



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

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LA FASE LAVES EN SISTEMAS FE-CR-X-NI-AL
(X=NB, TI, MO Ó W) DURANTE RECOCIDOS ISOTÉRMICOS: CARACTERIZACIÓN
MICROESTRUCTURAL Y MACRO-MICRO-NANO MECÁNICA**

POR

Carolina Andrea Figueroa Hurtado

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

Profesor Guía

Dr. Juan Pablo Sanhueza Araya

Dr. Angelo Oñate Soto

Ingeniero Supervisor

Diego Nicolas Wackerling

Junio 2024

Concepción (Chile)

© 2024 Carolina Andrea Figueroa Hurtado

©2024 Carolina Andrea Figueroa Hurtado

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.





Para Simón, mi *pajarito*.

Resumen

Dentro de las propiedades que presentan los aceros ferríticos, la resistencia a la termofluencia es la más estudiada donde los mecanismos responsables son el endurecimiento por solución sólida, densidad de dislocaciones, límites de interfase y precipitación, donde se analizan para potenciar la obstaculización del flujo de dislocaciones en dichos aceros.

Por esta particularidad es que surge el interés de investigar la formación de la fase Laves en sistemas Fe-Cr-X-Ni-Al con X siendo Nb, Ti, Mo o W, durante recocidos isotérmicos, la cual puede entregar un reforzamiento a los aceros ferríticos y mejorar la resistencia mecánica junto con la fluencia térmica.

El análisis sobre el reforzamiento debido al endurecimiento por precipitación se efectuó en primera instancia a través de modelación termodinámica y cinética por medio del Software Thermo-Calc. Posteriormente se produjeron las piezas por fundición y se realizó un tratamiento termomecánico (laminación en caliente, recocido de solubilizado e isotérmico a distintas horas).

Una vez finalizado el proceso termomecánico se prepararon las muestras y se realizaron caracterizaciones tanto mecánicas (Macro, Micro y Nanodureza) como microestructurales (Microscopía electrónica de Barrido y Difracción de rayos X).

En los resultados de Macro dureza y Micro dureza, C1 y C2 presentaron un comportamiento particular en donde C1 obtuvo 270 HV (Macro) para la pieza de 6 horas de recocido y C2 una medida de 279,93 HV (Micro) para la misma pieza, evidenciando la existencia de un mecanismo de endurecimiento. Por otro lado, C3 no evidenció un endurecimiento y C4 presento medidas dentro de lo esperado. Para el análisis de Nanodureza se escogieron de C1 y C2 las piezas solubilizadas, 6 y 12 horas de recocido, en donde ambas muestras presentaron un incremento en la pieza de 6 horas (577,HV y 691,3 HV).

En cuanto al análisis SEM-EDS en ambas muestras se visualizaron sus respectivos precipitados, sin embargo, en C1 las piezas de 6 y 12 horas de recocido se encontró la presencia de fase Laves. Para el análisis de DRX, en ambas muestras se corroboran la existencia de sus precipitados correspondientes, pese a esto, no logró situar la fase Laves en la muestra C1 debido a su fracción volumétrica.

Nomenclatura y abreviaciones

MgCu₂ : Intermetálico binario, fase Laves C15.

MgZn₂: Intermetálico binario, fase Laves C14.

MgNi₂: Intermetálico binario, fase Laves C36.

(Hf,Zr)V₂: Aleación.

Mo(Co,Si): Aleación.

AB₂: Estequiometría tipo binaria para fase Laves.

r_a: Radio atómico de elemento A.

r_b: Radio atómico de elemento B.

VEC: Concentración de electrones de valencia.

T_c: Temperatura crítica.

S: Pasos de deslizamiento.

λ: Zona de deformación.

Cr: Cromo.

Fe: Hierro.

Nb: Niobio.

W: Wolframio o Tungsteno.

Mo: Molibdeno.

Ti: Titanio.

Si: Silicio.

Zr: Zirconio.

Cu: Cobre.

Zn: Zinc.

Ni: Níquel.

CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams.

G^α: Energía libre de Gibbs con respecto a la fase α.

T: Temperatura.

P: Presión.



x: Composición.

G_M^α : Energía libre de Gibbs de fase α con respecto a la molaridad.

$^{srf}G_M^\alpha$: Energía libre superficial relativa de la fase α con respecto a otras fases.

$^{ctg}G_M^\alpha$: Energía libre de la solución.

$^E G_M^\alpha$: Exceso de energía libre.

x_i: Fracción molar del elemento i.

x_j: Fracción molar del elemento j.

x_k: Fracción molar del elemento k.

$G_i^\alpha(T)$: Energía libre de Gibbs del elemento i relativo en la fase α en función de T.

a: Parámetro empírico a evaluar el elemento i con respecto a la base de datos experimentales.

b: Parámetro empírico a evaluar el elemento i con respecto a la base de datos experimentales.

c: Parámetro empírico a evaluar el elemento i con respecto a la base de datos experimentales.

d: Parámetro empírico a evaluar el elemento i con respecto a la base de datos experimentales.

n: Número entero.

R: Constante de gases ideales.

N: Número de constituyentes del sistema.

L_{ij}: Polinomio de Redlich-Kister para sistema binario.

L_{ijk}: Polinomio de Redlich-Kister para sistema ternario.

z: Número de componentes del sistema para el desarrollo del polinomio Redlich-Kister.

u_i: Coeficiente de sistema binario y ternario.

u_j: Coeficiente de sistema binario y ternario.

u_k: Coeficiente de sistema ternario.

CEF: Formalismo de energía del componente.

A1: Elemento A según metodología CALPHAD en cuanto a su número de átomos presentes.

B1: Elemento B según metodología CALPHAD en cuanto a su número de átomos presentes.

B2: Elemento B según metodología CALPHAD en cuanto a su número de átomos presentes.

4f: Ubicación de átomo de Titanio en subred.

2a: Ubicación de átomo de Hierro en subred.

6h: Ubicación de átomo de Hierro en subred.

y_A : Fracción molar de elemento A.

y_B : Fracción molar de elemento B.

$G_{A:A}^0$: Energía libre de Gibbs en estado puro con elementos de A en la primera subred y elementos de A en la segunda subred.

γ : Separación de subredes según notación CALPHAD.

n, m : Parámetros de definición de tamaño de subred.

LG : Límite de grano.

V : Volumen del precipitado.

ΔG_v : Fuerza impulsora por unidad de volumen.

ΔG_s : Energía de deformación elástica de la malla.

A : Área de la interfase entre el precipitado y la matriz.

γ : Energía libre de la interfase entre el precipitado y la matriz.

ΔG_d : Energía liberada por la destrucción del defecto cristalino.

x_A^α : Solución supersaturada α rica en átomos de A.

x_B^β : Precipitado β rico en átomos de B.

μ_A^α : Potencial químico de A en α .

μ_A^β : Potencial químico de A en β .

μ_B^α : Potencial químico de B en α .

μ_B^β : Potencial químico de B en β .

V_m : Volumen molar de la fase correspondiente.

θ : Ángulo de contacto.

$\gamma_{\alpha\alpha}$: Energía de interfase de la matriz α en referencia a la destrucción del LG producto de la formación del casquete.

$\gamma_{\alpha\beta}$: Energía de interfase entre la matriz α y el precipitado β .

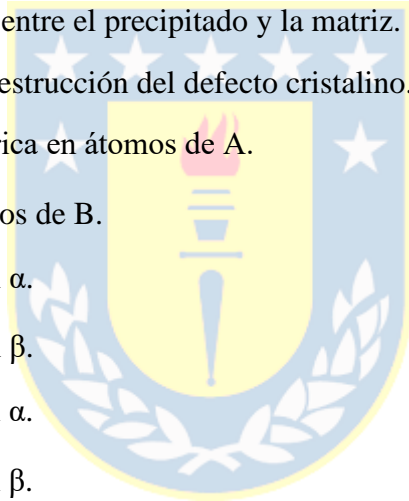
V^* : Tamaño crítico del núcleo.

$A_{\alpha\beta}$: Área de energía de interfase α/β creada por la nucleación.

$A_{\alpha\alpha}$: Área del LG (α/α).

r^* : Radio crítico.

ΔG^* : Energía de activación para la nucleación.



ϵd : Energía de deformación de la malla.

r_c : Radio cilindro para postulación de CAHN'S.

r_1 : Radio máximo de difusión para postulación de CAHN'S.

SFSS: Acero inoxidable superferrítico.

TEM: Microscopía electrónica de Transmisión.

\dot{N} : Velocidad de nucleación Heterogénea.

\bar{c} : Contenido de átomo que conforma al precipitado.

N_o : Número de sitios o centros de nucleación heterogénea disponible por unidad de volumen.

k: Constante de Boltzmann.

h: Constante de Planck.

Q: Energía de activación para proceso de difusión de átomos que forman al precipitado.

$\Delta\mu$: Módulo de rigidez de la matriz y el precipitado.

Δ : Desajuste volumétrico entre el espacio que se encuentra disponible en la matriz y el precipitado.

$f(\frac{c}{a})$: Factor de forma.

r: Radio de partículas.

t: Tiempo.

D_i : Coeficiente de difusión de elementos que conforman al precipitado.

Ω : Supersaturación.

$c^\beta - c^\alpha$: Concentraciones de equilibrio.

r_o : Radio atómico promedio al inicio del engrosamiento.

r_m : Radio atómico promedio a un determinado tiempo.

m: Coeficiente para definir difusión volumétrica.

K_p : Constante de engrosamiento.

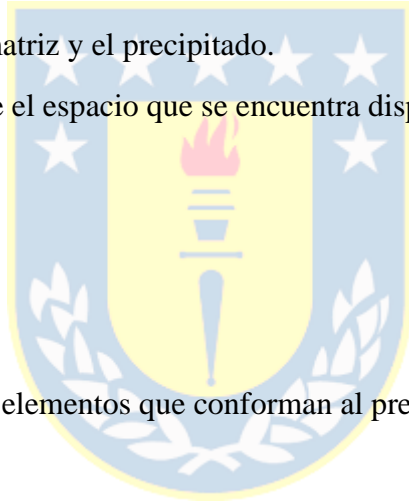
V_m^β : Volumen molar del precipitado β .

D_i^β : Coeficiente de difusión del elemento i en el precipitado.

x_i^β : Fracción molar el elemento i en el precipitado β .

$x_i^{\alpha/\beta}$: Fracción molar en la interfase entre el precipitado y la matriz.

Bal: Balance.



r_p : Radio de partículas en m.

MX: Carburo.

M₂₃C₆: Carburo.

σ_{orowan} : Estrés de Orowan.

G: Módulo de corte.

b: Vector de Burgers.

f_p : Fracción de volumen del precipitado.

d_p : Diámetro medio del precipitado.

mN: miliNewton.

τ : Esfuerzo de corte.

L: Distancia entre dos precipitados.

v: Velocidad.

B: Movilidad de la dislocación medida en m/Pa·s.

$\dot{\epsilon}$: Velocidad media de la dislocación en función de la velocidad de fluencia.

ρ : Densidad de dislocaciones móviles.

M: Factor de Taylor.

σ^* : Tensión de retorno o contratensión en función de la velocidad de fluencia.

l: Longitud promedio de la intersección del grano.

D: Diámetro promedio del grano.

HRB: Escala medición dureza Rockwell B.

HRC: Escala medición dureza Rockwell C.

V2A: Reactivo para ataque químico en preparación muestra.

HV: Escala medición dureza Vickers.

μN : microNewton.

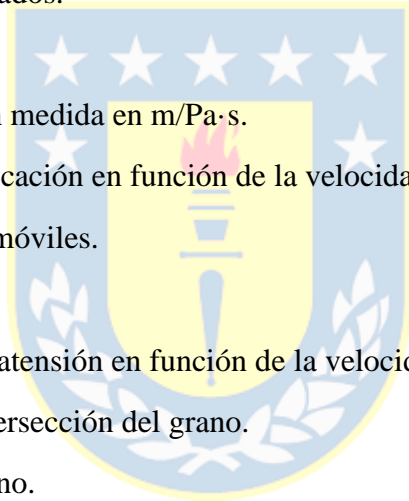
μm : Micrómetro.

SEM: Microscopía electrónica de Barrido.

SE: Electrones secundarios.

BSD: Electrones retrodispersos.

EDS: Análisis cuantitativo.



DRX: Difracción de rayos X.

kV: kilovoltio.

mA: miliAmpere.

TiC: Carburo de Titanio.

Cr₂C: Carburo de Cromo.

NbC: Carburo de Niobio.

Nb₂C: Carburo de Niobio.

WC: Carburo de Tungsteno.

Ti(C,N): Carbonitruro de Titanio.

Cr₇C₃: Carburo de Cromo.

Cr₃C₂: Carburo de Cromo.

TiNi: Titanio Níquel.

CrO₂: Óxido de Cromo.

CrO₃: Óxido de Cromo.

Fe₂Ti: Fase Laves para Titanio.

Fe₂Nb: Fase Laves para Niobio.

X: Aumento de imagen.

ss: Solubilizado.

GPa: GigaPascal.



Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	2
2.1. Objetivo general	2
2.2. Objetivos específicos	2
3. Estado del Arte.....	3
3.1 Fase Laves.....	3
3.2 Termodinámica	7
3.3 Cinética de precipitación.....	13
3.4 Endurecimiento por precipitación.....	22
4. Procedimiento experimental	27
4.1 Producción de aleaciones	27
4.2 Caracterización Mecánica.....	28
4.2.1 Macro dureza	28
4.2.2 Micro dureza.....	29
4.2.3 Nano dureza.....	29
4.3 Caracterización Microestructural.....	30
4.3.1 Microscopia electrónica de barrido	30
4.3.2 Difracción rayos X.....	31
5. Resultados y discusiones.....	32
5.1 Modelación termodinámica	32
5.1.1 Muestra C1	32
5.1.2 Muestra C2	34
5.1.3 Muestra C3	36
5.1.4 Muestra C4	37
5.2 Modelación cinética	39
5.3 Producción de aleaciones	44
5.4 Análisis Mecánico.....	44
5.4.1 Macro dureza	44
5.4.2 Micro dureza.....	50

5.4.3 Nanodureza.....	55
5.5 Análisis Microestructural.....	65
5.5.1 Microscopia electrónica de barrido	65
5.5.2 Difracción rayos X.....	85
6. Conclusiones	90
7. Referencias.....	92
Anexos	102



Índice de Figuras

Figura n° 1: Esquema de la distribución de los átomos A y B en los politipos C14, C15 y C36 de la fase Laves [9].	4
Figura n° 2: Gráfico de la relación de contenido de Nb y Mo en % m/m con respecto a la resistencia a alta temperatura [17].	6
Figura n° 3: Gráfico de la relación de contenido de Nb y Mo en % m/m con respecto a la cantidad de ellos en solución sólida en la matriz [17].	7
Figura n° 4: Diagrama de flujo método CALPHAD [19].	8
Figura n° 5: Estructura cristalina y ubicación de átomos del politipo C14 $TiFe_2$, junto con la orientación del espín del átomo de Fe para sus respectivas propiedades magnéticas [23].	11
Figura n° 6: Esquema del tamaño crítico del núcleo (V^*) para la nucleación heterogénea en el límite de grano [27].	14
Figura n° 7: Esquema de proceso de formación de conglomerado atómico hasta alcanzar su estabilidad. Elaboración propia.	16
Figura n° 8: En sección A) Deformación elástica de malla cristalina debido a la incorporación de un núcleo con volumen distinto con respecto a la matriz, en B) se observa una interfase coherente entre el núcleo y la matriz, en C) se encuentra una interfase semicoherente entre el núcleo y matriz, para finalmente en D) contemplar una interfase incoherente entre el núcleo y la matriz [30]. Elaboración propia.	17
Figura n° 9: Cilindro conformado por la nueva fase (β) localizado a lo largo de la línea de dislocación de la matriz (α). Donde se encuentra r_1 representa la formación del núcleo crítico. [35].	18
Figura n° 10: En A) observamos una imagen de TEM de la fase Laves para un proceso de laminación en caliente y posterior envejecido a 800 °C durante 10 min para un SFSS y en B) se tiene igualmente una imagen de TEM de fase Laves para un proceso de envejecido a 800 °C de este SFSS sin laminar [39].	19
Figura n° 11: Esquema sobre mecanismo de Endurecimiento por precipitación [51].	22
Figura n° 12: Descripción del mecanismo de Corte [55].	23
Figura n° 13: Descripción del mecanismo de Orowan en donde se forman bucles de dislocaciones alrededor del precipitado con la flecha representando el esfuerzo de corte necesario para mover las dislocaciones [55].	24
Figura n° 14: Esquema del proceso termomecánico efectuado.	28
Figura n° 15: Diagrama muestra C1 con respecto a la masa porcentual de Nb.	33
Figura n° 16: Diagrama muestra C2 con respecto a la masa porcentual de Ti.	35
Figura n° 17: Diagrama muestra C3 con respecto a la masa porcentual de Mo.	36
Figura n° 18: Diagrama muestra C4 con respecto a la masa porcentual de W.	38
Figura n° 19: Gráfico de Fracción Volumétrica v/s Tiempo de muestras C1, C2, C3 y C4 nucleadas en LG.	40
Figura n° 20: Gráfico de Radio medio v/s Tiempo de muestras C1, C2, C3 y C4 nucleadas en LG.	41
Figura n° 21: Gráfico de Fracción Volumétrica v/s Tiempo de muestras C1, C2, C3 y C4 nucleadas en dislocaciones.	42

<u>Figura n° 22:</u> Gráfico de Radio medio v/s Tiempo de muestras C1, C2, C3 y C4 nucleadas en dislocaciones.....	43
<u>Figura n° 23:</u> Secuencia de preparación de muestras post tratamiento termomecánico.	44
<u>Figura n° 24:</u> Gráfico de Dureza v/s Tiempo de muestra C1.....	46
<u>Figura n° 25:</u> Gráfico de Dureza v/s Tiempo de muestra C2.....	48
<u>Figura n° 26:</u> Gráfico de Dureza v/s Tiempo de muestra C3.....	49
<u>Figura n° 27:</u> Gráfico Dureza v/s Tiempo de muestra C4.....	50
<u>Figura n° 28:</u> Tabla y gráfico con promedio obtenido de las mediciones de Microdureza en escala HV para muestra C1.....	51
<u>Figura n° 29:</u> Tabla y gráfico con promedio obtenido de las mediciones de Microdureza en escala HV para muestra C2.....	52
<u>Figura n° 30:</u> Tabla y gráfico con promedio obtenido de las mediciones de Microdureza en escala HV para muestra C3.....	53
<u>Figura n° 31:</u> Tabla y gráfico con promedio obtenido de las mediciones de Microdureza en escala HV para muestra C4.....	54
<u>Figura n° 32:</u> Parámetros seleccionados para ejecución de Nanodureza.....	55
<u>Figura n° 33:</u> A) Gráfico de color de mediciones de indentación en pieza solubilizada, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.....	57
<u>Figura n° 34:</u> A) Gráfico de color de mediciones de primera indentación en pieza de 6 hrs de recocido, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.....	58
<u>Figura n° 35:</u> A) Gráfico de color de mediciones de segunda indentación en pieza de 6 hrs de recocido, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.....	60
<u>Figura n° 36:</u> A) Gráfico de color de mediciones de indentación en pieza de 12 hrs de recocido, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.....	61
<u>Figura n° 37:</u> A) Gráfico de color de mediciones de indentación en pieza solubilizada, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.....	62
<u>Figura n° 38:</u> A) Gráfico de color de mediciones de indentación en pieza de 6 hrs de recocido, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.....	63
<u>Figura n° 39:</u> A) Gráfico de color de mediciones de indentación en pieza de 12 hrs de recocido, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.....	64
<u>Figura n° 40:</u> A) Imagen SEM con BSD a 51.190X, B) Imagen Mapping.....	66
<u>Figura n° 41:</u> Imagen SEM de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido en donde están con A) 900X, B) 2.000X y C) 10.000X.....	67
<u>Figura n° 42:</u> Imagen SEM de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido a 10.000X con un zoom de 25.000X.....	68
<u>Figura n° 43:</u> A) Imagen SEM con EDS de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido a 25.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).....	69
<u>Figura n° 44:</u> A) Imagen SEM con EDS de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido a 25.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).....	70
<u>Figura n° 45:</u> A) Imagen SEM con EDS de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido a 25.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).....	71

<u>Figura n° 46:</u> Imagen SEM de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido con 100.000X y un zoom de 207.050X.....	72
<u>Figura n° 47:</u> Imagen Mapping de muestra C1 para pieza recocida 6 horas.....	73
<u>Figura n° 48:</u> Imagen SEM de muestra C1 con BSD para la pieza con 12 horas de recocido en donde están con A) 900X, B) 2.000X y C) 10.000X.....	74
<u>Figura n° 49:</u> Imagen SEM de muestra C1 con BSD para la pieza con 12 horas de recocido con 10.000X y un zoom de 76.000X.	74
<u>Figura n° 50:</u> A) Imagen SEM con EDS de muestra C1 con BSD para la pieza con 12 horas de recocido en donde está 10.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).....	75
<u>Figura n° 51:</u> Imagen Mapping de muestra C1 para pieza recocida 12 horas.....	76
<u>Figura n° 52:</u> Imagen SEM de muestra C2 para pieza solubilizada con BSD a 10.000X.....	77
<u>Figura n° 53:</u> A) Imagen SEM con EDS de muestra C2 con BSD para la pieza solubilizada con 10.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).....	78
<u>Figura n° 54:</u> Imagen SEM de muestra C2 para la pieza con 6 horas de recocido con detector InLens en donde están con A) 900X, B) 2.000X y C) 10.000X.....	79
<u>Figura n° 55:</u> A) Imagen SEM con EDS de muestra C2 con BSD para la pieza 6 horas de recocido con 10.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).	80
<u>Figura n° 56:</u> A) Imagen SEM con EDS de muestra C2 con BSD para la pieza 6 horas de recocido con 10.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).	81
<u>Figura n° 57:</u> A) Imagen SEM con EDS de muestra C2 con BSD para la pieza 6 horas de recocido con 10.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).	82
<u>Figura n° 58:</u> Imagen Mapping de muestra C2 para pieza recocida 6 horas.....	83
<u>Figura n° 59:</u> Imagen SEM de muestra C2 con BSD para la pieza con 12 horas de recocido en donde están con A) 900X, B) 2.000X y C) 10.000X.....	83
<u>Figura n° 60:</u> A) Imagen SEM de muestra C2 con BSD para la pieza con 12 horas de recocido con 76.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).....	84
<u>Figura n° 61:</u> Imagen Mapping de muestra C2 para pieza recocida 12 horas.....	85
<u>Figura n° 62:</u> Difractogramas de muestra C1 para pieza solubilizada, recocido de 6 y 12 horas.	87
<u>Figura n° 63:</u> Difractogramas de muestra C2 para pieza solubilizada, recocido de 6 y 12 horas.	89
<u>Figura n° 64:</u> EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 43.	107
<u>Figura n° 65:</u> EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 44.	107
<u>Figura n° 66:</u> EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 45.	108
<u>Figura n° 67:</u> EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 50.	108
<u>Figura n° 68:</u> EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 53.	109
<u>Figura n° 69:</u> EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 55.	110
<u>Figura n° 70:</u> EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 56.	110
<u>Figura n° 71:</u> EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 57.	111

Figura n° 72: EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 60. 112

Índice de tablas

Tabla n° 1: Composición química de muestra CrNiAlNb, asignada como C1.	27
Tabla n° 2: Composición química de muestra CrNiAlTi, asignada como C2.....	27
Tabla n° 3: Composición química de muestra CrNiAlCu, asignada como C3.	27
Tabla n° 4: Composición química de muestra F5W, asignada como C4.	27
Tabla n° 5: Valores asociados a la fuerza impulsora (ΔG_m), energía de interfase (σ) y fracción volumétrica (f_v Laves) con respecto a la composición química de A y B.	34
Tabla n° 6: Valores asociados a la fuerza impulsora (ΔG_m), energía de interfase (σ) y fracción volumétrica (f_v Laves) con respecto a la composición química de A y B.	35
Tabla n° 7: Valores asociados a la fuerza impulsora (ΔG_m), energía de interfase (σ) y fracción volumétrica (f_v Laves) con respecto a la composición química de A y B.	37
Tabla n° 8: Valores asociados a la fuerza impulsora (ΔG_m), energía de interfase (σ) y fracción volumétrica (f_v Laves) para C4.	38
Tabla n° 9: Mediciones de Macro dureza muestra C1 en escala HRB – HRC y promedio de Macro dureza muestra C1 en escala HRB – HRC – HV.	46
Tabla n° 10: Mediciones de Macro dureza muestra C2 en escala HRB – HRC y promedio de Macro dureza muestra C2 en escala HRB – HRC – HV.	47
Tabla n° 11: Mediciones de Macro dureza muestra C3 en escala HRB y promedio de Macro dureza muestra C3 en escala HRB –HV.....	48
Tabla n° 12: Mediciones de Macro dureza muestra C4 en escala HRB y promedio de Macro dureza muestra C4 en escala HRB –HV.....	49
Tabla n° 13: Valores asociados a la energía de interfase, energía de deformación de malla y el grado de desajuste dependiendo del tipo de interfase presente. Para los cálculos obtenidos, se implementó la fórmula de deformación de malla, $\epsilon_d = 6G\delta^2$, donde G será el módulo de cizalladura, en este caso fue de un valor de 64 GPa para aceros 9 - 12% Cr [83].....	102
Tabla n° 14: Composición química Acero Superferrítico.	102
Tabla n° 15: Composición química Acero Ferrítico.....	102
Tabla n° 16: Mediciones de ensayo Micro dureza de muestra C1 para piezas solubilizada y 6, 12, 24 y 30 horas.	103
Tabla n° 17: Mediciones de ensayo Micro dureza de muestra C2 para piezas solubilizada y 6, 12, 24 y 30 horas.	104
Tabla n° 18: Mediciones de ensayo Micro dureza de muestra C3 para piezas solubilizada y 6, 12, 24 y 30 horas.	105
Tabla n° 19: Mediciones de ensayo Micro dureza de muestra C4 para piezas solubilizada y 6, 12, 24 y 30 horas.	106

1. Introducción

En la actualidad los aceros ferríticos se emplean en distintas áreas industriales, desde la fabricación de vehículos, industria petrolera hasta centrales termoeléctricas. Su principal aplicación se enfoca en la fabricación de componentes expuestos a altas temperaturas como intercambiadores de calor, generadores de vapor, entre otros [1,2]. De las propiedades de estos aceros, la resistencia a la termofluencia es la propiedad más estudiada para su mejoramiento, el cual se desarrolla mediante solución sólida, dislocaciones o una dispersión fina de partículas como mecanismo de endurecimiento por precipitación, donde dependiendo de la ubicación, fracción volumétrica, engrosamiento de los precipitados y disolución de fases secundarias se podrá favorecer o perjudicar el comportamiento del material.

Producto de lo anterior se genera un interés en el rol que puede jugar la fase Laves en aceros ferríticos, que es definido como un compuesto intermetálico que nuclea principalmente en los límites de grano, dislocaciones y alrededores de carburos del tipo MX y $M_{23}C_6$. El adecuado control de los parámetros involucrados en la formación y estabilidad de la fase Laves ayudará a que alcance a fortalecer la resistencia mecánica del material [3-5].

Para la investigación de la formación de la fase Laves en primera instancia se modelará termodinámicamente mediante el Software Thermo-Calc la incidencia de elementos aleantes tales como el Nb, Ti, Mo y W, de los aceros diseñados. Gracias a esta modelación se podrá obtener la fuerza impulsora necesaria para su formación y la fracción volumétrica de ésta para conocer en cual acero estará presente [6,7]. Posteriormente, para analizar microestructuralmente se realizarán caracterizaciones como Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de rayos X. Además, se observará el comportamiento mecánico de cada acero para verificar el mecanismo de endurecimiento por precipitación a través de caracterizaciones de Macro, Micro y Nanodureza.

2. Objetivos

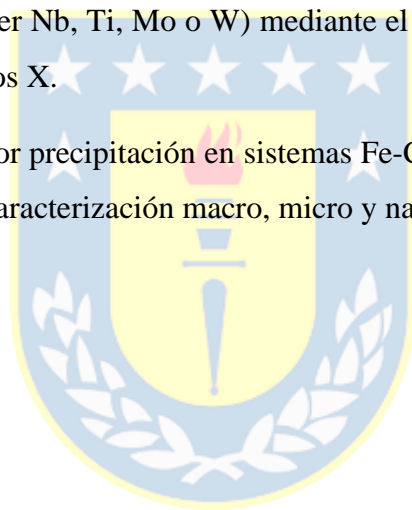
2.1. Objetivo general

- Investigar la formación de la fase Laves en sistemas Fe-Cr-X-Ni-Al (donde X puede ser Nb, Ti, Mo o W) durante recocidos isotérmicos mediante caracterización microestructural y mecánica (macro, micro y nano escala).

2.2. Objetivos específicos

- Analizar microestructuralmente la formación (precipitación) de la fase Laves en sistemas Fe-Cr-X-Ni-Al (donde X puede ser Nb, Ti, Mo o W) mediante el uso de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

- Evaluar el endurecimiento por precipitación en sistemas Fe-Cr-X-Ni-Al (donde X puede ser Nb, Ti, Mo o W) a través de caracterización macro, micro y nano mecánica.



3. Estado del Arte

3.1 Fase Laves

Alrededor de 1930, quien era un mineralogista y cristalógrafo de origen alemán llamado Fritz Laves, encontró una relación entre la cristalografía y los compuestos intermetálicos del $MgCu_2$, $MgZn_2$ y $MgNi_2$ [8]. Posteriormente se conoció como fase Laves a estos compuestos intermetálicos presentes, donde existen en una gran variedad debido a las distintas combinaciones de elementos [8]. Durante un período se asoció su presencia a un comportamiento perjudicial, como lo fue en las aleaciones y aceros de alta temperatura en donde la existencia de dicha fase fragilizaba al material. Sin embargo, se conoció que un debido control del proceso de precipitación ayudaría a que la fase Laves actúe como un reforzamiento en la matriz [8,9].

En particular, la fase Laves presenta una estructura empaquetada donde una de las estequiometrías desarrolladas es del tipo binaria, AB_2 , con A como el átomo de mayor radio atómico en comparación de B, siendo además un compuesto intermetálico [9]. Al desarrollarse se ordenan de tal manera que forman distintos politipos, los usualmente visualizados son el C14, C15 y C36, donde la estructura cristalina de C14 y C36 es hexagonal compacta, en cambio, el politipo C15 es cúbica centrada en las caras, quedando en evidencia una de las diferencias entre estos politipos con respecto a su apilamiento [8,9].

Independientemente del ordenamiento que adquiera la fase Laves, para que ésta alcance la estabilidad se considera una razón de radio atómico ideal, $r_a/r_b = \sqrt{3/2} \approx 1.225$, siendo r_a el radio atómico de A y r_b el radio atómico de B, obteniendo alrededor de un 71% de llenado del espacio, eso lo evidenciamos a través del factor de empaquetamiento (0.71-0.78) y la microestructura compacta una vez formada la fase Laves [8-11]. Además de hacer alusión a la relación de los radios atómicos, se menciona la concentración de electrones de valencia, VEC, donde al ser menor a 1,75 obtendremos un politipo tipo C15, luego entre 1,80 y 1,90 será del tipo C36, continuamente un valor superior a 1,97 se tendrá el politipo C14. Los valores que no se encuentran entre los rangos establecidos nos dan señales de la poca o nula estabilidad del politipo para su formación [11].

En la figura n° 1 se visualiza la distribución de los átomos dentro de las distintas estructuras, en donde los átomos de B al ser pequeños forman tetraedros que se encuentran unidos de extremo a extremo dentro de la estructura. A su vez, los átomos de A se acoplarán en los intersticios generados por los átomos de B [9]. La formación de la fase Laves se basa en la ley de capas cuadradas donde se definen seis esquemas de apilamiento a través de las capas X,Y,Z,X',Y' y Z', las cuales dependiendo del ordenamiento que adquieran a través del árbol de politipos darán origen a los politipos C14, C15, C36, entre otros. Se conocen politipos de hasta 21 capas, dentro de los cuales existen politipos de corto y largo alcance [8,12].

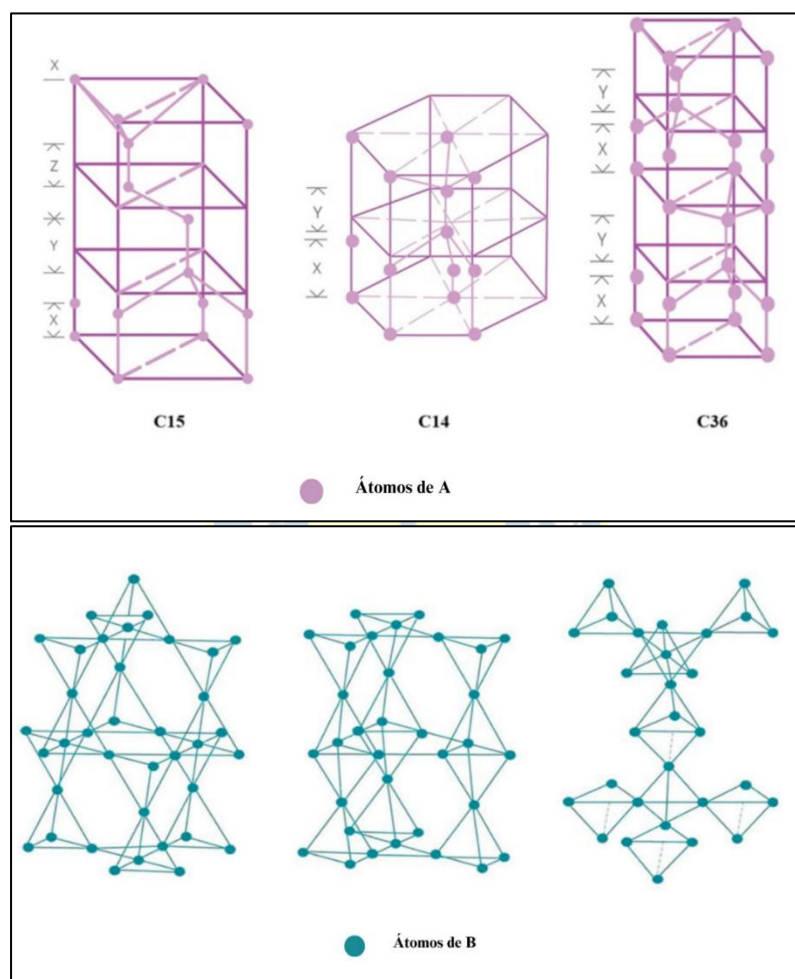


Figura n°1: Esquema de la distribución de los átomos A y B en los politipos C14, C15 y C36 de la fase Laves [9].

Con anterioridad se indicaron algunos factores involucrados para la formación de un politipo, dentro de estos factores se incluye la electronegatividad, la cual habla sobre la capacidad de los

átomos para expandirse o contraerse, esto es debido a la interacción que existe entre ellos, en este caso entre los átomos A y B, donde dicha interacción será proporcional al cuadrado de sus diferencias de electronegatividades. En cuanto a las aleaciones se involucra la compatibilidad química de sus componentes para alcanzar la relación ideal de radios atómicos en base a la interacción de los átomos positivos con los negativos [13,14]. Tendremos el ejemplo del politipo C14, $MgZn_2$, en donde sus distorsiones hexagonales representadas a través de la relación c/a causarían una mayor estabilidad en cuanto a los otros politipos, incorporando el concepto de energía de deformación elástica, la cual provoca una disminución de la fuerza de unión y de la entalpía de formación de la fase Laves [14].

Dentro de algunas propiedades que presenta la fase Laves se encuentra la superconductividad como la que tiene $(Hf,Zr)V_2$ con campos críticos de 200kOe para T_c de 10K. Por otra parte, el politipo C14 $Mo(Co,Si)_2$ contribuye a la resistencia al desgaste a alta temperatura de materiales “Triballoy”, donde se encuentra en volúmenes de hasta un 65% presente en la matriz. Al adicionar Mo se busca promover el endurecimiento por solución sólida para aumentar la resistencia al desgaste, siendo ideal para la aplicación de estas aleaciones en funcionamientos donde existen problemas de lubricación [8,9].

En cuanto a las propiedades mecánicas, estas se ven modificadas principalmente a nivel microestructural, esto puede suceder por la presencia de impurezas o defectos. Al presentar la fase Laves una estructura cristalina compacta, ésta se formará por medio de capas, las cuales se diferencian dependiendo de las posiciones que adquieran los átomos A y B. Como A representa al átomo de mayor radio atómico con respecto a B, al tener capas que contengan un mayor número de átomos de A en comparación a los átomos de B, se produciría un aislamiento de dicha capa, lo cual crearía vacantes para los átomos de B para la capa contigua. Con respecto a los átomos de B, al tener la capa un exceso de ellos, los átomos de A podrían ocupar sitios de ella generando anti-sitios o defectos [15]. En base a lo descrito se indica que el lado rico en átomos de A estaría conformado por vacantes y el lado rico en átomos de B por la sustitución anti-sitio, conforme a esto se postula que las vacantes colaboran al movimiento de las dislocaciones de Shockley logrando facilitar el mecanismo de deformación sincronizada consiguiendo un aumento de dureza de la fase Laves [15].

En este contexto, C.D. Rabadia et al. [16] implementaron la microindentación para evaluar la deformación y resistencia de la fase Laves, especialmente en aleaciones Ti-Zr-Fe-Mn que

contiene politipo C14 y Ti-Zr-Fe-Cr para politipo C15. Utilizaron cargas de 5 kgf (49,03N), 10 kgf (98,06N) y 30 kgf (294,19N) a temperatura ambiente, en donde concluyeron que en ambas fases se produce una acumulación de dislocaciones en los límites de grano, sin embargo, el politipo C15 presenta mayor actividad de las dislocaciones obteniendo una elevada deformación plástica con respecto a C14 ya que el espacio entre los pasos de deslizamiento (S) es menor y el tamaño medido de la zona de deformación (λ) es mayor para C15. En cambio, C14 presenta una mayor oposición al movimiento de ellas, por ende, su capacidad de reforzamiento por precipitación es mejor que el politipo C15 [16].

Otra propiedad mecánica de la fase Laves es la resistencia a altas temperaturas, en este caso se tiene un acero ferrítico de 13% Cr con dos tipos de adiciones, por un lado, tendremos la incorporación de Niobio y por otro lado el Molibdeno. Mediante la figura n° 2 se concluyó que la adición de Mo aumenta la resistencia a altas temperaturas y que dicho aumento es proporcional al porcentaje incorporado. Para el caso del Niobio, al tener un porcentaje inferior al 0,2% m/m no se observó alguna influencia, pero la resistencia el incremento de su contenido mejora la resistencia [17].

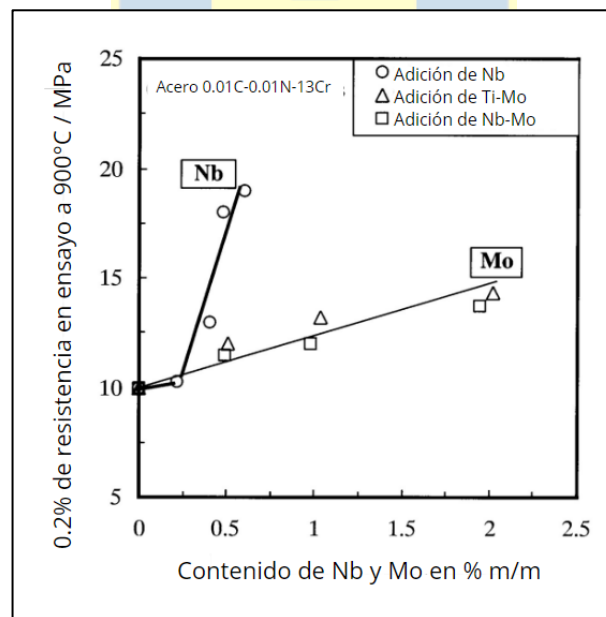


Figura n° 2: Gráfico de la relación de contenido de Nb y Mo en % m/m con respecto a la resistencia a alta temperatura [17].

Con respecto al endurecimiento por solución sólida el Niobio forma mayoritariamente carbonitruros debido a su afinidad con el Carbono y Nitrógeno. Dependiendo de la cantidad en

la que se encuentren presentes dichos elementos, puede consumirse gran porcentaje de Nb para la formación de ellos y disminuir la cantidad distribuida en la matriz en solución sólida. En la figura n° 3 se observa que la relación del porcentaje añadido de Nb y la cantidad de el distribuido en la matriz como solución sólida es considerable para un reforzamiento. Para el Molibdeno tendremos un mayor porcentaje con respecto a su relación, producto de la baja cantidad de precipitados presentes dando a entender que su principal presencia en el acero es en solución sólida [17].

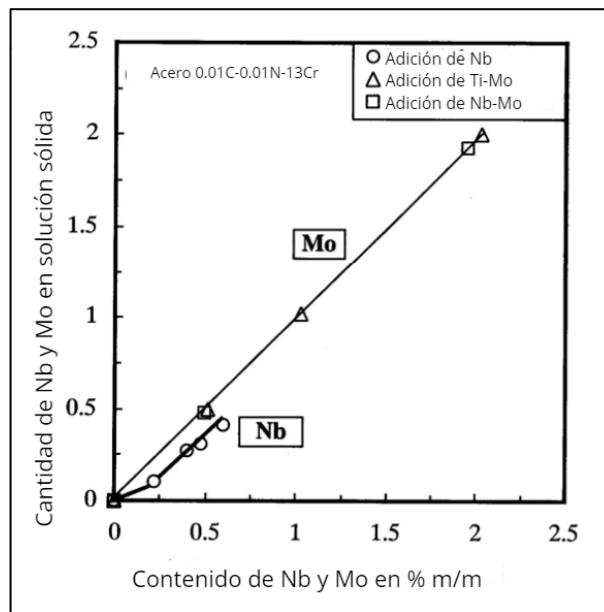


Figura n° 3: Gráfico de la relación de contenido de Nb y Mo en % m/m con respecto a la cantidad de ellos en solución sólida en la matriz [17].

3.2 Termodinámica

La metodología CALPHAD, del inglés *Calculation of phase diagrams*, utiliza información obtenida desde la termodinámica y mecánica cuántica para lograr definir los parámetros involucrados en función de las posibles formaciones de fases en una determinada aleación, dichos parámetros suelen ser la temperatura, presión, composición, entre otros, los cuales son variables de estado [18]. De igual manera se consideran parámetros empíricos que se relacionarán de manera específica para cada fase en particular. Para su ejecución se debe seguir una serie de pasos, donde en primer lugar se definirá la energía libre de Gibbs para la fase

involucrada en función de la temperatura T; presión P; y composición x. Acorde a esto la ecuación n° 1 define la energía libre de Gibbs de una fase [18].

$$G^{\alpha} = G^{\alpha}(T, p, x) \quad \text{Ecuación n° 1}$$

En referencia al diagrama de flujo descrito en la figura n° 4, lo que continua en la metodología CALPHAD es la definición, evaluación y selección de parámetros asociados a la energía libre de Gibbs mencionada anteriormente, la que se utilizará para la modelación. Los cálculos que se efectuarán se basarán en datos empíricos, para su posterior procesamiento y establecimiento de parámetros para ajustarse al modelo. Realizado dicho paso, los datos obtenidos del procesamiento se almacenarán en una base de datos para su validación [18,19].



