



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería -Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

**Simulación, producción y caracterización de aceros 9-12%Cr resistentes a altas temperaturas, endurecidos por precipitación**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Juan Pablo Sanhueza Araya

CONCEPCIÓN-CHILE

2017

Profesor Guía: Dr. David Rojas Jara

Dpto. de Ingeniería Civil de Materiales, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

©2017 Juan Pablo Sanhueza Araya

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.



## Sumario

En esta tesis se llevó a cabo la simulación, producción y caracterización de aleaciones martensítico/ferríticas 9-12%Cr, asistido por los programas computacionales ThermoCalc, DICTRA y TC-PRISMA. Por un lado, se estudió la cinética de precipitación de las fases secundarias en una aleación 10.5%Cr, previamente modelada en ThermoCalc, experimental y teóricamente (DICTRA y TC-PRISMA). Los resultados experimentales, se basaron, en la obtención de datos de la evolución del tamaño de partícula de los precipitados  $M_{23}C_6$ , fase Laves, Nb-MX y V-MX, en muestras de la aleación sometidas a un recocido isotérmico a 650°C durante 1440 h y 8760 h. En el caso de la simulación computacional en DICTRA y TC-PRISMA, esta se enfocó en el estudio de la cinética de precipitación de los carburos  $M_{23}(C, B)_6$  y la Fase Laves. Los resultados de la simulación computacional en TC-PRISMA, permitieron correlacionar el efecto del B en la disminución de la velocidad de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$ . Además, fue posible simular la segregación de Si y W en los límites de grano, previa a la nucleación de la fase Laves.

También, se diseñó y produjo una aleación 12%Cr con una alta cinética de precipitación para la fase Laves y Z, con el fin de estudiar su comportamiento en termofluencia a 650°C. A su vez, las investigaciones fueron complementadas mediante el análisis de la evolución del tamaño de partícula de la fase Laves y la transformación Ta-MX→Fase Z, en muestras sometidas a un recocido isotérmico a 650°C durante 1440 h y 8760 h. La caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de transmisión, de los distintos estados de la aleación (post-tratamiento térmico y post-recocido isotérmico), corroboraron la formación de fase Laves y partículas híbridas Ta-MX/Z durante el recocido de precipitación a 780°C/2 h. Por otro lado, los análisis correspondientes a las muestras sometidas a recocido isotérmico a 650°C, permitieron explicar, la drástica disminución de la resistencia a la termofluencia de la aleación 12%Cr a las 1000 h de exposición. En general, se pudo observar una rápida velocidad de engrosamiento para la fase Z (CrTaN), con lo cual, el principal mecanismo de anclaje de dislocaciones y

subgranos, promovido por la formación de carbonitruros Ta(C,N), se pierde debido a la transformación de fases Ta-MX→Fase Z. Además, la fase Laves también presento una alta velocidad de crecimiento, producto probablemente, de la alta sobresaturación de W en la matriz y la formación de una intercara altamente móvil con respecto a uno de los granos.



## Nomenclatura y abreviaciones

A: Fase Austenita.

AISI: American Iron and Steel Institute.

Al: Aluminio.

A<sub>2</sub>M: Precipitado intermetálico.

b: Vector de Burgers.

B: Boro.

CALPHAD: **C**alculation of **P**hase **D**iagram (Calculo de diagramas de Fases)

C: Carbono.

Ca: Calcio.

Co: Cobalto.

C<sub>p</sub>: Calor específico a presión constante.

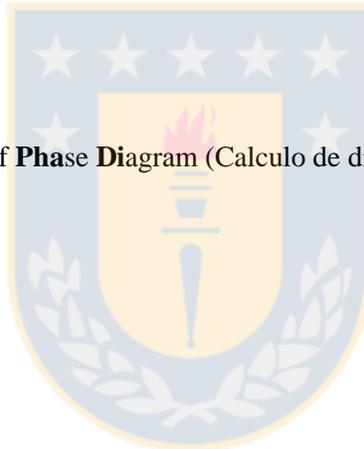
Cr: Cromo.

Cu: Cobre.

DICTRA: “Diffusion controlled transformation”, programa para la simulación de transformaciones de fases controladas por difusión en sistemas multicomponentes.

EDS: “Energy dispersive spectroscopy” por sus siglas en inglés, referido a espectroscopia de energía dispersiva, para el análisis químico en microscopía electrónica (barrido y transmisión).

F: Fase Ferrita.



G: Modulo de Cizalle.

L: Fase Liquida.

M: Factor de Taylor.

Mg: Magnesio.

Mn: Manganeso.

Mo: Molibdeno.

MOBFE2: Versión de la base de datos cinética, para aleaciones ferrosas, utilizada en DICTRA y TC-PRISMA.

M<sub>s</sub>: Temperatura de comienzo de la transformación martensítica.

N: Nitrógeno.

Nb: Niobio.

Ni: Níquel.

O: Oxígeno.

P: Fósforo.

S: Azufre.

SAE: Society of Automotive Engineers.

Si: Silicio.

T: Temperatura.

Ta: Tantalio.



TCFE8: Versión de la base de datos termodinámica, para aleaciones ferrosas, utilizada en ThermoCalc.

TC-PRISMA: Programa computacional para la simulación de transformaciones de fases en sistemas multicomponentes.

ThermoCalc: “Thermodynamic Calculator”, programa computacional para el cálculo de variables termodinámicas.

Ti: Titanio.

V: Vanadio.

W: Tungsteno.

Zr: Zirconio.

$\sigma_{Or}$ : Esfuerzo de Orowan.

$\sigma_{sg}$ : Esfuerzo de sublímite.

$\lambda$ : Espaciado intermedio entre partículas de precipitados.

$\lambda_{sg}$ : Ancho menor de subgranos.

$\rho_f$ : Densidad de dislocaciones.



### Listado de símbolos y unidades de medida (SI)

$M_s$	Temperatura de inicio de la transformación martensítica	°C
$\lambda$	Espaciamiento entre partículas dispersas sobre	nm

	una matriz	
$\rho_f$	Densidad de dislocaciones	m/m <sup>3</sup>
$\lambda_{sg}$	Diámetro mínimo de feret de un subgrano, listón o bloque de martensita	um
$\sigma_{or}$	Esfuerzo de Orowan o Umbral necesario para que una dislocación pase a través de dos partículas dispersas en una matriz	MPa
$\sigma_{sg}$	Esfuerzo Umbral para el avance de dislocaciones sobre un límite de subgrano	MPa
$\Delta G$	Cambio en la energía libre de Gibbs de un sistema producto de la formación de una nueva fase	Joule
$\Delta G_{hom}$	Cambio en la energía libre de Gibbs de un sistema producto de la formación de una nueva fase considerando nucleación homogénea	Joule
$\Delta G_{het}$	Cambio en la energía libre de Gibbs de un sistema producto de la formación de una nueva fase considerando nucleación heterogénea	Joule
$\Delta G_V$	Fuerza impulsora para la formación de una nueva fase	(Joule/m <sup>3</sup> ).
$\Delta G^*$	Energía de activación para la nucleación	Joule
$\Delta G_{hom}^*$	Energía de activación para la nucleación considerando nucleación homogénea	Joule
$\Delta G_{het}^*$	Energía de activación para la nucleación considerando nucleación heterogénea	Joule
$r$	Radio del embrión o núcleo de la nueva fase en formación	nm
$r^*$	Radio de un núcleo de tamaño crítico	nm
$c$	Radio ecuatorial de un núcleo con forma de disco o esferoide obleado	nm
$c^*$	Radio ecuatorial de un núcleo de tamaño crítico con forma de disco o esferoide obleado	nm
$\sigma$	Energía de interface entre una fase madre y naciente	Joule/m <sup>2</sup>
$\varepsilon_d$	Energía de deformación elástica asociada a cambios volumétricos o deformación de la malla cristalina	Joule/m <sup>2</sup>

$\mu, G$	Módulo de rigidez o cizalladura	GPa
$\delta$	Grado de desajuste entre dos mallas cristalinas	-
$\sigma_{LG}$	Energía de interface correspondiente a un límite de grano	Joule/m <sup>2</sup>
$I$	Velocidad de nucleación	Núcleos/m <sup>3</sup> s
$N_0$	Número de centros de nucleación disponibles por unidad de volumen	m <sup>-3</sup>
$\omega$	Factor de frecuencia de saltos atómicos	s <sup>-1</sup>
$k$	Constante de Boltzmann	Joule/K
$\Delta G_m$	Energía de activación para la migración atómica a través de la interface que separa el núcleo y la matriz	Joule
$T$	Temperatura	K
$T_e$	Temperatura de equilibrio entre la fase madre y la naciente	K
$I_{Est}$	Velocidad de nucleación en estado estacionario	núcleos/m <sup>3</sup> s
$I(t)$	Velocidad de nucleación en estado no estacionario	núcleos/m <sup>3</sup> s
$\tau$	Tiempo de incubación para la nucleación	s
$\Delta C$	Sobresaturación de la matriz	% pp, mol/m <sup>3</sup> , fracción molar
$C_0$	Composición química metaestable de la matriz sobresaturada	% pp, mol/m <sup>3</sup> , fracción molar
$C_\alpha$	Composición química de equilibrio de la matriz	% pp, mol/m <sup>3</sup> , fracción molar
$C_r$	Composición química de la matriz en cercanías de la interfase matriz/precipitado considerando el efecto de la curvatura de la interface	% pp, mol/m <sup>3</sup> , fracción molar
$\mu_B(\infty)$	Potencial químico del átomo de soluto B considerando una interface plana	Joule/mol
$\mu_B(r)$	Potencial químico del átomo de soluto B considerando el efecto de curvatura en la interface plana	Joule/mol
$\bar{V}_s$	Volumen atómico del precipitado en solución solida	m <sup>3</sup> /mol
$v$	Velocidad de desplazamiento de la interface matriz/fase en crecimiento	m/s
$D_B$	Coefficiente de difusión del átomo de soluto B	m <sup>2</sup> /s

$f_{\beta}$	Fracción volumétrica fase $\beta$	-
$\rho_{LG}$	Densidad del límite de grano	$\text{m}^{-1}$
$\rho_{BG}$	Densidad de bordes de grano	$\text{m}^{-2}$
$\rho_{EG}$	Densidad de esquinas de grano	$\text{m}^{-3}$
$K_R^{LSW}$	Constante de Lifshitz-Slyozov-Wagner para el engrosamiento de partículas	$\text{m}^3/\text{s}$
$Cp(T)$	Calor específico a presión constante dependiente de la temperatura	$\text{J}/\text{mol}^\circ\text{K}$
$\Delta S$	Cambio en la entropía de un sistema	$\text{J}/\text{Kmol}$
$x_i$	Fracción molar del componente i en un sistema multicomponente	-
$G_i^0$	Energía libre de Gibbs asociada al componente i en estado puro	Joule/mol
$G^{ideal}$	Energía libre de Gibbs de un sistema considerando idealidad	Joule/mol
$G^{XS}$	Energía libre de Gibbs en exceso correspondiente a un sistema en desviación del comportamiento ideal de una solución	Joule/mol
$E$	Energía total de un sistema	Joule
$\Delta H_{mez}$	Entalpia de mezcla de una solución	Joule
$N_{AA}$	Numero de átomos del tipo A enlazados	-
$\varepsilon_{AA}$	Energía de enlace entre átomos del tipo A	Joule
$N$	Numero de átomos en solución	
$Z$	Número de coordinación de una estructura cristalina, es decir, el número de átomos vecinos por cada átomo	
$L_{A,B}^1$	Parámetro de mezcla de una subred	Joule
$J_k^K$	Flujo de átomos de la especie k en el plano de Kirkendall	$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ , $\text{m}/\text{s}$
$J_V^K$	Flujo de vacancias en el plano de Kirkendall	$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ , $\text{m}/\text{s}$
$L_{ij}^K$	Matriz de coeficientes de difusión fenomenológica asociada al plano de Kirkendall	$\text{mol}^2/\text{Jms}$
$D_{kj}^K$	Matriz de coeficientes de difusión asociada al plano de Kirkendall	$\text{m}^2/\text{s}$
$M_k$	Movilidad atómica del componente k	$\text{m}^2\text{mol}/\text{Js}$
$M_k^0$	Factor de frecuencia de la movilidad del componente	$\text{m}^2/\text{s}$

$\Delta G_k^*$	Energía de activación para el movimiento de los átomos de la especie k	Joule/mol
$c_j, c_k$	Concentración del componente j o k en un sistema multicomponente	%pp, mol/m <sup>3</sup> , fracción molar
$J'_k$	Flujo difusivo del elemento k en un sistema multicomponente según marco de referencia	mol/m <sup>2</sup> s, m/s
$u_k$	Fracción molar del componente	-
$V_s, V_m$	Volumen molar	Mol/m <sup>3</sup>
$\Phi_k$	Potencial de difusión del componente k	Joule/mol
$a$	Parámetro de red de una estructura cristalina	m
$X_i^{\beta/\alpha}$	Fracción molar componente i en la interface $\beta/\alpha$ por el lado de la fase $\beta$	-
$X_i^{\alpha/\beta}$	Fracción molar componente i en la interface $\beta/\alpha$ por el lado de la fase $\alpha$	-
$\beta^*$	Tasa de fijación atómica	s <sup>-1</sup>
$Z$	Factor de Zeldovich.	-
$\Delta G_m,$	Fuerza impulsora del crecimiento de partículas	Joule/mol
$\Omega_i$	Supersaturación de la matriz con respecto al componente i	-
$f(r)$	Función de distribución de tamaños de partícula	m
$j(r)$	Función velocidad de nucleación dependiente de la distribución de tamaños de partícula	núcleos/m <sup>3</sup> s
$x_i^0$	Fracción inicial del componente i en un sistema multicomponente	-
$x_i^p(r_p, t)$	Fracción molar del elemento i en la interface por el lado del precipitado p de tamaño $r_p$ en el instante t	-
$\dot{\epsilon}$	Tasa de deformación en fluencia térmica	s <sup>-1</sup>

## Tabla de Contenidos

Sumario	iii
Índice de tablas	xvi
Índice de figuras	xix
1. Introducción	1
2. Objetivos	3
3. Aceros 9-12%Cr resistentes a altas temperaturas	4
3.1 Estado del arte	4
3.2 Metalurgia física aceros 9-12%Cr	9
3.2.1 Transformación Martensítica	10
3.2.2 Revenido	12
3.2.3 Efecto de los elementos aleantes	13
4. Precipitación en los aceros 9-12%Cr	16
4.1 Efecto de precipitados en la termofluencia	17
4.2 Cinética de precipitación en sistemas solidos: nucleación, crecimiento y engrosamiento.	18
4.2.1 Nucleación en sistemas solidos	19
• Nucleación homogénea	19
• Nucleación heterogénea	24

• Velocidad de Nucleación	30
• Influencia de la temperatura en la velocidad de nucleación	32
• Velocidad de nucleación dependiente del tiempo	33
4.2.2 Crecimiento por sobresaturación	35
4.2.3 Cinética de transformación	40
4.2.4 Engrosamiento de partículas	43
4.2.5 Precipitados en los aceros 9-12%Cr	46
4.2.6 Nucleación no convencional de la fase Z	48
5. Fundamentos de la fluencia térmica	51
6. Simulación Cinética de Precipitación	53
6.1 Modelación termodinámica (ThermoCalc)	53
6.1.1 Modelación termodinámica por Calphad	54
• Sustancias puras	54
• Soluciones ideales	55
• Solución sustitucional	55
• Soluciones regulares y no regulares	56
• Modelo de subred	58
6.2 Modelación cinética precipitación (TC-PRISMA y DICTRA)	60
6.2.1 Programa DICTRA	61

• Tratamiento numérico de las transformaciones controladas por difusión	62
• Flujo difusivo multicomponente con el sistema de referencia situado en el plano de Kirkendall	63
• Movilidades atómicas	65
• Flujo difusivo multicomponente con sistema de referencia fijado	66
• Condiciones de borde	69
• Equilibrio local particionado, No particionado y Para equilibrio	75
6.3 Programa TC-PRISMA	78
6.3.1 Modulo nucleación en TC-PRISMA	79
6.3.2 Modulo crecimiento y engrosamiento en TC-PRISMA	82
6.3.3 Ecuación de continuidad y balance de masa	83
7. Procedimiento Experimental	85
7.1 Producción de las aleaciones	85
7.2 Recocidos Isotérmicos	86
7.3 Ensayos de Fluencia Térmica	87
7.4 Ensayos de dureza	88
7.5 Microscopia electrónica de transmisión	89

7.6 Simulación computacional (ThermoCalc, DICTRA y TC-PRISMA)	91
8. Resultados y discusiones para el acero 10.5%Cr	93
8.1 Diseño aleación (modelación termodinámica)	93
8.2 Caracterización Microestructural	98
8.2.1 Microestructura inicial (Recocido de precipitación a 780°C/2 horas)	98
8.2.2 Microestructura después del recocido isotérmico a 650°C durante 1440 horas	103
8.2.3 Microestructura después del envejecimiento isotérmico a 650°C durante 8760 horas	106
8.3 Simulación cinética de precipitación (DICTRA y TC-PRISMA)	108
8.3.1 Simulación de la nucleación, crecimiento y engrosamiento de los carburos $M_{23}C_6$ mediante TC-PRISMA	108
8.3.2 Simulación de la cinética de engrosamiento de los carburos $M_{23}C_6$ mediante DICTRA	117
8.3.3 Simulación de nucleación, crecimiento y engrosamiento de la fase Laves mediante TC-PRISMA	120
8.3.4 Simulación del crecimiento de la Laves Fase por DICTRA	125
8.4 Conclusiones para el acero 10.5%Cr investigado	129
9. Resultados y discusiones para el acero 12%Cr	131

9.1 Diseño aleación (modelación termodinámica)	131
9.2 Caracterización de los precipitados después del tratamiento térmico (780°C/2 h)	138
9.3 Caracterización de precipitados después del envejecimiento isotérmico a 650°C durante 1488h y 8760 horas	143
9.4 Ensayos de termofluencia	153
9.5 Conclusiones para el acero 12%Cr investigado	162
10. Conclusión final y perspectiva	165
11. Referencias	168

## Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química aleaciones desarrolladas destacadas para condiciones de termofluencia a partir de 1920 [5, 34].	6
Tabla 2. Estrés umbral del endurecimiento por precipitación, densidad de dislocaciones y límites de interfase. ( $\lambda$ espaciado interparticular, $\rho_f$ densidad de dislocaciones, $\lambda_{sg}$ ancho menor del subgrano, listón o bloque de martensita) [5].	18
Tabla 3. Valores generales para el desajuste, energía de interface y energía de deformación de malla. Para el cálculo de la energía de deformación de malla se utilizó la formula $\varepsilon_d = 6G\delta^2$ , donde G es el módulo de cizalladura (se utilizó un valor de 64 GPa, valor correspondiente a los aceros 9-12%Cr) [78].	22

Tabla 4. Valores para el exponente de Avrami y la constante K [90,105].	43
Tabla 5. Cantidades máximas de aleantes toleradas por ThermoCalc [142].	60
Tabla 6. Comparación entre ecuaciones de nucleación modificadas para sistemas multicomponentes (TC-PRISMA) y las ecuaciones clásicas de la teoría de nucleación [78, 93].	79
Tabla 7. Resultado del análisis de composición química realizado a las aleaciones 10.5CrWVNb y 12CrWTaCo. Los contenidos de Si y Mn en ambas aleaciones se acotan a 0.4% y 0.5%, respectivamente. Fuente: Elaboración propia.	86
Tabla 8. Parámetros cristalinos considerados para TaC, Ta(C,N), TaN, Z y fase Laves [44-46,117].	90
Tabla 9. Fracción volumétrica calculada correspondiente a los precipitados en la aleación 10.5CrWVNb. Fuente: Elaboración propia.	97
Tabla 10. Composición química calculada (ThermoCalc) correspondiente a los precipitados para la aleación 10.5CrWVNb. Fuente: Elaboración propia.	97
Tabla 11. Diámetro promedio de partículas (tiempo en horas y tamaño en nanómetros), error = $d \pm k_1 \times S$ donde $k_1 = 1.96/\sqrt{n}$ y n es el número de precipitados medidos. Fuente: Elaboración propia.	103
Tabla 12. Dureza de la aleación 10.5CrWVNb después del recocido de precipitación a 780°C y recocidos isotérmicos a 650°C por 1440h y 8760h. Fuente: Elaboración propia.	106
Tabla 13. Parámetros usados en la simulación de la cinética de precipitación de los carburos $M_{23}C_6$ en TC-PRISMA. Los resultados se muestran gráficamente en la figura 44. Fuente: Elaboración propia.	113

Tabla 14. Parámetros utilizados en TC-PRISMA para la simulación del proceso de precipitación de la fase Laves. Fuente: Elaboración propia.	122
Tabla 15. Parámetros termodinámicos calculados en ThermoCalc para la nucleación de la fase Laves a 650°C. Se asumió una energía de interface de 0.60 J/m <sup>2</sup> . Fuente: Elaboración propia.	126
Tabla 16. Fracción volumétrica de equilibrio calculada en ThermoCalc de las fases termodinámicamente estables a 780°C y 650°C en la aleación 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia.	136
Tabla 17. Composición química (%pp) de equilibrio calculada en ThermoCalc de las fases termodinámicamente estables a 780°C en la aleación 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia.	137
Tabla 18. Composición química (%pp) de equilibrio calculada en ThermoCalc de las fases termodinámicamente estables a 780°C en la aleación 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia.	137
Tabla 19. Tamaño medio de partículas (nm) en condiciones de recocido de precipitación (0 h) y recocido isotérmico a 650°C durante 1488 h y 8760 h. Error = $d \pm k_1 \times S$ , donde $k_1 = 1.96/\sqrt{n}$ y “n” es el número de precipitados medidos en la aleación 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia.	139
Tabla 20. Composición química promedio de las fases Ta-MX y Z en la aleación 12CrWTaCo después del recocido de precipitación e isotérmicos. Solo elementos metálicos fueron considerados en el análisis (n=número de partículas medidas). Fuente: Elaboración propia.	140
Tabla 21. Estrés Umbral (Orowan) producido por cada precipitado en la aleación 12CrTaWCo, calculado mediante datos experimentales (diámetro	162

medio de partícula).  $\sigma_{or} = \frac{0.8Mgb}{\lambda}$ , siendo M el factor de Taylor e igual a 3, G el módulo de cizalladura del acero 12%Cr (63750 MPa), b el vector de Burger (0.287 nm) y  $\lambda$  el espaciado entre partículas (calculado con el diámetro medio de partículas) [5, 12].

## Índice de figuras

- Fig. 1: Resistencia a la ruptura a las 100.000h para aceros al carbono, CrMo, CrMoV, X20, P91 y P92 [1, 5]. 7
- Fig. 2: Diagrama de fases para el sistema Fe-Cr-0.1C [55]. 10
- Fig. 3: A la izquierda: metalografía de la martensita revenida a 780°C en una aleación 10.5%Cr (presencia de ferrita- $\delta$ ). A la derecha: esquema de la martensita revenida [5]. 12
- Fig. 4: Deformación elástica de la malla cristalina producto de la introducción de un núcleo de volumen distinto al del ocupado por la fase madre (Matriz). Fuente: Elaboración propia. 21
- Fig. 5: Variación de  $\Delta G$  en función del tamaño del núcleo ( $r$ ). Existe una energía de activación ( $\Delta G^*$ ) para la nucleación la cual dependerá la energía de interface ( $\sigma$ ), energía de deformación de malla ( $\epsilon_d$ ) y fuerza impulsora ( $\Delta G_v$ ). ( $A$ =Área núcleo,  $V$ =Volumen núcleo) [55]. 23
- Fig. 6: Evolución morfológica durante la nucleación y crecimiento de un precipitado en una dislocación de borde. (a)  $t^*=0,5$ ; (b)  $t^*=10$ ; (c)  $t^*=25$ ; (d)  $t^*=50$ ; e)  $t^*=2050$ ; (f)  $t^*=4550$ . Donde  $t^*$  es una unidad adimensional del 26

tiempo de integración [86].

Fig. 7: Ilustración del proceso de formación de los límites de grano; 27  
concomitante al proceso de nucleación de los cristales solidos es el proceso de crecimiento de estos. El crecimiento de un cristal se detiene cuando topa con otro, es aquí donde se forma el límite de grano. Fuente: Elaboración propia.

Fig. 8: Formación de un núcleo de  $\beta$  en a) límite de grano, b) borde de grano y 29  
c) esquina de grano, d) con una interface coherente con respecto a un grano e incoherente con respecto al otro [90].

Fig. 9: Efecto del ángulo de contacto  $\theta$  en la energía de activación para la 30  
nucleación en el límite de grano relativo a la nucleación homogénea [85, 90].

Fig. 10: Variación de la velocidad de nucleación con la temperatura [55]. 33

Fig. 11: Grafico velocidad de nucleación v/s tiempo de la cementita en un 35  
acero Fe-0.1%C [97].

Fig. 12: a) Diagrama energía libre de Gibbs v/s composición, b) Perfil de 36  
concentración Precipitado-Matriz durante la etapa de crecimiento [59, 90].

Fig. 13: Variación del perfil de concentración precipitado/matriz durante la 38  
etapa de crecimiento en función del tiempo. Se asumió equilibrio local en la interface y el efecto Gibbs-Thomson [47, 57].

Fig. 14: Esquema de las etapas de nucleación y crecimiento: a) solución solida 39  
supersaturada, b) nucleación fase  $\beta$ , c) crecimiento de partículas, d) la matriz alcanza la composición de equilibrio (finaliza el crecimiento) [55, 59].

Fig. 15: Ilustración del cambio de volumen con el tiempo. Durante el tiempo 41  
 $\Delta t$  se asume la nucleación de nuevas partículas  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , donde solo  $\beta_1$  se considera un aumento en el volumen real. Los volúmenes de  $\beta_1$  y  $\beta_2$  deben ser

considerados como un aumento del volumen imaginario [64, 83].

Fig. 16: Numero de precipitados por metro cubico en función del tiempo de recocido isotérmico a una temperatura T [97]. 44

Fig. 17: a) Perfil de concentración generado en la matriz entre dos partículas de distinto tamaño, b) La energía libre de Gibbs del sistema es menor para precipitados grandes. Esto representa la situación durante el engrosamiento [55, 64]. 46

Fig. 18: Formación de la fase Z por nucleación en MX (arriba) y por transformación de MX a fase Z (abajo) [123]. 49

Fig. 19: La estructura cristalina tetragonal de doble capa de la fase Z característica en los aceros 9-12%Cr resistentes a la fluencia térmica (púrpura: Ta, Nb o V, verde: Cr, naranja: N). Las celdas unitarias tetragonales (fase Z) y cúbicas (MN) se dibujan con líneas negras [46]. 50

Fig. 20: a), b) y c) curvas de fluencia, deformación vs tiempo. d), e) y f) curvas de fluencia de velocidad de deformación vs tiempo [5]. 52

Fig. 21: Energía libre de Gibbs en función de la composición. Los extremos A y B indican soluciones puras [2]. 58

Fig. 22: Resultado ecuaciones de flujo para una cupla difusiva obtenido por DICTRA, el marco de referencia (posición del origen) no corresponde al plano de matano [155]. 69

Fig. 23: Definición de los parámetros de celda para geometría lineal y esférica. Se muestra el caso de dos regiones dentro de una celda: la partícula en crecimiento  $\alpha$  y la matriz circundante  $\gamma$  [105]. 70

Fig. 24: Acoplamiento de tres celdas esféricas [57, 105]. 71

Fig. 25: Condiciones de borde en el caso de una solución sólida sustitucional. Las líneas punteadas definen el equilibrio local difusional en la interface [105].	72
Fig. 26: Condiciones de borde en el caso de una solución sólida intersticial binaria. Las líneas punteadas definen el equilibrio difusional local en la interface [105].	73
Fig. 27: Condiciones de borde en las interfaces de una partícula con una interface móvil y otra fija [105, 156].	74
Fig. 28: Representación esquemática para condiciones de i) Equilibrio local particionado (ELP), ii) Equilibrio local no particionado (ELNP) y iii) Para equilibrio (PE). Corte isotérmico diagrama ternario Fe-C-X ( $\alpha$ =Ferrita proeutectoide, $\gamma$ =Austenita) [158].	77
Fig. 29: Aproximación tetradecaédrica de los granos en un sólido cristalino [93].	81
Fig. 30: Plano probeta utilizada para realizar ensayos de fluencia térmica a 650°C de la aleación 12CrWTaCo (todas las cotas en milímetros con escala 1:1). Fuente: Elaboración propia.	88
Fig. 31: Esquema que resume la metodología seguida para la investigación de las aleaciones 10.5CrWVNb y 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia.	93
Fig. 32: Diagrama de fases obtenido por ThermoCalc para la aleación 10.5CrWVNb (F=ferrita, A=Austenita). La temperatura de austenización y recocido de precipitación se indican mediante círculos negros. Los precipitados ricos en V y Nb se denotan como V-MX y Nb-MX, respectivamente. Fuente: Elaboración propia.	94
Fig. 33: Imagen de METB (campo claro) de una réplica de carbono de la	99

aleación 10.5CrWVNb en el estado inicial (780°C/2h). Fuente: Elaboración propia.

Fig. 34: Imagen METB de una réplica extraída de la aleación 10.5CrWVNb en estado inicial (campo oscuro) y espectro EDS correspondiente a carburos  $M_{23}C_6$  (flechas blancas). Los picos de Al y Cu corresponden a la grilla de TEM, en la cual se encuentra depositada la réplica de carbono. Fuente: Elaboración propia. 100

Fig. 35: Imagen METB de una réplica de carbono de la aleación 10.5CrWVNb (780°C/2h) en campo claro, mostrando A) las partículas de Nb-MX y su espectro EDS, B) partículas V-MX y el espectro EDS correspondiente. Fuente: Elaboración propia. 101

Fig. 36: Imagen en METAR para la aleación 10.5CrWVNb (780°C/2h) mostrando: A) partícula V-MX, B) análisis FFT de la partícula V-MX. Fuente: Elaboración propia. 102

Fig. 37: Imagen obtenida en el METB de la muestra (replica de carbono) correspondiente al envejecido isotérmico a 650°C durante 1440h (campo claro) (A) carburos  $M_{23}C_6$ , fase Laves y carbonitruros V-MX. (B) Barrido EDS correspondiente a la flecha roja en A. Fuente: Elaboración propia. 104

Fig. 38: Imagen campo oscuro en METB de la aleación 10.5CrWVNb (650°C/1440h), mostrando  $M_{23}C_6$  (flechas negras) y fase Laves (flechas blancas). Se anexa espectro EDS correspondiente a la partícula encerrada (fase Laves). Fuente: Elaboración propia. 105

Fig. 39: Imagen METB de una réplica de carbono de la aleación 10.5CrWVNb después del recocido isotérmico durante 8760 horas a 650°C mostrando: (A) carburos  $M_{23}C_6$ , (B) espectro EDS y (C) Patrón de difracción. 107

Fuente: Elaboración propia.

Fig. 40: Imagen METB de una réplica de carbono extraída de la aleación 10.5CrWVNb después del recocido isotérmico durante 8440 horas a 650°C mostrando: (A) Fase Laves (flechas negras), (B) espectro EDS y (C) Patrón de difracción. Fuente: Elaboración propia. 108

Fig. 41: Efecto de los elementos aleantes en la simulación de la precipitación, en TC-PRISMA, de los  $M_{23}C_6$  sobre: A) Diámetro medio, B) Fracción volumétrica. Fuente: Elaboración propia. 109

Fig. 42: Simulación en TC-PRISMA de la cinética de precipitación para el  $M_{23}C_6$  considerando el efecto del boro a 780°C. El boro fue ingresado en las condiciones de borde. Fuente: Elaboración propia. 110

Fig. 43: Simulación en TC-PRISMA de la precipitación del  $M_{23}C_6$  considerando el efecto del boro a 650°C. El boro fue ingresado como condición de borde. Fuente: Elaboración propia. 111

Fig. 44: Simulación de cinética de precipitación de carburos  $M_{23}C_6$  calculada por TC-PRISMA para la aleación 10.5CrWVNb. Los puntos representan los datos experimentales. Fuente: Elaboración propia. 114

Fig. 45: Simulación en TC-PRISMA del efecto de la energía de interface en la cinética de los carburos de Cromo  $M_{23}C_6$  durante el recocido de precipitación (780°C/2 horas) e isotérmica (650°C/10000 horas). Fuente: Elaboración propia. 115

Fig. 46: Simulación en TC-PRISMA del efecto de la temperatura sobre la velocidad de transformación de los carburos  $M_{23}C_6$ . Fuente: Elaboración propia. 116

Fig. 47: Simulación en DICTRA de la etapa de engrosamiento de los carburos 119

$M_{23}C_6$  a  $650^\circ\text{C}$  en la aleación 10.5CrWVNb, considerando diferentes energías de interface. Los puntos representan los datos obtenidos experimentalmente. Fuente: Elaboración propia.

Fig. 48: Comparación de los resultados obtenidos para la etapa de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$  en la aleación 10.5CrWVNb mediante TC-PRISMA y DICTRA. Fuente: Elaboración propia. 120

Fig. 49: Resultados obtenidos para la simulación de la precipitación de la fase Laves en TC-PRISMA, se anexan los datos experimentales y el error (puntos negros). Fuente: Elaboración propia. 124

Fig. 50: Resultado obtenido para la cinética de transformación de la fase Laves en TC-PRISMA para la aleación investigada (10.5CrWVNb). Fuente: Elaboración propia. 125

Fig. 51: Simulación de la cinética de crecimiento de la fase Laves mediante DICTRA para la aleación 10.5CrWVNb a  $650^\circ\text{C}$ . Los puntos negros representan los datos experimentales. Fuente: Elaboración propia. 127

Fig. 52: Dependencia de la velocidad de interface de la fase Laves con el tamaño de celda. La simulación fue hecha en el módulo crecimiento de DICTRA para la aleación 10.5CrWVNb. Fuente: Elaboración propia. 128

Fig. 53: Variación de la fuerza impulsora  $\Delta G_m^{\alpha \rightarrow Laves}$  para la transformación  $\alpha \rightarrow Fase\ Laves$  en función de la temperatura (K), calculada mediante ThermoCalc para las aleaciones 12CrWTaCo, T/P91 y T/P92. Fuente: Elaboración propia. 133

Fig. 54: Efecto de la adición de Mo y W en la fuerza impulsora  $\Delta G_m^{\alpha \rightarrow Laves}$  en función de la temperatura, calculada en ThermoCalc, para la aleación diseñada 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia. 134

- Fig. 55: Diagrama de fases correspondiente a la aleación investigada 12CrWTaCo, obtenido mediante ThermoCalc (F=ferrita, A=austenita). Fuente: Elaboración propia. 135
- Fig. 56: Imagen de MET sobre una réplica de carbono de la aleación 12CrWTaCo posterior al recocido de precipitación (780°C/2 h) A) Fase Laves, B) Patrón de Difracción, C) Análisis EDS. Fuente: Elaboración propia. 141
- Fig. 57: Imagen de MET sobre una réplica de carbono de la aleación 12CrWTaCo posterior al recocido de precipitación (780°C/2 h) A) Partícula híbrida MX/Z, B) Patrón de Difracción, C) Análisis EDS. Fuente: Elaboración propia. 142
- Fig. 58: Imagen de la aleación 12CrWTaCo sometida a un recocido isotérmico a 650°C durante 8760 h. Se muestra la distribución de la fase Laves para este tiempo de exposición a 650°C. Fuente: Elaboración propia. 146
- Fig. 59: Imagen de METB de la aleación 12CrWTaCo recocida isotérmicamente a 650°C por 8760 h. A) Fase Laves, B) Patrón de difracción correspondiente a una estructura cristalina hexagonal compacta, C) Análisis de la composición química (patrón EDS). Fuente: Elaboración propia. 147
- Fig. 60: Imagen de METAR aleación 12CrWTaCo a 650°C/8760 h. A) Imagen de alta resolución fase Laves, B) Patrón de difracción de la partícula obtenido por FFT, C) Transformación FFT de planos ( $1\bar{1}01$ ), ( $0\bar{1}11$ ) y ( $10\bar{1}0$ ). Fuente: Elaboración propia. 148
- Fig. 61: Imagen de MET correspondiente a una réplica de carbono extraída de la aleación 12CrWTaCo recocida isotérmicamente a 650°C durante 8760 h: A) Fase Z (flechas blancas) y Laves (flechas negras), B) Patrón de difracción fase Z (CrTaN). Fuente: Elaboración propia. 150

Fig. 62: A) Imagen de una partícula CrTa <sub>n</sub> -Fase Z encontrada mediante MET sobre una réplica de carbono extraída de la aleación 12CrWTaCo recocida isotérmicamente a 650°C durante 8760 h, B) Patrón de difracción de la partícula encerrada en A, C) Patrón EDS. Fuente: Elaboración propia.	151
Fig. 63: A) Imagen MET sobre una réplica de carbono de la aleación 12CrWTaCo a 650°C/8760h, en la cual se observa un carburo TaC transformado en fase Z, B) Patrón de difracción de la partícula encerrada, C) Patrón EDS. Fuente: Elaboración propia.	152
Fig. 64: Ensayos de termofluencia de la aleación 12CrWTaCo a 650°C a cargas constantes de 103 kg (81 MPa) y 144 kg (112 MPa). Fuente: Elaboración propia.	154
Fig. 65: Ensayos de termofluencia de la aleación 12CrWTaCo a 650°C a cargas constantes de 152 kg (119 MPa) y 167 kg (130 MPa). Fuente: Elaboración propia.	154
Fig. 66: Ensayos de termofluencia de la aleación 12CrWTaCo a 650°C a cargas constantes de 191 kg (148 MPa), 252 kg (197 MPa) y 216 kg (172 MPa). Fuente: Elaboración propia.	155
Fig. 67: Curva tasa de deformación v/s deformación para la aleación 12CrWTaCo obtenida de los ensayos de termofluencia a 650°C a carga constante. Fuente: Elaboración propia.	156
Fig. 68: Curva $\ln(\dot{\epsilon})$ v/s $\ln(\sigma)$ para la aleación 12CrWTaCo obtenida de los ensayos de termofluencia a 650°C. Fuente: Elaboración propia.	157
Fig. 69: Resultados de los ensayos de termofluencia a 650°C para la aleación 12CrTaWCo, en el grafico se muestra el tiempo de ruptura para las distintas cargas utilizadas. Además, se anexa el comportamiento a 650°C de los aceros	159

ASTM A335 gr. P91 y P92 a modo de comparación [44, 163].

Fig. 70: Engrosamiento de la fase Z a 650°C, las imágenes fueron obtenidas 160  
las muestras sometidas a un recocido isotérmico durante 8760 h. A) Fase Z  
(flechas blancas) y fase Laves (flechas negras). B) Fase Z (flechas blancas).  
Fuente: Elaboración propia.



## 1. Introducción

Las investigaciones en torno a los aceros 9-12%Cr resistentes a altas temperaturas tienen una extensa trayectoria de alrededor de 6 décadas y en la actualidad existen dos líneas de investigación en desarrollo [1, 2]: i) el aumento de la resistencia a la termofluencia a 650°C y 100MPa, con el fin de aumentar la eficiencia de las centrales termoeléctricas, y ii) el estudio de la termodinámica y cinética de precipitación asistida por programas computacionales como THERMOCALC, DICTRA, TC-PRISMA y MATCALC con el fin de validar bases de datos (termodinámica y cinética) [3, 4]. La primera línea de investigación surge de la necesidad de disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> por parte de las termoeléctricas mediante el aumento de la eficiencia del ciclo de Rankine, a través del incremento de la temperatura del vapor sobrecalentado desde los 600°C a 650°C [5, 6]. Mientras que, la segunda línea de investigación surge de la necesidad de disminuir los tiempos de diseño e investigación de nuevos materiales mediante el uso de programas computacionales. En la actualidad, el calentamiento global antropogénico es una de las principales preocupaciones a nivel científico y gubernamental, lo que ha impulsado la generación de enormes proyectos internacionales para el desarrollo de nuevas fuentes de energías libre de emisiones (Renovables) [7, 8]. A pesar de esto, la obtención de energía a partir de combustibles fósiles, sigue siendo una de las principales vías de producción de electricidad a nivel mundial y nacional. En este contexto, la reducción de las emisiones de gases de invernadero a la atmósfera por parte de las termoeléctricas, mediante el aumento de la eficiencia, da un valor agregado al desarrollo de nuevos aceros 9-12%Cr resistentes a la fluencia térmica [4, 6].

Metalúrgicamente, la resistencia a altas temperaturas de los aceros 9-12%Cr es otorgada por una buena resistencia en condiciones de termofluencia y oxidación térmica. En el caso de la resistencia a la termofluencia, esta se debe a la combinación entre endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por precipitación y endurecimiento por límites de interface [9, 10]. No obstante, investigaciones indican que el

endurecimiento por precipitación es uno de los mecanismos más importantes ya que este evita la recuperación de la estructura martensítico/ferrítica y el movimiento de dislocaciones libres retardando el inicio de la fluencia térmica terciaria [11, 12]. Por otro lado, la resistencia a la oxidación se debe principalmente al contenido de Cr en la aleación, aunque también la adición de Si puede aumentarla [13, 14]. En general, la investigación de los aceros 9-12%Cr resistentes a altas temperaturas a través de los años ha permitido relacionar la microestructura con las propiedades en termofluencia de estos materiales. La microestructura de estos aceros se caracteriza por ser altamente densa en interfaces (límites de grano, listones y subgranos) y dislocaciones, sistema termodinámicamente metaestable, el cual en condiciones de alta temperatura (alta movilidad atómica) tiende a recuperarse [9, 15]. En este contexto, la precipitación heterogénea de los carburos  $M_{23}C_6$  en los límites de grano, límites de listones y límites de subgranos en combinación con la fina dispersión de las partículas MX (donde M=V, Nb, Ta y X=C, N) en la matriz martensítico/ferrítica cumplen un rol fundamental al evitar la recuperación microestructural de los aceros 9-12%Cr [16, 17]. En general, en los aceros 9%Cr (P91) los carburos  $M_{23}C_6$  y partículas MX presentan una lenta cinética de engrosamiento dando como resultado una microestructura altamente estable alcanzando las 100.000 de horas en servicio a 600°C [18, 19]. El problema surge al aumentar la temperatura a 650°C, lo que se considera un reto tecnológico por parte de la industria y comunidad científica [10, 15], la resistencia a la oxidación térmica otorgada por el Cr en solución sólida es insuficiente para resistir estas condiciones de temperatura, considerando partes y piezas de equipos con una alta relación área/volumen [5, 20]. Ante esta problemática, una de las principales soluciones fue aumentar el contenido de Cr a un 12% y la adición de W para mejorar la resistencia a la oxidación y fluencia térmica, respectivamente [21, 22]. Sin embargo, este cambio en la composición química tubo como consecuencia el aumento de la cinética de precipitación de la fase Z a expensas de las partículas MX y la estabilización termodinámica de la fase Laves a altas temperaturas [23, 24]. La precipitación de estas fases durante la puesta en servicio a altas temperaturas cambia el comportamiento de la aleación en condiciones de fluencia

térmica y en general producen un deterioro de la resistencia a la termofluencia si el espaciamiento, tamaño y dispersión de los precipitados no se controla adecuadamente.

El propósito del presente proyecto fue simular, producir y caracterizar aceros 9-12%Cr resistentes a altas temperaturas, considerando las dos principales líneas de investigación. En este contexto, esta tesis se ha confeccionado según dos temas principales: i) estudio de la cinética de precipitación de fases secundarias en una aleación 10.5%Cr diseñada, experimental y teóricamente, asistido por DICTRA y TC-PRISMA, y ii) estudio de la posibilidad de producir una aleación 12%Cr endurecida mediante precipitación de fase Laves y Z, con el fin de aumentar la resistencia a la termofluencia a 650°C y 100 MPa.

## **2. Objetivos**

### **Objetivo principal**

Simular, producir y caracterizar aleaciones 9-12%Cr resistentes a alta temperatura, asistido por los programas computacionales ThermoCalc, DICTRA y TC-PRISMA.

### **Objetivos específicos aleación 10.5%Cr**

- Diseñar una aleación 10.5%Cr martensítico/ferrítica mediante modelado termodinámico en ThermoCalc.
- Estudiar la cinética de precipitación de las fases dispersas en la aleación 10.5%Cr modelada por ThermoCalc.
- Evaluar la correlación entre los datos obtenidos de la cinética de precipitación de las fases secundarias en la aleación 10.5%Cr y los resultados de la simulación en los programas computacionales DICTRA y TC-PRISMA.
- Investigar el efecto del Boro en la cinética de precipitación de los carburos  $M_{23}C_6$ , asistido por TC-PRISMA y DICTRA.

- Investigar la nucleación, crecimiento y engrosamiento de la Fase Laves en una aleación 10.5%Cr, asistido por TC-PRISMA.

### **Objetivos específicos aleación 12%Cr**

- Diseñar una aleación 12%Cr martensítico/ferrítica mediante modelado termodinámico en ThermoCalc, con una alta cinética de precipitación de la fase Laves y fase Z.
- Estudiar la cinética de precipitación de las fases dispersas en la aleación 12%Cr modelado por ThermoCalc.
- Investigar la velocidad de transformación de los precipitados Ta-MX en fase Z, durante recocidos isotérmicos a 650°C, mediante microscopía electrónica de transmisión.
- Investigar la cinética de crecimiento de la fase Laves en la aleación 12%Cr diseñada.
- Evaluar el comportamiento en condiciones de termofluencia a 650°C de la aleación 12%Cr diseñada, usando distintas cargas.

## **3. Aceros 9-12%Cr resistentes a altas temperaturas**

### **3.1 Estado del arte**

Los aceros 9-12%Cr resistentes a altas temperaturas son ampliamente utilizados en las plantas termoeléctricas, específicamente en componentes como supercalentadores, recalentadores, tuberías, rotores, álabes de turbina, pernos, carcasas de turbina, carcasas de bombas, válvulas o cualquier elemento que se encuentre en contacto con el vapor sobrecalentado [25, 26]. En general, el proceso de producción de energía comienza mediante el calentamiento de agua sobre su temperatura de ebullición (vapor sobrecalentado) en la caldera mediante la quema de algún tipo de combustible fósil [27,

28]. Este vapor sobrecalentado, con una alta energía cinética, fluye a través de un sistema de tuberías hasta llegar a la turbina, donde la energía cinética del vapor es transformada en energía mecánica y posteriormente en energía eléctrica [29, 30]. Actualmente, la temperatura de servicio máxima en las centrales termoeléctricas se encuentra alrededor de los 600°C y esta es limitada por la resistencia a la fluencia térmica de los aceros 9-12%Cr [31, 32]. Aunque existen materiales con una mayor resistencia a la termofluencia como los aceros inoxidable y aleaciones base Níquel, las aleaciones 9-12%Cr presentan características que las hacen únicas y muy atractivas como alternativa, ya que combinan alta resistencia a la termofluencia, bajo coeficiente de dilatación térmica, alta conductividad térmica, excelente soldabilidad, resistencia a la fatiga térmica y bajo costo, propiedades que priman a la hora de la selección de materiales para la construcción de centrales termoeléctricas [5, 33].

Desde la implementación de la primera central termoeléctrica en 1878 hasta finales de la segunda guerra mundial en 1918, era práctica común usar aceros al carbono como material base para la producción de componentes requeridos en las termoeléctricas, limitando su funcionamiento a temperaturas máximas de 350°C y presiones de 1,5 MPa [5]. A comienzos de 1920 comenzó el desarrollo de los aceros CrMo, los cuales permitieron un aumento drástico de la temperatura y presión de servicio de las termoeléctricas a 450°C y 3.5MPa [4]. Esto se asoció principalmente a un endurecimiento por precipitación (formación de carburos  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{M}_3\text{C}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  y  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ) y endurecimiento por solución sólida; ambos fenómenos incrementan la resistencia a la fluencia térmica del material [5, 30]. En la década de los 50 se comenzó a adicionar V a los aceros CrMo con el fin de promover la precipitación de los carburos  $\text{V}_4\text{C}_3$  durante el tratamiento térmico, aumentando considerablemente la resistencia a la termofluencia [5, 30]. Durante la misma década, motivado por la necesidad de incrementar aún más la eficiencia de las plantas termoeléctricas, se dio inicio al desarrollo de los aceros 9-12%Cr. Entre los logros con relevancia industrial se destacan los aceros X20, P91, P92 y TAF650 (en Tab. 1 se muestran las composiciones químicas de dichas aleaciones).

Tabla 1. Composición química aleaciones desarrolladas destacadas para condiciones de termofluencia a partir de 1920 [5, 34].

	C	N	Cr	Mo	W	V	Nb	Co	B	Ni
CrMo	0.15	-	1.00	0.50	-	-	-	-	-	-
CrMoV	0.25	-	1.25	1.00	-	0.30	-	-	-	-
X20	0.20	-	11.50	1.00	-	0.25	-	-	-	0.70
P91	0.10	0.050	9.00	1.00	-	0.20	0.06	-	-	0.10
P92	0.10	0.050	9.00	0.50	2.0	0.20	0.06	-	0.002	0.10
TAF650	0.10	0.025	11.00	0.20	2.5	0.20	0.10	3.00	0.013	0.50

En el caso del acero X20 (12CrMoV) desarrollados durante la década de 1950 en Alemania, significó un aumento significativo de la resistencia a la termofluencia por sobre los materiales existentes en ese momento [35, 36]. La estabilidad microestructural a altas temperaturas es otorgada principalmente por la alta densidad de carburos  $M_{23}C_6$  y en menor cantidad, por la precipitación de carbonitruros V-MX. Posteriormente, durante los años setenta se desarrolló en EE.UU el acero P91, el cual mediante la adición de pequeñas cantidades de Nb y N se logró aumentar la resistencia a la termofluencia a valores por sobre la resistencia del acero X20 [12, 37]. Estudios micro-estructurales otorgaron esta mayor estabilidad a altas temperaturas a la precipitación de partículas MX del tipo (V, Nb) (C, N) [38, 39]. Análogamente, durante la década de 1980 se desarrolló en Japón el acero P92, el cual supero ampliamente la resistencia a la termofluencia de los aceros P91 [5, 17]. Los japoneses utilizaron una composición similar al acero P91, pero añadieron W y B. Por un lado, el W contribuyó al endurecimiento por solución sólida y estabilizo la fase Laves ( $Fe_2W$ ) a altas temperaturas, mientras que el B disminuyo la velocidad de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$  [40, 41]. Ambos factores tuvieron un efecto significativo en la resistencia a la fluencia. Hoy en día, el acero P92 sigue siendo el principal acero comercial para la confección de tuberías de transporte de vapor (sobrecalentado), con una temperatura de operación máxima de 600°C, para aplicaciones en plantas de energía [26, 42]. A modo de resumen, en la Fig. 1

se muestra la variación de la resistencia a la ruptura a las 100.000h con la temperatura para los aceros más importantes desarrollados desde 1920 (evolución de la resistencia a la fluencia térmica de los materiales usados en plantas termoeléctricas).

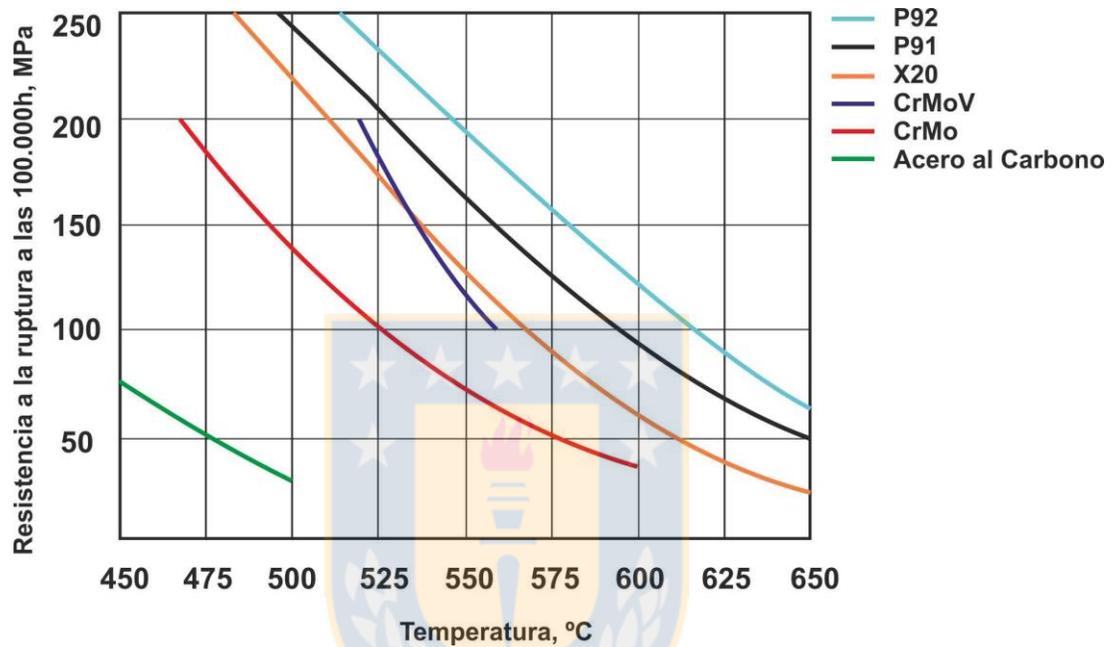


Fig. 1: Resistencia a la ruptura a las 100.000h para aceros al carbono, CrMo, CrMoV, X20, P91 y P92 [1, 5].

Durante las últimas 2 décadas, los intentos por aumentar la temperatura de funcionamiento de las plantas termoeléctricas a 650°C han sido ineficaces. Si bien, los aceros P92 tienen un funcionamiento excepcional a 600°C, razón por la cual son ampliamente usados en la industria energética, a 650°C la resistencia a la oxidación térmica es insuficiente causando la falla del material [2, 11]. En este contexto, se desarrollaron una serie de aleaciones, como la TAF650, con la expectativa de aumentar la resistencia a la oxidación a 650°C adicionando una mayor cantidad de Cr (11-12%). Sin embargo, a pesar de que estas aleaciones mostraron una resistencia a la fluencia térmica superior en ensayos a corto plazo en comparación a los aceros P91 y P92, para ensayos de termofluencia a largo plazo, estos materiales fallaron drásticamente sin

aparente causa alguna [5, 6]. En una primera instancia, esta disminución drástica de las propiedades a la termofluencia se relacionó con la precipitación de la fase Laves ( $\text{Fe}_2\text{W}$  o  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ) con un tamaño medio de partícula demasiado grande como para compensar la disminución del endurecimiento por solución debido a la pérdida de W y/o Mo en solución sólida [43]. En consecuencia, una primera medida para evitar la falla de estos materiales en condiciones de fluencia térmica fue prescindir de la adición de W y así anular la precipitación de la fase Laves. A pesar de haber implementado esta nueva medida, no tuvo efecto alguno en evitar la falla catastrófica de estos materiales para largos periodos de exposición en termofluencia [5, 24].

A mediados de la década de los 90, las investigaciones micro-estructurales del acero TAF650 ensayado durante largos tiempos de exposición en condiciones de termofluencia, sugirieron que la causa real de la disminución drástica de la resistencia a la fluencia térmica en estos aceros se debía a la precipitación de la fase Z del tipo  $\text{Cr}(\text{V},\text{Nb})\text{N}$  [1]. En posteriores investigaciones mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, se observó que la fase Z precipita como una partícula bastante gruesa, no contribuyendo al endurecimiento por precipitación, la cual crece a expensas de los precipitados MX [44].

Durante los últimos años, las investigaciones se han enfocado en controlar la cinética de precipitación tanto de la fase Laves, como de la fase Z en aceros 11-12%Cr resistentes a la fluencia térmica, con grandes avances en la precipitación de la fase Z en el recocido de precipitación [45, 46]. Por otro lado, a pesar del gran número de investigaciones sobre la cinética de precipitación de la fase Laves, no ha sido posible controlar su alta velocidad de crecimiento [47, 48].

### 3.2 Metalurgia física aceros 9-12%Cr

En general, en la industria acerera la producción de aceros altamente puros sin la presencia de elementos residuales como S, P y O, y libre de inclusiones no metálicas, es la base para la fabricación de materiales de alta calidad [49, 50]. Para esto, la desulfuración, la desoxidación y la fusión en vacío son etapas fundamentales en el proceso de producción de los aceros 9-12%Cr. En continuidad, producto de la segregación, porosidad y estructura dendrítica proveniente del proceso de solidificación, el conformado en caliente es utilizado como método de homogenización de la composición química, destrucción de la estructura dendrítica y consolidación de porosidades [15, 51]. Los métodos de conformado en caliente varían dependiendo del producto final que se quiera obtener, sin embargo, son solo 2 los métodos principales más usados: la forja y la extrusión.

Posterior al conformado en caliente y/o al maquinado (en el caso de la fabricación de ejes de turbinas), se lleva a cabo el tratamiento térmico el cual tiene como objetivo aumentar la resistencia mecánica, tenacidad y resistencia a la termofluencia [16, 38]. En general, el tratamiento térmico estándar para los aceros 9-12%Cr consiste en un tratamiento de solubilización (austenizado) y posterior revenido. Usualmente, la temperatura seleccionada para la austenización debe ser sobre  $Ac_1$  (ver Fig. 2), con el fin de disolver la mayor cantidad de precipitados (carburos y nitruros) y obtener una microestructura completamente austenítica [5, 10]. En algunos casos, producto de un exceso de elementos ferritizantes o una baja velocidad de solidificación es posible encontrar ferrita- $\delta$  después del proceso de austenización, proveniente de la etapa de colada. En este contexto, una vez que la ferrita- $\delta$  precipita durante la solidificación no puede ser disuelta durante la austenización [52, 53]. Finalmente, una vez austenizada la pieza esta puede ser enfriada al aire, aceite, o agua (dependiendo generalmente de las dimensiones de esta) obteniéndose una estructura martensítica, con una alta densidad de dislocaciones [32, 54]. En esta etapa, el material es duro y altamente frágil, por lo cual,

es necesario un recocido para aliviar tensiones y promover la precipitación de las fases que confieren la resistencia a la fluencia térmica (carburos y nitruros) en los aceros 9-12%Cr.

