



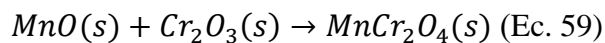
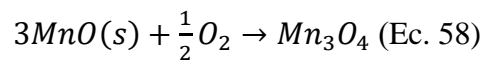
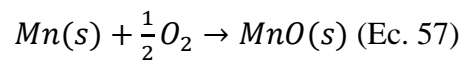
Reacciones de oxidación:



Reacciones de reducción:



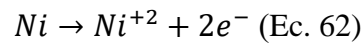
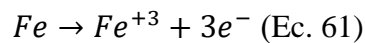
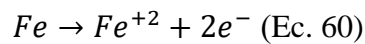
Productos de la reacción:



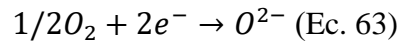
Etapa 3: Ruptura de la Cr_2O_3 y formación de espinelas.

La ruptura de la capa protectora de Cr_2O_3 permite el acceso de O_2 desde el exterior generando la difusión rápida de Fe, el cual comienza a interactuar con la capa de Cr_2O_3 para formar espinelas de FeCr_2O_4 y oxidarse para formar Fe_3O_4 y FeO . De igual manera ocurre en Ni para formar NiCr_2O_4 , FeNiO y óxidos de NiO

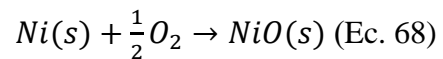
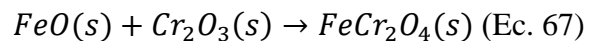
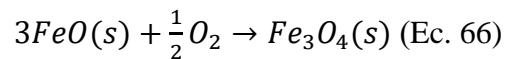
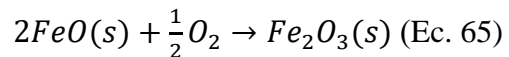
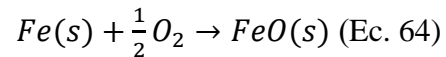
Reacciones de oxidación:



Reacciones de reducción:



Productos de la reacción Cr_2O_3



4.4.2 Comportamiento bajo condiciones de termofluencia en aleaciones superausteníticas para aplicaciones en plantas térmicas solares.

Los ensayos de termofluencia se realizaron a temperaturas de 680 °C, 720 °C y 800 °C a 150 MPa en A1 y A2. Las curvas de termofluencia correspondiente para los aceros A1 y A2 se muestra en la Fig. 63 y 64.

4.4.2.1 Ensayos de termofluencia en A1

En la aleación A1 el comportamiento a la termofluencia fue evaluado a 680 °C, 720 °C y 800 °C y con carga constante de 150 MPa. La Fig. 63a muestra la curva de deformación en función del tiempo presentándose el comportamiento típico del proceso de fluencia térmica en aceros superausteníticos caracterizado por los tres tipos (primario, secundario y terciario). Sin embargo, para los ensayos de fluencia térmica a 680 °C y 150 MPa elucidaba un tiempo prolongado, por lo tanto, el ensayo se finalizó sin ruptura de las probetas transcurridas 2200 h aproximadamente. Al analizar las curvas de deformación en función del tiempo se observa como el incremento de temperatura a esfuerzo constante disminuye el tiempo de vida útil de la aleación. Se observo a 680 °C y 720 °C un fenómeno de termofluencia más lento en comparación a 800 °C, ya que el incremento de la temperatura aumenta la dilatación del material. La Fig. 63b muestra en mayor detalle cada una de las etapas del proceso de termofluencia. En la termofluencia primaria se observa en las curvas la disminución de la velocidad de deformación con el tiempo. La velocidad de deformación decrece durante esta etapa y es atribuida en mayor parte al endurecimiento por deformación, el cual ocurre por el reordenamiento de las dislocaciones en el proceso de deformación de la aleación [62]. Posteriormente se observan la termofluencia secundaria caracterizada por el estado estacionario de las curvas, en la cual la velocidad de deformación se mantiene constante o una velocidad mínima de fluencia. Esta estabilidad está asociada a un balance dinámico entre el endurecimiento por deformación y los procesos de recuperación que ocurre a altas temperatura. Por lo cual, en esta etapa la energía de activación permanece constante asociada a dicho proceso [41,62]. Esta etapa

es importante ya que permitió comprender los mecanismos de termofluencia que controlan la velocidad de deformación y determinar los parámetros de diseño (LMP). Finalmente, ocurre la termofluencia terciaria en la cual existe un incremento de la velocidad de deformación hasta que la probeta se rompe en el momento de la fractura. Este incremento puede estar asociado con cambios metalúrgicos y el crecimiento del daño por fluencia

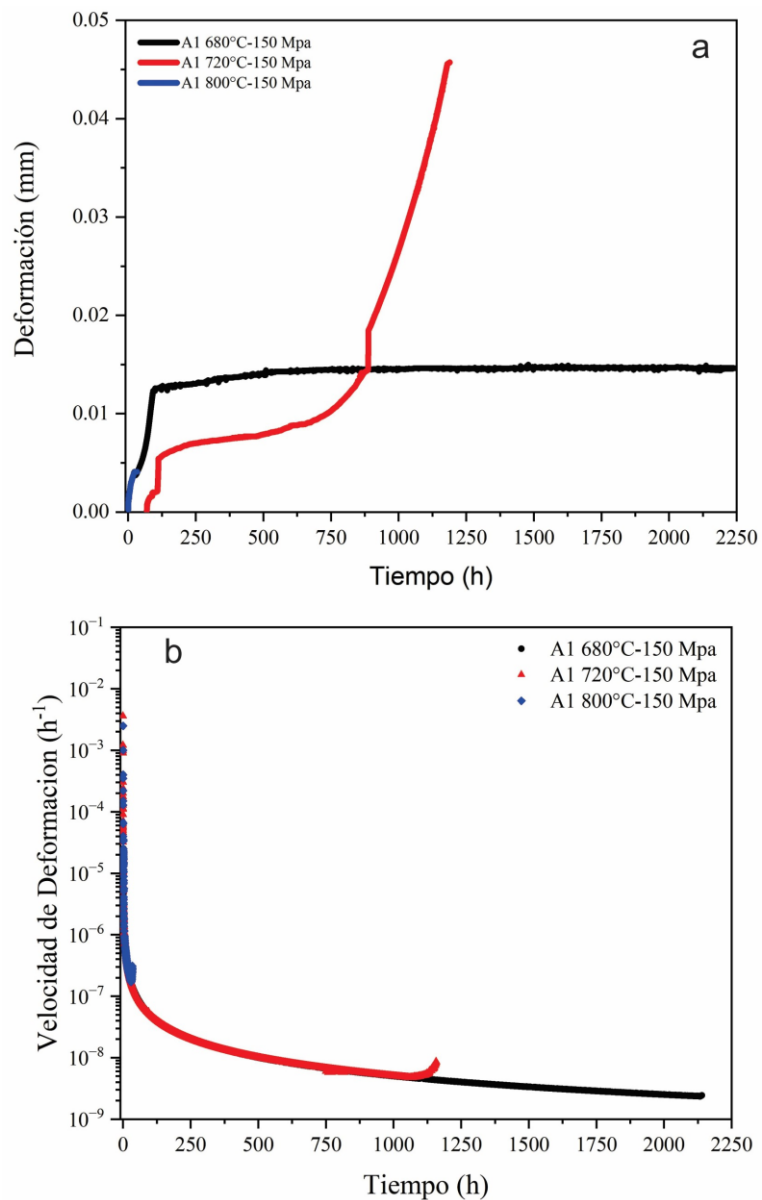


Fig. 63. Curvas de termofluencia en A1. a) Deformación-tiempo y b) Vc de deformación-tiempo. Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 41 muestra los tiempos de ruptura en A1 a las diferentes temperaturas de exposición. A temperatura de 680 °C y 720 °C el tiempo de ruptura fue de 2198 h y 1190 h, mientras a 800 °C el tiempo fue de 28 h. Los tiempos de ruptura son concordantes con el incremento de la temperatura ya que el aumento de la temperatura genera la oxidación y degradación del material haciéndolo más propenso a fracturarse. Sin embargo, A1 presentó excelente resistencia a ensayos de termofluencia. La excelente resistencia puede estar asociada a: 1) a la composición de 0.35 % de Nb y 0.009 % Ce y 2) al tipo, contenido y tamaño de precipitados en la matriz. La alta resistencia presentada en A1 es producto del mecanismo de endurecimiento por precipitación otorgado por las fases secundarias dentro del grano y en los límites de interfase. La formación, distribución uniforme y espaciado óptimo de precipitados NbMX a lo largo de la matriz de A1 permitió lograr el objetivo de incrementar las propiedades de fluencia térmica. En el cual el tamaño de los precipitados NbMX estabiliza las dislocaciones libres, lo que aumenta la resistencia a la fluencia [62,88].

Tabla 41. Tiempos de ruptura ensayos de termofluencia

Acero		A1	
Esfuerzo aplicado (MPa)		150	
Temperatura (°C)	680	720	800
Tiempo de ruptura (h)	Sin ruptura	1190	28
Elongación			

A partir de las condiciones de evaluación y resultados obtenidos de termofluencia en A1 de la Tabla 41, se calculó el parámetro de Larson Miller de los nuevos aceros. En primer lugar, se determina la constante C de los resultados de la deformación y tiempo de ruptura. La determinación de la constante C para A1 se determinó a partir de la ecuación 60 considerando las temperaturas de evaluación de 800 °C y 720 °C y el tiempo de ruptura.

$$C = \frac{T_1 * \text{Log}_{10} tr_1 - T_2 * \text{Log}_{10} tr_2}{T_2 - T_1} \quad (\text{Ec.60})$$

Los resultados obtenidos de la constante C fueron de 19.2. Estos valores concuerdan con datos de aceros comerciales. A partir del valor de C se determinó el parámetro de Larson Miller para las dos aleaciones mediante la ecuación 61.

$$\text{LMP} = \frac{T(\text{Log}_{10} tr + C)}{1000} \quad (\text{Ec. 61})$$

La Tabla 42 presenta el LMP calculado para A1 a las condiciones del ensayo de termofluencia. En la aleación A1 se realizó los cálculos de C y LMP. Sin embargo, no se calculó la ecuación que rigen el LMP ya que el ensayo no fracturo después de 2200 h de exposición. Esto indica que existe un incremento de las propiedades mecánicas, estando asociadas al mecanismo de endurecimiento por precipitación.

Tabla 42. Parámetro de Larson Miller para A1.

Ensayo	C	Esfuerzo (MPa)	Temperatura (°C)	Tiempo de ruptura (h)	LMP
A1					
1	18.76	150	680	Sin ruptura	
2	18.76	150	720	1190	21.68
3	18.76	150	800	28	21.68

4.4.2.2 Caracterización microestructural de A1

Se realizó la caracterización microestructural de la morfología de fractura y sección transversal con el objetivo de determinar el tipo de falla y si existían cambios en la microestructura producto de los ensayos de termofluencia aplicados.

4.4.2.2.1 Microscopia Óptica

Después de la exposición a los ensayos de termofluencia a 720 °C y 150 MPa en A1. No se presenció un cambio del tamaño de grano como producto de la exposición al medio de evaluación. Es decir, el tamaño de grano se mantuvo en ASTM 6 según norma ASTM E-112. Se mantiene la microestructura de granos poliédricos de austenita, pero con un menor contenido de maclas y gran cantidad de precipitados en los límites de grano.

4.4.2.2.2 MEB-EDS

La morfología de fractura para A1 se muestra en la Fig. 64 a condiciones 720 °C y 150 MPa. Según lo observado en las Fig. 64a la superficie de fractura de la aleación se clasifica como fractura intergranular frágil. La ausencia del patrón de hoyuelos sugiere una fractura intergranular frágil, aunque la morfología de la superficie de la fractura no está clara debido a la oxidación [136]. El aumento de la magnificación de la zona de fractura de la sección A presenta granos definidos característicos del tipo de fractura intergranular. (Fig. 64b). Los resultados obtenidos de los ensayos de termofluencia y la morfología obtenida describen el mecanismo de fluencia térmica propiciado la formación y coalescencia de cavidades de fluencia a lo largo de los límites de los granos provocando la fractura intergranular frágil [136].

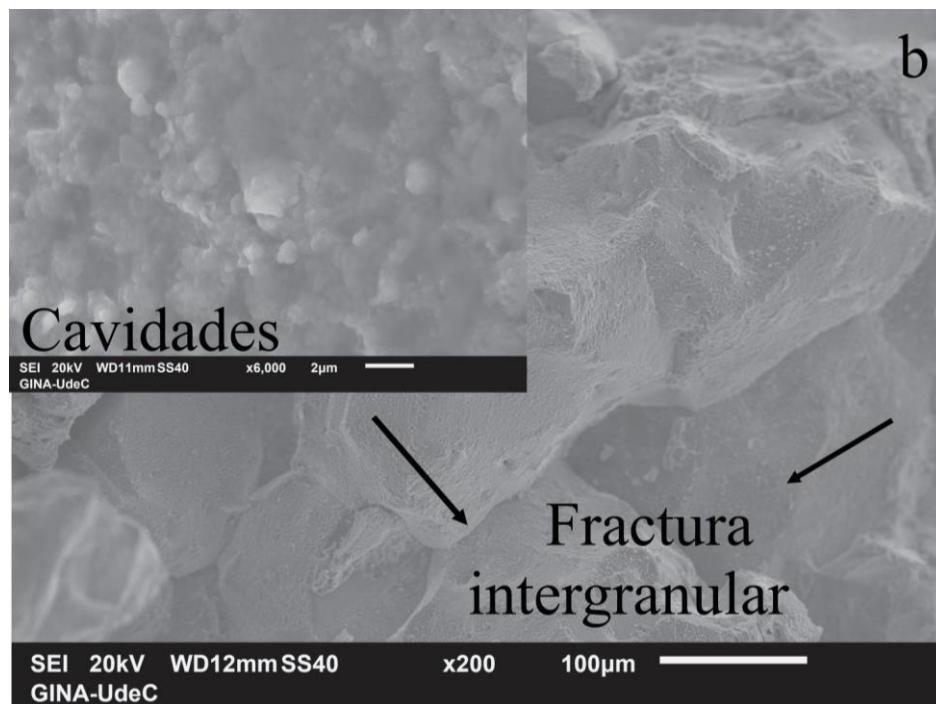
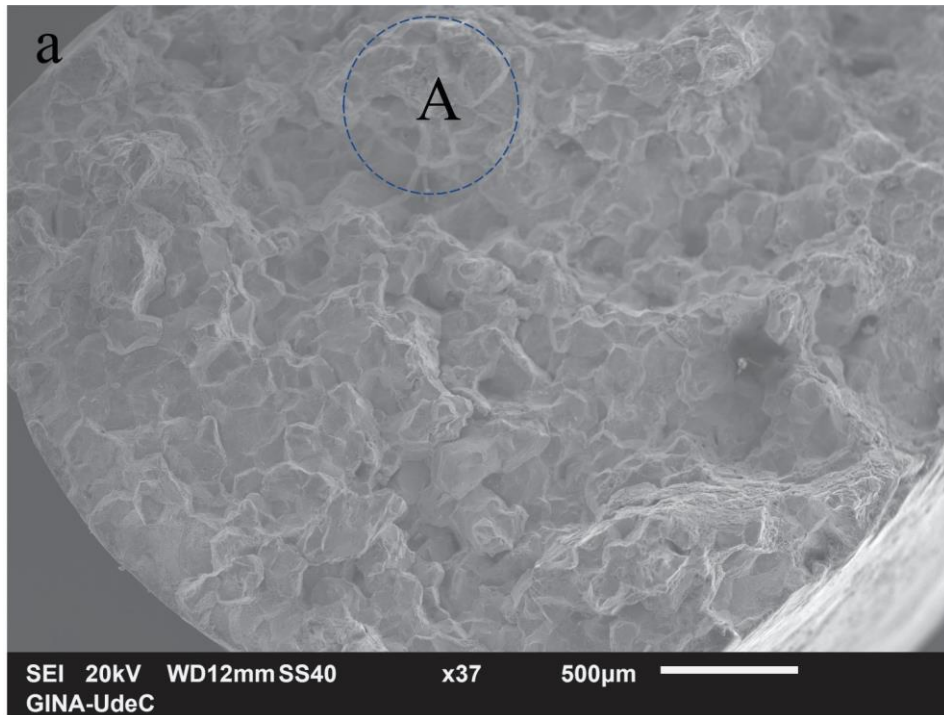


Fig. 64. MEB sección de fractura de falla de A1. a) Sección de fractura, b) Tipo de fractura. Fuente: Elaboración propia.

La morfología de la sección transversal se muestra en la Fig. 65 de las probetas expuestas a ensayos de termofluencia 720 °C y 150 MPa. Se observo granos de austenita y la presencia de precipitados macro y nanométricos en los límites de grano de la aleación. La exposición a los ensayos de termofluencia durante 1190 h favorece la segregación de elementos como el Cr y Mo hacia los límites de granos para precipitar en forma de carburos o nitruros de cromo.

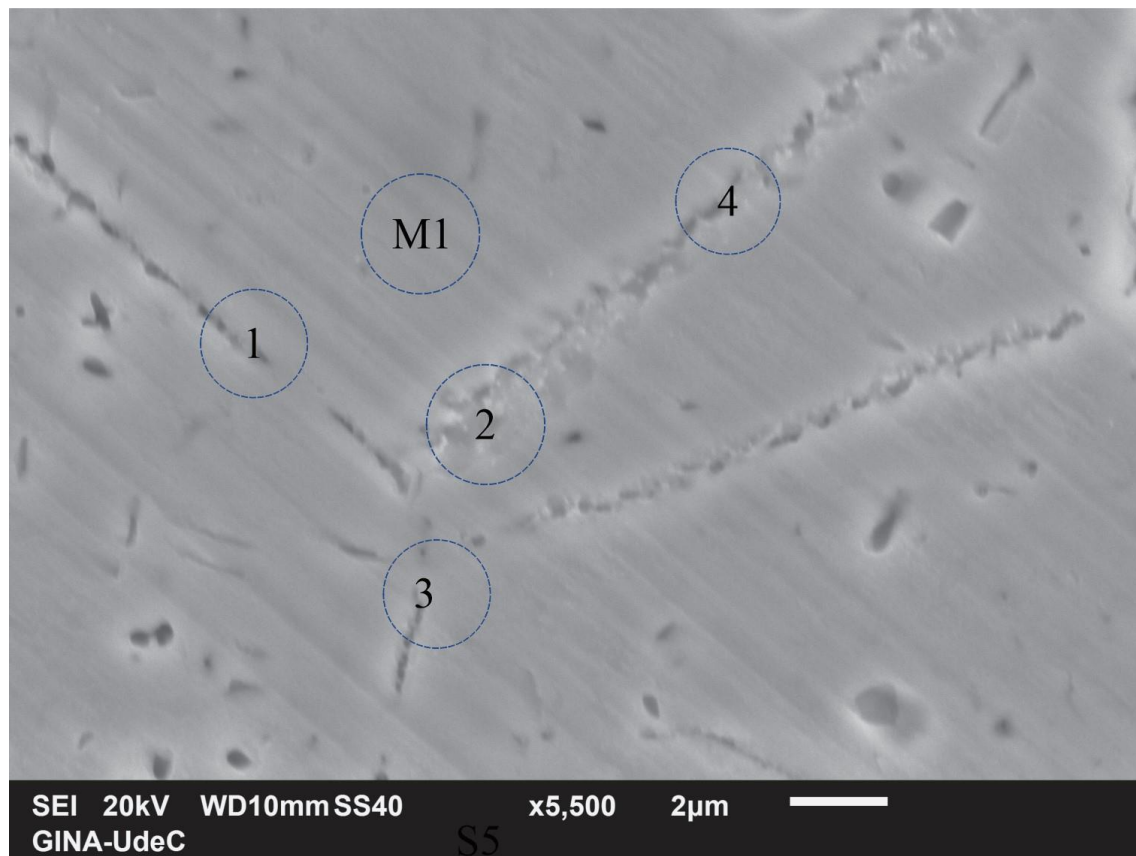


Fig. 65. MEB corte transversal A1 expuesto a 720 °C y 150 MPa. Fuente: Elaboración propia.

El análisis de EDS de la sección transversal se muestra en la Tabla 43. Los resultados de EDS en cuatro secciones muestran un incremento del porcentaje de Cr y Mo con respecto a la matriz lo cual indica la formación de precipitados del tipo $M_{23}C_6$ y la formación de fase σ . Los precipitados formados en los límites de granos son probablemente $M_{23}C_6$ específicamente $(Cr, Mo)_{23}C_6$ y fase intermetálica σ . Para confirmar la formación de

precipitados $(Cr, Mo)_{23}C_6$ y fase intermetálica σ se simuló mediante Thermo-Cal las fracciones volumétricas y cinética de precipitación respectivas en A1 función de la temperatura de termofluencia aplicada. El estudio de las fracciones volumétricas a 720 °C predice la formación de 0.03 % TiCeNNb (MX), 1.41 % $M_{23}C_6$, 32.58 % σ , 0.75 % Z y el resto fase γ . Estos resultados podrían confirmar la presencia de $(Cr, Mo)_{23}C_6$ y fase σ . La Tabla 44 muestra los resultados de las fracciones volumétricas modelada en A1 a 720 °C. Sin embargo, es necesario la aplicación de técnicas como DRX o TEM para confirmar la formación de los precipitados observados el tamaño de los mismo.

Tabla 43. EDS Termofluencia a 720 y 150 MPa en A1.

A1	Fe	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Mn
1	54.00	23.67	21.23				
2	51.99	29.70	15.94	1.21			
3	54.25	23.67	20.95	1.13			
4	53.02	24.22	21.20	1.57			
M1	53.31	22.86	20.70	1.21	1.33	0.19	0.36

Tabla 44. Modelación termodinámica de la fracción volumétrica en A1 720 °C

Temperatura °C	Fase	Fracción. Vol.	Fe	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Ce	N	C
720	TiMX	0.03	0.00	0.09	0.00	0.00	47.26	4.95	29.42	17.63	0.06
	$M_{23}C_6$	1.41	6.23	68.98	0.51	18.04	0.00	0.00	0.00	0.00	5.19
	σ	32.58	46.29	42.27	7.27	3.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Z	0.75	5.85	29.18	0.00	0.28	0.00	49.17	0.00	8.70	0.00

4.4.2.2.3 Difracción de Rayos X

Para confirmar los precipitados observados en MEB de $(Cr, Mo)_{23}C_6$ y σ , se realizó un análisis de difracción de rayos de las muestras expuestas a termofluencia (720 °C y 150

MPa) y se identificaron e indexaron los picos característicos. La Fig. 66 presenta trece picos en la aleación A1, tres pertenecen a γ con ángulos de fase de 43.6° , 50.7° y 74.6° (PDF-98-004-4862), seis correspondientes al carburo Cr_{23}C_6 con ángulos de 39.3° , 43.6° , 47.8° , 72.3° , 74.6° y 83.4° (PDF-98-016-7668) y cuatro de fase σ 42.2° , 45.7° , 46.8° y 47.8° [83]. Conforme a estos resultados se realizó el cálculo del parámetro de red experimental para compararlo con el reportado por literatura. Según literatura la estructura cristalina de la γ y el Cr_{23}C_6 es cúbica centrada en las caras, siendo el parámetro de red del Cr_{23}C_6 tres veces mayor que la γ ($3,647 \text{ \AA}$ y $10,767 \text{ \AA}$) [39]. La fase σ tiene una estructura tetragonal con parámetros de red $a=8.80 \text{ \AA}$ y $c= 4.54 \text{ \AA}$ [40].

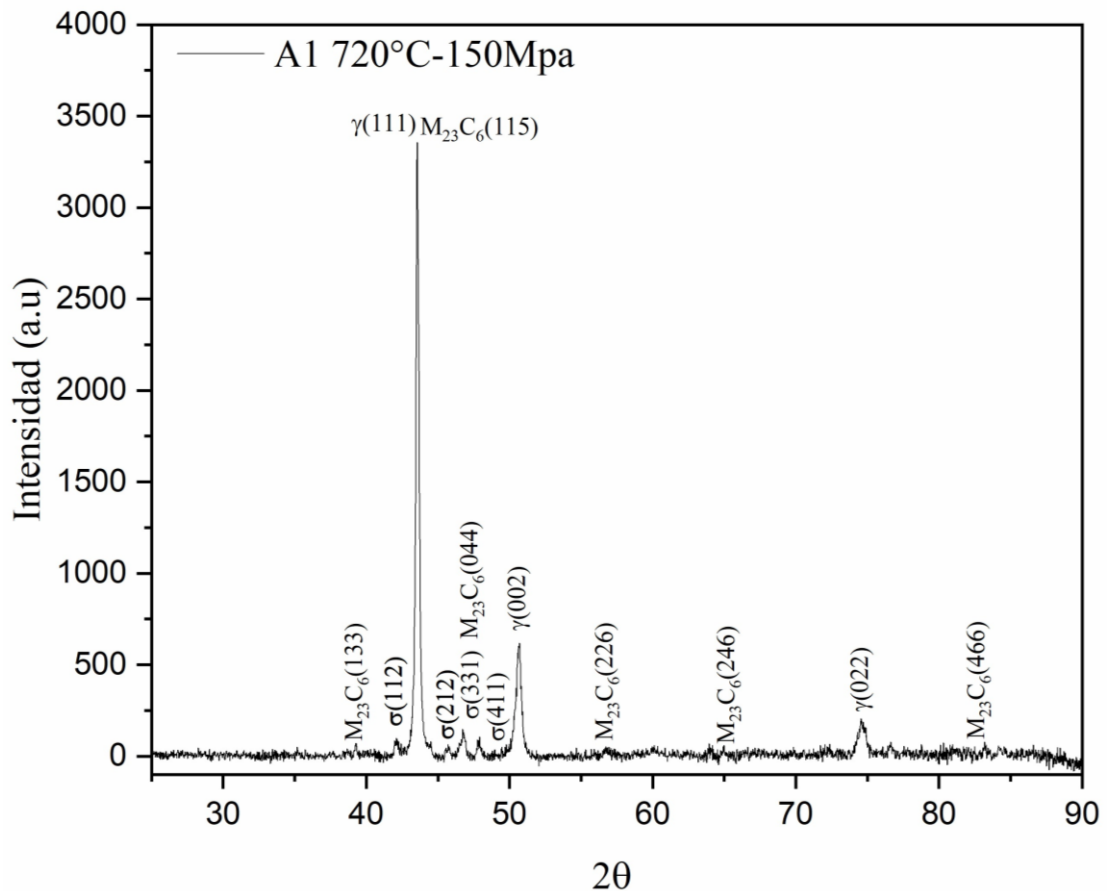


Fig. 66. DRX de A1 después de ensayos de termofluencia a $720 \text{ }^\circ\text{C}$ y 150 MPa . Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 45 muestra los resultados obtenidos a partir de la distancia interplanar, promedio del parámetro de red experimental, la desviación estándar y la constante de red. La

distancia interplanar y el parámetro de red calculado de Cr₂₃C₆, austenita y σ están cerca de la constante de red del cristal teórico. Siendo los parámetros de red calculados en A1 para austenita, Cr₂₃C₆ y σ de $a=3.595\text{\AA} \pm 0.002$, $a=10.629\text{\AA} \pm 0.311$ y $a=8.705\text{\AA} \pm 0.536$; $c=4.569 \pm 0.015$. Estos resultados confirman la presencia austenita y precipitados de Cr₂₃C₆ y fase σ en ambas aleaciones. La variación en los parámetros de la red mostrada puede deberse a las tensiones en el material resultantes de los tratamientos térmicos termomecánico aplicados. Los resultados obtenidos en DRX en las aleaciones A1 concuerdan con las fases previstas por el software Thermo-Calc y lo observado mediante MEB-EDS.