Figura n° 4: Diagrama de flujo método CALPHAD [19].

Al retomar la definición de la energía libre de Gibbs de una fase, esta debe estar estipulada con respecto a la molaridad total para cada fase, G_M^{α} , junto a ella se especificará la energía libre

superficial relativa de la fase con respecto a otras, $\square^{srf} G_M^\alpha$, la energía libre de la solución, $\square^{ctg} G_M^\alpha$, el exceso de energía libre, $^E G_M^\alpha$, y finalmente la energía contribuida por algún fenómeno específico que desee ser estudiado, como lo puede ser el magnetismo [18-22]. Los términos indicados se unifican en la ecuación n° 2.

$$G_M^\alpha = \square^{srf} G_M^\alpha + \square^{ctg} G_M^\alpha + ^E G_M^\alpha \quad \text{Ecuación n° 2}$$

La energía libre superficial relativa, $\square^{srf} G_M^\alpha$, y la energía libre de la solución, $\square^{ctg} G_M^\alpha$, estarán definidas mediante las ecuaciones n° 3 y n° 5, tal que

$$\square^{srf} G_M^\alpha = \sum_i x_i G_i^\alpha(T) \quad \text{Ecuación n° 3}$$

Donde x_i es la fracción molar del elemento i, por otro lado, G_i^α , es la energía libre de Gibbs del elemento i relativo en la fase α en función de T, siendo descrita como la ecuación n° 4.

$$G_i^\alpha(T) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_i d_i T^n \quad \text{Ecuación n° 4}$$

Con a, b, c y d_i definidos como los parámetros empíricos a evaluar para el elemento i con respecto a la base de datos experimentales y n como un número entero, indicando la incorporación de cualquier término de potencia de T.

Por otra parte, $\square^{ctg} G_M^\alpha$ estará constituido por la ecuación n° 5

$$\square^{ctg} G_M^\alpha = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln(x_i) \quad \text{Ecuación n° 5}$$

Con R como la constante de gases ideales, T, anteriormente definida como la temperatura, x_i , será la fracción molar de cada constituyente del sistema de la fase α siendo $i = 1, 2, 3, \dots, N$; con N indicado como el número de constituyentes del sistema.

Adicionalmente, el exceso de energía libre de Gibbs estará relacionada con la temperatura y composición donde x_i , x_j y x_k serán las fracciones molares de los constituyentes i, j y k correspondientes al caso de sistemas binarios o ternarios. Junto a ellos, estará L_{ij} y L_{ijk} , términos incluidos para definir la dependencia de la temperatura y considerados como parámetros de interacción binaria y ternaria respectivamente, los cuales se caracterizan por explicar la interacción mutua entre los constituyentes (i, j y k) en la misma subred. Lo anteriormente mencionado se conoce como polinomio de Redlich – Kister, el cual se desarrolla en la ecuación n° 6 y n° 7 [20].

$${}^E G_M^\alpha = G_{ij}^\alpha = x_i x_j \sum_z (x_i - x_j)^z L_{ij}^z(T) \quad \text{Ecuación n° 6}$$

$${}^E G_M^\alpha = G_{ijk}^\alpha = x_i x_j x_k [u_i L_i(T) + u_j L_j(T) + u_k L_k(T)] \quad \text{Ecuación n° 7}$$

$$\text{Con } u_i = x_i + \frac{1-x_i-x_j-x_k}{3}; u_j = x_j + \frac{1-x_i-x_j-x_k}{3}; u_k = x_k + \frac{1-x_i-x_j-x_k}{3}$$

En la ecuación n° 6 se define el exceso de energía libre de Gibbs para un sistema binario y en la ecuación n° 7 será para un sistema ternario. Se aprecia el término z como el número de los componentes del sistema, junto con la definición de los coeficientes u_i, u_j, u_k respectivamente y a los polinomios de Redlich – Kister ($L_{ij}(T), L_i(T), L_j(T), L_k(T)$), los cuales se desarrollan con el mismo mecanismo que la ecuación n° 4 [20].

Dentro de la metodología CALPHAD, se llevan a cabo estudios de manera generalizada para los diversos sistemas presentes, sin embargo, la modelación matemática de la energía libre de Gibbs al incorporar la composición será distinta de acuerdo con la cantidad de fases que haya en cada sistema. En el análisis de la fase Laves se opta por el estudio del formalismo de energía del componente, CEF, donde los distintos constituyentes de la fase se distribuirán en subredes de acuerdo con las posibles combinaciones para ser consideradas como una solución. Para la fase Laves, el politipo C14 siendo de corto alcance, con una estequiometría AB_2 , existiendo en

el tres subredes con distintas ubicaciones en donde se sitúan los átomos, describiéndolos como A1 para los átomos de A y B1 junto con B2 para los átomos de B [20,22].

Un ejemplo de su aplicación será el análisis del politipo TiFe_2 , en donde sus 12 átomos por celda unitaria se distribuyen en subredes, de las cuales una será para el Ti (4f) y dos subredes para Fe (2a y 6h) [23]. Estos últimos otorgan la propiedad magnética a la fase Laves, la cual dependerá de la alineación que adopte el espín de los átomos de Fe, llegando a ser ferromagnético cuando se encuentran alineados paralelamente, en cambio, al tener una nueva dirección los átomos se genera una capa intermedia entre los átomos de Fe situados en la subred 6h y los átomos de Ti, para dar un giro logrando así los átomos superiores interacciones antiferromagnéticas y los inferiores a dicha capa continúan acoplados al plano adyacente de manera ferromagnética. En la figura n° 5 se presentan las direcciones y posiciones de los átomos de la estructura [23].

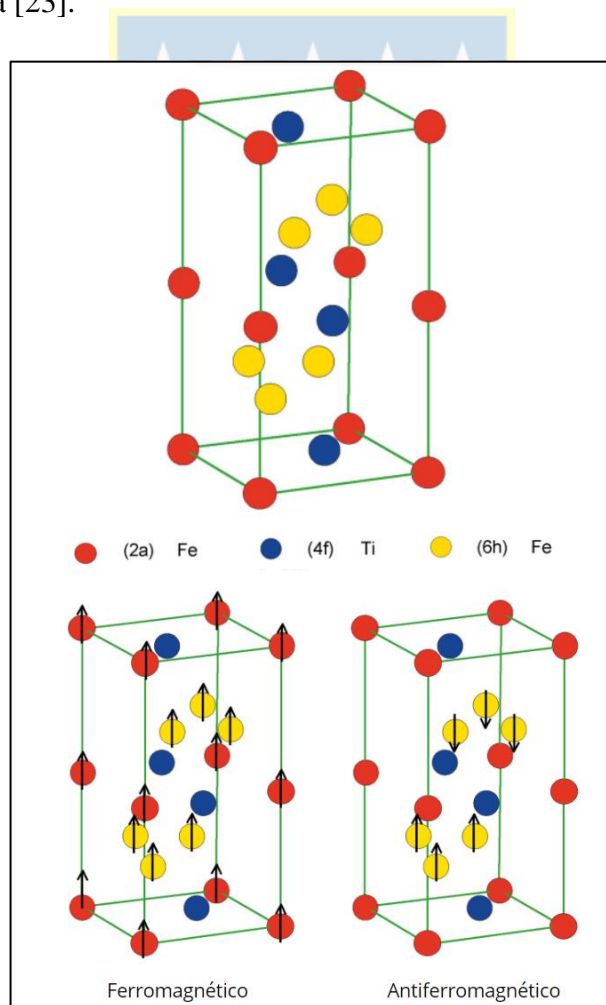


Figura n° 5: Estructura cristalina y ubicación de átomos del politipo C14 TiFe_2 , junto con la orientación del espín del átomo de Fe para sus respectivas propiedades magnéticas [23].

Para el cálculo de la energía libre de Gibbs del TiFe_2 generalmente se implementan los modelos de dos y tres subredes, de los cuales, en este caso se utilizó la de dos subredes por optimización de cálculos, en donde los átomos de Fe localizados en el sitio 2a y los que se encuentran en el sitio 6h, se combinarán en solo una subred y por otro lado se tendrían los átomos de Ti en una subred. Al introducir los términos de TiFe_2 en la ecuación n°2 se obtiene la ecuación n° 8 [22,23].

$$G^{14} = y_A^1 y_A^2 G_{A:A}^0 + y_B^1 y_A^2 G_{B:A}^0 + y_A^1 y_B^2 G_{A:B}^0 + y_B^1 y_B^2 G_{B:B}^0 + RT \left[\frac{n}{n+m} (y_A^1 \ln(y_A^1) + y_B^1 \ln(y_B^1)) + \frac{m}{n+m} (y_A^2 \ln(y_A^2) + y_B^2 \ln(y_B^2)) \right] + \sum G_M^\alpha \quad \text{Ecuación n°8}$$

Se visualiza en la ecuación la fracción molar de A en la primera subred, y_A^1 , y luego la fracción molar del mismo elemento, pero esta vez en la segunda subred, y_A^2 , es decir, cuando se presente el superíndice 1, se hablará de la primera subred y si es 2 será de la segunda subred, independiente del elemento de la fracción molar mencionada. Además, cuando se describa la energía libre de Gibbs del elemento en estado puro, se implementará la descripción de las subredes [24]. Por ejemplo, el término $G_{A:A}^0$, será la energía libre de Gibbs en estado puro en donde por definición de la ecuación éste acompaña a los términos de las fracciones molares descritas anteriormente, donde se indicó que en la primera subred existían elementos de A y en la segunda subred de igual manera se encuentran elementos de A [24]. Esto se resume para la metodología CALPHAD en una notación de subíndice donde las distintas subredes estarán separadas por “:”, entonces al tener $G_{B:A}^0$ se deducirá que será la energía libre de Gibbs en estado puro para los elementos de B ubicados en la primera subred y los elementos de A en la segunda subred y así posteriormente definir las siguientes energías libres de Gibbs en estado puro para las diversas combinaciones presentes [24].

Continuando con el desarrollo de la ecuación encontramos términos como n y m, que son variables que denotan el tamaño de las subredes, los cuales para facilitar su uso en los cálculos adquirieron el valor de $n = 0.5$ y $m = 0.5$ para la estructura tipo B_2 logrando ser aplicado debido a que se desarrolló el método de dos subredes [24].

Finalmente, el método CALPHAD permite en la actualidad a Software como Thermo-Calc y DICTRA una optimización de la recolección de datos para la posterior modelación y predicción de distintos procesos.

3.3 Cinética de precipitación

La nucleación de la fase Laves en aceros ferríticos altos en cromo sucederá principalmente en zonas de la red cristalina consideradas heterogéneas tales como límites de grano (LG) y dislocaciones [6,25,26].

La teoría de la nucleación define el cambio en la energía libre de Gibbs debido a la formación de un núcleo acorde a la ecuación n° 9, en donde se incorporan los términos del volumen del precipitado (V), la fuerza impulsora por unidad de volumen (ΔG_v), la energía de deformación elástica de la malla (ΔG_s), A, el área de la interfase entre el precipitado y la matriz, γ , la energía libre de la interfase entre el precipitado y la matriz, y finalmente, ΔG_d , siendo la energía liberada por la destrucción del defecto cristalino presente, correspondiendo en el caso que ocurriera una nucleación heterogénea [27].

$$\Delta G = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d \quad \text{Ecuación n° 9}$$

Enfocándose en la cinética de precipitación de la fase Laves, se debe considerar la difusión de los átomos por la matriz supersaturada hasta que se alcanza en una posición del material la composición del núcleo x_i^β , que en este caso sería la fase Laves, teniendo un precipitado β rico en átomos de B en una solución supersaturada α rica en átomos de A, lo cual provoca que haya una disminución de la energía libre de Gibbs, quedando expresado en la ecuación n°10 [27,28]. Por otro lado, si ahora se toman estos átomos del precipitado y se reordenan en la estructura se incrementaría la energía del sistema, definido a través de un nuevo delta de energía (ecuación n° 11) [27,28].

$$\Delta G_1 = \mu_A^\alpha X_A^\beta + \mu_B^\alpha X_B^\beta \quad \text{Ecuación n° 10}$$

$$\Delta G_2 = \mu_A^\beta X_A^\beta + \mu_B^\beta X_B^\beta \quad \text{Ecuación n° 11}$$

Producto de las acciones señaladas se liberará una cantidad de energía por mol de núcleos formados descrita como la fuerza impulsora para la nucleación, matemáticamente será la diferencia entre las energías libres de Gibbs de la ecuación n° 10 y ecuación n°11 [27,28].

$$\Delta G_n = \Delta G_2 - \Delta G_1 \quad \text{Ecuación 12}$$

$$\Delta G_n = \mu_A^\beta X_A^\beta - \mu_A^\alpha X_A^\beta$$

Al expresarlo en base al volumen molar de la fase (V_m), la fuerza impulsora por unidad de volumen se tendrá en la ecuación n° 13.

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G_n}{V_m} \quad \text{Ecuación n° 13}$$

Si se encuentra una temperatura T en donde la fuerza impulsora no es lo suficientemente alta, la precipitación de la fase Laves tenderá a suceder de manera heterogénea asistida por algún defecto cristalino [29]. En base a lo mencionado, si lo relacionamos con la energía libre de Gibbs involucrada en la precipitación, para minimizar la energía de la interfase en una nucleación heterogénea en los límites de grano, el precipitado debería adoptar la forma de un casquete esférico contiguo [29]. En la figura n° 6 se observa la forma óptima que minimiza la energía en caso de estar frente a un precipitado incoherente con respecto a ambos granos, con un ángulo de contacto, θ , matemáticamente expresado en la ecuación n° 14, donde $\gamma_{\alpha\alpha}$ es la energía de interfase de la matriz α en referencia a la destrucción del límite de grano producto de la formación del casquete, $\gamma_{\alpha\beta}$, será la energía de interfase entre la matriz α y el precipitado β [29].

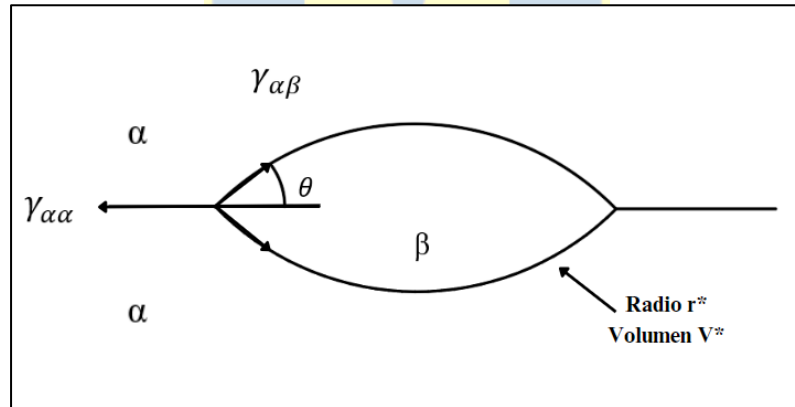


Figura n° 6: Esquema del tamaño crítico del núcleo (V^*) para la nucleación heterogénea en el límite de grano [27].

En la ecuación n°14 si se tiene a $\gamma_{\alpha\alpha}$ con un valor cercano a 0, físicamente nos indica que el límite de grano pierde su capacidad catalizadora haciendo que la nucleación homogénea se vuelva favorable, llevándose a cabo con un ángulo de contacto $\theta = \frac{\pi}{2}$. En cambio, cuando se pasa de $\gamma_{\alpha\alpha}$ a $2\gamma_{\alpha\beta}$ (considerando el paso en función del valor numérico), el límite de grano será el sitio ideal para la nucleación heterogénea, logrando que sea reemplazado por la película

continua de β sin sufrir algún aumento de energía. Además de eso, en el caso que $\gamma_{\alpha\alpha}$ sea mayor o igual a $2\gamma_{\alpha\beta}$, se habla que la fase β moja completamente el límite de grano [27-31].

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}} \quad \text{Ecuación n}^\circ 14$$

$$0 \leq \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}} \leq 1$$

Al detallar el ángulo de contacto y su influencia, se incorpora en la ecuación n° 9, ignorando en este caso la deformación de la malla para así obtener la ecuación n° 15, donde se tendrá el cambio de la energía libre de Gibbs con nuevos términos incluidos como $A_{\alpha\beta}$ siendo el área de la energía de interfase α/β creada en la nucleación, $\gamma_{\alpha\beta}$, será la energía de interfase entre la matriz α y el precipitado β , $A_{\alpha\alpha}$, es el área del límite de grano (α/α) con la energía de interfase $\gamma_{\alpha\beta}$ destruida durante el proceso de nucleación e $\gamma_{\alpha\alpha}$ es la energía de interfase de la matriz α en referencia a la destrucción del límite de grano [26,32].

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad \text{Ecuación n}^\circ 15$$

Mediante lo especificado anteriormente se incorpora el concepto de radio crítico (r^*), en donde al tener un radio menor a dicho radio crítico, estos se disolverán. Por otra parte, al tener una igualdad de valores, el precipitado se encontraría en un estado inestable, donde existe tanto la posibilidad de disolverse como de crecer y finalmente al tener un radio superior al radio crítico, se podrá obtener un precipitado estable, lo descrito se plasma en la ecuación n° 16 [27,28,33]. En la figura n° 7 se observa cómo se forma un conglomerado atómico hasta que superan un cierto tamaño y energía de activación para volverse estables y continuar con el proceso de crecimiento.

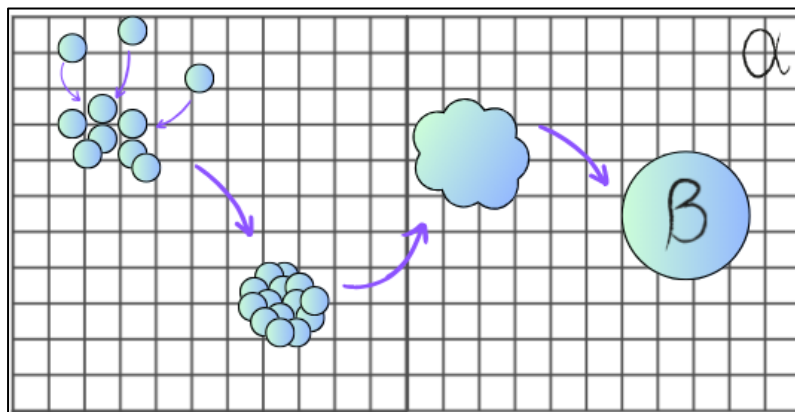


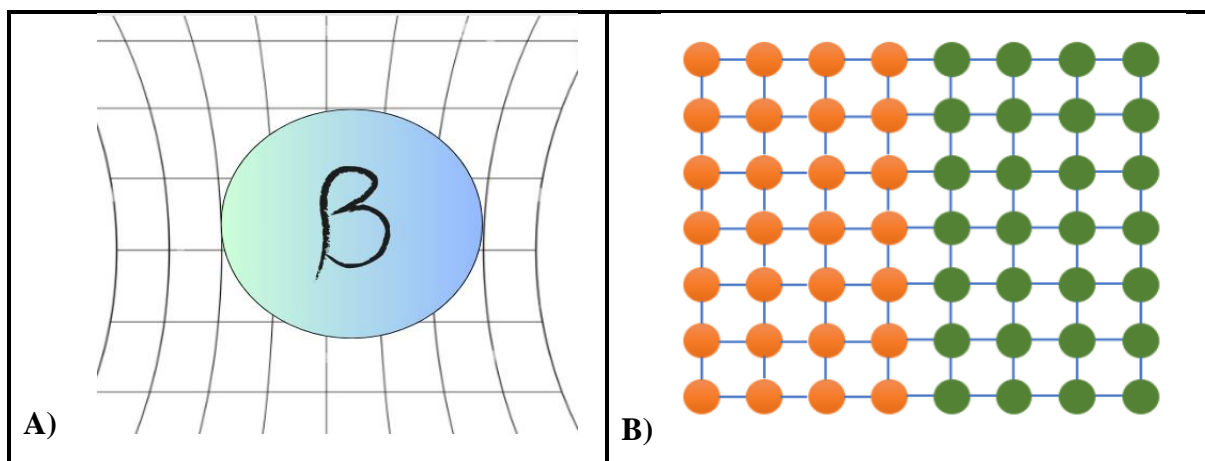
Figura n° 7: Esquema de proceso de formación de conglomerado atómico hasta alcanzar su estabilidad. Elaboración propia.

Un concepto asociado al radio crítico es la energía de activación para la nucleación (ΔG^*) descrita en la ecuación n° 17, la cual dependerá de la energía de interfase (γ) y la fuerza impulsora (ΔG_v) [34].

$$r^* = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_v} \quad \text{Ecuación n° 16}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad \text{Ecuación n° 17}$$

El efecto que tiene la energía de interfase para la energía de activación para la nucleación se encuentra relacionada con el grado de ajuste existente entre las mallas cristalinas de la matriz y el precipitado o fase naciente. En donde se clasifican dependiendo del rango de éstas como interfase coherente, semicoherente e incoherente, las cuales se visualizan en la figura n° 8 en los ítems B), C) y D) respectivamente. Junto a esto, la energía de deformación de malla es producida por la contracción o expansión como consecuencia de la diferencia entre el volumen del precipitado o nueva fase y la matriz para una interfase incoherente donde en la figura n° 8 ítem A) se observa la deformación obtenida debido a lo mencionado anteriormente. En cambio, para una interfase coherente esta se relaciona con el desajuste presente entre las mallas cristalinas [30]. En el anexo n° 1 se detallan los valores asociados a la energía de interfase, la energía de deformación de malla y el grado de desajuste para cada tipo de interfase en relación con los aceros 9-12% Cr.



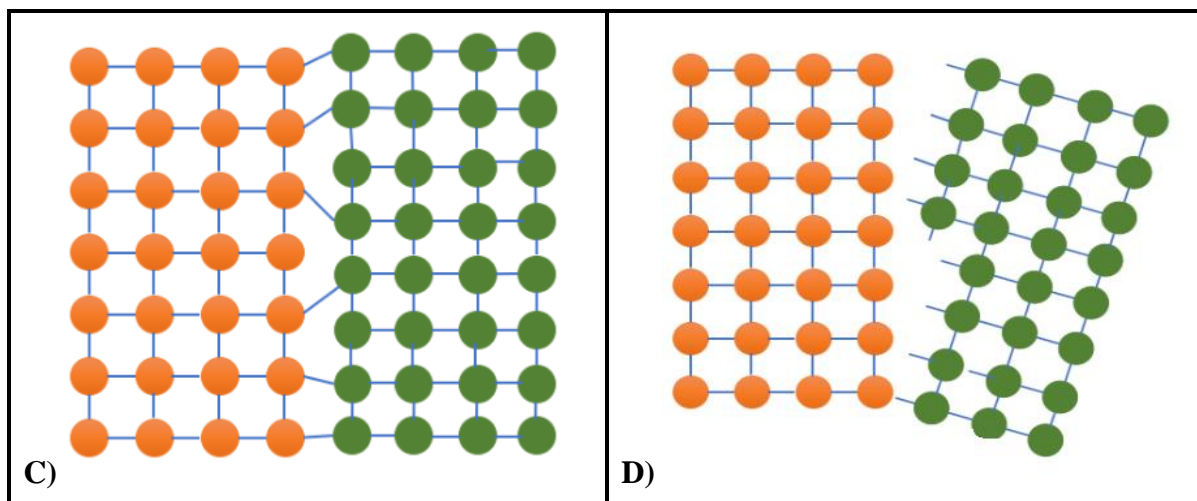


Figura n° 8: En sección A) Deformación elástica de malla cristalina debido a la incorporación de un núcleo con volumen distinto con respecto a la matriz, en B) se observa una interfase coherente entre el núcleo y la matriz, en C) se encuentra una interfase semicoherente entre el núcleo y matriz, para finalmente en D) contemplar una interfase incoherente entre el núcleo y la matriz [30]. Elaboración propia.

Los límites de grano como centros de nucleación con respecto a los otros centros se favorecen principalmente por la alta energía libre de Gibbs y la no existencia de un arreglo atómico específico, donde estos dependerán de $\cos \theta$ y a su vez de la reducción de los términos ΔG^* y V^* [30]. El primero influye en la relación del precipitado y la matriz, puesto que, si existe la compatibilidad suficiente entre sus interfases, se favorecerá su nucleación al disminuir su valor, y el segundo término, V^* , quien depende del r^* , incluyendo la influencia de la fuerza impulsora junto con la energía de interfase entre el precipitado y la matriz, que al estar en presencia de límites con ángulos bajos o precipitados coherentes - semicoherentes con bajo $\gamma_{\alpha\beta}$ minimizará su valor numérico para favorecer la nucleación [34]. En cuanto a los otros centros de nucleación, la energía de activación reducirá aún más frente a la formación de núcleos en bordes y esquinas de grano [29].

Cuando nos enfrentamos a mayores superenfriamientos se obtendrán valores superiores para la fuerza impulsora provocando que la nucleación de la fase Laves suceda en las dislocaciones que se encuentran en la matriz, en el cual Cahn's postulo que a lo largo de la línea de dislocación se encuentra un cilindro de radio r_c , el cual a través de fluctuaciones térmicas alcanza un radio (r_1) siendo el máximo, conocido como radio crítico quien da origen al núcleo

crítico de la fase nueva en la dislocación [35]. Sin embargo, su investigación no considero los efectos de la deformación de la malla generada por los átomos presentes en solución sólida, ni tampoco la energía de deformación de malla del precipitado [35-37]

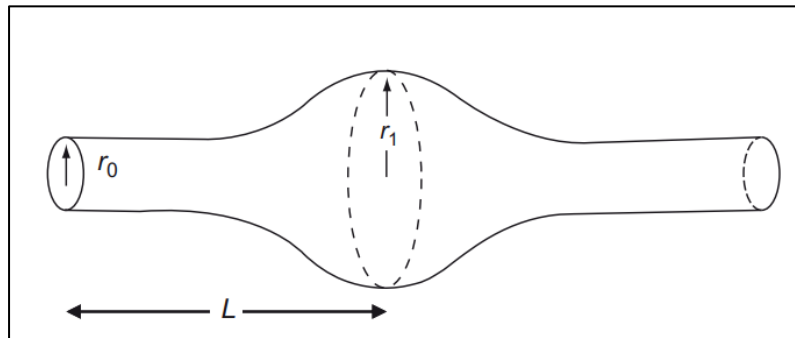


Figura n° 9: Cilindro conformado por la nueva fase (β) localizado a lo largo de la línea de dislocación de la matriz (α). Donde se encuentra r_1 representa la formación del núcleo crítico. [35].

Junto a lo anterior, existirán procesos de conformado, como lo es la laminación en caliente, donde producto de esfuerzos y temperatura se adicionan nuevos sitios para la posible nucleación de la fase Laves, siendo las dislocaciones inducidas situadas como sumideros para la formación de la fase Laves. [38]. Un ejemplo de esto es el acero inoxidable superferrítico (SFSS), con una composición química detallada en anexo n°2, el cual provino de colada para luego ser llevado a 1100 °C por 15 minutos para su posterior laminación en caliente y temple en agua. Una vez enfriado se efectuó un envejecimiento en las piezas a 800 °C durante 10 min, 120 min y 240 minutos, seguidamente fueron sometidas a un enfriamiento en agua. Las piezas se caracterizaron mediante Microscopía electrónica de Transmisión (TEM) a través de campo claro para observar la microestructura obtenida [39]. En las imágenes se visualiza que la fase Laves nuclea en un comienzo en las dislocaciones para posteriormente adquirir la forma de aguja con un tamaño de 0.1 a 0.3 μm en el tiempo de 240 minutos, en cambio, cuando las piezas se encontraban sin laminar, el tamaño de la fase Laves bordeaba entre 0.5 y 1.5 μm , llegando a concluir que la incorporación de dislocaciones por el proceso de laminación en caliente beneficio la nucleación de la fase Laves debido al aumento de centros de nucleación e influyo en el tamaño final de la fase, quien a su vez entregaría mejores propiedades mecánicas como la dureza [39].

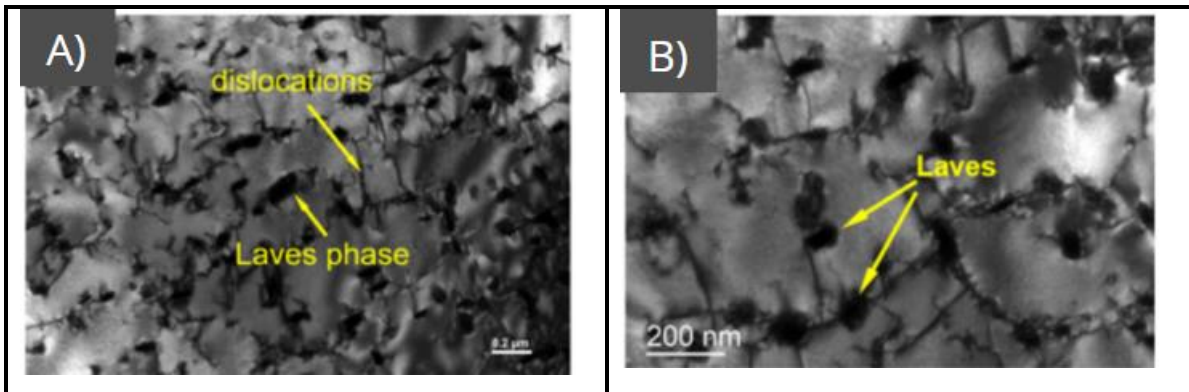


Figura n° 10: En A) observamos una imagen de TEM de la fase Laves para un proceso de laminación en caliente y posterior envejecido a 800 °C durante 10 min para un SFSS y en B) se tiene igualmente una imagen de TEM de fase Laves para un proceso de envejecido a 800 °C de este SFSS sin laminar [39].

En el momento de discutir sobre la importancia del tamaño de grano, se incorpora el rol que tendrá la velocidad de nucleación durante la solidificación de aleaciones. Existiendo un tamaño de grano pequeño se obtendrá una mayor resistencia mecánica, producto del aumento del área superficial de LG, quienes actúan como obstáculos para el movimiento de dislocaciones, junto con aumentar los centros de nucleación [40]. Considerando una nucleación heterogénea, la velocidad de nucleación se representa a través de la ecuación n° 18, en donde \bar{c} será el contenido del átomo que conforma el precipitado, N_o , el número de sitios o centros de nucleación heterogénea disponibles por unidad de volumen, k y h , conocidas como las constantes de Boltzmann y Planck respectivamente, T , Temperatura, ΔG^* , la energía de activación necesaria para la nucleación, Q , la energía de activación para el proceso de difusión de los átomos que forman el precipitado y R , siendo la constante de gases ideales [41, 42].

$$\dot{N} = \bar{c} N_o \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + Q}{RT}\right) \quad \text{Ecuación n° 18}$$

Para la nucleación de la fase Laves, los elementos aleantes afectan a la velocidad de nucleación debido a la difusividad de estos en la matriz. A mayor difusión se espera que exista una mayor velocidad de nucleación, en donde obtendremos un tamaño menor de grano, el cual entregará una relación mayor con el área superficial, en cambio, si la velocidad de nucleación es menor, se le entregará el tiempo suficiente al grano para aumentar de tamaño. Al existir una densidad de nucleación mayor, ésta incentivará el endurecimiento por precipitación [43].

Con respecto al endurecimiento por precipitación, su objetivo es aumentar la resistencia mecánica de los materiales a través de la dispersión de fases secundarias o precipitados en la matriz para impedir el movimiento de las dislocaciones, logrando incrementar la resistencia a la deformación plástica. Por otro lado, no solo se considera la precipitación en la matriz, sino que, al estar situadas dichas fases en los LG, éstas actúan como anclas para que los granos no crezcan al estar expuestos a altas temperaturas, como lo puede ser al estar sometido a un tratamiento termomecánico o en servicio a alta temperatura [44].

Un factor que influye en ella es la distorsión de la red que se genera debido al desajuste de acoplamiento de los planos, en el cual, Nabarro [27] postulaba que dependiendo del tipo de interfase en la que nucleara el precipitado existirá una energía de deformación elástica, definida a través de la ecuación n° 19, donde se encuentra el módulo de rigidez de la matriz y el precipitado ($\Delta\mu$), el desajuste volumétrico entre el espacio que se encuentra disponible en la matriz y el precipitado (Δ), además se incluye el término de factor de forma, asociado a la forma que adopte el precipitado en la matriz ($f(c/a)$) [27].

$$\Delta G_s = \frac{2}{3} \Delta\mu(\Delta)^2 f\left(\frac{c}{a}\right) \quad \text{Ecuación n° 19}$$

A medida que aumenta el módulo de rigidez entre la matriz y el precipitado, obtendremos un precipitado con una estructura cercana a la fase Laves AB_2 y a su vez una mayor energía de deformación elástica teniendo como consecuencia una modificación de sus propiedades mecánicas, siendo una de ellas el incremento de dislocaciones presentes en la interfase [45].

Posteriormente de la nucleación, la cinética de precipitación continua con el proceso de crecimiento, en el cual predomina la difusión de los átomos que conforman al precipitado, siendo representado a través de la ecuación n° 20, en donde el radio de las partículas, r , en un determinado tiempo, t , junto con la difusión de los elementos que componen al precipitado, D_i , y la supersaturación (Ω). Al mismo tiempo, esta última incorpora la composición de la fase Laves en la aleación (\bar{c}) y las concentraciones de equilibrio (c^β y c^α , del precipitado y la matriz respectivamente, ecuación n° 21) [41]. Algunos elementos que se encuentran en una mayor concentración como el Nb, Mo, W y Ti, entre otros, además de potenciar la nucleación, se ven involucrados en el crecimiento de las partículas de fase Laves, especialmente en aceros de alto contenido de Cromo [41].

$$r = \Omega\sqrt{D_i t} \quad \text{Ecuación n° 20}$$

$$\Omega = \sqrt{2 \frac{\bar{c} - c^\alpha}{c^\beta - \bar{c}}} \quad \text{Ecuación n° 21}$$

Finalizando el proceso con la etapa del engrosamiento de partículas, comenzando desde la obtención de una fracción volumétrica constante, mediante la ecuación de Ostwald, ecuación n° 22, con r_0 como el radio promedio al inicio del engrosamiento y r^m siendo el radio promedio asociado a un tiempo determinado [46]. Generalmente m adquiere el valor de 3 para representar la difusión volumétrica, por otro lado, K_p , es la constante de engrosamiento, obtenida desde la ecuación n° 23, donde γ , la energía libre de la interfase entre el precipitado y la matriz, V_m^β , el volumen molar del precipitado, D_i^α , el coeficiente de difusión del elemento i en la matriz, x_i^β , fracción molar del elemento i en el precipitado y $x_i^{\alpha/\beta}$, la fracción molar en la interfase del precipitado y matriz, junto con R como la constante de gases ideales y T , la temperatura [47-49].

$$r^m - r_0^m = K_p t \quad \text{Ecuación n° 22}$$

$$K_p = \frac{8}{9} \frac{\gamma V_m^\beta}{\sum_i^c \frac{(x_i^\beta - x_i^{\alpha/\beta})^2}{x_i^{\alpha/\beta} D_i^\alpha / RT}} \quad \text{Ecuación n° 23}$$

De la ecuación n° 22 se puede desarrollar el aporte de energía interfacial para la función del cálculo de la energía libre de Gibbs para la partícula, donde σ será la energía interfacial en J/m^2 , r siendo el radio de la partícula en m y V_m , el volumen molar en m^3 por átomo de sustitución en moles [50].

$$\Delta G_m = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad \text{Ecuación n° 24}$$

Anders Bjärbo [50], efectuó una modelación de un acero ferrítico (Composición química en anexo n° 3) mediante Thermo-Calc, logrando establecer que entre los 600 °C y 650 °C es termodinámicamente estable la fase Laves, visualizando que nuclea rápidamente, sin embargo, posee un crecimiento lento hasta alcanzar partículas de gran tamaño. Lo anteriormente descrito, era confundido por un engrosamiento rápido pero la modelación ayudo a diferenciar las etapas [50].

3.4 Endurecimiento por precipitación

La finalidad del reforzamiento debido al endurecimiento por precipitación es modificar las propiedades de la aleación a través de la acción de dificultar el movimiento de las dislocaciones. Se puede conseguir mediante dos mecanismos, siendo el endurecimiento por solución sólida o el endurecimiento por precipitación. En la figura n° 11 se establece la forma de implementarlo, en donde se lleva la pieza a una temperatura por sobre la línea de solvus de su respectivo diagrama de fases a un tiempo acorde al tamaño de la pieza, luego de eso se efectúa un temple, generalmente al agua, para mantener la solución sólida a temperatura ambiente. Posteriormente la pieza es calentada a una temperatura en donde comenzará la formación de precipitados finos, los cuales se distribuirán de forma dispersa en la matriz, llegando a un punto en el cual comenzarán a crecer a expensas del elemento en estado de solución sólida presente en la matriz o de precipitados más pequeños. Lo descrito anteriormente explica el proceso de engrosamiento de partículas, en donde no hay precipitados nuevos, sino que el aumento de volumen de éstos, el cual al suceder provoca la disminución de la resistencia [51].

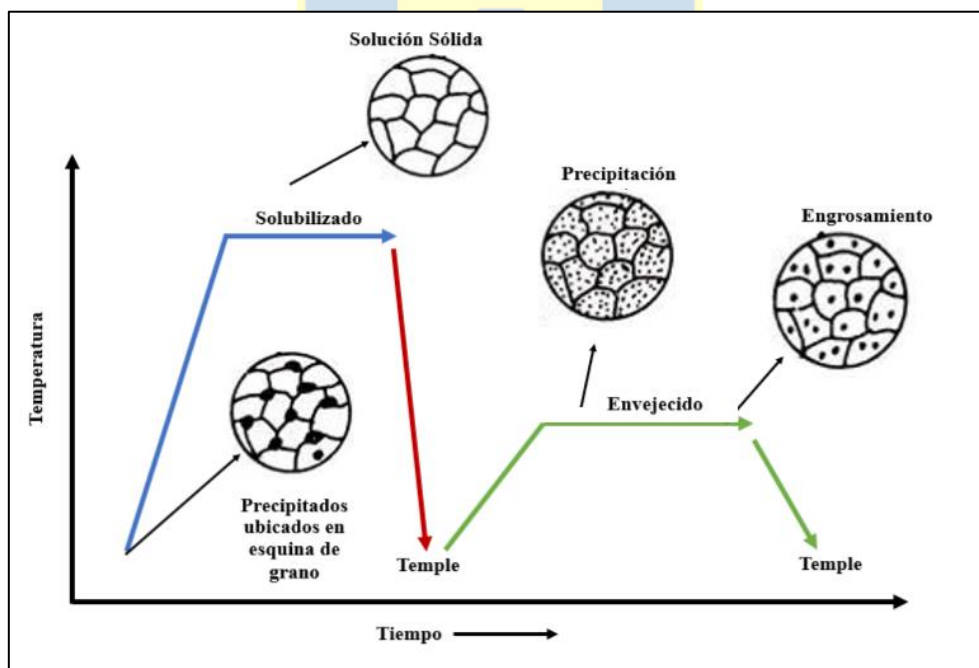


Figura n° 11: Esquema sobre mecanismo de Endurecimiento por precipitación [51].

Dentro del endurecimiento, el primer mecanismo de éste será la solución sólida en donde se produce al incorporar elementos que reemplazan posiciones atómicas en la celda cristalina,

obteniendo un aumento en la cantidad de defectos puntuales intersticiales o sustitucionales. Su adición genera un campo de esfuerzos de tracción o compresión alrededor del átomo de soluto dentro de la matriz, la cual impide el movimiento libre de las dislocaciones, aumentando la resistencia de la aleación. Alguno de los elementos que favorecen el endurecimiento por solución sólida son el Mo, W, debido al mayor tamaño atómico que presentan con respecto al Fe [52-54].

En cambio, el segundo mecanismo, es producido por la formación de fases secundarias en el límite de grano y dentro de éste. Para llevarse a cabo se debe obtener un espaciamiento ideal entre los precipitados y una distribución uniforme en el área del material, donde algunos elementos que contribuyen a la formación de ellos son el V, Nb, N. Su nucleación partirá del agotamiento de los elementos presentes como solución sólida en la matriz [52-54].

El tamaño de partículas, coherencia y distribución de ellas en la matriz tomarán roles relevantes para que suceda el mecanismo anteriormente descrito. Cuando se tiene un precipitado coherente con respecto a la matriz y que presente un radio inferior al radio crítico, se activará el refuerzo por corte en dislocaciones. Los precipitados deben mantener una distribución uniforme en la matriz para resistir los movimientos de dislocaciones forzando a cortar el precipitado, quedando evidenciado en la figura n° 12 [55, 56].

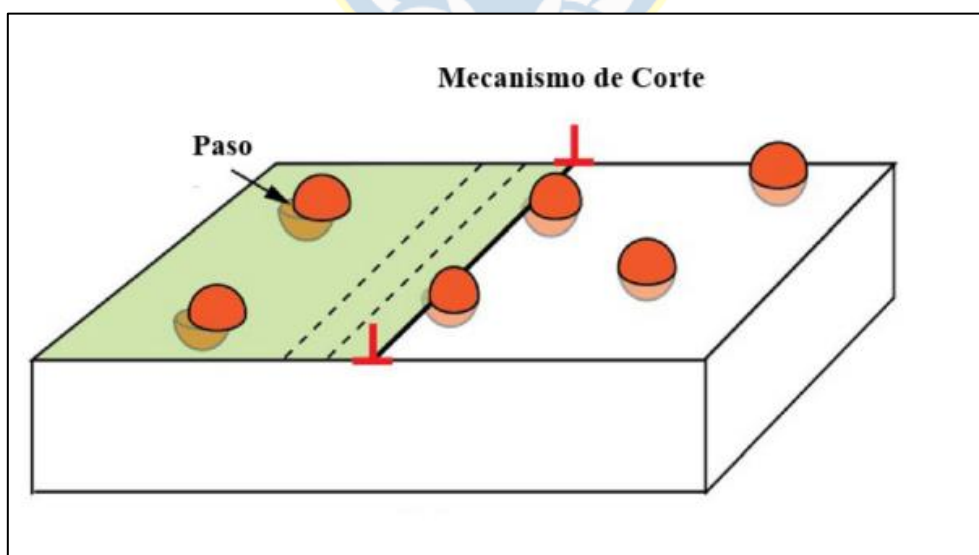


Figura n° 12: Descripción del mecanismo de Corte [55].

Por otro lado, cuando se encuentra el material expuesto a altas temperaturas, los precipitados tenderán a aumentar su tamaño con respecto al tiempo, quienes resultan generalmente ser incoherentes con respecto a la matriz. Producto de esto, la tensión requerida para que ocurra el desplazamiento de la dislocación disminuye, reduciendo el efecto de anclaje, por lo cual, va a poder pasar la dislocación alrededor de los precipitados de la fase Laves. Esta interacción se llamará estrés o esfuerzos de Orowan [48]. Se tendrá que el esfuerzo de Orowan (σ_{Orowan}) involucrará factores como G que será el módulo de corte, b, el vector de Burgers, f_p siendo la fracción de volumen del precipitado y d_p es el diámetro medio del precipitado. Lo mencionado se resume en la ecuación n° 25 [48,52, 54,55].

$$\sigma_{\text{Orowan}} = 3.32 Gb \frac{\sqrt{f_p}}{d_p} \quad \text{Ecuación n° 25}$$

En la figura n° 13 se visualiza el movimiento de las dislocaciones en donde a medida que avanza la línea de dislocación, se produce un bucle de dislocación alrededor del precipitado como consecuencia del esfuerzo ejercido (τbL , con b siendo el vector de Burgers y L, la distancia entre dos precipitados). Por otro, el precipitado genera una fuerza de reacción ($2T$), llegando a tener que el esfuerzo debe ser mayor a las tensiones provocadas por los precipitados para que la dislocación pueda superar los obstáculos y avanzar a través de los precipitados ($\tau > 2T/bL$) [55].

