



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL DE  
MATERIALES



**ESTUDIO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE FASES LAVES EN  
CAVIDADES A TRAVÉS DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS  
SUPERFICIALES PARA APLICACIONES DE AUTO-REPARACIÓN EN  
ACEROS DE ALTO CROMO**

**POR**

**Nelson Nicolás Jara Tello**

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de  
Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil de Materiales.

Profesores Guía

Dr. Juan Pablo Sanhueza Araya

Dr. David Eduardo Rojas Jara

Ingeniero Supervisor:

Ing. Diego Nicolas Wackerling San Martin

Abril 2026

Concepción (Chile)

© 2026 Nelson Nicolás Jara Tello

©2026 Nelson Nicolás Jara Tello.

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

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

## Resumen

Los aceros ferríticos de alto cromo (9-12% Cr) son materiales fundamentales en la infraestructura energética global; sin embargo, su vida útil se ve limitada por el daño por termofluencia (*creep*). Como estrategia de mitigación, el concepto de autosanación (*self-healing*) propone el relleno autónomo de micro cavidades de termofluencia mediante la precipitación selectiva de fases intermetálicas, siendo la fase Laves un candidato prometedor por su estabilidad térmica y expansión volumétrica.

El presente trabajo evalúa la cinética de formación de la fase Laves en superficies libres, simulando las condiciones termodinámicas de una cavidad, con el objetivo de validar su potencial como agente sanante. Para ello, se diseñaron tres aleaciones ferríticas modelo (C1, C2 y C3) enriquecidas con elementos promotores de la fase Laves, las cuales fueron sometidas a tratamientos térmicos superficiales a 650°C por tiempos de 12, 24 y 30 horas en atmósfera de argón. La caracterización se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de dispersión de energía (EDS) siendo los resultados analizados con el apoyo de modelación termodinámica (ThermoCalc).

Los resultados validaron que el tratamiento superficial acelera significativamente la cinética de precipitación, alcanzando etapas de crecimiento y engrosamiento en tiempos menores en comparación con el envejecimiento en volumen. Se identificó exitosamente la fase Laves en las aleaciones C1 y C3, caracterizada por una morfología laminar y enriquecimiento en W/Mo y Si, concordante con las predicciones termodinámicas. Un hallazgo crítico fue la identificación de un mecanismo de nucleación heterogénea cooperativa, donde los carbonitruros ricos en Nb (tipo MX) actuaron como sitios preferenciales para la nucleación de la fase Laves, fenómeno atribuido a la relajación de energía elástica y alta difusividades propias de la superficie libre. Adicionalmente, se determinó que la pureza de la atmósfera inerte es un parámetro de control crítico, dado que la contaminación por oxígeno (observada en la aleación C2) inhibe la precipitación intermetálica deseada. En conclusión, la metodología propuesta permite predecir cualitativamente el potencial de autosanación, confirmando que la superficie libre actúa como un catalizador cinético que desbloquea mecanismos de precipitación complejos viables para la reparación de daño por *termofluencia*.

## Nomenclatura y abreviaciones

$\Delta G_v$ : Energía libre entre fase madre y naciente por unidad de volumen

$\Delta G_a$ : Energía de activación para cruce de átomo entre interfases

$r^*$ : Radio crítico

$\Delta G^*$ : Energía de activación para un radio crítico

$\sigma$ : Energía de interfase

$\varepsilon_d$ : Energía de deformación de la malla

$\Delta G_d$ : Energía asociada a la destrucción de un defecto

$\Delta G_m$ : Energía de activación para la migración atómica

$I_{het}$ : Velocidad de nucleación heterogénea.

$K$ : Constante de Boltzmann.

$C_1$ : Densidad de sitios preferenciales para la nucleación.

$\omega$ : Factor integrante de frecuencia de vibración atómica y área de átomos con radio crítico.

$D$ : Coeficiente de difusión del elemento limitante en la matriz.

$X_0$ : Fracción molar inicial

$X_e$ : Fracción molar de equilibrio.

$X_\beta$ : Concentración dentro del precipitado.

## Índice

|  |    |
|--|----|
| Resumen .....  | 2  |
| Nomenclatura y abreviaciones .....                       | 3  |
| Índice de Figuras .....                                  | 5  |
| Índice de Tablas.....                                    | 7  |
| 1. Introducción .....                                    | 8  |
| 2. Marco Teórico.....                                    | 9  |
| 2.1. Aceros ferríticos de alto cromo .....               | 9  |
| 2.2. Fase Laves .....                                    | 10 |
| 2.3. Principios de cinética de precipitación .....       | 12 |
| 2.4. Fenómeno de Auto-Reparación por Precipitación ..... | 17 |
| 2.5. Tratamientos térmicos superficiales .....           | 22 |
| 3. Objetivos .....                                       | 24 |
| 3.1. Objetivo General.....                               | 24 |
| 3.2. Objetivos específicos.....                          | 24 |
| 4. Metodología .....                                     | 25 |
| 5 Resultados y Discusión .....                           | 29 |
| 6 Conclusión .....                                       | 44 |
| 7 Referencias.....                                       | 45 |

## Índice de Figuras

*Figura N°1 - Representación de microestructura de aceros 9-12%Cr*

*Figura N°2 - Energía de activación para un radio  $r^*$ .*

*Figura N°3 - Desajuste de planos entre dos fases.*

*Figura N°4 - Curva de esfuerzo deformación durante termofluencia [2].*

*Figura N°5 - Formación de cavidades durante termofluencia para una tensión dada.*

*Figura N°6 - Flujo de vacancias hacia cavidad provocada por termofluencia.*

*Figura N°7 - Etapas de autosanación en aleación ternaria Fe-Au-W.*

*Figura N°8 - Flujo de elementos desde y hacia cavidad formada.*

*Figura N°9 - Esquema del procedimiento y ciclo térmico.*

*Figura N°10 - a) Diagrama de fases aleación C1. b) Diagrama de fases aleación C2. c) Diagrama de fases aleación C3.*

*Figura N°11 - Imágenes MEB de la muestra C1 tras tratamiento térmico a 650°C por 12, 24 y 30 hrs a), b), c) Condición con nucleación superficial preferencial (SP) d), e) y f) Condición con nucleación en volumen (BP).*

*Figura N°12 - Mapping obtenido vía SEM de muestras C1 con SP. a) SP de 12 horas. b) SP de 24 horas. c) SP de 30 horas.*

*Figura N°13 - Micrografía vía MEB muestra C1 SP de 12, 24 y 30 hrs. d), e) y f) EDS muestra C1 SP de 12 y 30 hrs.*

*Figura N°14 - Diagrama de fases muestra C1.*

*Figura N°15 - Centro de nucleación muestra C1 en condición SP.*

*Figura N°16 - Imágenes MEB de la muestra C2 tras tratamiento térmico a 650°C por 12, 24 y 30 hrs a), b), c) Condición con nucleación superficial preferencial (SP) d) y e) Condición con nucleación en volumen (BP).*

*Figura N°17 - Mapping EDS muestra C2 SP 10000x. a) 12 horas de tratamiento b) 24 horas de tratamiento. c) 30 horas de tratamiento.*

*Figura N°18 - Diagrama de fases muestra C2.*

*Figura N°19 - Imágenes MEB de la muestra C3 tras tratamiento térmico a 650°C por 12 y 30 hrs a), b) Condición con nucleación superficial preferencial (SP) c) y d) Condición con nucleación en volumen (BP).*

**Figura N°20** - Mapping MEB muestra C3 con SP de 12 y 30 horas. a) 12 horas de tratamiento b) 30 horas de tratamiento.

**Figura N°21** – a), b) Micrografía vía MEB muestra C3 en condición SP de 12 y 30 Hrs. d) y e) EDS muestra C3 con SP para 12 y 30 Hrs.

**Figura N°22** - Diagrama de fases muestra C3.

**Figura N°23** - Simulación cinética sobre muestras C1 SP, C3 SP y C3 BP.

## **Índice de Tablas**

*Tabla N°1 - Sistemas que presentan fase Laves y sus propiedades.*

*Tabla N°2 - Tipos de interfase y desajuste.*

*Tabla N°3 - Composición química de muestras C1, C2 y C3.*

*Tabla N°4 - Fracción de área ocupada en muestra C1.*

*Tabla N°5 - Fracción de área ocupada muestra C3.*

*Tabla N°6 - Composición química promedio análisis puntuales EDS*

*Tabla N°7 - Modelación termodinámica Thermocalc fase laves a 650C*

## 1. Introducción

La demanda energética mundial y la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero han impulsado el desarrollo de plantas de generación de energía ultra-supercríticas, las cuales operan bajo temperatura y presión extremas ( $\sim 650^{\circ}\text{C}$  y 26 MPa). En este contexto, los aceros ferríticos de alto contenido en cromo (9-12% Cr) se han consolidado como materiales estructurales clave debido a su excelente balance entre propiedades mecánicas, resistencia a la oxidación y costo, en comparación con sus contrapartes austeníticas [1-3].

Sin embargo, durante la operación prolongada a temperaturas superiores a los  $600^{\circ}\text{C}$ , estos materiales sufren degradación microestructural, siendo la termofluencia (*creep*) uno de los mecanismos de falla más críticos. Este fenómeno se manifiesta mediante la nucleación y coalescencia de cavidades en los límites de grano, un proceso que degrada la integridad estructural de manera silenciosa y que puede conducir a fallas catastróficas imprevistas, limitando la vida útil de los componentes [3].

Para mitigar este daño, recientemente ha surgido un enfoque inspirado en sistemas biológicos: la autosanación o auto-reparación de materiales. En aleaciones metálicas, este mecanismo se basa en la precipitación selectiva de fases secundarias dentro de las microgrietas o cavidades formadas por *creep*, bloqueando su crecimiento y restaurando la continuidad del material. Investigaciones recientes han demostrado el potencial de ciertos solutos (como oro (Au), tungsteno (W) o molibdeno (Mo)) para actuar como agentes sanantes mediante su difusión y precipitación en sitios de daño [2].

Dentro de las fases con potencial para este propósito destaca la fase Laves, esta corresponde a un compuesto intermetálico de estequiometría  $\text{AB}_2$  cuya estabilidad está regida primordialmente por factores geométricos de empaquetamiento atómico. Históricamente, su formación en aceros (típicamente como  $\text{Fe}_2\text{W}$  o  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ) se consideró perjudicial debido a su fragilidad intrínseca y al agotamiento de elementos reforzantes en la solución sólida. No obstante, bajo condiciones controladas de nucleación, su elevada estabilidad térmica y expansión volumétrica permiten que actúen como agentes de autosanación, siendo capaces de precipitar selectivamente para sellar microcavidades generadas por *creep* [2,3].

La presente memoria de título se centra en el estudio cinético de la formación de fase Laves en aceros ferríticos de alto cromo, con el fin de evaluar su viabilidad como agente de auto-reparación. Para ello, se propone una metodología basada en tratamientos térmicos superficiales que promueven la nucleación preferencial en superficies libres, simulando las condiciones termodinámicas de una superficie de cavidad. Mediante técnicas avanzadas de caracterización microestructural (Microscopía Electrónica de Barrido y análisis EDS) y modelación termodinámica, se busca comprender los mecanismos de nucleación, crecimiento y engrosamiento de esta fase, estableciendo las bases para el diseño de futuras aleaciones con capacidad de respuesta autónoma al daño.

## 2. Marco Teórico

### 2.1. Aceros ferríticos de alto cromo

Los aceros de alto contenido en Cr constituyen una familia de aleaciones diseñadas principalmente para resistir ambientes oxidantes, gracias a la protección que es capaz de otorgar este elemento. Aleaciones como las P9 y P91 las cuales presentan un uso extendido en industrias que operan a alta temperatura se encuentran estandarizadas bajo la norma ASTM A335, destacando su aplicación en plantas de energía supercríticas [4, 5, 6].

Una de las razones clave para el uso de estas aleaciones en entornos industriales es su resistencia al fenómeno de termofluencia o *creep*, un mecanismo de daño que se da bajo condiciones de alta temperatura y tensión sostenida [6]. Dentro de esta familia, los aceros aleados con 9-12%Cr presentan alta relevancia gracias a su comportamiento resistente a la termofluencia. Esta resistencia es debida a su estructura ferrítico/martensítica decorada con los precipitados M (Ti, Nb, V) X (C, N), ubicados principalmente en límites de subgrano, y carburos  $M_{23}C_6$  que se forman predominantemente en límites de grano tal como se puede ver en la figura N°1. Adicionalmente la presencia de elementos en solución sólida, como molibdeno (Mo) y tungsteno (W), contribuye al mecanismo de reforzamiento por solución sólida [2,7-9].

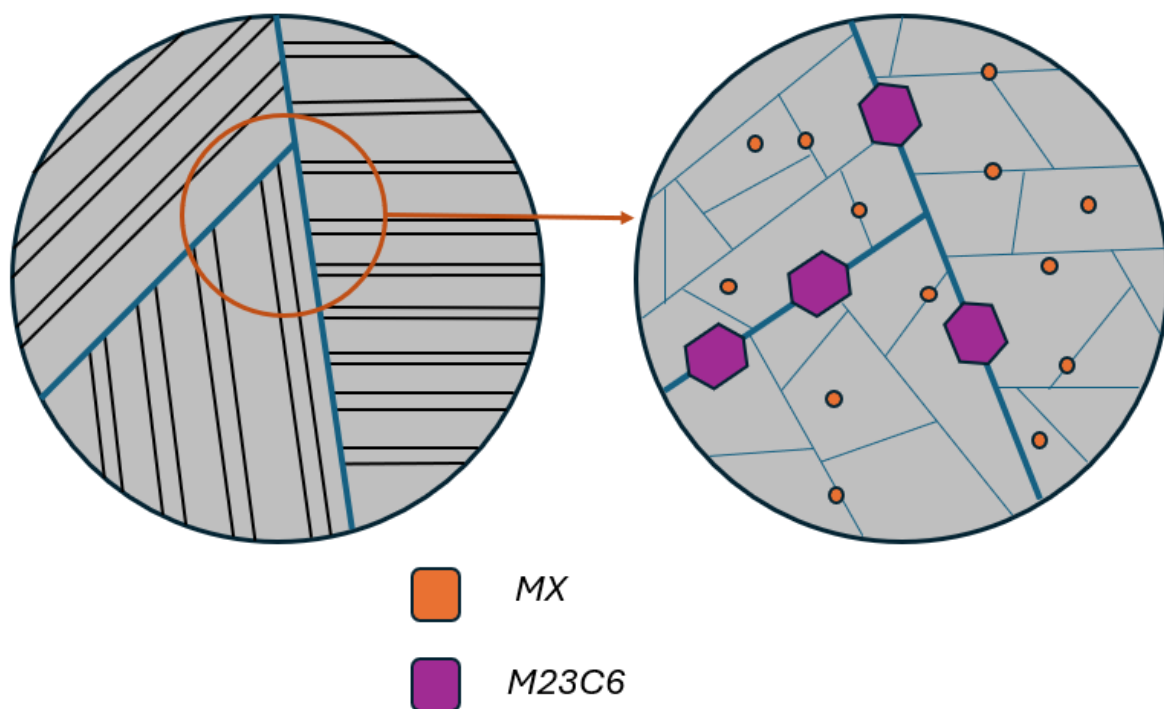


Figura N°1 - Representación de microestructura de aceros 9-12%Cr

El mecanismo de reforzamiento de Orowan corresponde al anclaje en el movimiento de las dislocaciones generado por la presencia de precipitados finos e incoherentes distribuidos en la malla. En el caso de los aceros ferríticos de alto cromo, este efecto es propiciado fundamentalmente por la dispersión de carburos  $M_{23}C_6$ , los cuales actúan como obstáculos físicos que dificultan el deslizamiento de dislocaciones. Es importante diferenciar este mecanismo del reforzamiento por solución sólida; mientras que este último se asocia a la distorsión de la red por elementos disueltos

como molibdeno (Mo) y tungsteno (W), el mecanismo de Orowan se vincula directamente a la interacción entre las dislocaciones y los precipitados secundarios mencionados, permitiendo retardar la evolución microestructural del acero bajo condiciones de servicio [10].

Además de actuar como puntos de anclaje para las dislocaciones, los precipitados  $M_{23}C_6$  y MX ralentizan la evolución microestructural, particularmente la recuperación de los listones de martensita. Este fenómeno es fundamental para mitigar la acumulación de vacancias y la posterior formación de cavidades por *creep*. No obstante, la eficacia de este mecanismo depende de la estabilidad térmica de dichas fases; en este sentido, la adición de boro (B) es crítica para reducir la tasa de engrosamiento (coalescencia) de los carburos  $M_{23}C_6$  [2, 11], mientras que el vanadio (V) y el tantalio (Ta) aseguran la nucleación y persistencia de los carbonitruros tipo MX [2, 11].

Junto a los precipitados principales, se pueden formar fases secundarias como la fase Z a partir del precipitado MX y, especialmente relevante para este estudio, la fase Laves producto de la evolución de la matriz gracias a sus elevadas temperaturas de servicio [10, 12]. Esta fase ha adquirido particular interés en años recientes debido a su doble rol. Si bien en etapas iniciales puede contribuir al reforzamiento por precipitación, su rápido engrosamiento bajo exposición térmica prolongada agota elementos endurecedores de la matriz sólida (como Mo, W). Además, las partículas grandes y frágiles de Laves actúan como sitios preferentes para la nucleación de cavidades, degradando significativamente la resistencia a la termofluencia [7, 13].

La formación de la fase Laves está fuertemente influenciada por elementos de aleación: el silicio (Si) favorece su formación, mientras que el molibdeno (Mo) y el tungsteno (W) no solo promueven su nucleación, sino que también influyen en su estabilidad termodinámica incrementando la fuerza de enlace respectiva entre los elementos formadores y ralentizando la difusión posterior para delimitar el crecimiento de esta fase. [2, 11]. Estudios han evidenciado que la fase Laves presenta una tendencia a formarse en las cercanías a los precipitados  $M_{23}C_6$  esto a costa de elementos de aleación de tungsteno (W) y molibdeno (Mo) [14,15].

Si bien la fase Laves se documenta en el conjunto de aceros pertenecientes a la norma ASTM A335, se ha reportado su presencia en aceros ferríticos convencionales con alto contenido en cromo o Hiperfer al igual que en aceros inoxidables super ferríticos, entre otros [16-18]. Por lo tanto, comprender y controlar la evolución de la fase Laves es un desafío clave para optimizar el desempeño en servicio de estos aceros.

## **2.2.Fase Laves**

La fase Laves corresponde a una familia de compuestos intermetálicos del tipo  $AB_2$ , donde los sitios de A son ocupados típicamente por elementos como tungsteno (W), molibdeno (Mo), niobio (Nb) o titanio (Ti), y los sitios B por elementos como hierro (Fe), silicio (Si) o cromo (Cr). Esta fase puede producirse en numerosos sistemas de aleaciones, incluyendo aquellas obtenidas para fines tribológicos, aceros de alta entropía (HEA) y, de particular relevancia para este estudio los aceros de

alto contenido en cromo que contengan estos elementos metálicos formadores. Producto de esta diversidad combinatoria en la actualidad se han identificado y catalogado más de 1400 especies de esta fase [19].

La fase Laves puede cumplir roles funcionales diversos según el sistema de aleación. Entre sus aplicaciones reportadas se incluye su uso como un refrigerante magnético en aleaciones en base a tierras raras, para aplicaciones tribológicas en las cuales se presentan sistemas base molibdeno (Mo) y para el transporte de hidrogeno [19-21].

Esta fase presenta diferentes politipos, es decir, diferentes estructuras cristalinas las cuales se manifiestan en diversos sistemas con composiciones químicas similares. Entre la variedad de politipos, se encuentran tres tipos principales que se clasifican según la nomenclatura de estructura: C14 tipo  $MgZn_2$  con estructura hexagonal, C15 tipo  $MgCu_2$  con estructura cubica y C36 tipo  $MgNi_2$  con estructura dihexagonal [22,23].

La diferencia principal entre estos politipos radica en la secuencia de apilamiento de capas atómicas, la cual se basa en la repetición de capas cuádruples compactas las que son construidas a partir de capas simples y triples. Por otro lado, la formación de fase Laves está gobernada predominantemente según la razón de radios atómicos ( $\frac{r_A}{r_B}$ ) de los elementos A y B que conforman esta fase. La fase Laves adquiere su estabilidad para valores de razón entre 1.05 y 1.68. Cabe destacar que, dentro de este rango de estabilidad no se presenta alguna relación entre el politipo formado con la relación radial [2,19,23].

En la Tabla N°1 se pueden observar algunos ejemplos de sistemas que contienen fase Laves bajo diferentes politipos junto a sus propiedades. Entre ellos, se destacan las triboaleaciones o *Triboalloys*, las cuales poseen una fracción volumétrica importante de precipitados Laves C14 con composición  $Mo(Co, Cr, Si)_2$ . La presencia de estos precipitados otorga una gran resistencia al desgaste tribológico además de un buen desempeño a elevadas temperaturas [19].

*Tabla N°1- Sistemas que presentan fase Laves y sus propiedades [2,20,24].*

| Aleación      | Formula            | Politipo | Propiedades   |
|---------------|--------------------|----------|---|
| Hidroalloys   | $TiMn_{1,5}$       | C14      | Alta dureza y resistencia   |
| Triballoys    | $Mo(Co, Cr, Si)_2$ | C14      | Alta dureza y resistencia al desgaste para altas temperaturas. Alta resistencia a la corrosión. |
| (Nd, Dy)-Fe-B | $CeFe_2$           | C15      | Magnetismo  |
| P91           | $MoFe_2$           | C14      | Reducción en la resistencia al creep  |
| CuMg          | $MgCu_2$           | C15      | Cambio de color   |
| Hf-Zr-V       | $ZrV_2, HfV_2$     | C15      | Superconductividad a bajas temperaturas   |
| Mg-Al-Zn-Ca   | $MgZr_2$           | C36      | Mejora en la resistencia mecanica a bajas y altas temperaturas                                  |

|   |                 |     |   |
|---|-----------------|-----|---|
| Mg-Al-Ca  | $Ca (Al, Mg)_2$ | C36 | Alto punto de fusión y mejora de dureza a temperatura ambiente y altas temperaturas |
| Ho <sub>1-x</sub> Er <sub>x</sub> Ni <sub>2</sub> | $RM(Al, Ni)_2$  | C15 | Capacidades magnetocaloricas que pueden cumplir rol como refrigerante               |
| Ti-42Al-Mn  | $Ti(Mn, Al)_2$  | C14 | Reduccion de ductilidad a temperatura ambiente                                      |

Asimismo, se reporta la presencia de fase Laves en hidroaleaciones o *Hidralloys*, donde otorga un incremento en la dureza, y aceros grado P91, donde en sus primeras etapas otorga resistencia a la termofluencia. Estudios recientes han revelado que en estos sistemas puede actuar como un agente de autosanación haciendo efecto en el rellenado de las cavidades formadas durante este proceso [2,25,26].

Si bien en los sistemas mencionados predomina el politipo C14, también existen ejemplos de los politipos C15 y C36 en sistemas Cu-Mg y Mg-Al-Zn-Ca / Mg-Al-Ca, respectivamente. Las propiedades que confieren estos politipos son diversas, incluyen la mejora de capacidades magnetocalóricas, cambios de colores, superconductividad en politipos C15 mientras que en politipos C36 se ha observado reforzamiento a diferentes rangos de temperatura [20,27].

En el caso particular de los aceros 9-12 %Cr, el politipo comúnmente observado es el C14, aunque existe evidencia de la formación del politipo C15. Elementos presentes como tungsteno (W) y molibdeno (Mo) favorecen la formación del mismo gracias a su elevada solubilidad y capacidad de estabilizar dicho politipo bajo exposiciones térmicas a largo plazo [4,2,28].

### 2.3.Principios de cinética de precipitación

#### Teoría clásica de nucleación y crecimiento

Según la teoría clásica de la nucleación, la precipitación de una segunda fase en estado sólido puede ocurrir mediante dos mecanismos: nucleación homogénea, sucediendo aleatoriamente en la matriz; o nucleación heterogénea, la cual toma lugar en sitios preferenciales de alta energía como vacancias, límites de grano, dislocaciones u otras interfaces [29]. Debido a la reducción de la barrera energética crítica, la nucleación heterogénea es el mecanismo predominante en la mayoría de los procesos de precipitación en aleaciones metálicas, incluyendo la formación de la fase Laves.

Termodinámicamente, este proceso se describe mediante la variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), expresada en la Ecuación 1. El cambio energético global es el resultado de la competencia entre la fuerza impulsora impulsores y las barreras energéticas. La reducción de energía libre volumétrica ( $V\Delta Gv$ ) y la energía liberada por la eliminación del defecto ( $A\Delta Gd$ ) actúan como fuerzas motrices que favorecen la nucleación. Por el contrario, la creación de nuevas interfaces ( $A\sigma$ ) y la energía de

deformación elástica ( $V\varepsilon_d$ ) constituyen barreras energéticas positivas que se oponen a la formación del núcleo [29,30].

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\sigma + V\varepsilon_d - A\Delta G_d \quad \text{Ec. (1)}$$

La Teoría Clásica postula la existencia de un tamaño mínimo de núcleo necesario para que la nucleación sea termodinámicamente viable. La Figura N°2 ilustra la evolución de la energía libre ( $\Delta G$ ) en función del radio del precipitado ( $r$ ). Inicialmente, el incremento de energía superficial domina sobre la reducción de energía volumétrica, generando una barrera energética positiva.

El máximo de esta curva define el radio crítico ( $r^*$ ) y la energía de activación ( $\Delta G^*$ ). Para radios inferiores al crítico ( $r < r^*$ ) cualquier crecimiento aumenta la energía libre del sistema, por lo que estos aglomerados, denominados 'embriones', son inestables y tienden a redisolverse en la matriz. Solo aquellos núcleos que, mediante fluctuaciones térmicas, logran superar el umbral ( $r > r^*$ ), entran en una región donde el crecimiento reduce la energía global, permitiendo su estabilización y desarrollo espontáneo [30,31].

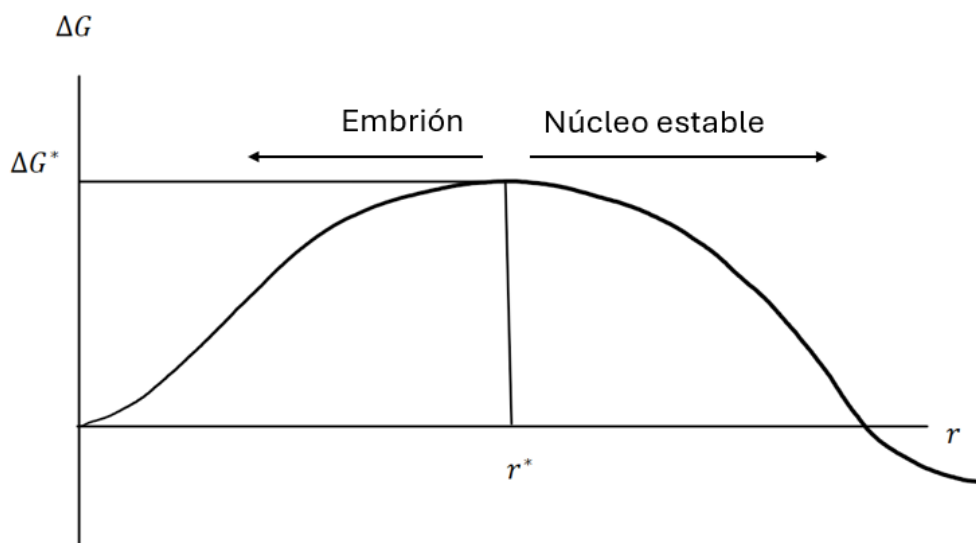


Figura N°2 - Energía de activación para un radio  $r^*$ .

