UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

EVOLUCION MICROESTRUCTURAL DEL ACERO REFRACTARIO HP-40 + Nb SOMETIDO A ALTAS TEMPERATURAS

TESIS

QUE PRESENTA

JUAN OSCAR MOLINA SOLIS

EN OPCION AL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

MONTERREY, N. L.

MAYO DE 1992

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

EVOLUCION MICROESTRUCTURAL DEL ACERO REFRACTARIO HP - 40 + Nb SOMETIDO A ALTAS TEMPERATURAS

TESIS

QUE PRESENTA
JUAN OSCAR MOLINA SOLIS
EN OPCION AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

MONTERREY, N. L.

MAYO DE 1992

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

EVOLUCION MICROESTRUCTURAL DEL ACERO REFRACTARIO HP-40+Nb SOMETIDO A ALTAS TEMPERATURAS

TESIS
QUE PRESENTA
JUAN OSCAR MOLINA SOLIS
EN OPCION AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

MONTERREY N.L. MAYO DE 1992

AGRADECIMIENTOS

Deseo hacer patente mi agradecimiento a las instituciones que apoyaron mis estudios de postgrado, en primer lugar a mi alma mater, la

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

y dentro de nuestra Universidad a la:

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

FACULTAD DE AGRONOMÍA

PREPARATORIA # 7

al

CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

así como al

DPTO. DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE HYLSA

INDICE

Resumen 1

1 Introducción 2

2 Antecedentes 4
- 2.1 Especificaciones según el estandar ASTM 4
- 2.2 Microestructura 5
  - 2.2.1 Condición de material nuevo 5
  - 2.2.2 Condición de material usado 6
    - 2.2.2.1 Precipitación 7
    - 2.2.2.2 Formación de fase-G 8
    - 2.2.2.3 Nitruración exterior 9
  - 2.2.3 Condición de material rejuvenecido 10
- 2.3 Separación de fases 11
- 2.4 Diagramas TTT 11
- 2.5 Dilatometría 13
- 2.6 Propiedades mecánicas 13

3 Procedimiento experimental 15
- 3.1 Tratamientos térmicos de solución 15
- 3.2 Separación de fases 17
- 3.3 Medición de nitruración 18
- 3.4 Diagrama TTP 19
  - 3.4.1 Cupones 19
  - 3.4.2 Barras con perfil de temperatura 19
- 3.5 Dilatometría 21
- 3.6 Pruebas mecánicas 22
  - 3.6.1 Grupo 1 22
  - 3.6.2 Grupo 2 22
  - 3.6.3 Grupo 3 23
  - 3.6.4 Grupo 4 23
- 3.7 Equipo utilizado 24

4 Resultados 28
4.1 Microestructura 28
4.1.1 Condición material nuevo 28
4.1.2 Condición material usado 29
4.1.2.1 Tubo usado T-4 29
4.1.2.2 Tubo usado J-7 30
4.1.2.3 12 condiciones de tubos usados por 4 años 30
4.1.2.4 Codo usado pase 5 32
4.1.3 Condición material rejuvenecido 33
4.1.3.1 Tubo usado T-4 33
4.1.3.2 Codo usado pase 5 34
4.2 Separación de fases 36
4.2.1 Microscopía electrónica de barrido 36
4.2.2 Difracción de rayos X 37
4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión 37
4.2.4 Análisis químicos por ICP 38
4.3 Nitruración 39
4.4 Diagrama TTP 40
4.5 Dilatometría 41
4.6 Pruebas mecánicas 42
4.6.1 Grupo 1 42
4.6.2 Grupo 2 42
4.6.3 Grupo 3 43
4.5.4 Grupo 4 43

5 Discusión 44
5.1 Microestructura 44
5.1.1 Condición material nuevo 44
5.1.2 Condición material usado 44
5.1.3 Condición material rejuvenecido 47
5.1.3.1 Tubo usado T-4 47
5.1.3.2 Codo usado pase 5 48
5.2 Separación de fases 49
5.2.1 Difracción de rayos X 49
5.2.1.1 Tubo nuevo 49
5.2.1.2 Tubo usado T-4 50
5.2.1.3 Tubo usado J-7 52
5.2.2 Microscopía electrónica de transmisión 53

5.2.2.1 Tubo nuevo 53
5.2.2.2 Codo usado pase 5 53
5.2.3 Análisis químicos por ICP 54
5.3 Nitruración 55
5.4 Diagrama TTP 55
5.5 Dilatometría 57
5.5.1 Precipitación 57
5.5.2 Disolución 57
5.6 Pruebas mecánicas 60

6 Conclusiones 62

7 Bibliogarafía 66

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.-Composición química requerida para aleaciones resistentes al calor, norma ASTM A-297. 70

Tabla 2.- Propiedades de tensión para aleaciones resistentes al calor, norma ASTM A-297. 70

Tabla 3.- Datos de composición química, estequiometría y parámetro de red parala fase-G, según las referencias indicadas. 71

Tabla 4.- Dureza Vickers (Hv_{10}) de las 4 muestras analizadas por Kubota, de diferentes zonas del calentador, [Ref. 34]. 71

Tabla 5.- Pruebas de tensión y de impacto para el HP-50 expuesto a 649°C, 760°C, 871°C y 982°C, [Ref. 4]. 72

Tabla 6.- Temperaturas y tiempos a los que se trataron cupones para determinar el diagrama TTP: a) para el rango de minutos y b) para el rango de horas. 73

Tabla 7.- Composición química de las fases presentes en el tubo usado T-4 (las 3 primeras columnas) y para el tubo usado J-7 (última columna). Porcentajes en peso, obtenidos en el SEM por EDX. 74

Tabla 8.- Composición química de las fases en el arreglo de la fig. 37, codo usado pase 5. Porcentajes en peso obtenidos en el SEM por EDX. 74

Tabla 9.- Composición química de la matriz austenítica para varias condiciones de HP-40 + Nb, obtenidos a partir de la solución resultante de las disoluciones anódicas, mediante ICP, porcentajes en peso. 75

Tabla 10.- Concentración de carbono, azufre, nitrógeno y carbono equivalente (C+6/7N), en función del espesor para el tubo usado T-4. Porcentajes en peso, analizados por LECO. Los datos se presentan en forma gráfica en la fig. 72. 76

Tabla 11.- Composición química de la fase de CrNiNbSi en función del espesor para el tubo usado T-4. Porcentajes en peso obtenidos en el SEM por EDX. 77

Tabla 12.- Conteo de carburos, realizado a 500x, tomando una rejilla de 3 x 3, para determinar la cinética de precipitación. En la fig. 87 se presentan estos datos, como fracción transformada versus Log (t). 78

Tabla 13.- Tiempo requerido para lograr la máxima dilatación en las pruebas de dilatometría para disolución, en el tubo usado T-4. 79

Tabla 14.- Resultados de tensión, dureza y microdureza para los 12 tramos de tubos seleccionados del calentador y el tubo nuevo de referencia. Grupo 1. 80

Tabla 15.- Resultados de tensión, dureza y microdureza para: a) tubo nuevo de HP-40 + Nb y tubo usado T-4, y b) la matriz de tratamientos térmicos para el T-4, los datos para cada condición están acomodados en el mismo orden que en la parte a). Grupo 2. 81

Tabla 16.- Resultados de tensión para el codo nuevo de HP-40 + Nb y el codo usado pase 5. Grupo 3. 82

Tabla 17.- Mediciones de dureza Rockwell B y microdureza Vickers $Hv_{(10)}$, de la matriz, para: a) codo nuevo de HP-40 + Nb y el codo usado pase 5 y b) la matriz de tratamientos térmicos realizados al codo usado pase 5, los datos para cada condición están acomodados en el mismo orden que en la parte a). Grupo 3. 82

Tabla 18.- Resultados de tensión, dureza y microdureza para los tratamientos térmicos de precipitación realizados al material nuevo de referencia del Grupo 1. Grupo 4. 83

Tabla 19.- Fases identificadas por difracción de rayos X, para diferentes condiciones de HP-40 + Nb, su estructura cristalina y sus parámetros de red. 84

Tabla 20.- Valores de n, k y el coeficiente de correlación lineal (r) para la aproximación a la ecuación de Johnson-Mehl, para la precipitación de carburos secundarios. 85

Tabla 21.- Valores de n, k y el coeficiente de correlación lineal (r) para la aproximación a la ecuación de Johnson-Mehl, para la precipitación de carburos reportada por Vitec. [Ref. 45]. 85

Tabla 22.- Valores de n, k y el coeficiente de correlación lineal (r) para la aproximación a la ecuación de Johnson-Mehl, para la disolución de carburos de cromo $Cr_{23}C_6$, a partir de las curvas de dilatometría. 86

Tabla 23.- Valores de n, k y el coeficiente de correlación lineal (r) para la aproximación a la ecuación de Johnson-Mehl, para la disolución de la fase-G $Nb_6Ni_{16}Si_7$, a partir de las curvas de dilatometría. 86

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.- Microestructura del acero HP-50, 250x: a) condición de vaciado, b) después de 5,551 horas a 871°C, c) después de 6,716 horas a 982°C y d) después de 2,096 horas a 1,093°C, [Ref. 4]. 87

Fig. 2.- Sección transversal de una zona G-P paralela al plano (200), [Ref. 37]. 88

Fig. 3.- Diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación para el acero 20Cr-25Ni estabilizado con Nb, tratado mecánica y térmicamente, envejecido en el rango de temperatura entre 500°C y 850°C, [Ref. 20]. 88

Fig. 4.- Microestructura del HK-40, después de 3,100 horas a 1,000°C, en una prueba de termofluencia, donde se muestra la formación de nitruros y óxidos, [Ref. 33]. 89

Fig. 5.- a) Diagrama TTT esquemático, b) porcentaje de transformación versus tiempo, para diferentes temperaturas de transformación, [Ref. 37]. 89

Fig. 6.- Gráficas de las ecuaciones de Avrami o Jhonson-Mehl que describen el curso total de transformaciones de fase, [Ref. 38]. 90

Fig. 7.- Sección transversal de un dilatómetro Formastor-F, donde se aprecia la colocación de la muestra, [Ref. 40]. 90

Fig. 8.- Curva de dilatometría para un acero 0.1C-0.4Mo-B, deformado en caliente a 25% de reducción y enfriado a 300°C/min., [Ref. 40]. 91

Fig. 9.- Curva del parámetro de Larson-Miler para el acero KHR35C (Kubota), equivalente al HP-40+Nb, [Ref. 10]. 91

Fig. 10.- Comportamiento a la termofluencia para el acero KHR35C (Kubota), equivalente al HP-40+Nb, [Ref. 10]. 92

Fig. 11.- Pruebas de tensión a corto tiempo para aceros HK-40 y HP-45, [Ref. 4]. 92

Fig. 12.- Esfuerzo máximo y de cedencia para 3 aleaciones 25Cr-20Ni con diferentes contenidos de carbono, [Ref. 7]. 93

Fig. 13.- Curva del parámetro de Larson-Miller para el HP-45, [Ref. 4]. 93

Fig. 14.- Ductilidad versus temperatura del tratamiento de solución, para aceros refractarios, [Ref. 15]. 94

Fig. 15.- Diagrama esquemático que muestra la colocación de la muestra y el ánodo para la disolución anódica. 94

Fig. 16.- Diagrama esquemático, donde se muestra la disposición de las barras en el horno y la localización de los termopares. 95

Fig. 17.- Horno eléctrico donde se trataron las barras para la determinación del diagrama TTP. Se puede apreciar la conexión de los termopares y el graficador multipunto. 95

Fig. 18.- Perfil de temperatura para la barra de 1,000 horas. 96

Fig. 19.- Barra recién sacada del horno antes de enfriarla. El extremo caliente se encuentra a 1,100°C y el extremo frío a 400°C aproximadamente. Las tonalidades de la barra indican el perfil de temperatura. 96

Fig. 20.- Micoestructura del tubo nuevo HP-40+Nb, 680x, microscopio electrónico de barrido (SEM), imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 97

Fig. 21.- Espectro de dispersión de energía de rayos X (EDX), para el carburo de cromo del acero HP-40+Nb nuevo. 97

Fig. 22.- Espectro EDX para el carburo de niobio del acero HP-40+Nb nuevo. 98

Fig. 23.- Microestructura del tubo nuevo, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 98

Fig. 24.- Espectro EDX para el sulfuro de manganeso (MnS) del acero HP-40+Nb nuevo. 99

Fig. 25.- Microestructura del tubo usado T-4, 1,129x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 99

Fig. 26.- Microestructura del tubo usado T-4, 2,379X, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 100

Fig. 27.- Espectro EDX para el carburo de cromo en el tubo usado T-4. 100

Fig. 28.- Espectro EDX para el carburo de niobio en el tubo usado T-4. 101

Fig. 29.- Espectro EDX para la fase de CrNiNbSi en el tubo usado T-4. 101

Fig. 30.- Microestructura del tubo usado T-4, 500x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 102

Fig. 31.- Microestructura del tubo usado J-7, 1,000x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 102

Fig. 32.- Microestructura del tubo usado J-7, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, misma área fig. 31, atacada con ácido oxálico. 103

Fig. 33.- Espectro EDX para la fase de NiNbSi en el tubo usado J-7. 103

Fig. 34.- Microestructura del tubo usado por 4 años a 933°C, 1,000x, microscopio óptico, atacada con ácido oxálico: a) contraste Nomarski, b) campo claro. 104

Fig. 35.- Microestructura del tubo usado por 4 años a 1,048°C, 1,000x, microscopio óptico, atacada con ácido oxálico: a) contraste Nomarski, b) campo claro. 105

Fig. 36.- Microestructura del codo usado pase 5, 294x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 106

Fig. 37.- Microestructura del codo usado pase 5, 4,651x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 106

Fig. 38.- Microestructura del codo usado pase 5, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 107

Fig. 39.- Microestructura del codo usado pase 5, 1,000x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 107

Fig. 40.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,100°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 108

Fig. 41.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,125°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 108

Fig. 42.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,150°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 109

Fig. 43.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,175°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 109

Fig. 44.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,200°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 110

Fig. 45.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,200°C por 3 horas, 4,360x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 110

Fig. 46.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,200°C por 2 horas, 1,199x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 111

Fig. 47.- Microestructura del tubo usado T-4, 5,000x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 111

Fig. 48.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,100°C por 4 horas, 5,000x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 112

Fig. 49.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,125°C por 4 horas, 4,071x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 112

Fig. 50.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,150°C por 4 horas, 3,725x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 113

Fig. 51.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,175°C por 4 horas, 6,743x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 113

Fig. 52.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,200°C por 4 horas, 2,000x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 114

Fig. 53.- Microestructura del codo usado pase 5, tratado a 1,100°C por 1 hora, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 114

Fig. 54.- Microestructura del codo usado pase 5, tratado a 1,100°C por 8 horas, 200x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 115

Fig. 55.- Microestructura del codo usado pase 5, tratado a 1,150°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 115

Fig. 56.- Microestructura del codo usado pase 5, tratado a 1,150°C por 8 horas, 200x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 116

Fig. 57.- Microestructura del codo usado pase 5, tratado a 1,200°C por 8 horas, 200x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 116

Fig. 58.- Carburo de cromo y niobio, de los polvos colectados por disolución anódica del tubo nuevo, 3,616x, SEM, imagen de electrones secundarios. 117

Fig. 59.- Carburo de cromo de los polvos colectados por disolución anódica del tubo nuevo, 9,400x, SEM, imagen de elctrones secundarios. 117

Fig. 60.- Carburo de niobio de los polvos colectados por disolución anódica del tubo nuevo, 4,000x, SEM, imagen de electrones secundarios. 118

Fig. 61.- Aglomerados de particulas de los polvos colectados del tubo usado T-4, 2,000x, SEM, imagen de electrones secundarios. 118

Fig. 62.- Carburo de cromo de los polvos colectados del tubo usado T-4, 7,964x, SEM, imagen de electrones secundarios. 119

Fig. 63.- Difractogramas de rayos X para los polvos obtenidos por disolución anódica de las muestras: a) HP-40+Nb nuevo, b) tubo usado J-7 y c) tubo usado T-4. 120

Fig. 64.- Carburo de niobio de los polvos del tubo nuevo, 10,800x, micoroscopio electrónico de transmisión (TEM), campo claro. 121

Fig. 65.- Izquierda: patrón de difracción de electrones de un carburo de niobio (NbC) de los polvos del tubo nuevo, TEM, constante de cámara 104. Derecha: patrón indexado, eje de zona [001]. 121

Fig. 66.- Izquierda: patrón de difracción del carburo de niobio (NbC) de los polvos del tubo nuevo, TEM, constante de cámara 104, en otra orientación. Derecha: patrón indexado, eje de zona [011]. 122

Fig. 67.- Izquierda: patrón de difracción de un carburo de cromo (Cr_7C_3) de los polvos del tubo nuevo, TEM, constante de cámara 104. Derecha: patrón indexado, eje de zona [-1-120] notación a 4 indices. 122

Fig. 68.- Izquierda: patrón de difracción de un carburo de cromo ($Cr_{23}C_6$) de los polvos del tubo nuevo, TEM, constante de cámara 104. Derecha: patrón indexado, eje de zona [013]. 123

Fig. 69.- Izquierda: patrón de difracción di carburo de cromo ($Cr_{23}C_6$) de los polvos del tubo nuevo, TEM, constante de cámara 104, en otra orientación. Derecha: patrón indexado, eje de zona [011]. 123

Fig. 70.- Izquierda: patrón de difracción de la fase-G ($Nb_6Ni_{16}Si_7$) de los polvos del codo usado pase 5, TEM, constante de cámara 166. Derecha: patrón indexado, eje de zona [001]. 124

Fig. 71.- Izquierda: patrón de difracción de la fase-G ($Nb_6Ni_{16}Si_7$) de los polvos del codo usado pase 5, TEM, constante de cámara 166, en otra orientación. Derecha: patrón indexado, eje de zona [013]. 124

Fig. 72.- Perfil de concentración de carbono, azufre, nitrógeno y carbono equivalente (C+6/7N) en función del espesor de un tubo usado T-4. 125

Fig. 73.- Microestructura del tubo usado T-4, zona interior, 500x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 125

Fig. 74.- Microestructura del tubo usado T-4, zona centro, 500x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 126

Fig. 75.- Microestructura del tubo usado T-4, zona exterior, 500x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico. 126

Fig. 76.- Espectros EDX empalmados, del carbonitruro de cromo y la matriz que lo rodea, en la zona exterior del tubo usado T-4. 127

Fig. 77.- Microestructura del tubo usado T-4, zona exterior, 50x, microscopio óptico, campo claro, atacada con ácido oxálico. 127

Fig. 78.- Diagrama de Temperatura-Tiempo-Precipitación (TTP) para el acero HP-40 + Nb nuevo. 128

Fig. 79.- Microestructura del tubo nuevo tratado a 800°C por 1 hora, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 128

Fig. 80.- Microestructura del tubo nuevo tratado a 800°C por 32 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 129

Fig. 81.- Microestructura del tubo nuevo tratado a 1,100°C por 5 minutos, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 129

Fig. 82.- Microestructura del tubo nuevo tratado a 1,100°C por 2 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 130

Fig. 83.- Microestructura del tubo nuevo tratado a 1,100°C por 10 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico. 130

Fig. 84.- Curvas de dilatometría de precipitación isotérmica, realizadas al tubo nuevo, a: a) 650°C, b) 750°C, c) 800°C, d) 850°C, e) 900°C, f) 950°C y g)1,150°C. 131

Fig. 85.- Curvas de dilatometría de disolución isotérmica, realizadas tubo usado T-4, en el rango de 1,100°C a 1,200°C. 133

Fig. 86.- Fases en equilibrio con la matriz austenítica para el acero HP-40 + Nb nuevo y usado en función de la temperatura de operación. 134

Fig. 87.- Curvas de fracción transformada versus tiempo para la precipitación secundaria: a) 750°C y b) 800°C. 135

Fig. 88.- Porciento en peso como función del tiempo de envejecimiento del acero inoxidable 308, [Ref. 45]. 136

Fig. 89.- Curvas de dilatometría para el tubo usado T-4: a) experimentales a 1,150°C, 1,175°C y 1,200°C, b) experimental y calculada para la contracción por disolución de carburos para 1,150°C, d) para 1,175°C y e) para 1,200°C. 137

Fig. 90.- Curvas de dilatometría para el tubo usado T-4: a) experimentales a 1,150°C, 1,175°C y 1,200°C, b) dilatación por disolución de la fase-G + Cr, de contracción por disolución de carburos y la suma de ambas para 1,150°C, d) para 1,175°C y e) para 1,200°C. 138

Fig. 91.- Curvas de dilatometría para el tubo usado T-4: a) experimentales a 1,150°C, 1,175°C y 1,200°C, b) experimental y calculada para 1,150°C, d) para 1,175°C y e) para 1,200°C. 139

RESUMEN

Se investigó la evolución microestructural del acero refractario HP-40+Nb (25%Cr-35%Ni-0.4%C-1%Nb-2%Si), en el rango de 500°C a 1,200°C. Se estudió el envejecimiento del material nuevo bruto de vaciado, mediante tratamientos térmicos de precipitación, en el rango de 500°C a 1,200°C por tiempos de 1 minuto hasta 1,000 horas, analizándolo por metalografía cuantitativa, y el rejuvenecimiento del material usado, por tratamientos térmicos de recocido de solución a temperaturas entre 1,100°C y 1,200°C y tiempos de 1 a 8 horas, mediante dilatometría isotérmica y metalografía cuantitativa. Las diferentes condiciones del material fueron caracterizadas utilizando microscopía óptica, electrónica de barrido y de transmisión, y espectometría de dispersión de energía de rayos X. La caracterización microestructural se complementó usando la técnica de difracción de rayos X de segundas fases, obtenidas por extracción electrolítica. Se identificaron cuatro fases; carburos de niobio NbC, carburos de cromo Cr_7C_3 y $Cr_{23}C_6$ y fase-G $Nb_6Ni_{16}Si_7$. Los límites de tiempo y temperatura para la estabilidad de las fases, fueron determinadas y son presentadas en forma de diagrama TTP para la precipitación y la disolución. Además se realizó la caracterización de las propiedades mecánicas de tensión, dureza y ductilidad de las diferentes condiciones estudiadas.

1.- INTRODUCCION.

Los aceros refractarios son aquellos que resisten altas temperaturas (mayores a 650°C), también llamados aleaciones resistentes al calor. Existen muchos materiales que se desempeñan satisfactoriamente a estas temperaturas, pero no todos ellos pueden ser utilizados en todas las circunstancias. Los factores más importantes que se deben considerar en la selección son, la resistencia:

* mecánica a altas temperaturas.

* a la termofluencia (Creep).

* a la oxidación.

* a la carburización.

* a la sulfidrización.

* al choque térmico.

Los aceros refractarios son ampliamente utilizados en la industria petroquímica, cementera y acerera. En las plantas de acero por reducción directa, se emplean los aceros refractarios en el reformador, donde se genera el gas reductor, así como en el calentador, donde el gas proceso se calienta antes de entrar en al reactor.

El denominado HK-40, norma ASTM A-297 (American Society for Testing and Materials), se ha utilizado desde hace muchos años. Por cuestiones de proceso se han aumentado los niveles de presión y temperatura, condiciones en las cuales esta aleación no resulta tan exitosa. Se han empleado otros materiales como el Supertherm, el HP-40, el HP-40WZ, el HP-40+Nb entre otros. El que mejores propiedades presenta es el HP-40+Nb, tanto en su alta resistencia a la termofluecia como en su estabilidad superficial.

Cuando por alguna falla es menester realizar una reparación se tienen problemas para soldar los tubos de HP-40+Nb usados. Se presentan grietas en el metal base cercano a la soldadura. Este fenómeno se conoce como fragilización [Ref. 1].

Para encontrar una forma de reutilizar los tubos usados, se desarrolló un proyecto de investigación. De este trabajo se encontró un procedimiento de soldadura con el cual se pueden soldar los tubos usados con un 83% de éxito, tambien se desarrolló un tratamiento térmico previo a la soldadura con el cual se obtuvo un 100% de soldaduras sanas [Ref. 1]. Durante este trabajo se notó la falta de información acerca del HP-40 + Nb y el desconocimiento de algunas de las transformaciones que ocurren durante el servicio y al aplicar el tratamiento térmico.

El presente trabajo tiene como objetivo el describir la evolución microestructural del acero refractario HP-40 + Nb a alta temperatura (600°C -1,150°C), así como las transformaciones que ocurren durante el tratamiento térmico que se realiza para mejorar la soldabilidad.

2 ANTECEDENTES

En el presente trabajo se realizó una extensa revisión blibliográfica sobre aceros refractarios. La información referente al HP-40+Nb en particular, es muy escasa y por lo general se concreta a reportar sus propiedades mecánicas, principalmente de termofluencia y su resistencia a la degradación a altas temperaturas con diferentes atmósferas. Estos antecedentes están basados principalmente en la información sobre aceros refractarios e inoxidables.

En la primera parte se dan las especificaciones que marca la ASTM, las propiedades mecánicas, tanto del material nuevo como del material usado y su microestructura. La segunda parte presenta las bases para las prácticas experimentales como la separación de fases, los diagramas TTT y los ensayos de dilatometría.

2.1 ESPECIFICACIONES SEGÚN EL ESTANDAR ASTM

Los aceros refractarios están reglamentados por las normas ASTM A-217, A-297, A-351, A-567 y A-608. En particular la norma ASTM A-297 marca los requerimientos para el acero HP. Su composición química está en el siguiente intervalo, en % en peso: C 0.35-0.75, Mn 2.00 máx., Si 2.50 máx., P 0.04 máx., Cr 24-28, Ni 33-37 y Mo 0.50 máx., ver tabla 1. Las propiedades mecánicas mínimas requeridas son: esfuerzo máximo 4,400 Kg/cm^2, esfuerzo de cedencia 2,400 Kg/cm^2 y elongación 4.5 % en 50 mm, tabla 2.

El acero HP-40+Nb no está especificado por las normas ASTM.

2.2 MICROESTRUCTURA

2.2.1 CONDICIÓN DE MATERIAL NUEVO

La mayor parte de los aceros refractarios son fundiciones vaciadas, en el caso del HK y del HP, los tubos se vacían por centrifugado y las conexiones por vaciado estático.

Durante el enfriamiento en el molde, la primera fase en solidificar es la austenita sin formarse carburos. La austenita solidifica en forma dendrítica. La última parte en solidificar lo hace en forma eutéctica austenita-carburo, en regiones interdendríticas. Por esta forma de enfriamiento, la microestructura es de carburos primarios en una matriz austenítica [Ref. 1-8], en ocasiones se encuentran inclusiones de sulfuro de manganeso (MnS), [Ref. 9].

La forma de los carburos primarios se presenta de forma laminar y de esqueleto [Ref. 2]. La fig. 1a) muestra la microestructura del HP-50 en su condición de vaciado. Estos carburos eutécticos son del tipo M_7C_3[Ref. 10].

Debido a la gran rapidez de enfriamiento, la composición química de la austenita queda fuera de equilibrio como una solución sólida sobresaturada de carbono [Ref. 3 y 4].

Los aceros HK y HP son austeníticos a todas las temperaturas [Ref. 5 y 6]. El HP no es suceptible a la fragilización por precipitación de fase sigma [Ref. 4-6].

La macroestructura está formada por una parte de granos columnares, de un 20% a 50% [Ref. 2] y el resto equiaxiales. La zona columnar es la que solidifica primero. En el caso de los tubos centrifugados, la parte columnar es la que se encuentra en el diámetro exterior, que es la parte que está en contacto con el molde. En el vaciado estático, los granos columnares crecen desde las paredes del molde hacia el centro del espesor de la pieza, quedando los granos equiaxiales en la región central.

2.2.2 CONDICIÓN DE MATERIAL USADO

Cuando los materiales refractarios son sometidos a altas temperaturas, entre 425°C y 1,000°C, obtienen la energía suficiente para la precipitación de carburos a partir de la matriz austenítica que se encuentra sobresaturada de carbono. A estos carburos se les denomina carburos secundarios y son finamente distribuidos, de forma esférica [Ref. 1-8, 11-19]. Esta precipitación viene acompañada de un aumento en la resistencia a la termofluencia y una disminución de la ductilidad a temperatura ambiente [Ref. 1, 11, 12 y 14-16]. La fig. 1 b) muestra la fina precipitación de carburos secundarios en el HP-50 después de más de 5,000 horas a 871°C durante un ensayo de termofluencia.

La microestructura que presenta el material usado depende del tiempo y la temperatura de operación, esto es, de su historia térmica. A continuación se describen los cambios que ocurren en la microestructura del material nuevo, con la temperatura y el tiempo de operación.

A 425°C empieza a ser notada la precipitación de carburos secundarios, comenzando en las zonas interdendríticas adyacentes a los carburos eutécticos primarios. Al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de precipitación y el tamaño de estos carburos secundarios, también tiende la precipitación a ser más homogénea a través de la matriz austenítica. Arriba de 982°C la precipitación y coalescencia ocurre tan rápido que las partículas de carburos secundarios se ven raramente [Ref. 3 y 19]. La fig. 1 c) presenta la condición de un HP-50 que se ensayó a 982°C por 6,716 horas.

Los carburos eutécticos primarios también sufren cambios durante el servicio, a temperaturas más altas que la precipitación de carburos secundarios. Por ejemplo, los carburos precipitados coalescen lentamente a 871°C y lo hacen más rápido y tienden a disolverse a 982°C. A 1,093°C Los carburos secundarios se disuelven completamente en la matriz en unos cuantos cientos de horas. Los carburos eutécticos coalescen lentamente a 982°C, a más alta temperatura lo hacen más rápido. Tienden a formar bloques masivos a 1,093°C en unos cuantos cientos de horas [Ref. 2 y 4], la fig. 1d) presenta la microestructura del HP-50 a esta temperatura después de 2,000 horas. Durante el envejecimiento los carburos primarios se transforman en carburos del tipo $M_{23}C_6$ [Ref. 10].

Se pueden formar fase sigma cuando algunos aceros refractarios operan ente 600°C y 927°C [Ref. 3, 4, 18 y 19], esto provoca fragilidad del material por debajo de los 427°C. El HP no es susceptible de la formación de fase sigma [Ref. 4-6].

Se encontró un caso reportado [Ref. 17], donde un HK-40 que operó a alta temperatura por 80,000 horas, presentó una fase con composición química diferente a los carburos. La composición medida por dispersión de energía de rayos X (EDX) en el microscopio electrónico de barrido (SEM), es 60Cr, 4Fe, 30 (SiNiMo), porciento en peso.

Los cambios microestructuraies descritos anteriormente, han sido tomados de publicaciones referentes a aceros refractarios, en ninguno de los cuales se considera la adición de niobio como elemento de aleación. Recientemente se ha encontrado en aceros inoxidables (20Cr-25Ni con Nb) de composición parecida al HK pero con bajo carbono (0.04%) y estabilizado con niobio (0.68%), la formación de una fase rica en níquel, niobio y silicio (51Ni, 29Nb, 14Si, 4.6Fe y 1.4Cr) que se ha identificado como fase-G, que es un siliciuro de composición estequiométrica $Nb_6Ni_{16}Si_7$. Esta formación es apreciable en unas cuantas horas a 775°C [Ref. 20 y 21].

En los puntos siguientes se dará una breve descripción del fenómeno de precipitación, de la formación de fase-G y la nitruración exterior.

2.2.2.1 Precipitación.

La precipitación es un tipo de transformación al estado sólido, en la cual una solución sólida sobresaturada se descompone, sólo parcialmente, en otra estructura cristalina. Cuando la transformación es completa, la micoestructura consiste de la matriz original, con una composición y un parámetro de red diferentes a la original, más una nueva fase que se formó a expensas de la matriz. Esta nueva fase se forma aleatoriamente en la matriz y de forma preferencial en las imperfecciones, como inclusiones, límites de grano, planos de deslizamiento y dislocaciones, por ser zonas de más alta energía libre.