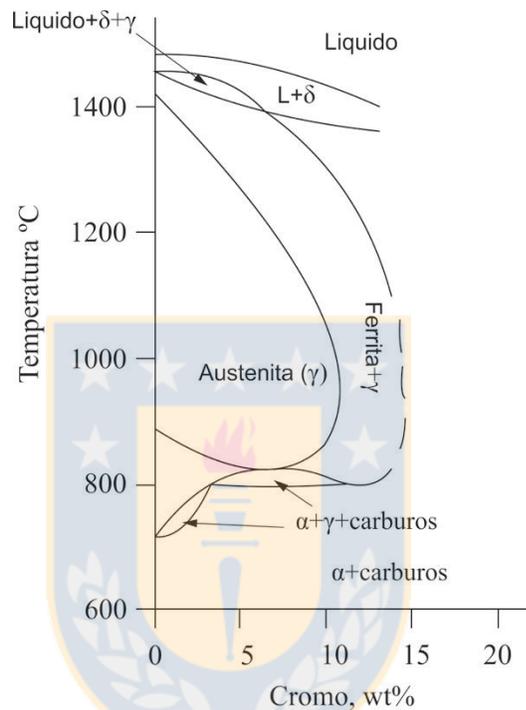


Fig. 2: Diagrama de fases para el sistema Fe-Cr-0.1C [55].

### 3.2.1 Transformación Martensítica

En general, en los sistemas sólidos una gran parte de las transformaciones de fases ocurren mediante la difusión de átomos, debido a gradientes químicos en sub-regiones del sistema [56, 57]. Sin embargo, existe otro tipo de transformación de fases, denominada transformación martensítica, la cual es adifusional y se lleva a cabo por mecanismos de maclado [5, 58]. Si bien, la formación de la martensita sigue un proceso de nucleación y crecimiento, la velocidad de crecimiento es tan alta que el tiempo que tarda en completarse la transformación es controlado principalmente por la etapa de nucleación. Por otro lado, en las transformaciones difusionales la velocidad de

transformación de fase es controlada por la velocidad de crecimiento y sigue un comportamiento cinético descrito por la ecuación de Avrami [12, 59].

En los aceros la martensita es una fase metaestable entre la austenita (CCC) y la ferrita (CC), la cual se forma por un enfriamiento directo desde la temperatura de austenización hasta temperatura ambiente. La velocidad de enfriamiento requerida para la formación de martensita (temple), depende en gran medida de la cantidad de elementos en solución sólida, los cuales restringen la transformación de austenita (CCC) a ferrita (CC) [5, 60]. En el caso de los aceros 9-12%Cr, el alto contenido de Cr en solución sólida retarda la difusión de C durante la transformación Austenita/Ferrita, permitiendo que para bajas velocidades de enfriamiento la transformación martensítica sea posible. Esta característica de los aceros 9-12%Cr confiere su denominación como aceros autotemplables, ya que comúnmente posterior al austenizado es suficiente con un enfriamiento al aire para obtener una microestructura martensítica [61, 62]. En algunos casos, es posible obtener austenita retenida posterior al templado (disminuyendo las propiedades en termofluencia), producto de una incompleta transformación martensítica. En este contexto, para que la austenita se transforme completamente en martensita es necesario mantener la temperatura a la cual se completa la transformación martensítica ( $M_s$ ) por sobre la temperatura ambiente. Para esto, se debe considerar el efecto de los elementos aleantes sobre la temperatura  $M_s$ , el cual es descrito por la siguiente ecuación (pp%) [1]:

$$M_s = 550^{\circ}C - 450C - 33Mn - 20Cr - 17Ni - 10W - 20V - 10Cu - 11Nb - 11Si + 15Co \quad (1)$$

En la ecuación (1) se observa que la mayoría de los elementos aleantes disminuye la temperatura  $M_s$  a excepción del Co.

### 3.2.2 Revenido

Usualmente, en los aceros 9-12%Cr el revenido de la martensita se lleva a cabo entre 680°C y 780°C, dependiendo de la aplicación de la pieza. Por ejemplo, al requerir los ejes de rotores de las turbinas una mayor resistencia mecánica, se selecciona una temperatura de revenido ubicada en el rango inferior (680-720°C). Por otro lado, la temperatura de revenido de los tubos que transportan el vapor se encuentra en el rango superior, producto de una mayor tenacidad solicitada [5, 61]. Durante el revenido ocurre una serie de fenómenos, causales de la resistencia a la fluencia térmica en los aceros 9-12%Cr. Posterior al proceso de austenizado y temple, la martensita se encuentra supersaturada en elementos aleantes (solución sólida) y con una alta densidad de dislocaciones [15, 58]. La martensita al ser expuesta a la temperatura de revenido, tendera a minimizar su energía libre de Gibbs mediante: i) la expulsión de átomos de soluto de la matriz y posterior precipitación de fases estables ( $M_{23}C_6$ ) y metaestables (MX), ii) disminución de la densidad de dislocaciones mediante aniquilación, y formación de subgranos [18, 63]. En la fig. 3 se muestra una metalografía de la martensita revenida a 780°C para una aleación 10.5%Cr y un esquema de la microestructura considerando límites de grano (PAGB) y subgrano, bloques y listones de martensita, y precipitados ( $M_{23}C_6$ , MX).

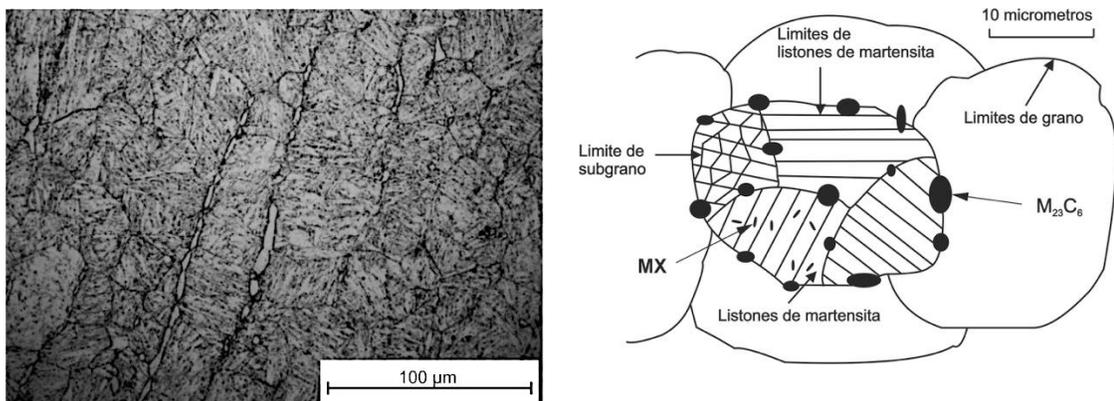


Fig. 3: A la izquierda: metalografía de la martensita revenida a 780°C en una aleación 10.5%Cr (presencia de ferrita- $\delta$ ). A la derecha: esquema de la martensita revenida [5].

### 3.2.3 Efecto de los elementos aleantes

El control de la composición química de la aleación y el tipo de tratamiento termo mecánico tienen un rol fundamental en las propiedades en termofluencia de los aceros 9-12%Cr. Por un lado, la composición química es fundamental en la estabilidad termodinámica de las fases que se forman durante el tratamiento térmico y condiciones de servicio, algunos elementos estabilizan fases que son beneficiosas para la resistencia a la termofluencia, mientras que otros inhiben la formación de fases perjudiciales [16, 35]. A su vez, los elementos aleantes tienen un rol fundamental en propiedades como: resistencia a la oxidación térmica, resistencia mecánica, tenacidad, etc. [13, 15]. En este contexto, es fundamental estudiar y conocer los efectos de cada elemento aleante en las propiedades de la aleación. A pesar, de la complejidad de predecir el efecto de cada uno de los elementos por separado, debido a las interacciones entre ellos, la influencia de los elementos aleantes en la microestructura se resume a continuación:

El *Cromo* es un elemento que estabiliza la ferrita, forma carburos y aumenta la templabilidad del acero. El Cr tiene una alta afinidad con el C, por lo que tiende a formar carburos de Cromo ( $M_{23}C_6$ ), precipitados necesarios para la resistencia a la fluencia térmica [2, 10]. Frecuentemente, se adiciona cantidades entre 9-12%Cr otorgando resistencia a la corrosión y oxidación térmica. Sin embargo, altas cantidades de Cr (12%) aumenta la velocidad de precipitación la fase Z, la cual puede ser altamente perjudicial para la resistencia a la termofluencia [15, 64].

El *Cobalto* es un elemento que expande el campo austenítico, suprimiendo la formación de ferrita delta durante la solidificación. Este elemento al permanecer en solución sólida aumenta la resistencia a la deformación en caliente, la resistencia al desgaste, a la oxidación y corrosión. Adicionalmente, el Co aumenta la estabilidad cinética de los precipitados en la aleación, debido a que este elemento reduce la velocidad de los procesos difusivos, disminuyendo la velocidad de engrosamiento de los precipitados [2,

65]. También, el Co se caracteriza por aumentar la temperatura de comienzo de la transformación martensítica ( $M_s$ ) y la temperatura de Curie [15, 66].

El *Cobre* reprime la formación de la ferrita delta al ser un estabilizador del campo austenítico. Además, el Cu tiene una baja solubilidad en la ferrita por lo cual tiende a formar precipitados ricos en Cu, los cuales actúan como centros de nucleación de la fase Laves [67, 68].

El *Manganeso* por años fue utilizado como desoxidante y captador del S en solución mediante la formación de MnS, neutralizando los efectos nocivos del S durante procesos de conformado. Actualmente, las nuevas tecnologías han permitido llegar a contenidos de S del orden de 0.002%, razón por la cual se ha limitado el uso del Mn en los aceros 9-12%Cr como elemento austenizante. El contenido de Mn es restringido por la formación de los precipitados  $M_6C$ , la cual es una fase gruesa que puede remover Mo y W en solución sólida, causando la disolución de otras fases más deseables como  $M_{23}C_6$  y Fase Laves [15, 55].

El *Carbono* tiene una gran solubilidad en la estructura cristalina de la Austenita, ocupando espacios intersticiales. Además, es un elemento estabilizador de la austenita y es esencial para la formación de Carburos y Carbonitruros, que son los que producen endurecimiento por precipitación y confieren la resistencia a la termofluencia [18, 64]. La tolerancia máxima de C en los aceros 9-12%Cr es de 0,15%, para mayores concentraciones se presentan problemas de agrietamiento en la zona afectada térmicamente en uniones soldadas [2, 27].

El *Nitrógeno* en solución sólida ocupa espacios intersticiales tanto en la austenita como en la ferrita, sin embargo, actúa como un elemento estabilizador del campo austenítico. Por otra parte, el N aumenta la resistencia a la fluencia térmica al estabilizar la formación de los precipitados MX. Se debe restringir la cantidad de N en aleaciones que

contengan B para evitar la formación de partículas BN, las cuales contrarrestan el efecto beneficioso de agregar B y N [16, 40].

El *Silicio* es un elemento ferritizante, por lo cual cantidades excesivas (superior a 1%Si en peso) provoca la formación de ferrita delta. El Si es muy importante para la formación de capas oxido protectoras [13, 14].

El *Vanadio* es un elemento estabilizador de la ferrita. Debido a su afinidad con el carbono y nitrógeno forma precipitados V-MX, esenciales para la resistencia a la termofluencia [38, 69]. El V también actúa como afinador de grano y reduce la velocidad de crecimiento de grano a altas temperaturas.

El *Niobio* es un elemento estabilizador del campo ferrítico que forma precipitados del tipo MX junto al C y N, aumentando la resistencia a la fluencia térmica [18, 70]. El efecto del Nb está directamente relacionado con la temperatura de austenización, la cual controlara la cantidad de Nb en solución sólida disponible para la precipitación fina y dispersa de partículas Nb-MX durante el revenido.

El *Titanio* en combinación con el C y N forma nitruros y carbonitruros (Ti-MX), precipitados que pueden contribuir al incremento de resistencia a la termofluencia. Por un lado, los carbonitruros Ti(C,N) tienen una baja velocidad de engrosamiento, por lo que a altas temperaturas estas partículas tienen una gran estabilidad. Sin embargo, el Ti en combinación con el nitrógeno forman partículas de tamaño del orden de 1,5 micrones (TiN) cuando el acero está aún en estado líquido. La formación de estos precipitados disminuye drásticamente la resistencia a la fluencia térmica, debido a que consumen los precipitados Ti(C,N). Al mismo tiempo, el Ti es un elemento ferritizante, por lo que se debe tomar en consideración junto a los otros elementos estabilizadores de la ferrita para evitar la formación de ferrita delta [15, 64].

El *Tantalio* es un elemento ferritizante que en presencia de C y/o N forma carburo TaC, carbonitruros Ta(C,N) y nitruros TaN. Investigaciones indican que la cinética de la transformación  $TaN \rightarrow Z$  es considerablemente mayor que para los precipitados VN y NbN [45, 46].

El *Molibdeno* es un elemento ferritizante que contribuye al endurecimiento por solución sólida. También es un formador de carburos y estabiliza las fases  $M_2X$  y  $M_{23}C_6$ . Adiciones mayores a un 1% promueven la formación de  $M_6C$ , fase Laves y ferrita delta [21, 68].

El *Tungsteno* promueve la formación de la Fase Laves ( $Fe_2W$ ), intermetálico que puede aumentar la resistencia a la termofluencia. A su vez, es un elemento estabilizador de la ferrita y soluble en varios carburos. Se ha demostrado que al aumentar la cantidad de W se disminuye la velocidad de engrosamiento de los  $M_{23}C_6$ , con lo cual se estabiliza la microestructura martensítica [22, 71].

El *Boro* estabiliza la microestructura martensítica, ya que este reduce la velocidad de engrosamiento de los  $M_{23}C_6$  debido al enriquecimiento de B en los límites de grano [40, 41].

#### **4. Precipitación en los aceros 9-12%Cr**

En los aceros 9-12%Cr la fina dispersión de fases secundarias en los límites de interfase y al interior del grano, impiden la degradación de la microestructura martensítica en condiciones de termofluencia. Por esta razón, entender el mecanismo de precipitación (nucleación, crecimiento y engrosamiento) es fundamental tanto para la etapa de diseño de aleaciones, tratamiento térmico y condiciones de fluencia térmica.

#### 4.1 Efecto de precipitados en la termofluencia

Comúnmente, la deformación plástica es asociada al conformado de metales, proceso donde la deformación es independiente del tiempo (instantánea). Sin embargo, existe otro proceso de deformación plástica dependiente del tiempo y que ocurre durante largos periodos, fenómeno denominado como termofluencia. En otras palabras, la termofluencia es un proceso de deformación permanente bajo una carga continua, tiempo prolongados y altas temperaturas. Si bien, la termofluencia puede tener lugar a cualquier temperatura por encima del cero absoluto, tradicionalmente este se ha asociado con la deformación plástica dependiente del tiempo a temperaturas superiores a  $0,4T_f$  (donde  $T_f$  es la temperatura de fusión), ya que sobre esta temperatura se activan los procesos de deformación por fluencia térmica: deslizamiento de dislocaciones, fluencia por difusión, trepado de dislocaciones, difusión por volumen o deslizamiento de fronteras de grano [5]. En los aceros 9-12%Cr resistentes a alta temperatura uno de los principales mecanismos de fluencia es el movimiento de dislocaciones, en consecuencia, la resistencia a la termofluencia es obtenida al introducir obstáculos al flujo de dislocaciones. Comúnmente, mecanismos como endurecimiento por solución sólida, precipitación, densidad de dislocaciones y límites de interfase, son los responsables de incrementar la resistencia a la fluencia térmica en los aceros martensítico/ferríticos [12, 72]. El endurecimiento por solución sólida se produce al adicionar elementos que reemplazan posiciones atómicas en la celda cristalina, resultando en defectos puntuales sustitucionales o intersticiales en el cristal, estos provocan un campo de esfuerzos de compresión o tracción en la matriz alrededor del átomo de soluto, que impide el movimiento libre de las dislocaciones, incrementando la resistencia del material [5, 73]. Usualmente, Mo y W son adicionados para promover el endurecimiento por solución sólida al tener un tamaño atómico considerablemente mayor a los átomos de Fe, además estos tienen un mayor efecto en el endurecimiento de la matriz por solución sólida con respecto a otros elementos aleantes [48, 74]. Por otro lado, el endurecimiento por

precipitación es otorgado por las fases secundarias dentro del grano y en los límites de interfase, para lograr este objetivo es preciso obtener una distribución uniforme de los precipitados y un espaciamiento óptimo. La fina dispersión de los precipitados ( $M_{23}C_6$ , MX y Fase Laves) evita la recuperación de la estructura de subgrano, listones y bloques de martensita, y estabiliza las dislocaciones libres, lo que aumenta la resistencia a la fluencia [18, 35]. Otro importante mecanismo es el endurecimiento por densidad de dislocaciones, los aceros 9-12%Cr usualmente contienen una alta densidad de dislocaciones debido a la transformación martensítica incluso después del recocido esta se encuentra dentro del rango de  $(1-10) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  [5, 54]. El endurecimiento por dislocaciones en combinación con el endurecimiento por precipitación aumenta drásticamente la resistencia a la fluencia para largos periodos a alta temperatura, debido al efecto de anclaje que tienen las partículas dispersadas sobre las dislocaciones. En la tabla 2 se muestra el estrés umbral correspondiente a la tensión necesaria para que una dislocación pase a través de un precipitado, dislocación o límite de interfase [5].

Tabla 2. Estrés umbral del endurecimiento por precipitación, densidad de dislocaciones y límites de interfase. ( $\lambda$  espaciado interparticular,  $\rho_f$  densidad de dislocaciones,  $\lambda_{sg}$  ancho menor del subgrano, listón o bloque de martensita) [5].

	Endurecimiento por precipitación	Endurecimiento por densidad de dislocaciones	Endurecimiento por límites de interfase
Estrés umbral	$\sigma_{or} = 0.8Mgb/\lambda$	$\sigma_{or} = 0.5Mgb(\rho_f)^{1/2}$	$\sigma_{sg} = 10Gb/\lambda_{sg}$
Valores (MPa)	95-120	225-712	320-530

#### 4.2 Cinética de precipitación en sistemas sólidos: nucleación, crecimiento y engrosamiento

En los procesos industriales, el control de la cinética de precipitación en sistemas sólidos, líquidos y gaseosos tiene una importancia fundamental en las propiedades

finales de los materiales. Este es el caso de las aleaciones metálicas y metales puros, en el cual especial énfasis se otorga al tamaño de grano, proceso controlado por la velocidad de nucleación durante la solidificación de aleaciones. Un tamaño de grano pequeño implica una mayor resistencia mecánica, esto debido a que existe una mayor área superficial de límites de granos actuando como “barreras” al movimiento libre de dislocaciones. Por otro lado, el endurecimiento por precipitación es un prominente mecanismo para aumentar la resistencia mecánica de los materiales. La fina dispersión de fases secundarias en la matriz obstaculiza el movimiento de dislocaciones aumentando la resistencia a la deformación plástica. Además, la precipitación de partículas en los límites de grano inhibe el crecimiento de este a altas temperaturas, conservando el tamaño de grano original después de tratamientos. En general, la cinética de precipitación en los sistemas sólidos se divide en tres importantes etapas: nucleación, crecimiento y engrosamiento.

#### **4.2.1 Nucleación en sistemas sólidos**

La *nucleación* es la primera etapa en las transformaciones de fases, durante la cual se forman núcleos de una fase termodinámicamente más estable con respecto a la fase inicial o madre. En la cotidianidad, los cambios de estado de la materia como la condensación, solidificación, sublimación y sus reacciones inversas, involucran este tipo de proceso [75]. En general, la Teoría Clásica de la Nucleación (TCN) es el modelo más utilizado para analizar este fenómeno. En efecto, programas computacionales como TC-PRISMA y MATCALC han sido desarrollados en base a la TCN para modelar con gran precisión la nucleación de nuevas fase en sistemas multicomponentes [76, 77].

- **Nucleación homogénea**

Considere un pequeño volumen unitario en un sistema sólido, en el que un precipitado esférico nuclea en lugar aleatorio dentro de este volumen. La energía libre de Gibbs para

la formación de un núcleo de radio  $r$  en este sistema termodinámico se puede escribir como [78, 79]:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \varepsilon_d \quad (1)$$

donde  $\Delta G_V$  es la diferencia de energía libre entre la matriz y el núcleo por unidad de volumen,  $\sigma$  es la energía de interface asociada a la generación de la intercara matriz/núcleo y  $\varepsilon$  es la energía de deformación elástica generada en la matriz al formarse el núcleo [78]. En la fig. 4 se esquematiza el efecto de introducir una esfera de volumen  $V_\beta$ , correspondiente a la fase naciente  $\beta$ , en un espacio de volumen  $V_\alpha$ , correspondiente a la matriz  $\alpha$ . Si la fase naciente tiene una menor energía libre de Gibbs que la fase madre ( $\Delta G_V < 0$ ), esta tendera a formarse espontáneamente según la segunda ley de la termodinámica. Sin embargo, según la TCN existen dos barreras energéticas que se opondrán a la nucleación de la fase naciente, las cuales pueden llegar a suprimir completamente la formación de esta para temperaturas cercanas a la de equilibrio entre las dos fases  $T_e$  [78, 80]: i) Energía necesaria para la creación de la interface  $\alpha/\beta$ , ii) Energía de deformación elástica introducida en la matriz. Comúnmente, la energía de interface está relacionada con el grado de ajuste entre las mallas cristalinas de la fase naciente y la fase madre. En efecto, las interfaces se clasifican según el grado de ajuste como: i) interface coherente, ii) interface semicoherente e iii) interface incoherente. Por otro lado, la energía de deformación elástica que se genera en la matriz es causada por la contracción o expansión de esta debido a la diferencia entre el volumen de la fase naciente y la fase madre, como se muestra en la fig. 4. También, similar efecto ocurre debido al intento del sistema por ajustar ambas mallas cristalinas [81, 82]. En la tabla 3 se anexan los valores correspondiente a energías de interface, grado de desajuste y energía de deformación de malla.

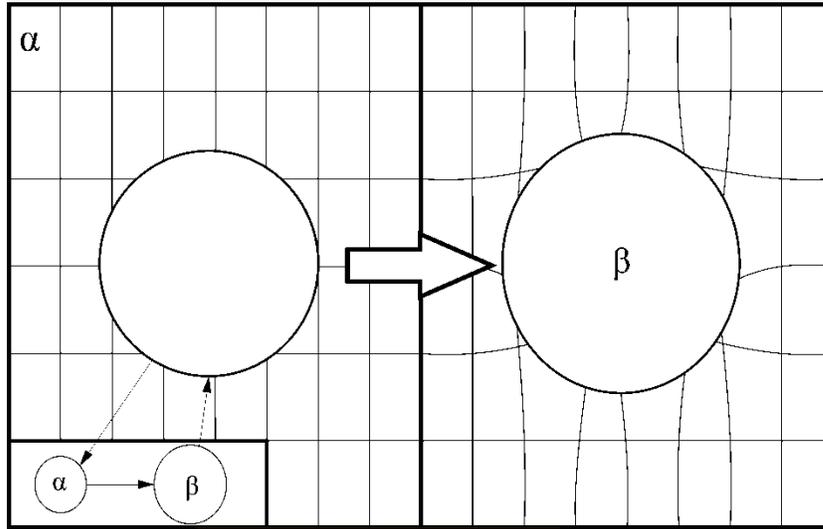


Fig. 4: Deformación elástica de la malla cristalina producto de la introducción de un núcleo de volumen distinto al del ocupado por la fase madre (Matriz). Fuente: Elaboración propia.

En general, un núcleo de forma esférica es termodinámicamente factible si la energía de deformación elástica tiende a cero ( $\varepsilon_d \rightarrow 0$ ), lo cual solo se cumple para el caso de solidificación y nucleación heterogénea en los límites de grano. Si la nucleación ocurre en la matriz (nucleación homogénea), una forma esférica para el embrión ya no es energéticamente favorable. En efecto, el sistema tendera a minimizar la energía libre de Gibbs mediante la formación de núcleos con forma de agujas o placas. Así, la ecuación (1) se reescribe a una que considere estas formas para el núcleo, como se muestra a continuación [78]:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2 c \Delta G_V + \frac{4}{3}\pi r c^2 \mu + 2\pi r^2 \sigma \quad (2)$$

En base a la ecuación (2) se pueden calcular tres parámetros de suma importancia: la energía de activación para la nucleación ( $\Delta G^*$ ), y el tamaño crítico para la formación de núcleos estables ( $r^*, c^*$ ). En un sistema solido continuamente se están formando y

disolviendo conglomerados atómicos debido a fluctuaciones energéticas activadas térmicamente denominados como núcleos subcríticos [83, 84]. Estos conglomerados atómicos pueden volverse núcleos estables si superan cierto tamaño y energía de activación, para luego comenzar el proceso de crecimiento mediante la adición sucesiva de átomos provenientes de la matriz. La fig. 5 muestra gráficamente este proceso, para una determinada isoterma cualquier aglomeración de átomos con un tamaño menor a  $r^*$  tendera a disolverse ya que la adición de átomos (aumento de  $r$ ) no es energéticamente favorable. Por otro lado, el crecimiento de núcleos de un tamaño igual o mayor a  $r^*$  es energéticamente favorable, ya que implica una disminución de la energía libre de Gibbs del sistema [78, 85].

Tabla 3. Valores generales para el desajuste, energía de interface y energía de deformación de malla. Para el cálculo de la energía de deformación de malla se utilizó la formula  $\epsilon_d = 6G\delta^2$ , donde G es el módulo de cizalladura (se utilizó un valor de 64 GPa, valor correspondiente a los aceros 9-12%Cr) [78].

Tipo de Interface	Grado de desajuste ( $\delta$ )	Energía de interface ( $\sigma$ ), $\frac{J}{m^2}$	Energía de deformación de malla ( $\epsilon_d$ ), $\frac{J}{m^3}$
Coherente	0-0.05	0-0.20	0-9.6 x10 <sup>8</sup>
Semicoherente	0.05-0.20	0.20-0.50	9.6 x10 <sup>8</sup> -1.53x10 <sup>10</sup>
Incoherente	0.20-1.00	0.50-1.00	-

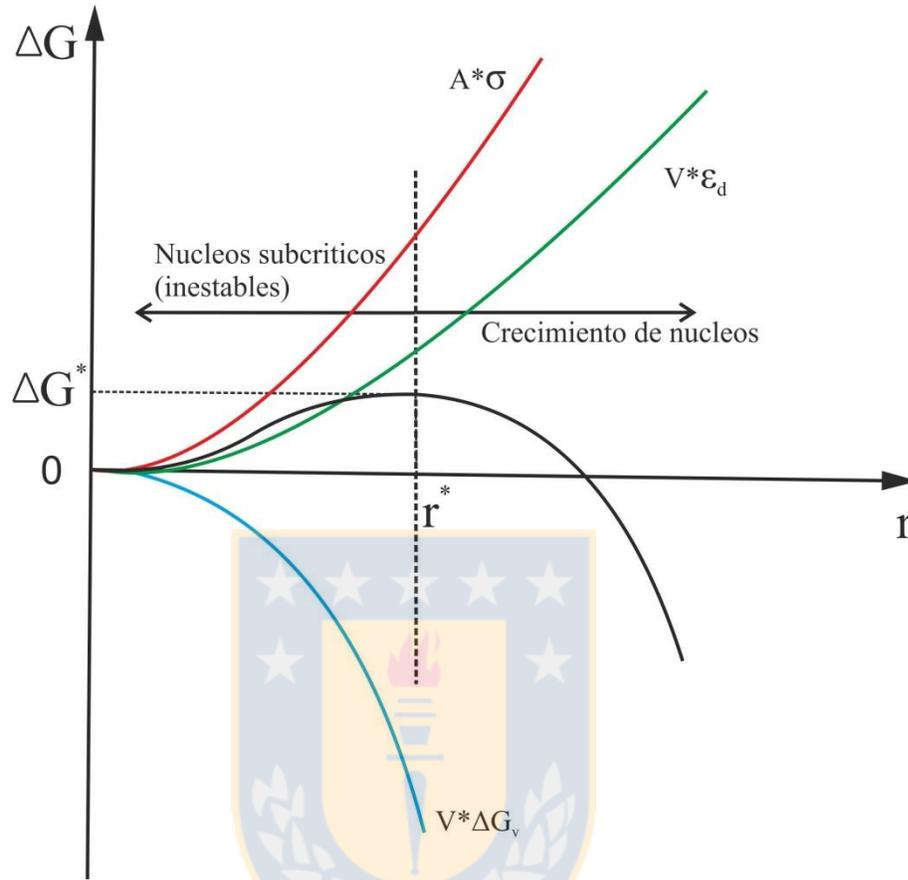


Fig. 5: Variación de  $\Delta G$  en función del tamaño del núcleo ( $r$ ). Existe una energía de activación ( $\Delta G^*$ ) para la nucleación la cual dependerá la energía de interface ( $\sigma$ ), energía de deformación de malla ( $\epsilon_d$ ) y fuerza impulsora ( $\Delta G_v$ ). ( $A$ =Área núcleo,  $V$ =Volumen núcleo) [55].

El tamaño crítico del núcleo ( $c^*$  y  $r^*$ ) se obtiene al resolver el sistema de ecuaciones proveniente de la derivación de la ecuación 2 con respecto a  $c$  y  $r$ . Mientras que la energía de activación para la nucleación, se obtiene al ingresar los valores correspondientes al tamaño crítico ( $c^*$  y  $r^*$ ) en la ecuación 2. Si bien, el cálculo parece bastante simple, su nivel de complejidad aumenta cuando se requiere aplicar a sistemas multicomponentes. La obtención de la energía de activación para la nucleación ( $\Delta G^*$ ) es de importancia fundamental para estudios de nucleación en aleaciones, ya que controla

la velocidad de nucleación, el cual es un parámetro de vital importancia si se requiere diseñar y producir aleaciones con una alta resistencia a la fluencia térmica [57, 83].

$$c^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (3)$$

$$r^* = \frac{4\mu\sigma}{\Delta G_V^2} \quad (4)$$

$$\Delta G^* = \frac{32}{3} \pi \left( \frac{\mu^2 \sigma^3}{\Delta G_V^4} \right) \quad (5)$$

- **Nucleación heterogénea**

Existe una clara evidencia de que la nucleación en estado sólido ocurre preferencialmente en los defectos cristalinos de un material. En efecto, la presencia de vacancias, dislocaciones, fallas de apilamiento y superficies libres aumentan la energía libre de Gibbs del sistema, en consecuencia, la creación de un núcleo en un defecto cristalino dará como resultado la destrucción de este y se liberará cierta energía libre ( $\Delta G_d$ ), reduciendo (o incluso eliminando) la energía de activación para la nucleación [79]. Es decir, la energía libre que se requiere para formar un núcleo de tamaño crítico es menor cuando este se forma en un defecto cristalino que cuando lo hace dentro del cristal. A continuación, se describirá dos de los mecanismos de nucleación heterogénea más importantes; nucleación en dislocaciones y límites de grano.

*Nucleación heterogénea en dislocaciones*

Durante mucho tiempo se ha reconocido que las dislocaciones desempeñan un papel importante en las transformaciones de fase, debido a que estas actúan como sumideros y caminos difusivos para los átomos de soluto [58, 77]. El estudio de la nucleación heterogénea en las dislocaciones fue abarcado por primera vez por Cahn quien asumió que un núcleo cilíndrico sustituye el núcleo de la dislocación, de esta manera se

proporciona una fuerza impulsora adicional para la nucleación. Sin embargo, las investigaciones de Cahn ignoraron los efectos de la deformación de malla generado por los átomos en solución sólida y la energía de deformación de malla del precipitado [86, 87]. Caso contrario fue el estudio de Dollins y Barnett quienes consideraron la formación de un núcleo con interface coherente en las cercanías de una dislocación de borde. Estos argumentaron que la interacción entre el campo de esfuerzos generado por la dislocación y el del precipitado otorgaba una fuerza impulsora adicional para la nucleación [88]. Por esta razón, el modelo analítico utilizado supuso un módulo elástico isotrópico para la matriz y sólo se consideró la deformación de malla correspondiente a cambios volumétricos. En la fig. 6 se muestran los resultados obtenidos por el modelo propuesto por S. Y. Hu y L. Q. Chen [86]. En este modelo la nucleación comienza mediante la segregación de átomos de soluto en lado traccionado de la malla cristalina debido a la presencia de la dislocación de borde y el agotamiento de solutos en el lado comprimido. Una vez alcanzada cierta concentración de soluto se forma un núcleo con una composición próxima a la composición de equilibrio. Posteriormente, el núcleo crece por difusión de soluto a través de la matriz [86, 89].

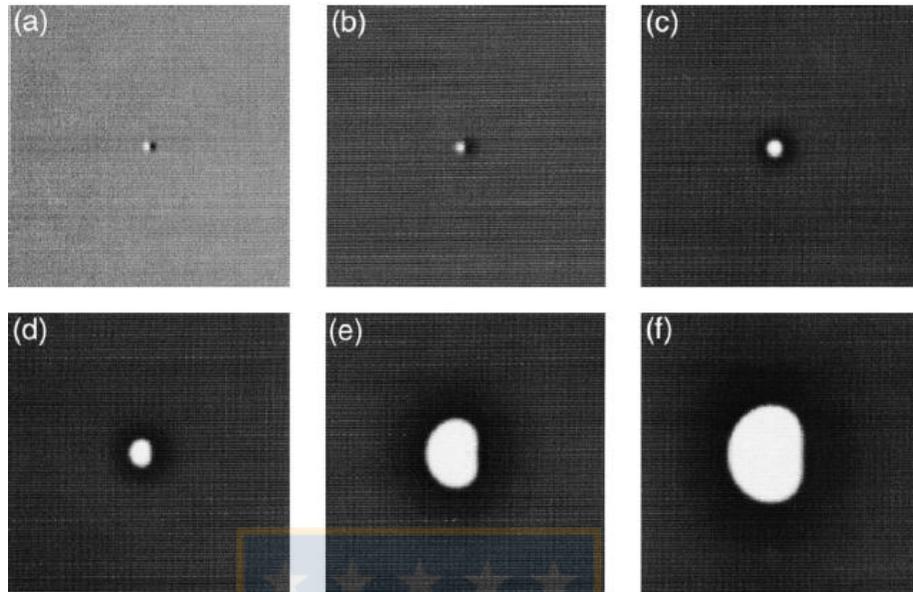


Fig. 6: Evolución morfológica durante la nucleación y crecimiento de un precipitado en una dislocación de borde. (a)  $t^* = 0,5$ ; (b)  $t^* = 10$ ; (c)  $t^* = 25$ ; (d)  $t^* = 50$ ; (e)  $t^* = 2050$ ; (f)  $t^* = 4550$ . Donde  $t^*$  es una unidad adimensional del tiempo de integración [86].

#### *Nucleación heterogénea en los límites de grano*

Los límites de granos en un metal se forman durante la etapa de solidificación, en la cual el crecimiento de los núcleos, con distintas orientaciones cristalográficas, dará origen a los límites de grano al toparse con los cristales vecinos (ver fig. 7). Los límites de grano se caracterizan por ser zonas del material donde no hay un arreglo atómico (malla cristalina) y de una alta energía libre de Gibbs. Por otro lado, al ser una zona más abierta, debido al desorden atómico, parámetros fundamentales como la solubilidad y coeficientes de difusión de los átomos de soluto tienden a ser mayores que en el interior del grano [90, 91]. En este contexto, la nucleación en los límites de grano se ve favorecida por: i) la segregación de los átomos de soluto que componen la fase en formación, ii) no hay energía de deformación de malla, iii) disminuye la energía interfacial del sistema [78, 83]. Del caso iii) se deduce que cuando un núcleo se forma en un límite de grano una pequeña parte del límite desaparece y la energía del límite de

grano liberada reduce la energía de formación del núcleo ( $\Delta G$ ). Así, la ecuación que describe la formación de un núcleo en un límite de grano queda expresada de la siguiente manera [90]:

$$\Delta G = VG_V + A\sigma_{\alpha/\beta} + \Delta G_d \quad (6)$$

Donde V y A son el volumen y área del núcleo de  $\beta$  formado en el límite de grano, mientras que  $\Delta G_d$  es la energía libre de Gibbs liberada por el límite de grano. Además, no se ha considerado la energía de deformación de elástica debido a cambios volumétricos (existe suficiente espacio en el límite de grano). Ahora, supongamos que un núcleo de  $\beta$  con forma de esferoide obledo de radio a y c se forma en un límite de grano de  $\alpha$ , como se muestra en la fig. 8 a). Luego, si se tiene que  $a \gg c$  la ecuación (6) se expresa de la siguiente forma [59, 78]:

$$\Delta G_{het} = \frac{4}{3}\pi a^2 c G_V + 2\pi a^2 \sigma_{\alpha/\beta} - \pi a^2 \sigma_{LG} \quad (7)$$

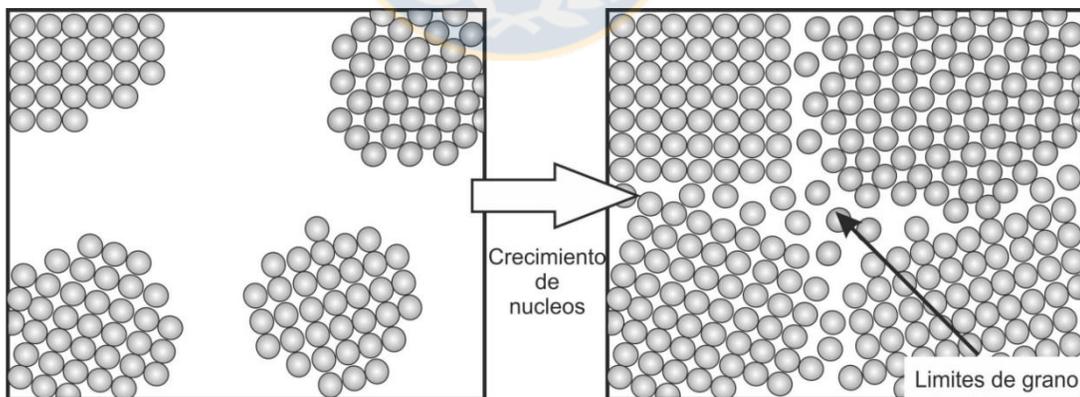


Fig. 7: Ilustración del proceso de formación de los límites de grano; concomitante al proceso de nucleación de los cristales sólidos es el proceso de crecimiento de estos. El crecimiento de un cristal se detiene cuando topa con otro, es aquí donde se forma el límite de grano. Fuente: Elaboración propia.

Al hacer el análisis anterior se puede observar que la nucleación en los límites de grano es similar a la solidificación heterogénea sobre un sustrato. En este contexto, similares resultados se obtienen para el radio crítico  $a^*$  y energía de activación para la nucleación heterogénea en los límites de grano, de lo cual se tiene [85, 90]:

$$a^* = 2 \frac{\sigma_{\alpha/\beta}}{\Delta G_V} \quad (8)$$

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* S(\theta) \quad (9)$$

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma_{\alpha/\beta}^3}{\Delta G_V^2} \quad (10)$$

$$S(\theta) = \frac{1}{2} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (11)$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{LG}}{2\sigma_{\alpha/\beta}} \quad (12)$$

La energía de activación para la nucleación heterogénea en los límites de grano puede reducirse aún más mediante la formación de núcleos en los bordes y esquinas de grano (ver fig. 8 b) y c)). Inclusive,  $\Delta G_{het}^*$  puede reducirse adicionalmente mediante la formación de un núcleo con una interface coherente con uno de los grano, como se muestra en la figura 5.10 d), reduciendo la barrera energética interfacial que se opone a la nucleación. Este tipo de nucleación es bastante común en los aceros, en efecto, se ha observado que la perlita y la fase Laves tienen este tipo de comportamiento [47, 74].

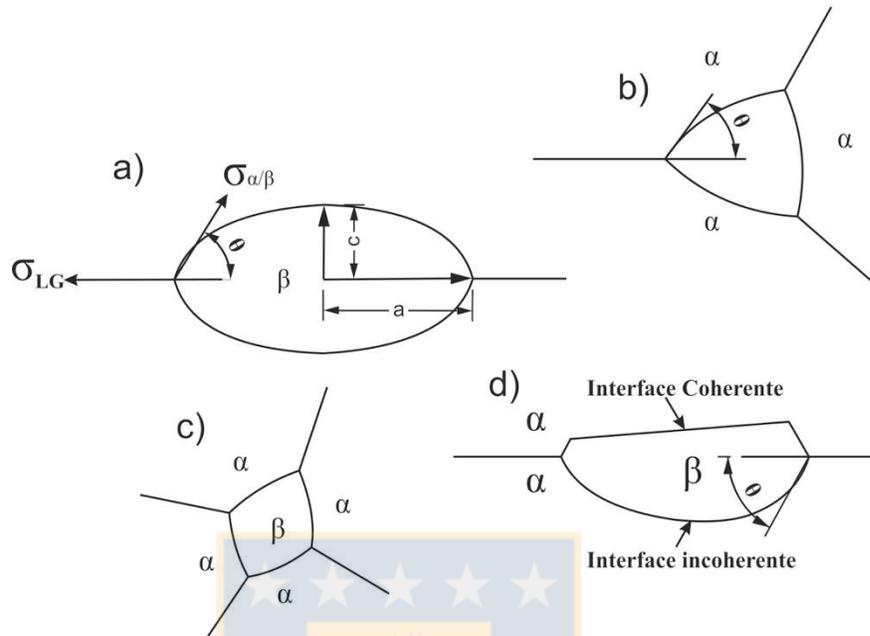


Fig. 8: Formación de un núcleo de  $\beta$  en a) límite de grano, b) borde de grano y c) esquina de grano, d) con una interface coherente con respecto a un grano e incoherente con respecto al otro [90].

Finalmente, en la figura 9 muestra cuantitativamente el efecto de la nucleación heterogénea en los límites de grano mediante un gráfico  $\frac{\Delta G_{het}^*}{\Delta G_{hom}^*}$  v/s función del ángulo.

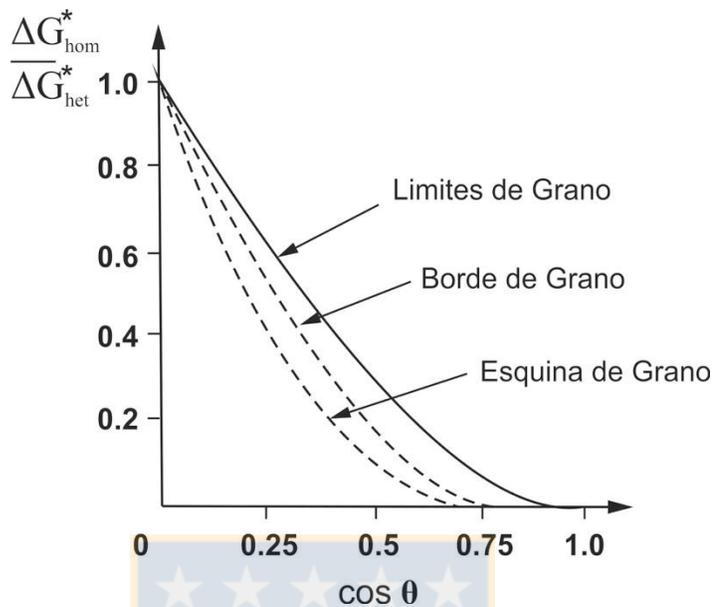


Fig. 9: Efecto del ángulo de contacto  $\theta$  en la energía de activación para la nucleación en el límite de grano relativo a la nucleación homogénea [85, 90]

- **Velocidad de Nucleación**

La velocidad de nucleación es uno de los parámetros fundamentales en el diseño de aleaciones resistentes a la fluencia térmica, ya que, uno de los requisitos fundamentales es que las fases secundarias dispersas sobre la matriz tengan una alta densidad de núcleos [12, 18]. En este contexto, la definición de convencional de la velocidad de nucleación, como número de núcleos que se forman por segundo por centímetro cúbico de fase madre, nos ayudara a evaluar a priori el efecto de cualquier fase secundaria sobre la resistencia a la fluencia térmica [11, 92]. En general, existen dos factores energéticos de suma importancia que afectan la velocidad de nucleación: la energía de activación para la nucleación ( $\Delta G^*$ ) y la energía de activación para la migración atómica a través de la interface que separa el núcleo y la matriz ( $\Delta G_m$ ) [78, 85]. La dependencia de la velocidad de nucleación con respecto a estos dos términos queda expresada mediante la siguiente ecuación:

$$I = \omega N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_m}{kT}\right) \quad (13)$$

Donde  $\omega$  es un factor que involucra la frecuencia con que los átomos tratan de “saltar” la barrera energética y el número de átomos que rodean a un posible núcleo en formación. Por otro lado,  $N_0$  es el número de centros de nucleación disponibles (de un tipo particular) por unidad de volumen. A partir del análisis de la ecuación 13 se pueden deducir 2 situaciones de suma importancia para la base teórica del diseño de aleaciones endurecidas por la fina dispersión de fases secundarias. Sea el caso de la nucleación homogénea, a la temperatura de recocido de precipitación, para dos partículas  $\beta$  y  $\theta$ . Además, asumiendo que la partícula  $\beta$  tiene una interface coherente con la matriz  $\alpha$ , mientras que la partícula  $\theta$  tiene una interface incoherente. En este contexto, es claro que la velocidad de nucleación para ambas partículas será diferente, sin embargo, para poder comparar este parámetro cualitativamente, se supondrá que ambas fases ( $\beta$  y  $\theta$ ), tienen exactamente el mismo valor para la fuerza impulsora ( $\Delta G_v$ ). También, se considera que el resto de los parámetros ( $\omega$ ,  $N_0$  y  $\Delta G_m$ ) tienen valores iguales para ambos precipitados. Bajo este contexto, el valor de la energía de interface asume un rol clave en la velocidad de nucleación, ya que, la energía de activación para la nucleación es directamente proporcional a la energía de interface elevada al cubo, en efecto, reescribiendo la ecuación 13 [90]:

$$I = \omega N_0 \exp\left(-\frac{16}{3} \pi \frac{\sigma_{\beta}^3}{\Delta G_v^2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (14)$$

Esta secuencia de ideas lleva a un concepto fundamental en el diseño de aleaciones resistentes a la fluencia térmica, una fase con una interface coherente tiene una velocidad de nucleación de varios órdenes de magnitud mayor que una con interface incoherente [6, 10]. Lo cual se traduce, en una densidad de nucleación mucho mayor y un espaciado interparticular mucho menor. Ambas situaciones traen consigo efectos beneficiosos para la resistencia a la fluencia térmica, ya que, estas características son las

que promueven el endurecimiento por precipitación [5, 20]. En general, el mismo criterio es aplicable cuando se trata de nucleación heterogénea en dislocaciones, límites de subgrano y listones de martensita. Por otro lado, un comportamiento relativamente similar se logra con precipitados de interface semicoherente [55, 92].

- **Influencia de la temperatura en la velocidad de nucleación**

La dependencia de la velocidad de nucleación con la temperatura es de carácter exponencial y está dada por la ecuación 13. Dentro del término exponencial se debe considerar separadamente los términos  $(-\frac{\Delta G_m}{kT})$  y  $(-\frac{\Delta G^*}{kT})$ . En el primero, por ser  $\Delta G_m$  constante, el término exponencial decrece rápidamente con la temperatura y la velocidad de nucleación se iguala a cero en el cero absoluto [55, 78]. En el caso del segundo término exponencial, al considerar que la energía de activación para la nucleación está dada por la ecuación 10 y que la energía de interface no varía considerablemente con la temperatura, se puede estimar que el término exponencial depende principalmente de la fuerza impulsora. A su vez, si se asume que la fuerza impulsora es directamente proporcional al subenfriamiento se tiene:

$$I \propto \exp\left(-\frac{1}{(T_e - T)^2 kT}\right) \quad (15)$$

Donde  $T_e$  es la temperatura de equilibrio entre la fase madre y la naciente. Esta expresión da una idea de cómo se comporta la velocidad de nucleación con la temperatura. En efecto, para temperaturas cercanas a la de equilibrio entre ambas fases, se tiene que el subenfriamiento tiende a cero, por lo que la velocidad de nucleación tendera a cero. De la misma manera, se tiene que a temperaturas cercanas al cero absoluto la velocidad de nucleación tendera a cero [90]. Mientras que a temperaturas intermedias la velocidad de nucleación es máxima, este comportamiento se puede visualizar mejor en la fig. 10. Físicamente, este fenómeno es explicado por la

termodinámica y la difusión. Si bien, para temperaturas cercanas a  $T_e$  la movilidad atómica es muy alta, el tamaño del núcleo crítico es demasiado grande limitando la cantidad de núcleos que se pueden formar [79, 85]. Por otro lado a temperaturas considerablemente bajas, la movilidad atómica disminuye drásticamente y a pesar que existe una gran fuerza impulsora para la nucleación, la cantidad de núcleos que se forman es extremadamente baja [78]. Sin embargo, existe un rango intermedio donde se optimiza una movilidad atómica y una fuerza impulsora relativamente altas, promoviendo un máximo en la velocidad de nucleación [59]. Es importante, entender el concepto de velocidad optima de nucleación ya que durante los tratamientos térmicos de los aceros 9-12%Cr, es fundamental optimizar una alta densidad de núcleos con una temperatura adecuada para el relajamiento de la microestructura martensítica posterior al temple, la cual dependerá de la aplicación final del componente [30, 64].

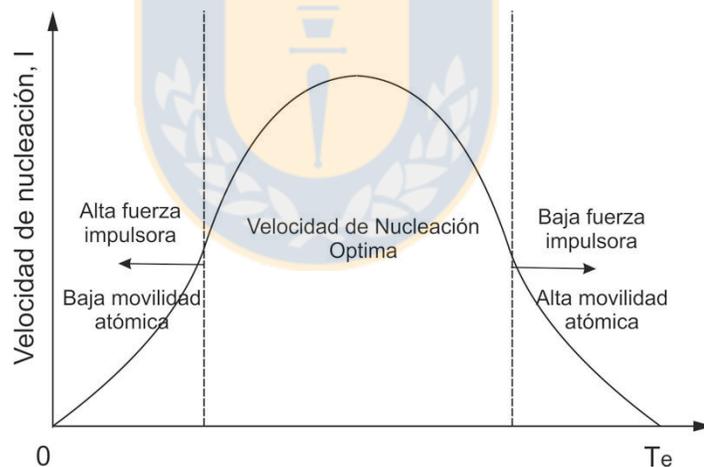


Fig. 10: Variación de la velocidad de nucleación con la temperatura [55].

- **Velocidad de nucleación dependiente del tiempo**

En la sección anterior se analizó la dependencia de la velocidad de nucleación con respecto a variables importantes como la temperatura, energía de interface y fuerza impulsora. No obstante, la ecuación 13 describe la velocidad de nucleación para un régimen estacionario, es decir, no hay dependencia con el tiempo. En este contexto, la

velocidad de nucleación para un régimen transitorio o estado no estacionario según el modelo de Fokker-Planck puede ser escrita de la forma siguiente [93, 94]:

$$I(t) = I_{Est} \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (16)$$

$$I(t) = \omega N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (17)$$

Donde  $\tau$  corresponde al tiempo de incubación para la nucleación y se ha considerado una velocidad de nucleación en estado estacionario ( $I_{Est}$ ) igual a la definida por la ecuación 13. Ahora, considere que para cierta aleación se encuentra sometida a un tratamiento térmico de precipitación a una temperatura  $T$  constante. Para un cierto tamaño de núcleo crítico la velocidad de nucleación comienza con valores muy bajos la cual se incrementa súbitamente hasta alcanzar un máximo correspondiente a la velocidad de nucleación en estado estacionario ( $I_{Est}$ ) [95, 96]. Durante un intervalo de tiempo  $\Delta t$ , la velocidad de nucleación se mantiene constante con un valor igual a  $I_{Est}$ . Finalmente, para un determinado tiempo la velocidad de nucleación comienza a decaer súbitamente como se muestra en la fig. 11. La explicación a este comportamiento radica en la cantidad de soluto B disponible para la formación de nuevos núcleos, al comienzo de la reacción existe una gran cantidad de soluto B disponible para la formación de nuevos núcleos, sin embargo, este se va agotando a medida que se forman y crecen los núcleos, promoviendo la caída súbita de la velocidad de nucleación [59, 90].

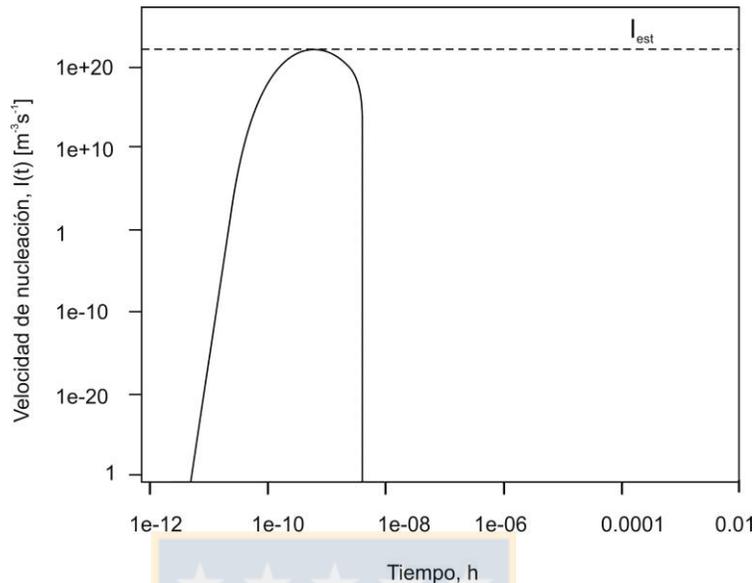


Fig. 11: Gráfico velocidad de nucleación v/s tiempo de la cementita en un acero Fe-0.1%C [97].

#### 4.2.2 Crecimiento por sobresaturación

Sea una aleación de componentes A-B, una vez ocurrida la nucleación de  $\beta$  desde una solución sólida  $\alpha$  sobresaturada en un soluto B, la matriz  $\alpha$  aun seguirá sobresaturada en átomos del componente B. De aquí, que la fuerza impulsora de la etapa de crecimiento sea la sobresaturación ( $\Delta C = C_0 - C_\alpha$ ), es decir, el sistema tendera a alcanzar el equilibrio termodinámico mediante el flujo de átomos de B desde la matriz sobresaturada, de composición  $C_0$ , hacia los precipitados de  $\beta$ , de composición  $C_\beta$ , con el fin de alcanzar la concentración de equilibrio  $C_\alpha$  en la matriz (ver fig. 12) [90, 98]. No obstante, si se considera el efecto Gibbs-Thomson (curvatura de la interface  $\alpha/\beta$ ) la concentración de la matriz cercana a la interface  $\alpha/\beta$  cambia de  $C_\alpha$  a  $C_r$  [56, 99].

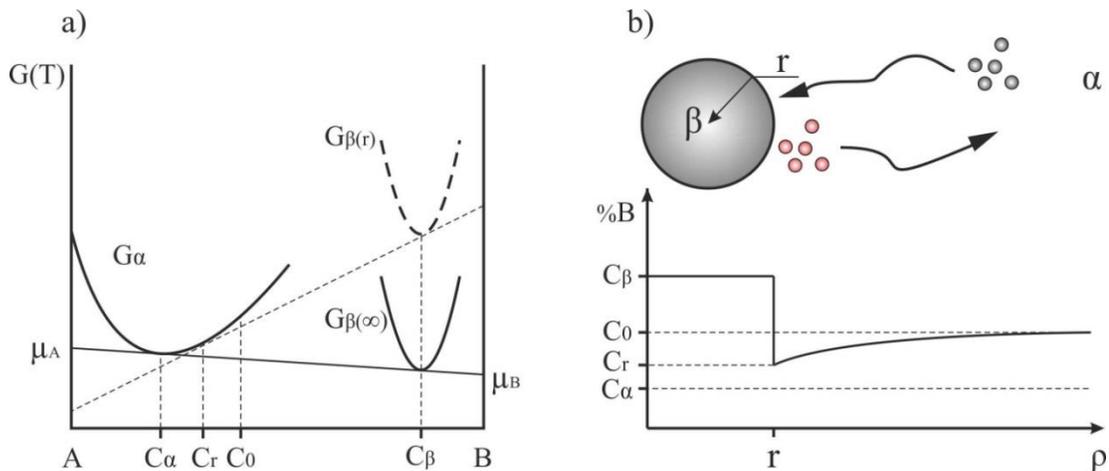


Fig. 12: a) Diagrama energía libre de Gibbs v/s composición, b) Perfil de concentración Precipitado-Matriz durante la etapa de crecimiento [59, 90].

Si bien en algunos casos la segregación de átomos de soluto en las dislocaciones o límites de grano es necesaria previo a la nucleación, esta no se considera un proceso controlado por difusión, sino un proceso puramente termodinámico [78, 79]. En contraste, la etapa de crecimiento de una nueva fase requiere de difusión de largo alcance y su tasa de crecimiento está controlado por dos procesos diferentes: crecimiento isotérmico controlado por la interfaz y crecimiento isotérmico controlado por difusión. En general, ambos procesos son dependientes de la temperatura y su tasa de crecimiento es descrito por una ecuación exponencial del tipo Arrhenius [94, 100].

*Crecimiento isotérmico controlado por la interfaz:* En este caso, el crecimiento está limitado por la velocidad con que los átomos se transfieren a través de la interface  $\alpha/\beta$  y no por la velocidad con la que los átomos difunden en la matriz hacia la interface [60, 101].

*Crecimiento isotérmico controlado por difusión:* En este caso, la velocidad de crecimiento está limitada por la difusión en la matriz, es decir, la rapidez con la que los átomos necesarios son transferidos desde la matriz  $\alpha$  hacia la interface  $\alpha/\beta$  [47, 102].