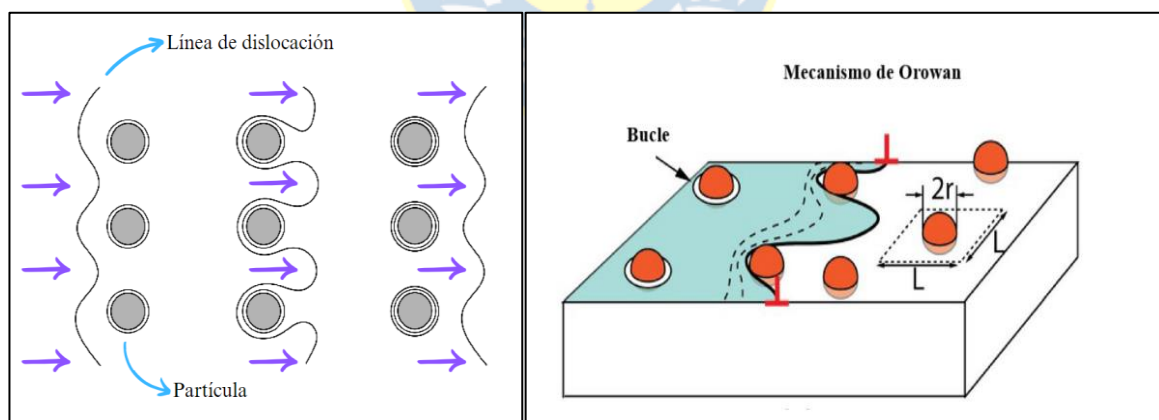


Figura n° 13: Descripción del mecanismo de Orowan en donde se forman bucles de dislocaciones alrededor del precipitado con la flecha representando el esfuerzo de corte necesario para mover las dislocaciones [55].

Dependiendo del contenido de Cromo presente en los aceros ferríticos, surge la interrogante de cual mecanismo de reforzamiento será el idóneo, si el de solución sólida o por precipitación.

Se realizó un ensayo en donde se adicionaron elementos como el W y Mo, a temperaturas cercanas a los 600-650 °C, donde se obtuvo la precipitación de la fase Laves ((Fe,Cr)₂(Mo,W)), provocando la disminución del Mo y W presente en la matriz como solución sólida. Debido a este hecho algunos aceros evidenciaron una ruptura a la fluencia a largo plazo [48]. Sin embargo, J. Hald, encontró que la ecuación n° 26 habla sobre una tensión de largo alcance que actúa en las dislocaciones que afecta su deslizamiento. Dicha tensión se mueve con una velocidad v y que además se encuentra involucrada la movilidad de la dislocación (B), considerada en m/Pa·s. Por otro lado, incluye la velocidad media de la dislocación en función de la velocidad de fluencia ($\dot{\epsilon}$), de la densidad de dislocaciones móviles (ρ), del vector de Burgers (b) y de M , quien es un factor de Taylor y que se detalla en la ecuación n° 27 [48].

$$\sigma^* = \frac{v}{B} \quad \text{Ecuación n° 26}$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\rho b v}{M} \quad \text{Ecuación n° 27}$$

De ambas ecuaciones, obtiene la ecuación n° 28, quien es la tensión de retorno o contratensión en función de la velocidad de fluencia, quien reduce el esfuerzo cortante efectivo para el deslizamiento de la dislocación porque interactúa en dirección opuesta a ésta [48,57].

$$\sigma^* = \frac{M \dot{\epsilon}}{\rho b B} \quad \text{Ecuación n° 28}$$

Se efectuó una medición en donde se obtuvo una movilidad de 5×10^{-18} m/Pa·s en ferrita para una temperatura de 600 °C con un contenido de 2% atm de Tungsteno. Se estima que la disminución de W en la matriz en forma de solución sólida producirá un aumento de B , teniendo como consecuencia una reducción de la tensión. Por otro lado, para una prueba de fluencia a largo plazo (10.000 horas a 600°C con una presión menor a 150 MPa) para un acero P92, se obtuvo una tasa de fluencia mínima inferior al 0,0001%/h= $2,8 \times 10^{-10}$ s⁻¹. De la cual se deducen los parámetros $M=3$, el vector de Burgers $b = 0,254$ nm y B con un valor de $2,5 \times 10^{-19}$ m/Pa·s, dando un valor de tensión $\sigma^* < 0,13$ MPa [48]. Después de las comparaciones, Hald dedujo que el valor bajo debido a que los átomos de W en forma de solución sólida difunden a una velocidad similar a la velocidad de las dislocaciones, por consiguiente, el refuerzo de W y Mo por solución sólida no tendría un efecto tan significativo en comparación con el refuerzo obtenido por el endurecimiento por precipitación, siendo su elección dependiendo de la aplicación del material para escoger un tipo de reforzamiento por sobre el otro [48].

Adicionalmente, X. Wang, A. Zhao, Z. Zhao and et al [54] realizaron un estudio el cual concluyó que la fase Laves actúa como anclaje en los aceros ferríticos principalmente en los LG de ángulo alto, el cual disminuye la nucleación y el crecimiento de nuevos granos recristalizados. Al encontrarse anclados, la presión de fijación por los precipitados de fase Laves, descrito a través de la ecuación n° 29, con γ como la energía interfacial por unidad de área del LG, f_p , la fracción de volumen de los precipitados, r_p será el radio promedio de ellas y l la longitud promedio de la intersección del grano (ecuación n° 30). Este último término incluye D , el diámetro promedio del grano. Para que actúe como anclaje, la presión de fijación debe ser mayor a los requeridos por la presión de recristalización y la presión de crecimiento [54].

$$P_z = \frac{3\gamma f_p l}{2\pi r_p^2}$$

Ecuación n° 29



Ecuación n° 30

4. Procedimiento experimental

4.1 Producción de aleaciones

Para llevar a cabo la investigación se fabricaron 4 aceros ferríticos asignados como C1, C2, C3 y C4. Las muestras fueron fundidas en un horno de inducción modelo VOGELE APPARATEBAU con atmósfera controlada. La composición química final obtenida después del proceso de fundición se encuentra detallada en las tablas n° 1, n° 2, n° 3 y n° 4.

Tabla n° 1: Composición química de muestra CrNiAlNb, asignada como C1.

Elementos										
% C	% Si	% Mn	% Cr	% N	% Nb	% Ni	% P	% S	% Al	% Fe
0,08	0,29	0,16	15,16	0,07	1,85	2,46	0,018	0,02	1,41	Bal

Tabla n° 2: Composición química de muestra CrNiAlTi, asignada como C2.

Elementos										
% C	% Si	% Mn	% Cr	% N	% Ti	% Ni	% P	% S	% Al	% Fe
0,074	0,461	0,419	8,440	0,030	2,450	2,410	2,220	0,020	2,2	Bal

Tabla n° 3: Composición química de muestra CrNiAlCu, asignada como C3.

Elementos										
% C	% Si	% Mn	% Cr	% N	% Cu	% Ni	% P	% S	% Al	% Fe
0,07824	0,563	0,413	12,97	0,03	1	2,14	0,01	0,02	1,73	Bal

Tabla n° 4: Composición química de muestra F5W, asignada como C4.

Elementos										
% C	% V	% Mn	% Al	% Nb	% W	% Ni	% Cr	% Ti	% Si	% Fe
0,05	-	0,4	-	1	5	2	12	-	0,7	Bal

Laminación

Una vez obtenidas las piezas desde el proceso de fundición, se seccionó una parte de cada una de ellas para la posterior realización de una laminación en caliente en laminadora eléctrica JOLIOT con un tiempo de empape de 1 hora a 1130 °C en horno Mufla tipo Batch marca Nabertherm, obteniendo una reducción de espesor del 66 % aproximadamente. Luego fueron templadas al agua.

Solubilizado

Posteriormente, a las piezas laminadas se les realizó un recocido de solubilizado a 1200 °C durante 3 horas en horno Mufla tipo Batch marca Nabertherm para luego efectuar un temple al agua.

Recocido de precipitación

Una vez finalizado el tratamiento de solubilizado, se llevó a cabo un recocido de precipitación a 650 °C por periodos de 6, 12, 24 y 30 horas en horno de alta temperatura Nabertherm, luego del proceso fueron enfriadas al agua.

Finalmente, mediante la figura n° 14 se contempla el esquema del proceso termomecánico efectuado a las aleaciones producidas.

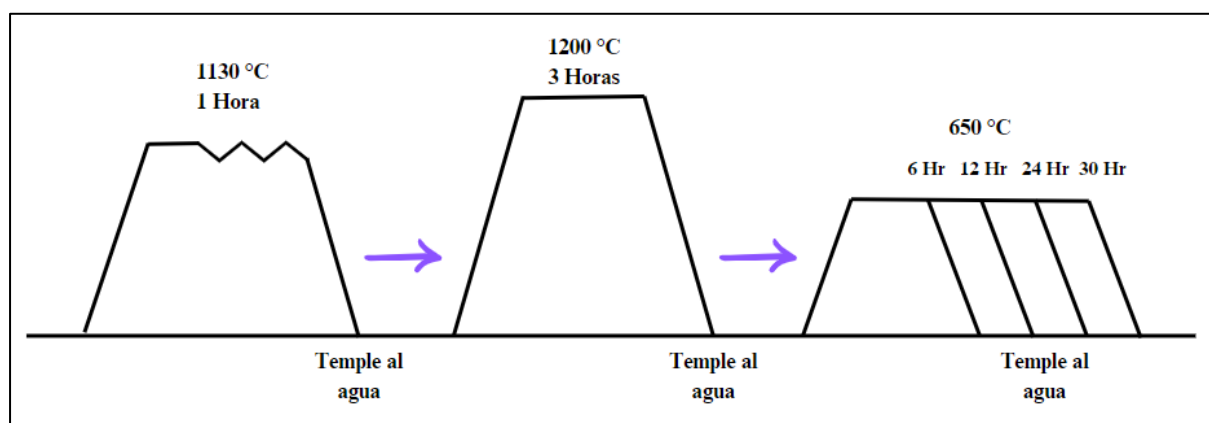


Figura n° 14: Esquema del proceso termomecánico efectuado.

4.2 Caracterización Mecánica

4.2.1 Macro dureza

Las muestras para analizar requirieron una preparación con un desbaste y pulido simple, en el cual se utilizaron paños marca LECO de uso intermedio y pulido final con pasta de diamante de 6 μm , 3 μm y 1 μm , de acuerdo con la norma ASTM E3 [58]. Además, debieron presentar sus superficies paralelas al portamuestras, para así no movilizarse mientras se ejecutó el ensayo y obtener resultados válidos.

En la medición de Macro dureza se utilizó el durómetro marca Zwick/Roell ZHR. Según la norma ASTM E18, para la escala Rockwell B (HRB) se aplicó una carga de 100 kg con un

indentador de forma de bola de 1/16", siendo generalmente de tungsteno. En cuando a la escala Rockwell C (HRC), su indentador fue de un cono con punta de diamante de 120° con una aplicación de 150 kg. Ambas escalas fueron aplicadas para realizar 5 indentaciones por muestra [59].

4.2.2 Microdureza

Las muestras para la medición de Microdureza fueron montadas en baquelita en prensa de montaje automático Buehler, estas luego del montaje fueron desbastadas y pulidas de la misma forma descrita en el punto 4.2.1. Posteriormente, fueron atacadas químicamente mediante el reactivo V2A (preparación: 100 ml de H₂O, 100 ml HCl y 10 ml de HNO₃), de acuerdo con la norma ASTM E407 [58,60].

El equipo que ejecutó la medición es de la marca LECO LM 300AT, con resultados de dureza en escala Vickers (HV 0.5), cuya carga de aplicación fue de 490,3 mN con un indentador de punta de pirámide de diamante con base cuadrada para 12 indentaciones realizadas de cada muestra, de estas mediciones fueron excluidas dos por normalización de datos. El ensayo se llevó a cabo mediante la norma ASTM E384 [61].

Al contar el durómetro con un microscopio óptico, en el momento de ejecutar las mediciones se seleccionó específicamente la matriz para poder analizar la posibilidad de un refuerzo por precipitación en la matriz ferrítica.

4.2.3 Nanodureza

En las muestras de Nanodureza se debe contar con una preparación más prolija, ya que es necesario que no cuenten con alguna raya del desbaste o pulido de la preparación, debido a que al realizar la medición a nivel nanométrico puede afectar a la punta del indentador y dañar el equipo, igualmente son atacadas químicamente con V2A [58,60].

Se uso en las pruebas de nanoindentación, el nanotriboidentador de la marca BRUKER modelo Hysitron TI PREMIER. Para su aplicación se determinaron parámetros de ejecución como la aplicación de carga de 2.000 µN y una matriz de indentación de 4x4 considerando 16 indentaciones con una separación entre los puntos de 1,0 µm, junto con tiempos de carga, parada y descarga de 2 segundos. El ensayo fue ejecutado según la norma ISO 14577 [62].

A través de la medición de Nanodureza se pudo obtener con mayor precisión la incidencia de los precipitados para el reforzamiento del material, producto de la escala de trabajo y la mayor visibilidad del microscopio con respecto a la pieza, ya que la Microdureza igual puede contemplar carburos pequeños dentro de su indentación.

Para la normalización de los datos entregados por el nanotriboidentador fue necesario implementar el Software Origin, quien permitió poder parametrizar los datos de acuerdo con la matriz de trabajo y realizar un nuevo gráfico de color, el cual entrega la información sobre las áreas de menor o mayor dureza.

4.3 Caracterización Microestructural

4.3.1 Microscopia electrónica de barrido

Para analizar y estudiar la formación de precipitados en las piezas tratadas mediante Microscopia electrónica de barrido (SEM). En primera instancia se cortaron muestras de tamaño pequeño (7 mm x 7 mm aproximadamente) para su desbaste con lijas de granulometría 240, 320, 500, 600, 800, 1200, 1800 y 2000. Continuando con la preparación fueron pulidas con pasta de diamante de tamaño de partícula de 6 μm , 3 μm y 1 μm , sobre paños marca LECO de pulido intermedio y final. Continuando con un ataque químico con V2A. Durante la preparación se implementaron las normas ASTM E3 y ASTM E407 [58,60].

Teniendo las muestras preparadas se pudo analizar la formación de precipitados mediante la utilización de un microscopio electrónico de barrido modelo Gemini 1 marca ZEISS, quien producto de la interacción de un haz de electrones sobre la muestra, emitió electrones secundarios (SE) y retrodispersos (BSD) para ser recepcionados por distintos detectores para su posterior interpretación.

Se seleccionaron dos modalidades de visualización, la primera a partir de los electrones retrodispersados para llevar a cabo el análisis, quienes, a pesar de presentar una menor resolución con respecto a la utilización de electrones secundarios, entregaron un mejor contraste en la escala de grises para la búsqueda de precipitados de escala micro y nanométrica. En cuando a la segunda modalidad, fue a través del detector InLens, quien permitió combinar ambas imágenes emitidas por los SE y BSD, potenciando la resolución de la imagen [63].

Con respecto al análisis cuantitativo, se implementó un detector EDS Ultim Max, el cual posee sensores capaces de detectar la composición química de nanopartículas. En este caso, además de conocer la composición particular de los precipitados esperados después del proceso termomecánico, se realizó un mapping, el cual informó sobre la distribución de los componentes en un área específica, asignando a cada uno de ellos un color en particular para asociar composición/área.

4.3.2 Difracción rayos X

El estudio de difracción de rayos X, DRX, proporcionó información del material como la composición química, estructura cristalográfica, entre otros. Se basa en la ley de Bragg, en donde la incidencia de radiación produjo un haz de reflexión con un cierto ángulo [64].

De cada muestra se cortaron trozos pequeños (7 mm x 7 mm aproximadamente), los cuales fueron desbastados y pulidos de igual manera que las caracterizaciones anteriores, sin embargo, para el análisis DRX no fue necesario el ataque químico. Se aplicó una radiación de cobre $K\alpha$ filtrado con una tensión de aceleración en un rango entre 40 y 20 kV, junto con un funcionamiento de corriente de 20 mA y ángulos 2θ de 20° a 90° , además de paso angular de $0,02^\circ$ y tiempo de permanencia de 1 segundo [58,60,64].

Para el análisis de los difractogramas se ingresaron los datos en el Software X'pert HighScore Plus para la limpieza de la señal y la determinación de los peaks de acuerdo con cada combinación de elementos presentes en el material. Luego de los pasos mencionados, los datos finales se agruparon para los difractogramas con los respectivos componentes del material y su peaks, mediante el Software Origin [65].

5. Resultados y discusiones

5.1 Modelación termodinámica

La formación de fase Laves para las aleaciones Fe-Cr-X-Ni-Al con X = Nb, Ti y Mo durante el recocido a 650 °C se calculó mediante el Software Thermo-Calc y la base de datos TCFE11. Los cálculos termodinámicos se basaron en la obtención de la energía libre de Gibbs para definir las condiciones termodinámicas favorables para la formación de la fase Laves. Los parámetros de entrada fueron la composición química de cada aleación y temperatura para generar los distintos diagramas de fases.

Junto a los diagramas de fases se adquirieron los valores de la fuerza impulsora y las fracciones volumétricas, las cuales entregan una idea para el diseño del tratamiento termomecánico y los resultados a esperar posterior a su aplicación.

5.1.1 Muestra C1

A la muestra C1 se le añadió Nb, siendo su diagrama de fases visualizado por medio de la figura n°15, en donde para la temperatura de 650°C se deduce que al aumentar la cantidad de Niobio en la muestra se logra una estabilidad para la formación de la fase Laves. Esta deducción es esperable producto que el Niobio fomenta la nucleación de la fase Laves [15,52]. Desde una adición del 3% de masa de Niobio se logra la estabilidad hasta alrededor del 8%, sin embargo, al agregar tanto Niobio incrementará la formación de la fase Z (CrNbN), disminuyendo la probabilidad de obtener más precipitados de fase Laves.

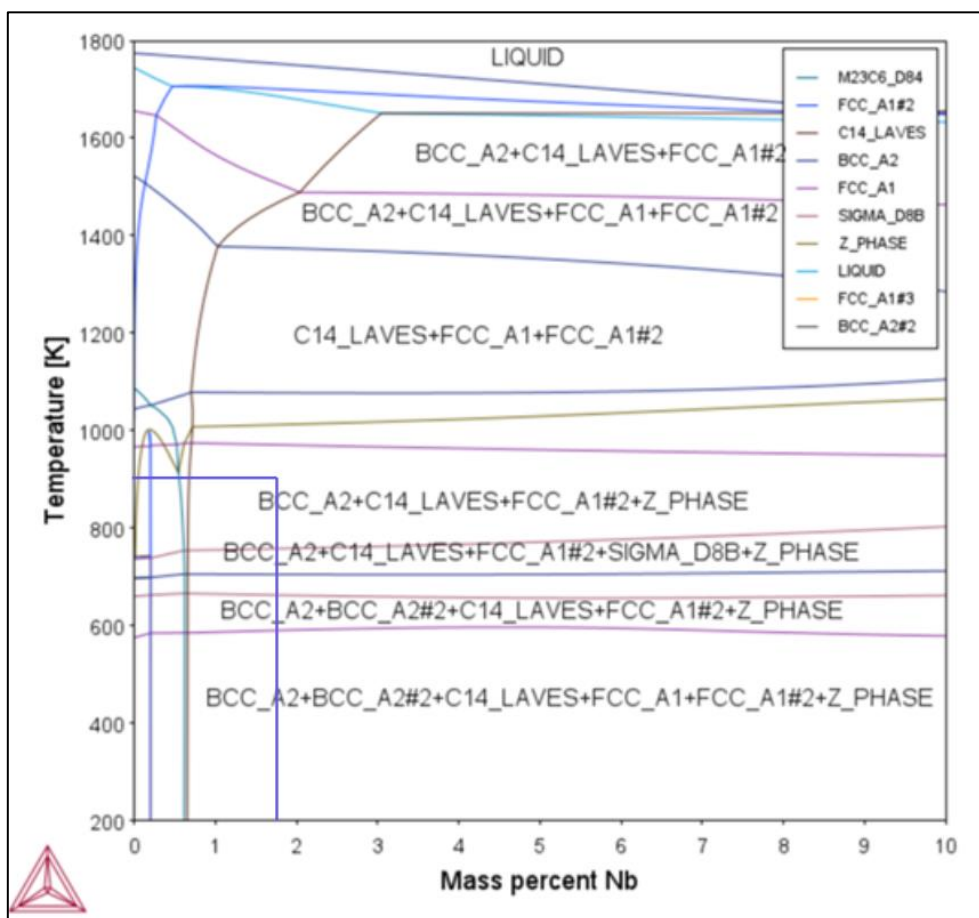


Figura n° 15: Diagrama muestra C1 con respecto a la masa porcentual de Nb.

La fase FCC_A1#2 corresponde a carburos de Niobio, los cuales son estables en un rango de temperatura levemente mayor que la fase Laves, por lo cual, los tratamientos de solubilizado y recocido no deberían producir su disolución [15].

En la tabla n° 5 se adjunta la fuerza impulsora, la energía de interfase y la fracción volumétrica con respecto a la fase Laves a 650 °C en la muestra C1, en donde se especifica una variación en la composición del Niobio, en donde A tendrá una adición de 3 % Nb y B será de un 2 % Nb. El cambio del porcentaje de Niobio fue modificado solamente en la simulación del Software Thermo-Calc para evaluar la incidencia de la presencia de Niobio en la muestra C1 y cuantificar su rol en la nucleación de la fase Laves.

En base al análisis de la fuerza impulsora, en A se tiene un valor mayor, logrando que sea más favorable la nucleación de la fase Laves, quedando visualizado a través de la fracción volumétrica en comparación con la adición del 2% de Niobio en B.

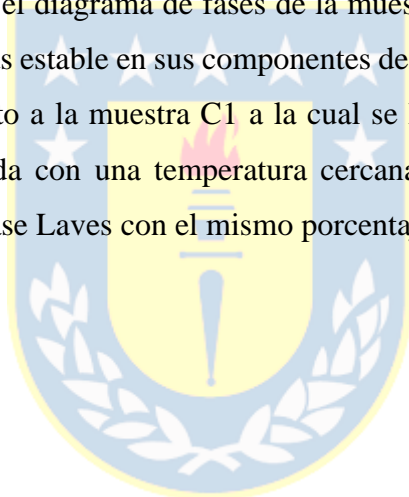
La energía de interfase no se vería afectada por la variación de Niobio, producto que no presenta una variación significativa para considerar que su diferencia sea de incidencia en el proceso de la formación de la fase Laves.

Tabla n° 5: Valores asociados a la fuerza impulsora (ΔG_m), energía de interfase (σ) y fracción volumétrica (f_v^{Laves}) con respecto a la composición química de A y B.

	ΔG_m (J/mol)	σ (J/m ²)	T (°C)	% Fe	% Cr	% Al	% Ni	% Nb	% Mn	% Si	% C	% N	f_v^{Laves}
A	-12722	0,235	650	80	12	2	2	3	0,4	0,40	0,06	0,03	0,05
B	-11788	0,236	650	81	12	2	2	2	0,4	0,40	0,06	0,03	0,04

5.1.2 Muestra C2

En la figura n° 16 se presenta el diagrama de fases de la muestra C2 con la adición de Ti, en donde presenta un espectro más estable en sus componentes de fase en referencia al porcentaje y a la temperatura con respecto a la muestra C1 a la cual se le añadió Niobio. De hecho, la muestra C2 puede ser recocida con una temperatura cercana a los 920 - 930 °C y seguir encontrando precipitados de fase Laves con el mismo porcentaje añadido.



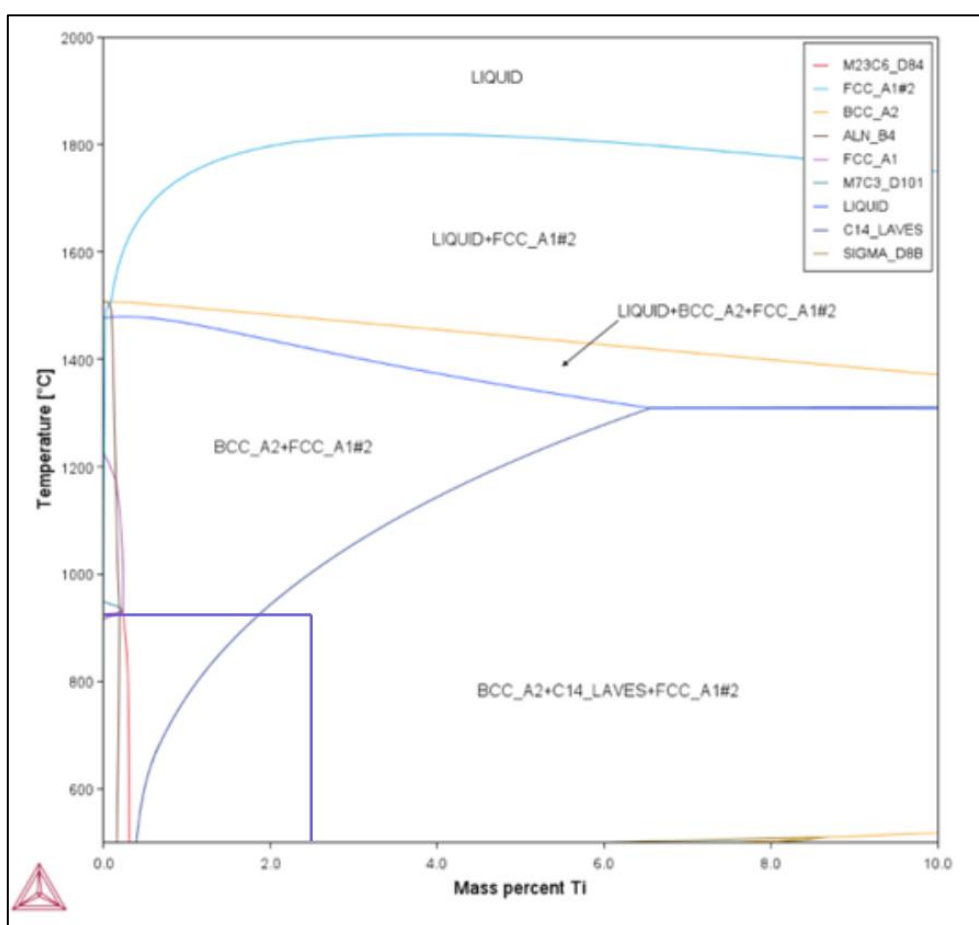


Figura n° 16: Diagrama muestra C2 con respecto a la masa porcentual de Ti.

Igualmente, que en C1 el diagrama de fases indica la existencia de FCC_A1#2, que en este caso serían carburos de Titanio (TiC) [49].

Al igual que en la muestra C1, se efectuará un análisis de la influencia del porcentaje de Titanio en la formación de la fase Laves señalado a través de la tabla n° 6. La fuerza impulsora de B (3% Ti) es mayor debido al aumento del porcentaje de Titanio dentro de la muestra, afectando a la fracción volumétrica, la cual, será mayor con respecto a la muestra A (2% Ti), inclusive de ambas variaciones de la muestra C1.

Tabla n° 6: Valores asociados a la fuerza impulsora (ΔG_m), energía de interfase (σ) y fracción volumétrica (f_v^{Laves}) con respecto a la composición química de A y B.

	ΔG_m (J/mol)	σ (J/m ²)	T (°C)	% Fe	% Cr	% Al	% Ni	% Ti	% Mn	% Si	% C	% N	f_v^{Laves}
A	-4964	0,174	650	80,91	12	0,03	2	2	0,5	0,5	0,06	0,03	0,052
B	-5851	0,175	650	79,91	12	0,03	2	3	0,5	0,5	0,06	0,03	0,08992

de Mo en la muestra debería haber un incremento en la fase Laves y conseguir una mejor resistencia mecánica.

Tabla n° 7: Valores asociados a la fuerza impulsora (ΔG_m), energía de interfase (σ) y fracción volumétrica (f_v^{Laves}) con respecto a la composición química de A y B.

	ΔG_m (J/mol)	σ (J/m ²)	T (°C)	% Fe	% Cr	% Al	% Ni	% Mo	% Mn	% Si	% C	% N	f_v^{Laves}
A	-2806	0,249	650	81	12	0,03	2	2	0,4	0,4	0,06	0,03	0,022
B	-3764	0,249	650	80	12	0,03	2	3	0,4	0,4	0,06	0,03	0,041

5.1.4 Muestra C4

El diagrama de fases para la muestra C4 presenta el comportamiento que tendrá con respecto al porcentaje de Nb agregado, el cual en esta ocasión sería de un 1%, obteniendo la fase FCC_A1#2 quien representa carburos, siendo éstos de Niobio [27]. Por otro lado, en la figura n° 18 se observa que teniendo un 5% de W se puede realizar un proceso de recocido hasta los 1150 °C y se podrá seguir encontrando carburos de Niobio (NbC). Igualmente, el Tungsteno es un elemento que incentiva la formación de la fase Laves, entonces se tendrá que analizar la fuerza impulsora para la nucleación de ésta y el rol que tendrá en la matriz [66,67].

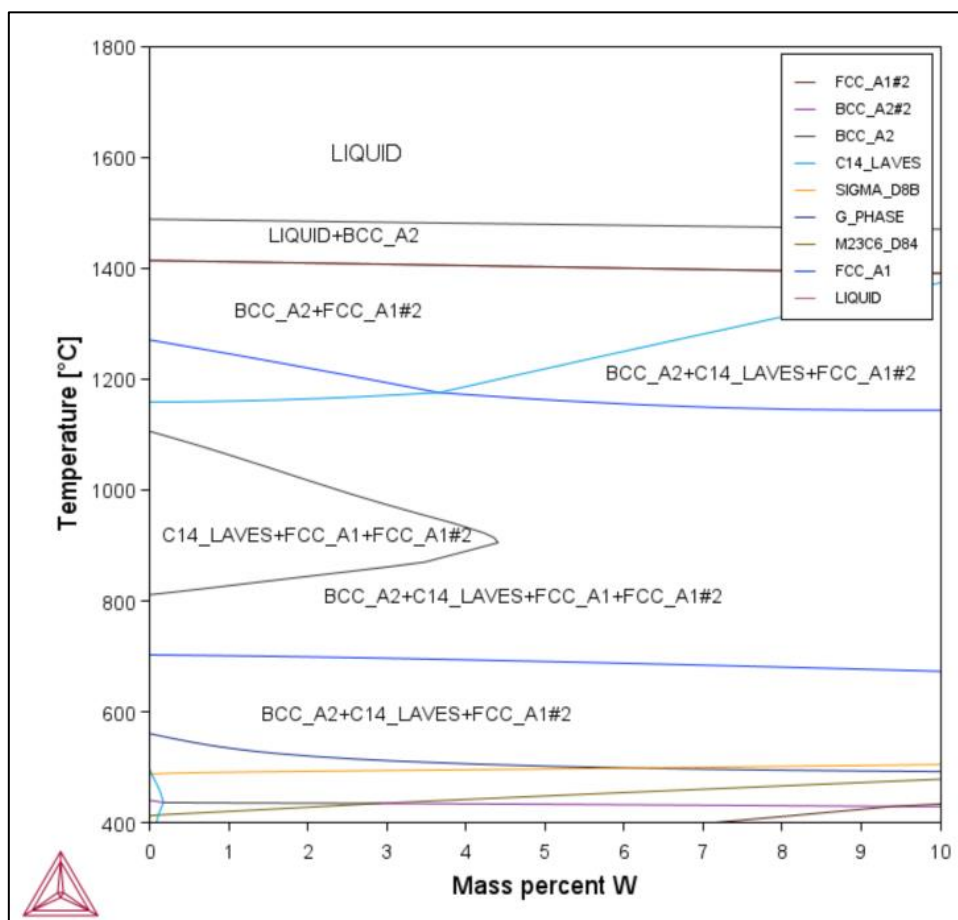


Figura n° 18: Diagrama muestra C4 con respecto a la masa porcentual de W.

En la muestra C4 mayormente no se conoce el comportamiento del W ni del Nb en cuanto a la modificación porcentual de estos en comparación con las muestras anteriores. Sin embargo, la muestra C4 fue diseñada para obtener la presencia de fase Laves y reforzar a la aleación a través del endurecimiento por precipitación por el porcentaje de Nb y W incorporados. En las siguientes caracterizaciones podremos deducir sobre su fuerza impulsora y fracción volumétrica, además se tendrá la literatura para ir corroborando las hipótesis desarrolladas durante las caracterizaciones.

Tabla n° 8: Valores asociados a la fuerza impulsora (ΔG_m), energía de interfase (σ) y fracción volumétrica (f_v^{Laves}) para C4.

	ΔG_m (J/mol)	σ (J/m ²)	T (°C)	% Fe	% Cr	% Nb	% Ni	% W	% Mn	% Si	% C	f_v^{Laves}
A	-9157	0,18	650	81	12	1	2	5	0,4	0,7	0,05	0,043

5.2 Modelación cinética

La modelación cinética entrega un panorama sobre cómo será el comportamiento de las muestras, de la formación de carburos y precipitados en donde, por ejemplo, se podrá predecir el tiempo en el cual nucleará la fase Laves y la temperatura necesaria para eso. Por otro lado, conocer la fracción volumétrica, lugar de nucleación, entre otros datos, gracias al uso del Software Thermo-Calc. Todas las modelaciones de las muestras se efectuaron a 650 °C producto del análisis de los diagramas de fases en donde se observa la estabilidad y formación de la fase Laves a dicha temperatura para todas las muestras.

En la figura n° 19 se muestra la gráfica de la Fracción volumétrica v/s Tiempo alcanzada por la Fase Laves mediante la simulación realizada con las energías de interfase descritas en las tablas n° 5, 6, 7 y 8, en donde su lugar de nucleación fue considerado en primera instancia en los límites de grano. Se observa que la velocidad de nucleación será mayor para la muestra C1 en donde a 10^{-3} horas comienza su nucleación, sin embargo, en cuanto a fracción volumétrica es quien presenta un menor tamaño, pero a su vez un amplio rango de estabilidad. Lo cual es esperable, producto que C1 contiene Niobio. Le sigue la muestra C4 que igualmente tiene adicionado Nb, pero la incorporación de Tungsteno provocaría el aumento de la fracción volumétrica. Cerca de las 10 horas se observa un incremento y una posterior estabilidad, donde se podría deducir que puede reflejar el paso del proceso de nucleación a crecimiento. Con respecto a la muestra C2, aunque su velocidad de nucleación es menor en cuanto a las dos muestras descritas anteriormente, la inclinación de la curva nos indica que independientemente del tiempo que le haya tomado para iniciar la nucleación, esta sucede en un lapsus de tiempo corto alcanzando prontamente la estabilidad. Por otro lado, es quien presenta la mayor fracción volumétrica, lo cual coincide con la adición del Titanio. En cuanto a la muestra C3, no se logra apreciar la curva de la fracción volumétrica producto de la nucleación en el LG, esto ocurre como consecuencia de la barrera energética, la cual es muy grande, obteniendo una velocidad de nucleación cero, es decir, no ocurriría la nucleación de la Fase Laves en la muestra C3.

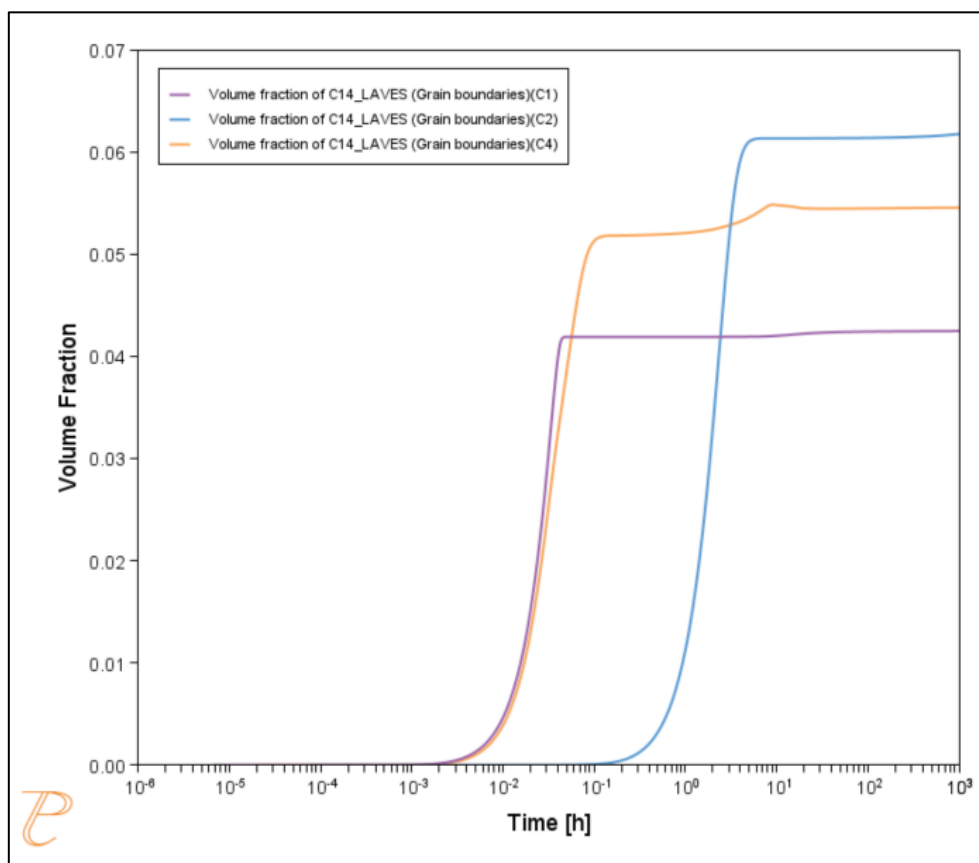


Figura n° 19: Gráfico de Fracción Volumétrica v/s Tiempo de muestras C1, C2, C3 y C4 nucleadas en LG.

En lo que respecta al radio medio, esta medición nos entrega una idea del crecimiento que tendrá la Fase Laves a lo largo del tiempo. La figura n° 20 ratifica lo que se infirió acerca de la velocidad de nucleación de las muestras en la figura anterior, además se observa que la muestra C1 presenta un rápido aumento de tamaño para una posterior estabilidad en el tiempo y luego un acentuado incremento de éste, la cual en la figura n° 19 no se logra apreciar a simple vista ese diferencial, sin embargo, al analizar el radio medio nos permite poder entender el mecanismo de precipitación que tendrá la muestra. La muestra C4 presenta un comportamiento similar en la curva de radio medio a la muestra C1 y C2 tiene un crecimiento rápido de tamaño y una posterior estabilidad, lo cual es esperable ya que es quien presenta una mayor fracción volumétrica y el Titanio añadido forma precipitados de gran tamaño.

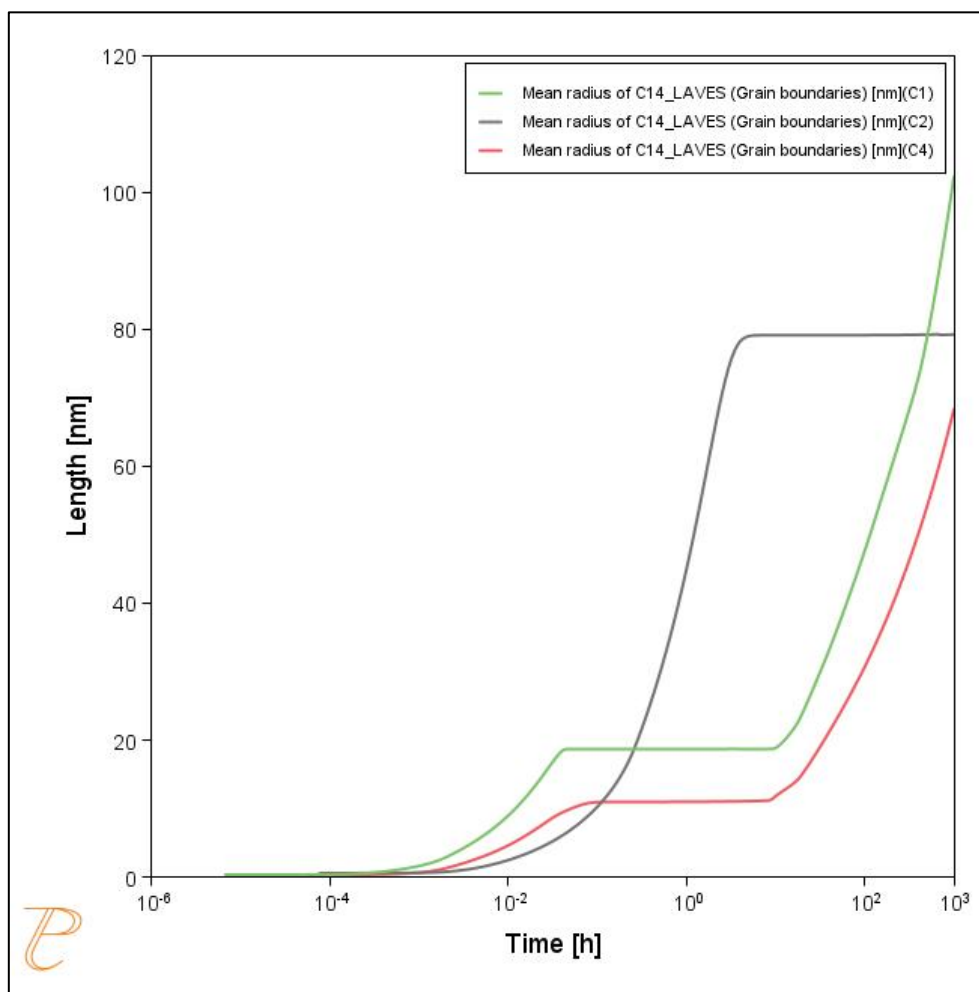


Figura n° 20: Gráfico de Radio medio v/s Tiempo de muestras C1, C2, C3 y C4 nucleadas en LG.

Por otra parte, el otro lugar de nucleación analizado fue en las dislocaciones con los mismos valores de energía de interfase. La figura n° 21 presenta la Fracción volumétrica muestra la misma tendencia de la velocidad de nucleación siendo en primer lugar la muestra C1 y posteriormente C4 y C2. Nuevamente no aparece la muestra C3, en donde se predice que no sucederá la nucleación de la fase Laves tanto para LG como para dislocaciones. En lo que respecta a valores, estos no presentan una variabilidad en la fracción volumétrica y el tiempo entre la nucleación en dislocaciones con la nucleación en LG.