Cuando se desea endurecer una aleación por precipitación, primero se da un tratamiento de solución, el cual consiste en calentar el material a una temperatura en la que se pueda disolver la fase a precipitar, para después enfriarla rápidamente, manteniendo así una solución sólida sobresaturada. Posteriormente se calienta para favorecer el proceso de precipitación; a este tratamiento se le llama envejecimiento o añejamiento.

El número, forma y tamaño de los precipitados se deben a la competencia energética de superficie, volumen y esfuerzo, resultando diferentes microestructuras según las condiciones de envejecimiento. La energía superficial favorece formas esféricas, el esfuerzo precipitados en forma de placas y la difusión formas dendríticas [Ref. 22].

Los más importantes cambios en las propiedades mecánicas de las aleaciones endurecibles por precipitación, ocurren antes de que pueda ser observado un cambio microestructural en el microscopio óptico. Estos cambios en las propiedades mecánicas resultan de la formación de dominios ricos en soluto, conocidos como zonas Guinier-Preston (zonas G-P).

Las zonas G-P son regiones donde la red cristalina está distorsionada y tienen un diámetro de alrededor de 1 nm, ver fig. 2. Las zonas G-P son metaestables y se disuelven en la presencia de precipitados estables.

Se pueden diferenciar 3 tipos de precipitación:

- Precipitación continua o general.- Cuando es más o menos uniformemente distribuida en toda la matriz. Los precipitados aparecen después de las zonas G-P.

- Precipitación discontinua.- Este término es empleado para distinguirlo de la continua cuando: a) no ocurre recristalización de la matriz y b) los precipitados crecen por difusión de distancias largas.

- Precipitación localizada.- Resulta de las imperfecciones de la red cristalina, acelerando la nucleación y crecimiento de los precipitados. Las imperfecciones pueden ser planos de deslizamiento, límites de grano incoherentes, por mencionar algunos.

2.2.2.2 Formación de la fase-G.

La fase-G es un siliciuro encontrado en aceros inoxidables irradiados (con neutrones) a altas temperaturas [Ref. 23-29]. Se consideraba que esta fase solamente podía ser inducida por irradiación [Ref. 23], se ha encontrado por envejecimiento por períodos prolongados a altas temperaturas [Ref. 20, 21, 28 y 29], cuya composición estequiométrica es $Ti_6Ni_{16}Si_7$. El titanio puede ser sustituido por manganeso, vanadio, niobio, tantalio, circonio, hafnio o cromo, el germanio puede sustituir al silicio. El hierro y molibdeno pueden ocupar el lugar del níquel [Ref. 24, 25 y 28] y el cobalto también [Ref. 24, 25 y 30].

Para el caso del acero inoxidable 20Cr-25Ni con Nb, descrito anteriormente [Ref. 20], con un tratamiento térmico de recocido de solución a 1,050°C, seguido de un 30% de trabajo mecánico, se encontró, que durante el envejecimiento, los carbonitruros de niobio residuales en los límites de grano se transforman en fase-G ($Nb_6Ni_{16}Si_7$); el análisis por EELS (espectrometría por pérdida de energía de

electrones) revela la ausencia de carbono. Puesto que esta reacción envuelve la formación de un siliciuro a partir de un carburo, esto sugiere que, tanto el carbono como el nitrógeno se redisuelven dentro de la matriz, produciendo un incremento local suficiente de soluto para favorecer la precipitación de $(CrFe)_{23}(CN)_6$. Este argumento se soporta en el hecho de que se encontró este tipo de carburos asociados con la fase-G. La fig. 3 presenta el diagrama TTP para la formación de la fase-G en este acero.

La fase-G posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) [Ref. 20, 24, 25, 28 y 29] con un parámetro de red reportado, desde 1.115 nm [Ref. 24] hasta 1.14 nm [Ref. 28], la tabla 3 presenta las composiciones químicas, la estequiometría y los parámetros de red reportados en la literatura.

La formación de fase-G tiene un efecto negativo en las propiedades dúctiles del acero inoxidable 308 [Ref. 29].

En un HK (25Cr-20Ni) envejecido por 8,000 horas a 800°C, se encontó un siliciuro de composición química 33Ni, 52.5Cr, 2.6Fe y 11Si, el análisis químico fue realizado por microsonda. No se encontraron M_3Si por difracción de rayos X, debido a su baja concentración [Ref. 31].

En otro estudio realizado sobre un HK-40 que operó en un horno de pirólisis por 80,000 horas a alta temperatura, se reporta la composición química de las segundas fases agrupadas en 2 familias: tipo A 85Cr-8Fe-2(NiSiMo) y tipo B 60Cr-4Fe-30(NiSiMo) [Ref. 17].

2.2.2.3 Nitruración exterior.

En estudios de termofluencia en aire a alta temperatura de algunos aceros refractarios (HF, HH, HK, HN entre otros), así como del acero inoxidable 310, se ha encontrado la formación de nitruros [Ref. 3, 7, 8, 32 y 33]. Esta fase se presenta en forma de agujas, ver fig. 4 (o Widmanstätten [Ref. 7]), en las zonas cercanas a la superficie o a las grietas por termofluencia. Estas zonas también se encuentran descarburizadas. El análisis por difracción de rayos X indica que esta fase es Cr_2N [Ref. 7]. El material se nitrura a partir del nitrógeno presente en el aire. No se han encontrado estos nitruros de cromo en el material sometido a temperaturas menores a 871°C [Ref. 8].

Para el caso del acero inoxidable 310 con 0.051% de nitrógeno, en un ensayo de termofluencia a 1,093°C por 3,295 horas, el contenido de nitrógeno se incrementó a 0.32% después de la prueba [Ref. 7].

En pruebas de oxidación en aire, también se han encontrado que el material se nitrura en la capa exterior [Ref. 3].

En un estudio sobre la oxidación en tubos de HP-40 + Nb usados en la planta, realizado por Kubota a solicitud de HYLSA [Ref. 34], se encontró que 3 de las 4 muestras analizadas tenían la capa exterior nitrurada (analizada por EPMA, Electron Probe Microanalyzer). Esta capa tiene un espesor de 2 a 2.5 mm. La tabla 4 muestra el espesor de la capa, su dureza y la dureza del material sin nitrurar.

2.2.3 CONDICIÓN DE MATERIAL REJUVENECIDO

Para recuperar la ductilidad que pierden los aceros refractarios durante ei servicio a altas temperaturas se recomienda un recocido de solución [Ref. 1, 11-16, 18, 19, 35 y 36]. Este tratamiento térmico consiste en calentar el material para disolver los carburos secundarios para luego enfriar rápidamente sin permitir la reprecipitación de estos carburos. Las temperaturas recomendadas varían de 1,065°C a 1,230°C y en tiempos que van de 1 a 4 horas, el enfriamiento va desde aire comprimido hasta agua.

Los cambios que ocurren durante el tratamiento térmico de recocido de solución a 1,200°C son: En una primera etapa, los carburos se aglomeran mostrando tendencia a esferoidizarse, posteriormente se produce una disminución de la cantidad de carburos como resultado del proceso de disolución; finalmente, después de 3 horas de tratamiento, la densidad de carburos presente es prácticamente nula con respecto a la cantidad inicial de carburos. El resultado es una matriz austenítica con algunos carburos en forma redondeada que favorece la ductilidad dei material [Ref. 16].

2.3 SEPARACIÓN DE FASES

Los carburos y algunas segundas fases, representan sólo una fracción del volumen total del acero refractario HP-40+Nb. Esto nos obliga a realizar una separación de estas fases para su análisis por difracción de rayos X, esta separación se realiza por disolución anódica. Además por este procedimiento se puede cuantificar el porcentaje de fases. El tener las fases aisladas también facilita su estudio por microscopía electrónica, tanto de barrido como de transmisión.

La norma ASTM E-963 describe este procedimiento para superaleaciones base Ni y Ni-Fe usando como electrolito ácido clorhídrico y metanol.

2.4 DIAGRAMAS TTT

La forma más adecuada de representar las tranformaciones de fases isotérmicas es graficando la fracción transformada (y) como función del tiempo y la temperatura, esto es el diagrama TTT (Tiempo-Temperatura-Transformación), también conocido como diagrama de transformación isotérmico. La fig. 5a) muestra un ejemplo.

Para las tranformaciones del tipo gama-perlita, como en el caso del acero eutectoide, (y) se define como la fracción volumétrica de perlita. En el caso de transformaciones de precipitación, (y) se define como la fracción volumétrica de precipitados al tiempo (t) dividida por el volumen de precipitados al finalizar la reacción. En ambos casos (y) varia de 0 al comenzar la transformación a 1 al terminar [Ref. 37], como se ve en las figs. 5b) y 6. Es evidente que los valores de 0 y 1 son puramente académicos. La gráfica de (y) contra ln(t) es una curva en forma de "S", este comportamiento puede ser descrito por la ecuación de Avrami [Ref. 38]:

$$y = 1 - \exp-(kt)^n \qquad (1)$$

también conocida como ecuación de Johnson-Mehl, donde:

$$k = A \exp - \frac{Q}{RT} \qquad (2)$$

A es un factor que depende de la frecuencia de vibración térmica y Q es la energía de activación. En el caso de transformaciones controladas por difusión, como en el caso de la precipitación, la (n) toma valores de 1.5. Para una transformación celular, que no requiere de difusión de largo alcance (n) toma valores de 3 ó 4 [Ref. 38], ver fig. 6.

Para obtener el diagrama TTT en aceros al carbono, se calientan varias muestras para obtener una estructura 100% austenítica. Una vez austenizado el material se enfría bruscamente hasta una temperatura (T), manteniéndose por un tiempo (t) para después enfriar rápidamente hasta temperatura ambiente, para retener la microestructura. Con este procedimiento se obtiene una muestra en las condiciones (T , t). Por un estudio metalográfico se puede determinar la cantidad de austenita que se transformó y el tipo del producto de dicha transformación. Los resultados de los estudios metalográficos se vacían en la gráfica Temperatura versus Log tiempo [Ref 39]. Se le da el nombre de diagramas TTP (Temperatura-Tiempo-Precipitación) a los diagramas TTT donde las transformaciones son principalmente de precipitación, como en el caso de este trabajo.

Para el caso del HP-40+Nb su estructura es austenítica desde temperatura ambiente hasta el punto de fusión. Por el método de fabricación se obtiene una matriz austenítica sobresaturada de carbono (metaestable). Si el material se calienta a una temperatura adecuada, la austenita tenderá a cambiar a un estado más estable, estas transformaciones son las que se pretenden estudiar en el presente trabajo.

2.5 DILATOMETRÍA

Un dilatómetro es un instrumento capaz de medir variaciones de longitud muy pequeñas al tiempo que calienta la muestra a estudiar, graficando el incremento de la longitud o su derivada contra la temperatura de la muestra o el tiempo de la prueba. La fig. 7 muestra la sección transvesal de un dilatómetro.

La muestra es calentada en una cámara al vacío por una bobina de inducción magnética, energizada por un oscilador de alta frecuencia 1.7 MHz. La bobina sirve también como distribuidor del gas de enfriamiento. Este sistema permite enfriar el material rápidamente sin movimiento de la muestra. La temperatura es continuamente monitoreada por un termopar soldado a la muestra. Los cambios dimensionales son medidos por un transformador diferencial, el núcleo del transformador es movido por una barra de cuarzo que se encuentra en contacto con la muestra. Una sensibilidad máxima típica es de 0.05 mm sobre la longitud completa de 25 cm del graficador.

El modo común en que se grafican las pruebas de dilatometría es el de dilatación versus temperatura, ver fig. 8, en la cual la pendiente representa el coeficiente de dilatación térmico (α) y un cambio de pendiente se relaciona con un cambio de fase [Ref. 40].

2.6 PROPIEDADES MECÁNICAS

Puesto que el HP-40+Nb es una modificación del HP contemplado en la norma ASTM A-297, los datos de sus propiedades mecánicas se encuentran en boletines informativos de los fabricantes, más que en la literatura. A continuación se describen las propiedades reportadas por Kubota (fabricante de aleaciones refractarias) para su acero KHR35C que es el equivalente al HP-40+Nb. [Ref. 41].

Las propiedades mecánicas marcadas como mínimo son: esfuerzo máximo 4,500 Kg/cm^2, esfuerzo de cedencia 2,300 Kg/cm^2, elongación de 8% para vaciado centrifugado y 6 % para vaciado estático, y una dureza Hv de 190, equivalente a 91 Rockwell B [Ref. 42]. Su coeficente de expansión térmica (α) es de $1.72X10^{-7}$ cm/cm°C a 900°C y de $1.75X10^{-7}$ cm/cm°C a 1,000°C.

Para una prueba de tensión a 1,000°C se tiene: esfuerzo máximo 1,000 Kg/cm^2, esfuerzo de cedencia 600 Kg/cm^2 y una elongación de 50%. A temperatura ambiente un KHR35C envejecido por 1,000 horas a 1,000°C, presentó las siguientes propiedades: esfuerzo máximo 5,500 Kg/cm^2, esfuerzo de cedencia 2,800 Kg/cm^2 y una elongación de 5%.

El comportamiento a la termofluencia se muestra en la fig. 9, donde se grafica el parámetro de Larson-Miller y en la fig. 10, donde se describe el esfuerzo de ruptura versus la temperatura para diferentes tiempos.

Se tiene para el HP-45 cómo cambian sus propiedades en una prueba de tensión a corto tiempo con la temperatura, fig. 11. En esta figura también se presenta el comportamiento para el HK-40, (este comportamiento es reportado por otros autores [Ref. 5 y 7]), el incremento en la resistencia a 649°C es debido a que a esta temperatura la precipitación de carburos ocurre rápidamente [Ref. 4 y 7], presentándose un endurecimiento secundario. Para comparar el efecto del carbono en este comportamiento se tiene el ejemplo de varias aleaciones 25Cr-20Ni, con 0.06, 0.35 y 0.44% de C, la fig. 12 muestra el esfuerzo máximo y el esfuerzo de cedencia, así como la composición química de cada aleación. La alta resistencia del acero de bajo carbono a temperaturas moderadas es el reflejo de fino tamaño de grano. A altas temperaturas el factor dominante es el endurecimiento por la precipitación secundaria [Ref. 7].

La tabla 5, muestra los resultados de las pruebas de tensión y de impacto del HP-50 tratado a 649°C, 760°C, 871°C y 982°C por tiempos de 1,000, 2,000 y 5,000 horas. Se puede notar que la exposición a temperaturas elevadas por 1,000 horas o más, resulta en un incremento en el esfuerzo máximo y el esfuerzo de cedencia, con un aumento pronunciado para el metal expuesto a 649°C y un efecto menor para el expuesto a 982°C. El tiempo de exposición no tiene un efecto muy marcado. La exposición a altas temperaturas tiene un fuerte impacto en la ductilidad a temperatura ambiente, dando valores cercanos al 3%, aumentando con la temperatura del ensayo [Ref. 4].

La constante para optimizar las curvas de Larson-Miller reportada por el fabricante citado anteriormente es de 20 y el reportado por Roach para el HP-50 [Ref. 4] es de 19.5. En términos prácticos se consideran iguales. La fig. 13 muestra la curva L-M para el HP-45.

La pérdida de ductilidad de los aceros refractarios puede recuperarse con un tratamiento térmico de solución. La fig. 14 muestra la ganancia en ductilidad en función del tratamiento térmico [Ref. 15].

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con el propósito de caracterizar la microestructura del HP-40 + Nb, se realizaron varias pruebas y ensayos, así como tratamientos térmicos de solución y de envejecimiento.

Como primera parte se describen los tratamientos térmicos de solución y los de envejecimiento, se describen en la sección del diagrama TTP. Se detallan las prácticas para determinar los perfiles de concentración de nitrógeno, carbono y azufre. Se da la descripción de la separación de fases por disolución anódica y también se describen los ensayos de dilatomería. Como segunda parte se describen las pruebas mecánicas de tensión, dureza y microdureza. Para concluir se da una descripción del equipo utilizado.

3.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE SOLUCIÓN

Con el propósito de restituir la soldabilidad de los aceros refractarios HP-40 + Nb, se les da un tratamiento térmico de solución o tratamiento térmico de rejuvenecimiento. Este tratamiento consiste en calentar el material, entre 1,065°C y 1,230°C por un período de 1 a 4 horas para después enfriarlo bruscamente con aire comprimido o en agua. Todo esto tiene como fin el disolver (o poner en solución) los carburos secundarios, que son una de las causas de la pérdida de soldabilidad.

Durante el desarrollo del proyecto de soldabilidad [Ref. 1] se notó que algunos de los tubos con menor soldabilidad no contienen este tipo de carburos secundarios y a pesar de esto se recupera su soldabilidad con el tratamiento térmico descrito.

Para analizar los cambios microestructurales que ocurren durante este tratamiento térmico a partir de dos microestructuras diferentes, se trataron térmicamente:

1.- Codo usado de HP-40+Nb que operó a 882°C por varios años. Presenta una microestructura similar a la del material nuevo pero con una fuerte precipitación de carburos secundarios. Identificado como pase 5.

2.- Tubo usado de HP-40+Nb que operó a 1,025°C por 4 años, con una microestructura con segundas fases en forma de bloques y una matriz libre de carburos secundarios. Identificado como T-4.

Del codo usado pase 5 se cortaron cupones de 2 cm x 2 cm x el espesor del codo, que varía de 1.5 a 2.5 cm y se trataron térmicamente a temperaturas de 1,100°C, 1,150°C y 1,200°C por tiempos de 1, 2, 4 y 8 horas; el enfriamiento se realizó con aire comprimido, un cupón para cada condición. Este tratamiento esta basado en una matirz de 3 temperaturas y 4 tiempos. Esta forma de matriz facilita la presentación de los resultados. Se realizaron pruebas de tensión, dureza y microdureza, se describen en el punto 3.6.1.

Del tubo usado T-4 se cortaron barras de 3 cm x 1.7 cm (el espesor del tubo) x 30 cm de largo. Estas barras se trataron a temperaturas de 1,100°C, 1,150°C y 1,200°C por tiempos de 1, 2 y 3 horas (una barra para cada condición) enfriándolas al término del tiempo con aire comprimido. Como en el caso anterior estos tratamientos corresponden a una matriz, en este caso de 3 temperaturas y 3 tiempos. Se realizó un ensayo de tensión con una probeta maquinada de cada barra. Los detalles se describen el en punto 3.6.2.

A todas las muestras se les realizó una metalografía. La práctica metalográfica consistió en desbastar las muestras hasta lija grado 1,000 para posteriormente pulir con alúmina hasta 0.05 μm. Una vez pulido se procedió a atacar electrolíticamente con ácido oxálico al 10 % en agua destilada, a 2 volts y un tiempo de 5 a 30 seg. según el tamaño de la muestra. Las observaciones en el microscopio óptico se realizaron en campo claro y en campo claro con ayuda de luz polarizada y contraste Nomarski.

3.2 SEPARACIÓN DE FASES

La separación de fases se hizo por medio de la disolución anódica de la muestra como lo recomienda la norma ASTM E-963. Esta norma nos indica el procedimiento a seguir, marcándonos rangos de operación o métodos alternativos para realizar una misma parte del proceso. Por este motivo se explica en breve la forma en que se llevaron a cabo las disoluciones anódicas.

Las muestras se cortaron en forma cúbica de 1 cm de arista, se les dió un acabado con lija 120, con las esquinas redondeadas. El electrolito empleado fue una parte de ácido clorhídrico concentrado con 9 partes de metanol absoluto y 1 % de ácido cítrico. Se utilizó una densidad de corriente de 0.1 amp/cm^2. Para obtener esta densidad de corriente el voltaje empleado fue de 2 a 3 volts de corriente directa, el voltaje se variaba a lo largo de la prueba para mantener la corriente constante. El ánodo fue de platino, así como la canastilla donde se sostenía la muestra a disolver. La colocación del ánodo y la muestra se representan esquemáticamente en la fig. 15.

Las disoluciones se realizaban por un periodo de 4 horas, se realizaba una limpieza por ultrasonido de la muestra dentro del electrolito por 15 minutos, para después separar los precipitados por centrifugación a 500 rpm. Los precipitados se separaban por decantación de los tubos centrifugados y se realizaban 3 lavados con agua destilada. Finalmente se secaban los residuos a 120°C.

Se pesaba la muestra antes y después de la disolución, así como los precipitados colectados, en una balanza analítica digital.

De esta forma, se obtuvieron las segundas fases del tubo nuevo de HP-40+Nb, del codo usado pase 5, tubo usado que operó a 913°C por 4 años identificado como J-7, tubo usado T-4 y T-4 tratado a 1,150°C por 8 horas.

Se realizaron análisis por difracción de rayos X y por SEM al material nuevo, y a los usados J-7 y T-4. Mediante TEM, se analizaron los polvos obtenidos del material nuevo y el usado pase 5.

El electrolito utilizado para disolver cada muestra fue analizado después de las disoluciones, por ICP (Inductively Coupled Plasma), para conocer la composición de la matriz.

3.3 MEDICIÓN DE NITRURACIÓN

Al realizar una metalografía sobre la sección transversal de algunos tubos del calentador, generalmente de los más calientes, se observa a simple vista una franja que varía de 1 a 2 mm de espesor, por la parte externa. Esta franja se distingue por tener menor brillo que el resto de la muestra pulida a espejo.

Al microscopio, esta franja se caracteriza por una mayor cantidad de segundas fases, principalmente del tipo carburo de cromo. La forma de muchas de estas partículas es más alargada que en el interior. Se realizó el análisis metalográfico de la muestra del tubo usado T-4 en el microscopio óptico y en el SEM.

Para verificar si existe una nitruración en la superficie del material, se tomó un carrete del tubo usado T-4, se montó en un torno y se sacó rebaba de muestra de todo el espesor, separándola en 12 zonas: exterior, interior y 10 intermedias. Cada muestra representa 1 mm del espesor aproximadamente. A cada muestra se le midió el contenido de carbono, azufre y nitrógeno en equipo LECO.

3.4 DIAGRAMA TTP

Como se mencionó en los antecedentes, para obtener el diagrama TTP se requiere de una gran cantidad de condiciones (T, t). Para estudios a tiempos largos se requiere utilizar un horno para cada temperatura de interés y mantenerlos ocupados todo el tiempo que dure la prueba. Esto implica utilizar varios hornos por algunos meses. Para eliminar este inconveniente el estudio se dividió en 2 partes:

3.4.1 CUPONES

Para tiempos cortos se cortaron cupones de 1 cm x 1 cm x 0.5 cm y se colocaron en un horno eléctrico de resistencias a varias temperaturas por diferentes tiempos; posteriormente se enfriaron en agua. Las temperaturas y tiempos a que se sometieron los cupones se muestran en la tabla 6. Estos tratamientos se realizaron en los hornos eléctricos b), c) y d) indicados en el punto 3.7.

3.4.2 BARRAS CON PERFIL DE TEMPERATURA

Para tiempos largos de 18 horas o más, se cortaron barras de 1.5 cm x 1.5 cm x 30 cm y se colocaron con uno de los extremos dentro del horno eléctrico a), descrito en el punto 3.7, a 1,110°C, de tal forma que el extremo opuesto quedara fuera del horno. La fig. 16 muestra esquemáticamente la colocación de una de las barras en la puerta de el horno. De este modo se trataron 8 barras a tiempos de 18, 32, 50, 100, 182, 316, 586 y 1,000 horas. La fig. 17 muestra el horno con las barras colocadas en la puerta donde se pueden apreciar los termopares que salen de las barras.

La medición de temperatura se realizó colocando termopares tipo K (alambre calibre 16) en perforaciones de 3.2 mm de diámetro y 6.4 mm de profundidad. Las temperaturas se registraron en un graficador multipunto. La fig. 17 muestra la conexión de los termopares y el graficador.

Los perfiles de temperatura de las barras de 18, 32 y 1,000 horas se determinaron con 8 termopares, su colocación se indica en la fig. 16. Se ajustaron los datos a la ecuación de cuarto grado

$$T = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 \qquad (3)$$

con la cual se obtuvieron coeficientes de correlación mayores a 0.999, la fig. 18 muestra el perfil de temperatura para la barra de 1,000 horas. En el caso de las barras de 50, 100, 182, 316 y 568 horas, se tomaron lecturas de temperatura en 2 puntos, marcados con una X en la fig. 16. Para obtener el perfil de estas barras, se tomó como patrón el perfil de la barra de 1,000 horas, desplazando la curva a la izquierda o derecha, hasta hacerla coincidir con las 2 lecturas de temperatura registradas. La fig. 19 muestra una barra recién sacada del horno, el perfil de temperatura se puede inferir por los colores de la barra.

El tiempo que se tarda una barra en llegar al estado estable varía de pocos minutos en el extremo caliente a 2 ó 3 horas en el extremo frío. Este retardo de tiempo es muy pequeño para considerarlo en las barras de tiempos muy largos. Por el contrario, a tiempos intermedios es menester realizar una corrección en tiempo. Esto se realizó en las barras de 18 y 32 horas solamente.

Una vez tratados los cupones y las barras se procedió a realizar los estudios metalográficos correspondientes. En el caso de los cupones se procedió, cuando el caso lo ameritaba, a realizar pruebas a valores intermedios de tiempo y temperatura para obtener la curva con mayor precisión.

Se trataron térmicamente 6 barras de material nuevo a 2 temperaturas y 3 tiempos para observar la influencia de dichos tratamientos sobre las propiedades mecánicas del material. En el punto 3.6.4 se describen los detalles.

3.5 DILATOMETRÍA

El acero refractarlo HP-40 + Nb es austenítlco en cualquer temperatura, por lo que no se tendrá un cambio de fase durante el calentamiento ni durante el enfriamiento. Los cambios microestructurales son la transformación de solamente una fracción del volumen total del material y ocurren lentamente, comparada con la transformación alfa-gama en el acero al carbono. Por este motivo, las pruebas de dilatometría se llevaron a cabo a temperatura constante y por tiempos prolongados.

Las muestras se tornearon del centro de una barra cortada del material a estudiar. La muestra es cilíndrica de 2 mm de diámetro y 12 mm de largo con una pequeña conicidad en el extremo superior.

Las pruebas de dilatometría consistieron en calentar el material rápidamente (25°C/seg) y mantenerlo por varias horas a la temperatura del ensayo, graficando la dilatación versus tiempo. La atmósfera del horno se mantiene con argón de alta pureza a una presión de 10^{-1} Atm. El tiempo de permanencia y los rangos de temperaturas dependieron del proceso a estudiar.

Se realizaron 7 pruebas de precipitación con material nuevo de HP-40 + Nb. Los ensayos fueron a 650°C, 750°C, 800°C, 850°C y 900°C por 8 horas y a 950°C y 1,150°C por espacio de 90 minutos.

Se realizaron 5 ensayos de disolución con tubo usado T-4, en un rango de temperaturas entre 1,100°C y 1,200°C con incrementos de 25°C, por un tiempo de 4 horas.

3.6 PRUEBAS MECÁNICAS

Las pruebas mecánicas de tensión, dureza y microdureza se dividieron en 4 grupos como apoyo a:

Grupo 1.- La caracterización del material usado.

Grupo 2.- Los tratamientos térmicos de disolución para el tubo usado T-4.

Grupo 3.- Los tratamientos térmicos de disolución para el codo usado pase 5.

Grupo 4.- Los tratamientos térmicos de precipitación para el tubo nuevo.

a continuación se describen las pruebas realizadas para cada grupo.

3.6.1 GRUPO 1

Para la caracterización del material usado se seleccionaron 12 tramos de tubos que operaron a diferentes temperaturas y un tramo de material nuevo. De cada tramo se cortaron 3 barras de 30 cm de largo por 3 cm de ancho por el espesor del tubo, además de una muestra para metalografía. Las barras se maquinaron redondas de 12.7 mm de diámetro y 50 mm de sección recta como lo marca la norma ASTM A-370 y se ensayaron a tensión en la máquina universal MTS que se describe en el punto 3.7. A la muestra para metalografía se le midió dureza Rockwell B y después se pulió, por el lado opuesto, para medir la microdureza Vickers (10 gr - 5 seg) a la matriz.

3.6.2 GRUPO 2

Para los tratamientos térmicos de disolución realizados al tubo usado T-4, se ensayó una probeta para cada tratamiento, así como al T-4 sin tratar y a un tubo nuevo (diferente al anterior). Las

probetas se maquinaron planas de 12.7 por 12.7 mm y 50 mm de sección recta como lo marca la norma ASTM A-370 y se ensayaron a tensión en la máquina universal MTS que se describe en el punto 3.7. También se preparó una muestra para metalografía, a la cual se le midió dureza y microdureza como en el caso anterior.

3.6.3 GRUPO 3

Para los tratamientos térmicos de disolución realizados al codo usado pase 5, solamente se realizaron pruebas de tensión para el material antes del tratamiento y a un codo nuevo de HP-40 + Nb, las probetas se maquinaron planas de 12.7 por 6 mm de espesor y 50 mm de sección recta según la norma ASTM A-370 y se ensayaron a tensión en la máquina universal Tinius Olsen que se describe en el punto 3.7. Se realizaron mediciones de dureza y microdureza, como en los casos anteriores, para todos los tratamientos térmicos y los estados de referencia.

3.6.4 GRUPO 4

En base al diagrama TTP se trataron térmicamente a precipitación 6 barras a 2 temperaturas y 3 tiempos. Las barras se cortaron del material nuevo empleado como referencia en el grupo 1. Las probetas se maquinaron redondas de 12.7 mm de diámetro y 50 mm de sección recta como lo marca la norma ASTM A-370 y se ensayaron a tensión en la máquina universal MTS que se describe en el punto 3.7. También se les midio dureza y microdureza en la forma ya descrita.

3.7 EQUIPO UTILIZADO

1.- Microscopio óptico
Marca: Olimpus
Modelo: PMG3
Microscopio de platina invertida, con campo claro, campo obscuro, luz polarizada, contraste Nomarski y filtros integrados.

2.- Microscopio electrónico de barrido (SEM)
Marca : Zeiss
Modelo: DSM 960
Imagen de electrones secundarios (resolución 4 nm) y electrones retrodispersados.

Equipado con espectómetro de dispersión de energía de rayos X.
Marca: Kevex
Modelo: Deltaclass Analyzer
Resolución de 109 a 677 eV, detecta cualitativamente a partir del boro y cuantitativamente a partir del sodio.

3.- Microscopio electrónico de transmisión (TEM)
Marca : Jeol
Modelo: JEM 200-CX
Voltaje acelerador de 200 KeV y resolución mayor a 1 nm.

4.- Hornos eléctricos de resistencias:

a) Fabricado especialmente para el presente trabajo.
Temperatura máxima de operación 1,250°C y 9,000 watts de potencia.

Controlador
Marca : Honeywell
Modelo: Dialatrol
Rango de 0 a 1,300°C. A la temperatura de 1,100°C se mantiene en un rango de 6°C.

Graficador multipunto
Marca : Honeywell
Modelo: 15305826-24-01-2-000-002-10-270
Rango de 0 a 1,400°C, para termopar tipo K con 24 canales.

b) Marca: Thermolyne
Modelo : S46240TM
Temperatura máxima de operación 1,700°C.

c) Marca: Thermolyne
Modelo : S46110TM
Temperatura máxima de operación 1,700°C.

d) Marca: Thermolyne
Modelo : SD1415M
Temperatura máxima de operación 1,200°C.

5.- Dilatómetro
Marca : Adamel Lhomargy Division d'Instrument S.A.
Modelo: LK 02
Sistema calentador mediante lámparas infrarojas, amplificación máxima 2,000, sensibilidad 0.0125 mm sobre la longitud de 25 cm del graficador.

6.- Analizador de carbono y azufre
Marca : Leco
Modelo: CS-244-784-000

Rango :	carbono	de 0 a 3.5%
	azufre	de 0 a 3,5%
Sensibilidad:	carbono	3 sifras significativas
	azufre	3 sifras significativas
Precisión :	carbono	0.5%
	azufre	0.2%

7.- Analizador de nitrógeno
Marca : Leco
Modelo:TC-136
Rango : 0 a 0.5% a 1 gr
Sensibilidad: 3 sifras significativas
Precisión : 1%

8.- Espectómetro de emisión atómica inducido por plasma (ICP)
Marca : Thermo Jarrell Ash
Modelo: Atom Scan 25
Determina 72 elementos secuencialmente, límite de detección 1 PPB, controlado por computadora.