Una razonable aproximación para el crecimiento isotérmico controlado por difusión en aleaciones bimetálicas es asumir que el proceso ocurre en equilibrio local, es decir, la

composición química de las fases en la interface corresponden a las del equilibrio termodinámico como se muestra en la fig. 12 [47, 103]. De aquí, se deduce que las concentraciones de equilibrio en la interface también variarían con la temperatura, y estarán dadas por la intersección de cada isoterma y las líneas de equilibrio (liquidus, solidus o solvus) en un diagrama de fases [56, 93]. El perfil de concentración que se desarrolla durante el proceso de precipitación de la fase rica en B, como por ejemplo en los carburos ricos en Cromo en los aceros 9-12%Cr resistentes a la fluencia térmica, se muestra en la fig. 13. A medida que avanza la transformación, la interface  $\beta/\alpha$  avanza en el eje z (crecimiento de la partícula) y se remueven los átomos de soluto B de la matriz. A su vez, en la fig. 13 se puede observar el decaimiento del efecto de Gibbs-Thomson a medida que avanza la interface, esto debido a que al aumentar el radio de la partícula el potencial químico  $\mu_B(r)$  disminuye como muestra la siguiente ecuación [59, 90]:

$$\mu_B(r) = \mu_B(\infty) + \bar{V}_s \frac{2\sigma_{\alpha/\beta}}{r} \quad (18)$$

La finalización de la etapa de crecimiento ocurre cuando se alcanzan dos condiciones fundamentales: i) la fracción volumétrica de la fase en crecimiento ( $\beta$ ) alcanza la del equilibrio ii) el potencial químico  $\mu_B$  es el mismo en cualquier punto del sistema, o dicho de otra manera, la fuerza impulsora del crecimiento, la sobresaturación, se ha agotado [57, 59]. Esquemáticamente la fig. 14 ayuda a comprender la etapa de nucleación y crecimiento conjuntamente; desde una solución supersaturada  $\alpha$  (fig. 14 a)) se forman espontáneamente los núcleos de la nueva fase  $\beta$  (fig. 14 b)), la discontinuidad generada en el perfil de concentración representa la interface  $\alpha/\beta$  [90, 104]. Posteriormente, comienza el crecimiento de los núcleos (fig. 14 c)) mediante el transporte de átomos de B hacia la interface  $\alpha/\beta$ , esto a su vez genera una disminución de la concentración %B en la matriz. Finalmente, la matriz alcanza la concentración de equilibrio, agotándose completamente la disponibilidad de átomos de B provocando la interrupción del crecimiento de las partículas  $\beta$  (fig. 14 d)) [47, 87].

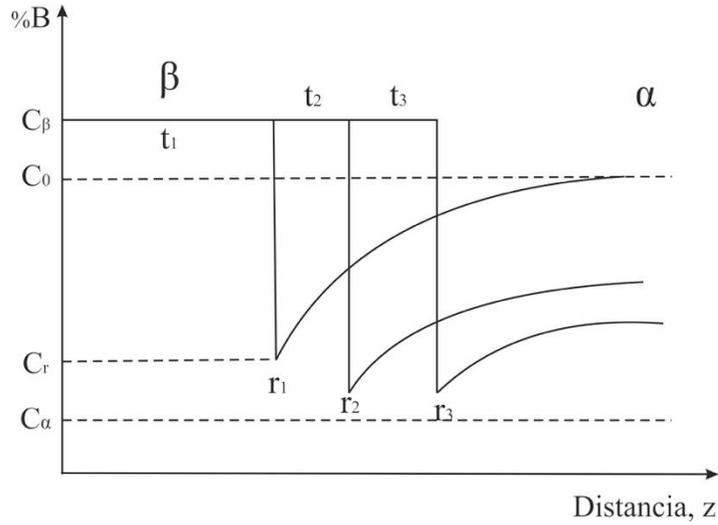


Fig. 13: Variación del perfil de concentración precipitado/matriz durante la etapa de crecimiento en función del tiempo. Se asumió equilibrio local en la interface y el efecto Gibbs-Thomson [47, 57].

En general, un parámetro bastante importante para el estudio de la cinética de crecimiento de partículas es la velocidad con que se desplaza la interface  $\alpha/\beta$ . Esta se puede obtener mediante un balance de masa en la interface, ya que se debe considerar que la pérdida de masa es inadmisable, es decir, el sistema debe mantener las concentraciones constantes en la interface. De aquí, se asume que el flujo difusivo de átomos de B hacia la interface  $\alpha/\beta$  debe ser igual a la tasa con que se desprenden los átomos de B desde la matriz, por esto [103, 105]:

$$v(C_\beta - C_r) = -D_B \left. \frac{dC}{dz} \right|_{z=z^*} \quad (19)$$

Donde  $v$  es la velocidad de interface,  $D_B$  es el coeficiente de difusión del átomo de soluto B en la matriz y  $Z^*$  es la posición de la interface en el eje coordenado Z. Nótese que el gradiente de concentración  $\frac{dC}{dz}$ , debe ser evaluado para cada posición de la interface  $\alpha/\beta$ .

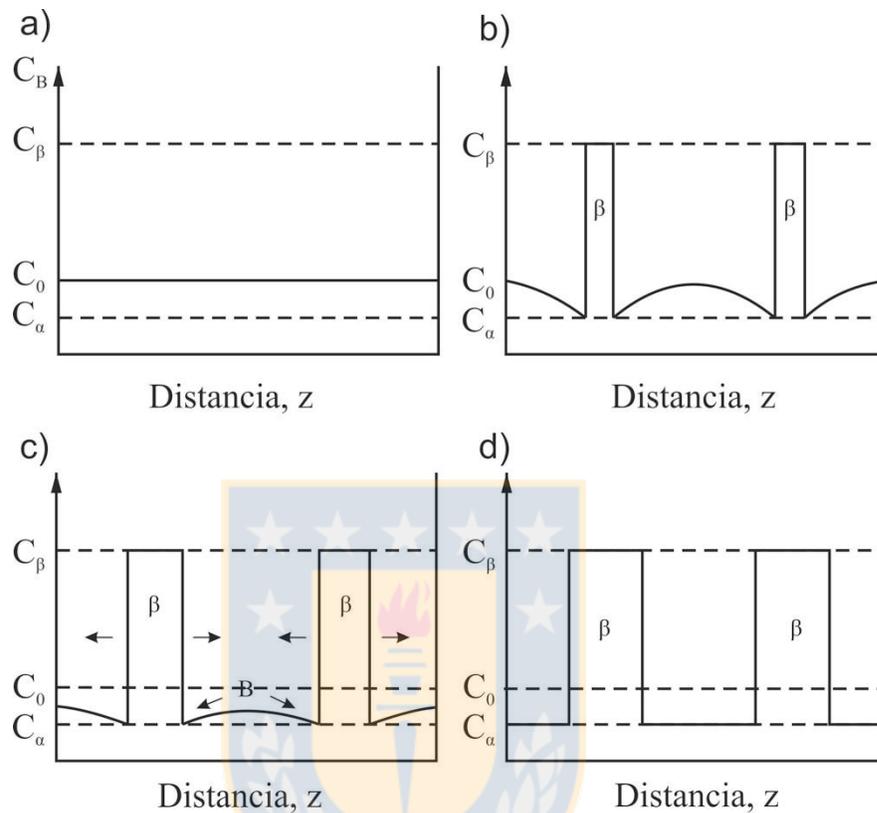


Fig. 14: Esquema de las etapas de nucleación y crecimiento: a) solución sólida supersaturada, b) nucleación fase  $\beta$ , c) crecimiento de partículas, d) la matriz alcanza la composición de equilibrio (finaliza el crecimiento) [55, 59].

Conocer la evolución del tamaño de las partículas durante la etapa de crecimiento, nos ofrece a priori interpretar como se comportan las partículas durante el recocido de precipitación o en condiciones de servicio en los aceros 9-12%Cr. Como se ha explicado anteriormente, la velocidad a la que crecen los precipitados puede ser controlada por la velocidad a la que los átomos son suministrados a la interface partícula/matriz mediante difusión en la matriz y/o por la velocidad a la que atraviesan la interfaz [101, 102]. Normalmente se asume que la movilidad de la interface es suficientemente como para permitir que la concentración de soluto en la interfaz curvada  $C_r$  alcance el equilibrio local. En este caso, la difusión en la matriz controla la velocidad del crecimiento de los

núcleos, como es el caso de precipitados coherentes en reacciones de precipitación homogéneas. La evolución del radio de una partícula individual a través del tiempo puede describirse mediante [79, 90]:

$$r(t) = \left( 2 \frac{C_r - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \right)^2 (Dt)^{1/2} \quad (20)$$

### 4.2.3 Cinética de transformación

La evolución de la fracción volumétrica de fases secundarias durante una transformación de fases puede ser descrita usando el modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [6, 106]. Considere el proceso de precipitación en su totalidad, es decir, presuma que la nucleación y crecimiento es un proceso concomitante. Ahora, suponga la existencia de algunas partículas de fase  $\beta$  en la matriz  $\alpha$ , y que no existe ningún impedimento al crecimiento para un determinado tiempo  $t$ , como se muestra en la fig. 15 a). Para el siguiente intervalo de tiempo  $t+\Delta t$ , algunos nuevos núcleos se han formado, representados como  $\beta_1$  y  $\beta_2$  en la fig. 17 b). Si los nuevos núcleos se han formado sobre una partícula pre-existente, entonces estos no se cuentan como un aumento real del volumen. El mismo razonamiento es aplicable al crecimiento de partículas pre-existentes durante el periodo  $\Delta t$  [104, 105].

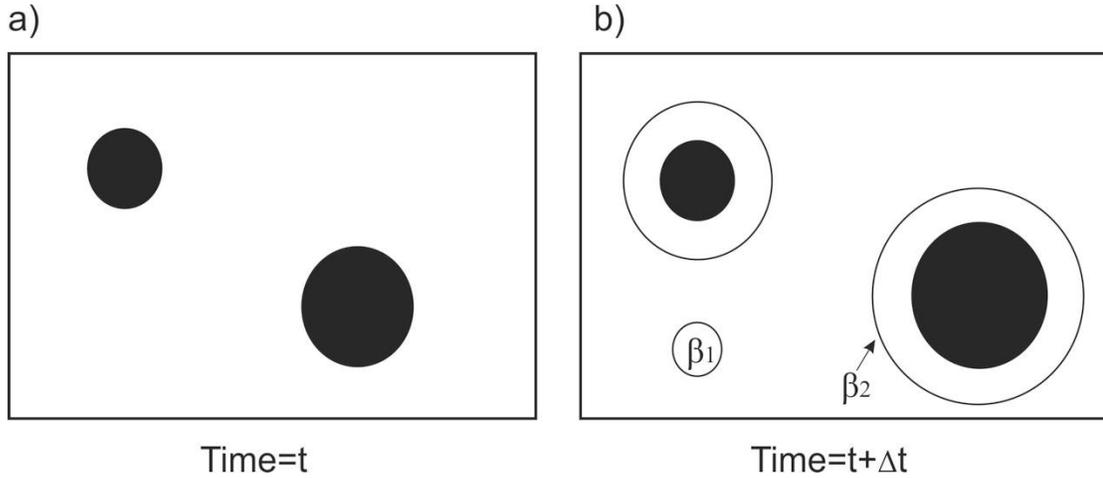


Fig. 15: Ilustración del cambio de volumen con el tiempo. Durante el tiempo  $\Delta t$  se asume la nucleación de nuevas partículas  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , donde solo  $\beta_1$  se considera un aumento en el volumen real. Los volúmenes de  $\beta_1$  y  $\beta_2$  deben ser considerados como un aumento del volumen imaginario [64, 83].

El volumen imaginario incluye tanto el volumen real como el superpuesto, es decir, incluso regiones anteriormente transformadas pueden contribuir al incremento en el volumen imaginario [59]. Asumiendo una nucleación aleatoria, la probabilidad de que una nueva zona transformada ocurra en una región de la fase madre previamente sin transformar debe ser  $(1-f_\beta)$  y puede ser definida como la probabilidad de que la zona no se encuentre dentro de ninguna de las partículas, es decir [55, 64]:

$$1 - f_\beta = \left(1 - \frac{V_1}{V}\right) \left(1 - \frac{V_2}{V}\right) \left(1 - \frac{V_3}{V}\right) \dots \quad (21)$$

Donde  $f_\beta$  es la fracción volumétrica real y se asume que el volumen total es igual a uno para el tiempo  $t$ . Luego, durante el intervalo entre  $t$  y  $t+\Delta t$ , la relación entre el aumento de la fracción volumétrica real y el aumento de la fracción volumétrica imaginaria está dado por [59, 105]:

$$df_{\beta} = (1 - f_{\beta})df_{\beta}^{imag} \quad (22)$$

Donde  $df_{\beta}$  y  $df_{\beta}^{imag}$  son el cambio en la fracción volumétrica real e imaginaria acorde a la precipitación de  $\beta$  durante un incremento infinitesimal de tiempo  $dt$ , respectivamente. Al integrar esta ecuación se obtiene [6, 79]:

$$f_{\beta} = 1 - \exp(-f_{\beta}^{imag}) \quad (23)$$

Cuando la precipitación ocurre homogéneamente y es isotrópica, el volumen de una partícula que ha nucleado después de un tiempo de incubación,  $\tau$ , es representado por [105]:

$$\omega_{\tau} = \begin{cases} \frac{4}{3}\pi v^3(t - \tau)^3, & t \geq \tau \\ 0 \dots \dots \dots, & t \leq \tau \end{cases} \quad (24)$$

Donde  $\omega_{\tau}$  es el volumen de un núcleo formado durante el tiempo de incubación y  $v$  es la tasa de crecimiento. El número de nuevos núcleos que se crean durante  $t = \tau$  y  $t = \tau + dt$  es  $I dt$ , donde  $I$  es la tasa de nucleación por unidad de volumen. Asumiendo de que la nucleación es constante, el cambio en la fracción volumétrica imaginaria durante el intervalo  $d\tau$  esta dado por [105]:

$$df_{\beta}^{imag} = \frac{4}{3}\pi v^3 I t^4 \quad (25)$$

Entonces, la fracción volumétrica real de la precipitación de  $\beta$  puede ser calculada usando la ecuación 22:

$$f_{\beta} = 1 - \exp(-\frac{1}{3}\pi v^3 I t^4) \quad (26)$$

Esta es la ecuación Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami [107, 108] para las condiciones asumidas como es el caso de nucleación homogénea. Sin embargo, en la realidad gran parte de los fenómenos de precipitación involucran nucleación heterogénea en los defectos cristalinos del material, principalmente en los límites de grano. En este contexto, la ecuación 26 puede ser reescrita en su forma más general:

$$f_{\beta} = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (27)$$

Donde  $K$  es una constante que involucra ambos fenómenos de nucleación y crecimiento, la cual es calculada empíricamente para cada isoterma. Por otro lado,  $n$  es el denominado exponente de Avrami. En la siguiente tabla se muestran los valores teóricos para  $n$  y  $k$  dependiendo de los diferentes centros de nucleación.

Tabla 4. Valores para el exponente de Avrami y la constante  $K$  [90, 105].

Centro de Nucleación	Exponente de Avrami, $n$	Constante $K$
Nucleación homogénea	4	$\frac{\pi}{3}Iv^3$
Límite de grano	1	$2\rho_{LG}v$
Borde de grano	2	$\pi\rho_{BG}v^2$
Esquina de grano	3	$\frac{4}{3}\pi\rho_{EG}v^3$

#### 4.2.4 Engrosamiento de partículas

Una vez que la etapa de crecimiento se ha detenido, la matriz se encuentra completamente agotada en átomos de solutos disponibles como para generar nuevos núcleos o incrementar la fracción volumétrica de la fase  $\beta$ , y se alcanza una fracción de volumétrica muy cercana a la del equilibrio termodinámico [77, 109]. Entre la etapa de crecimiento y la de engrosamiento, puede existir una etapa transitoria en la cual el tamaño medio de partícula y el número de precipitados por unidad de volumen se mantienen constantes (ver fig. 16). Posteriormente, comienza la última etapa de una reacción de precipitación, el engrosamiento o maduración de Ostwald, en la cual el radio medio de partículas y el número de partículas por unidad de volumen cambian en función del tiempo [102, 106]. Para describir el proceso de engrosamiento de partículas se han tenido en cuenta las siguientes suposiciones: i) la difusión en la matriz controla el proceso de engrosamiento, ii) se considerara el efecto de una interface curvada descrito por la ecuación de Gibbs-Thomson, entre dos partículas de  $\beta$  de radio  $R_1$  y  $R_2$ , con

$R_1 > R_2$  [16, 59]. Debido al efecto de la curvatura de la interface precipitado/matriz se originan gradientes de concentración en el sistema (la concentración  $C_r$  será diferente para partículas con diferente tamaño), el cual produce un flujo de átomos de soluto B desde los precipitados pequeños hacia los grandes (fig. 17 a)). Esto conduce a una tasa de crecimiento que dependerá de la distribución de tamaños de partículas, la cual será positiva para precipitados de tamaño grande ( $\bar{C} > C_r$ ) y negativa para precipitados pequeños ( $\bar{C} < C_r$ ) [90]. La tasa de crecimiento se convierte en cero para precipitados con  $\bar{C} = C_r$ , los cuales se encuentran en equilibrio metaestable con la matriz. La concentración  $\bar{C}$  corresponde a la concentración  $C_r$  en la interface partícula/matriz para el radio promedio de la distribución de tamaños de partículas.

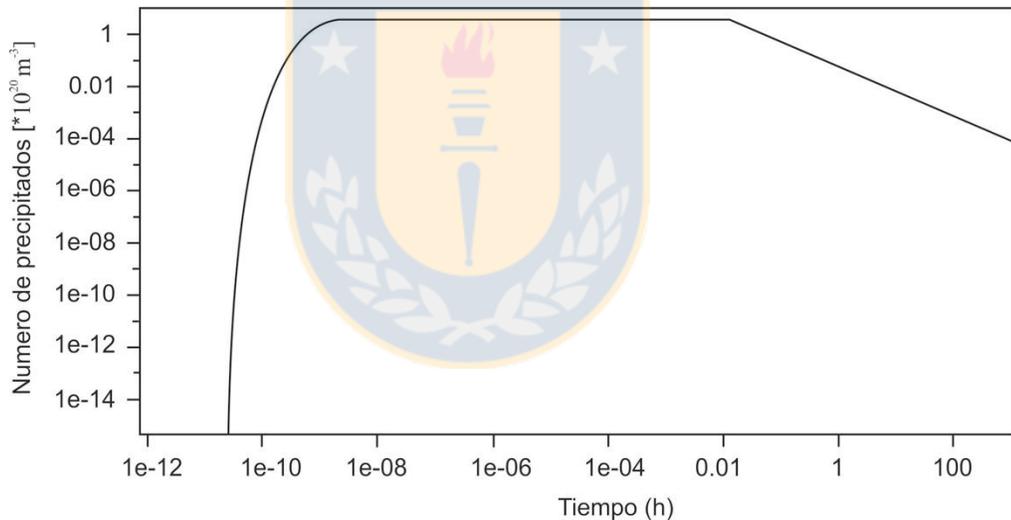


Fig. 16: Numero de precipitados por metro cubico en función del tiempo de recocido isotérmico a una temperatura T [97].

Por lo tanto, impulsado por la liberación del exceso de energía interfacial, los precipitados más grandes crecerán a expensas de los más pequeños que se disuelven, dando lugar al cambio en la distribución de tamaño del precipitado [83, 92]. Este proceso se denomina engrosamiento y reduce la densidad del número de precipitados por unidad de volumen mientras que el radio medio se incrementa. La Fig. 17 b) ilustra

esta situación, se puede ver que los precipitados grandes promueven la disminución de la energía libre de Gibbs del sistema. En general, la etapa de engrosamiento es considerada como un problema netamente controlado por difusión y ha sido descrito teóricamente por Lifshitz y Slyozov [110], y Wagner [111]. En el estudio llevado a cabo por estos investigadores las siguientes suposiciones fueron hechas: ambas fases se consideran como soluciones solidas altamente diluidas (solución ideal), el volumen del precipitado es cercano a cero, las partículas tienen forma esférica y la fracción volumétrica de la fase precipitada se mantiene constante. Comúnmente, la teoría Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) está limitada a las últimas etapas de una reacción de precipitación y describe la evolución del diámetro medio de una partícula según la siguiente ecuación [55, 112]:

$$r^3(t) - r^3(t_0) = K_R^{LSW} t \quad (28)$$

La constante  $K_R^{LSW}$  para una solución ideal está dada por:

$$K_R^{LSW} = \frac{8DV_\beta C_\alpha \sigma}{9RT} \quad (29)$$

Donde D es el coeficiente de difusión de los átomos de soluto en la matriz,  $V_\beta$  es el volumen molar de la fase precipitada,  $C_\alpha$  es la composición de la matriz en el equilibrio y  $\sigma$  es la energía interfacial  $\alpha/\sigma$ . Finalmente, R es la constante del gas y T la temperatura absoluta.

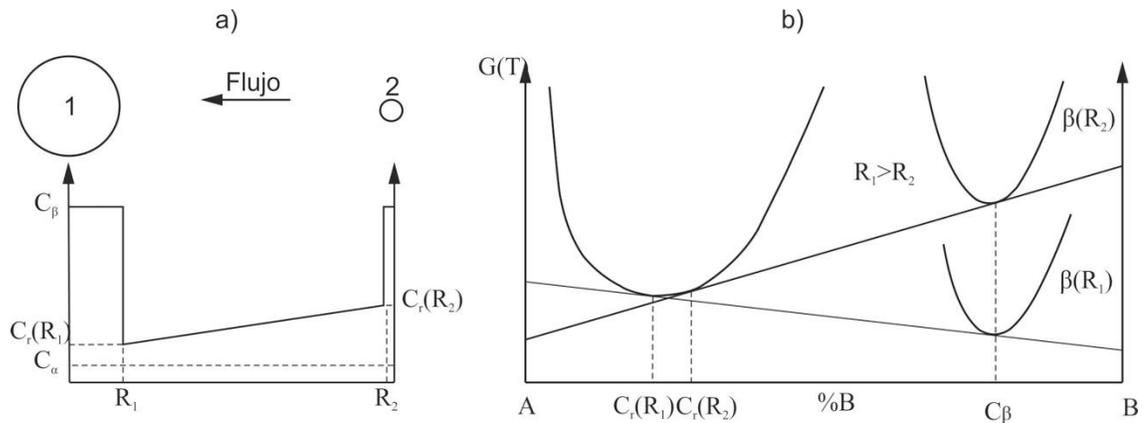


Fig. 17: a) Perfil de concentración generado en la matriz entre dos partículas de distinto tamaño, b) La energía libre de Gibbs del sistema es menor para precipitados grandes. Esto representa la situación durante el engrosamiento [55, 64].

#### 4.2.5 Precipitados en los aceros 9-12%Cr

$M_{23}C_6$ : Es el precipitado predominante en la mayoría de los aceros martensítico/ferríticos resistentes a la termofluencia. Confiere la resistencia básica a la termofluencia, esta depende en gran medida del tamaño, dispersión y cantidad de estos. Los  $M_{23}C_6$  son carburos ricos en Cr que también pueden contener W, Mo, V, Fe y B. Tienen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras con un parámetro cristalino que varía entre 1,057nm a 1,068nm [2, 113]. La nucleación de estos es heterogénea, por lo cual la precipitación ocurre en los límites de grano austenítico primario, en los límites de bloques y listones de martensita, estabilizando la estructura martensítica (mediante el anclaje de las distintas interfases) provocando el retraso de la termofluencia terciaria, con lo cual se disminuye la tasa de fluencia mínima. Por otro lado, la adición de Boro reduce la velocidad de engrosamiento de los  $M_{23}C_6$  en las vecindades de los límites de grano [40, 114].

*MX*: son Carburos o Carbonitruros de V, Nb, Ta o Ti. Tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo del tipo NaCl con un parámetro cristalino que varía entre 0,413 y 0,447 nm [44, 115]. La nucleación de los precipitados ocurre en las dislocaciones dentro de la matriz y en los límites de subgrano durante el recocido. A altas temperaturas los precipitados dificultan el movimiento de las dislocaciones libres y los límites de subgrano, aumentando la resistencia a la fluencia [10, 18].

*Fase Laves*: es un intermetálico del tipo  $A_2B$ , donde A corresponde a Fe, Cr, Nb y/o Ti, mientras que B corresponde a Mo y/o W dependiendo de la composición química de la aleación. La formación de la fase Laves ocurre preferencialmente en regiones empobrecidas en Cr ya que estas son comparativamente más ricas en Mo y W. La estructura cristalina es hexagonal con parámetros cristalinos  $a=0,473\text{nm}$  y  $b=9,722\text{nm}$  [43, 116]. Se ha demostrado que la precipitación de la fase Laves es heterogénea y ocurre principalmente en los límites de grano de la austenita primaria. La precipitación de la fase Laves ocurre después de varios cientos de horas bajo condiciones de servicio, aumentando sustancialmente la resistencia a la fluencia durante la primera etapa, compensando la pérdida de endurecimiento por solución sólida al perder W la matriz. Sin embargo, debido a la alta velocidad de crecimiento, la fase Laves no es capaz de compensar la pérdida de endurecimiento por solución sólida para tiempos prolongados en fluencia térmica, debido a su excesivo tamaño [47, 48].

*Fase Z*: es un Nitruro complejo que contiene Cr, V, Nb o Ta [115, 117]. La formación de la fase Z está directamente relacionada con la transformación de precipitados V-MX y Nb-MX considerados como los precipitados más importantes en relación a la contribución a la resistencia a la termofluencia. La transformación de este tipo de partículas provoca la drástica disminución en la resistencia a la fluencia [18].

#### 4.2.6 Nucleación no convencional de la fase Z

Las primeras observaciones de la fase Z se hicieron en 1950 en un acero austenítico resistente a la fluencia térmica aleado con Nb [44, 118]. Desde entonces, con frecuencia se le atribuye un rol beneficioso como partículas que incrementan el efecto de endurecimiento por precipitación en los aceros austeníticos. En estos aceros la fase Z se caracteriza por poseer una alta cinética de precipitación, dando como resultado la formación de pequeñas partículas finamente distribuidas en forma de bastones, y es a menudo el primer precipitado en aparecer. Posterior a su descubrimiento en 1950, varios investigadores intentaron fallidamente determinar la estructura cristalina de esta fase, sin embargo, en 1972 se logró identificar la estructura cristalina del nitruro CrNbN (fase Z) tetragonal, la cual es ampliamente aceptada [119, 120]. Además de los principales elementos que componen la fase Z, también se han identificado concentraciones menores de Fe, Mo y trazas de otros elementos. Comúnmente, en los aceros austeníticos se ha encontrado que la composición estequiométrica es aproximadamente  $(\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})(\text{Nb}_{0.9}\text{Mo}_{0.1})\text{N}$ , aunque esta puede variar con la composición del acero. Por otro lado, se ha observado que la fase Z (CrNbN) es un nitruro de gran estabilidad termodinámica, en efecto, en los aceros austeníticos la temperatura de disolución alcanza los 1250°C, la cual puede sufrir variación con la composición del acero [121, 122].

Si bien, en el caso de los aceros 9-12%Cr la fase Z es termodinámicamente más estable que las partículas V-MX, la velocidad de precipitación de esta se retrasa considerablemente, llegando inclusive a detectarse recién para tiempos superiores a las 100.000 horas de recocido isotérmico a 600°C, como en el caso de los aceros martensítico/ferríticos con contenidos de Cr cercanos al 9% en peso [23, 115]. En la fig. 20 se muestra esquemáticamente 2 posibles procesos que involucran la precipitación de la fase Z [123]. En la parte superior de la fig. 18 previo a la nucleación de la fase Z, átomos de Cr, V y N difunden hacia la interface V-MX/Ferrita donde al alcanzar cierta concentración crítica, ocurre la nucleación de una partícula con la estructura cristalina y composición química de la fase Z-CrVN. Posterior a esto, el crecimiento de la fase Z

ocurre a expensas de la difusión de Cr desde la matriz y de los elementos que componen el carbonitruro V-MX. Este proceso provoca la disolución de las partículas V-MX, disminuyendo drásticamente la resistencia a la fluencia térmica [124, 125]. Por el contrario, en la parte inferior de la fig. 18 se describe otro mecanismo para la transformación de las partículas V-MX en fase Z, el cual no implica nucleación. En este la formación de la fase Z ocurre por difusión de Cr desde la matriz hacia el precipitado MX, formando partículas mixtas compuestas por un núcleo V-MX y una cascara o revestimiento de fase Z [123, 126]. Mediante este mecanismo, la transformación de los precipitados MX ocurre de forma gradual, tanto estructuralmente como químicamente. En efecto, las investigaciones mediante microscopía electrónica de transmisión en aceros 9%Cr han encontrado este tipo de partícula mediante patrones de difracción en los cuales es posible reconocer la estructura cubica centrada en las caras característica de los carbonitruros V-MX y la estructura tetragonal de la fase Z-CrVN [1, 126].

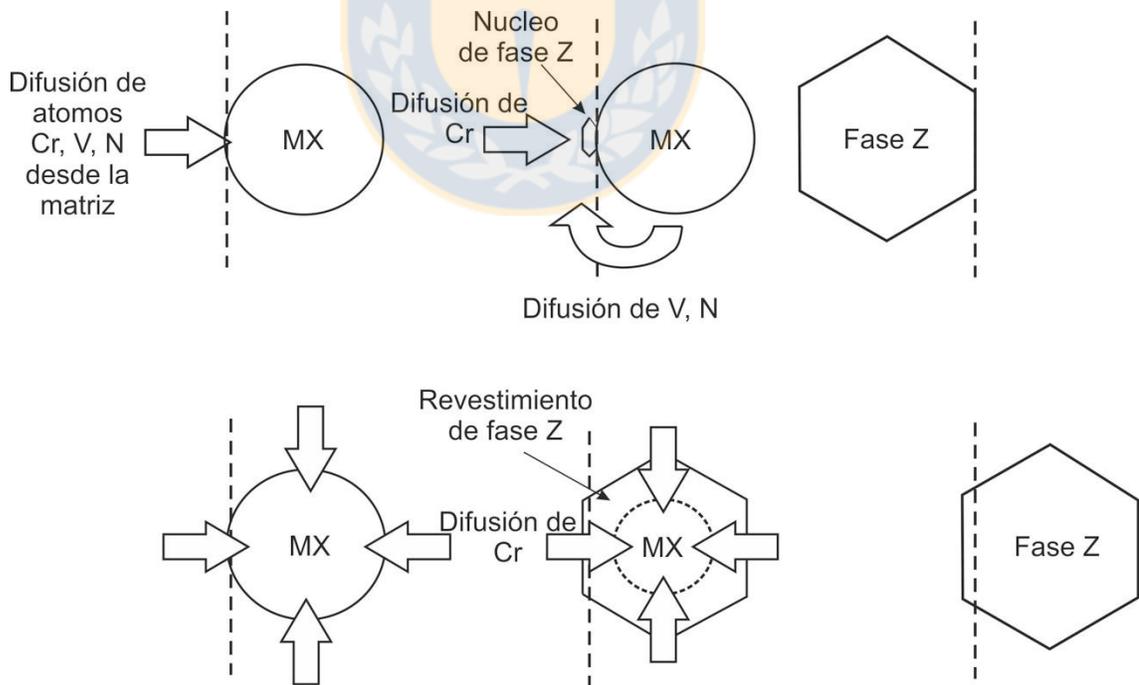


Fig. 18: Formación de la fase Z por nucleación en MX (arriba) y por transformación de MX a fase Z (abajo) [123].

Hasta el momento se han reconocido varias composiciones químicas para la fase Z en los aceros martensítico/ferríticos dependiendo de los elementos aleantes utilizados en el diseño y producción de estas aleaciones: CrVN, Cr(V,Nb), CNbN y CrTaN [117, 119-124]. En la fig. 19 se muestra esquemáticamente la estructura cristalina de esta fase Z, la cual consiste en una estructura tetragonal formada por doble capas de MN y Cr que se alternan consecutivamente. Como se puede observar, la fase Z no admite la incorporación de carbono en su estructura cristalina o bien tiene una muy baja solubilidad. Este concepto, es de bastante importancia si se requiere entender si es posible la transformación de carburos de Vanadio, Niobio o Tantalio en fase Z [117, 123].

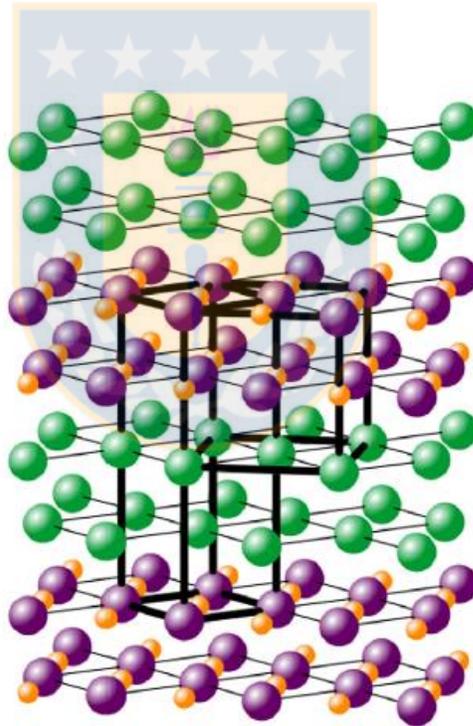


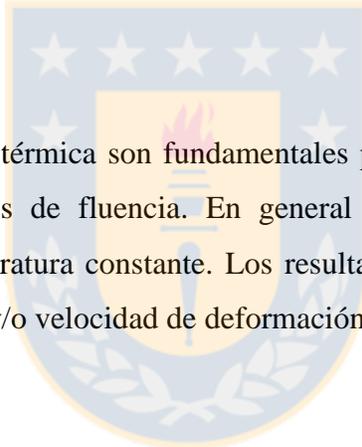
Fig. 19: La estructura cristalina tetragonal de doble capa de la fase Z característica en los aceros 9-12%Cr resistentes a la fluencia térmica (púrpura: Ta, Nb o V, verde: Cr, naranja: N). Las celdas unitarias tetragonales (fase Z) y cúbicas (MN) se dibujan con líneas negras [46].

## 5. Fundamentos de la fluencia térmica

La termofluencia es un proceso dependiente de 3 variables: temperatura, esfuerzo y tiempo. En general, se asocia con deformación plástica en tiempos prolongados y altas temperaturas, a diferencia de los procesos de conformado donde la deformación se considera instantánea al ser aplicada la fuerza. Este es un proceso térmicamente activado, ya que a altas temperaturas se activan los procesos de deformación por fluencia: fluencia difusional, trepado de dislocaciones, deslizamiento de fronteras de grano [5, 64].

### *Curvas de termofluencia*

Los ensayos de fluencia térmica son fundamentales para caracterizar materiales que se utilizarán en condiciones de fluencia. En general los ensayos de termofluencia se realizan a carga y temperatura constante. Los resultados del test se grafican en curvas deformación v/s tiempo y/o velocidad de deformación v/s tiempo (ver fig. 20).



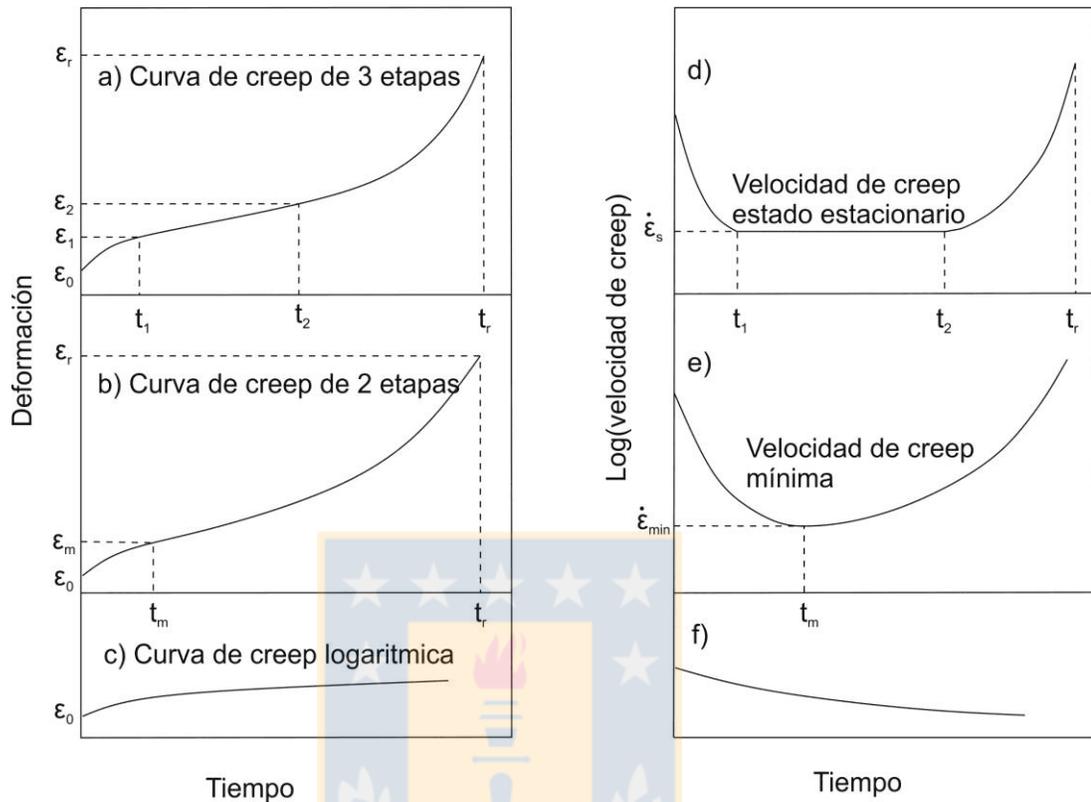


Fig. 20: a), b) y c) curvas de fluencia, deformación vs tiempo. d), e) y f) curvas de fluencia de velocidad de deformación vs tiempo [5].

La fig. 20 muestra 3 tipos de curva de termofluencia en condiciones de carga y temperatura constante. La velocidad de fluencia térmica se define como  $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$ , donde  $\epsilon$  es la deformación y  $t$  el tiempo. En general los textos de metales y aleaciones en condiciones de fluencia, hacen referencia a tres etapas de la termofluencia, las cuales son [5, 127]:

- I. *Termofluencia primaria*: La velocidad de deformación disminuye debido al endurecimiento por deformación plástica o a una disminución de las dislocaciones móviles.

- II. *Termofluencia secundaria*: La velocidad de deformación se mantiene constante debido a que existe un balance entre el endurecimiento por deformación plástica (generación de dislocaciones) y la recuperación (aniquilación de dislocaciones).
- III. *Termofluencia terciaria*: La velocidad de deformación aumenta. El incremento en la velocidad de deformación en la etapa terciaria se debe a un incremento del esfuerzo debido a la degradación microestructural durante la termofluencia.

La degradación microestructural usualmente consiste en recuperación dinámica, recristalización dinámica, engrosamiento de precipitados que produce la disminución de la resistencia a la fluencia debido al ablandamiento del material y otros fenómenos como desarrollo de cavidades de fluencia y grietas en los límites de grano [34, 128]. En algunos sistemas no existe la termofluencia secundaria o estado estacionario, caso de los aceros 9-12%Cr resistentes a altas temperaturas. Ante la ausencia de la etapa estacionaria, la termofluencia terciaria comienza a un tiempo  $t_m$  inmediatamente después de la termofluencia primaria. Para este caso se define una velocidad de termofluencia mínima, donde la tasa de generación de dislocaciones está en equilibrio con la tasa de recuperación [5, 127]. Por otro lado, debido a la degradación microestructural que sufren estos tipos de aceros no es posible extrapolar los datos obtenidos durante los ensayos cortos de fluencia, en consecuencia el uso de parámetros tiempo-temperatura (TTP) como el parámetro Larson-Miller, que se ocupa para calcular la vida a largo plazo en termofluencia, conlleva a una sobreestimación de los cálculos.

## **6. Simulación Cinética de Precipitación**

### **6.1 Modelación termodinámica (ThermoCalc)**

El software ThermoCalc es una importante herramienta para el diseño de aleaciones, ampliamente utilizada para la evaluación de la estabilidad de fases en aceros 9-12%Cr resistentes a altas temperaturas [129, 130]. ThermoCalc se basa en el método Calphad que ha sido ampliamente utilizado para el cálculo de:

- Diagramas de fases.
- Datos termodinámicos como entalpías, capacidad calórica, y actividades.
- Simulación de la solidificación con el modelo de Scheil-Gulliver.
- Evaluación de datos experimentales

### 6.1.1 Modelación termodinámica por Calphad

El uso de diagramas binarios y terciarios siempre tuvo un rol más bien académico que práctico, ya que la mayoría de los materiales son sistemas multicomponentes. El método Calphad alteró este punto de vista ya que es posible calcular el comportamiento termodinámico de fases complejas en sistemas multicomponentes, basado en la extrapolación de propiedades termodinámicas [3, 15]. El principio fundamental de este método es el cálculo de la energía libre de Gibbs de una fase en función de la composición química, temperatura y presión.

El modelo usado para describir la energía de Gibbs de una fase varía con la naturaleza de esta: sustancia pura, solución y subred. En el caso de este estudio las fases investigadas caen dentro de estas tres categorías: fases como los carbonitruros MX, carburos ( $M_{23}C_6$ ) y la fase ferrita son modelados como subred, mientras que la fase líquida se considera como una solución sustitucional [2, 130].

- **Sustancias puras**

Para compuestos estequiométricos, es suficiente conocer la capacidad calorífica para obtener valores referenciales de la energía libre de Gibbs a cualquier temperatura. La base de datos del grupo de investigadores de Europa (SGTE) guarda los coeficientes de la capacidad calorífica a presión constante para numerosas sustancias en función de la temperatura (ver ec. 30) junto con valores de la entalpía de formación y la entropía

estándar a 298K. Los coeficientes son válidos solo para cierto rango de temperatura y la base de datos provee parámetros en función del intervalo de temperatura [6, 11].

$$Cp(T) = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (30)$$

- **Soluciones ideales**

Para una solución ideal se asume que la interacción entre los diferentes elementos es idéntica y la entalpía de mezcla es cero, siendo el cambio en la entropía del sistema la única contribución al cambio en la energía libre de Gibbs. Este es uno de los casos más simples de describir, ya que la energía libre de Gibbs del sistema puede ser descrita considerando solo los efectos entrópicos, en efecto [2, 131]:

$$\Delta S = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (31)$$

Donde  $x_i$  es la fracción atómica del componente  $i$ ,  $R$  es la constante de los gases. Luego la energía libre de Gibbs por mol del sistema es:

$$G = \sum_i x_i G_i^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (32)$$

- **Solución sustitucional**

En las soluciones sustitucionales como por ejemplo gases, metales líquidos o soluciones sólidas, se asume que los componentes o átomos pueden ocupar cualquier posición disponible. En este caso, la energía libre de Gibbs de una solución se describe según la siguiente fórmula [3, 132]:

$$G = G^0 + G^{ideal} + G^{XS} \quad (33)$$

Donde  $G^0$  es la contribución a la energía libre de Gibbs de la sustancia en su estado puro,  $G^{\text{ideal}}$  es la energía libre de Gibbs ideal de mezcla y  $G^{\text{xs}}$  es la desviación del comportamiento ideal de una solución, también conocida como energía libre de Gibbs en exceso.

- **Soluciones regulares y no regulares**

Cuando se trata de soluciones reales, en la mayor parte de los casos, existen interacciones entre los componentes que forman una fase. Sea el caso de un sistema binario de componentes A-B, el modelo regular asume que la energía total de una solución puede ser escrita como [133, 134]:

$$E = N_{AA}\varepsilon_{AA} + N_{BB}\varepsilon_{BB} + N_{AA}N_{AB}\varepsilon_{AB} \quad (34)$$

Donde  $N_{AA}$  es el número de parejas AA y  $\varepsilon_{AA}$  la energía de enlace entre ellos. Se puede demostrar que la entalpía de mezcla es [2, 135]:

$$\Delta H_{mez} = \frac{NZ}{2} x(1-x)(2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}) \quad (35)$$

Donde N es el número de átomos en solución, y Z el número de coordinación de la estructura, es decir, el número de átomos vecinos por cada átomo. Para una solución regular, la energía libre de Gibbs de exceso está dada por [76, 133]:

$$G_{mez}^{\text{xs}} = wx(1-x) \quad (36)$$

Donde  $w = \frac{NZ}{2}(2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB})$  es un parámetro dependiente de la temperatura y del comportamiento de la solución. Luego, generalizando esta ecuación a una solución

multicomponente la energía libre de Gibbs por moles de sustancia se puede escribir como [3, 132]:

$$G = \sum_i x_i G_i^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_{j \geq i} x_i x_j w_{ij} \quad (37)$$

La ecuación 37 asume que la interacción entre los átomos es independiente de la composición, lo cual no es real en la mayoría de los casos. El modelo sub-regular, propuesto por Kaufman y Bernstein introduce una dependencia lineal con la composición y expresa la energía libre de Gibbs de mezcla de la siguiente forma [136]:

$$G_{mez}^{xs} = \sum_i \sum_{j \geq i} x_i x_j (w_{ij}^l x_i + w_{ij}^l x_j) \quad (38)$$

La fórmula de Redlich-Kister expresa la energía libre de Gibbs de mezcla para cualquier composición de la siguiente forma [137, 138]:

$$G_{mez}^{xs} = \sum_i \sum_{j \geq i} x_i x_j \sum_v w_{ij}^v (x_i + x_j)^v \quad (39)$$

En la base de datos de la SGTE el parámetro  $w$  está dado por:

$$w = A + BT + CT \ln T + DT^2 \quad (40)$$

En la fig. 21 se muestran las modificaciones introducidas en la energía de Gibbs de mezcla al considerar el modelo sub-regular. Si  $T < w/2R$ , la curva de energía de mezcla tendrá dos mínimos, promoviendo la formación de un gap de miscibilidad para composiciones que se encuentren entre estos dos puntos. Por otro lado, este diagrama se

cumple solo para sistemas con  $w_{AB} > 0$ , es decir, un sistema con tendencia a la segregación [139].

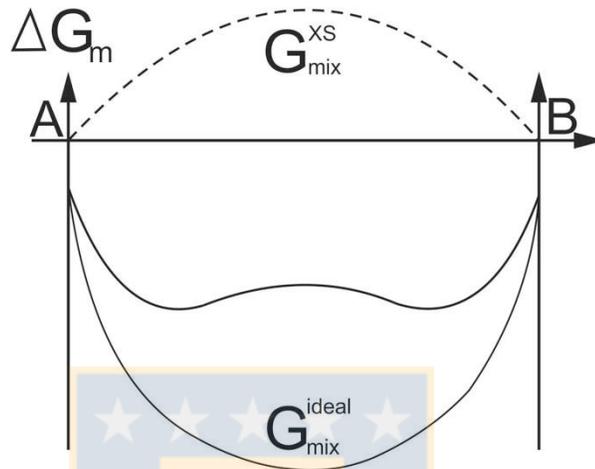


Fig. 21: Energía libre de Gibbs en función de la composición. Los extremos A y B indican soluciones puras [2].

- **Modelo de subred**

Hasta el momento las expresiones para  $G_{mez}^{xs}$  consideran que los componentes (átomos, moléculas) pueden ocupar cualquier posición disponible en el sistema. En muchos otros casos, cada componente se sitúa en sitios preferenciales de la estructura cristalina, como es el caso de la ferrita, fase característica de los aceros, en la cual el Carbono, el Nitrógeno y el Boro se sitúan en espacios intersticiales formando una sub-red dentro de la red principal correspondiente a átomos como el Hierro, Cromo, etc., los cuales se acomodan en los espacios sustitucionales de la estructura cristalina [3, 133]. Considerando una solución regular para una fase con 2 subredes, en la cual los átomos de A y B se sitúan en la primera subred y los átomos de C y D se sitúan en la segunda subred, la energía libre de Gibbs de exceso está dada por [130, 140]:

$$G_{mez}^{xs} = y_A^1 y_B^1 L_{A,B}^1 + y_C^2 y_D^2 L_{C,D}^0 \quad (41)$$

Donde  $L_{A,B}^1$  y  $L_{C,D}^0$  son parámetros de mezcla en la subred independientes de la posiciones ocupadas por la otra subred. La fracción molar (x) es reemplazada por la fracción de sitios ocupados ( $y_A^1$ , donde 1 hace referencia a la primera subred) [141]. Un modelo subregular es introducido considerando las interacciones dependientes de los sitios ocupados por la otra subred, y se expresa como [130, 137]:

$$G_{mez}^{xs} = y_A^1 y_B^1 y_C^2 L_{A,B:C}^0 + y_C^1 y_B^1 y_D^2 L_{A,B:D}^0 + y_C^2 y_A^2 y_A^1 L_{A:C,D}^0 + y_C^2 y_A^2 y_B^1 L_{B:C,D}^0 \quad (42)$$

La dependencia con la temperatura se expresa mediante los parámetros  $L_{A,B:C}^0$ , escribiéndolos como polinomios en función de T o como función logarítmica (lnT), además, estos son almacenados en la base de datos de la SGTE.

Para una buena precisión de los cálculos termodinámicos realizados, los programadores de ThermoCalc han producido bases de datos en la cual se incluyen todo tipo de parámetros evaluados críticamente, optimizados y validados. La base de datos utilizada en esta tesis corresponde a la denominada como TCFE8 [130, 142]. En esta se almacenan datos para distintos tipos de aleaciones base Hierro como: aceros inoxidables, aceros rápidos, aceros de herramienta, fundiciones, etc. La limitación para los cálculos termodinámicos radica en la cercanía de la descripción termodinámica de las distintas fases en los sistemas a estudiar con la realidad. Adicionalmente, para lograr una buena descripción termodinámica de las fases, se acotan los porcentajes de los elementos aleantes del sistema. Para la base de datos utilizada, el sistema está limitado a una composición mínima de Hierro de un 50% en porcentaje en peso, mientras que para el resto de elementos aleantes las composiciones máximas están definidas por la siguiente tabla:

Tabla 5. Cantidades máximas de aleantes toleradas por ThermoCalc [142].

<i>Elemento</i>	<i>Max.</i>	<i>Elemento</i>	<i>Max.</i>	<i>Elemento</i>	<i>Max.</i>	<i>Elemento</i>	<i>Max.</i>
Al	5,0	Cu	5,0	Ni	20,0	Ti	3,0
B	Traza	Mg	Traza	O	Traza	V	15,0
C	7,0	Mn	20,0	P	Traza	W	15,0
Ca	Traza	Mo	10,0	S	Traza	Zr	10,0
Co	20,0	N	5,0	Si	5,0		
Cr	30,0	Nb	5,0	Ta	10,0		

En el diseño de aleaciones, las variables a utilizar son composición química, temperatura y presión. Sin embargo, comúnmente la simulación termodinámica se lleva a cabo con presiones de 1 atm. Además, al diseñar la composición química se debe tomar en cuenta los valores referenciales máximos de cada elemento aleante y que además la suma en porcentaje de estos no supere el 50% en peso del total. Si esto no es así los resultados termodinámicos entregados por ThermoCalc no serán correctos [3, 128].

## 6.2 Modelación cinética precipitación (TC-PRISMA y DICTRA)

El desarrollo del programa ThermoCalc como herramienta para la predicción del equilibrio termodinámico de un sistema trajo consigo una revolución en el diseño de aleaciones. En paralelo a esto, los investigadores buscaron ampliar los horizontes de la simulación computacional al abordar la cinética de las transformaciones de fases e introducir el tiempo como variable [57, 143]. La primera versión del programa DICTRA fue desarrollada entre los años 1988 y 1993, mediante la creación de un proyecto cooperativo entre el Instituto Real de Tecnología (grupo de los Prof. M. Hillert y J. Ågren), en Estocolmo, y el Instituto Max Planck para la investigación del Hierro (grupo de Prof. Inden), en Dusseldorf [105, 144]. El nombre otorgado a este proyecto fue COSMOS, el cual estuvo financiado por la Fundación Volkswagen y Renania del Norte-Westfalia. En general, mediante el programa DICTRA se pueden resolver problemas que

involucran solo difusión, razón por la cual posteriormente se desarrolló el módulo de precipitación (TC-PRISMA), el cual permite abarcar las tres etapas fundamentales de una transformación de fases: nucleación, crecimiento y engrosamiento [92, 93].

### **6.2.1 Programa DICTRA**

El módulo DICTRA es un programa general para la simulación de transformaciones de fases controladas por difusión en sistemas multicomponentes, de hecho se puede tratar con cualquier número de componentes siempre y cuando estén disponibles los datos termodinámicos y cinéticos necesarios [103-106]. Particularmente, DICTRA es especialmente adecuado para tratar problemas que implican un límite móvil, por ejemplo, los problemas de Stefan. Por otro lado, las condiciones de borde asociadas al problema en cuestión pueden incluirse de una manera bastante flexible, lo que permite al usuario tratar problemas de interés práctico. Algunos ejemplos de problemas que pueden ser tratados en DICTRA son [100-112]:

- Homogeneización de aleaciones [144]
- Carburación y descarburación de aceros [76]
- Crecimiento o disolución de precipitados [145]
- Engrosamiento de precipitados [92]
- Microsegregación durante la solidificación [129]
- Transformaciones de austenita a ferrita [146]
- El crecimiento de las fases intermedias en compuestos [103]
- Nitruración de aceros [76]
- Carburación de aleaciones resistentes a alta temperatura [147]
- Interdifusión en materiales compuestos [138]
- Nitrocarburación de aceros [148]
- Precipitación de la fase sigma en aceros inoxidables [149]

- Crecimiento de la fase Laves en aceros 9-12%Cr resistentes a la termofluencia [47]
  - Solidificación de aleaciones [134]
  - El crecimiento de perlita en aceros aleados [97]
  - Cálculos bajo condiciones de para-equilibrio [105]
  - Calculo de diagramas TTT [150]
- **Tratamiento numérico de las transformaciones controladas por difusión**

La difusión es generalmente tratada mediante la leyes de Fick, la cual describe el flujo atómico debido a la presencia de gradientes de concentración en un sistema (la concentración  $c_i$  del elemento  $i$  se define como el número de moles de  $i$  por volumen molar  $V_m$ ). Técnicamente y desde un punto de vista puramente termodinámico, los gradientes de concentración no representan la verdadera fuerza impulsora para el flujo atómico [47, 57]. Efectivamente, esto se hace evidente en los experimentos de Darken, donde se demuestra claramente que los átomos pueden difundir contra un gradiente de concentración. En sistemas multicomponentes, como los estudiados en esta tesis, la difusión cuesta arriba es un comportamiento bastante común [47, 90]. Para efectos de cálculos de flujos difusivos parámetros como la concentración en la interface precipitado/matriz en un sistema multicomponente es directamente accesible por métodos analíticos locales, los cuales involucran cálculos termodinámicos en ThermoCalc y una base de datos acorde al sistema metálico en estudio [151]. Por otro lado, los parámetros cinéticos que unen gradientes de concentración con flujos atómicos son los coeficientes de difusión. Sin embargo, si se va a crear una base de datos cinética, esto no debe hacerse sobre la base de coeficientes de difusión, más bien las ecuaciones fundamentales de flujo atómico deben relacionarse con las verdaderas fuerzas impulsoras: el potencial químico y las movilidades atómicas [56, 103]. Al efectuar esta consideración se reduce drásticamente el número de parámetros a almacenar, y la

dependencia con la composición y temperatura de estos es mucho menos compleja [105].

- **Flujo difusivo multicomponente con el sistema de referencia situado en el plano de Kirkendall**

El flujo es definido convencionalmente como el número de especies que atraviesan un área unitaria por unidad de tiempo. Si se desea describir matemáticamente este fenómeno se deberá introducir un eje cartesiano que defina la posición de esta área unitaria. Además, se asumirá que el área donde ocurre el flujo atómico corresponde al plano de Kirkendall y es aquí donde se sitúa el origen del eje cartesiano [103, 105]. Para el caso de flujo atómico en sistemas sólidos, se debe considerar que los átomos en solución sólida difunden a través de un mecanismo de movimiento de vacancias, en este contexto, el flujo atómico en el plano de Kirkendall (marco de referencia) se define por  $\sum_{k=1}^s J_k^K + J_V^K = 0$ , donde  $s$  es el número de elementos sustitucionales,  $V$  hace referencia a las vacancias y  $K$  significa Kirkendall. Por otro parte, el flujo de átomos en posiciones sustitucionales en la red cristalina puede ser descrito matemáticamente como [56, 57]:

$$J_k^K = - \sum_{j=1}^{s+1} L_{kj}^K \frac{\delta \mu_j}{\delta \varepsilon} \text{ con } j \in 1, 2, \dots, s, V \quad (43)$$

Donde  $\mu_j$  es el potencial químico para el elemento  $j$  y  $\varepsilon$  la distancia (se asume una geometría lineal). Si la variación del parámetro cristalino con la composición química es despreciable,  $\varepsilon$  puede ser reemplazado por la variable espacial  $z$  [105, 106]. Paralelamente, el término  $L_{ij}^K$  corresponde al coeficiente de difusión fenomenológica (no debe confundirse con el coeficiente de difusión  $D_{ij}^K$ ) y se caracteriza por que su matriz es simétrica, esto permite eliminar una ecuación de flujo en el plano de Kirkendall. Usualmente, el término asociado al flujo de vacancias se elimina, obteniéndose la siguiente ecuación para el flujo de átomos sustitucionales [55, 105]:

$$J_k = \left\{ \sum_{j=1}^s L_{kj}^K \nabla(\mu_j - \mu_V) \right\} \quad (44)$$

Con una suficiente densidad de fuentes y sumideros de vacancias, es posible asumir el equilibrio entre la generación y aniquilación de vacancias, es decir  $\mu_V = 0$ . Conjuntamente, en el plano de Kirkendall los términos asociados a la difusión fenomenológica acoplada, es decir, los términos  $L_{kj}$  con  $k \neq j$  pueden despreciarse, ya que no existe una dependencia o es muy pequeña la interacción entre átomos sustitucionales distintos [105, 108]. A partir de esto se obtienen una serie de ecuaciones de flujo que se describen a continuación:

$$J_k = -L_{kk}^K \nabla \mu_k \text{ con } k \in 1, 2, \dots, s \quad (45)$$

De la ecuación anterior se concluye que en el marco de referencia (plano de matano) los elementos difunden sólo de acuerdo con su propio gradiente de potencial químico, y en un sistema de n componentes se puede describir la difusión fenomenológica con n coeficientes cinéticos  $L_{kk}^K$ . Los mismos resultados se obtienen para el caso de flujo de átomos en posiciones intersticiales en la red cristalina, en efecto sea el átomo intersticial I el flujo esta descrito como [56, 138]:

$$J_I^K = -L_{II}^K \nabla \mu_I \quad (46)$$

Si en vez de gradientes de potencial químico se utilizan gradientes de concentración, se obtienen las siguientes ecuaciones para el flujo de átomos [103, 105]:

$$J_k^K = -L_{kk}^K \left( \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\delta \mu_k}{\delta c_j} \frac{\delta c_j}{\delta z} \right) = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^K \frac{\delta c_j}{\delta z} \quad (47)$$

Para esta situación la matriz de coeficientes de difusión  $D_{kj}^K = L_{kk}^K \frac{\delta\mu_k}{\delta c_j}$  no es diagonal debido al acoplamiento termodinámico proveniente de la dependencia con el término  $\mu_k(c_1, c_2, c_3, \dots, c_{n-1})$ . Más aún, la matriz de coeficientes de difusión no es simétrica y en el caso de querer resolver las ecuaciones de flujo para un sistema multicomponentes se requerirán  $(n - 1)(n - 1)$  coeficientes de difusión [134].