Un factor determinante en la nucleación heterogénea es el desajuste cristalográfico entre la fase naciente y la fase madre o matriz. Este parámetro cuantifica la diferencia entre los espaciados interplanares de los planos de acoplamiento de fase madre y naciente. Como se observa en la Figura N°3, cuando existe una gran discrepancia en la orientación o espaciado atómico, se genera una discontinuidad en los planos cristalinos a través de la interfase.

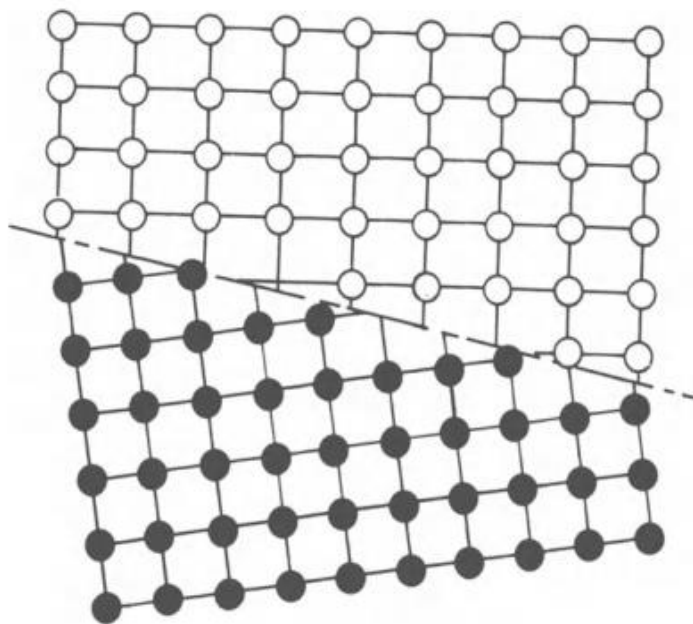


Figura N°3 - Desajuste de planos entre dos fases.

En función del grado de continuidad atómica, las interfaces se clasifican en tres tipos: coherentes (continuidad perfecta de planos, con deformación elástica), semi-coherentes (ajuste parcial acomodado por dislocaciones) e incoherentes (discontinuidad total). Esta clasificación define la energía interfacial y, por ende, la barrera energética para la nucleación, tal como se detalla en la Tabla N°2.

Tabla N°2 - Tipos de interfase y desajuste.

| Tipo de Interfase | Desajuste ( $\delta$ ) | Energía Interfacial $\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> ) | Características Principales   |
|-------------------|------------------------|---|---|
| Coherente         | $\delta < 0.02$        | 1 – 200   | Continuidad perfecta de planos. La energía principal es elástica, no superficial.                     |
| Semi-Coherente    | $0.02 < \delta < 0.25$ | 200 – 500   | El desajuste se acomoda mediante arreglos periódicos de dislocaciones                                 |
| Incoherente       | $\delta > 0.25$        | 500 – 1000  | Discontinuidad total. Se comporta como un límite de grano de alto ángulo. Energía superficial máxima. |

Aunque la energía de deformación elástica depende del volumen del precipitado, su magnitud está fuertemente ligada a la coherencia de la interfase. En el caso de la nucleación incoherente, la relajación de la estructura cristalina en la interfase permite disminuir significativamente la energía de deformación elástica, haciendo que la barrera energética dominante sea la tensión superficial [29].

Respecto a la fase Laves, estudios en aceros ferríticos de alto cromo han evidenciado que su precipitación ocurre preferentemente en sitios de alta energía como límites de grano y de sub-grano (laths), y ocasionalmente sobre dislocaciones, donde la interfase suele presentar un carácter semi-coherente en etapas tempranas. Asimismo, la presencia previa de precipitados como carburos  $M_{23}C_6$  favorece la nucleación de la fase Laves al crear zonas con condiciones composicionales locales ideales (segregación de precursores) y reducir la barrera energética interfacial [1,32].

Dado al carácter heterogéneo de la fase Laves, su velocidad de nucleación ( $I_{het}$ ) se puede definir mediante la ecuación 2. En esta expresión,  $N_1$  representa la densidad de sitios preferenciales (límites de grano, bordes de grano, dislocaciones),  $K$  corresponde a la constante de Boltzmann y  $\omega$  es un factor que integra la frecuencia de vibración de los átomos y el área de los átomos de radio crítico. Los términos exponenciales dependen de la energía de activación ( $\Delta G^*$ ) como la energía de activación o energía libre mínima requerida para la formación de un núcleo estable y la energía de activación para la difusión atómica ( $\Delta G_m$ ) [29,30].

$$I_{het} = \omega N_1 \exp\left|-\frac{\Delta G^* + \Delta G_m}{KT}\right| \quad Ec. (2)$$

Una vez formado los primeros núcleos de la fase Laves, la reacción de precipitación sigue su curso con el crecimiento de los núcleos, proceso usualmente controlado por la difusión. Dado que la interfase matriz/precipitado en estas etapas suele ser incoherente o semi-coherente, la movilidad de la interfase es alta y el proceso queda limitado por la velocidad a la que los elementos solutos (principalmente molibdeno (Mo), tungsteno (W) o niobio (Nb) en aceros ferríticos) pueden difundir desde la matriz hacia el precipitado [1,2].

La fuerza impulsora del crecimiento es la sobresaturación local de la matriz. A medida que el precipitado consume soluto, se establece un gradiente de concentración alrededor de la partícula. Según el modelo clásico de Zener, la velocidad de avance de la interfase ( $v$ ) es directamente proporcional a este gradiente e inversamente proporcional al radio de la partícula, tal como se describe en la Ecuación 3:

$$v = \frac{D(X_0 - X_e)}{2(X_\beta - X_e)r} \quad Ec. (3)$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión del elemento limitante en la matriz,  $r$  es el radio instantáneo del precipitado,  $X_0$  es la fracción molar inicial (supersaturación),  $X_e$  es la fracción molar de equilibrio en la interfase y  $X_\beta$  es la concentración dentro del precipitado. De esta expresión se deduce que la tasa de crecimiento disminuye a medida que el tamaño ( $r$ ) aumenta y la sobresaturación de la matriz ( $X_0 - X_e$ ) se agota [29].

Al finalizar la etapa de crecimiento, cuando la matriz alcanza su fracción volumétrica de equilibrio, el sistema busca reducir su energía libre total minimizando el área interfacial acumulada. Este

fenómeno, conocido como coarsening (engrosamiento) implica la disolución de las partículas más pequeñas (con mayor relación superficie/volumen y mayor solubilidad según Gibbs-Thomson) en favor del crecimiento de las partículas más grandes.

La cinética de este proceso para la fase Laves suele ajustarse a la teoría LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) para engrosamiento controlado por difusión de volumen, la cual predice una evolución del radio promedio ( $r$ ) en función del tiempo ( $t$ ) según la Ecuación 4:

$$r_t^3 - r_0^3 = K_{LSW} * t \quad Ec. (4)$$

Donde  $r_t$  es el radio promedio al tiempo  $t$ ,  $r_0$  el radio inicial y  $K_{LSW}$  es la constante cinética de engrosamiento. Es importante destacar que la microestructura del acero juega un papel crítico: el refinamiento de grano acelera este proceso, ya que los límites de grano actúan como caminos de difusión rápida (*short-circuit diffusion*). En particular, se ha observado que la cinética de engrosamiento de la fase Laves es notablemente superior en límites de grano de alto ángulo comparado con los de bajo ángulo, debido a la mayor difusividad y energía asociada a estas interfaces [33, 34].

## **Segregación.**

Se cree que la formación de fase Laves proviene principalmente a partir de segregación de los diferentes elementos precursores a diferentes zonas como lo pueden ser límites de grano y subgrano, esta segregación además se puede dar a partir de la formación de otros precipitados en sistemas 8-20%Cr [28].

Se ha evidenciado que la formación del carburo  $M_{23}C_6$  tiende a presentar mayor afinidad con cromo (Cr), este elemento que se encuentra presente en elevadas cantidades en los aceros 9-12%Cr presenta una tendencia a segregar hacia límites de grano, una vez formado este tipo de carburos la captación de este elemento termina por favorecer la formación de fase Laves producto del enriquecimiento de otros elementos como W. [35].

Por otro lado, se ha evidenciado que la adición de silicio (Si) en conjunto a cantidades medidas de fósforo (P) facilita la formación de Laves rica en Mo debido a que estos agentes pueden suplir al elemento Fe en este tipo de fase Laves, a su vez formándose en la interfaz del carburo  $M_{23}C_6$  en sistemas ferríticos inoxidables y 9~10%Cr siendo este último bajo condiciones tensión y temperatura [14, 36, 37]. Por otro lado, se ha evidenciado en aleaciones 8%Cr que adiciones de Si facilita la segregación de cromo (Cr) hacia límites de grano [38]

Fedoseeva et al. [39] han observado que la adición de cobre (Cu) en aceros martensíticos 10%Cr con adiciones de renio (Re) tiende a favorecer la formación de fase Laves más fina, esto se debe principalmente a la segregación de este mismo elemento hacia los límites de grano formando una fase rica en cobre (Cu) que actúa como sitio de nucleación para la fase Laves. En este contexto, se ha observado que la adición de renio (Re) puede ralentizar la difusión de tungsteno (W) en la matriz ferrítica, lo que tiende a favorecer la estabilidad de la fase Laves [40]

## **2.4. Fenómeno de Auto-Reparación por Precipitación**

El fenómeno de termofluencia corresponde a la deformación plástica dependiente del tiempo bajo carga constantes a elevadas temperaturas ( $\sim 0,5T_f$ ), este proceso es controlado por el movimiento de dislocaciones y difusión de vacancias. Durante el proceso de termofluencia se reconocen diferentes etapas las cuales se pueden apreciar en la figura N°4, tanto la etapa I como la etapa II corresponden a la etapa de nucleación de cavidades, posteriormente en la etapa III se desarrolla un daño por cavitación en límites de grano interfaces como se puede observar en la figura en cuestión, esta coalescencia acelera la deformación y conduce a una falla.

La etapa generalmente de estudio suele ser la II denominada etapa de deformación estacionaria, en ella se representa la vida en servicio de la pieza sometida bajo condiciones de termofluencia. Se ha estudiado que una autosanación por precipitación permite alargar el tiempo en que ocurre este fenómeno antes de proceder a la etapa III [2].

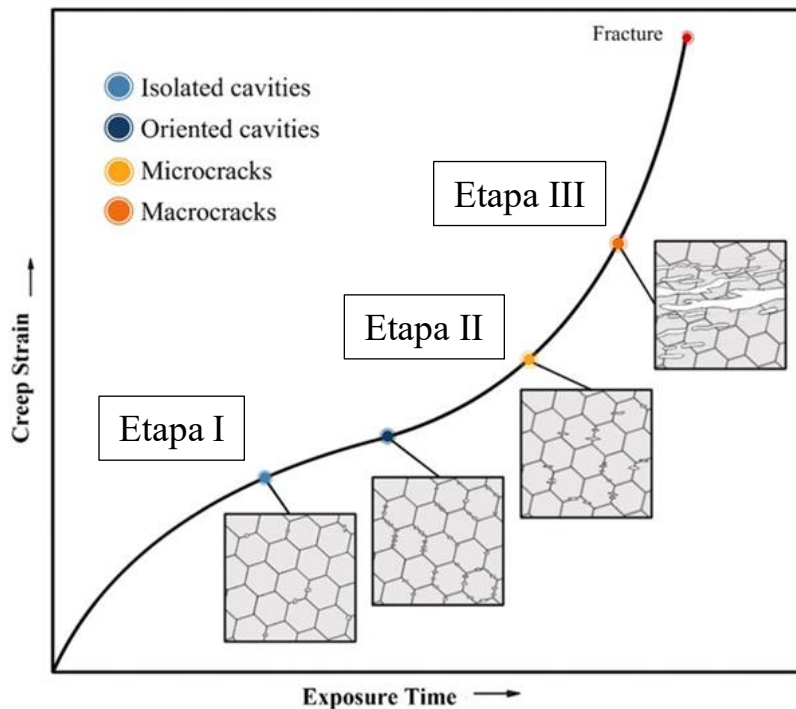


Figura N°4 - Curva de esfuerzo deformación durante termofluencia [2].

A diferencia del comportamiento clásico de termofluencia, en los aceros ferrítico-martensíticos de alto cromo (9-12% Cr) la etapa terciaria es la predominante y más extensa durante su vida en servicio. En estos sistemas, la etapa secundaria suele reducirse a un punto de inflexión transitorio correspondiente a la velocidad mínima de deformación. Esta prolongada etapa terciaria no está gobernada inicialmente por la formación de daño físico o formación de cavidades, sino por una continua degradación microestructural. Este ablandamiento intrínseco es impulsado por la recuperación de los listones de martensita, la aniquilación de dislocaciones y, de manera crítica, el engrosamiento cinético (*coarsening*) de precipitados como los carburos  $M_{23}C_6$  y la fase Laves. Este fenómeno disminuye progresivamente tanto el mecanismo de Orowan (anclaje de dislocaciones) como el reforzamiento por solución sólida, acelerando la deformación mucho antes de que la coalescencia de cavidades tome el control de la fractura final [41].

Profundizando más en las cavidades formadas durante dicho proceso, estas tienen lugar en límites de grano producto del flujo de vacancias hacia estas zonas, este proceso permite que se formen cavidades paralelas con respecto a la tensión aplicada, para posteriormente ser seguido por un proceso unión o coalescencia tal como se puede apreciar en la figura N°5, la finalización de este evento corresponde a la formación de grietas cuyas consecuencias son fallas catastróficas [2].

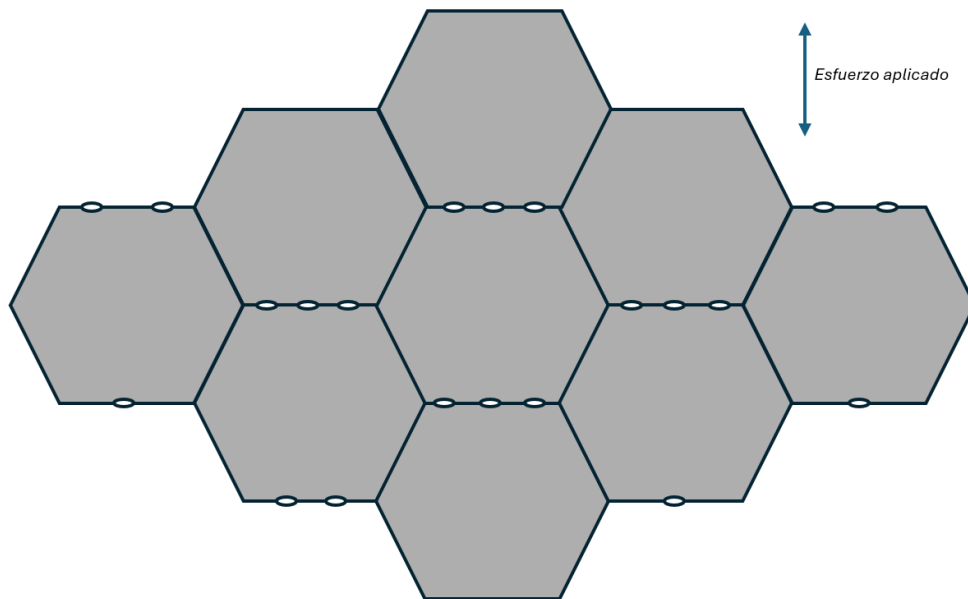


Figura N°5 - Formación de cavidades durante termofluencia para una tensión dada.

La fuerza impulsora de este proceso se describe mediante la ecuación propuesta por Versteylet et al. [2], la cual modela el flujo de vacancias hacia una cavidad a través del límite de grano. Este fenómeno depende estrechamente de un gradiente de potencial definido por la distancia  $\lambda$  entre la cavidad y una región adyacente. Dicho gradiente se intensifica al aumentar la tensión aplicada, siendo proporcional al volumen atómico  $\Omega$  [2,20]. Finalmente, en la Figura N°6 se observa cómo el flujo de vacancias promueve el crecimiento sostenido de la cavidad.

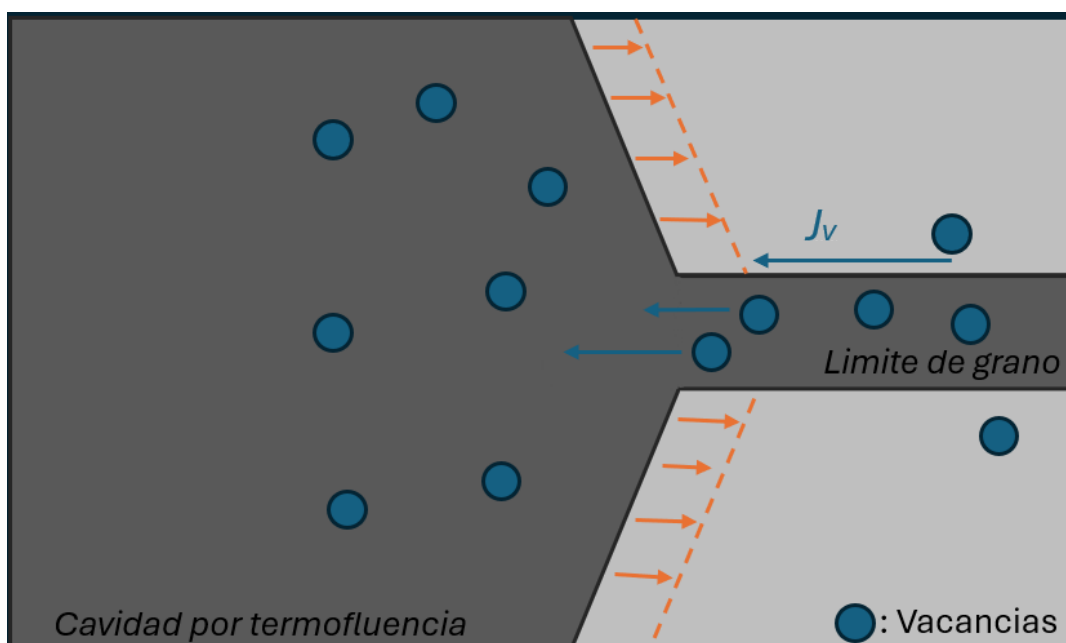


Figura N°6 - Flujo de vacancias hacia cavidad provocada por termofluencia.

En la ecuación 5 se describe el mecanismo de flujo de vacancias a través del límite de grano hacia una cavidad formada por termofluencia. Este flujo es función de la difusividad de vacancias en el límite de grano ( $D_v^{gb}$ ), esto gracias a su mayor velocidad con respecto a la difusividad en el bulk o macizo, además depende de la concentración de vacancias en el límite de grano ( $x_v^{gb}$ ). Por otro lado, se tiene

la dependencia de la constante de Boltzmann ( $K$ ), la temperatura de operación ( $T$ ), la carga aplicada ( $\sigma$ ) y una longitud ( $\lambda$ ) sobre la cual se genera un cambio en la carga percibida en donde, a medida que se acerca a la cavidad este valor se minimiza y se maximiza en caso contrario, así provocando un gradiente de potencial químico [2].

$$J_v = -\frac{1}{\Omega} \frac{D_v^{gb} x_v^{gb}}{KT} \nabla \mu \approx -\frac{D_v^{gb} x_v^{gb}}{k_{BT}} \frac{\sigma}{\lambda} \quad Ec. (5)$$

El conjunto de las condiciones previamente mencionadas da pie a un mecanismo competitivo que obstaculiza el daño por termofluencia, dicho mecanismo corresponde a un proceso de sanado autónomo mediante precipitados o autosanación por precipitación. El mecanismo de autosanación por precipitación se aprovecha de diferentes elementos presentes en solución sólida en la matriz como pueden ser oro (Au), tungsteno (W), cromo (Cr), boro (B), molibdeno (Mo), cobre (Cu), níquel (Ni) [2,35,43,44]. Una serie de investigaciones por Fu et al evidenciaron autosanación por precipitación en los sistemas binarios Fe-Au, Fe-W y en el sistema ternario Fe-Au-W, en la figura N°7 se pueden ver las etapas del análisis realizado en la aleación ternaria en donde se evidencian dos factores importantes siendo la primera segregación del Au la cual se menciona ser efecto del mayor parámetro de difusividad del propio elemento en la matriz, además de evidenciar una zona de depletamiento alrededor del límite de grano, esto producto del movimiento del agente sanante hacia el límite [43]. El actuar de diferentes elementos como agentes sanantes además de ser propiciado por las condiciones de operación óptimas, depende igual de su cinética con respecto a la difusión, en donde agentes con coeficientes de difusión más lentos tardan más en suplir estas zonas, tal es el caso del tungsteno (W) [2,43].

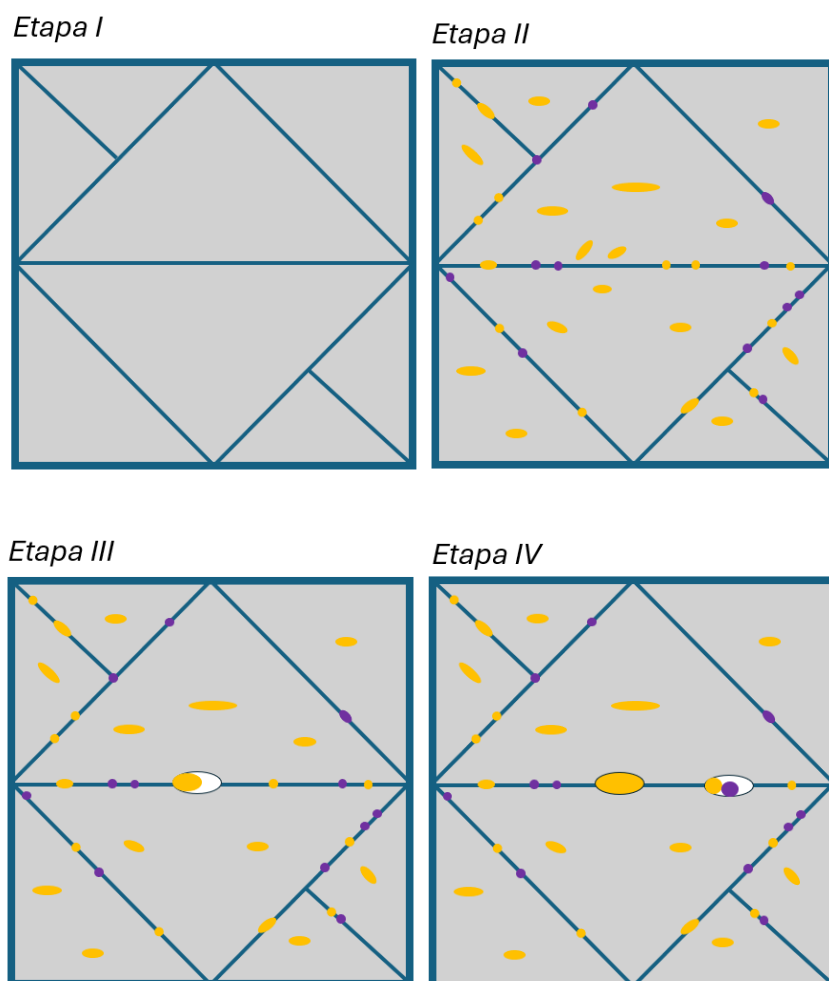


Figura N°7 – Etapas de autosanación en aleación ternaria Fe-Au-W.

Versteylen et al.[42], en su modelo de simulación cinética del proceso de autosanado mencionan la siguiente expresión asociada a la difusión de soluto visible en la ecuación 6 en donde,  $D_{sol}$  corresponde a la difusividad del elemento, T la temperatura y  $\overline{\nabla\mu}_{sol}$  al potencial químico nacido por la diferencia en la concentración de la zona enriquecida con respecto a la cavidad, esta expresión hace principal énfasis en el flujo de elementos hacia un núcleo recién formado en una cavidad. [44].

$$\vec{J}_{sol} = -\frac{D_{sol}}{k_B T} \overline{\nabla\mu}_{sol} \quad Ec. (6)$$

Por otro lado, la ecuación 7 representa el flujo de cavidades expulsadas producto del ingreso de nuevos elementos para el llenado de esta, en donde  $D_{host}$  se refiere a la difusividad del elemento base de la aleación generalmente Fe en aceros y  $\overline{\nabla\chi}_{sol}$  al gradiente de concentración del soluto [44]. De esta manera no solo se tiene un flujo de agente sanante y cavidades si no también de elemento matriz, este comportamiento se puede ver representado en la figura N°8 en donde  $\vec{J}_{sol}$  y  $\vec{J}_{host}$  corresponden al flujo de agente sanante y al flujo en sentido contrario de elemento matriz.

$$\vec{J}_{v,out} = \frac{1}{\Omega} (D_{sol} - D_{host}) \overline{\nabla\chi}_{sol} \quad Ec. (7)$$

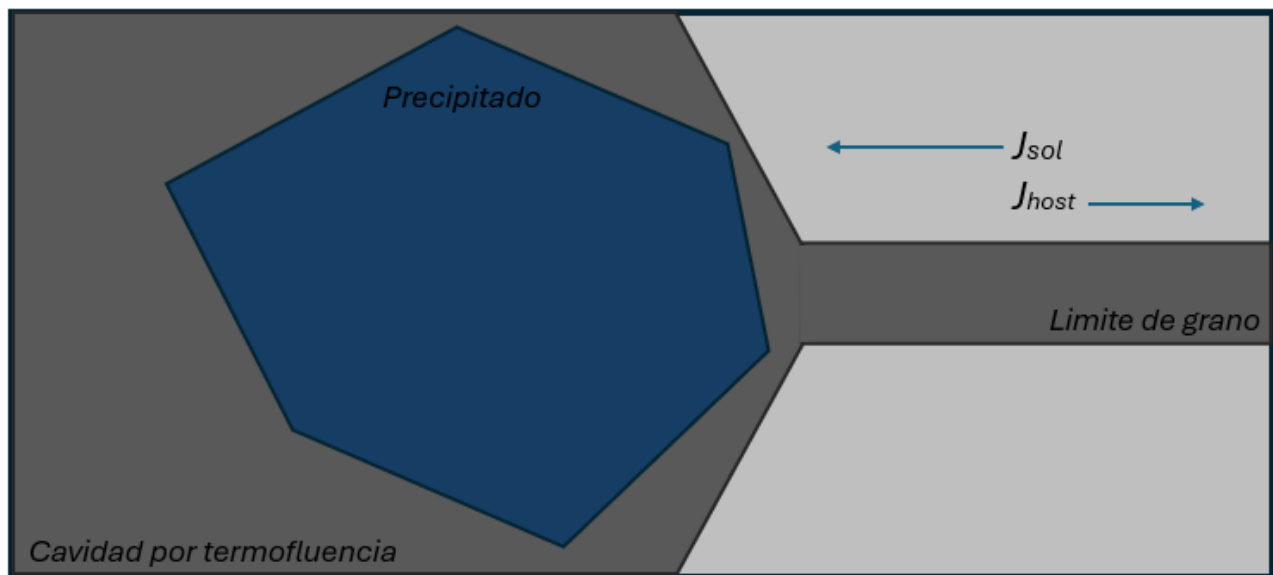


Figura N°8 - Flujo de elementos desde y hacia cavidad formada.