9.- Difractómetro
Marca : Rigaku
Modelo: D/Max-2BX
Tubo de rayos X de Cu, 2 Kw. Goniómetro biplanar de 185 mm de radio.

10.- Máquina universal:

a) Marca: MTS (Material Test System)
Modelo : 810
Hidráulica con control digital servohidráulico de lazo cerrado asistido por computadora. Celda de carga y extensómetro con error menor al 0.2%.

b) Marca: Tinius Olsen
Modelo : Super "L"
Hidráulica de operación manual; la deformación se mide por el desplazamiento del cabezal con extensómetro de reloj. La carga se lee directamente de la carátula principal.

11.- Durómetro
Marca: Officine Galileo
Modelo: Ergotest Digi 25 Rs
Para escalas Rocwell A, B, C, D, E, F, G, H y K.

12.- Microdurómetro
Marca: Officine Galileo
Modelo: Microscan OM
Para microdurezas Vickers y Knoop, carga de 10 a 1,000 gr y tiempo de 2 a 90 seg.

4 RESULTADOS

Este capítulo se dividió para su presentación en una primera parte, donde se dan los resultados relacionados directamente con la microestructura como las metalografías para las diferentes condiciones del material, el diagrama TTP, los ensayos de dilatometría, la separación de fases y la medición de nitruración. En la segunda parte se exponen los resultados de las pruebas mecánicas de tensión, dureza y microdureza.

4.1 MICROESTRUCTURA

Se describirá la microestructura del HP-40+Nb en 3 condiciones: Material nuevo, usado y rejuvenecido. Para el material nuevo se describe tubo y codo. Para el material usado se describe para tubo en 2 condiciones de uso y una para codo, en forma general, se describen 12 condiciones de tubo usado. Para el material rejuvenecido se describe para una condición de tubo usado y una para codo usado.

4.1.1 CONDICIÓN DE MATERIAL NUEVO

El tubo nuevo consta de una matriz austenítica libre de carburos secundarios y carburos primarios de forma laminar eutéctica de dos tipos: carburos de cromo y carburos de niobio. Los primeros tienen las láminas más gruesas que los segundos.

En la fig. 20 se ve de color gris la matriz, los carburos de cromo de gris ligeramente más obscuro y de color blanco muy brillante los carburos de niobio. Esta distinción se apoyó en los espectros de EDX, figs. 21 y 22.

La fig. 23 muestra cómo se ve la microestructura del material nuevo en el microscopio óptico. La matriz y los carburos de cromo se ven del mismo color, pero éstos se ven realzados. Los carburos de niobio también se ven realzados, pero de color dorado. La forma de los carburos ayuda a diferenciarlos además de su coloración. En el microscopio óptico se ve una fase obscura, en la cual se puede enfocar el fondo, esto indica que es transparente. Estas fases no son muy abundantes. En el SEM también se ven obscuras y el análisis por EDX indica que son sulfuro de manganeso, la fig. 24 muestra el espectro EDX.

La microestructura del codo nuevo es similar a la del tubo, con un tamaño de grano más grande.

4.1.2 CONDICIÓN DE MATERIAL USADO

4.1.2.1 Tubo usado T-4

Tiene una matriz austenítica libre de carburos secundarios, las segundas fases están aglomeradas en forma de bloques. Se distinguen 3 fases:

- Carburos de cromo

- Carburos de niobio

- Fase de CrNiNbSi

Las figs. 25 y 26 muestran la microestructura en el SEM, donde se distinguen las 3 segundas fases: carburos de cromo de color gris obscuro, la fase de CrNiNbSi de color gris claro y carburos de niobio de color blanco brillante. El análisis por espectometría de longitud de onda de rayos X (WDX), mostró la presencia de carbono en los carburos y su ausencia en la fase de CrNiNbSi.

Las figs. 27 a 29 muestran los espectros de EDX del carburo de cromo, de carburo de niobio y de la fase de CrNiNbSi, respectivamente. La tabla 7 muestra sus composiciones químicas sacadas de estos espectros. La fase de CrNiNbSi varía su composición conforme el espesor, esto se detalla en el punto 4.3.

En la fig. 30, en el microscopio óptico, se observa que los carburos de cromo tienen el mismo tono de la matriz, pero se ven realzados, los carburos de niobio son pequeños puntos realzados que se encuentran dentro de las otras segundas fases, la fase de CrNiNbSi es de un tono más obscuro. También se ven sulfuros de manganeso. El análisis de imagen con el Kevex reveló 9.7% de carburos de cromo, 2.94% de la fase de CrNiNbSi y 0.2% de carburos de niobio, estos resultados son el porciento en área que equivale a la fracción volumétrica.

4.1.2.2 Tubo usado J-7

La fig. 31 muestra su microestructura en el SEM, la fig. 32, en el microscopio óptico. En el SEM se distinguen 4 segundas fases, 3 iguales al T-4 y una fase de NbNiSi, esta última se ve más clara que la fase de CrNiNbSi pero menos brillante que los carburos de niobio. En el microscopio óptico no es posible distinguir la diferencia entre la fase de CrNiNbSi y la de NiNbSi. Los carburos de niobio son menos numerosos que en el T-4. En estas figuras se pueden apreciar los sulfuros de manganeso de color negro. El análisis por WDX también mostró la ausencia de carbono en la fase de NiNbSi.

La fig. 33 muestra el espectro de EDX para la fase de NiNbSi, las demás fases presentan espectros similares que en el T-4. En tabla 7 también se muestra su composición química.

4.1.2.3 12 condiciones de tubos usados por 4 años

De los 12 carretes seleccionados para las pruebas de tensión se les realizó una metalografía y se analizaron en el microscopio óptico, en este microscopio no es posible distinguir entre la fase de NiNbSi y la de CrNiNbSi y la llamaremos solamente fase gris, los resultados son los siguientes:

863°C	Carburos secundarios escasos de 1 a 4 μm. Carburos de cromo primarios en forma de bloques abundantes de 5 a 8 μm. Fase gris de 2 a 4 μm.
889°C	No se observan carburos secundarios. Carburos de cromo en forma de bloques abundantes de 5 a 15 μm. Fase gris de 2 a 3 μm.
918°C	No se observan carburos secundarios Carburos de cromo en forma de bloques abundantes de 5 a 15 μm. Fase gris de 2 a 3 μm.
933°C	Igual a la anterior con mayor cantidad de la fase gris.
957°C	Igual a la anterior, se distinguen algunos carburos de niobio en segundas fases.
979°C	Carburos secundarios escasos de 2 a 4 μm. Carburos de cromo en forma de bloques. Fase gris. Carburos de niobio dentro de la fase gris.
1,005°C	No se observan carburos secundarios. Carburos de cromo en forma de bloques con carburos de niobio dentro de ellos. La fase gris es más escasa que en los casos anteriores.
1,034°C	No se observan carburos secundarios. Carburos de niobio aislados en la matriz de 1 a 2 μm, también se ven en las segundas fases. Carburos de cromo en forma de bloques abundantes de 7 a 20 μm.
1,048°C	No se observan carburos secundarios. Carburos de cromo grandes de 10 μm. Carburos de niobio aislados en la matriz de 1 a 3 μm, también se observan carburos de niobio, de 2 ó 3 μm, dentro de las segundas fases. Fase gris.
1,056°C	No se observan carburos secundarios. Las segundas fases son escasas. Los carburos de niobio en la matriz son abundantes de 2 a 3 μm. Se distingue poca fase gris.
1,066°C	Se ven algunos carburos secundarios escasos. No se ven carburos de niobio en la matriz solo en algunas fases y muy pequeños. Escasa fase gris. Carburos de cromo en forma de bloques grandes de 10 a 20 μm.

1,070°C No se observan carburos secundarios. Existen muy pocos carburos de niobio en la matriz menores a 1 μm. Carburos de cromo en forma de bloques muy grandes de 8 a 20 micras. Se ve algo de fase gris.

Como muestras en detalle se presenta la fig. 34, del material a 933°C, en ella se aprecia la matriz libre de carburos secundarios, partículas de 2 fases, carburos de cromo y fase gris, en algunas de las fases grises se ven carburos de niobio. La fig. 35, de la muestra a 1,048°C donde se aprecian los carburos de niobio en la matriz, los carburos de cromo y la fase gris de 2 a 3 μm. La fase más abundante son los carburos de cromo, luego la fase rica y por último los carburos de niobio.

4.1.2.4 Codo usado pase 5

La fig. 36 muestra su microestructura, el patrón dendrítico es similar a la del codo nuevo, con la diferencia de la fuerte precipitación de carburos secundarios. Los carburos primarios de cromo se ven con la misma forma. Los carburos de niobio son muy pequeños y se encuentran dentro de la fase de NiNbSi, similar a la observada en el J-7. La fase de color negro son sulfuros de manganeso. La fig. 37 (SEM) muestra un arreglo de fases con un carburo de niobio rodeado de la fase de NiNbSi y está a su vez rodeada, pero no en todo su perímetro, por carburos de cromo, la fig. 38 muestra un arreglo similar en el microscopio óptico. La tabla 8 muestra el análisis químico realizado en esta formación en el SEM por EDX. La fig. 39 muestra un arreglo de láminas de la fase de NiNbSi y carburos de cromo, al centro de las partículas más grandes de la fase de NiNbSi se observan carburos de niobio. Los puntos negros son sulfuros de manganeso.

4.1.3 CONDICIÓN MATERIAL REJUVENECIDO

4.1.3.1 Tubo usado T-4

A este material se le realizaron tratamientos térmicos de solución hasta 3 horas para las probetas de tensión y a 4 horas en los ensayos de dilatometría. Del análisis metalográfico se dan las siguientes descripciones de la transformación en función del tiempo para varias temperaturas:

1,100°C.- A 1 hora de tratamiento la fase de CrNiNbSi se comienza a disolver por los bordes dejando en su lugar pequeños carburos de niobio. Al cabo de 3 horas de tratamiento las partículas más pequeñas de estas fases se han disuelto por completo. Al término de las 4 horas la situación es muy similar.
Los carburos de cromo no se ven disueltos, solamente sus bordes se han redondeado. La fig. 40 presenta esta condición extrema.Los carburos de cromo ocupan el 8.59%, la fase de CrNiNbSi el 2.25% y los carburos de niobio el 0.38%, porciento en volumen.

1,125°C.- Para esta temperatura sólo se realizó la prueba de dilatometría a 4 horas. La disolución de la fase de CrNiNbSi ha aumentado, sin llegrar a ser completa en las partículas más grandes de estas fases.
Los carburos de cromo se ven muy similares a los tratados a 1,100°C. La fig. 41 muestra esta condición.

1,150°C.- En la primera hora de tratamiento las fases de CrNiNbSi se han disuelto por competo, dejando en su lugar pequeños carburos de niobio. A las 3 horas, los carburos de niobio producto de la disolución crecen un poco de tamaño. A las 4 horas, se encuentran carburos de niobio más grandes al centro de los grupos de carburos de niobio en forma de racimos.
Durante este tiempo los carburos de cromo reducen su tamaño. La fig. 42 presenta la microestructura despues de 4 horas de tratamiento.

1,175°C.- Para esta temperatura sólo se realizó la prueba de dilatometría a 4 horas. No se observa la fase de CrNiNbSi. La forma de los racimos de carburos de niobio es muy similar a la mostrada al cabo de 4 horas a 1,150°C.
Los carburos de cromo se han disuelto considerablemente, véase fig. 43. Los carburos de cromo representan el 3.85% y los de niobio el 0.18%, porciento en volumen.

1,200°C.- A 1 hora de tratamiento la fase de CrNiNbSi se ha disuelto completamente dejando en su lugar carburos de niobio de la forma descrita anteriormente. Para la segunda hora, estos carburos comienzan a coalescer. A las 4 horas se han aglomerado formando partículas de hasta 6 μm.

Desde la primera hora de tratamiento se ve menos cantidad de carburos de cromo y van disminuyendo de tamaño con el tiempo. Al término de las 4 horas, ver fig. 44, no han desaparecido por completo. Los carburos de cromo son el 2.83% y los de niobio el 1%, porciento en volumen.

Muchos de los carburos de cromo se encuentran fracturados, como se observa en la fig. 26, en el tratamiento térmico se siguen observando a las 2 horas, fig. 45, después de 3 horas se ven menos carburos fracturados, fig. 46 y se ven disueltos en el interior.

La secuencia de microfotografías de las figs. 47 a 52, muestran la disolución de la fase de CrNiNbSi, para la condición de material usado y después de 4 horas en los ensayos de dilatometría para cada temperatura.

Para todas las condiciones de tratamiento los sulfuros de manganeso permanecen sin cambios.

4.1.3.2 Codo usado pase 5

Del análisis metalográfico de los cupones tratados térmicamente a solución del pase 5 se tienen los siguientes resultados:

1,100°C Los carburos secundarios van disminuyendo en número, a la primera hora se han disuelto un 10%, para la segunda hora un 40%, para 4 y 8 horas no se ve un cambio apreciable.

Las partículas grandes de la fase de NiNbSi se disuelven un poco en los bordes, durante las primeras horas, a las 8 horas es difícil encontrarla. Las partículas pequeñas se convierten a carburos de niobio durante las primera hora.

Los carburos de cromo permanecen sin cambio durante las 8 horas de tratamiento.

La fig. 53 muestra la microestructura después de 1 hora de tratamiento, donde se ve un arreglo de carburos de niobio formando grupos alineados.La fig. 54 muestra la microestructura después de 8 horas de tratamiento, en ella se ve la disminución de carburos secundarios y en color café rojizo los carburos de niobio.

1,150°C Los carburos secundarios se disuelven hasta un 50% en 8 horas.
La fase de NiNbSi sólo se observa en las primeras 2 horas de tratamiento, a tiempos más largos desaparece por completo. Los carburos de niobio comienzan a coalescer a las 4 horas, pero no en forma general.
Los carburos primarios de cromo permanecen sin cambios aparentes.
La fig. 55 muestra la microestructura después de 4 horas de tratamiento, en ella se puede ver un arreglo de carburos de niobio en forma de racimos. La fig. 56 muestra la microestructura después de 8 horas.

1,200°C Los carburos secundarios se disuelven en un 70% desde la primera hora de tratamiento, en el transcurso de las 8 horas desaparecen casi por completo.
La fase de NiNbSi no se observa a esta temperatura. Los carburos de niobio coalescen formando partículas de mayor tamaño, esto no ocurre en todos los casos, pudiéndose observar racimos de carburos de niobio aún a 8 horas.
Los carburos primarlos de cromo permanecen sin cambios aparentes.
La fig. 57 muestra la microestructura después de 8 horas.

4.2 SEPARACIÓN DE FASES

Se realizó la separación de fases por disolución anódica de 4 condiciones del material HP-40 + Nb:

- Tubo nuevo
- Codo usado pase 5.
- Tubo usado J-7
- Tubo usado T-4.
- Tubo usado T-4, tratado térmicamente a solución por 8 horas a 1,150°C seguido de un enfriamiento en agua.

Los polvos colectados del material nuevo, J-7 y T-4 se analizaron por SEM y difracción de rayos X. A los polvos del material nuevo y el codo usado pase 5 se analizaron por TEM. El electrolito después de ser utilizado para las disoluciones, se le analizó la composición química por ICP, para cada muestra. A continuación se detallan los resultados obtenidos agrupándolos por la técnica de observación empleada.

4.2.1 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para los polvos colectados del tubo nuevo, como primer paso se realizó un análisis de la composición química cualitativa donde se notó la ausencia de níquel, lo que demuestra que la disolución de la matriz austenítica fue completa. Se realizaron análisis a mayores aumentos a algunas partículas y se encontró que las más pequeñas y brillantes son ricas en niobio, las de mayor tamaño contienen cromo y hierro principalmente y en ocasiones algo de niobio. La fig. 58 muestra un carburo con forma compuesta una parte de plaqueta y una estructura laminar similar a un peine. Los análisis

cualitativos muestran que la parte en forma de plaqueta es de cromo con algo de hierro, la estructura eutéctica, en forma de peine, es cromo-niobio con un poco de hierro. La fig. 59 muestra una estructura eutéctica donde se ve claramente que la sección de los brazos es hexagonal. La fig. 60 muestra cómo algunas partículas de niobio están compuestas en realidad de un conglomerado de pequeños bloques.

Un análisis cualitativo de los polvos colectados del tubo usado T-4 revela la presencia de cromo, hierro, niobio, níquel y silicio. La fig. 61 muestra los precipitados. La forma de éstos es de bloques irregulares de 10 a 20 μm que son el aglomerado de carburos de cromo-hierro y una fase de CrNiNbSi, junto con ellas se identificaron carburos pequeños de 1 a 4 μm compuestos principalmente de niobio. Se encuentran algunos carburos de cromo con forma de poliedros, como el de la fig. 62.

Los precipitados del tubo usado J-7 son similares al anterior, con la diferencia de que además se hallan una fase de NiNbSi.

4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se analizaron por difracción de rayos X, los polvos colectados, de las muestras HP-40+Nb nuevo y usados J-7 y T-4. La fig. 63 muestra sus difractogramas. El análisis de los difractogramas se presenta en la discusión.

4.2.3 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

De los polvos colectados del tubo nuevo, se montaron en una malla de cobre con película de carbono. Se identificaron 3 fases:

- Carburo MC
- Carburo M_7C_3
- Carburo $M_{23}C_6$

Los carburos MC deben corresponder a carburos de niobio, de estructura cúbica de caras centradas (fcc) tipo NaCl [Ref. 43]. Se observan aglomerados de partículas, y éstas en formas de barras y bloques pequeños, ver fig. 64. Las figs. 65 y 66 muestran los patrones de difracción electrónica de estos carburos, en los ejes de zona [001] y [011] respectivamente.

El carburo M_7C_3 es de estructura hexagonal compleja [Ref. 43]. La fig. 67 muestra su patrón de difracción en el eje de zona [-1-120], notación Miller-Bravais, a 4 indices.

El carburo $M_{23}C_6$,de estructura fcc compleja [Ref. 43]. La fig. 68 muestra el patrón de difracción en el eje de zona [013] y la fig. 69 en el eje de zona [011].

De los polvos colectados del codo usado pase 5, se montaron como en el caso anterior y se observaron primeramente en el SEM, para caracterizar las particulas mediante EDX y posteriormente se analizaron en el TEM. Se identificaron 3 fases:

- Carburo MbC

- Carburo $M_{23}C_6$

- Fase de NiNbSi

Los carburos se identidicaron y son similares a los del tubo nuevo. La fase de NiNbSi tiene una estructura fcc compleja, la fig. 70 muestra el patron de difracción del eje de zona [001] y la fig. 71 el eje [013].

4.2.4 ANÁLISIS QUÍMICOS POR ICP

Los resultados de los análisis químicos, realizados por ICP, en las muestras de HP-40+Nb nuevo, pase 5, J-7 y T-4 usados y el T-4 tratado a 1,150°C por 8 horas, se presentan en la tabla 9, referidos como porciento en peso en la matriz austenítica.

4.3 NITRURACIÓN

De las muestras tomadas del tubo usado T-4, se encontró un alto contenido de nitrógeno en la parte exterior. Los resultados de los análisis de carbono, azufre y nitrógeno se presentan en la tabla 10 y en forma gráfica en la fig. 72.

El análisis metalográfico por SEM, mostró una diferencia en la distribución y forma de las segundas fases en función del espesor. Se caracterizaron 3 zonas en forma comparativa:

- Zona interior.- fig. 73. Hay una menor cantidad de segundas fases, la más abundante es la de carburos de cromo, seguida de los de niobio y muy escasa la fase de CrNiNbSí.
- Zona centro.- fig. 74. La cantidad de segundas fases es mayor, el orden de abundancia cambia, de mayor a menor: carburos de cromo, fase de CrNiNbSi y carburos de niobio.
- Zona exterior.- fig. 75. Las segundas fases son más abundantes que en el resto del espesor, los carburos de cromo se ven más alargados, estos corresponden a carbonitruros. Esta zona tiene 1.42% de nitrógeno. El orden de abundancia es: carburos de cromo, fase de CrNiNbSi y carburos de niobio.

La composición química de la fase de CrNiNbSi cambia con el espesor, como lo muestra la tabla 11. En cromo, níquel y silicio aumentan en la zona exterior, y el niobio, y el hierro disminuyen.

La fig. 76 muestra los espectros empalmados de un carbonitruro de cromo de la zona exterior comparado con la matriz que lo rodea, nótese que la matriz contiene menos nitrógeno. El pico de oro corresponde al recubrimiento aplicado para hacer conductor la montura de plástico de la muestra.

La fig. 77 muestra la capa nitrurada de un tubo que operó a 1,005°C por 4 años. En la capa nitrurada se observan las segundas fases más obscuras y abundantes, la capa mide 2.26 mm de espesor.

4.4 DIAGRAMA TTP

De los análisis metalográficos cuantitativos realizados en el microscopio óptico y en el SEM a los cupones y a las barras de perfil de temperatura, se encontró el tiempo necesario a cada temperatura, para que dé comienzo la precipitación de segundas fases. Esto se expresa en la fig. 78, que es el diagrama TTP para el acero HP-40+Nb. También se graficó en él, el fin de la precipitación.

Se marcó como inicio de precipitación, cuando la metalografía mostraba pequeños carburos secundarios no muy bien definidos en la matriz, como se muestra en la fig. 79 después de 1 hora a 800°C. En el caso de las barras las observaciones se realizaron a partir del extremo frío y se avanzaba hacia el extremo caliente hasta llegar al punto donde se observa el inicio de precipitación, para después leer la distancia de este punto y con ésto conocer la temperatura de inicio para el tiempo de la barra analizada. Para el caso de los cupones, se trataron para una temperatura varios cupones; después de las observaciones se realizaron tratamientos a tiempos intermedios hasta encontrar el tiempo requerido para iniciar la precipitación a la temperatura de estudio. El fin de la precipitación se marcó al tiempo en el cual la microestructura no evoluciona.

Para conocer cómo evoluciona la microestructura a una temperatura dada se realizó el conteo de carburos secundarios para 2 temperaturas, para las cuales se turviera definido el inicio y el fin de la precipitación. Las temperaturas escogidas fueron 750°C y 800°C. Los resultados del conteo de carburos se presentan en la tabla 12.

A 800°C la precipitación secundaria comienza a la hora, como se mostró en la fig. 79, después de 32 horas, fig. 80, se observa una fuerte precipitación secundaria de carburos finos, en los bordes de los granos dendríticos.

A 1,100°C, la precipitación secundaria se inicia en 4 minutos. La fig. 81 muestra la microestructura después de 5 minutos, se observan carburos secundarios grandes, en forma alargada, la fig. 82 presenta la microestructura a 2 horas, en donde se aprecia el aumento de carburos secundarios, en la fig. 83 después de 10 horas, es evidente el crecimiento de los carburos secundarios alargados.

En comparación, se tiene que para 800°C los carburos secundarios son esferas muy finas y se localizan en el borde de los granos, para 1,100°C, el tamaño de los carburos es mucho más grande, se encuentran muchos en forma de agujas y su distribución es uniforme a lo largo de todo el grano.

Se trataron térmicamente 6 barras para pruebas de tensión, 3 a 650°C, temperatura a la cual la literatura marca un fuerte endurecimiento secundario [Ref. 4] y 3 a 1,100°C, donde el diagrama TTP presenta la nariz de la curva de precipitación secundaria. En ambos casos se trataron a tiempos de 2, 8 y 24 horas. Los resultados se presentan en el punto 4.6.4.

4.5 DILATOMETRÍA

Se realizaron 7 pruebas de precipitación, realizadas en material nuevo, la fig. 84 muestran los resultados. en todos los casos, al iniciarse la prueba, la muestra se contrae, un instante después cambia su comportamiento dilátandose, al cabo de 10 ó 20 minutos, cambia nuevamente a contracción y continúa así hasta finalizar el ensayo.

La fig. 85 presenta las 5 curvas de los ensayos de disolución, realizados en el material usado T-4. En todos los casos, al iniciarse la prueba la muestra se dilata rápidamente, al cabo de 6 a 16 minutos, ver tabla 13, la dilatación se detiene y el material se contrae.

4.6 PRUEBAS MECÁNICAS

Los resultados de los ensayos mecánicos se presentaran en los grupos ya descritos en el capítulo anterior.

4.6.1 GRUPO 1

Los resultados para este grupo se presentan en la tabla 14, donde se marca la temperatura de operación. En promedio el material usado tiene el 13% de la ductilidad del material nuevo, el 70% del esfuerzo máximo y el 85% del esfuerzo de cedencia. Solamente el módulo se incrementa un 8%. La dureza y la microdureza se incrementan 3 y 50%, respectivamente.

4.6.2 GRUPO 2

La tabla 15 muestra los resultados de las pruebas de tensión, dureza y microdureza realizados a este grupo. Al comparar los resultados del T-4 sin tratar y el tubo nuevo utilizado como referencia para estas pruebas (diferente al anterior), se observa un comportamiento similar al descrito anteriormente: la ductilidad se reduce al 33% con respecto al material nuevo, la resistencia máxima se reduce al 70% y el esfuerzo de cedencia al 85%. El módulo se incrementa en un 6%. La dureza disminuye un 3.3% y la microdureza de la matriz aumenta 13%.

Al comparar los resultados de los tratamientos térmicos en promedio, con respecto al material nuevo, se tiene que: la ductilidad se recupera al 55% y la resistencia máxima al 97%. El esfuerzo de cedencia y el módulo sobrepasan el valor del material nuevo en un 13 y un 12%, respectivamente. La dureza es prácticamente igual a la del material nuevo. La microdureza de la matriz es 14.5% mayor al nuevo.

Existe una marcada diferencia en el esfuerzo máximo entre el material nuevo de referencia para el grupo 1 y el empleado en éste, para el primero es de 5,486 y para el segundo es de 4,519 Kg/cm^2. La ductilidad también presenta valores diferentes, 12.82 y 5.3%, así como la microdureza de la matriz de 77 y 184 $Hv_{(10)}$, respectivamente. Para el caso del esfuerzo de cedencia, el módulo y la dureza, los vaolres son prácticamente iguales.

4.6.3 GRUPO 3

Los ensayos de tensión realizados al codo nuevo de HP-40+Nb y al codo usado pase 5, se presentan en la tabla 16. Las medidas de dureza y microdureza realizados a estos materiales y a los 12 tratamientos térmicos realizados al pase 5, se presentan en la tabla 17. El codo usado tiene el 88% de la resistencia máxima del codo nuevo. La dureza del codo usado es 10% mayor. La microdureza de la matriz es el 49% de la dureza del material nuevo.

Considerando los tratamientos térmicos realizados al pase 5 en promedio: la dureza no cambia significativamente, en tanto la microdureza de la matriz se recupera al 94% del material nuevo.

4.6.4 GRUPO 4

Los resultados de las pruebas de tensión realizados a las 6 barras tratadas térmicamente a precipitación a temperaturas de 650°C y 1,100°C, por tiempos de 2, 8 y 24 horas, como apoyo al diagrama TTP y del material nuevo antes del tratamiento, se presentan en la tabla 18, junto con los valores de dureza y microdureza. Para 650°C la resistencia máxima aumenta un 11%, el esfuerzo de cedencia un 10% y la dureza un 7%. El módulo prácticamente no varía. La ductilidad disminuye conforme aumenta el tiempo de tratamiento, llegando al 64% del valor original al cabo de 24 horas. La microdureza a las 2 horas permanece igual, a las 8 horas disminuye al 92% y al terminar las 24 horas aumenta 91% por arriba del material nuevo.

En el caso de los tratamientos a 1,100°C, la resistencia máxima y el módulo prácticamente no cambian. El esfuerzo de cedencia aumenta 13% y la dureza un 7%. La ductilidad disminuye al 48% para 2 y 8 horas, al cabo de 24 horas se recupera un poco, alcanzando el 59% del valor original. La microdureza de la matriz a las 2 horas aumenta 29%, para recuperar el valor original a las 8 horas. Al término de 24 horas disminuye al 94%.

5 DISCUSIÓN

En el presente capítulo se discutirá cada punto de los resultatos haciendo referencia a los antecedentes.

5.1 MICROESTRUCTURA

5.1.1 MATERIAL NUEVO

La microestructura consiste de una matriz austenítica sobresaturada de carbono, como resultado de una la rápida velocidad de enfriamiento durante la solidificación, y carburos primarios eutécticos, de cromo M_7C_3 y de niobio NbC. Los carburos primarios presentan estructura laminar eutéctica o de esqueleto. Los carburos de niobio tienen las láminas más delgadas y uniformes que los de cromo. A bajos aumentos se nota un patrón dendrítico de austenita primaria y los carburos eutécticos interdendríticos.

5.1.2 MATERIAL USADO

De las observaciones metalográficas descritas en los resultados, se puede ver que las fases que se encuentran en equilibiro con la matriz van cambiando con la temperatura. Si dividimos la temperatura en 4 rangos, podemos marcar las siguientes fases en equilibrio con la matriz:

Temperatura baja (de 800°C a 900°C)

- Fase de NiNbSi.
- Carburos de cromo secundarios.
- Carburos de cromo primarios en forma laminar.

Temperatura media baja (de 900°C a 950°C)

- Fase de NiNbSi.
- Fase de CrNiNbSi.
- Carburos de cromo en forma de bloques.

Temperatura media alta (de 950°C a 1,025°C)

- Fase de CrNiNbSi.
- Carburos de cromo en forma de bloques.

Temperatura alta (de 1,025°C a 1,070°C)

- Fase de CrNiNbSi.
- Carburos de cromo en forma de bloques.
- Carburos de niobio en forma de racimos.

La fig. 86 muestra en forma esquemática la temperatura a la cual estas fases se encuentran en equilibrio con la matriz austenítica.

No se debe perder de vista que las temperaturas de operación sólo pueden ser tomadas como referencia, puesto que fueron tomadas de los cálculos de diseño, suponiendo una distribución uniforme de temperatura. Por otra parte, la temperatura a la que trabajan los equipos se cambia en función de las exigencias de la planta.

Las fases enlistadas arriba están en equilibrio con la matriz austenítica. Recordemos que en todas las condiciones se observan carburos de niobio, por lo general dentro de otras fases, esto es, en equilibrio con ellas y no con la matriz. Solamente a alta temperatura éstos se ven libres en la matriz.

Los carburos secundarios se forman a partir de la matriz austenítica sobresaturada, la reacción de precipitación se puede escribir como:

$$\gamma_{ss} \rightarrow \gamma_{estable} + Cr_{23}C_6 \qquad (4)$$

Los carburos primarios de cromo laminares son del tipo M_7C_3 y se transforman a carburos del tipo $M_{23}C_6$ al aumentar su contenido de cromo, la reacción se puede escribir como:

$$Cr_7C_3 + Cr_{\gamma} \rightarrow Cr_{23}C_6 \qquad (5)$$

esta reacción es perfectamente identificada por la difracción de rayos X, donde el material nuevo presenta M_7C_3 y el usado $M_{23}C_6$. Otra evidencia de este proceso es que las condiciones que presentan fuerte precipitación secundaria, muestran una zona libre de carburos secundarios alrededor de los carburos primarios, esto es, una zona pobre de cromo y carbono. Esto denota que los carburos primarios se enriquecen de cromo.