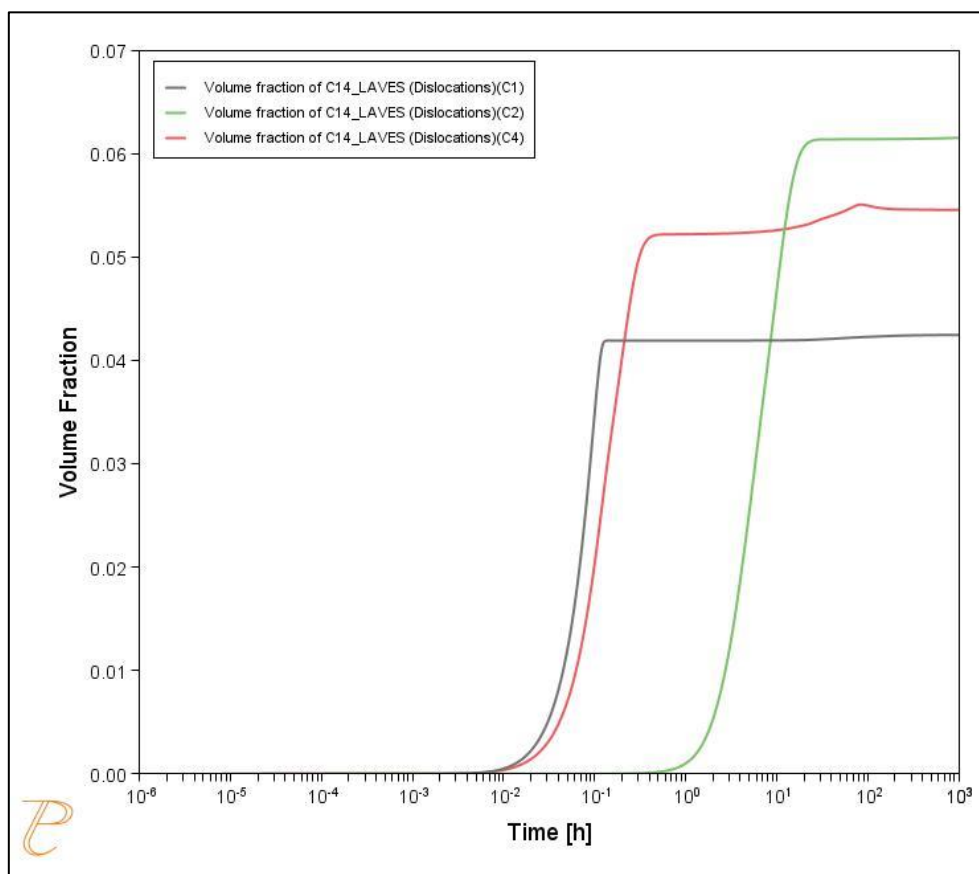


Figura n° 21: Gráfico de Fracción Volumétrica v/s Tiempo de muestras C1, C2, C3 y C4 nucleadas en dislocaciones.

Para el radio medio si existe diferencias visibles en lo que se refiere al lugar de nucleación, siendo para los límites de grano en C1 en el tiempo 10^{-2} horas llega cerca de los 20 nm para luego alrededor de las 10 horas aumenta considerablemente hasta los 100 nm. En cambio, para la nucleación en las dislocaciones su incremento en 10^{-1} horas sucede hasta los 30 nm aproximadamente con una estabilidad hasta las 50 horas aumentando cerca de los 90 nm. La muestra C4 presenta el mismo tipo de curvatura, pero con menor tamaño (nm) alcanzado, siendo para ella en los LG pasado 10^{-2} horas tendría un radio medio cercano a los 10 nm hasta las 5 horas, aumentando hasta los 70 nm en un tiempo de 1000 horas, para la misma muestra siendo la nucleación en las dislocaciones pasado las 10^{-1} horas alcanza cerca de los 20 nm de radio medio hasta las 100 horas luego incrementa cerca de los 60 nm para las 1000 horas. Finalmente, para la muestra C2 el aumento es más curvo al principio en ambos sitios de nucleación donde nos indica que a medida que pasa el tiempo el incremento en nm es lento, lo cual es esperable de acuerdo con la velocidad de nucleación que presenta. En los LG alrededor de una hora alcanzará los 80 nm de radio medio manteniéndose estable a través del tiempo y

en las dislocaciones con la misma inclinación de la curvatura hasta las 10 horas se alcanzará cerca de 120 nm y una estabilidad en el tiempo.

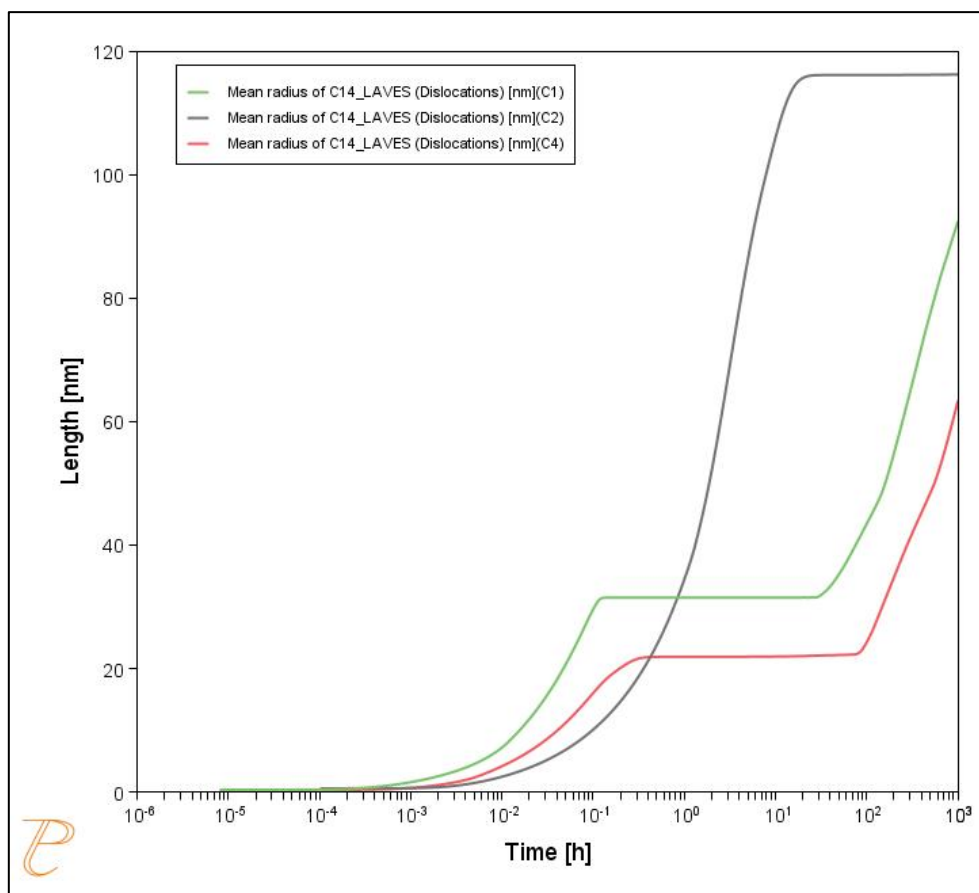


Figura n° 22: Gráfico de Radio medio v/s Tiempo de muestras C1, C2, C3 y C4 nucleadas en dislocaciones.

De la modelación cinética se concluye que en las muestras C1, C4 y C2 en respectivo orden de velocidad de nucleación, se tendría la presencia de la Fase Laves, la cual se analizará debido al endurecimiento por precipitación que se espera que opere y así conocer el rol que tendría la fase, si será un reforzamiento o será perjudicial para las medidas de dureza a realizar. Para la muestra C3 se espera que, si presenta un incremento en las mediciones de dureza, su endurecimiento por precipitación se deba a la presencia de precipitados dispersos finamente en la matriz y no por la presencia de fase Laves.

5.3 Producción de aleaciones

Para la descripción de la producción de las aleaciones se tendrá la figura n° 23. Estas fueron fundidas en un horno de inducción modelo VOGELE APPARATEBAU con atmósfera controlada, una vez obtenidas las piezas fueron laminadas en caliente, siendo su tiempo de empape de 1 hora a 1130 °C en un horno Mufla tipo Batch marca Nabertherm. Posteriormente, a las piezas laminadas se les realizó un recocido de solubilizado a 1200 °C durante 3 horas en horno Mufla tipo Batch marca Nabertherm para luego templarlas en agua. Cuando finalizó el tratamiento de solubilizado, las piezas se colocaron en un horno a alta temperatura por 6, 12, 24 y 30 horas a 650 °C y luego enfriadas en agua, así completando el proceso de recocido de precipitación.

Al tener efectuado el tratamiento termomecánico se procedió a la preparación de las muestras para las caracterizaciones a realizar, en donde se cortaron en muestras de tamaño menor (7 mm x 7 mm aproximadamente) para luego ser montadas en baquelita. Una vez montadas, se procedió al desbaste y pulido correspondiente, en donde dependiendo del tipo de caracterización la muestra fue atacada químicamente o no. Toda la preparación se resume en las normas ASTM E3 y ASTM E407 [58,60].



Figura n° 23: Secuencia de preparación de muestras post tratamiento termomecánico.

5.4 Análisis Mecánico

5.4.1 Macro dureza

En las mediciones de Macro dureza se consideraron cinco mediciones para obtener una vista panorámica sobre si se obtuvo o no un endurecimiento por precipitación en las muestras. Adicionalmente se efectuaron ensayos de Micro dureza y Nanodureza, los cuales son más

representativos y minuciosos al momento de realizarlos. La preparación y ejecución de la prueba fueron llevadas a cabo a través de las normas ASTM E18, ASTM E3 y ASTM E407 [58-60].

En la tabla n° 9 se detalla las mediciones realizadas para la muestra C1, la cual tiene adición de Nb. Se comenzó la medición en escala HRB, la cual se utiliza para materiales con dureza baja e intermedia, sin embargo, durante su desarrollo se tuvo que cambiar de escala de medición ya que algunos valores obtenidos superaron la escala HRB y se trabajó en escala HRC.

De las piezas obtenidas del tratamiento termomecánico, la primera representará al proceso de solubilizado, la cual, se espera que presente una dureza menor en comparación con las demás piezas, en cambio, a medida que aumenta el tiempo de recocido debiese existir un incremento en su valor.

Como consecuencia del cálculo de la fuerza impulsora para la nucleación de la fase Laves obtenido por la modelación termodinámica, la cual fue de un valor superior en comparación con las otras muestras, es que se produce un interés en el resultado de la caracterización de Macro dureza. Puntualmente, en la pieza de 6 horas de recocido se observó un incremento considerable, quien nos indica que se presenta un mecanismo de endurecimiento, sin embargo, no es posible entregar total responsabilidad a la fase Laves, debido a que la misma modelación termodinámica entrega la fracción volumétrica para otros precipitados presentes (0,00774 para MX específicamente), por lo cual, el endurecimiento puede ser atribuible a una combinación de la acción de un carburo y la formación de fase Laves. Posteriormente, existe la posible competitividad de los precipitados para alcanzar el equilibrio, provocando una disminución en la medición de dureza, lo cual se evidencia para las piezas de 12, 24 y 30 horas de recocido.

A través de la caracterización de Macro dureza no es posible confirmar la etapa en la cual se puede presentar la fase Laves (nucleación, crecimiento o engrosamiento). Pese a esto, si nos entrega información de que un mecanismo de endurecimiento se está llevando a cabo y por eso ocurre la modificación de los valores de dureza, lo cual da pie para que en las caracterizaciones posteriores se analice con mayor detalle el comportamiento que adopten las piezas.

Tabla n° 9: Mediciones de Macro dureza muestra C1 en escala HRB – HRC y promedio de Macro dureza muestra C1 en escala HRB – HRC – HV.

Aleación C1	Mediciones de dureza (HRB - HRC)					Promedio	Tiempo (hrs)	Dureza (HRB)	Dureza (HRC)	Dureza (HV)
Solubilizado	95,7	94,8	92,9	94,9	94,1	94,48	Solubilizado	94,48		197
6 horas	29,9	28,5	27,7	29,8	26,3	28,44	6 horas		28,44	270
12 horas	17,6	22,1	22,9	21,8	20,4	20,96	12 horas		20,96	229
24 horas	23,3	22,7	22,3	20,1	23,4	22,36	24 horas		22,36	235
30 horas	22,7	24	23,3	24,1	21,7	23,16	30 horas		23,16	241

Con la ayuda de la figura n° 24 se puede ver el cambio de módulo de dureza con respecto al tiempo de recocido de precipitación. Las mediciones fueron trabajadas en escala Vickers para una estandarización de ellas producto de que existía un promedio en escala HRB y las demás en HRC.

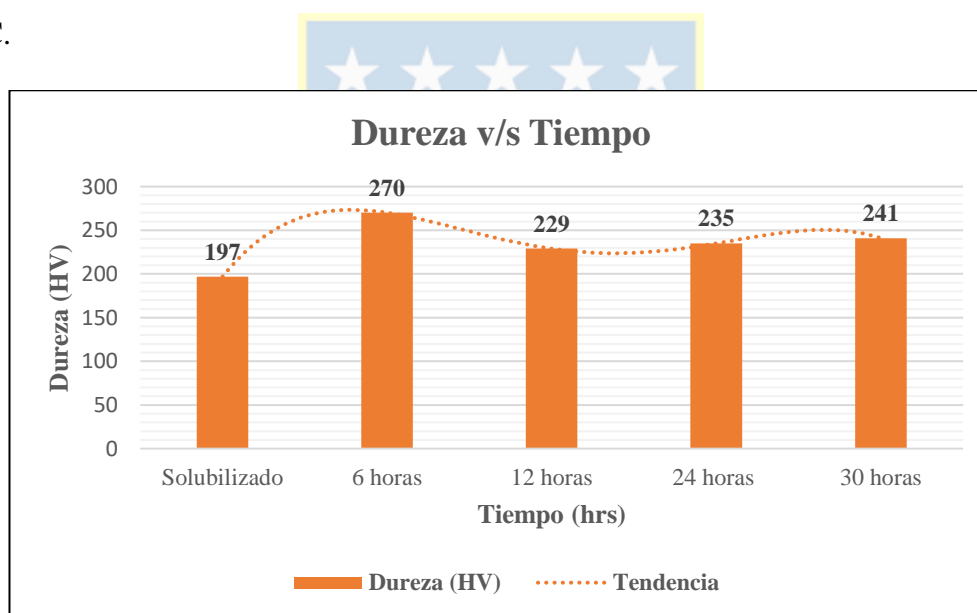


Figura n° 24: Gráfico de Dureza v/s Tiempo de muestra C1.

Con respecto a la muestra C2 a quien se le adicionó Titanio, ocurrió el mismo efecto que en la muestra C1 en base a la necesidad de cambiar la escala de medición.

En alusión a la presencia de Ti en la muestra, se evidenció un incremento en las mediciones de dureza desde la pieza solubilizada hasta la de 30 horas de recocido, en comparación con los resultados obtenidos en la muestra C1, a la cual se le adicionó Niobio. Generalmente en los aceros ferríticos, se les adiciona Titanio para aumentar la resistencia a la termofluencia debido a la formación de carbonitruros y su baja velocidad de engrosamiento [49].

No obstante, la adición del Titanio no permite un incremento durante todo el tiempo del proceso, puesto que solo ocurre en un tramo específico que contempla la transición de la pieza solubilizada a la recocida durante 6 horas específicamente. Producto de este comportamiento se habla de una tendencia similar del mecanismo al igual que el descrito para la muestra C1.

En consecuencia, de la modelación termodinámica al conocer la fracción volumétrica de los actores involucrados se logró visualizar de mejor manera el escenario en donde para precipitados del tipo MX será de 0,01102 y de la fase Laves será de 0,04458. Al conocer estos valores, se puede explicar durante la transición de la pieza de 6 horas y 12 horas de recocido la disminución de dureza presentada debido a una competitividad de los precipitados por alcanzar el equilibrio. Además, del diagrama de fases de la muestra C2 se puede incluir durante el proceso la formación de nitruros de Titanio (TiN), quienes son perjudiciales ya que su formación se debe a que comienzan a consumir a los carbonitruros haciendo perder resistencia a la fluencia térmica [16,68].

Tabla n° 10: Mediciones de Macro dureza muestra C2 en escala HRB – HRC y promedio de Macro dureza muestra C2 en escala HRB – HRC – HV.

Aleación C2	Mediciones de dureza (HRB - HRC)						Promedio	Tiempo (hrs)	Dureza (HRB)	Dureza (HRC)	Dureza (HV)
Solubilizado	97	97,3	100,3	100,6	97,6	98,56	Solubilizado	98,56			229
6 horas	36,8	38,1	35,7	36,9	36,9	36,88	6 horas		36,88		350
12 horas	31,9	28,2	31,5	32,5	27,1	30,24	12 horas		30,24		287
24 horas	26	23,2	22,8	22,4	17,4	22,36	24 horas		22,36		235
30 horas	26	26,9	27,5	29,1	28,1	27,52	30 horas		27,52		270

Las brechas entre los resultados obtenidos se contemplan de mejor manera a través de la figura n° 25, en donde desde el solubilizado hasta las 6 horas aumenta en 121 HV. Entre las 6 y 12 horas disminuye un porcentaje importante pero no tan marcado como fue el incremento en el punto anterior.

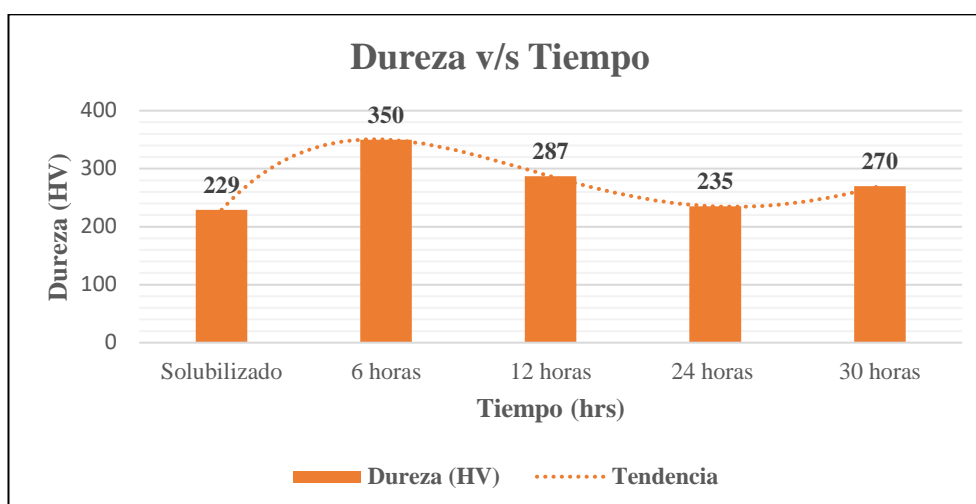


Figura n° 25: Gráfico de Dureza v/s Tiempo de muestra C2.

La muestra C3 contempla el Mo como elemento adicionado a su composición, en el cual los números recopilados de las mediciones de dureza presentados a través de la tabla n° 11 indicaron el mismo esquema de las muestras anteriores en donde a la hora 6 de recocido tiene un peak de incremento y posterior a él una baja de dureza para después alrededor de las 30 horas tener un aumento pequeño con respecto al que ocurrió entre la pieza solubilizada y la recocida durante 6 horas. Si realizamos una comparación con las dos muestras anteriores, el incremento de C3 sería despreciable ya que no es cuantitativamente significativo, lo cual concuerda con la modelación cinética realizada en donde se predice la no nucleación de Fase Laves. El endurecimiento que se logró visualizar por medio de la figura n° 26 se puede deber a la precipitación de algún carburo metaestable en donde de un recocido a otro desaparece, teniendo como consecuencia la disminución de la medición de dureza [66,67].

Tabla n° 11: Mediciones de Macro dureza muestra C3 en escala HRB y promedio de Macro dureza muestra C3 en escala HRB –HV.

Aleación C3	Mediciones de dureza (HRB)						Promedio	Tiempo (hrs)	Dureza (HRB)	Dureza (HV)
	92,2	93,8	93,9	90	90,2	92,02				
Solubilizado	92,2	93,8	93,9	90	90,2	92,02	Solubilizado	92,02	229	
6 horas	100	98,3	100,2	100	97,7	99,24	6 horas	99,24	350	
12 horas	97,8	95	97,6	97,2	97,7	97,06	12 horas	97,06	287	
24 horas	78,3	78,6	85,7	79	84,1	81,14	24 horas	81,14	235	
30 horas	91,1	76,6	84,1	83,4	92,8	85,6	30 horas	85,6	270	

Debemos considerar que el Molibdeno es un elemento ferritizante, en donde su principal mecanismo para el reforzamiento es a través del endurecimiento precipitación, en donde haya

formado carburos de Mo, quienes entregan una dureza distinta, debido a su tamaño en comparación con precipitados ricos en Mo [70].

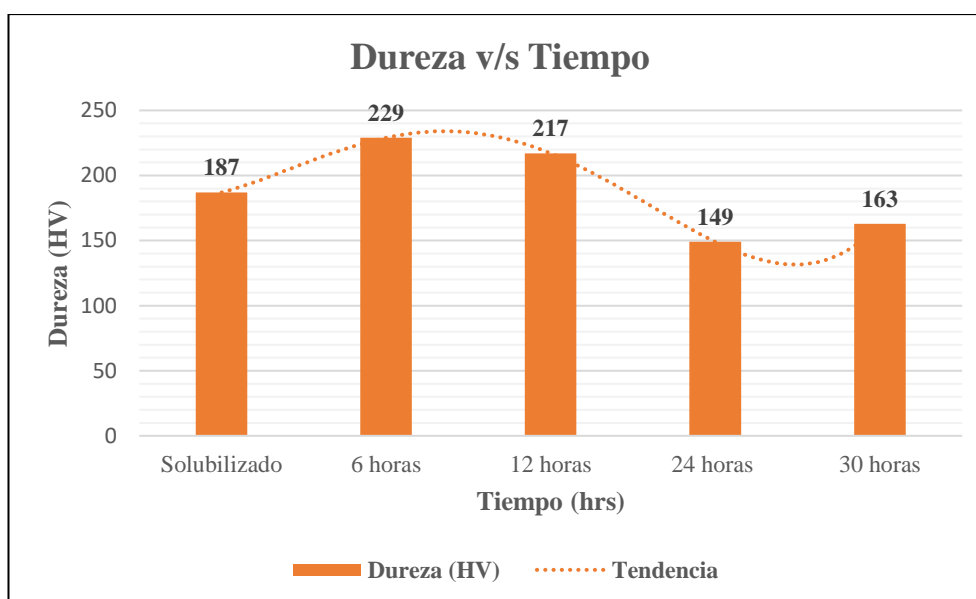


Figura n° 26: Gráfico de Dureza v/s Tiempo de muestra C3.

Finalmente, la muestra C4 es quien presenta una mayor cantidad de W, siendo un 5% agregado junto con la adición de 1% de Nb. Al tener un porcentaje importante de Tungsteno debería existir una fracción volumétrica considerable de fase Laves para así aumentar la resistencia a la termofluencia, quien además disminuye la velocidad de engrosamiento de $M_{23}C_6$. A lo anterior, se le debe el largo proceso de nucleación que presentaba de acuerdo con la modelación de cinética desarrollado [71].

En la tabla n° 12 se aprecian los promedios obtenidos de las mediciones efectuadas, en donde se observan valores similares desde las 12 horas de recocido en adelante.

Tabla n° 12: Mediciones de Macro dureza muestra C4 en escala HRB y promedio de Macro dureza muestra C4 en escala HRB –HV.

Aleación C4	Mediciones de dureza (HRB)					Promedio	Tiempo (hrs)	Dureza (HRB)	Dureza (HV)
Solubilizado	82,7	82,2	78,9	81,1	82,2	81,42	Solubilizado	81,42	149
6 horas	86,6	80,8	96,3	95,3	98,1	91,42	6 horas	91,42	183
12 horas	97,5	94,3	96,5	98,7	98,3	97,06	12 horas	97,06	217
24 horas	90,8	98,8	99,6	94,2	95,7	95,82	24 horas	95,82	207
30 horas	97,1	97,5	97,3	97,2	97,7	97,36	30 horas	97,36	217

La figura n° 27 muestra el aumento de dureza como tipo escalón entre el solubilizado y las 12 horas de recocido. Por otra parte, a las 24 horas hay una disminución que no es tan sustancial, siendo considerada como una mala medición ya que el recocido posterior, el módulo de la dureza vuelve a obtener la misma dureza alcanzada a las 12 horas de recocido. Lo que queda claro, es que el Tungsteno afectaría la velocidad de nucleación, crecimiento y engrosamiento, siendo menor en referencia a los otros elementos aleantes, sin embargo, la incorporación del Niobio ayuda a contrarrestar el comportamiento del Tungsteno y lograr una estabilidad durante el tiempo [27].

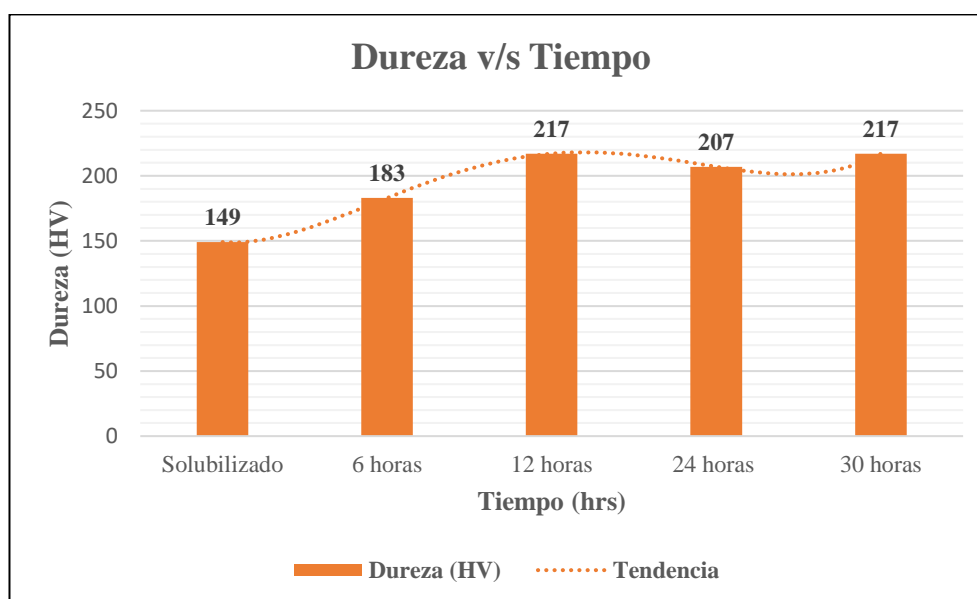


Figura n° 27: Gráfico Dureza v/s Tiempo de muestra C4.

5.4.2 Microdureza

Para la medición de Microdureza se implementan las normas ASTM E3, ASTM E407 para su preparación y la norma ASTM E384 para su ejecución. Se efectuaron 12 indentaciones por cada muestra para eliminar dos mediciones por normalización de datos [58,60,61].

El total de mediciones se adjunta en los anexos n° 4, 5, 6 y 7 para mayor detalle, contemplando las diagonales obtenidas y la dureza correspondiente.

En la figura n° 28 se logra apreciar el promedio de las mediciones efectuadas para cada tiempo de recocido junto al gráfico de éstas de la muestra C1 en escala Vickers, en donde continua el patrón de incremento entre el solubilizado siendo en esta ocasión de 276,46 HV y la pieza de

6 horas con 331,14 HV para luego disminuir hasta los 309,96 HV a las 12 horas de recocido de precipitación. Si comparamos la medición de Microdureza obtenida con respecto a la Macro dureza que fue de 197 HV (Solubilizado), 270 HV (6 horas) y 229 HV (12 horas) que representa el patrón de incremento mencionado anteriormente, se tendrá que el resultado de Microdureza entrega valores elevados, pero continuando la tendencia. Estos resultados pueden ser considerados más representativos en comparación con la medición de Macro dureza, ya que éste último al ser realizada en un área mayor, sus valores no son tan distintivos debido a que el área estudiada considerará la presencia de carburos o precipitados ya que no implementa un microscopio óptico para su ejecución. Éstos al ser incluidos en el área de estudio modificarían los valores obtenidos, en cambio, al considerar solo la matriz se podrá conocer propiamente tal el efecto del endurecimiento por precipitación [17].

Por lo visualizado, se puede deducir la presencia de un mecanismo de endurecimiento por precipitación hasta 6 horas de recocido, no obstante, por ahora no se puede afirmar que el endurecimiento sea específicamente por precipitados puntuales de la muestra, ya sean carburos, fase Laves o la combinación de estos, por lo cual, será necesario otras caracterizaciones para complementar las deducciones alcanzadas hasta el momento [67,72].

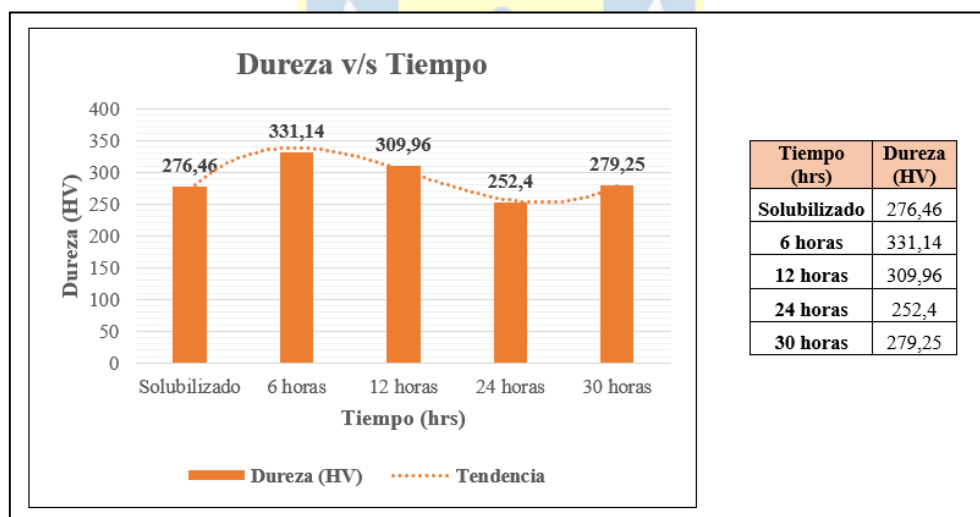


Figura n° 28: Tabla y gráfico con promedio obtenido de las mediciones de Microdureza en escala HV para muestra C1.

Con respecto a la muestra C2 en la figura n° 29 se observa una particularidad, debido que no se visualiza la tendencia de incremento y posterior disminución que presento en la caracterización de Macro dureza. En este caso para el recocido de 6 horas se tiene una

Microdureza de 279,93 HV cuyo valor es inferior a la pieza solamente solubilizada, lo cual puede evidenciar la presencia de precipitados metaestables, que producto de la competitividad que presentan por alcanzar el equilibrio produce una disminución de dureza en la pieza, quedando en evidencia a través de las indentaciones realizadas, de las cuales solamente tres fueron superiores a la dureza de la pieza solubilizada.

En contraste con la pieza de 12 horas de recocido, se observa un incremento superior a ambas piezas anteriores, por lo que se puede deducir que la competitividad disminuyó y los precipitados están alcanzando su equilibrio o ya lo hicieron.

Posteriormente, se vuelve a la tendencia de disminución de la medición de dureza para las piezas de 24 y 30 horas, sospechando del proceso de crecimiento o engrosamiento de partículas dentro de las piezas [16].

El suceso de la disminución de la dureza para el recocido de 6 horas se presentó solamente al efectuar la medición de Microdureza puesto que para la medición de Macro dureza mostró un incremento de ésta, por lo que se sugiere caracterizaciones complementarias para evaluar el fenómeno presente en la muestra.

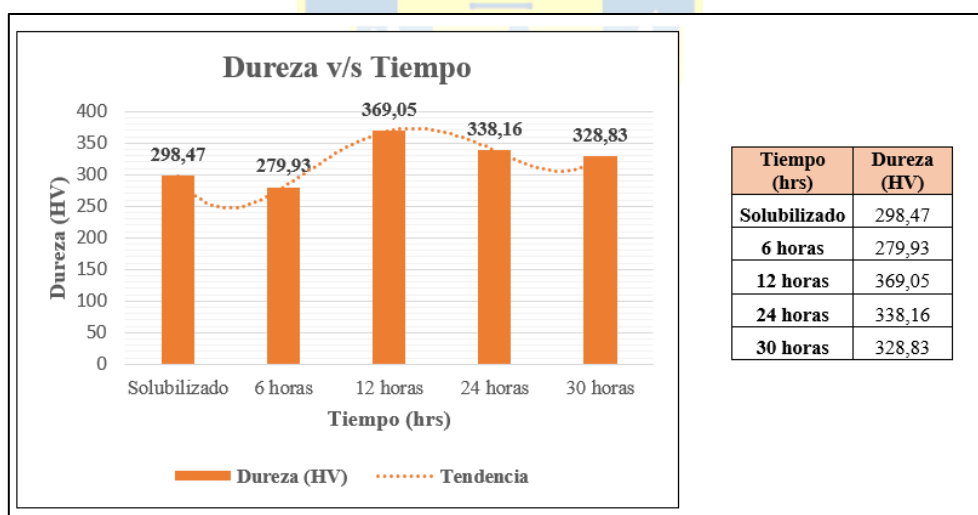


Figura n° 29: Tabla y gráfico con promedio obtenido de las mediciones de Microdureza en escala HV para muestra C2.

La muestra C3 representa un crecimiento en la medición de su dureza hasta alcanzar un equilibrio en el tiempo siendo de 284,81 HV para la pieza de 6 horas de recocido para después disminuir hasta 280,93 HV y luego volver a incrementar 284,55 HV, en donde se llegará a

considerar las variaciones de valores casi insignificante, sin embargo, llegando a la pieza de 30 horas se tiene el descenso de la dureza hasta los 258,65 HV.

Los resultados obtenidos expuestos en la figura n° 30 respaldan lo visto mediante la modelación termodinámica en donde C3 tiene una barrera energética muy grande para la fase Laves, por lo cual, la velocidad de nucleación será cero, por lo que, se presume que el aumento de la dureza se debe al mecanismo de precipitación por la acción de precipitados del tipo $M_{23}C_6$ en donde su fracción volumétrica sería de 0,01163. Además, se tendría la presencia de precipitados metaestables, ya que al llegar al tiempo de 30 horas de recocido se presenta una disminución. Al ser la muestra con la menor fuerza impulsora en comparación con las demás muestras, presenta solo un incremento de dureza al inicio (pieza 6 horas de recocido), siendo originado por los precipitados mencionados anteriormente, por lo que se llega a concluir que no existe un mecanismo de endurecimiento durante el tiempo [48,66,73].

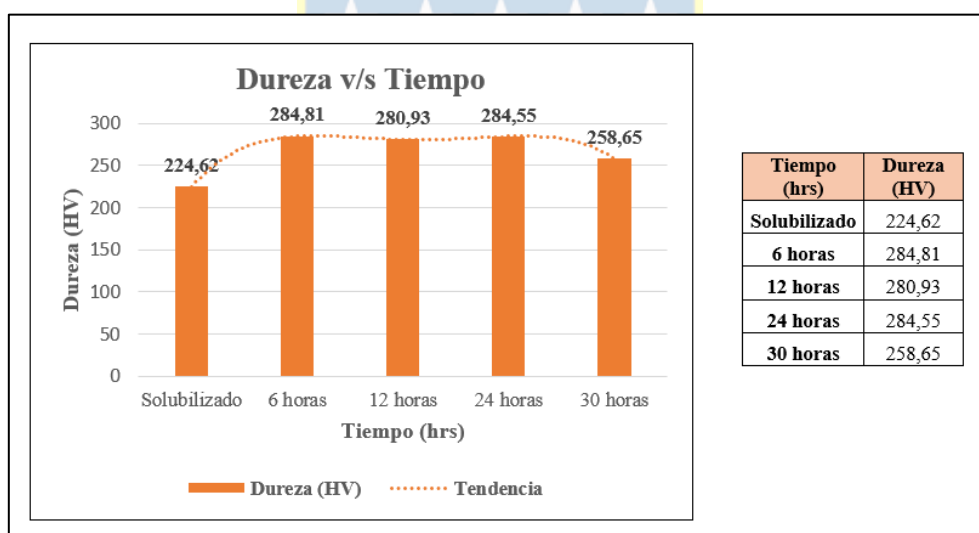


Figura n° 30: Tabla y gráfico con promedio obtenido de las mediciones de Microdureza en escala HV para muestra C3.

Por último, la muestra C4 evidencia un incremento en todos sus valores en referencia a los obtenidos en la medición de Macro dureza. Pese a esto la tendencia que muestra es diferente, para la Macro dureza alcanza su mayor nivel de dureza a las 12 horas de recocido y en la medición de Microdureza sucede a las 6 horas y posteriormente a esta le siguen solo valores en descenso, llegando a tener 218,44 HV aproximadamente de dureza a las 30 horas de recocido. Gracias al ensayo de Microdureza se puede inferir que se encuentra presente un proceso de crecimiento o engrosamiento de partículas a partir de las 12 horas de recocido,

debido a que tres tiempos incluyendo el mencionado sufrieron una disminución en su medida de un 7,41%, 12% y 7,18% en referencia a la pieza anterior, siendo en la figura n° 31 expuestos. Sin embargo, puede suceder que el endurecimiento percibido haya sido producto de la precipitación de un precipitado metaestable, el cual a través del tiempo se disolvió afectando la dureza de la muestra C4 mostrando las disminuciones consecutivas desde la hora 12 en adelante.

Se logra evidenciar la incidencia del W en las mediciones de dureza, en donde se produciría la pérdida de éste en la matriz como solución sólida, contribuyendo a la posible nucleación de la fase Laves a expensas del Niobio y Hierro, además del crecimiento de los precipitados producto del porcentaje añadido a la muestra [27,43].

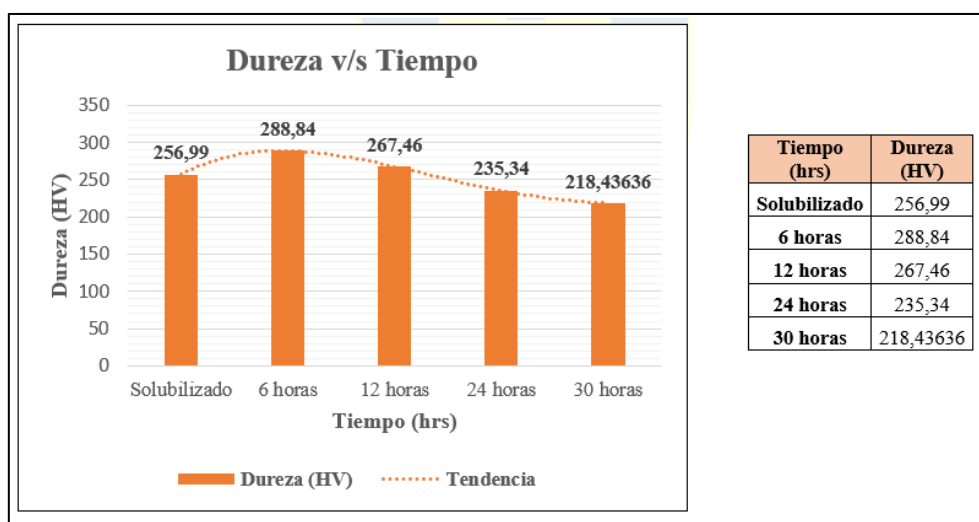


Figura n° 31: Tabla y gráfico con promedio obtenido de las mediciones de Microdureza en escala HV para muestra C4.

En base a lo analizado de cada muestra, se efectuarán las caracterizaciones de Nanodureza, SEM y Difracción de Rayos X a las muestras C1 y C2, quienes presentaron un comportamiento particular con respecto a las demás. Las caracterizaciones mencionadas complementarán lo analizado para corroborar la idea que se contempla para cada muestra o conocer que suceso ocurrió realmente.

5.4.3 Nanodureza

En base a los resultados obtenidos de los ensayos de Macro dureza y Micro dureza, se seleccionaron las muestras C1 y C2 para analizar su Nanodureza, siendo las piezas de solubilizado, recocido de 6 y 12 horas, seleccionadas para la medición.

En primera instancia se prepararon las muestras tal como se describió en el punto 4.2.3 y posteriormente la definición de los parámetros involucrados en la medición como una matriz de 4 x 4 para las indentaciones, con una separación de 2 μm entre ellas, 2.000 μN para la carga aplicada y 2 segundos en tiempo de carga, parada y descarga. La figura n° 32 resume lo descrito, además de presentar el esquema de la aplicación de la carga y la distribución de puntos en el área seleccionada para la medición. El resultado que arroja el Software son curvas que abarca desde la aplicación de la carga hasta el tiempo de espera y luego la descarga, al costado de las curvas entrega un gráfico de color que representa las mediciones de dureza asignando las medidas a un determinado color, que luego se debe normalizar en referencia a los puntos asignados para el ensayo debido a que las curvas abarcan partes de precipitados pequeños o carburos cercanos al área de indentación [58,60,62].

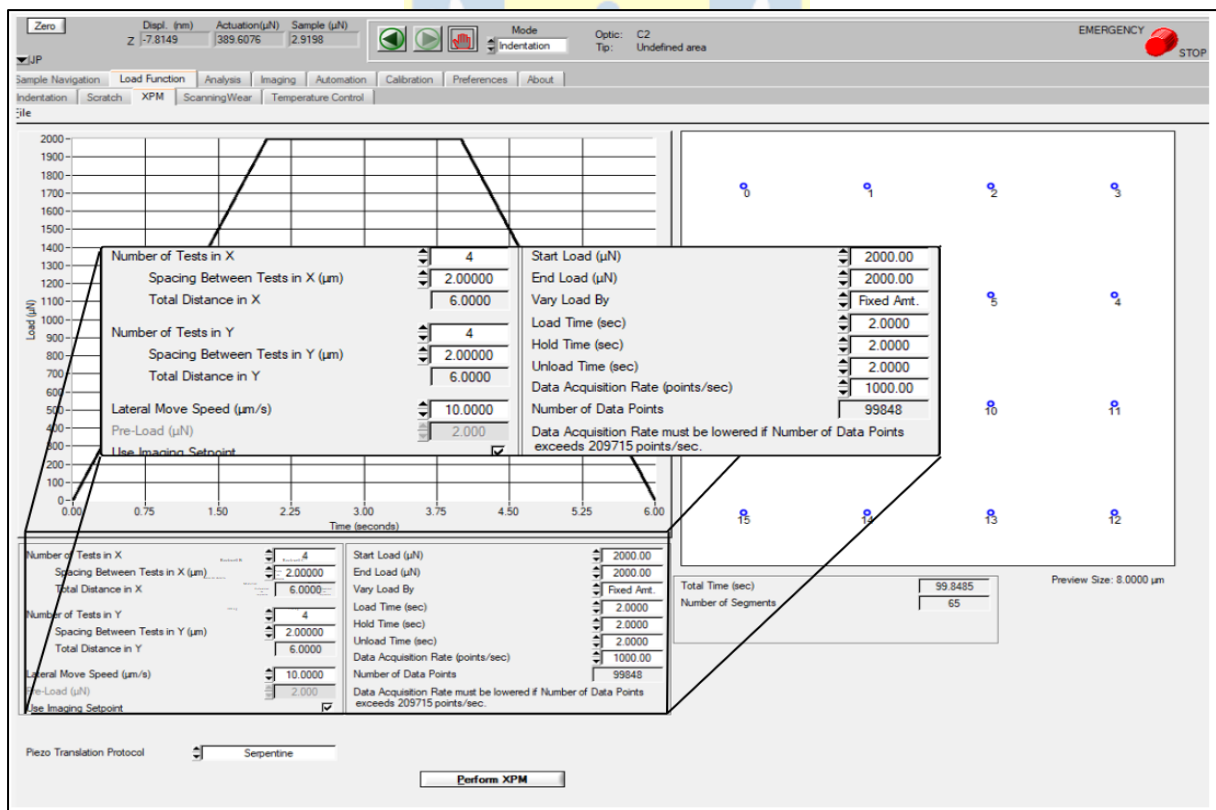


Figura n° 32: Parámetros seleccionados para ejecución de Nanodureza.