Fu et al. concluyeron que este proceso es competitivo, puesto que, la activación de los mecanismos de difusión gracias a las temperaturas inicia la precipitación de diferentes agentes en la malla que puedan dificultar el llenado de cavidades, esto se puede observar principalmente en sus resultados en donde se ve como existe la formación de precipitados ricos en oro (Au) y tungsteno (W) en zonas alejadas a cavidades formadas [3]. Como el llenado de cavidades depende del flujo de elementos hacia estas mismas, se tiene un proceso de segregación favorecido por la tendencia de diversos elementos metálicos a segregarse hacia límites de grano como se mencionó en el punto anterior, ahora estas zonas no están exentas para la formación de precipitados de mayor complejidad producto del enriquecimiento de estas zonas, tal es el caso que un precipitado de interés corresponde a la fase Laves, la cual se ha evidenciado su aparición durante estos mecanismos como agente de llenado [2,43, 45].

Finalmente se pueden mencionar las principales condiciones para que este fenómeno ocurra siendo estas:

- El haber presencia de micro cavidades en donde pueda nuclear el precipitado.
- La existencia de un soluto saturado en la matriz para su posterior difusión hacia las cavidades, conocido como agente sanante.
- Deben existir un esfuerzo el cual en conjunto a la temperatura aplicada favorezca termodinámicamente el proceso difusivo.

## 2.5. Tratamientos térmicos superficiales

En el contexto de la autosanación, los ensayos sobre aceros suelen ir acompañados por análisis de termofluencia para el estudio de cavidades, estos ensayos suelen ser efectuados para elevados

márgenes de tiempo lo que termina por elevar la dificultad en la realización de estos [45]. Chen et al han propuesto el uso de un mecanismo de tratamiento superficial consistente en la aplicación de temperatura con atmosfera rigurosamente controlada para la formación de precipitados en superficies libres, esto se basa principalmente en el incremento en la energía libre disponible en este tipo de sitios, así promoviendo la nucleación de diferentes precipitados como fase Laves en cortos márgenes de tiempo [46].

En base a estos estudios Sun et realizaron el tratamiento propuesto para aceros 9-12%Cr como para determinar el potencial de estos elementos como aleaciones auto sanables, en donde se menciona la existencia de una relación con el comportamiento observado en estos estudios con ensayos de autosanación tradicionales [47]. Por otro lado, Fu et al, haciendo uso de este tratamiento pudieron observar el comportamiento en una aleación ternaria de Fe-Au-W en donde se menciona como una diferencia cambios en la formación de precipitados ricos en tungsteno (W), en donde se concluyen que el comportamiento obtenido vía tratamiento superficial es relacionable con el comportamiento natural mediante ensayos convencionales [42,46].

Entre los parámetros de control previamente mencionados se debe tener principal cuidado con las diversas impurezas presentes, esto concierne a diferentes suciedades presentes en las muestras, además el control meticuloso de la atmosfera, un mal control de estos parámetros conlleva a la formación de óxidos los cuales tienden a formar óxidos estables con elementos como tungsteno (W), titanio (Ti) y niobio (Nb), esta reacción dificulta la segregación de estos elementos finalmente dificultando la caracterización de análisis realizados [49].

Bajo este escenario, en el presente trabajo se postula que la aplicación de un tratamiento térmico superficial (TTS) a 650°C permite modelar de manera cualitativa el comportamiento de autosanación dentro de una micro-cavidad de termofluencia. Se hipotetiza que dicho tratamiento promueve una cinética de precipitación de la fase Laves significativamente más acelerada que el envejecimiento volumétrico, fundamentado en que la superficie libre actúa como un sitio de nucleación preferencial que minimiza la barrera energética crítica al anular el término de energía de deformación elástica del sistema.

### 3. Objetivos

#### 3.1. Objetivo General

- Estudiar la formación de fase Laves en cavidades mediante tratamientos térmicos superficiales en aceros martensítico-ferríticos de alto cromo para aplicaciones de auto reparación.

#### 3.2. Objetivos específicos

- **Estudiar la influencia de los parámetros del tratamiento térmico superficial** en la nucleación preferencial de fase Laves en aceros martensíticos-ferríticos de alto cromo
- **Evaluar microestructuralmente** la formación de fase Laves en superficies libres, utilizando microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).
- **Analizar la precipitación** de fase laves en superficies libres con respecto a la formación de esta en el volumen (límites de grano y dislocaciones).

## 4. Metodología

### 4.1. Diseño y producción de aleaciones

Con el fin de sustentar en mayor medida las fases observadas, se obtuvieron diagramas de fases asociados a cada aleación según su composición química y condiciones de operación. Esto se realizó haciendo uso del programa Thermocalc con la base de datos TCFE11.

Para la realización del estudio se elaboraron 3 aleaciones ferríticas las cuales fueron fundidas en un horno de inducción modelo VOGELE APPARATEBAU con atmosfera controlada. Las muestras fueron etiquetadas según la nomenclatura C1, C2 y C3 en donde la composición química de cada una se encuentra mayormente detallada en la tabla N°3.

*Tabla N°3: Composición química de muestras C1, C2 y C3 [50].*

| Aleación | Elementos |      |      |       |      |      |      |       |      |      |      |      |     |
|----------|-----------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|-----|
|          | %C        | %Si  | %Mn  | %Cr   | %N   | %Nb  | %Ni  | %P    | %S   | %Al  | %W   | %Ti  | %Fe |
| -        | 0.08      | 0.29 | 0.16 | 15.16 | 0.07 | 1.85 | 2.46 | 0.018 | 0.02 | 1.41 | -    | -    | Bal |
| C1       | 0.07      | 0.46 | 0.42 | 8.44  | 0.03 | -    | 2.41 | 2.22  | 0.02 | 2.20 | -    | 2.45 | Bal |
| C2       | 0.05      | 0.70 | 0.40 | 12.0  | 1.00 | 1.00 | 2.00 | -     | -    | -    | 5.00 | -    | Bal |

### 4.2. Laminación

Las muestras fundidas fueron seccionadas y posteriormente sometidas a un proceso de laminación en caliente en una laminadora eléctrica JOLIOT en donde se obtuvo una reducción de espesor del 56.3% con un tiempo de empape de tres horas a 1130°C en horno mufla tipo Batch marca Nabertherm.

### 4.3. Solubilizado

Una vez realizado el proceso de laminación se realizó un recocido de solubilizado a 1300°C durante tres horas en horno mufla tipo Batch marca Nabertherm, esto es realizado para disolver posibles precipitados de fase Laves formado previamente durante el proceso de laminación, para mantener la microestructura este fue seguido de un enfriamiento al agua [50].

#### **4.4. Preparación metalográfica**

Para la realización de este trabajo de investigación se seccionaron tres muestras por tipo de aleación con las dimensiones de 3x5x2 mm, el corte fue realizado mediante el uso de una cortadora abrasiva con el uso de un disco de corte abrasivo de carburo de silicio.

El proceso de preparación fue realizado mediante un proceso de lijado haciendo el uso de papel lija FEPA 800, 1000, 1200, 2000 y 4000, posteriormente fue seguido mediante un proceso de pulido el cual fue realizado con la aplicación de pasta de diamante para asegurar una superficie libre de rayas que terminen por favorecer la nucleación de los precipitados de interés así afectando el estudio, el proceso en general fue realizado acorde a la norma ASTM E3 [50]. Previo a su tratamiento térmico estas muestras fueron limpiadas y secadas meticulosamente para garantizar un resultado correcto.

Finalmente se realizó una preparación para un conjunto de muestras del mismo tipo de aceros del presente estudio, las cuales fueron sometidas a un estudio de precipitación en el volumen de la pieza a fin de comparación. A modo de claridad en la sección de resultados las muestras con el tratamiento propuesto serán mencionadas como SP (Surface precipitation) y consecuentemente las muestras sin el tratamiento serán nombradas BP (Bulk precipitation)

#### **4.5. Tratamiento térmico de precipitación superficial**

Las muestras preparadas para este proceso fueron dispuestas en un horno de prensado en caliente (HP-20, Thermal Technology Systems, USA) en modo horno a 650°C en tiempos de 12, 24 y 30 Horas. El proceso realizado se puede observar en la figura N°9 en donde se tiene una atmosfera controlada con el uso de argón grado 5 (99,999%) de la marca INDURA. Para garantizar la pureza de la atmósfera inerte durante los tratamientos térmicos, se instaló en la línea de suministro de gas un sistema de filtrado en línea Thermo Scientific™ Click-On™ (Catálogo 60180-805). Este dispositivo consiste en una trampa triple diseñada específicamente para la remoción simultánea de humedad, oxígeno e hidrocarburos presentes en gases portadores inertes (He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar), asegurando una pureza de salida de grado 6.0 (99.9999%). El filtro posee una capacidad de retención de 6 g de H<sub>2</sub>O, 1 L de O<sub>2</sub> y 12 g de hidrocarburos (como n-butano), operando bajo una presión máxima de 11 bar y un flujo máximo de 25 L/min. Su diseño incorpora válvulas de aguja en los conectores que sellan el sistema durante el reemplazo, previniendo la contaminación ambiental de la línea de gas. Finalmente se incorporaron 200 cm<sup>2</sup> en láminas de titanio con la finalidad de prevenir la oxidación durante el tratamiento.

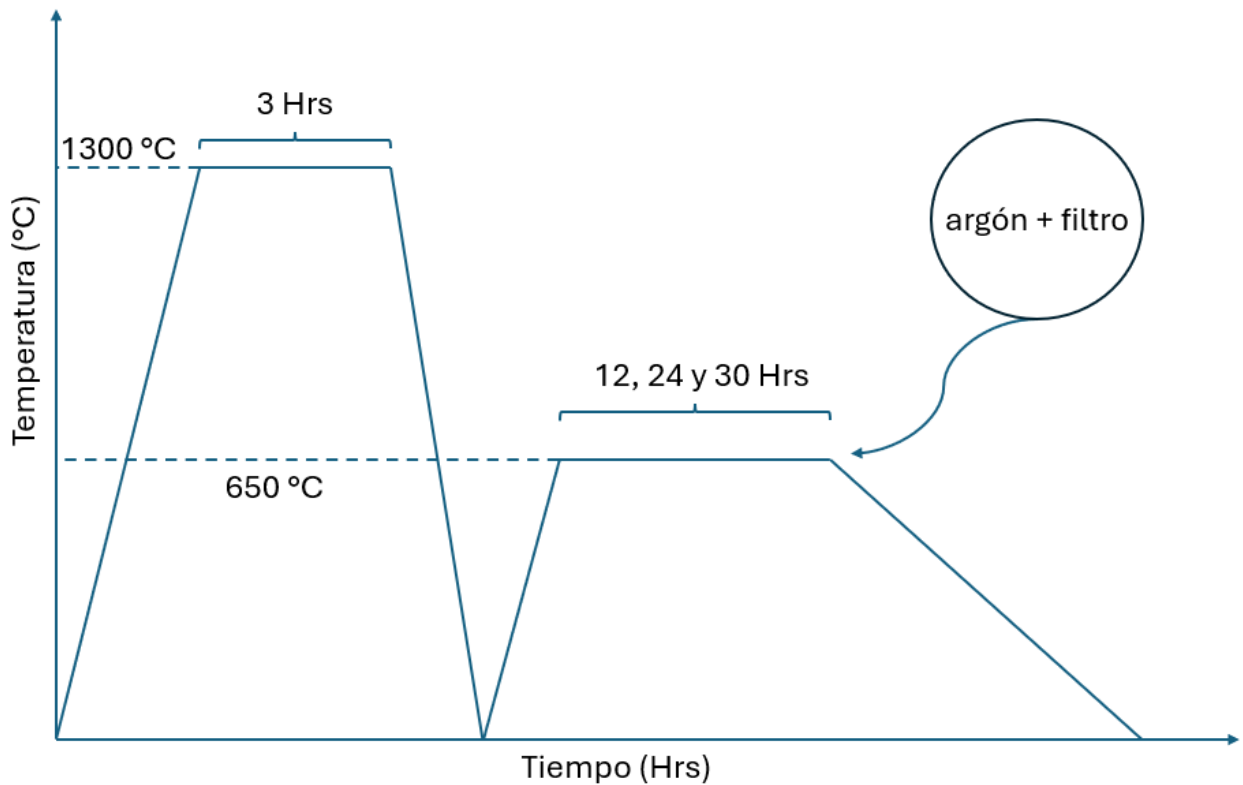


Figura N°9 - Esquema del procedimiento y ciclo térmico.

#### 4.6. Microscopia electrónica de barrido

Con la finalidad de identificar la formación de fase Laves las muestras obtenidas durante el tratamiento superficial fueron analizadas mediante microscopia electrónica de barrido con el equipo ZEISS Gemini I, también se realiza un análisis EDS el cual permite obtener datos semi cuantitativos de composición química.

Estos análisis fueron realizados sobre un conjunto de muestras trabajados en un estudio anterior las cuales no fueron sometidas a tratamiento superficial.

#### 4.7. Análisis precipitados ImageJ

Una manera de profundizar el estudio en los cambios de la cinética obtenidos a través del tratamiento propuesto es haciendo uso del software ImageJ versión 1.54g. El procedimiento realizado consiste en transformar las micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) a formato binario a través de un umbral de contraste (*thresholding*), permitiendo segmentar los precipitados de la matriz. En caso de existir partículas aglomeradas o en contacto, se aplicó el algoritmo de watershedding para individualizarlas correctamente. Finalmente, mediante la herramienta Analyze Particles, se realizó la cuantificación de la fracción de área de los precipitados que permita profundizar el comportamiento cinético sobre las muestras en estudio.

| Parámetro    | Rango     |
|--------------|-----------|
| Tamaño       | 0-25000   |
| Circularidad | 0.00-4.00 |

#### **4.8. Análisis cinético software Mountains.**

El tamaño y la densidad numérica superficial según el tiempo de tratamiento de los precipitados se cuantificaron mediante el software Mountains®, a partir de micrografías de electrones retrodispersados (BSE). Los precipitados se identificaron en función del contraste composicional y de las firmas elementales establecidas previamente mediante análisis EDS. La segmentación de imágenes se llevó a cabo utilizando un umbral (*threshold*) constante para todas las condiciones. Con el fin de garantizar la relevancia estadística, se analizaron múltiples campos representativos para cada aleación y condición térmica. El tamaño de los precipitados se evaluó mediante el diámetro de círculo equivalente (ECD), mientras que la densidad numérica superficial ( $n_A$ ) se calculó como el número de precipitados por unidad de área analizada. Los valores reportados corresponden al promedio  $\pm$  la desviación estándar.

## 5 Resultados y Discusión

### Modelación Termodinámica

Mediante el uso del software ThermoCalc se obtuvieron los diagramas de fases para el conjunto de muestras C1, C2 y C3 en las figuras N°10, a); 10, b) y 10, c) respectivamente, esto según su composición y la temperatura del tratamiento realizado, esto permitirá relacionar los resultados del proceso de caracterización posterior.

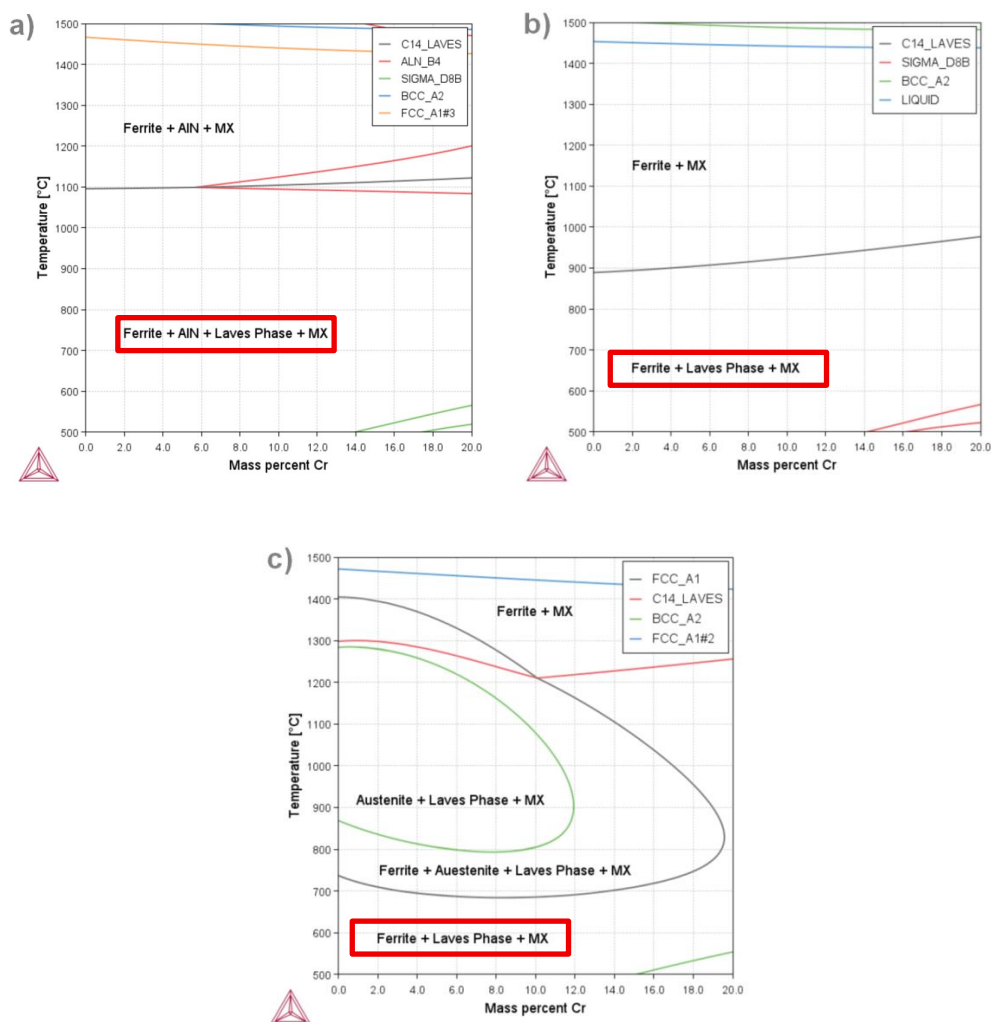


Figura N°10 – a) Diagrama de fases aleación C1. b) Diagrama de fases aleación C2. c) Diagrama de fases aleación C3.

Según los resultados obtenidos en la simulación se puede observar como la temperatura a la cual se realizó el tratamiento se debe presentar una fase de ferrita acompañada de carbonitruros del tipo MX y fase Laves en las tres muestras, estos parámetros simulados serán de vital importancia en las discusiones posteriores.

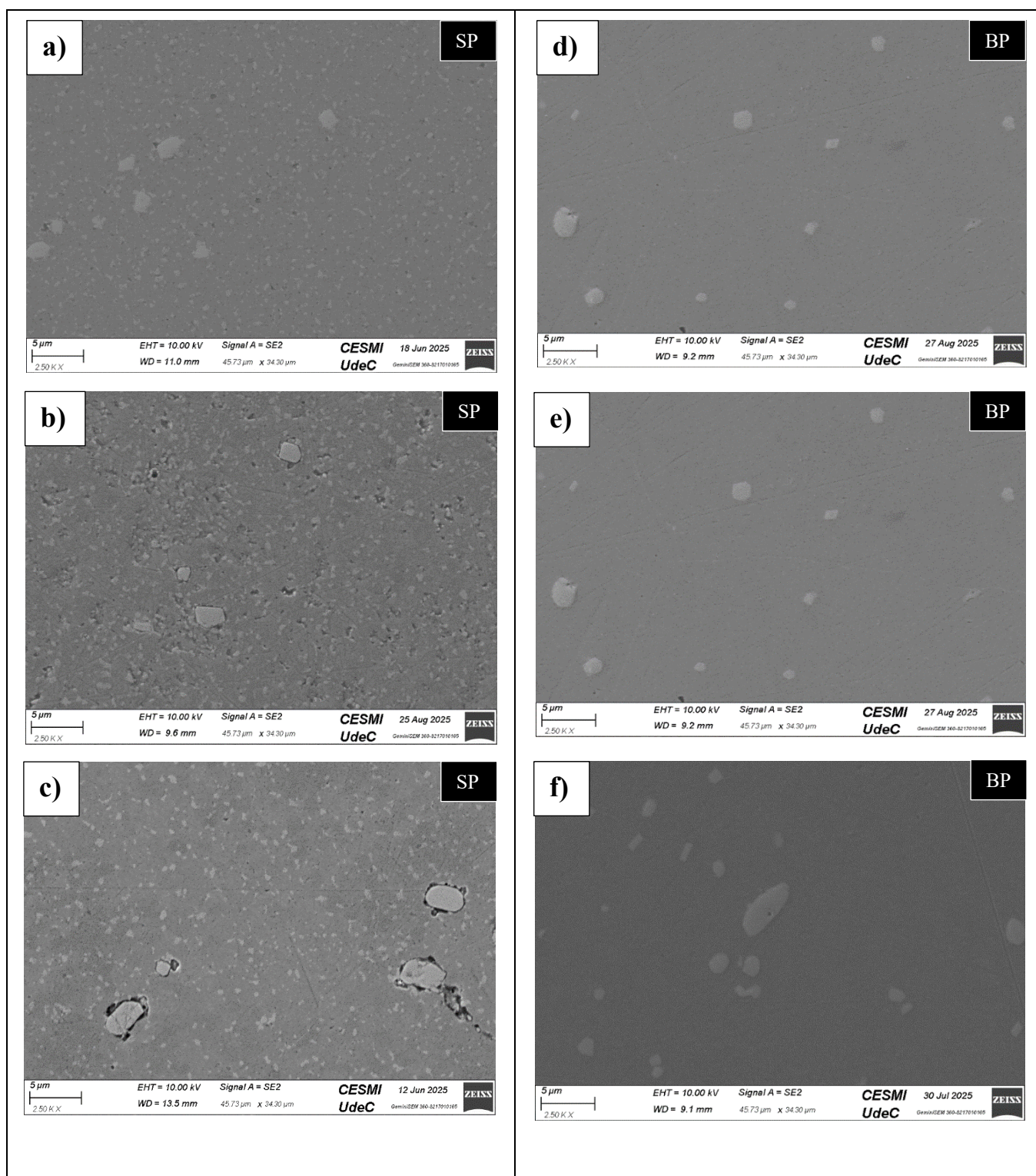
## **Microscopía electrónica de barrido**

Ya con los diagramas de fases simulados en ThermoCalc, el siguiente paso lógico fue corroborar si lo que dice la teoría efectivamente estaba pasando en las muestras. Para esto, se hicieron mapeos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) buscando identificar los elementos clave que propician la formación de la fase Laves (como tungsteno (W) y silicio (Si)), poniendo especial atención a lo que ocurría en los límites de grano y en la interfase de los precipitados ya presentes. Todo esto se complementó con análisis EDS por puntos para obtener la información química de la superficie, la que en este estudio usamos básicamente como un sensor de las condiciones termodinámicas que se darían dentro de una cavidad por termofluencia.

### **5.1 Aleación C1**

La Figura N°11 presenta las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) a 2500x de la muestra C1 tras 12, 24 y 30 horas de tratamiento. Se observa una evolución significativa en la tasa y el tamaño de los precipitados según el tiempo de exposición. En las muestras con tratamiento térmico superficial o SP, se aprecia una menor densidad de precipitados, pero con un tamaño mayor en comparación con los estados de 12 y 24 horas; en estos últimos, la densidad se mantiene constante, lo que sugiere que la cinética aún se encuentra en la etapa de crecimiento de grano.

Por el contrario, al alcanzar las 30 horas de tratamiento, la disminución en la densidad de precipitados indica una transición hacia la etapa de coarsening. Al comparar los resultados en las muestras SP respecto a las muestras BP, se evidencia una aceleración generalizada de la cinética en estas últimas, las cuales se encontrarían aún en etapas iniciales de nucleación o crecimiento."



*Figura N°11 – Imágenes MEB de la muestra C1 tras tratamiento térmico a 650°C por 12, 24 y 30 hrs a), b), c) Condición con nucleación superficial preferencial (SP) d), e) y f) Condición con nucleación en volumen (BP).*

Consecuentemente el análisis mediante el software ImageJ sobre las micrografías obtenidas en microscopia electrónica de barrido (MEB) previamente vistas en la figura N°11 nos permite obtener el porcentaje de área ocupado por los precipitados formados, los datos obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

*Tabla N°4 - Fracción de área ocupada en muestra C1.*

| Tiempo (Hrs) | Fracción de área (%) |
|--------------|----------------------|
| 12 (BP)      | 8,669                |
| 12 (SP)      | 27,136               |
| 24(BP)       | 4,409                |
| 24 (SP)      | 9,564                |
| 30 (BP)      | 5,896                |
| 30 (SP)      | 9,160                |

Considerando los valores obtenidos se sustenta en mayor medida el cambio sustancial en la cinética que gobierna el proceso, en donde se puede identificar como existe un crecimiento sustancial para las muestras con el tratamiento térmico comparada a su homónimo sin el tratamiento, por otro lado observando el comportamiento para 24 y 30 horas se puede deducir que se encuentra en etapa de engrosamiento para este margen de tiempo, aunque no se puede determinar con exactitud si esta empezó a tiempos menores a 24 horas.

Posteriormente en la figura N°12 se pueden observar imágenes obtenidas con un aumento de 10000x sobre las muestras con tratamiento superficial en donde, se puede observar la formación de diferentes precipitados como carburos ricos en Nb los cuales se estima correspondan a MX visibles en las figuras 12 a), b) y c), mientras que por otro lado se observan diferentes precipitados de niobio (Nb) con contenidos de silicio (Si) en el mismo conjunto de muestras, se estima que este tipo de precipitados con mayor contenido en silicio (Si) pueden corresponder a fase Laves, recordando que este elemento actúa como promotor para la formación de esta fase.