La fase de NiNbSi a baja temperatura, presenta la misma forma que los carburos de niobio primarios. En algunos casos esta nueva fase contiene un carburo de niobio al centro, además no se encuentran carburos de niobio libres en la matriz. Esto hace suponer que los carburos de niobio primarios se transforman en esta nueva fase. El análisis por WDX muestra que la fase de NiNbSi no contiene carbono. Se puede proponer la siguiente reacción:

$$NbC + Ni_{\gamma} + Si_{\gamma} \rightarrow Fase\ de\ NiNbSi + C_{\gamma} \qquad (6)$$

el carburo de niobio reacciona con el níquel y el silicio de la matriz formándose la fase de NiNbSi en la interfase carburo de niobio-matriz. Puesto que la nueva fase no contiene carbono, éste tiene que emigrar del carburo de niobio hacia la matriz atravesando la nueva fase. Conforme aumenta la reacción, esta barrera difusional se incrementa al grado de provocar que la reacción sea incompleta a bajas temperaturas. A temperaturas medias bajas la reacción concluye al terminarse el carburo de niobio. El carbono que resulta de esta reacción, se combina con el cromo de la matriz para precipitar carburos de cromo:

$$C_{\gamma} + Cr_{\gamma} \rightarrow Cr_{23}C_6 \qquad (7)$$

esta reacción la marcamos independientemente de la (4), dado que el carbono proviene de una reacción al estado sólido y no de una sobresaturación debida a un enfriamiento rápido, como ocurre durante la solidificación.

Las figs. 37 y 38 muestra gráficamente estas reacciones, (6) y (7), en ella podemos observar el carburo de niobio residual completamente rodeado de la fase de NiNbSi y junto a ésta, hay carburos de cromo. Nótese que no la rodean por completo.

La formación de la fase de CrNiNbSi puede ser explicada en 2 formas:

1.- Por la reacción de los carburos de niobio con el níquel, silicio y cromo de la matriz, como en el caso anterior.

2.- Por el enriquecimiento en cromo de la fase de NiNbSi.

Los carburos de niobio son estables en la matriz a altas temperaturas, por lo que el aumento de cromo en la fase de NiNbSi es debido a un incremento de solubilidad con la temperatura.

5.1.3 MATERIAL REJUVENECIDO

En el presente trabajo se estudió el tratamiento térmico de solución de 2 condiciones diferentes de material usado. El primero presenta carburos de cromo secundarios y primarios laminares, la fase de NiNbSi y algunos carburos de niobio dentro de esta última fase. La segunda condición tiene una matriz libre de carburos secundarios, carburos de cromo en forma de bloques, la fase de CrNiNbSi y algunos carburos de niobio dentro de las segundas fases.

5.1.3.1 Tubo usado T-4

En los resultados se presentó una descripción detallada de la microestructura antes de los tratamientos térmicos, así como la forma en que evolucionan durante el tratamiento para cada temperatura, en función del tiempo.

La disolución de las fases aumenta con la temperatura. A todas las temperaturas la fase de CrNiNbSi se disuelve con mayor rapidez que los carburos de cromo.

La fase de CrNiNbSi al disolverse, promueve la precipitación de carburos de niobio.

Los carburos de cromo se van disolviendo reduciendo su tamaño, sin dar un producto de disolución, todo el cromo y todo el carbono pasan directamente a solución sólida en la matriz austenítica.

La diferencia de la forma de disolverse se debe a la solubilidad de los carburos. La solubilidad del carburo de cromo es mayor que la del carburo de niobio, por lo cual se disuelve en mayor grado.

La fase de CrNiNbSi se disuelve por los bordes generando carburos de niobio, que dibujan la silueta de la partícula original. Esta forma de disolverse hace que la disolución sea más facil de observar, dado que es más sencillo detectar un producto de disolución que una disminución de tamaño, ver figs. 47 a 52. Conforme se aumenta la temperatura, el porcentaje de niobio en la austenita en equilibrio con el carburo de niobio aumenta. Una vez formados los carburos de niobio, comienzan a coalescer, lo que permite reducir la energía superficial por unidad de volumen. La fuerza motriz para el crecimiento de las partículas se debe a la reducción de la energía superficial al disminuir el área de la interfase carburo de niobio-matriz. El flujo de materia de las partículas pequeñas hacia las grandes, se debe a que la concentración de soluto en la matriz, en equilibrio con las partículas pequeñas, es mayor que para las partículas grandes.

La formación de carburos de cromo de forma laminar, fig. 44, se debe a la disolución de éstos no solamente por los bordes, sino también por el centro, fig. 45, muy probablemente a través de las fracturas, como las que se muestran en las figs. 26 y 46.

5.1.3.2 Codo usado pase 5

Los carburos secundarios se disuelven a alta temperatura; el grado de disolución aumenta con la temperatura. El 100% de disolución se alcanza después de 8 horas a 1,200°C.

La fase de NiNbSi se disuelve a mayor velocidad que los carburos secundarios y a temperaturas más bajas. Se logra la disolución completa en 4 horas a 1,150°C. Parte del niobio que se disuelve de esta fase se precipita en forma de carburos, debido a la baja solubilidad del carburo de niobio, dejando una marca donde se encontraba esta fase. Estos carburos de niobio forman 2 tipos de estructuras:

- En forma de racimos.- fig. 54. Son el producto de disolución de la fase de NiNbSi en forma de bloque, fig. 38. Esta estructura a su vez se formó durante la vida en servicio, a partir de carburos de niobio en forma de bloques más pequeños que la fase de NiNbSi.

- En forma de aglomerados alargados.- fig. 53. Estos provienen de estructuras laminares de fase de NiNbSi-carburo de cromo, fig. 39, que se forman durante la vida en servicio de carburos de niobio eutécticos, carburo de niobio-austenita.

Los carburos de cromo permanecen casi sin cambio. Solamente al cabo de 8 horas a 1,200°C, se aprecia un ligero incremento en su espesor.

5.2 SEPARACIÓN DE FASES

5.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas fueron analizados, comparándolos con la información reportada por el JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standars). Los resultados son los siguientes:

5.2.1.1 Tubo nuevo

Se identificaron 2 fases:

-NbC

-Cr_7C_3

El carburo de niobio es de estructura fcc del tipo NaCl con 8 átomos por celda unitaria [Ref. 43], la relación entre el ángulo de difracción y la distancia interplanar está dada por la ley de

Bragg:

$$2\,d_{hkl}\ sen\ \theta_{hkl} = \lambda_{Cu_{\alpha 1}} \qquad (8)$$

y la relación entre la distancia interplanar, el plano (h,k,l) que difracta y el parámetro de red para una estructura cúbica es:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad (9)$$

de donde se obtiene a = 0.4459 nm.

El carburo de cromo es de estructura hexagonal compleja con 80 átomos por celda unitaria [Ref. 43]. La relación entre la distancia interplanar, el plano (hkl) que difracta y los parámetros de red para una estructura hexagonal, están dados por:

$$d^{-2}_{hkl} = \frac{4}{3}\,\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (10)$$

para determinar a y c, se partió de la suposición de que a/c=3.096, que es una relación típica [Ref. 44] y se encontró a = 1.4049 nm y c = 0.4528 nm.

Por las intensidades relativas de los picos, se encuentra una relación de 1.16 partes de NbC por cada parte de Cr_7C_3.

5.2.1.2 Tubo usado T-4

Del difractograma se identificaron 2 fases:

-NbC

-$Cr_{23}C_6$

El carburo de niobio es de estructura igual al del material nuevo, con un parámetro de red a = 0.4462 nm.

El carburo de cromo es de estructura fcc compleja, con 116 átomos por celda unitaria [Ref. 43], con un parámetro de red a = 1.0618 nm.

De las intensidades relativas, se obtiene una relación de 7.7 partes de carburo de cromo por cada parte de carburo de niobio.

El difractograma presenta más picos que los característicos de los carburos de cromo y de niobio. Del análisis por SEM, se sabe que hay una fase más, la nombrada fase de CrNiNbSi, que tiene una composición cercana a la fase-G de $Nb_6Ni_{16}Si_7$. El banco de datos de el JCPDS no tiene reportada esta fase. Se calculó en base a la ley de Bragg y las reglas de extinción, las lineas espectrales, para la red cúbica compleja centrada en las caras de $Nb_6Ni_{16}Si_7$, a partir de:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{4} f_j \, e^{i \bar{r}_j \cdot \bar{r}^*_{hkl}} \qquad (11)$$

donde

$$\bar{r}^*_{hkl} = \textit{vector normal al plano } (hkl)$$

y

$$\bar{r}_j = \begin{matrix} (0,0,0) \\ (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \\ (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}) \\ (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \end{matrix}$$

para los 4 sitios complejos $Nb_6Ni_{16}Si_7$ equivalentes, y

$$f_j = f = f_0 \exp\left[-k\left(\frac{sen\theta_{hkl}}{\lambda_{Cu}}\right)\right] \qquad (12)$$

aplicando estas expresiones, se calcularon los planos que difractan y suponiendo un parámetro de red, promedio de los datos reportados de 1.12 nm, se encontraron los ángulos en que difractará. Se

32610

compararon estos resultados para otras fases-G de otras composiciones, encontrándose que los datos calculados coinciden en parte.

Al comparar el difractograma calculado con el obtenido de la muestra, se encontró que la mayoría de los planos esperados difractan. De aquí se concluye que sí existe la fase-G en la muestra, con un parámetro de red a = 1.1187 nm.

5.2.1.3 Tubo usado J-7

Del difractograma, se identificaron 2 fases

-NbC

-$Cr_{23}C_6$

De estructuras iguales a las presentes en el J-7. El parámetro de red del carburo de niobio es a = 0.4461 nm y para el carburo de cromo a = 1.0623 nm.

De las intencidades relativas, se obtiene una relación de 21.6 partes de carburo de cromo por cada parte de carburo de niobio.

Al igual que en el caso anterior, el difractograma presenta más picos que los producidos por estos carburos; del análisis por SEM, se sabe que existen 2 fases más, las nombradas NiNbSi y CrNiNbSi. Al comparar el difractograma calculado con el de la muestra, se encontró que la mayoría de los planos difractan, obteniéndose un parámetro de red de a = 1.1233 nm; en este caso, el valor corresponde al promedio de las dos. En adelante, se le llamará fase-G a la de NiNbSi y fase-G+Cr a la de CrNiNbSi. Siendo la misma fase con alta solubilidad de cromo.

La tabla 19 muestra las fases identificadas para cada condición.

5.2.2 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

5.2.2.1 Tubo Nuevo

De los patrones de difracción obtenidos de los polvos del material nuevo, se identificaron tres tipos diferntes de carburos:

- NbC

- Cr_7C_3

- $Cr_{23}C_6$

Las identificaciones se lograron en base a los parámetros de red encontrados y mediante la identificación de cada una de las reflecciones y los ejes de zona, que proporcionan la evidencia inequívoca de la estructura cristalina del material. La fig. 65 muestra el patrón de difracción y su indexación para el eje de zona [001] del carburo NbC de estructura fcc tipo NaCl de 8 átomos por celda unitaria y la fig. 66 el eje de zona [011].

Para el carburo Cr_7C_3 se indexó el patrón de la fig.67 que corresponde al eje de zona [-1-120], de estructura hexagonal compleja con 80 átomos por celada unitaria.

En el caso del carburo $Cr_{23}C_6$ se indexaron los patrones de las fig. 68 y 69 que corresponden a los ejes de zona [013] y [011], respectivamente. Este carburo tiene una estructura fcc compleja con 116 átomos por celda unitaria. La cantidad de este carburo en el material nuevo es muy escasa, dado que no se detectó por difracción de rayos X, donde se pueden detectar fases presentes hasta el 2%, con respecto a los polvos colectados.

5.2.2.2 Codo usado pase 5

Después de haber identificado las partículas en el SEM mediante EDX, se tomaron patrones de difracción correspondientes a los carburos NbC y $Cr_{23}C_6$, como los presentados para el material nuevo, y los patrones para la fase-G, La fig. 70 muestra el patrón y su indexación para el eje de zona

[001], la fig. 71, el eje de zona [013], la estructura corresponde a una fcc compleja con 116 átomos por celda unitaria.

El calculo de los parámetros de red, a partir de los patrones de difracción se utilizaron solamente para la identificación de las fases. Los datos obtenidos a partir de la difracción de rayos X son más exactos y se presentan en la tabla 19.

5.2.3 ANÁLISIS QUÍMICOS POR ICP

De los análisis químicos realizados al electrolito utilizado, se determinó la composición de la matriz austenítica. En estos análisis se puede observar el comportamiento del niobio con la temperatura.

El contenido de niobio en solución en el material nuevo es de 0.2%, debido a la rápida velocidad de enfriamiento que lo mantiene en solución sobresaturada. Al operar a 882°C, el niobio reacciona para formar fase-G, parte de niobio permanece en forma de carburo atrapado dentro de la fase-G, quedando la matriz libre de niobio. Al aumentar la temperatura a 913°C la solubilidad del niobio aumenta en la matriz austenítica a 0.025%, a 1,025°C pasa a 0.05% y durante el tratamiento térmico a 1,150°C por 8 horas aumenta a 0.39%.

En el caso del silicio el comportramiento es similar.

Los valores indicados son sólo de referencia, puesto que cada material analizado proviene de diferentes coladas con diferentes contenidos de niobio y silicio.

5.3 NITRURACIÓN

De los análisis realizados al tubo usado T-4, es evidente que la capa exterior del material se nitrura. Este incremento en nitrógeno aumenta el contenido de carbono equivalente (C + 6/7N), promoviendo la formación de carbonitruros de cromo, que son de forma alargada.

Este efecto de nitruración ocurre en los tubos que operan a temperaturas mayores de 1,000°C. El nitrógeno del aire de combustión se disocia y entra en solución en la matriz austenítica, reaccionando con los carburos de cromo para formar carbonitruros. Este aumento en el carbono equivalente da lugar al aumento de segundas fases en la capa exterior. La disminución de segundas fases en la parte interna del material, coincide con la baja en carbono equivalente en la zona interior.

El cambio en la composición química de la fase-G, es debida al gradiente térmico a lo largo del espesor del tubo, que puede llegar hasta 50°C. La solubilidad del cromo en la fase-G aumenta con la temperatura. Se puede observar en la tabla 11, como estas fases contienen mayor cantidad de cromo, níquel y silicio en la zona exterior. Para el niobio y el hierro el caso es inverso.

La diferencia de las cantidades relativas de los carburos de niobio entre la zona interior y la exterior se deben al gradiente térmico y al efecto de barrera difusional de la fase-G.

5.4 DIAGRAMA TTP

El diagrama TTP presentado en los resultados, representa la evolución de una austenita sobresaturada con un "X" porcentaje de carbono, producto del rápido enfriamiento durante la solidificación. Este porcentaje aumenta en la austenita conforme aumenta la velocidad de enfriamiento. En el caso hipotético de una velocidad infinitamente lenta, se tendría una austenita estable, la cual no presentaría el fenómeno de precipitación secundaria.

El efecto de un aumento en el contenido de carbono en solución, en el diagrama TTP es el de desplazarlo a la izquierda y hacia arriba y viceversa.

Se puede calcular la energía de activación (Q), para la precipitación secundaria, puesto que es una reacción controlada por difusión, aplicando el parámetro de equivalencia tiempo-temperatura:

$$Q = R \frac{\ln \frac{t_1}{t_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \qquad (13)$$

que se obtiene a partir de las ecuaciones (1) y (2), tomando 2 condiciones (T, t) que posean la misma fracción transformada (y). Si se aplica esta expresión para el inicio de la precipitación secundaria, se obtiene un valor promedio de Q = 34.98 Kcal/gr-mol.

Para comparar este valor, podemos utilizar el diagrama TTP reportado por Powell [Ref. 20], fig. 3. De la curva para el inicio de precipitación de carburos se obtiene una Q = 38.62 Kcal/gr-mol. Otro valor comparativo es la energía de activación para la difusión del carbono en hierro gama que es de 33.8 Kcal/gr-mol. Lo cercano de estas cantidades, indican que el valor obtenido está en el rango esperado.

La nariz de la curva de inicio de precipitación en el diagrama TTP, se encuentra entre 1,100°C y 1,150°C, representa la temperatura que requiere menor tiempo de incubación para el inicio de la precipitación secundaria. De los datos reportados en la literatura, el efecto de endurecimiento secundario se encuentra a 649°C; a esta temperatura se logra la máxima resistencia. La diferencia entre esta temperatura y la temperatura de la nariz, se puede aclarar tomando en cuenta que, una cierta cantidad de carburos secundarios puede dar diferentes propiedades mecánicas, dependiendo de su tamaño y distribución. La mayor resistencia mecánica se obtiene, mientras más pequeños sean los precipitados y se encuentren más uniformemente distribuidos; esto se logra a bajas temperaturas. A altas temperaturas, los precipitados tienden a coalescer, aumentando su tamaño y disminuyendo su número. Este detalle se ve claro al estudiar la velocidad de precipitación, que es el producto de la velocidad de germinación por la de crecimiento. A temperaturas altas, la velocidad de crecimiento es más rápida que la de germinación, dando pocos precipitados de gran tamaño. A temperaturas bajas, la nucleación es más rápida que el crecimiento, produciendo numerosos precipitados finos.

Se considerará el conteo de carburos como una medida del avance de la precipitación de carburos. Esto es válido a bajas temperaturas con respecto a la nariz de la curva, dado que la nucleación es más importante que el crecimiento. Ajustando estos datos a una curva de la forma de Johnson-Mehl, ecuación (1), se obtiene; $n = 0.73$, $k = 2.49 \times 10^{-5}$ seg^{-1} para 750°C y $k = 4.64 \times 10^{-6}$ seg^{-1} para

800°C, la tabla 20 presenta los resultados. Estos valores se obtienen de la regresión lineal de ln ln(1/1-y) contra el ln(t), donde la ecuación de Johnson-Mehl es una línea recta. Las fig. 87 muestra las curvas de fracción transformada (y) versus el ln(t) para 750°C y 800°C, así como los datos experimentales de donde se calcularon.

Para comparar estos valores se realizó la misma práctica con los valores reportados por Vitec [Ref. 45], en la gráfica de porcentaje en peso de carburos contra tiempo, fig. 88. Se realizó el ajuste para 650°C, 750°C y 850°C, encontrándose valores de n entre 0.42 y 0.79 y para k entre 1.01×10^{-5} y 1.59×10^{-6} seg^{-1}, ver tabla 21.

La diferencia entre los valores de Q, k y n entre los obtenidos en el presente trabajo y los obtenidos a partir de los datos reportados [Ref. 20 y 45], se deben al hecho de que no es la misma aleación y al error experimental.

5.5 DILATOMETRÍA

5.5.1 PRECIPITACIÓN

En el HK-40 la precipitación a 871°C provoca una contracción de 0.14% en 50 horas. A 982°C la precipitación concluye en 8 horas con una contracción total de 0.11%; es de esperar un comportamiento similar en el HP-40+Nb [Ref. 4]. En la prueba a 1,150°C se logró la mitad de esta contracción en tan sólo 90 minutos. Para el resto de las pruebas se requiere de tiempos más largos para registrar la precipitación.

5.5.2 DISOLUCIÓN

Las pruebas de disolución fueron aplicadas al tubo usado T-4. Las curvas de disolución son más elocuentes que las de precipitación. Al inicio de la prueba, la muestra empieza a dilatarse instantáneamente, se dilata durante los primeros minutos, para luego comenzar a contraerse y continuar haciéndolo el resto de la prueba. Si se observa la gráfica de precipitación a 1,150°C, fig. 84g), se notará que ésta no tiene dilatación al inicio de la prueba. Esto indica que esta dilatación no es producto de la inercia térmica de la muestra y/o el horno y corresponde a una transformación que sólo ocurre en el material envejecido.

Las muestras al final de las dilatometrías se analizaron metalográficamente. También se analizaron muestras tratadas por tiempos de 1, 2 y 3 horas para 1,100°C, 1,150°C y 1,200°C. Los resultados se presentaron en el punto 4.1.3.1. De este análisis se observa la disolución de 2 fases:

- Carburo de cromo

- Fase-G+Cr

Los carburos de cromo se disuelven lentamente por debajo de 1,150°C y por arriba de esta temperatura la disolución es muy rápida.

La disolución de la fase-G+Cr conlleva la formación de carburos de niobio. Se empieza a disolver desde 1,100°C, a esta temperatura y a 1,125°C no se disuelve por completo en las 4 horas de ensayo. Su disolución se alcanza por completo en la primera hora a 1,150°C.

Tomando en cuenta las curvas y los resultados de las metalografías se concluye que la dilatación es producto de la disolución de la fase-G+Cr y la contracción es debida a la disolución de carburos de cromo. Se puede llegar a la misma conclusión si se analizan las densidades; la fase-G+Cr tiene una densidad de 8.1 gr/cm^3 y se disuelve en la matriz de 7.8 gr/cm^3 y forma carburos de niobio de 7.6 gr/cm^3, por lo tanto la muestra se dilata. Por otro lado al disolverse el carburo de cromo de 7 gr/cm^3 en la matriz de 7.8 gr/cm^3 la muestra se contrae.

El punto máximo en las curvas de dilatometría corresponde al tiempo donde se iguala la velocidad de dilatación por disolución de la fase-G+Cr y la velocidad de contracción por la disolución de los carburos de cromo. La tabla 13 presenta los tiempos a los que ocurre este máximo para cada temperatura.

Analizando la curva para 1,150°C, la forma de la primera parte es la suma de efectos de la disolución de la fase-G+Cr y del carburo de cromo, después de que se termina de disolver la fase-G+Cr, a 1 hora como máximo, la curva sólo es delineada por la disolución del carburo de cromo. Como la curva pasa por 0 dilatación a casi 2 horas del inicio de la prueba, es claro que toda la dilatación generada por la disolución de la fase-G+Cr es compensada por la contracción por disolución del carburo de cromo en este punto. Aplicando este mismo análisis para 1,175°C y 1,200°C (considerando que para 1,200°C a los 31 minutos que pasa la curva por 0, toda la fase-G+Cr se ha disuelto por completo), se puede concluir que el cruce por 0 dilatación para 1,150°C, 1,175°C y 1,200°C corresponde a la misma fracción disuelta del carburo de cromo.

Se tomará la parte negativa de las curvas de 1,150°C a 1,200°C como el resultado de una sola transformación: la disolución del carburo de cromo, partiendo de una misma fracción transformada, que es la necesaria para contrarestar el 100% de disolución de la fase-G+Cr.

Puesto que se conoce la cantidad de carburos presentes en el material antes y después de los ensayos de dilatometría para 1,175°C y 1,200°C, se puede marcar al final de estas curvas el porciento de disolución de carburos de cromo. Para 1,200°C es de 70.82% y para 1,175°C es de 60.31%. Dada la relación lineal entre la fracción transformada y la dilatación, la muestra se contrae 0.012% por cada 1% de disolución de carburos de cromo (esto es válido solamente para las curvas de 1,150°C en adelante, después de que se halla completado la disolución de la fase-G+Cr y en forma general, ésto se cumple para la parte negativa de las curvas), de aquí se tiene que 0 dilatación corresponde al 50.69% de disolución de carburos y a la vez al 100% de disolución de la fase-G+Cr. De esta relación se obtiene que la muestra se dilata 0.0061% por cada 1% de disolución de la fase-G+Cr.

Calculando la energía de activación a partir del parámetro de equivalencia tiempo temperatura ecuación (13), para el cruce por 0 dilatación para 1,150°C, 1,175°C y 1,200°C, se obtiene Q = 110.62 kcal/gr-mol.

Una forma de comprobar los cálculos de dilatación por disolución de la fase-G+Cr y de contracción por disolución de los carburos de cromo, es aplicando estos datos a la condición de 1,100°C, donde se conocen las cantidades de las fases presentes y que no se han utilizado para ninguno de los cálculos anteriores. Se tiene que se ha disuelto el 23.47% de la fase-G+Cr, con respecto al T-4 sin tratamiento térmico, y el 12.13% de carburos de cromo. Haciendo el cálculo del cambio dimensional producto de estas disoluciones, se obtiene que la muestra debe presentar una contracción neta de 0.0063%. La gráfica experimental presenta una dilatación neta de 0.00525%, lo que da una diferencia absoluta de 0.0117%. Esta diferencia equivale a 1.9% de disolución de la fase-G+Cr o 1% de disolución de carburos, estas diferencias a su vez, corresponden a un error del 8% en la medición de las fracciones volumétricas de fases. Este porcentaje de error es aceptable, por lo que se consideraran correctos los cálculos realizados hasta el momento.

Tomando en cuenta la parte negativa de las curvas de 1,150°C a 1,200°C y asumiendo que la disolución de carburos de cromo se rige por una ecuación del tipo Johnson-Mehll (1) se obtiene que n varia de 0.20 a 0.33 y k de 3.69×10^{-5} a $1\text{-}19 \times 10^{-4}$ seg^{-1}, ver talba 22.

La fig. 89 muestra las curvas calculadas de contracción por disolución de carburos y las curvas experimentales. Las curvas calculadas se ajustan a las reales, solamente para la parte negativa de éstas; en la parte positiva falta tomar en cuenta el efecto de la disolución de la fase-G+Cr.

Como la primera parte de las curvas se debe a la superposición de efectos de la disolución de la fase-G+Cr, y la disolución de los carburos de cromo, y se conoce la expresión que modela la contracción debida a la disolución de los carburos; se puede restar esta contracción a la curva de dilatometría, resultando la curva de dilatación exclusivamente por la disolución de la fase-G+Cr.

Aplicando el mismo criterio anterior se obtiene una n entre 0.42 y 0.50, y k entre 3.17×10^{-3} y 8×10^{-3} seg^{-1}, ver tabla 23.

En la fig. 90 se muestra la dilatación por disolución de la fase-G+Cr, la contracción por disolución de ios carburos de cromo y la suma de ambas, que es la curva de dilatometría calculada para las 3 temperaturas. La Fig. 91 muestra el comportamiento calculado de dilatometría, así como las curvas experimentales para las 3 temperaturas.

5.6 PRUEBAS MECÁNICAS

El acero refractario HP-40+Nb se fragiliza con la vida en servicio, como lo muestra la drástica pérdida de ductilidad y resistencia mecánica. La baja en la ductilidad está intimamente relacionada con la formación de la fase-G y la disminución de la resistencia mecánica con la redistribución de los solutos de la matriz (silicio, niobio, cromo y carbono) en las segundas fases.

Con el tratamiento térmico de disolución se recupera por completo la resistencia mecánica, puesto que la diferencia del 3% no es significativa; este aumento se debe a la puesta en solución de elementos endurecedores en la matriz austenítica. Este es el efecto inverso de lo que ocurre al material durante la vida en servicio. Para el caso de la ductilidad, ésta se recupera sólo en parte y se debe principalmente a la disolución de la fase-G y el cambio a formas más redondeadas de las segundas fases. El aumento de la microdureza de la matriz, con el tratamiento térmico, también se debe a la redistribución de elementos en la matriz austenítica.

La diferencia en la resistencia mecánica entre el material nuevo empleado como referencia para los grupos 1 y el 2, se debe en gran parte al cambio en la geometría de las probetas (para el primer caso redondas y en el segundo cuadradas), esto queda de manifiesto dado que la diferencia entre el material nuevo y el usado en cada caso es igual, para la resistencia mecánica, el esfuerzo de cedencia y el módulo. La diferencia en la ductilidad entre ambos materiales nuevos se explica en parte por la geometría de las probetas y en parte por la diferencia en la microdureza de la matriz. El cambio en la microdureza puede deberse a una diferente velocidad de enfriamiento del material durante su fabricación, donde un enfriamiento lento promueve una matriz más suave.

Para el caso del material nuevo tratado a precipitación a 650°C, se tiene un fuerte endurecimiento debido a la precipitación de finos carburos secundarios, que a su vez reduce la ductilidad; la microdureza aumenta con el tiempo de tratamiento, al aumentar la cantidad de carburos secundarios. A 1,100°C los precipitados son de mayor tamaño y menos numerosos por lo cual sólo repercute en el detrimento de la ductilidad. La microdureza aumenta a las 2 horas por la precipitación secundaria y disminye con el tiempo al aumentar el tamaño y separación de las particulas.

La dureza varía muy poco entre una condición y otra, sin correlación con las demás propiedades mecánicas.

6 CONCLUSIONES

De la presente investigación, se llegó a las siguientes conclusiones:

1.- La microestructura del acero HP-40+Nb nuevo, es una matriz austenítica sobresaturada de carbono, con un patrón dendrítico y carburos primarios eutécticos interdendríticos de niobio NbC y de cromo Cr_7C_3.

De los tratamientos de envejecimiento realizados en el material nuevo y del análisis de los materiales usados, se concluye que:

2.- Se precipitan carburos secundarios, a partir de la matriz austenítica sobresaturada de carbono, según la reacción:

$$\gamma_{ssc} \rightarrow Cr_{23}C_6$$

3.- Los carburos primarios de cromo, se transforman, según la reacción:

$$Cr_7C_3 + Cr_\gamma \rightarrow Cr_{23}C_6$$

4.- Los carburos primarios de niobio, se transforman en fase-G ($Nb_6Ni_{16}Si_7$), según la reacción:

$$NbC + Ni_\gamma + Si_\gamma \rightarrow Fase\text{-}G + C_\gamma$$

5.- Del carbono resultante de esta reacción, en forma acoplada se precipitan carburos de cromo, según la reacción:

$$C_\gamma + Cr_\gamma \rightarrow Cr_{23}C_6$$

6.- Las segundas fases tiende a ser en forma de bloques a temperaturas de operación mayores a los 900°C, después de un período prolongado de trabajo.

7.- La reacción de precipitación de carburos secundarios es controlada por difusión y se puede describir mediante la expresión de Johnson-Mehl, con n=0.73 y Q=38.62 Kcal/mol.

8.- La solubilidad del cromo, níquel y silicio en la fase-G aumenta con la temperatura, en tanto que la del niobio y el hierro disminuyen.

9.- El diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitacón, tiene la nariz de la curva de inicio de precipitación secundaria a una temperatura de 1,100°C y a un tiempo de 4 minutos.

De los tratamientos térmicos de solución y los ensayos de dilatometría se concluye que:

10.- La disolución de la fase-G, genera una dilatación en el material, mientras que la disolución de los carburos de cromo $Cr_{23}C_6$, una contracción.

11.- La disolución de la fase-G se puede describir mediante la expresión de Johnson-Mehl, con n=0.46.

12.- La disolución de los carburos de cromo $Cr_{23}C_6$ se puede describir mediante la expresión de Johnson-Mehl, con n=0.25 y Q=112 Kcal/mol.

13.- Las estructuras cristalinas y los parámetros de red mediante TEM, SEM y difracción de rayos X, de las fases observadas son:

Cr_7C_3	Hexagonal compleja	
	con 80 átomos por celda unitaria	
	Para el HP nuevo:	a= 1.4049 nm
		c= 0.4528 nm
NbC	Cúbica centrada en las caras tipo NaCl	
	con 8 átomos por celda unitaria	
	Para el HP nuevo:	a= 0.4459 nm
	Para el J-7:	a= 0.4461 nm
	Para el T-4:	a= 0.4462 nm
$Nb_6Ni_{16}Si_7$	Cúbica compleja centrada en las caras	
Fase-G	con 116 átomos por celda unitaria	
	Para el J-7:	a= 1.1233 nm
	Para el T-4:	a= 1.1187 nm
$Cr_{23}C_6$	Cúbica compleja centrada en las caras	
	con 116 átomos por celda unitaria	
	Para el J-7:	a= 1.0623 nm
	Para el T-4:	a= 1.0618 nm

De las pruebas mecánicas se concluye que:

14.- El HP-40+Nb nuevo tiene un fuerte endurecimiento secundario al exponerse a 650°C, que incrementa su resistencia un 12 %.

15.- El envejecimiento por tiempos prolongados en el rango de 850°C a 1,070°C, provoca una fragilización del material, reduciendo su ductilidad, medida en porciento de elongación de 10% a 1.6%.

16.- La redistribución del cromo, níquel, silicio, niobio y carbon en la matriz, producto del tratamiento térmico de recocido de solución, recupera la resistencia mecánica.

17.- La disolución de la fase-G y de los carburos de cromo aumenta la ductilidad.

18.- La formación de la fase-G reduce la ductilidad del material.

19.- La dureza Rockwell B no puede ser usada como medida de la ductilidad y/o la resistencia mecánica

7 BIBLIOGRAFÍA

[1] - **Molina (J.O.)**.- Recuperación de Materiales de Alta Aleación por Soldadura. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. México, 1991.