Para la muestra C1 se comenzó el análisis con la pieza denominada SS, quien fue la que se sometió al proceso de solubilizado. En la figura n° 33, a través del gráfico de color logramos visualizar que gran parte del área abarca los colores amarillos-naranjos cuyos valores van desde los 3,660 GPa a 5,8950 GPa siendo equivalente a 373,2 HV y 596,5 HV respectivamente, deduciendo que se trataría de la matriz [74]. En cuanto a la zona más oscura, probablemente represente un precipitado pequeño que justo se sitúa cercano a un punto de indentación y que debido al campo de flujo se considera en la medición, donde en el gráfico de color se puede deducir el tamaño que presenta y que se correlaciona con la imagen de la superficie post indentación. La zona abarca desde 6,580 GPa (670,9 HV) a 9,5 GPa (968,7 HV), siendo considerado finalmente como un carburo de Niobio producto de su elevada dureza. En el costado derecho de la figura señalada divisa la superficie antes y después de la indentación, en donde se ve claramente las marcas de las mediciones y posibles precipitados cercanos a las mediciones, sin tener una mayor incidencia en los resultados a excepción del carburo mencionado anteriormente [16].



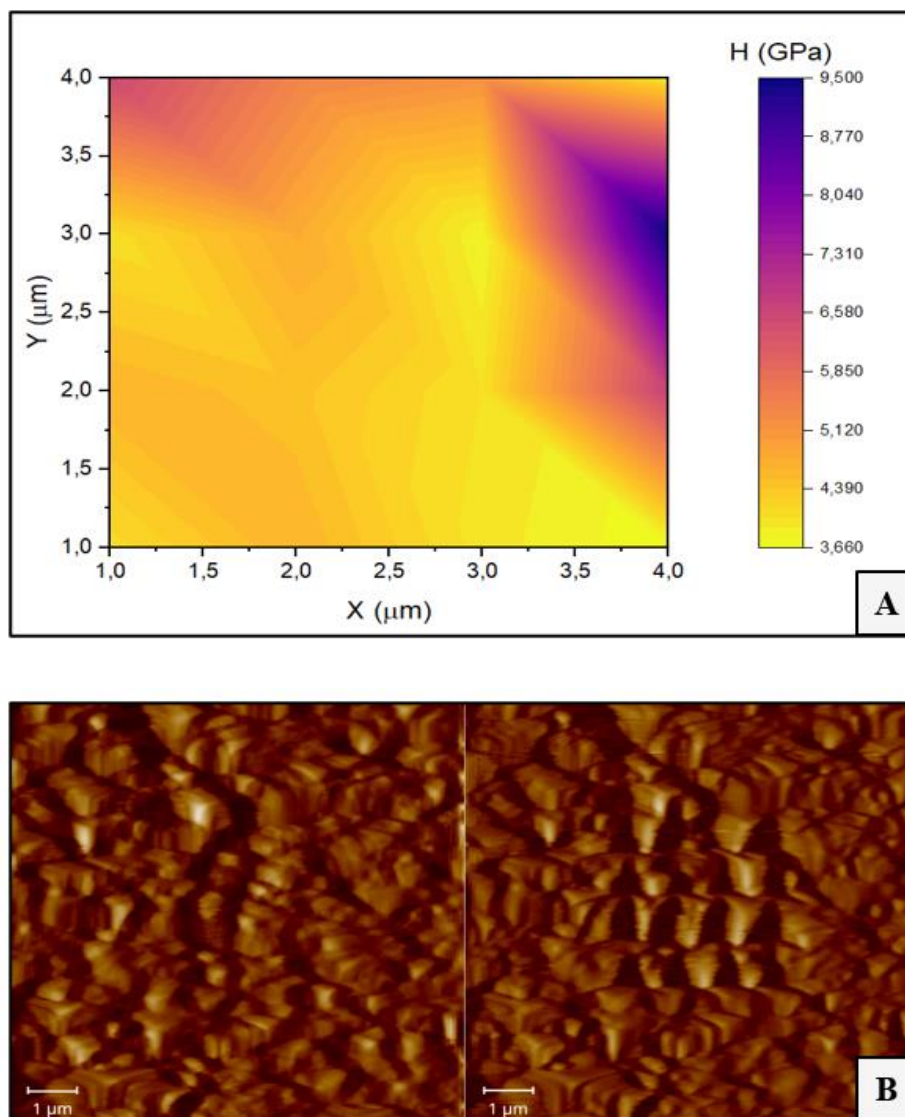


Figura n° 33: A) Gráfico de color de mediciones de indentación en pieza solubilizada, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.

En la pieza que continua en el análisis se encuentra la pieza de recocido durante 6 horas, en donde en las mediciones anteriores de Macro dureza y Micro dureza presento un aumento considerable de su dureza. En esta ocasión tendremos que el gráfico de color (ítem A de figura n° 34) presenta grandes zonas oscurecidas con valores cercanos a 2,9 GPa (295,7 HV), siendo de menor valor en comparación con la pieza solubilizada, por lo cual, se puede deducir que la influencia del campo de flujo en la obtención de los resultados fue considerable.

Por otro lado, en la figura n° 34 al costado derecho se presenta la superficie a indentar en la cual se logra observar precipitados pequeños dispersos en el área de manera homogénea. Aledañamente se presenta la superficie post indentación en donde se visualiza claramente las

huellas del indentador y el espaciado que hay entre cada punto, donde quizás la separación escogida haya afectado el campo de flujo obtenido por la distribución de tensiones y deformación del material por la carga aplicada [72].

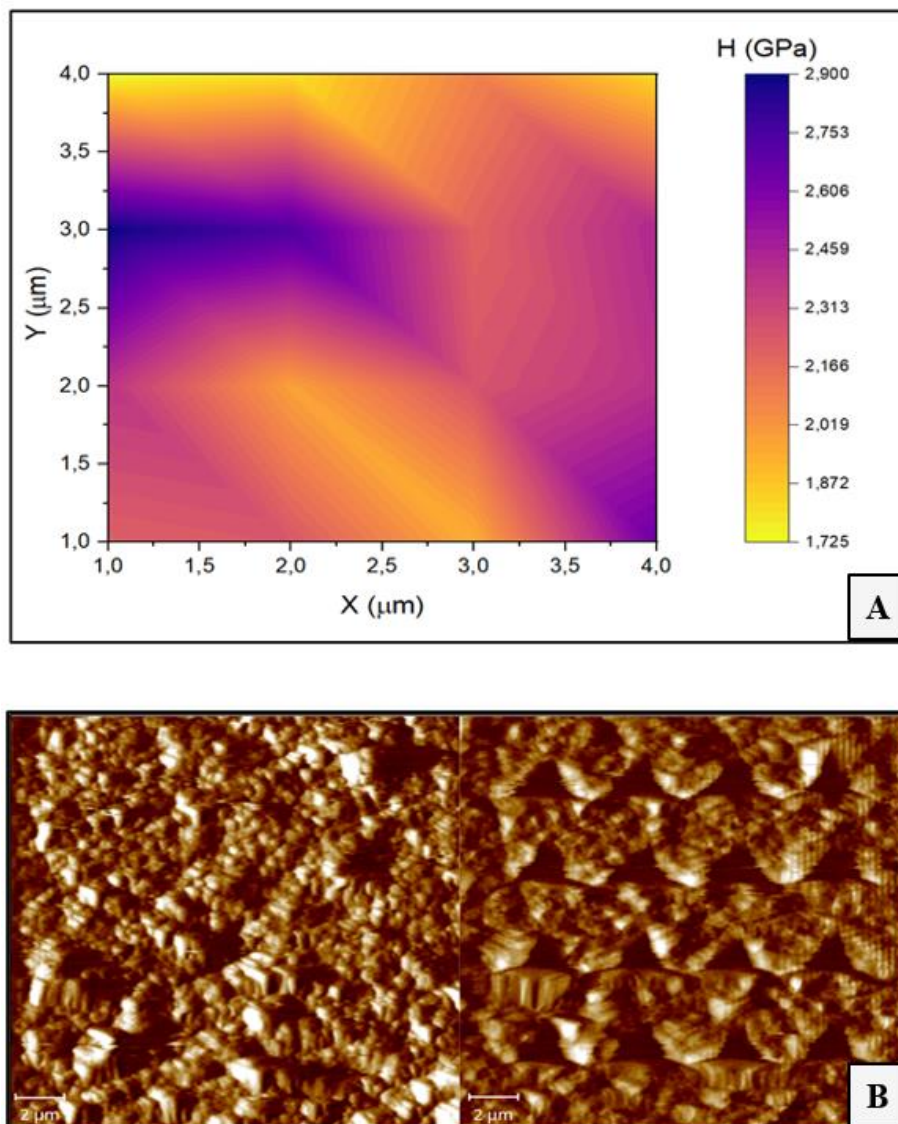


Figura n° 34: A) Gráfico de color de mediciones de primera indentación en pieza de 6 hrs de recocido, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.

A causa de los valores obtenidos en la pieza de 6 horas de recocido, los cuales fueron bajos en comparación con las caracterizaciones anteriormente ejecutadas y del ensayo de Nanodureza de la pieza que le antecede, es que se consideró realizar una segunda medición, donde se modificó el espaciado de los puntos de indentación de la matriz, siendo en esta ocasión de 2,5 μm para tener un alcance mayor de área en la pieza y disminuir la incidencia del campo de flujo de las indentaciones.

Al efectuar este cambio se obtuvo un valor máximo de 5,660 GPa (577,1 HV), siendo casi el doble del valor adquirido en la primera medición. Adicionalmente se puede observar en la figura n° 35 ítem A, una presencia considerable de zonas que presentan el módulo señalado anteriormente, lo cual, no indica que dichas zonas presenten una concentración puntual de precipitados con respecto a las otras, sino que existen zonas con mayor dureza en referencia a otras, además de la incidencia del campo de flujo en el momento de la medición.

Los precipitados presentes en la figura n° 35 se ven distribuidos homogéneamente en la superficie. Por otro lado, al aumentar la dureza y el área que abarca, nos da un indicio de la presencia de un mecanismo de endurecimiento por precipitación, el cual se debe analizar para conocer quien otorga este reforzamiento, donde puede ser debido a precipitados, a la fase Laves o una combinación de ambos.

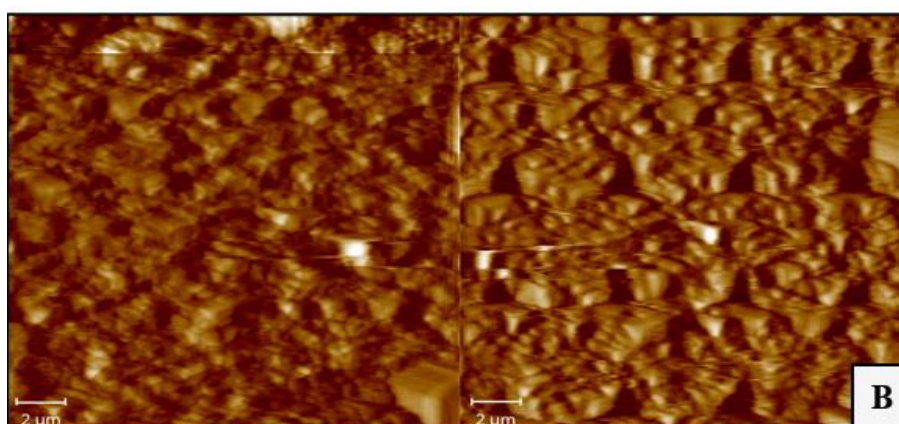
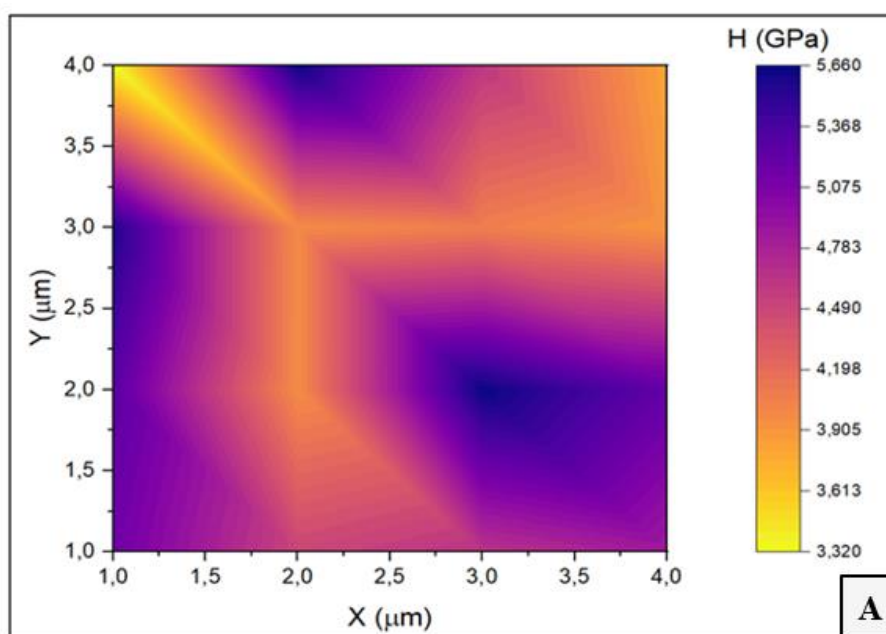
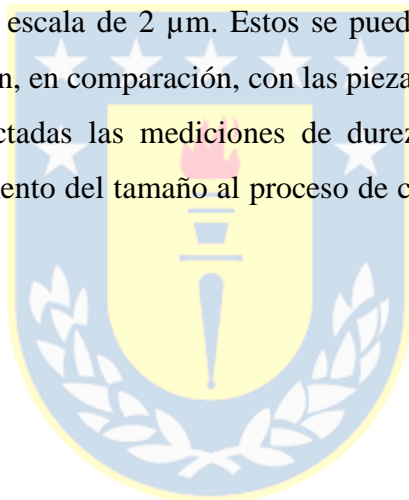


Figura n° 35: A) Gráfico de color de mediciones de segunda indentación en pieza de 6 hrs de recocido,
B) Imagen de la superficie pre-post indentación.

De las tres piezas analizadas (SS, 6 horas y 12 horas), esta última presenta una disminución de sus valores tanto para la caracterización de Macro dureza como de Micro dureza, donde se puede deducir la presencia de tres procesos. El primero hace alusión a lo anteriormente mencionado sobre la competitividad de los precipitados para alcanzar su equilibrio, continuando con el crecimiento y en tercer lugar al engrosamiento de partículas.

Luego de las indentaciones realizadas, se obtuvieron resultados que alcanzan valores de 2,9 GPa (295,7 HV) siendo menor al de 6 horas, lo cual responde a las tendencias mostradas en Macro y Micro dureza.

En la figura n° 36 ítem B) se presenta la superficie antes del ensayo, en donde los precipitados responden con relación a una escala de 2 μm . Estos se pueden visualizar de mejor manera debido al tamaño que presentan, en comparación, con las piezas anteriores. Por ende, al ser de mayor tamaño se verían afectadas las mediciones de dureza, sin embargo, no se puede confirmar si se debe el incremento del tamaño al proceso de crecimiento o engrosamiento de partículas [75].



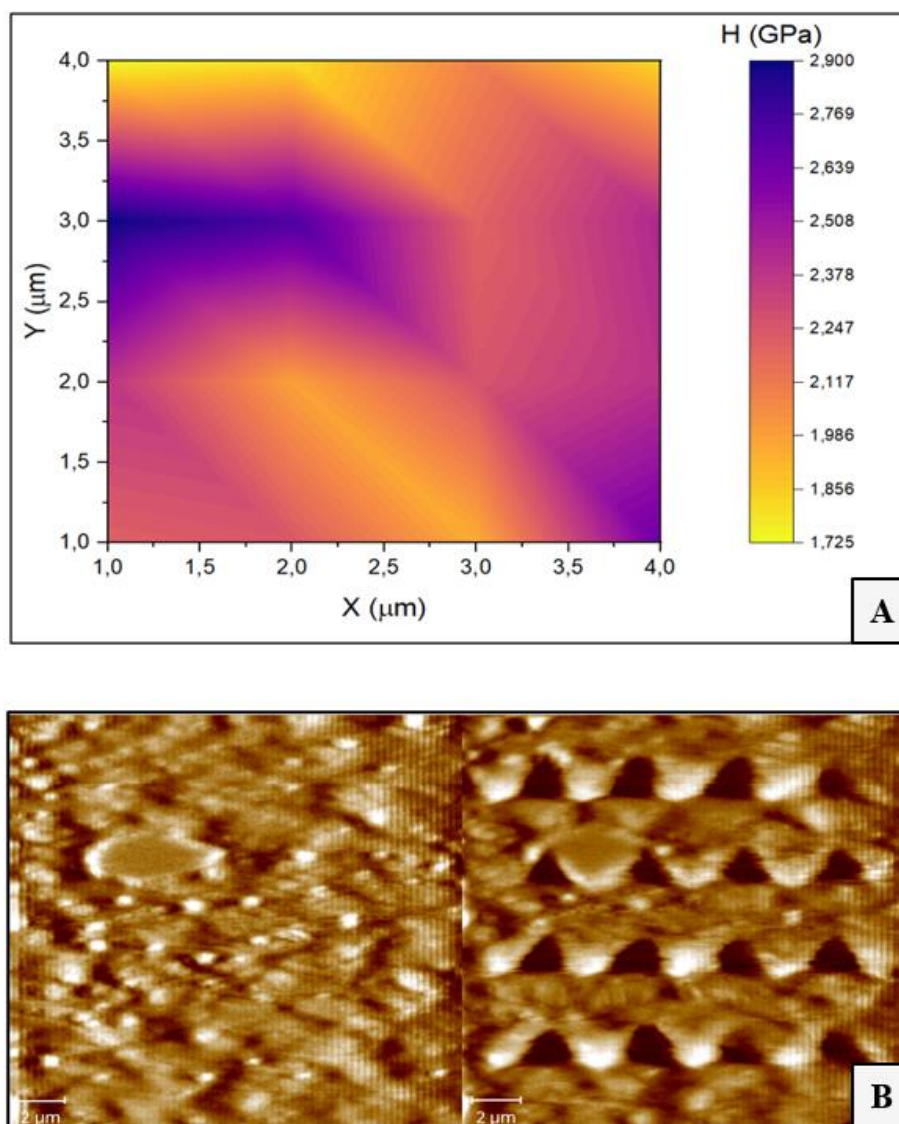


Figura n° 36: A) Gráfico de color de mediciones de indentación en pieza de 12 hrs de recocido, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.

Para la muestra C2, se efectuó el mismo procedimiento del ensayo de Nanodureza en donde se comenzó por la pieza solubilizada, quien alcanzó medidas de 3,9 GPa (397.7 HV), siendo valores menores con respecto a la muestra C1 solubilizada. Esto puede venir de la presencia del Cromo distribuido en la matriz, quien disminuye el módulo de dureza. Por otro lado, se observan zonas oscurecidas por sobre otras, donde el rol del campo de flujo incide en la medición realizada [40,76].

En la figura n° 37 ítem B) se observó una cantidad considerable de precipitados en la superficie, los cuales al momento de indentar fueron tomados por algunas huellas del indentador, logrando afectar las mediciones, quedando en evidencia en el gráfico de color (figura n° 37 ítem A)).

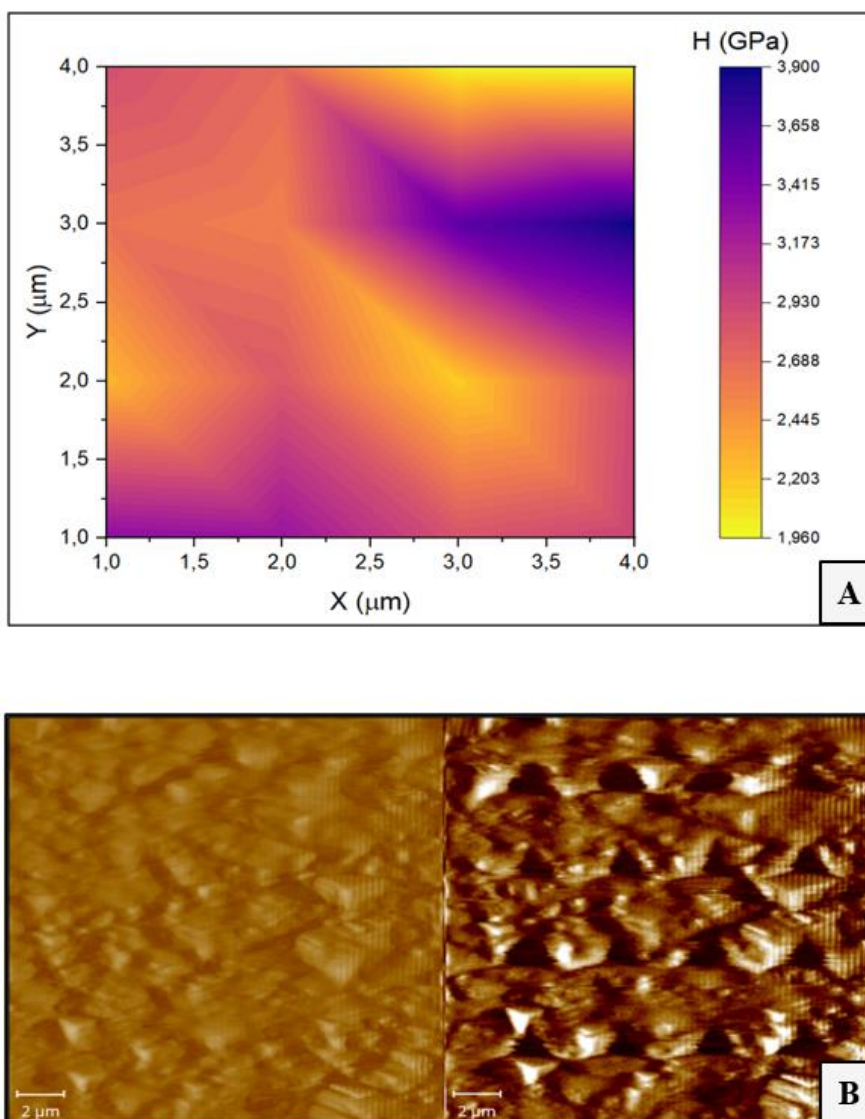


Figura n° 37: A) Gráfico de color de mediciones de indentación en pieza solubilizada, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.

En la caracterización de Nanodureza para la muestra C2 en la pieza de 6 horas de recocido se observa un aumento de dureza desde los 3,930 GPa (400,7 HV) hasta los 6,780 GPa (691,3 HV), donde presenta la misma tendencia del ensayo de Macro dureza, respondiendo a un mecanismo de endurecimiento por precipitación.

En la figura n° 38 ítem A) se apreció en el gráfico de color obtenido de las mediciones donde hay una amplia zona de degrade de colores oscuros, siendo el área representada con una alta dureza, lo cual no quiere decir que se encuentre una fracción volumétrica considerable de precipitados, sino que se indentó en zonas duras y que el resto es un efecto de gradiente por el campo de flujo hasta alcanzar la condición de equilibrio nuevamente [40,76].

Debido a la adición de Titanio se esperaron precipitados de mayor tamaño, quienes, a pesar de cumplir un rol de reforzamiento en la matriz, con el pasar del tiempo comenzarían la etapa de engrosamiento, llegando a afectar la resistencia mecánica del material [76,77].

Junto a lo anterior, se observa que las huellas del indentador se encuentran próximas, logrando potenciar el campo de flujo presente, por lo cual, se sugiere realizar otra medición con algunos cambios de parámetros.

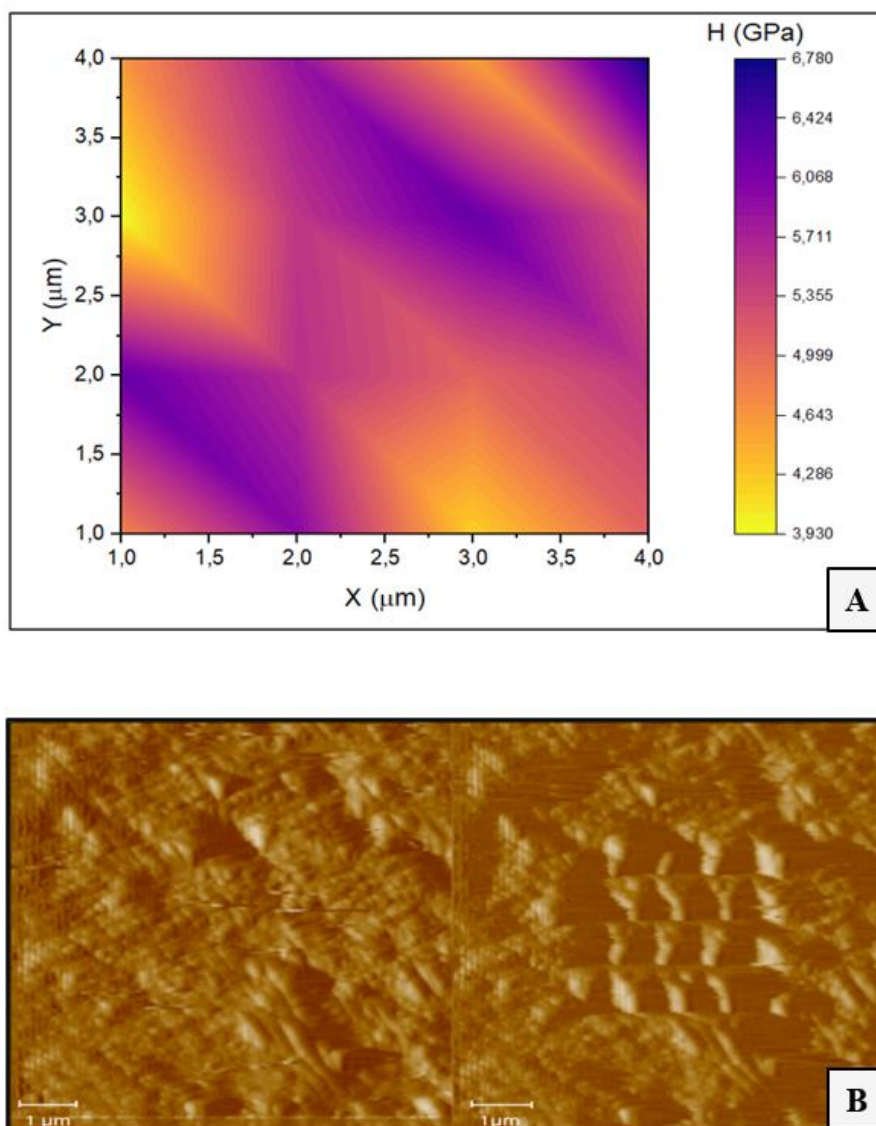


Figura n° 38: A) Gráfico de color de mediciones de indentación en pieza de 6 hrs de recocido, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.

En la pieza de 12 horas de recocido su valor máximo fue de 2,979 GPa (302,8 HV), cuya presencia en el gráfico de color representa alrededor de un 50%, teniendo un degrade de colores producto del campo de flujo, cuya acción queda visualizada a través de la figura n° 39 ítem A).

Los resultados obtenidos responden a la misma tendencia presentada en las caracterizaciones de Macro dureza y Micro dureza, en donde la pieza de 12 horas de recocido tiene una menor medición de dureza en referencia a la pieza anterior. Por otro lado, en la figura n° 39 ítem B) la superficie a indentar presentó precipitados de mayor tamaño en comparación con la pieza de 6 horas de recocido, lo cual influye en los resultados de dureza, ocasionando que disminuya su valor. Este incremento de tamaño se puede asociar al proceso de crecimiento o engrosamiento de partículas [77].

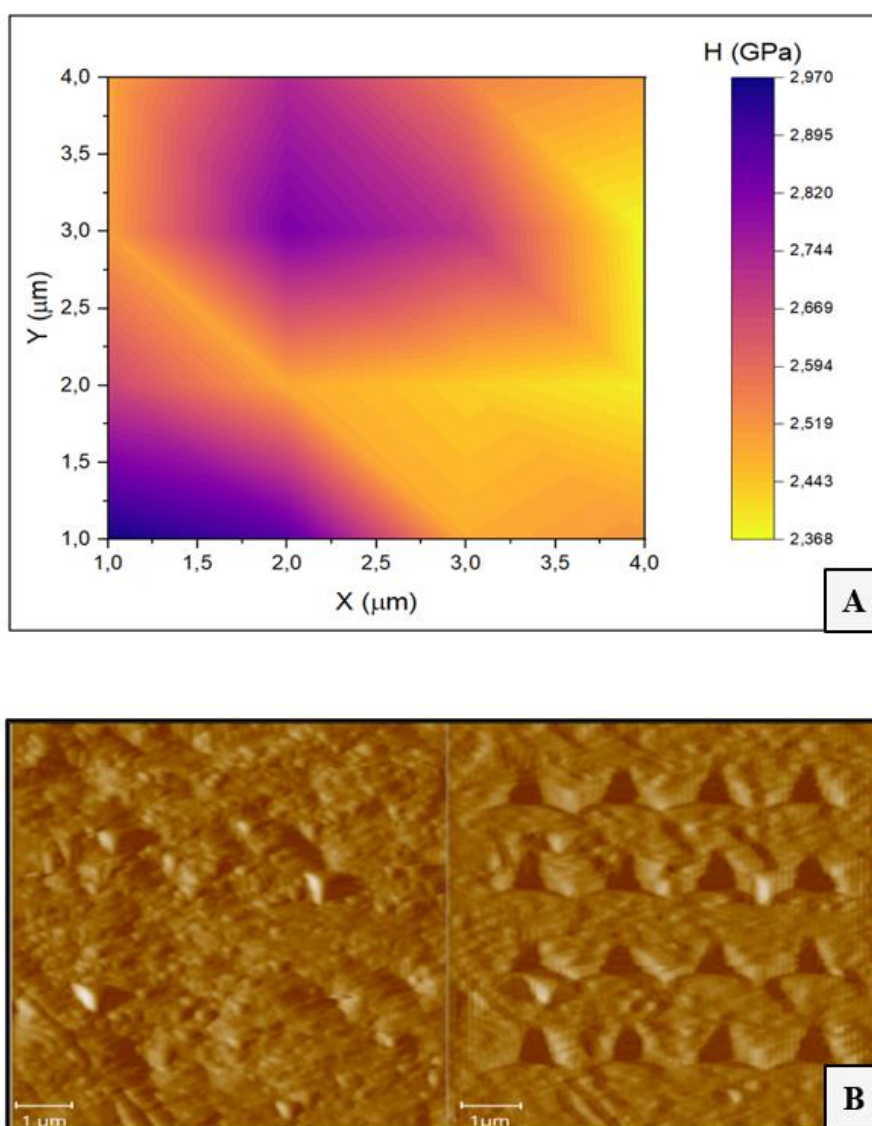


Figura n° 39: A) Gráfico de color de mediciones de indentación en pieza de 12 hrs de recocido, B) Imagen de la superficie pre-post indentación.

De la muestra C2 se debe considerar el papel que tendrá el Si adicionado a la muestra, el cual a través de estudios se comprobó que a medida que aumenta en porcentaje éste refuerza a la

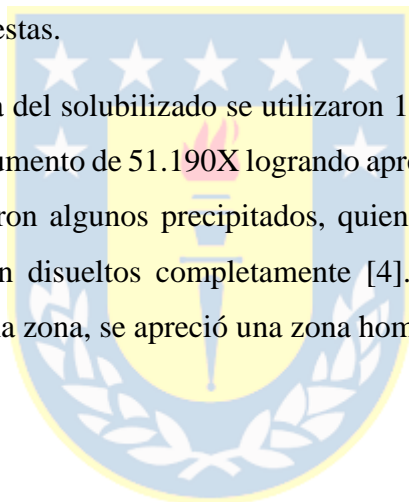
precipitación de la fase Laves, Fe_2Ti , ocasionando que incremente su valor de dureza en comparación con los valores obtenidos en la matriz $\alpha\text{-Fe}$ sin la presencia de la mencionada fase [78]. Adicionalmente, las mediciones de Nanodureza rectificaron lo que la modelación termodinámica entrega en base al cálculo de la fuerza impulsora, en donde debido a su módulo, es menor la probabilidad de obtener la presencia de fase Laves en la muestra C2 en los tiempos de recocido analizados en comparación con la muestra C1.

5.5 Análisis Microestructural

5.5.1 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido permitió conocer la microestructura de las muestras, además de la composición de estas.

En la muestra C1 para la pieza del solubilizado se utilizaron 15.00 kV de voltaje y electrones retrodispersos (BSD) con un aumento de 51.190X logrando apreciar el proceso de solubilizado. En la figura n° 36 se apreciaron algunos precipitados, quienes debido a la temperatura del solubilizado tal vez no fueron disueltos completamente [4]. Sin embargo, a través de un mapping efectuado en la misma zona, se apreció una zona homogénea.



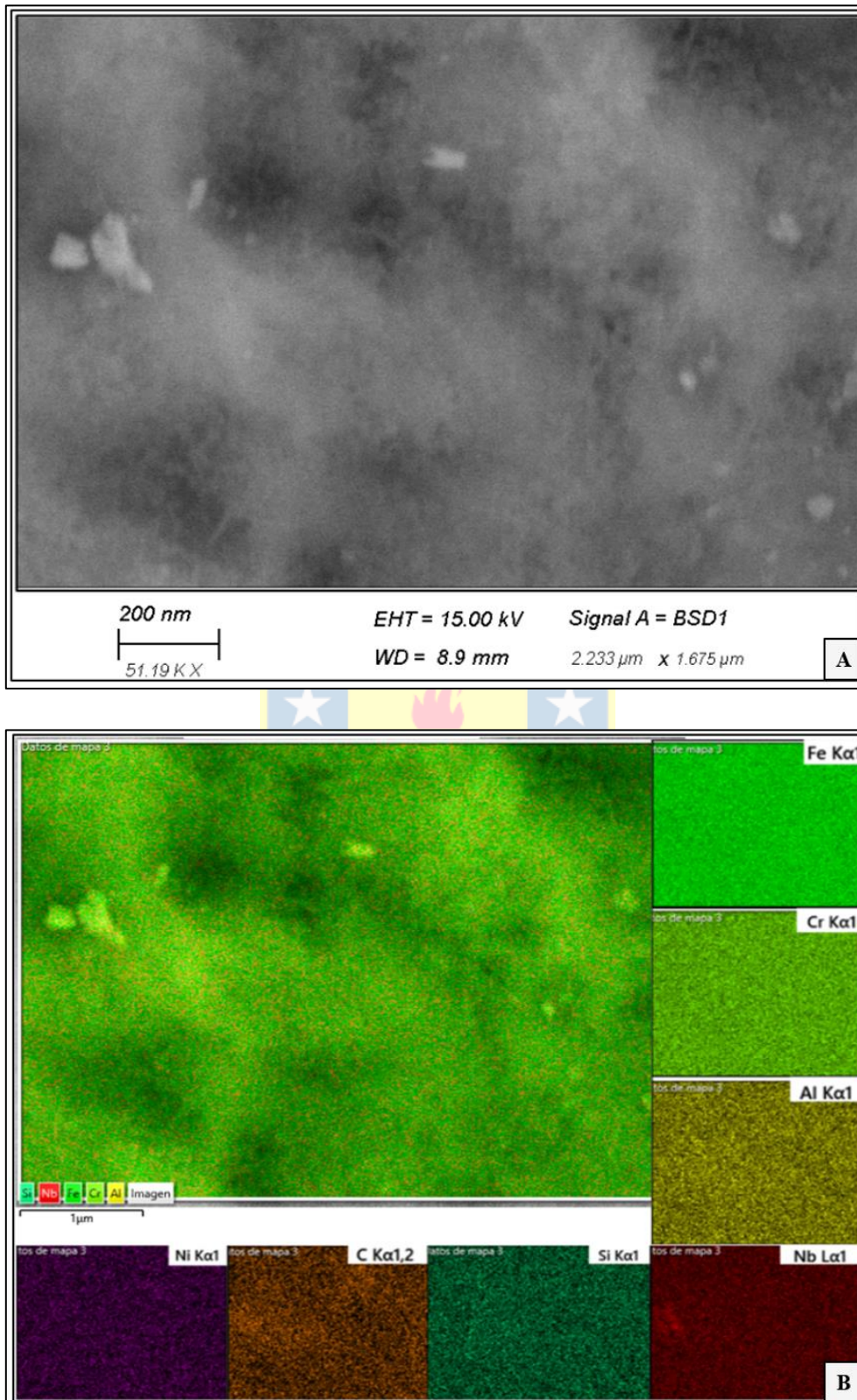


Figura n° 40: A) Imagen SEM con BSD a 51.190X, B) Imagen Mapping.

Continuando con la muestra C1, para la pieza con un recocido durante 6 horas a 650 °C se obtuvieron imágenes SEM recopiladas a través de la figura n° 41, en donde igualmente se

aplicaron 15.00 kV de voltaje, pero se implementó el detector InLens con aumentos de 900X, 2.000X y 10.000X. A partir del ítem A) se visualizaron precipitados en la matriz, con una distribución considerada como homogénea.

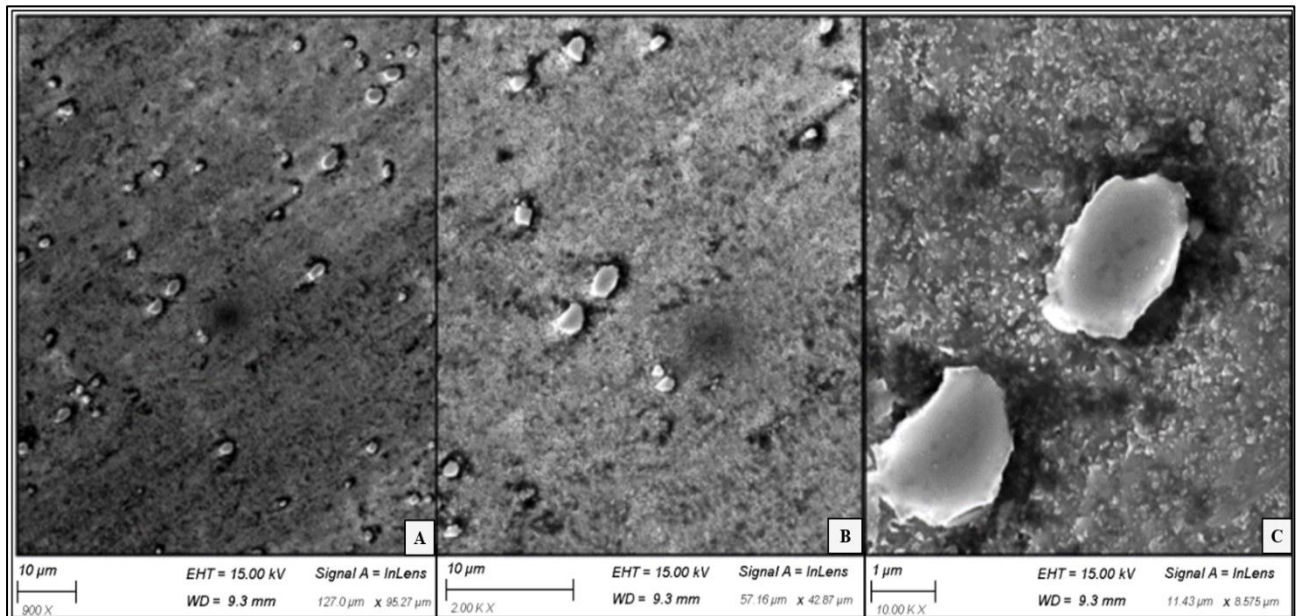


Figura n° 41: Imagen SEM de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido en donde están con A) 900X, B) 2.000X y C) 10.000X.

Cuando se alcanzaron los 10.000X se lograron apreciar dentro de los Carburos sombras y zonas blancas, las cuales pueden dar a entender que sea alguna suciedad, sin embargo, en la figura n° 42 se mostró un zoom de 25.000X de la zona, en donde se observaron precipitados pequeños alrededor del carburo, junto con distintas capas dentro de dicho carburo.

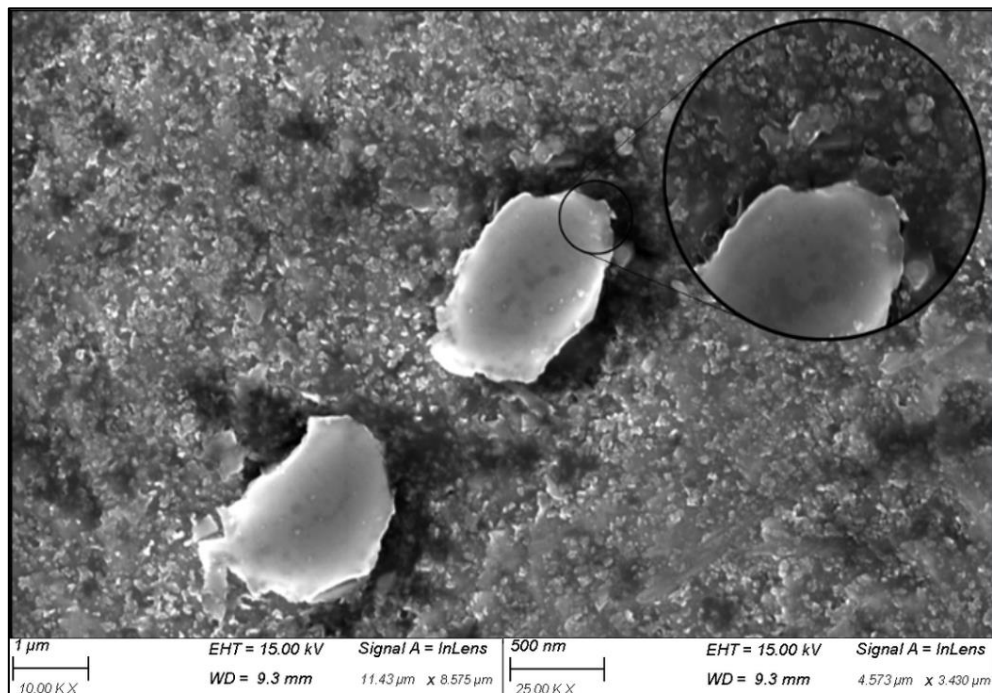
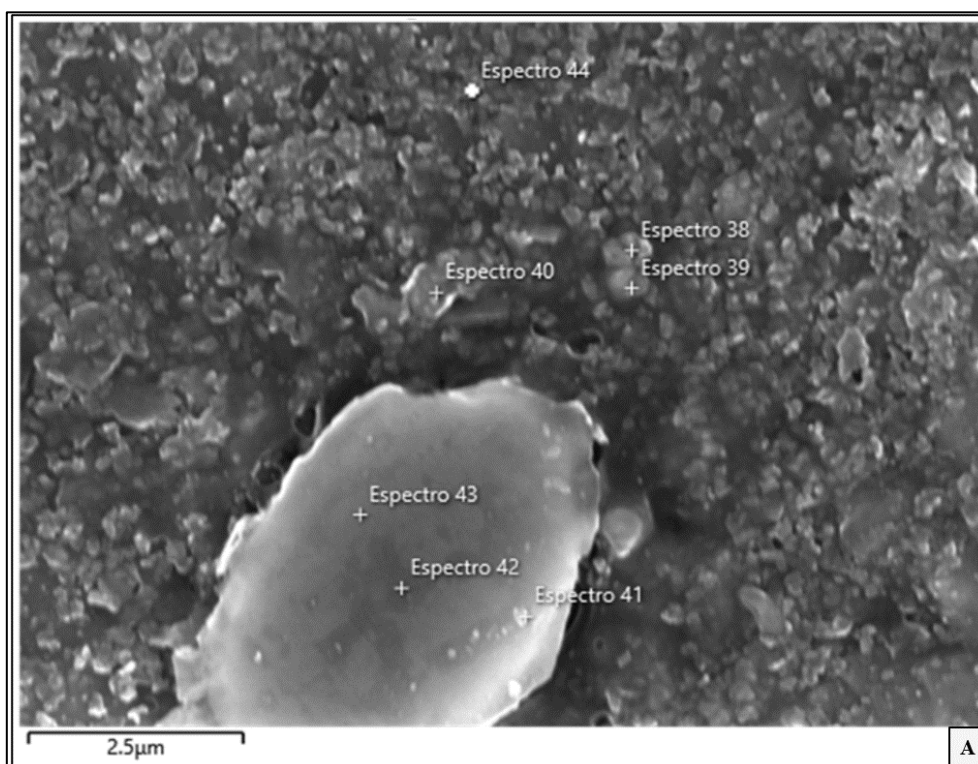


Figura n° 42: Imagen SEM de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido a 10.000X con un zoom de 25.000X.