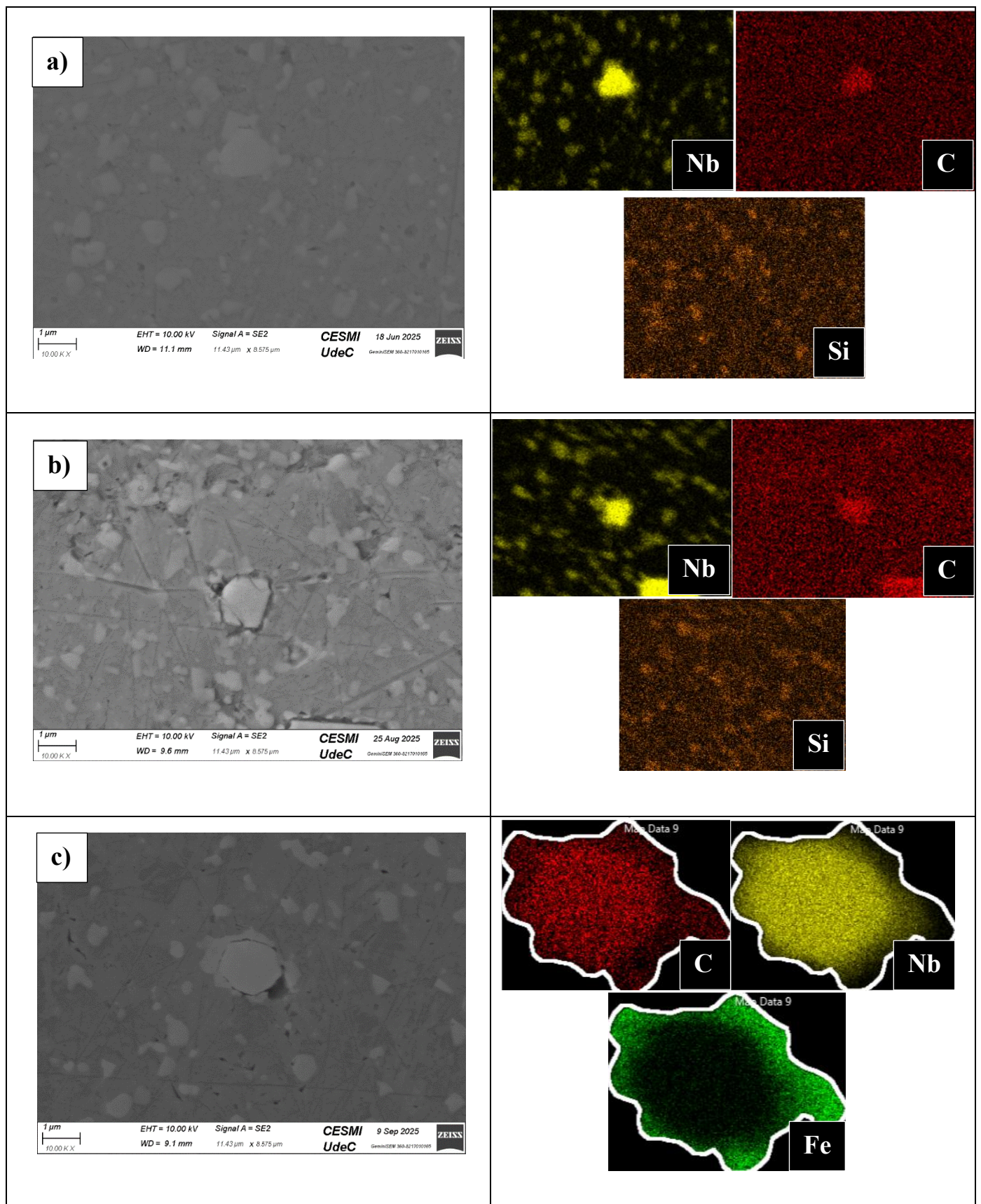
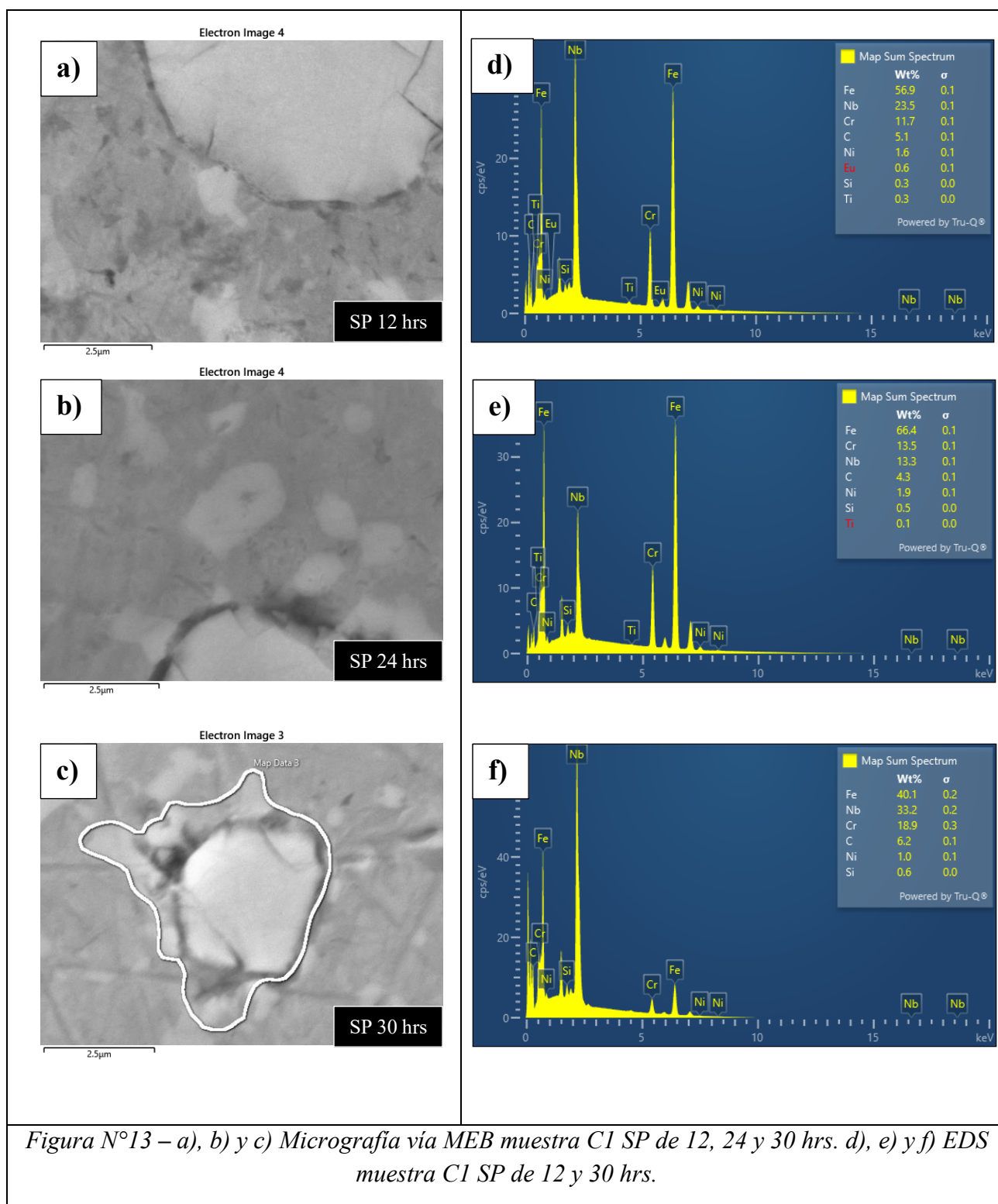


Figura N°12 – Mapping obtenido vía SEM de muestras C1 con SP. a) SP de 12 horas. b) SP de 24 horas. c) SP de 30 horas.



Si se analiza el diagrama de fases presente en la siguiente figura obtenido mediante ThermoCalc para la temperatura de operación y composición química, se tiene que la muestra C1 debe presentar fase Laves y precipitados del tipo MX, sustentando en mayor medida la posible presencia de esta fase.

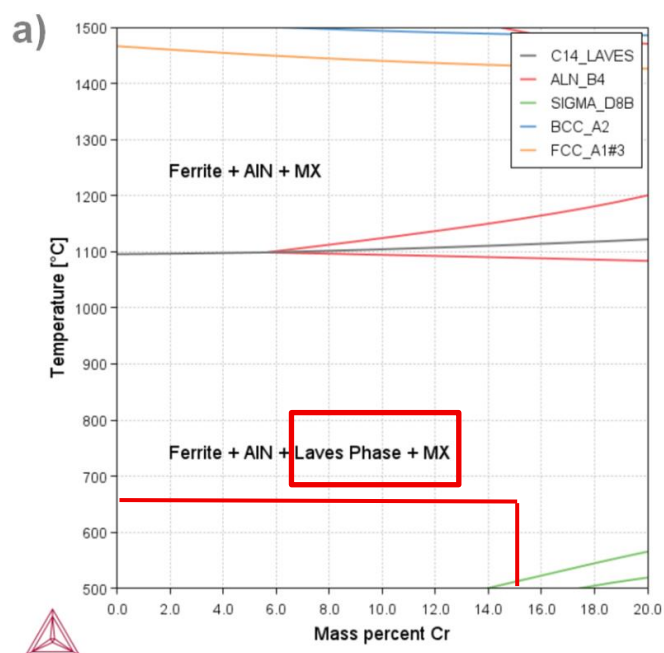


Figura N°14 - Diagrama de fases muestra C1.

En la figura N°15 se puede apreciar un tipo de precipitado particular para este tratamiento el cual no fue observado en el conjunto de muestras con tratamiento de precipitación volumétrico. Se destaca en la misma figura como este tipo de carburo parece actuar como centro de nucleación para lo que parece ser fase Laves.

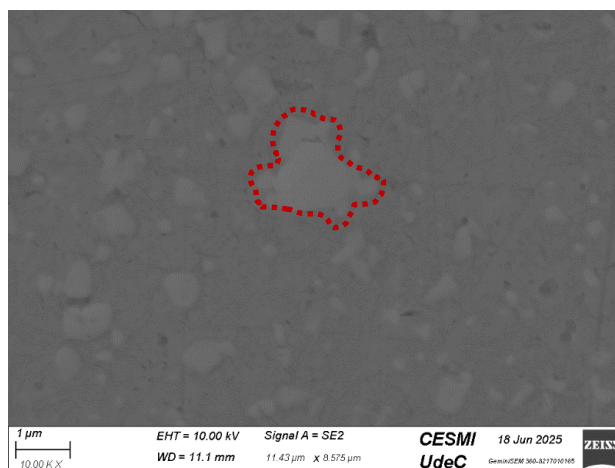


Figura N°25 – Centro de nucleación muestra C1 en condición SP.

El factor mencionado contempla un parámetro diferencial importante que será tratado en mayor profundidad en las discusiones al final de esta sección.

## 5.2 Aleación C2

Para la muestra C2 sometida a tratamiento por 12, 24 y 30 horas en la figura N°16 se pueden observar los resultados obtenidos a partir de microscopía electrónica de barrido (MEB). En ellos se puede distinguir un comportamiento similar a la muestra C1 en donde, se presenta una cinética acelerada con respecto a su homónimo BP, este comportamiento se diferencia según la densidad de precipitados presentes presumiblemente de titanio (Ti), esta suposición es debido a que se logran distinguir particulados con tonalidad oscura, los cuales no están presentes en el conjunto de muestras BP, donde se estima que estos pueden ser óxidos provenientes del tratamiento.

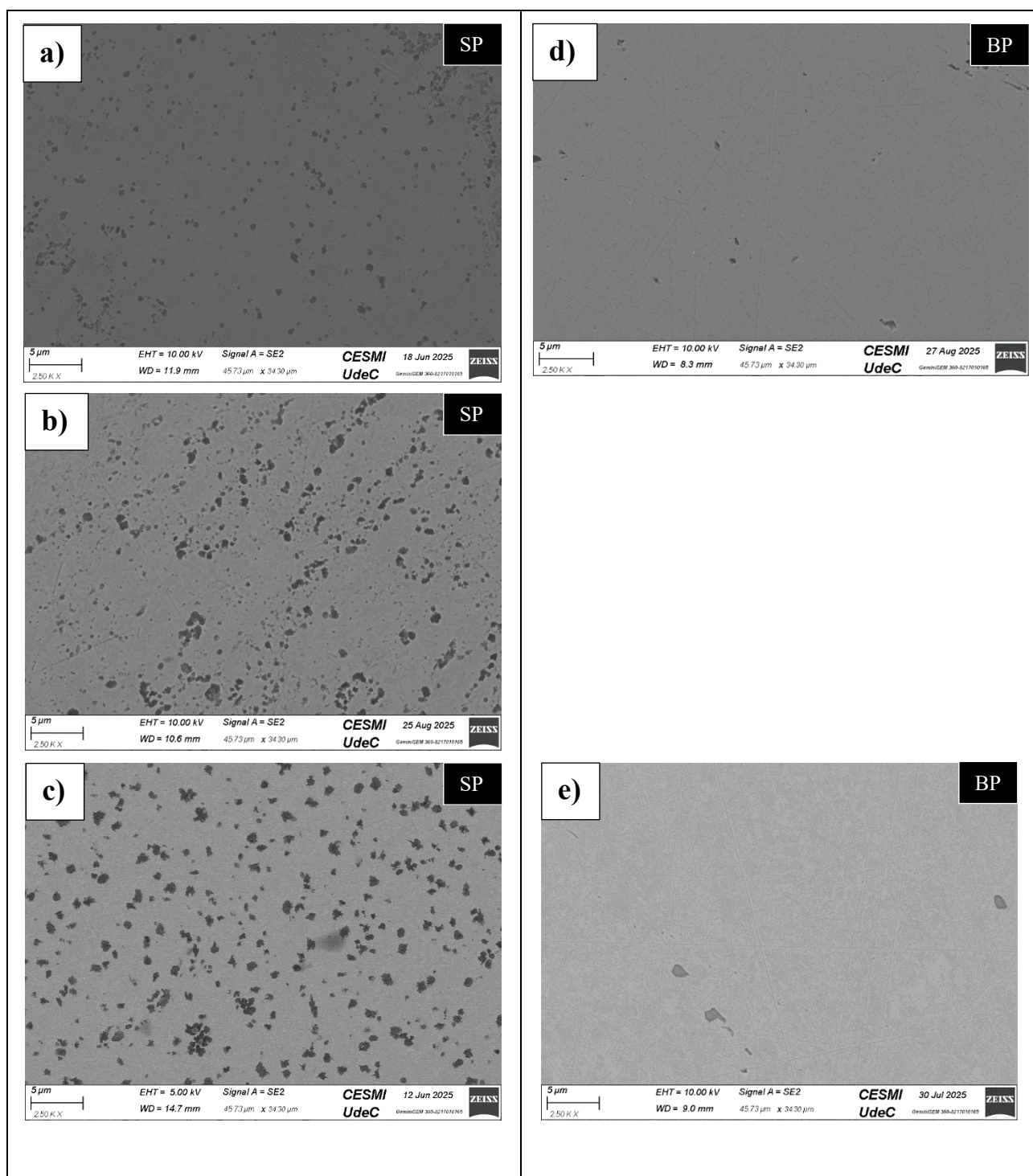
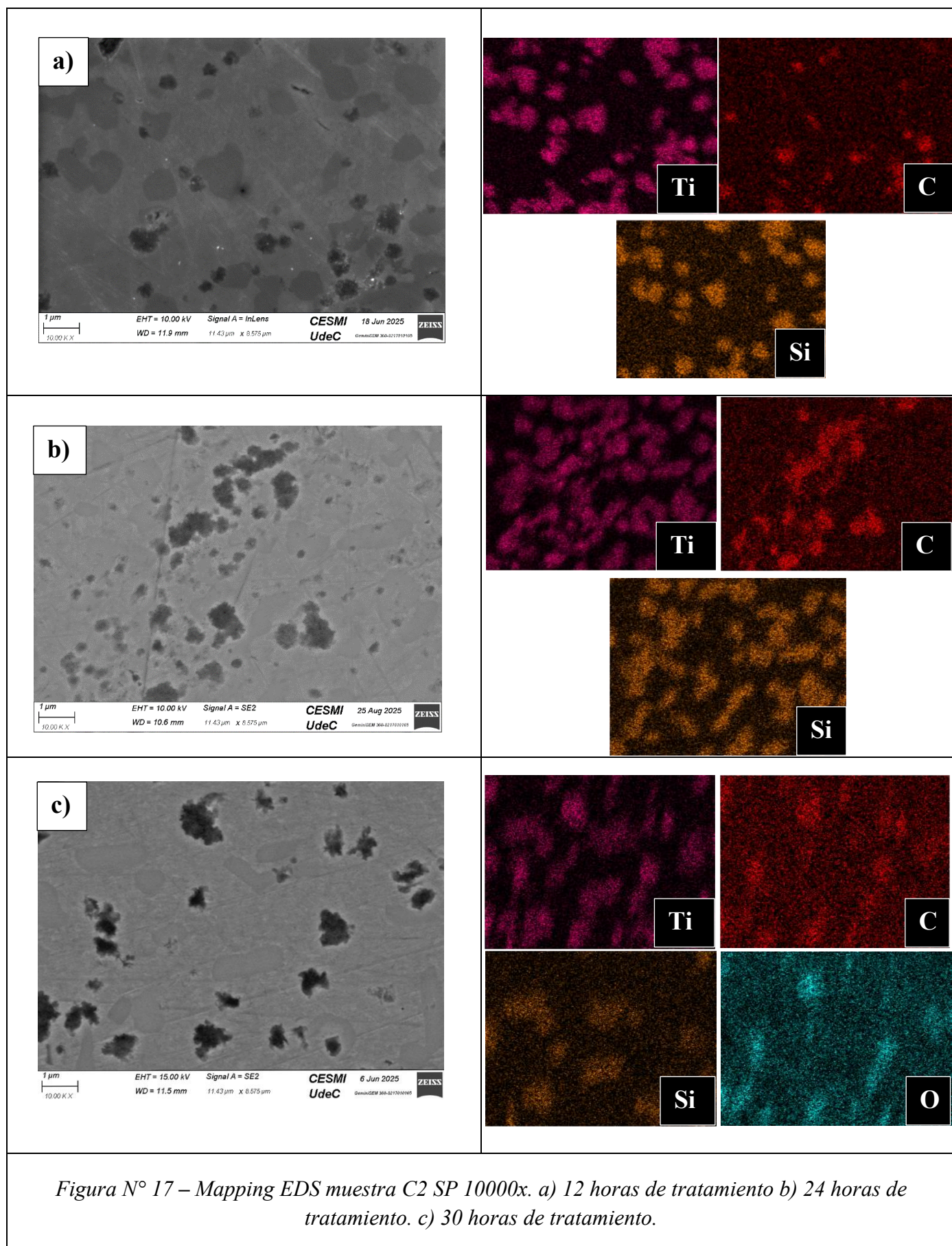


Figura N°16 – Imágenes MEB de la muestra C2 tras tratamiento térmico a 650°C por 12, 24 y 30 hrs a), b), c) Condición con nucleación superficial preferencial (SP) d) y e) Condición con nucleación en volumen (BP).

Continuando con el mapeo obtenido mediante SEM sobre la muestra C2 en la figura N°17 se puede observar con mayor claridad el incremento de los precipitados ricos de titanio (Ti) previamente mencionado entre las muestras de 12 y 24 hrs de tratamiento (figuras a) y b) respectivamente), analizando con mayor cuidado la distribución de elementos se pueden distinguir zonas con mayor concentración de silicio (Si) y titanio (Ti), en base a esto se estima que dichas zonas pueden corresponder a fase Laves. Acompañado a lo que parece ser fase laves en diferentes zonas se logra distinguir zonas con mayor contenido en carbono (C) y titanio (Ti) lo que se presume corresponden a carburos del tipo MX. Por otro lado, en el mapping realizado sobre la muestra con 30 horas de tratamiento se puede observar cómo existen diferentes zonas con concentraciones de oxígeno (O) con color celeste, coincidiendo con diversas zonas de la superficie dejando en incertidumbre la

correspondencia a fase Laves, donde estos pueden corresponder a diversos óxidos formados por diferentes parámetros relacionados a la limpieza de la muestra y/o la atmósfera.



La formación de los compuestos MX y fase Laves previamente mencionados se sustenta en mayor medida por el diagrama de fases obtenido mediante Thermocalc para la presente aleación visible en la figura N°18. En el diagrama se tiene que según la composición de esta aleación en conjunto a la

temperatura del tratamiento propuesto los compuestos esperados corresponden a fase Laves, carburos del tipo MX y ferrita.

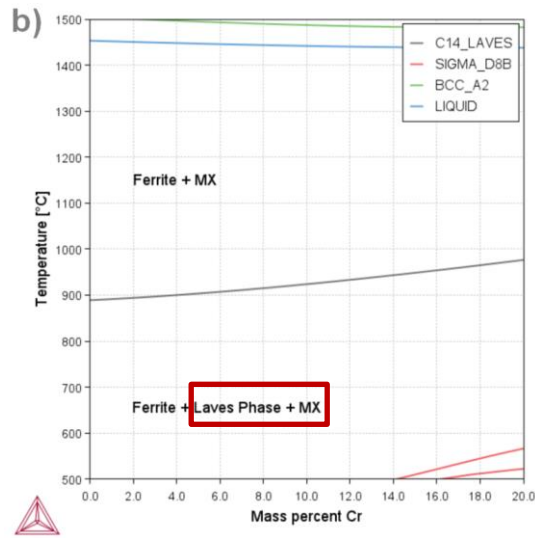


Figura N°38 - Diagrama de fases muestra C2.

La presencia de los óxidos previamente mencionados marca un factor importante a tener en consideración sobre los parámetros de control para realizar este tipo de tratamientos, tanto el cuidado con la atmosfera de tratamiento como suciedades presentes que puedan contener otros agentes contaminantes que puedan formar otros productos en la superficie de la muestra. La falta de control posee un impacto negativo en la segregación de los elementos en la superficie dando como consecuencia la obtención de datos con mayor margen de error, un compuesto que puede obstaculizar los resultados corresponde a la formación de óxido de titanio (TiO), lo que lleva a mal interpretaciones de posibles precipitados Laves en el sistema.

### 5.3 Aleación C3

Para la muestra C3 se puede observar los resultados obtenidos vía microscopia electrónica de barrido (MEB) en la figura N°19 para los tiempos de 12 y 30 hrs, en ella se observan las muestras SP y su contraparte. En ella se puede observar una clara diferencia en la presencia y tamaño de precipitados, observándose un incremento en ambos parámetros de estos para la muestra con SP con respecto a la muestra BP, esto se puede observar comparando las figuras N°19, a) y b) con respecto a las figuras N°19, c) y d), esto nos indica que la muestra con tratamiento superficial presenta una etapa de cinética acelerada, este mismo comportamiento fue observado en las muestras previamente analizadas con el mismo tiempo de tratamiento por lo que este no sería fortuito de esta muestra.

Es interesante mencionar sobre la morfología de estos precipitados en los cuales se pueden observar algunos con forma de bastón o “rod shape” en la figura N°19, b) resaltados, dicha morfología se ha observado que es característica de la fase Laves [2]. Esto nos indicaría rápidamente la posible aparición de esta fase.

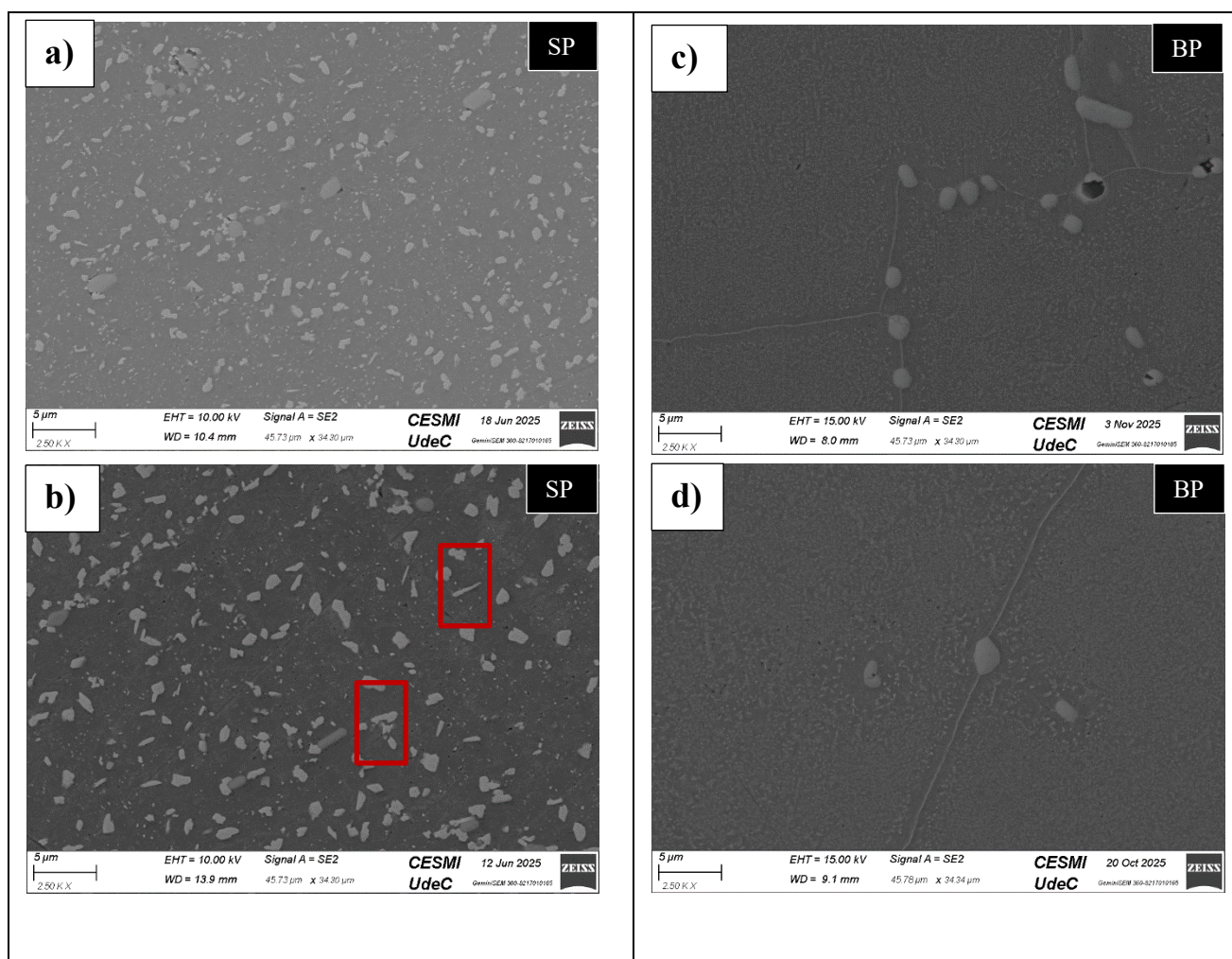


Figura N°19 – Imágenes MEB de la muestra C3 tras tratamiento térmico a 650°C por 12 y 30 hrs a), b) Condición con nucleación superficial preferencial (SP) c) y d) Condición con nucleación en volumen (BP).