[2] - **Roach (D.B.), VanEcho (J.A.), Hall (A.M.)**.- HP-50WZ, a Cast Heat Resistant Alloy. **Corrosion/77**.: March 14-18, 1977, pp. 10/1-10/9.

[3] - **Dillinger (L.), Roach (D.B.)**.- The Metallography of Cast Heat-Resistant Alloys. **Proceedings NACE 26Th Conference**.: NACE, Houston Tex, 1970, 356-365.

[4] - **Roach (D.B.), VanEcho (J.A.)**.- Comparison of the Properties of the HK-40 and HP-45 Cast Heat-Resistant Alloys. **Stainless Steel Castings ASTM STP 756**.: ASTM. 1982, pp 275-312.

[5] - **Schoefer (E.A.)**.- Properties of Cast Alloys. **Metals Handbook**.: ASTM, 1985, 9 ed., vol. 3, pp 303-307.

[6] - Heat-Resistant Castings. **Metals Handbook**.: ASTM, 1985, 9 ed., vol. 3, pp 269-284.

[7] - **VanEcho (J.A.), Roach (D.B.), Hall (A.M.)**.- Short-Time Tensile and Long-Time Creep-Rupture Properties of the HK-40 Alloy and Type 310 Stainless Steel at Temperatures to 2000°F. **Journal of Basic Engineering**.: September 1967, pp. 223-228.

[8] - **Hall (A.M.), Roach D.B.), VanEcho (J.A.)**.- Some Properties of HF, HH, HK and HN Alloys. ASMF, 1968, Paper 68- pup 6, pp. 1-9.

[9] - **Hall (D.J.), Hossain (M.K.), Atkinson (R.F.)**.- Carburitation Behaviour of HK-40 Steel in Furnaces Used for Ethylene Production. pp 527-539

[10] - **Zhu (S.J.), Zhao (J.), Wang (F.G.)**.- Creep Crack Growth of HK-40 Steel: Microstructural Effects. **Metallurgical Transactions A**.: ASM. 1990, vol. 21A, August, pp. 2,237-2,241.

[11] - **Krysiak (K.F.)**.- Weldability of SuperTherm Reformer Tubes After Exposure to Elevated Temperatures. **Corrosion/79**.: paper 127, March 12-16,1979, pp. 127/1-127/20.

[12] - **Ebert (H.W.)**.- Solution Annealing in the Field. **Welding Journal**.: February 1974, pp. 88-93.

[13] - **Maukonen (D.W.), Wagner (J.)**.- In Place Annealing of High-Temperature Furnace Tubes. **Chemical Engineering**.: July 19, 1988, pp. 173-174.

[14] - **Ebert (H.W.)**.- Fabrication of HK-40 in the Field. **Welding Journal**. November 1976, pp. 939-945.

[15] - **Avery (R.E.), Schillmoller (C.M.)**.- Repair Welding High Alloy Furnace Tubes. **Hydrocarbon Processing**.: January 1988, pp. 43-45.

[16] - **Avalos (A.E.), Cabrera (S.C.)**.- Estudio de Pérdida de Soldabilidad del Material HK-40 Utilizado en Hornos de Etileno. **Conamet'79**.: Santiago de Chile. Universidad Técnica del Estado. pp. 600-674.

[17] - **Silveira (T.L.), LeMay (I.)**.- Metallographic Studies of Cast HK-40 Steel After Extended Industrial Service. **Welding, Failure Analysis and Metalography**.: Denver, Colorado, USA, 21-24 July 1985.: ASTM, USA, 1987, pp. 337-353.

[18] - **Buhrow (R.P.)**.- A Summary of Hydrogen Reforming Furnace Welding Procedures. **Proceedings Division of Refining**.: American Petroleum Institute, vol. 52, 1974, pp 465-463.

[19] - **Pons (F.)**.- Welding Centrifugally Cast Tubes, As Cast and Aged (HK-40, HP and Manaurite Alloys). **Corrosion /79**.: March 12-16, 1979, pp. 130/1-130/31.

[20] - **Powell (D.J.), Pilkington (R.), Miller D.A.)**.- The Precipitation Characteristics of 20%Cr/25%Ni-Nb Stabilised Stainless Steel. **Acta Metall**.: Vol. 36, 1988, pp. 713-724.

[21] - **David (S.A.), Vitek (J.M.), Keiser (J.R.), Oliver (W.C.)**.- Use of a Mechanical Properties Microprobe in the Study of Weld Transformations.- **Metailurgical Transactions A**.: Vol. 18A, November 1987, pp. 1996-1999.

[22] - **Newkirk (J.B.)**.- Structures Resulting From Aging and Precipitation. **Metals Handbook**.: ASM, 1973, vol. 8 Metallography, Structures and Phase Dlagrams, pp. 175-183.

[23] - **Taylor (C.)**.- Precipitation in 20 Cr-25 Ni Type Stainless Steel Irradiated at Low Temperatures in a Thermal Reactor (AGR) **Conference: Dimensional Stabiiity and Mechanical Behaviour of Irradiated Metals and Alloys**.: British Energy Soc. London Eng. 1983, pp. 47-50.

[24] - **Williams (T.M.)**.- Precipitation in Irradiated and Unirradiated Austenitic Steels. **Effects of Radiation of Materials: Eleventh Conference, ASTM STP 782**.: ASTM, pp. 166-185.

[25] - **Williams (T.M.), Titchmarsh (J.M.), Arkell (D.R.)**.- Void-Swelling and Precipitation in a Neutron-Irradiated, Niobium-Stabilised Austenitic Stainless Steel. **Journal of Nuclear Materials 107**.: 1982, pp. 222-244.

[26] - **Williams (T.M.), Tichmarsh (J.M.)**.- The occurrence of a Silicon-Rich Phase of the M_6C Type in neutron-Irradiated FV548 Steel.**Journal of Nuclear Materials 87**.: 1979, pp. 398-400.

[27] - **Titchmarsh (J.M.), Williams (T.M.)**.- Preclpitates in Neutron-Irradiated Austenitic Stainless Steel. **Proc. Conf. Qualitative Microanalysis and High Spatial Resolution**.: Metals Society, London 1981, pp. 223-228.

[28] - **Vitek (J.M.)**.- G-Phase Formation in Aged Type 308 Stainless Steel. **Metallurgical Transactions A**.: January 1987, vol. 18A, pp. 154-156.

[29] - **Vitek (J.M.), David (S.A.), Alexander (D.J.), Keiser (J.R.), Nanstad (R.K.)**.- Low Temperature Aging Behavior of Type 308 Stainless Steel Weld Metal. **Acta Metall. Mater**.: Vol. 39, 1991, pp. 503-516.

[30] - **Argent (B.B.)**.- Phase Diagrams of Alloys Based on Niobium. **Proceedings of the International Symposium, Niobium'81**.: San Francisco, California, November 8-11, 1981, pp. 325-415.

[31] - **Blower (R.), Cox (G.J.)**.- Formation of Sigma-Phase in Cast Austenitic Steel and its Effect on Room-and Elevated-Temperature Mechanical Properties. **Journal of the Iron and Steel Institute**.: August 1970, pp 769-775.

[32] - **Aydin (I.), Bühler (H.E.), Rahmel (A.)**.- Ausscheidungsverhalten der hochlegierten hitzebeständigen Nickelbasis-Gusslegierungen G-NiCr28W und G-NiCr50Nb. **Arch Eisenhuttenwes 54**.: (1983) Nr. 11 November, pp. 461-466.

[33] - **Guttman (V.), Bürgel (R.)**.- A Study on the Influence of Structural Instabilities on Creep of Austenitc Steels. **Deformation of Multi-Phase and Particle Containing Material**.: September 1983, pp. 269-278.

[34] - **Amako (S.)**.- Investigations Results of Heater Tube Material. Doc. No. E91B-110, **Kubota Corporation**.: Japan, June 29, 1991.

[35] - **Schillmoller (C.M.)**.- Solving High-Temperature Problems in Oil Refineries and Petrochemical Plants. **Materials Engineering**.: A McGraw-Hill Publication.

[36] - **Bruck (U.), Schillmoller (C.M.)**.- Selecting High Performance Castings for Petrochemical Furnace. **Corrosion/85**.: March 25-29, 1985, pp. 23/1-23/14.

[37] - **Porter (D.A.), Easteriing (K.E.)**.- **Phase Transformations in Metals and Alloys**.: Van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltd., 1981, pp. 287-299.

[38] - **Guy (A.G.)**.- **Fundamentos de Ciencia de Materiales**.: McGraw-Hill, pp 312.

[39] - **Avner (S.H.)**.- **Introducción a la Metalurgia Física**.: McGraw-Hill. México, 1969, pp. 263-268.

[40] - **Smith (Y.E.), Siebert (E.A.)**.- Transformatlon Kinetics of Thermomechanically Worked Austenite by Deformation Dilatometry. **Applications of Modern Metallographic Techniques, ASTM STP 480**.: 1970, pp. 131-151.

[41] - Kubota Heat Resistant Alloys.- Doc. No. AR 88-016, **Kubota corporation**.: Japan.

[42] - Wilson Conversion Chart (Wall Chart 70), 1987.

[43] - **Barrett (C.S.)**.- Crystal Stucture of Metals. **Metals Handbook**.: ASTM, 1973, 8 ed, vol 8, pp. 223-241.

[44] - **Raynor (G.V.), Rivin (V.G.)**.- **Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys**.: The Institute of Metals, 1988, pp. 16-17.

[45] - **Vitec (J.M.), David (S.A.)**.- The Aging Behavior of Homogenized Type 308 and 308 CRE Stainless Steel. **Metallurgical Transactions A**.: ASM 1987, vol. 18A, July 1987, pp. 1195-1201.

Grado	Carbono	Manganeso Max.	Silicio Máx.	Fosforo Máx.	Azufre Máx.	Cromo	Níquel	Molibdeno Máx.
HF	0.20–0.40	2.00	2.00	0.04	0.04	18.0–23.0	8.0–12.0	0.50
HH	0.20–0.50	2.00	2.00	0.04	0.04	24.0–28.0	11.0–14.0	0.50
HI	0.20–0.50	2.00	2.00	0.04	0.04	26.0–30.0	14.0–18.0	0.50
HK	0.20–0.60	2.00	2.00	0.04	0.04	24.0–28.0	18.0–22.0	0.50
HE	0.20–0.50	2.00	2.00	0.04	0.04	26.0–30.0	8.0–11.0	0.50
HT	0.35–0.75	2.00	2.50	0.04	0.04	15.0–19.0	33.0–37.0	0.50
HU	0.35–0.75	2.00	2.50	0.04	0.04	17.0–21.0	37.0–41.0	0.50
HW	0.35–0.75	2.00	2.50	0.04	0.04	10.0–14.0	58.0–62.0	0.50
HX	0.35–0.75	2.00	2.50	0.04	0.04	15.0–19.0	64.0–68.0	0.50
HC	0.50 max	1.00	2.00	0.04	0.04	26.0–30.0	4.00 max	0.50
HD	0.50 max	1.50	2.00	0.04	0.04	26.0–30.0	4.0–7.0	0.50
HL	0.20–0.60	2.00	2.00	0.04	0.04	28.0–32.0	18.0–22.0	0.50
HN	0.20–0.50	2.00	2.00	0.04	0.04	19.0–23.0	23.0–27.0	0.50
HP	0.35–0.75	2.00	2.50	0.04	0.04	24–28	33–37	0.50

Tabla 1.- Composición química requerida para aleaciones resistentes al calor, norma ASTM A-297.

Grado	Esfuerzo Máx. ksi	Esfuerzo Máx. (MPa)	E. Cedencia ksi	E. Cedencia (MPa)	Elongación en 50 mm
HF	70	485	35	240	25
HH	75	515	35	240	10
HI	70	485	35	240	10
HK	65	450	35	240	10
HE	85	585	40	275	9
HT	65	450	...	...	4
HU	65	450	...	...	4
HW	60	415	...	...	...
HX	60	415	...	...	...
HC	55	380	...	...	...
HD	75	515	35	240	8
HL	65	450	35	240	10
HN	63	435	...	...	8
HP	62.5	430	34	235	4.5

Tabla 2.- Propiedades de tensión para aleaciones resistentes al calor, norma ASTM A-297.

Composición química	Estequiometría	a nm	Ref.
55Ni-28Nb-17Si % peso	$Nb_{4.7}Ni_{14.8}Si_{9.5}$		23
	$Nb_6Ni_{16}Si_7$	1.115	24
51Ni-29Nb-14Si-4.6Fe-1.4Cr % peso	$(Nb+Cr)_{5.5}(Ni+Fe)_{15.4}Si_{8.1}$	1.12	20
55Ni-20Mn-10Fe-13Si-2Cr % peso	$(Mn+Cr)_{5.9}(Ni+Fe)_{16.4}Si_{6.7}$	1.13	29
47Ni-28Si-21Ti-4Fe % atómico	$Ti_{6.1}(Ni+Fe)_{14.8}Si_{8.1}$	1.14	28

Tabla 3.- Datos de composición química, estequiometría y parámetro de red para la fase-G, según las referencias indicadas.

Muestra	Espesor de la capa nitrurada	Capa Nitrurada	Metal Base
1	2 mm	186	168
2	2 mm	219	180
3	2.5 mm	229	193
20	0	244 Cerca de la Superficie	192

Tabla 4 - Dureza Vickers (Hv_{10}) de las 4 muestras analizadas por Kubota, de diferentes zonas del calentador, [Ref. 34].

Temperatura de prueba		Esfuerzo de cedencia 0.2%		Esfuerzo máximo		Elongación en 50 mm, %	Reducción de area, %	Resistencia al impacto lib.-pie	Modulo	
°C	°F	MPa	ksi	MPa	ksi				GPa	10^6 psi
					Sin Exponer					
24	75	258	37.5	526	76.4	11.2	10.0	6	185	26.8
204	400	193	28.0	393	57.1	8.2	9.5	8	157	22.6
426	800	167	24.3	404	58.7	12.2	13.7	13	139	20.2
649	1200	263	38.2	475	69.0	9.7	12.5	13	150	21.8
					Expuesto a 649°C (1200°F) 1000 h					
24	75	385	55.9	588	85.3	3.0	3.2	2.5	163	23.6
204	400	328	47.6	531	77.0	3.8	3.2	4	193	28.0
426	800	309	44.8	524	76.0	5.0	6.0	4.25	154	22.3
649	1200	276	40.0	455	66.0	9.2	11.1	5.0	141	20.4
					2000 h					
24	75	369	53.4	589	85.5	2.8	2.5	2.75	194	28.2
204	400	327	47.4	552	80.1	4.0	4.0	3.5	167	24.2
426	800	309	44.9	537	78.0	4.2	4.2	4.5	150	21.8
649	1200	274	39.8	481	69.8	8.8	11.0	5.0	132	19.1
					5000 h					
24	75	380	55.2	600	87.1	2.2	1.9	2.8	189	27.5
204	400	336	48.8	558	81.0	3.0	3.1	3.2	174	25.2
426	800	324	47.0	546	79.2	4.0	5.2	4.3	151	21.9
649	1200	280	40.6	499	72.4	8.0	9.8	5.5	145	21.0
					Expuesto a 760°C (1400°F) 1000 h					
24	75	309	44.8	564	81.9	3.5	3.6	2.75	168	24.4
204	400	277	40.2	528	76.6	4.2	4.6	4.5	159	23.1
426	800	261	37.9	535	77.6	5.8	5.3	4.75	146	21.2
649	1200	227	32.9	469	68.1	11.5	11.5	6.0	164	23.8
					2000 h					
24	75	316	45.8	560	81.3	3.2	2.6	3.0	188	27.3
204	400	278	40.3	522	75.8	3.8	3.8	3.5	167	24.3
426	800	260	37.7	529	76.8	5.2	6.3	4.75	169	24.5
649	1200	232	33.6	477	69.3	9.8	11.0	6.5	158	23.0
					5000 h					
24	75	313	45.4	552	80.1	2.5	2.2	3.0	207	30.0
204	400	270	39.2	526	76.3	3.5	3.9	4.0	171	24.8
426	800	255	37.0	519	75.3	4.5	5.0	5.0	162	23.5
649	1200	224	32.5	471	68.3	10.2	11.5	6.8	158	22.9
					Expuesto a 871°C (1600°F) 1000 h					
24	75	321	46.6	522	75.7	2.5	1.9	2.8	169	24.6
...		...	...	...	...	...	...	3.4, 5.0, 6.2	...	...
					2000 h					
24	75	294	42.7	524	76.0	2.8	3.5	2.8	182	26.4
...		...	...	...	...	...	...	3.7, 4.7, 6.3	...	...
					5000 h					
24	75	299	43.4	510	74.0	3.0	3.4	2.6	168	24.4
...		...	...	...	...	...	...	3.1, 5.0, 6.0	...	...
					Expuesto a 882°C (1800°F) 1000 h					
24	75	336	48.7	507	73.6	2.8	2.6	2.9	181	26.3
...		...	...	...	...	...	...	3.3, 5.0, 6.3	...	...
					2000 h					
24	75	302	43.8	499	72.4	2.5	2.1	3.0	166	24.1
...		...	...	...	...	...	...	3.7, 5.5, 6.5	...	...
					5000 h					
24	75	302	43.8	482	70.0	2.5	1.5	2.5	170	24.7
...		...	...	...	...	...	...	3.0, 4.3, 6.0	...	...

Tabla 5.- Pruebas de tensión y de impacto para el HP-50 expuesto a 649°C, 760°C, 871°C y 982°C, [Ref. 4].

	4 min	5 min	8 min	10 min	15 min	20 min	30 min
950°C		*	*	*	*		
1,000°C		*		*	*	*	
1,050°C	*	*		*	*		*
1,100°C		*		*	*	*	
1,150°C		*		*	*	*	*

a)

	1 hr	2 hrs	4 hrs	8 hrs	16 hrs
650°C	*	*	*	*	
750°C	*	*	*		*
850°C	*	*	*	*	*
900°C	*	*	*		
950°C	*	*	*	*	*
1,025°C	*	*	*	*	*
1,050°C	*		*		
1,100°C	*	*	*	*	*
1,200°C	*	*	*	*	*

b)

Tabla 6.- Temperaturas y tiempos a los que se trataron cupones para determinar el diagrama TTP: a) para el rango de minutos y b) para el rango de horas.

	Carburo de Cromo	Carburo de Niobio	Fase de CrNiNbSi	Fase de NiNbSi
Si			14.76	12.83
Cr	97.14	6.93	38.79	10.72
Fe	2.86	3.08	4.03	7.51
Ni			22.34	37.40
Nb		89.99	20.08	31.53

Tabla 7.- Composición química de las fases presentes en el tubo usado T-4 (las 3 primeras columnas) y para el tubo usado J-7 (última columna). Porcentajes en peso, obtenidos en el SEM por EDX.

	Carburo de Niobio	Fase de NiNbSi	Carburo de Cromo	Matriz junto a NiNbSi
Si	4.08	15.9	2.4	1.81
Cr	11.14	12.8	69.12	28.96
Fe	8.7	11.32	14.61	41.22
Ni	14.4	39.84	12.43	27.21
Nb	61.69	20.14	1.44	0.8

Tabla 8.- Composición química de las fases en el arreglo de la fig. 37, codo usado pase 5. Porcentajes en peso obtenidos en el SEM por EDX.

	Cr	Ni	Fe	Mn	Si	Nb
Nuevo	25.82	37.74	34.76	0.79	0.70	0.20
Pase 5	23.83	39.72	35.30	0.79	0.35	0.00
J-7	24.82	40.34	31.65	1.49	1.68	0.025
T-4	20.56	42.56	35.26	0.97	0.49	0.049
T-4 8h 1,150°C	24.56	39.29	32.91	1.33	1.52	0.39

Tabla 9.- Composición química de la matriz austenítica para varias condiciones de HP-40 + Nb, obtenidos a partir de la solución resultante de las disoluciones anódicas, mediante ICP, porcentajes en peso.

	C	S	N	C+6/7N
Exterior	0.21	0.028	1.420	1.43
1	0.32	0.020	0.736	0.95
2	0.48	0.020	0.340	0.77
3	0.60	0.021	0.150	0.73
4	0.60	0.022	0.143	0.72
5	0.59	0.022	0.114	0.69
6	0.59	0.025	0.114	0.69
7	0.59	0.026	0.119	0.69
8	0.60	0.026	0.104	0.69
9	0.57	0.025	0.107	0.66
10	0.56	0.024	0.092	0.64
Interior	0.43	0.032	0.096	0.51

Tabla 10.- Concentración de carbono, azufre, nitrógeno y carbono equivalente (C+6/7N), en función del espesor para el tubo usado T-4. Porcentajes en peso, analizados por LECO. Los datos se presentan en forma gráfica en la fig. 72.

	Interior	Centro	Exterior
Nb	25.74	21.41	14.52
Ni	20.20	22.11	23.81
Si	14.10	14.83	15.28
Cr	35.37	37.77	42.45
Fe	4.59	3.89	3.93

Tabla 11.- Composición química de la fase de CrNiNbSi en función del espesor para el tubo usado T-4. Porcentajes en peso obtenidos en el SEM por EDX.

t horas	N° Carb. 750°C	N° Carb. 800°C
1		inicio
2		4
2.5	inicio	-
4	-	9
10	10	17
18	13	21
32	14	23
50	15	25
100	22	30
182	39	46
316	41	54
586	43	55
1,000	45	55

Tabla 12.- Conteo de carburos, realizado a 500x, tomando una rejilla de 3 x 3, para determinar la cinética de precipitación. En la fig. 87 se presentan estos datos, como fracción transformada versus Log (t).

Temperatura °C	Tiempo minutos
1,100	16
1,125	14.5
1,150	12
1,175	10
1,200	6

Tabla 13.- Tiempo requerido para lograr la máxima dilatación en las pruebas de dilatometría para disolución, en el tubo usado T-4.

	HP-Nuevo	HP-Usado
Esf. Máx. Kg/cm^2	4,519	3,244
Elongación %	5.3	1.76
Esf. Ced. Kg/cm^2	2,815	2,407
Módulo 10^3 Kg/cm^2	1,772	1,870
Dureza Rockwell B	90.5	87.5
Microdureza $HV_{(10)}$	185	209

a)

	1,100°C	1,150°C	1,200°C
1 hr.		4,513	4,408
	2.5	3	3.5
		3,248	3,330
		1,940	1,960
	87.3	95.3	89.2
	201	217	216
2 hrs.	3,895	4,438	4,652
	2.66	3	2.1
	3,058	3,115	3,381
	2,089	1,965	1,794
	88.8	95.9	93.6
	198	208	210
3 hrs.	4,026	4,624	4,586
	2.95	3	3.45
	3,039	3,075	3,199
	2,046	1,926	2,143
	89	89.4	89.8
	216	211	230

b)

Tabla 15.- Resultados de tensión, dureza y microdureza para: a) tubo nuevo de HP-40+Nb y tubo usado T-4, y b) la matriz de tratamientos térmicos para el T-4, los datos para cada condición están acomodados en el mismo orden que en la parte a). Grupo 2.

	HP Codo Nuevo	Pase 5
Esfuerzo Máx. Kg/cm^2	4,237	3,720
Elongación %	6	*

* Ruptura fuera de marcas.

Tabla 16.- Resultados de tensión para el codo nuevo de HP-40+Nb y el codo usado pase 5. Grupo 3.

	Codo Nuevo	Usado Pase 5
Dureza Rockwell B	86	94.5
Microdureza $Hv_{(10)}$	184	91

a)

	1,100°C	1,150°C	1,200°C
1 hr	93.4 171	91.7 217	92.9 188
2 hrs	90.5 88	89.6 199	90.9 203
4 hrs	92.9 139	93.7 182	91.8 208
8 hrs	92.9 232	97.4 145	89.5 104

b)

Tabla 17.- Mediciones de dureza Rockwell B y microdureza Vickers $Hv_{(10)}$, de la matriz, para: a) codo nuevo de HP-40+Nb y el codo usado pase 5 y b) la matriz de tratamientos térmicos realizados al codo usado pase 5, los datos para cada condición están acomodados en el mismo orden que en la parte a). Grupo 3.

Tratamiento	E máx. Kg/cm²	Elong. %	E ced. Kg/cm²	Módulo 10^3Kg/cm²	Dureza RB	$Hv_{(10)}$ Matriz
650°C-2 hrs	6,008	9.20	3,086	1,768	94.1	77
650°C-8 hrs	6,158	8.76	3,128	1,858	94.8	71
650°C-24 hrs	6,063	8.20	3,174	1,794	95.5	147
1,100°C-2 hrs	5,573	6.16	3,231	1,876	95.5	99
1,100°C-8 hrs	5,404	6.12	3,229	1,787	93.7	77
1,100°C-24 hrs	5,490	7.52	3,220	1,845	94.4	72
Nuevo	5,486	12.82	2,849	1,781	88.4	77

Tabla 18.- Resultados de tensión, dureza y microdureza para los tratamientos térmicos de precipitación realizados al material nuevo de referencia del Grupo 1. Grupo 4.

Muestra	Fase	Estructura	Parámetros de red en nm
HP Nuevo	NbC Cr_7C_3	fcc hex. comp.	a = 0.4459 a = 1.4049 c = 0.4528
Usado J-7	NbC $Cr_{23}C_6$ Fase-G	fcc fcc comp. fcc comp.	a = 0.4461 a = 1.0623 a = 1.1233
Usado T-4	NbC $Cr_{23}C_6$ Fase-G y G+Cr	fcc fcc comp. fcc comp.	a = 0.4462 a = 1.0618 a = 1.1187

Tabla 19.- Fases identificadas por difracción de rayos X, para diferentes condiciones de HP-40+Nb, su estructura cristalina y sus parámetros de red.

	n	k seg^{-1}	r
750°C	0.7233	2.4946×10^{-6}	0.953
800°C	0.7350	4.6411×10^{-6}	0.968

Tabla 20.- Valores de n, k y el coeficiente de correlación lineal (r) para la aproximación a la ecuación de Johnson-Mehl, para la precipitación de carburos secundarios.

	n	k seg^{-1}	r
650°C	0.7887	1.5888×10^{-6}	0.973
750°C	0.5234	1.0128×10^{-5}	0.947
850°C	0.4159	8.3049×10^{-6}	0.952

Tabla 21.- Valores de n, k y el coeficiente de correlación lineal (r) para la aproximación a la ecuación de Johnson-Mehl, para la precipitación de carburos reportada por Vitec. [Ref. 45].

	n	k seg^{-1}	r
1,150°C	0.2263	3.6884×10^{-5}	0.999
1,175°C	0.2068	4.9242×10^{-5}	0.999
1,200°C	0.3300	1.1897×10^{-4}	0.992

Tabla 22.- Valores de n, k y el coeficiente de correlación lineal (r) para la aproximación a la ecuación de Johnson-Mehl, para la disolución de carburos de cromo $Cr_{23}C_6$, a partir de las curvas de dilatometría.

	n	k seg^{-1}	r
1,150°C	0.4498	3.5120×10^{-3}	0.987
1,175°C	0.4208	7.9957×10^{-3}	0.994
1,200°C	0.5022	3.1689×10^{-3}	0.970

Tabla 23.- Valores de n, k y el coeficiente de correlación lineal (r) para la aproximación a la ecuación de Johnson-Mehl, para la disolución de la fase-G $Nb_6Ni_{16}Si_7$, a partir de las curvas de dilatometría.

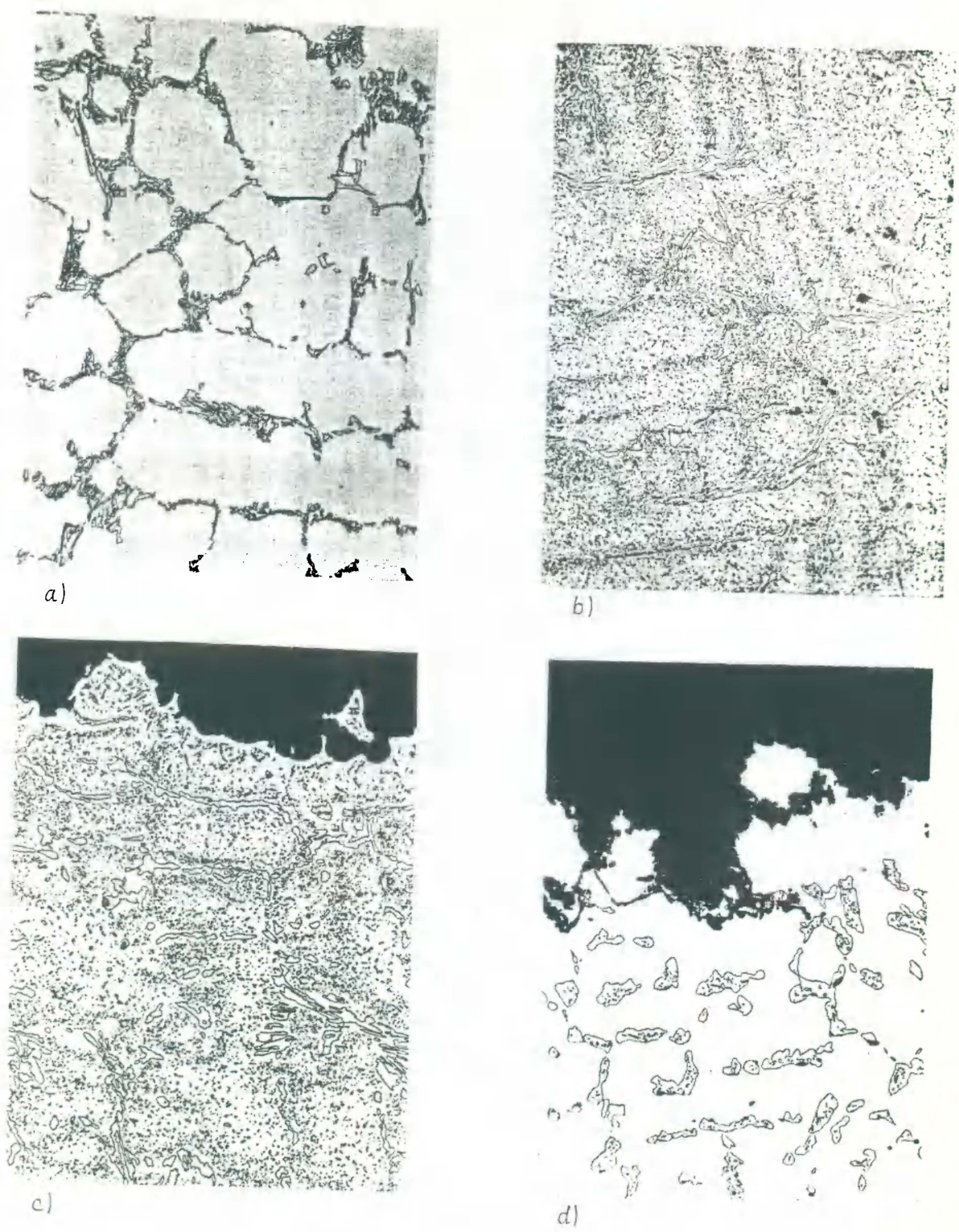


Fig. 1.- Microestructura del acero HP-50, 250x: a) condición de vaciado, b) después de 5,551 horas a 871°C, c) despues de 6,716 horas a 982°C y d) después de 2,096 horas a 1,093°C, [Ref. 4].

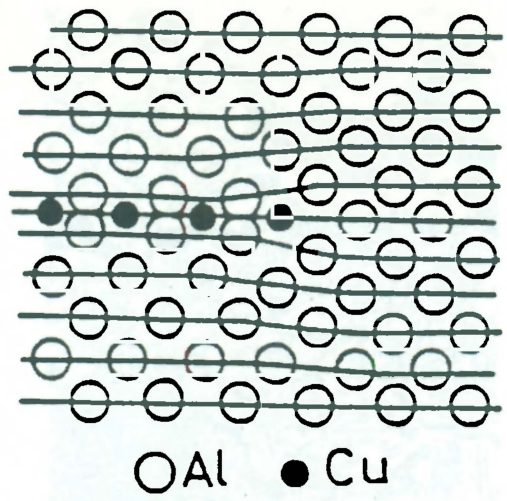


Fig. 2.- Sección transversal de una zona G-P paralela al plano (200), [Ref. 37].