- **Movilidades atómicas**

De la sección anterior, resulta lógico concluir que para construir una base de datos cinética más eficiente, las ecuaciones de flujo atómico deben ser descritas en base al parámetro  $L_{kk}^K$ , con esto, para un sistema de n componentes la difusión del elemento k bajo la acción de un gradiente en su potencial químico puede ser descrita con tan solo n parámetros cinéticos [91, 134]. Usualmente, los parámetros  $L_{kk}^K$  se expresan mediante movilidades atómicas  $M_k$  usando la definición [105]:

$$J_k^K = -M_k c_k \frac{\delta\mu_k}{\delta Z} \quad (48)$$

La movilidad contiene términos relativos a la concentración de vacancias y a la tasa de intercambio entre átomos y vacancias. Ambos términos, son procesos térmicamente activados, por lo tanto, la ecuación que describe la movilidad tendrá la forma [91, 138]:

$$M_k = \frac{M_k^0}{RT} \exp\left(\frac{-\Delta G_k^*}{RT}\right) \quad (49)$$

Donde  $M_k^0$  está relacionado con un factor de frecuencia y  $\Delta G_k^*$  es la energía de activación para el movimiento de los átomos de la especie k, además, ambos términos son dependientes de la composición. En una base de datos de movilidad estos términos están representados por un polinomio de Redlich-Kister (véase, por ejemplo, Hillert 1998),

similar a lo que se hace para las funciones termodinámicas en las correspondientes bases de datos [76, 137]. En el caso de aleaciones base hierro se dispone de una base de datos cinéticos (movilidades), la cual abarca un gran número de elementos y fases, denominada como MOBFE2 y su actualización más reciente la MOBFE4 [151, 152].

- **Flujo difusivo multicomponente con sistema de referencia fijado**

Hasta el momento se ha tratado la difusión considerando el plano de Kirkendall como el marco de referencia. Experimentalmente, sin embargo, la difusión se analiza en otros sistemas de coordenadas, por ejemplo, un marco de referencia fijado en un extremo de una muestra. En el caso del programa computacional DICTRA, este trata la difusión en un sistema referencial que no coincide con el plano de Matano o Kirkendall, como se muestra en la fig. 22. Por esta razón, las ecuaciones de flujo están sujetas a ciertas modificaciones debido a las siguientes condiciones: i) los volúmenes molares parciales de los elementos no dependen de la composición, por lo cual, el marco de referencia es equivalente a un marco fijo de volumen, ii) en sistemas con elementos intersticiales, no se atribuye usualmente un volumen parcial a estos elementos, por lo tanto, el volumen es acumulado solo por los átomos sustitucionales ( $V \cong V_s = \frac{V_m}{\sum_{k \in S} x_k}$ ). Considerando estos escenarios las concentraciones están dadas por [105, 153]:

$$c_k = \frac{x_k}{V_m} = \frac{x_k / \sum_{k \in S} x_k}{V_s} = \frac{u_k}{V_s} \quad (50)$$

Por lo tanto, el marco de referencia se fija dependiendo del número de átomos en solución sólida sustitucional y los flujos  $J'_k$  deben cumplir una nueva condición [76, 103]:

$$\sum_{k=1}^s J'_k = 0 \quad (51)$$

Favorablemente, para efectos de cálculos el parámetro  $L'_{ij}$  se puede expresar en términos de los parámetros  $L_{ij}^K$ , sin embargo, se debe considerar que el nuevo marco se mueve con

una velocidad  $v$  relativa al marco de Kirkendall. En consecuencia, los nuevos flujos  $J'_k$  deben contener una contribución procedente de este movimiento [56, 105]:

$$J'_k = J_k^K - v \frac{x_k}{V_m} = J_k^K - v \frac{u_k}{V_s} \quad (52)$$

La velocidad se obtiene de la ecuación (51), es decir,  $v = V_s \sum_{i=1}^s J_i^K$  a lo cual las nuevas ecuaciones de flujo son [56, 154]:

$$J'_k = J_k^K - u_k \sum_{i=1}^s J_i^K \quad (53)$$

Ahora, introduciendo la ecuación 45 en la 53, se obtiene:

$$\begin{aligned} L'_{kj} &= \delta_{kj} - u_k L_{jj} \quad \text{con } k \in 1, 2, \dots, s \\ L'_{Ij} &= -u_I L_{jj} \end{aligned} \quad (54)$$

Sea el sistema cuaternario con  $s=A, B, C$  y un elemento intersticial  $I$ , las respectivas ecuaciones de flujo son [105, 106]:

$$J'_A = -[(1 - u_A)L_{AA}\nabla\mu_A - u_A L_{BB}\nabla\mu_B - u_A L_{CC}\nabla\mu_{CC}] \quad (55)$$

$$J'_B = -[-u_B L_{AA}\nabla\mu_A + (1 - u_B)L_{BB}\nabla\mu_B - u_B L_{CC}\nabla\mu_{CC}] \quad (56)$$

$$J'_C = -[-u_C L_{AA}\nabla\mu_A - u_C L_{BB}\nabla\mu_B + (1 - u_C)L_{CC}\nabla\mu_C] \quad (57)$$

$$J'_I = -[-u_I L_{AA}\nabla\mu_A - u_I L_{BB}\nabla\mu_B + u_I L_{CC}\nabla\mu_C + L_{II}\nabla u_I] \quad (58)$$

Realizando similar procedimiento con la ecuación 47 para las difusividades y definiendo  $D'_{jk}$  en el nuevo sistema de referencia mediante  $J'_k = -\sum_{j=1}^{n-1} D'_{kj} \frac{\partial c_j}{\partial z}$ , se obtiene [103, 149]:

$$\begin{aligned}
J'_k &= - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^K \frac{\partial c_j}{\partial z} + u_k \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^K \frac{\partial c_j}{\partial z} & (59) \\
&= -(1 - u_k) \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^K \frac{\partial c_j}{\partial z} + u_k \sum_{j=1}^{n-1} \left( \sum_{i=1}^{n-1} D_{ij}^K \right) \frac{\partial c_j}{\partial z}
\end{aligned}$$

y por lo tanto se tiene que:

$$D'_{kj} = (1 - u_k) D_{kj}^K - u_k \sum_{i \neq j}^s D_{ij}^K \quad \text{para } k \in 1, 2, \dots, S \quad (60)$$

$$D'_{lj} = D_{lj}^K - u_k \sum_{i \neq j}^s D_{ij}^K \quad (61)$$

En resumen, a partir de  $n$  movilidades es posible calcular cualquier tipo de parámetro cinético como por ejemplo los coeficientes de difusión. La ventaja de trabajar con las movilidades radica en: i) el número de parámetros independientes es menor comparado con cualquier otra opción, ii) la utilización de la verdadera fuerza impulsora asegura que fenómenos como la difusión cuesta arriba se calculen automáticamente, iii) el número de parámetros independientes es variado, mientras que el análisis de datos experimentales como difusividades y perfiles de composición es menor [106, 134].

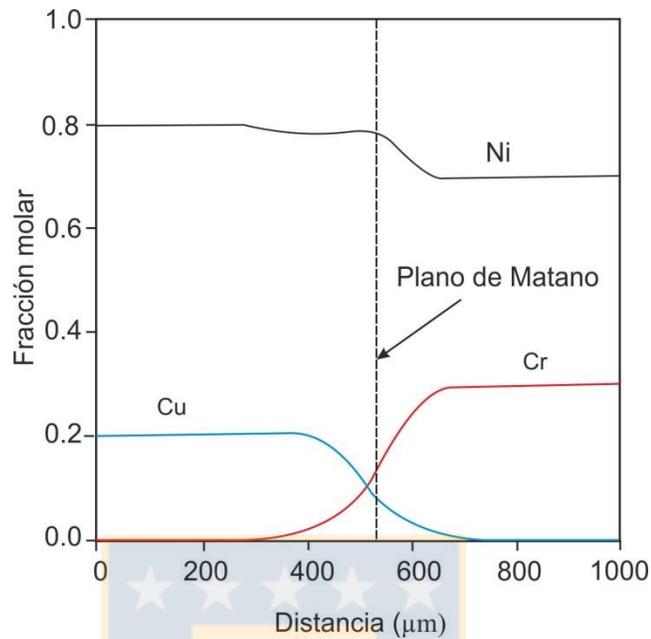


Fig. 22: Resultado ecuaciones de flujo para una cupla difusiva obtenido por DICTRA, el marco de referencia (posición del origen) no corresponde al plano de matano [155].

- **Condiciones de borde**

Usualmente, cuando las transformaciones de fases se tratan numéricamente, el volumen involucrado suele dividirse en dos sub-espacios, uno para la fase de crecimiento (precipitado) y otro para la fase en contracción o en transformación (fase madre), como se muestra en la fig. 23 [47, 91]. En consecuencia, los problemas de difusión se tratan separadamente en cada una de estas regiones y en el caso de situaciones que involucren varias fases en crecimiento, el espacio total se subdivide en varias celdas de tamaños a definir en el programa DICTRA (fig. 26) [105, 137]. Además, cada celda tendrá sus propias condiciones de borde y los problemas pueden ser abordados con distintas geometrías: lineal, cilíndrica, elipsoidal o esférica. A su vez, es posible afrontar problemas que involucran dos regiones en crecimiento dentro de una misma celda, las cuales están conectadas por condiciones de borde y con límites entre regiones móviles [105, 106].

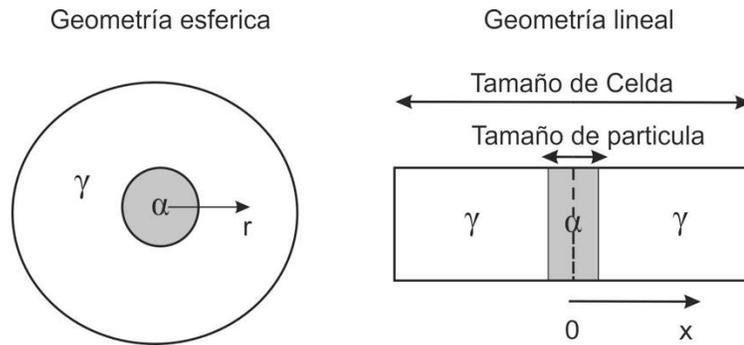


Fig. 23: Definición de los parámetros de celda para geometría lineal y esférica. Se muestra el caso de dos regiones dentro de una celda: la partícula en crecimiento  $\alpha$  y la matriz circundante  $\gamma$  [105].

En el programa DICTRA se debe especificar a qué fase corresponde cada región, tanto la región crecerá como la que se transformará. También, es posible simular condiciones en la cual la fase en crecimiento puede ser puesta inactiva, tal manera que aparezca solamente después de que se alcance una fuerza impulsora crítica, como es el caso de la fase Laves en los aceros 9-12%Cr resistentes a la fluencia térmica [47, 92]. La coordenada espacial es discretizada por puntos de cuadrícula, equidistantes o con densidad creciente según se obtiene de una serie geométrica [105, 153]. En la fig. 24 se muestra cómo se define la posición, el tamaño de las celdas y el tamaño de las partículas. En el caso que se supongan dos regiones por celda, la simetría en la geometría lineal reduce los cálculos de difusión al considerar solo la mitad de la celda [57, 102].

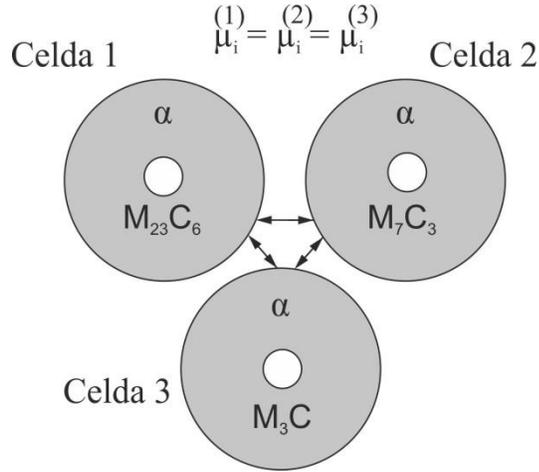


Fig. 24: Acoplamiento de tres celdas esféricas [57, 105].

Considere una fase  $\alpha$  en crecimiento a expensas de una matriz  $\gamma$ , al hacer un balance de flujo en la interface  $\alpha/\gamma$  se obtiene [103, 153]:

$$\frac{v^\alpha}{V_s^\alpha} u_k^\alpha - \frac{v^\gamma}{V_s^\gamma} u_k^\gamma = J_k^\alpha - J_k^\gamma \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (62)$$

Al usar las relaciones  $\sum_{k \in S} u_k = 1$  y  $\sum_{k \in S} J_k = 0$  una velocidad y una ecuación de flujo pueden ser eliminadas. Con esto se reduce a  $n$  el número de variables, es decir, una velocidad de interface y  $n - 1$  ecuaciones de flujo independiente [56, 105]:

$$v(u_k^\alpha - u_k^\gamma) = J_k^\alpha - J_k^\gamma \quad \text{con } k = 1, 2, \dots, (n - 1) \quad (63)$$

$$v = \frac{v^\alpha}{V_s^\alpha} = \frac{v^\gamma}{V_s^\gamma} \quad (64)$$

En el caso de la interdifusión, es decir, la difusión de elementos sustitucionales a través de una sub-red común, el potencial de difusión puede escribirse  $\Phi_k = \mu_k - \mu_n$ , donde  $n$  es el elemento dependiente seleccionado. Por otro lado, si se tiene un átomo

intersticial, el potencial correspondiente es  $\Phi_k = \mu_k$ . Ahora, se define el equilibrio difusional en la interface  $\alpha/\gamma$  como  $\Phi_k^\alpha = \Phi_k^\gamma$  (con  $k = 1, 2, \dots, (n - 1)$ ). De esta manera, se puede fijar uno de los  $\Phi_k$  y determinar la velocidad ( $v$ ) y los  $(n-2)$   $\Phi_k$  restantes por medio de las  $(n - 1)$  ecuaciones de flujo (ec. 63). Se debe enfatizar que la solución generalmente no llevará a  $\mu_k^\alpha = \mu_k^\gamma$ , es decir, la condición de equilibrio local (completo) [48, 56]. Esto se ilustra esquemáticamente en la fig. 25 para un sistema binario sustitucional y en la fig. 26 para un sistema binario intersticial como el del sistema Fe-C.

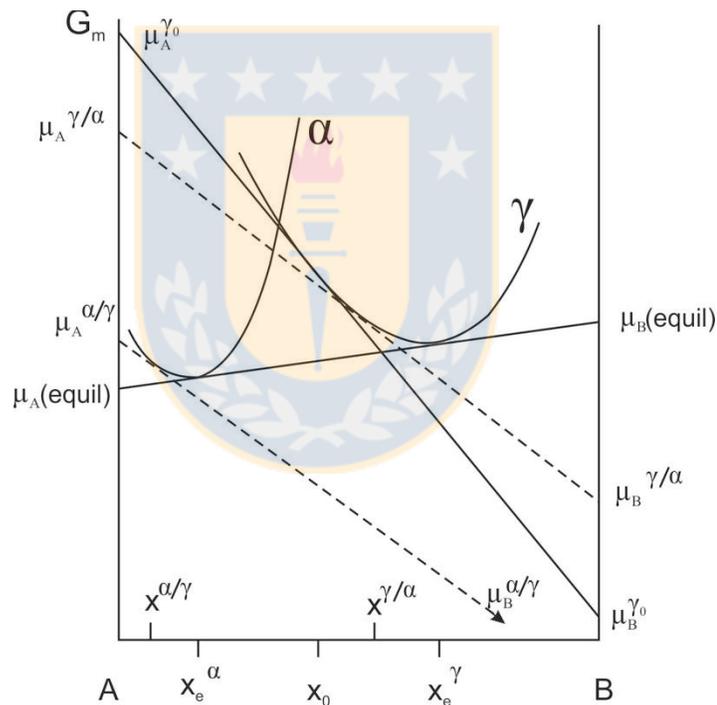


Fig. 25: Condiciones de borde en el caso de una solución sólida sustitucional. Las líneas punteadas definen el equilibrio local difusional en la interface [105].

En el caso de elementos sustitucionales se cumple que la condición de equilibrio difusional local se conoce mediante una construcción de líneas tangentes paralelas (fig. 25). En efecto, para un valor seleccionado de  $\Phi_B^\gamma = \mu_B^\gamma - \mu_A^\gamma$  correspondiente a la composición  $x^{\gamma/\alpha} > x_0$  en la interface, la correspondiente composición  $x^{\alpha/\gamma}$  en la

interface por el lado de la partícula en crecimiento  $\alpha$  se obtiene por la tangente paralela [83, 147]. La fuerza impulsora para la difusión en  $\gamma$  está relacionada con la diferencia  $\Phi_k^{\gamma/\alpha} - \Phi_{k0}^{\gamma} = \mu_k^{\gamma/\alpha} - \mu_{k0}^{\gamma}$ . De lo cual se hace evidente a partir de la fig. 28 que la fuerza impulsora aumenta cuanto  $x^{\gamma/\alpha}$  se aproxima  $x_e^{\gamma}$ . La misma situación se ilustra en la fig. 27 para el caso de una aleación binaria intersticial [76, 154]. En este caso, el equilibrio difusional en la interface significa  $\mu_C^{\alpha/\gamma} = \mu_C^{\gamma/\alpha}$ .

Es importante recalcar que la condición de equilibrio local (total) se aplica a las interfaces que son altamente (o infinitamente) móviles. En este caso, todos los potenciales son iguales a través de la interfaz, no hay fuerza que actúe sobre la interfaz y su movimiento es controlado únicamente por difusión en la fase matriz  $\gamma$  [47, 90].

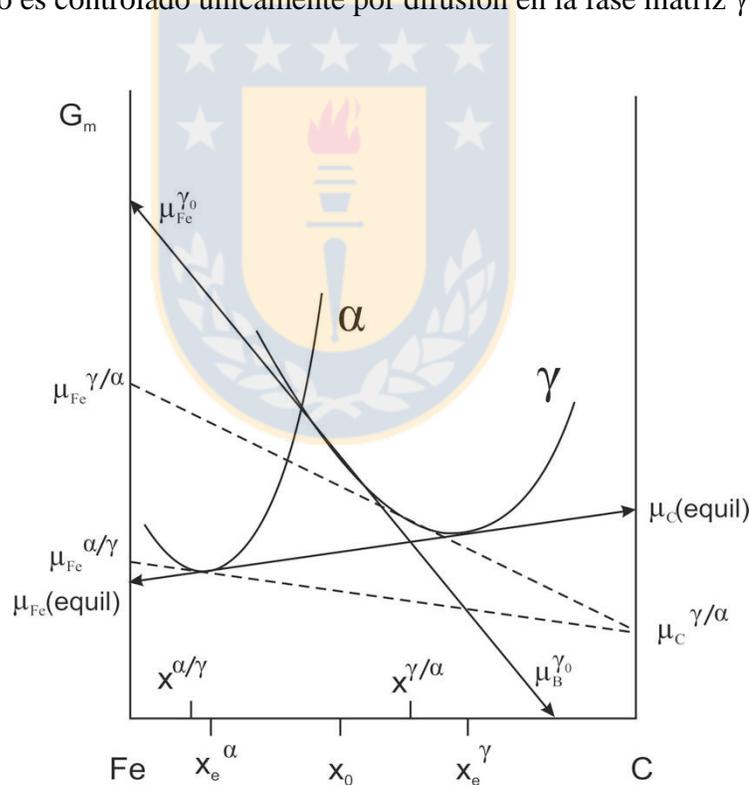


Fig. 26: Condiciones de borde en el caso de una solución sólida intersticial binaria. Las líneas punteadas definen el equilibrio difusional local en la interface [105].

De la fig. 26 se puede observar que la condiciones de equilibrio difusional para átomos intersticiales, origina una diferencia del potencial químico del Fe a través de la interface

$\alpha/\gamma$  [146, 156]. Esta diferencia ejerce una fuerza en la interface, la cual puede ser redirigida en la dirección de crecimiento hacia  $\gamma$ , y puede usarse para superar condiciones de fricción en la interfaz o para proporcionar la fuerza requerida para superar una barrera energética [90, 147].

En el caso de una movilidad finita de la interfaz, el valor de  $\mu_c^{\gamma/\alpha}$  tiene que ser seleccionado de modo que el flujo de C en la interfaz conduzca a una velocidad que sea la misma que la que sigue a la diferencia de potencial a través de la interfaz. Tales efectos no serán considerados aquí, ya que requieren enfoques más sofisticados (Hillert 1999) incluyendo conceptos de interfaces difusas [56, 106].

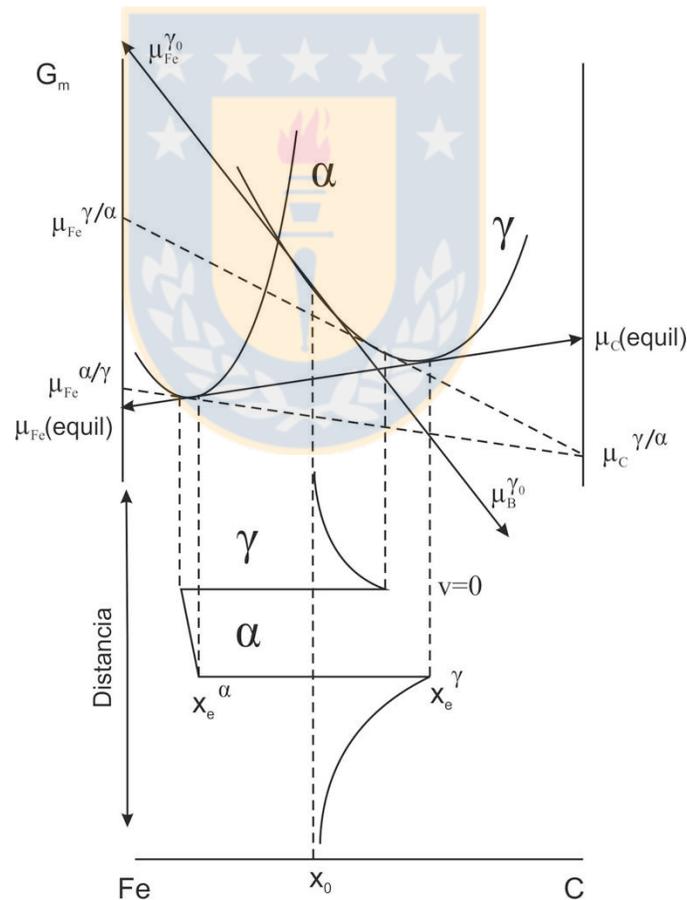


Fig. 27: Condiciones de borde en las interfaces de una partícula con una interfaz móvil y otra fija [105, 156].

Sin embargo, hay un caso en el que se impone una restricción a la velocidad de interface. Esta situación se encuentra cuando una partícula, precipitada en un límite de grano, crece asimétricamente, es decir, sólo en uno de los granos adyacentes. Por lo general, las interfaces con una alta coherencia presentan una baja movilidad o incluso pueden estar fijas (inmóviles), es decir,  $v = 0$  [55, 79]. En una interface fija, los flujos a ambos lados de la interface deben ser iguales de tal manera que el balance de masa no requiera un movimiento de la interface. Esta condición de borde resultante se dibuja esquemáticamente en la fig. 27. La desviación de las condiciones de borde con respecto a un equilibrio local, conduce a una diferencia en el potencial de difusión a través de la partícula en crecimiento  $\alpha$ . Hay, por supuesto, una fuerza ejercida sobre la interfaz fija dada por la diferencia en el potencial químico del componente sustitucional Fe, pero debido a la inmovilidad de la interface esta fuerza no conduce a un movimiento [137, 138]. Este tipo de situación es particularmente interesante en el caso del sistema Fe-C ya que los átomos de C difunden unas 100 veces más rápido en la ferrita ( $\alpha$ ) que en la austenita ( $\gamma$ ). El gradiente de potencial químico (y por lo tanto de composición) a través de  $\alpha$  conduce a una difusión de cortocircuito de tal manera que la interfaz móvil se mueve dos veces más rápido que si las dos interfaces se movieran bajo condiciones de equilibrio local [146, 149].

- **Equilibrio Local Particionado, No Particionado y Para equilibrio.**

En el caso de sistemas multicomponentes las condiciones de borde que se generan en la interfase, durante el crecimiento, depende en gran medida de los coeficientes de difusión de los átomos sustitucionales e intersticiales presentes en la aleación [91, 157]. En general, la movilidad atómica de elementos intersticiales en la estructura cristalina de la fase madre, es mucho mayor a la correspondiente a los átomos sustitucionales. En efecto, el coeficiente de difusión de un átomo intersticial puede ser 6 órdenes de magnitud mayor al sustitucional ( $D_{\text{intersticial}}=10^6 D_{\text{sustitucional}}$ ) [76, 158]. En este contexto, la etapa de crecimiento es controlada por el flujo de átomos sustitucionales o intersticiales,

dependiendo de las condiciones generadas en la interfase. Actualmente, producto de alrededor de 10 décadas de investigación en torno a esta problemática en sistemas ternarios del tipo Fe-X-C (donde X corresponde a un átomo sustitucional), se han generado tres teorías ampliamente aceptadas: i) Equilibrio Local Particionado (ELP), ii) Equilibrio Local No Particionado (ELNP) y iii) Para equilibrio (PE) [156-158]. Las primeras dos condiciones surgen al asumir que existe un equilibrio local en la interfase, es decir, la composición química a ambos lados de la interfase corresponden a las del equilibrio termodinámico [56, 143]. En la fig. 28 se esquematiza de manera gráfica dichas condiciones, para un sobresaturación baja, es decir, por encima de la línea punteada AB la velocidad de crecimiento depende del coeficiente de difusión de X. Por otro lado, debajo de la línea punteada AB, la velocidad de crecimiento depende únicamente del coeficiente de difusión del carbono [156, 157]. En el primer caso, tanto el gradiente de concentración de C y X se extienden hacia el interior de la matriz. En contraste, en el segundo caso el gradiente de C es prácticamente insignificante, mientras que los átomos sustitucionales de X tienden a acumularse en la interfase formando un pick extremadamente agudo y estrecho. Estas condiciones corresponden al equilibrio local particionado (ELP) y al equilibrio local no particionado (ELNP) anteriormente mencionados [105, 156].

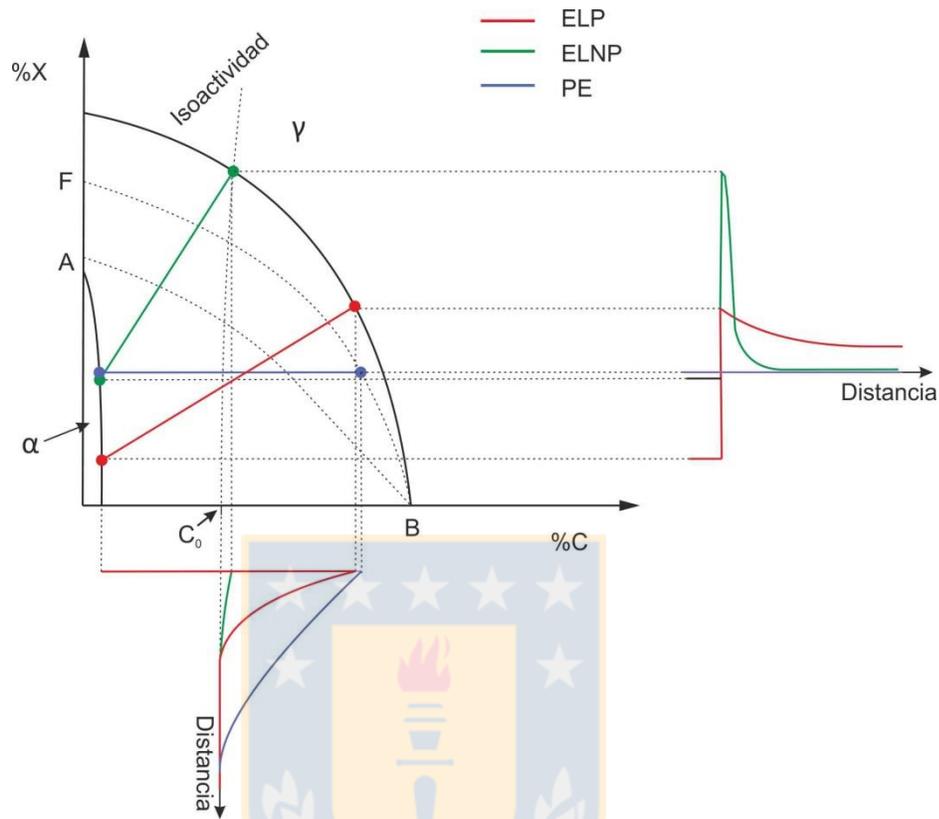


Fig. 28 Representación esquemática para condiciones de i) Equilibrio local particionado (ELP), ii) Equilibrio local no particionado (ELNP) y iii) Para equilibrio (PE). Corte isotérmico diagrama ternario Fe-C-X ( $\alpha$ =Ferrita proeutectoide,  $\gamma$ =Austenita) [158].

La tercera condición surge cuando se consideran temperaturas de transformación relativamente bajas, donde la movilidad atómica de los átomos sustitucionales disminuye drásticamente, y en comparación a la velocidad de la interface son prácticamente inmóviles. En este caso, no es posible establecer el equilibrio termodinámico con respecto a los átomos sustitucionales, sin embargo, este es aún posible para los átomos intersticiales de mayor movilidad [105, 158]. El Para equilibrio queda descrito por las siguientes condiciones termodinámicas en la interface:

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\gamma \quad (65)$$

$$x_{Fe}^\alpha \mu_{Fe}^\alpha + x_X^\alpha \mu_X^\alpha = x_{Fe}^\gamma \mu_{Fe}^\gamma + x_X^\gamma \mu_X^\gamma \quad (66)$$

La ecuación 65 fija el equilibrio local para el átomo intersticial C, mientras que la ecuación 66 impone la condición de quasi-equilibrio, en el cual la fracción de átomos sustitucionales se mantiene constante en un amplio rango (ver fig. 27). Las reacciones que ocurren en circunstancias de Para equilibrio, no logran alcanzar el equilibrio total, por lo cual, la fracción volumétrica al final de la reacción no corresponde a condiciones de equilibrio total [56, 158].

### 6.3 Programa TC-PRISMA

El programa TC-PRISMA a diferencia de DICTRA, puede simular el proceso de precipitación en su totalidad, es decir, puede abarcar las tres etapas fundamentales: nucleación, crecimiento y engrosamiento [83, 92]. Para esto, similar a lo descrito en la sección anterior, es necesario el uso de ecuaciones que describan la totalidad del proceso de precipitación junto a una base de datos termodinámicos y cinéticos. En efecto, este programa adopta el método numérico de Kampmann-Wagner (KWN) para simular la nucleación, crecimiento y engrosamiento como un proceso concomitante en sistemas multicomponentes [76, 77]. El método KWN es una extensión de la aproximación de Langer-Schwartz (LS) y su forma modificada (MLS), donde se predice la evolución del radio medio de partícula y el número de estas por unidad de volumen, durante todo el curso del proceso de precipitación [93, 111]. Este método numérico involucra la solución de un sistema de ecuaciones compuesto por ecuaciones de continuidad, balances de masa, velocidades de nucleación y crecimiento, y una función de distribución de tamaños de partículas (PSD). El sistema de ecuaciones es resuelto para cada instante de tiempo  $t_n = t_{n-1} + \Delta t$ , donde el intervalo  $\Delta t$  denominado como “time step” es definido por el usuario. Esto permite la obtención de datos como el PSD, densidad de partículas, radio medio y fracción volumétrica, para cada instante  $t_n$  durante el tiempo total de simulación [76, 109].

### 6.3.1 Modulo nucleación en TC-PRISMA

El programa TC-PRISMA se basa en la teoría clásica de la nucleación (TCN), la cual ha sido modificada para sistemas multicomponentes. Si bien las ecuaciones correspondientes a la etapa de nucleación fueron vistas en secciones anteriores, algunas de ellas pueden sufrir ciertas modificaciones. En este contexto, para evitar la redundancia se ha confeccionado una tabla que compara las ecuaciones usadas en la TCN, con las modificadas y usadas en TC-PRISMA.

Tabla 6. Comparación entre ecuaciones de nucleación modificadas para sistemas multicomponentes (TC-PRISMA) y las ecuaciones clásicas de la teoría de nucleación [78, 93].

Parámetro	TCN	TC-PRISMA
Fuerza Impulsora	$\Delta G_V$	$\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \beta}$
Energía de activación nucleación	$\frac{32}{3} \pi \left( \frac{\mu^2 \sigma^3}{\Delta G_V^4} \right)$	$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \beta} / V_m^\beta)^2}$
Radio critico	$r^* = \frac{4\mu\sigma}{\Delta G_V^2}$	$r^* = -\frac{2\sigma V_m^\beta}{\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \beta}}$
Velocidad de nucleación estacionaria	$I_s = \omega N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_m}{kT}\right)$	$I_s = Z\beta^* N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$
Tiempo de incubación	-	$\tau = \frac{1}{\theta Z^2 \beta^*}$
Factor de Zeldovich	-	$Z = \frac{V_m^\beta}{2\pi N_A r^{*2}} \sqrt{\frac{\sigma}{kT}}$

Tasa de fijación atómica	-	$\beta^* = \frac{4\pi r^{*2}}{a^4} \left[ \sum_{i=1}^k \frac{(X_i^{\beta/\alpha} - X_i^{\alpha/\beta})^2}{X_i^{\alpha/\beta} D_i} \right]^{-1}$
--------------------------	---	---

Uno de los puntos más importantes a diferenciar es que la nucleación homogénea en estado sólido es abordada en TC-PRISMA mediante embriones de forma esférica, es decir, no se considera el efecto de la energía de deformación de malla [82, 92]. Por otro lado, factores como el número de átomos que rodean a un núcleo de tamaño crítico y frecuencia con que los átomos saltan la interface, se analizan cuantitativamente mediante la tasa de fijación atómica y el factor de Zeldovich, independientemente de que el termino exponencial sea mandatorio en la velocidad de nucleación estacionaria.

Cuando se desea resolver un problema de nucleación heterogénea en TC-PRISMA, se siguen utilizando las mismas ecuaciones correspondientes para la velocidad de nucleación homogénea en el marco de la TCN, sin embargo, la energía de activación para la nucleación y la cantidad de centros de nucleación disponibles ( $N_0$ ) deben ser diferentes [78, 93]. En una primera aproximación, la energía de activación para la nucleación se calcula asumiendo una energía interfacial efectiva para cada sitio de nucleación heterogénea.

Para el caso de nucleación heterogénea en los límites de grano, el número de centros de nucleación disponibles depende de la forma y el tamaño de los granos en la matriz. Suponiendo que todos los granos son tetradecaedricos y de igual tamaño, y sean sus dimensiones características D y H, como se muestra en la fig. 28, las densidades  $\rho_{LG}$ ,  $\rho_{BG}$  y  $\rho_{EG}$  correspondientes al área de límite de grano, longitud de borde de grano y número de esquinas de grano, respectivamente están dadas por [92-96]:

$$\rho_{LG} = \frac{6\sqrt{1 + 2A^2} + 1 + 2A}{4A} D^{-1} \quad (67)$$

$$\rho_{BG} = 2 \frac{\sqrt{2} + 2\sqrt{1 + A^2}}{A} D^{-2} \quad (68)$$

$$\rho_{EG} = \frac{12}{A} D^{-3} \quad (69)$$

Donde  $A=H/D$  es la razón de aspecto, la cual define el grado de elongación de los granos. Por defecto TC-PRISMA fija esta razón en 1, sin embargo, la interfaz del programa permite un fácil acceso a este parámetro por si el usuario necesita cambiarlo. Una vez las densidades son conocidas y si se toma el grosor límite como una capa atómica, los centros de nucleación disponibles se pueden calcular de la siguiente manera [77, 79]:

$$N_i = \rho_i \left( \frac{N_A}{V_m^\alpha} \right)^{i/3} \text{ con } i = 2,1,0 \quad (70)$$

donde  $V_m^\alpha$  es el volumen molar de la fase matriz y  $N_A$  es el número de Avogadro. Finalmente, para un material cristalino y sea la densidad de dislocaciones  $\rho_d$ , el número de centros de nucleación correspondiente a la nucleación heterogénea en las dislocaciones ( $N_d$ ) se puede calcular de la misma manera [93]:

$$N_d = \rho_d \left( \frac{N_A}{V_m^\alpha} \right)^{1/3} \quad (71)$$

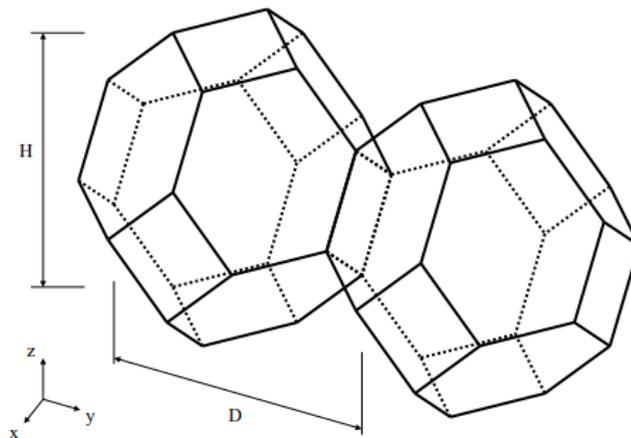


Fig. 29: Aproximación tetradecaedrica de los granos en un sólido cristalino [93].

### 6.3.2 Modulo crecimiento y engrosamiento en TC-PRISMA

En TC-PRISMA se han implementado tres modelos diferentes para la velocidad de crecimiento, denominados como modelo avanzado, simplificado y binario. El modelo avanzado es propuesto por Chen, Jeppsson y Agren (CJA) [83, 113] y calcula la velocidad de avance de una interface en sistemas multicomponentes identificando la línea de equilibrio operativa a partir de la solución de las ecuaciones de flujo. Este modelo puede tratar rigurosamente tanto el crecimiento por sobresaturación como la difusión cruzada [76, 106]. Además, se puede intercalar espontáneamente la transición desde condiciones de equilibrio local (LE) a un equilibrio local sin partición (NPLE) en una misma transformación de fase. Sin embargo, no siempre es posible resolver las ecuaciones de flujo y toma tiempo cuando es posible, en este contexto, muchas veces es preferible un modelo menos riguroso pero sencillo y eficiente [92, 93]. El modelo simplificado se basa en el modelo avanzado, pero evita la dificultad de encontrar la línea de equilibrio operativa mediante la solución de las ecuaciones de flujo y utiliza simplemente la línea operativa correspondiente a la composición en el volumen. En TC-PRISMA la velocidad de avance de la interface se encuentra definida como [93, 104]:

$$v = \frac{K}{r} \left[ \Delta G_m - \frac{2\sigma V_m^\beta}{r} \right] \quad (72)$$

Donde,

$$K = \left[ \sum_i \frac{(x_i^{\frac{\beta}{\alpha}}(r) - x_i^{\frac{\alpha}{\beta}}(r))^2 \varepsilon_i}{x_i^{\frac{\alpha}{\beta}}(r) M_i} \right]^{-1} \quad (73)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\Omega_i}{2\lambda_i^2} \quad (74)$$

$$\Omega_i = \frac{c_i^\alpha - c_i^{\alpha/\beta}}{c_i^{\beta/\alpha} - c_i^{\alpha/\beta}} \quad (75)$$

$$2\lambda_i^2 - 2\lambda_i^3 \sqrt{\pi} \exp(\lambda_i^2) \operatorname{erfc}(\lambda_i) = \Omega_i \quad (76)$$

Estas ecuaciones son las utilizadas en el proceso de iteración para obtener la velocidad con que avanza la interface a medida que avanza el tiempo de simulación. El parámetro  $\Omega_i$  corresponde a la supersaturación y  $\Delta G_m$  la fuerza impulsora para el crecimiento [104, 105]. Para cada iteración la siguiente velocidad de interface es corregida mediante la siguiente ecuación:

$$v' = v(1 + r\sqrt{4\pi N_V \langle r \rangle}) \quad (77)$$

Para el caso de engrosamiento de partículas se aplican las ecuaciones 70-74 y considerando a  $\Omega_i$  como valor absoluto. El programa calcula la velocidad de interface para todos los tamaños de partículas, obteniéndose, velocidades negativas para  $r < r^*$  y velocidades positivas para  $r > r^*$ , lo que concuerda con la disolución y engrosamiento de partículas durante la última etapa del proceso de precipitación [93]. Es decir, la disolución es tratada como el proceso inverso al crecimiento, y el engrosamiento sale naturalmente, ya sea junto con la nucleación y el crecimiento o como un proceso dominante finalmente en el curso de la evolución del PSD [76, 83].

### 6.3.3 Ecuación de continuidad y balance de masa

Sea  $f(r)$  la función de distribución de tamaños de partículas de una fase precipitada,  $N$  el número de partículas por unidad de volumen,  $\langle r \rangle$  el tamaño medio del precipitado y  $\phi$  la fracción volumétrica [93, 104]:

$$N = \int_0^\infty f(r) dr \quad (78)$$

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r f(r) dr \quad (79)$$

$$\phi = \int_0^{\infty} \frac{4}{3} \pi r^3 f(r) dr \quad (80)$$

La evolución de la distribución del tamaño de partículas  $f(r)$  en el tiempo sigue la siguiente ecuación de continuidad [145, 147]:

$$\frac{\delta f}{\delta t} = -\frac{\partial}{\partial r} [v(r)f(r)] + j(r) \quad (81)$$

Donde  $v(r)$  es la velocidad de crecimiento de una partícula de tamaño  $r$  y  $j(r)$  es la velocidad de nucleación distribuida, la cual es definida como [93]:

$$I = \int_r^{\infty} j(r) dr \quad (82)$$

Por otro lado, la concentración de la matriz se actualiza para cada iteración de acuerdo con la ley de conservación de masa. Si la concentración de aleación, es decir, la fracción molar inicial del componente  $i$  en el matriz es  $x_i^0$ , la nueva concentración  $x_i$  puede obtenerse a partir de la siguiente ecuación del balance de masa [95, 159]:

$$x_i^0 = \left( 1 - \sum_p \int_0^{\infty} \frac{4\pi r_p^3 f(r_p)}{3V_m^p} \right) x_i + \sum_p \int_0^{\infty} \int_0^{t_n} \frac{4\pi r_p^2 f(r_p, t) v(r_p, t)}{V_m^p} x_i^p(r_p, t) dt dr_p \quad (83)$$

Donde  $x_i^p(r_p, t)$  es la fracción molar del elemento  $i$  en la interface por el lado del precipitado  $p$  de tamaño  $r_p$  en el instante  $t$ .  $f(r_p, t)$ ,  $v(r_p, t)$ ,  $V_m$  y  $t_n$  son la función de distribución de tamaños de partículas, la velocidad de crecimiento, el volumen molar de la fase  $p$  y el siguiente tiempo de iteración, respectivamente [93]. Aparentemente, la nueva concentración de la matriz  $y$ , por tanto, la nueva sobresaturación, velocidad de nucleación y velocidad de la interface son funciones de la distribución de tamaños de partículas. Esto conduce inevitablemente al complejo comportamiento no lineal y gran dificultad para resolver la ecuación de continuidad [92].

## 7. Procedimiento Experimental

### 7.1 Producción de las aleaciones

Mediante el uso de la herramienta computacional ThermoCalc, se produjeron dos prototipos de aleaciones 9-12%Cr resistentes a alta temperatura. Por un lado, se produjo una aleación con un contenido intermedio de Cr (10.5%Cr) denominada como 10.5CrWVNb, con el fin de estudiar la evolución microestructural en condiciones de recocido de precipitación e isotérmicos. También, usando la misma metodología se diseñó una aleación martensítico/ferrítica prototipo con un alto contenido de Cr (12.9%). En este caso, debido a la novedad de la aleación (alta cinética de precipitación de Fase Laves y Z) las investigaciones se enfocaron en torno a dos conceptos: i) resistencia en condiciones de termofluencia a 650°C y ii) Evolución de fases secundarias durante recocidos isotérmicos a 650°C. Posterior al diseño asistido por ThermoCalc, ambas aleaciones fueron producidas en un horno de inducción con condiciones de vacío, obteniéndose aproximadamente masas de 6 kg para ambas aleaciones. La composición química de ambas aleaciones se muestra en la tabla 7, el análisis se llevó a cabo mediante un espectrómetro de emisión óptica (Espectromax).

Tabla 7. Resultado del análisis de composición química realizado a las aleaciones 10.5CrWVNb y 12CrWTaCo. Los contenidos de Si y Mn en ambas aleaciones se acotan a 0.4% y 0.5%, respectivamente. Fuente: Elaboración propia.

Aleación	C	Co	B	Cr	W	V	N	Nb	Ta	Fe
10.5CrWVNb	0.11	0.95	0.010	10.50	2.00	0.16	0.01	0.03	-	Bal.
12CrWTaCo	0.06	4.20	0.001	12.90	3.80	-	0.05	-	0.85	-

Subsecuente al proceso de fusión las aleaciones fueron sometidas a un tratamiento termomecánico de laminación en caliente, con el fin de homogenizar química y microestructuralmente las muestras a utilizar. Además, con el fin de otorgar las propiedades características de estos aceros frente a la termofluencia, las muestras fueron sometidas a un ciclo térmico consistente en una austenización y recocido de precipitación. Los parámetros seleccionados (temperatura, tiempo, deformación) se muestran a continuación:

- Laminación en caliente a 1100 ° C con enfriamiento posterior al aire (60% de deformación final).
- Tratamiento térmico de austenización a 1100 ° C por 0.5 h seguido de un enfriamiento al aire.
- Recocido de precipitación a 780 ° C por 2h con posterior enfriamiento al aire.

## 7.2 Recocidos Isotérmicos

Con el fin de obtener datos experimentales de la cinética de precipitación en las aleaciones 10.5CrWVNb y 12CrWTaCo, se realizaron recocidos isotérmicos, en condiciones atmosféricas, a 650 ° C ( $\pm 5$  K) durante 1440h y 8760h. Para esto, se utilizó un horno mufla PCE-MOV10 de potencia 2500W, temperatura máxima 1000°C y con un volumen máximo de la cámara de 2 litros. Para asegurar el continuo funcionamiento del horno mufla, en caso de cortes de energía, este fue conectado a un sistema de alimentación ininterrumpida marca APC UPS 1500VA Power-Saving Back Pro de

capacidad de 865 Watts, voltaje nominal 230V y eficiencia de un 89%. A partir del material en su estado inicial (recocido de precipitación 780°C/2h) se cortaron muestras de aproximadamente un centímetro cúbico para llevar a cabo el recocido isotérmico. En esta etapa se utilizó una cortadora automática/manual Mecatome T210 para la obtención de las muestras.

### **7.3 Ensayos de Fluencia Térmica**

Para determinar los tiempos de ruptura por fluencia térmica se realizaron ensayos de tracción a una temperatura constante de 650°C ( $\pm 5K$ ) y con cargas constantes entre 80 y 250 MPa. Los ensayos de termofluencia se realizaron en condiciones atmosféricas sobre muestras cilíndricas confeccionadas según el estándar DIN50125 B 4 x 20. El estudio de la resistencia en termofluencia se enfocó principalmente sobre la aleación 12CrWTaCo en su estado inicial, es decir, posterior al recocido de precipitación a 780°C/2h. La fabricación de probetas se llevó a cabo a partir de muestras de dimensiones de 1x1cm de sección y 8cm de largo. La geometría cilíndrica y las dimensiones finales de la probeta (ver fig. 30) se obtuvieron mediante el uso del torno mecánico. Los datos que se obtienen del ensayo de termofluencia provienen del alargamiento que experimenta la probeta, el cual se mide mediante un extensómetro axial diseñado para condiciones de alta temperatura. Generalmente, el alargamiento se mide en función del tiempo y el intervalo de medición puede ser definido por el usuario. Los datos experimentales obtenidos de este tipo de ensayo pueden ser fácilmente almacenados en archivos de texto o Excel, para posteriormente ser analizados.

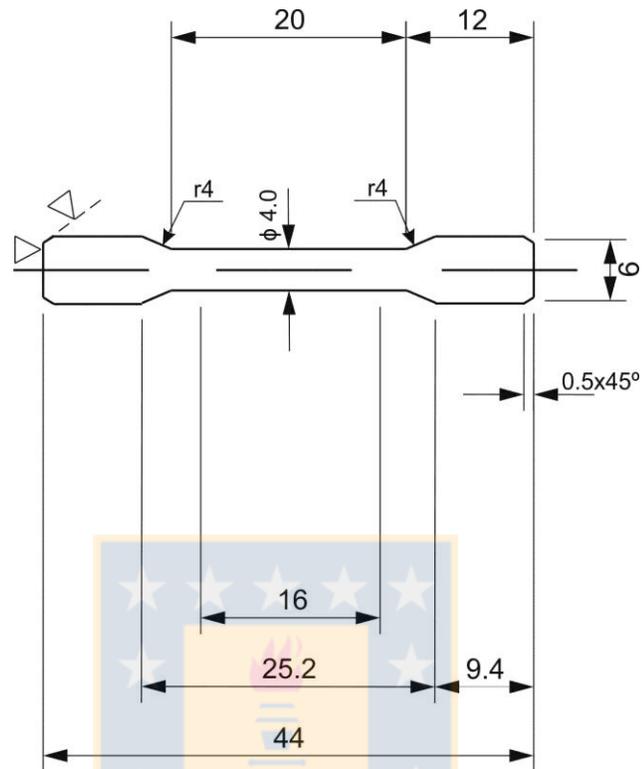


Fig. 30 Plano probeta utilizada para realizar ensayos de fluencia térmica a 650°C de la aleación 12CrWTaCo (todas las cotas en milímetros con escala 1:1). Fuente: Elaboración propia.

#### 7.4 Ensayos de dureza

Los ensayos de dureza se llevaron a cabo en un durómetro universal Brinell-Vickers HECKERT sobre las muestras correspondientes a la aleación 10.5CrWVNb posterior al recocido de precipitación (780°C/2h) e isotérmicos a 650°C (1440 h y 8760h). Se procedió a realizar al menos 10 mediciones por muestra con una carga de 10 kg e indentador de diamante. Para la visualización de las improntas se utilizó el sistema óptico Zeiss incorporado en el equipo de dureza.

## 7.5 Microscopía electrónica de transmisión

La evolución microestructural de las aleaciones 10.5CrWVNb y 12CrWTaCo en función del tiempo de recocido isotérmico se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y barrido (METB) en un equipo Hitachi S5500 operado a 300kV y con una resolución máxima de 0.4 nm. Además, los análisis fueron complementados mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (METAR), modelo JEOL JEM-ARM200F operado a 200kV y con una resolución máxima de 0.08 nm. En general, los análisis realizados se basaron en la obtención de la evolución del tamaño de partículas, composición química y estructura cristalina de los precipitados. En este contexto, los análisis se realizaron sobre muestras preparadas mediante el método de replicación en películas de carbono, con el fin, de obtener mediciones más precisas al evitar superposiciones con la matriz y obviar los efectos ferromagnéticos [92, 160]. Las réplicas de carbono fueron extraídas de la superficie metálica mediante la inmersión de las muestras en Vilella y posterior limpieza en etanol al 10%. Los precipitados se identificaron mediante una combinación de patrones de difracción de electrones (DP) y análisis de espectroscopia dispersiva de energía (EDS). Mientras que el tamaño promedio de las partículas se calculó manualmente mediante la medición del diámetro medio en el caso de morfologías esféricas. Para partículas no esféricas, se midieron dos ejes perpendiculares (a y b) y se calculó un diámetro medio  $(a + b)/2$ . En general, se midieron más de 100 partículas por cada tipo de precipitado y se analizaron varias micrografías de la sección de muestra para asegurar que las mediciones sean representativas de todo el material [15, 47].

Usualmente, la indexación de los patrones de difracción es una tarea rutinaria para el caso de estructuras cristalinas como la cubica centrada en las caras (CCC), cubica centrada en el cuerpo (CC) y hexagonal compacta (HC). En efecto, los planos cristalinos difractados y sus ejes de zona se encuentran identificados en diagramas estandarizados para estas tres estructuras [161, 162]. Sin embargo, este no es el caso para estructuras tetragonales como la correspondiente a la fase Z (CrTaN). Para esta situación, se

recurrió al uso de dos conceptos fundamentales de la difracción de electrones: i) las reglas de extinción y ii) ley de Bragg [1, 2]. De las reglas de extinción se deduce que no todos los planos en un cristal causarán difracción, ya que puede haber interferencia de radiación dispersada por diferentes átomos en la celda unitaria, lo que puede cancelar los rayos difractados. Esto reduce drásticamente la cantidad de planos que pueden difractar, por lo cual la identificación de los planos cristalinos difractados se simplifica. En general, la identificación de las estructuras cristalinas se basa en la comparación de las distancias interplanares de los planos difractados y el ángulo que forman entre ellos. En la tabla 8 se muestran los parámetros cristalinos considerados para el cálculo de las distancias interplanares para el carburo de TaC, carbonitruro de Ta (C, N), nitruro de TaN y fase Z [117, 119]. En el caso de la fase Z se consideraron los parámetros de las redes "a" y "c" calculados por Danielsen y Hald, y Ettmayer. En algunos casos las partículas con la composición química de la fase Z pueden ser indexadas como tetragonales con un parámetro de red de  $a = 0.296$  nm y  $c = 0.739$  nm (Danielsen y Hald) y en otros casos las partículas pueden ser indexadas considerando los parámetros de la red  $a = 0.425$  nm y  $c = 0.733$  nm (Ettmayer).

Tabla 8 Parámetros cristalinos considerados para TaC, Ta(C,N), TaN, Z y fase Laves [44-46, 117].

Fase	Estructura Cristalina	a (nm)	c (nm)
TaC	CCC	0.455	-
Ta(C,N)	CCC	0.437	-
TaN	CCC	0.434	
CrTa <sub>2</sub> N-Fase Z	Tetragonal (Danielsen y Hald)	0.296	0.739
	Tetragonal (Ettmayer)	0.425	0.733

Con el fin de indexar un patrón de difracción de un monocristal, el ángulo  $\theta$  entre dos planos,  $(h_1k_1l_1)$  y  $(h_2k_2l_2)$ , en un sistema cristalino debe calcularse. Como ejemplo, la siguiente ecuación se puede utilizar para el sistema tetragonal [1, 161]:

$$\cos \theta = \frac{\frac{(h_1h_2 + k_1k_2)}{a^2} + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\left\{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)\right\}}} \quad (84)$$

Una vez identificados los planos difractados más probables, es necesario calcular los ángulos entre ellos y compararlos con la fórmula (84), dependiendo de la estructura cristalina. La diferencia entre las mediciones experimentales del ángulo formado por dos planos en el patrón de difracción y el ángulo  $\theta$  (teórico) no puede exceder de  $1^\circ$ .

## 7.6 Simulación computacional (ThermoCalc, DICTRA y TC-PRISMA)

En el diseño de aleaciones el amplio conocimiento de principios metalúrgicos básicos y rol de cada elemento aleante en las propiedades de los aceros martensítico/ferríticos es una herramienta fundamental. Adicionalmente, el uso de programas computacionales permite calcular teóricamente y con gran precisión un sin número de variables termodinámicas y cinéticas, además de reducir considerablemente los tiempos de investigación. En este contexto, se usó el programa ThermoCalc para el cálculo de diagramas de fases de equilibrio considerando ambas aleaciones (10.5CrWVNb y 12CrWTaCo) como sistemas como multicomponentes (la mayor parte de los elementos aleantes fueron considerados en la modelación). El estudio termodinámico de la aleación 10.5CrWVNb fue complementado con la obtención de la fracción volumétrica y composición química de las fases de equilibrio a las temperaturas de recocido de precipitación ( $780^\circ\text{C}$ ) y recocido isotérmico ( $650^\circ\text{C}$ ). Por otro lado, en base a investigaciones previas en torno a los aceros 12%Cr resistentes a la fluencia térmica, el modelado termodinámico de la aleación 12CrWTaCo se complementó con el cálculo de la fuerza impulsora para la formación de la fase Laves. En el caso de la fase Z, no se

utilizó la misma metodología ya que la velocidad de precipitación es controlada principalmente por procesos difusivos. Todos los cálculos termodinámicos fueron realizados con la base de datos TCFE8.

Mediante el programa DICTRA se modeló la cinética de engrosamiento y crecimiento de los carburos  $M_{23}C_6$  y la fase Laves en la aleación 10.5CrWVNb respectivamente. Por un lado, la evolución del tamaño de partícula durante la etapa de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$  a 650°C fue simulada en el módulo de engrosamiento de DICTRA. Análogamente, la etapa de crecimiento de la fase Laves durante el recocido isotérmico a 650°C fue simulada en el módulo de crecimiento. En el cálculo de los distintos parámetros de salida (velocidad de interfase, condiciones de borde de la interface, etc.) se utilizó la base de datos termodinámica TCFE8 y la base de datos cinética MOBFE2.

El programa TC-PRISMA se caracteriza por permitir simular las tres etapas fundamentales de la precipitación de fases secundarias en aleaciones metálicas: nucleación, crecimiento y engrosamiento. Con el fin de complementar e investigar en profundidad la cinética de precipitación de los carburos  $M_{23}C_6$  y la fase Laves, se llevaron a cabo modelaciones cinéticas para ambos precipitados en la aleación 10.5CrWVNb. Similar a la modelación cinética en el programa DICTRA se utilizaron las bases de datos TCFE8 y MOBFE2. Finalmente y a modo de resumen, en la fig. 31 se muestra un esquema que explica la metodología seguida en esta investigación.