Tabla 45: Cálculo del parámetro de red para A1.

Fase	2 θ	d (hkl)			Parámetro de red (Å)		Cálculo del parámetro de red (Å)		\bar{x}	σ
		h	k	l	a	c	a	c		
γ	43.6	1	1	1	3.647	-	3.593		3.595	0.002
	50.7	0	0	2			3.598			
	74.6	0	2	2			3.595			
Cr ₂₃ C ₆	39.2	1	3	3	10.767	-	10.009		10.629	0.311
	43.6	1	1	5			10.778			
	47.8	0	4	4			10.755			
	57.3	2	2	6			10.657			
	65.1	2	4	6			10.714			
	83.4	4	6	6			10.862			
Fase σ	41	1	1	2	8.800	4.540	9.328	4.988	8.705	0.536
	47	2	1	2			8.580	5.120	4.569	0.015
	47.5	4	1	1			8.520	5.130		

4.4.2.3 Ensayos de termofluencia en A2

Los resultados de la termofluencia en la aleación A2 comprendieron el estudio a dos temperaturas 680 °C y 720 °C con carga constante de 115 MPa y 150 MPa. La Fig. 67a muestra las curvas de deformación en función del tiempo. A condiciones de 720 °C y 150 MPa se observó una fluencia térmica acelerada la cual es causada por el incremento de temperatura donde se observó los tres tipos de fluencia térmica (primario, secundario y terciario). Mientras a 680 °C y 150 MPa; 720 °C y 115 MPa los procesos de fluencia térmica fueron primario y secundario. La Fig. 67b muestra cada una de las etapas del proceso de termofluencia. Existe el mismo mecanismo del proceso de termofluencia descrito que para A1. Sin embargo, los tiempos de ruptura de A2 son menores. Esta disminución en los tiempos de ruptura y menores propiedades de resistencia a la termofluencia podría estar asociada a la formación de fase intermetálica σ las cuales fragilizan el material. La formación de esta fase indica que la adición de V no logro eliminar preferentemente el contenido de C para evitar la formación de carburos de cromo y fase σ en comparación con la adición de Nb en A1.

La Tabla 46 muestra los tiempos de ruptura en A2 a las diferentes temperaturas de exposición. A temperatura de 680 °C y 720 °C el tiempo de ruptura fue de 415 h y 56 h, mientras a 720 °C y una menor carga (115 MPa) el tiempo fue de 307 h. Estos resultados indican que un incremento en la temperatura y disminución de la carga prolongan el tiempo de vida útil del material. Además, los tiempos de ruptura son concordantes con el incremento de la temperatura ya que el aumento de la temperatura genera la oxidación y degradación del material haciéndolo más propenso a fracturarse. Sin embargo, A2 presento una resistencia moderada a ensayos de termofluencia. La disminución de la resistencia puede estar asociada a: 1) a la composición de 0.35 % de V y 0.013 % Ce y 2) al tipo, contenido y tamaño de precipitados en la matriz. Este último punto los precipitados ricos en V son de mayor tamaño que los de Nb con valores de 2.5 μm .

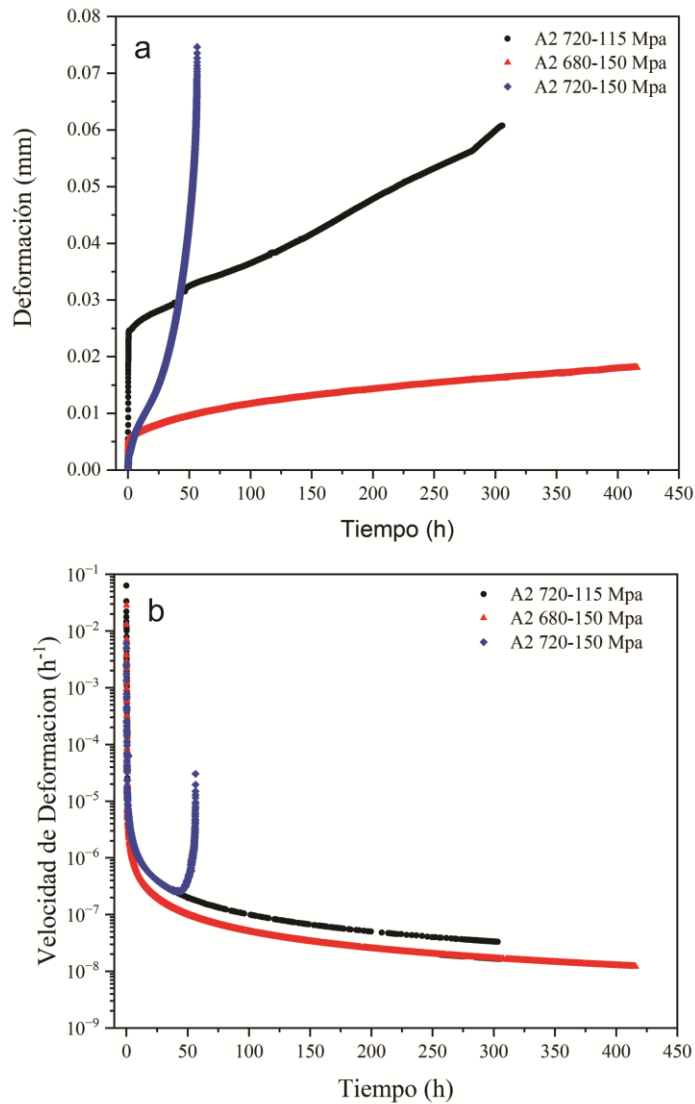


Fig. 67. Curvas típicas de termofluencia en A2. a) Deformación vs tiempo y b) Velocidad de deformación vs tiempo. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 46. Tiempos de ruptura ensayos de termofluencia

Aceros	A2		
Esfuerzo aplicado (MPa)	150	115	
Temperatura (°C)	680	720	720
Tiempo de ruptura (h)	415	56	307

Conforme a los resultados de A2 (Tabla 46) y las condiciones de evaluación se calculó el parámetro de Larson Miller, se determina la constante C de los resultados de la deformación, tiempo de ruptura y aplicación de la ecuación 60. La determinación de la constante C para A2 fueron de 18.98 los cuales concuerdan con datos de aceros comerciales. A partir del valor de C se determinó el parámetro de Larson Miller para las dos aleaciones mediante la ecuación 61. La Tabla 47 presenta el LMP calculado para A2 a las condiciones del ensayo. Con los datos obtenidos se realizó el ajuste lineal y se determinó el LMP para esfuerzos de menor magnitud para determinar el tiempo de vida remanente del material. De acuerdo con el ajuste de los datos se obtuvo que el acero A2 sigue la siguiente ecuación 62 con un $r^2 = 0.998$, indicando que los datos experimentales se ajustaron y se puede predecir la vida remanente de A2 a diferentes temperaturas y esfuerzos de carga.

$$\sigma = 1131.90 - 47.70LMP \text{ (Ec. 62).}$$

Tabla 47. Parámetro de Larson Miller para A2.

Ensayo	C	Esfuerzo (MPa)	Temperatura (°C)	Tiempo de ruptura (h)	LMP
A1					
1	18.76	150	680	Sin ruptura	
2	18.76	150	720	1190	21.68
3	18.76	150	800	28	21.68

4.4.2.4 Caracterización microestructural A2

Se realizó la caracterización microestructural de la morfología de fractura y sección transversal con el objetivo de determinar el tipo de falla y si existían cambios en la microestructura producto de los ensayos de termofluencia aplicados.

4.4.2.4.1 Microscopía Óptica

Después de la exposición de A2 a los ensayos de termofluencia a 680 °C y 150 MPa, ocurrió un cambio en el tamaño de grano de ASTM 6 a ASTM 5; es decir la cantidad de granos paso 496.0 granos/mm² a 248 granos/mm²) respectivamente. La Fig. 68 muestra la microscopía óptica de A2. En la Fig. 68a se observa la presencia de granos poliédricos de austenita, maclas atravesando todo el grano y gran cantidad de precipitados a lo largo de matriz. Posterior a la exposición del ensayo de termofluencia, se presentan los mismos granos poliédricos de austenita, pero con un mayor tamaño, pequeña cantidad de maclas y precipitados en el borde de grano (Fig. 68b). Este incremento del tamaño de grano A2, es producto de la exposición prolongada a altas temperatura y el tiempo. Como consecuencia del incremento del tamaño de grano las aleaciones presentan una mayor ductilidad, pero una menor resistencia mecánica lo cual concuerda con el menor tiempo de ruptura presentado en A2. Además, la exposición a tiempos prolongados de los aceros a alta temperatura incrementa la cinética de precipitación, la cual propicia la segregación de Cr y Mo a los límites de grano para formar precipitados del tipo M₂₃C₆ y fase σ [106].

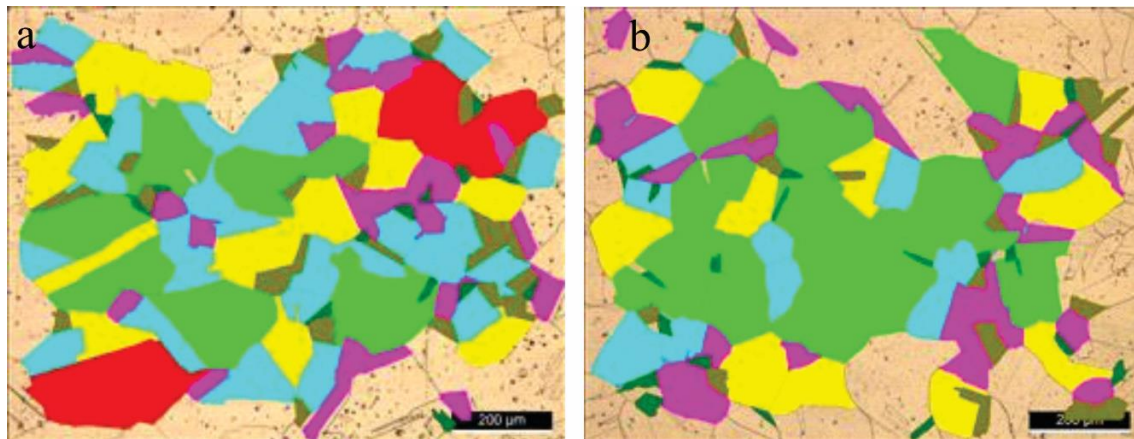


Fig. 68. Microscopía Óptica de la aleación A2. a) Microestructura sin termofluencia y b) Microestructura con exposición a termofluencia. Fuente: Elaboración propia.

4.4.2.4.2 MEB- EDS

La morfología de fractura para A2 se muestra en la Fig. 69 a condiciones 680 °C y 150 MPa. Según lo observado en las Fig. 69a la superficie de fractura de la aleación se clasifica como fractura intergranular frágil. A2 presentó el mismo tipo de fractura que A1, indicando que el mecanismo de fluencia térmica fue propiciado por la coalescencia de las cavidades formadas en los límites de grano alineados a la tensión aplicada, ocurriendo un proceso de nucleación de las cavidades en las inclusiones (Fig. 69b) [136].

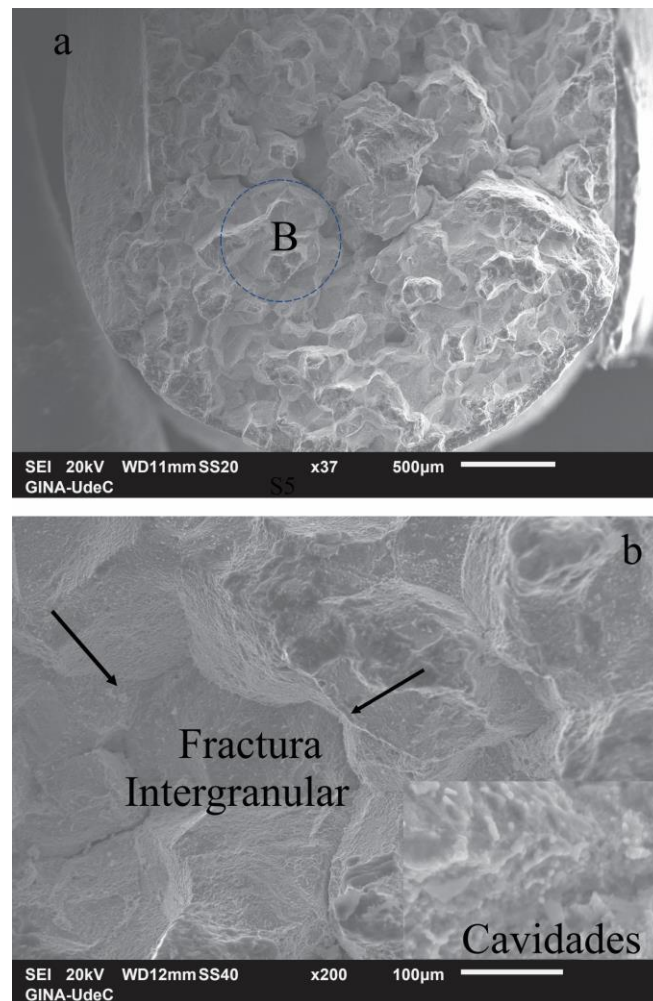


Fig. 69. MEB sección de fractura de falla de A2. a) Sección de Fractura, b) Tipo de fractura. Fuente: Elaboración propia.

La Fig. 70 muestra la imagen MEB de la sección transversal de A2, se observó granos de austenita y la presencia de un alto contenido de precipitados macro y nanométricos dentro y en los límites de grano de la aleación.

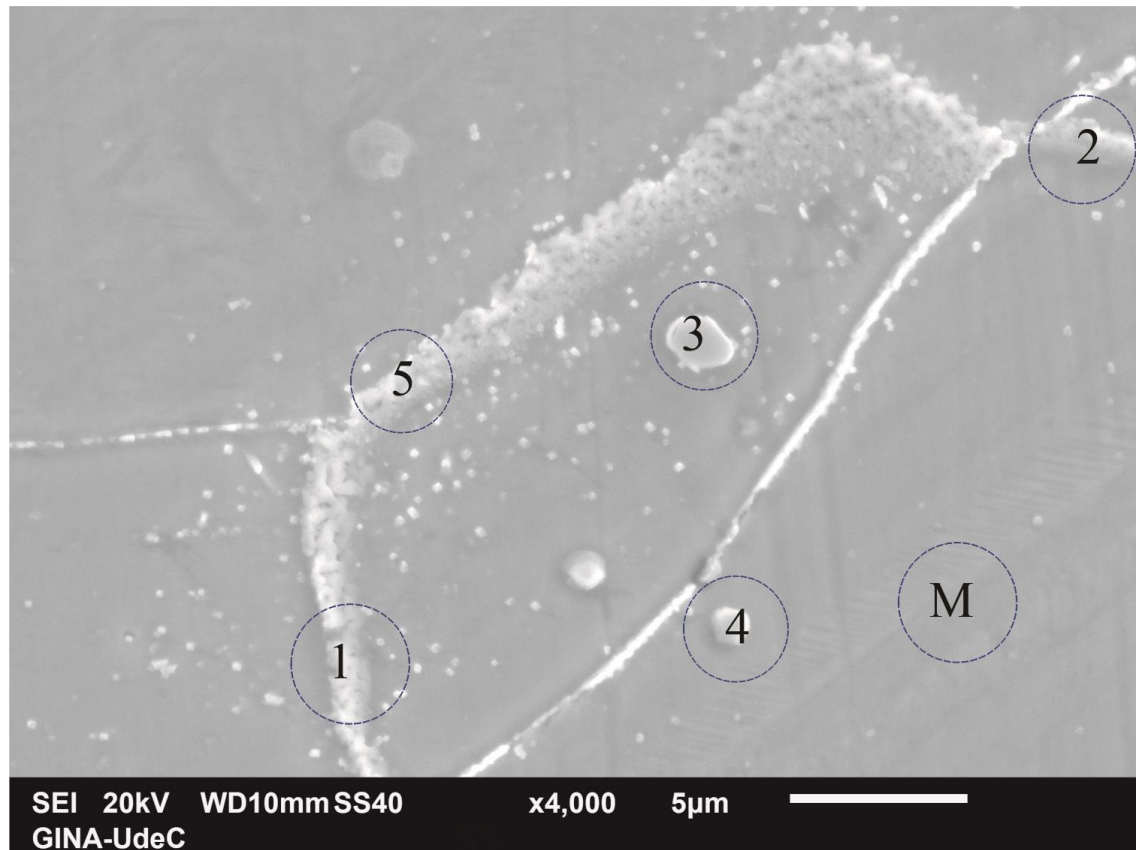


Fig. 70. MEB corte transversal A2 expuesto a 680 °C y 150 MPa. Fuente: Elaboración propia.

El análisis de MEB - EDS en las probetas ensayas de termofluencia considero cinco puntos y la matriz. Los resultados obtenidos de los cinco puntos representativos del EDS se muestran en la Tabla 48. Se observa que existe un incremento del porcentaje de Cr y Mo con respecto a la matriz lo cual indica la formación de precipitados del tipo $M_{23}C_6$ y la formación de fase σ . Además, las formas y tamaños son consistente a este tipo de precipitados. El punto 4 muestra a mayor detalle un alto contenido de Mo y Cr superior a la matriz lo cual podría ser fase σ . La exposición a los ensayos de termofluencia favoreció la segregación de Cr y Mo hacia los límites de granos para precipitar en forma de carburos

de cromo y fase intermetálica σ . La adición de V en A2 no logra reducir el exceso de C en la matriz, propiciándose la formación de los precipitados del tipo $M_{23}C_6$ específicamente $(Cr, Mo)_{23}C_6$ y σ al exponer la aleación a altas temperaturas [106]. De manera general los resultados obtenidos confirman la presencia de fase sigma y la posible formación de $(Cr, Mo)_{23}C_6$ lo cual concuerdan con las fracciones volumétricas determinada por Thermo-Calc (Tabla 49), en la cual las fracciones volumétricas de fase σ están constituidas por un alto contenido de Cr, Fe y Mo [88,137]. Sin embargo, es necesario de DRX o TEM para finalmente corroborar la formación de los precipitados.

Tabla 48. EDS Termofluencia a 680 °C y 150 MPa en A2

A2	Fe	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Mn
1	45.96	31.53	19.45	2.87			0.19	
2	49.73	28.98	21.29					
3	31.68	31.24	12.61	1.65		1.25		7.22
4	37.68	29.62	15.65	11.07	1.45		0.75	3.74
5	47.85	29.8	19.67	2.68				
M	50.58	24.8	21.13	1.68	1.3	0.36	0.12	0.04

Tabla 49. Modelación termodinámica de la fracción volumétrica en A2 720 °C

Temperatura °C	Fase	Fracción. Vol.	Fe	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Ce	N	C
720	VMX	1.42	5.84	68.81	0.43	18.67	1.06	0.00	0.00	0.00	5.17
	$M_{23}C_6$	0.76	5.90	29.28	0.00	0.18	7.23	48.76	0.00	8.66	0.00
	Z	0.86	4.25	36.86	0.00	0.02	28.55	20.84	0.00	9.46	0.00
	σ	35.05	46.39	42.54	7.06	3.49	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00

4.4.2.4.3 Difracción de Rayos X

Los precipitados observados en MEB de $(Cr, Mo)_{23}C_6$ y σ fueron confirmados mediante un análisis de DRX de las muestras expuestas a termofluencia (680 °C y 150 MPa), se identificaron e indexaron los picos característicos. La Fig. 71 muestra quince picos característicos, tres pertenecientes a γ , con ángulos de fase de 43.5°, 50.6° y 74.4° (PDF-98-016-7668), ocho correspondientes al carburo $Cr_{23}C_6$ con ángulos de 29.2°, 35.8°, 39.2°, 43.4°, 48.1°, 57.3°, 65.1°, 74.4° y 83.3° (PDF-98-004-4862) y cuatro picos de fase σ 42.1°, 45.6°, 46.9 y 48.1° [83] (Fig. 71b). Se realizó el cálculo del parámetro de red experimental y se comparó con el reportado por literatura de manera similar en A1.

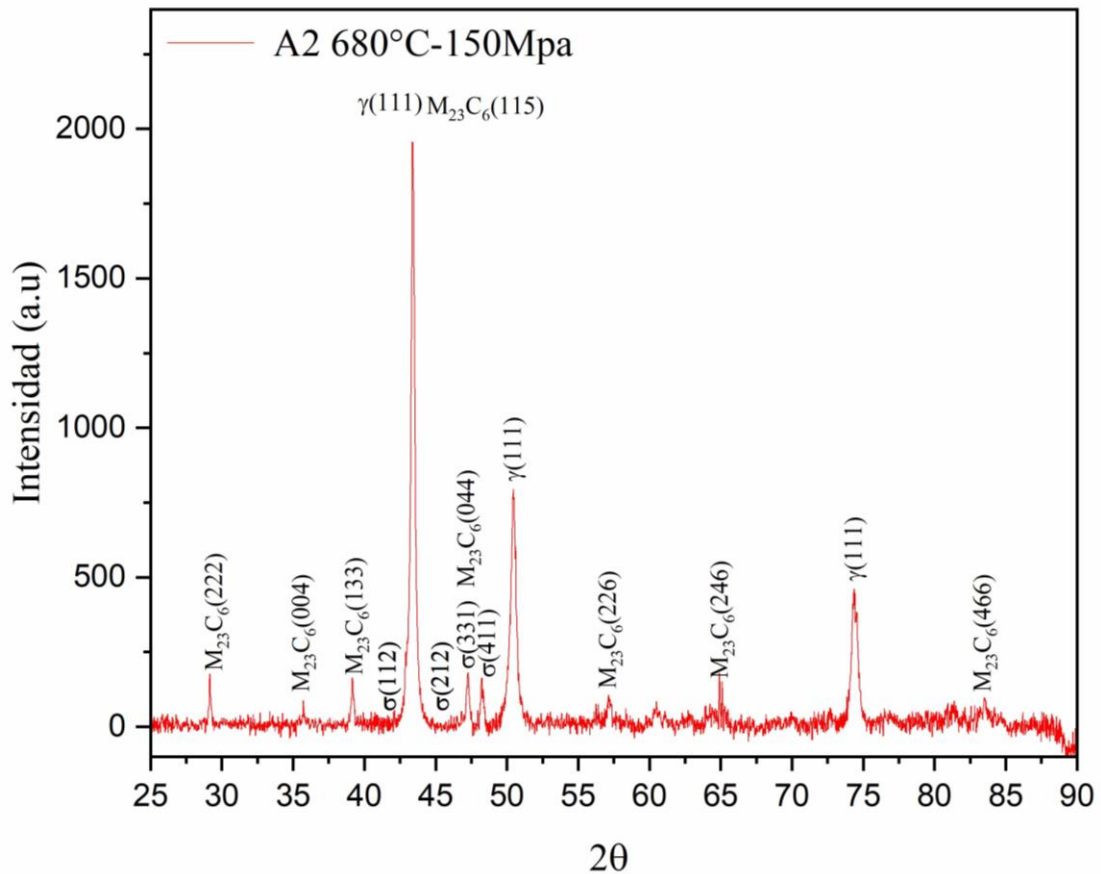


Fig. 71. DRX de A1 después de ensayos de termofluencia a 680 °C y 150 Mpa. Fuente: Elaboración propia.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 50, existe una concordancia entre los valores experimentales y teóricos. Siendo los parámetros de red calculados en A2 para austenita, Cr₂₃C₆ y σ de $a=3.603 \text{ \AA} \pm 0.002$, $a=10.551 \text{ \AA} \pm 0.343$ y $a=8.520 \text{ \AA} \pm 0.536$; $c=4.560 \pm 0.015$. Estos resultados confirman la presencia austenita, precipitados de Cr₂₃C₆ y fase σ en ambas aleaciones. Los resultados obtenidos en DRX en A2 concuerdan con las fases previstas por el software Thermo-Calc y lo observado mediante MEB-EDS.

Tabla 50: Cálculo del parámetro de red para A2.

Fase	2 θ			Parámetro de red		Cálculo del parámetro de red (Å)		\bar{x}	σ
	h	k	l	a	c	a	c		
A	43.5	1	1	3.647	-	3.593		3.603	0.002
	50.6	0	2			3.598			
	74.4	0	2			3.595			
Cr ₂₃ C ₆	29.2	2	2	10.767	-	10.586		10.551	0.343
	35.8	0	4			10.025			
	39.2	1	3			10.009			
	43.3	1	5			10.849			
	48.1	0	4			10.692			
	57.3	2	6			10.657			
	65.1	2	6			10.714			
	83.3	4	6			10.873			
Fase σ	42.2	1	2	8.800	4.540	9.328	4.988	8.520	0.536
	45.7	2	2			8.580	4.16		
	46.8	3	1			8.520	5.13		
	47.8	4	1			9.328	4.988		

4.4.3 Comportamiento de las aleaciones (A1 y A2) expuestas a sales solares fundidas a 550 °C

Este capítulo estudia el comportamiento de las aleaciones producidas a la exposición a sales fundidas de NaNO₃-KNO₃ a 550 °C durante 720 h. Se describen los resultados de la caracterización de las sales fundidas, velocidad de oxidación, caracterización de la capa de óxidos formados y mecanismo de corrosión asociado.

4.4.3.1 Caracterización de las sales de exposición mediante espectroscopia Raman.

Se realizó una caracterización de las sales mediante espectroscopia Raman la Fig. 72 muestra los espectros Raman de las sales de KNO₃, NaNO₃ y la mezcla (60 % NaNO₃ – 40 % KNO₃) empleadas en el comportamiento de las aleaciones. La Fig. 72a muestra el espectro característico de KNO₃, los picos de 83 cm⁻¹ (Na⁺) y 125 cm⁻¹ (K⁺) corresponden a las vibraciones reticulares de la movilidad de los cationes Na⁺ y K⁺, el pico a 717 cm⁻¹ se atribuye a la deformación en el plano del NO₃⁻, el pico a 1052 cm⁻¹ representa las vibraciones de estiramiento simétricas ν_1 de los iones NO₃⁻, y 1357 cm⁻¹ el modo de estiramiento asimétrico ν_3 [138–140]. Para la sal NaNO₃, los picos de 100 cm⁻¹ y 187 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones reticulares de la movilidad de los cationes Na⁺. Mientras el pico a 720 cm⁻¹ corresponde a la deformación en el plano del NO₃⁻, 1067 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de estiramiento simétricas ν_1 de los iones NO₃⁻, y 1385 cm⁻¹ el modo de estiramiento asimétrico ν_3 (Fig. 72b). Al caracterizar la mezcla de sal de NaNO₃ - KNO₃ después de las 720 h de exposición en sales, se obtuvieron nueve bandas características tres asociadas a las vibraciones reticulares de la movilidad de los cationes Na⁺ (83 cm⁻¹ y 187 cm⁻¹) y K⁺ (125 cm⁻¹), cuatro correspondientes al KNO₃ (717 cm⁻¹, 1052 cm⁻¹, 1344 cm⁻¹ y 1357 cm⁻¹) y dos al NaNO₃ (1067 cm⁻¹ y 1385 cm⁻¹) [138–140]. Estos resultados concuerdan con investigaciones realizadas por Berg y col los cuales estudiaron las posiciones de las bandas de los aniones nitrito, nitrato y su dependencia del catión [139,141].