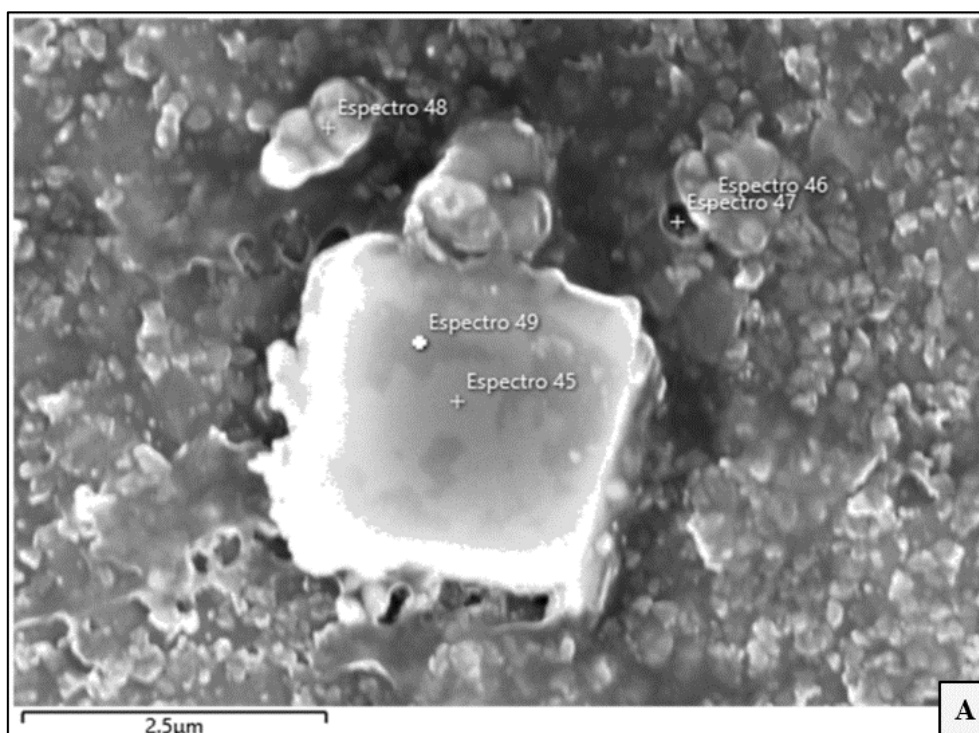
El resultado del EDS efectuado en la figura n° 43 ítem A) informó que los precipitados que rodean al carburo de Niobio tienen una composición similar a la matriz siendo ricos en Fe, Cr y C. Por otro lado, las capas dentro del carburo presentaron la misma composición del carburo de Niobio solo teniendo distintos porcentajes con respecto al carburo principal. En la figura n° 43 ítem B) se apreciaron los valores de los espectros n° 38 y n° 42 con los elementos de mayor composición, siendo el primero situado en la matriz y el segundo en el precipitado central. La imagen del EDS señalado se encuentra en el anexo n° 8.



EDS puntual	% en peso		
Espectro n° 38	Fe 61.0	Cr 12.6	C 11.3
Espectro n° 42	Nb 76.5	C 14.7	Fe 5.3

Figura n° 43: A) Imagen SEM con EDS de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido a 25.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).

En la figura n° 44 ítem A) se situó otro carburo de Niobio, sin embargo, dentro de él se observaron capas a las cuales se les efectuó un EDS encontrando fase Laves con la estequiometría propiamente tal con Fe y Nb, obteniendo valores de 48,4% Nb y 32,1% Fe para el espectro n° 45 y 37,5%Fe y 36,7%Nb para el espectro n° 49, señalados en la figura n° 44 ítem B). Adicionalmente, se encontró un porcentaje significativo de Carbono, quien estaría presente en forma de solución sólida, el cual puede proporcionar confusión al momento de su análisis, junto a lo anterior, se puede observar su EDS presente en el anexo n° 9 [79].



EDS puntual	% en peso			
Espectro n° 45	Nb 48.4	Fe 32.1	C 8.2	Cr 6.7
Espectro n° 49	Fe 37.5	Nb 36.7	C 12.5	Cr 7.8

Figura n° 44: A) Imagen SEM con EDS de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido a 25.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).

De igual manera, en la figura n° 45 ítem A) se presentaron otros carburos de Niobio donde se observaron capas de Hierro y Niobio, siendo considerados precipitados de la fase Laves con 48,2%Nb y 29,4%Fe para el espectro n° 50 y 48,9%Nb con 28,8%Fe para el espectro n°51. Los valores mayores de su EDS se presentaron por medio de la figura n° 45 ítem B), donde la representación de los EDS se ubica en el anexo n° 10.



EDS puntual	% en peso			
Espectro n° 50	Nb 48.2	Fe 29.4	C 11.0	Cr 6.1
Espectro n° 51	Nb 48.9	Fe 298.8	C 11.3	Cr 5.7

Figura n° 45: A) Imagen SEM con EDS de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido a 25.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).

Como se observó la presencia de la fase Laves, se intentó aumentar el zoom del equipo en otra zona para verificar que la formación de la fase Laves no sucedió solo en o alrededor de los carburos de Niobio. Se logro alcanzar un aumento de 100.000X y un zoom de 207.000X en la figura n° 46, encontrando finalmente precipitados pequeños con una composición de Hierro, Cromo y Carbono. Debido al tamaño, ubicación y concentración volumétrica nos indicó que la fase Laves se puede encontrar en proceso de crecimiento o engrosamiento, considerando que la fuerza impulsora fue lo suficiente para dar inicio al proceso, sin embargo, se necesita evaluar las piezas de los otros tiempos para verificar realmente en que proceso se encuentra [70].

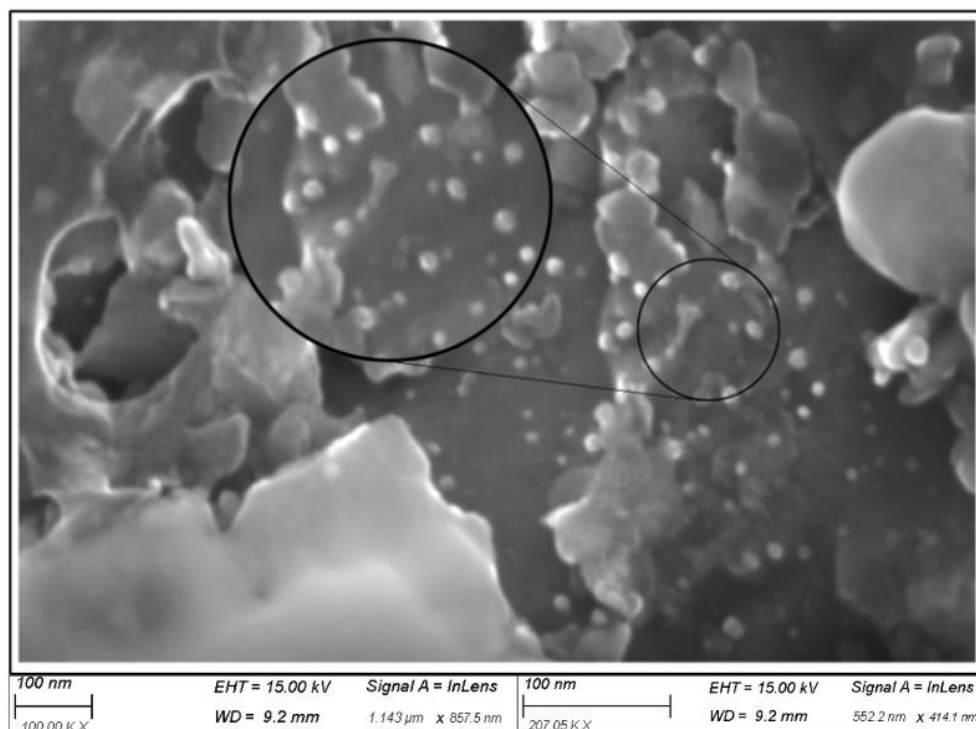


Figura n° 46: Imagen SEM de muestra C1 con detector InLens para la pieza con 6 horas de recocido con 100.000X y un zoom de 207.050X.

El mapping de la zona analizada, figura n° 47, no logro plasmar la distribución de la fase Laves debido a la fracción volumétrica que presenta, sin embargo, se continúa visualizando los carburos de Niobio, quienes sumado a los precipitados de Hierro funcionaron como reforzamiento producto de su distribución dispersa en la matriz, tal como se visualizaron en la recopilación de imágenes de SEM señaladas de la pieza en análisis y los resultados de las caracterizaciones mecánicas (Macro, Micro, Nanodureza).

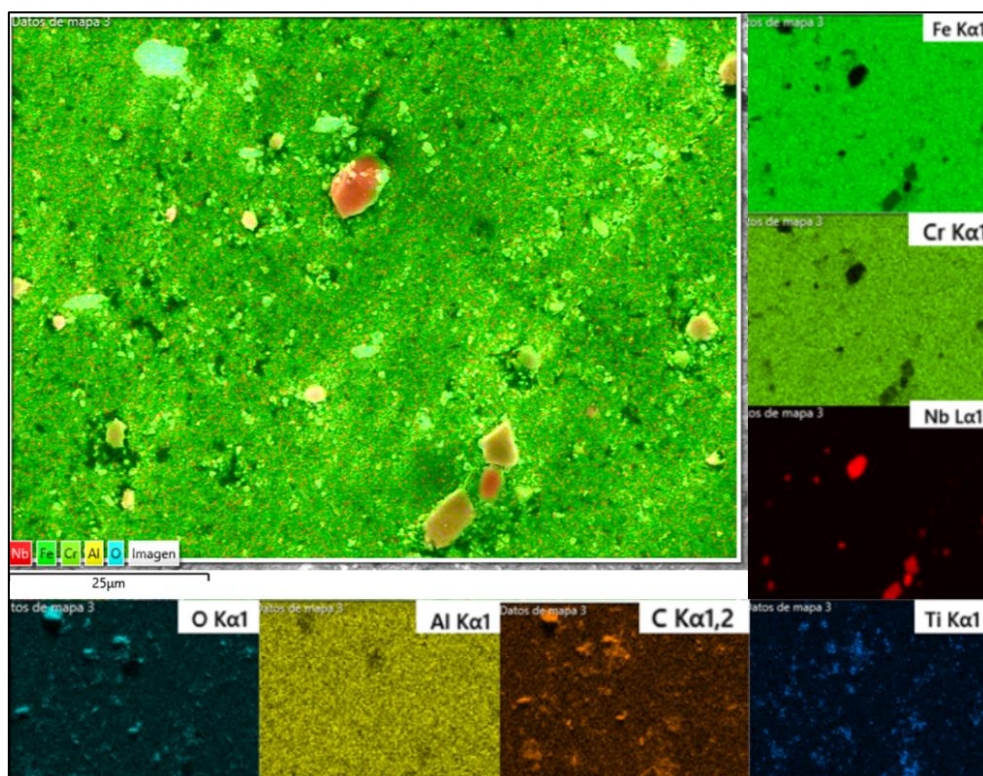


Figura n° 47: Imagen Mapping de muestra C1 para pieza recocida 6 horas.

El rol que tuvo la fase Laves dentro del mecanismo de endurecimiento por precipitación no se logró cuantificar bien debido a la baja fracción volumétrica presente en la pieza de 6 horas de recocido en comparación con los demás precipitados. Para saber si su presencia es significativa para el reforzamiento por precipitación, la pieza de 12 horas nos ayudará a aportar antecedentes para discernir su rol.

En la pieza de 12 horas de recocido se continuó utilizando el mismo voltaje, pero se cambió a BSD. Por medio de la figura n° 48 se logró observar carburos homogéneamente distribuidos. Pese a esto se apreciaron algunos carburos focalizados en zonas puntuales, los cuales al situarse de dicha manera pudieron afectar al mecanismo de endurecimiento por precipitación. En las tres caracterizaciones mecánicas realizadas, la pieza de 12 horas de recocido mostró el mismo comportamiento, con una disminución de su dureza en referencia a la pieza anterior, por lo cual, se verificará si se debe a un crecimiento o engrosamiento de la fase Laves o de los demás precipitados presentes [47].

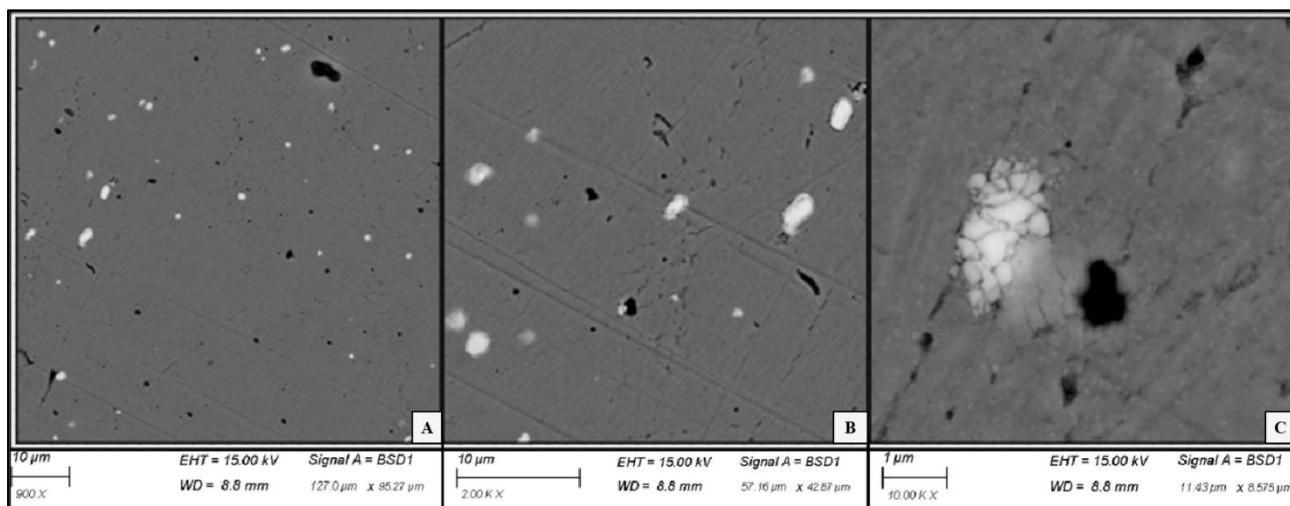


Figura n° 48: Imagen SEM de muestra C1 con BSD para la pieza con 12 horas de recocido en donde están con A) 900X, B) 2.000X y C) 10.000X.

La figura n° 49 efectuó un zoom de 76.000X a la zona alrededor del aparente carburo de Niobio, sin embargo, se ejecutará un EDS producto de la morfología que presenta.

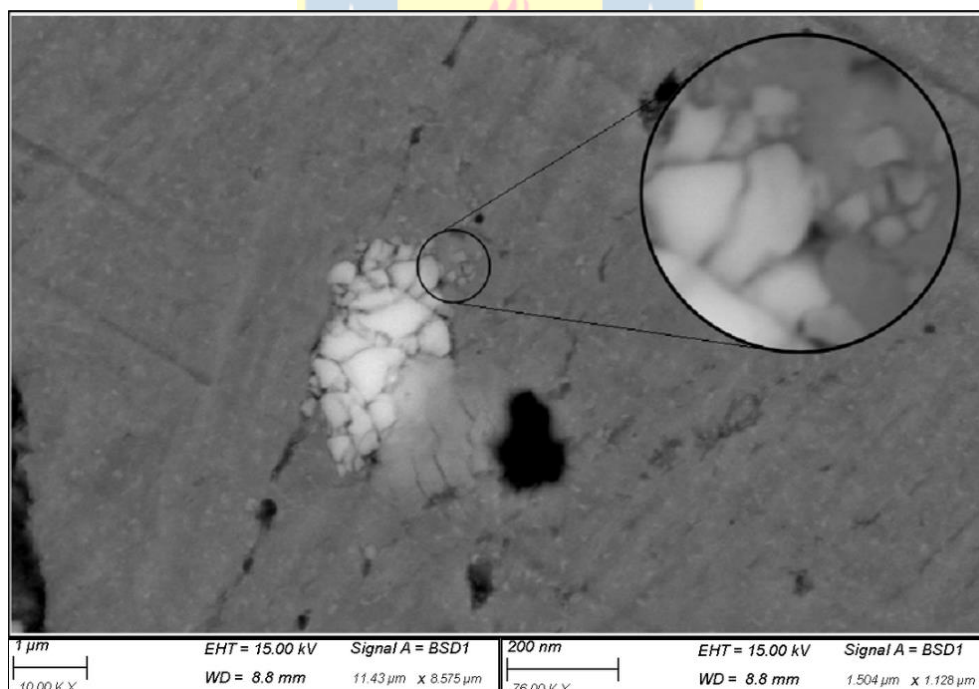
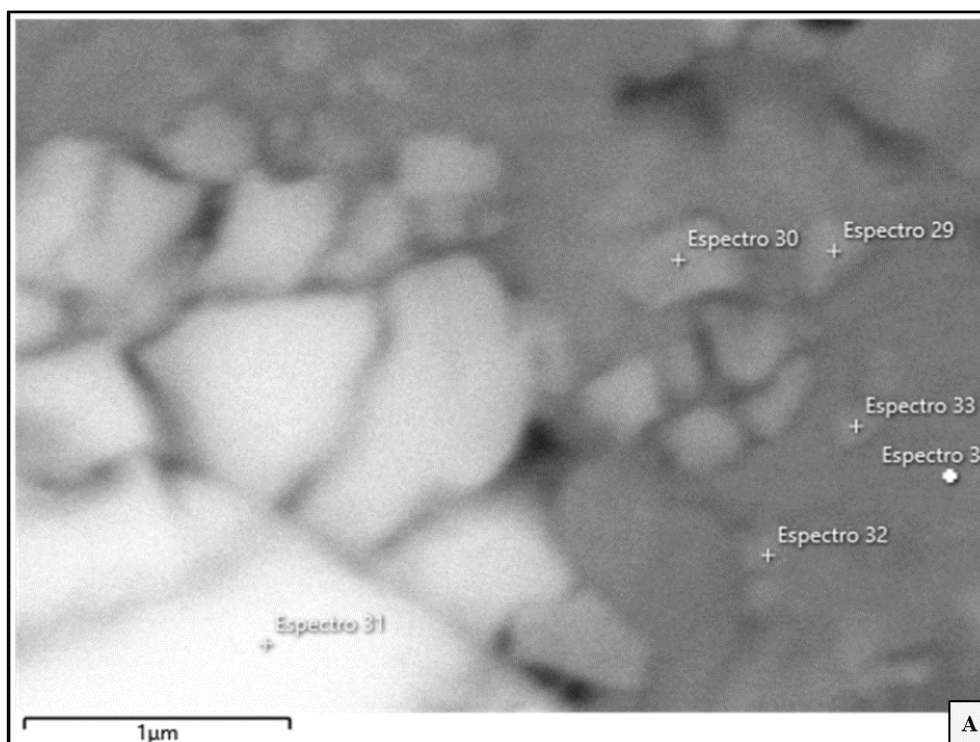


Figura n° 49: Imagen SEM de muestra C1 con BSD para la pieza con 12 horas de recocido con 10.000X y un zoom de 76.000X.

En la figura n° 50 ítem A) se apreciaron los EDS puntuales analizados, en donde se indicó mediante la figura n° 50 ítem B) se puede tratar de la fase Laves, cuyo espectro n° 31 en donde la composición de Nb será de un 45,2% y de un 23,7% de Fe, al igual que en la pieza anterior se encontró presente el Carbono en solución sólida con un 22,5% [79]. A su alrededor, se

contemplaron precipitados ricos en Fe, con una composición similar a la matriz. Debido al tamaño que presento se puede asociar al término del proceso de nucleación, aun así, no se puede diferenciar si se encuentra en una etapa de crecimiento o engrosamiento. En el anexo n° 11 se encontrará la representación gráfica de los EDS puntuales efectuados.



EDS puntual	% en peso			
Espectro n° 30	Fe 57.2	C 16.0	Cr 11.9	Nb 10.3
Espectro n° 31	Nb 45.2	Fe 23.7	C 22.5	Cr 5.5

Figura n° 50: A) Imagen SEM con EDS de muestra C1 con BSD para la pieza con 12 horas de recocido en donde está 10.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).

Adicionalmente se efectuó un Mapping a una zona aledaña a la fase Laves para buscar precipitados de ella y corroborar la distribución de ella en la matriz, sin embargo, debido a la fracción volumétrica que presento no se consigue divisar. Continuando con el análisis, se visualizaron precipitados de Fe y Cr, carburos de Niobio y óxidos de Hierro, en donde lo descrito se observó en la figura n° 51.

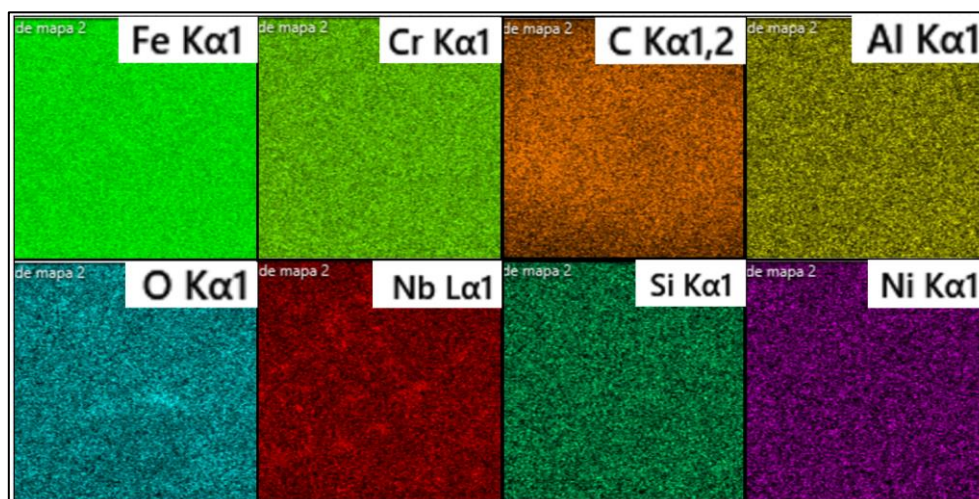


Figura n° 51: Imagen Mapping de muestra C1 para pieza recocida 12 horas.

Del análisis se tiene que el rol que cumple la fase Laves es significativo para la pieza de 6 horas en donde se evidencio un aumento en el módulo de dureza, en cambio, para la pieza de 12 horas al encontrarse en una posible etapa de crecimiento o engrosamiento, el tamaño que adquiere es perjudicial para el endurecimiento por precipitación, afectando a la dureza y obteniendo valores menores. A esto se le añade el crecimiento o engrosamiento que a su vez sufren los demás precipitados presentes, haciendo que en conjunto actúen negativamente en la dureza de la pieza.

Lo que respecta al análisis de la muestra C2, se repitió la misma metodología de estudio, donde se inició con la pieza solubilizada y terminó con la pieza de 12 horas de recocido. En la pieza solubilizada con un zoom de 10.000X mediante BSD y 15.00 kV se encontraron pequeños carburos distribuidos en el área visualizada, los cuales se pueden ver en la figura n° 52.

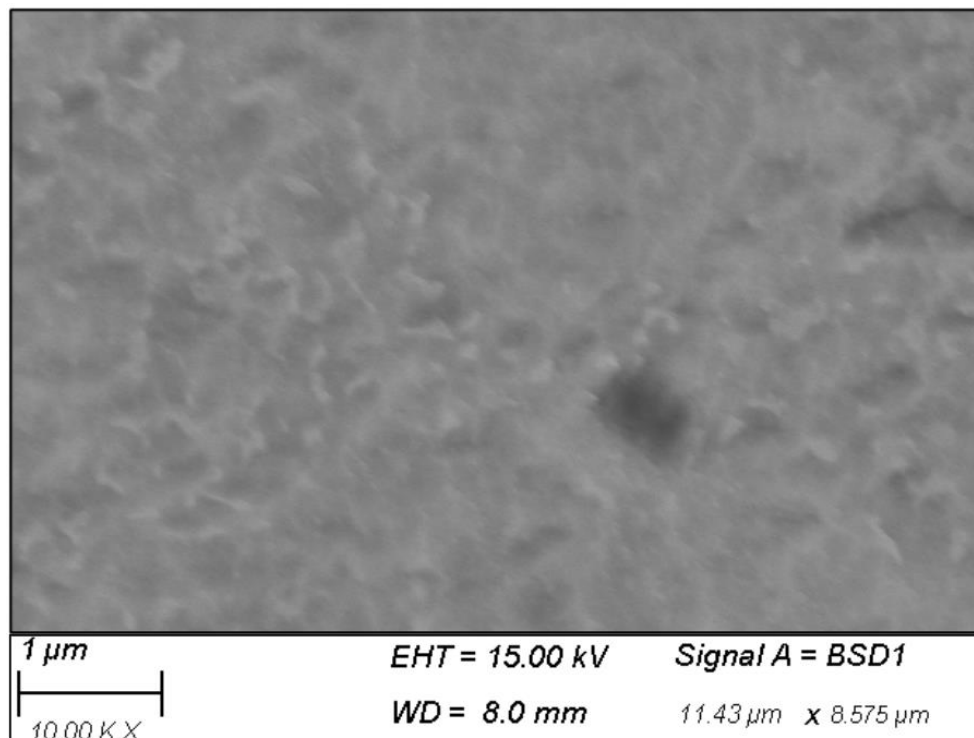
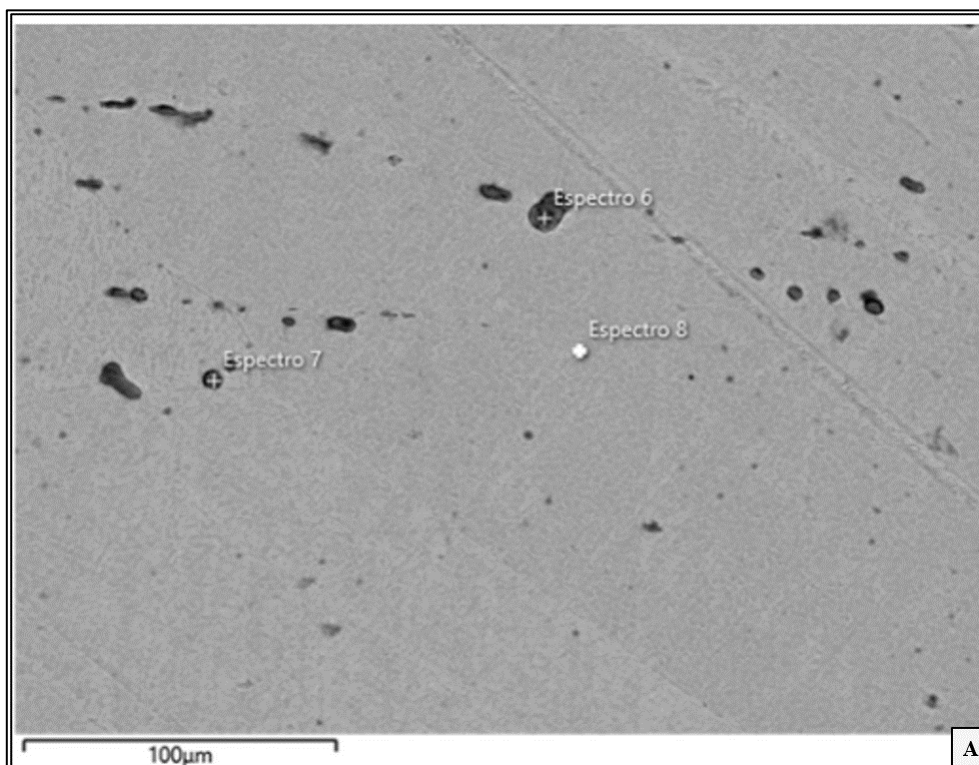


Figura n° 52: Imagen SEM de muestra C2 para pieza solubilizada con BSD a 10.000X.

Estos precipitados fueron analizados a través de un EDS, los cuales se presentaron por medio de la figura n° 53 ítem B) obteniendo carburos de Titanio, quienes no se encontraron distribuidos homogéneamente y presentaron distintos tamaños, por lo cual, tal vez se obtuvo un solubilizado incompleto de la pieza, afectando a los recocidos isotérmicos. Esto entregó una idea del porque se tuvo una medición baja en la caracterización de Microdureza para el recocido de 6 horas, en donde al tener carburos de Titanio al momento del recocido comenzarán a consumir el Ti presente en la matriz como solución sólida para poder alcanzar su equilibrio, por ende, al realizar la medición se evidencio la reducción de dureza. Mediante el análisis de la pieza de 6 horas se podrá reafirmar la idea mencionada anteriormente. Junto a esto, en la figura n° 53 ítem A) se visualizaron con mayor facilidad los EDS de cada punto seleccionado, donde además en el anexo n° 12 se tendrá su representación gráfica.



EDS puntual	% en peso		
Espectro n° 6	Ti 76.9	C 10.8	N 6.2
Espectro n° 7	Ti 71.0	C 23.7	Fe 3.5

Figura n° 53: A) Imagen SEM con EDS de muestra C2 con BSD para la pieza solubilizada con 10.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).

Continuando con el estudio se procedió a revisar la pieza de 6 horas de recocido con el detector InLens y 15.00kV, para los aumentos de 900X, 2000X y 10.000X representados en la figura n° 54. Se observaron carburos de Titanio de mayor tamaño en referencia a los de Niobio, lo cual influyó en el endurecimiento por precipitación, provocando que se alcance un incremento, pero no significativamente. Adicionalmente, estos carburos se encontraron distribuidos por toda el área analizada, pese a esto, no presentan una homogeneidad, situándose algunos dentro del grano y otros en el LG. Por otra parte, se observaron precipitados de tamaño muy inferior distribuidos por toda la matriz, quienes fueron analizados en su composición para conocer si se tendrá la presencia de la fase Laves o será otro precipitado en cuestión [80].

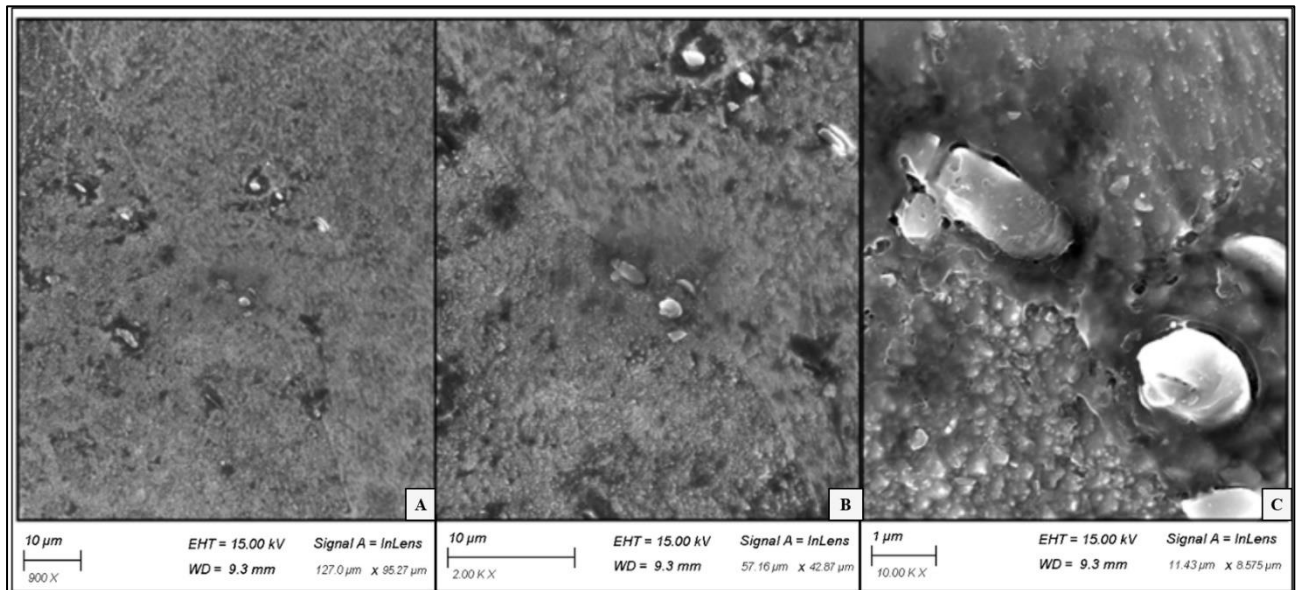
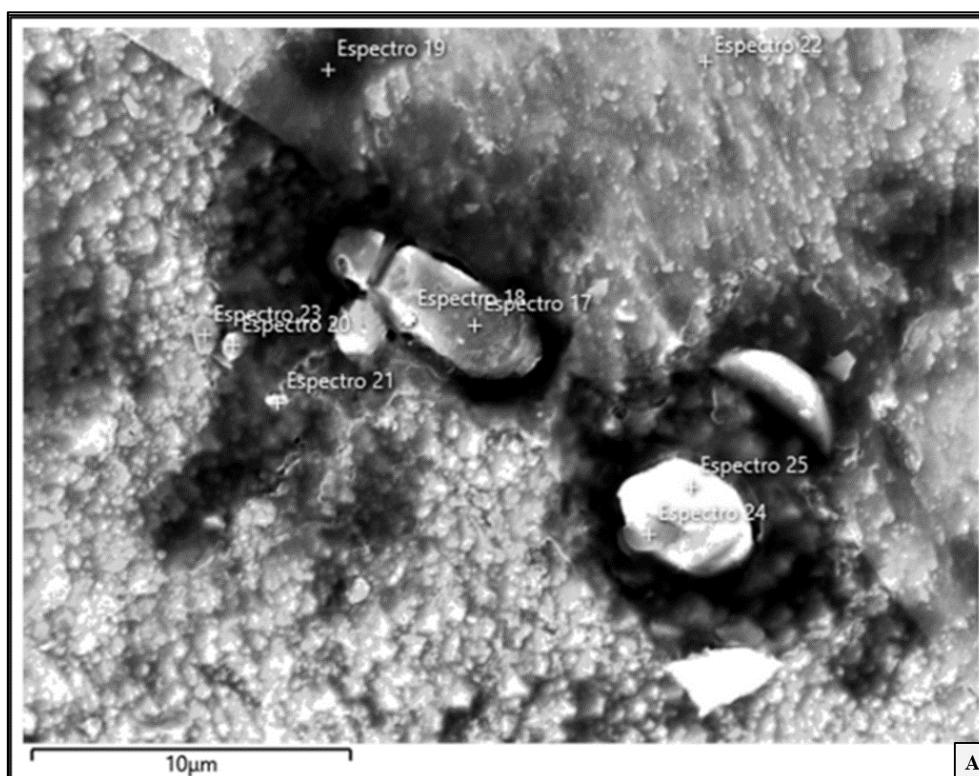


Figura n° 54: Imagen SEM de muestra C2 para la pieza con 6 horas de recocido con detector InLens en donde están con A) 900X, B) 2.000X y C) 10.000X.

Fueron analizados tanto los carburos ubicados en el LG como en el grano mismo para conocer su composición. Mediante la figura n° 55 ítem A) y B) se logró apreciar su composición, resultando ser carburos de Titanio. Alrededor con tamaños pequeños y muy aislados se encontraron precipitados ricos en Titanio, Carbono y Hierro [80]. En donde se corroboró que la fuerza impulsora no fue lo suficiente para la nucleación de la fase Laves en un tiempo de 6 horas de recocido.

Se logró observar un carburo de Titanio, TiC, en el espectro n° 25. Sumado a él en el espectro n° 18 apareció mayoritariamente Titanio, Hierro y Carbono. Estos últimos elementos presentaron valores similares, 25,7% y 24,9% respectivamente, dando la posibilidad de la formación de fase Laves, sin embargo, producto del tamaño que presentó se considera como un carburo de Titanio. Lo mismo sucede con el espectro n° 17 pero con una mayor diferencia en valores con respecto al espectro mencionado anteriormente, donde se visualizaron en el anexo n° 13 por medio de su representación gráfica [80].



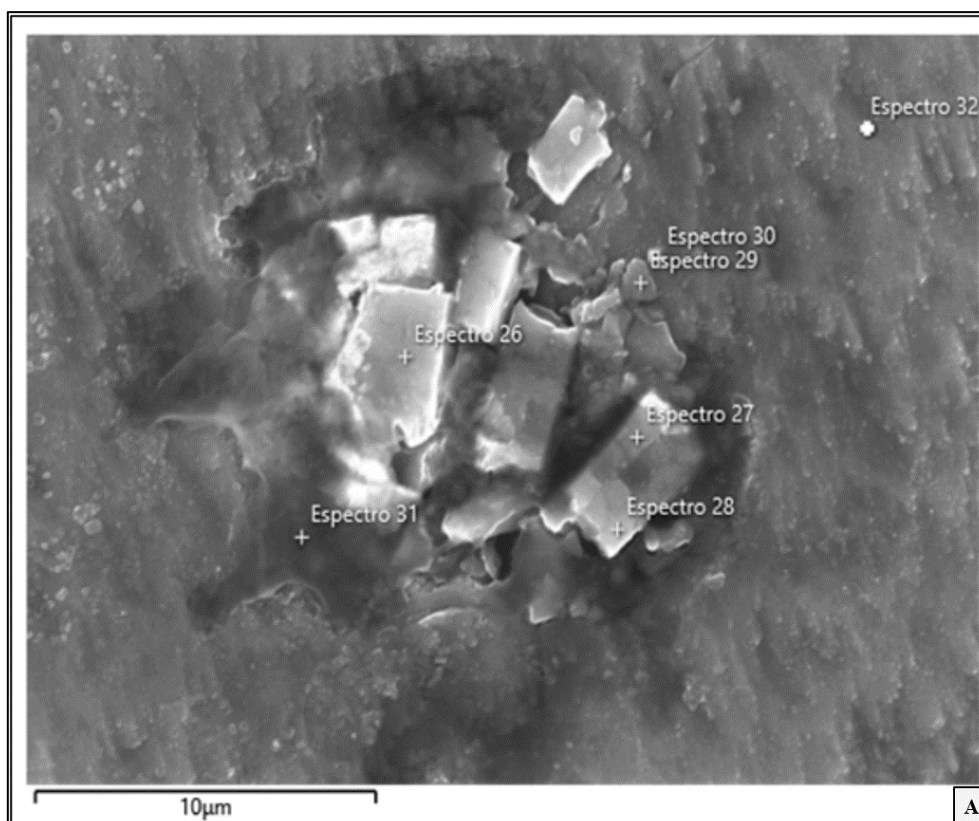
EDS puntual	% en peso		
Espectro n° 17	Ti 45.8	Fe 20.2	C 17,5
Espectro n° 18	Ti 40.7	Fe 25.7	C 24,9
Espectro n° 25	Ti 46.6	C 31.8	Fe 10,4

Figura n° 55: A) Imagen SEM con EDS de muestra C2 con BSD para la pieza 6 horas de recocido con 10.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).

En otra zona representada por la figura n° 56 ítem A) se observó un conjunto de carburos, de los cuales, mediante el espectro n° 26 se conoció la presencia de un carbonitruro de Titanio, $Ti(C,N)$, los que le siguen son carburos de Titanio (espectro n° 27 y 28). Los precipitados aledaños a los carburos presentaron una composición similar a la matriz, pese a esto se consideraron como precipitados de Hierro. Lo anteriormente mencionado se sitúa en la figura n° 56 ítem B), donde además la representación gráfica se presenta en el anexo n° 14.

En el espectro n° 31 se observó una capa envolvente con una composición de Fe, Cr y C, siendo similar a la matriz, sin embargo, esta se asoció al momento de la solidificación de la aleación,

donde se posiciono alrededor de grupos de carburos o carbonitruros y no en partículas individuales [81].

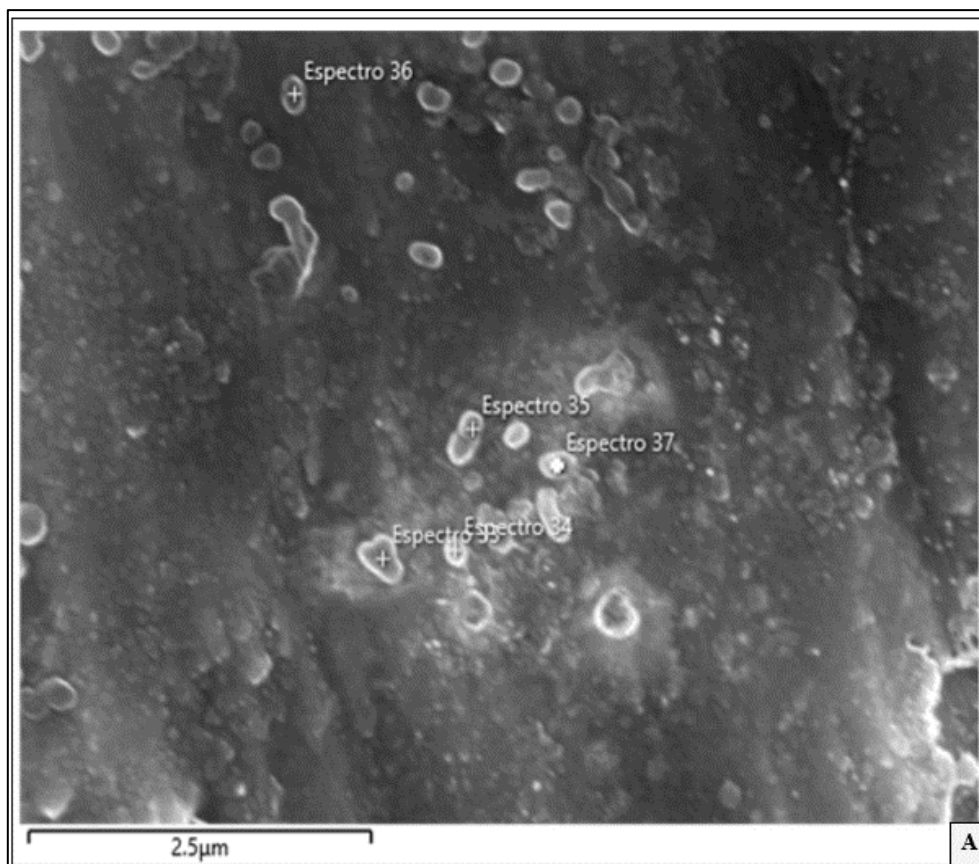


EDS puntual	% en peso		
Espectro n° 26	Ti 68.9	C 14.1	N 7.9
Espectro n° 27	Ti 49.6	C 24.9	Fe 12.6
Espectro n° 28	Ti 60.6	C 15.6	Fe 9.6
Espectro n° 31	Fe 72.0	C 9.4	Cr 8.2

Figura n° 56: A) Imagen SEM con EDS de muestra C2 con BSD para la pieza 6 horas de recocido con 10.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).