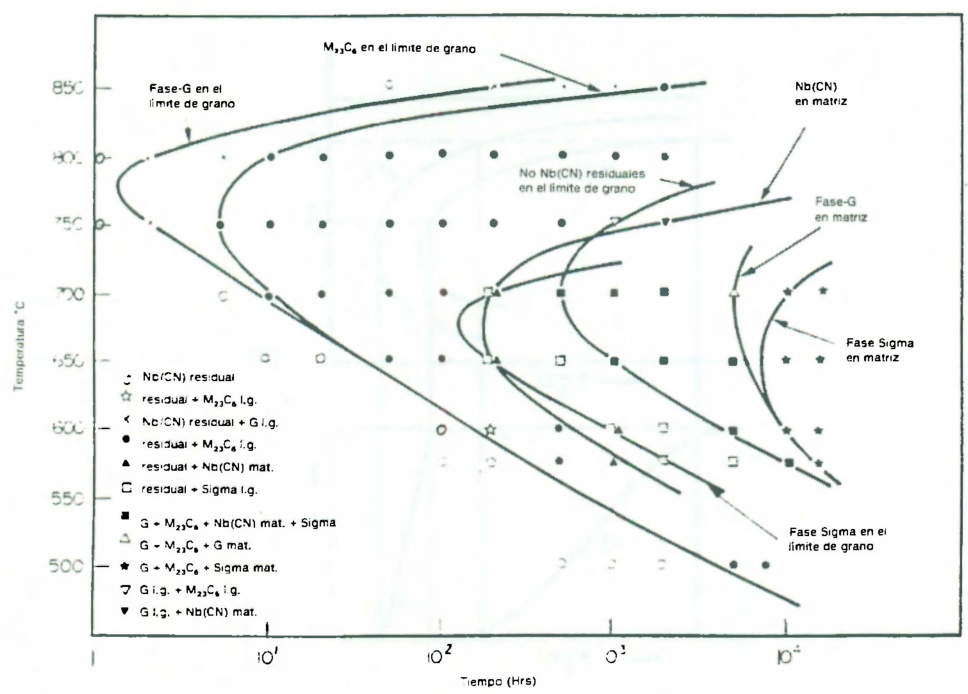


Fig. 3.- Diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación para el acero 20Cr-25Ni estabilizado con Nb, tratado mecánica y térmicamente, envejecido en el rango de temperatura entre 500°C y 850°C, [Ref. 20].

Fig. 4.- Microestructura del HK-40, después de 3,100 horas a 1,000°C, en una prueba de termofluencia, donde se muestra la formación de nitruros y óxidos, [Ref. 33].

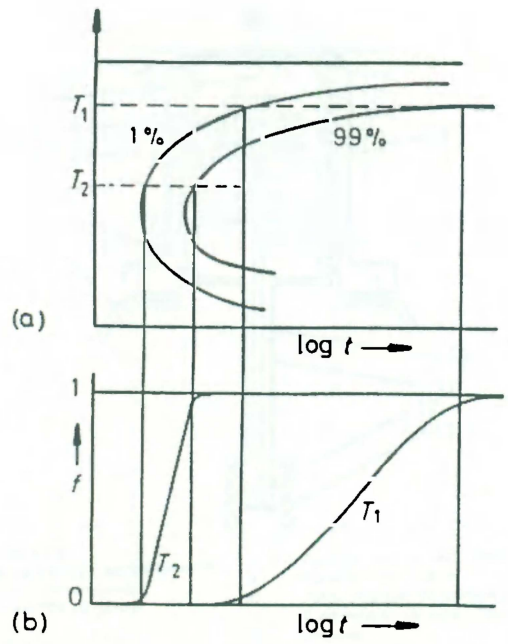


Fig. 5.- a) Diagrama TTT esquemático, b) porcentaje de transformación versus tiempo, para diferentes temperaturas de transformación, [Ref. 37].

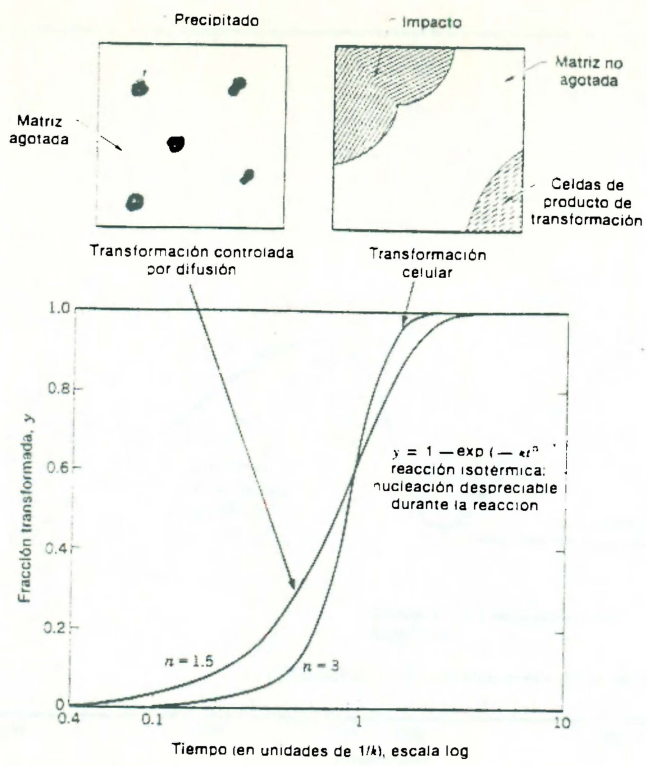
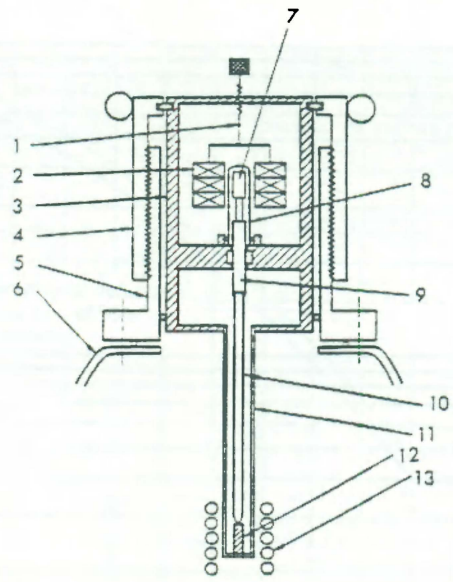


Fig. 6.- Gráficas de las ecuaciones de Avrami o Jhonson-Mehl que describen el curso total de transformaciones de fase, [Ref. 38].



1.- Ajuste del cero
2.- Bobina del transformador diferencial
3.- Coraza interna removible
4.- Coraza externa removible
5.- Base fija
6.- Camara de vacio
7.- Nucleo del transformador diferencial
8.- Tubo de sello de vacio, de silica fundida
9.- Corredera de la barra
10.- Barra detectora de dilatacion de silica fundida
11.- Tubo exterior de silica fundida
12.- Muestra
13.- Bobina calentadora, enfriadora

Fig. 7.- Sección transversal de un dilatómetro Formastor-F, donde se aprecia la colocación de la muestra, [Ref. 40].

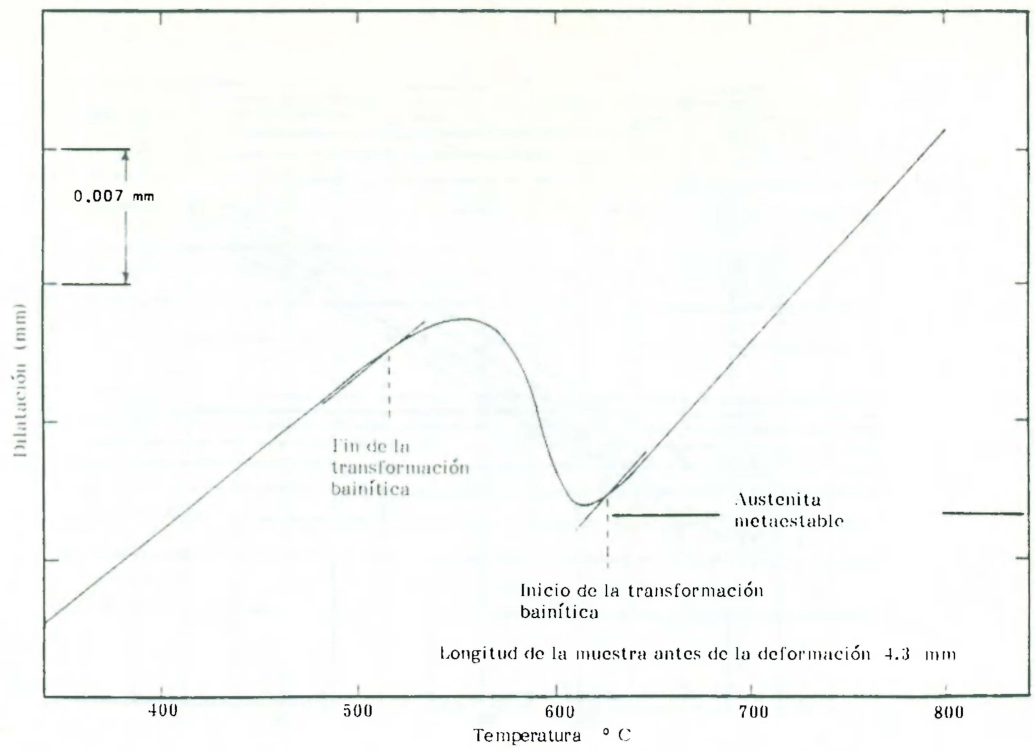


Fig. 8.- Curva de dilatometría para un acero 0.1C-0.4Mo-B, deformado en caliente a 25% de reducción y enfriado a 300°C/min., [Ref. 40].

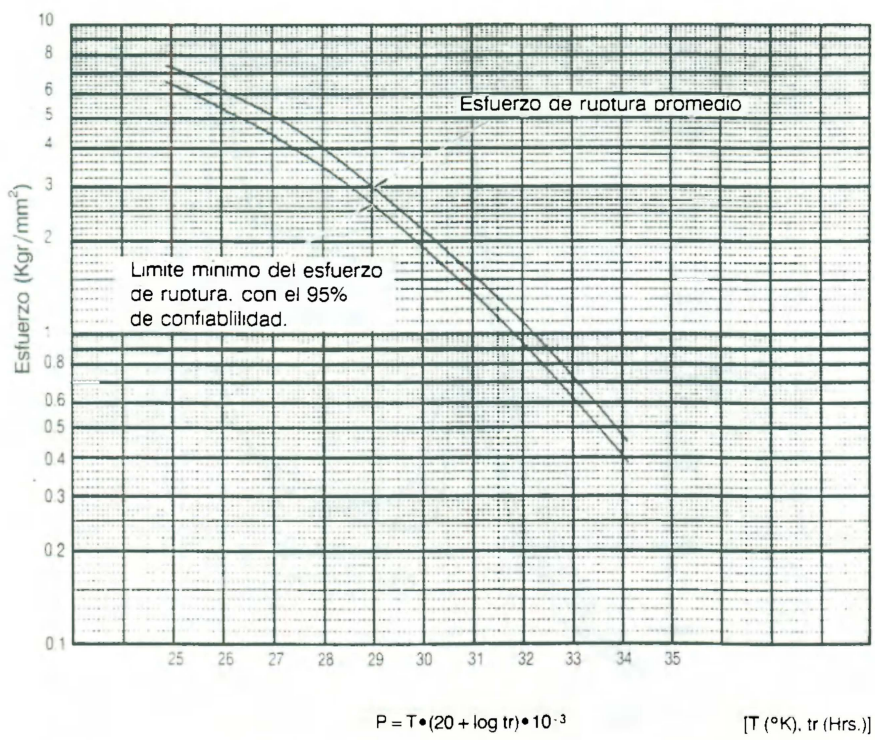


Fig. 9.- Curva del parámetro de Larson-Miler para el acero KHR35C (Kubota), equivalente al HP-40+Nb, [Ref. 10].

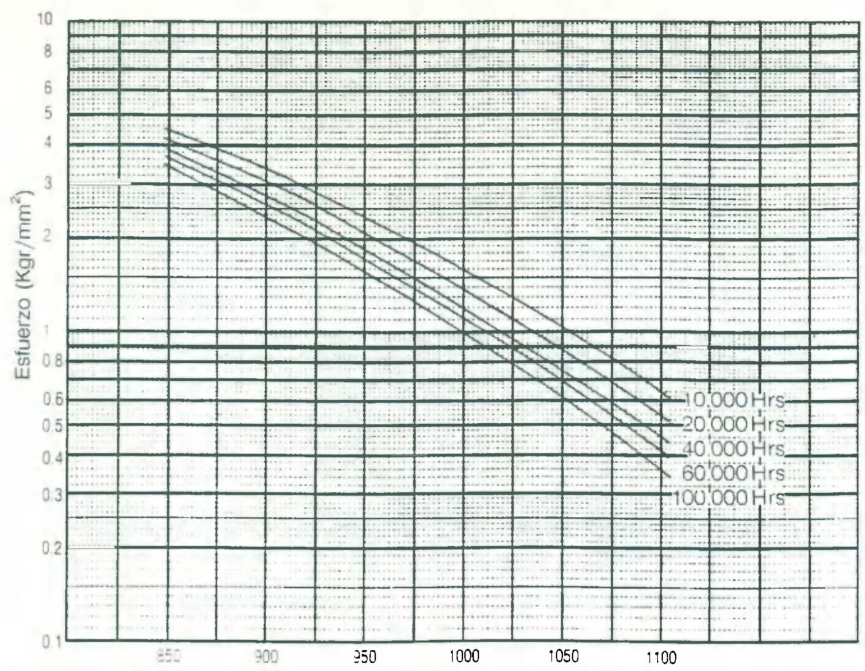


Fig. 10.- Comportamiento a la termofluencia para el acero KHR35C (Kubota), equivalente al HP-40+Nb, [Ref. 10].

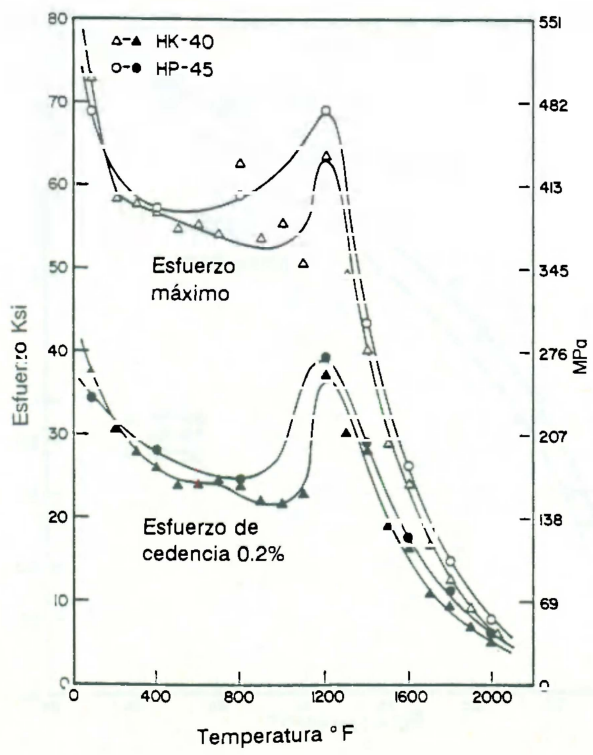
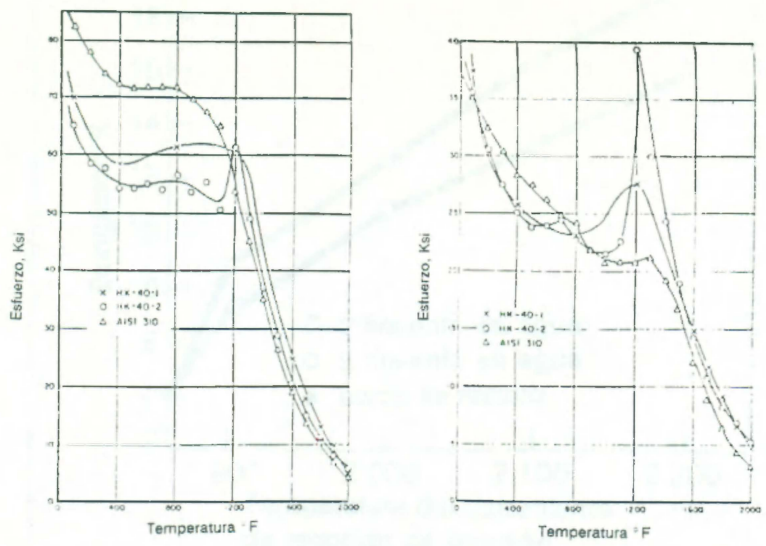


Fig. 11.- Pruebas de tensión a corto tiempo para aceros HK-40 y HP-45, [Ref. 4].

Material	Composición quimica, % en peso								
	C	Mn	Si	P	S	Mo	Cr	Ni	N
HK-40-1	0.35	0.76	0.95	0.013	0.015	—	26.6	20.6	0.051
HK-40-2	0.44	0.60	1.35	—	—	0.03	25.1	21.2	0.045
AISI 310	0.061	1.56	0.56	0.017	0.011	0.03	24.1	21.1	0.051



Esfuerzo máximo — Esfuerzo de cedencia, 0.2%

Fig. 12.- Esfuerzo máximo y de cedencia para 3 aleaciones 25Cr-20Ni con diferentes contenidos de carbono, [Ref. 7].

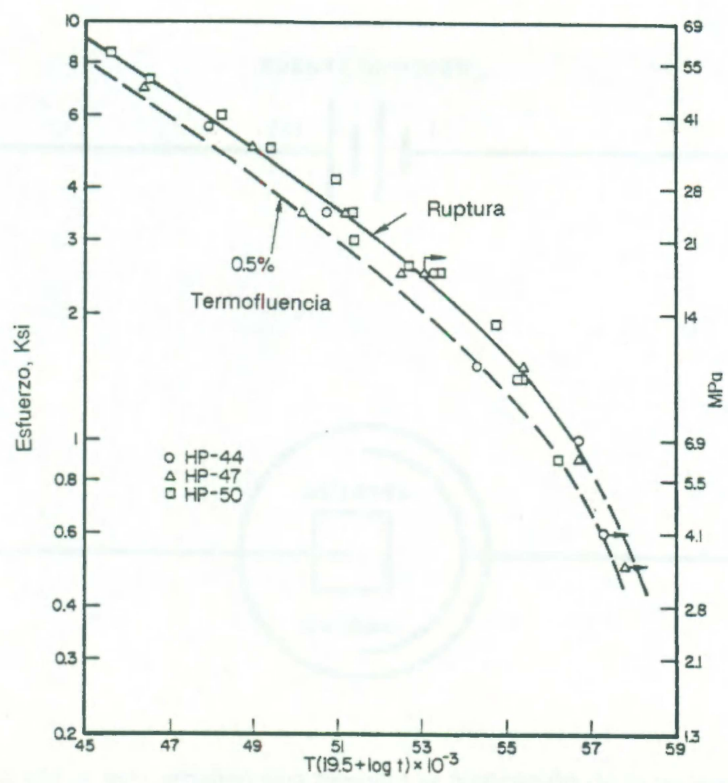


Fig. 13.- Curva del parámetro de Larson-Miller para el HP-45, [Ref. 4].

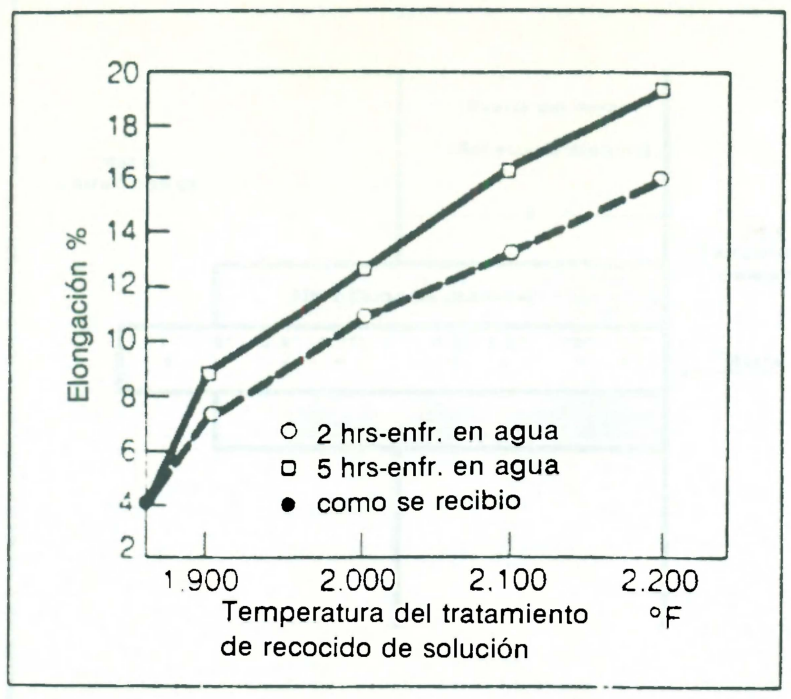


Fig. 14.- Ductilidad versus temperatura del tratamiento de solución, para aceros refractarios, [Ref. 15].

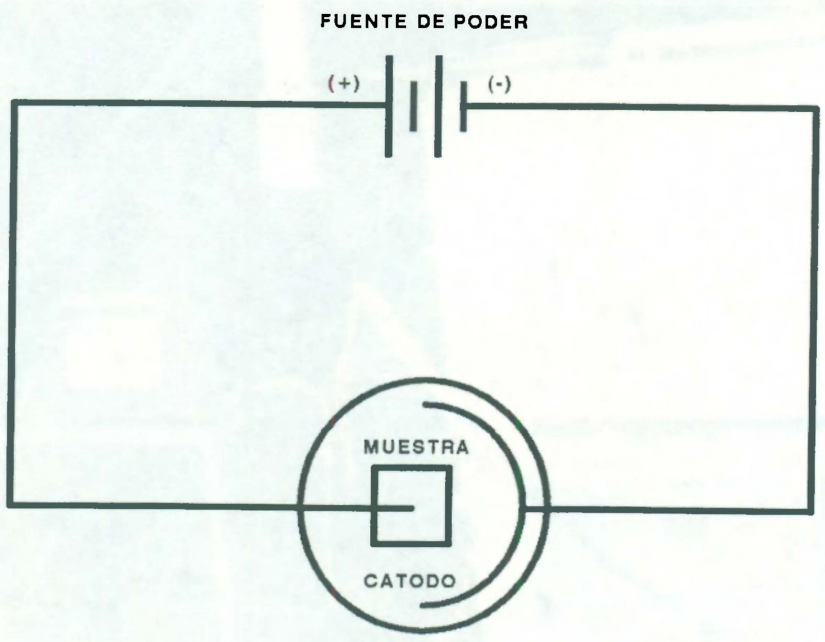


Fig. 15.- Diagrama esquemático que muestra la colocación de la muestra y el ánodo para la disolución anódica.

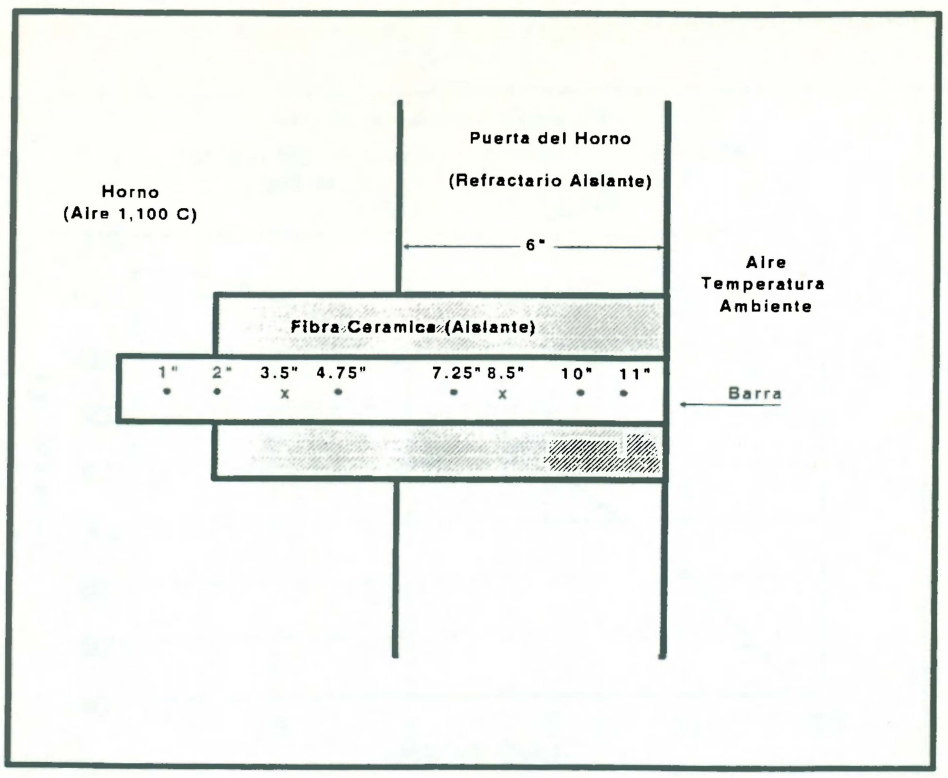


Fig. 16.- Diagrama esquemático, donde se muestra la disposición de las barras en el horno y la localización de los termopares.

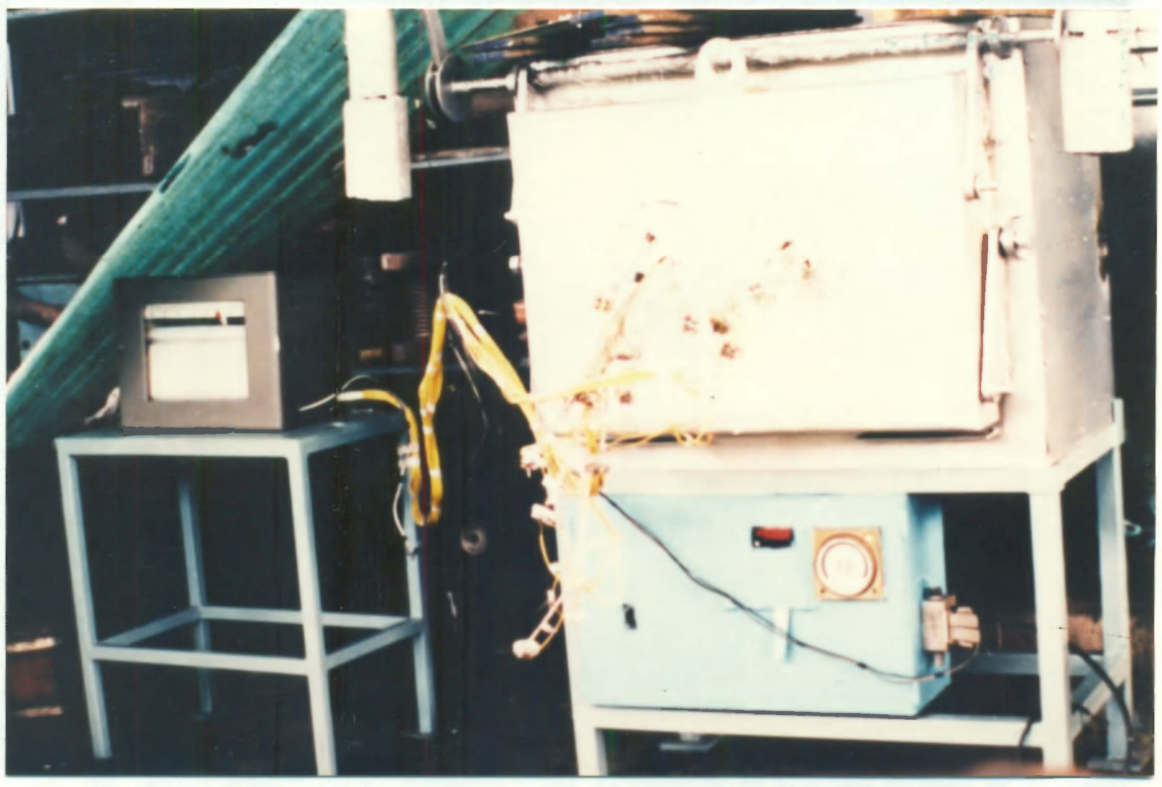


Fig. 17.- Horno eléctrico donde se trataron las barras para la determinación del diagrama TTP. Se puede apreciar la conexión de los termopares y el graficador multipunto.

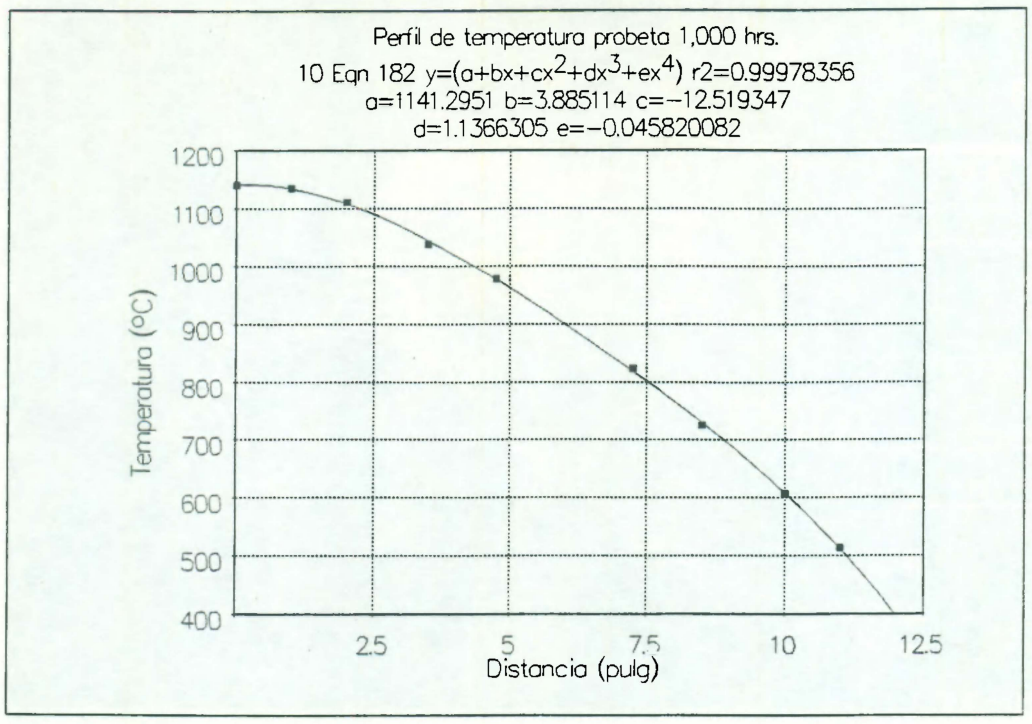


Fig. 18.- Perfil de temperatura para la barra de 1,000 horas.