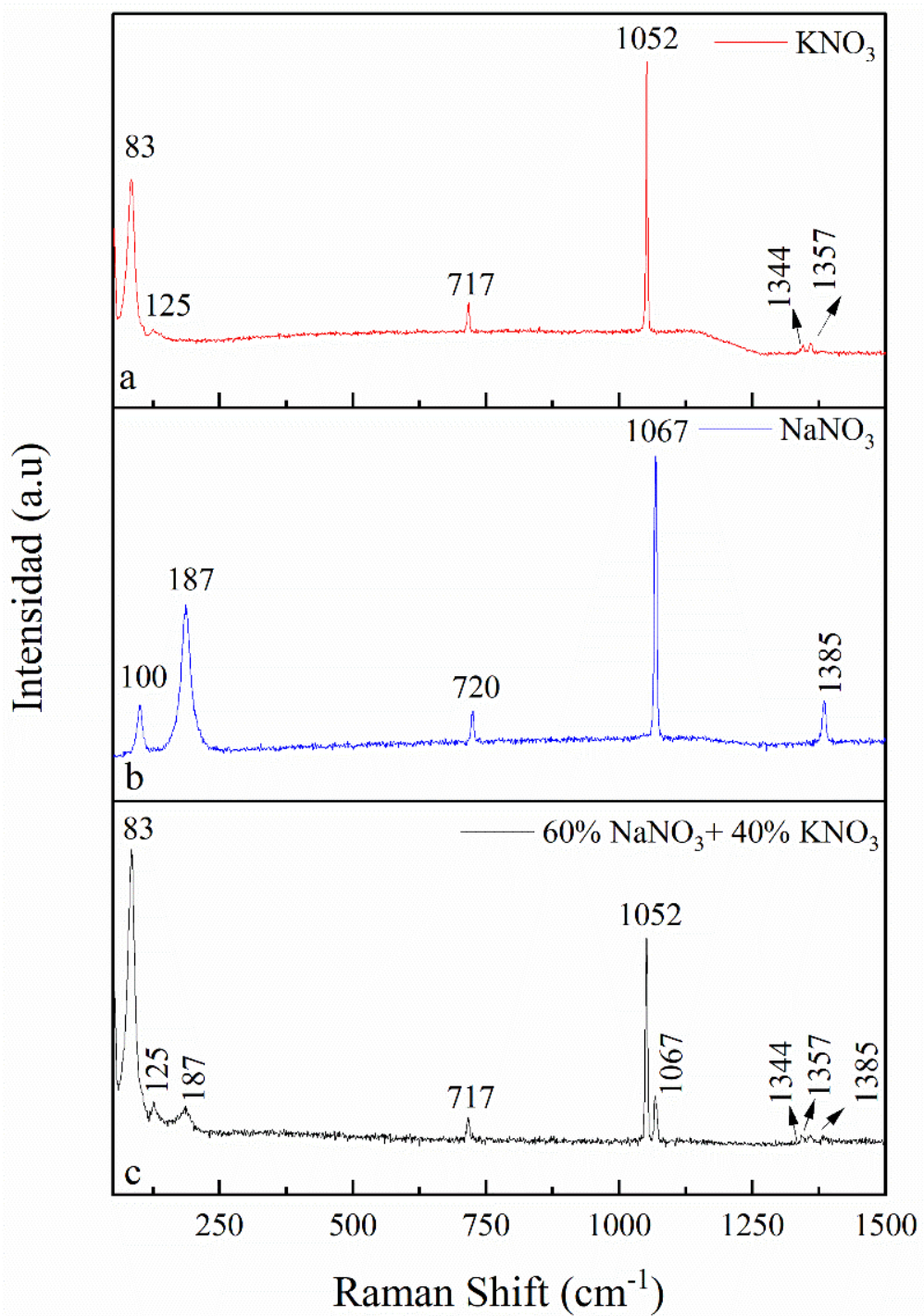


Fig. 72: Espectroscopía RAMAN de las sales. a). KNO₃, b) NaNO₃ y c) NaNO₃ KNO₃. Fuente: Elaboración propia.

La Fig. 73 a y b muestran la morfología de los cristales de las sales. En la Tabla 51 se observa la composición química de las sales. El KNO_3 está compuestas principalmente por K, N, O, y trazas de Na, Cl, Mg, Ca y S, mientras el NaNO_3 presento trazas de Mg y S. Las impurezas de cloruros y sulfuros en las sales pueden incrementar la velocidad de oxidación de los materiales expuestos[74,142]. La Fig. 74a muestra el mapa elemental de la sal de NaNO_3 , donde se detalla la distribución de Na, N y O en la superficie de la sal. La Fig. 74b muestra el mapa elemental de la sal de KNO_3 , se detalla la distribución de K, N y O en la superficie y la presencia de Na y S en la sal.

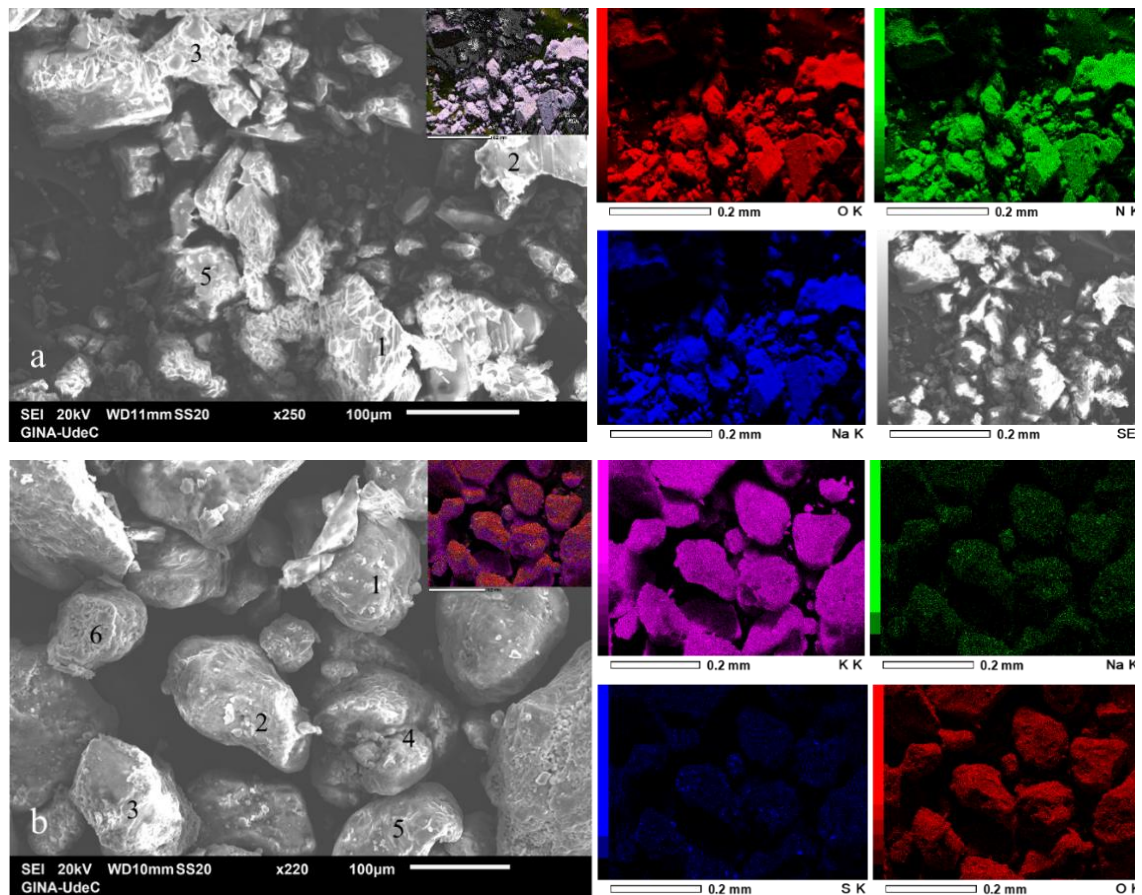


Fig. 73. Morfología de los cristales de las sales. a) NaNO_3 y b) KNO_3 . Fuente: Elaboración propia.

Tabla 51. Composición elemental de las sales.

Sales	Composición (%)							
	K	O	N	Na	Mg	S	Cl	Ca
NaNO ₃	1	0.95	35.88	12.37	49.64			1.15
	2		55.91	18.51	25.54			0.03
	3		61.25	20.95	17.81			
	4	0.32	62.41	23.96	12.65		0.31	
	5		55.06	19.00	25.62	0.27		
KNO ₃	1	47.73	34.77	17.49				
	2	72.75	26.61		0.31	0.31	0.13	
	3	36.97	43.10	19.49	0.37			0.08
	4	40.12	46.74	9.84	2.70	0.60		
	5	46.14	35.18	17.99	0.28	0.21		0.10 0.11
	6	71.42	25.39	1.55	0.08	0.06	1.37	0.14

4.4.3.2 Cinética de oxidación en sales fundidas

Los resultados de los aceros expuestos a la mezcla de sales fundidas de NaNO₃ - KNO₃ a 550 °C por 720 h se pueden observar en la Fig. 74. La Fig. 74a, presenta el comportamiento de la ganancia de masa de las dos aleaciones expuestas, se observó un incremento de la ganancia de masa con el paso del tiempo en ambas aleaciones. Para A1 ocurre un incremento de la ganancia de masa y una velocidad de oxidación menor en comparación a A2. En la aleación A2 ocurre un mayor incremento de la ganancia de masa, el cual es presentado en las primeras h. Este comportamiento observado en A1 y A2 es producto de la disolución de la capa de óxido. Las ganancias de oxidación obtenidas son menores a los resultados de oxidación a alta temperatura, presentando ganancia de masa de 0.0110 mg/cm² y 0.0353 mg/cm². Estas ganancias de masa en las aleaciones A1 y A2 son excelentes para la aplicación en sistemas de plantas térmicas solares[143].

En lo que respecta a la cinética de oxidación de A1 y A2, el mecanismo de oxidación presenta tres etapas características. La primera etapa denominada A, se caracteriza por un aumento rápido de la ganancia masa y la formación de los primeros óxidos. En las aleaciones expuestas es observada hasta las 240 h de exposición en el cual ocurre un máximo de la velocidad de oxidación para A1 y A2 (Fig. 74b). Esta etapa es controlada por las reacciones químicas de NaNO_3 y KNO_3 y la temperatura $550\text{ }^\circ\text{C}$, las cuales permiten la formación de la película de oxido y la disolución de estos en la sal fundida. Posteriormente entre las 240 y 480 h ocurre una disminución de la velocidad de oxidación en A2, lo cual corresponde a la etapa transitoria (B). Durante esta etapa ocurre un de crecimiento y formación de óxidos, por lo cual se exhibe una disminución de la oxidación en A2. Mientras para A1 a disminución de la velocidad de oxidación se exhibe después de 480 h. Concluida la etapa B, las velocidades de oxidación son menores, aun cuando existe una pequeña presencia de iones cloruros en la mezcla de sales. En esta etapa existe un control de la cinética por la difusión de las especies catiónicas y aniónicas en la reacción de oxidación a través de la película de oxido. Este comportamiento es más notorio en A1. En este sentido la exposición de los aceros a la presencia de la mezcla de sales a temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ y tiempo de exposición de 720 h, presentaron un mecanismo diferente al mostrado por las aleaciones a alta temperatura.

Las curvas de ganancia de masa de los aceros A1 y A2 presentaron comportamientos diferentes. Obteniéndose como resultado que la aleación A1 presento una cinética de oxidación que podría ser considerada como parabólica, mientras que la aleación A2 su cinética es parabólica (Fig. 74b). Este tipo de cinética infiere que la velocidad de oxidación disminuye con el aumento del grosor de la película de oxido y el transporte de las especies aniónicas o catiónicas reactivas es controlado por el proceso de difusión. La Fig. 74c y 74d muestra los gráficos de $(\Delta m/S)^2$ en función del tiempo de oxidación para los dos aceros expuestos a la mezcla de sales fundidas a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y 720 h. La regresión lineal determino que el cuadrado de la ganancia de masa en función del tiempo satisface la linealidad de los dos aceros. Los resultados obtenidos del ajuste cuadrático indican que el

coeficiente de determinación se ajusta, ya que el R^2 es alto indicando precisión del modelo. La determinación de la constante de velocidad de oxidación se muestra en la Tabla 52. La constante de velocidad de oxidación de los aceros A1 y A2 a 550 °C fueron $1.14 \times 10^{-16} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1}$ y $9.48 \times 10^{-16} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1}$, siendo la K_p en A1 el más bajo. Conforme a los resultados de los K_p obtenidos se puede indicar que existe una alta resistencia a la oxidación en ambas aleaciones diseñadas. El resultado de la velocidad de oxidación y la constante de la velocidad demuestran que ambas aleaciones presentan excelente desempeño al medio de exposición (sales fundidas y alta temperatura) [12].

Tabla 52. Constante de velocidad parabólicas para A1 y A2 a 550 °C y 720 h de exposición

Aleación	$K_p \text{ (g}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1}\text{)}$	R^2
A1	1.14×10^{-16}	0.9801
A2	9.48×10^{-16}	0.9767

La Tabla 53 resume la ganancia de masa y velocidad de oxidación de las aleaciones A1 y A2. En ésta se observa que A1 y A2 exhiben alta resistencia a la oxidación a alta temperatura y sales fundidas, siendo sus velocidades de $0.1670 \mu\text{m/año}$ y $0.5350 \mu\text{m/año}$ para A1 y A2 respectivamente. La diferencia presentada entre las velocidades de oxidación de A1 y A2 se deben a la presencia de Nb, Ti, V y bajo contenido Ce en comparación a A2 [12,143].

Tabla 53. Ganancia de masa y velocidad de corrosión para A1 y A2 expuestas a sales fundidas a 550 °C y 720 °C.

Aleación	Ganancia de masa (mg/cm^2)	Velocidad de corrosión (mpy)	Velocidad de corrosión ($\mu\text{m/año}$)
A1	0.0110	0.0066	0.1670
A2	0.0353	0.0210	0.5350

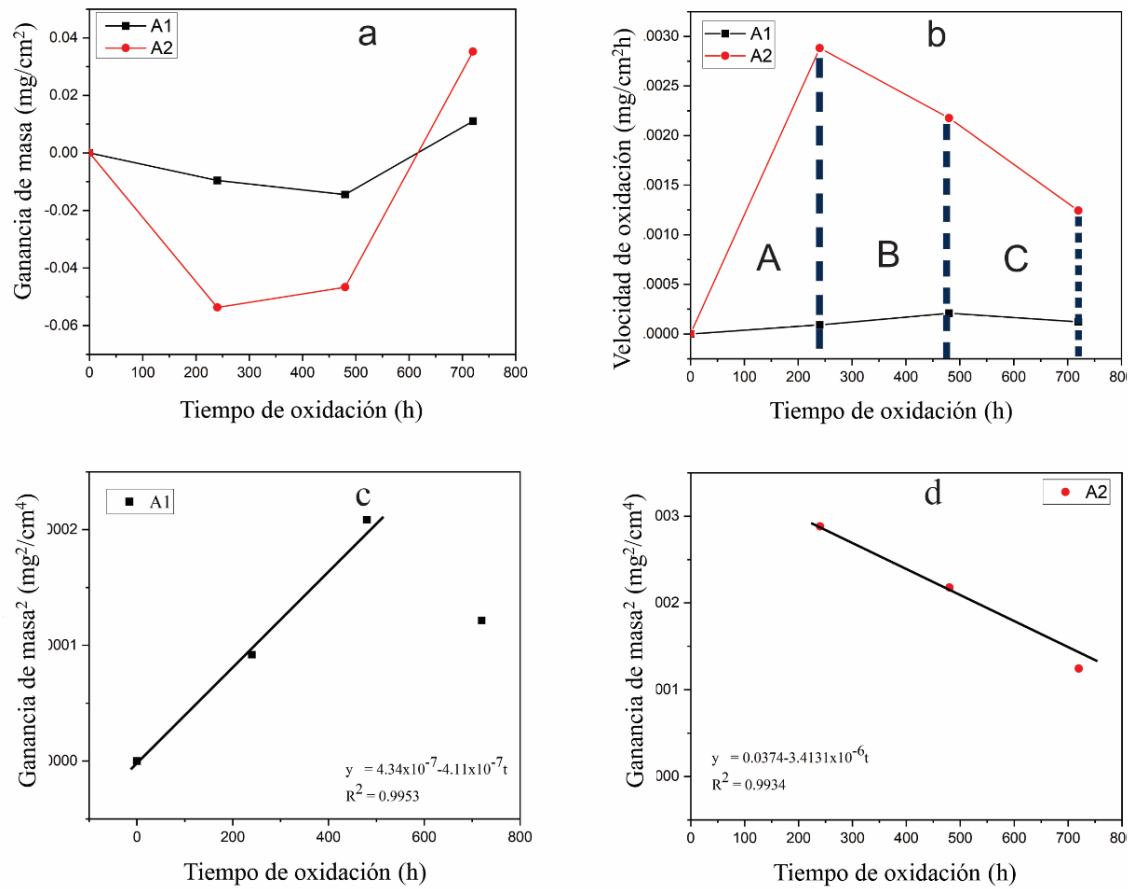


Fig. 74: Cinética de oxidación en A1 y A2. a) Curva de ganancia de masa, b) Velocidad de oxidación, c) Ajuste de la cinética de oxidación en A1 y d) Ajuste de la cinética de oxidación en A2. Fuente: Elaboración propia.

4.4.3.3 Composición y morfología de la película de óxidos

La composición y morfología de la película de óxidos formada sobre las aleaciones fue analizada mediante las técnicas de espectroscopia Raman, DRX y MEB con el objetivo de establecer una correlación con respecto a la cinética de oxidación de las aleaciones

4.4.3.3.1 Espectroscopia Raman.

La Fig. 75 muestra los espectros Raman de la superficie de óxido de los aceros A1 y A2 expuestos en sales fundidas a 550 °C por 720 h. El espectro obtenido para A1 exhibe la presencia de nueve picos espectrales correspondientes a una mezcla de óxidos constituido

de cromita, hematita, espineles y picos característicos de vibraciones reticulares de la movilidad de los cationes Na^+ y K) (Fig. 75a). Las bandas observadas a 229 cm^{-1} , 295 cm^{-1} , 411 cm^{-1} , 495 cm^{-1} y 1335 cm^{-1} característicos de la presencia de Fe_2O_3 [25,114]. Con respecto las bandas de Cr_2O_3 se encuentran ubicadas a 571 cm^{-1} y 700 cm^{-1} respectivamente [25,117]. Para la mezcla de óxidos de espineles (FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , NiFe_2O_4) las bandas características corresponden a la región entre 571 cm^{-1} y 700 cm^{-1} . Además, se observa la presencia de los y picos característicos de vibraciones reticulares de la movilidad de los cationes Na^+ a 70 cm^{-1} , 116 cm^{-1} y 156 cm^{-1} .

Para la aleación A2 el espectro Raman presento un leve desplazamiento de los picos característicos. Sin embargo, los óxidos caracterizados son análogos a los resultados presentado en A1. En este sentido A2 están constituidos por Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , espinelas y la presencia de sales. Los Espectros Raman obtenidos en A1 y A2 después de exposición a las sales fundidas a tiempos de 240, 480 y 720 h, demuestran que no existe diferencias significativas en las bandas vibracionales. Este comportamiento indica que no existe descomposición de la sal y existe un equilibrio de las sales en toda la prueba. Por otra parte, existe una estabilidad de los productos de corrosión, lo cual es observado en los espectros Raman de A1 y A2 ya que no existe formación de picos con el paso del tiempo.

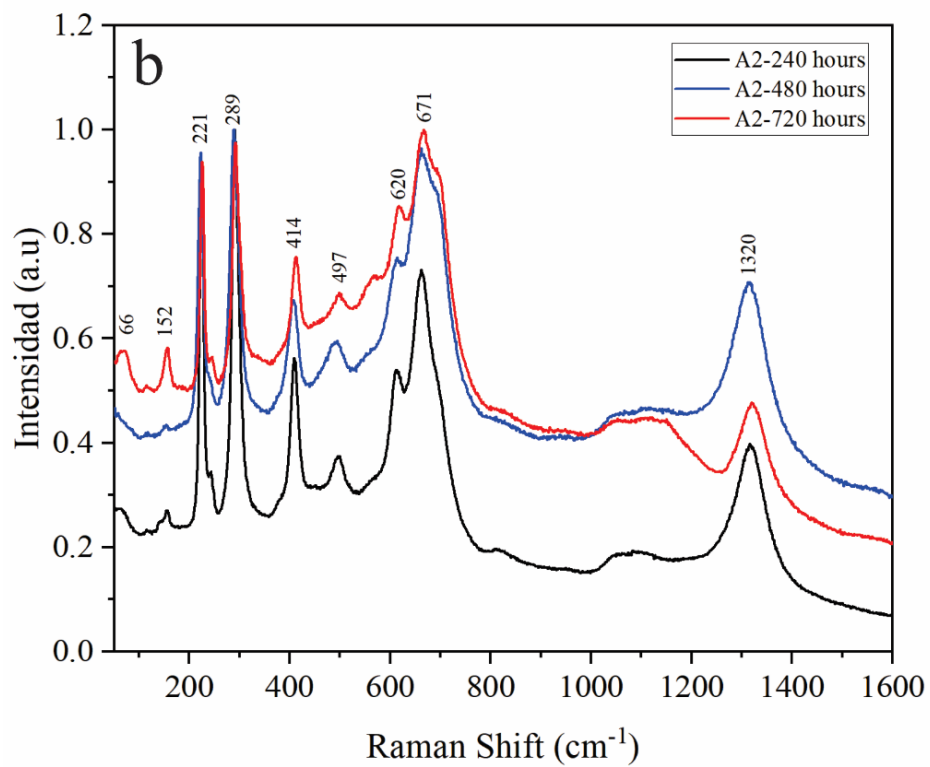
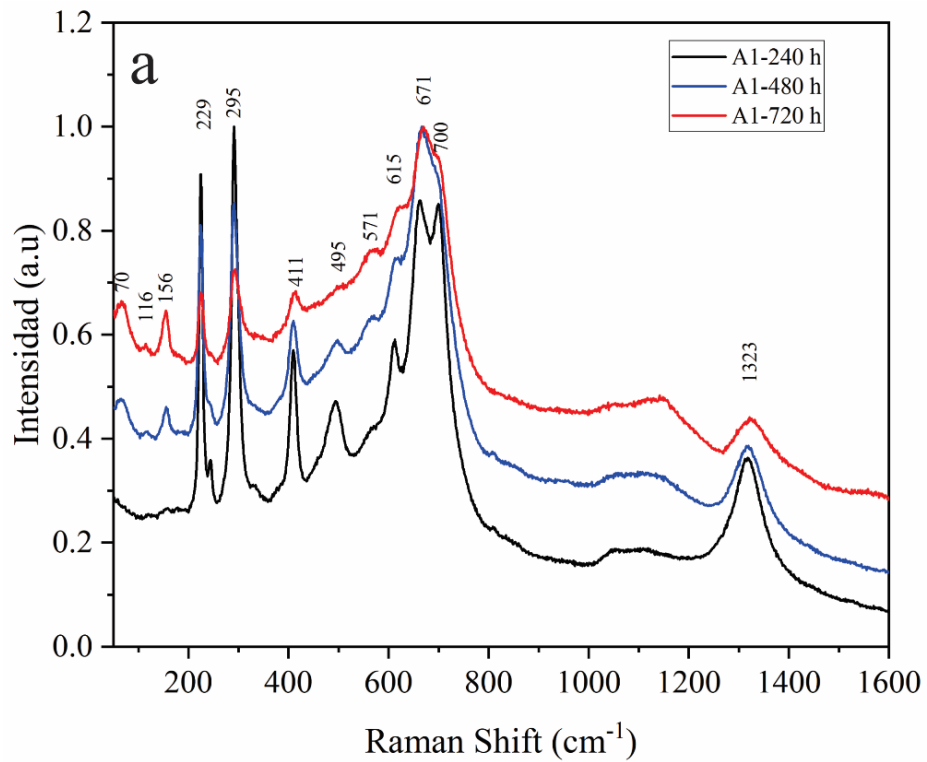


Fig. 75. Espectroscopia Raman para en sales fundidas. a) A1 y b) A2. Fuente: Elaboración propia.

4.4.3.3.2 Difracción de Rayos X

La Fig. 76 muestra los patrones de DRX de la capa de óxidos en A1 a tiempo 0, 240, 480 y 720 h en sales de $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ a 550°C . Transcurridos 240 h de exposición se mantiene la estructura austenítica a ángulos de fase de 43.5° , 50.5° , 74.5° (PDF-98-016-7668) y se formaron óxidos ricos en Fe_2O_3 a ángulos de fase de 24.18° , 33.22° , 35.60° , 40.91° , 57.08 64.16° (PDF 98-015-4153) y espinelas FeCr_2O_4 30.15° , 35.50° , 43.15° , 53.5° , 57.08 , 62.68 (PDF 98-015-4153) (Fig. 76b) [74,144]. También se presenta ángulos de fase de 29.41° , 35.4° , 39° , 47.9° , 48.4° y 65.1° correspondiente a la sal fundida de NaNO_3 (PDF 98-015-1381).

Después de 480 h de exposición, se mantiene las fases de presentadas de austenita, óxidos de espinelas FeCr_2O_4 , y Fe_2O_3 . Sin embargo, se observan altas intensidades en los picos de austenita y FeCr_2O_4 , siendo bajas las intensidades de los picos de Fe_2O_3 (Fig. 76c). Este comportamiento concuerda con la cinética de oxidación, en la cual existe una disminución de la ganancia de masa. Indicando por un lado que existe la formación de una capa estable de óxidos de FeCr_2O_4 y por otro lado alta resistencia del material al proceso de oxidación en sales fundidas. Finalmente, a 720 h de exposición en sales los patrones de DRX muestran que existe una alta resistencia del metal a la oxidación por la presencia de la estructura austenítica y la formación de una mezcla de óxidos de FeCr_2O_4 , y Fe_2O_3 . (Fig. 76d).