Al efectuar un mayor zoom y poder divisar si la fase Laves se encuentra en proceso de nucleación, de ser así su tamaño sería particularmente pequeño, sin embargo, se encontraron precipitados de Hierro de menor tamaño que los encontrados anteriormente, los cuales se situaron distribuidos finamente dispersos en la matriz. En primera instancia, se sospechaba que simplemente era la matriz porque al momento de seleccionar el EDS puntual se haya ubicado en un lugar equivocado, pero al volver a realizar el análisis en precipitados similares se corrobora que eran precipitados de Hierro. En la figura n° 57 ítem A) se consideraron dos zonas

para ejecutar los EDS, donde en ambas se tienen los precipitados mencionados en la figura n° 57 ítem B) donde su representación gráfica se encontrará en el anexo n° 15.



EDS puntual	% en peso		
Espectro n° 35	Fe 79.9	Cr 9.0	C 4.4
Espectro n° 37	Fe 78.4	Cr 8.9	C 6.1

Figura n° 57: A) Imagen SEM con EDS de muestra C2 con BSD para la pieza 6 horas de recocido con 10.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).

En cuanto al Mapping representado en la figura n° 58, éste sigue respaldando la existencia de los precipitados de Hierro dispersos en la matriz, por lo que, el aumento de la dureza principalmente se le atribuyó a la presencia de los precipitados de Hierro por sobre la contribución que pueda aportar la posible precipitación de fase Laves. Al no lograrse visualizar la precipitación de fase Laves, nos indica que la fuerza impulsora no fue la necesaria para que sucediera o tal vez sea el tiempo entregado al proceso, lo cual podremos averiguar a través del análisis de la pieza de 12 horas de recocido.

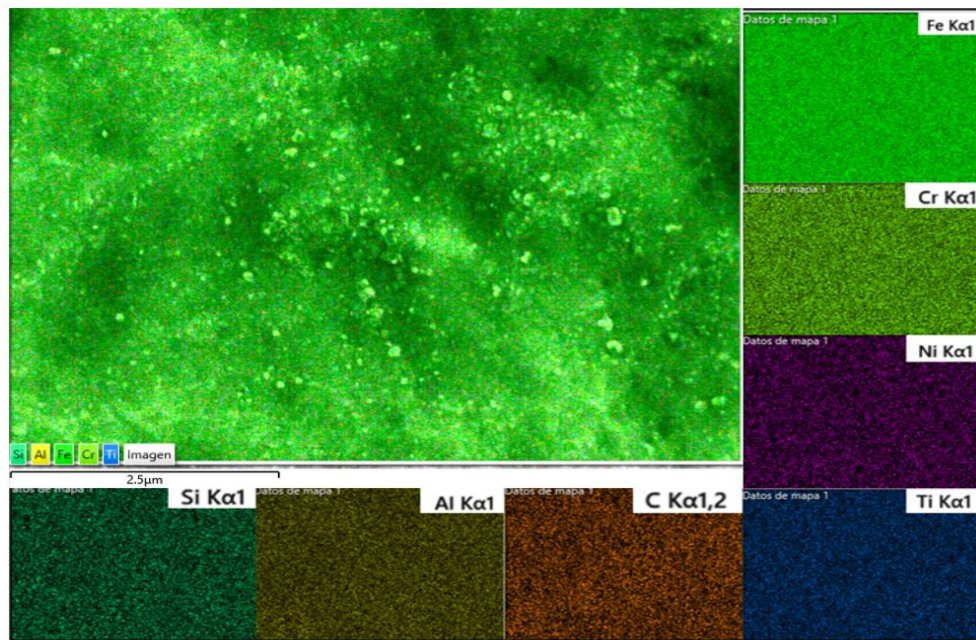


Figura n° 58: Imagen Mapping de muestra C2 para pieza recocida 6 horas.

Finalmente, el estudio de la pieza de 12 horas de recocido mostró mediante el uso de BSD y 15.00 kV de voltaje, carburos de mayor tamaño en comparación con la pieza de 6 horas de recocido junto con una distribución menos dispersa en la matriz, los cuales terminaron siendo carburos de Titanio. En la figura n° 59 se apreció los distintos aumentos, llegando a los 10.000X donde se comenzó a divisar la presencia de precipitados pequeños, quienes pueden seguir siendo de hierro o tal vez hubo nucleación y crecimiento por parte de la fase Laves.

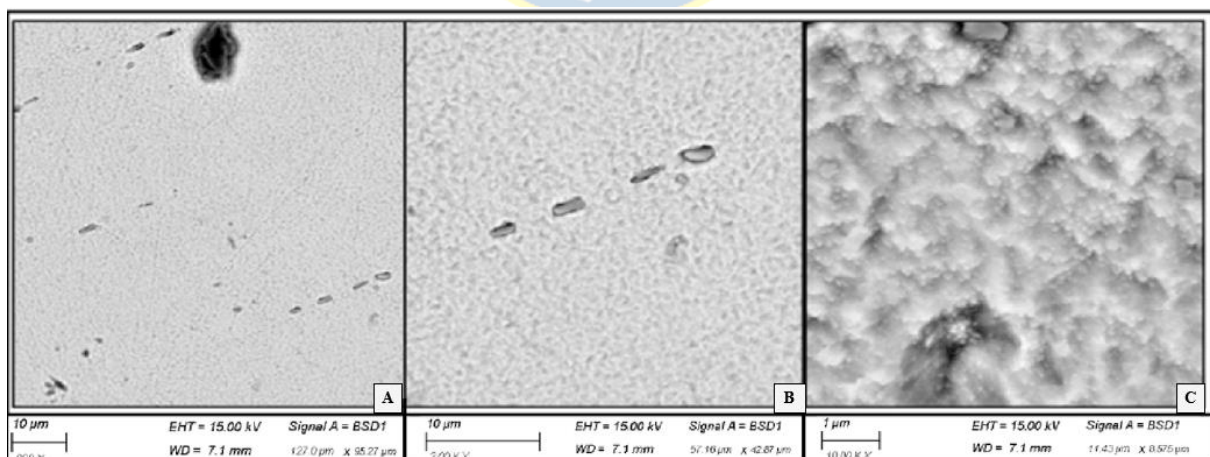
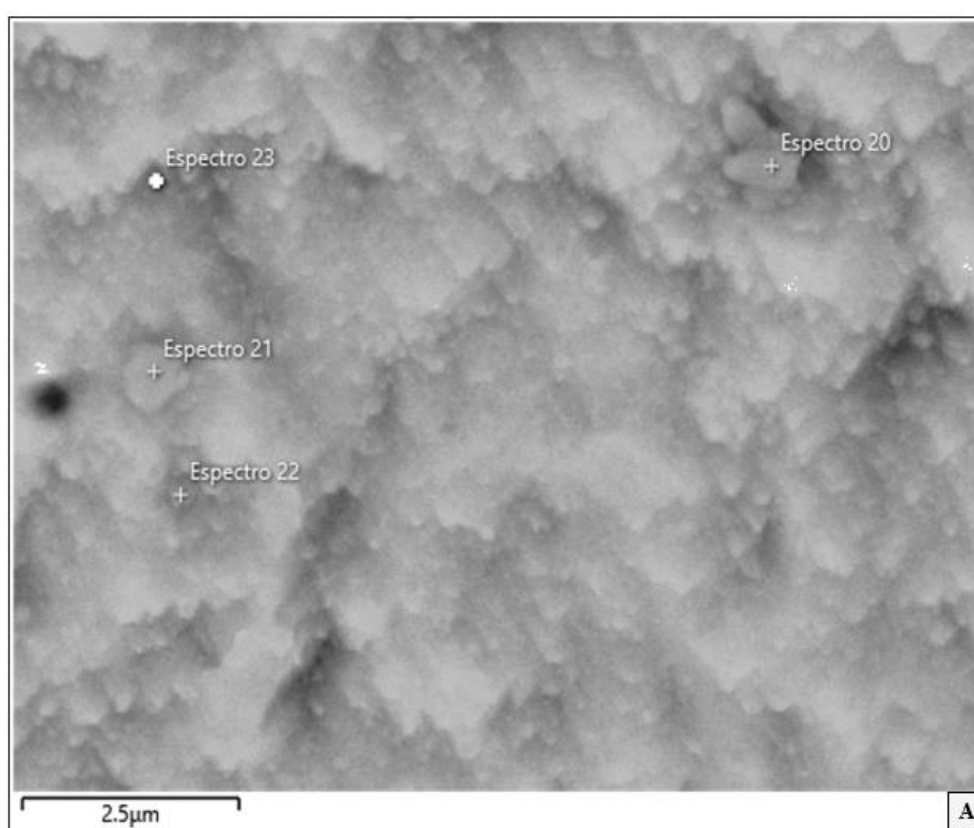


Figura n° 59: Imagen SEM de muestra C2 con BSD para la pieza con 12 horas de recocido en donde están con A) 900X, B) 2.000X y C) 10.000X.

Para efectuar el análisis de los precipitados se hace un zoom de 76.000X señalado a través de la figura n° 60 ítem A), en donde se apreció un precipitado mayor, el cual se encontró acompañado de precipitados menores distribuidos finamente dispersos en la matriz. Al obtener su composición de acuerdo con el EDS ejecutado en la figura n° 60 ítem B), se conoció que son precipitados de Hierro, lo cual nos indicó que, aunque se otorgó mayor tiempo no fue posible la nucleación de la fase Laves. Finalmente se concluye que el endurecimiento que se produjo fue debido a la presencia de precipitados de Hierro y no por la presencia de fase Laves. En el anexo n° 16 se encontrará la representación gráfica de los EDS puntuales mencionados.



EDS puntual	% en peso		
Espectro n° 21	Fe 66,3	C 14.4	Cr 7.0
Espectro n° 22	Fe 80,2	Cr 8.9	C 5.3

Figura n° 60: A) Imagen SEM de muestra C2 con BSD para la pieza con 12 horas de recocido con 76.000X, B) Tabla con valores mayoritarios de elementos presentes de la composición química de los espectros puntuales del ítem A).

Se realizó un Mapping a la zona y poder visualizar la distribución de los precipitados y producto del porcentaje que contenga se confirmará si efectivamente es un precipitado rico en Hierro o simplemente es una zona de la matriz. Se logró apreciar a través de la figura n° 61, la zona en

cuestión, quien presentó principalmente Fe, Cr, Ti y C, lo cual era probable por la presencia de carburos y precipitados de dichos elementos. De igual manera, en la esquina inferior derecha se observó una zona más verdosa en donde se tendría la presencia de precipitados de Hierro.

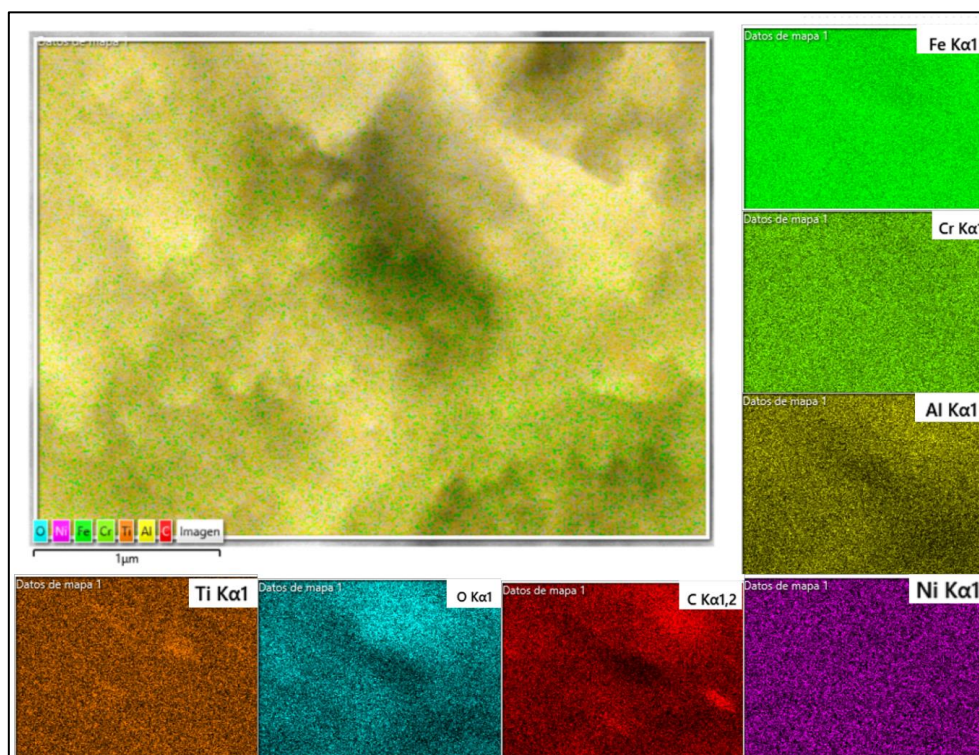


Figura n° 61: Imagen Mapping de muestra C2 para pieza recocida 12 horas.

5.5.2 Difracción rayos X

Con respecto a la difracción de rayos X (DRX), éste se efectuó mediante una radiación de cobre $K\alpha$ filtrado, una tensión de aceleración entre 40 y 20 kV, 20 mA de corriente y ángulos 2θ entre 20° y 90° . Posteriormente los resultados obtenidos fueron procesados en el Software X'pert HighScore Plus obteniendo los siguientes difractogramas.

Para la muestra C1 a través de la figura n° 62 se presentó el conjunto de difractogramas desde la pieza solubilizada hasta la de 12 horas de recocido. En la primera se observaron los peaks de Fe- α , pequeñas señales de NbC junto con Cr_7C_3 y Cr_3C_2 , quienes pueden compartir los planos cristalinos de otros elementos presentes que el Software no reconoce, sin embargo, de acuerdo con la figura n° 40 quien representó un mapping en donde se observa un solubilizado completo [82]. Continuando con la pieza de 6 horas se observó un incremento en Fe- α producto que los precipitados son ricos en Nb, N y C principalmente, por lo cual, el Fe se redistribuyó a

la matriz y en precipitados de fracción volumétrica menor. Al precipitado Nb_2C se le atribuyo la presencia de fase Laves, quienes en las figuras n° 44 y n° 45 indicaron su presencia, sin embargo, la fase Laves comenzó su precipitación a expensas del Carburo de Niobio y su fracción volumétrica es pequeña, provocando que la base de datos del Software lo condicione al carburo aun habiendo presencia de ella [44,69,79,82].

En lo que respecta a la pieza de 12 horas de recocido y su difractograma, se observaron de igual manera un incremento en $Fe-\alpha$ en comparación con la pieza de 6 horas de recocido y a su vez una disminución de los peaks de los precipitados presentes, lo cual, indica la posibilidad de un mecanismo de competitividad de las fuerzas impulsoras de la formación de los precipitados de equilibrio. Como el Niobio es el principal elemento presente en los precipitados (Nb_2C , NbC y NbN), la disolución de un precipitado en particular será la fuente de captación de Nb para su formación y crecimiento, generando cambios en las mediciones de dureza, lo cual fue corroborado en las caracterizaciones de Macro, Micro y Nanodureza, donde desde la pieza de 12 horas de recocido comienza una disminución en sus valores [69,79,82]. Por otra parte, se observó una variación en los carburos de Niobio (Nb_2C), lo cual se puede atribuir a un incremento en la fracción volumétrica de la fase Laves, sin embargo, sigue siendo inferior para que el Software lo pueda indicar como Fe_2Nb .

El difractograma alcanzó a percibir la presencia de un óxido de cromo (CrO_2) que señaló el inicio del proceso de corrosión en la pieza.

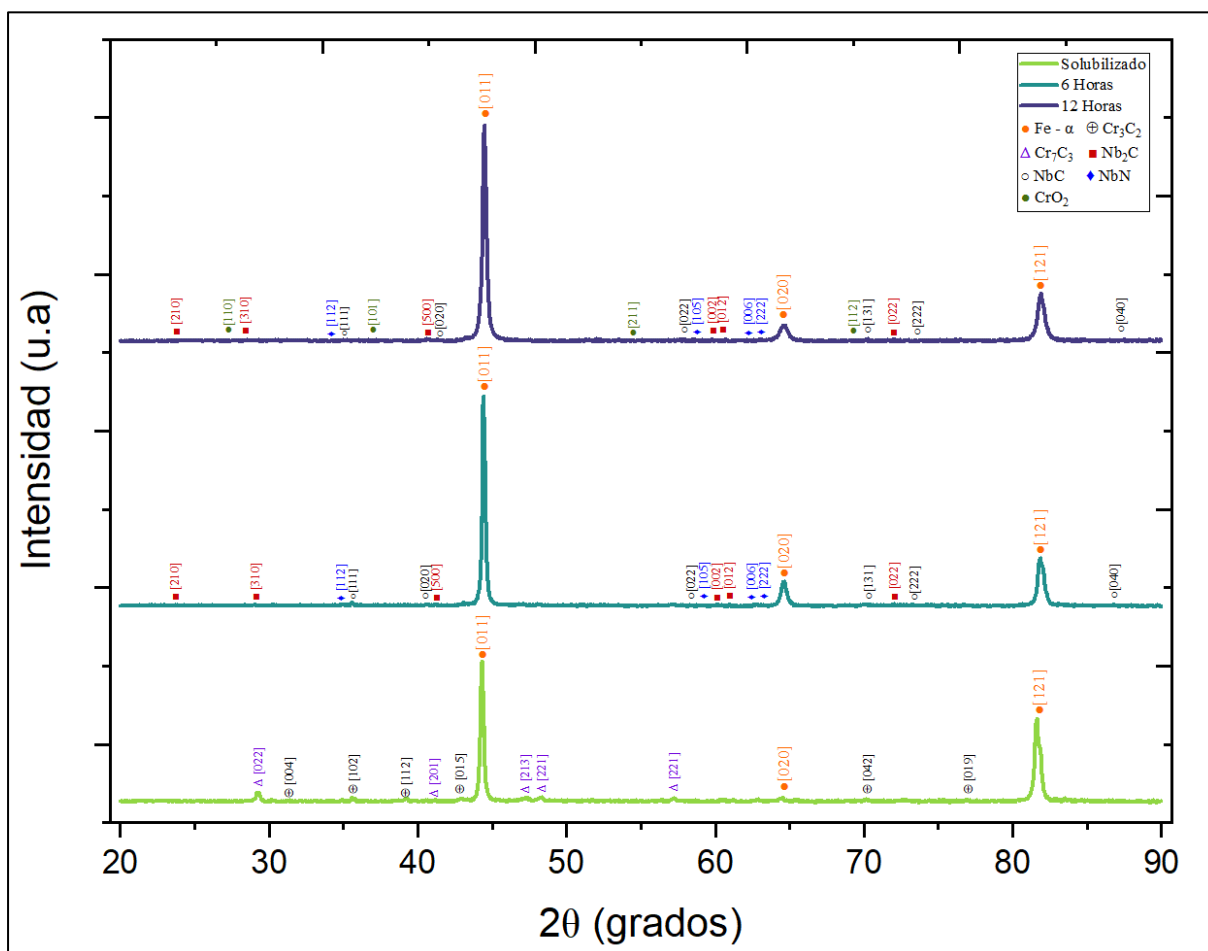
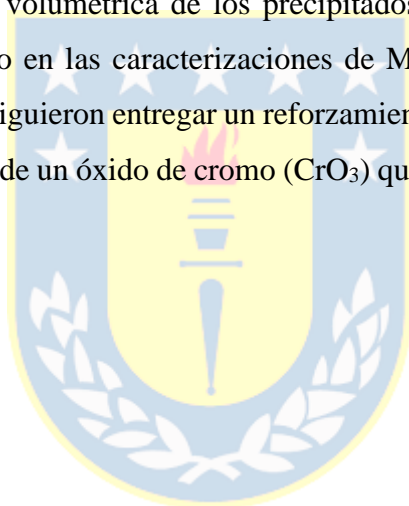


Figura n° 62: Difractogramas de muestra C1 para pieza solubilizada, recocido de 6 y 12 horas.

Por otro lado, mediante la figura n° 63 se observó el difractograma para la muestra C2 en la pieza solubilizada en donde se encontró Fe- α , TiNi y TiC, lo cual apoya al por qué se debió la disminución de medición en el ensayo de Microdureza para la pieza de 6 horas de recocido. Anteriormente se realizó la alusión de un posible proceso de solubilización incompleta, en donde mediante las figuras n° 52 y n° 53 se visualizaron carburos ricos en Titanio y el difractograma entrega la presencia de TiNi, en donde el proceso de solubilización se efectúa para disolver precipitados metaestables provenientes de la solidificación. Estos antecedentes ayudaron a la comprensión del proceso sucedido, en donde durante el recocido isotérmico de 6 horas pareció haber un mecanismo competitivo entre las fuerzas impulsoras de los precipitados de equilibrio y la disolución de los precipitados metaestables. Además, la diferencia entre los peaks asociados a la ferrita entre la presente en 2θ 45° y 2θ 80° es que la primera se encontró asociada a la matriz ferrítica y la segunda se involucró en la formación de precipitados.

En cuanto a la pieza de 6 horas y la disminución de los peaks de ferrita, esta se debió a la formación de distintos precipitados a expensas del Fe. De hecho, se encontraron precipitados ricos en Fe-Cr-C. Producto del bajo porcentaje de Carbono presente en el precipitado, el Software X'pert HighScore Plus solo reportó al precipitado FeCr, los cuales presentaron los mismos planos cristalinos que la matriz, por lo tanto, no fue reportado en el difractograma, sin embargo, a través de la figura n° 57 se visualizaron por medio de los EDS puntuales efectuados [80-82].

Finalmente, en la pieza de 12 horas de recocido se incrementó considerablemente la ferrita de la matriz, atribuyendo el aumento de la fracción volumétrica de los precipitados ricos en Fe (Fe-Cr-C). De igual manera, los demás peaks incrementaron según el aumento de las fracciones volumétricas de cada precipitado presente como lo es el $Ti_2(C,N)$, TiNi y TiC. Al tener un mayor porcentaje de fracción volumétrica de los precipitados se vio afectada la resistencia mecánica, lo cual se evidenció en las caracterizaciones de Macro, Micro y Nanodureza, en donde los precipitados no consiguieron entregar un reforzamiento a la matriz. El difractograma alcanzó a percibir la presencia de un óxido de cromo (CrO_3) que indicó el inicio del proceso de corrosión en la pieza.



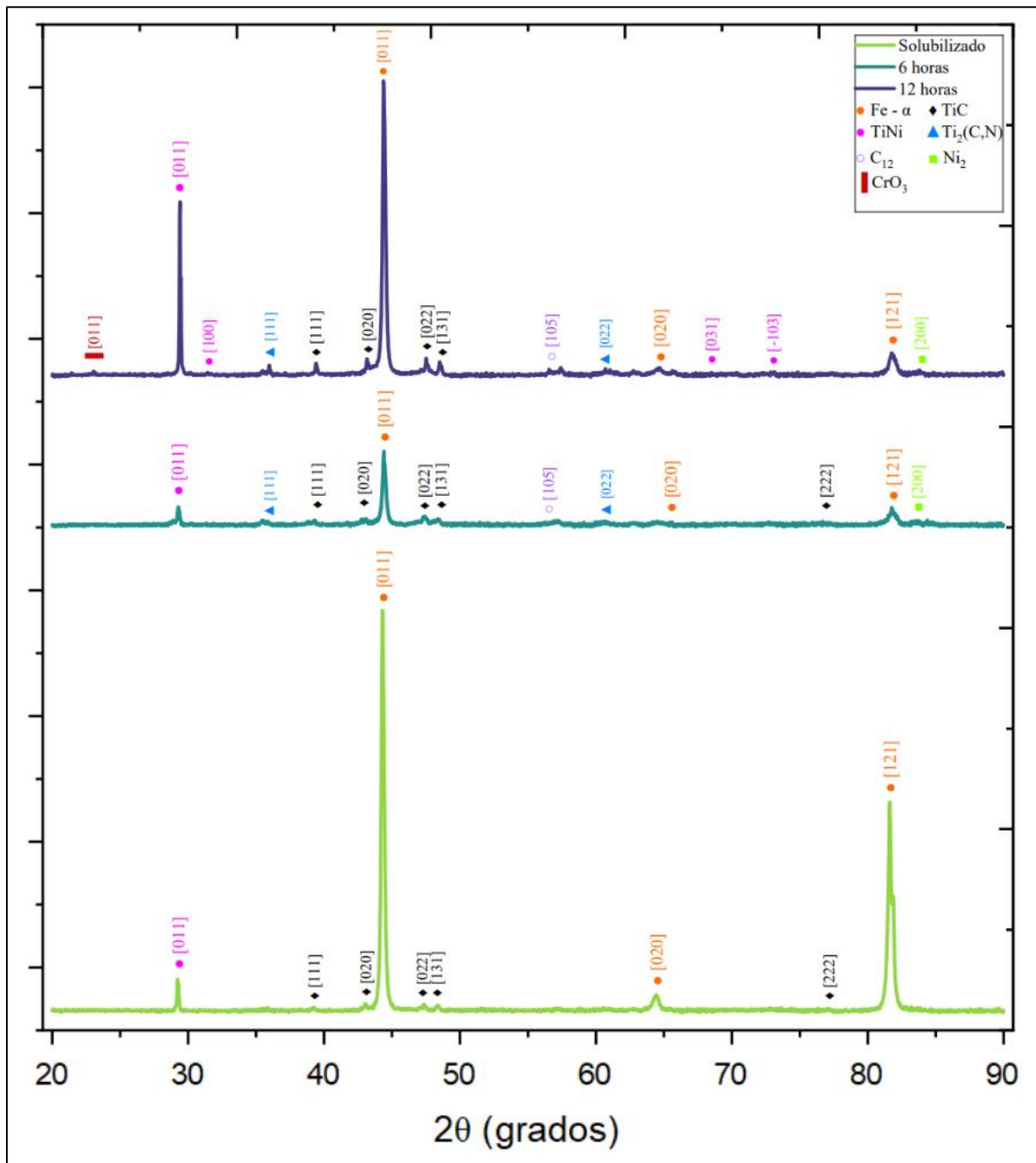


Figura n° 63: Difractogramas de muestra C2 para pieza solubilizada, recocido de 6 y 12 horas.

6. Conclusiones

Mediante el trabajo desarrollado se realizó la investigación de la formación de la fase Laves en sistemas Fe-Cr-X-Ni-Al, donde X podía ser Nb, Ti, Mo o W, junto con el estudio microestructural y la respuesta mecánica de acuerdo con el reforzamiento adquirido por medio del mecanismo de endurecimiento por precipitación.

La implementación de la metodología CALPHAD y el Software Thermo-Calc entregaron herramientas a través de simulaciones para el diseño de las aleaciones y así lograr conocer el comportamiento y mejorar sus respuestas en para procesos posteriores.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente se obtuvieron las siguientes conclusiones:

Muestra C1:

En la modelación termodinámica y cinética se presentó la formación de la fase Laves del tipo C14 con una estequiometría Fe_2Nb , la cual se consiguió en las piezas analizadas (6 y 12 horas de recocido), producto de la alta fuerza impulsora que adquiere la muestra debido a la adición de Nb al sistema. Esto respalda lo observado a través del análisis microestructural SEM-EDS, cuya presencia se encontró en carburos de Niobio, concluyendo que su precipitación se efectuó a expensas del carburo. Por otro lado, al tener una baja fracción volumétrica, el análisis DRX no entregó información relevante de su presencia, sin embargo, encontró carburos tipo Nb_2C , los cuales se asoció a la fase Laves, ya que se encontró ubicado en conjunto.

Por medio de las caracterizaciones mecánicas (Macro, Micro y Nanodureza) se concluyó la existencia de un mecanismo de endurecimiento por precipitación al mostrar una tendencia de incremento de dureza en la pieza de 6 horas de recocido para una posterior disminución en las piezas continuas (270 HV, 331,14 HV y 577,1 HV).

Adicionalmente, ninguna de las caracterizaciones mecánicas logró permitir conocer el rol de la fase Laves en el mecanismo de endurecimiento por precipitación.

Muestra C2

La modelación termodinámica y cinética entregó información sobre la formación de la fase Laves del tipo Fe_2Ti , junto con la presencia de carburos y carbonitruros de Titanio, quienes son estables a altas temperaturas, sin embargo, por medio de las caracterizaciones

microestructurales, SEM-EDS y DRX, solo se observaron los últimos precipitados mencionados, siendo ellos los principales responsables del mecanismo de endurecimiento por precipitación.

En cuanto a las caracterizaciones mecánicas (Macro, Micro y Nanodureza) presentaron una tendencia similar a la muestra C1, en donde la pieza de 6 horas de recocido incrementa en su módulo de dureza y posteriormente disminuye en los siguientes tiempos de recocido, con excepción en el ensayo de Microdureza, donde dicha pieza mostró una disminución desde 298,47 HV (pieza solubilizada) hasta los 279,93 HV (pieza en cuestión), para luego volver a la tendencia con un incremento sustancial hasta los 369,05 HV. El comportamiento descrito se asoció a la presencia de precipitados metaestables provenientes del tratamiento de solubilizado junto con la competitividad de los precipitados formados durante el tratamiento de recocido isotérmico, lo cual, provocó la disminución de la medición de dureza.

Muestra C3

De la modelación termodinámica y cinética, se predijo la nula formación de fase Laves para los tiempos de recocido isotérmico producto de la alta barrera energética para la nucleación tanto en LG como en dislocaciones, lo cual provocó que su velocidad de nucleación sea considerada como nula.

Por otra parte, en la caracterización de Microdureza, se observa un incremento de dureza en la misma pieza (6 horas de recocido), continuando con resultados cercanos, llegando a concluir que no existe un mecanismo de endurecimiento por precipitación durante el tiempo.

Muestra C4

La modelación termodinámica y cinética nos indicó la formación de la fase Laves, considerando velocidades de nucleación altas con respecto al tiempo de recocido.

En la caracterización de Macro dureza, se alcanzó un incremento de dureza distinto a las muestras anteriores, ya que el incremento mencionado se obtuvo a las 12 horas de recocido, posteriormente presenta un comportamiento similar con disminuciones a lo largo del tiempo. Sin embargo, la pieza de 30 horas presenta un incremento, lo cual, nos indica que la pieza de 24 horas puede contar con precipitados metaestables, quienes disminuyeron el módulo de dureza.

7. Referencias

1. J. Hald, “Metallurgy and creep properties of new 9-12 % Cr steels,” *Steel Res.*, Vol. 67, **1996**, 369–374.

2. N. Zavaleta-Gutierrez, H. De Cicco, C. Danón, “Influence of tempering time at 780 °C on the creep resistance of ASTM A335 P91 steel”, *Revista Materia*, Vol. 23, **2018**.

<https://doi.org/10.1590/S1517-707620180002.0359>

3. W. Yan, W. Wang and et al, “9-12 Cr Heat-Resistant Steels”, Springer- Science Business Media, **2015**, 1-15.

4. M. Taneike, K. Sawada, F. Abe, “Effect of carbon concentration on precipitation behavior of M₂₃C₆ carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr steel during heat treatment” *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 35A, **2004**, 1255–1262.

5. Fujio Abe, “Strengthening Mechanisms in Creep of Advanced Ferritic Power Plant Steels Based on Creep Deformation Analysis”, *Advanced Steels*, **2011**.

https://doi.org/10.1007/978-3-642-17665-4_42

6. G. Dimmler, P. Weinert and et al, “Quantification of the Laves phase in advanced 9-12%Cr Steels using a standard SEM”, *Mater. Charact.*, **2003**, 51, 341-352.

<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.02.003>

7. W. Yan, W. Wang and et al, “9-12 Cr Heat-Resistant Steels”, Springer- Science Business Media, **2015**, 65-80.

8. F. Stein, Andreas Leineweber, “Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties”, *J mater Sci*, **2021**; 56, 5321-5427.

<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05509-2>

9. D.J. Thomas, “Intermetallics: Laves Phases”, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, **2001**; 2, 4205-4213.

<https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00739-7>

10. K.S. Kumar, P.M. Hazzledine, “Polytypic transformations in Laves phases”, *Intermetallics*, **2004**; 12, 763-770.

<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.02.017>

11. E. Parthé, “A contribution to the graphical presentation of geometrical relationships in simple crystal structures”, *Zeitschrift fur Kristallographie*, **1960**; 115, 52-79.

<https://doi.org/10.1524/zkri.1961.115.1-2.52>

12. Y. Komura, K. Tokunaga, “Structural Studies of Stacking Variants in Mg-Base Friauf-Laves Phases”, *Acta Crystallogra, Sect B: Struct Sci*, **1980**; B36, 1548-1554.

<https://doi.org/10.1107/S0567740880006565>

13. F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, “Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability”, *Intermetallics*, **2004**; 12, 713-720.

<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.02.010>

14. J.H. Zhu, C.T. Liu, L.M. Pike, P.K. Liaw, “Enthalpies of formation of binary Laves phases”, *Intermetallics*, **2002**; 10, 579-595.

[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00030-4)

15. C.T. Liu, J.H. Zhu, M.P. Brady, C.G. McKamey, L.M. Pike, “Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys”, *Intermetallics*, **2000**; 8, 1119-1129.

[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00109-6](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00109-6)

16. C.D. Rabadia, Y.J. Liu, L.Y. Chen, S.F. Jawed, L.Q. Wang, H. Sun and L.C. Zhang, “Deformation and strength characteristics of Laves phases in titanium alloys”, *Mater. Design*, **2019**; 179, 107891.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107891>

17. N. Fujita, K. Ohmura, A. Yamamoto, “Changes of microstructure and high temperature properties during high temperature service of Niobium added ferritic stainless steels”, Mater. Sci. Eng. A, **2003**; 351, 272-281.

[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00831-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00831-6)

18. Gabriele Cacciamani, “An introduction to the CALPHAD method and the compound energy formalism (CEF)”, Technol. Metal. Mater. Miner., **2016**; 13,16-24.

<http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1048>

19. The CALPHAD Methodology, Thermo-Calc Software (**2024**) Recuperado de

<https://thermocalc.com/about-us/methodology/the-calphad-methodology/>

20. D. Jiménez Valencia, “Aplicación de la metodología CALPHAD para el estudio de los aspectos termodinámicos del proceso de fabricación de Clinker de cemento Portland”, Universidad NACIONAL de Colombia, Medellín, **2015**; 43-49.

<https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/56129/1036932329.2015.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

21. Ohtani Hiroshi, “The CALPHAD Method”, Mater. Meas. Methods, **2006**; 1001-1030.

https://doi.org/10.1007/978-3-540-30300-8_20

22. A. García-Agúndez Blanco, “El método CALPHAD y su aplicación para el cálculo de diagramas de fases de aleaciones binarias de dos y tres fases”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Sevilla, España, **2001**. Recuperado de

<https://www.google.cl/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwja2drlrNCDAxWDnpUCHUF6CzUQFnoECA0QAQ&url=https%3A%2F%2Fidus.us.es%2Fbitstream%2Fhandle%2F11441%2F115261%2FTFG-3420-GARCIA-AGUNDEZ.pdf%3Fsequence%3D1%26isAllowed%3Dy&usg=AOvVaw3E0dLLH3GXmihSJiMixouT&opi=89978449>

23. K. Santhy, K.C. Hari Kumar, “Thermodynamic modelling of magnetic Laves phase in Fe-Ti system using first principle method”, Intermetallics, **2021**, 128, 106978.

<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106978>

24. J. Pavlů, J. Vestal, M. Sob,” Thermodynamic modeling of Laves phases in the Cr-Hf and Cr-Ti systems: Reassessment using first-principles results”, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, **2010**, 34, 215-221.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2010.03.003>

25. A. Kipelava, A. Belyakov, R. Kaibyshev, “Laves phase evolution in a modified P911 heat resistant steel during creep at 923 K”, Mater. Sci. Eng. A, **2012**; 532, 71-77.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.064>

26. E. Tkachev and et al,” Creep strength breakdown and microstructure in a 9%Cr steel with high B and low N contents”, Mater. Sci. Eng. A, **2020**, 772, 138821.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138821>

27. Jana Pöpperlová and et al, “Impact of Tungsten on Thermomechanically Induced Precipitation of Laves Phase in High Performance Ferritic (HiperFer) Stainless Steels”, Appl. Sci, **2020**, 10, 4472.

<https://doi.org/10.3390/app10134472>

28. D.A. Porter and K.E. Easterling, “Phase Transformation in Metals and Alloys”, Springer-Science Business Media, Segunda Edición, **1992**, 196-200.

29. R. W. Balluffi, Samuel M. Allen and W. Craig Carter, “Kinetics of materials”, Wiley-Interscience, Segunda Edición, **2005**, 477-484.

30. S.Y. Hu and L.Q. Chen, “Solute segregation and coherent nucleation and growth near a dislocation-A phase-Field model integrating defect and phase microstructures”, Acta mater, **2001**, 49, 463-472.

[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00331-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00331-1)

31. C. Navascués and P. Tarazona, “Contact angle and line tension dependence on curvature”, Chem. Phys. Lett., **1981**; 82, 3.

[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(81\)85446-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85446-2)

32. D.A. Porter and K.E. Easterling, “Phase Transformation in Metals and Alloys”, Springer-Science Business Media, Segunda Edición, 1992, 263-273.

33. R. W. Balluffi, Samuel M. Allen and W. Craig Carter, “Kinetics of materials”, Wiley-Interscience, Segunda Edición, **2005**, 459-460.

34. J. D Robson, “Modelling of Carbide and Laves Phase Precipitation in 9-12wt% Chromium Steels”, Universidad de Cambridge, Cambridge, Inglaterra, (1996).

35. K.F. Kelton, A.L. Greer, “Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology”, Pergamon Materials Series, Primera Edición, **2010**, 166-222

[https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(09\)01506-5](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(09)01506-5)

36. G. R, Love, “Dislocation pipe diffusion”, Acta Metall., **1964**; 12, 731-737.

[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(64\)90220-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(64)90220-2)

37. H, Mehrer, “Diffusion in Solids”, Springer, Primera Edición, **2007**, 583-591.

38. K.H. Jürgen Buschow, R.W. Cahn and et al”, Encyclopedia of Materials: Science and Technology”, Segunda Edición, **2001**, 3836-3843.

<https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00683-5>

39. H. Lu, H. Guo, Y. Luo and et al,” Microstructural evolution, precipitation and mechanical properties of hot rolled 27Cr-4Mo-2Ni ferritic steel during 800 °C aging”, Mater. Design., **2018**, 160, 999-1009.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.039>

40. F. Javaid, H. Pouriayevali, K. Durst, “Dislocation-grain boundary interactions: recent advances on the underlying mechanisms studied via nanoindentation testing”, J. Mater. Res., **2021**, 36, 2545-2557.

<https://doi.org/10.1557/s43578-020-00096-z>

41. M.P Sello, W.E. Stumpf, “Laves phase precipitation and its transformation kinetics in the ferritic stainless steel type AISI 441”, Mater. Sc. & Engineering A, **2011**; 528, 1840-1847.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.090>

42. K. C. Russell, "Grain Boundary nucleation kinetics", *Acta Metallurgica*, **1969**, 17, 1123-1131.

[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(69\)90057-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90057-1)

43. H. Liu, L. Wei, M. Ma, J. Zheng, L. Chen, R.D.K Misra, "Laves phase precipitation behavior and high-temperature strength of W-containing ferritic stainless steel", *J. Mater. Res.*, **2020**; 9, 2127-2135.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.043>

44. T. Juuti, L. Rovatti, A. Mäkelä, L.P. Karjalainen, D. Porter, "Influence of long heat treatments on the Laves phase nucleation in a type 444 ferritic stainless steel", *J. of Alloys and Compounds*, **2014**; 616, 250-256.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.201>

45. M. Griffiths "Crystal Orientation and Dislocation Slip", *Metals*, **2023**,13,1950.

<https://doi.org/10.3390/met13121950>

46. L. Korcakova, J. Hald and M. Somers," Quantification of Laves phase particle size in 9CrW steel", *Mater. Charact.*", **2001**, 47, 111-117.

[http://dx.doi.org/10.1016/S1044-5803\(01\)00159-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1044-5803(01)00159-0)

47. J. Hald, L. Korcakova, "Precipitate Stability in Creep Resistant Ferritic Steels- Experimental Investigations and Modelling", *ISIJ International*, **2003**, 43, 420-427.

48. J. Hald, "Microstructure and long-term creep properties of 9-12% Cr steels", *Science Direct*, **2008**, 85, 30-37.

<https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2007.06.010>

49. M. Sello, "The Laves phase embrittlement of ferritic stainless steel type AISI 441", Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Pretoria, Republic of South Africa, **2009**.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.058>

50. A. Bjärbo, "Computer simulation of growth and coarsening of Laves phase in a modified 12% chromium steel", *Scand. J. Metall.*, **2003**,32, 94-99.

<https://doi.org/10.1034/J.1600-0692.2003.00622.X>

51. Precipitation Strengthening, Learn Metallurgy (2021) Recuperado de

[Precipitation Strengthening | Strengthening Mechanisms | Mechanical Metallurgy \(learnmetallurgy.com\)](#)

52. A. Kipelova, A. Belyakov, R. Kaibyshev, “Laves phase evolution in a modified P911 heat resistant steel during creep at 923 K”, Mater. Sc. & Engineering A, **2012**, 532, 71-77.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.064>

53. Z. Sun, P.D. Edmondson, Y. Yamamoto, “Effects of Laves phase particles on recovery and recrystallization behaviors of Nb-containing FeCrAl alloys”, Acta Mater., **2018**, 144, 716-727.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.027>

54. X. Wang, A. Zhao, Z. Zhao and et al, “Mechanical properties and characteristics of nanometer-sized precipitates in hot-rolled low-carbon ferritic steel”, In. J. Miner Metall. Mater, **2014**, 21, 266-272.