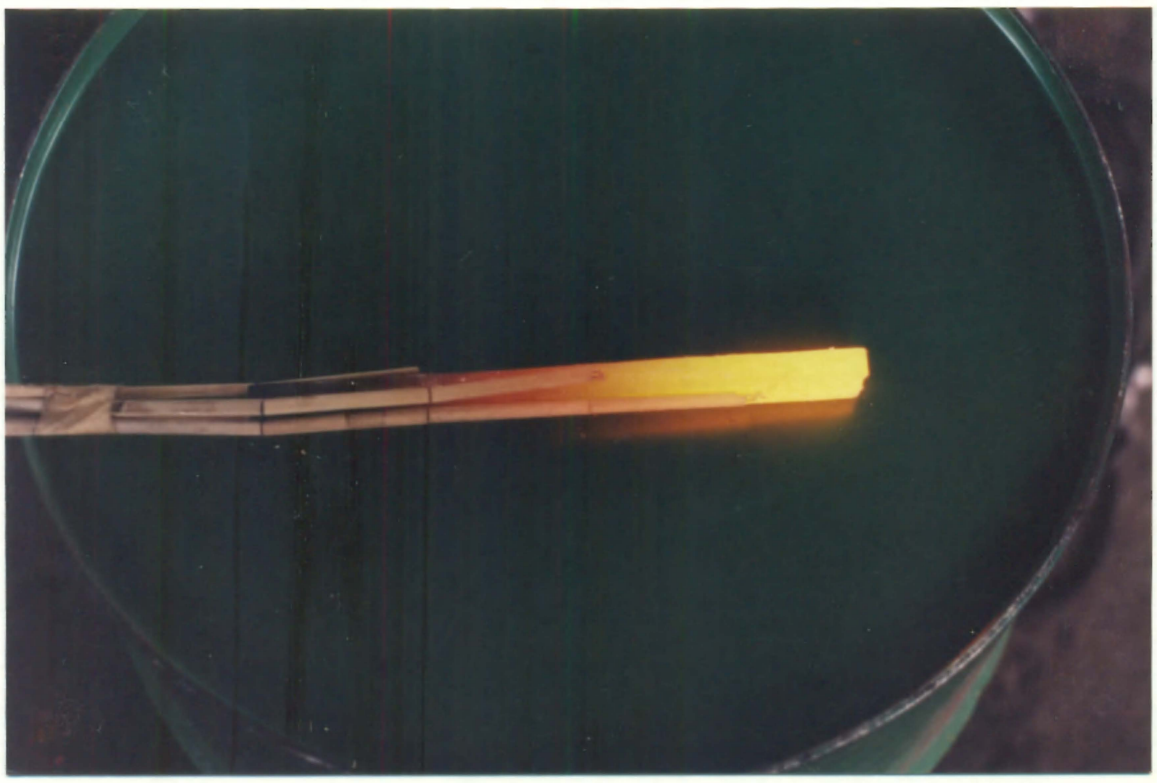


Fig. 19.- Barra recién sacada del horno antes de enfriarla. El extremo caliente se encuentra a 1,100°C y el extremo frío a 400°C aproximadamente. Las tonalidades de la barra indican el perfil de temperatura.

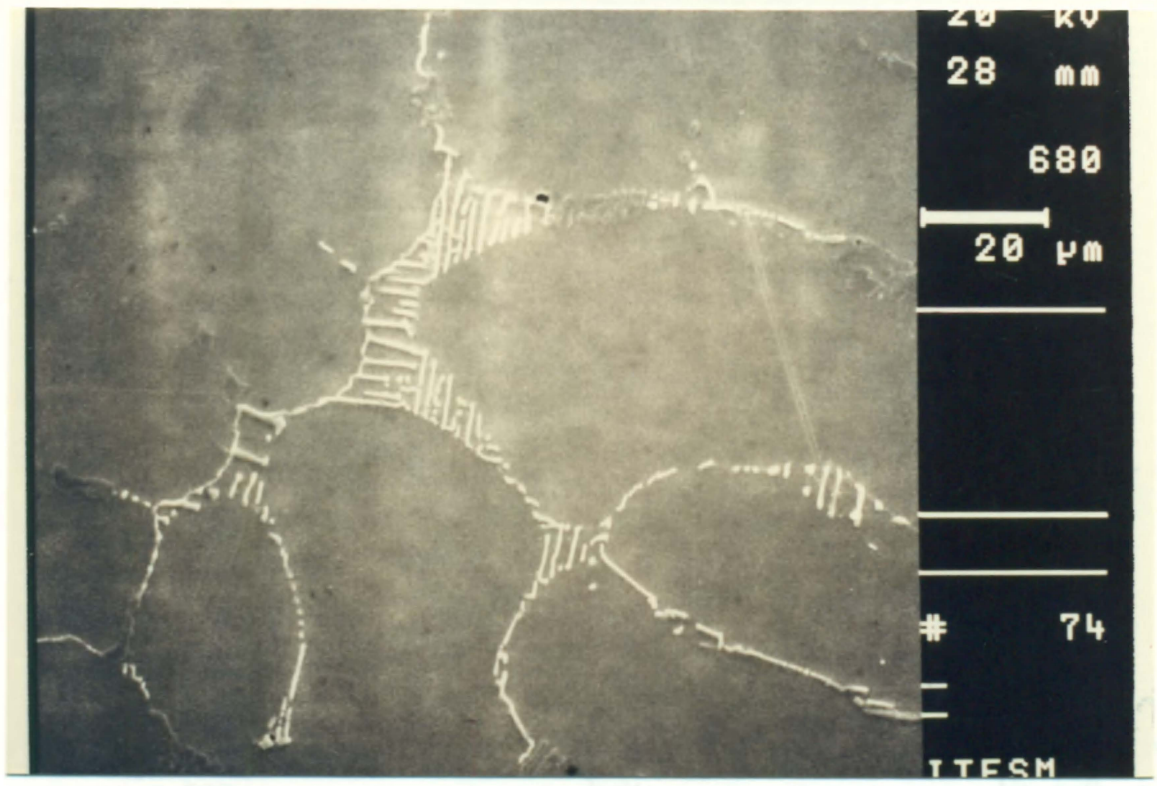


Fig. 20.- Micoestructura del tubo nuevo HP-40+Nb, 680x, microscopio electrónico de barrido (SEM), imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

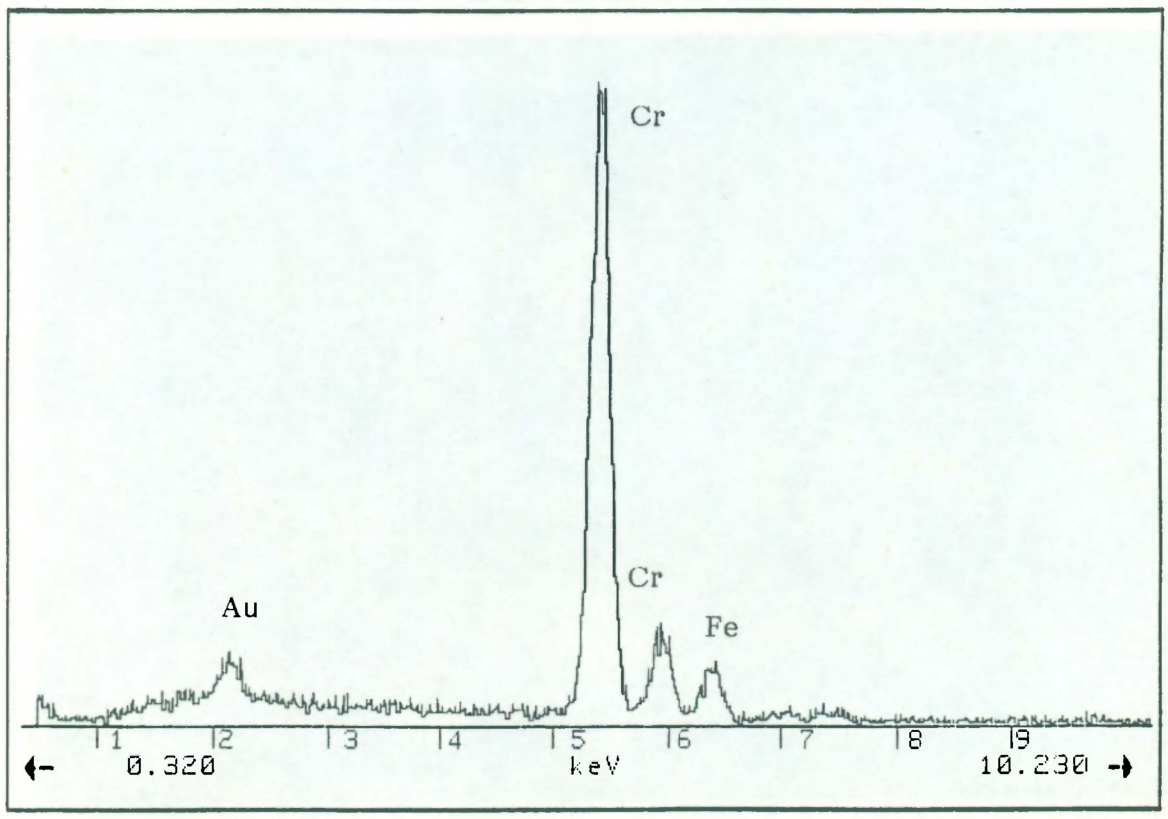


Fig. 21.- Espectro de dispersión de energía de rayos X (EDX), para el carburo de cromo del acero HP-40+Nb nuevo.

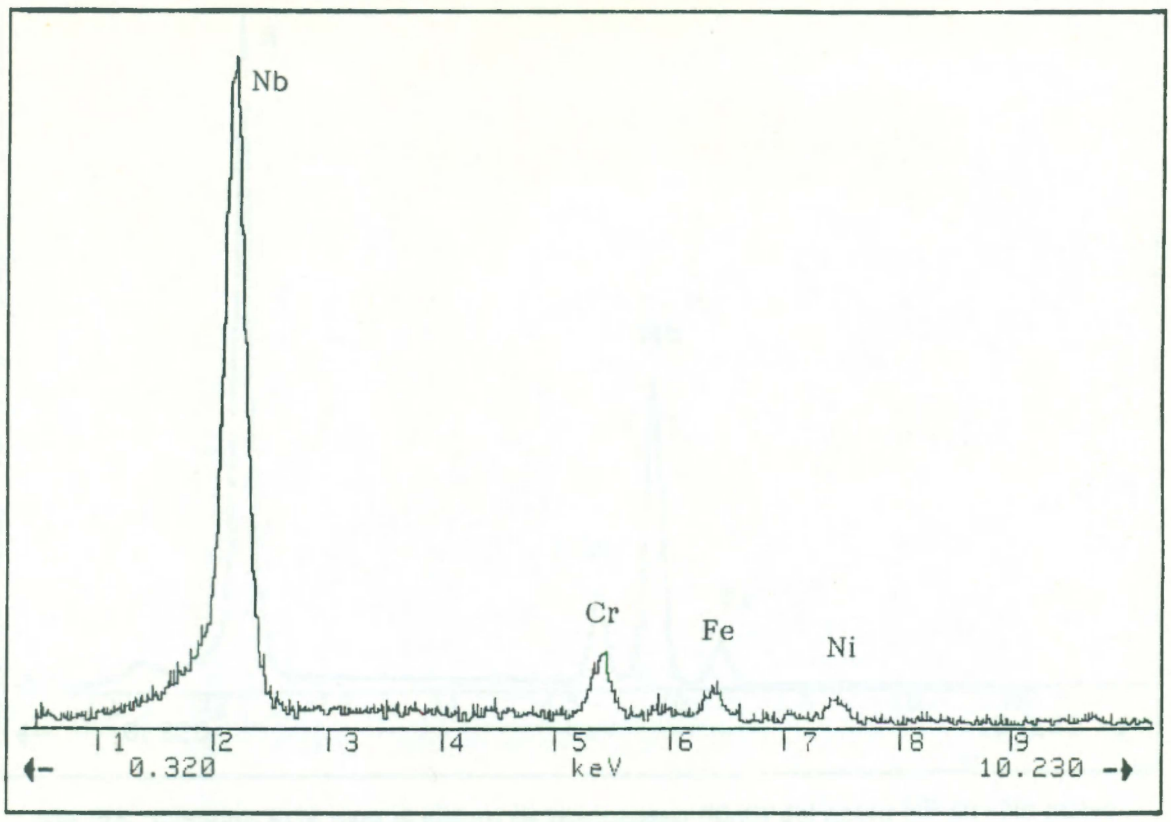


Fig. 22.- Espectro EDX para el carburo de niobio del acero HP-40+Nb nuevo.

Fig. 23.- Microestructura del tubo nuevo, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

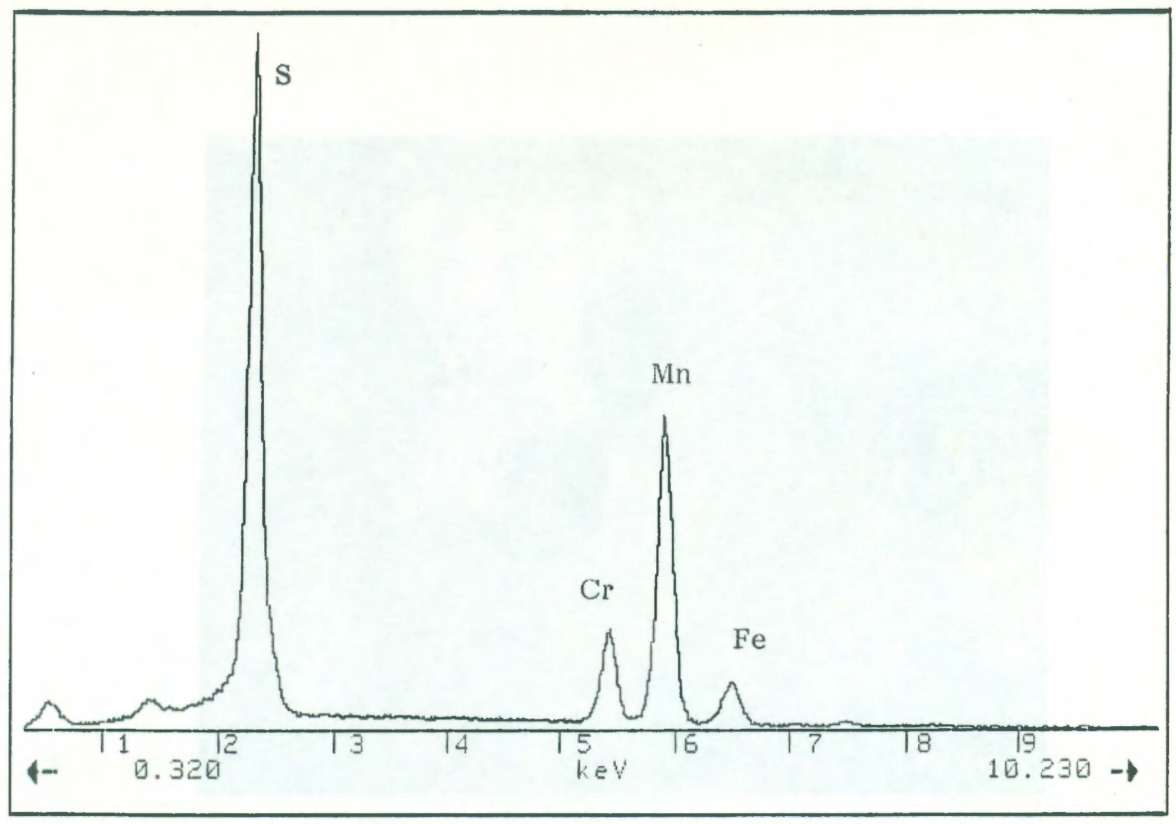


Fig. 24.- Espectro EDX para el sulfuro de manganeso (MnS) del acero HP-40+Nb nuevo.

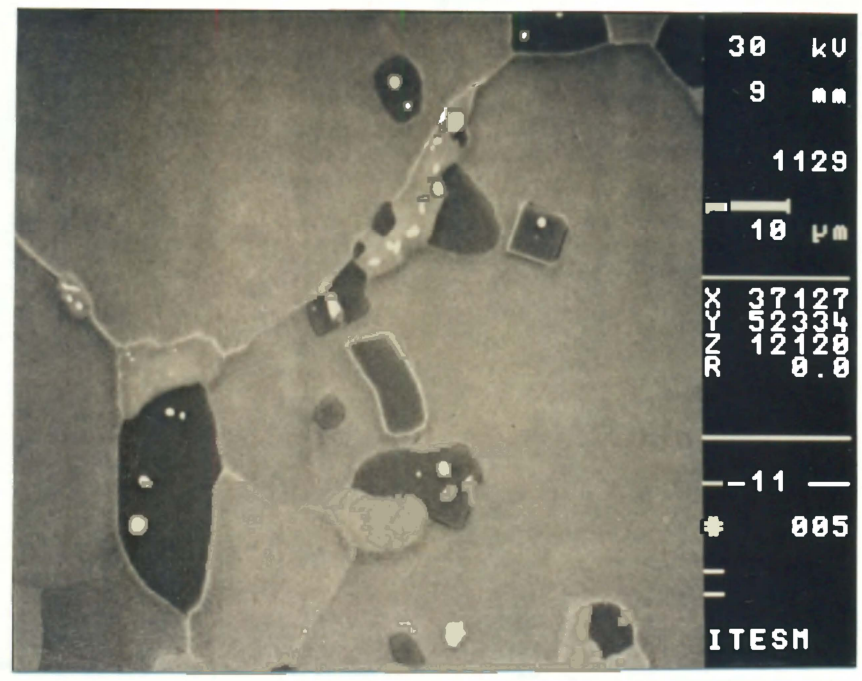


Fig. 25.- Microestructura del tubo usado T-4, 1,129x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

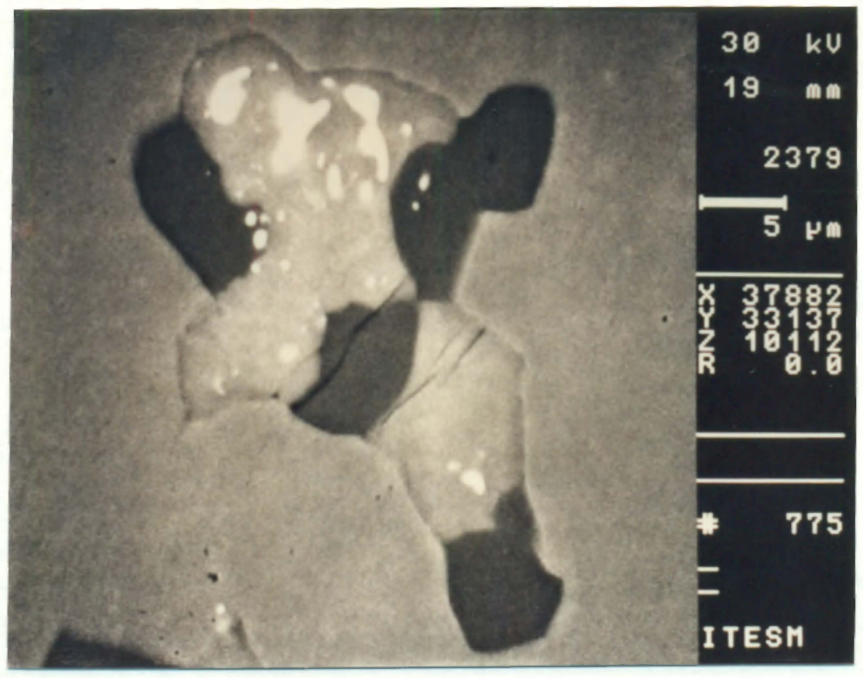


Fig. 26.- Microestructura del tubo usado T-4, 2,379X, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

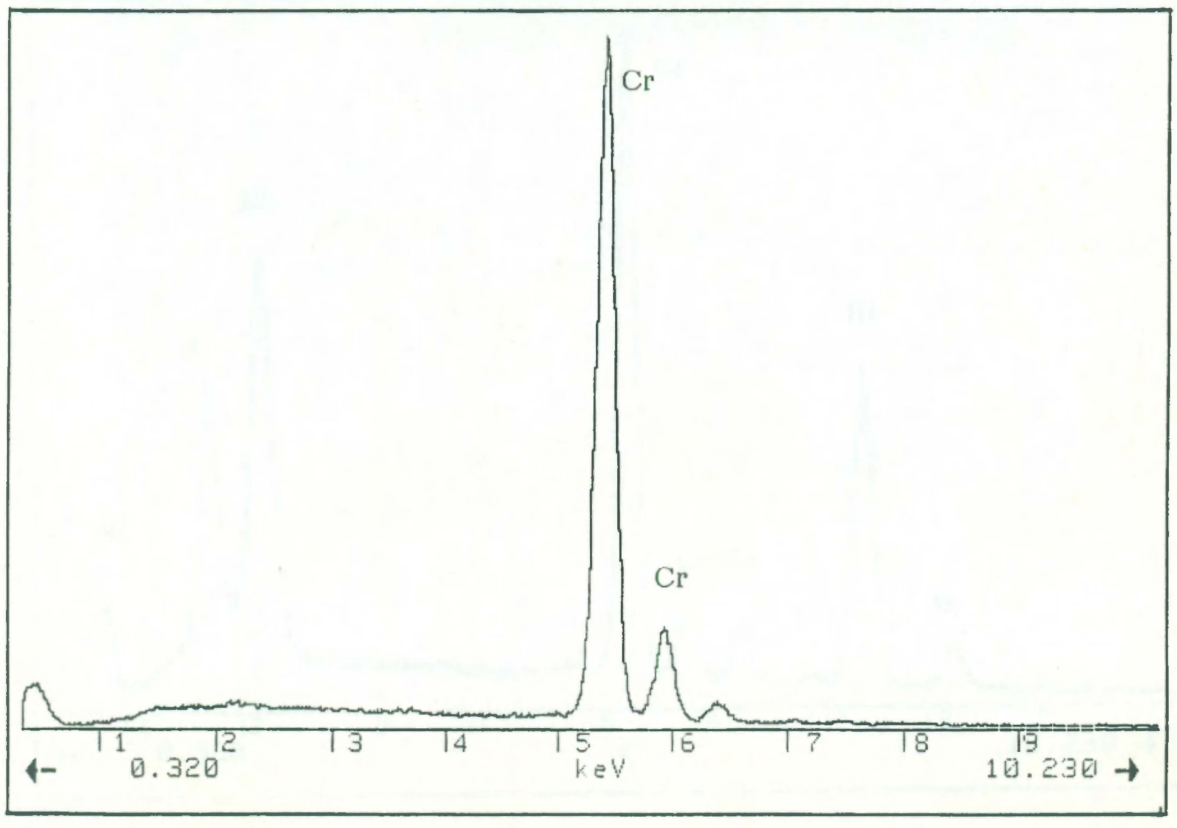


Fig. 27.- Espectro EDX para el carburo de cromo en el tubo usado T-4.

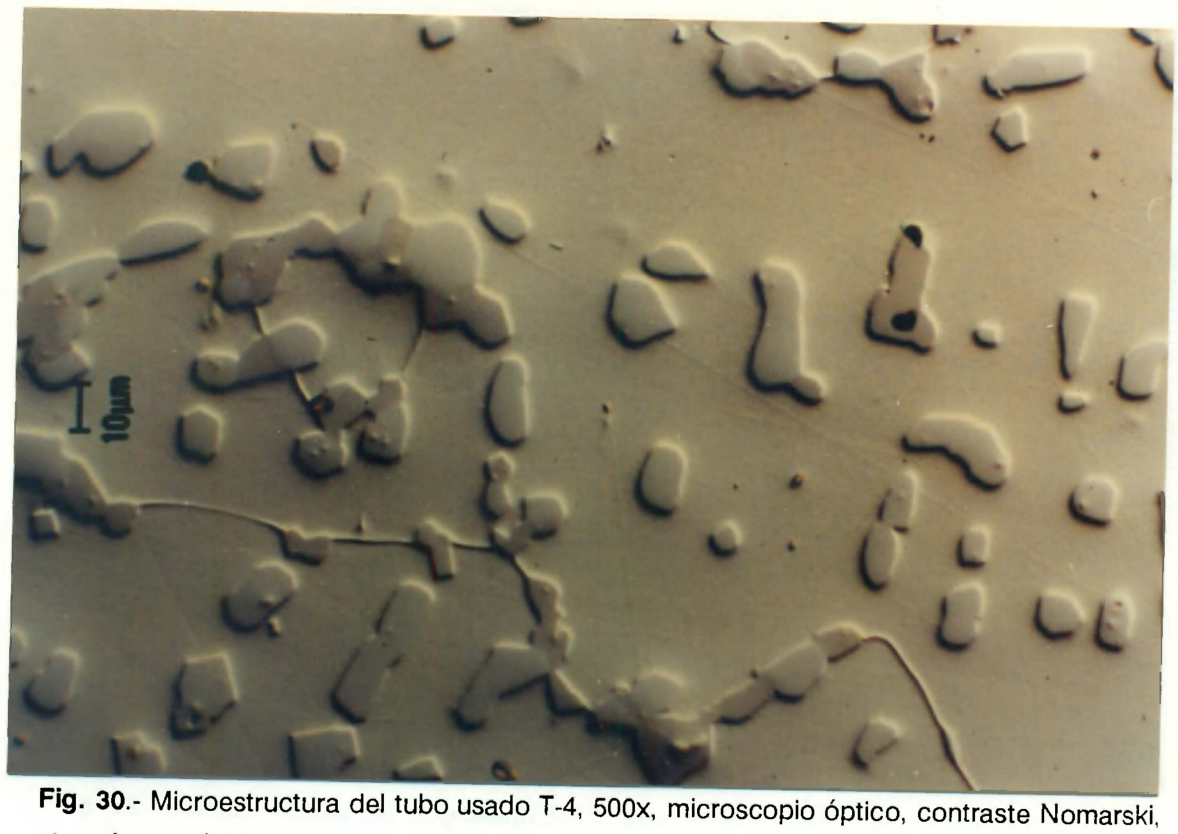


Fig. 30.- Microestructura del tubo usado T-4, 500x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

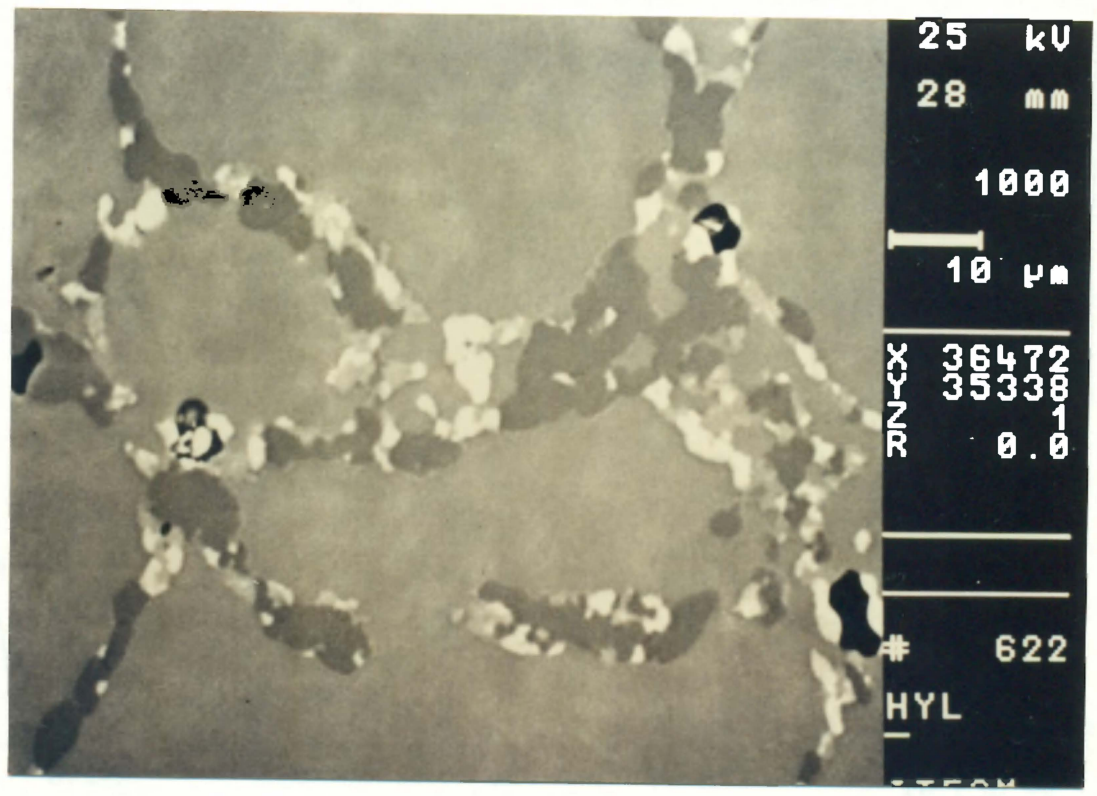
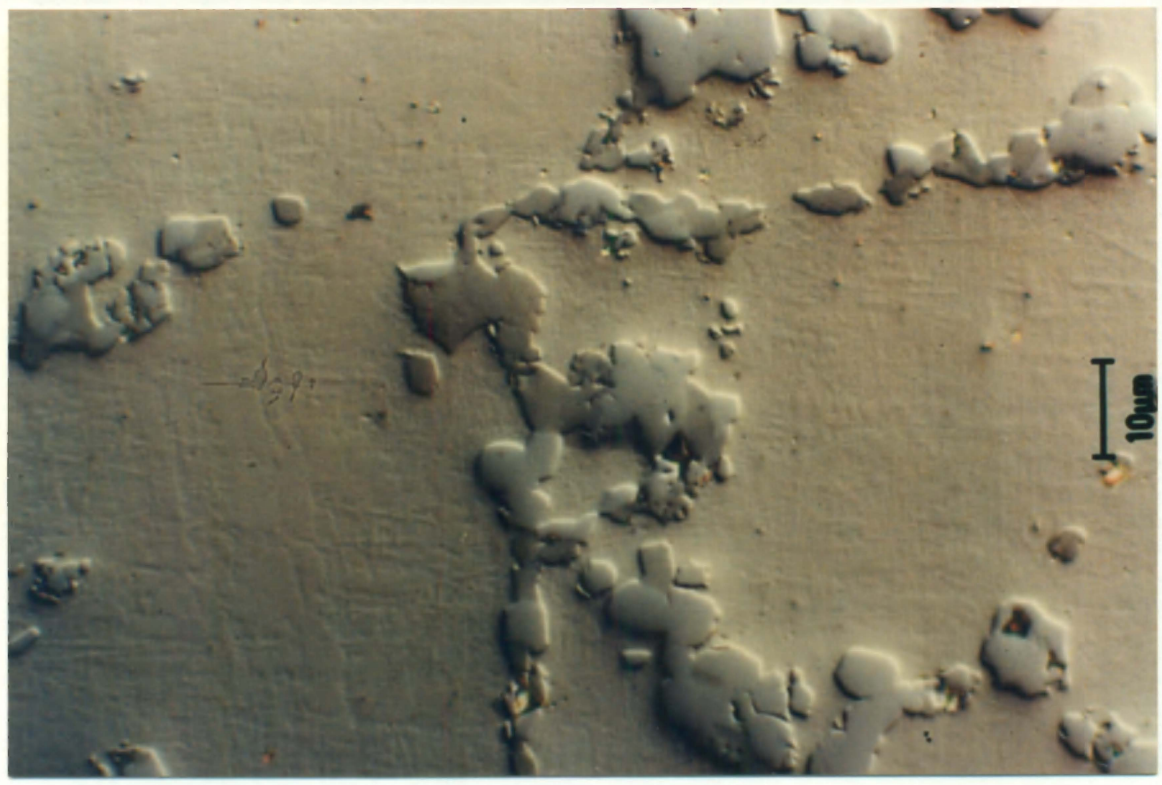
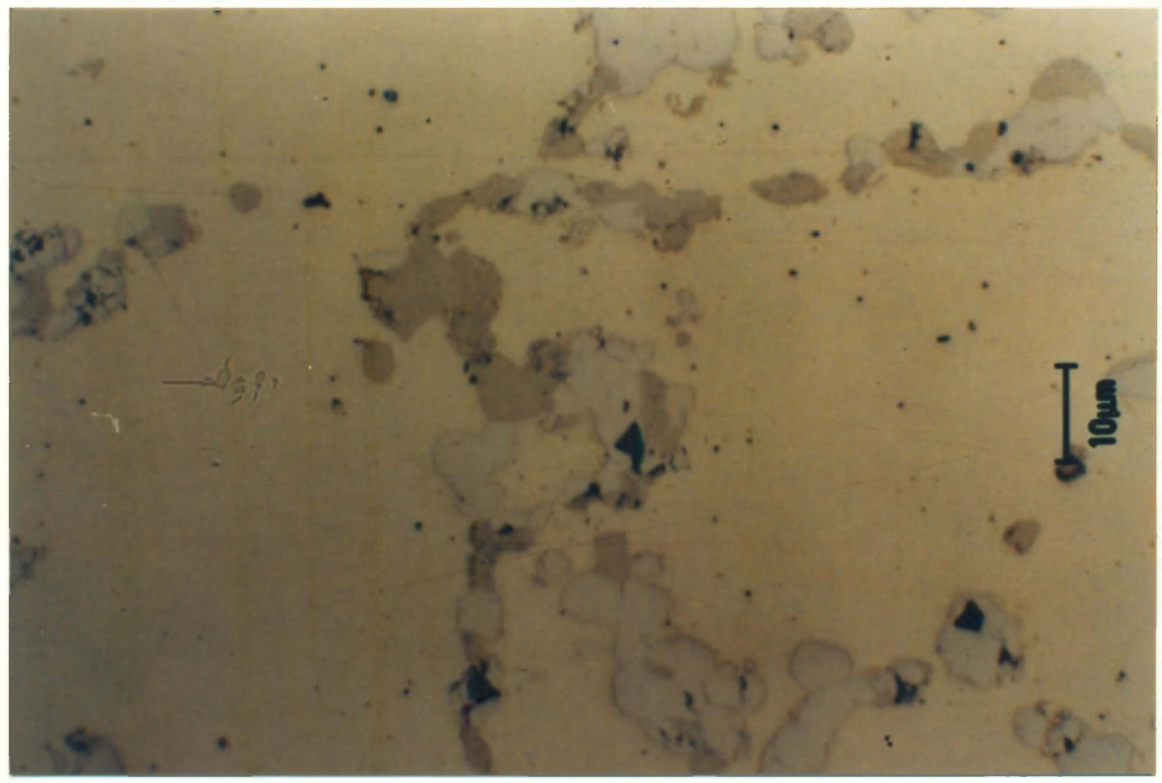


Fig. 31.- Microestructura del tubo usado J-7, 1,000x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.