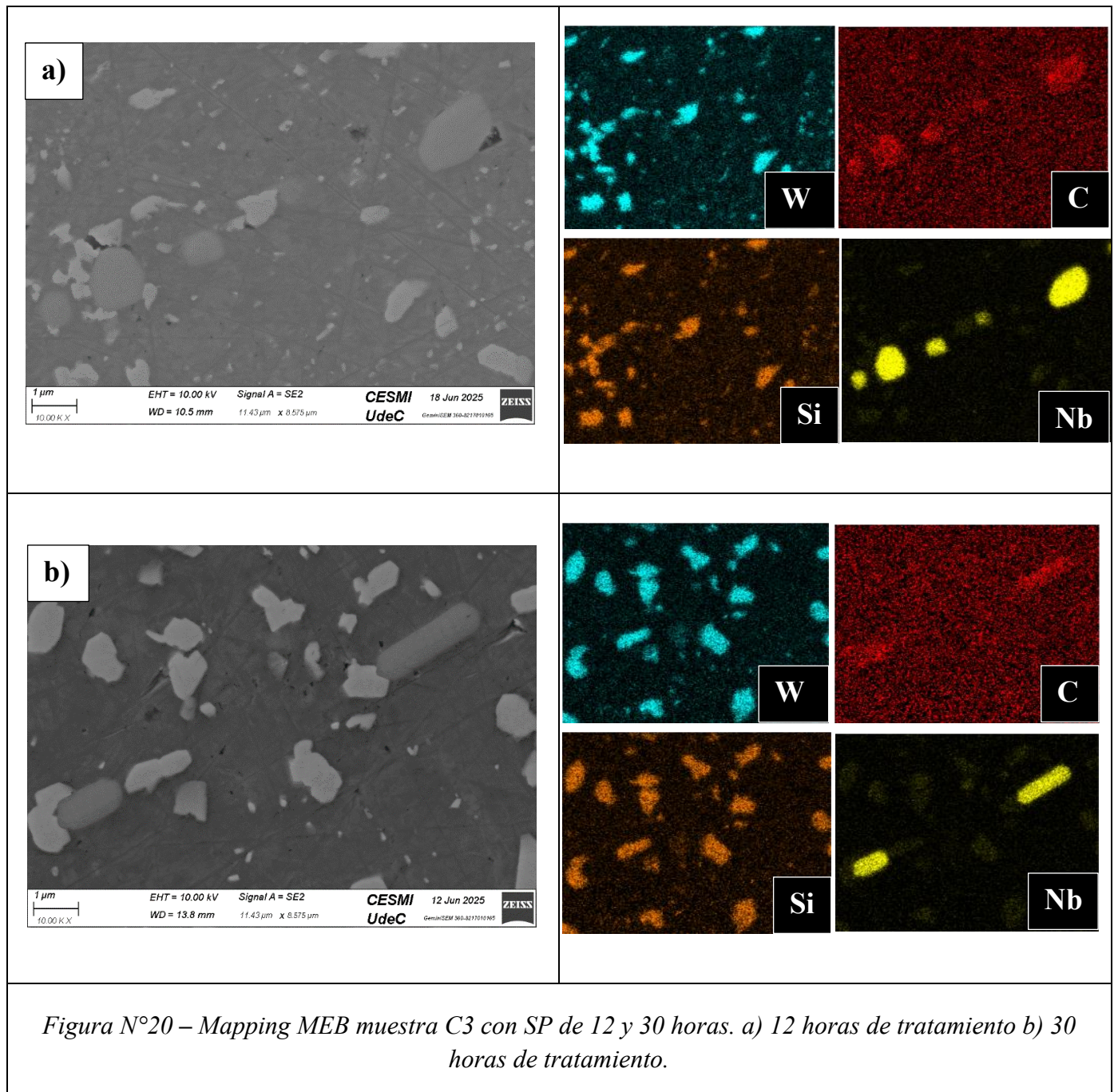
Complementando el análisis previo, mediante el software ImageJ sobre las microfografías obtenidas en microscopía electrónica de barrido (MEB) en la figura N°19 nos permite obtener el porcentaje de área ocupado por los precipitados formados, los datos obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

Tabla N°5 - Fracción de área ocupada muestra C3.

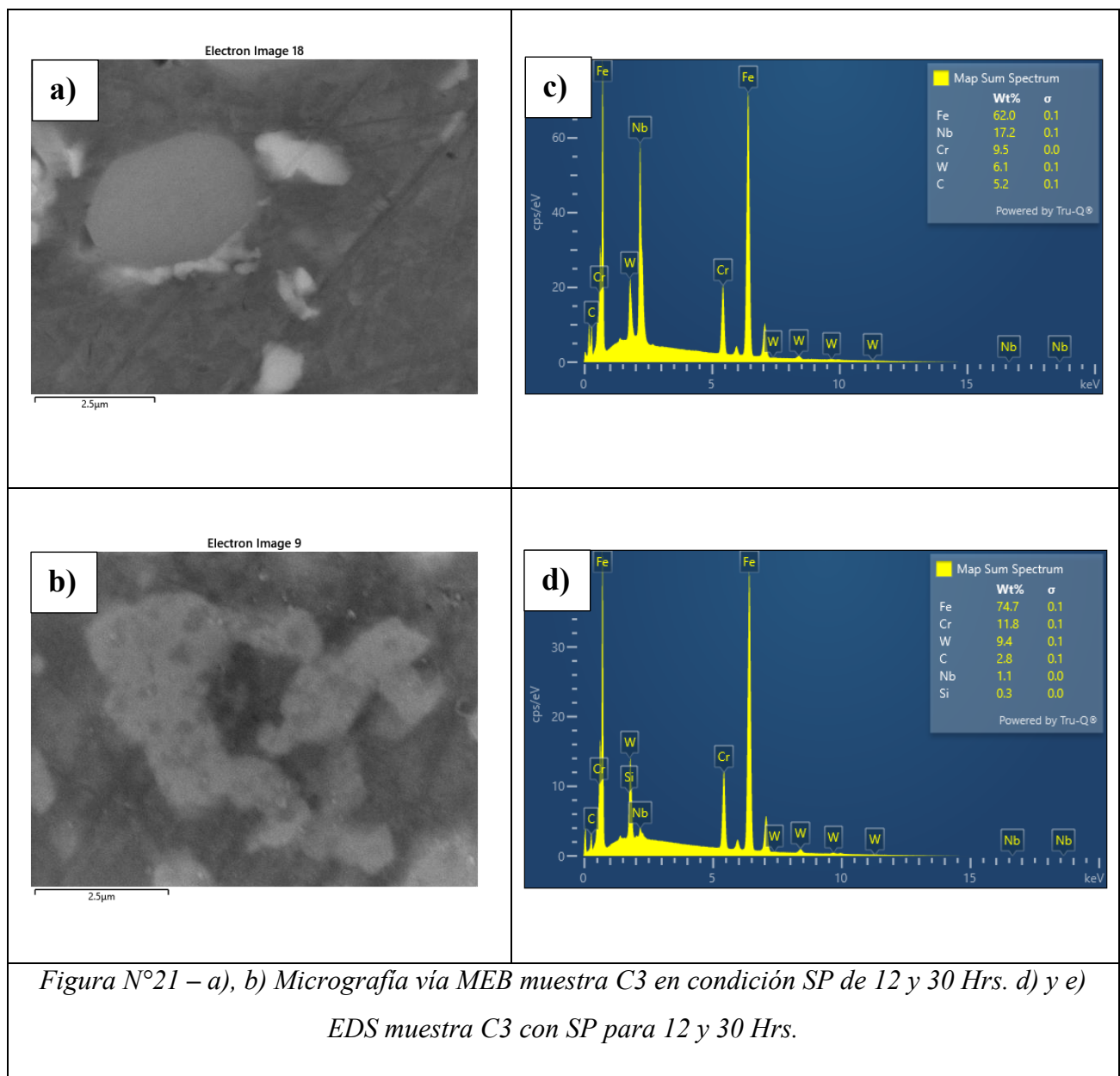
| Tiempo (Hrs) | Fracción de área (%) |
|--------------|----------------------|
| 12 (BP)      | 3,772                |
| 12 (SP)      | 12,963               |
| 30 (BP)      | 6,163                |
| 30 (SP)      | 11,064               |

Considerando los valores obtenidos se sustenta en mayor medida el cambio sustancial en la cinética que gobierna el proceso, en donde se observa un crecimiento sustancial para las muestras con el tratamiento térmico comparada a su homónimo sin el tratamiento tal como fue comentado con respecto a la muestra C1.

En el mapping presente en la figura N°20 obtenido vía EDS se puede observar con mayor claridad los precipitados con sus respectivas concentraciones de elementos, en particular se discrimina zonas diferenciadas de W y Si pudiendo corresponder a precipitados de fase Laves del tipo  $Fe_2W$ , esto se complementa con la morfología tipo bastón o “rod shape” que presentan estos precipitados. Por otro lado, se observa la presencia de zonas ricas en Nb y C pudiendo corresponder a carburos MX del tipo NbC. Por otro lado, se puede identificar como estos posibles carburos de Nb parecieran actuar como centros de nucleación, este comportamiento que además fue observado previamente en la muestra C1 con tratamiento superficial, tal como se resalta en la figura 19, a).



Continuando con el análisis de los resultados obtenidos por EDS en la figura N°20 se puede observar los porcentajes de elementos presentes en la superficie analizada sobre diferentes precipitados en la muestra C3. En la imagen a) de la figura N°21 se puede observar un centro de nucleación en donde se puede observar un elevado contenido de niobio (Nb), carbono (C) y tungsteno (W), donde se presume que el niobio (Nb) estaría presente como carburo del tipo MX como se mencionó previamente por otro lado, el contenido de tungsteno (W) estaría sujeto directamente a la formación de fase Laves del tipo  $Fe_2W$  según el porcentaje entre ambos elementos, continuando con la imagen b) se puede observar como a 30 horas de tratamiento existe un incremento en el contenido de Si en otro tipo de precipitado, esto va acompañado con bajos contenidos de carbono (C) y elevados contenidos de tungsteno (W), esto refuerza la formación de fase Laves para tiempos de tratamiento posteriores del tipo  $Fe_2W$ .



Adicionalmente, si observamos el diagrama de fases presente en la figura N°22 para la aleación C3 se tiene como para las condiciones de concentración en el contenido de cromo (Cr) y temperatura de tratamiento los componentes presentes deben ser Ferrita, fase Laves y carburos del tipo MX, así dando mayor fuerza al análisis previo donde se estima en gran medida la presencia de fase Laves.

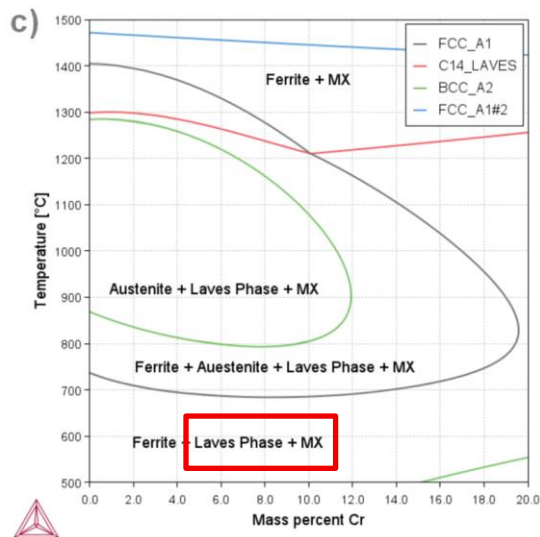


Figura N°22 - Diagrama de fases muestra C3.

### Comparación en la evolución de fase laves en aleaciones C1 y C3

Una vez identificada cualitativamente la presencia de la fase Laves mediante SEM y EDS, se procedió a realizar una cuantificación estadística de su evolución mediante el software Mountains. En base a esto al contrastar los resultados de la Figura 23, se observa que la cinética de la precipitación superficial (SP) presenta un avance mayor respecto a la condición volumétrica. Específicamente, en la Figura 23, a) se aprecia un aumento progresivo en el diámetro promedio de los precipitados, mientras que en la Figura 23, b) la densidad numérica se estabiliza o comienza a decrecer. Este comportamiento conjunto confirma que el sistema ya superó la etapa de nucleación y se encuentra en pleno engrosamiento o *coarsening*. En términos simplificados, la superficie libre acelera el crecimiento de las partículas, permitiendo que estas alcancen un tamaño mayor en menos tiempo, lo que resulta clave para el cierre efectivo de micro-cavidades. Esta maduración acelerada en superficie es un factor determinante para las aplicaciones de auto-reparación, ya que permite que la fase actúe de forma mecánica sobre las cavidades en tiempos menores a los de la falla por creep.

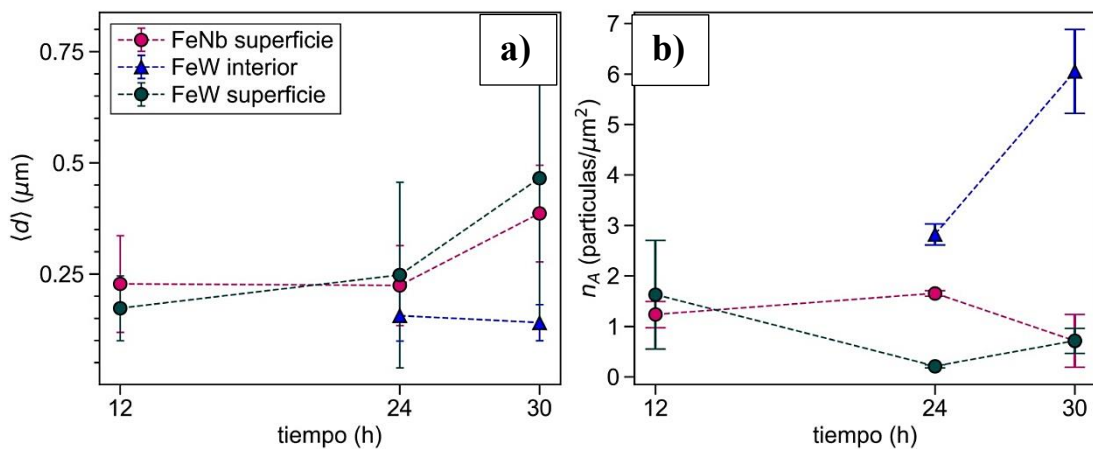


Figura N°23 – a) Evolución del tamaño de los precipitados y b) evolución del número de partículas por unidad de área en muestras C1 SP, C3 SP y C3 BP.

A partir de los resultados, se discute el papel del tratamiento térmico superficial en la formación de centros de nucleación. En los carburos de tipo MX, se observa que este fenómeno es impulsado principalmente por el efecto de la superficie más que por la segregación elemental intrínseca. Esta observación se ratifica al comparar ambos conjuntos de muestras: aunque tanto el tratamiento superficial como el volumétrico presentan zonas enriquecidas con precursores de la fase de Laves, la formación efectiva de conglomerados o centros de nucleación es exclusiva en condición SP.

Este comportamiento además se sustenta con la teoría clásica de nucleación en donde, se estima que en superficies libres existe una menor barrera energética para la formación de núcleos estables, de tal manera que se pueda acceder a etapas consecuentes en la cinética de estos núcleos bajo tiempos tempranos. Por otro lado, existe el factor de sitios de nucleación efectivos siendo estas superficies libres las que favorecen este parámetro [30].

## Validación Termodinámica y Efecto de Superficie en la Cinética de Precipitación

*Tabla N°6 - Composición química promedio análisis puntuales EDS*

| Aleación | Fase     | Zona       | Fe     | Cr     | W      | Nb     | Si    | Al    | Ni    |
|----------|----------|------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| C1       | Nb-Laves | Superficie | 53.73% | 10.34% | 0      | 31.02% | 1.84% | 0.68% | 2.27% |
| C3       | W-Laves  | Superficie | 35.12% | 7.98%  | 49.38% | 7.13%  | 0.40% | 0     | 0     |

*Tabla N°7 - Modelación termodinámica Thermocalc fase laves a 650C*

| Aleación | Fase     | Fe     | Cr    | W      | Nb     | Si    | Al    | Ni    |
|----------|----------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| C1       | Nb-Laves | 40.52% | 8.43% | 0.00%  | 46.82% | 4.17% | 0.00% | 0.05% |
| C3       | W-Laves  | 32.50% | 6.70% | 53.35% | 6.78%  | 0.50% |       | 0.14% |

Al analizar los datos consolidados en las tablas anteriores, se observa una relación entre el diseño de las aleaciones y la fase Laves resultante. Esto se puede observar comparando los elementos promotores en donde, se aprecia que el enriquecimiento experimental de niobio (Nb) y silicio (Si) en la aleación C1, así como la alta concentración de tungsteno (W) en C3, se aproxima a la estequiometría intermetálica obtenida desde modelación termodinámica.

Esta evidencia, sumada a la detección de Silicio en los análisis puntuales elemento que actúa como estabilizador de la fase Laves y que está ausente en los carbonitruros MX, valida que los precipitados

observados corresponden efectivamente a la fase sanante. No obstante, es imperativo destacar que la cinética de crecimiento registrada en superficie es significativamente superior a los valores de equilibrio mostrados en estas tablas. Esta aceleración experimental es la prueba definitiva del efecto de superficie, el cual reduce la barrera energética para la nucleación y favorece una difusión atómica acelerada, permitiendo que el mecanismo de *self-healing* actúe en ventanas de tiempo cinéticamente útiles para la integridad del componente.

## 6 Conclusión

La aplicación de un tratamiento térmico superficial (TTS) ha demostrado ser una herramienta útil para evaluar la formación de fase Laves en condiciones que simulan cavidades por termofluencia, permitiendo cumplir con el objetivo general de esta memoria al evitar los elevados tiempos de los ensayos convencionales. Aunque la relación entre este tratamiento y los ensayos de *creep* tradicionales es de carácter cualitativo, los resultados obtenidos permiten validar la viabilidad del método propuesto.

En cuanto a los objetivos específicos, se logró promover la nucleación preferencial mediante el uso de superficies libres, observándose una cinética significativamente acelerada en todas las aleaciones estudiadas. Este fenómeno permitió que los núcleos de fase Laves alcanzaran etapas de crecimiento e incluso engrosamiento en tiempos de exposición inferiores a los requeridos en tratamientos volumétricos, siendo esto validado mediante un estudio basado en la fracción de área utilizada por los precipitados formados para el tratamiento propuesto.

Respecto a la caracterización microestructural, el uso de técnicas de SEM y EDS fue fundamental para identificar la presencia de fase Laves en las aleaciones C1 y C3, basándose en su morfología característica y composición química en concordancia con los diagramas de fases obtenidos mediante ThermoCalc. Un hallazgo relevante de este análisis fue la identificación de centros de nucleación en carburos del tipo MX, lo que sugiere que el proceso de autosanación en estas superficies depende críticamente de la interacción entre precipitados preexistentes y la energía de la superficie libre.

Se validó adecuadamente la formación de fase Laves mediante el contraste de la composición química experimental (EDS) y la simulación termodinámica, confirmando la identidad de los precipitados a través de la presencia de Silicio y la morfología tipo bastón (*rod-shape*). Esta concordancia asegura que el diseño de las aleaciones permite la estabilidad de la fase intermetálica necesaria para el mecanismo de reparación autónoma o *self healing*.

Se determinó que el efecto de la superficie libre es el factor crítico que gobierna la cinética de autosanación. La aceleración observada en el crecimiento de los precipitados en superficie, en comparación con la condición volumétrica, demuestra que la difusión superficial permite el sellado

de micro-discontinuidades físicas de manera mucho más eficiente que lo predicho por los modelos de equilibrio de fase global.

Finalmente, el estudio permitió identificar parámetros de control críticos para futuros diseños de aleaciones autosanables. Se concluye que la pureza de la atmósfera y la limpieza presente son factores claves, ya que el deficiente control de estos parámetros provoca la formación de diferentes compuestos, entre estos se encuentran óxidos (como se observó en la muestra C2) los cuales obstaculizan la segregación de elementos clave y la correcta interpretación de los resultados. En síntesis, el trabajo realizado resulta acorde a los objetivos planteados, entregando una base lógica y coherente para el desarrollo de materiales con capacidad de respuesta autónoma al daño.

## 7 Referencias

- [1] Sanhueza, J. P. (2017). *Simulación Producción y caracterización de aceros*. Universidad de Concepción, Chile, (2017).
- [2] Wackerling, D., Rojas, D., Oñate, A., Castro-Cerda, F. M., Araya, N., & Sanhueza, J. P. (2023). Laves phase formation in Fe-based alloys from strengthening particle to self-healing agent: a review. *Materials Research Express*, 10(12), 122004. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad16a9>
- [3] Sanhueza, J. P., Rojas, D., García, J., Melendrez, M. F., Toledo, E., Castro Cerda, F. M., Montalba, C., & Jaramillo, A. F. (2021). Effect of Boron in the Coarsening Rate of Chromium-Rich Carbides in 9%–12% Chromium Martensitic Creep-Resistant Steel: Experiment and Modeling at 650 °C. *Metals and Materials International*, 27(9), 3097–3104. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00676-y>
- [4] Ruan, T., Shen, J., Li, B., Zhao, Z., & Zhang, D. (2022). High-temperature strengthening mechanism and thermal stability of Laves phase in ferritic matrix. *Materials Science and Engineering: A*, 859, 144183. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144183>
- [5] Golański, G., Kolan, C., & Jasak, J. (2018). Degradation of the Microstructure and Mechanical Properties of High-Chromium Steels Used in the Power Industry. InTech. doi: 10.5772/intechopen.70552
- [6] Sun, X., Che, C., Qian, G., & Wang, X. (2024). Microstructure, hardness and creep properties for P91 steel after long-term service in a ultra-supercritical power plant. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 212, 105330. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2024.105330>
- [7] Yang, L., Zhao, F., & Ding, W. (2019). Laves Phase Evolution in China Low-Activation Martensitic (CLAM) Steel during Long-Term Aging at 550 °C. *Materials*, 13(1), 154. <https://doi.org/10.3390/ma13010154>

- [8] Godec, M., & Skobir Balantič, D. A. (2016). Coarsening behaviour of M23C6 carbides in creep-resistant steel exposed to high temperatures. *Scientific Reports*, 6(1), 29734. <https://doi.org/10.1038/srep29734>
- [9] Sanhueza, J. P., Rojas, D., García, J., Melendrez, M. F., Toledo, E., Montalba, C., Alvarado, M. I., & Jaramillo, A. F. (2019). Computational modeling of the effect of B and W in the phase transformation of M23C6 carbides in 9 to 12 pct Cr martensitic/ferritic steels. *Materials Research Express*, 6(11), 1165d3. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AB500C>
- [10] Maruyama, K., Sawada, K., & Koike, J. I. (2001). *Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steels*. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 78(11-12), 797-801. [https://doi.org/10.1016/S0308-0161\(01\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0308-0161(01)00092-2)
- [11] Yan, W., Wang, W., Shan, Y.-Y., & Yang, K. (2013). Microstructural stability of 9–12%Cr ferrite/martensite heat-resistant steels. *Frontiers of Materials Science*, 7(1), 1–27. <https://doi.org/10.1007/s11706-013-0189-5>
- [12] Cipolla, L., Danielsen, H. K., Venditti, D., di Nunzio, P. E., Hald, J., & Somers, M. A. J. (2010). Conversion of MX nitrides to Z-phase in a martensitic 12% Cr steel. *Acta Materialia*, 58(2), 669–679. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.09.045>
- [13] Ma, L., Wang, Y., & Di, G. (2018). Study on the Microstructure Evolution and Tungsten Content Optimization of 9Cr-3W-3Co Steel. *Materials*, 11(11), 2080. <https://doi.org/10.3390/ma11112080>
- [14] Yin, H., Ge, W., Yin, F., Zhao, J., Yang, G., Bao, H., & Zhou, L. (2023). Effect of stress on the nucleation and evolution of Mo-rich Laves phase in 9.5Cr-1.5MoCoVNbNB heat-resistant steel during tensile rupture at 620 °C. *Materials Characterization*, 196, 112565. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112565>
- [15] Tkachev, E., Tkacheva, Yu., Belyakov, A., & Kaibyshev, R. (2025). Morphological and crystallographic features of Laves phase in advanced 9 % Cr creep-resistant steel. *Materials Characterization*, 223, 114907. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2025.114907>
- [16] Liu, H., Wei, L., Ma, M., Zheng, J., Chen, L., & Misra, R. D. K. (2020). Laves phase precipitation behavior and high-temperature strength of W-containing ferritic stainless steels. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(2), 2127–2135. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.043>
- [17] Hamada, A., Aarab, F., Schwaiger, R., & Allam, T. (2024). Exploring high-temperature deformation and damage behaviour in high-performance ferritic (HiperFerSCR) steel with Laves phase particles. *Materials Science and Engineering: A*, 908, 146771. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146771>

- [18] Du, L.-Y., Lu, H.-H., Han, J.-S., Xing, Z.-Z., Wang, Y.-N., Liu, H.-T., & Zhang, S.-H. (2024). Effects of Laves phase precipitation embrittlement and its dissolution kinetics in super-ferritic stainless steels on the ductile-brittle transition. *Materials Science and Engineering: A*, 896, 146259. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146259>
- [19] Stein, F., & Leineweber, A. (2021). Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties. *Journal of Materials Science*, 56(9), 5321–5427. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05509-2>
- [20] Liu, Y., Su, X., Fang, L., Li, Z., Liu, J., Li, J., Du, J., Zheng, Q., Mo, Z., Gao, X., Lin, J., & Shen, J. (2025). Large cryogenic magnetocaloric effect of the Laves-phase  $\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Al}_2$  compounds within liquid hydrogen temperature range. *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, 178324. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2024.178324>
- [21] Ponsoni, J. B., Aranda, V., Botta, W. J., & Zepon, G. (2025). Reversible Hydrogen Storage at Moderate Pressure–Temperature Conditions of C14 Laves Phase Alloys of the  $(\text{Ti}_{0.5-x}\text{Zr}_{0.5-x}\text{Nb}_{2x})_1(\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2$  System. *ACS Applied Energy Materials*, 8(12), 8351–8364. <https://doi.org/10.1021/acsaem.5c00876>
- [22] Kumar, K. S., & Hazzledine, P. M. (2004). Polytypic transformations in Laves phases. *Intermetallics*, 12(7–9), 763–770. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.02.017>
- [23] Stein, F., Palm, M., & Sauthoff, G. (2004). Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. *Intermetallics*, 12(7–9), 713–720. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.02.010>
- [24] Graf, G., Seyffertitz, M., Spoerk-Erdely, P., Clemens, H., Stark, A., Hatzenbichler, L., Holec, D., Burtscher, M., Kiener, D., Li, X., & Liu, K. (2023). On the stability of  $\text{Ti}(\text{Mn},\text{Al})_2$  C14 Laves phase in an intermetallic  $\text{Ti-42Al-5Mn}$  alloy. *Intermetallics*, 161, 107962. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2023.107962>
- [25] Zhang, X. Z., Wu, X. J., Liu, R., Liu, J., & Yao, M. X. (2017). Influence of Laves phase on creep strength of modified 9Cr-1Mo steel. *Materials Science and Engineering: A*, 706, 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.111>
- [26] Maddi, L., Deshmukh, G. S., Ballal, A. R., Peshwe, D. R., Paretkar, R. K., Laha, K., & Mathew, M. D. (2016). Effect of Laves phase on the creep rupture properties of P92 steel. *Materials Science and Engineering: A*, 668, 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.074>
- [27] Zubair, M., Sandlöbes-Haut, S., Pei, R., Wollenweber, M. A., Berners, L., Kusche, C. F., Liu, C., Roters, F., Gibson, J. S. K. L., & Korte-Kerzel, S. (2023). Strengthening of Mg–Al–Ca alloys with C15 and C36 Laves phases. *Journal of Materials Research*, 38(15), 3613–3627. <https://doi.org/10.1557/S43578-023-01082-X/TABLES/1>

- [28] Ishikawa, S., Yamashita, T., Kiryu, T., Chai, Y. W., & Kimura, Y. (2022). Effect of Mo addition on laves phase precipitation behavior in Fe-20%Cr-x%Nb alloys. *Materials Characterization*, 190, 112077. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2022.112077>
- [29] D. A. Porter, “Phase Transformation in Metals and Alloys”, Chapman and Hall, Londres, Inglaterra, (1981), 263-379.
- [30] J. D. Verhoeven, “Fundamentals of Physical Metallurgy”, John Wiley and Sons, (1975), 362-366.
- [31] V. Vergara, “Tranformaciones de Fases”, Departamento de Metalurgia, Universidad de Concepción, Chile, (1984).
- [32] Fu, Y., Kwakernaak, C., Brouwer, J. C., Sloof, W. G., Brück, E., van der Zwaag, S., & van Dijk, N. H. (2021). Surface precipitation of supersaturated solutes in a ternary Fe–Au–W alloy and its binary counterparts. *Journal of Materials Science*, 56(8), 5173–5189. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05571-w>
- [33] Kipelova, A., Belyakov, A., & Kaibyshev, R. (2012). Laves phase evolution in a modified P911 heat resistant steel during creep at 923 K. *Materials Science and Engineering: A*, 532, 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.064>
- [34] Shi, C., Zhu, X., Zheng, X., Lan, P., & Li, J. (2022). Precipitation and growth of Laves phase and NbC during aging and its effect on tensile properties of a novel 15Cr–22Ni–1Nb austenitic heat-resistant steel. *Materials Science and Engineering: A*, 854, 143822. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143822>
- [35] van Dijk, N., & van der Zwaag, S. (2018). Self-Healing Phenomena in Metals. *Advanced Materials Interfaces*, 5(17). <https://doi.org/10.1002/admi.201800226>
- [36] Zhang, J., Xu, X., Zhang, S., & Zhang, L. (2024). Effect of Si and P elements on the stability of Fe<sub>2</sub>Mo-Laves phase in ferritic stainless steel. *Journal of Solid State Chemistry*, 339, 124968. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124968>
- [37] Liu, J., Liu, W., Hao, Z., Shi, T., Kang, L., Cui, Z., & Yun, D. (2020). Effects of Silicon Content and Tempering Temperature on the Microstructural Evolution and Mechanical Properties of HT-9 Steels. *Materials*, 13(4), 972. <https://doi.org/10.3390/ma13040972>
- [38] Xu, X. F., Li, X. Y., & Zhang, B. (2023). Stabilizing nanograined Fe-Cr alloy by Si-assisted grain boundary segregation. *Journal of Materials Science & Technology*, 134, 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.028>
- [39] Fedoseeva, A., Klauz, A., Iskandarov, N., Boev, A., Aksyonov, D., & Kaibyshev, R. (2024). Effect of the Cu additives on strain-induced coarsening of the Laves phase in Re-containing 10% Cr–

3% Co martensitic steels. *Materials Science and Engineering: A*, 897, 146306. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146306>

[40] Fedoseeva, A., Nikitin, I., Dudova, N., & Kaibyshev, R. (2021). Coarsening of Laves phase and creep behaviour of a Re-containing 10% Cr-3% Co-3% W steel. *Materials Science and Engineering: A*, 812, 141137. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141137>

[41] Yadav, S. D., Reddy, G. V., Sasikala, G., Albert, S. K., & Poletti, C. (2018). Creep curve modeling of 9-12% Cr steels: a microstructural based semi-empirical approach. *Materials Development and Technology Division*.