<https://doi.org/10.1007/s12613-014-0904-y>

55. D. Raabe, B. Sun, A. Da Silva and et al, “Current Challenges and Opportunities in Microstructure-Related Properties of Advanced High-Strength Steels”, Metall. Mater. Trans. A, **2020**, 51A, 5517- 5586.

<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05947-2>

56. Capítulo 2, Universidad de Sevilla. Recuperado de

https://www.google.cl/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjw3ZHnyY-FAxVBO7kGHan_BFsQFnoECDEQAQ&url=https%3A%2F%2Fbiblus.us.es%2Fbibing%2Fproyectos%2Fabreproy%2F4924%2Ffichero%2FCapitulo%2B2.pdf&usg=AOvVaw1MM8m39nL9srwz7CvWkReL&opi=89978449

57. M. Yang, Y. Pan, F. Yuan and et al, “Back stress strengthening and strain hardening in gradient structure”, Mater. Res. Lett., **2016**, 3,145-151.

<https://dx.doi.org/10.1080/21663831.2016.1153004>

58. ASTM E3, “Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens”, USA, **2017**.
59. ASTM E18, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”, USA, **2013**.
60. ASTM E407, “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys”, USA, **2015**.
61. ASTM E384, “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials”, USA, **2022**.
62. ISO 14577, “Metallic materials, Instrumented indentation test for hardness and materials parameters”, Suiza, **2015**.
63. Técnicas de Nuestro Microscopio, MEB, Recuperado de https://mebcbi.azc.uam.mx/?page_id=369
64. Difracción de rayos X, Introducción, Universidad Politécnica de Cartagena, **1998**. Recuperado de https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
65. HighScore (Plus) Quick Start Guide, Malvern Panalytical, **2022**. Recuperado de <https://www.malvernpanalytical.com/es/learn/knowledge-center/user-manuals/highscoreplusquickstartguideen>
66. S. Kumar, S. Sirohi, J.G. Thakare and et al, “Role of Mo in the nucleation of intermetallic Laves phase”, Mater. Today: Proc., **2021**, 38, 2781-2791.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.734>
67. N. Oono, H. Nitta and Y. Iijima, “Diffusion of niobium in α -iron”, Mater. Trans. JIM, **2003**, 10, 2078-2083.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2078>
68. Md. Billah, M.S. Rabbi, K. Rahman and et al, “Temperature and strain rate dependent tensile properties of titanium carbide/nitride MXenes”, Mater. Chem. Phys., **2024**, 312, 128581.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128581>
69. T. Jia and M. Militzer, “The effect of Solute Nb on the Austenite-to-Ferrite Transformation”, Metall. Mater. Trans. A, **2015**, 46A, 614-621.

<https://doi.org/10.1007/s11661-014-2659-5>

70. M.I. Isik, A. Kostka, G. Eggeler, “On the nucleation of Laves phase particles during high-temperature exposure and creep of tempered martensite ferritic steels”, *Acta Materialia*, **2014**; 81, 230-240.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.008>

71. W. Yan, W. Wang and et al, “9-12 Cr Heat-Resistant Steels”, Springer- Science Business Media, **2015**, 10-37.

72. S. Vob, F. Stein, M. Palm and et al, “Composition Dependence of the Hardness of Laves Phases in the Fe-Nb and Co-Nb Systems”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2009**, 1128.

<https://doi.org/10.1557/proc-1128-u08-05>

73. M.I. Isik, A. Kostka, V.A. Yardley and et al, “The nucleation of Mo-rich Laves phase particles adjacent to $M_{23}C_6$ micrograin boundary carbides in 12% Cr tempered martensite ferritic steels”, *Acta Mater.*, **2015**, 90, 94-104.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.027>

74. N. Takata, H. Ghassemi-Armaki. M. Takeyama and et al, “Nanoindentation study on solid solution softening of Fe-rich Fe_2Nb Laves phase by Ni in Fe-Nb-Ni ternary alloys”, *Intermetallics*, **2016**, 70, 7-16.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.003>

75. M. Sello, “The Laves phase embrittlement of ferritic stainless steel type AISI 441”, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Pretoria, Republic of South Africa, **2009**, 101-107.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.058>

76. V. Hoppe, A. Gibas and W. Grzegorzczuk et al, “Experimental study of Fe-Ni-Cr system”, *Interdisciplinary Journal of Engineering Sciences*, **2019**, 7, 1-9.

http://ijes.pwr.wroc.pl/Vol-VII/No-1/VII-p1-9_Hoppe.pdf

77. M. Tokizane, Y. Okada and I, Tamura, “The Growth of Fe_2Ti -Laves Phase Precipitates in Fe-Ti Alloy during Aging”, *Transactions ISIJ*, **1972**, 12, 276-282.

<https://doi.org/10.2355/isiinternational1966.12.276>

78. F. Löffler, M. Palm and G. Sauthoff, “Iron-Rich Iron-Titanium-Silicon Alloys with Strengthening Intermetallic Laves Phase Precipitates”, *Mater. Technol.*, **2004**, 75, 766-772.

<https://doi.org/10.1002/srin.200405840>

79. R. Yamagata, J. Nakamura, T. Itoi and et al., “Site-occupation and structure relaxation behavior of C14-type stoichiometric and iron-rich Fe₂Nb Laves phases with addition of aluminum or chromium”, *Mater. Charact.*, **2023**, 206, 113447.

<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113447>

80. S.K. Michelic, D. Loder, T. Reip and et al., “Characterization of TiN, TiC and Ti(C,N) in titanium-alloyed ferritic chromium steels focusing on the significance of different particle morphologies”, *Mater. Charact.*, **2015**, 100, 61-67.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2014.12.014>

81. H. Du, D. Xia, C. Shang and et al., “Titanium Nitride and Niobium Carbide in the Ferritic Stainless Steel and the Influence to Casting Macrostructure”, *Mater. Sci. Forum*, **2019**, 944, 322-328.

<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.944.322>

82. K.W. Andrews, D.J. Dyson, S.R. Keown, “Interpretation of electron diffraction patterns”, Springer-Science Business Media, Primera Edición, **1967**.

83. V. Vergara, “Transformaciones de Fases”, Departamento de Metalurgia, Universidad de Concepción, Chile, **1984**, 80-109.

Anexos

Anexo n° 1

Tabla n° 13: Valores asociados a la energía de interfase, energía de deformación de malla y el grado de desajuste dependiendo del tipo de interfase presente. Para los cálculos obtenidos, se implementó la fórmula de deformación de malla, $\epsilon_d = 6G\delta^2$, donde G será el módulo de cizalladura, en este caso fue de un valor de 64 GPa para aceros 9 - 12% Cr [83].

Tipo de interfase	Energía de interfase (σ) [$\frac{J}{m^2}$]	Energía de deformación de malla (ϵ_d) [$\frac{J}{m^3}$]	Grado de desajuste (δ)
Coherente	0 - 0.20	0 - 9.6×10^8	0 - 0.05
Semicoherente	0.20 - 0.50	9.6×10^8 - 1.53×10^{10}	0.05 - 0.20
Incoherente	0.50 - 1.00	-	0.20 - 1.00

Anexo n° 2

Tabla n° 14: Composición química Acero Superferrítico.

%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%Nb	%Ti	%N	%Si	%Mn	%P	%S	%Fe
0,015	27,57	1,98	3,72	0,05	0,37	0,14	0,016	0,4	0,23	0,022	0,002	Bal

Anexo n° 3

Tabla n° 15: Composición química Acero Ferrítico.

% C	% Cr	% Mo	% W	% Fe
0,106	8,96	0,47	1,84	Bal

Anexo n° 4**Tabla n° 16:** Mediciones de ensayo Microdureza de muestra C1 para piezas solubilizada y 6, 12, 24 y 30 horas.

C1 Solubilizado			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	17.82	17.73	293,4
Número 2	19.50	18.01	263,5
Número 3	18.70	17.54	282,3
Número 4	16.76	16.76	329,6
Número 5	16.78	17.39	317,6
Número 6	19.29	19.67	244,3
Número 7	17.18	18.64	289
Número 8	18.56	18.55	269,3
Número 9	19.52	20.23	234,7
Número 10	21.09	21.09	208,4
Número 11	18.21	18.20	279,7
Número 12	16.55	19.16	290,8
Promedio			276,46

C1 Isotérmico 6 horas			
Mediciones	D1	D2	HV
Número 1	15.51	17.46	341,1
Número 2	16.12	17.46	328,9
Número 3	17.52	16.31	324
Número 4	15.28	16.72	362,1
Número 5	16.30	16.91	332,2
Número 6	17.41	16.39	324,6
Número 7	17.77	16.70	312,1
Número 8	16.30	16.02	355
Número 9	17.02	16.40	332
Número 10	17.37	17.82	299,4
Número 11	17.60	18.05	291,8
Número 12	16.39	15.35	363,5
Promedio			331,14

C1 Isotérmico 12 horas			
Mediciones	D1	D2	HV
Número 1	22.32	20.91	198,4
Número 2	18.43	17.27	291
Número 3	17.39	16.27	327,3
Número 4	16.98	17.95	303,9
Número 5	17.57	17.14	307,8
Número 6	15.46	16.47	363,7
Número 7	17.96	18.53	278,5
Número 8	17.78	16.82	309,7
Número 9	16.68	15.84	350,6
Número 10	17.05	17.74	306,4
Número 11	18.17	17.14	297,4
Número 12	18.24	16.13	313,9
Promedio			309,96

C1 Isotérmico 24 horas			
Mediciones	D1	D2	HV
Número 1	20.89	18.51	238,9
Número 2	20.87	19.35	229,2
Número 3	20.17	17.85	256,5
Número 4	19.44	17.91	265,8
Número 5	20.22	18.48	247,6
Número 6	20.54	18.89	238,5
Número 7	19.54	18.34	258,4
Número 8	18.87	19.72	249
Número 9	18.60	18.87	264,1
Número 10	20.58	18.05	248,5
Número 11	19.48	16.86	280,8
Número 12	18.84	19.17	256,7
Promedio			252,4

C1 Isotérmico 30 horas			
Mediciones	D1	D2	HV
Número 1	18.59	17.20	289,5
Número 2	18.72	15.36	319,3
Número 3	19.20	18.44	261,7
Número 4	15.88	17.50	332,8
Número 5	17.33	18.41	290,3
Número 6	18.60	18.73	266,1
Número 7	19.56	17.19	274,6
Número 8	18.70	18.92	262
Número 9	18.42	18.93	265,8
Número 10	19.49	16.48	286,6
Número 11	19.28	17.62	272,3
Número 12	17.54	17.54	266
Promedio			279,25

Anexo n° 5**Tabla n° 17:** Mediciones de ensayo Microdureza de muestra C2 para piezas solubilizada y 6, 12, 24 y 30 horas.

C2 Solubilizado			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	17.95	17.08	302,2
Número 2	17.01	17.90	304,3
Número 3	16.86	16.98	323,8
Número 4	22.34	22.34	199,4
Número 5	17.85	17.73	292,9
Número 6	17.26	16.96	316,7
Número 7	18.06	16.55	309,6
Número 8	18.24	17.00	298,6
Número 9	17.03	17.00	320,2
Número 10	17.81	17.72	293,7
Número 11	19.06	18.22	266,8
Número 12	18.07	18.34	279,7
Promedio			298,47

C2 Isotérmico 6 horas			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	17.19	17.30	311,7
Número 2	18.70	16.57	298,1
Número 3	19.37	20.05	238,6
Número 4	19.31	18.52	259,1
Número 5	21.60	21.60	198,7
Número 6	19.91	18.95	245,5
Número 7	18.91	18.68	262,4
Número 8	19.12	18.07	268,1
Número 9	19.45	17.35	273,8
Número 10	17.57	17.41	303,1
Número 11	17.40	15.36	345,5
Número 12	17.37	15.71	338,9
Promedio			279,93

C2 Isotérmico 12 horas			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	16.49	16.37	343,4
Número 2	16.73	16.06	344,9
Número 3	16.22	15.24	374,7
Número 4	15.39	15.13	398,1
Número 5	15.98	14.92	388,4
Número 6	15.26	16.07	377,8
Número 7	15.15	14.93	409,8
Número 8	16.19	15.45	370,4
Número 9	17.25	15.95	336,4
Número 10	15.43	15.55	386,4
Número 11	16.27	15.54	366,5
Número 12	16.34	16.69	339,9
Promedio			369,05

C2 Isotérmico 24 horas			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	17.68	17.28	303,4
Número 2	17.83	15.10	342
Número 3	16.60	16.74	333,6
Número 4	16.40	17.13	329,8
Número 5	16.06	15.65	368,8
Número 6	15.08	16.39	374,4
Número 7	14.57	16.72	378,8
Número 8	16.36	15.03	376,4
Número 9	18.10	15.97	319,5
Número 10	17.40	16.91	315
Número 11	16.82	17.29	318,7
Número 12	20.09	18.58	248
Promedio			338,16

C2 Isotérmico 30 horas			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	16.43	16.45	343
Número 2	18.08	16.90	303,1
Número 3	17.12	16.09	336,2
Número 4	18.37	18.04	279,7
Número 5	18.05	17.91	286,8
Número 6	15.45	17.62	339,1
Número 7	17.50	16.25	325,6
Número 8	15.79	15.79	353,2
Número 9	16.93	16.28	336,2
Número 10	17.44	16.95	313,5
Número 11	16.27	16.14	353
Número 12	16.88	15.61	351,8
Promedio			328,83

Anexo n° 6**Tabla n° 18:** Mediciones de ensayo Microdureza de muestra C3 para piezas solubilizada y 6, 12, 24 y 30 horas.

C3 Solubilizado			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	18.81	21.15	232,2
Número 2	19.55	21.04	225,1
Número 3	20.15	22.68	202,1
Número 4	18.97	20.40	239,2
Número 5	18.13	19.47	262,3
Número 6	20.06	18.02	255,7
Número 7	19.05	19.55	248,9
Número 8	19.36	20.48	233,6
Número 9	20.72	20.81	215
Número 10	21.38	21.35	203,1
Número 11	21.44	22.59	191,3
Número 12	21.29	24.17	179,4
Promedio			224,62

C3 Isotérmico 6 horas		
D1 (um)	D2 (um)	HV
18.77	19.03	259,5
17.82	17.55	296,4
20.95	23.08	191,3
18.11	18.31	279,6
18.69	17.34	285,6
19.66	15.28	303,7
17.67	16.41	319,3
17.41	16.99	313,4
18.33	17.29	292,3
18.32	18.22	277,7
17.63	18.18	289,2
18.51	19.95	250,7
Promedio		284,81

C3 Isotérmico 12 horas			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	18.63	17.08	290,8
Número 2	19.06	18.13	268,1
Número 3	17.96	16.85	306
Número 4	19.28	18.67	257,5
Número 5	19.08	18.30	265,4
Número 6	19.04	17.88	272
Número 7	18.44	16.68	300,6
Número 8	19.26	16.96	282,7
Número 9	19.91	17.92	259,1
Número 10	18.34	18.50	273,2
Número 11	17.37	16.33	326,5
Número 12	18.26	17.41	291,4
Promedio			280,93

C3 Isotérmico 24 horas		
D1 (um)	D2 (um)	HV
27.13	27.12	126
17.50	19.16	275,9
21.94	23.29	181,2
18.60	18.60	281,4
18.12	17.94	285,2
17.33	17.32	308,9
17.36	16.21	329,1
17.47	18.12	292,8
27.24	17.86	301
17.51	17.51	302,4
18.23	17.39	292,3
16.89	16.92	324,4
Promedio		284,55

C3 Isotérmico 30 horas			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	21.13	20.78	211,1
Número 2	19.61	19.69	240,1
Número 3	18.44	19.13	262,7
Número 4	17.02	17.94	303,4
Número 5	18.65	19.24	258,3
Número 6	17.36	19.27	276,4
Número 7	18.43	18.71	268,8
Número 8	18.43	18.38	273,7
Número 9	19.30	19.64	244,5
Número 10	20.49	20.13	224,7
Número 11	18.72	18.19	272,2
Número 12	18.29	19.11	265,1
Promedio			258,65

Anexo n° 7**Tabla n° 19:** Mediciones de ensayo Microdureza de muestra C4 para piezas solubilizada y 6, 12, 24 y 30 horas.

C4 Solubilizado			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	17.32	17.32	307,6
Número 2	19.62	18.94	249,4
Número 3	17.87	17.81	291,3
Número 4	20.56	20.50	219,9
Número 5	17.95	17.92	288,2
Número 6	17.45	17.99	195,2
Número 7	17.10	17.94	302
Número 8	17.98	19.34	266,2
Número 9	18.91	19.87	246,6
Número 10	19.32	19.80	242,3
Número 11	20.25	19.93	229,7
Número 12	18.70	21.08	234,3
Promedio			256,99

C4 Isotérmico 6 horas		
D1 (um)	D2 (um)	HV
24.48	24.24	156,2
18.27	20.11	251,7
17.42	16.44	323,4
18.96	17.05	286
20.32	20.32	224,5
14.13	12.70	515,2
21.39	20.52	211,1
15.72	16.27	362,4
18.61	16.89	294,2
17.41	17.41	308,3
16.95	16.68	327,9
17.22	18.00	298,9
Promedio		288,84

C4 Isotérmico 12 horas			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	19.40	18.76	254,6
Número 2	17.61	18.63	282,3
Número 3	18.40	17.57	286,6
Número 4	18.52	18.16	275,6
Número 5	19.25	17.79	270,3
Número 6	17.78	17.45	298,8
Número 7	19.56	17.94	263,7
Número 8	19.65	19.98	236,1
Número 9	19.40	20.44	233,6
Número 10	22.59	21.24	193
Número 11	18.12	18.06	283,3
Número 12	17.93	17.92	288,5
Promedio			267,46

C4 Isotérmico 24 horas		
D1 (um)	D2 (um)	HV
19.100	18.74	259
19.90	23.37	198
19.42	17.99	265
20.99	20.99	222,9
20.12	23.31	196,6
19.99	21.01	220,6
18.56	19.98	249,6
19.70	19.63	239,7
22.16	18.22	227,4
18.79	18.91	260,9
19.67	19.44	242,4
19.81	20.45	228,8
Promedio		235,34

C4 Isotérmico 30 horas			
Mediciones	D1 (um)	D2 (um)	HV
Número 1	20.00	21.35	215
Número 2	19.13	21.83	221
Número 3	20.14	21.12	217,8
Número 4	20.04	21.55	214,4
Número 5	20.89	22.37	198,1
Número 6	19.49	20.55	231,3
Número 7	21.54	21.39	201,2
Número 8	19.58	20.82	227,2
Número 9	22.06	21.58	194,7
Número 10	19.06	22.58	213,9
Número 11	19.89	20.74	224,6
Número 12	17.88	21.57	238,3
Promedio			218,4363636

Anexo n° 8

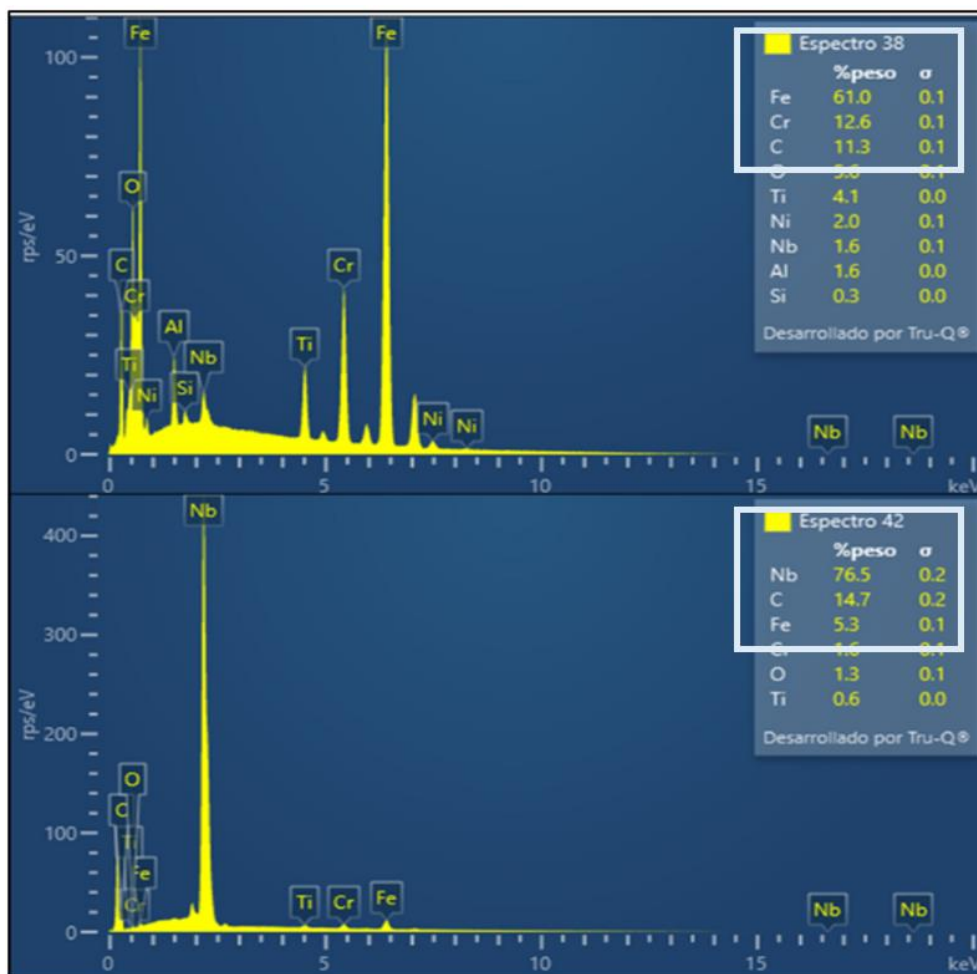


Figura n° 64: EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 43.

Anexo n° 9

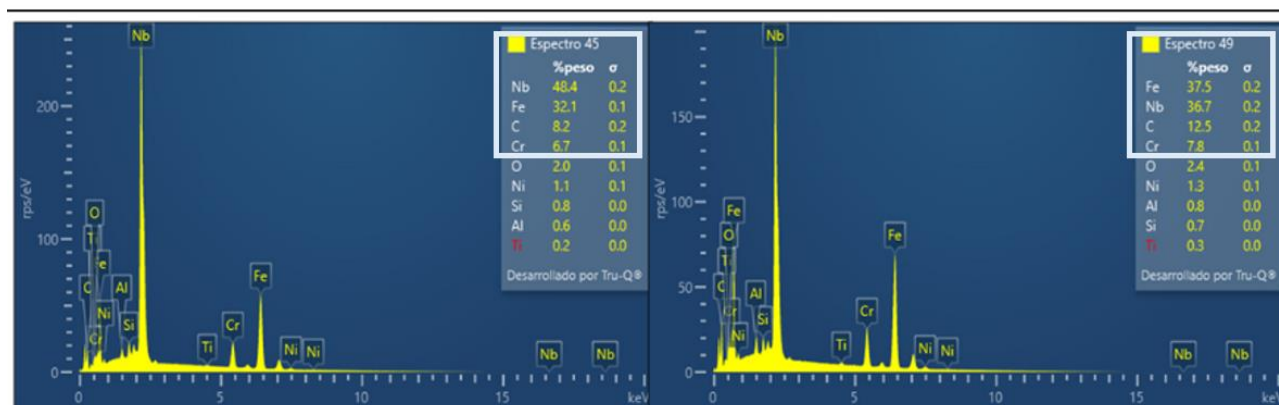


Figura n° 65: EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 44.

Anexo n° 10

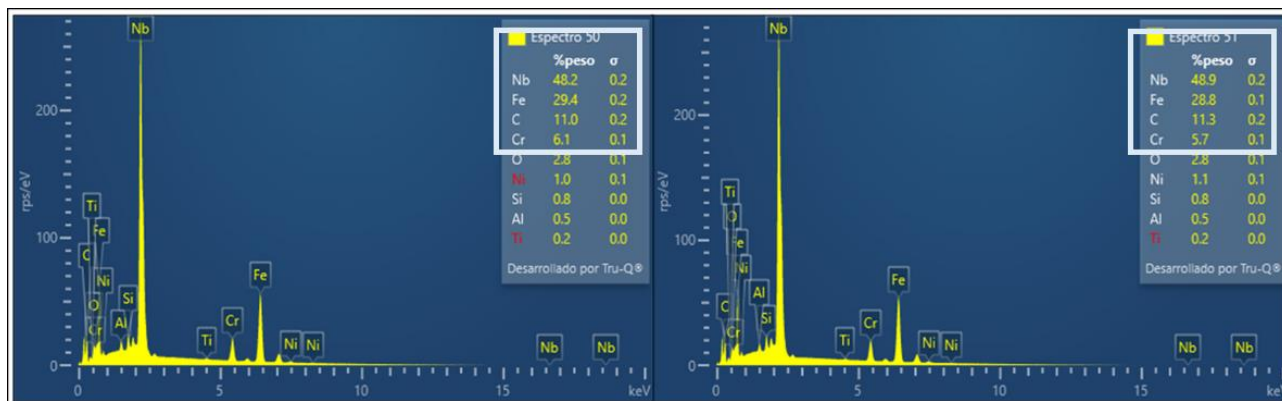


Figura n° 66: EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 45.

Anexo n° 11

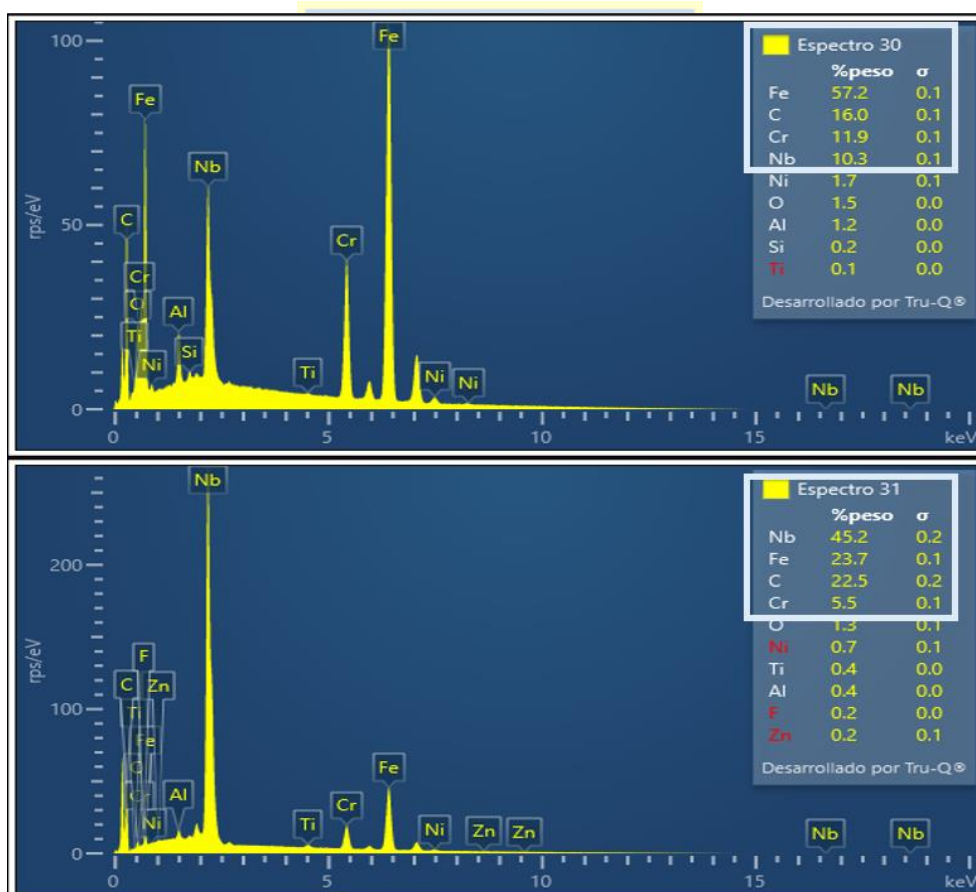


Figura n° 67: EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 50.

Anexo n° 12

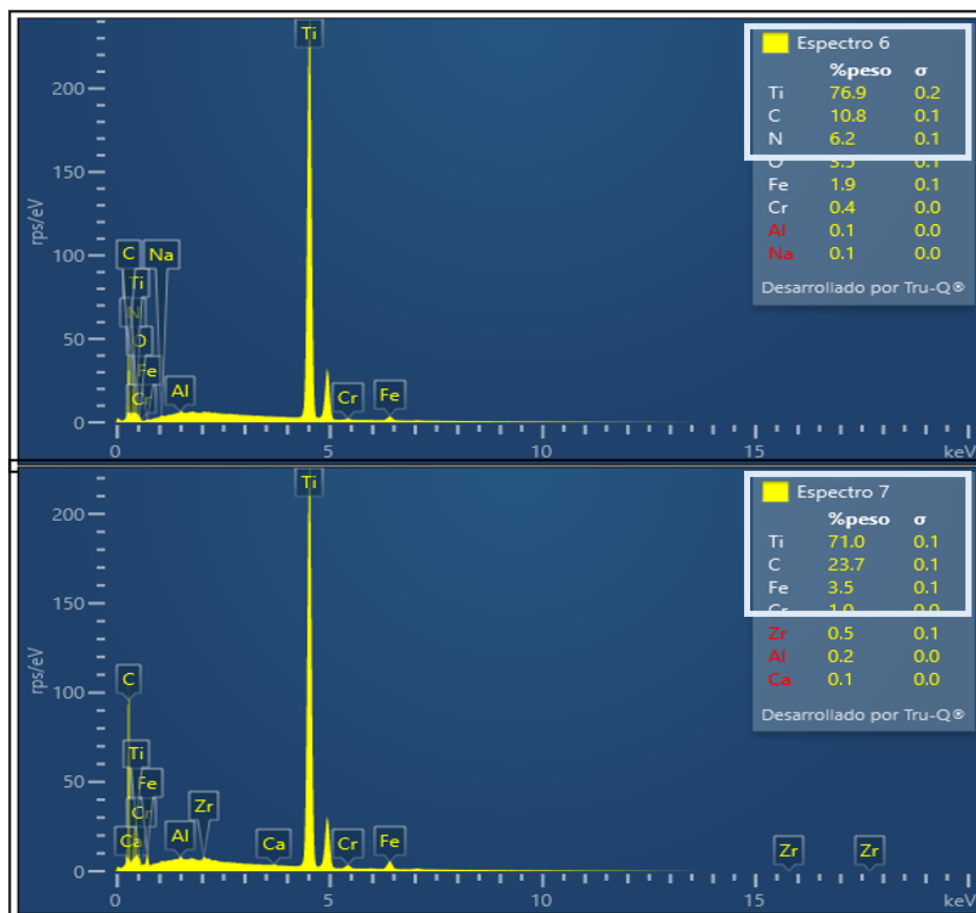


Figura n° 68: EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 53.

Anexo n° 13

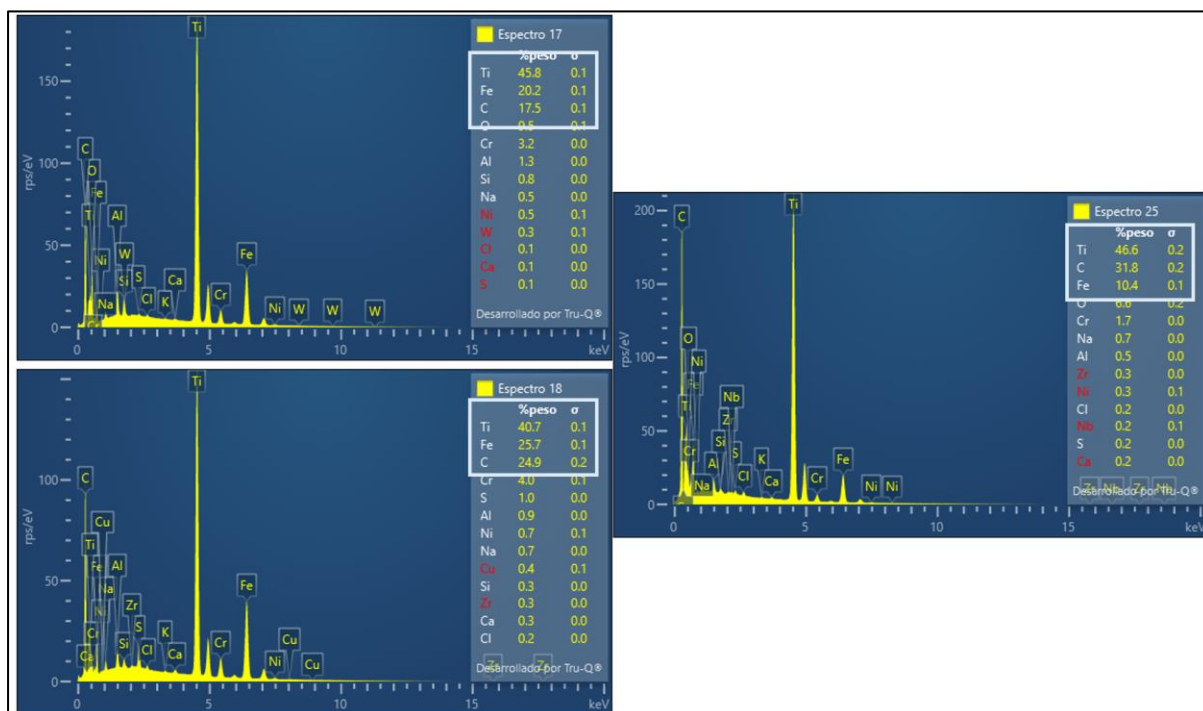


Figura n° 69: EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 55.

Anexo n° 14

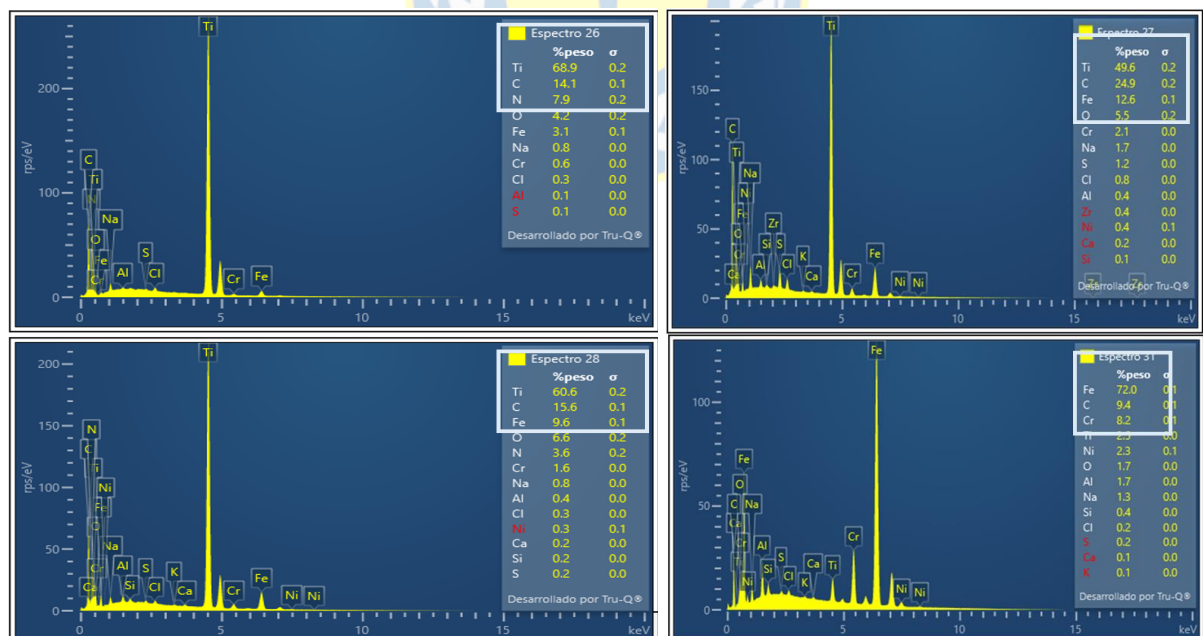


Figura n° 70: EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 56.

Anexo n° 15

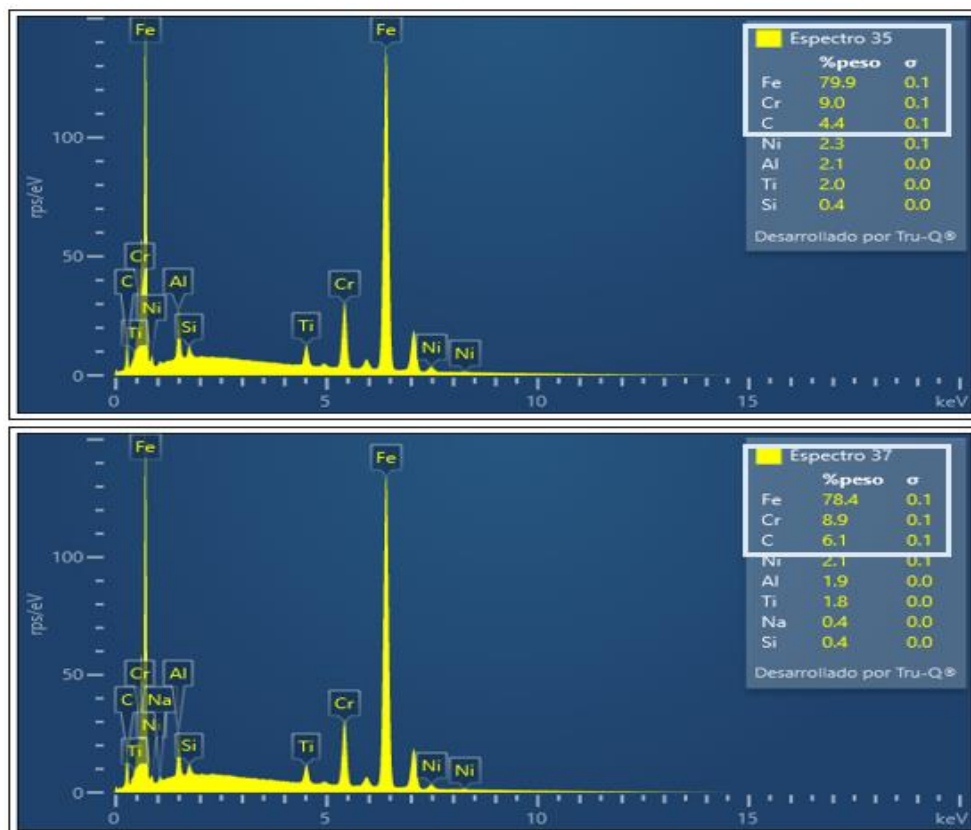


Figura n° 71: EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 57.

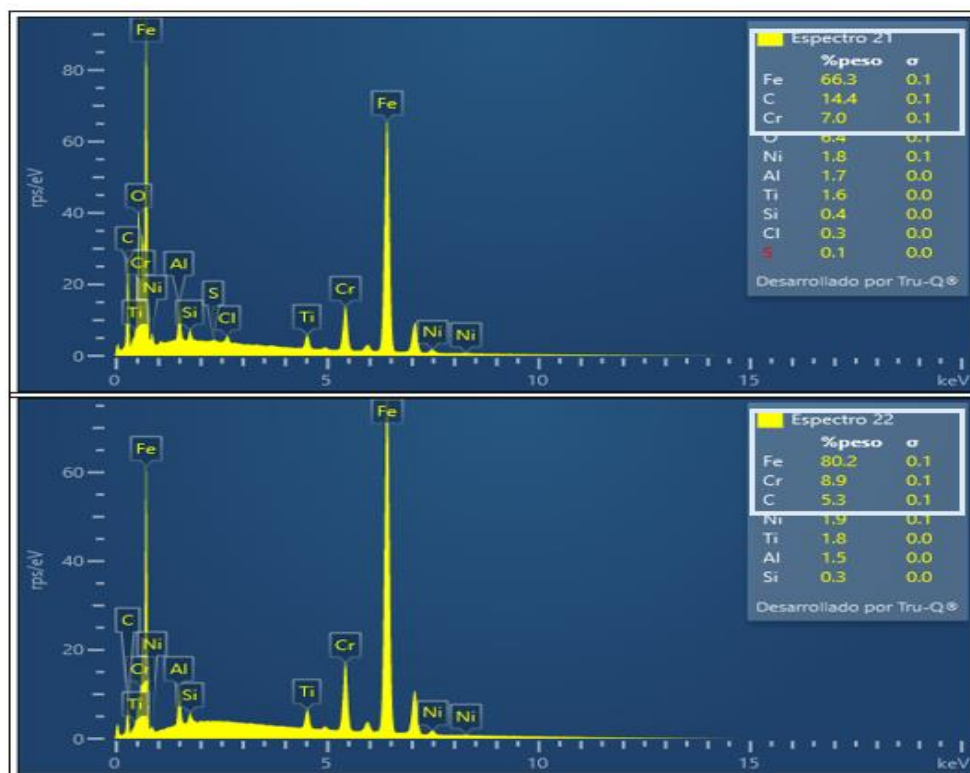
Anexo n° 16

Figura n° 72: EDS efectuado en zona representada mediante la figura n° 60.



Estudio de la formación de la fase Laves en sistemas Fe-Cr-X-Ni-Al (X = Nb, Ti, Mo o W) durante recocidos isotérmicos: Caracterización microestructural y Macro-Micro-Nano mecánica.

Nombre Memorista: Carolina Andrea Figueroa Hurtado

Modalidad		Profesor(es) Patrocinante(s) Dr. Juan Pablo Sanhueza Araya Dr. Angelo Oñate Soto
Concepto		
Calificación		
Fecha	17/06/2024	

Diego Nicolas Wackerling	Ingeniero Supervisor
Universidad de Concepción	Institución
Comisión (Nombre y firma)	
Dr. Ramam Koduri	Dr. Andrés Ramírez

RESUMEN

En esta tesis se realizó un estudio de la formación de la fase Laves en aceros ferríticos, abordando características microestructurales y mecánicas. A través de la modelación termodinámica y cinética se diseñaron cuatro aleaciones mediante el uso del software Thermo-Calc, en donde para cada aleación se añadió un elemento aleante en particular, el cual pudo ser Nb, Ti, Mo o W. Posteriormente se efectuó un tratamiento termomecánico, comenzando con una laminación en caliente a 1130°C, luego un solubilizado a 1200°C y finalmente unos recocidos isotérmicos a 650°C a 6 hrs, 12hrs, 24 hrs y 30 hrs. Para analizar el mecanismo de endurecimiento por precipitación se realizaron caracterizaciones mecánicas (Macro-Micro-Nano), siendo las piezas solubilizadas, 6 hrs y 12 hrs de las muestras C1 y C2 seleccionadas para continuar con las caracterizaciones siguientes, debido al comportamiento que presentaron, quienes obtuvieron un incremento en los módulos de dureza para la pieza de 6 hrs de recocido y luego una disminución en la pieza siguiente. Por otro lado, en las caracterizaciones microestructurales (Microscopía electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X) se observó la presencia de carburos de Nb y de fase Laves en las piezas de 6 hrs y 12 hrs de recocido de la muestra C1, quien fue adicionada con Nb, en cambio, las piezas de la muestra C2 solo presentaron carburos de Titanio. En base a lo mencionado anteriormente, en el estudio se apreció la formación de la fase Laves (Muestra C1), sin embargo, no se logro evidenciar el rol que juega en el reforzamiento mecánico debido al endurecimiento por precipitación producto de su baja fracción volumétrica, siendo los precipitados, los encargados del reforzamiento que se adquirió en las aleaciones.