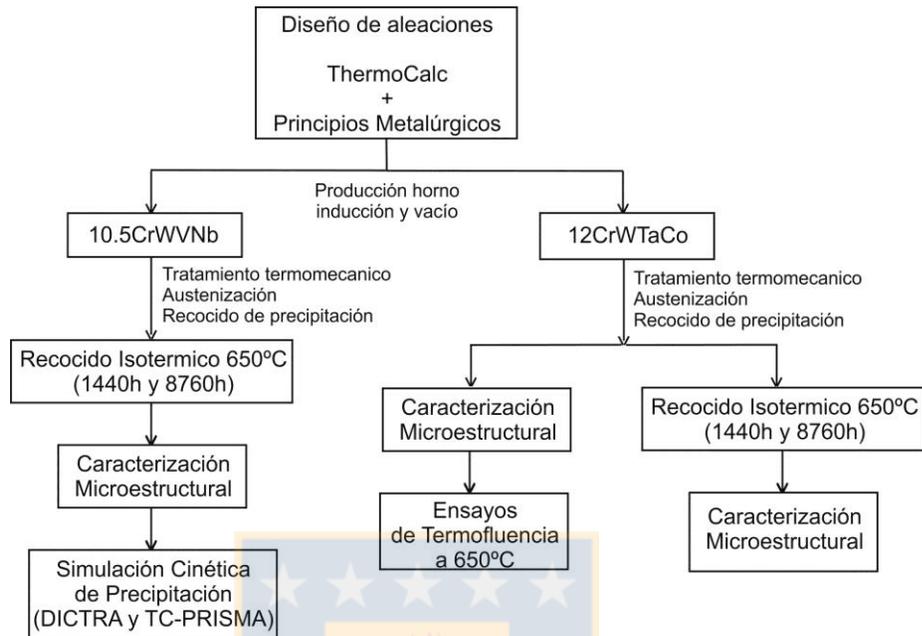


Fig. 31: Esquema que resume la metodología seguida para la investigación de las aleaciones 10.5CrWVNb y 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia.

## 8. Resultados y discusiones para el acero 10.5%Cr

### 8.1 Diseño aleación (modelación termodinámica)

El diseño de la aleación 10.5CrWVNb se realizó considerando principios metalúrgicos básicos y termodinámica computacional (ThermoCalc), con el fin de obtener una microestructura a medida constituida por una matriz martensítico/ferrítica, carburos  $M_{23}C_6$ , carbonitruros ricos en Nb y V (Nb-MX y V-MX) y por el intermetálico  $Fe_2W$  (fase Laves) a la temperatura de servicio de 650°C (ver fig. 32). El uso del programa computacional ThermoCalc ha permitido reducir considerablemente los costos y tiempos de investigación utilizados en el desarrollo de la aleación [15, 163].

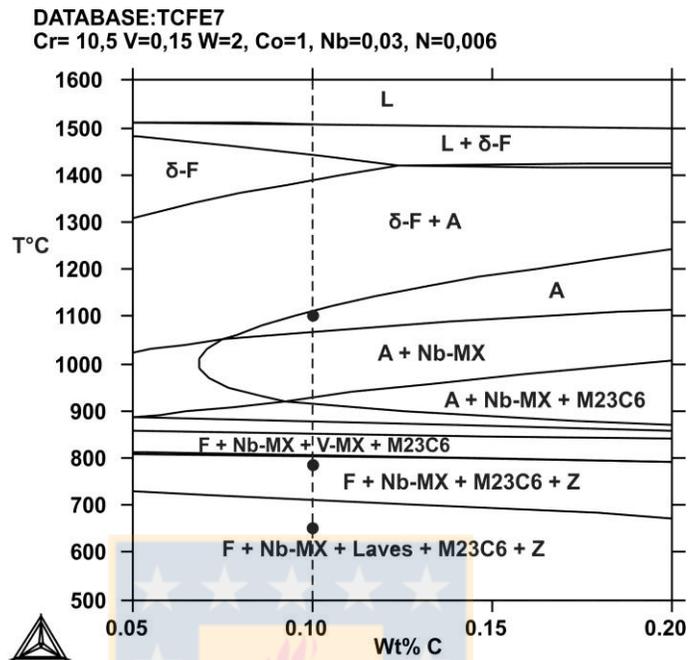


Fig. 32: Diagrama de fases obtenido por ThermoCalc para la aleación 10,5CrWVNb (F=ferrita, A=Austenita). La temperatura de austenización y recocido de precipitación se indican mediante círculos negros. Los precipitados ricos en V y Nb se denotan como V-MX y Nb-MX, respectivamente. Fuente: Elaboración propia.

El rol de los elementos aleantes en el diseño de aleaciones 9-12%Cr es fundamental para el desempeño en servicio, en este contexto, la cantidad seleccionada a adicionar se encuentra limitada por un compromiso entre la resistencia a la termofluencia y oxidación térmica [2-12]. A continuación, se describe la influencia de cada elemento aleante y la cantidad seleccionada a agregar, en porcentaje en peso:

Se añadió un 10.5% de Cr a fin de mejorar la resistencia a la corrosión y oxidación térmica, sin disminuir drásticamente la resistencia a la termofluencia. La disminución de la resistencia a la fluencia térmica en estos aceros está asociada con la transformación de fase de las partículas V-MX y Nb-MX, fases metaestables, en el precipitado de equilibrio denominado como fase Z. En general, la fase Z es una fase gruesa la cual no contribuye en la resistencia a la termofluencia, por el contrario, se considera que los

carbonitruros V-MX y Nb-MX proporcionan una contribución adicional en la resistencia a la termofluencia, ya que bloquean las dislocaciones y los límites de sub-grano aumentando la resistencia a la fluencia. Además, las investigaciones han demostrado que el Cr tiene una gran influencia en la estabilidad de la fase Z. En efecto, un alto contenido de Cr en la matriz aumenta la supersaturación de la fase Z y, por lo tanto, la fuerza impulsora para su precipitación [115, 125].

El contenido de W se fijó en 2% con el fin de aumentar la estabilidad de la fase Laves hasta 710°C (ver fig. 31). Se ha informado que la fase Laves produce un efecto de anclaje a la migración de los límites de listones y bloques de martensita retardando la degradación microestructural [24, 163]. Por otro lado, la adición de mayores cantidades de W promueve la formación de ferrita delta durante la solidificación [21, 27].

Se añadió un 1% de Co con el propósito de evitar la formación de ferrita delta durante la solidificación, estabilizar el campo austenítico y retardar los procesos difusivos [44, 65]. La difusión depende del estado ferromagnético del acero, el cual se altera con la adición de Co, elemento que incrementa la temperatura de Curie en los aceros [66, 163]. Actualmente, el Co ha adquirido una importancia sustancial debido a su capacidad de disminuir la velocidad de engrosamiento de partículas en los aceros 9-12%Cr. Además, el Co aumenta la fuerza impulsora para la precipitación de la fase Laves, ya que el Co disminuye la solubilidad del W en la matriz [47, 48].

El contenido de B se fijó en 0.01% con el fin de estabilizar la microestructura martensítica/ferrítica mediante la estabilización de los carburos  $M_{23}C_6$ . Los precipitados  $M_{23}C_6$  tienen un marcado efecto de anclaje sobre los límites de interfase, por lo cual, el B al reducir la velocidad de engrosamiento de estas partículas retarda el inicio de la etapa de termofluencia terciaria. Por otro lado, la relación B/N fue cuidadosamente equilibrada con el fin de evitar la formación de partículas BN, las cuales reducen considerablemente la resistencia a la fluencia [40, 41].

Se añadieron aproximadamente 0.01% de N, 0.16% de V y 0.03% de Nb con el fin de promover la formación de carbonitruros Nb-MX y V-MX. Estos precipitados aumentan la resistencia a la termofluencia mediante endurecimiento por precipitación, lo cual en combinación con una baja velocidad de engrosamiento, evitan la degradación de la microestructura martensítico/ferrítica [15, 18].

Según el diagrama de fases calculado por ThermoCalc, la temperatura de austenización seleccionada fue de 1100°C (fig. 32). Esta temperatura asegura un campo completamente austenítico y promueve la disolución de la mayoría de las partículas formadas durante la solidificación. Además, se espera una transformación totalmente martensítica y evitar la formación de ferrita delta durante el tratamiento térmico.

Una temperatura de recocido de 780°C se eligió para promover la relajación de la estructura martensítica obtenida después de la austenización y posterior enfriamiento por aire. Durante esta etapa dos fenómenos fundamentales ocurren: i) la martensita dura y frágil producto de una gran cantidad de tensiones residuales acumuladas durante el crecimiento de los listones de martensita, se relaja mediante la reorganización y enmarañamiento de las dislocaciones libres en los límites de subgrano, ii) la precipitación de las partículas  $M_{23}C_6$ , Nb-MX y V-MX [92, 102]. En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos en ThermoCalc para las fracciones volumétricas de equilibrio correspondiente a las fases termodinámicamente estables a 780°C. Como puede observarse las partículas V-MX no son termodinámicamente estables a la temperatura de recocido, sin embargo, debido a la lenta cinética de precipitación de la fase Z, es muy probable que la formación de las partículas V-MX ocurra en primera instancia [123-126].

Tabla 9. Fracción volumétrica calculada correspondiente a los precipitados en la aleación 10.5CrWVNb. Fuente: Elaboración propia.

T°C	Fase	Fracción Volumétrica	T°C	Fase	Fracción Volumétrica
780°C	Ferrita	98.00	650°C	Ferrita	97.26
	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1.93		M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1.96
	Nb-MX	0.021		Nb-MX	0.018
	Laves	-		Laves	0.61
	Z (V-MX)	0.057		Z	0.070

A la temperatura de servicio (650°C) las fases estables son la ferrita, los carburos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, los carbonitruros Nb-MX, la fase Laves y la fase Z (ver tabla 9). Por lo tanto, se espera que la precipitación de la fase Laves ocurra en condiciones de servicio y no se espera la identificación de esta después del recocido de precipitación [48, 92]. Por otro lado, en la tabla 10 se muestra la composición química de equilibrio correspondiente a las fases estables a 780°C y 650°C, calculada mediante ThermoCalc.

Tabla 10. Composición química calculada (ThermoCalc) correspondiente a los precipitados para la aleación 10.5CrWVNb. Fuente: Elaboración propia.

Composición química a 780°C (wt%)								
Fase	Fe	Cr	Co	W	V	Nb	C	N
Ferrita	87.60	9.67	1.02	1.60	0.10	-	-	-
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	22.55	49.61	0.03	21.21	1.86	-	4.70	-
Laves	-	-	-	-	-	-	-	-
V-MX	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb-MX	-	4.66	-	0.056	3.93	78.67	7.65	5.01
Z	5.30	35.16	-	-	27.20	22.00	-	10.31

Composición química a 650°C (wt%)								
Fase	Fe	Cr	Co	W	V	Nb	C	N
Ferrita	88.42	9.55	1.03	0.92	0.085	-	-	-
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	15.70	56.40	0.013	20.76	2.40	-	4.80	-
Laves	30.14	7.41	0.024	62.18	-	0.24	-	-
V-MX	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb-MX	-	1.70	-	0.034	0.68	86.17	9.38	2.03
Z	5.08	36.67	-	-	31.07	17.32	-	9.85

## 8.2 Caracterización Microestructural

La aleación 10.5CrWVNb tanto en su estado inicial como en la condición de recocido isotérmico (simulación de la temperatura de servicio) presenta una matriz martensítico/ferrítica con una alta densidad de interfaces tales como los límites de grano de austenita primaria, límites de listones y bloques de martensita. Además, la transformación martensítica en estos aceros se caracteriza por generar una alta densidad de dislocaciones incluso después del recocido a 780°C [32, 43]. En efecto, durante el tratamiento térmico a 780°C se forman estructuras de subgrano, altamente densas en dislocaciones, las cuales son fijadas o ancladas por la dispersión de fases secundarias como M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, V-MX y Nb-MX. Por otro lado, se realizaron análisis mediante METB y METAR para cuantificar las características microestructurales del acero en su estado inicial y recocido isotérmico a 650 ° C.

### 8.2.1 Microestructura inicial (Recocido de precipitación a 780°C/2 horas)

El análisis microestructural de la aleación después del recocido de precipitación (780°C/2h) se realizó sobre una réplica de carbono preparada para microscopía electrónica de transmisión [92, 160]. En la fig. 33 se muestra una micrografía obtenida

en METB, la cual muestra tres tipos de límites de interfase: límites de grano de austenita (LGAP) primaria, límites de bloques de martensita y límites de listones de martensita. La identificación de estos tres tipos de límites en una réplica de extracción se basa en el principio de que el LGAP, los límites de bloques y listones de martensita son sitios preferenciales para la nucleación de precipitados [92, 115]. De hecho, la nucleación de la mayor parte de los carburos  $M_{23}C_6$  se produjo en los LGAP, límites de bloques y listones de martensita, esto permitió la replicación de los tres tipos de límites de interfase como se muestra en la figura. Además, en la fig. 33 se muestra un barrido lineal realizado sobre los carburos  $M_{23}C_6$  formados en el LGAP, en el que se detectaron los principales elementos metálicos que componen esta partícula: Cr, Fe, W y V (ver tabla 10) [102, 114]. Adicionalmente, se constató que los carburos  $M_{23}C_6$  son los precipitados más abundantes en la microestructura, lo que está en acuerdo con el cálculo termodinámico de la fracción volumétrica de equilibrio de los precipitados a  $780^{\circ}\text{C}$  (tabla 9).

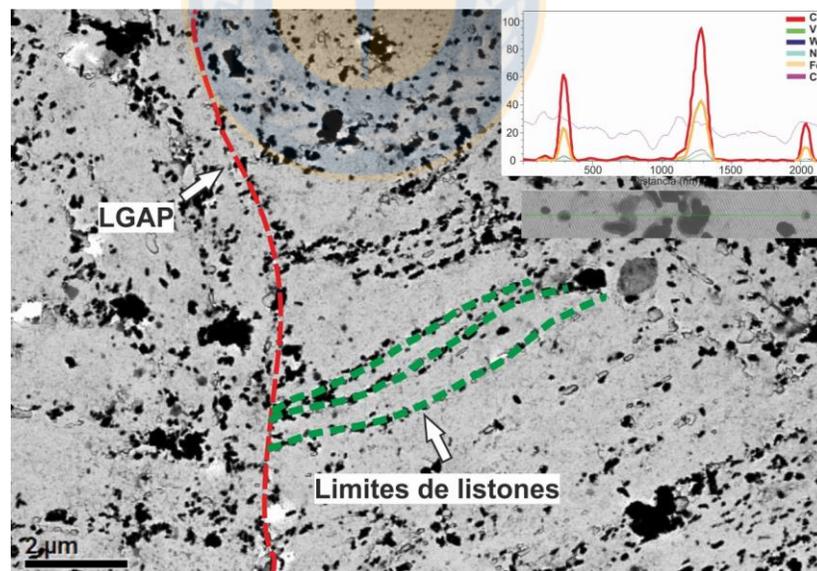


Fig. 33: Imagen de METB (campo claro) de una réplica de carbono de la aleación 10.5CrWVNb en el estado inicial ( $780^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ ). Fuente: Elaboración propia.

En la fig. 34 se muestra una imagen de METB en el modo campo oscuro, donde es posible observar los carburos  $M_{23}C_6$ . El análisis EDS sobre una partícula individual identificó que los principales componentes son Cr, Fe y W, resultado similar a los obtenidos mediante el barrido lineal de la Fig. 33. Ambos resultados concuerdan cualitativamente con la composición química calculada en el programa computacional ThermoCalc a 780 ° C (tabla 10).

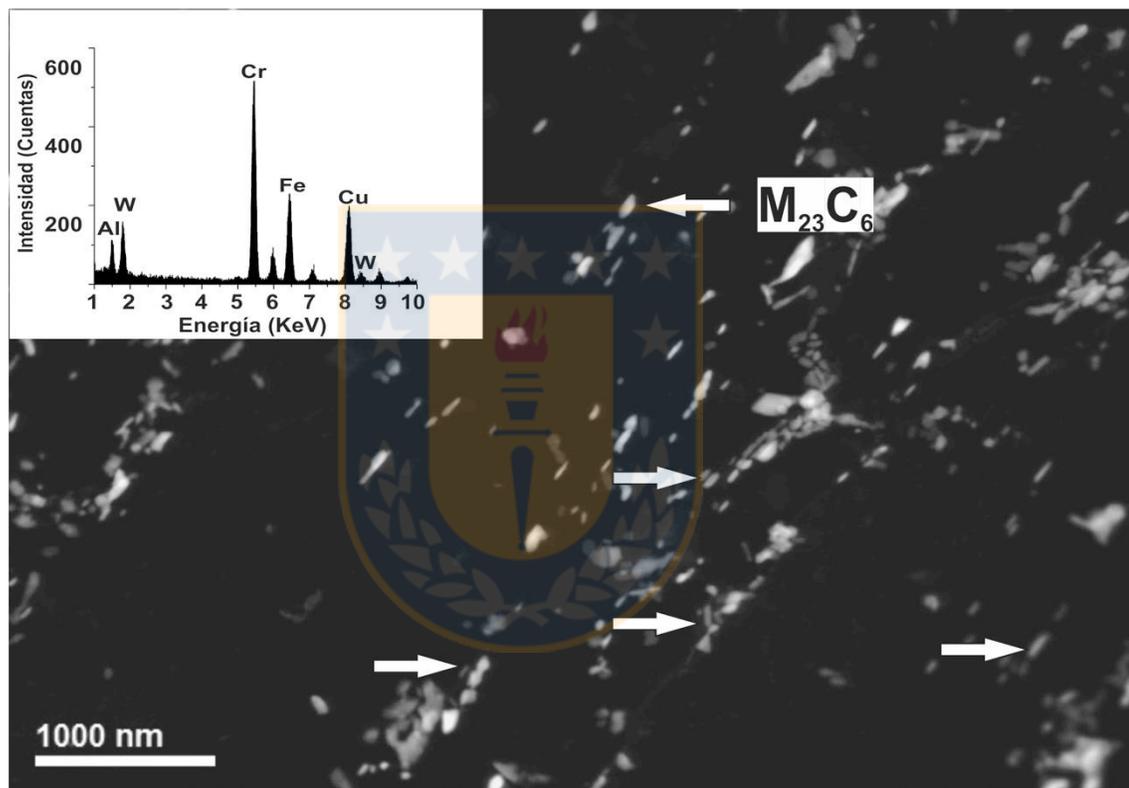


Fig. 34: Imagen METB de una réplica extraída de la aleación 10.5CrWVNb en estado inicial (campo oscuro) y espectro EDS correspondiente a carburos  $M_{23}C_6$  (flechas blancas). Los picos de Al y Cu corresponden a la grilla de TEM, en la cual se encuentra depositada la réplica de carbono. Fuente: Elaboración propia.

Las investigaciones en el microscopio electrónico de transmisión y barrido (METB) encontraron partículas nanométricas del tipo MX (partículas ricas en Nb y V). Además, se realizaron análisis individuales en el modo TEM-EDS para identificar los principales elementos que componen cada partícula. En el caso, de los precipitados Nb-MX la

mayoría de estos tienen una forma esferoidal y los principales elementos encontrados son: Nb, V y Cr (Fig. 35A). Por otra parte, se encontraron dos tipos de morfología para las partículas V-MX: forma esferoidal y placas (Fig. 35B) [115, 164]. Además, el espectro EDS de la partícula V-MX (encerrada en un círculo en la Fig. 35B) detectó que los principales elementos que componen esta partícula son V, Cr y Nb. La presencia de Cr en los precipitados ricos en V podría explicarse por la contaminación de la película de carbono con Cr residual de la matriz durante el proceso de extracción de la réplica. Esto puede causar una sobreestimación del contenido de Cr en las partículas analizadas. Por otro lado, investigaciones indican que el Cr tiene cierta solubilidad en los precipitados MX. Para garantizar una buena identificación de los carbonitruros V-MX se utilizó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. La figura 36 muestra una imagen de alta resolución de una partícula V-MX y su patrón de difracción obtenido con un análisis de transformada de Fourier. La partícula puede ser indexada como CCC y con un parámetro de red  $a = 0.413 \text{ nm}$ , lo cual confirma la precipitación de V-MX durante el templeado a  $780^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$  en lugar de la fase Z [123-126].

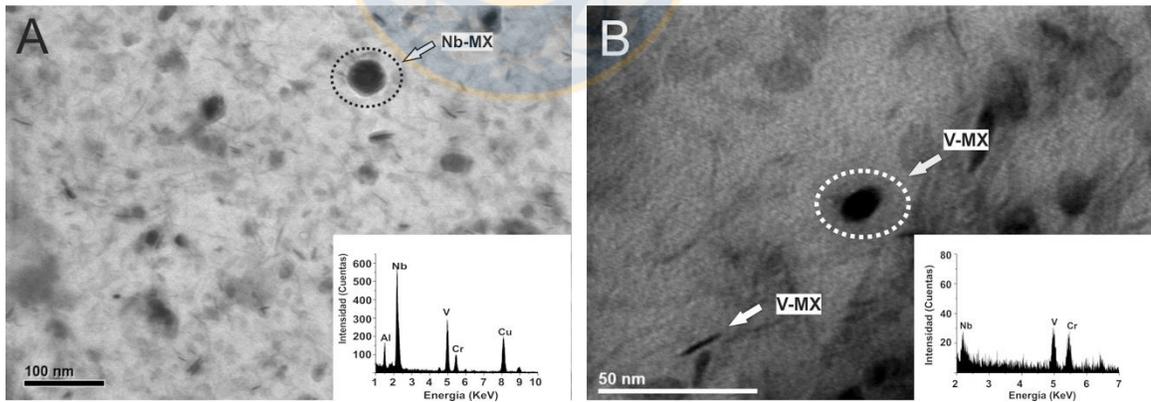


Fig. 35: Imagen METB de una réplica de carbono de la aleación 10.5CrWVNb ( $780^\circ\text{C}/2\text{h}$ ) en campo claro, mostrando A) las partículas de Nb-MX y su espectro EDS, B) partículas V-MX y el espectro EDS correspondiente. Fuente: Elaboración propia.

En general, mediante microscopía electrónica fue posible identificar la mayor parte de los precipitados, después del tratamiento térmico de precipitación ( $780^\circ\text{C}/2\text{h}$ ). Los

precipitados identificados se encuentran en acuerdo con los criterios de estabilidad termodinámica obtenidos por ThermoCalc, a excepción de la fase Z. Si bien, la fase Z es termodinámicamente estable a 780°C según el diagrama de fases, debido su lenta cinética de precipitación, se espera su formación para prolongados tiempos de exposición a 650°C [44, 125].

El diámetro medio de los carburos  $M_{23}C_6$ , Nb-MX y V-MX fue calculado experimentalmente mediante el análisis de imágenes de microscopia electrónica de transmisión en muestras sometidas al recocido de precipitación (780°C/2h). Los datos obtenidos otorgan una descripción del proceso de nucleación y crecimiento de partículas (Tabla 11). En general, las mediciones son similares a las reportadas en estudios previos de en aceros 9%Cr de composición similar [15, 102].

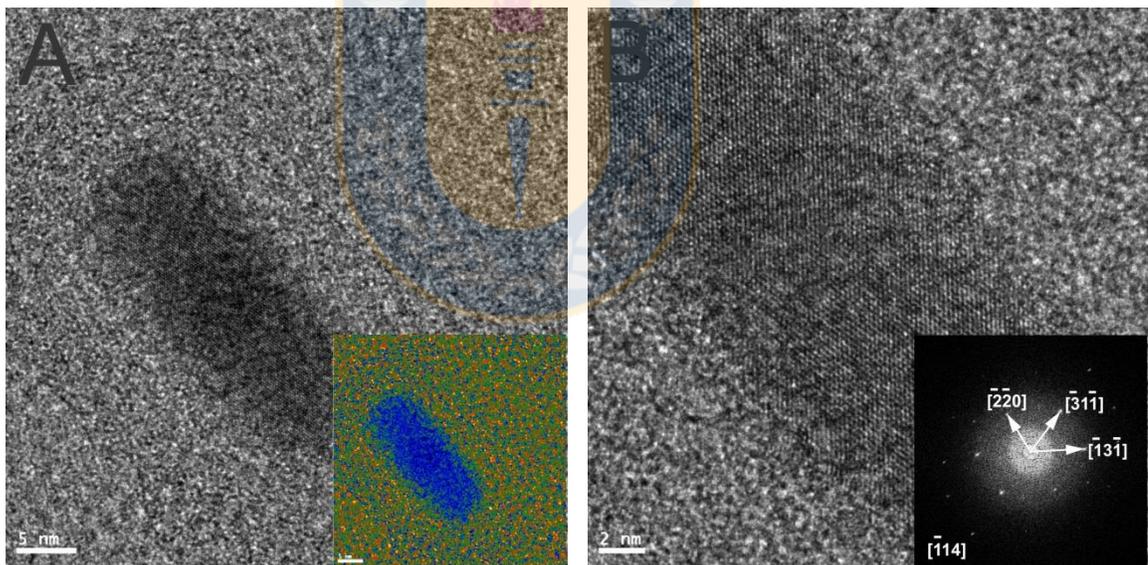


Fig. 36: Imagen en METAR para la aleación 10.5CrWVNb (780°C/2h) mostrando: A) partícula V-MX, B) análisis FFT de la partícula V-MX. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 11. Diámetro promedio de partículas (tiempo en horas y tamaño en nanómetros), error =  $d \pm k_1 \times S$  donde  $k_1 = 1.96/\sqrt{n}$  y n es el número de precipitados medidos. Fuente: Elaboración propia.

Fase	0 h	1440 h	8760 h
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	79 ± 7	80 ± 5	92 ± 3
Nb-MX	31 ± 1	32 ± 2	32 ± 1
V-MX	29 ± 1	30 ± 1	31 ± 2
Fase Laves	-	227 ± 19	303 ± 19
Fase Z	-	-	-

### 8.2.2 Microestructura después del recocido isotérmico a 650°C durante 1440 horas

La Fig. 37 muestra una imagen obtenida de la muestra recocida isotérmicamente a 650°C durante 1440 h, preparada mediante el método de replicación convencional para MET, y usando el modo de barrido (METB). Al analizar la muestra se encontró dos precipitados dispersos abundantemente sobre la microestructura: los carburos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> y la fase Laves. Por un lado, los carburos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> mostraron una alta estabilidad al no mostrar cambios sustanciales en el tamaño de partícula (79 nm después del recocido de precipitación y 80 nm después de 1440 h a 650°C) lo que indica una baja velocidad de engrosamiento para estos precipitados. Los investigadores atribuyen este efecto a que la adición de B estabiliza el carburo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, debido a que estos se enriquecen en B lo cual reduce la velocidad de maduración de Ostwald [18, 114]. Es importante recalcar que la fase Laves se observó solo después de 1440 h de envejecimiento isotérmico a 650°C (fig. 38), lo que se debe a lenta difusión de los átomos que la componen. Según el espectro EDS se observa que los principales elementos que componen la fase Laves son W, Fe, Cr y Si, los cuales se ordenan en un estructura de subred de tipo (Fe, Cr, Si)<sub>2</sub>W. Además, en la fig. 38 se muestra que la fase de Laves tiende a precipitar cerca de los carburos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> y

también a aglomerarse en los LGAP. Isik et al. [165] estudió la nucleación de la fase Laves durante la exposición a altas temperaturas y encontró que previo a la nucleación de la fase Laves, los elementos que la componen, Si y Mo se segregan en los límites de micro-grano, entonces la fase Laves se forma junto a los carburos  $M_{23}C_6$ . En la aleación del presente estudio (10.5CrWVNb), el elemento que promueve la formación de la fase de Laves es el W (no se añadió Mo), por lo que se espera la segregación de W a lo largo de los LGAP. Así mismo, el tamaño de partícula medio de la fase Laves fue medido después de 1440h a 650°C obteniendo un valor de 227nm (véase Tabla 11), lo que sugiere una rápida cinética de crecimiento para esta partícula.

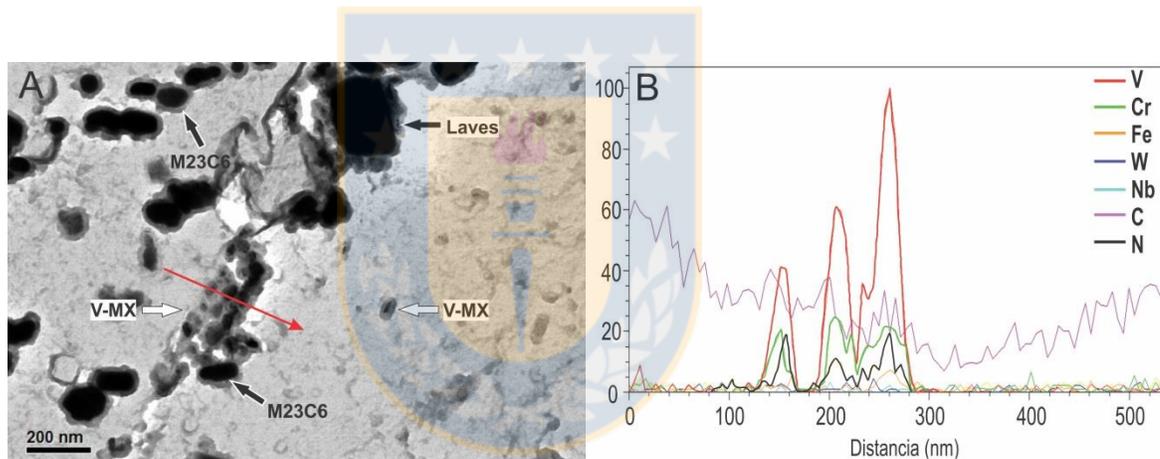


Fig. 37: Imagen obtenida en el METB de la muestra (replica de carbono) correspondiente al envejecido isotérmico a 650°C durante 1440h (campo claro) (A) carburos  $M_{23}C_6$ , fase Laves y carbonitruros V-MX. (B) Barrido EDS correspondiente a la flecha roja en A. Fuente: Elaboración propia.

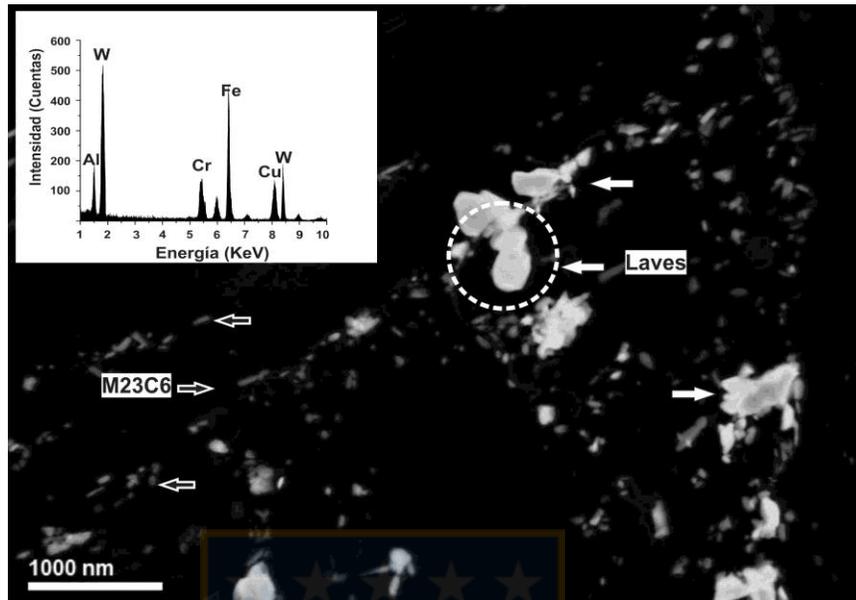


Fig. 38: Imagen campo oscuro en METB de la aleación 10.5CrWVNb (650°C/1440h), mostrando  $M_{23}C_6$  (flechas negras) y fase Laves (flechas blancas). Se anexa espectro EDS correspondiente a la partícula encerrada (fase Laves). Fuente: Elaboración propia.

La tabla 12 muestra la dureza media de la aleación después del recocido de precipitación (780°C) y recocido isotérmico a 650°C. En esta se puede observar que la dureza correspondiente a la aleación en su estado después del recocido isotérmico a 650°C por 1440h, es mayor en comparación a la dureza medida en el estado inicial (recocido de precipitación 780°/2h). Una posible explicación a esto, puede estar en relación con la precipitación de la fase de Laves durante la primeras 1440h. En esta etapa, es factible que la dispersión y tamaño de partículas alcanzado aún estén dentro del rango en el cual se pueda promover suficiente endurecimiento por precipitación como para compensar la reducción del endurecimiento de la solución sólida debido al agotamiento de W disuelto en la matriz [52, 166].

Tabla 12. Dureza de la aleación 10.5CrWVNb después del recocido de precipitación a 780°C y recocidos isotérmicos a 650°C por 1440h y 8760h. Fuente: Elaboración propia.

Tiempo de recocido (h)	HV10
0	270 ± 6
1440	288 ± 5
8760	260 ± 7

### 8.2.3 Microestructura después del envejecimiento isotérmico a 650°C durante 8760 horas

Para este tiempo de exposición a 650°C los carburos de cromo  $M_{23}C_6$  comienzan a mostrar un ligero incremento del tamaño medio de partícula, desde los 79 nm obtenidos después del recocido de precipitación hasta los 92 nm, debido al mecanismo de engrosamiento de partículas postulado por Ostwald (Fig. 39). Por otro lado, la fase Laves creció de 227 nm (1440 h) a 302 nm después de 8760 h de envejecimiento isotérmico a 650°C (Fig. 40). A modo de referencia, en un estudio previo sobre la cinética de la fase Laves en una aleación similar pero con un contenido de Cr de 9% [48], el tamaño medio de partícula de la fase de Laves después de 8000 horas en condiciones de fluencia (650°C/100MPa) fue 379 nm, por lo cual se infiere que en general la fase Laves presenta una rápida cinética de crecimiento. Además, en lo que concierne a la evolución del tamaño de partículas para los precipitados V-MX y Nb-MX, la cuantificación del radio medio en función del tiempo de exposición a 650°C muestra una lenta velocidad de engrosamiento. Esto sugiere que ambas partículas son coherentes con la matriz, lo cual explicaría su lenta cinética de engrosamiento [83, 102]. Con el fin de obtener resultados representativos se midieron alrededor de 100 partículas MX, donde los precipitados Nb-MX presentaron un tamaño medio de partículas de 32 nm y las partículas V-MX un tamaño medio de partículas de 31 nm (ver Tabla 11).

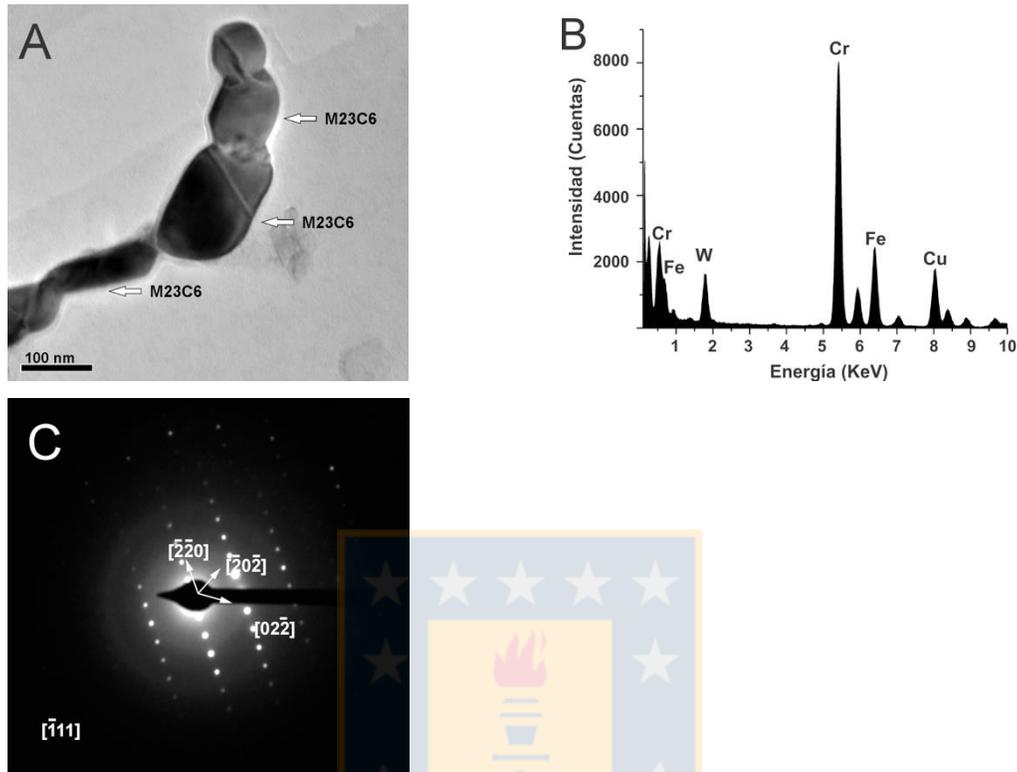


Fig. 39: Imagen METB de una réplica de carbono de la aleación 10,5CrWVNb después del recocido isotérmico durante 8760 horas a 650°C mostrando: (A) carburos  $M_{23}C_6$ , (B) espectro EDS y (C) Patrón de difracción. Fuente: Elaboración propia.

Con respecto a la dureza de la aleación después de 8760 horas a 650°C, esta disminuyó en comparación a la obtenida en el estado inicial, y después de 1440h de envejecimiento isotérmico a 650°C (Tabla 12). La explicación de este comportamiento puede estar relacionada con el crecimiento y aumento del espaciado entre partículas de la fase Laves. Este fenómeno reduce el efecto de fijación de las partículas de fase Laves sobre las dislocaciones y los límites de interfaces. Por lo tanto, la fase Laves ya no puede compensar la pérdida de endurecimiento por solución sólida debido al agotamiento de W en la matriz [74, 167].

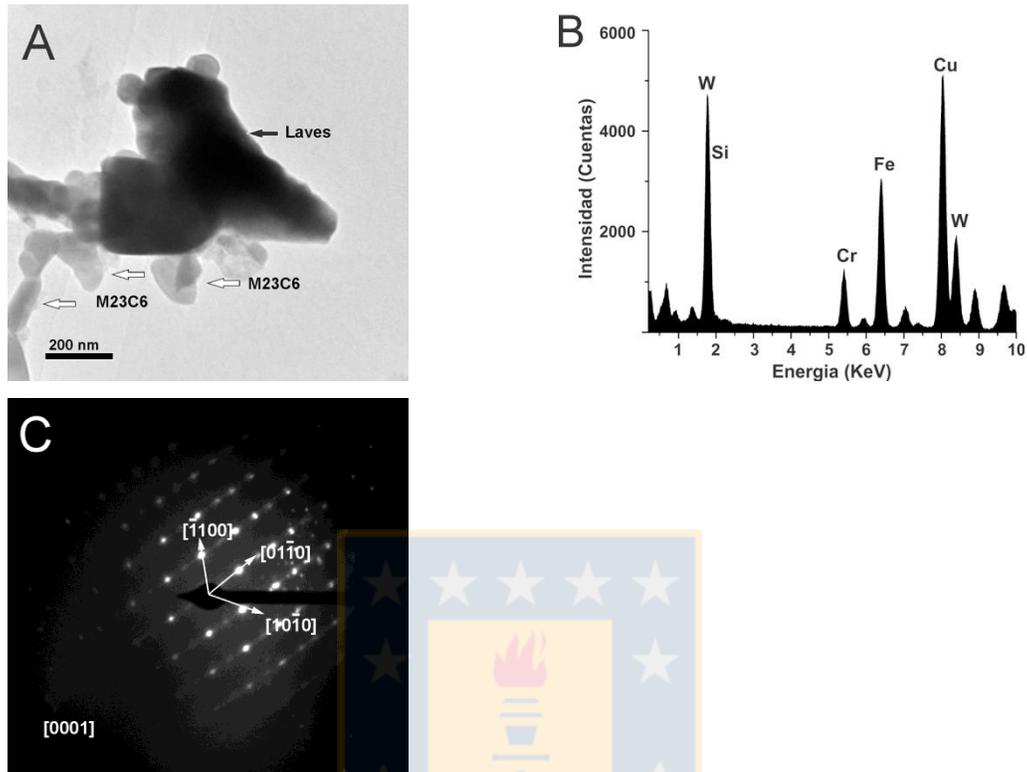


Fig. 40: Imagen METB de una réplica de carbono extraída de la aleación 10,5CrWVNb después del recocido isotérmico durante 8440 horas a 650°C mostrando: (A) Fase Laves (flechas negras), (B) espectro EDS y (C) Patrón de difracción. Fuente: Elaboración propia.

### 8.3 Simulación cinética de precipitación (DICTRA y TC-PRISMA)

#### 8.3.1 Simulación de la nucleación, crecimiento y engrosamiento de los carburos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> mediante TC-PRISMA

La cinética de precipitación de los carburos de cromo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> durante la etapa de recocido de precipitación a 780°C/2 h y recocido isotérmico a 650°C se simuló mediante TC-PRISMA. Para fijar las condiciones de borde del problema se usaron datos experimentales como: tamaño de grano austenítico primario de 40 μm, la composición química de la aleación y un tiempo de simulación acorde a los tiempos de recocido

precipitación e isotérmico. En el caso de la composición química, se incluyeron en la simulación los elementos Fe, C, Cr, W y Co, esto debido a que representan los elementos clave para la cinética de difusión en el sistema estudiado, además de reducir drásticamente los tiempos necesarios para cada simulación [83, 92]. En la fig. 41 se muestra la diferencia sobre los resultados obtenidos considerando un sistema de 5 componentes (Fe, C, Cr, W y Co) frente a uno de 8 componentes (Fe, C, Cr, W, Co, N, V y Nb). Si bien las diferencias obtenidas en los resultados no son sustanciales, se puede apreciar, una leve diferencia en la evolución del tamaño de partícula (fig. 41A). Esto, puede explicarse a un cambio en las movilidades calculadas por el programa, ya que esta, depende de la composición química como se muestra en la ecuación 49.

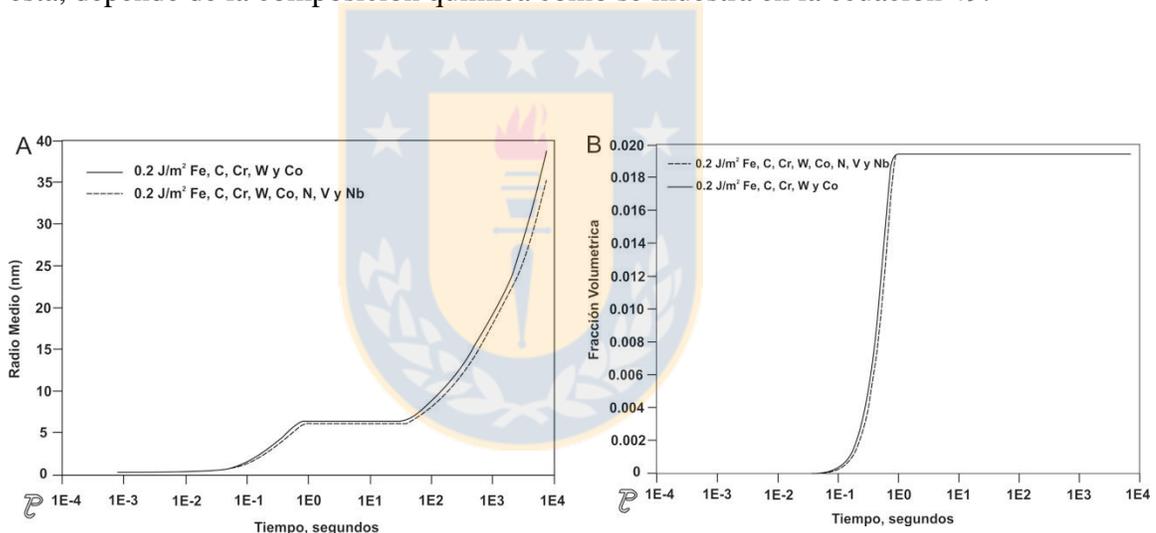


Fig. 41: Efecto de los elementos aleantes en la simulación de la precipitación, en TC-PRISMA, de los  $M_{23}C_6$  sobre: A) Diámetro medio, B) Fracción volumétrica. Fuente: Elaboración propia.

Aunque la nueva base de datos MOBFE2 incluye B [151, 152], este elemento no se consideró debido a problemas durante la simulación, esto puede deberse a que el efecto del B en el software TC-PRISMA aún no está bien definido. En efecto, dos fueron los problemas que surgieron al implementar el B en la cinética de precipitación del carburo de cromo  $M_{23}C_6$ . Por un lado, los resultados obtenidos se muestran contradictorios ya que a 780°C la velocidad de engrosamiento de estas partículas efectivamente disminuye

cuando se considera el efecto del B (ver fig. 42), lo cual concuerda con la realidad, sin embargo, a 650°C la tasa de engrosamiento aumenta. Esto último contradice completamente los resultados obtenidos por varios investigadores de renombre, por lo cual se descarta completamente [40, 114]. Además, no se pudo acceder a tiempos de simulación mayores a los mostrados en la fig. 42 y 43, esto probablemente se deba a una base de datos errónea, con respecto al Boro, lo cual impide la resolución adecuada de las ecuaciones constitutivas de TC-PRISMA [93]. Las ecuaciones constitutivas corresponden a las vistas en la sección 6.3: velocidad de nucleación, velocidad de interface, ecuación de continuidad, balance de masa y distribución de tamaños de partículas.

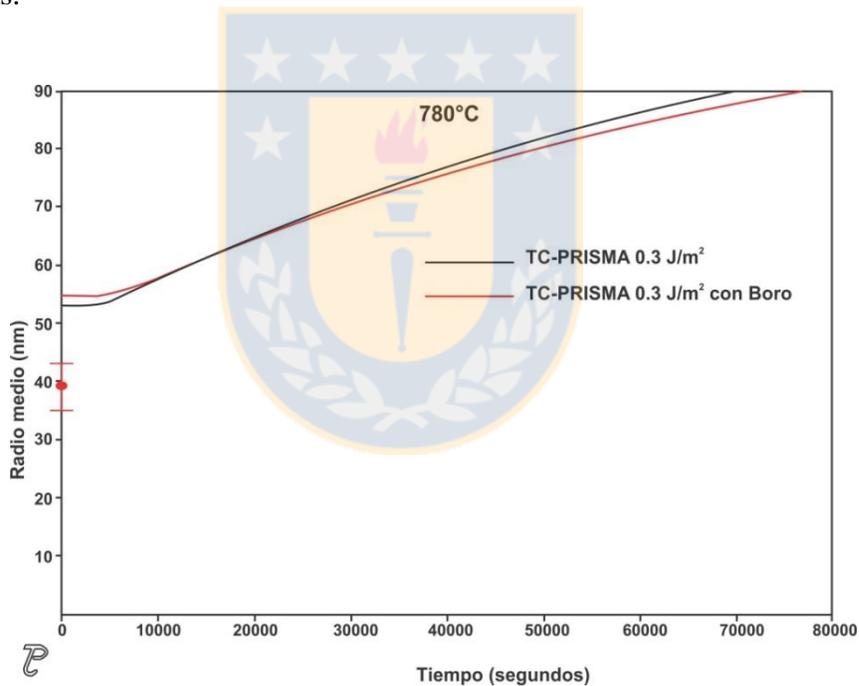


Fig. 42: Simulación en TC-PRISMA de la cinética de precipitación para el  $M_{23}C_6$  considerando el efecto del boro a 780°C. El boro fue ingresado en las condiciones de borde. Fuente: Elaboración propia.

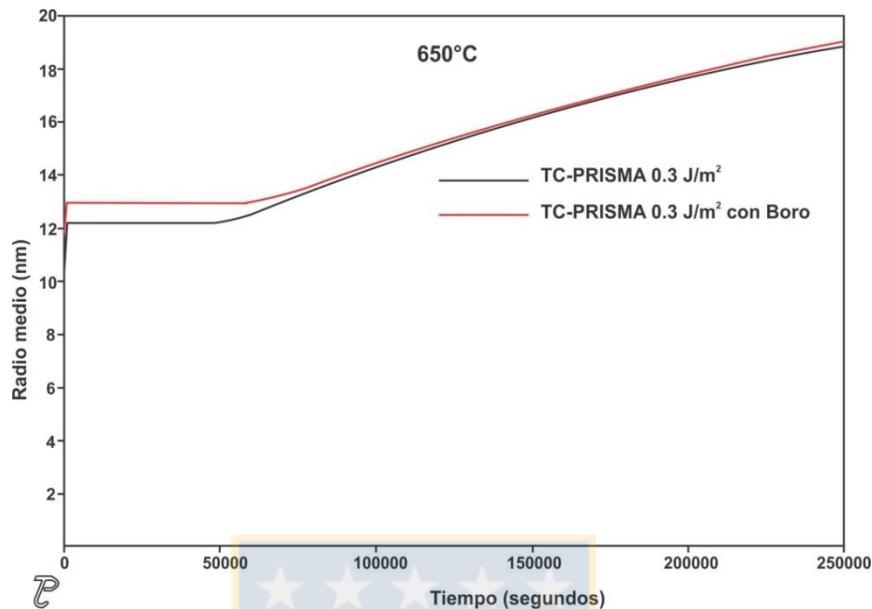


Fig. 43: Simulación en TC-PRISMA de la precipitación del  $M_{23}C_6$  considerando el efecto del boro a  $650^{\circ}C$ . El boro fue ingresado como condición de borde. Fuente: Elaboración propia.

En consecuencia a lo visto anteriormente y con el fin de simular el efecto del B en la cinética de precipitación de los carburos  $M_{23}C_6$ , se optó por disminuir la movilidad atómica a lo largo del límite de grano. A su vez, se asumió una nucleación heterogénea en los límites de grano; esta hipótesis es validada por la literatura y por los resultados experimentales obtenidos en los análisis en el METB [44, 83]. Por otro lado, la simulación se llevó a cabo con dos valores para la energía de interface,  $0.30$  y  $0.10 \text{ J/m}^2$ , con el fin de comparar con los resultados experimentales asumiendo una interface coherente y una semicoherente. En la Fig. 44 se muestran los resultados de la simulación obtenidos para la nucleación, crecimiento y engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$ , considerando lo anterior y una movilidad correspondiente a la definida por la base de datos MOBFE2, como se puede apreciar para ambos casos los resultados de la simulación no se ajustan con los resultados experimentales. Los mejores resultados se obtuvieron al reducir la movilidad a lo largo de los límites de grano y ajustando la energía de interface a  $0.30 \text{ J/m}^2$  (ver tabla 13). Para este caso, la evolución del radio

promedio con respecto al tiempo muestra una excelente correlación con las mediciones experimentales obtenidas por el análisis en METB, como se muestra en la figura 43. Este resultado está en acuerdo con el efecto reportado al agregar B a aleaciones 9%Cr resistentes a la fluencia térmica, el cual ha sido ampliamente utilizado para disminuir la velocidad de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$  con el fin de estabilizar la microestructura martensítico/ferrítica y aumentar la resistencia a la termofluencia, como es el caso de los nuevos aceros 9Cr3W3CoB [41]. El proceso de engrosamiento puede ser descrito por la velocidad con que se mueve la interface precipitado/matriz, la cual depende de la energía de interface, la movilidad, la composición química en la interface, la fuerza impulsora y el radio de la partícula, como se muestra en la ecuación 72. Por lo tanto, una reducción en la movilidad y/o una reducción en la energía de interface, tiende a reducir la velocidad de interface y por ende la velocidad de engrosamiento. En efecto, Hald et al. [168] postularon que la adición de B a los aceros 9%Cr resistentes a la termofluencia puede modificar la energía de interface y/o el coeficiente de difusión, promoviendo la reducción de la tasa de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$ . En el caso de TC-PRISMA, cuando la energía de interface se reduce de 0.30 a 0.10 J/m<sup>2</sup>, el tamaño medio de partícula obtenido de la simulación de los carburos  $M_{23}C_6$  correspondiente al recocido de precipitación a 780°C por 2 horas fue mucho menor que el medido experimentalmente. Por el contrario, la velocidad de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$  obtenida por la simulación de la etapa de recocido isotérmico a 650°C fue mucho mayor que la correspondiente a los resultados experimentales. Este comportamiento puede ser explicado de la siguiente manera: para simular con precisión el efecto del B sobre la cinética de precipitación de los carburos  $M_{23}C_6$ , no es suficiente considerar una baja energía de interface, también se requiere reducir la movilidad atómica en los límites de grano. Es importante señalar que en el programa TC-PRISMA no es posible modificar las movilidades correspondientes a cada especie, sin embargo, si es posible modificar la energía de activación para la difusión atómica a lo largo del límite de grano [93]. Si se considera una energía de activación positiva, la movilidad en el límite de grano de las especies involucradas tiende a disminuir, efecto similar se espera si se

reduce el coeficiente de difusión de los elementos. El efecto estabilizador de la microestructura martensítico/ferrítica en los aceros 9-12%Cr resistentes a la termofluencia, por parte de los carburos  $M_{23}C_6$  ha sido estudiado por F. Abe, quien propuso que el B se segrega en los límites de grano durante el proceso de austenización (1080/0.5h). Posteriormente, durante la etapa de recocido de precipitación (780°C/2 h), el B se incluye dentro de la estructura atómica de los carburos de cromo formando el carburo  $M_{23}(C,B)_6$ , el cual tiene una velocidad de engrosamiento mucho menor a la mostrada por los carburos  $M_{23}C_6$  [40, 92].

Tabla 13. Parámetros usados en la simulación de la cinética de precipitación de los carburos  $M_{23}C_6$  en TC-PRISMA. Los resultados se muestran gráficamente en la figura 44. Fuente: Elaboración propia.

Energía de interface (J/m <sup>2</sup> )	Tamaño de grano (μm)	Adición de energía de fase ΔG (J/mol)	Factor de mejoramiento de la movilidad $Q_{GB}$ (kJ/mol)	Movilidad de la interface $v$ (m <sup>4</sup> /Js)
0.30	40	Por defecto TCFE7	Por defecto MobFe2	Por defecto MobFe2
0.10	40	Por defecto TCFE7	Por defecto MobFe2	Por defecto MobFe2
0.30	40	Por defecto TCFE7	30	Por defecto MobFe2

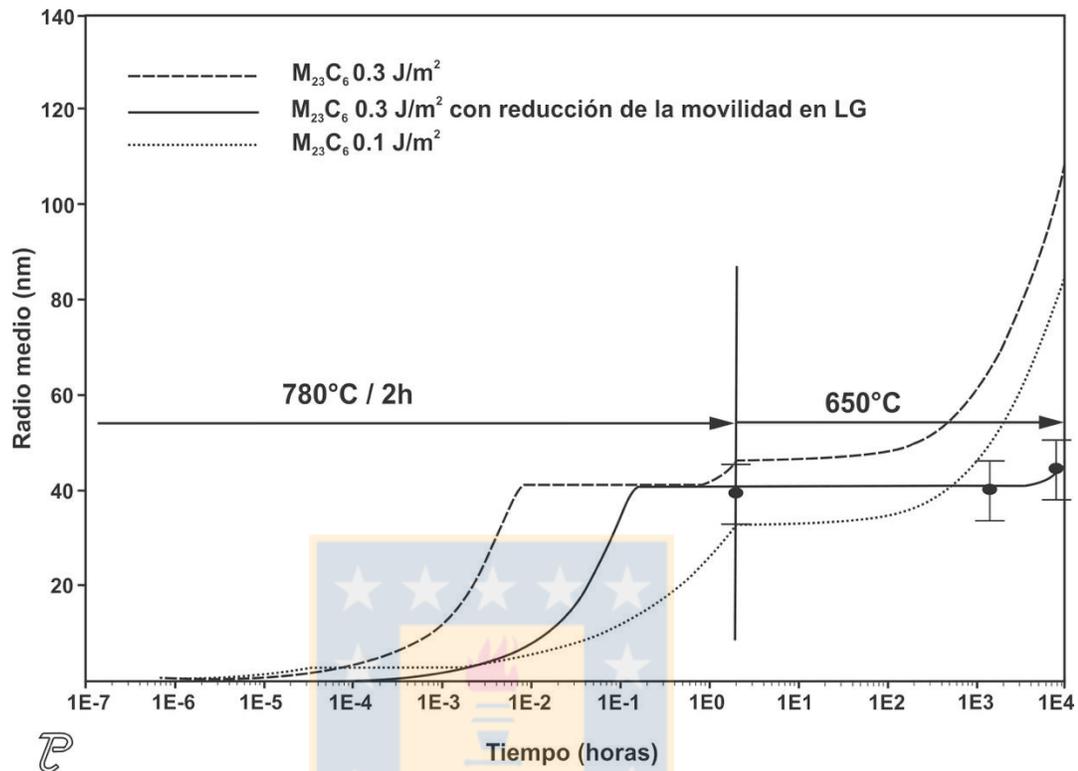


Fig. 44: Simulación de cinética de precipitación de carburos  $M_{23}C_6$  calculada por TC-PRISMA para la aleación 10.5CrWVNb. Los puntos representan los datos experimentales. Fuente: Elaboración propia.

En la fig. 45 se muestra el efecto de la energía de interface sobre el tiempo de transformación de los precipitados  $M_{23}C_6$  a partir de una solución sólida supersaturada, durante el recocido de precipitación ( $780^\circ\text{C}/2\text{h}$ ). Si se considera que la nucleación de los carburos de cromo  $M_{23}C_6$  ocurre con una interface coherente ( $0.10 \text{ J/m}^2$ ), la formación de los primeros núcleos estables comienza alrededor de los 3.60 ms. Posteriormente, la transformación avanza mediante la formación de nuevos núcleos y el crecimiento de estos (antiguos y nuevos), de manera concomitante, alcanzando la fracción volumétrica de equilibrio aproximadamente a los 72 ms. En cambio, si asume una interface semicoherente con una energía de  $0.30 \text{ J/m}^2$ , la nucleación recién comienza a los 36 segundos de exposición a  $780^\circ\text{C}$ . Además, la transformación termina aproximadamente a los 360 segundos alcanzándose la fracción volumétrica correspondiente a la del

equilibrio. Como se puede observar en la fig. 45 la energía de interface tiene una gran influencia sobre el tiempo de incubación para la nucleación, en efecto, el aumento de la energía de interface tiende a retardar el comienzo de la transformación [77, 113]. Una vez terminado el recocido de precipitación se puede observar un cambio en la fracción volumétrica de equilibrio producto de que las condiciones termodinámicas cambian con la temperatura, esto se aprecia de mejor manera en la fig. 46.