[42] Versteyleen, C. D., Sluiter, M. H. F., & van Dijk, N. H. (2018). Modelling the formation and self-healing of creep damage in iron-based alloys. *Journal of Materials Science*, 53(20), 14758–14773. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2666-9>

[43] Fu, Y., Kwakernaak, C., Sloof, W. G., Tichelaar, F. D., Brück, E., van der Zwaag, S., & van Dijk, N. H. (2020). Competitive Healing of Creep-Induced Damage in a Ternary Fe-3Au-4W Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51(9), 4442–4455. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-05862-6>

[44] Yu, H., Xu, W., & van der Zwaag, S. (2020). A first step towards computational design of W-containing self-healing ferritic creep resistant steels. *Science and Technology of Advanced Materials*, 21(1), 641–652. <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1814679>

[45] Yu, H., Yang, S., Shao, J., San-Martín, D., & Xu, W. (2023). Prolonged creep lifetime of ferritic self-healing steels achieved by offline healing treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 873, 144959. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.144959>

[46] Chen, J., Liu, X., Zhu, L., Fan, P., Chen, H., Xie, Y., & Yue, L. (2025). A study of creep rupture life prediction for P91 steel with machine learning method: Model selection and sensitivity analysis. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 216, 105494. <https://doi.org/10.1016/J.IJPVP.2025.105494>

[47] Chen, Y., Fang, X. Y., Brechet, Y., & Hutchinson, C. R. (2014). Surface precipitation on engineering alloys. *Acta Materialia*, 81, 291–303. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.044>

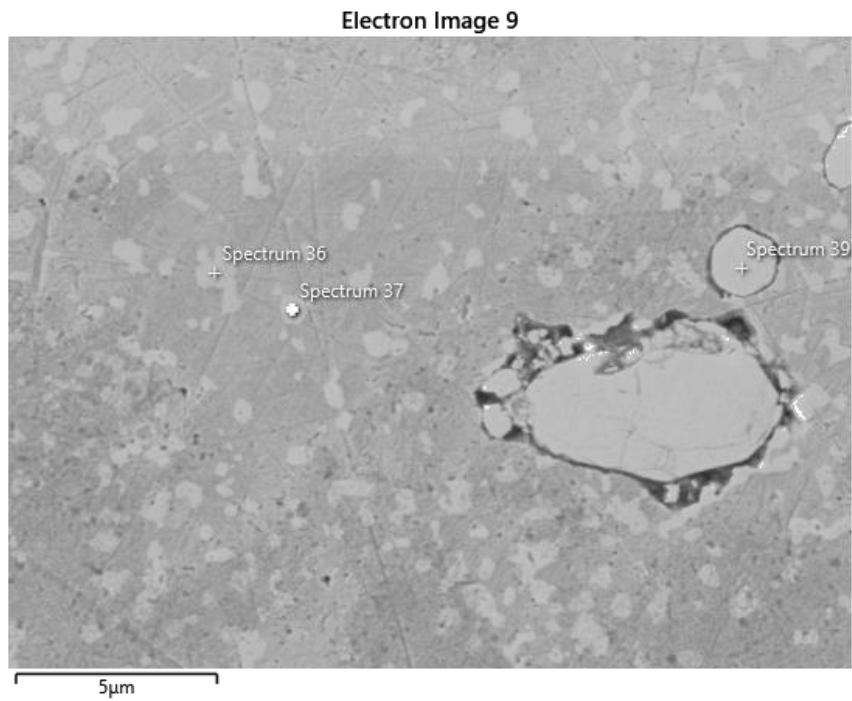
[48] Sun, W. W., Fang, H., van Dijk, N. H., van der Zwaag, S., & Hutchinson, C. R. (2017). Linking Surface Precipitation in Fe-Au Alloys to Its Self-healing Potential During Creep Loading. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48(5), 2109–2114. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4025-x>

[49] Krumeich, F. (2022). The Complex Crystal Chemistry of Niobium Tungsten Oxides. *Chemistry of Materials*, 34(3), 911–934. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.1C03723>

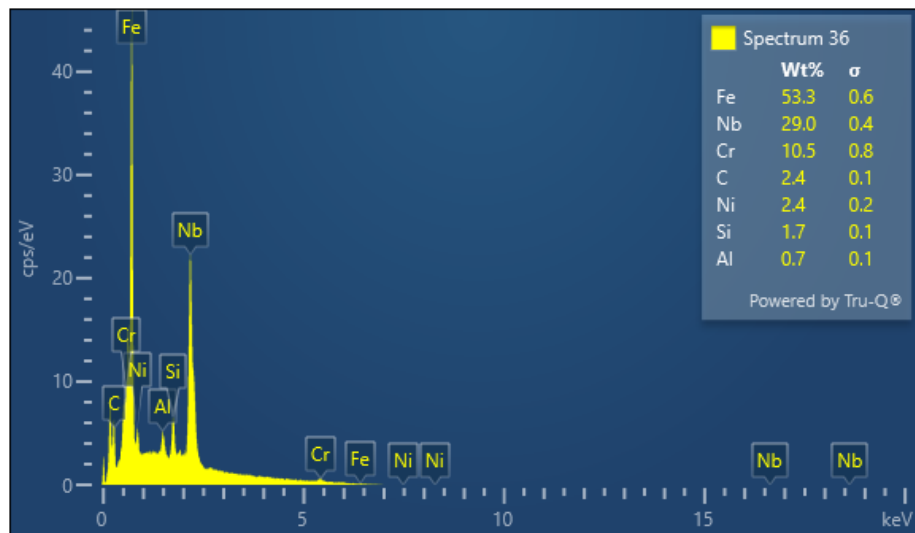
[50] Figueroa Valenzuela, C. P. (2023). Caracterización de la precipitación de fases intermetálicas en aceros ferríticos de alto cromo con potencial de autosanación. Universidad de Concepción, Chile, (2023).

[51] *Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. (2017). ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E0003-11R17>

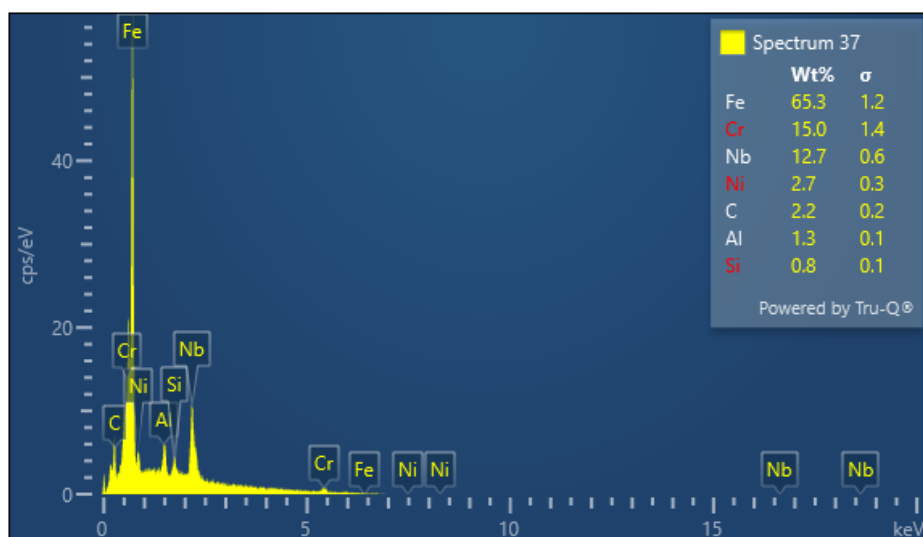
## ANEXO



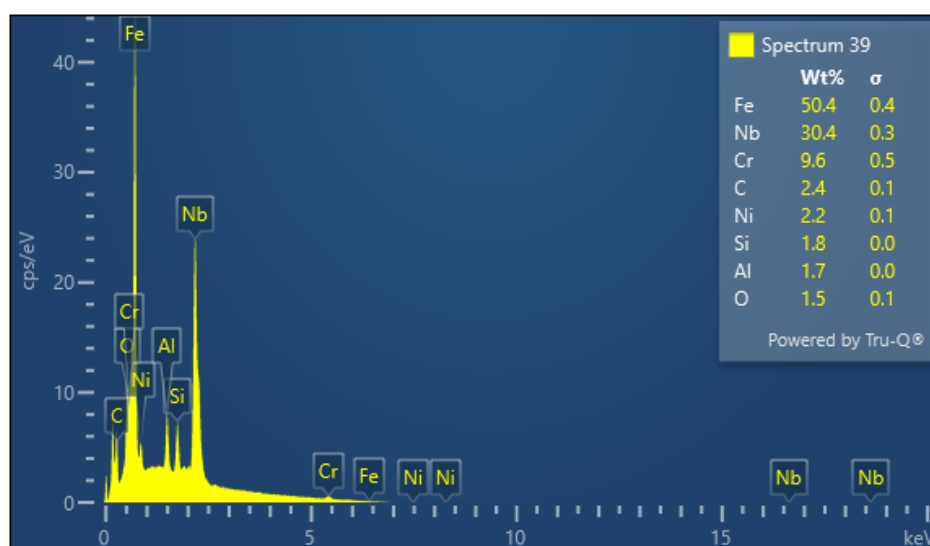
**Figura A.1:** Micrografías electrónicas de barrido (SEM) adicionales de la aleación C1 SP.



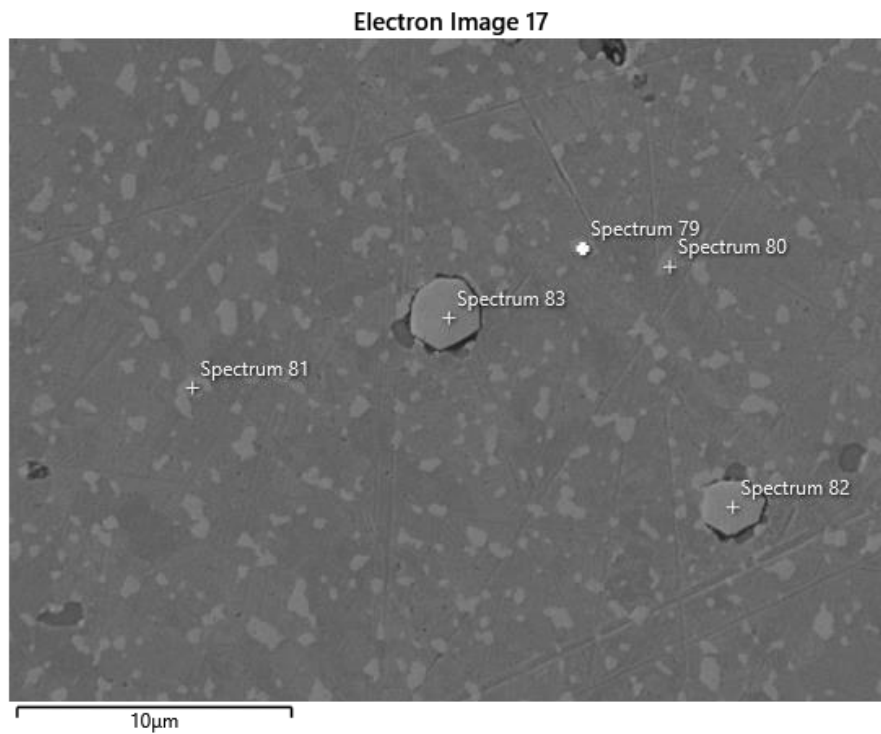
**Figura A.2:** EDS adicional de la aleación C1 SP.



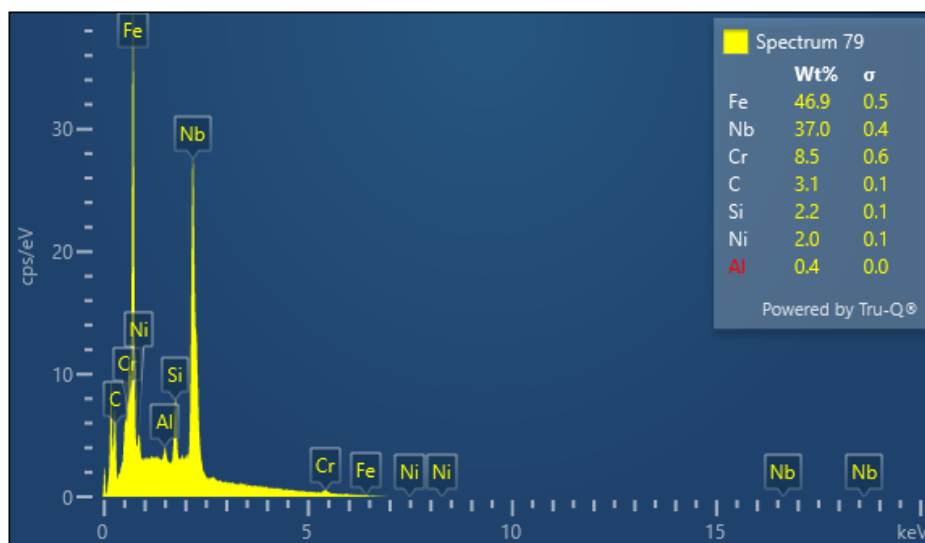
**Figura A.3:** EDS adicional de la aleación C1 SP.



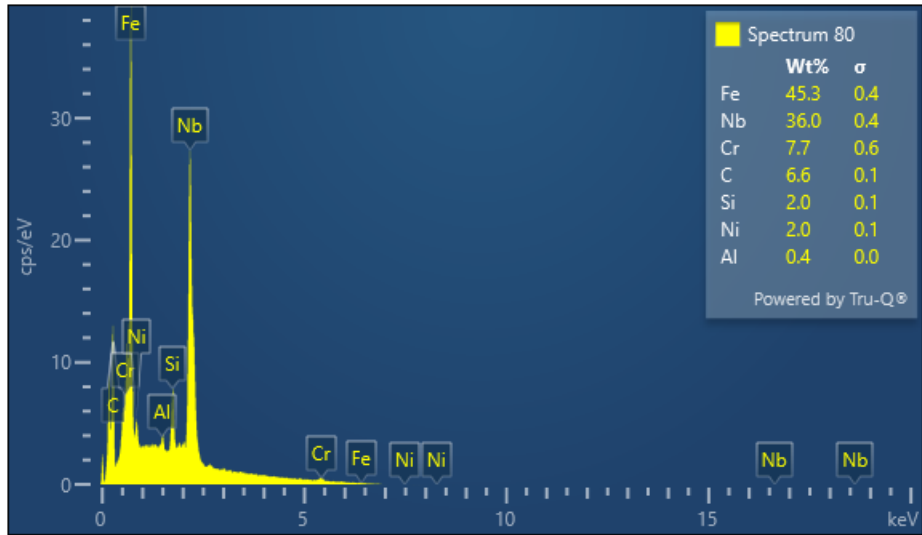
**Figura A.4:** EDS adicional de la aleación C1 SP.



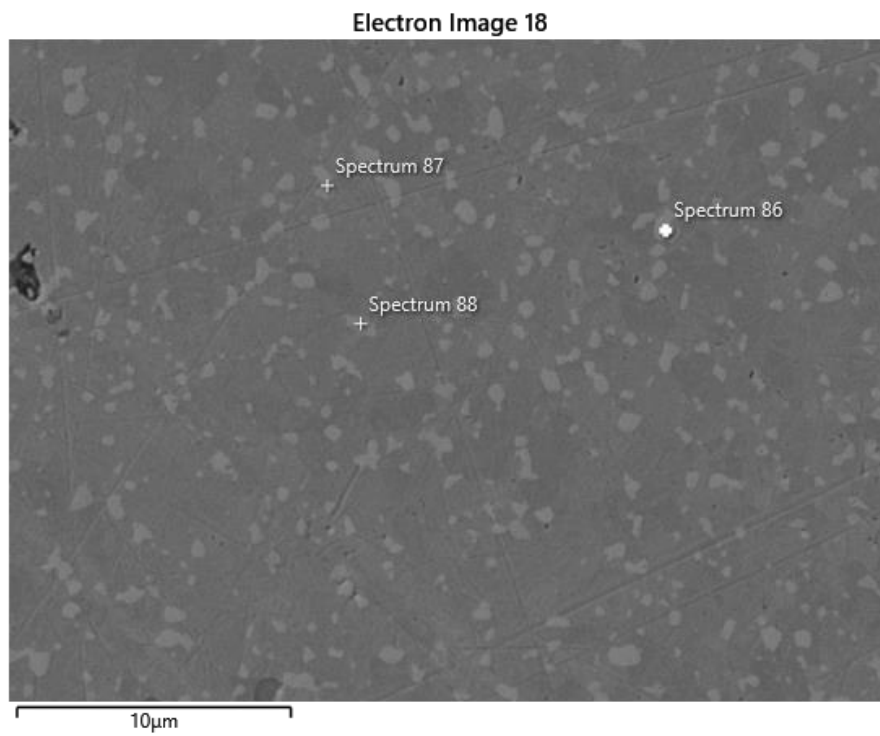
**Figura A.5:** Micrografías electrónicas de barrido (SEM) adicionales de la aleación C1 SP.



**Figura A.6:** EDS adicional de la aleación C1 SP.



**Figura A.7:** EDS adicional de la aleación C1 SP.



**Figura A.8:** Micrografías electrónicas de barrido (SEM) adicionales de la aleación C1 SP.

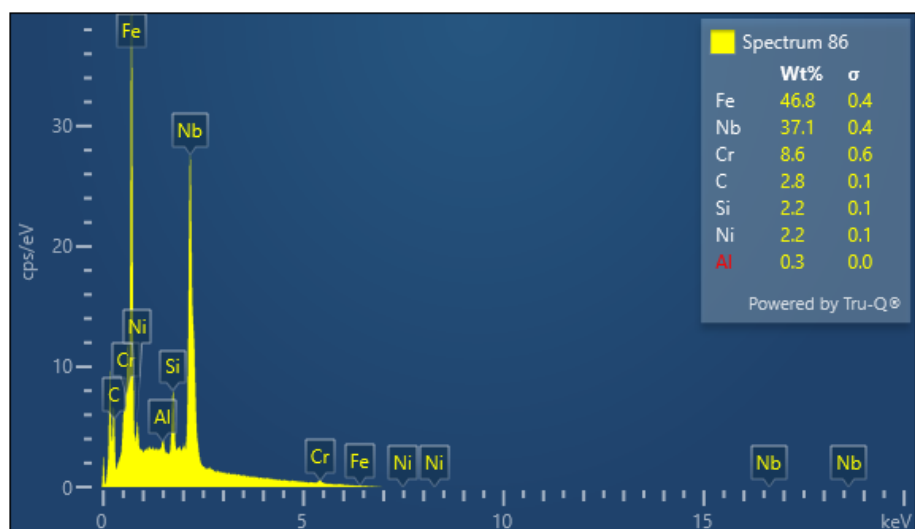


Figura A.8: EDS adicional de la aleación C1 SP.

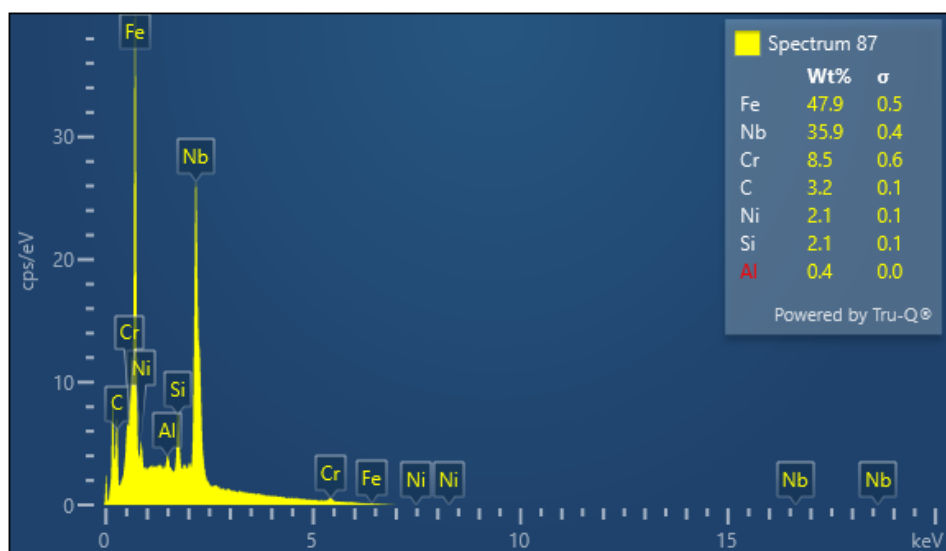
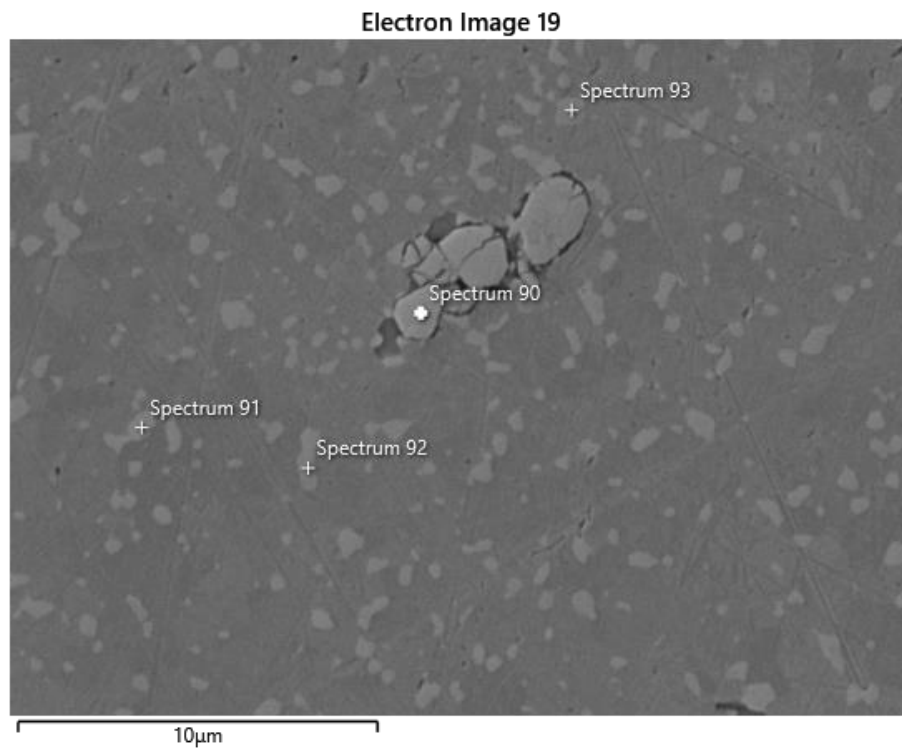
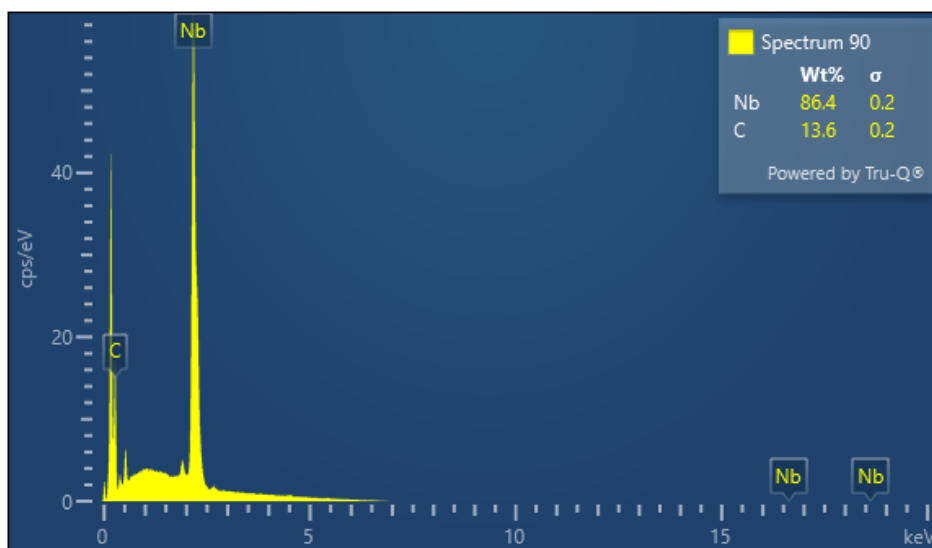


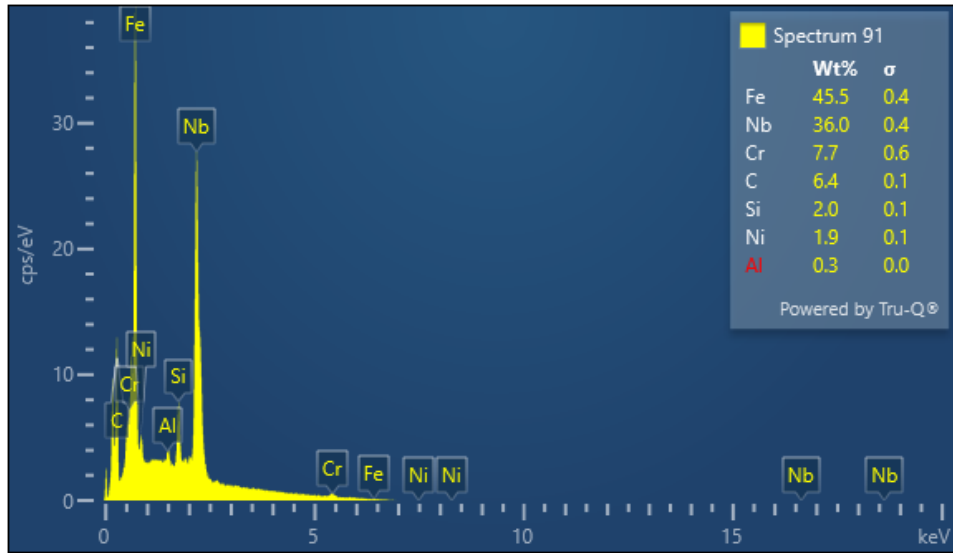
Figura A.9: EDS adicional de la aleación C1 SP.