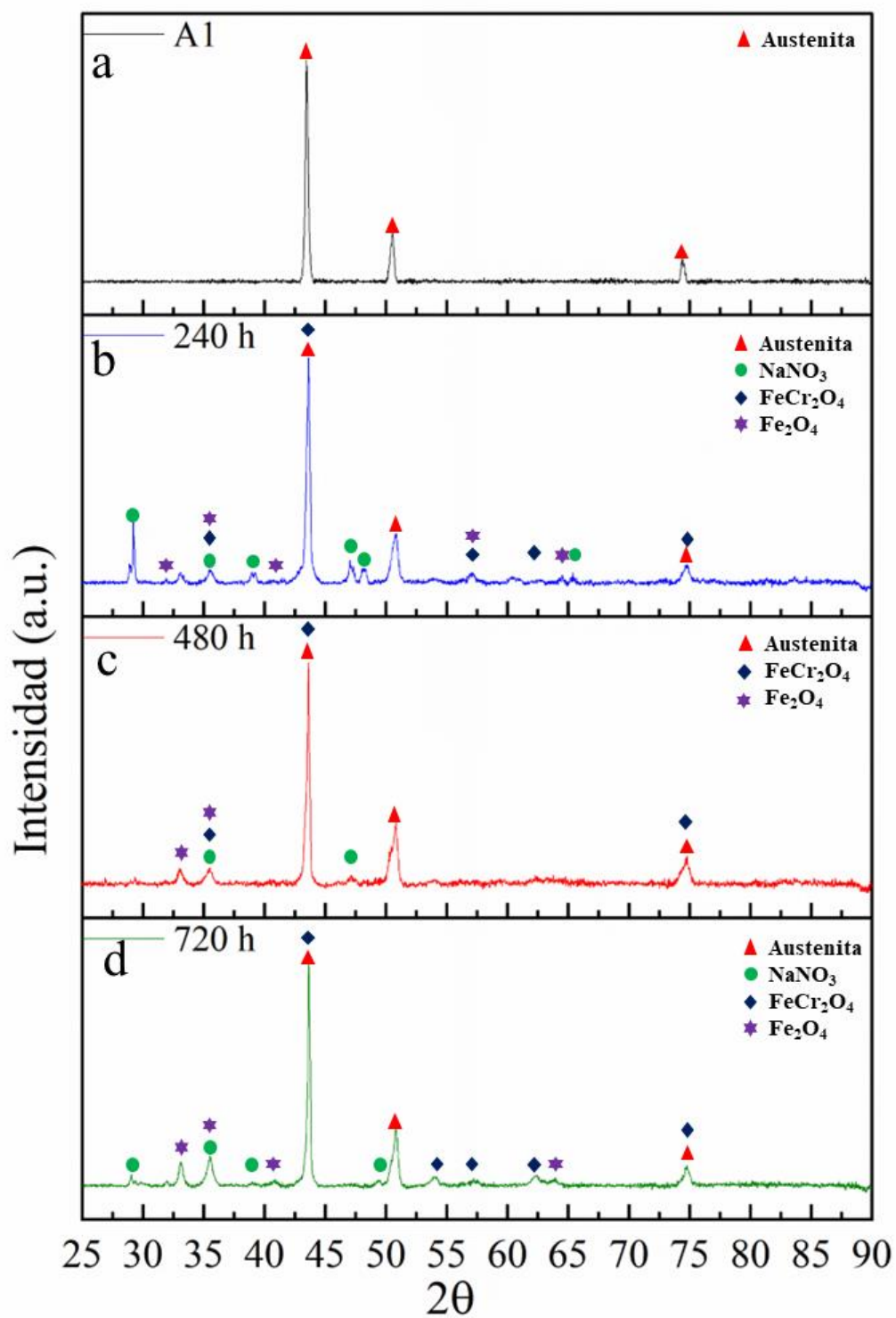


Fig. 76. Difracción de rayos X de Al en sales fundidas. a). 0 h, b). 240 h, c).480 h y d) 720h. Fuente: Elaboración propia.

En lo que respecta a la aleación A2 se muestra un patrón DRX similar a A1 después de 240 h de exposiciones, se observan la presencia de austenita, Fe_2O_3 y FeCr_2O_4 , con ángulos iguales a los especificados en A1 (Fig. 77b). La diferencia entre los óxidos para A1 y A2, se observa en la intensidad de los picos proporcionados en A2. En el cual existe picos más intensos de Fe_2O_3 . Este comportamiento coincide con la cinética de oxidación, en el cual A2 presento un mayor incremento en la oxidación con respecto a A1. Esto es debido a que a una mayor formación de óxidos de Fe_2O_3 el cual genera una capa no protectora, permitiendo el acceso de las sales a lo largo de la matriz, por lo cual presenta una cinética de oxidación más alta.

A 480 h de exposición existe una disminución de la fase de óxidos de espinelas FeCr_2O_4 , mientras la formación de Fe_2O_3 permanece constante (Fig. 77c). Luego de 720 h de exposición existe una resistencia del metal a la oxidación por la presencia de la estructura austenítica y la formación de una mezcla de óxidos de FeCr_2O_4 , y Fe_2O_3 . (Fig. 77d). Al igual que en A1 existe la presencia de la sal fundida de NaNO_3 a ángulos de fase de 29.41° , 35.4° , 47.9° , 48.4° y 65.16° correspondiente a la sal fundida de (PDF 98-015-1381)[36,145]. En función de los resultados y la indexación de los patrones de DRX se puede inferir que las composiciones de las películas de óxidos en los aceros A1 y A2, son mezclas de óxidos de FeCr_2O_4 , y Fe_2O_3 . Asimismo, existe una alta resistencia de A1 y A2 a la oxidación en sales fundidas, ya que se mantiene la estructura austenítica después de 720 h de exposición. La formación de la espinela de FeCr_2O_4 es atribuido a los radios iónicos y arreglos de electrones externos similares que se presentan el Fe, Cr, Mn y Ni ($\text{Fe}-3d^64s^2$, $\text{Cr}-3d^54s^1$, $\text{Ni}-3d^84s^2$ y $\text{Mn}-3d^54s^2$)[104][123]. Las actividades químicas de estos elementos son similares lo cual le permite coexistir en el óxido a alta temperatura. Debido a esto, los compuestos formados pueden intercambiarse entre sí con los iones O^{2-} para formar nuevos espineles. La diferencia encontrada en las intensidades de los patrones de difracción para las fases presentadas en A1 y A2, demuestra que existe una relación con la cinética de oxidación de los aceros. Puesto que se observó que para el acero A2 existe una mayor formación de Fe_2O_3 , el cual no genera una capa estable y permite la

difusión hacia el interior de los iones O^{2-} por lo cual la cinética de oxidación es más rápida con respecto A1. Sin embargo, las ganancias de masas son bajas para A2 y existe una buena resistencia ya que se mantiene la estructura austenítica Mientras en A1 existe una alta formación de espineles de $FeCr_2O_4$, los cuales se ha reportado como óxidos protectores.

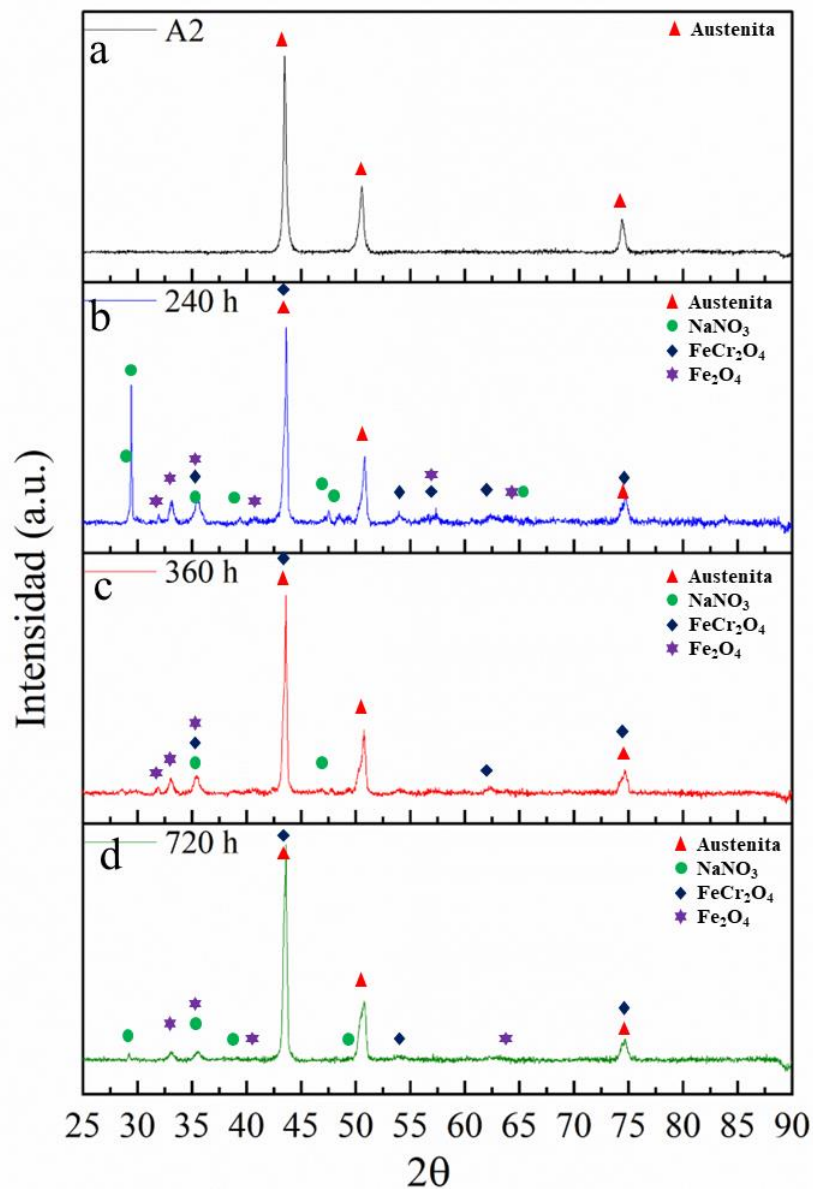
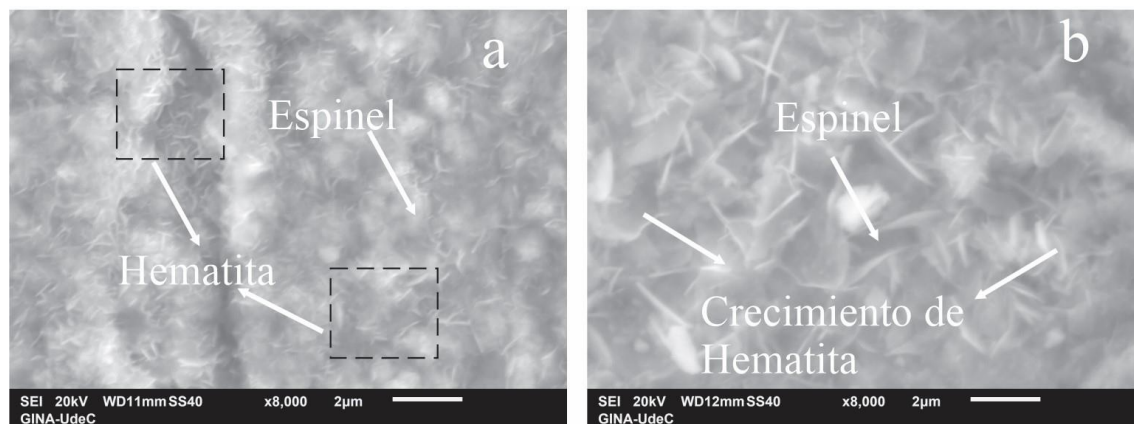


Fig. 77. Difracción de rayos X de A2 en sales fundidas. a) 0 h, b) 240 h, c) 480 h y d) 720h. Fuente: Elaboración propia.

4.4.3.4 MEB, EDS y Mapeo de la aleación A1

La morfología de los óxidos superficiales en los aceros fue observada a 240 y 720 h después de la exposición a 550 °C en sales fundidas. La Fig. 78 a-b revela una superficie regular, constituida por zonas continuas y capas de óxidos rugosos para la aleación A1. A 240 h de exposición el óxido formado está constituido principalmente por una mezcla de pequeñas estructuras de espinelas y láminas de hematita. Se observa que los óxidos pequeños se distribuyeron difusamente entre los intersticios de los gránulos y espinelas [25,122]. Lo cual permite una capa de óxido continua, no porosa y protectora, confiriéndole una alta resistencia a la corrosión en sales fundidas. Transcurridas 480 h de exposición en las sales existe un crecimiento competitivo entre las espinelas y las láminas de hemáticas. Este resultado concuerda con los ensayos de DRX y Raman, en el cual no se presenta cambios de la estructura cristalina y picos adicionales. De igual forma se observa una capa estable y no porosa. Al evaluar capa de óxidos a 720 h de exposición se muestra un comportamiento similar a 480 h, pero un crecimiento de espinelas y las láminas de hematitas producto de tiempo de exposición al medio agresivo.



La sección transversal de las películas de óxidos formadas sobre los aceros a 240, 480 y 720 h a 550 °C en sales fundidas se muestra en la Fig. 79. Después de 240 h de exposición

se observó capa de óxido en A1 es delgada, compacta y no presenta zonas con grietas o porosidades a lo largo de la matriz. Además, existen la formación de óxidos internos de diferentes tamaños que permite mantener anclado el óxido con la finalidad de evitar que se desprenda (Fig. 79a). Transcurridas 480 h de exposición existe una pérdida de la capa de oxido exterior (Fig. 79b). Esta pérdida de capa en A1 puede ser atribuida a la disolución de óxidos de hematita, los cuales no presentan una buena adherencia sobre la matriz. Para 720 h de exposición se observó el crecimiento de la capa de oxido y se presenta una buena adherencia entre la capa de oxido y la matriz[146]. Esto puede ser confirmado al ver la Fig. 79c, en la cual no existe grietas internas entre la capa de oxido y la matriz para la aleación A1. También se detalla una superficie rugosa sin la presencia de acículas laminares de hematita. Esta excelente adherencia de la capa de oxido y formación de óxidos y espineles de Cr le confiere a la aleación A1 un excelente comportamiento a la corrosión en sales fundidas. Estos resultados de la morfología superficial y transversal de los óxidos presentado a los diferentes tiempos demuestran que existe una relación entre la cinética de oxidación y la formación de óxidos protectores.

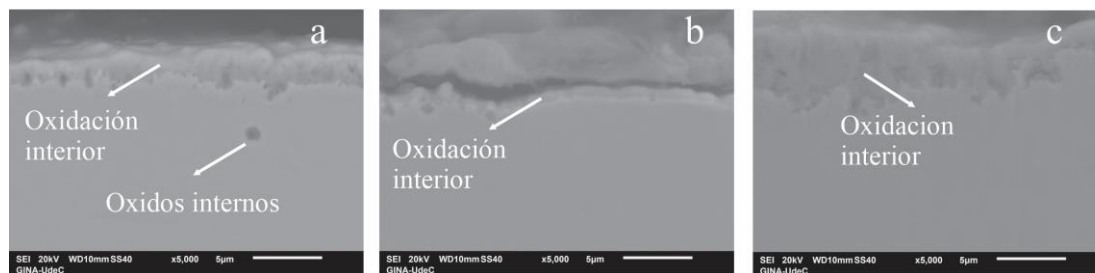


Fig. 79. Sección transversal de A1 expuestas a sales fundidas a 550 °C. a) 240 h, b) 480h c) 720h. Fuente: Elaboración propia.

El análisis de composición química en A1 se realizó después de 720 h de exposición. La Fig. 80a muestra las secciones de análisis EDS y los resultados se resume en la Tabla 54. Se determinó que la capa de oxido exterior estaba formada por FeCr_2O_4 , MgO y Fe_2O_3 y sales fundidas (NaNO_3 y KNO_3). La zona interior está constituida por FeCr_2O_4 , NiCr_2O_4 y Fe_2O_3 según composición elemental respectiva. Al evaluar la composición química en la periferia y hacia el interior de la matriz de la aleación, se puede observar que el contenido de Cr es bajo en la periferia (1.07 % Cr) aumenta hacia el interior de la matriz

(24.37 % Cr). Este comportamiento mostrado por el Cr indica que existe una cinética de difusión lenta de este sobre la matriz. En el Fe existe una difusión rápida lo cual es observado en la composición elemental del 1-3. Por otra parte, se observó que existe una difusión de las sales del exterior al interior de la matriz de la aleación y baja difusión del O₂ sobre las películas de oxido formadas en los puntos 1-3 evaluados. Sin embargo, existe una excelente capa de oxido formada que impide que el que O₂ llegue al interior de la matriz de la aleación (punto 4 y 5). La composición química en el punto 5 muestra que la matriz no ha sido afectada por la exposición de las sales y la difusión del oxígeno [143].

Tabla 54. Análisis EDS de la sección transversal de A1.

A1	Cr	Mn	Fe	Ni	O	Mo	Na	K	Mg	Producto
1	1.07		12.68	1.93	54.56		3.35	0.63	17.47	FeCr ₂ O ₄ , MgO y Fe ₂ O ₃ , NaNO ₃ y KNO ₃
2	6.06		46.13	2.87	40.93		2.07		1.47	FeCr ₂ O ₄ , NiCr ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ NaNO ₃
3	9.45		43.68	3.34	38.54		0.71		1.26	FeCr ₂ O ₄ , NiCr ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ NaNO ₃
4	10.13	0.27	52.68	34.81		1.15				FeCr ₂ O ₄ , MnCr ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃
5	24.37	0.40	50.37	21.24		1.66				Matriz

Para confirmar los resultados obtenidos mediante MEB-EDS se realizó un mapa elemental en conjunto RGB, indicando una capa de oxido exterior y otra interior, estable, no porosa y adherente. La Fig. 80a muestra la combinación de la distribución elemental del Fe, Cr, y O (Fig. 80b-d) en la capa de oxido evaluada. La combinación de los colores en la distribución elemental Fe, Cr y O, muestran que la capa de oxido presenta es mezcla de óxidos de cromo, hematita y espineles. La Fig. 67d muestra la difusión del O₂ sobre la capa de oxido exterior y su avance a lo largo de la matriz del acero, indicando que la capa protectora de oxido no impide la difusión del agresivo (O₂). Por otra parte, se observa que el Fe difunde a una mayor cinética que el Cr (Fig. 80b-c).

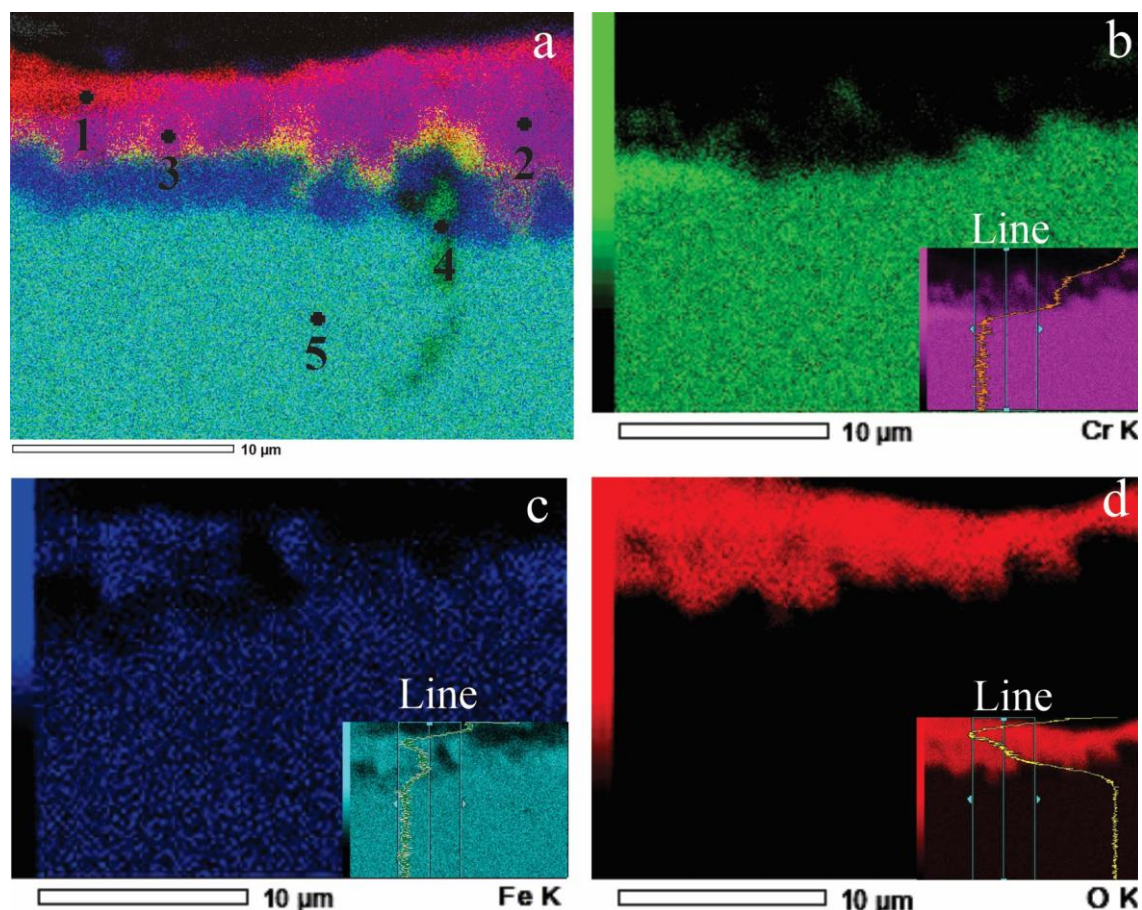


Fig. 80. Mapa elemental de A2 después de 720 h de exposición en sales fundidas. Fuente: Elaboración propia.

4.4.3.5 MEB, EDS y Mapeo de la aleación A2

La morfología de los óxidos de A2 es presentada en la Fig. 81 a-b. En las primeras 240 h de exposición se observó una morfología similar a A2. Sin embargo, el tamaño de los óxidos de hematita y espinelas son más grandes por lo cual no existe una excelente distribución de los óxidos pequeños en los intersticios. Debido a este comportamiento A2 presenta una mayor ganancia de masa. Pero la formación de una capa de oxido continua le confiriéndole buena resistencia a la corrosión en sales fundidas. Transcurridas 480 h de exposición en las sales, se espera un crecimiento de los óxidos de hematita y espinelas, lo cual es producto del tiempo de exposición y la difusión de los elementos desde el interior de la matriz hacia la periferia. Luego de 720 h de exposición se observó que la capa de

óxidos formados consistía en mayor proporción de hematita y se presentan pequeñas espinelas. La Fig. 81b muestra el crecimiento de hematita en la aleación A2. Estos resultados concuerdan con la cinética de oxidación en el cual A2 presento una mayor ganancia de masa. Así mismo los espectros de DRX y RAMAN confirmaron la presencia de los óxidos de hematita, espinelas y no se presenta cambios de la estructura cristalina y picos adicionales.

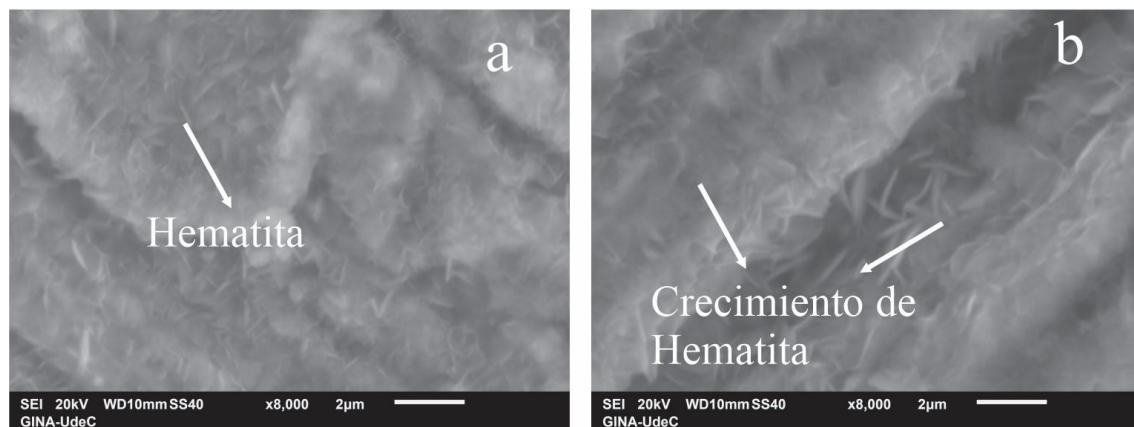


Fig. 81. Morfología superficial de A1 expuestas a sales fundidas. a) 240 h y b)720h. Fuente: Elaboración propia.

Las superficies oxidadas del acero austenítico A2 exhibió una mezcla de láminas de hematitas, espinelas y óxidos de mayor tamaño en comparación con A1. Lo cual ocurrió en los tres periodos de tiempo de evaluación en sal fundida. Este crecimiento de óxidos de hematita no permite una distribución de los óxidos pequeños en la capa de oxido por lo cual existe una cinética más rápida de A2. Por otra parte, la formación de espinelas de Cr genera una mayor protección contra la corrosión en sales fundidas por lo cual A1 y A2 presentaron un excelente comportamiento a la corrosión. En este sentido la adición de Ce cumple un papel importante, ya que un incremento de un orden de magnitud puede desmejorar las propiedades de oxidación. Es decir, la modificación del contenido de los elementos estabilizadores y Ce, pueden causar cambios en la difusión de los elementos aleantes Fe, Ni, Cr. Provocando la formación de capas estables, porosas o un comportamiento contrario que desfavorece la protección del acero. Estudios realizados

por Shucaí y col demuestran que la adición de Ce puede promover la oxidación selectiva de Cr y la formación de capa de óxido protectora. Sin embargo, el incremento del contenido de Ce puede inducir efectos adversos en la estabilidad y adherencia de la capa protectora [25,123].

La aleación sección transversal en A2 a 240 h de exposición a sales muestra una capa de óxido más delgada y menos compacta (Fig. 82a) y la formación de óxidos internos de mayor tamaño que A1. Se observa de manera adicional como la sal entra en la zona superficial de la capa de óxido. Luego de 480 h de exposición se espera la formación de dos capas de óxidos (Fig. 82b). La capa de óxido exterior de características porosas, no adherentes y con vacíos, los cuales permiten la entrada del agente agresivo a la matriz. La capa interior con estructura más compacta y no porosa. Además, existen la formación de óxidos internos de diferentes tamaños que permite mantener anclado la capa interior al óxido con la finalidad de evitar que se desprenda. Esta característica le proporciona a A2 una menor ganancia de masa y por lo tanto una menor de la velocidad de corrosión. Finalmente, a 720 h se observó el crecimiento de la capa de óxido y se presenta una buena adherencia entre la capa de óxido y la matriz (Fig. 82c) confiriéndole a A2 una mayor protección del medio agresivo [104].

Sin embargo, al comparar las capas de óxidos después de 720 h, se observa que el consumo de la matriz de la aleación A2 es mayor para lograr la formación de una capa estable en comparación con A1. Además, A1 presenta capas adherentes, no porosa y estables, lo cual le confiere una excelente protección a la corrosión en sales fundidas en comparación a A2. Asimismo, no existe formación de óxidos internos entre capas, ni la presencia de grietas internas entre la capa de óxido y la matriz para la aleación A1 y A2 [107].

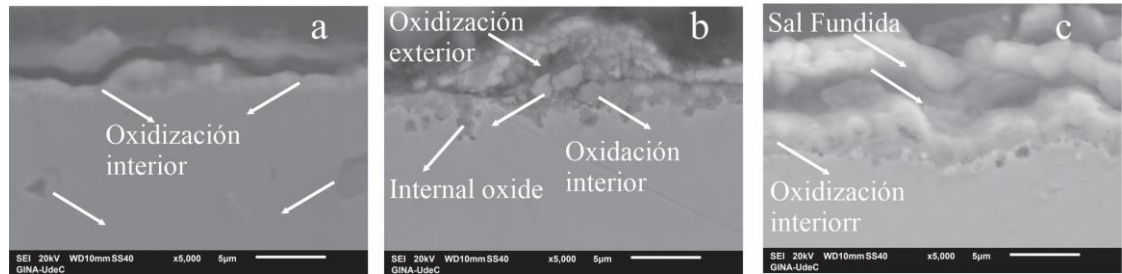


Fig. 82. Sección transversal de A2 expuestas a sales fundidas a 550 °C. a) 240 h, b) 480 h y c) 720 h. Fuente: Elaboración propia.

Los resultados del análisis de EDS en A2 (Fig. 83) se enumeran en la Tabla 55, se realizó un EDS puntual en cinco zonas con el objetivo de determinar la composición química. Se obtuvo que la capa de óxido exterior presento Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO y sales (punto 1) y la zona interior está constituida por mezclas de NiFe_2O_3 , FeCr_2O_4 y Cr_2O_4 (puntos 2-3) según composición elemental respectiva. En A2 se observó que existe una alta difusión de Fe a lo largo de la matriz por lo cual se espera que exista una mayor capa de óxidos de hematita. Este comportamiento estaría indicado que existe una difusión entre el Fe y Cr, lo cual es producto de sus actividades química y radio iónico [104,123]. Además, según la composición química el Fe presenta una mayor velocidad de difusión, lo cual explicaría porque la cinética de oxidación es más alta para A2. Por otra parte, existe una mayor difusión de O_2 hacia el interior de la matriz (Fig. 83) lo cual se ve reflejado en la composición química del punto 3, donde se obtuvo la presencia de 43.63 % O y un incremento de %Fe en la matriz.