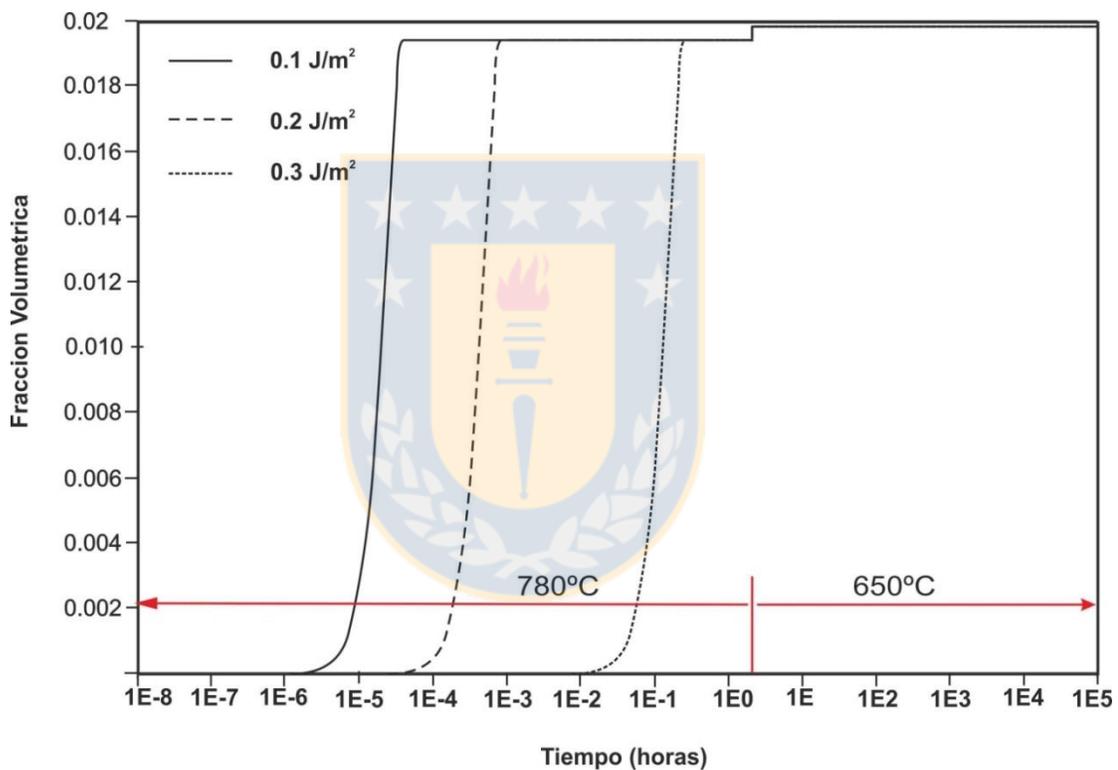


Fig. 45: Simulación en TC-PRISMA del efecto de la energía de interface en la cinética de los carburos de Cromo  $M_{23}C_6$ , durante el recocido de precipitación ( $780^{\circ}C/2$  horas) e isotérmica ( $650^{\circ}C/10000$  horas). Fuente: Elaboración propia.

En la fig. 46 se puede observar el efecto de la temperatura sobre la fracción volumétrica de equilibrio y la velocidad con que ocurre la transformación. Como se puede verificar el tiempo de incubación para ambas temperaturas ( $780^{\circ}C$  y  $650^{\circ}C$ ) es el mismo, sin embargo, la velocidad con que ocurre la transformación durante los primeros 0.18

segundos es menor a 650°C que a 780°C. Una vez, sobrepasado este tiempo la velocidad de transformación para ambas curvas se asemejan. Si bien, a bajas temperaturas la velocidad con que se mueve la interface es menor, la velocidad de nucleación debiese aumentar (debido a una optimización de la fuerza impulsora y la movilidad atómica). Esto puede explicar la semejanza en las velocidades de transformación durante la última etapa de esta. En contraste, como se puede observar no ocurre lo mismo durante el inicio de la transformación, esto puede deberse a que aún no se alcanza la velocidad de nucleación del estado estacionario, por lo que no se alcanza a compensar la disminución en la velocidad de avance de la interface matriz/precipitado [59, 90].

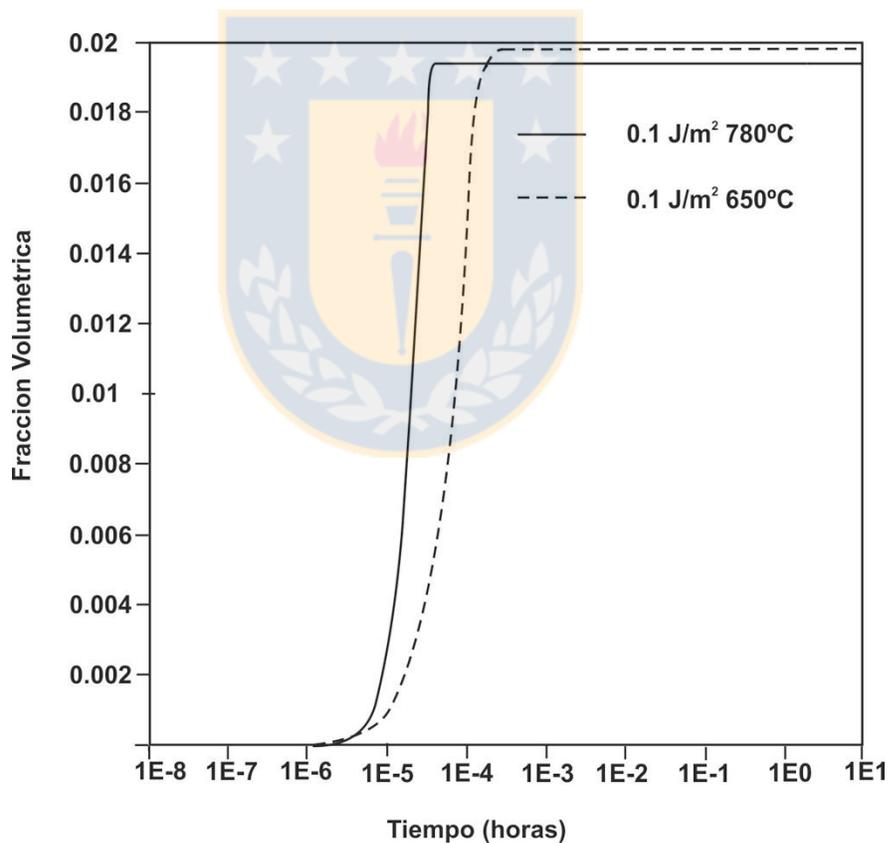


Fig. 46: Simulación en TC-PRISMA del efecto de la temperatura sobre la velocidad de transformación de los carburos  $M_{23}C_6$ . Fuente: Elaboración propia.

### 8.3.2 Simulación de la cinética de engrosamiento de los carburos $M_{23}C_6$ mediante DICTRA

La simulación de la etapa de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$  se realizó mediante DICTRA en el módulo de engrosamiento. Con el fin de obtener resultados acorde a la realidad, se usaron datos experimentales para fijar las condiciones de borde del problema. En efecto, se consideró un tamaño de partícula inicial de 79 nm, correspondiente al diámetro inicial del carburo  $M_{23}C_6$  obtenido posterior finalización del recocido de precipitación. Para el tamaño de la celda se consideró el diámetro inicial del carburo de cromo ( $R_1$ ) y la fracción volumétrica ( $V_f^{Particula}$ ) correspondiente al equilibrio (calculada en ThermoCalc). El tamaño de la celda esta descrito mediante la siguiente ecuación [47, 83]:

$$R_{celda} = \sqrt[3]{\frac{R_1^3}{V_f^{Particula}}} \quad (85)$$

El tamaño de la celda obtenido de la ecuación 85 corresponde a 0.17  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, a modo de facilitar los cálculos involucrados en DICTRA, y disminuir el tiempo de simulación, se escogió una geometría lineal para resolver el problema (ver fig. 23). Los elementos considerados en el cálculo de la evolución del tamaño de partícula fueron el Fe, C, Cr, W y Co debido a que estos directamente implicados en la cinética de la transformación de fase. Como se vio anteriormente, debido a la limitación de la base de datos, el B no se consideró en la simulación (DICTRA y TC-PRISMA usan la misma base de datos). En la Fig. 47 se muestran los datos obtenidos de la simulación en DICTRA, donde se observa la evolución del tamaño de partícula en función del tiempo de exposición a 650°C. A modo de validar los datos obtenidos de la simulación, se han ingresado los resultados experimentales obtenido de las mediciones en el METB (señalados en la figura). Debido a la posibilidad de cambiar la energía interna en el programa DICTRA, se realizaron diferentes simulaciones cambiando la energía de

interface del carburo con respecto a la matriz. Por simple observación de la fig. 47 se puede comprobar que los resultados experimentales se ajustan relativamente cuando se simula el engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$  con una interface de  $0.10 \text{ J/m}^2$ . En general, se puede esperar que la nucleación de los carburos  $M_{23}C_6$  ocurra con una energía de interface entre  $0.10\text{-}0.50 \text{ J/m}^2$ , debido al carácter semicoherente de la interface que se forma entre el precipitado y la matriz [57, 77]. En trabajos anteriores Prat et al. simulo la cinética de precipitación de estas partículas en un acero 9% de Cr con un contenido de 0.009% de B. En esta publicación se postula que la mejor correlación entre los datos experimentales y la energía interfacial fue de  $0.10 \text{ J/m}^2$  [83]. Similares resultados obtuvieron estos autores, al investigar la cinética de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$  mediante DICTRA en un acero 12%Cr con contenidos de B de alrededor de 0.001% [102]. Por otro lado, Xiang Xiao et al. [169] estudiaron el engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$  en un acero 12% Cr pero sin adición de B, encontrando que el mejor acuerdo entre la simulación y los datos experimentales se obtiene para una energía de interface de  $0.50 \text{ J/m}^2$ . Esto sugiere que el B al incluirse en la estructura cristalina del carburo de cromo  $M_{23}C_6$  reduce el desajuste de la malla reticular entre la matriz y el precipitado, cambiando las condiciones en la interface y afectando a las difusividades [40, 102]. Por lo tanto, la adición de B en los aceros 9-12%Cr reduce eficazmente la velocidad de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$ .

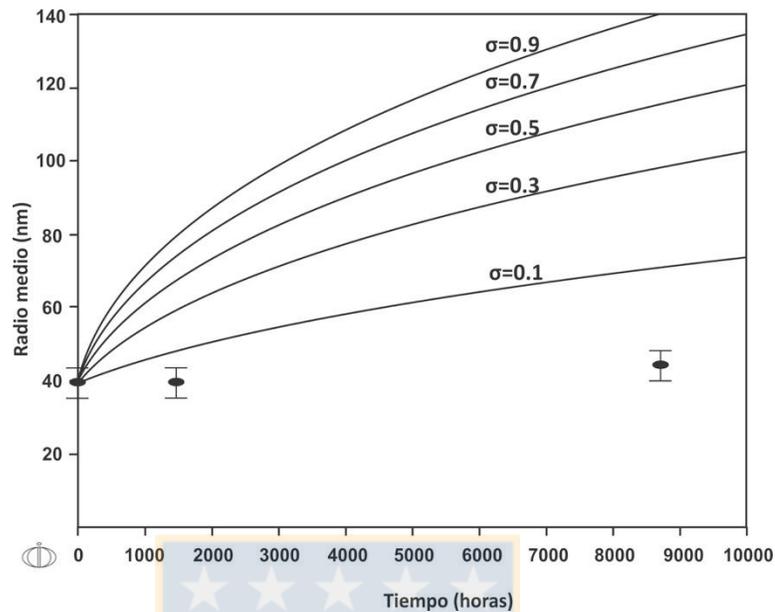


Fig. 47: Simulación en DICTRA de la etapa de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$  a  $650^{\circ}C$  en la aleación 10.5CrWVNb, considerando diferentes energías de interface. Los puntos representan los datos obtenidos experimentalmente. Fuente: Elaboración propia.

En la Fig. 48 se muestra una comparación entre los resultados obtenidos en TC-PRISMA y DICTRA para la simulación de la etapa de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$ . El mejor resultado fue obtenido en TC-PRISMA, cuando se simula la cinética de precipitación considerando una energía de interface de  $0.30 \text{ J/m}^2$  y se reduce la movilidad atómica a lo largo de los límites de grano. De aquí se infiere que asumir una nucleación heterogénea en los límites de grano (también bloques y listones de martensita), durante la simulación, explica lo que ocurre en la realidad. Además, es posible predecir que la nucleación ocurre con una interface semicoherente e incluso anexar un valor aproximado a la energía de interface de  $0.30 \text{ J/m}^2$ , lo cual coincide con lo reportado en diversos estudios y lo descrito experimentalmente en esta investigación. En el caso de la simulación en DICTRA una energía de interface de  $0.10 \text{ J/m}^2$  mostró la mejor correlación con los datos experimentales. Sin embargo, en comparación a los datos obtenidos por TC-PRISMA, la poca precisión de la simulación en DICTRA con los datos experimentales no permite considerar el proceso de precipitación de los

carburos  $M_{23}C_6$  con una interface coherente. Esto se debe probablemente a que el efecto del B no fue incluido en las simulaciones mediante DICTRA debido a las limitaciones de la base de datos (MOBFE2) [151].

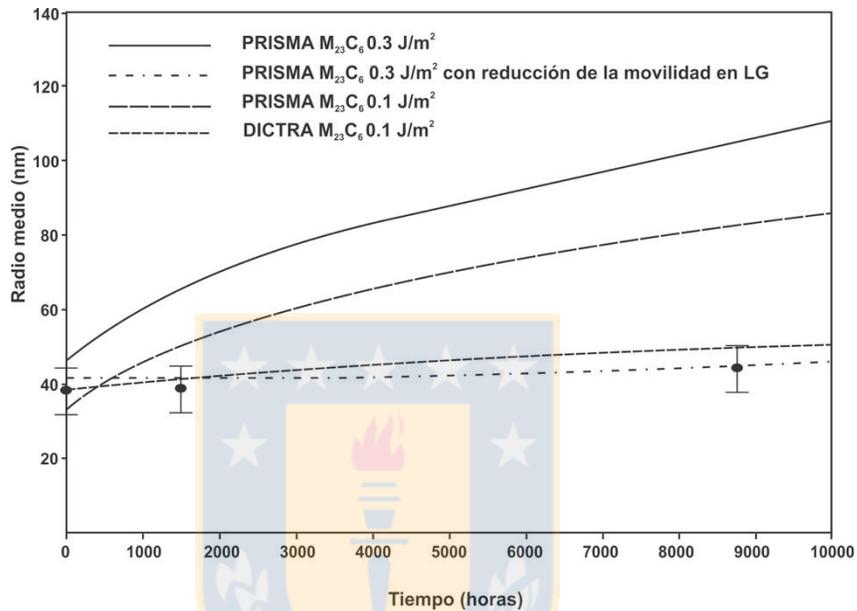


Fig. 48: Comparación de los resultados obtenidos para la etapa de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$  en la aleación 10.5CrWVNB mediante TC-PRISMA y DICTRA. Fuente: Elaboración propia.

### 8.3.3 Simulación de nucleación, crecimiento y engrosamiento de la fase Laves mediante TC-PRISMA

La simulación de la cinética de precipitación de la fase Laves durante el recocido isotérmico a  $650^{\circ}\text{C}$  se realizó mediante TC-PRISMA. Cabe recalcar que la etapa de recocido de precipitación a  $780^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$  no fue considerada en esta simulación, debido a que a esta temperatura la fase Laves no es termodinámicamente estable. Como condiciones de borde del problema, los elementos considerados para realizar la simulación fueron Fe, C, Cr, Co, W y Si, los cuales tienen influencia directa sobre la cinética de precipitación de la fase de Laves. Además, se consideró una energía de

interface de  $0.60 \text{ J/m}^2$ , debido a la naturaleza incoherente de la intercara móvil entre la fase Laves y la matriz martensítico/ferrítica [47, 74]. Por otro lado, y con el fin de obtener gran precisión en la simulación con respecto a la realidad, se modificaron parámetros como la fuerza impulsora para la precipitación y se activó la difusión en el límite del grano. En la Fig. 49 se muestran los resultados obtenidos de la simulación en TC-PRISMA en comparación a los datos experimentales. Como se puede apreciar, se obtuvo una gran correlación entre los datos de la simulación y los datos experimentales obtenidos mediante el análisis en el METB. En general, el fenómeno de precipitación de la fase Laves en los aceros 9-12%Cr resistentes a la fluencia térmica ha sido simulado por varios autores, principalmente usando las herramientas computacionales MatCalc y DICTRA [47, 77]. Sin embargo, hasta el momento y acorde a la literatura actualizada, no existen publicaciones que traten la cinética de precipitación de la fase Laves mediante TC-PRISMA y comparen los cálculos obtenidos con datos experimentales de recocido isotérmicos durante extensos periodos. Probablemente esto se deba a la complejidad del proceso de nucleación de la fase Laves, en comparación a otros precipitados. En efecto, el proceso de nucleación y crecimiento de la fase Laves está controlado principalmente por W, Mo y Si, átomos que presentan una lenta movilidad en la matriz martensítico/ferrítica [9, 24]. Por lo tanto, se necesitan largos tiempos de investigación para validar los datos obtenidos de la simulación computacional de la cinética de precipitación de la fase Laves. Experimentalmente Isik et al. [165] estudiaron la nucleación de la fase de Laves en una aleación de 11,7% Cr, estos encontraron que antes de la nucleación de la fase Laves, los elementos promotores de su formación como el Si y Mo, se segregan en los límites de micro-grano. Posterior a esta etapa, la fase de Laves nuclea después de varios cientos de horas a  $650^\circ\text{C}$ , una vez que han cambiado las condiciones termodinámicas y cinéticas en el límite del micro-grano producto de la segregación de elementos, es decir, la fuerza impulsora, la movilidad en el límite de micro-grano y la movilidad de la intercara matriz-precipitado deben superar cierta energía de activación para nuclear y posteriormente crecer [92]. En el caso de la aleación en estudio (10.5CrWVNb) se espera un comportamiento similar, con la consideración de que el Mo

se reemplazó por el W. De acuerdo con la explicación anterior, y con el fin de incluir estas condiciones de borde en la simulación se modificó el parámetro "Adición de energía de fase" para modificar las condiciones termodinámicas en el límite de micro-grano o grano. Conjuntamente, se modificó el parámetro "Difusión en el límite de grano" para modificar las condiciones cinéticas en el límite de micro-grano o grano. Es muy importante resaltar de que en TC-PRISMA la nucleación y crecimiento de la fase de Laves sólo se iniciará cuando estos dos parámetros alcancen cierto valor, lo que permite superar la energía de activación para la precipitación. En la tabla 14 se anexan los valores utilizados en la simulación de la precipitación de la fase Laves. Es importante notar que se ingresó como condición de borde una movilidad de intercara Laves/Matriz extremadamente baja, con el fin de considerar una interface inmóvil durante las primeras horas de simulación, esta condición cambia automáticamente hacia una interface altamente móvil a medida que avanza el tiempo de transformación. Estas tres condiciones se consideraron para simular eficazmente la micro-segregación de W y Si en TC-PRISMA. Estos resultados no son aplicable a todos los sistemas que involucren la precipitación de la fase Laves, de hecho se ha observado que las condiciones de borde seleccionadas en TC-PRISMA para simular la nucleación de la fase de Laves depende altamente de la composición química de la aleación [47, 48].

Tabla 14. Parámetros utilizados en TC-PRISMA para la simulación del proceso de precipitación de la fase Laves. Fuente: Elaboración propia.

Energía de Interface (J/m <sup>2</sup> )	Tamaño de grano (µm)	Adición de energía de fase ΔG (kJ/mol)	Factor de mejoramiento de la movilidad Q <sub>GB</sub> (kJ/mol)	Movilidad de la interface v (m <sup>4</sup> /Js)
0.60	40	-10	-90	1.00 x 10 <sup>-23</sup>

Los resultados de la simulación indican (fig. 49) que posterior a la nucleación, el proceso de crecimiento comienza aproximadamente a las 20 h de recocido isotérmico a 650°C alcanzando un tamaño de partícula de 234 nm ( $227 \pm 19$  nm experimental) a 1440 h y 380 nm a 8760 h ( $303 \pm 19$  nm experimental). Una explicación de la diferencia observada entre el cálculo de TC-PRISMA y los valores experimentales a 650°C/8760h de recocido isotérmico puede estar relacionado con el tipo de crecimiento asimétrico que presenta esta partícula [52, 74]. Evidencias experimentales indican que la fase Laves nuclea con una interface semicoherente con respecto a un grano, mientras que con el grano adyacente se genera una interface incoherente de alta movilidad [47, 55]. Consecutivamente a esto, el crecimiento de la fase Laves ocurre hacia el interior del grano con el cual la fase Laves no presenta coherencia alguna con la matriz. Además, en TC-PRISMA se consideran partículas esféricas con una energía de interface predeterminada por el usuario, y no es posible replicar el comportamiento descrito anteriormente. Es posible, que para valores de energía interface más pequeños, el ajuste entre los resultados simulados y experimentales sea mejor, sin embargo, valores de energía interface más pequeños ( $<0.60$  J/m<sup>2</sup>) describen una interface semicoherente, la cual no corresponde a lo observado experimentalmente. Otra posible contribución a la diferencia entre los datos teóricos y experimentales se describe a continuación. En la literatura científica se detalla que el proceso de nucleación y crecimiento de la fase Laves, puede involucrar dos mecanismos distintos [47, 163]. La primera es la nucleación y crecimiento de la fase de Laves en los límites de la martensita y/o límites de interface (subgrano, bloques y listones de martensita) sin la contribución de los carburos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> a la reducción de la barrera energética para la nucleación de la fase Laves. Este es el caso que ha sido abordado en la simulación cinética de la formación de la fase Laves, es decir, posterior a la segregación de los elementos precursores es posible la formación de núcleos de tamaño crítico, subsecuente a esto comienza el crecimiento de estos hacia el grano con el cual se adopta una interface incoherente [43, 163]. El segundo es la nucleación y el crecimiento de la fase de Laves en torno a zonas agotadas en Cr adyacentes a los carburos de cromo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> [165, 170]. El mecanismo que predominara y

controlara controla el proceso de precipitación depende netamente de la composición química de la aleación. Se espera que en la aleación investigada (10,5CrWVNb) el mecanismo predominante sea el segundo [48], para este caso TC-PRISMA no puede considerar el efecto de los carburos  $M_{23}C_6$  en el fenómeno de precipitación de la fase Laves.

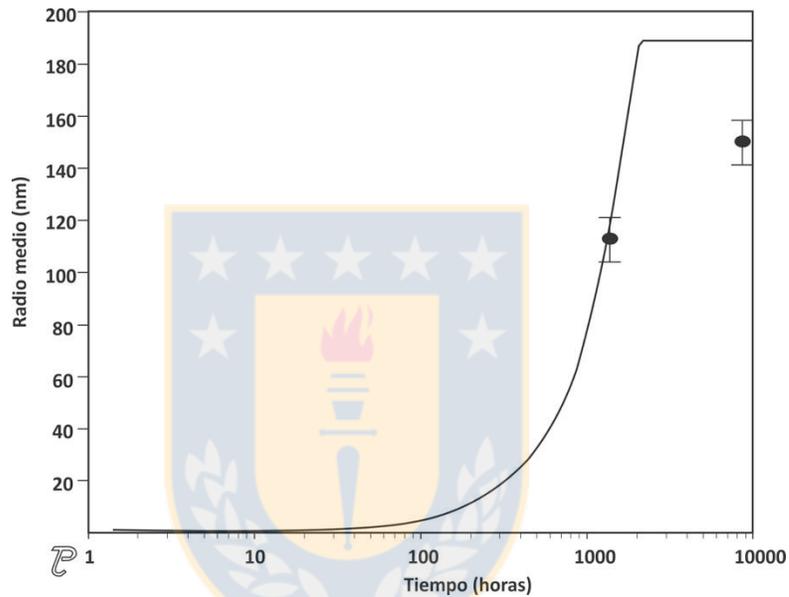


Fig. 49: Resultados obtenidos para la simulación de la precipitación de la fase Laves en TC-PRISMA, se anexan los datos experimentales y el error (puntos negros). Fuente: Elaboración propia.

En la fig. 50 se muestran los resultados obtenidos para la cinética de transformación de la fase Laves a partir de la matriz martensítico/ferrítica durante el recocido isotérmico a 650°C. La simulación muestra que el tiempo de incubación para la nucleación de la fase Laves es mucho mayor en comparación al de los carburos  $M_{23}C_6$ . Si para los carburos de cromo  $M_{23}C_6$  el tiempo de incubación no superaba los 36 segundos considerando una energía de interface de 0.30 J/m<sup>2</sup>, el tiempo de incubación para la fase Laves es considerablemente mayor con unas aproximadamente 400 horas a 650°C. Lógicamente, según lo anteriormente visto, esto se puede asociar al lento proceso de segregación de

los átomos precursores de la nucleación de la fase Laves (Si y W) en los límites de grano, previo a la formación de embriones de tamaño crítico [165, 170]. Por otro lado, se puede observar que el proceso de transformación finaliza cuando se alcanza una fracción volumétrica de 0.023, la cual no corresponde a la del equilibrio calculado según ThermoCalc (ver tabla 9). Esto se atribuye principalmente al cambio en las condiciones termodinámicas del sistema producto de haber ingresado el término “Adición de energía de fase”, en efecto, esto incrementa la estabilidad y la fuerza impulsora de la fase Laves a 650°C, sin embargo, también se modificaron las líneas de equilibrio del diagrama de fases, por lo cual aumentó la fracción volumétrica de equilibrio. Este resultado, no debe ser interpretado como erróneo, ya que si bien, se cambió las condiciones termodinámicas de todo el sistema en la simulación, en la realidad debe ocurrir el mismo efecto pero en forma localizada. Es decir, para que la nucleación de la fase Laves comience, se altera la termodinámica en ciertas regiones del sistema, sin embargo, en su totalidad el sistema no sufre modificación.

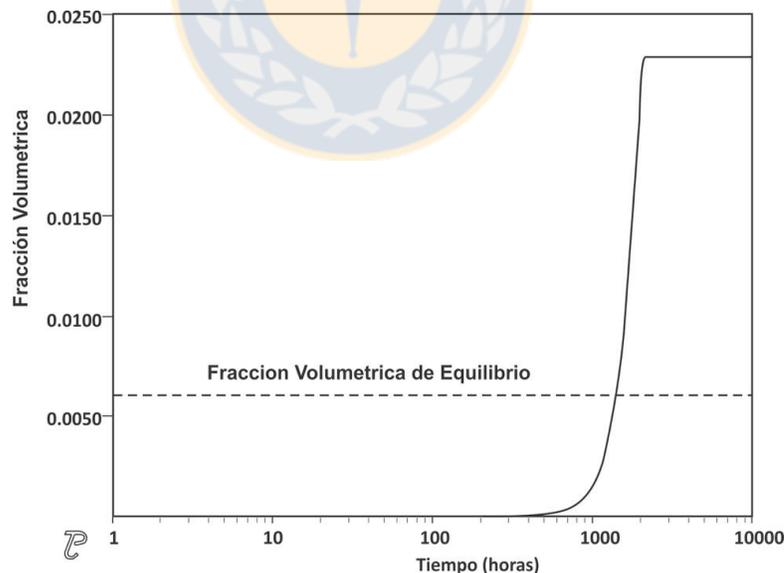


Fig. 50: Resultado obtenido para la cinética de transformación de la fase Laves en TC-PRISMA para la aleación investigada (10.5CrWVNb). Fuente: Elaboración propia.

### 8.3.4 Simulación del crecimiento de la Laves Fase por DICTRA

El crecimiento de Laves fase fue simulado mediante DICTRA considerando solo los elementos que influyen altamente en la cinética de crecimiento de la fase Laves (Fe, C, Cr, Co, W, Si) [47, 48]. Para el cálculo del radio crítico, parámetros termodinámicos tales como; la fuerza impulsora para la nucleación y el volumen molar, fueron calculados en ThermoCalc (ver tabla 15). También, se determinó el radio de tamaño crítico, con un valor de 6,8 nm, considerando una interface incoherente entre la fase Laves y la matriz circundante, con una energía de intercara de  $0.6 \text{ J/m}^2$  [74, 77]. Más aun, el tamaño de la celda se calculó experimentalmente obteniéndose un valor de  $0.8 \text{ }\mu\text{m}$ , utilizando la ecuación 85. Como se puede verificar en la fig. 51 la evolución del diámetro medio de la fase Laves calculado por DICTRA muestra un buen acuerdo con los resultados experimentales. Por otra parte, de la simulación se infiere que el proceso de crecimiento ocurre con una velocidad de intercara bastante rápida, ya que la fase Laves alcanza un tamaño de partícula de  $250 \text{ nm}$  ( $227 \pm 19 \text{ nm}$  experimental) a las 1440 h y de  $365 \text{ nm}$  ( $303 \pm 19 \text{ nm}$  experimental) a las 8760 h de exposición a  $650^\circ\text{C}$  [47, 92]. Concretamente, se observó un buen acuerdo entre los datos experimentales y los datos obtenidos mediante TC-PRISMA y DICTRA. Sin embargo, la simulación en TC-PRISMA adquiere una importancia mayor ya que introduce la posibilidad de obtener datos de todas las etapas de precipitación (nucleación, crecimiento y engrosamiento).

Tabla 15. Parámetros termodinámicos calculados en ThermoCalc para la nucleación de la fase Laves a  $650^\circ\text{C}$ . Se asumió una energía de interface de  $0.6 \text{ J/m}^2$ . Fuente: Elaboración propia.

Fase	Fuerza Impulsora $\Delta G^*$ (kJ/mol)	Volumen Molar $V_m(\text{m}^3)$	Radio Critico $r^*$ (m)
Laves	1.41	$7.96 \times 10^{-6}$	$6.78 \times 10^{-9}$

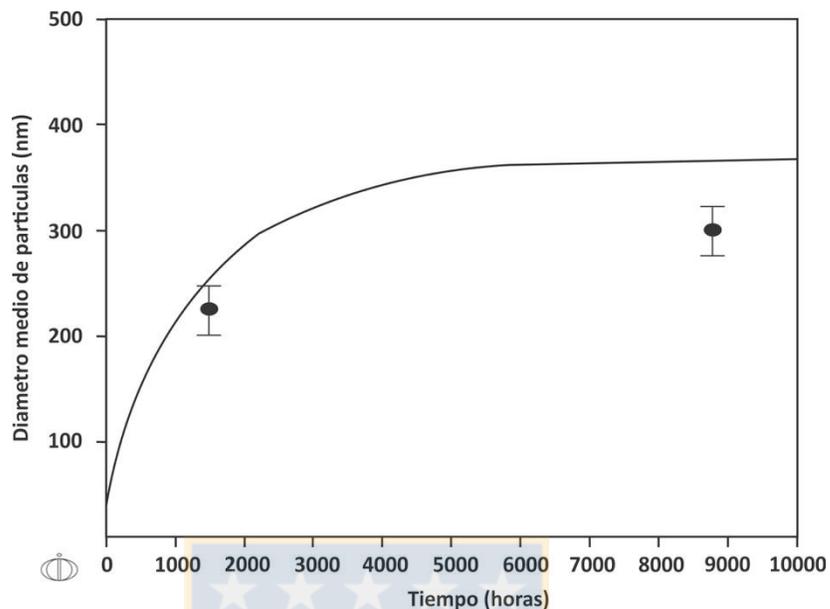


Fig. 51: Simulación de la cinética de crecimiento de la fase Laves mediante DICTRA para la aleación 10.5CrWVNb a 650°C. Los puntos negros representan los datos experimentales. Fuente: Elaboración propia.

A partir de los resultados anteriores, se puede establecer que la capacidad de la fase Laves de incrementar la resistencia a la termofluencia, mediante endurecimiento por precipitación, en los aceros 9-12%Cr, radica en el control de la velocidad de crecimiento durante las primeras miles de horas de exposición a la temperatura de servicio. Esto se ilustra mucho mejor en la gráfica de velocidad de interface en función del tiempo de exposición a 650°C en la fig. 52. Posterior, a la nucleación de la fase Laves en los límites de grano, bloques y listones de martensita, comienza el crecimiento de esta partícula con una alta velocidad de interface de alrededor de  $1.8 \frac{nm}{hora}$ , la cual decrece en función del tiempo hasta alcanzar una velocidad de interface constante de  $3.19 \times 10^{-4} \frac{nm}{hora}$  a las 8000 horas aproximadamente. Se infiere que a partir de esta última, comenzaría la etapa de engrosamiento con una velocidad de avance de la intercara bastante baja, en efecto, para 90.000 horas de exposición a 650°C la interface se habrá desplazado 28.71 nm si la velocidad se mantiene constante. Por otro lado, en la

simulación de la fig. 52 se incluyó el efecto del tamaño de celda sobre la velocidad de avance de la intercara Laves/Matriz. En el grafico se observa que a menor tamaño de celda la velocidad de interface decae mucho más rápido, limitando el crecimiento excesivo de la fase Laves [77, 83]. Además, el tamaño de celda está asociado a la distancia promedio entre partículas, por lo cual se deduce que una forma de controlar el crecimiento de la fase laves es aumentando la velocidad de nucleación, disminuyendo así la distancia promedio entre partículas. Aunque los resultados obtenidos de la simulación son bastante interesantes, se necesitan datos experimentales a tiempos de exposición excesivamente altos como para ser desarrollados en esta investigación.

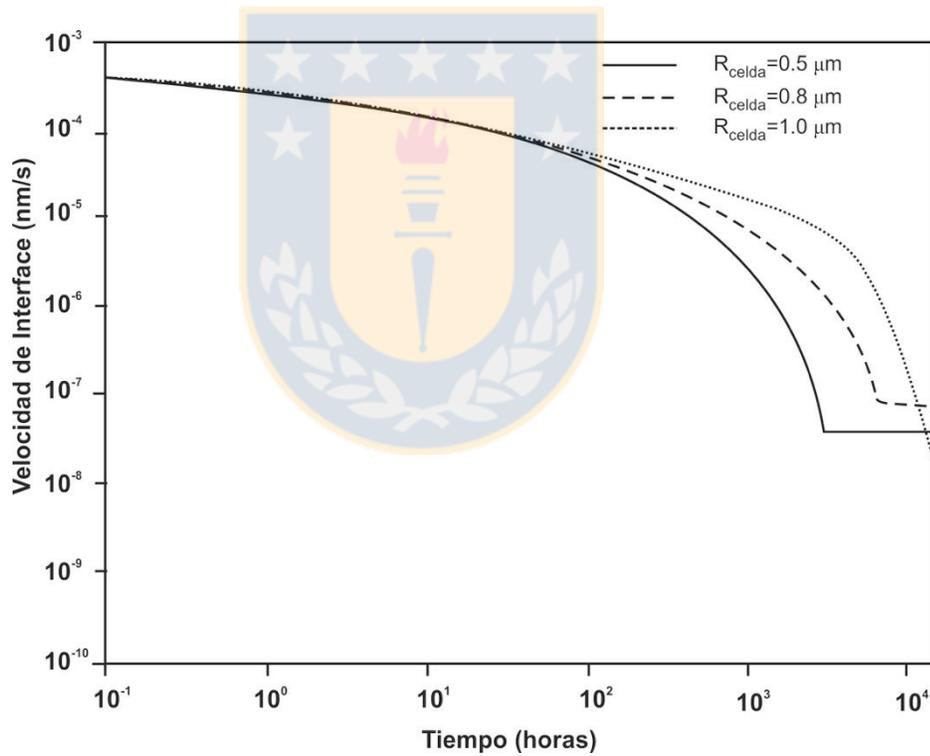


Fig. 52: Dependencia de la velocidad de interface de la fase Laves con el tamaño de celda. La simulación fue hecha en el módulo crecimiento de DICTRA para la aleación 10.5CrWVNb. Fuente: Elaboración propia.

#### 8.4 Conclusiones para el acero 10.5%Cr investigado

En el presente estudio se diseñó y produjo un acero 10.5%Cr resistente a la termofluencia, asistido por ThermoCalc. La aleación investigada se caracterizó en el estado inicial (recocido de precipitación a 780°C/2h) y después de 1440 horas y 8760 horas de exposición a 650°C (2 meses y 1 año respectivamente a 650°C). Los resultados experimentales obtenidos se compararon con los cálculos cinéticos realizados por el programa TC-PRISMA y DICTRA. En general, se logró un buen acuerdo entre el los resultados experimentales y los datos obtenidos de las simulaciones en ambos programas. Las conclusiones de este estudio se resumen de la siguiente manera:

- La caracterización en METB de las muestras en su estado inicial (recocido de precipitación a 780°C/2h) mostró que durante esta etapa se formaron los carburos  $M_{23}C_6$ , carbonitruros Nb-MX y V-MX con un tamaño de partícula promedio de 79, 30 y 29 nm respectivamente. No se encontró fase Laves y/o fase Z después del recocido de precipitación.
- La caracterización mediante METB de la muestra sometida a un recocido isotérmico a 650°C durante 1440h (2 meses) verifico que los carburos  $M_{23}C_6$  y carbonitruros MX poseen una alta estabilidad cinética, ya que no se encontró una variación sustancial del tamaño de partícula debido a la lenta velocidad de engrosamiento de estas partículas. Para esta etapa del recocido isotérmico a 650°C se pudo observar fase Laves con un tamaño medio de partícula de 220 nm.
- La caracterización de los precipitados después de 8760 h de recocido isotérmico a 650°C mediante METB, mostró una velocidad de engrosamiento muy lenta para los carbonitruros Nb-MX y V-MX, los cuales no presentan una variación sustancial del tamaño de partícula. Por otro lado, el carburo  $M_{23}C_6$ , sigue mostrando una buena estabilidad cinética, con tan solo un incremento del 10% en el tamaño de partícula. En

contraste, la fase Laves mostró una pobre estabilidad cinética ya que logro alcanzar los 303nm después de 8760h a 650°C. Para esta etapa no se observó la formación de fase Z.

- Las simulaciones de la cinética de precipitación de los carburos  $M_{23}C_6$  mediante TC-PRISMA considerando una energía interfacial de  $0.3 \text{ J/m}^2$  y una "reducción de la movilidad en el límite de grano" mostraron un excelente acuerdo con los resultados experimentales. Se logró con gran precisión el efecto del B sobre la velocidad de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$ .

- Los cálculos realizados en DICTRA correspondientes al carburo  $M_{23}C_6$  mostraron un relativo buen acuerdo con los resultados experimentales (no se logró la misma precisión que en TC-PRISMA), al considerar una energía de interface de  $0.1 \text{ J/m}^2$ . Sin embargo, se cree que esta energía de interface no representa al tipo de interface con que precipitan los carburos  $M_{23}C_6$  (interface semicoherente). Esta diferencia con los resultados obtenidos en TC-PRISMA puede estar relacionada con el efecto B sobre la velocidad de engrosamiento de los carburos  $M_{23}C_6$ , el cual no se consideró en los cálculos en DICTRA.

- La simulación de nucleación, crecimiento y engrosamiento de la fase de Laves fue realizada por TC-PRISMA, obteniéndose buenos resultados entre los cálculos teóricos (simulación) y los datos experimentales. Se utilizó una energía interfacial de  $0.6 \text{ J/m}^2$  y se activó el parámetro "adición de energía de fase" y el término "difusión en el límite de grano" para reproducir la segregación de W y Si en el límite de grano. Una vez que estas condiciones se activan, el proceso de precipitación de la fase Laves comienza en la aleación 10.5CrWVNb.

- Las simulaciones del crecimiento difusional de la fase Laves también se realizaron en DICTRA, logrando un acuerdo sustancial entre los datos de la simulación y los

resultados experimentales, al considerar una energía de interface incoherente de  $0.6 \text{ J/m}^2$ .

## **9. Resultados y discusiones para el acero 12%Cr**

### **9.1 Diseño aleación (modelación termodinámica)**

Un acero martensítico/ferrítico con un contenido de 12%Cr fue diseñado y producido con el fin de obtener una matriz reforzada mediante endurecimiento por precipitación de dos partículas: fase Laves y Z. Para lograrlo se utilizaron principios metalúrgicos y ThermoCalc como herramienta computacional para el ajuste de la composición química que asegure la estabilidad termodinámica de ambas fases a la temperatura de recocido de precipitación ( $780^\circ\text{C}$ ) y temperatura de servicio ( $650^\circ\text{C}$ ). En una primera instancia los estudios termodinámicos se enfocaron en 2 elementos que promueven la formación de la fase Laves a altas temperaturas: W y Cu [67, 163]. Comúnmente, en los aceros 9-12% Cr la formación de la fase Laves ocurre en servicio, con una cinética de precipitación caracterizada por una baja velocidad de nucleación y una alta velocidad de crecimiento, lo que conlleva a un tamaño de partícula excesivamente grande que no contribuye a la resistencia en condiciones de termofluencia de estas aleaciones [47, 74]. Concretamente, las investigaciones del proceso de formación de la fase Laves mediante microscopía electrónica de transmisión indicaron que la precipitación de esta partícula comienza generalmente después de varios cientos o miles de horas en condiciones de servicio, dependiendo de la composición química y la temperatura [163, 170]. A modo de ejemplo, en el acero T/P91 se observó la precipitación de la fase Laves ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ) alrededor de las 10000 h a  $550^\circ\text{C}$ , mientras que en el acero T/P92 se encontraron partículas de  $\text{Fe}_2(\text{W}, \text{Mo})$  después de 2000 h a  $650^\circ\text{C}$  [43, 171]. En general, se pueden encontrar diferencias entre los investigadores acerca del verdadero efecto del Mo y W en la resistencia a la termofluencia de los aceros 9-12% Cr [9, 11]. Por un lado, los investigadores asocian un marcado efecto de endurecimiento por solución sólida por

parte del W y Mo durante ensayos de termofluencia a corto plazo, sin embargo, a largo plazo los elementos precursores de la precipitación de la fase Laves (Si, Mo, W) se segregan en los límites de micro-grano promoviendo la precipitación heterogénea de la fase Laves, perdiéndose el endurecimiento por solución sólida [15, 44]. Por el contrario, la excelente estabilidad a largo plazo de la microestructura martensítico/ferrítica en el acero 9%Cr aleado con W (T/P92), parece contradecir esta opinión, la evidencia experimental demuestra y cuantifica que el mecanismo de endurecimiento por solución sólida es escaso en estos aceros [9, 172]. En el diseño de materiales resistentes a la fluencia térmica, el tamaño medio de partícula, la dispersión, la estabilidad termodinámica y la velocidad de engrosamiento de las fases secundarias determinan su contribución a la resistencia a altas temperaturas [10, 16]. Específicamente, si se logra controlar y aumentar la velocidad de nucleación de una fase secundaria, se obtendrá como consecuencia un tamaño medio de partícula relativamente bajo y una alta dispersión sobre la matriz (la distancia promedio entre las partículas es pequeña), mediante esto es posible incrementar el esfuerzo de Orowan necesario para que una dislocación consiga vencer el mecanismo de anclaje impuesto por las partículas [83, 123]. En este contexto y a partir del análisis de la ecuación 14 que describe la velocidad de nucleación en estado estacionario, se decidió que para aumentar la velocidad de nucleación de la fase de Laves, es necesario enfocarse en incrementar los valores de dos parámetros fundamentales: i) el número de sitios de nucleación disponibles por unidad de volumen ( $N_0$ ) y ii) la fuerza impulsora ( $\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \beta}$ ). Metalúrgicamente, la adición de Cu promueve la precipitación de partículas ricas en Cu las que actúan como centros de nucleación para la fase Laves, con lo cual se incrementa la constante  $N_0$ . Además, la adición de W aumenta la estabilidad de la fase Laves a alta temperatura, haciendo posible su formación durante el recocido de precipitación [11, 163]. De acuerdo a esto, se utilizó ThermoCalc con el fin de obtener la información termodinámica necesaria para ajustar las cantidades necesarias de W y Cu, como la fuerza impulsora para la nucleación de fases de Laves y el diagrama de fase respectivo para la composición prototipo. En ThermoCalc, datos como la fuerza impulsora para la nucleación son

cálculos rutinarios que no tienen mayor complejidad [47, 92]. En la fig. 53 se muestran los resultados obtenidos de la variación de la fuerza impulsora para la formación de la fase Laves en función de la temperatura en tres sistemas termodinámicos distintos: la aleación diseñada 12CrWTaCo, y los aceros comerciales T/P91 y T/P92. A su vez, se incluyen los resultados obtenidos en ThermoCalc del efecto de añadir W o Mo sobre la fuerza impulsora de la fase Laves en la aleación 12CrWTaCo (fig. 54). Del análisis de la fig. 50 está claro que la aleación 12CrWTaCo fue diseñada con una velocidad de nucleación para la formación de fase Laves mucho más rápida a 780°C, en comparación a los aceros convencionales 9-12% Cr. Inclusive, mediante la adición de W en vez de Mo se consigue incrementar aún más la fuerza impulsora para la precipitación de fase Laves a 780°C (véase la fig. 54). Considerando los resultados del modelado termodinámico se estableció que es posible aumentar la estabilidad de la fase de Laves hasta alrededor de los 1000°C añadiendo un 3.8% W y un 1.0% Cu.

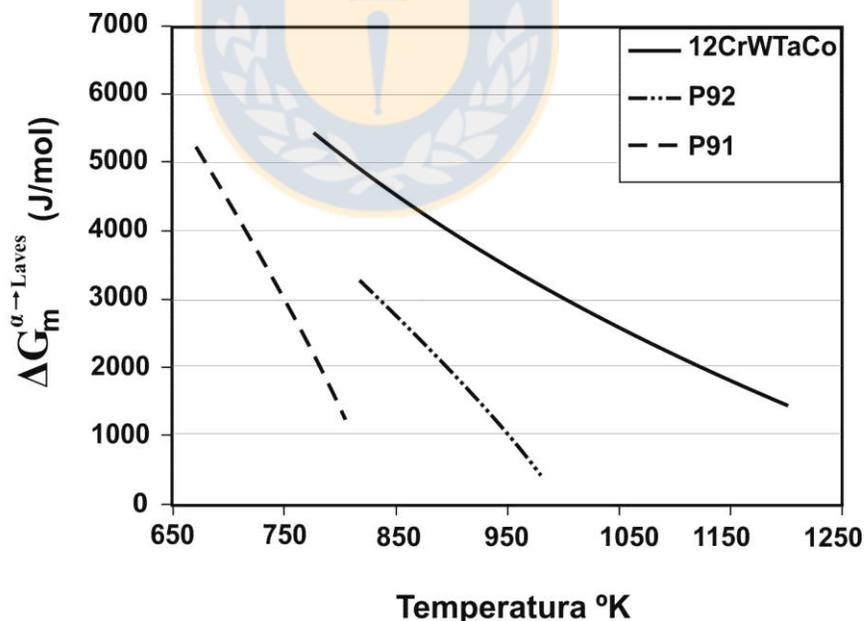


Fig. 53: Variación de la fuerza impulsora  $\Delta G_m^{\alpha \rightarrow Laves}$  para la transformación  $\alpha \rightarrow$  Fase Laves en función de la temperatura (K), calculada mediante ThermoCalc para las aleaciones 12CrWTaCo, T/P91 y T/P92. Fuente: Elaboración propia.

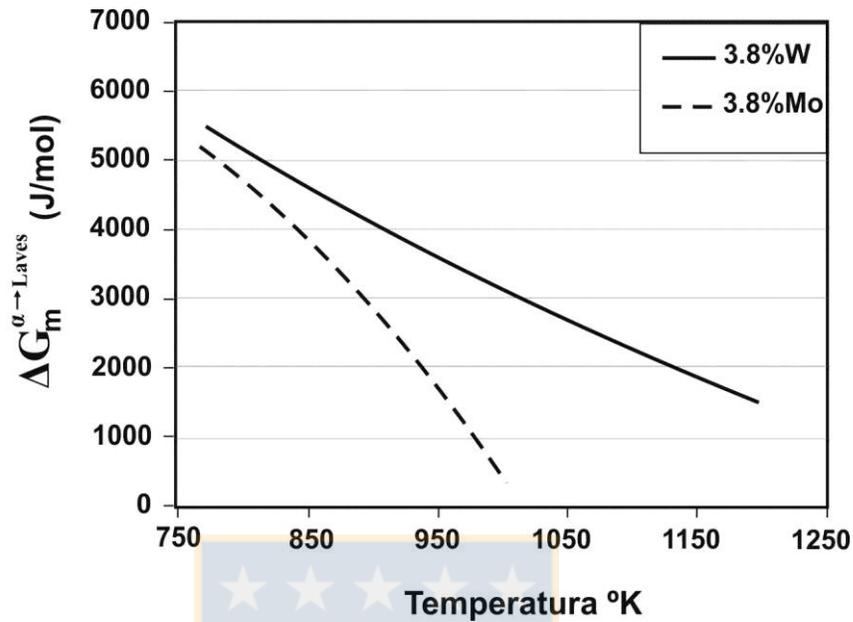


Fig. 54: Efecto de la adición de Mo y W en la fuerza impulsora  $\Delta G_m^{\alpha \rightarrow Laves}$  en función de la temperatura, calculada en ThermoCalc, para la aleación diseñada 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia.

En el caso de la precipitación de la fase Z, el diseño no se enfocó en aumentar la velocidad de nucleación, debido a que el proceso de formación de la fase no sigue la teoría clásica de la nucleación [123-126]. De hecho, la formación de la fase Z es una transformación controlada netamente por difusión, la cual se puede explicar mediante la secuencia descrita a continuación: i) movimiento de los átomos de Cr desde la matriz a la interfaz  $\alpha$ -ferrita/MX, ii) flujo de átomos de Cr a través de la interfaz y iii) difusión de Cr hacia el interior del precipitado MX, formando una estructura que consta de capas alternantes ricas en Cr y Ta [46, 125]. Esta transformación de fase involucra un cambio en la composición química y en la estructura cristalina del precipitado MX, desde un arreglo atómico cubico centrado en el cuerpo a uno tetragonal [117, 126]. En general, en los aceros 9-12%Cr existen tres tipos de precipitados que se clasifican como fase Z: CrVN, CrNbN y CrTaN, cada uno con una velocidad de precipitación diferente. Por un lado, el nitruro CrTaN tiene la cinética más rápida de precipitación, mientras que el CrVN posee la más lenta [44, 125]. A partir de esto, se añadió un 0.8% de Ta con el fin

de optimizar la cinética de precipitación de la fase Z (CrTaN) en la aleación diseñada. Además, se resolvió adicionar un 3,8% de Co para estabilizar el campo de fases austenítico y acelerar la transformación de las partículas MX en fase Z [44-46]. La Fig. 55 muestra el resultado obtenido de la simulación termodinámica en ThermoCalc para el diagrama de fases de la aleación 12CrWTaCo. En este se puede observar que la ferrita, fase Laves, Ta-MX, carburos  $M_{23}C_6$  y partículas ricas en Cu son las principales fases estables a la temperatura de temple (780°C) y servicio (650°C) [133, 173]. Sin embargo, esto no debe ser interpretado como que la fase Z no es termodinámicamente estable para esta aleación, ya que se debe considerar que la base de datos TCFE8 aún no define la fase Z del tipo CrTaN, a diferencia de los nitruros CrNbN y CrVN, los cuales se encuentran definidos como fase Z desde versiones más antiguas de esta base de datos [142].

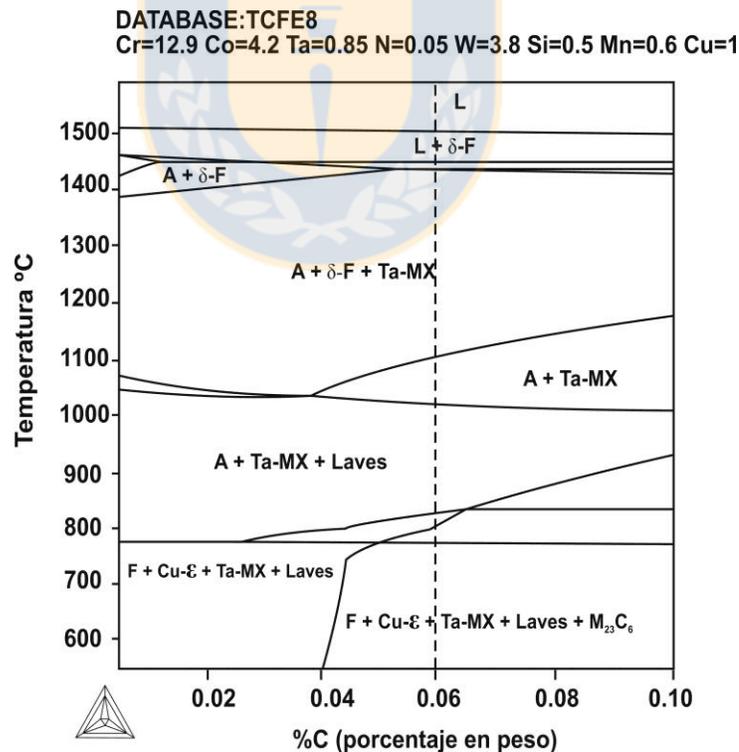


Fig. 55: Diagrama de fases correspondiente a la aleación investigada 12CrWTaCo, obtenido mediante ThermoCalc (F=ferrita, A=austenita). Fuente: Elaboración propia.

Con el fin de complementar la investigación termodinámica de la aleación 12CrWTaCo, se calcularon las fracciones de equilibrio correspondientes a las fases secundarias  $M_{23}C_6$ , Ta-MX, fase Laves y a los precipitados ricos en Cu (Cu- $\epsilon$ ). Los resultados obtenidos a temperatura constante se incorporaron en la tabla 16 considerando recocido de precipitación (780°C) y recocido isotérmico (650°C). Al analizar dicha tabla surgen dos interesantes deducciones: i) la fase Laves tiene una fracción volumétrica mucho mayor a la comúnmente encontrada en aceros 9-12%Cr convencionales, en efecto, llega a superar a los carburos  $M_{23}C_6$  en cantidad y ii) los cálculos termodinámicos diferencian dos tipos de Ta-MX.

Tabla 16. Fracción volumétrica de equilibrio calculada en ThermoCalc de las fases termodinámicamente estables a 780°C y 650°C en l aleación 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia.

T°C	Fase	Fracción Volumétrica	T°C	Fase	Fracción Volumétrica
780°C	Austenita	8.10	650°C	Austenita	-
	Ferrita	87.90		Ferrita	94.73
	$M_{23}C_6$	0.70		$M_{23}C_6$	0.99
	Ta-MX	0.12		Ta-MX	0.092
	Laves	2.60		Laves	3.35
	TaN	0.47		TaN	0.50
	Cu- $\epsilon$	-		Cu- $\epsilon$	0.335

Este último punto se hace más claro al analizar la tabla 17, en la cual se agregan las composiciones químicas de equilibrio calculadas a 780°C y 650°C. En esta se observa que existen dos tipos de Ta-MX: i) TaN y ii) (Ta,Cr)C. En general, el nitruro TaN está relacionado con una alta velocidad de transformación en fase Z. Por otro lado, investigaciones en torno a los carburos (Ta,Cr)C indican que poseen una velocidad de transformación considerablemente menor [70, 125].

Tabla 17. Composición química (%pp) de equilibrio calculada en ThermoCalc de las fases termodinámicamente estables a 780°C en la aleación 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia.

Fase	Fe	Cr	Co	W	Si	Cu	Ta	C	N
Austenita	73.34	12.69	4.66	1.02	0.58	0.95	0.0015	0.017	0.0034
Ferrita	79.50	13.61	3.87	1.66	0.040	1.86	0.0026	0.0013	-
Laves	25.92	6.92	0.26	61.74	0.042	0.050	-	-	-
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	19.44	53.71	-	21.54	-	-	-	4.72	-
Ta-MX	-	1.63	-	0.070	-	3.93	91.76	6.03	0.51
TaN	-	-	-	-	-	-	92.82	-	7.18

Tabla 18. Composición química (%pp) de equilibrio calculada en ThermoCalc de las fases termodinámicamente estables a 780°C en la aleación 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia.

Fase	Fe	Cr	Co	W	Si	Cu	Ta	C	N
Ferrita	80.71	12.82	4.53	0.46	0.54	0.34	0.0074	-	-
Laves	24.10	7.48	0.17	61.67	0.046	6.33	0.058	-	-
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	13.04	65.90	0.024	13.94	-	-	-	5.06	-
Ta-MX	-	1.16	-	0.013	-	-	92.40	6.19	0.23
TaN	-	-	-	-	-	-	92.82	-	7.18
Cu-rich	2.47	-	0.012	4.32	-	94.51	-	-	-

## 9.2 Caracterización de los precipitados después del tratamiento térmico (780°C/2 h)

Con el fin de comprobar la precisión del programa ThermoCalc en la predicción de la estabilidad de fases, se llevó a cabo la identificación de los precipitados formados después del recocido de precipitación a 780°C/2 h. A partir de los análisis realizados sobre réplicas de carbono, se comprobó mediante EDS y patrones de difracción la precipitación de la fase Laves y partículas Ta-MX. En el caso de las partículas ricas en Cu se espera que estén localizadas junto a la fase Laves, esto implica que en el patrón EDS de la fase Laves deberá aparecer un pico extra correspondiente a la señal del Cu. Sin embargo, no fue posible identificar dichas partículas debido a la superposición entre las energías asociadas a las transiciones electrónicas del átomo de Cu provenientes de la partícula y la rejilla de Cu (en la cual se encuentran depositadas las réplicas de carbono) [47, 67]. Por otro lado, no se encontraron carburos  $M_{23}C_6$  en la microestructura, lo que sugiere que esta fase no es termodinámicamente estable a la temperatura de recocido (780°C). Esto puede explicarse debido a la mayor afinidad del C por el Ta que por el Cr, lo cual en combinación al alto contenido de Ta en la aleación, causan la precipitación de una gran fracción volumétrica de partículas Ta-MX consumiendo el carbono disponible durante el austenizado y recocido de precipitación. Además y según lo anteriormente explicado, puede esperarse un aumento en la cantidad de centros de nucleación disponibles para la formación de la fase Laves al no formarse carburos  $M_{23}C_6$  [163, 170]. La caracterización de la fase Laves formada durante el recocido de precipitación (780°C/2 h) se muestra en la fig. 56, donde se identificó la composición química y estructura cristalina de dicha partícula. La indexación del patrón de difracción (fig. 56 B) confirma la estructura cristalina hexagonal compacta típica de esta fase, además se puede apreciar la presencia de fallas de apilamiento. En general, la presencia de fallas de apilamiento en una fase se verifica en un patrón de difracción mediante la presencia de líneas paralelas a alguna dirección característica. Asimismo, se logró identificar los principales elementos que forman este intermetálico Fe, W y Cr (fig. 56 C). Finalmente, las mediciones del diámetro medio de la fase Laves después del recocido de

precipitación indican que fue posible obtener un tamaño de 196 nm (Tabla 19). Esto combinado con una gran fracción de volumen de la fase de Laves, podría ser suficiente como para generar una fuerza de fijación al deslizamiento de dislocaciones y migración de interfaces en el material.