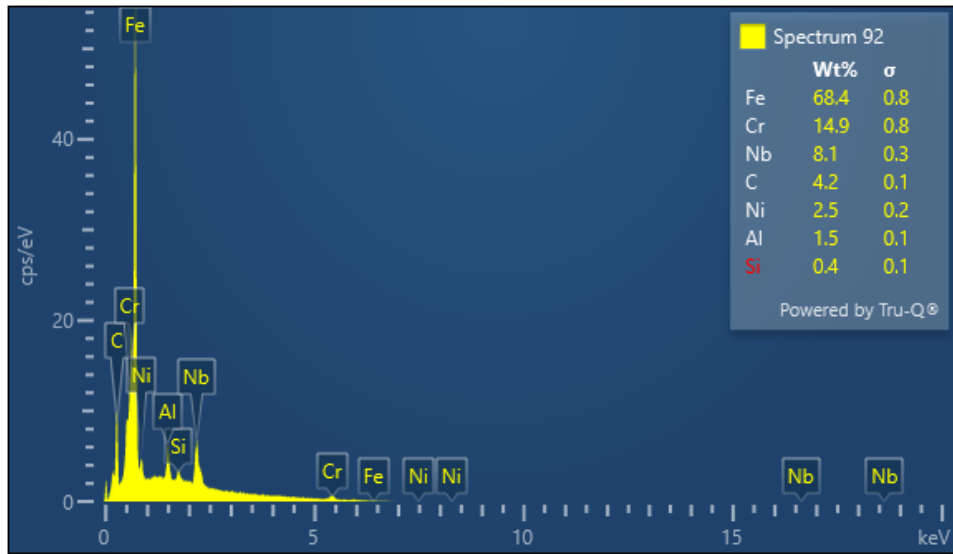
**Figura A.10:** Micrografías electrónicas de barrido (SEM) adicionales de la aleación C1 SP.



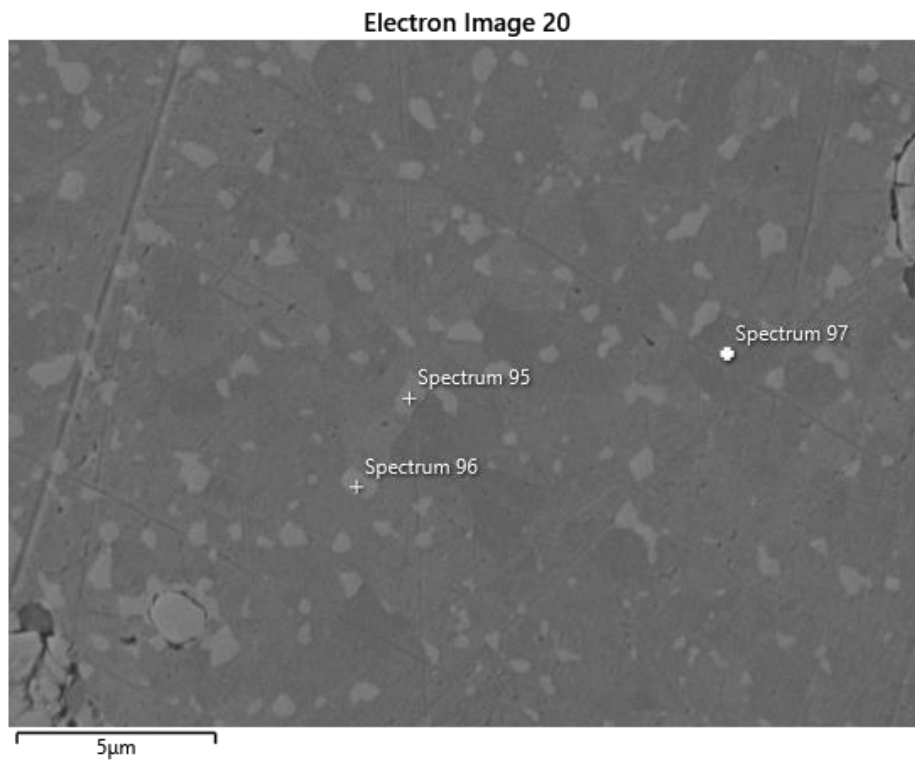
**Figura A.11:** EDS adicional de la aleación C1 SP.



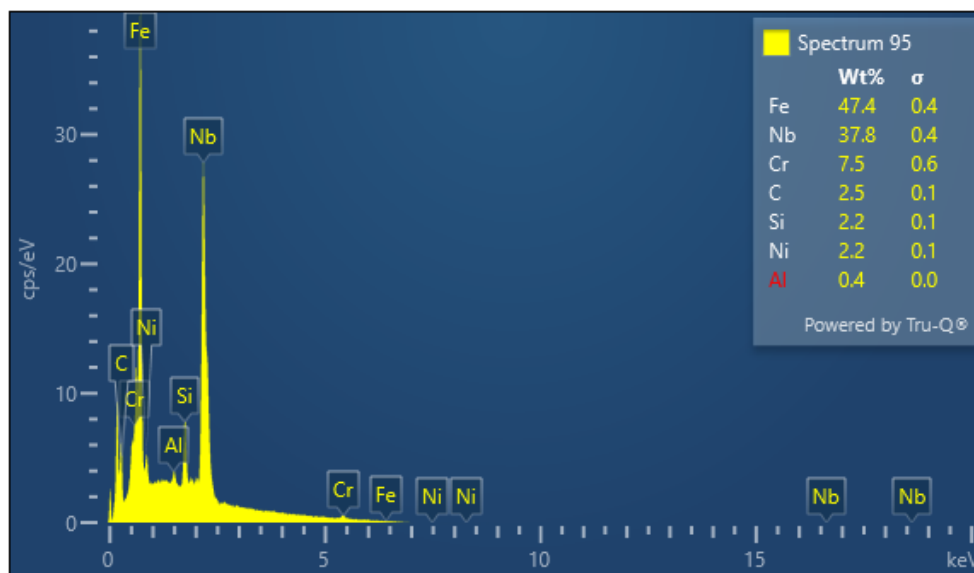
**Figura A.11:** EDS adicional de la aleación C1 SP.



**Figura A.12:** EDS adicional de la aleación C1 SP.



**Figura A.13:** Micrografías electrónicas de barrido (SEM) adicionales de la aleación C1 SP.



**Figura A.14:** EDS adicional de la aleación C1 SP.

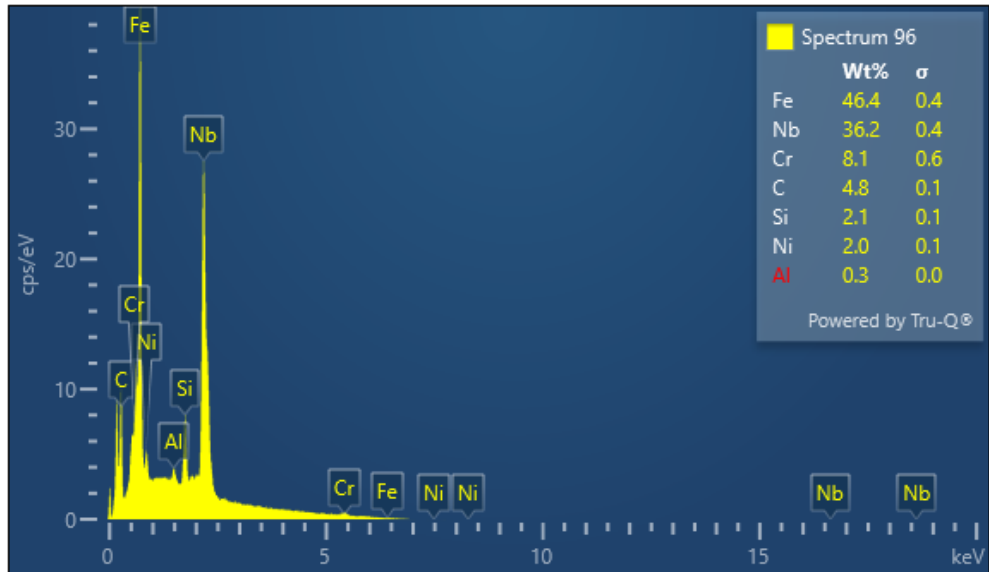


Figura A.15: EDS adicional de la aleación C1 SP.

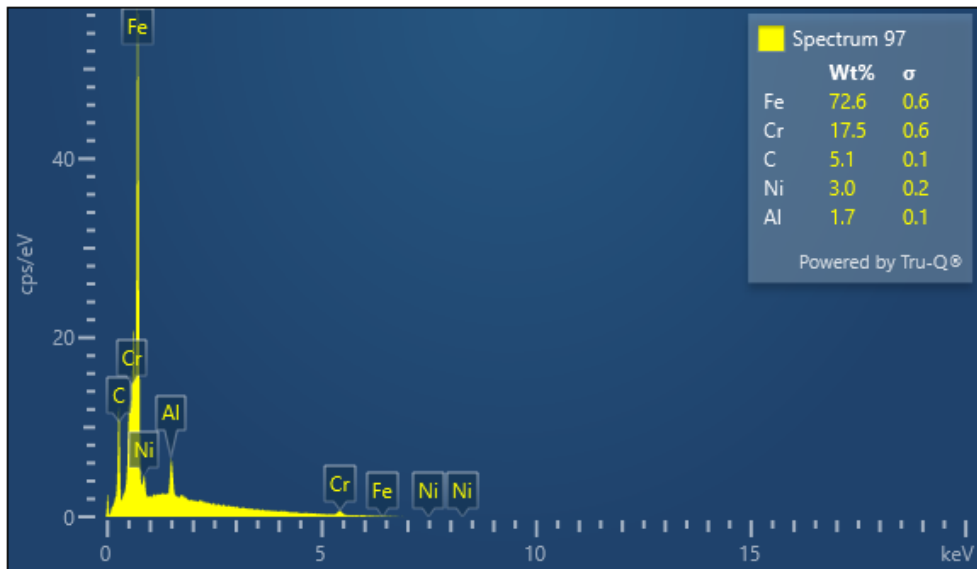
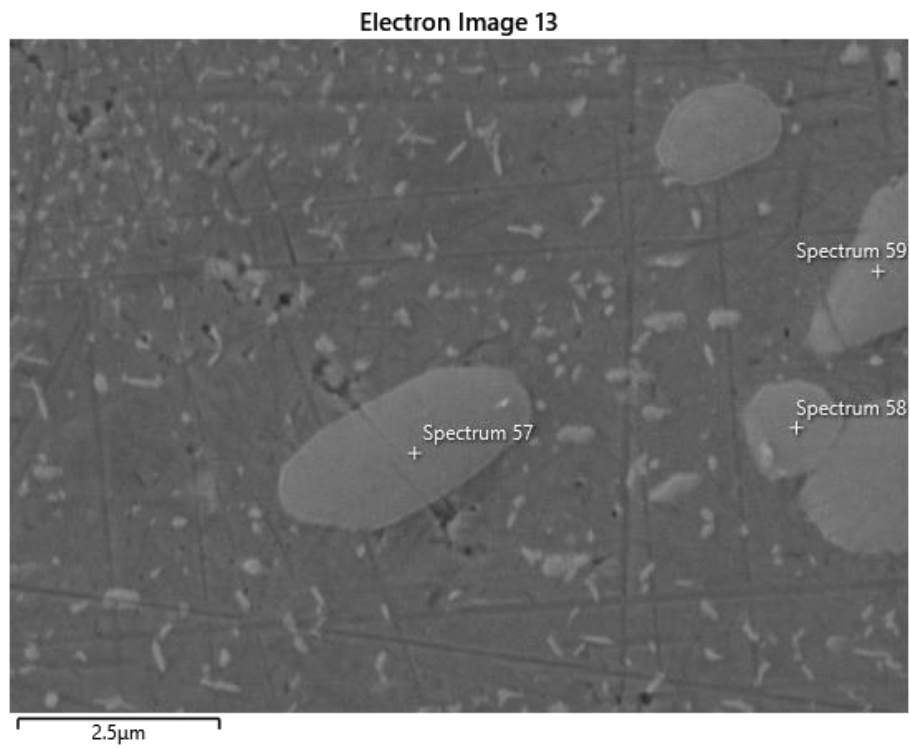
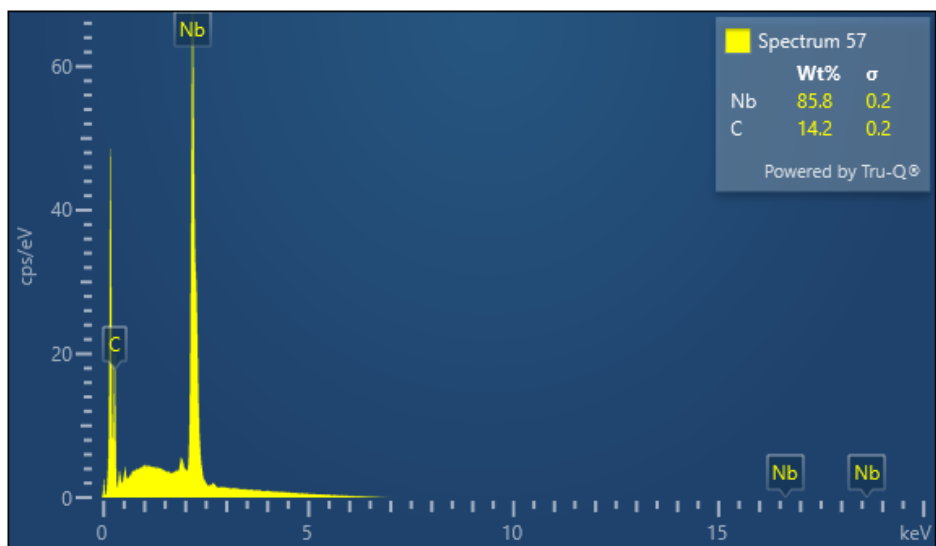


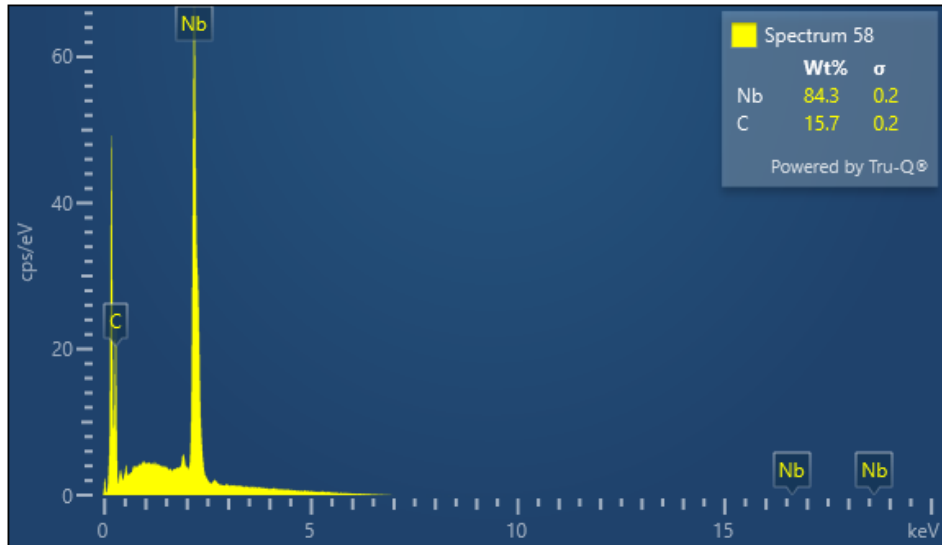
Figura A.16: EDS adicional de la aleación C1 SP.



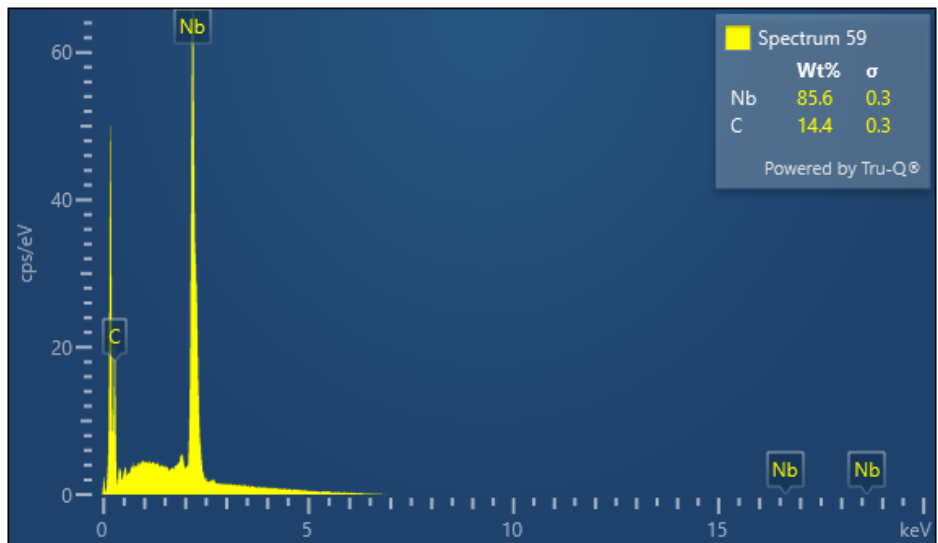
**Figura A.17:** Micrografías electrónicas de barrido (SEM) adicionales de la aleación C3 BP.



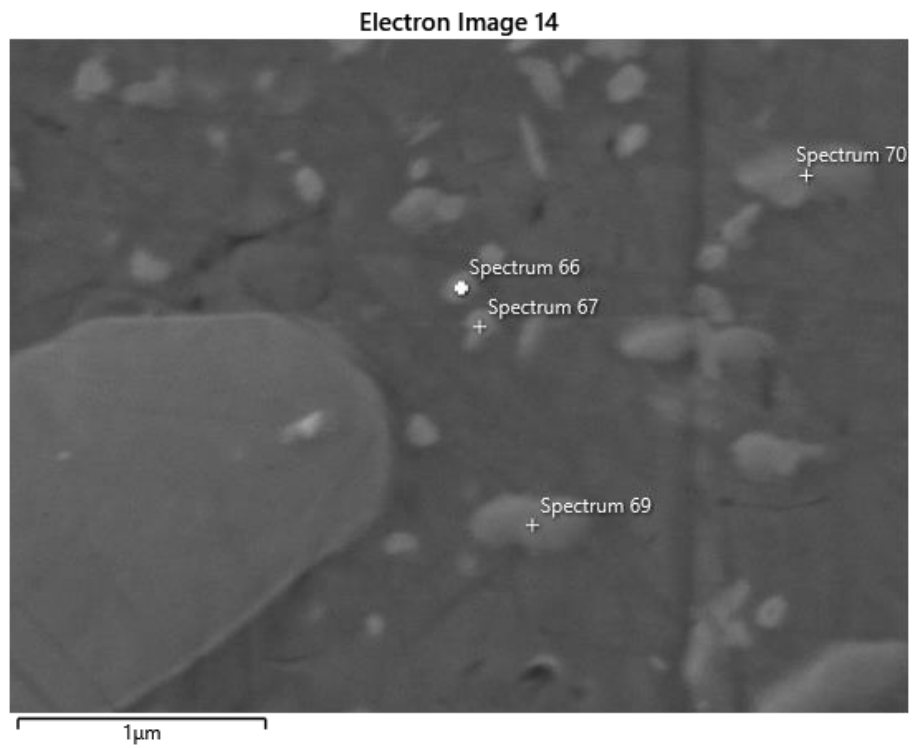
**Figura A.18:** EDS adicional de la aleación C3 BP.



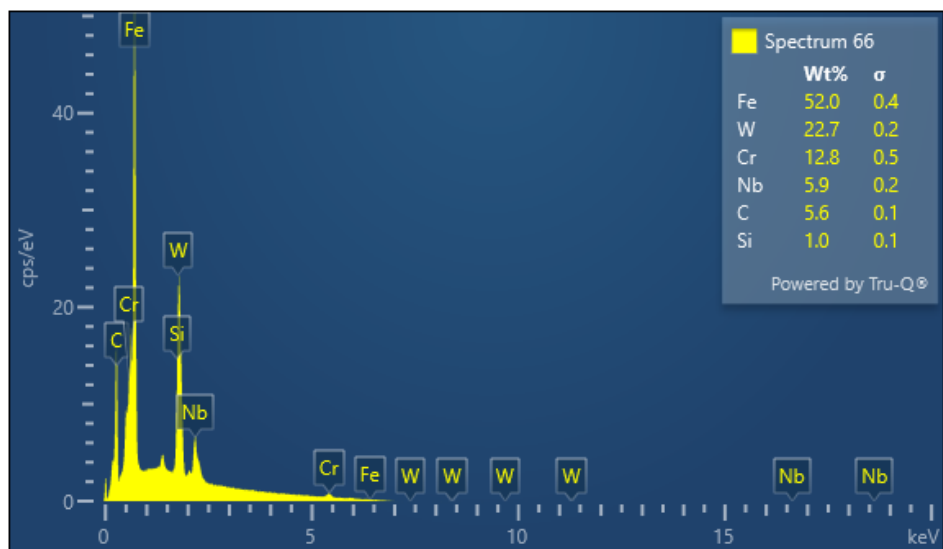
**Figura A.19:** EDS adicional de la aleación C3 BP.



**Figura A.20:** EDS adicional de la aleación C3 BP.



**Figura A.21:** Micrografías electrónicas de barrido (SEM) adicionales de la aleación C3 BP.



**Figura A.22:** EDS adicional de la aleación C3 BP.

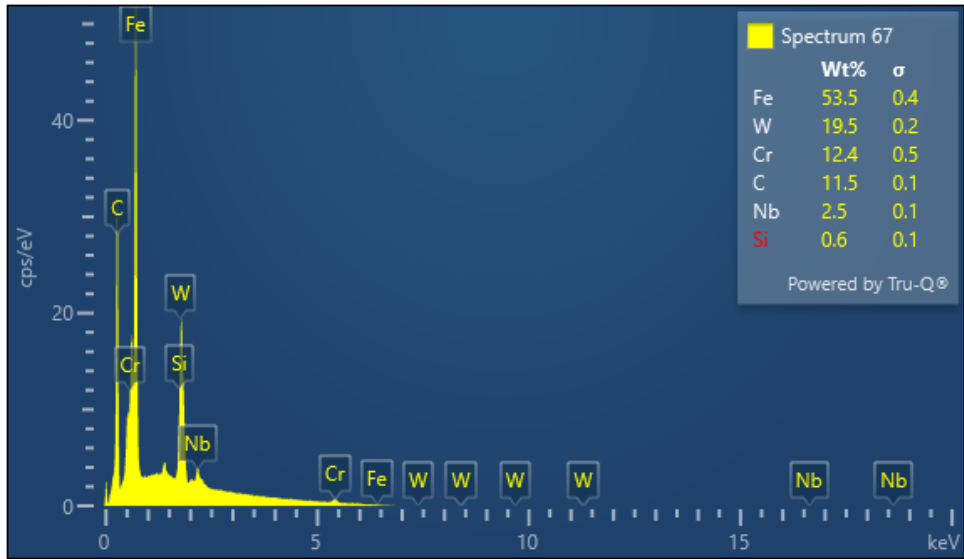


Figura A.23: EDS adicional de la aleación C3 BP.