El análisis realizado mediante mapas elementales en conjunto RGB en A2, indican que la capa de óxido de A2 es menos estable y más porosa, lo cual permite la difusión de O desde el exterior hacia el interior de la matriz. Este comportamiento le confiere una menor resistencia a la oxidación; es decir una mayor ganancia de masa en comparación a A1. Por otra parte, existe una diferencia entre el mecanismo de difusión de los elementos Fe, Cr y Ni en las dos aleaciones evaluadas., siendo los elementos Cr y Fe los afectados en la difusión de las aleaciones evaluadas. En este sentido la adición de un orden de magnitud de Ce puede influenciar la cinética de difusión de las aleaciones, favoreciendo o no la

formación de las capas de óxidos protectoras y estables. El análisis realizado mediante mapas elementales en conjunto RGB y EDS composicional en los aceros A1 y A2, concuerdan con los DRX y Raman, los cuales indicaban la presencia de productos de corrosión formado por hematita, óxidos de cromo y espinelas.

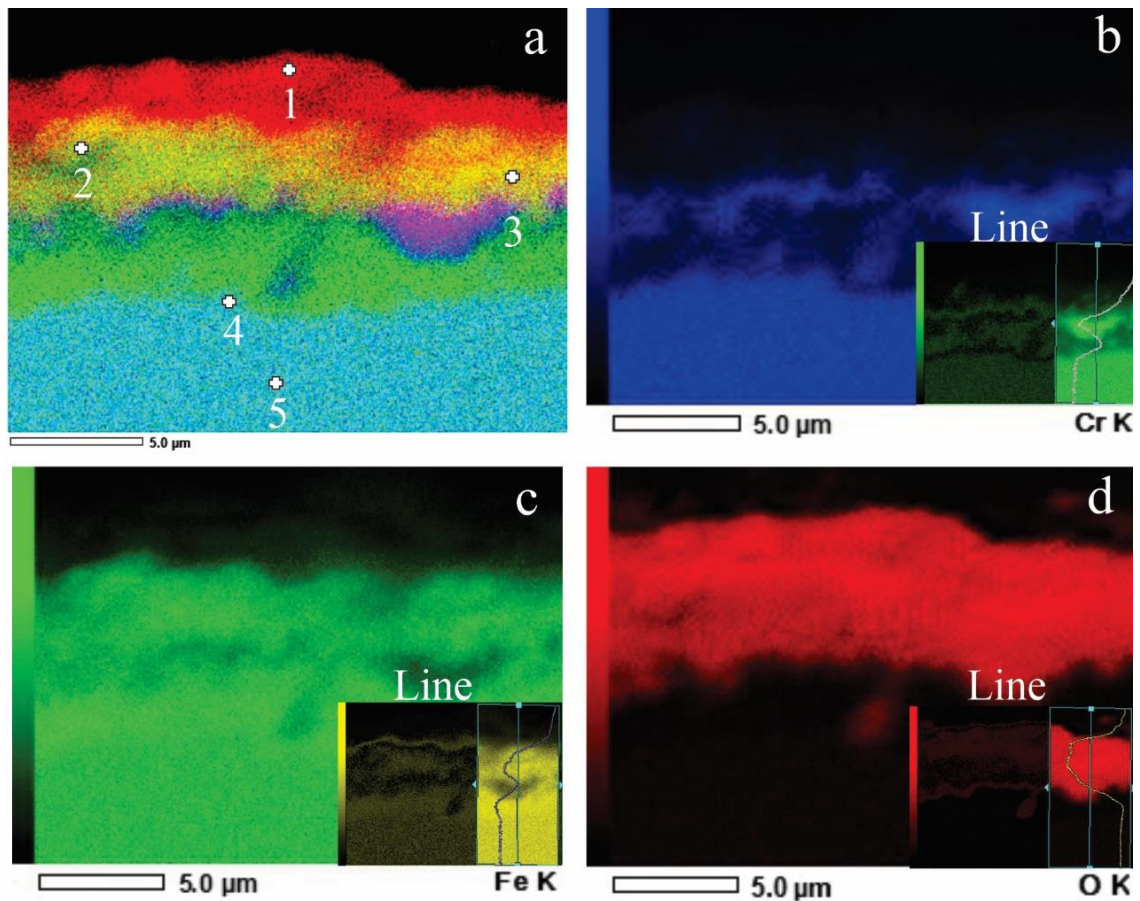


Fig. 83. Mapa elemental de A2 después de 720 h de exposición en sales fundidas. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 55. Análisis EDS de la sección transversal de A2.

A2	Cr	Mn	Fe	Ni	O	Mo	Na	K	Mg	Producto
1	5.22	1.74	45.64	2.97	14.93		1.16	0.46	15.62	Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , MgO, NaNO ₃ KNO ₃
2	9.29		43.88	6.47	38.15					NiFe ₂ O ₃ , FeCr ₂ O ₄ y Cr ₂ O ₄
3	4.08		38.41		43.36		0.79	3.57	8.53	NiFe ₂ O ₃ , FeCr ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₄ NaNO ₃ KNO ₃
4	11.47		38.20	28.56	17.58	3.46				NiFe ₂ O ₃ , FeCr ₂ O ₄ y Cr ₂ O ₄
5	24.76	0.48	51.39	20.22		1.57				Matriz

4.4.3.6 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Se determino la composición de la capa superficial de los óxidos mediante XPS en los aceros a 550 °C y 720 h. La Fig. 84 muestra el espectro característico de los óxidos de A1 y A2 inspeccionados. El análisis del espectro revela la presencia de Fe, Ni, Mn, O y C en la capa de oxido superficial de A1 y A2.

Con el fin de determinar e identificar los estados químicos de los elementos presente en la composición de película de óxidos se realizaron los espectros de alta resolución. Las Fig. 84a y b muestran los espectros de alta resolución para los elementos Fe y Mn. En las figuras se observa curvas compuestas por múltiples picos, esto es debido a que el Cr, Fe, Mn y Ni son metales de transición, por lo cual existen diferentes en sus estados de oxidación. En este sentido el análisis de los picos de XPS, requirió unos análisis en función de los niveles de energía de los orbitales. Dado que todos los niveles de energía de los orbitales dan lugar a dos posibles estados de energía de enlace o múltiples. Por lo cual, el análisis de las curvas no puede deconvolucionarse en un solo pico característico simétrico (gaussiano) ya que existe más de un estado de oxidación de los elementos presentes [126,127].

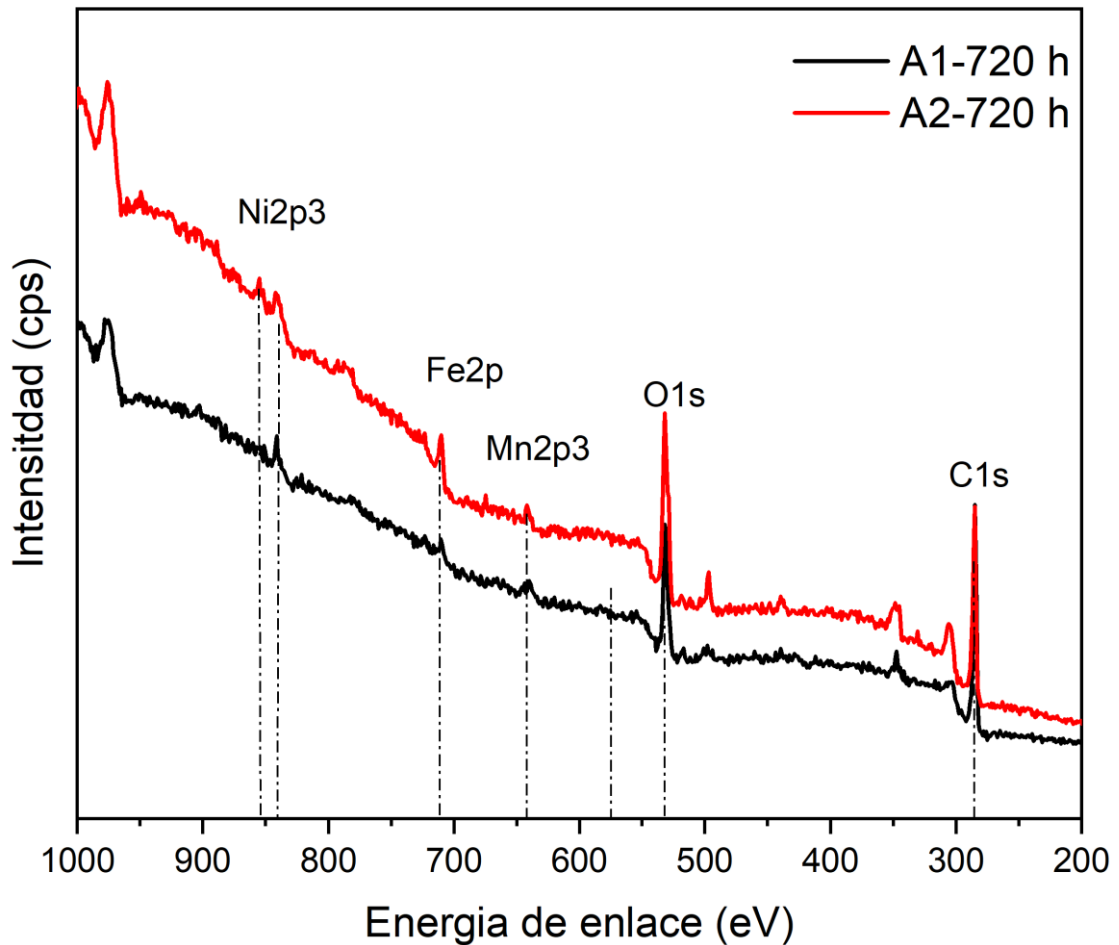


Fig. 84. Análisis XPS de las aleaciones oxidadas a 550 °C y 720. Fuente: Elaboración propia.

Para la aleación A1 el espectro de alta resolución del $\text{Fe}2p_{3/2}$ exhibe tres componentes en las bandas de energía de 712.1 ± 0.7 eV, 710.4 ± 0.5 eV y 708.4 ± 0.2 eV, las cuales probablemente corresponde a Fe_2O_3 , FeCr_2O_4 y Fe_3O_4 (Fig. 85a). Según literatura la formación de FeCr_2O_3 , proviene de la disolución del Cr en magnetita y la forma de la estructura espinela del FeCr_2O_4 presenta una mayor resistencia a la oxidación que los óxidos simples provenientes de Fe a energía de enlace de 708.6 y 710.8 eV (formación de FeO y Fe_2O_3). La Fig. 85b muestra cinco bandas características de $\text{Mn}2p_{3/2}$, los óxidos están constituidos por MnCl_2 (643.9 ± 0.8 eV), MnO_2 (642.9 ± 0.8 eV), mezcla de óxidos binarios de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ (641.2 ± 0.2 eV), MnFe_2O_3 (639.8 ± 0.5 eV) y MnCr_2O_3 (640.4 ± 0.5 eV) respectivamente.

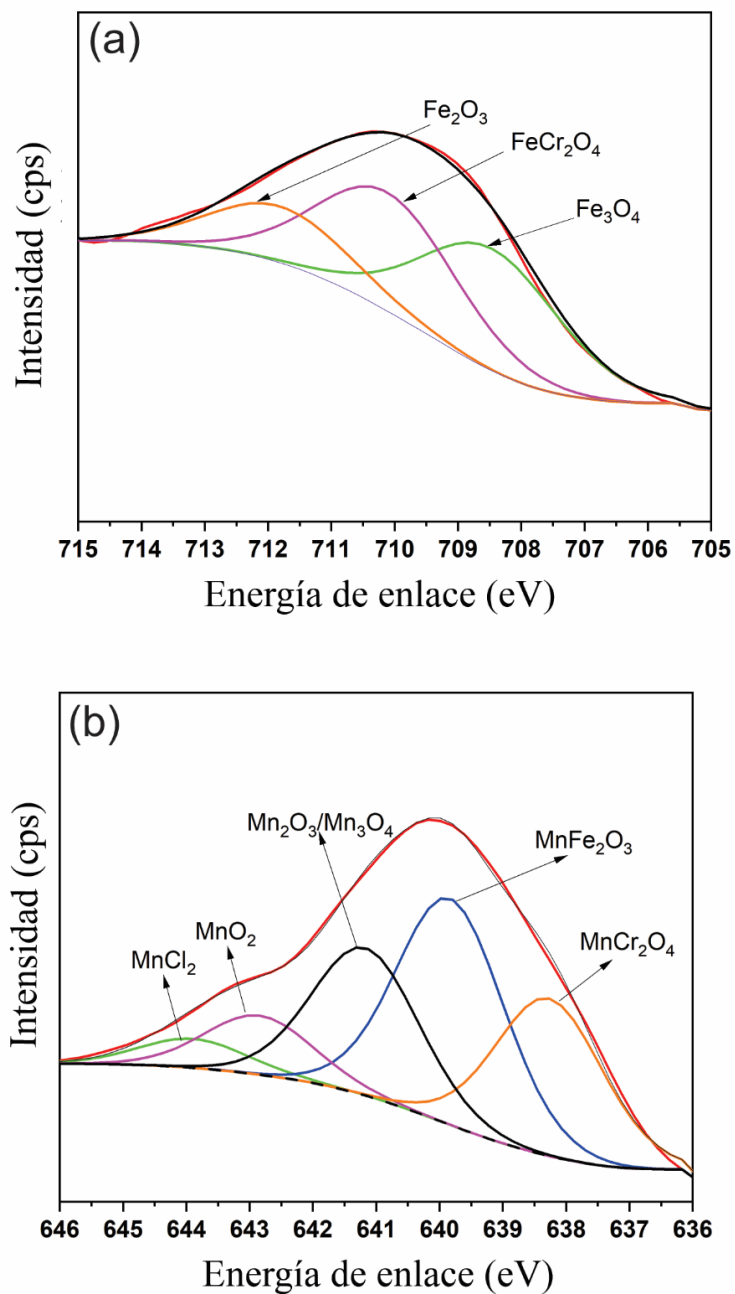


Fig. 85. Espectro XPS de alta resolución de A1. a) Fe 2p_{3/2} y b) Mn 2p_{3/2}. Fuente: Elaboración propia.

En la aleación A2 los espectros de alta resolución del Fe2p_{3/2} exhibe tres componentes en las bandas de energía de 712.3 ± 0.5 eV, 710.6 ± 0.9 eV y 709.2 ± 0.3 eV, las cuales probablemente corresponde a Fe₂O₃, FeCr₂O₃ y Fe₃O₄ (Fig. 86a). La mayor intensidad en

las bandas del $\text{Fe}2p_{3/2}$ corresponde a Fe_2O_3 (712.9 ± 0.4 eV) lo cual concuerda con el análisis MEB-EDS, RAMAN y DRX, en el cual se observó la hematita en mayor proporción en la aleación. Por otra parte, los espineles de FeCr_2O_3 presente en el espectro de $\text{Fe}2p_{3/2}$, le confiere a A2 resistencia a la oxidación a alta temperatura en menor proporción que A1. Esto es debido a que A2 presento un mayor contenido Fe_2O_3 en la capa de oxido [25,56,147,148].

En la Fig. 86b se detalla la deconvolucion del espectro de Mn, observándose que los óxidos están constituidos por MnO_2 (643.6 ± 0.1 eV), mezcla de óxidos binarios de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ (642.1 ± 0.3 eV), MnFe_2O_3 (640.5 ± 0.4 eV) y MnCr_2O_3 (639.3 ± 0.5 eV) respectivamente. Además, se muestra que la mayor intensidad del espectro corresponde a la espinela de MnFe_2O_3 , lo cual corresponde con la morfología superficial observada en la aleación A2. En lo que respecta al espectro del Ni mostro la presencia de tres bandas de energía a 856.6 ± 0.4 eV, 854.8 ± 0.6 eV y 851.9 ± 0.2 eV, las cuales corresponde a la formación de NiCr_2O_4 , Ni_2O_3 y Ni (Fig. 86c). Se observo que la intensidad más alta se encuentra en le banda del Ni, lo cual es de esperarse ya que este elemento tarda mayor tiempo en difundir desde la matriz a la periferia.

Los porcentajes de fases de óxido detectados en las películas de óxido superficial de los aceros en sales fundidas se muestra en la Fig. 87. El análisis muestra que la adición de un orden de magnitud de Ce y bajo contenido de Nb en la aleación A2, genera un incremento de las Fe_2O_3 y una disminución de FeCr_2O_4 ocasionado una mayor ganancia de masa con respecto a A1 (Fig. 87a). Este comportamiento también fue presentado en la Fig. 87b en el cual existe un incremento de las espinelas de MnFe_3O_4 una disminución del MnO_2 el cual puede prevenir de la difusión de los iones Mn permitiendo un efecto antioxidante. El análisis de los resultados de XPS concuerda con los observado en RAMAN, DRX y MEB.

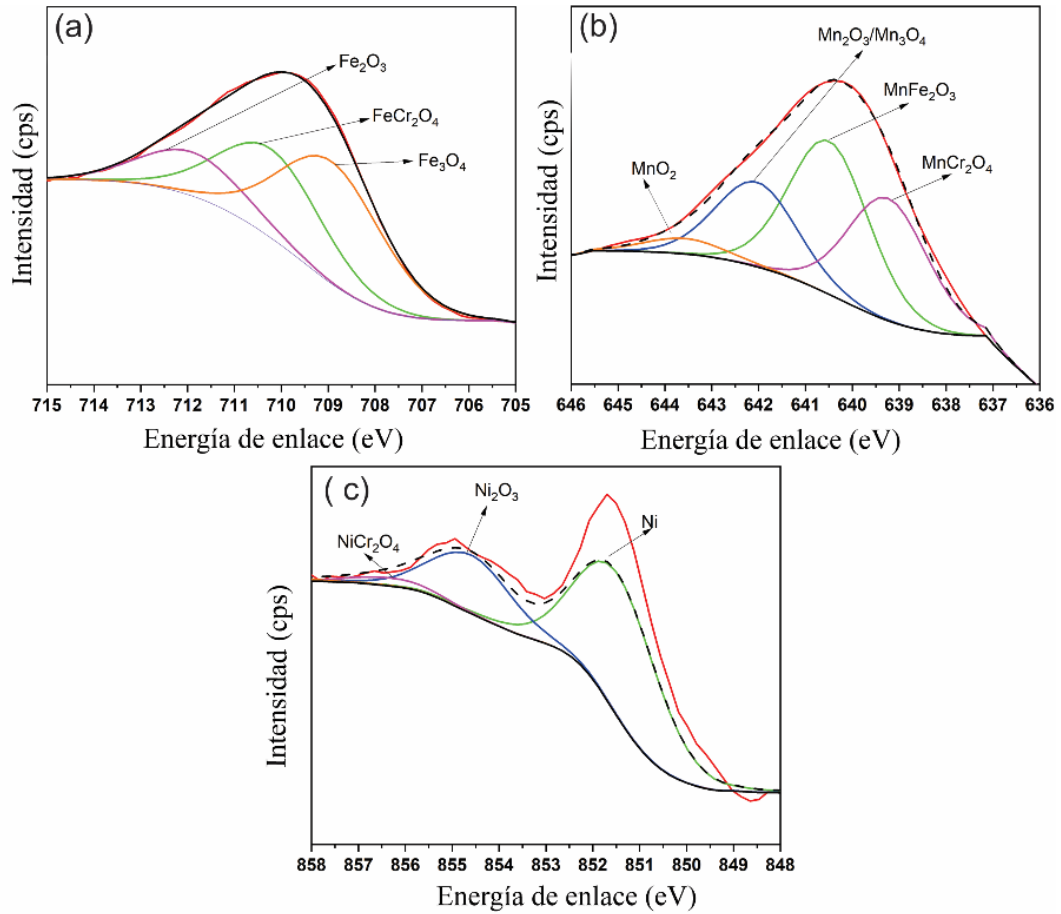


Fig. 86. Espectro XPS de alta resolución de A2. a) Fe 2p_{3/2}, b) Ni 2p_{3/2}. y c) Mn 2p_{3/2}. Fuente: Elaboración propia.

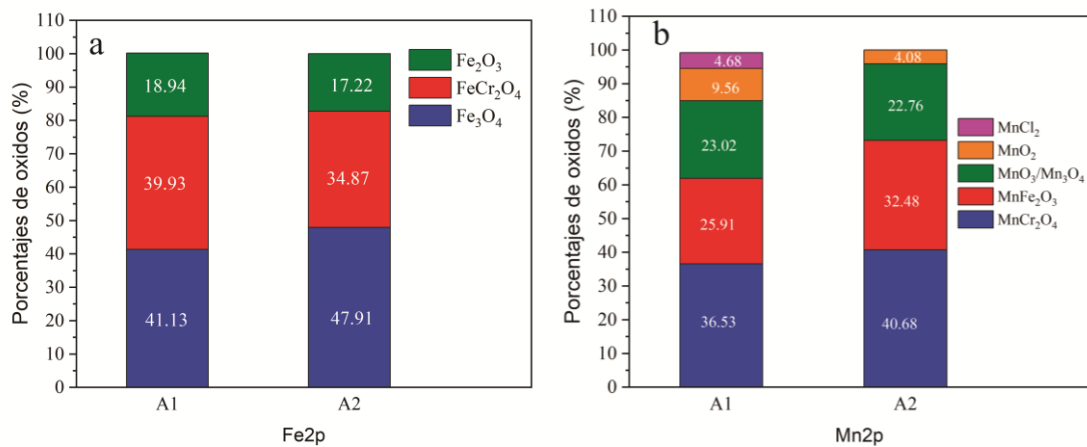


Fig. 87. Porcentajes de óxidos a 550 °C y 720 h. a) Fe2p y b) Mn2p. Fuente: Elaboración propia.

4.4.3.7 Evolución microestructural

La Fig. 88 y 89 muestra la representación obtenida de los aceros superausteníticos (A1 y A2) expuestos a 550 °C y sal fundida. Al exponer las muestras en sales fundidas a 550 °C, ocurre la difusión de Cr a través de los límites de grano hacia la interfase oxido/matriz. Esta difusión del Cr y su interacción con iones en exceso de los iones O^{-2} (sales de $NaNO_3$ y KNO_3) permite la formación de una capa estable de Cr_2O_3 (amarilla). Sin embargo, la alta temperatura de exposición incrementa la cinética de difusión de otros elementos aleantes como Fe permitiendo formarse Fe_3O_4 y FeO (zona morada).

A medida que transcurre el tiempo de exposición en sales la matriz debe proporcionar un alto contenido de Cr para mantener el crecimiento de la capa protectora Cr_2O_3 . La interacción de Cr y Fe sobre la superficie en contacto con las sales fundidas permite la formación de sales solubles de Na_2FeO_4 , K_2FeO_4 y $NaCr_2O_3$ las cuales por el proceso de fusión son retiradas de las aleaciones. El acceso de los iones O^{-2} (zona roja) al interior de la capa de oxido permite la formación de manera simultánea de espínelas y diferentes óxidos en la zona interna de la matriz mediante reacciones en estado sólidos. Este proceso es controlado generalmente por las sales ya que la descomposición de esta puede traer consigo la generación de una mayor cantidad de iones O^{-2} , incrementando la velocidad de oxidación. El incremento de la actividad del oxígeno en la zona interior produce la creación de nódulos y promueve la oxidación interna a su vez de Cr, Mn, conduciendo al enriquecimiento local de Fe (zona azul). Este Fe se oxida y se mezcla con las partículas internas de oxido formando espínelas de $FeNiO$, $FeMn_3O_4$ y $FeCr_2O_4$ [142,146].

Después de 720 h de exposición la aleación está constituida múltiples capas. La primera capa y segunda capa de oxido está formada por una película delgada de resto de los óxidos de Fe_3O_4 , FeO, Cr_2O_3 , Na_2FeO_4 , K_2FeO_4 y $NaCr_2O_3$. Luego una capa formada por mezcla de espínelas de $FeCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$ y $NiCr_2O_4$ que se forma por la combinación de los óxidos sólidos de Cr_2O_3 , Fe_3O_4 y FeO con los elementos que difunde en la matriz. La capa

de espinela es formada por debajo del centro de nódulo de la capa de Cr_2O_3 y Fe_3O_4 y FeO . Posteriormente observamos una zona con un alto contenido de Fe producto de proceso de difusión y del agotamiento de Mn el cual imposibilita la estabilización de la austenita. el alto contenido de Fe-Ni en esta capa sirve como fuente para el crecimiento de óxido rico en Fe, ya que la presión parcial de oxígeno la capa de óxido de espinela es insuficiente para oxidar la fase metálica [142,146]. Finalmente se observa la matriz en la cual podemos observar la formación de los precipitados nanométricos en los límites de grano por la exposición a alta temperatura y el tiempo de exposición. Este comportamiento es similar para la aleación A2 pero con mayor incremento de la velocidad de oxidación

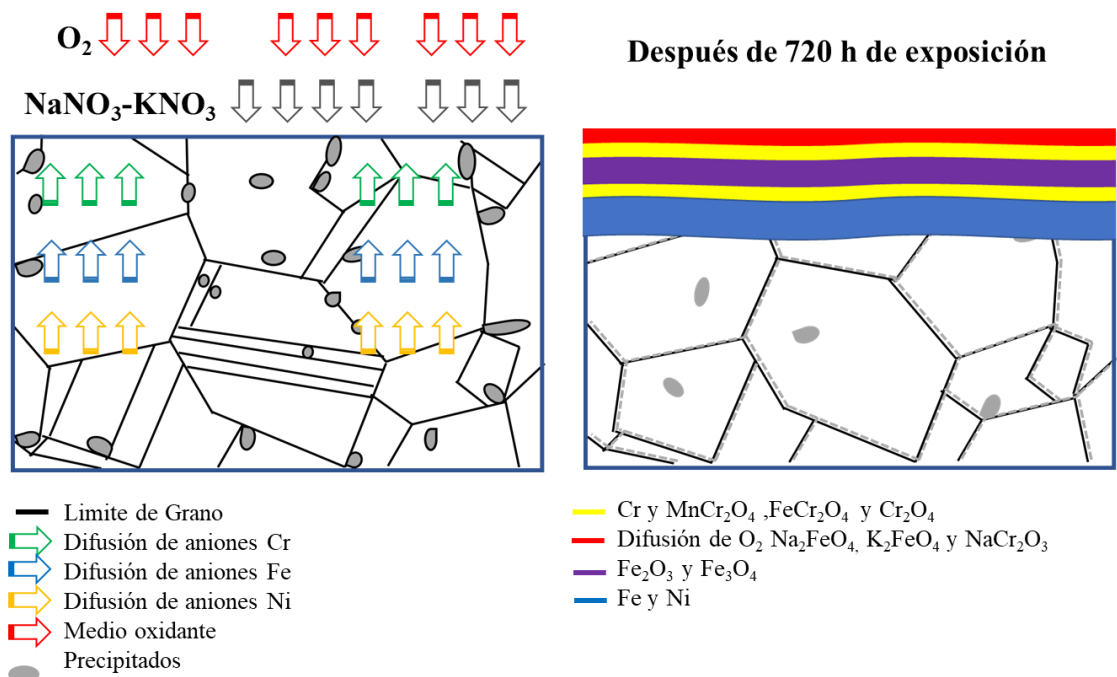


Fig. 88. Representación de la evolución microestructural en sales fundidas en A1. a) 0 h y b) 720 h. Fuente: Elaboración propia.