Tabla 19. Tamaño medio de partículas (nm) en condiciones de recocido de precipitación (0 h) y recocido isotérmico a 650°C durante 1488 h y 8760 h. Error =  $d \pm k_1 \times S$ , donde  $k_1 = 1.96/\sqrt{n}$  y “n” es el número de precipitados medidos en la aleación 12CrWTaCo. Fuente: Elaboración propia.

Fase	0 h	1488 h	8760 h
Ta(C, N)	30 ± 2	-	-
TaC	137 ± 15	138 ± 15	-
Laves	196 ± 35	300 ± 34	401 ± 41
Z	-	80 ± 15	143 ± 15

Si bien las simulaciones termodinámicas hacen referencia a un solo tipo de partícula Ta-MX, es posible diferenciar dos precipitados dependiendo del tamaño medio de partícula y centro de nucleación: carbonitruros Ta(C, N) y carburos TaC distribuidos dentro del grano y en los límites de grano, respectivamente [117, 174]. Además, los carburos TaC tienen un tamaño mucho mayor producto del engrosamiento durante el austenizado a alta temperatura (196 nm) en comparación a los carbonitruros Ta (C, N) formados durante el recocido de precipitación (30 nm). Con el fin de evaluar la cinética de precipitación de la fase Z después del recocido a 780°C/2 h se realizaron mediciones de la composición química promedio de los átomos metálicos que componen las partículas Ta-MX mediante el análisis EDS de alrededor de 100 partículas. Los resultados de dicho análisis se anexan en la tabla 20, de la cual al observar se deduce que algunas partículas Ta-MX contienen átomos de Cr y Fe disueltos en su estructura cristalina. En algunos casos, las concentraciones permisibles de Cr y Fe sobrepasaron lo establecido como para ser consideradas partículas (Ta, Cr, Fe)-MX, lo que dio a entender que durante el

recocido de precipitación se formaron partículas híbridas MX/Z (ver tabla 20). La literatura establece la siguiente relación con el fin de clasificar estas partículas dentro del tipo híbrido MX/Z;  $30 \leq [\text{Fe}] + [\text{Cr}] \leq 40$  at.% [115]. La alta frecuencia de estas partículas híbridas posterior al recocido de precipitación (780°C/2 h) sugiere que la transformación de MX en fase Z ya ha comenzado a estas alturas [45, 126]. En este contexto, se optó por analizar dichas partículas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Los resultados obtenidos se muestran en la fig. 57, donde se verifica la formación de partículas híbridas MX/Z, mediante análisis EDS y patrón de difracción. La indexación del patrón de difracción de la fig. 57 B, con eje de zona  $[1\bar{1}2]$ , coincide con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras estructura del tipo NaCl característica de las partículas MX [115, 123]. Sin embargo, es posible observar en el patrón de difracción (fig. 57 B) algunos spots satelitales que acompañan a las reflexiones principales, lo que sugiere la existencia de una modulación composicional asociada a la formación de las capas alternas de Cr y Ta debido al inicio de la transformación de algunos precipitados Ta-MX en fase Z [17, 175].

Tabla 20. Composición química promedio de las fases Ta-MX y Z en la aleación 12CrWTaCo después del recocido de precipitación e isotérmicos. Solo elementos metálicos fueron considerados en el análisis (n=número de partículas medidas). Fuente: Elaboración propia.

Estado	n	Tipo de partícula	Frecuencia	Composición química (at. %)		
				Cr	Ta	Fe
780°C/2 h	100	Ta-MX	58	15	78	7
		Híbridas	42	31	61	8
		Fase Z	No	-	-	-
650°C 1488 h	100	Ta-MX	13	12	82	4
		Híbridas	17	29	63	7
		Fase Z	70	55	37	8
650°C 8760 h	100	Ta-MX	No	-	-	-
		Híbridas	7	36	58	6
		Fase Z	93	54	41	5

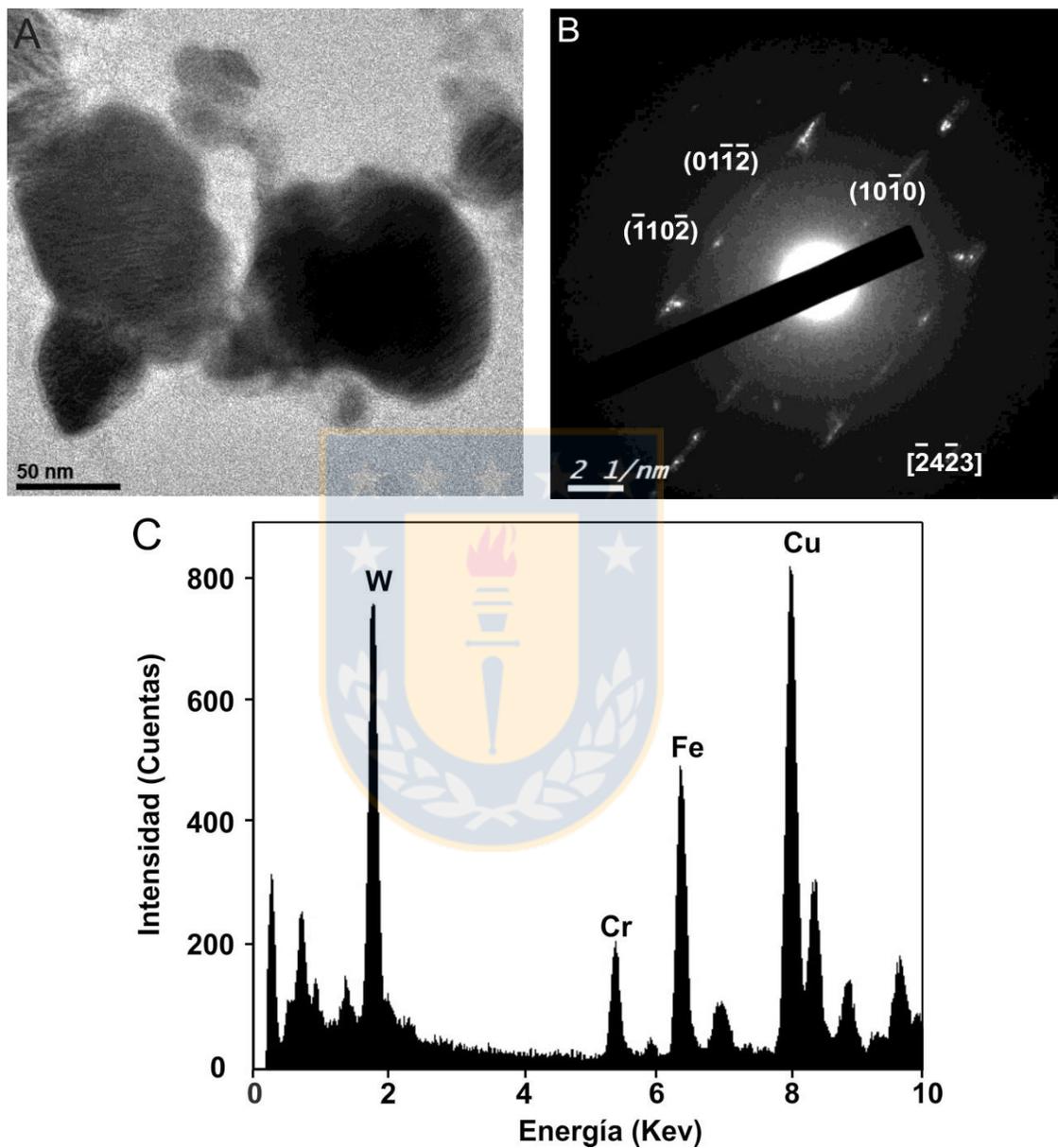


Fig. 56 Imagen de MET sobre una réplica de carbono de la aleación 12CrWTaCo posterior al recocido de precipitación (780°C/2 h) A) Fase Laves, B) Patrón de Difracción, C) Análisis EDS. Fuente: Elaboración propia.

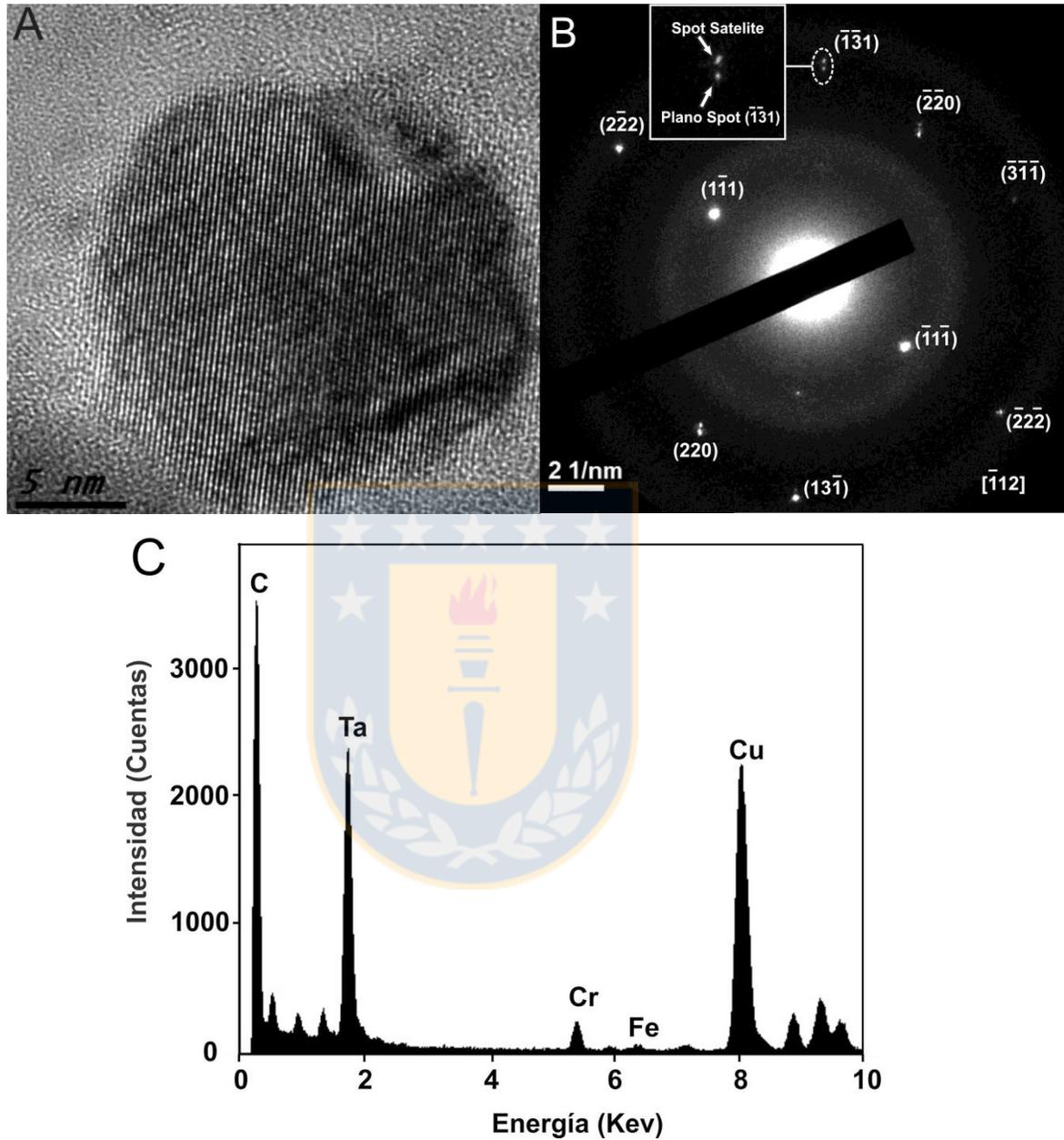


Fig. 57: Imagen de MET sobre una réplica de carbono de la aleación 12CrWTaCo posterior al recocido de precipitación (780°C/2 h) A) Partícula híbrida MX/Z, B) Patrón de Difracción, C) Análisis EDS. Fuente: Elaboración propia.

### 9.3 Caracterización de precipitados después del envejecimiento isotérmico a 650°C durante 1488h y 8760 horas

La evolución del tamaño medio de partícula de la fase Laves y la cinética de transformación de fase de los precipitados Ta-MX en Z a la temperatura de 650°C fue investigada en muestras sometidas a recocidos isotérmicos durante 1488 h (2 meses) y 8760 h (1 año). Las mediciones correspondiente al diámetro promedio de la fase Laves fueron registrados en la tabla 19, en la cual se aprecia que independiente del tamaño de partícula inicial (780°C/2 h) obtenido para la fase Laves, esta crece rápidamente desde los 196 nm hasta los 300 nm durante las primeras 1488 h de exposición a 650°C. Esto sugiere que la fase Laves presenta una alta cinética de crecimiento, de hecho el aumento del tamaño medio de partícula no cesa durante el tiempo restante de exposición a 650°C, alcanzando un diámetro promedio de 400 nm a las 8760 h de recocido isotérmico. La explicación a este comportamiento surge al considerar aspectos teóricos fundamentales de las etapas de nucleación y crecimiento de partículas. En efecto, investigaciones mediante microscopia electrónica de transmisión comprobaron que la nucleación de la fase Laves es similar a la de la perlita en los aceros al carbono, es decir, con el fin de minimizar la barrera energética para la nucleación de la fase Laves ( $\Delta G_{\alpha \rightarrow Laves}^*$ ), el núcleo crítico se orienta cristalográficamente con respecto a uno de los granos martensítico/ferríticos formando una interface semicoherente de baja energía y movilidad (ver fig. 8 d) [43, 47]. Sin embargo, esto ocurre tan solo con uno de los granos que rodean al núcleo, de manera que el lado opuesto del núcleo crítico posee una interface incoherente y de alta movilidad [48, 52]. Posteriormente, los núcleos estables crecen hacia el interior del grano sin una orientación cristalográfica, con una movilidad de la interface la que dependerá de dos factores fundamentales: i) la energía de interface y ii) la supersaturación de la matriz [92, 143]. En consecuencia, y al analizar la ecuación 72 es viable atribuir la alta velocidad de crecimiento de la fase Laves a una alta energía de interface producto de la formación de una interface incoherente con respecto a uno de los granos y a una excesiva fuerza impulsora ( $\Delta G_m$ ) producto de la supersaturación de

W en la matriz [52, 57]. Es probable que la adición excesiva de W (3.8%pp) a la aleación haya causado un alto valor para la supersaturación y por ende para la fuerza impulsora ( $\Delta G_m$ ). Teóricamente, la etapa de crecimiento culmina cuando se alcanza la fracción volumétrica y composición química de equilibrio, no obstante, investigaciones en aleaciones 12%Cr indican que la fase Laves del tipo  $(\text{Fe, Si})_2\text{Mo}$  nunca alcanza el equilibrio termodinámico producto del bajo coeficiente de difusión del Si en la matriz martensítica/ferrítica [47, 176]. Producto de que la composición química de la aleación 12CrWTaCo difiere considerablemente de la aleación considerada en aquel estudio, no se puede atribuir concretamente el mismo fenómeno a la aleación diseñada, es decir, no es posible inferir si la etapa de crecimiento se extiende posteriormente a las 8760 horas de exposición a 650°C o a culminado tempranamente. Sin embargo, si se puede deducir que la velocidad de la interface disminuirá a medida que se consumen los elementos formadores de la fase Laves presentes en la matriz, con lo cual el efecto de la supersaturación disminuirá hasta que tan solo el efecto de curvatura de la interface (Gibbs-Thomson) sea apreciable [76, 99]. Es muy probable que cercano a la fracción de equilibrio, para la aleación estudiada (12CrWTaCo), el crecimiento y engrosamiento de partículas sean procesos concomitantes [92, 177].

En general, al analizar la evolución del tamaño de partícula de la fase Laves durante el recocido isotérmico a 650°C/8760 h, se observa un excesivo crecimiento y aglomeración preferencial de las partículas formadas en los límites de grano (fig. 58). Sin embargo, mediante el análisis químico y estructural fue posible identificar partículas del tipo  $\text{Fe}_2\text{W}$  al interior del grano con un tamaño medio de partículas bastante más pequeño al promedio (57 nm). En la fig. 59 se muestra la caracterización de esta partícula; donde el patrón de difracción correspondiente a la partícula confirma una estructura hexagonal compacta, propia de la fase Laves (fig. 58B) [116, 141]. Además, el análisis de la composición química (EDS), el cual se muestra en la fig. 59C, coincide con lo visto en secciones anteriores y lo reportado en la literatura [48, 74]. No obstante, una diferencia sustancial entre el patrón de difracción regular de la fase Laves y el obtenido para esta partícula se observa; este no contiene las reflexiones correspondientes a las fallas de

apilamiento. De acuerdo a lo anterior, es probable que la velocidad de crecimiento y engrosamiento de la fase Laves dependa del sitio de formación de esta partícula, es decir, si la nucleación ocurre heterogéneamente en los límites de grano o homogéneamente al interior del grano [178, 179]. La mayor parte de la literatura reporta la formación de la fase Laves en los aceros 9-12%Cr martensítico/ferríticos como una nucleación heterogénea en los límites de grano. En contraste, muy pocas investigaciones han reportado la nucleación homogénea de la fase Laves al interior del grano [48, 163]. Es claro que la barrera energética para la nucleación al interior del grano fue disminuida producto de la presencia de las partículas ricas en Cu, las que actúan como centros de nucleación, no obstante, la velocidad de nucleación al interior del grano debe ser de varios órdenes de magnitud inferior a la velocidad de nucleación en el límite de grano [78, 90]. Por otro lado, la gran estabilidad cinética de la fase Laves formada al interior del grano sugiere una baja velocidad de crecimiento y/o engrosamiento, probablemente debido a la baja velocidad de difusión de los elementos formadores de esta partícula, Si y W, al interior del grano [170, 176]. Por el contrario, los datos experimentales sugieren que la alta velocidad de crecimiento inherente a las partículas formadas en los límites de grano sea asistida por la difusión a lo largo del límite de grano [47, 92]. De lo descrito anteriormente, se sugieren dos mecanismos de engrosamiento de la fase Laves según el sitio de nucleación: i) velocidad de engrosamiento de la fase Laves, formada en los límites de grano, relativamente alta producto de la mayor movilidad atómica del W y Si en el límite de grano, ii) velocidad de engrosamiento de la fase Laves, formada al interior del grano, relativamente lenta producto del bajo coeficiente de difusión del W y Si en la red cristalina cubica centrada en el cuerpo de la matriz martensítico/ferrítica.

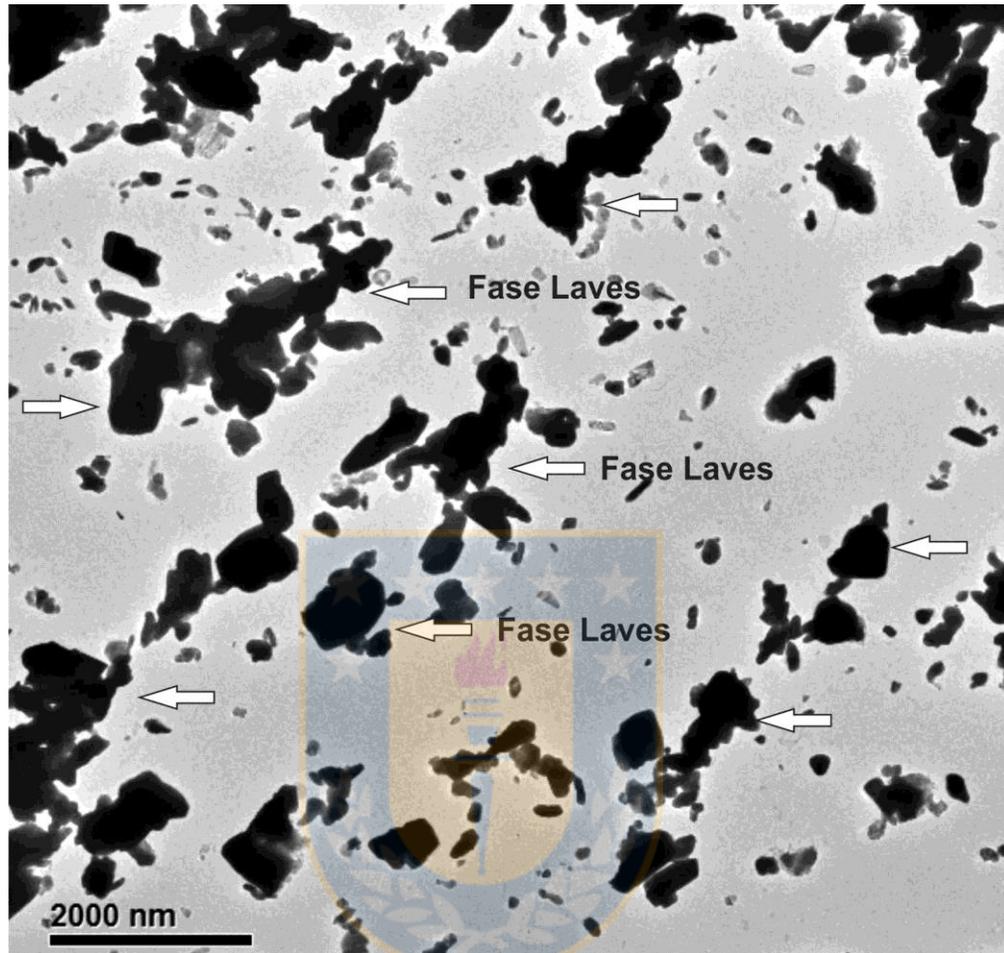


Fig. 58: Imagen de la aleación 12CrWTaCo sometida a un recocido isotérmico a 650°C durante 8760 h. Se muestra la distribución de la fase Laves para este tiempo de exposición a 650°C. Fuente: Elaboración propia.

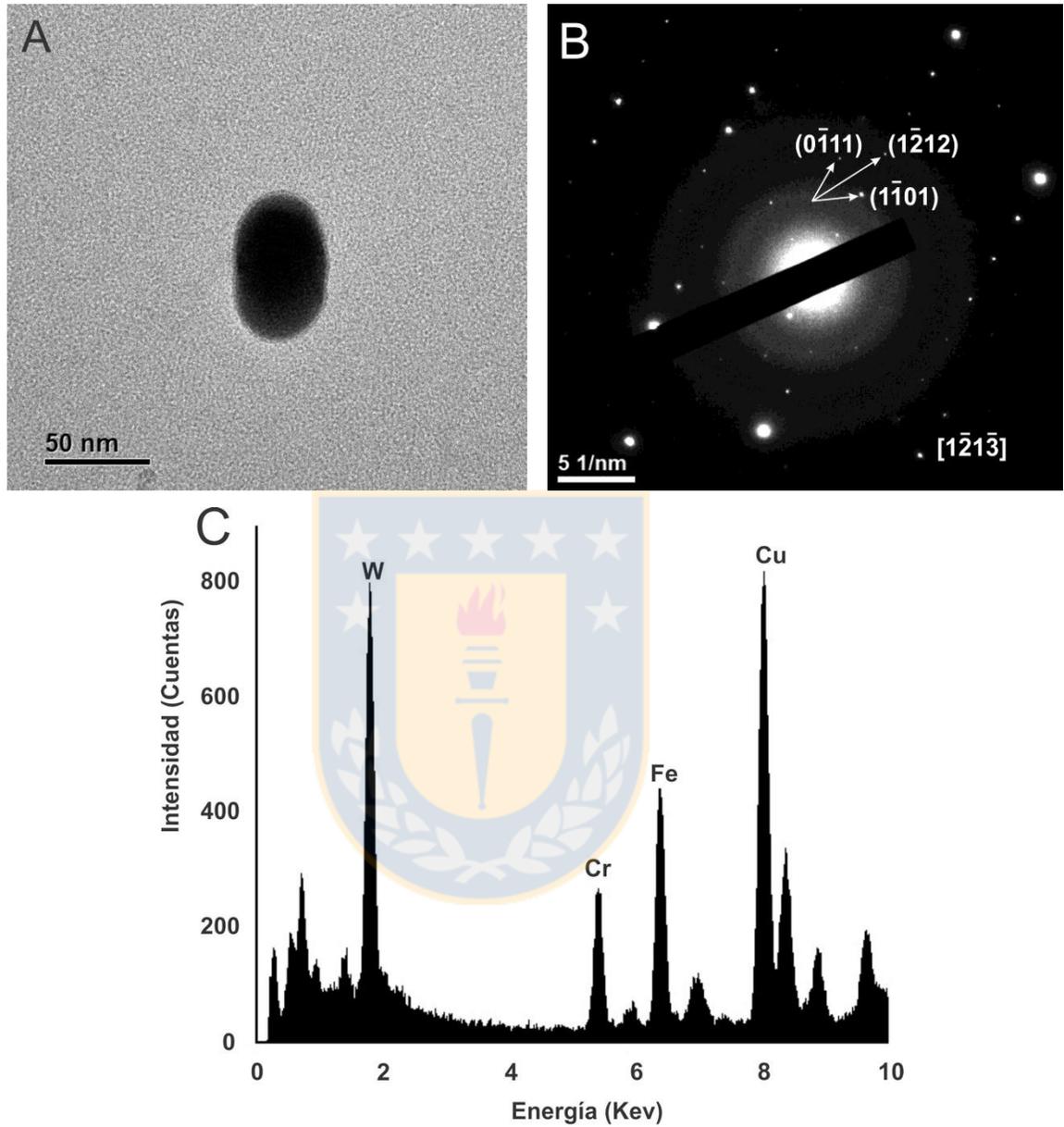


Fig. 59: Imagen de METB de la aleación 12CrWTaCo recocida isotérmicamente a 650°C por 8760 h. A) Fase Laves, B) Patrón de difracción correspondiente a una estructura cristalina hexagonal compacta, C) Análisis de la composición química (patrón EDS). Fuente: Elaboración propia.

Con el fin de complementar la caracterización de la fase Laves mostrada en la fig. 59A, se recurrió a la microscopía electrónica de alta resolución. En la fig. 60 se muestran los resultados obtenidos, el patrón de difracción de la fig. 60B se obtuvo mediante transformada de Fourier (FFT). Mediante esta fue posible trabajar los planos característicos individualmente mediante la transformación inversa de Fourier, los resultados se anexan en la fig. 60C. En resumen, la magnitud de los vectores principales coincide con los planos  $(1\bar{1}01)$ ,  $(0\bar{1}11)$  y  $(10\bar{1}0)$ , correspondiente a la estructura hexagonal compacta de la fase Laves, a su vez, los ángulos medidos entre ellos coinciden con el ángulo teórico calculado según la ecuación 84.

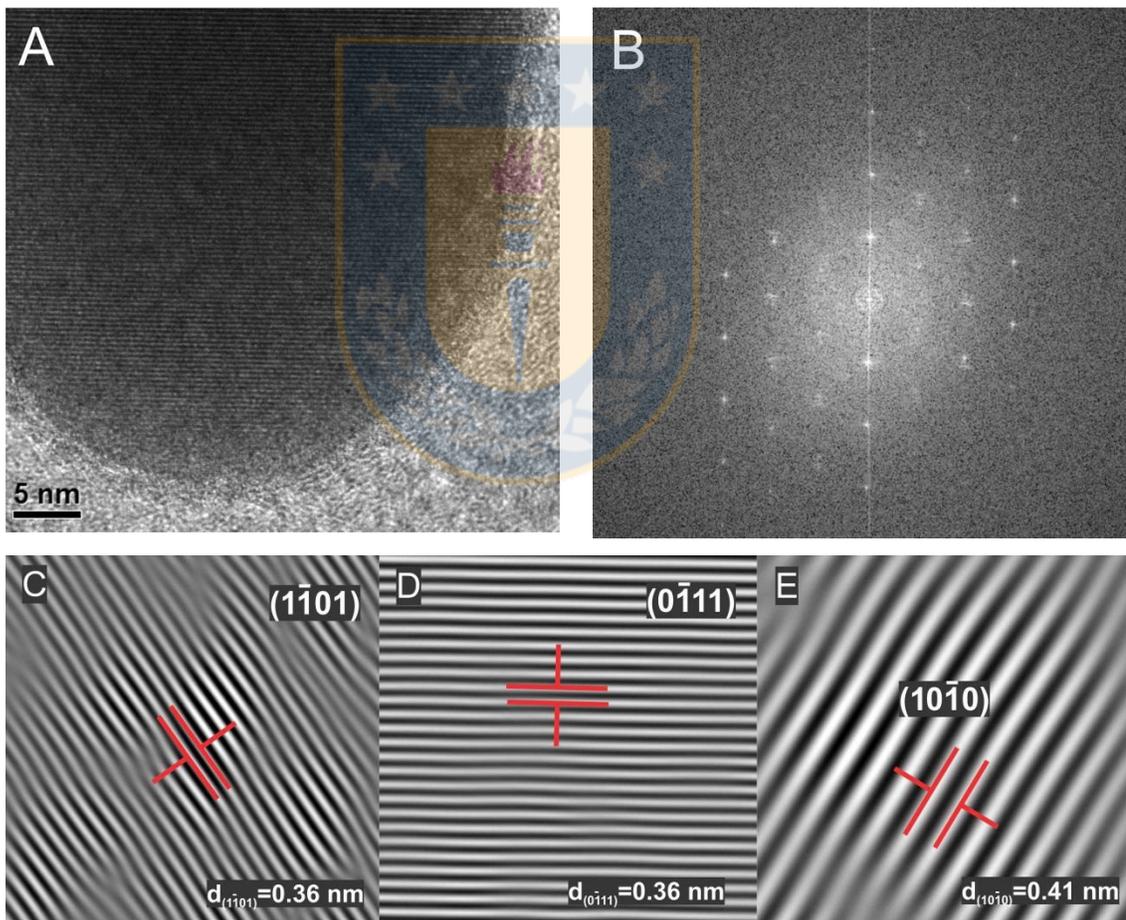


Fig. 60: Imagen de METAR aleación 12CrWTaCo a 650°C/8760 h. A) Imagen de alta resolución fase Laves, B) Patrón de difracción de la partícula obtenido por FFT, C) Transformación FFT de planos  $(1\bar{1}01)$ ,  $(0\bar{1}11)$  y  $(10\bar{1}0)$ . Fuente: Elaboración propia.

La transformación de fase de los precipitados Ta-MX en fase Z se investigó mediante el análisis de la evolución de la composición química de las partículas extraídas mediante replicación en carbono para muestras sometidas a recocido isotérmico durante 1488 h y 8760 h a 650°C. Los resultados indicaron la presencia de partículas Ta-MX, híbridas MX/Z y fase Z para la muestra de 1488h con un predominio de la fase Z en frecuencia (ver tabla 20). Por el contrario, en la muestra recocida durante 8760 horas no se encontró ninguna partícula Ta-MX y la transformación en fase Z está casi completada; ya que se observaron algunas partículas híbridas MX/Z. La identificación de la fase Z se realizó mediante análisis EDS y considerando la relación  $[Cr] + [Fe] \approx 1,3 [Ta]$  (solo los elementos metálicos fueron considerados) [45, 115]. Por otro lado, los análisis químicos se complementaron con la identificación de la estructura cristalina de los precipitados mediante la indexación de los patrones de difracción obtenidos para varias partículas. En la figura 61A, se muestra una zona de la réplica de carbono de la muestra recocida durante 8760 horas, la cual se utilizó para la identificación de la fase Z y Laves. En general, la mayor parte de los precipitados Ta-MX alcanzaron la composición química y la estructura cristalina tetragonal de la fase Z. De hecho, el análisis del patrón de difracción en la figura 61B confirma una estructura cristalina tetragonal pura, acorde a la correspondiente a la fase Z, con un parámetro de red  $a = 0.296 \text{ nm}$  y  $c = 0.739 \text{ nm}$  [44, 117]. Es probable que esta partícula (fase Z) se halla formado a partir de un carbonitruro Ta(C, N) preexistente en el interior del grano [45, 46].

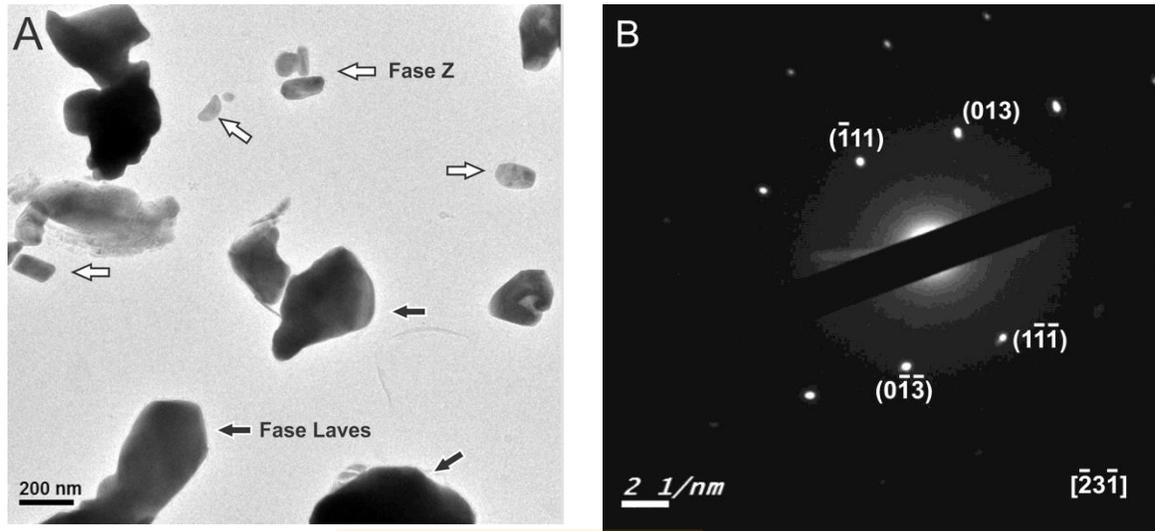


Fig. 61: Imagen de MET correspondiente a una réplica de carbono extraída de la aleación 12CrWTaCo recocida isotérmicamente a 650°C durante 8760 h: A) Fase Z (flechas blancas) y Laves (flechas negras), B) Patrón de difracción fase Z (CrTaN). Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, en la Fig. 62B el patrón de difracción tomado de la partícula encerrada en un círculo en la Fig. 62A, muestra una estructura cristalina tetragonal coincidente con la de la fase Z y de composición química anexada en la Fig. 62C. En este caso, la indexación del patrón de difracción se llevó a cabo considerando el parámetro de red postulado por P. Ettmayer,  $a = 0.425 \text{ nm}$  y  $c = 0.733 \text{ nm}$  [119, 120], además se puede observar un fuerte spot (superposición) del plano  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  [126]. La interpretación de esto se puede relacionar a una traza residual de la estructura cúbica Ta-MX debido a alguna región en la partícula que no se ha transformado. De hecho, la familia de planos  $\{111\}$  de la estructura cristalina TaC/FCC tiene un espaciado  $d_{hkl}$  similar con la familia de planos  $\{111\}$  de la estructura cristalina tetragonal reportada por P. Ettmayer [117, 123-126], 0.263nm y 0.278 nm, respectivamente. Esto sugiere dos cosas; i) el tamaño de partícula de Ta-MX puede afectar a la transformación de la fase Z y ii) los carburos de TaC tienen una cinética de transformación diferente de los carbonitruros Ta(C,N) [180].

En efecto, es probable que la mayoría de las partículas híbridas encontradas a las 8760 h de recocido isotérmico posean un núcleo TaC y una carcasa rica en Cr.

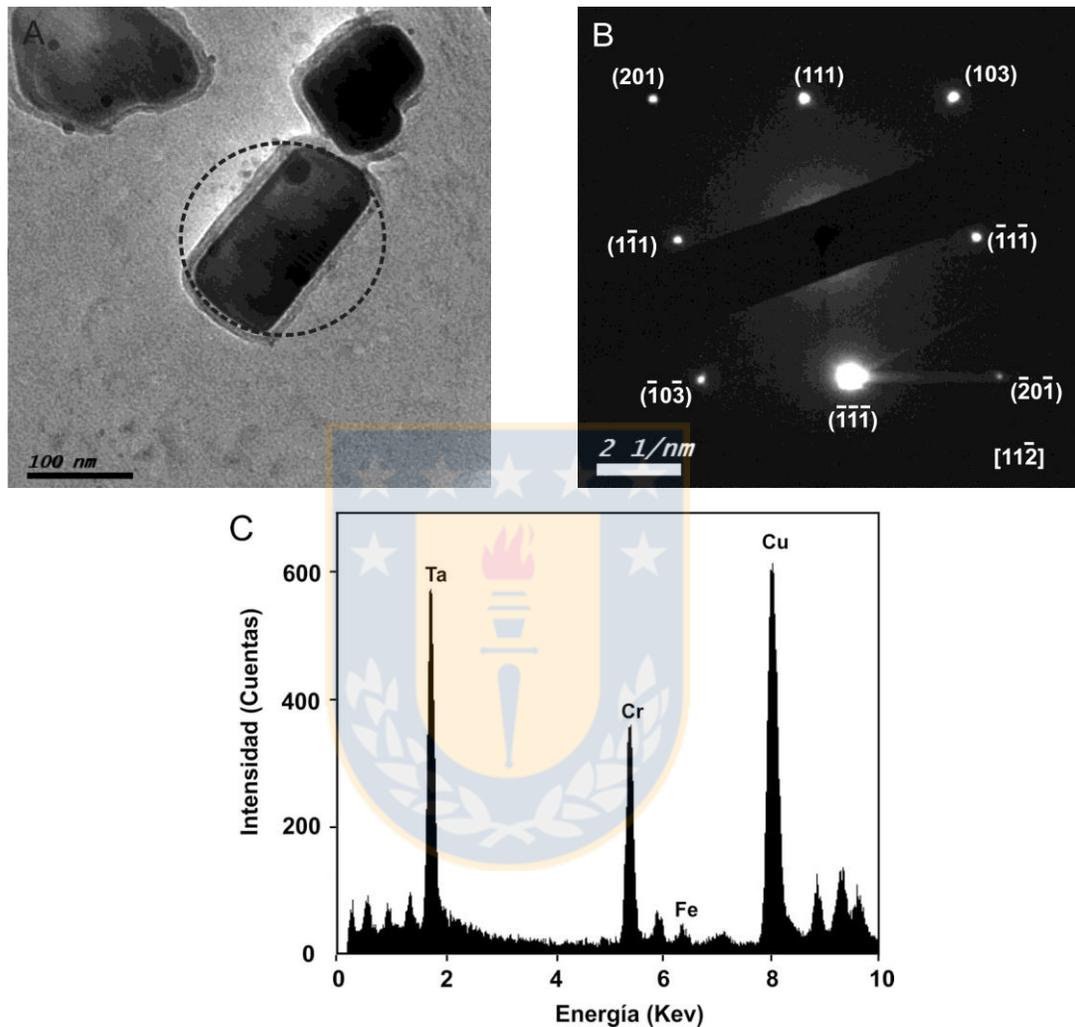


Fig. 62: A) Imagen de una partícula CrTaN-Fase Z encontrada mediante MET sobre una réplica de carbono extraída de la aleación 12CrWTaCo recocida isotérmicamente a 650°C durante 8760 h, B) Patrón de difracción de la partícula encerrada en A, C) Patrón EDS. Fuente: Elaboración propia.

Lo expuesto anteriormente, se confirma con los datos experimentales incorporados en la fig. 63. Durante el análisis de la transformación de los precipitados Ta-MX en fase Z, se encontraron varias partículas similares a la mostrada en dicha figura. Si bien, estas tienen una composición química similar a la fase Z, el patrón de difracción

correspondiente a esta partícula no coincide con el correspondiente a una estructura tetragonal, en efecto, la indexación fue solo posible cuando se consideró una estructura cristalina cubica centrada en las caras con un parámetro cristalino  $a = 0.455 \text{ nm}$ , correspondiente al carburo TaC [181]. Los datos experimentales sugieren, que los carburos TaC se transforman en Z, mediante la difusión de Cr y N hacia la interface formando un revestimiento de CrTaN y conservando en el núcleo la estructura correspondiente al carburo TaC [125, 133].

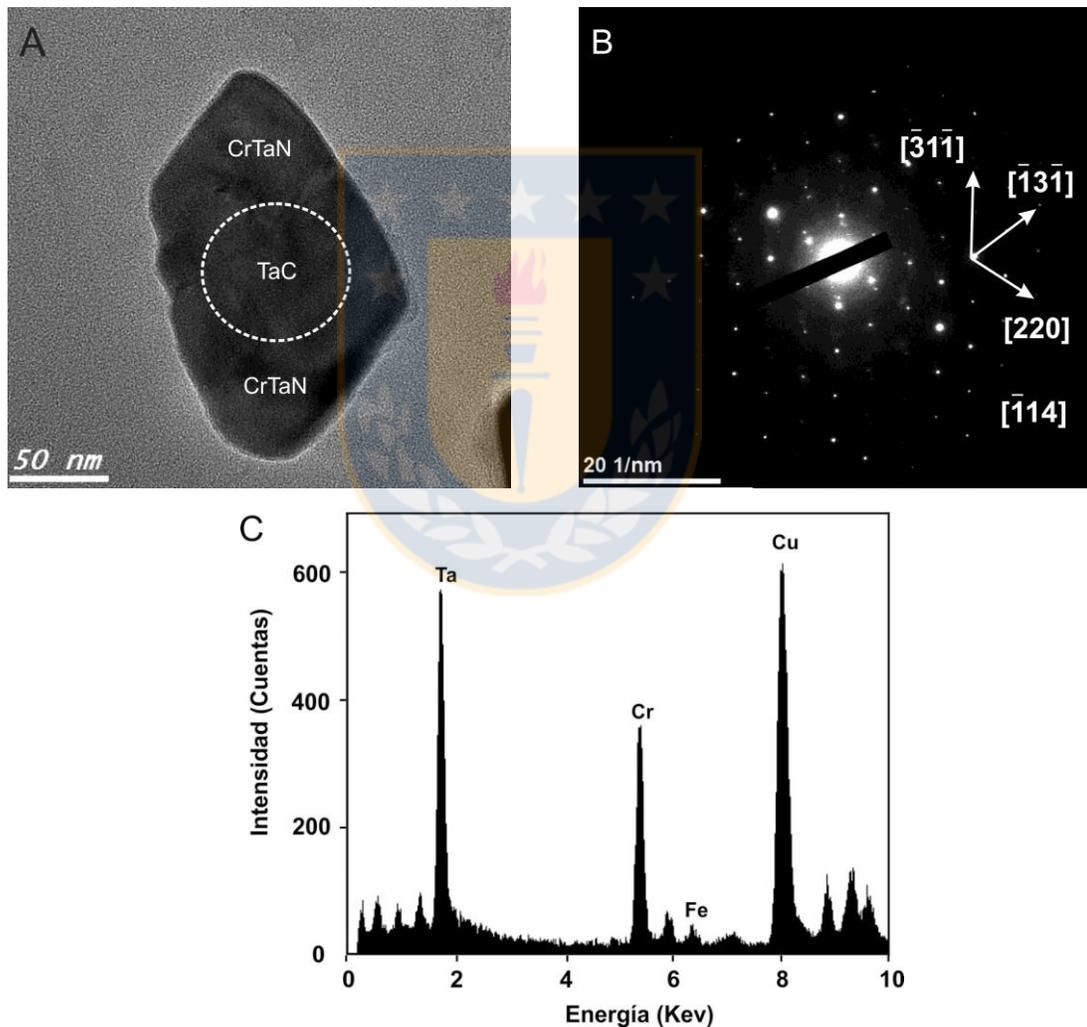


Fig. 63: A) Imagen MET sobre una réplica de carbono de la aleación 12CrWTaCo a 650°C/8760h, en la cual se observa un carburo TaC transformado en fase Z, B) Patrón de difracción de la partícula encerrada, C) Patrón EDS. Fuente: Elaboración propia.

#### 9.4 Ensayos de termofluencia

Con el fin de evaluar el comportamiento en termofluencia de la aleación diseñada 12CrWTaCo, se realizaron varios ensayos a carga constante sobre probetas estandarizadas. Los resultados obtenidos se incorporaron en las figuras 64, 65 y 66 como gráficos deformación (%) v/s tiempo (horas). En la fig. 64 se puede observar el comportamiento en fluencia térmica de la aleación a 650°C para dos cargas 103 kg (81 MPa) y 144 kg (112 MPa), los tiempos de ruptura para cada ensayo fueron de 3621 h y 1261 h, respectivamente. Por otro lado, en la fig. 65 se anexan los resultados obtenidos para los ensayos a carga constante de 152 kg (119MPa) y 167 kg (130 MPa), cuyos tiempos de ruptura fueron de 475 h y 383 h. En el caso de los ensayos a 191 kg (148 MPa), 252 kg (197 MPa) y 216 kg (172 MPa), las probetas fallaron a tiempos de ruptura de 1121 h, 591 h y 512h, respectivamente (fig. 66). En general, los resultados indican la gran resistencia de la aleación 12CrWTaCo endurecida por precipitación de fase Laves y partículas Ta-MX incluso para un esfuerzo de axial (tracción) de 197 MPa. Sin embargo, esto solo es reproducible para altas velocidades de deformación, es decir, ensayos cortos de fluencia térmica. En efecto, para el ensayo de fluencia térmica a 80.61MPa el tiempo de ruptura de la probeta es bastante bajo producto de una rápida degradación microestructural. En los aceros martensítico/ferríticos una rápida transición entre la etapa primaria de la termofluencia hacia la terciaria, se atribuye principalmente a un rápido crecimiento de la microestructura de subgrano [4-12]. Esto, ocurre cuando las fases secundarias encargadas de estabilizar la microestructura martensítico/ferrítica tienen una rápida velocidad de crecimiento, engrosamiento o sufren algún tipo de transformación de fases [92, 128]. A partir de esto, es lógico atribuir la rápida degradación microestructural a el rápido crecimiento de la fase Laves y/o a la transformación de los precipitados Ta-MX en fase Z [23, 24]. Una evaluación de los datos experimentales obtenidos de los recocidos isotérmicos a 650°C junto a los ensayos en termofluencia y la comparación con aleaciones comerciales (T/P91 y T/P92) harán posible aclarar la rápida transición desde la etapa primaria hacia la terciaria. Aunque los resultados en termofluencia de la aleación no fueron los esperados, importantes avances

con respecto al entendimiento de la cinética de precipitación de la fase Laves y Z-(CrTaN) se lograron.

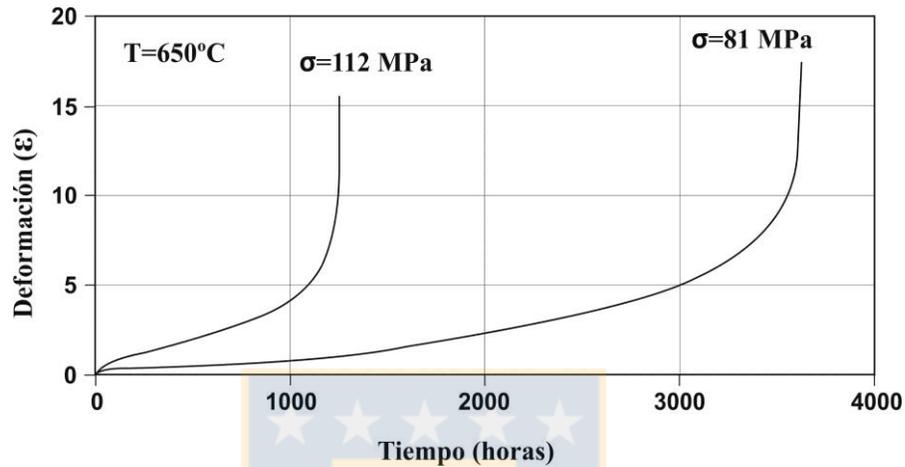


Fig. 64: Ensayos de termofluencia de la aleación 12CrWTaCo a 650°C a cargas constantes de 103 kg (81 MPa) y 144 kg (112 MPa). Fuente: Elaboración propia.

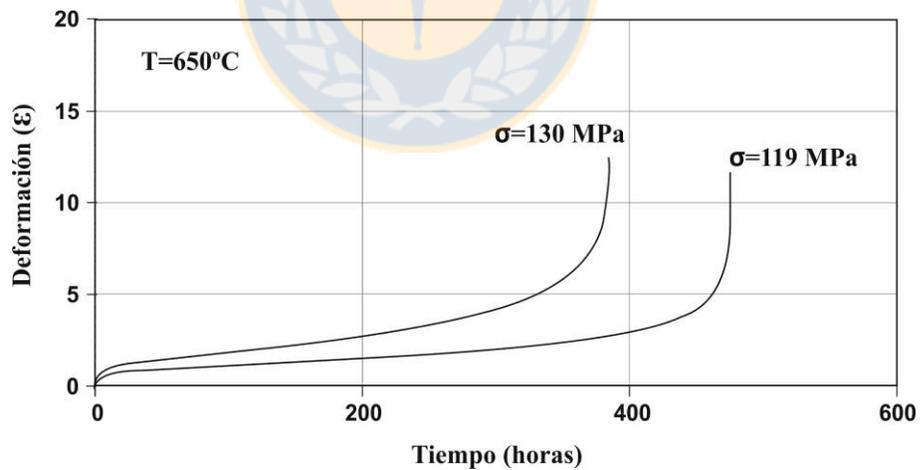


Fig. 65: Ensayos de termofluencia de la aleación 12CrWTaCo a 650°C a cargas constantes de 152 kg (119 MPa) y 167 kg (130 MPa). Fuente: Elaboración propia.

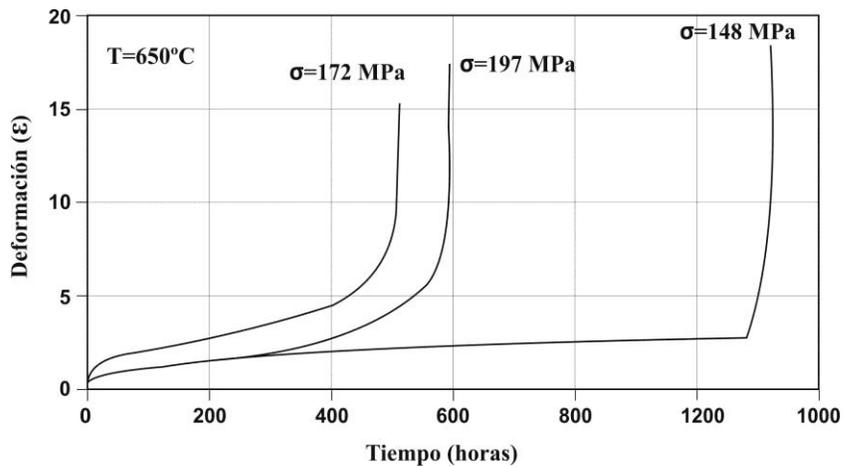


Fig. 66: Ensayos de termofluencia de la aleación 12CrWTaCo a 650°C a cargas constantes de 191 kg (148 MPa), 252 kg (197 MPa) y 216 kg (172 MPa). Fuente: Elaboración propia.

Con el fin de complementar los análisis de termofluencia a 650°C, en la fig. 67 se agregaron las curvas tasa de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) v/s deformación ( $\epsilon$ ). A partir de esta grafica es posible obtener la velocidad mínima de deformación a la cual ocurre la transición desde la etapa primaria de la termofluencia a la terciara. Cabe recalcar, que el estado estacionario no es característico de las aleaciones 9-12%Cr resistentes a la fluencia térmica, esto producto de que no existe un equilibrio entre la generación y aniquilación de dislocaciones [10, 11]. En efecto, en los aceros martensítico/ferríticos la resistencia a la termofluencia es una combinación entre el endurecimiento por precipitación y límites de interfase (subgrano). La exposición a altas temperaturas, esfuerzo y tiempo de permanencia produce el engrosamiento de partículas y/o transformaciones de fases, con lo cual se pierde el efecto de anclaje sobre la microestructura de subgrano [42, 60]. El límite de subgrano es una condición metaestable ya que aumenta la energía de superficie del sistema, es por esto que frente a la ausencia del efecto de anclaje o arrastre por parte de fases secundarias, la recuperación de esta es inevitable. Este fenómeno de degradación de la estructura de subgrano no genera las condiciones necesarias para que exista un equilibrio entre la

generación y aniquilación de dislocaciones, por lo cual no existe el estado estacionario de la fluencia térmica. La fig. 67 muestra el efecto de aumentar la carga sobre la velocidad de deformación mínima, es claro que esta aumenta al incrementarse la carga utilizada durante el ensayo a 650°C. La velocidad mínima de deformación esta descrita por la siguiente ecuación [5]:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n d^p D \quad (86)$$

Donde  $\dot{\epsilon}_0$  es una consante característica del material,  $d$  es el tamaño de grano,  $p$  es el exponente del tamaño de grano,  $D$  el coeficiente de difusión,  $\sigma$  el esfuerzo aplicado y  $n$  el exponente del esfuerzo. Este último está relacionado con el tipo de mecanismo que controla la termofluencia es decir: i) difusión de volumen (Nabarro-Herring), ii) difusión en el límite de grano, iii) fluencia térmica controlada por dislocaciones y difusión de volumen y iv) fluencia térmica controlada por dislocaciones y difusión de conducto [5, 12].

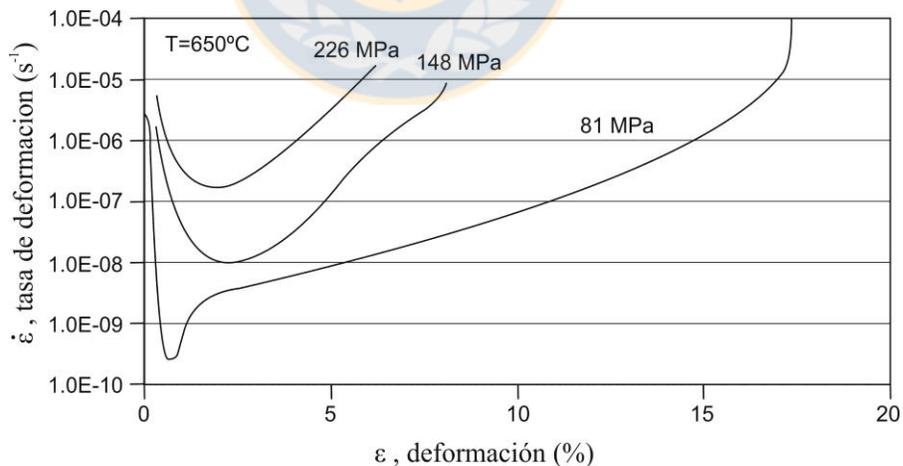


Fig. 67: Curva tasa de deformación v/s deformación para la aleación 12CrWTaCo obtenida de los ensayos de termofluencia a 650°C a carga constante. Fuente: Elaboración propia.

Los ensayos de termofluencia fueron realizados a temperatura constante y cargas variables, por lo cual de la ecuación 86 el término asociado a la difusión se puede considerar como constante. Además, el tamaño de grano ( $d$ ),  $\dot{\epsilon}_0$  y el exponente del tamaño de grano ( $p$ ) son términos constantes. En este contexto y al aplicar logaritmo natural a la ecuación 86, es posible obtener gráficamente el valor del exponente del esfuerzo como se muestra en la fig. 68. La pendiente de la curva  $\ln(\dot{\epsilon})$  v/s  $\ln(\sigma)$  corresponde al exponente del esfuerzo, el cual tiene un valor de 5 en este caso, sugiriendo que el mecanismo que controla la termofluencia en la aleación 12CrWTaCo es la de alta temperatura, es decir, por dislocaciones [5]. Investigaciones en torno al valor del exponente del esfuerzo en los aceros P91 y P92, indican que el movimiento de dislocaciones es el mecanismo que controla la fluencia térmica a 650°C, similar a lo encontrado en este estudio para el acero 12CrWTaCo [182].

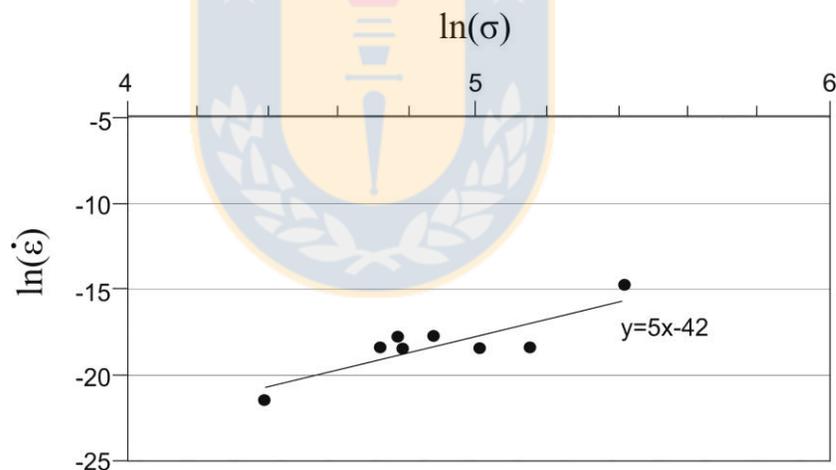


Fig. 68: Curva  $\ln(\dot{\epsilon})$  v/s  $\ln(\sigma)$  para la aleación 12CrWTaCo obtenida de los ensayos de termofluencia a 650°C. Fuente: Elaboración propia.