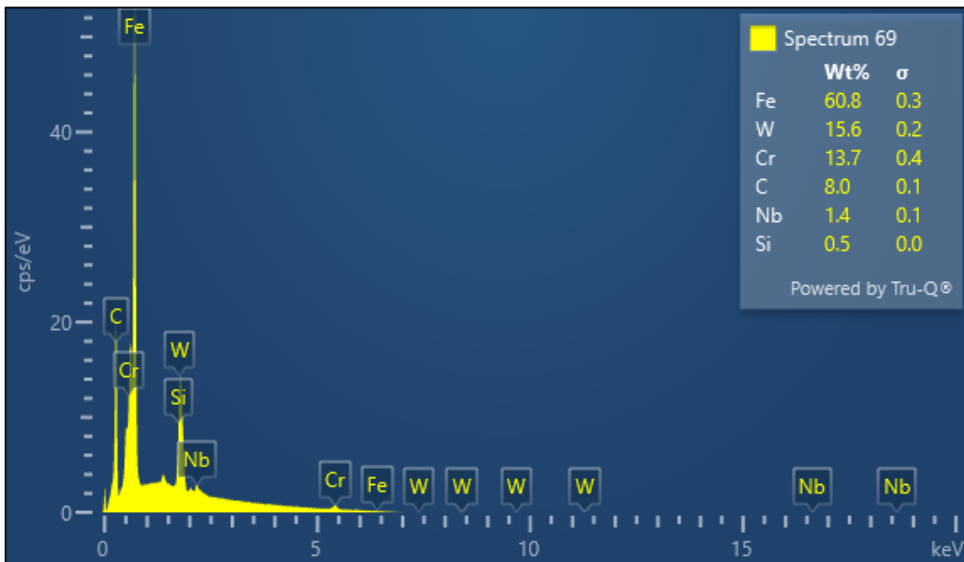
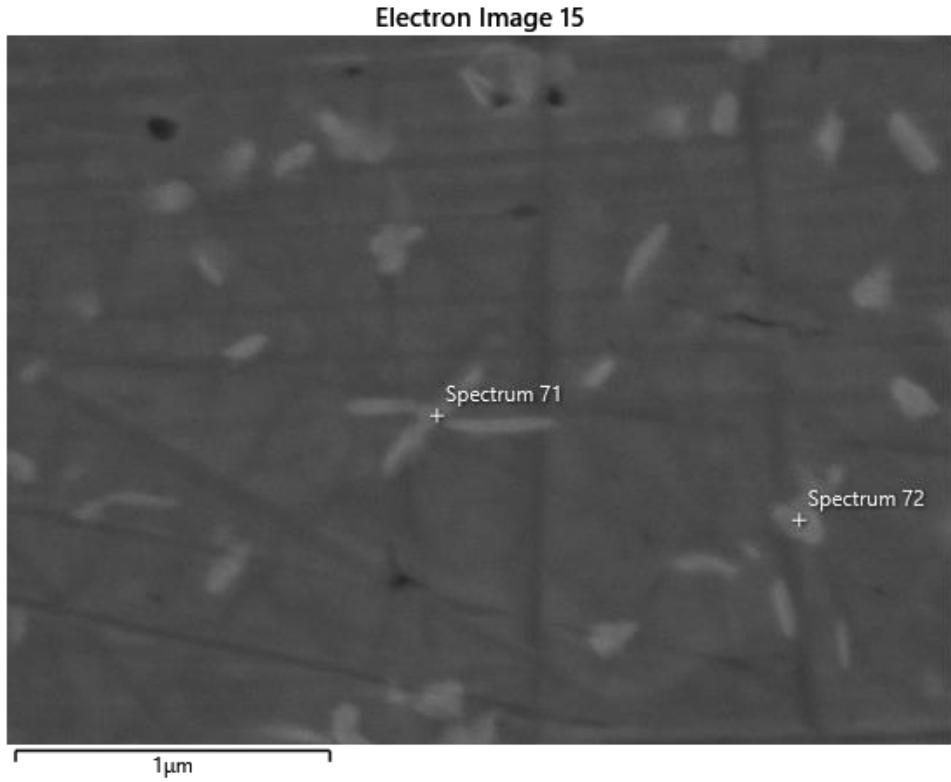
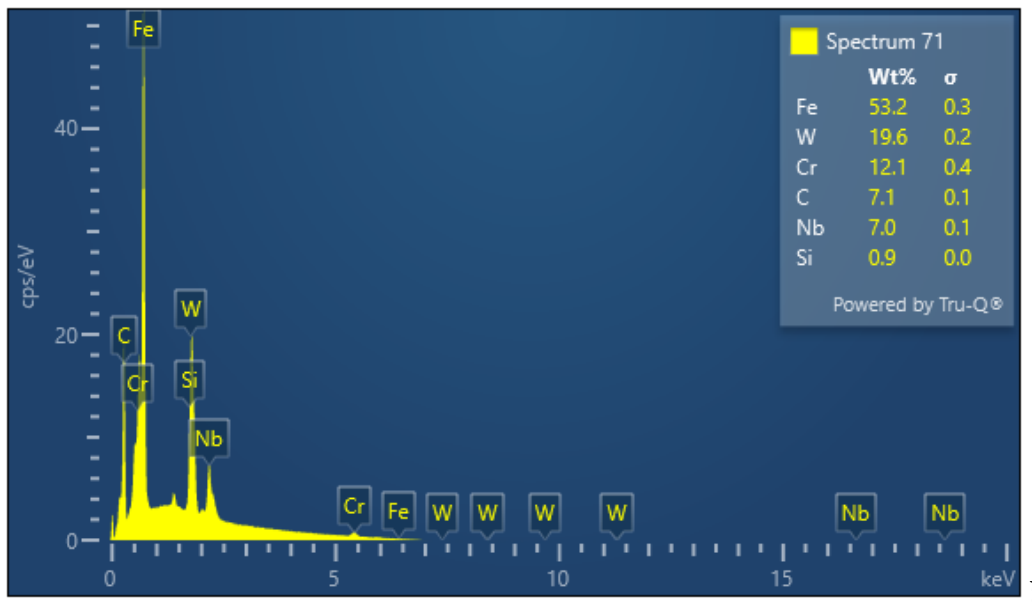


Figura A.24: EDS adicional de la aleación C3 BP.



**Figura A.25:** Micrografías electrónicas de barrido (SEM) adicionales de la aleación C3 BP.



**Figura A.26:** EDS adicional de la aleación C3 BP.

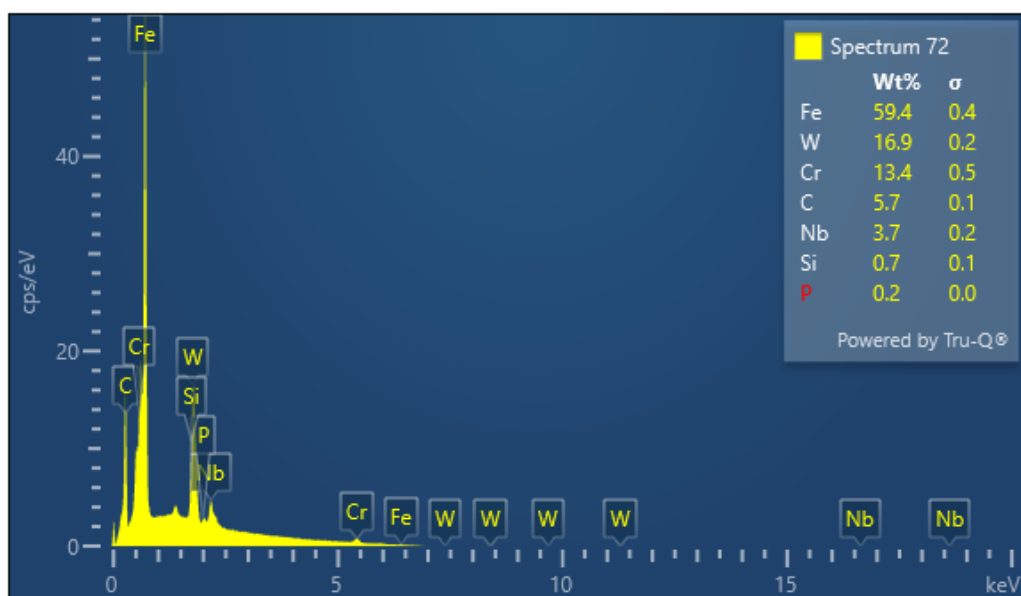


Figura A.27: EDS adicional de la aleación C3 BP.

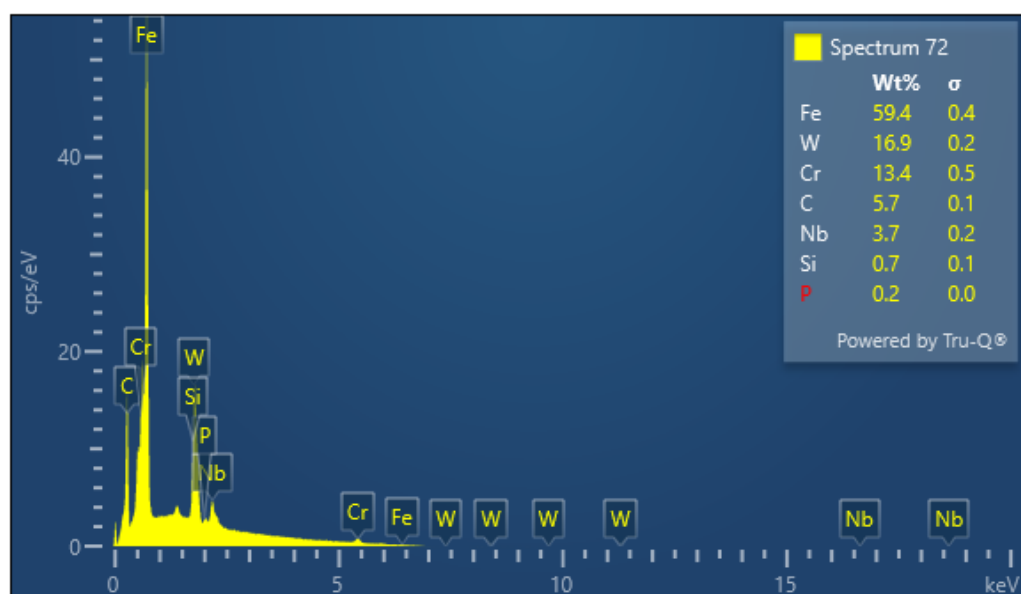
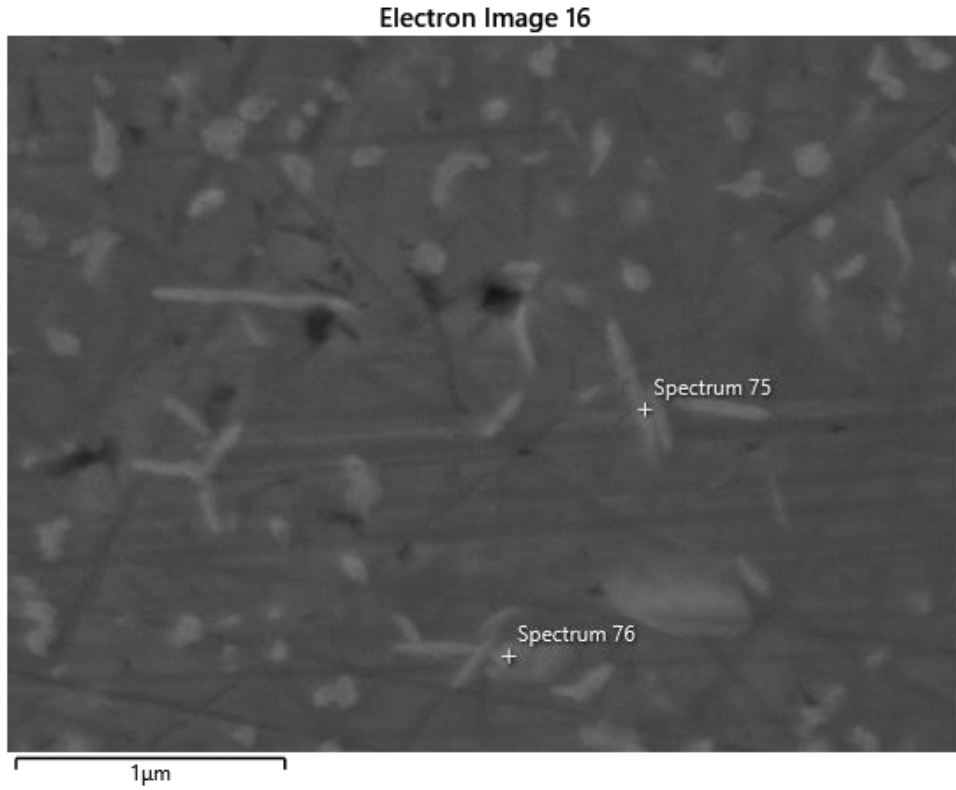
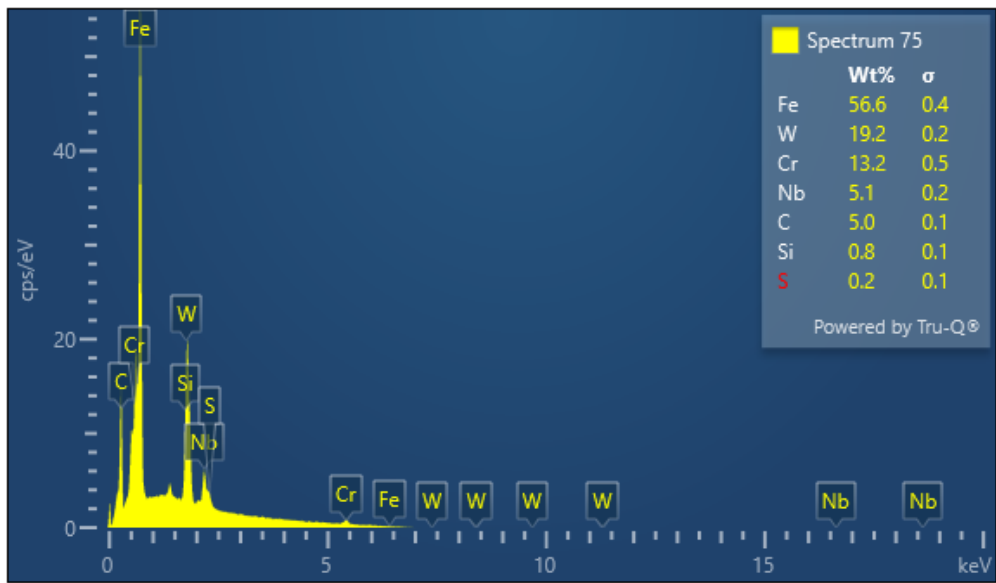


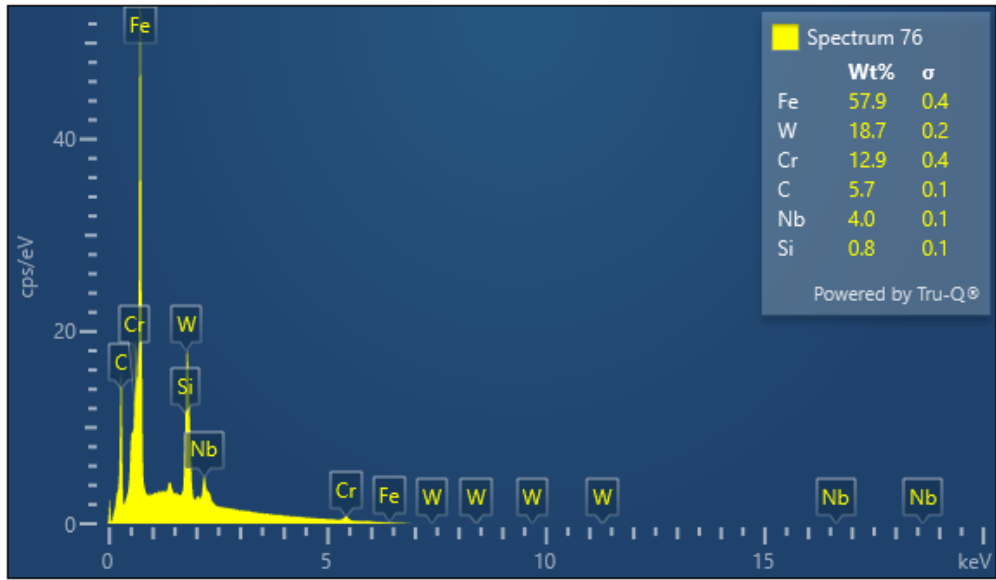
Figura A.28: EDS adicional de la aleación C3 BP.



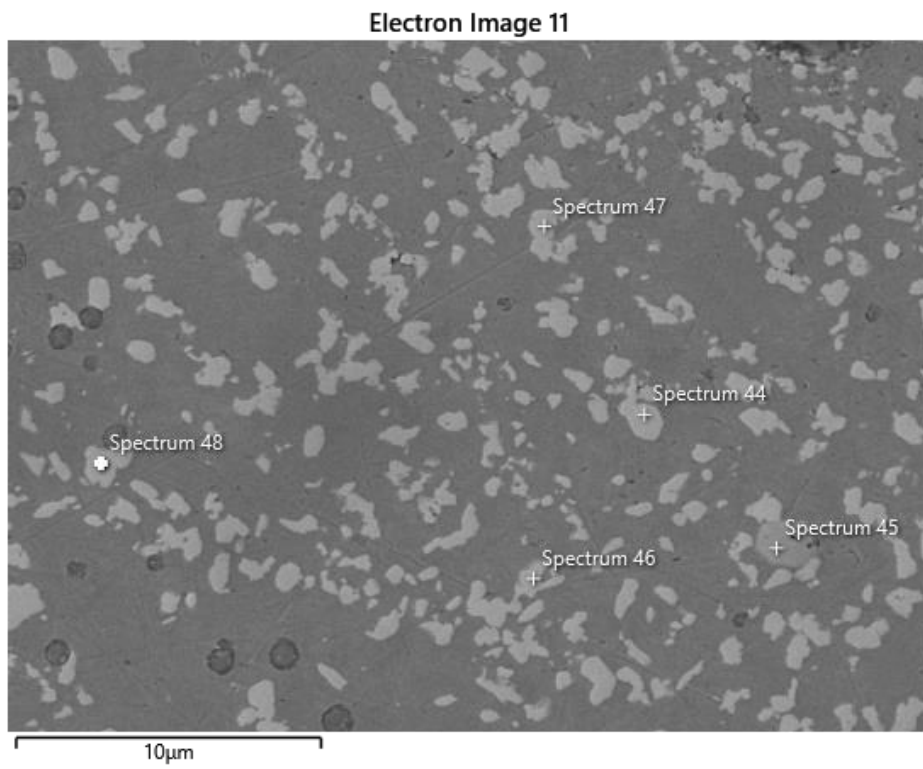
**Figura A.29:** Micrografías electrónicas de barrido (SEM) adicionales de la aleación C3 BP.



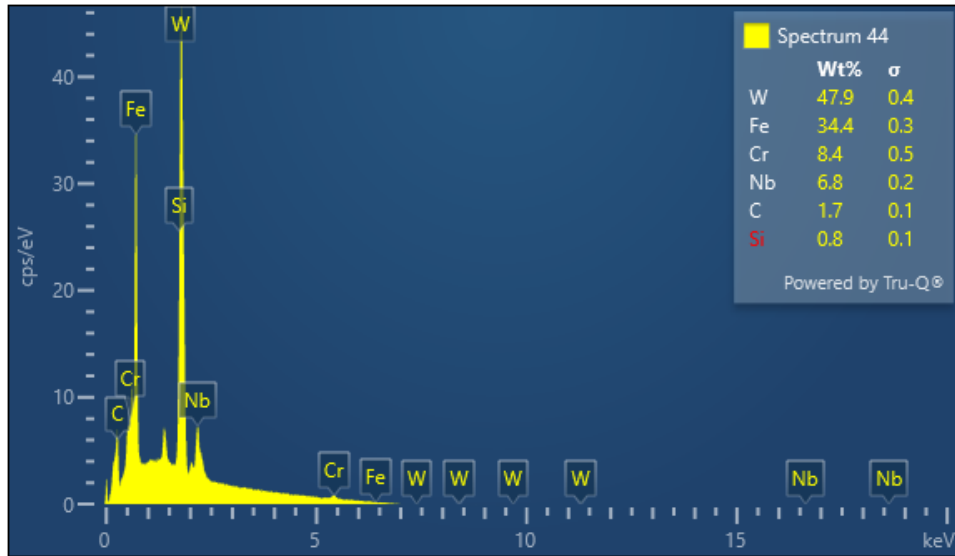
**Figura A.30:** EDS adicional de la aleación C3 BP.



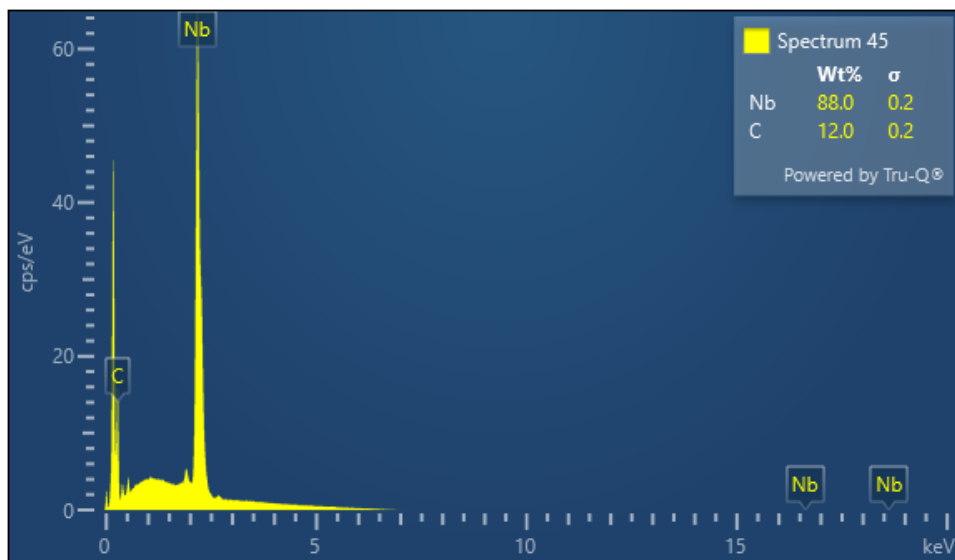
**Figura A.31:** EDS adicional de la aleación C3 BP.



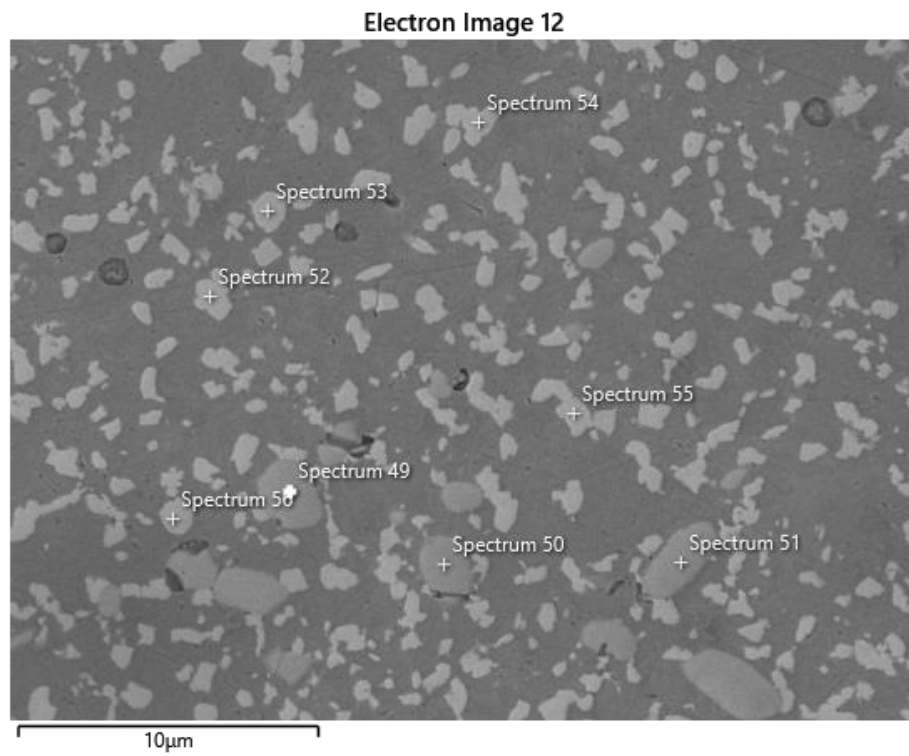
**Figura A.17:** Micrografías electrónicas de barrido (SEM) adicionales de la aleación C3 SP.



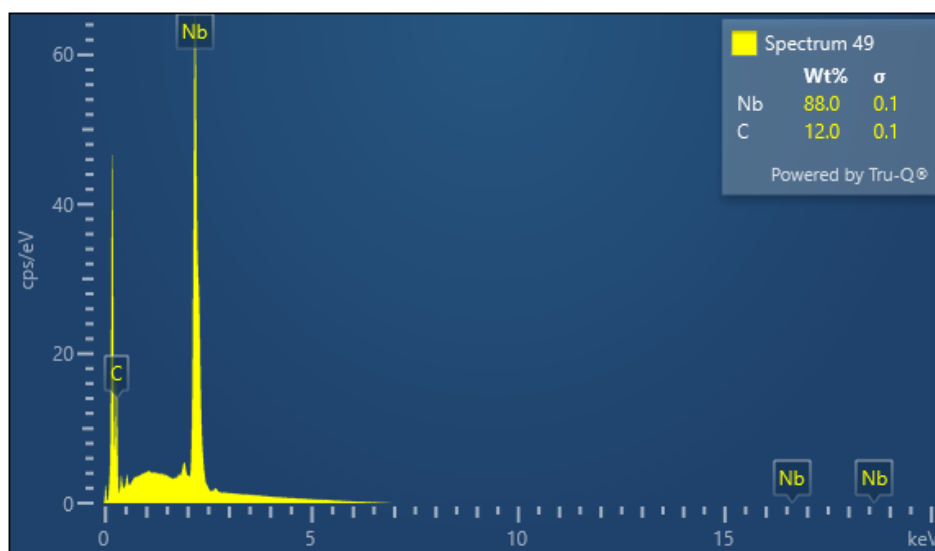
**Figura A.32:** EDS adicional de la aleación C3 BP.



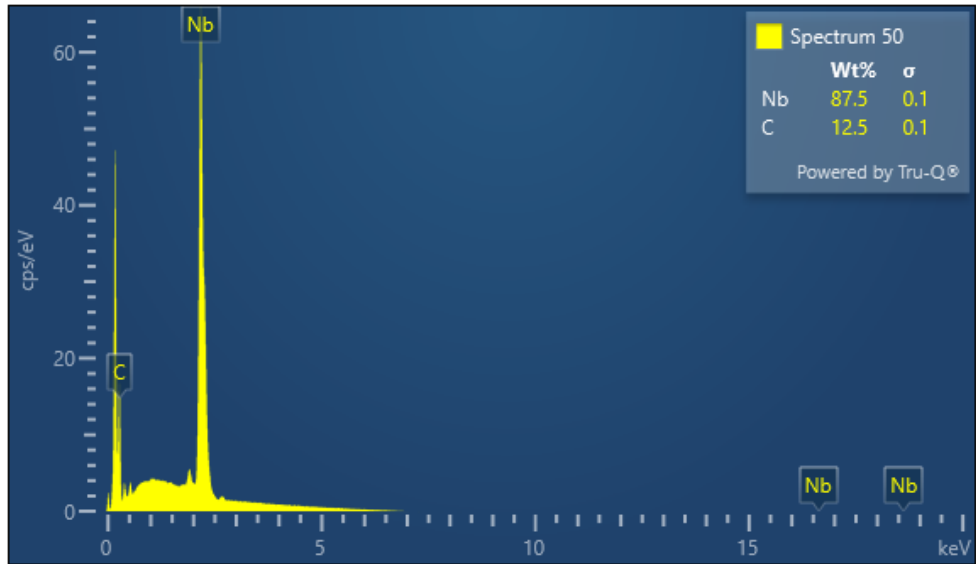
**Figura A.33:** EDS adicional de la aleación C3 BP.



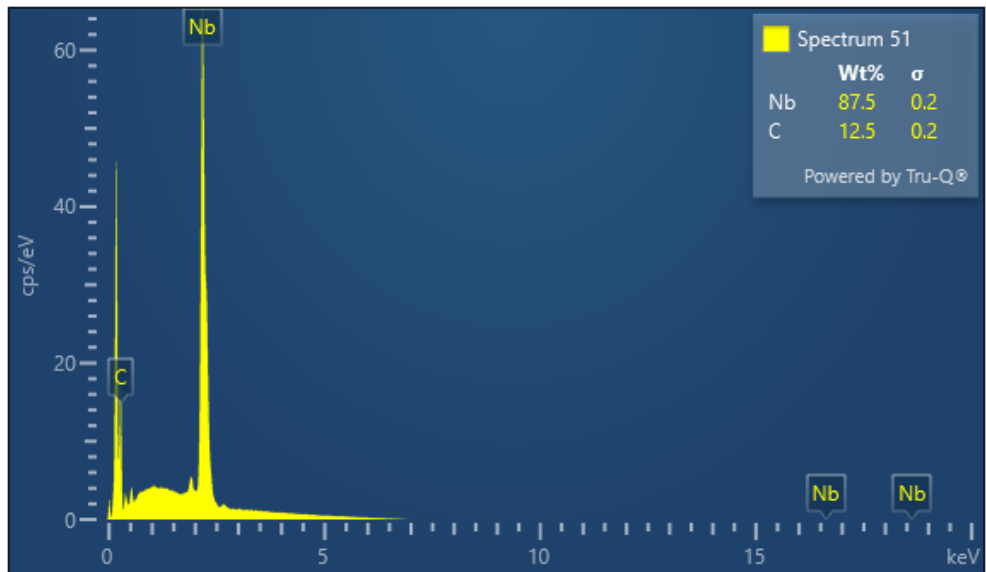
**Figura A.17:** Micrografías electrónicas de barrido (SEM) adicionales de la aleación C3 SP.



**Figura A.34:** EDS adicional de la aleación C3 BP.



**Figura A.35:** EDS adicional de la aleación C3 BP.



**Figura A.36:** EDS adicional de la aleación C3 BP.