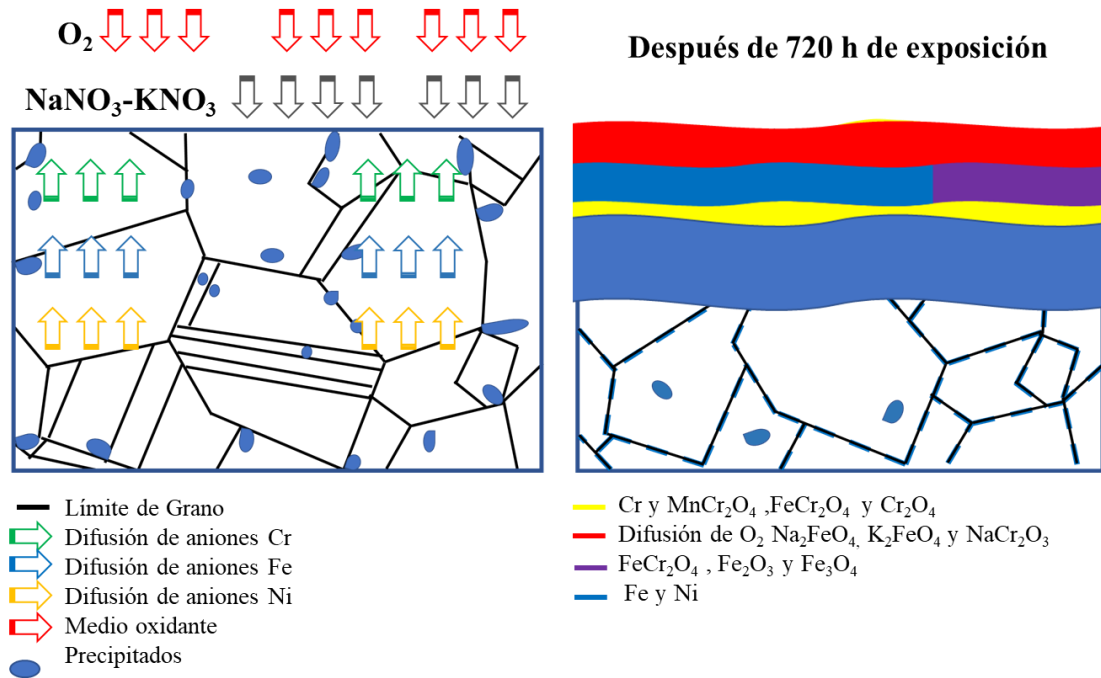


Fig. 89. Representación de la evolución microestructural en sales fundidas en A2. a) 0 h y b) 720 h. Fuente: Elaboración propia.

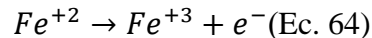
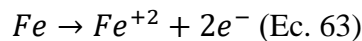
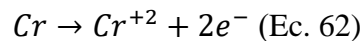
4.4.3.8 Mecanismo en sales fundidas a 550 °C

El mecanismo de corrosión en sales fundidas puede describirse en dos etapas, la primera asociada al proceso de formación de la capa superficial y al proceso de descomposición de la sal fundida. Este último genera consigo un incremento de los iones O_2^- , ya que el ion NO_3^- se reduce a NO_2^- , y la reacción de estos nitratos con los óxidos metálico permiten la formación en sales de nitrato a alta temperatura. El mecanismo del proceso de corrosión entonces ocurre entre la reacción de oxidación de los átomos de metal y el proceso de descomposición de la sal para la formación del ion O^{2-} [74,144]. Asimismo, como la aleación es superaustenítica se compone principalmente de Fe, Cr, Ni y Mo por lo cual existe difusión de estos elementos y pueden generarse reacciones químicas que implican los principales componentes. A continuación, se describe el mecanismo y las reacciones presentes.

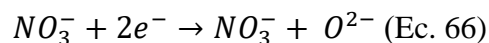
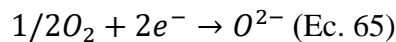
Etapa 1: Formación de la capa superficial.

Esta fase está constituida por la interacción de la matriz y la exposición a la sal fundida a 550 °C, las reacciones que ocurren en el proceso corresponden al proceso de difusión del Cr, Fe para nitrato formar la capa de óxido de Cr₂O₃, Fe₂O₃ y FeO y a la posible descomposición de la sal de nitrato formar la capa estable de O²⁻. La formación de los óxidos Fe₂O₃ y Cr₂O₃ de manera preferencia a otros óxidos, está asociado a los valores de la presión de O₂ en la sal [36,149]. El efecto corrosivo de las sales se lleva a cabo a través de la ecuación de reducción.

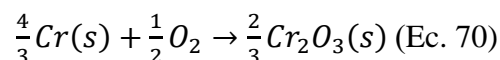
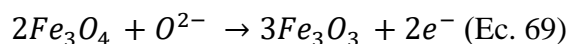
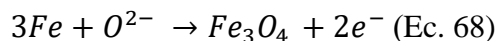
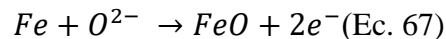
Reacciones de oxidación:



Reacciones de reducción:



Productos de la reacción

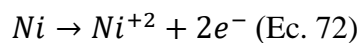
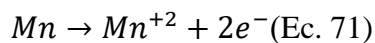


Etapa 2: Formación de espinelas y sales.

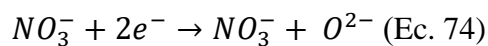
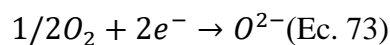
En esta etapa el incremento del tiempo de exposición genera un aumento de la difusional de otros elementos como el Mn, Ni y los óxidos comienza a reacción con las sales. Existe un incremento de la capa de Cr₂O₃. Los productos de reacción corresponden a la formación

de óxidos de MnO, Mn₃O₄, Na₂FeO₄, K₂FeO₄ y NaCr₂O₃ y formación de espinelas de FeCr₂O₄, NiCr₂O₄, MnCr₂O₄ [72,73,145].

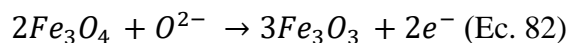
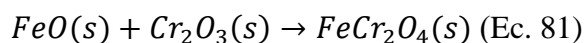
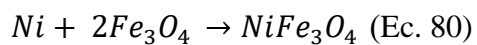
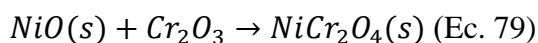
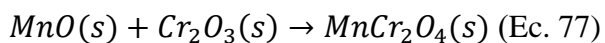
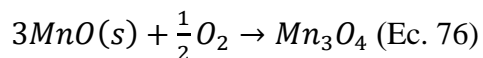
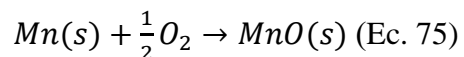
Reacciones de oxidación:



Reacciones de reducción:



Productos de la reacción:



4.4.4 Ensayos de termofluencia con exposición a sales fundidas

Las aleaciones A1 y A2 fueron expuestas a ensayos en sales solares durante 720 h de exposición, tal como se describió en el capítulo 4.6. Después de la exposición en sal solar se realizaron probetas para exposición a ensayos de termofluencia. En este punto en específico se consideró realizar los ensayos sobre la aleación A2 ya que los tiempos de ensayos de termofluencia son prolongados.

4.4.4.1 Ensayos de termofluencia A2

El comportamiento a la termofluencia fue realizado a 680 °C y 720 °C con carga constante de 150 MPa, permitió evaluar el comportamiento sinérgico termofluencia-corrosión en A2. La Fig. 90 muestra la curva característica de termofluencia a temperatura de 680 °C y 150 MPa, se observó un proceso de termofluencia lento y una amplia zona de termofluencia secundaria. La aleación A2 presento las dos zonas características de la curva de termofluencia, observándose en la termofluencia primaria la disminución de la velocidad de deformación. Este comportamiento es atribuido al endurecimiento por el esfuerzo aplicado y la multiplicación e interacción de dislocaciones. Posteriormente en la etapa secundaria la velocidad de deformación se hizo relativamente constante debido al equilibrio entre el endurecimiento y el efecto de recuperación. El mismo comportamiento descrito fue presentado a 720 °C y 150 MPa, pero con un incremento de la deformación y una disminución del tiempo de ruptura. Este resultado este asociado al incremento de la temperatura el cual permite la difusión de Cr y Mo desde la matriz hacia el límite de grano. Además, el incremento de la temperatura genera la precipitación de nuevas fases perjudiciales a los ensayos de termofluencia. La Fig. 90b muestra el comportamiento de la velocidad de deformación con respecto al tiempo de exposición para ambas condiciones de ensayos.

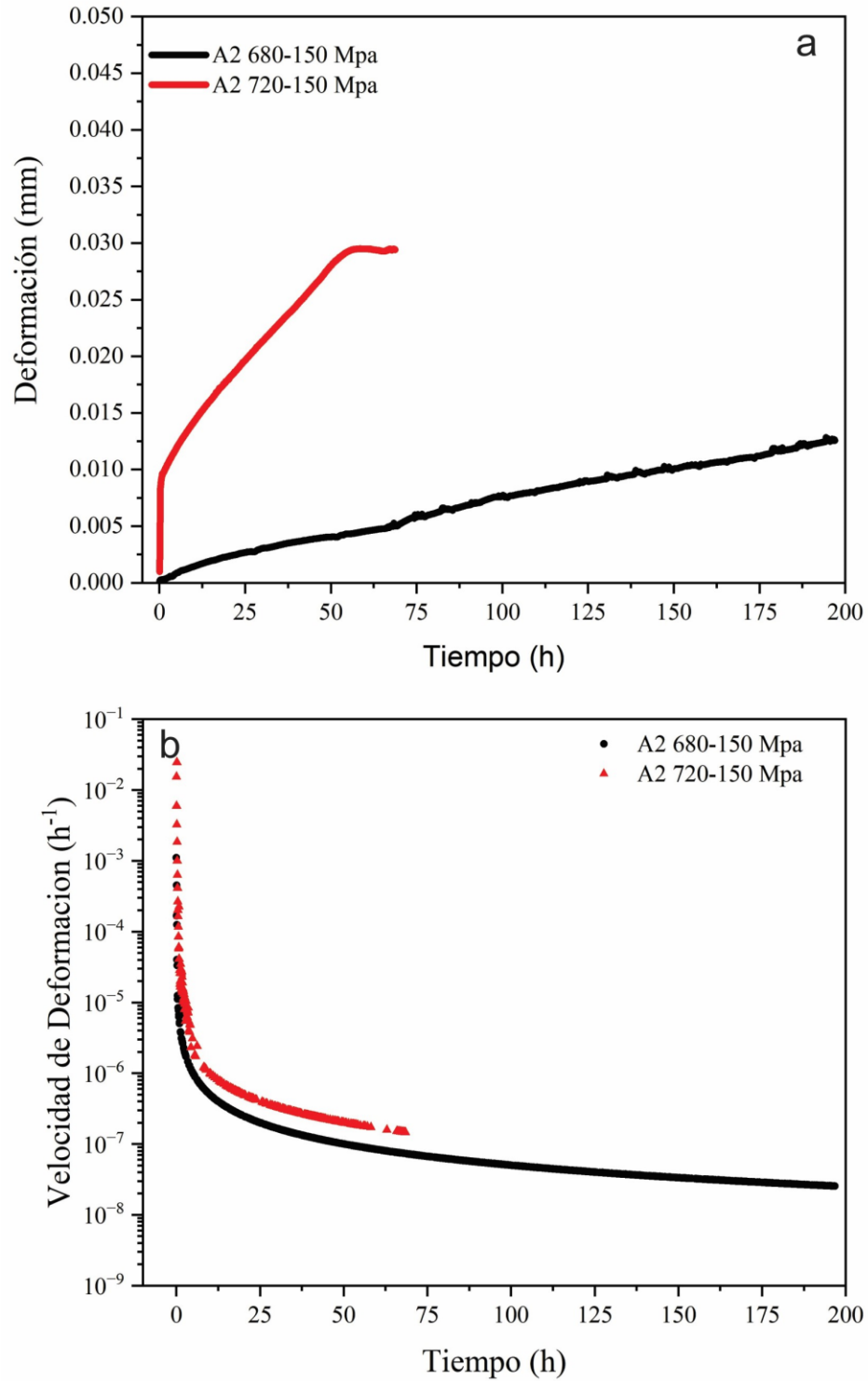


Fig. 90. Curvas típicas de termofluencia en A2 con exposición a sales fundidas. a) Deformación vs tiempo y b) Velocidad de deformación vs tiempo. Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 56 muestra los tiempos de ruptura en A2 a las diferentes temperaturas de exposición. A temperatura de 680 °C y 720 °C el tiempo de ruptura fue de 196 h y 68 h. El decrecimiento en el tiempo de ruptura luego de la exposición de las probetas a ensayos en sales fundidas puede estar asociado a la formación de fases secundarias intermetálicas σ la cual disminuye las propiedades mecánicas del material, produciendo fragilización del acero[57,62]. Los tiempos de ruptura son concordantes con el incremento de la temperatura ya que el aumento de la temperatura genera la oxidación y degradación del material haciéndolo más propenso a fracturarse.

Tabla 56. Tiempos de ruptura ensayos de termofluencia

Aceros	A2	
Esfuerzo aplicado (MPa)	150	
Temperatura (°C)	680	720
Tiempo de ruptura (h)	196	68

4.4.4.2 Microscopia Óptica

Después de la exposición de A2 a sales fundidas y ensayos de termofluencia a 720 °C y 150 MPa se observó mediante microscopía de la microestructura a condiciones: iniciales, exposición a ensayos de termofluencia y con exposición sales fundidas-proceso de termofluencia (Fig. 91). En la Fig. 91a se observa la presencia de granos poliédricos de austenita, maclas atravesando todo el grano y gran cantidad de precipitados a lo largo de matriz de A2. El tamaño de grano cambio de ASTM 6 a condiciones sin exposición es ASTM 6 (496.0 granos/mm²). Después de exponer las muestras de A2 a condiciones de 720 °C y 150 MPa (termofluencia) se observó que existe un incremento del tamaño de grano, cambiando de ASTM 6 a ASTM 5, es decir cambio de 496.0 granos/mm² a 248 granos/mm² como se observa en la Fig. 91b. Este comportamiento también fue observado en las muestras de A2 con exposición sales fundidas-proceso de termofluencia, donde el tamaño de grano cambio de ASTM 6 a ASTM 4, es decir cambio de 496.0 granos/mm² a

124 granos/mm² como se observa en la Fig. 91c. Este comportamiento demuestra que el efecto sinérgico entre exposición a sales fundidas proceso de termofluencia es de gran importancia a considerar en el diseño de nuevas aleaciones, ya que el efecto combinado incrementa en mayor proporción el tamaño de grano en comparación a el efecto solamente de termofluencia del material. Asimismo, el incremento del tamaño de grano en las aleaciones A2, es producto de la exposición prolongada a altas temperatura y el tiempo. Como consecuencia del incremento del tamaño de grano las aleaciones presentan una mayor ductilidad, pero una menor dureza. Además, la exposición a tiempos prolongados de los aceros a alta temperatura incrementa la cinética de precipitación, la cual propicia la segregación de Cr y Mo a los límites de grano para formar precipitados del tipo M₂₃C₆ y fase σ . Lo cual disminuye la resistencia al medio oxidante o corrosivo [62].

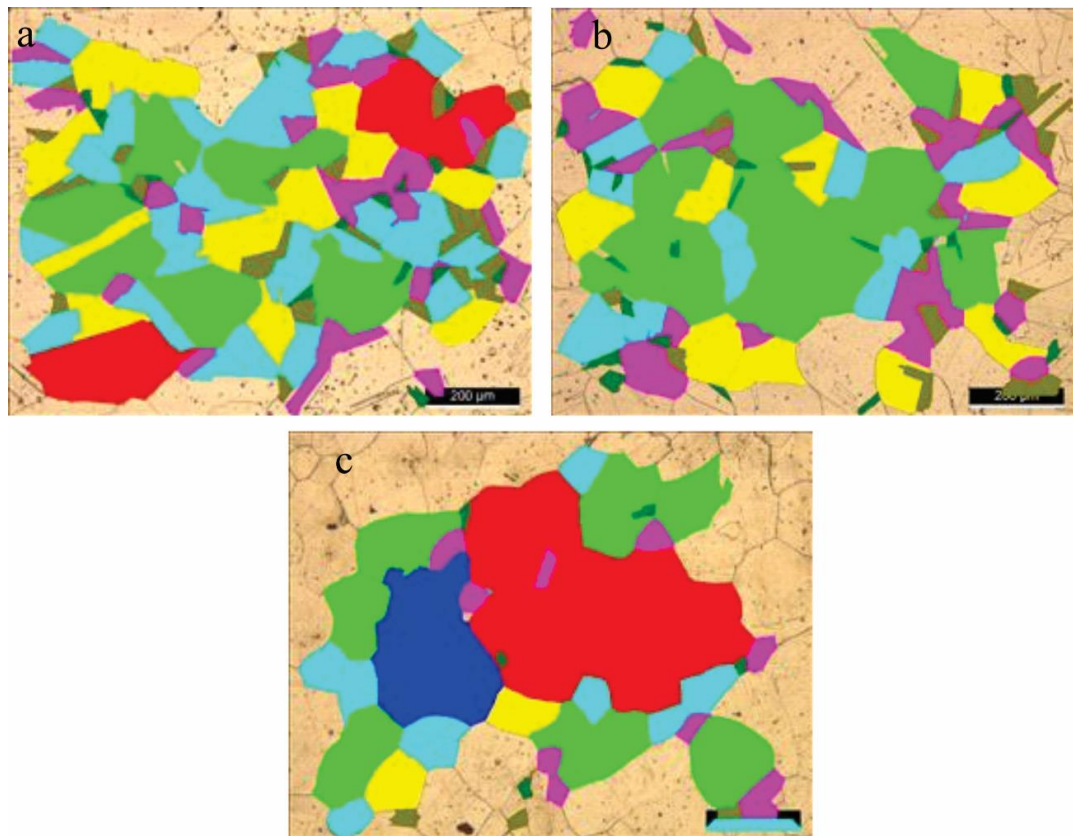


Fig. 91. Microcopia Óptica de A2. a) sin exposición a agentes agresivos, b) con exposición a termofluencia y c) con exposición a sales fundidas-termofluencia. Fuente: Elaboración propia.

4.4.4.3 MEB, EDS y Mapeo.

4.4.4.3.1 Morfología de Fractura.

La morfología de fractura para A2 se muestra en la Fig. 92 a-d a condiciones 720 °C y 150 MPa. Según lo observado en las Fig. 92a la superficie de fractura de la aleación se clasifica como fractura intergranular frágil. A mayor magnificación de la zona de fractura se observa que el tipo de fractura es intergranular (Fig. 92b). Por otra parte, existe un comportamiento frágil el cual se observa en el aumento de la sección B a 6000x, presentándose cavidades resultado del proceso de coalescencia (Fig. 92c). De acuerdo con lo mostrado el tipo de morfología de fractura, corresponde a fractura intergranular para la aleación A2 expuesta a sales fundidas-termofluencia [136]. Este comportamiento es similar al presentado por la aleación A2 a ser expuesto solo a termofluencia. Sin embargo, existe una nueva característica que difiere de dicho comportamiento y es la formación interna de óxidos de espinelas y hematitas en la fractura de falla. La formación de espinelas y hematitas es producto de la difusión de oxígeno y cloruro en el proceso de exposición en sales fundidas (Fig. 92d). La difusión de estos agentes agresivos potencia la formación de espineles y productos de oxidación interna en el acero expuesto. En este sentido los resultados obtenidos de los ensayos de termofluencia y la morfología obtenida describen el mecanismo de fluencia térmica propiciado por la coalescencia de las cavidades formadas en los límites de grano alineados y la interacción de óxidos internos en la causa de falla de los aceros expuestos.

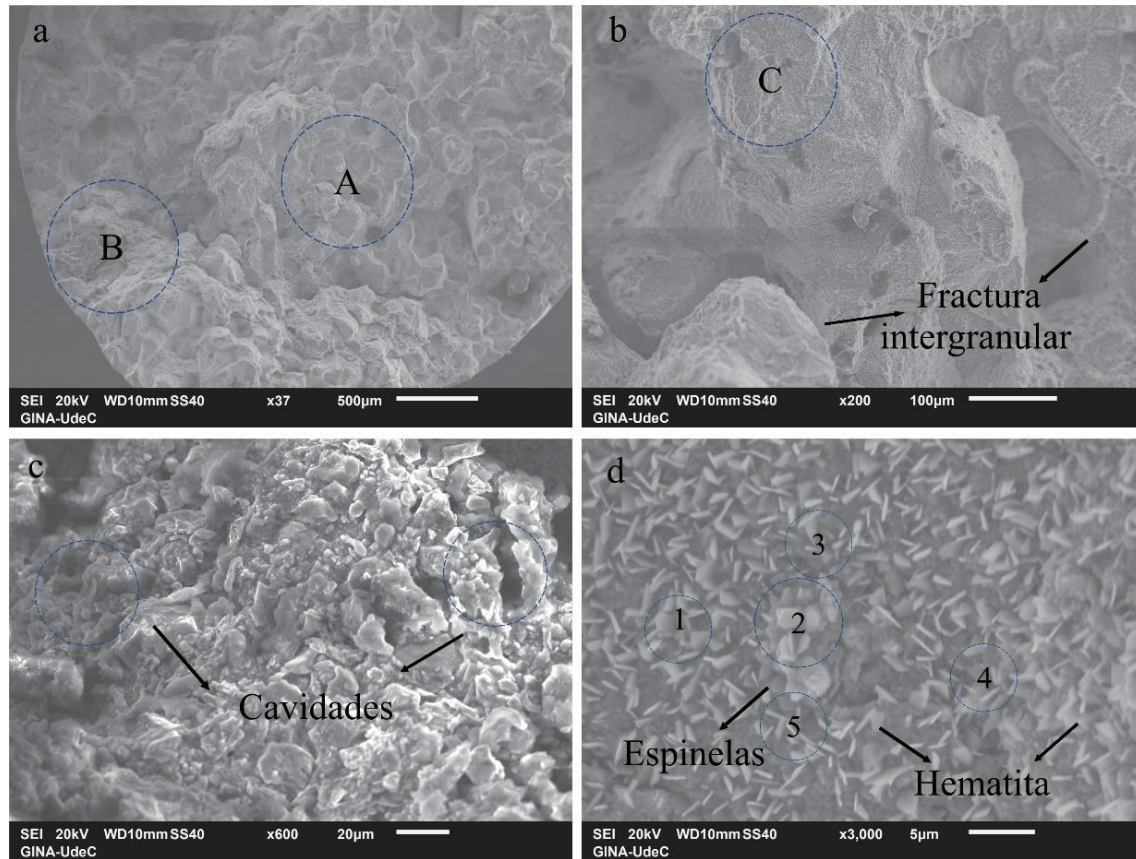


Fig. 92. MEB sección de fractura de falla de A2. a) Sección de Fractura, b) Tipo de factura, c) Cavidades y d) Formación de espinelas y hematita. Fuente: Elaboración propia.

Con el objetivo de confirmar la formación los óxidos internos formados en las probetas expuestas a ensayos de sales-termofluencia se realizó un análisis de EDS en la sección de fractura de la muestra expuesta a 720 °C y 150 MPa. El análisis EDS se llevó a cabo en cinco puntos, confirmándose la presencia de mezcla de óxidos de espinelas y hematitas en las secciones 1,3,4 y 5. De acuerdo con los resultados de EDS la capa de oxido en la sección de fractura está formada por mezclas de NiFe_2O_3 ; FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 y Fe_2O_3 . Este comportamiento indica que durante la etapa de exposición en sales fundidas existe un proceso de difusión entre el Fe, Cr, y Ni lo cual es producto de sus actividades química y radio iónico. La Tabla 57 muestra los resultados de EDS de la zona de fractura en A2.

Tabla 57. EDS de la zona de fractura en el proceso de exposición sales fundidas- termofluencia a 720 °C y 150 MPa en A2.

A2	Fe	Cr	Ni	O	Cu	Si	V	P	Ce
1	39.85	27.76	9.60	18.63	4.15				
2	5.01	7.97	1.05	16.69	1.07	3.17	15.52	0.30	48.48
3	35.52	51.82	8.86	0.86	2.47	0.20			
4	37.83	42.68	2.56	14.45	1.12	0.21			
5	34.88	27.62	8.92	23.10	5.11				

Por otra parte, se realizó un mapa de elementos en conjunto RGB en la zona de fractura de la muestra expuesta a sales fundidas-termofluencia a 720 °C y 150 MPa en A2. La Fig. 93 muestra la combinación de la distribución elemental del Fe, Cr, Cl y O (Fig. 93a-d) en la zona de fractura evaluada. La combinación de los colores de los elementos Fe, Cr y O, muestran que la existe una mezcla de óxidos sobre la superficie de fractura formado por hematita y espineles tal como se observa en la Fig. 93a. En la Fig. 93b se observa que existe difusión del O₂ sobre la zona de fractura y su avance a lo largo de la matriz del acero. Indicando la difusión del agresivo (O₂) en toda la matriz de la aleación. Asimismo, se observa la difusión de los iones cloruros en diversas zonas de la aleación (Fig. 93c). La presencia de estos dos agentes agresivos incremento la falla en A2, por lo cual se puede inferir que el proceso sinérgico de los fenómenos de termofluencia y corrosión incrementan la velocidad de ruptura del material y disminuyen la vida útil del mismo.

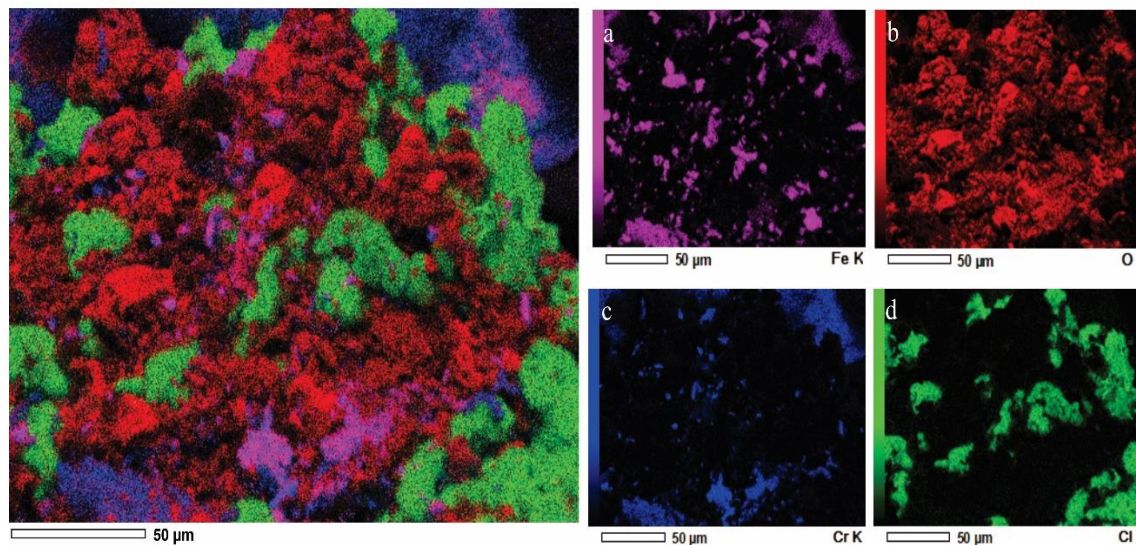


Fig. 93. Mapa elemental de la zona de fractura de A2 después de la exposición a sal fundida-termofluencia a 720 °C y 150 MPa. Fuente: Elaboración propia.