Con el fin de comparar y generar un mejor análisis de los resultados obtenidos para el comportamiento de la aleación 12CrTaCo en condiciones de termofluencia a 650°C, también se anexaron datos experimentales correspondientes a las aleaciones comerciales ASTM A335 Gr. P91 y P92 en similares condiciones (fig. 69) [44, 163]. A partir de la figura, es posible observar que la aleación 12CrWTaCo tiene un mejor comportamiento

en termofluencia a cargas superiores a los 105 MPa que los aceros P91 y P92. En efecto, la resistencia a la termofluencia para un tiempo de ruptura de 1000 h es un 47% superior para la aleación 12CrWTaCo. Sin embargo, para mayores tiempos de exposición la resistencia a la fluencia térmica decae drásticamente, inclusive por debajo del esfuerzo de ruptura de las aleaciones T/P91 y T/P92. Aunque se consiguió una buena dispersión y alta fracción volumétrica de partículas Ta-MX durante al recocido de precipitación a 780°C/2h, en conjunto con una alta cinética de precipitación de la fase Z, durante los análisis de la evolución de las partículas en el recocido isotérmico a 650°C se observó una alta velocidad de engrosamiento de la fase Z (véase tabla 19). Similares resultados obtuvo H. K. Danielsen et al. [44] durante investigaciones de la velocidad de transformación de los nitruros TaN en fase Z en aleaciones martensítico/ferríticas con contenidos de Cr de un 12% y contenidos de C de 0.005% [45, 180]. Investigaciones posteriores mediante microscopia electrónica de alta resolución de la interface TaN/Matriz, mostraron que tanto los precipitados TaN y la fase Z (CrTaN) están envueltos en una capa amorfa de unos pocos nm de espesor [46]. Es factible que esta envoltura de carácter amorfo posea una alta energía de interface, promoviendo la alta velocidad de precipitación y engrosamiento de la fase Z (CrTaN). Si bien la aleación diseñada (12CrWTaCo) contiene un alto contenido de C, lo que promueve la formación de partículas Ta-MX del tipo TaC (carburos), Ta(C,N) y probablemente también nitruros TaN, es posible que la alta velocidad de engrosamiento de la fase Z sea producto de una alta energía de interface característica de la generación de una intercara amorfa entre la fase Z y la matriz martensítico/ferrítica. También, se sugiere que la presencia de carburos TaC de gran tamaño, los cuales posteriormente se transforman en Z, aceleran la velocidad de engrosamiento de partículas en la aleación diseñada.

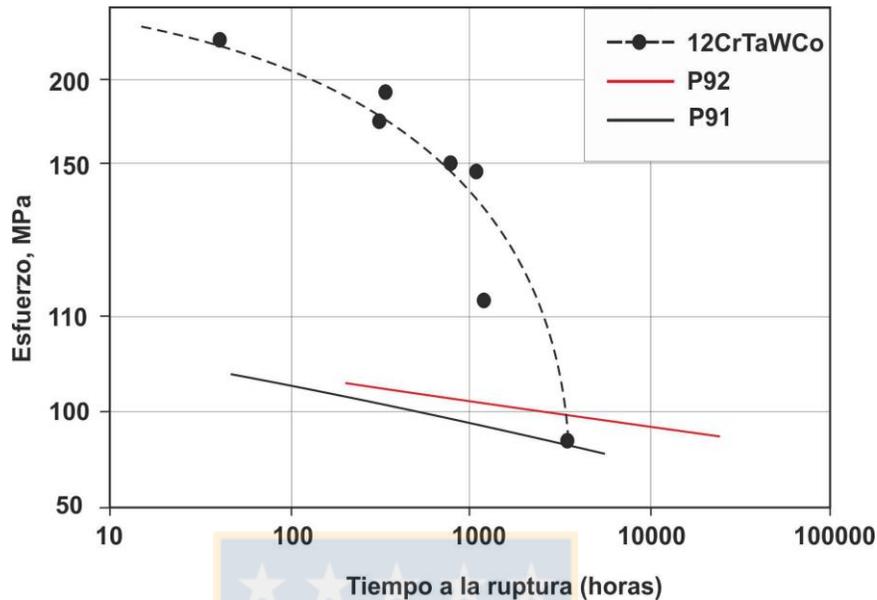


Fig. 69: Resultados de los ensayos de termofluencia a 650°C para la aleación 12CrTaWCo, en el gráfico se muestra el tiempo de ruptura para las distintas cargas utilizadas. Además, se anexa el comportamiento a 650°C de los aceros ASTM A335 gr. P91 y P92 a modo de comparación [44, 163].

Los resultados anteriores pueden apreciarse de mejor forma en las imágenes obtenidas en microscopía electrónica de transmisión anexadas en la fig. 70A y 70B. Si bien, el engrosamiento de partículas se produce mediante la disolución de las partículas con mayor potencial químico en la interface (partículas más pequeñas), para que subsiguientemente, los elementos que la componían difundan hacia las partículas más grandes de mayor estabilidad termodinámica. En la fig. 70 se observa como partículas de fase Z en contacto directo se fusionan entre sí, en efecto este mecanismo se ha observado en otras aleaciones 12%Cr martensítico/ferríticas debido a la presencia de partículas del tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$  [115, 183]. En el caso de la fase de Laves se observó un comportamiento similar, a pesar de que se precipita con un tamaño de partícula relativamente pequeño tras el recocido de precipitación (192 nm) esta partícula alcanza rápidamente un radio medio de 401 nm a las 8760 h de exposición a 650°C. En efecto, investigaciones en torno de la cinética de crecimiento de la fase de Laves en aceros

12%Cr resistentes a la fluencia térmica llevados a cabo por O. Prat et al. [47, 48] sugieren que la fase Laves tiene una alta energía de interfacial de  $0.60 \text{ J/m}^2$  producto de la formación de una interface incoherente entre el precipitado y la matriz. Por lo tanto, es de esperar una alta tasa de crecimiento para la fase de Laves, lo cual en conjunto con una alta tendencia a formar aglomerados por parte de este intermetálico, indican que su contribución al endurecimiento por precipitación es escasa [9, 168].

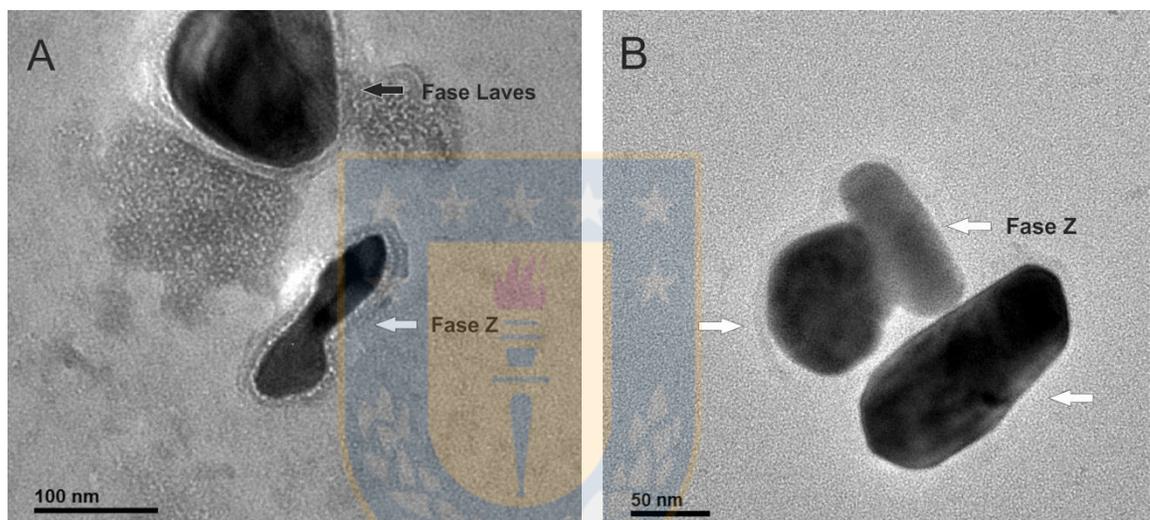


Fig. 70: Engrosamiento de la fase Z a  $650^\circ\text{C}$ , las imágenes fueron obtenidas las muestras sometidas a un recocido isotérmico durante 8760 h. A) Fase Z (flechas blancas) y fase Laves (flechas negras). B) Fase Z (flechas blancas).

Los resultados anteriores se ratifican mediante los cálculos correspondientes al esfuerzo umbral (Orowan) necesario para que una dislocación traspase la barrera al deslizamiento de estas introducida por la presencia de fases secundarias dispersas en la matriz [12, 184]. Los valores calculados mediante los datos experimentales correspondientes al diámetro medio de partículas obtenidas durante el recocido isotérmico se anexan en la tabla 21. En esta se puede ver que la mayor contribución al endurecimiento por precipitación es producto de la formación de las partículas Ta-MX del tipo carbonitruro, mientras que la fase Laves aporta un escaso reforzamiento de la matriz [10, 44]. Ya a partir de los 2 meses de recocido isotérmico a  $650^\circ\text{C}$  y producto de la transformación de

las partículas Ta-MX en Z, el esfuerzo Umbral cae drásticamente a valores similares a los producidos por la fase Laves. Acorde a esto, es de esperar que la drástica caída de la resistencia a la fluencia térmica de la aleación 12CrW-Ta-Co este mayormente relacionada con la precipitación de la fase Z más que con la alta velocidad de crecimiento de la fase Laves. Por otro lado, a modo de comparación se anexaron los valores del esfuerzo Umbral correspondiente al carburo  $M_{23}(C,B)_6$ , calculados con los datos cinéticos obtenidos en la aleación 10.5CrWVNb. Al analizar los resultados se corrobora la importancia de esta partícula en la resistencia a la fluencia térmica, debido a la alta estabilidad cinética de este precipitado el esfuerzo Umbral producido por la presencia de esta partícula en la matriz martensítico/ferrítica se mantiene relativamente constante durante extensos periodos de tiempo a 650°C, fijando la microestructura de subgrano y el deslizamiento de dislocaciones libres [5, 19].

Finalmente, la precipitación de la fase de Laves después del recocido de precipitación a 780°C/2h puede alcanzarse mediante la adición de W y Cu mientras que una alta cinética de precipitación de la fase Z a 650°C puede lograrse mediante la adición de Ta e impedir la formación de carburos  $M_{23}C_6$  [45, 163]. Sin embargo, no fue posible lograr el mismo comportamiento de los aceros comerciales ASTM A335 Gr. P91 y P92, producto de que tanto la fase Laves y Z presentan altas tasas de crecimiento y engrosamiento. Por lo tanto, no se puede evitar la degradación de la microestructura durante la exposición a la fluencia térmica a 650°C, debido principalmente a la drástica pérdida del reforzamiento de la matriz otorgado por los precipitados Ta-MX al transformarse en Z. De acuerdo a esto se puede inferir que en los aceros P92, los carburos  $M_{23}(C, B)_6$  son una pieza clave en el reforzamiento de la matriz y la resistencia a la fluencia térmica debido a alta estabilidad cinética, lo cual evita la recuperación de la microestructura de subgrano. Por último, los intentos de aumentar la resistencia a la fluencia de aceros resistentes a la fluencia de 9-12% Cr a 650°C/100MPa tienen un futuro incierto si se consideran tan solo la fase Laves y Z como principales partículas de refuerzo [44, 180-184].

Tabla 21. Estrés Umbral (Orowan) producido por cada precipitado en la aleación 12CrTaWCo, calculado mediante datos experimentales (diámetro medio de partícula).  $\sigma_{or} = \frac{0.8Mgb}{\lambda}$ , siendo M el factor de Taylor e igual a 3, G el módulo de cizalladura del acero 12%Cr (63750 MPa), b el vector de Burger (0.287 nm) y  $\lambda$  el espaciado entre partículas (calculado con el diámetro medio de partículas) [5, 12].

Fase	Fracción Volumétrica	Diámetro Medio (nm)			Esfuerzo de Orowan (MPa)		
		0 meses	2 meses	1 año	0 meses	2 meses	1 año
Laves	2.42	196	300	401	49	32	24
Ta(C,N)	0.28*	30	-	-	107	-	-
TaC	0.6	137	138	-	38	38	-
Z	0.28	-	80	143	-	40	22 (47)**
$M_{23}(C,B)_6$ ***	2	79	80	92	109	107	95

\* La fracción volumétrica corresponde al precipitado de equilibrio fase Z.

\*\* Se calculó el esfuerzo Umbral considerando la fracción de equilibrio correspondiente a la fase Z (0.28), y considerando la completa transformación de los precipitados Ta-MX en Z (0.88).

\*\* Los carburos  $M_{23}(C,B)_6$  no son estables para la aleación 12CrTaWCo, sin embargo, fueron anexados a modo de comparación.

## 9.5 Conclusiones para el acero 12%Cr investigado

Se diseñó un acero martensítico/ferrítico con un contenido de 12.9% de Cr con el fin de obtener fase Laves y Z después del recocido de precipitación a 780°C y 2 h. Para ello se realizaron modelaciones termodinámicas de la precipitación de la fase Laves y Z, lo cual fue corroborado mediante el estudio microestructural de la aleación en microscopía electrónica de transmisión. El uso de esta herramienta permitió investigar la nucleación y crecimiento de la fase Laves. También, se investigó la cinética de transformación a

650°C de los precipitados Ta-MX en fase Z. Las conclusiones de este estudio se resumen de la siguiente manera:

- La precipitación de la fase de Laves puede tratarse como un proceso de nucleación, donde mediante el aumento de la fuerza impulsora y el número de sitios de nucleación disponibles por unidad de volumen se puede lograr la formación de la fase Laves a altas temperaturas. De hecho, añadiendo un 3.8% de W y un 1.0% de Cu la estabilidad de la fase Laves se eleva hasta temperaturas de alrededor de los 1000°C. En efecto, la precipitación de la fase de Laves después del recocido de precipitación a 780°C y 2 h se logró con un tamaño medio de partícula de 196 nm.
- La identificación de la fase de Laves se realizó mediante estudios de la composición química (EDS) y estructura cristalina (Patrón de difracción) mediante microscopía electrónica de transmisión. Los resultados indican la típica estructura cristalina hexagonal compacta, mientras que los elementos identificados mediante EDS indican una fase Laves del tipo  $(\text{Fe, Cr})_2\text{W}$ .
- La evolución del tamaño medio de partícula de la fase Laves en condiciones de recocido isotérmico a 650°C durante 2 meses (1488 h) y 1 año (8760 h), fue investigada mediante microscopía electrónica de transmisión. Los resultados indican un rápido aumento del tamaño medio de partícula desde los 196 nm hasta los 401 nm a las 8760 h de exposición a 650°C. Esto sugiere una alta tasa de crecimiento para la fase Laves, debido a la formación de una interface incoherente entre el precipitado y la matriz martensítico/ferrítica (intercara altamente móvil).
- La transformación de las partículas Ta-MX en fase Z fue minuciosamente estudiada mediante el análisis de la evolución de la composición química de estas partículas durante el recocido de precipitación e isotérmico. Los análisis de la composición química solo se enfocaron en los elementos metálicos (Cr, Fe y Ta). Posterior al recocido de precipitación a 780°C/2h fue posible identificar precipitados Ta-MX y partículas

híbridas Ta-MX/Z confirmando que la precipitación de la fase Z comienza durante el recocido de precipitación. Para esta etapa no se encontró fase Z.

- La transformación de las partículas Ta-MX en Z fue seguida a 1488 horas de exposición a 650°C, mediante el análisis de la composición química y clasificando en Z a las partículas cuyos elementos metálicos se encuentren en la siguiente proporción  $[\text{Cr}] + [\text{Fe}]/[\text{Ta}] \approx 1.3$ . Según esta condición fue posible confirmar la transformación de alrededor de un 70% de las partículas Ta-MX en fase Z.

- A 1 año de recocido isotérmico a 650°C, la transformación de las partículas Ta-MX se completa parcialmente en un 93%, el resto se encuentra como partículas híbridas Ta-MX/Z. El análisis del patrón de difracción de los precipitados confirma una estructura cristalina tetragonal similar a la fase CrNbN-Z de los aceros austeníticos.

- La aleación posee una alta velocidad de precipitación de la fase Z, sin embargo, también se encontró que estas partículas poseen un alta velocidad de engrosamiento, producto de la formación de una interface amorfa entre el precipitado y la matriz martensítico/ferrítica. La formación de este tipo de interface produce un efecto similar al derivado de la formación de una interface incoherente. Se pudo observar que la fase Z engrosa rápidamente desde los 30 nm hasta los 143 nm.

- Se encontró que todas las partículas Ta-MX se transformaron en Z al cumplirse 1 año de recocido isotérmico a 650°C. Esto indica que tanto los carburos TaC, carbonitruros Ta(C,N) y nitruros TaN se transforman en Z. Sin embargo, su cinética de precipitación difiere.

- La drástica pérdida de la resistencia a la termofluencia de la aleación 12CrWTaCo está directamente relacionada con la precipitación de Z., Si bien se obtuvo una alta cinética de precipitación, el tamaño medio de partícula aumenta drásticamente hasta los 80 nm a los 2 meses de recocido isotérmico. Los cálculos del esfuerzo Umbral indican que para este tiempo de recocido, la mayor parte del endurecimiento por precipitación otorgado por los carbonitruros Ta(C,N) se ha perdido al formarse Z.

## 10. Conclusión final y perspectiva

El uso de programas computacionales como ThermoCalc, DICTRA y TC-PRISMA, ha permitido reducir notablemente los tiempos de investigación de aleaciones 9-12%Cr resistentes a alta temperatura (650°C). Por un lado, el método CALPHAD, núcleo del programa ThermoCalc, tiene una extensa trayectoria de alrededor de 40, y ha permitido el cálculo de variables termodinámicas en sistemas multicomponentes con gran precisión. Además, la implementación del programa DICTRA ha permitido introducir la variable tiempo, en la investigación de la cinética de sistemas multicomponentes. Sin embargo, el programa DICTRA solo permite la simulación de la etapa de crecimiento o engrosamiento de partículas, en este contexto, TC-PRISMA se destaca ya que permite simular las tres etapas fundamentales de la cinética de precipitación de fases secundarias: nucleación, crecimiento y engrosamiento.

Para la aleación 10.5%Cr, diseñada mediante ThermoCalc, se encontró que los carburos  $M_{23}(C,B)_6$ , estabilizados mediante la adición de B, presentan una baja velocidad de engrosamiento a 650°C. Estos resultados experimentales fueron complementados con simulaciones de la cinética de precipitación del carburo  $M_{23}(C,B)_6$ , mediante DICTRA y TC-PRISMA. Los modelos cinéticos obtenidos, relacionan la disminución de la velocidad de engrosamiento, netamente, a un cambio en las condiciones de la interface y/o en las difusividades. En efecto, mediante TC-PRISMA se logró simular con gran precisión el efecto del B, al considerar una energía de intercara de 0.3 J/m<sup>2</sup> y al disminuir la movilidad a lo largo del límite de grano (con el fin de cambiar la movilidad predeterminada por la base de datos MOBFE2). Por otro lado, se consiguió reproducir, con gran precisión, la cinética de precipitación (nucleación, crecimiento y engrosamiento) de la fase Laves en TC-PRISMA, considerando la segregación de Si y W, en los límites de grano, previo a la nucleación heterogénea de este precipitado. Si bien, fue posible simular el crecimiento de la fase Laves en DICTRA con una mayor exactitud, los resultados obtenidos en TC-PRISMA, tienen una mayor importancia relativa. Esto producto, principalmente, de la capacidad de este programa para reducir

drásticamente los tiempos de investigación relacionados con dos etapas fundamentales del diseño de aleaciones resistentes a la termofluencia: tratamientos térmicos y engrosamiento de partículas durante condiciones de servicio.

En el caso de la aleación 12%Cr, los esfuerzos se enfocaron en la obtención de una aleación con una alta velocidad de precipitación para la fase Laves y fase Z. En consecuencia, se recurrió a la modelación termodinámica, para la optimización de la fuerza impulsora para la formación de fase Laves durante el recocido de precipitación. Por otro lado, se obtuvo una alta cinética de precipitación para la fase Z, mediante la adición de Ta y Co. La adición de Ta promueve la formación del nitruro CrTaN (fase Z), con una velocidad de precipitación mucho mayor a la de los nitruros CrVN y CrNbN, mientras que, el Co disminuye la solubilidad de Cr en la matriz aumentando la velocidad de precipitación de la fase Z. Mediante la identificación de las fase secundarias dispersas en la Matriz, obtenidas después del tratamiento térmico a 780°C/h, en microscopía electrónica de transmisión, se pudo corroborar la precisión de la modelación termodinámica (nucleación fase Laves) y los principios metalúrgicos (efecto Ta y Co en precipitación de la fase Z). Los resultados experimentales indican la precipitación de fase Laves con un tamaño medio de partícula de 196 nm y la formación de partículas híbridas Ta-MX/Z de 30 nm, posterior al recocido a 780°C durante 2 horas. Sin embargo, a pesar de que se obtuvo una mayor resistencia mecánica en comparación a los aceros T/P91 y T/P92, esta disminuye drásticamente a partir de las 1000 horas de exposición a 650°C en condiciones de termofluencia. El análisis experimental de la evolución del tamaño de partícula de la fase Laves y la transformación de fases Ta-MX→Z a 650°C (recocidos isotérmicos), indican que, la principal causa de la drástica disminución de la resistencia de la aleación, es debido, a la pérdida del efecto de endurecimiento por precipitación debido a una alta velocidad de engrosamiento de la fase Z (CrTaN). Por otro lado, la fase Laves también presentó una alta velocidad de crecimiento, probablemente producto de la alta sobresaturación de W en la matriz y el tipo de interface que se forma al precipitar en los límites de grano (incoherente con uno de los granos adyacente).

Finalmente, los resultados obtenidos en esta tesis vuelven a ratificar a los precipitados  $M_{23}(C,B)_6$ , V-MX y Nb-MX, como las fases secundarias más importantes, para estabilizar la microestructura martensítico/ferrítica durante largos periodos de exposición en condiciones de termofluencia, sin embargo, esto sigue limitando el contenido de Cr a un 9% y por ende la temperatura máxima de servicio (620°C para el caso de los aceros T/P92). Además, el diseño de aleaciones 12%Cr endurecidas mediante la precipitación de fase Laves y Z, tiene un futuro bastante incierto producto de la inestabilidad cinética de estas partículas a 650°C.



## 11. Referencias

- [1] H. K. Danielsen, “Z-phase in 9-12%Cr Steels”. Technical University of Denmark, Lingby, Dinamarca (2007).
- [2] D. Rojas, “9-12%Cr heat resistant steels: alloy design, TEM characterization of microstructure evolution and creep response at 650°C”. Biblioteca Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Alemania, (2011).
- [3] P.J. Spencer, “A brief history of CALPHAD”, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol. 32, (2008), 1–8.
- [4] W. Yan, W. Wang, Y. Shan, K. Yang, W. Sha, “9-12Cr Heat Resistant Steels”, Springer, Suiza, (2015).
- [5] F. Abe, T.U Kern, R. Viswanathan, “Creep resistant steels”. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Inglaterra, (2008).
- [6] H. K. D. H. Bhadeshia, “Design of Ferritic Creep-resistant Steels”, ISIJ International, Vol. 41, (2001), 626–640.
- [7] J. Olivier, G. Janssens-Maenhout, M. Muntean, J. Peters, “Trends in global CO<sub>2</sub> emissions: 2016 report”, PBL Netherland Enviromental Assessment Agency European Commission and Joint Research Centre, (2016), 1-84.
- [8] M. Steen, “Greenhouse gas emissions from fossil fuel fired power generation systems”, Joint Research Centre and Institute for advanced Materials, (2010), 1-61.
- [9] J. Hald, “Microstructure and long-term creep properties of 9-12%Cr steels”. International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol. 85, (2008), 30-37.
- [10] M. Taneike, F. Abe, K. Sawada, “Creep-strengthening of steel at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions”, Nature, Vol. 424, 294-296.
- [11] V. Knezevic , J. Balun, G. Sauthoff , G. Inden, A. Schneider, “Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650 °C with supporting thermodynamic modeling”, Materials Science and Engineering A 477 (2008) 334–343
- [12] K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike, “Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel”, ISIJ International, Vol. 41 (2001), No. 6, 641–653
- [13] T. Ishitsuka, Y. Inoue, H. Ogawa, “Effect of Silicon on the Steam Oxidation Resistance of a 9%Cr Heat Resistant Steel”, Oxidation of Metals Vol. 61 (2004) 125-142.
- [14] T. Moroishi, H. Fujikawa y H. Makiura, “The Effect of Carbon, Zirconium, Niobium, and Titanium on the Oxidation Resistance of Chromium Stainless Steel”, Journal of the electrochemical society, (1979), 2173-2182.

- [15] D. Rojas, J. Garcia , O. Prat, G. Sauthoff, A.R. Kaysser-Pyzalla, “9%Cr heat resistant steels: Alloy design, microstructure evolution and creep response at 650°C”, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 5164–5176
- [16] F. Abe, M. Taneike, K. Sawada, “Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 84 (2007) 3–12.
- [17] M. Yoshizawa, M. Igarashi, K. Moriguchi, A. Iseda, Hassan Ghassemi Armaki, K. Maruyama, “Effect of precipitates on long-term creep deformation properties of P92 and P122 type advanced ferritic steels for USC power plants”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 510–511, (2009), 162–168.
- [18] F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike, K. Sawada, “Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 378, (2004), 299–303.
- [19] F. Abe, “Analysis of creep rates of tempered martensitic 9%Cr steel based on microstructure evolution”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 510–511, (2009) 64–69.
- [20] D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze, “Ferritic–martensitic steels: Improvement of the oxidation behavior in steam environments via diffusion coatings”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 237, (2013), 23–29.
- [21] U. E. Klotz, C. Solenthaler, P. J. Uggowitzer, “Martensitic–austenitic 9–12% Cr steels—Alloy design, microstructural stability and mechanical properties”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 476, (2008), 186–194.
- [22] J. Vanaja , K. Laha , M. D. Mathew , T. Jayakumar , E. Rajendra Kumar, “Effects of Tungsten and Tantalum on Creep Deformation and Rupture Properties of Reduced Activation Ferritic -Martensitic Steel”, *Procedia Engineering*, Vol. 55, (2013), 271 – 276.
- [23] H. K. Danielsen, J. Hald, “Influence of Z-phase on Long-term Creep Stability of Martensitic 9 to 12 % Cr Steels”, *VGB PowerTech* 5 (2009) 68-73.
- [24] A. Aghajani, Ch. Somsen, G. Eggeler, “On the effect of long-term creep on the microstructure of a 12% chromium tempered martensite ferritic Steel”, *Acta Materialia*, Vol. 57, (2009), 5093–5106.
- [25] R. Hanus, “Casting”, *Cost Summer School, Lanzarote*, 27-28, (2008).
- [26] J. Brózda, “New generation creep-resistant steels, their weldability and properties of welded joints: T/P92 steel”, *Welding International*, Vol. 19, (2005), 5–13.
- [27] J. Oñoro, “Martensite microstructure of 9–12%Cr steels weld metals”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 180, (2006), 137–142.

- [28] P. Ploumen, G. Stienstra, Hans Kamphuis, “Reduction of CO<sub>2</sub> emissions of coal fired power plants by optimizing steam water cycle”, *Energy Procedia*, Vol. 4, (2011), 2074–2081.
- [29] Power generation from coal. “Measuring and reporting efficiency performance and CO<sub>2</sub> emissions”; International Energy Agency, Paris, Francia, (2010).
- [30] I. Von Hagen, W. Bendick, “Creep resistant ferritic steels for power plants”. International symposium Niobium; science & technology, Duisburg, Alemania, (2001), 753-776.
- [31] P. Mayr, I. Holzer, “Microstructural evolution during production – General Principles”, COST Summer School, Lanzarote, October 27-28, 2008.
- [32] Lj. Milovic, T. Vuherer, I. Blacic, M. Vrhovac, M. Stankovic, “Microstructures and mechanical properties of creep resistant steel for application at elevated temperatures”, *Materials and Design*, Vol. 46, (2013), 660–667.
- [33] A. Vyrostkova, V. Homolova, J. Pecha, M. Svoboda, “Phase evolution in P92 and E911 weld metals during ageing”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 480, (2008), 289–298.
- [34] K. Sawada, M. Takeda, K. Maruyama, R. Ishii, M. Yamada, Y. Nagae, R. Komine, “Effect of W on recovery of lath structure during creep of high chromium martensitic steels”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 267, (1999), 19–25.
- [35] K. Rodak, A. Hernas, A. Kielbus, “Substructure stability of highly alloyed martensitic steels for power industry”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 81, (2003), 483–485.
- [36] H. Zheng-Fei, Y. Zhen-Guo, “Identification of the Precipitates by TEM and EDS in X20CrMoV12.1 After Long-Term Service at Elevated Temperature”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 12, (2003), 106-111.
- [37] V. Gaffard, A.F. Gourgues-Lorenzon, J. Besson, “High temperature creep flow and damage properties of 9Cr1MoNbV steels: Base metal and weldment”, *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 235, (2005), 2547–2562.
- [38] Y. Z. Shen, S. H. Kim, C. H. Han, H. D. Cho, W. S. Ryu, “TEM investigations of MN nitride phases in a 9% chromium ferritic/martensitic steel with normalization conditions for nuclear reactors”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 384, (2009) 48–55.
- [39] V. Homolova, J. Janovec, P. Zahumensky, A. Vyrostkova, “Influence of thermal-deformation history on evolution of secondary phases in P91 steel”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 349, (2003), 306-312.
- [40] F. Abe, “Effect of Boron on Microstructure and Creep Strength of Advanced Ferritic Power Plant Steels”, *Procedia Engineering*, Vol. 10, (2011), 94–99.

- [41] S. K. Albert, M. Kondo, M. Tabuchi, F. Yin, K. Sawada, F. Abe, “Improving the Creep Properties of 9Cr-3W-3Co-NbV Steels and their Weld Joints by the Addition of Boron”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36, (2005), 333-343.
- [42] L. Falat, A. Vyrostková, V. Homolová, M. Svoboda, “Creep deformation and failure of E911/E911 and P92/P92 similar weld-joints”, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 16, (2009), 2114–2120.
- [43] I. Fedorova, A. Belyakov, P. Kozlov, V. Skorobogatykh, I. Shenkova, R. Kaibyshev, “Laves-phase precipitates in a low-carbon 9% Cr martensitic steel during aging and creep at 923 K”, *Materials Science & Engineering A615*, (2014), 153–163.
- [44] H. K. Danielsen, “Review of Z phase precipitation in 9–12 wt-%Cr steels”, *Materials Science and Technology*, Vol. 32, (2016), 126-137.
- [45] F. Liu, M. Rashidi, L. Johansson, J. Hald, H. O. Andrén, “A new 12% chromium steel strengthened by Z-phase precipitates”, *Scripta Materialia*, 113, (2016), 93–96.
- [46] H. K. Danielsen, J. Hald, M. A. J. Somers, “Atomic resolution imaging of precipitate transformation from cubic TaN to tetragonal CrTaN”, *Scripta Materialia*, Vol. 66, (2012), 261–264.
- [47] O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, C. Carrasco, G. Inden, “Investigations on the growth kinetics of Laves phase precipitates in 12% Cr creep-resistant steels: Experimental and DICTRA calculations”, *Acta Materialia*, Vol. 58, (2010), 6142–6153.
- [48] O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, G. Sauthoff, G. Inden, “The role of Laves phase on microstructure evolution and creep strength of novel 9%Cr heat resistant steels”, *Intermetallics*, Vol. 32, (2013), 362-372.
- [49] J. D. Steenkamp, L. du Preez, “Introduction to the production of clean Steel”, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 115, (2015), 557-561.
- [50] E.T Turkdogan, R. J. Fruehan, “Fundamental of Iron and Steelmaking”, AISE Steel Foundation, Pittsburgh, (1999), 37-160.
- [51] T. K. Kim, S. H. Kim, C. B. L. Korea, “Effects of an intermediate heat treatment during a cold rolling on the tensile strength of a 9Cr–2W steel”, *Annals of Nuclear Energy*, Vol. 36, (2009), 1103–1107.
- [52] P. Hu, W. Yan, W. Sha, W. Wang, Z. Guo, Y. Shan, K. Yang, “Study on Laves phase in an advanced heat-resistant steel”, *Frontiers of Materials Science China*, Vol. 3, (2009), 434–441.
- [53] P. Greenfield, “A review of the properties of 9-12 % Cr steels for use as HP/IP rotors in advanced steam turbines”, *Commission of the European Communities, Leicester, Inglaterra*, (1989), 1-87.

- [54] D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, L. Agudo, C. Carrasco, G. Sauthoff, A.R. Kaysser-Pyzalla, “Effect of processing parameters on the evolution of dislocation density and sub-grain size of a 12%Cr heat resistant steel during creep at 650°C”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, (2011), 1372-1381.
- [55] J. D Robson, “Modelling of Carbide and Laves Phase Precipitation in 9-12wt% Chromium Steels”, *Universidad de Cambridge, Cambridge, Inglaterra*, (1996).
- [56] Q. Chen, J. Jeppsson, J. Agren, “Analytical treatment of diffusion during precipitate growth in multicomponent systems” *Acta Materialia*, Vol. 56, (2008), 1890–1896.
- [57] A. Schneider, G. Inden, “Simulation of the kinetics of precipitation reactions in ferritic steels”, *Acta Materialia*, Vol. 53, (2005), 519–531.
- [58] Z. Hou, P. Hedström, Y. Xu, W. Di, J. Odqvist, “Microstructure of Martensite in Fe–C–Cr and its Implications for Modelling of Carbide Precipitation during Tempering”, *ISIJ International*, Vol. 54, (2014), 2649–2656.
- [59] J. D. Verhoeven, “Fundamentals of Physical Metallurgy”, *John Wiley and Sons*, (1975), 362-366.
- [60] Q. Gao, C. Wang, F. Qu, Y. Wang, Z. Qiao, “Martensite transformation kinetics in 9Cr–1.7W–0.4Mo–Co ferritic steel”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 610, (2014), 322–330.
- [61] J. Janovec, M. Svoboda, J. Blach, “Evolution of secondary phases during quenching and tempering 12% Cr Steel”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 249 (1998), 184–189.
- [62] G. Golansky, J. Slania, “Effect of different heat treatments on microstructure and mechanical properties of the martensitic GX12CrMoVNbN9-1 Cast Steel”, *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol. 58, (2013), 25-30.
- [63] F. Abe, “Effect of Quenching, Tempering, and Cold Rolling on Creep Deformation Behavior of a Tempered Martensitic 9Cr-1W Steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34, (2003), 913-925.
- [64] D. G. Cole, “Design of heat-resistant steels for small power plant”, *Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia, Universidad de Cambridge, Inglaterra*, (2000). 33-42.
- [65] L. Helis, Y. Toda, T. Hara, H. Miyazaki, F. Abe, “Effect of cobalt on the microstructure of tempered martensitic 9Cr steel for ultra-supercritical power plants”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 510–511, (2009), 88–94.
- [66] A. Kipelova, M. Odnobokova, A. Belyakov, R. Kaibyshev, “Effect of Co on Creep Behavior of a P911 Steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 44, (2013), 577-583.

- [67] B. S. Ku, J. Yu, “Effects of Cu addition on the creep rupture properties of a 12%Cr Steel”, *Scripta Materialia*, Vol. 45, (2001), 205-211.
- [68] Y. F. Yin, R. G. Faulkner, “Modelling the effects of alloying elements on precipitation in ferritic steels”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 344, (2003) 92-102.
- [69] T. Onizawa, T. Wakai, M. Ando, K. Aoto, “Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr Steel”, *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 238, (2008), 408–416.
- [70] K. Asakuray, Y. Yamashita, T. Yamada, K. Shibata, “Effects of Ta and Nb on Microstructures of low activation ferritic 9cr-2W-0.2V steel and mechanical properties for Fusion Reactor”, *ISIJ International*, Vol. 30, (1990), 937-946.
- [71] F. Abe, S. Nakazawa, “The effect of tungsten on creep”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 23, (1992), 3025–3034.
- [72] V. Knezevic, G. Sauthoff, J. Vilk, G. Inden, A. Schneider, R. Agamennone, W. Blum, Y. Wang, A. Scholz, C. Berger, J. Ehlers, L. Singheiser, “Martensitic/Ferritic Super Heat-resistant 650°C Steels—Design and Testing of Model Alloys”, *ISIJ International*, Vol. 42 (2002), 1505–1514.
- [73] M. Hattestrand, H. O. Andren, “Influence of strain on precipitation reactions during creep of an advanced 9% Chromium steel”, *Acta materialia*, Vol. 49, (2001), 2123–2128.
- [74] H. Cui, F. Sun, K. Chen, L. Zhang, R. Wan, A. Shan, J. Wu, “Precipitation behavior of Laves phase in 10%Cr steel X12CrMoWVNbN10-1-1 during short-term creep exposure”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, (2010), 7505–7509.
- [75] J. S. Langer, A. J. Schwartz, “Kinetics of nucleation in near-critical fluids”, *Physical Review A*, Vol. 21, (1980), 948-958.
- [76] X. G. Lu, Z. Wang, Y. Cui, Z. Jin, “Computational thermodynamics, computational kinetics, and materials design”, *Chinese Science Bulletin*, Vol. 59, (2014), 1662–1671.
- [77] B. S. Srinivas Prasad, V.B. Rajkumar, K.C. Hari Kumar, “Numerical simulation of precipitate evolution in ferritic–martensitic power plant steels”, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol. 36, (2012), 1–7.
- [78] V. Vergara, “Tranformaciones de Fases”, *Departamento de Metalurgia, Universidad de Concepción, Chile*, (1984), 80-109.
- [79] B. R., E. J. Mittemeijer, “Modelling precipitation kinetics: Evaluation of the thermodynamics of nucleation and growth”, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol. 50, (2015), 49–58.

- [80] I. Holzer, “Modelling and Simulation of Strengthening in Complex Martensitic 9-12% Cr Steel and a Binary Fe-Cu Alloy”, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Tecnológica de Graz, Austria, (2010).
- [81] Y. Xu, Y. Yu, X. Liu and G. Wang, “Mathematical Modelling of Carbonitride Precipitation during Hot Working in Nb Microalloyed Steels”, Journal of Material Science and Technology, Vol. 22, (2006), 149-152.
- [82] I. S. Sub and J. K. Park, “Influence of the elastic strain energy on the nucleation of B phase in Al-Cu-Mg-Ag alloys”, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 33, (1994), 205-211.
- [83] O. Prat, J. García, D. Rojas, J.P. Sanhueza, C. Camurri, “Study of nucleation, growth and coarsening of precipitates in a novel 9%Cr heat resistant steel: Experimental and modeling”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 143, (2014), 754-764.
- [84] G. Sundar, J. J. Hoyt, “Effect of dislocations on the Langer Schwartz model of nucleation and growth”, Journal of Physics.: Condensed Matter, Vol. 4 ,(1992), 4359-4371.
- [85] V. G. Dubrovskii, “Nucleation Theory and Growth of Nanostructures”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, (2014), 1-73.
- [86] S. Y. Hu, L. Q. Chen, “Solute segregation and coherent nucleation and growth near a dislocation-A phase-field model integrating defect and phase microstructures”, Acta Materialia, Vol. 49, (2001), 463–472.
- [87] A. G. Khachaturyan, “Theory of Structural Transformations in Solids”, John-Wiley and Sons, New York, Estados Unidos, (1983).
- [88] Y. Wang, L. Q. Chen, A.G. Khachaturyan, “Kinetics of strain-induced morphological transformation in cubic alloys with a miscibility gap”, Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 41, (1993), 279-296.
- [89] A. A. Boulbitch, P. Tolédano, “Phase Nucleation of Elastic Defects in Crystals Undergoing a Phase Transition”, Physical Review Letters, Vol. 81, (1998), 838-841.
- [90] D. A. Porter, “Phase Transformation in Metals and Alloys”, Chapman and Hall, Londres, Inglaterra, (1981), 263-379.
- [91] L. Zhang, Y. Du, Y. Ouyang, H. Xu, X. G. Lu, Y. Liu, Y. Kong, J. Wang, “Atomic mobilities, diffusivities and simulation of diffusion growth in the Co–Si system”, Acta Materialia, Vol. 56, (2008), 3940–3950.
- [92] J.P Sanhueza, D. Rojas, O. Prat, J. Garcia, R. Espinoza, C. Montalba, “Precipitation kinetics in a 10.5%Cr heat resistant steel: Experimental results and simulation by TC-PRISMA/DICTRA”, Materials Chemistry and Physics, Vol, 200, (2017), 342-353.
- [93] TC-PRISMA: Thermodynamic and Diffusion Calculations, [http://www.thermocalc.com/media/36120/TC-Prisma-User-Guide\\_2015a.pdf](http://www.thermocalc.com/media/36120/TC-Prisma-User-Guide_2015a.pdf)

- [94] D. Reguera, J.M. Rub, A. Pérez-Madrid, “Fokker–Planck equations for nucleation processes revisited”, *Physica A*, Vol. 259, (1998), 10–23.
- [95] R. Radis, M. Schaffer, M. Albu, G. Kothleitner, P. Polt, E. Kozeschnik, “Multimodal size distributions of  $\gamma'$  precipitates during continuous cooling of UDIMET 720 Li”, *Acta Materialia*, Vol. 57, (2009), 5739–5747.
- [96] Sorokin MV, Dubinko VI, Borodin VA, “Applicability of the Fokker-Planck equation to the description of diffusion effects on nucleation“, *Physical Review*, Vol. 25, (2017), 1-8.
- [97] Precipitation of cementite in Fr-0.1%C, Part 2: Setup of simulation for analysis of precipitate distributions: [http://matcalc.tuwien.ac.at/wiki/doku.php?id=examples:precipitation:p1:p1\\_2](http://matcalc.tuwien.ac.at/wiki/doku.php?id=examples:precipitation:p1:p1_2)
- [98] M. Palumbo, M. Baricco, “Modelling of primary bcc-Fe crystal growth in a Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> amorphous alloy”, *Acta Materialia*, Vol. 53, (2005), 2231–2239
- [99] M. Perez, “Gibbs–Thomson effects in phase transformations”, *Scripta Materialia*, Vol. 52, (2005), 709–712.
- [100] W. Gang, Z. De-chang, L. Zhong-Wu, “Phase field calculation of interface mobility in a ternary alloy”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 22, (2012), 1711–1716.
- [101] J. Mathew, S. Emin, E. Pavlica, M. Valant, G. Bratina, “Interface-controlled growth of organic semiconductors on graphene”, *Surface Science*, Vol. 664, (2017), 16–20.
- [102] O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, C. Carrasco, A.R. Kaysser-Pyzalla, “Investigations on coarsening of MX and M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> precipitates in 12% Cr creep resistant steels assisted by computational thermodynamics”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527 (2010), 5976–5983.
- [103] H. Larsson, J. Agren, “A random-walk approach to diffusion controlled growth”, *Scripta Materialia*, Vol. 49, (2003), 521–526.
- [104] C. Sagui, M. Grant, “Theory of nucleation and growth during phase separation”, *Physical Review E*, Vol. 59, (1999), *Physical Review E*, Vol. 59, (1999), 4175-4187.
- [105] D. Rabe, F. Roters, F. Barlat, L. Q Chen, “Continuum Scale Simulation of Engineering Materials”, Wiley-VCH, (2004), 1-34.
- [106] J. Svoboda, F.D. Fischer, P. Fratzl, E. Kozeschnik, “Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates I: Theory”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 385, (2004), 166–174.
- [107] B. V. Petukhov, “The Modified Kolmogorov–Mehl–Johnson Theory for the Description of the Kinetics of One Dimensional Systems”, *Physics of the Solid State*, Vol. 54, (2012), 1289–1292.

- [108] M. J. Starink, “Kinetic equations for diffusion-controlled precipitation reactions”, *Journal of materials science*, Vol. 32, (1997), 4061-4070.
- [109] M. Perez, E. Courtois, D. Acevedo, T. Epicier, P. Maugis, “Precipitation of niobium carbonitrides in ferrite: chemical composition measurements and thermodynamic modelling”, *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 87, (2007), 645–656.
- [110] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, “The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.19, (1961), 35-50.
- [111] C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1952.
- [112] M. E. Glicksman, P. W. Voorhees, “Ostwald Ripening and Relaxation in Dendritic Structures”, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 15 , (1984), 995-1001.
- [113] N. Zhu, Y. He , W. Liu, L. Li, S. Huang, J. Vleugels, O. Van der Biest, “Modeling of Nucleation and Growth of  $M_{23}C_6$  Carbide in Multi-component Fe-based Alloy”, *Journal of Material Science and Technology*, Vol. 27, (2011,), 725-728.
- [114] P. Hofer, M.K. Miller, S.S. Babu, S.A. David, H. Cerjak, “Atom Probe Field Ion Microscopy Investigation of Boron Containing Martensitic 9 Pct Chromium Steel”, *Metallurgical and Material Transaction A*, Vol. 31, (2000), 975-984.
- [115] L. Cipolla, H. K. Danielsen, D. Venditti, P. E. Di Nunzio, J. Hald, M. A. J. Somers, “Conversion of MX nitrides to Z-phase in a martensitic 12% Cr steel”, *Acta Materialia*, Vol. 58, (2010), 669–679.
- [116] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, “Structure and stability of Laves phases part II-structure type variations in binary and ternary systems”, *Intermetallics*, Vol. 13, (2005), 1056-1074.
- [117] H. K. Danielsen, J. Hald, “Tantalum-containing Z-phase in 12%Cr martensitic steels”, *Scripta Materialia*, Vol. 60, (2009), 811–813.
- [118] J. Hald, “Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol. 85, (2008), 30–37.
- [119] P. Ettmayer, “The crystal structure of the complex nitrides  $NbCrN$  and  $Ta_{1-x}Cr_{1+x}N$ ”, *Monatshefte Fur Chemie*, Vol. 102, (1971), 858-863.
- [120] D. H. Jack, K. H. Jack: “Structure of Z-phase,  $NbCrN$ ”, *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 210, (1972), 790–792.
- [121] L. Karlson, A. Henjered, H. O. Andren and N. Norden: “Composition of crystallography of nitride precipitates in an austenitic stainless steel containing niobium and vanadium”, *Material Science and Technology*, Vol. 1, (1985), 337–343.
- [122] V. Vodarek, “Creep behaviour and microstructural evolution AISI 316LN+Nb steels at 650°C”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. A528, (2011), 4232-4238.

- [123] H. K. Danielsen, J. Hald, “On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 505, (2009), 169–177.
- [124] L. Cipolla, H.K. Danielsen, P.E. Di Nunzio, D. Venditti, J. Hald, M.A.J. Somers, “On the role of Nb in Z-phase formation in a 12% Cr Steel”, *Scripta Materialia*, Vol. 63, (2010), 324–327.
- [125] H. K. Danielsen, P. E. Di Nunzio, J. Hald, “Kinetics of Z-Phase Precipitation in 9 to 12 pct Cr Steels”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 44, (2013), 2445-2452.
- [126] H. K. Danielsen, J. Hald, F. B. Grumsen, M. A. J. Somers, “On the Crystal Structure of Z-Phase Cr(V,Nb)N”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 37, (2006), 2633-2640.
- [127] M. E. Kassner, M. T. Pérez-Prado, “Fundamentals of Creep in Metals and Alloys”, *Elsevier's International Journal of Plasticity*, (2015), 13-88.
- [128] H. Chilukuru, K. Durst, S. Wadekar, M. Schwienheer, A. Scholz, C. Berger, K.H. Mayer, W. Blum, “Coarsening of precipitates and degradation of creep resistance in tempered martensite steels”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 510–511, (2009), 81–87.
- [129] Q. Chen, A. Engström, L. Höglund, H. Strandlund, B. Sundman, “Thermo-Calc Program Interfaces and Their Applications-Direct Insertion of Thermodynamic and Kinetic Data into Modeling of Materials Processing, Structure, and Property”, *Materials Science Forum*, Vol.475-479, (2005), 3145-3148.
- [130] ThermoCalc User Guide, <http://www.thermocalc.com/media/40962/thermo-calc-documentation-set.pdf>
- [131] G. W. Castellan, “Physical chemistry”, Addison Wesley, (1983), 316-337.
- [132] Z. K. Liu, “First-Principles Calculations and CALPHAD Modeling of Thermodynamics”, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 30, (2009), 517-534.
- [133] H. K. Danielsen, J. Hald, “A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V, Nb)N Hilmar”, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol. 31, (2007), 505–514.
- [134] J. Agren, “Calculation of Phase Diagrams: Calphad”, *Metals and Alloys, Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 1, (1996), 355-360.
- [135] M. Hillert, L. Staffansson, “The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts”, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 24, (1970), 3618-3626.
- [136] L. Kaufman, “Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-III”, *Calphad*, Vol. 2, (1978), 117-146.

- [137] C. Jiang, Z. K. Liu, “Computational investigation of constitutional liquation in Al–Cu alloys”, *Acta Materialia*, Vol. 51, (2003), 4447–4459.
- [138] T. Gomez-Acebo, B. Navarcorena, F. Castro, “Interdiffusion in Multiphase, Al-Co-Cr-Ni-Ti Diffusion Couples”, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 25, (2004), 237-251.
- [139] K. Ishida, T. Nishizawa, “Effect of alloying elements on stability of epsilon iron”, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol. 15, (1974), 225–231.
- [140] K. Frisk, M. Selleby, “The compound energy formalism: applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 320, (2001), 177–188.
- [141] P.R. Alonso, P.H. Gargano, G.H. Rubiolo, “Stability of the C14 laves phase (Fe, Si)<sub>2</sub>Mo from ab initio calculations”, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol. 35, (2011), 492–498.
- [142] ThermoCalc, Database TCFE8, [http://www.thermocalc.com/media/10864/dbd\\_tcf8.pdf](http://www.thermocalc.com/media/10864/dbd_tcf8.pdf)
- [143] Q. Chen, K. Wu, G. Sterner, P. Mason, “Modeling Precipitation Kinetics During Heat Treatment with Calphad-Based Tools”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 23, (2014), 4193-4196.
- [144] J. O. Andersson, T. Helander, L. Hoglund, P. Shi, Bo Sundman, “ThermoCalc and DICTRA, Computational Tools For Material Science”, *Calphad*, Vol. 26, (2002), 273-312.
- [145] G. Madras, B. J. McCoy, “Continuous distribution theory for Ostwald ripening: comparison with the LSW approach”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, (2003), 2903–2909.
- [146] J. Odqvist, “On the transition to massive growth during the  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation in Fe–Ni alloys”, *Scripta Materialia*, Vol. 52, (2005), 193–197.
- [147] T. Helander, J. Agren, “Computer Simulation of Multicomponent Diffusion in Joints of Dissimilar Steels”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 28, (1997), 303-308.
- [148] H. Larsson, J. Agren, “Gas nitriding of high vanadium steels-experiments and simulations”. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35, (2004), 2799-2802.
- [149] J. Engman, M. Schwind, L. Nylof, J.-O. Nilsson, H.-O. Andren, J. Ågren. “Comparison between Quantitative Metallography and Modelling of sigma-Phase Particle Growth in AISI 347 Stainless Steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36, (2005), 2595- 2600.
- [150] Z. K. Liu, “Some aspects on theoretical calculation of TTT diagram. Solid-Solid Phase Transformations”, Editado por , W.C. Johnson, J.M. Howe, D.E. Laughlin and W.A. Soffa ,The Minerals Metals & Materials Society, (1994), 39-44.

- [151] Thermodynamic and Kinetic Databases, [http://www.thermocalc.com/media/4638/db-overview\\_2013-03-01.pdf](http://www.thermocalc.com/media/4638/db-overview_2013-03-01.pdf)
- [152] Kinetic Database MOBFE4, <http://www.thermocalc.com/media/6014/mobfe4.pdf>
- [153] H. Strandlund, H. Larsson, "Simulation of Diffusion by Direct Solution in the Lattice-Fixed Frame of Reference", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 37, (2006), 1785-1789.
- [154] DICTRA USER GUIDE, <http://www.thermocalc.com/media/46093/Diffusion-Module-DICTRA-User-Guide-2016a.pdf>
- [155] Y. W. Cui, M. Jiang, I. Ohnuma, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida, "Computational Study of Atomic Mobility for fcc Phase of Co-Fe and Co-Ni Binaries", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 29, (2008), 2-10.
- [156] M. Hillert, J. Agren, "On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium", *Scripta Materialia*, Vol. 50, (2004), 697-699.
- [157] H.S.Zurob, C.R.Hutchinson, A.B  ch  , G.R.Purdy, Y.J.M.Br  chet, "A transition from local equilibrium to paraequilibrium kinetics for ferrite growth in Fe-C-Mn: A possible role of interfacial segregation", *Acta Materialia*, Vol. 56, (2008), 2203-2211.
- [158] C. Capdevila, J. Cornide, K. Tanaka, K. Nakanishi, E. Urones-Garrote, "Kinetic Transition during Ferrite Growth in Fe-C-Mn Medium Carbon Steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42, (2011), 3719-3728.
- [159] E. Kozeschnik, J. Svoboda, F. D. Fischer, "Modified evolution equations for the precipitation kinetics of complex phases in multi-component systems", *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol. 28, (2004), 379-382.
- [160] D. R. G. Mitchell, S. Sulaiman, "Advanced TEM specimen preparation methods for replication of P91 steel", *Materials Characterization*, Vol. 56, (2006), 49-58.
- [161] P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, "Electron Microscopy and Analysis", Taylor and Francis (1988), 39-61.
- [162] K. W. Andrews, D. J. Dyson, S. R. Keown, "Interpretation of Electron Diffraction Patterns", Adam Hilger Ltd, Londres, (1971).
- [163] D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, C. Carrasco, G. Sauthoff, A.R. Kaysser-Pyzalla, "Design and characterization of microstructure evolution during creep of 12% Cr heat resistant steels", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, (2010), 3864-3876.
- [164] K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki, F. Abe, "Creep Properties affected by Morphology of MX in high-Cr Ferritic Steels", *ISIJ International*, Vol. 41, (2001), 116-120.
- [165] 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*, Vol. 81, (2014), 230-240.

- [166] J. Pesicka, R. Kuzel, A. Dronhofer, G. Eggeler, "The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels", *Acta Materialia*, Vol. 51, (2003), 4847–4862.
- [167] J. Cui, I. S. Kim, C. Y. Kang, K. Miyahara, "Creep Stress Effect on the Precipitation Behavior of Laves Phase in Fe–10%Cr–6%W Alloys", *ISIJ International*, Vol. 41, (2001), 368–371.
- [168] J. Hald, L. Korcakova, "Precipitate Stability in Creep Resistant Ferritic Steels-Experimental Investigations and Modelling", *ISIJ International*, Vol. 43, (2003), 420-427.
- [169] X. Xiao, G. Liu, B. Hu, J. Wang, W. Ma, "Coarsening behavior for M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbide in 12 %Cr-reduced activation ferrite/martensite steel: experimental study combined with DICTRA simulation", *Journal of Material Science*, Vol. 48, (2013), 5410–5419.
- [170] M. I. Isik, A. Kostka, V. A. Yardley, K. G. Pradeep, M. J. Duarte, P. P. Choi, D. Raabe, G. Eggeler, "The nucleation of Mo-rich Laves phase particles adjacent to M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> micrograin boundary carbides in 12% Cr tempered martensite ferritic steels", *Acta Materialia*, Vol. 90, (2015), 94–104.
- [171] A. Kipelova, A. Belyakov, R. Kaibyshev, "Laves phase evolution in a modified P911 heat resistant steel during creep at 923 K", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 532, (2012), 71–77.
- [172] F. Abe, "Research and Development of Heat-Resistant Materials for Advanced USC Power Plants with Steam Temperatures of 700 °C and Above", *Engineering*, Vol. 1, (2015), 211-224.
- [173] Y.Z. Shen, S.H. Kim, H.D. Cho, C.H. Han, W.S. Ryu, C.B. Lee, "M<sub>2</sub>N nitride phases of 9% chromium steels for nuclear applications", *Journal of Nuclear Materials* 378, (2008), 153–158.
- [174] Z. X. Xia, C. Zhang, H. Lan, Z. G. Yang, "TaC precipitation behaviors in reduced activation martensitic steels", *Journal of Material Science*, Vol. 46, (2011), 3151-3156.
- [175] Min Gao, S. T. Bradley, Yu Cao, D. Jena, Y. Lin, S. A. Ringel, J. Hwang, W. J. Schaff, L. J. Brillson, "Compositional modulation and optical emission in AlGaIn epitaxial films", *Journal of Applied physics*, Vol. 100, (2006), 1-12.
- [176] A. Aghajani, F. Richter, C. Somsen, S.G. Fries, I. Steinbach, G. Eggeler, "On the formation and growth of Mo-rich Laves phase particles during long-term creep of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel", *Scripta Materialia*, Vol. 61, (2009), 1068–1071.
- [177] R. Martinez, D. Larouche, G. Cailletaud, I. Guillot, D. Massinson, "Simulation of the concomitant process of nucleation-growth-coarsening of Al<sub>2</sub>Cu particles in a 319

foundry aluminium alloy”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 23, (2015), 1-22.

[178] M. Shibuya, Y. Toda, K. Sawada, H. Kushima, K. Kimura, “Effect of nickel and cobalt addition on the precipitation-strength of 15Cr ferritic steels”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, (2011), 5387–5393.

[179] B. Kuhn, M. Talik, L. Niewolak, J. Zurek, H. Hattendorf, P.J. Ennis, W.J. Quadackers, T. Becka, L. Singheiser, “Development of high chromium ferritic steels strengthened by intermetallic phases”, *Materials Science & Engineering, A* 594, (2014), 372–380.

[180] M. Rashidi, L. Johansson, H. O. Andrén, F. Liu, “Microstructure and mechanical properties of two Z-phase strengthened 12%Cr martensitic steels: the effects of Cu and C”, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 694, (2017), 57–65.

[181] M. Klimenkov, R. Lindau, E. Materna-Morris, A. Möslang Karlsruhe, “TEM characterization of precipitates in EUROFER 97”, *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 57, (2012), 8-13.

[182] E. Isaac Samuel, B. K. Choudhary, D. P. Rao Palaparti, M.D. Mathew, “Creep deformation and rupture behavior of P92 Steel at 923K”, *Procedia Engineering* 55, (2013), 64-69.

[183] M. Y. Kima, S. M. Hong , K. H. Lee , W. S. Jung, Y. S. Lee, Y. K. Lee, J. H. Shim, “Mechanism for Z-phase formation in 11CrMoVNbN martensitic heat resistant Steel”, *Materials Characterization*, Vol. 129, (2017,) 40–45.

[184] K. Sawada, H. Kushima, K. Kimura, “Z-phase Formation during Creep and Aging in 9–12% Cr Heat Resistant Steels”, *ISIJ International*, Vol. 46, (2006), 769-775.