4.4.4.3.2 Morfología Sección Transversal.

Se observó la microestructura y precipitados obtenidos mediante MEB y EDS después la exposición a sales fundidas (550 °C y 720 h) y termofluencia (720 °C y 150 MPa) en A2. La Fig. 94a y c muestra dos zonas diferentes de la sección transversal de análisis de la microestructura de la aleación expuesta a dichos ensayos, en el cual se observó la presencia granos equiaxiales de austenita y precipitados de diferentes tamaños sobre todo los límites de grano de la aleación. La Fig. 94a y b muestran dos sesiones de análisis de la microestructura de A2 después de la exposición a sales fundidas-termofluencia. Se observan un alto contenido precipitados gruesos y delgados con formas laminares y ovaladas en los límites de grano. Los precipitados más pequeños y laminares son probablemente $M_{23}C_6$ (Cr, Mo) $_{23}C_6$ y los precipitados más gruesos son fase intermetálica σ [78,106].

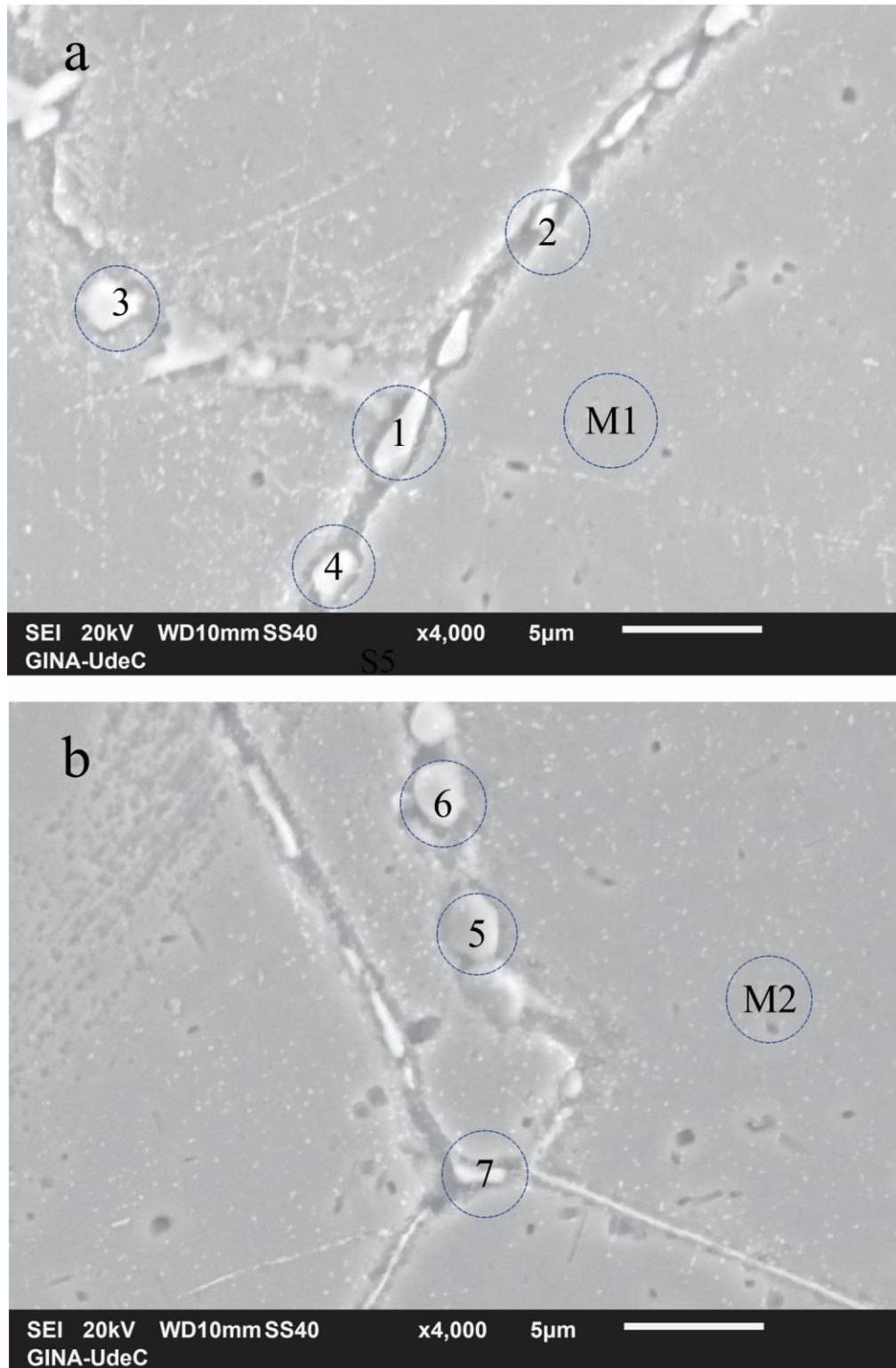


Fig. 94. Sección transversal A2 expuesto a sales fundidas-termofluencia a 720 °C y 150 MPa. a) Sección 1 y b) Sección 2. Fuente: Elaboración propia.

Para confirmar el análisis se determinó la composición química elemental en siete puntos y dos matrices del acero (Fig. 94a y b). Los resultados obtenidos confirmaron en los siete puntos evaluados formación de fase sigma por el alto contenido de Cr y Mo superior a la matriz (M) (Tabla 58). Por otra parte, la formación de precipitados de $(Cr, Mo)_{23}C_6$ no pueden ser confirmadas ya que es necesario el uso de otras técnicas como DRX o TEM. Sin embargo, los resultados de los EDS concuerdan con las fracciones volumétricas determinada por Themo-Calc (Tabla 49) en la cual las fracciones volumétricas a 720 °C, determino la formación de 1.42 % VMX, 0.76 % $M_{23}C_6$, 35.05 % fase σ , 0.86 % de fase Z y el resto fase austenita.

Tabla 58. EDS Termofluencia a 720 °C y 150 MPa con sales en A2

	A2	Fe	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Mn
	1	42.71	40.19	11.06	5.34	0.70			
	2	45.83	35.12	14.95	3.01				
S1	3	45.83	34.43	14.50	4.50				
	4	43.29	39.58	11.81	4.73				
	M	48.49	26.28	20.89	2.02	1.25	0.43	0.16	0.07
	5	46.09	37.35	14.00	2.49				
	6	44.58	36.53	13.51	4.73				0.89
S2	7	46.77	33.40	15.37	3.82				0.64
	M	50.05	24.94	21.19	1.87	1.30	0.39	0.06	0.20

De acuerdo con los resultados obtenidos en A2, la presencia de precipitados del tipo $(Cr, Mo)_{23}C_6$ y MX, contribuyen a aumentar las propiedades mecánicas de la aleación por el mecanismo de endurecimiento por precipitación. Sin embargo, la exposición de A2 a sales fundidas disminuye la resistencia del material al proceso de termofluencia, ya que la exposición a 550 °C y 720 h contribuye a la segregación de nuevas fases y formación de fases intermetálicas ricas en Cr y Mo. La disminución del contenido de Cr y Mo en la matriz disminuye la resistencia a la corrosión y oxidación de A2 al exponerse a los ensayos

de termofluencia de 680 °C y 720 °C y esfuerzo de 150 MPa [108,123]. Generando un tiempo de ruptura más corta de A2, por lo cual el efecto sinérgico de corrosión - termofluencia tiene un mayor impacto en la disminución de las propiedades mecánicas y de corrosión. Este resultado concuerda también con lo observado en MOP en el cual ocurrió un incremento del tamaño de grano en las diferentes etapas del proceso de evaluación.

4.4.4.4 Difracción de Rayos X

Para confirmar los precipitados observados en MEB de $(Cr, Mo)_{23}C_6$ y σ , se realizó un análisis de difracción de rayos de las muestras expuestas sales fundidas y termofluencia a 680 °C, 720 °C y 150 MPa. La Fig. 95 a y b muestran los espectros obtenidos. Se identificaron y se indexaron nueve picos en A2 a 720 °C y 150 MPa. Tres picos pertenecientes a austenita, con ángulos de fase de 43.5°, 50.4° y 74.5° (PDF-98-004-4862), seis correspondientes al carburo $Cr_{23}C_6$ con ángulos de 43.5°, 50.4°, 56.7°, 64.1°, 74.5° y 84.3° (PDF-98-016-7668) [83]. Mientras en A2 a 680 °C y 150 MPa se detectaron trece picos, tres pertenecientes a austenita con ángulos de 43.5°, 50.4° y 74.5° (PDF-98-016-7668), seis correspondientes al carburo $Cr_{23}C_6$ con ángulos de 43.5°, 50.4°, 56.7°, 63.9°, 74.6° y 83.2° (PDF-98-016-7668) (PDF-98-004-4862) y nueve picos de fase σ 42.3°, 45.4°, 46.8, 47.9, 69.6, 72.3°, 76.6°, 81.0° y 84.4° [83]. De acuerdo con los resultados obtenidos a 680 °C y 150 MPa, y 720 °C y 150 MPa, se presentan diferentes en las fases obtenidas. Por ejemplo, a 720 °C y 150 MPa no hay presencia en el DRX de fase sigma esto indica que la fracción volumétrica de la misma está por debajo de un 3 % lo cual corresponde al rango de sensibilidad del equipo. Es decir, la fase σ está en bajas proporciones, lo cual se corroboró con MEB-EDS. Por otra parte, también este resultado indica que la cinética de precipitación del $Cr_{23}C_6$ es mucho más rápida en comparación a la formación de fase σ . Lo cual concuerda con los resultados de la modelación termodinámica y con la caracterización de MEB-EDS. A 680 °C y 150 MPa si existe la presencia de $Cr_{23}C_6$ y fase σ , la presencia de fase sigma es más notable y esto es atribuido

a la cinética de exposición del ensayo de sales y termofluencia. En el cual el tiempo de duración del ensayo total fue de 917 h por lo cual la cinética de formación de fase sigma se ve favorecida, en comparación a 720 °C y 150 MPa donde el ensayo solo duro 797 h. En este sentido el tiempo de exposición y la temperatura son variables muy importantes en la cinética de formación de los precipitados. Los resultados obtenidos en DRX en las aleaciones A2 a las diferentes condiciones del ensayo concuerdan con las fases previstas por el software Thermo-Calc y lo observado mediante MEB-EDS.

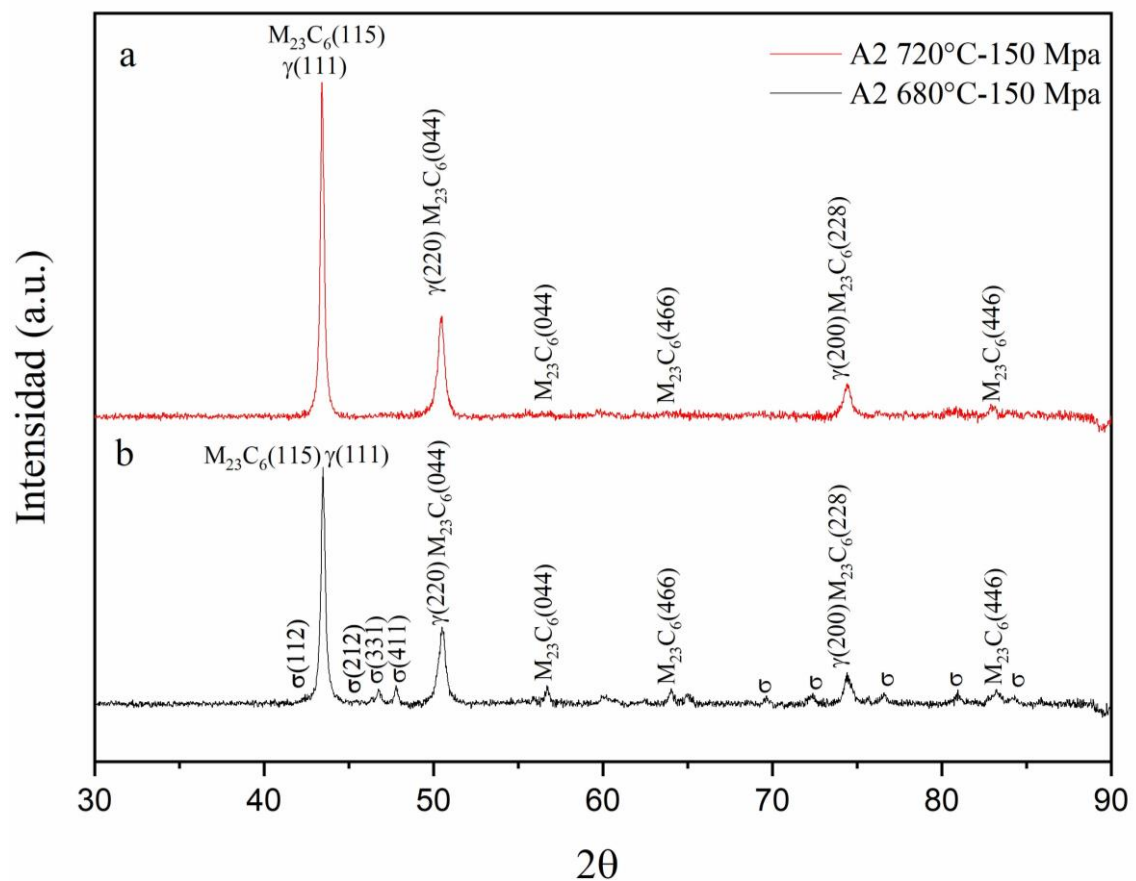


Fig. 95. DRX A2 después de exposición a sales fundidas y termofluencia. Fuente: Elaboración propia.

5 Conclusiones

De acuerdo con la investigación realizada sobre el diseño de dos aleaciones superausteníticas con aplicaciones térmicas solares y en función de los objetivos e hipótesis planteadas. Se presenta un resumen de las conclusiones: sobre el estudio de la adición de elementos estabilizadores y tierras raras para el mejoramiento de las propiedades mecánicas y de corrosión de los aceros diseñados en oxidación a alta temperatura, oxidación en sales fundidas y efecto de la termofluencia.

Los SASSNb a base de chatarra metálica y producido en condiciones de atmósfera abierta, en particular las muestras SASSNbT1 y SASSNbT2, presentaron excelentes propiedades mecánicas similares al acero comercial 254smo. El alto comportamiento mecánico en las muestras SASSNbT1 y SASSNbT2 se puede atribuir al mecanismo de endurecimiento por solución sólida. Por otra parte, existe un buen comportamiento de resistencia a la corrosión lo cual fue corroborado mediante análisis EIS el cual indicó que SASSNbT2 tiene un comportamiento altamente resistente en medido con NaCl y NaBr similar a 254smo y que SASSNbT1 no presenta una buena resistencia en NaBr. Además, en NaBr se produce la ruptura de la capa pasiva de SASSNbT1, generando picaduras en el material. Este comportamiento se confirmó en las curvas de polarización potenciodinámica de SASSNbT1 en NaBr, que no presentó zona de pasivación

El estudio realizado en aceros inoxidables superausteníticos mediante el modelado termodinámico por el software Thermo-Calc determinó las composiciones químicas de las aleaciones (A1 y A2) y las temperaturas de los tratamientos térmicos. En este sentido se obtuvo la producción de dos aleaciones de aceros inoxidables superausteníticos mediante función en un horno de inducción a atmósfera abierta. Asimismo, los resultados de microscopía óptica en las aleaciones A1 y A2 mostraron inclusiones no metálicas de óxidos globulares tipo D2 y morfología de granos austeníticos equiaxiales con maclas y precipitaciones secundarias. Este resultado es excelente ya que el proceso de fundición

se realizó a atmosfera abierta. En este sentido la caracterización microestructural por microscopia óptica, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido se relacionan en alto grado con las fracciones volumétricas de las fases y precipitados del modelado termodinámico.

Las propiedades mecánicas de tracción y dureza presentadas en las aleaciones A1 y A2 son excelente y comparables al acero comercial 709. Siendo el alto comportamiento mecánico en las muestras A1 y A2 atribuido al mecanismo de endurecimiento por precipitación, lo cual concuerda con la hipótesis planteada.

En lo referente al estudio de la cinética de oxidación a altas temperatura, se concluye que A1 y A2 presentaron cinética parabólica, siendo más resistente A1 con ganancia de masa de 0.1680 mg/cm^2 en comparación a A2 con valores de 2.386 mg/cm^2 después de 110 h de exposición. La adición de bajos contenido de Ce y alto contenido de Nb incrementa la resistencia a la oxidación a alta temperatura del material. Sin embargo, la adición de alto contenido de V desfavorece la resistencia a la oxidación. Por otra parte, la alta resistencia a la oxidación de las aleaciones es producto de la estabilidad de las capas de oxido constituida por una mezcla de óxido de cromo (Cr_2O_3), (Fe_2O_3) espinelas tal como se demostró en DRX, MEB, RAMAN Y XPS. A partir de estos resultados se estableció el mecanismo de corrosión y las reacciones químicas que ocurre en el proceso de oxidación a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados de los ensayos de termofluencia sin sales destacan a A1 con las mejores propiedades en comparación a A2, siendo su tiempo de ruptura por encima 1190 h a condiciones de 720 h y 150 MPa. La alta resistencia a la fluencia obtenida en A1 es promovida por el mecanismo de endurecimiento por precipitación, en el cual los precipitados formados en el límite de grano impiden el crecimiento del grano. Lo cual fue corroborado por la microscopia óptica y los precipitados fueron caracterizados por MEB y DRX. Sin embargo, en A2 el crecimiento del grano fue provocado por la alta difusión

de Cr y Mo en la matriz, por lo cual se indica que el V no tiene las mismas propiedades como elemento capturador de C en la matriz. Asimismo, a partir de A2 se estimó el tiempo de vida remanente y se logró establecer el parámetro de Larsson Miller para la aleación.

Los resultados del estudio de la cinética de oxidación en sales fundidas de $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y 720 h fueron excelentes para las dos aleaciones diseñadas. Siendo su ganancia de masa de 0.0110 mg/cm^2 y 0.0353 mg/cm^2 para A1 y A2 respectivamente, lo cual es una excelente característica para la aplicación de estas en plantas térmicas solares. La rápida formación de una película de óxido estable y continua en ambas aleaciones expuestas fue un factor primordial para la resistencia a la oxidación del acero. Correspondiendo la capa de A1 y A2 formada por Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y espinelas tal como se demostró en DRX, MEB, RAMAN Y XPS. Asimismo, las diferencia en las ganancias de masa entre A1 y A2, son atribuidas a los elementos aleantes. En A1 un mayor contenido de Nb y bajo contenido de Ce mejoró la resistencia a la oxidación, mientras en A2 el contenido de V y un alto contenido de Ce incremento levemente la ganancia de masa. A partir de estos resultados, se estableció el mecanismo de corrosión y las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de oxidación en sales binarias. El estudio gravimétrico, cinética de oxidación, caracterización de la película de oxido mediante DRX, RAMAN, MEB y XPS confirmo un comportamiento excelente en las aleaciones producidas validando su uso para la construcción de tuberías, tanques de almacenamiento, válvulas e intercambiadores.

Los resultados de los ensayos de termofluencia con sales determinaron que la exposición en medio salino y el proceso de termofluencia influyen altamente en las propiedades de resistencia a corrosión y mecánicas. Estableciéndose que el efecto sinérgico corrosión - termofluencia cambia la microestructura y la resistencia del material, siendo el material afectado.

Proyecciones

Los futuros trabajos por continuar a realizar en base a la presente investigación descrita se enuncian a continuación:

- ✓ Escalamiento de las aleaciones desarrolladas a nivel industrial a partir de chatarra de SS con la finalidad de generar economía circular.
- ✓ Estudiar las aleaciones desarrolladas para la aplicación en reactores nucleares ya que es una fuente de energía baja con emisiones de gases invernadero.
- ✓ Desarrollar nuevas aleaciones con la adición de otras tierras raras para su respectiva aplicación en centrales nucleares y en plantas térmicas solares.
- ✓ Continuar los ensayos de termofluencia en la aleación Al en sales fundidas, complementando dicho estudio con el análisis de los precipitados a partir de microscopía electrónica de transmisión.

Productos de la investigación

Publicación

Effect of solution annealing temperature on the localised corrosion behaviour of a modified super austenitic steel produced in an open-air atmosphere. Jesus. Ramirez, E. Berrio, María Isabel Alvarado-Avila, D. Field, J. P. Sanhueza, A. Oñate, M.F. Meléndrez and D. Rojas. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127498

Manuscritos en redacción

- Behavior against corrosion high temperature of new super austenitic stainless steels.
- High-temperature corrosion behavior of super austenitic stainless steel 25Cr-19Ni in molten salt concentrated solar power.
- Synergic corrosion-creep behavior in superaustenitic stainless steels in molten salts for application in solar thermal plants

Solicitud de Patente

Aceros inoxidable superausteníticos con altas propiedades mecánicas y resistencia a altas temperaturas-sal solar. Instituto Nacional de Propiedad Intelectual del Ministerio de Economía. Número 202203322.

Asistencia a congresos.

XI CONGRESO INTERNACIONAL MECANICA, MECATRONICA Y AUTOMATIZACION: Cartagena-Colombia Abril 2023. Efecto de la adición de Ce, Nb, V y Ti en las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión a alta temperatura en aceros inoxidable superausteníticos.

XVI Congreso CIASEM: octubre 2022. Efecto del cerio y elementos estabilizadores (Nb, V y Ti) en el comportamiento a la oxidación a alta temperatura en aceros inoxidable superausteníticos para reactores nucleares.

SAM-CONAMET 2022: XX Congreso Internacional de Materiales y Metalurgia 2022. Mar de Plata, Argentina. Estudio de la susceptibilidad a la corrosión intergranular del acero inoxidable superaustenítico 22Cr-20Ni-5Mo estabilizado con Nb.

SAM-CONAMET 2022: XX Congreso Internacional de Materiales y Metalurgia 2022. Mar de Plata, Argentina. Efecto de la adición de Ce, Nb, V y Ti en el comportamiento de las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión en aceros inoxidable superausteníticos.

.

6 Referencias

- [1] A. Al-Alili, Y. Hwang, R. Radermacher, Review of solar thermal air conditioning technologies, *Int. J. Refrig.* 39 (2014) 4–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.11.028>.
- [2] IEA, Explore energy data by category, indicator, country or region, (2020). <https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019>.
- [3] REN21, Renewables 2020 Global Status Report, 2020. <http://www.ren21.net/resources/publications/>.
- [4] E. MacArthur, How the Circular Economy Tackles Climate Change, *Mater. Econ.* (2019) 59.
- [5] M.M. Noor, A.P. Wandel, T. Yusaf, MILD Combustion: the Future for Lean and Clean Combustion Technology, *Int. Rev. Mech. Eng.* 8 (2014) 251–257. <https://doi.org/10.15866/ireme.v8i1.1267>.
- [6] M.Crippa, G. Oreggioni, D. Guizzardi, M. Muntean, E. Schaaf, E. Solazzo, F. Monforti-Ferrario, J. Olivier, JRC SCIENCE FOR POLICY REPORT Fossil CO₂ & GHG emissions of all world countries, 2019. <https://doi.org/10.2760/56420>.
- [7] A. Vasu, F.Y. Hagos, M.M. Noor, R. Mamat, W.H. Azmi, A.A. Abdullah, T.K. Ibrahim, Corrosion effect of phase change materials in solar thermal energy storage application, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76 (2017) 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.018>.
- [8] O. Edenhofer, P.M. Pichis-Madruga, Y. Sokona, Fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático, 2011. https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/srren_report_es.pdf.
- [9] S. Shafiee, E. Topal, When will fossil fuel reserves be diminished?, *Energy Policy.* 37 (2009) 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.08.016>.
- [10] K. Sukhatme, S. Sukhatme, Solar energy: principles of thermal collection and storage, in: Tata McGraw-Hill Educ., 1996.
- [11] R. Buck, S. Giuliano, B. Gobereit, A. Pfahl, M. Puppe, P. Schwarzbözl, R. Uhlig, S. Wilbert, Sistemas de torre solar - Estado y perspectiva, *Dtsch. Gesellschaft Für Int. Zusammenarbeit GmbH.* (2014) 22–53.
- [12] M. Walczak, F. Pineda, Á.G. Fernández, C. Mata-Torres, R.A. Escobar, Materials corrosion for thermal energy storage systems in concentrated solar power plants, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 86 (2018) 22–44. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.01.010>.
- [13] T. Larraín, R. Escobar, Net energy analysis for concentrated solar power plants in northern Chile, *Renew. Energy.* 41 (2012) 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.10.015>.
- [14] X. Xu, K. Vignarooban, B. Xu, K. Hsu, A.M. Kannan, Prospects and problems of concentrating solar power technologies for power generation in the desert regions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53 (2016) 1106–1131. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.015>.
- [15] International Renewable Energy Agency, Renewable Power Generation Costs in 2019, 2020. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2018/Jan/IRENA_2017_Power_Costs_2018.pdf.
- [16] H.L. Zhang, J. Baeyens, J. Degève, G. Cacères, Concentrated solar power plants: Review and design methodology, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 22 (2013) 466–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.032>.
- [17] A. Fernández-García, E. Zarza, L. Valenzuela, M. Pérez, Parabolic-trough solar collectors and their applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 1695–1721. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.012>.
- [18] W-D. Steinmann, Thermal energy storage systems for concentrating solar power (CSP) plants, in: *Conc. Sol. Power Technol.*, Elsevier, 2012: pp. 362–394. <https://doi.org/10.1533/9780857096173.2.362>.
- [19] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, Structure and stability of Laves phases part II structure type variations in binary and ternary systems, *Intermetallics.* 13 (2005) 1056–1074. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.intermet.2004.11.001>.
- [20] A.G. Fernández, H. Galleguillos, E. Fuentealba, F.J. Pérez, Corrosion of stainless steels and low-Cr steel in molten Ca(NO₃)₂-NaNO₃-KNO₃ eutectic salt for direct energy storage in CSP plants, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 141 (2015) 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.004>.

- [21] X. Yang, S. Li, H. Qi, Effect of high-temperature hot corrosion on the low cycle fatigue behavior of a directionally solidified nickel-base superalloy, *Int. J. Fatigue*. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.08.011>.
- [22] A. Baraka, A. Hosary, Corrosion on mild steel in molten sodium nitrate-potassium nitrate eutectic, *Br. Corros.* 11 (1976) 44–46. <https://doi.org/10.1179/bcj.1976.11.1.44>.
- [23] A. Fernández, M. Lasanta, F. Pérez, Molten salt corrosion of stainless steels and low-Cr steel in CSP plants, *Oxid Met.* 78 (2012) 329–348.
- [24] A. Bonk, D. Rückle, S. Kaesche, M. Braun, T. Bauer, Solar Energy Materials and Solar Cells Impact of Solar Salt aging on corrosion of martensitic and austenitic steel for concentrating solar power plants, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 203 (2019) 110162. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110162>.
- [25] T. Liu, K. Zheng, J. Wang, Y. Lin, Z. Zheng, J. Long, Effect of Ce on oxidation behaviour and microstructure evolution of a nickel-saving austenitic heat-resistant cast steel, *Corros. Sci.* 166 (2020) 108423. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108423>.
- [26] L. Wei, J. Zheng, L. Chen, R.D.K. Misra, High temperature oxidation behavior of ferritic stainless steel containing W and Ce, *Corros. Sci.* 142 (2018) 79–92. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.017>.
- [27] S. Zhang, J. Yu, H. Li, Z. Jiang, Y. Geng, H. Feng, Journal of Materials Science & Technology Refinement mechanism of cerium addition on solidification structure and sigma phase of super austenitic stainless steel S32654, *J. Mater. Sci. Technol.* 102 (2022) 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.033>.
- [28] D. Barlev, R. Vidu, P. Stroeve, Innovation in concentrated solar power, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 2703–2725. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.05.020>.
- [29] R.I. Olivares, The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres, *Sol. Energy*. (2012). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.05.025>.
- [30] K. Federsel, J. Wortmann, M. Ladenberger, High-temperature and Corrosion Behavior of Nitrate Nitrite Molten Salt Mixtures Regarding their Application in Concentrating Solar Power Plants, in: *Energy Procedia*, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.071>.
- [31] A. Hosary, A. Baraka, A. Abdel-Rohman, Effects of halides on the corrosion of mild steel in molten NaNO₃-KNO₃ eutectic, *Br Corros J.* 11 (1976). <https://doi.org/10.1179/000705976798319702>.
- [32] S. Goods, R. Bradshaw, M. Prairie, J. Chavez, Corrosion of stainless and carbon steels in molten mixtures of industrial nitrates, *J. Mater. Eng Perform.* 13 (2014) 78–87. <https://doi.org/10.2172/1002088>.
- [33] R.W. Bradshaw, W.M. Clift, Effect of Chloride Content of Molten Nitrate Salt on Corrosion of a516 Carbon Steel, *Mater. Chem.* (2010) 1–27.
- [34] W. Cheng, D. Chen, C. Wang, Solar Energy Materials & Solar Cells High-temperature corrosion of Cr – Mo steel in molten LiNO₃ – NaNO₃ – KNO₃ eutectic salt for thermal energy storage, 132 (2015) 563–569. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.10.007>.
- [35] A.G. Fernández, F.J. Pérez, Improvement of the corrosion properties in ternary molten nitrate salts for direct energy storage in CSP plants, *Sol. Energy*. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.05.030>.
- [36] A.G. Fernández, M. Cortes, E. Fuentealba, F.J. Pérez, Corrosion properties of a ternary nitrate/nitrite molten salt inconcentrated solar technology, *Renew. Energy.* 80 (2015) 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.01.072>.
- [37] C.M. Kramer, W.H. Smyrl, W.B. Estill, Corrosion of Fe alloys in NaNO₃-KNO₃-NaNO₂ at 823 K, *J. Mater. Energy Syst.* 1 (1980) 59–65. <https://doi.org/10.1007/BF02833362>.
- [38] A. Soleimani Dorcheh, R.N. Durham, M.C. Galetz, Corrosion behavior of stainless and low-chromium steels and IN625 in molten nitrate salts at 600 °C, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 144 (2016) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.08.011>.
- [39] A. Kruiženga, D. Gill, Corrosion of iron stainless steels in molten nitrate salt, *Energy Procedia.* 49 (2013) 878–887. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.095>.
- [40] T. Moroishi, H. Fujikawa, H. Makiura, The Effect of Carbon, Zirconium, Niobium, and Titanium

- on the Oxidation Resistance of Chromium Stainless Steel, *J. Electrochem. Soc.* (1979) 2173–2182.
- [41] A.S. Alomari, Serrated Yielding and Creep Properties of an Advanced Austenitic Stainless Steel (Alloy 709) – Application to Next Generation Sodium Fast Reactors., North Carolina State, 2019.
- [42] C.T. Liu, J.K. Wu, Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2198–2209. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.032>.
- [43] A. Bahrami, A. Ashrafi, S.M. Rafiaei, M.Y. Mehr, Sigma phase-induced failure of AISI 310 stainless steel radiant tubes, *Eng. Fail. Anal.* 82 (2017) 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.08.027>.
- [44] D. Guo, C.T. Kwok, S.L.I. Chan, L.M. Tam, Friction surfacing of AISI 904L super austenitic stainless steel coatings: Microstructure and properties, *Surf. Coatings Technol.* 408 (2021) 126811. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126811>.
- [45] F. Ge, L. Wang, Y. Dou, J. Wei, L. Cheng, X. Wang, Z. Cui, Elucidating the passivation kinetics and surface film chemistry of 254SMO stainless steel for chimney construction in simulated desulfurized flue gas condensates, *Constr. Build. Mater.* 285 (2021) 122905. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122905>.
- [46] Y. Zhao, M.N. Cinbiz, J.S. Park, J. Almer, D. Kaoumi, Tensile behavior and microstructural evolution of a Fe-25Ni-20Cr austenitic stainless steel (alloy 709) from room to elevated temperatures through in-situ synchrotron X-ray diffraction characterization and transmission electron microscopy, *J. Nucl. Mater.* 540 (2020) 152367. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152367>.
- [47] Z.Y. Alsmadi, K.L. Murty, High-temperature effects on creep-fatigue interaction of the Alloy 709 austenitic stainless steel, *Int. J. Fatigue.* 143 (2021) 105987. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105987>.
- [48] D.G. Cole, Design of heat-resistant steels for small power plant, (2000) 33–42.
- [49] Y. Shen, S. Kim, C. Han, H. Cho, W. Ryu, TEM investigations of MN nitride phases in a 9% chromium ferritic/martensitic steel with normalization conditions for nuclear reactors, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.10.005>.
- [50] T. Onizawa, T. Wakai, M. Ando, K. Aoto, Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr Steel, *Nucl. Eng. Des.* 238 (2008) 408–416. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2006.09.013>.
- [51] W. Bors, C. Michel, Chemistry of the antioxidant effect of polyphenols, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 957 (2002) 57–69. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2002.tb02905.x>.
- [52] D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, C. Carrasco, G. Sauthoff, A.R. Kaysser-Pyzalla, Design and characterization of microstructure evolution during creep of 12% Cr heat resistant steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 3864–3876. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.02.056>.
- [53] D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, G. Sauthoff, A. Kaysser-Pyzalla, 9%Cr heat resistant steels: Alloy design, microstructure evolution and creep response at 650°C, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 5164–5176. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.037>.
- [54] F.D.E.C. Químicas, Estudio de la resistencia a la corrosión en distintos medios agresivos de los aceros inoxidables AISI 304L y 316L preparados por vía pulvimetalúrgica, 1995.
- [55] H.C. Bingbing Li, Huapeng Qu, Yuping Lang, Hanqiu Feng, Qingming Chen, Copper alloying content effect on pitting resistance of modified Cr20Ni18Mo6CuN super austenitic stainless steels, *Corros. Sci.* 173 (2020) 108791. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108791>.
- [56] S. Zhang, J. Yu, H. Li, Z. Jiang, Y. Geng, H. Feng, B. Zhang, H. Zhu, Refinement mechanism of cerium addition on solidification structure and sigma phase of super austenitic stainless steel S32654, *J. Mater. Sci. Technol.* 102 (2022) 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.033>.
- [57] E.A. Abd El Meguid, A.A. Abd El Latif, Electrochemical and SEM study on Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2431–2444. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.01.022>.
- [58] J.P.P. Sanhueza, D. Rojas, O. Prat, J. Garcia, R. Espinoza, C. Montalba, M.F.F. Melendrez, Precipitation kinetics in a 10.5%Cr heat resistant steel: Experimental results and simulation by TC-PRISMA/DICTRA, *Mater. Chem. Phys.* 200 (2017) 342–353.

- <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.083>.
- [59] O. Prat, J. García, D. Rojas, J.P. Sanhueza, C. Camurri, Study of nucleation, growth and coarsening of precipitates in a novel 9%Cr heat resistant steel: Experimental and modeling, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2014) 754–764. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.10.010>.
- [60] M. Kassner, M. Pérez-Prado, *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys*, Elsevier's Int. J. Plast. (2015) 13-88.
- [61] F. Abe, T. Kern, R. Viswanathan, *Creep resistant steels*. Inglaterra: Woodhead, Publishing (2008).
- [62] J. Pablo, S. Araya, Simulación , producción y caracterización de aceros 9- 12 % Cr resistentes a altas temperaturas , endurecidos por precipitación Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, (2017).
- [63] U. Hebert, *Corrosion y control de corrosion*, 1979.
- [64] M. and G.N. Fontana, *Corrosion Engineering*, 1978.
- [65] B.A. Baker, 1 . 16 Types of environments, *High Temp. Corros. Environ.* (2010) 399–406.
- [66] X. Chen, Y. Hu, C. Jiao, L. Song, Preparation and thermal properties of a novel flame-retardant coating, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1141–1150. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.031>.
- [67] A.. F. Sarrazin, P.; Galerie, *Les mecanismes de la corrosion seche. Une approche cinetique*, 2000.
- [68] H. Caillet, M.; Galerie, A.; Audisio, S.; Mazille, *La protection contre la corrosion*, 1987.
- [69] B. Gleeson, Thermodynamics and theory of external and internal oxidation of alloys, *Shreir's Corros.* (2010) 180–194. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00012-3>.
- [70] S. Chevalier, Mechanisms and kinetics of oxidation, *Shreir's Corros.* (2010) 132–152. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00010-X>.
- [71] K. Vignarooban, X. Xu, A. Arvay, K. Hsu, A.M. Kannan, Heat transfer fluids for concentrating solar power systems - A review, *Appl. Energy.* 146 (2015) 383–396. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.125>.
- [72] S. Bell, T. Steinberg, G. Will, Corrosion mechanisms in molten salt thermal energy storage for concentrating solar power, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 114 (2019) 109328. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109328>.
- [73] M. Liu, N.H. Steven Tay, S. Bell, M. Belusko, R. Jacob, G. Will, W. Saman, F. Bruno, Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.026>.
- [74] Á.G. Fernández, L.F. Cabeza, Molten salt corrosion mechanisms of nitrate based thermal energy storage materials for concentrated solar power plants: A review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 194 (2019) 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.012>.
- [75] J. De Jong, G. Broers, A reversible oxygen electrode in an equimolar KNO₃ NaNO₃ melt saturated with sodium peroxide II, A Voltammetric Study, *Electrochim.* 21 (1976) 893–900.
- [76] P.G. Zambonin, Oxides/oxygen systems in molten alkali nitrates: Remarks and hypotheses concerning recent literature findings, *J. Electroanal. Chem.* 45 (1973) 451–458. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(73\)80055-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80055-5).
- [77] P.G. Zambonin, On the presence of NO₂ + in molten nitrates, *J. Electroanal. Chem.* 32 (1971) 1–4.
- [78] J.P. Sanhueza, L.F. Montoya, E. Toledo, M.I. Alvarado, J. García, O. Prat, M.F. Meléndrez, D. Rojas, M.F. Mel, D. Rojas, Design and Characterization of Super Austenitic Stainless Steel Stabilized with Niobium Produced by Induction Melting at Open Atmosphere, *Steel Res. Int.* 89 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1002/srin.201800215>.
- [79] Q. Chen, A. Engström, L. Höglund, H. Strandlund, B. Sundman, Thermo-Calc Program Interface and Their Applications - Direct Insertion of Thermodynamic and Kinetic Data into Modelling of Materials Processing, Structure and Property, *Mater. Sci. Forum.* 475–479 (2005) 3145–3148. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.475-479.3145>.
- [80] O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, G. Sauthoff, G. Inden, The role of Laves phase on microstructure evolution and creep strength of novel 9%Cr heat resistant steels, *Intermetallics.* 32 (2013) 362–372. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.08.016>.
- [81] C.-G. Lee, H.-Y. Ha, T.-H. Lee, K.-M. Cho, Effects of Nb on Pitting Corrosion Resistance of Ni-

- Free FeCrMnCN-Based Stainless Steels, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C591–C597. <https://doi.org/10.1149/2.1591709jes>.
- [82] X. Liu, H. Wang, Y. Liu, C. Wang, Q. Song, H. Cui, C. Zhang, K. Huang, The effect of Nb content on microstructure and properties of laser cladding 316L SS coating, *Surf. Coatings Technol.* 425 (2021) 127684. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127684>.
- [83] B. Deng, Z. Wang, Y. Jiang, H. Wang, J. Gao, J. Li, *Electrochimica Acta* Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steel aged at 850 °C with critical pitting temperature measurement, 54 (2009) 2790–2794. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.038>.
- [84] V. Jayan, *Materials at High Temperatures* X-ray analysis of nano-carbide transformations for actual life assessment of service-exposed 2 . 25Cr – 1Mo boiler tubes in a thermal power station X-ray analysis of nano-carbide transformations for, 3409 (2014). <https://doi.org/10.3184/096034012X13275188856029>.
- [85] A. International, *Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel*, (2017) 1–19. <https://doi.org/10.1520/E0045-13.2>.
- [86] A. International, *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*, (2015) 1–28. <https://doi.org/10.1520/E0112-13.1.4>.
- [87] S. Kollı, T. Ohligschläger, J. Kömi, D. Porter, Sensitization and Self-healing in Austenitic Stainless Steel: Quantitative prediction considering carbide nucleation and growth, *ISIJ Int.* 59 (2019) 2090–2097. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-264>.
- [88] B. Piekarski, Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels, *Mater. Charact.* 47 (2001) 181–186. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(01\)00166-8](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(01)00166-8).
- [89] J. Nie, L. Wei, Y. Jiang, Q. Li, H. Luo, Corrosion mechanism of additively manufactured 316 L stainless steel in 3.5 wt.% NaCl solution, *Mater. Today Commun.* 26 (2021) 101648. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101648>.
- [90] E.A. Abd El Meguid, A.A. Abd El Latif, Critical pitting temperature for Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions, *Corros. Sci.* 49 (2007) 263–275. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.011>.
- [91] M. Javidı, S. Mohammad, S.M.S. Haghshenas, M.H. Shariat, CO₂ corrosion behavior of sensitized 304 and 316 austenitic stainless steels in 3.5 wt.% NaCl solution and presence of H₂S, *Corros. Sci.* 163 (2020) 108230. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108230>.
- [92] A. Bautista, E.C. Paredes, S.M. Alvarez, F. Velasco, Welded, sandblasted, stainless steel corrugated bars in non-carbonated and carbonated mortars: A 9-year corrosion study, *Corros. Sci.* 102 (2016) 363–372. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.029>.
- [93] Y.Z. Li, X. Wang, G.A. Zhang, Corrosion behaviour of 13Cr stainless steel under stress and crevice in 3.5 wt.% NaCl solution, *Corros. Sci.* 163 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108290>.
- [94] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).
- [95] H. Pan, L. Wang, Y. Lin, F. Ge, K. Zhao, X. Wang, Z. Cui, Mechanistic study of ammonium-induced corrosion of AZ31 magnesium alloy in sulfate solution, *J. Mater. Sci. Technol.* 54 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.074>.
- [96] S. Zhang, Z. Jiang, H. Li, H. Feng, B. Zhang, Detection of susceptibility to intergranular corrosion of aged super austenitic stainless steel S32654 by a modified electrochemical potentiokinetic reactivation method, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 3083–3093. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.342>.
- [97] J. Mu, Y.Z. Li, X. Wang, Crevice corrosion behavior of X70 steel in NaCl solution with different pH, *Corros. Sci.* 182 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109310>.
- [98] C. Doerr, J.Y. Kim, P. Singh, J.J. Wall, L.J. Jacobs, Evaluation of sensitization in stainless steel 304 and 304L using nonlinear Rayleigh waves, *NDT E Int.* 88 (2017) 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2017.02.007>.
- [99] M.W.A. Rashid, M. Gakim, Z.M. Rosli, M.A. Azam, Formation of Cr₂₃C₆ during the sensitization

- of AISI 304 stainless steel and its effect to pitting corrosion, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 9465–9477.
- [100] S. Zhang, Z. Jiang, H. Li, H. Feng, B. Zhang, Detection of susceptibility to intergranular corrosion of aged super austenitic stainless steel S32654 by a modified electrochemical potentiokinetic reactivation method, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 3083–3093. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.342>.
- [101] A.P. Majidi, M.A. Streicher, Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in Aisi 304 Stainless Steels., *Corrosion*. 40 (1984) 584–593. <https://doi.org/10.5006/1.3581921>.
- [102] S. Rahimi, D.L. Engelberg, T.J. Marrow, A new approach for DL-EPR testing of thermo-mechanically processed austenitic stainless steel, *Corros. Sci.* 53 (2011) 4213–4222. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.033>.
- [103] L. De Micheli, S.M.L. Agostinho, G. Trabanelli, F. Zucchi, Susceptibility to Stress Corrosion Cracking of 254SMO SS, *Mater. Res.* 5 (2002) 63–69. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392002000100011>.
- [104] Z. Zheng, S. Wang, J. Long, J. Wang, K. Zheng, Effect of rare earth elements on high temperature oxidation behaviour of austenitic steel, *Corros. Sci.* 164 (2020) 108359. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108359>.
- [105] K.S.E. Al-Malahy, T. Hodgkiess, Comparative studies of the seawater corrosion behaviour of a range of materials, *Desalination*. 158 (2003) 35–42. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00430-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00430-2).
- [106] J. Ramírez, E. Berrio, M.I. Alvarado-Avila, D. Field, A. Oñate, J.P. Sanhueza, L.F. Montoya, M.F. Meléndrez, D. Rojas, Effect of solution annealing temperature on the localised corrosion behaviour of a modified super austenitic steel produced in an open-air atmosphere, *Mater. Chem. Phys.* 299 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127498>.
- [107] Z. Zheng, S. Wang, J. Long, J. Wang, K. Zheng, Effect of rare earth elements on high temperature oxidation behaviour of austenitic steel, *Corros. Sci.* 164 (2020) 108359. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108359>.
- [108] Y. Zhang, J. Xiao, J. Liang, W. Pei, P. Liu, W. Zhang, A. Zhao, Effect of rare earth elements on the segregation behavior and microstructure of super austenitic stainless steel, *J. Mater. Res. Technol.* 19 (2022) 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.120>.
- [109] B. Maachi, C. Pirri, A. Mehdaoui, N.E. Hakiki, J.L. Bubendorff, Atomic Force Microscopy, Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and magnetic measurements on thermally oxidized AISI 304 and AISI 316 stainless steels, *Corros. Sci.* 53 (2011) 984–991. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.031>.
- [110] C. Örnek, D.L. Engelberg, SKPFM measured Volta potential correlated with strain localisation in microstructure to understand corrosion susceptibility of cold-rolled grade 2205 duplex stainless steel, *Corros. Sci.* 99 (2015) 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.06.035>.
- [111] N.E. Benaïoun, I. Maafa, A. Florentin, E. Denys, N.E. Hakiki, N. Moulayat, J.L. Bubendorff, Time dependence of the natural passivation process on AISI 304 in an alkaline medium: Atomic force microscopy and scanning Kelvin probe force microscopy as additional tools to electrochemical impedance spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 436 (2018) 646–652. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.051>.
- [112] J. Wang, W. Shi, S. Xiang, R.G. Ballinger, Study of the corrosion behaviour of sensitized 904L austenitic stainless steel in Cl⁻ solution, *Corros. Sci.* 181 (2021) 109234. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109234>.
- [113] H. Hu, Z. Zhou, M. Li, L. Zhang, M. Wang, S. Li, C. Ge, Study of the corrosion behavior of a 18Cr-oxide dispersion strengthened steel in supercritical water, *Corros. Sci.* 65 (2012) 209–213. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.021>.
- [114] Y. Li, S. Wang, P. Sun, D. Xu, M. Ren, Y. Guo, G. Lin, Early oxidation mechanism of austenitic stainless steel TP347H in supercritical water, *Corros. Sci.* 128 (2017) 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.023>.
- [115] X. Cheng, Z. Jiang, D. Wei, J. Zhao, B.J. Monaghan, R.J. Longbottom, L. Jiang, Characteristics of

- oxide scale formed on ferritic stainless steels in simulated reheating atmosphere, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.019>.
- [116] C. Liu, R.I. Revilla, Z. Liu, D. Zhang, X. Li, H. Terry, Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce, La) on localized marine corrosion in Q460NH weathering steel, *Corros. Sci.* 129 (2017) 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.001>.
- [117] D. Rodriguez, A. Merwin, D. Chidambaram, On the oxidation of stainless steel alloy 304 in subcritical and supercritical water, *J. Nucl. Mater.* 452 (2014) 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.049>.
- [118] D. Rodriguez, D. Chidambaram, Oxidation of stainless steel 316 and Nitronic 50 in supercritical and ultrasupercritical water, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.127>.
- [119] V. Lughi, D. Lenaz, A. Bonifacio, F. Princivalle, V. Sergo, F. Parisi, A Raman spectroscopy study of the oxidation processes in synthetic chromite FeCr₂O₄, *Ceram. Int.* 46 (2020) 29382–29387. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.059>.
- [120] J. Yan, Y. Gao, Y. Shen, F. Yang, D. Yi, Z. Ye, L. Liang, Y. Du, Effect of yttrium on the oxide scale adherence of pre-oxidized silicon-containing heat-resistant alloy, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3588–3595. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.002>.
- [121] X. Li, R. Zhang, X. Wang, Y. Liu, C. Wang, H. Zhang, L. Li, Effect of high temperature on crack initiation of super austenitic stainless steel 654SMO in very high cycle fatigue, *Mater. Des.* 193 (2020) 108750. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108750>.
- [122] T.L. Liu, K.H. Zheng, Y.F. Lin, Z.C. Luo, Effect of second-phase particles on the oxidation behaviour of a high-manganese austenitic heat-resistant steel, *Corros. Sci.* 182 (2021) 109284. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109284>.
- [123] S. Zhang, H. Li, Z. Jiang, H. Feng, Z. Wen, J. Ren, P. Han, Unveiling the mechanism of yttrium significantly improving high-temperature oxidation resistance of super-austenitic stainless steel S32654, *J. Mater. Sci. Technol.* 115 (2022) 103–114. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.01.001>.
- [124] S. Jung, Y.H. Jo, C. Jeon, W.M. Choi, B.J. Lee, Y.J. Oh, G.Y. Kim, S. Jang, S. Lee, Effects of Mn and Mo addition on high-temperature tensile properties in high-Ni-containing austenitic cast steels used for turbo-charger application, *Mater. Sci. Eng. A.* 682 (2017) 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.11.006>.
- [125] Z. Yang, G. Xia, P. Singh, J.W. Stevenson, Effects of water vapor on oxidation behavior of ferritic stainless steels under solid oxide fuel cell interconnect exposure conditions, *Solid State Ionics.* 176 (2005) 1495–1503. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.03.019>.
- [126] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.
- [127] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [128] Q. Wang, L. Wang, Y. Sun, A. Zhao, W. Zhang, J. Li, H. Dong, K. Chou, The influence of Ce micro-alloying on the precipitation of intermetallic sigma phase during solidification of super-austenitic stainless steels, *J. Alloys Compd.* 815 (2020) 152418. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152418>.
- [129] Y. Li, Y. Liu, C. Liu, C. Li, H. Li, Mechanism for the formation of Z-phase in 25Cr-20Ni-Nb-N austenitic stainless steel, *Mater. Lett.* 233 (2018) 16–19. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.141>.
- [130] A. Col, V. Parry, C. Pascal, Oxidation of a Fe–18Cr–8Ni austenitic stainless steel at 850 °C in O₂: Microstructure evolution during breakaway oxidation, *Corros. Sci.* 114 (2017) 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.029>.
- [131] S. Swaminathan, C. Mallika, N.G. Krishna, C. Thinakaran, T. Jayakumar, U. Kamachi Mudali,

- Evolution of surface chemistry and morphology of oxide scale formed during initial stage oxidation of modified 9Cr-1Mo steel, *Corros. Sci.* 79 (2014) 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.026>.
- [132] D.L. Douglass, F. Gesmundo, C. de Asmundis, The air oxidation of an austenitic Fe-Mn-Cr stainless steel for fusion-reactor applications, *Oxid. Met.* 25 (1986) 235–268. <https://doi.org/10.1007/BF00655899>.
- [133] J. Li, W. Liang, M. Wu, S. Zhang, W. Zhang, Microstructure Evolution in the Segregation Area of S31254 Stainless Steel Plate, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) S319–S324. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.05.045>.
- [134] T.W. Yin, Y.F. Shen, W.Y. Xue, N. Jia, L. Zuo, Ce addition enabling superior strength and ductility combination of a low-carbon low-manganese transformation-induced plasticity steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 849 (2022) 143474. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143474>.
- [135] J. Bischoff, A.T. Motta, C. Eichfeld, R.J. Comstock, G. Cao, T.R. Allen, Corrosion of ferritic-martensitic steels in steam and supercritical water, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 604–611. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.09.037>.
- [136] J.S. Lee, H. Ghassemi Armaki, K. Maruyama, T. Muraki, H. Asahi, Causes of breakdown of creep strength in 9Cr-1.8W-0.5Mo-VNb steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 428 (2006) 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.010>.
- [137] J. Qian, C. Chen, H. Yu, F. Liu, H. Yang, Z. Zhang, The influence and the mechanism of the precipitate / austenite interfacial C-enrichment on the intergranular corrosion sensitivity in 310 S stainless steel, *Eval. Program Plann.* 111 (2016) 352–361. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.021>.
- [138] C. Villada, A. Toro, F. Bolívar, Corrosion performance of austenitic stainless steel SS304 in molten nitrate salts and Raman microscopy for stability analysis in thermal energy storage applications, *J. Energy Storage.* 44 (2021) 103465. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103465>.
- [139] R.W. Berg, D.H. Kerridge, The NaNO₃/KNO₃ system: The position of the solidus and sub-solidus, *Dalt. Trans.* 1 (2004) 2224–2229. <https://doi.org/10.1039/b403260h>.
- [140] X. Zhang, J. Tian, K. Xu, Y. Gao, Thermodynamic Evaluation of Phase Equilibria in NaNO₃-KNO₃ System, *J. Phase Equilibria.* 24 (2003) 441–446. <https://doi.org/10.1361/105497103770330091>.
- [141] R.W. Berg, D.H. Kerridge, Raman mapping in the elucidation of solid salt eutectic and near eutectic structures, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 165–172. <https://doi.org/10.1002/jrs.814>.
- [142] W. Ding, H. Shi, A. Jianu, Y. Xiu, A. Bonk, A. Weisenburger, T. Bauer, Molten chloride salts for next generation concentrated solar power plants: Mitigation strategies against corrosion of structural materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 193 (2019) 298–313. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.020>.
- [143] S.H. Goods, R.W. Bradshaw, Corrosion of Stainless Steels and Carbon Steel by Molten Mixtures of Commercial Nitrate Salts, *J. Mater. Eng. Perform.* 13 (2004) 78–87. <https://doi.org/10.1361/10599490417542>.
- [144] C. Liu, X. Tang, L. Cheng, B. Leng, X. Li, X. Ye, H. Huang, The characterization of corrosion layers of GH3535 and Inconel 625 alloys in molten KNO₃-NaNO₃ salts at 500 °C, 204 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110406>.
- [145] Q. Gao, Y. Lu, Q. Yu, Y. Wu, C. Zhang, R. Zhi, Solar Energy Materials and Solar Cells High-temperature corrosion behavior of austenitic stainless steel in quaternary nitrate molten salt nanofluids for concentrated solar power, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 245 (2022) 111851. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111851>.
- [146] H. Sun, P. Zhang, J. Wang, Effects of alloying elements on the corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-KCl-MgCl₂ salt at different temperatures, *Corros. Sci.* 143 (2018) 187–199. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.021>.
- [147] J. Fu, Q. Zhou, N. Li, Z. Liu, T. Liu, Effects of external stresses on hot corrosion behavior of stainless steel TP347HFG, *Corros. Sci.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.037>.
- [148] K. Sridharan, T.R. Allen, Corrosion in Molten Salts, in: *Molten Salts Chem.*, 2013: pp. 241–267. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398538-5.00012-3>.

- [149] Y. Yang, J.T. Busby, Thermodynamic modeling and kinetics simulation of precipitate phases in AISI 316 stainless steels, *J. Nucl. Mater.* 448 (2014) 282–293. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.008>.

Anexos

Diagrama de Ellingham de la energía libre de Gibbs de formación de óxidos en función de la temperatura. Tomado de Gaskell, D. R. Introducción a la termodinámica de los materiales, 5^a ed.; Taylor & Francis: Nueva York, 2008