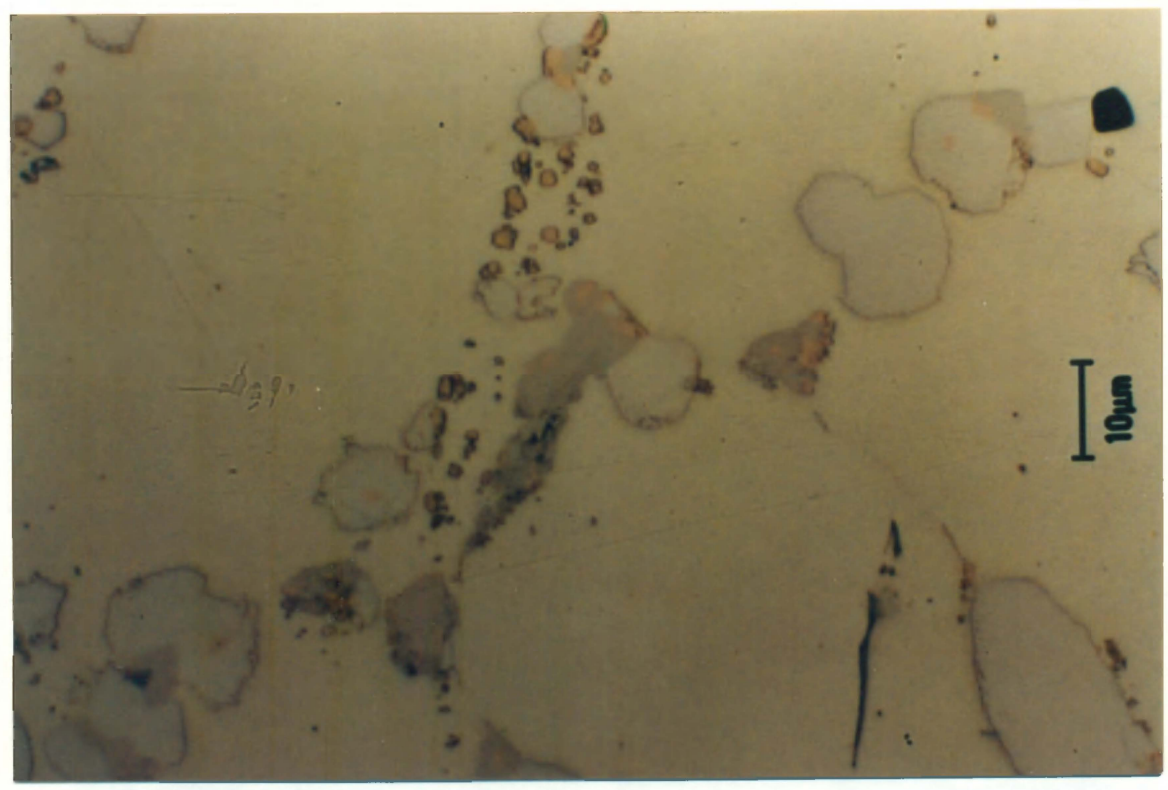
a)



b)

Fig. 34.- Microestructura del tubo usado por 4 años a 933°C, 1,000x, microscopio óptico, atacada con ácido oxálico: a) contraste Nomarski, b) campo claro.

a)



b)

Fig. 35.- Microestructura del tubo usado por 4 años a 1,048°C, 1,000x, microscopio óptico, atacada con ácido oxálico: a) contraste Nomarski, b) campo claro.

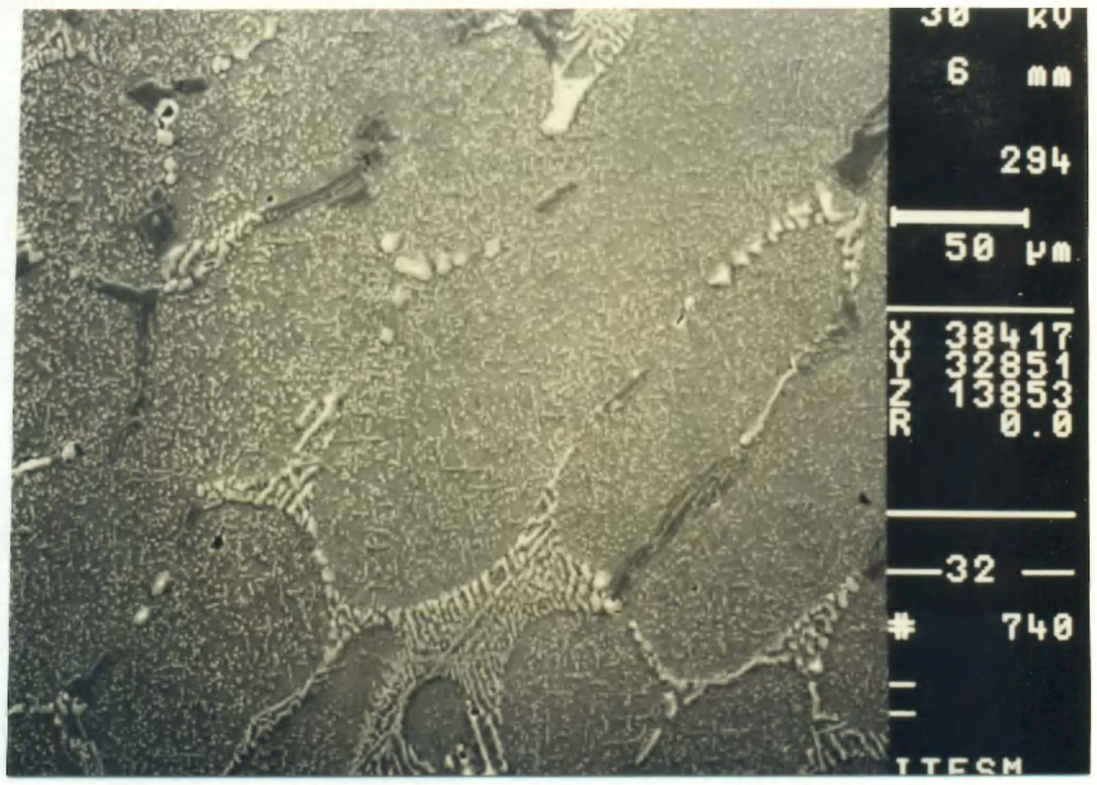


Fig. 36.- Microestructura del codo usado pase 5, 294x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

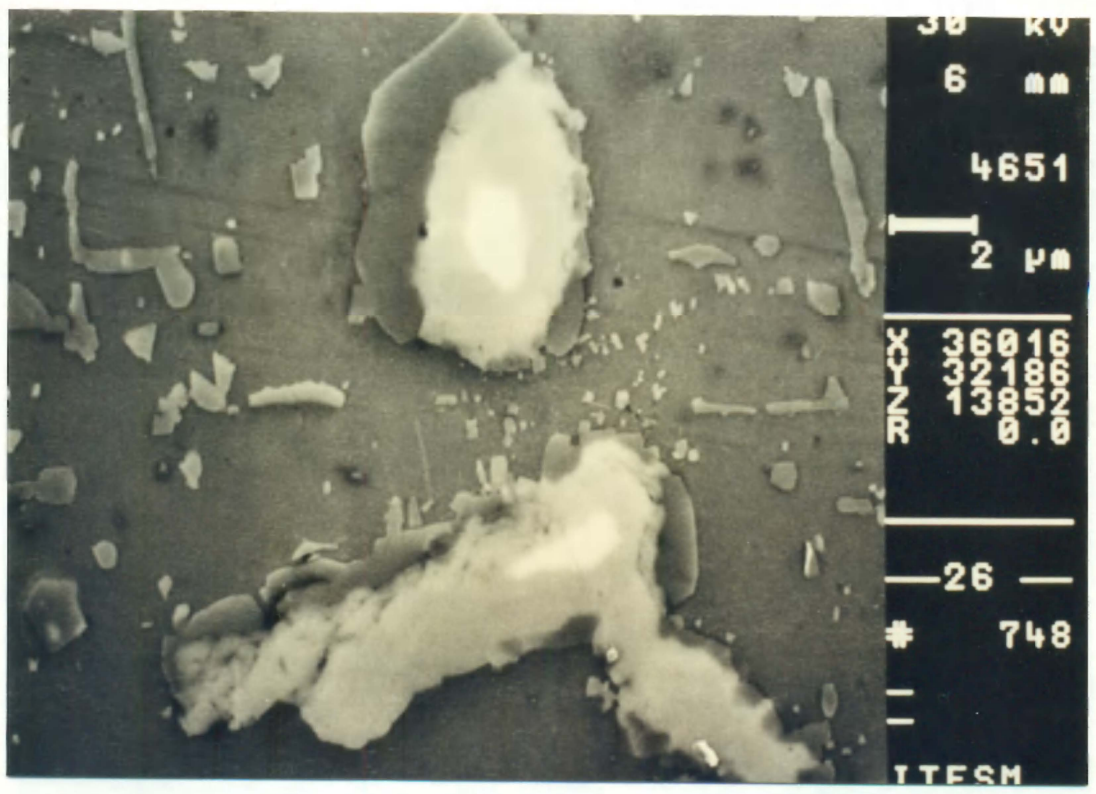


Fig. 37.- Microestructura del codo usado pase 5, 4,651x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

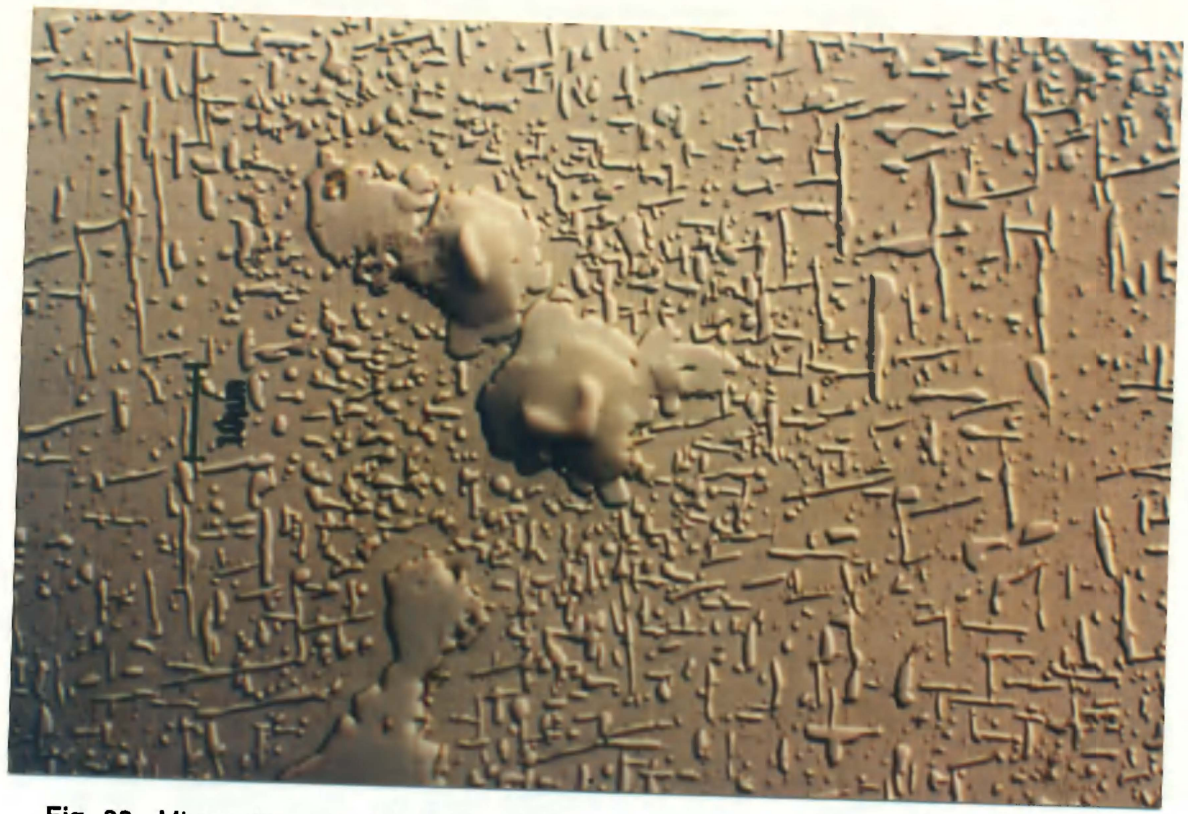


Fig. 38.- Microestructura del codo usado pase 5, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

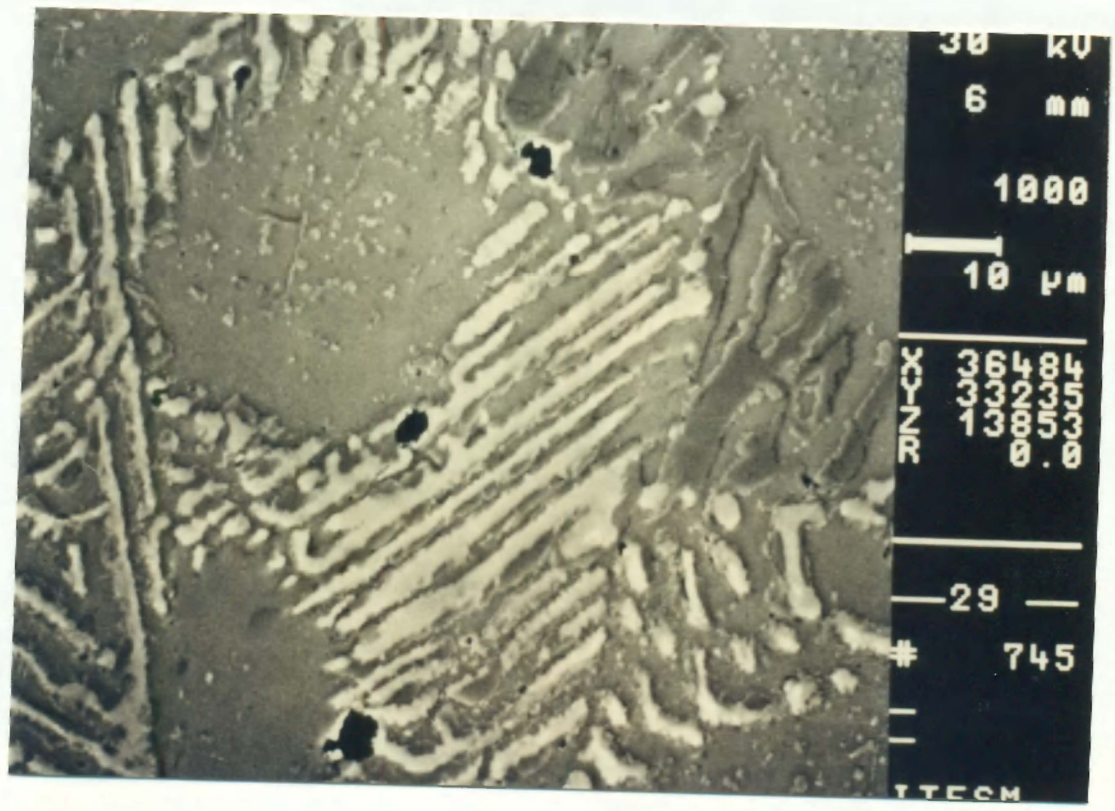


Fig. 39.- Microestructura del codo usado pase 5, 1,000x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

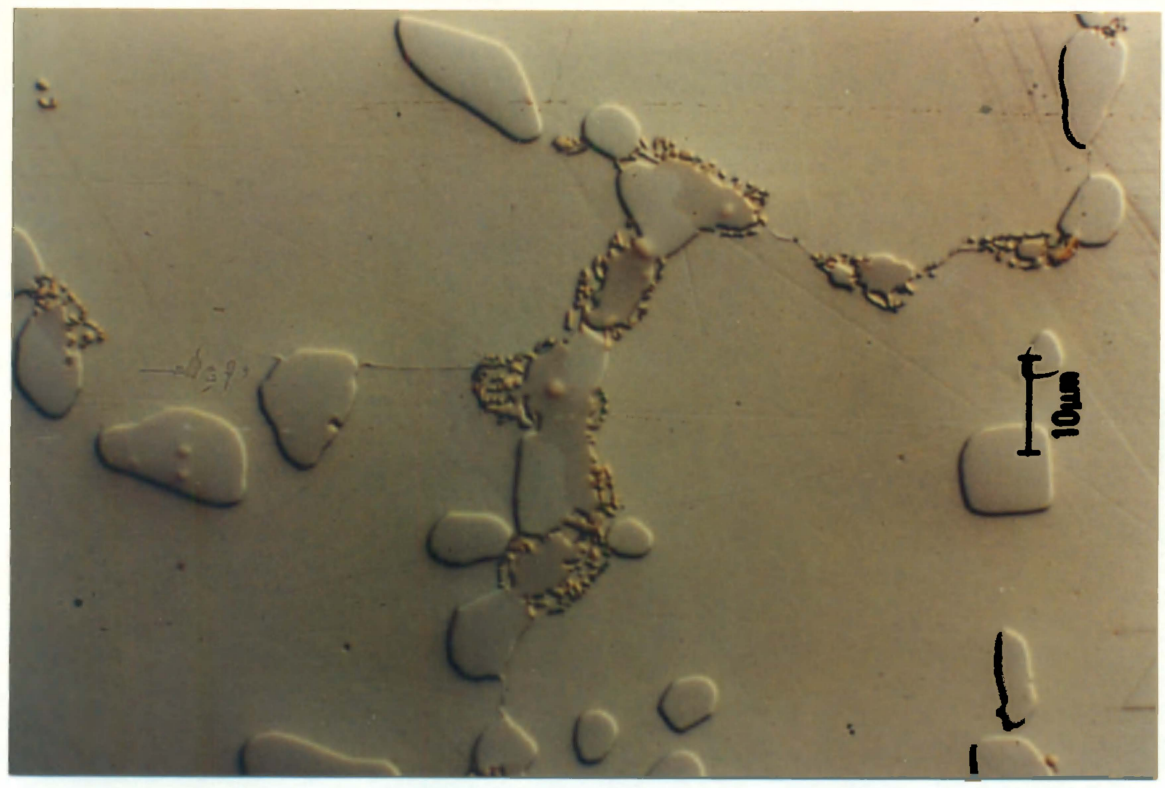


Fig. 40.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,100°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

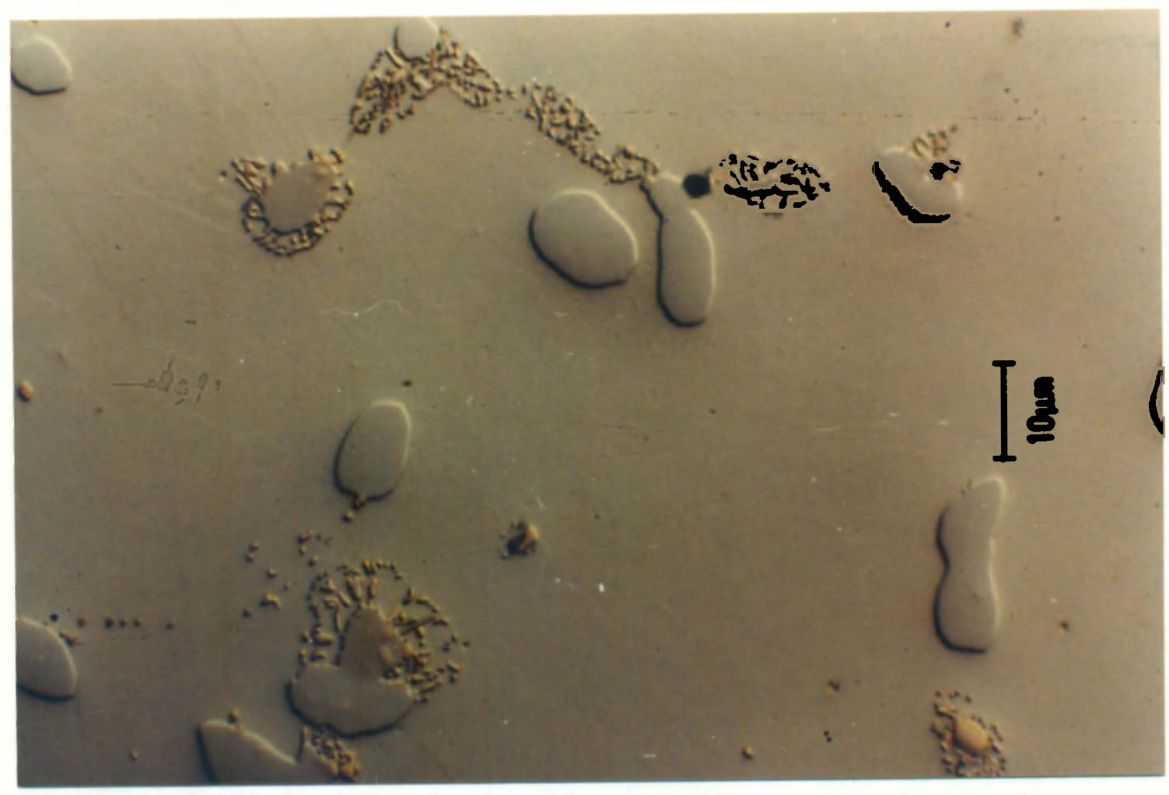


Fig. 41.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,125°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

Fig. 42.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,150°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

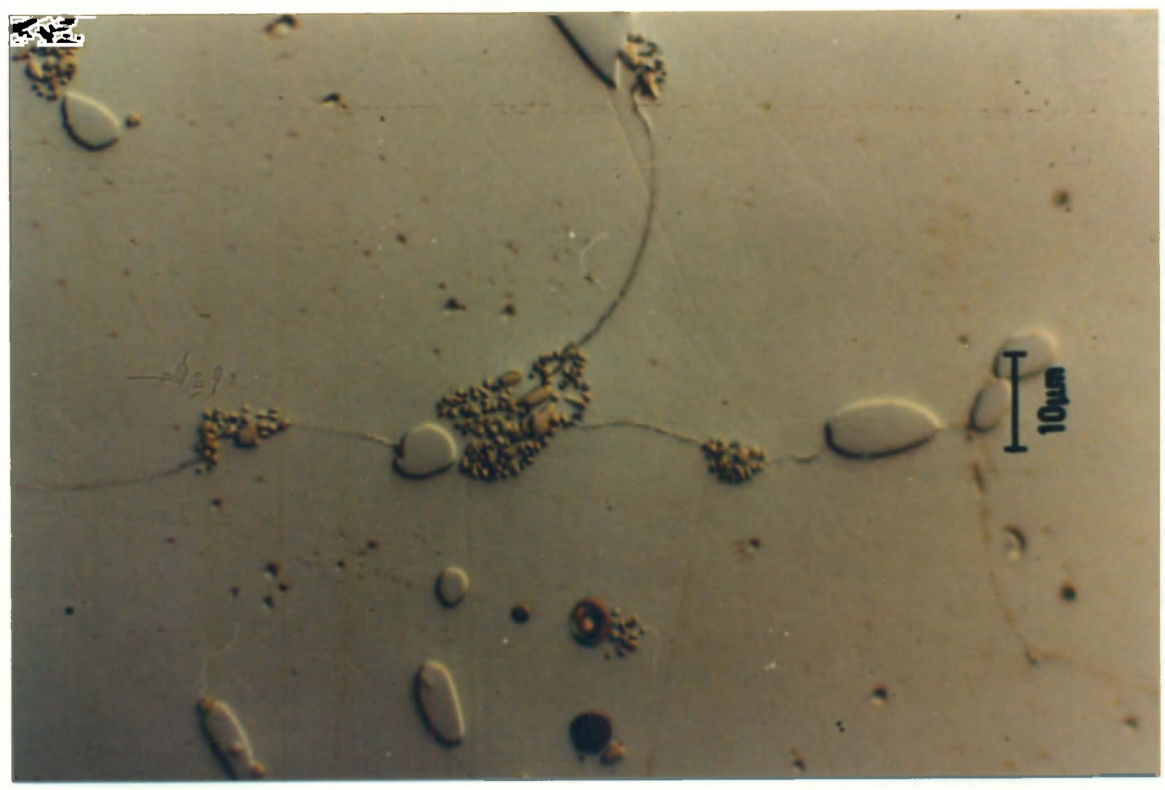


Fig. 43.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,175°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

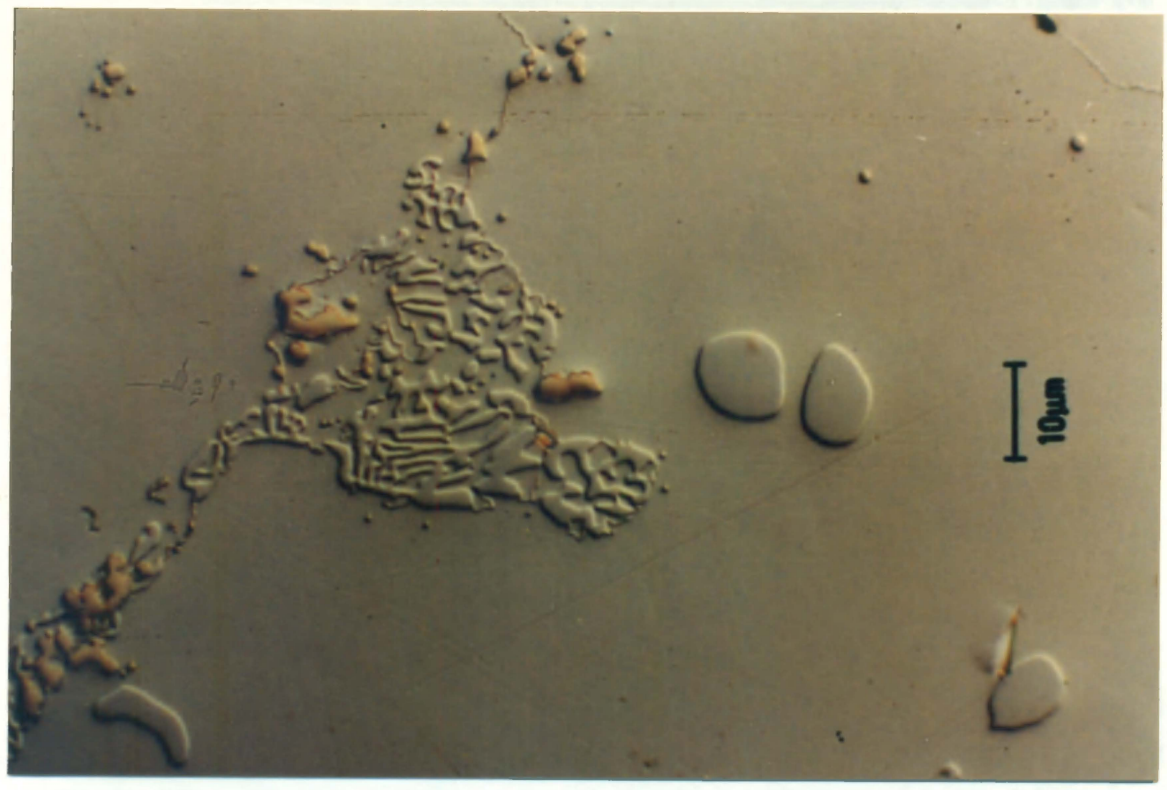


Fig. 44.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,200°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

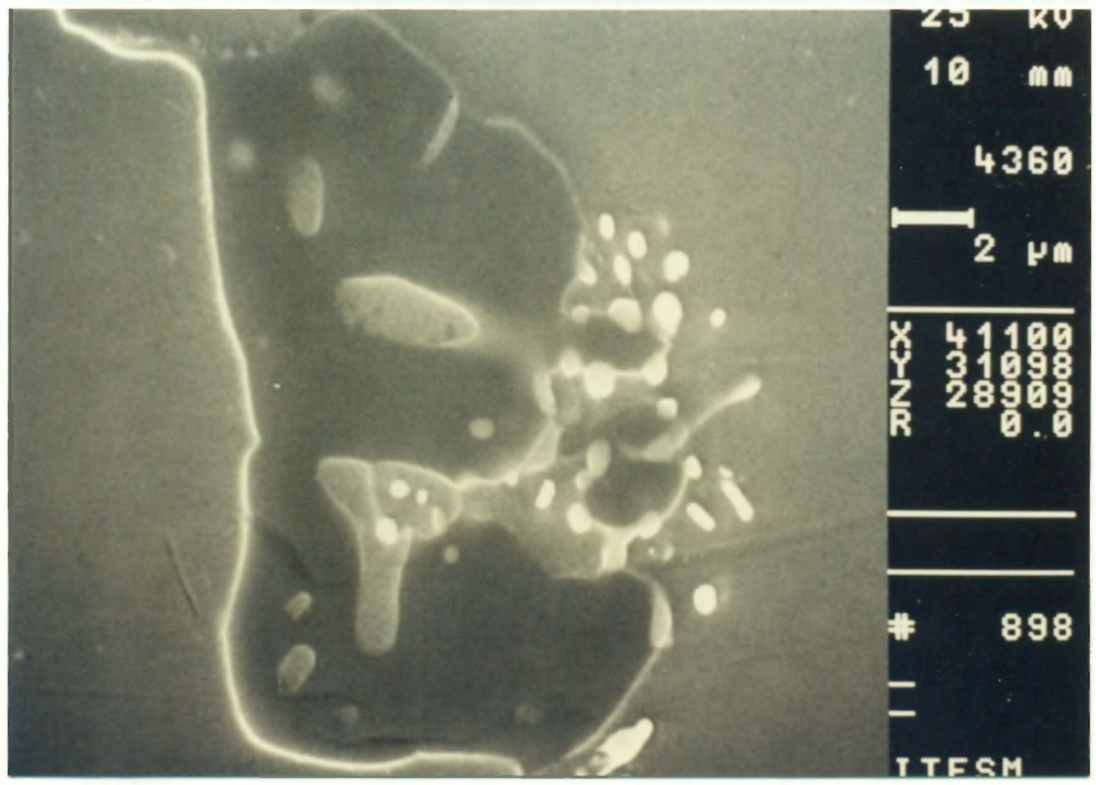


Fig. 45.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,200°C por 3 horas, 4,360x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

Fig. 46.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,200°C por 2 horas, 1,199x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

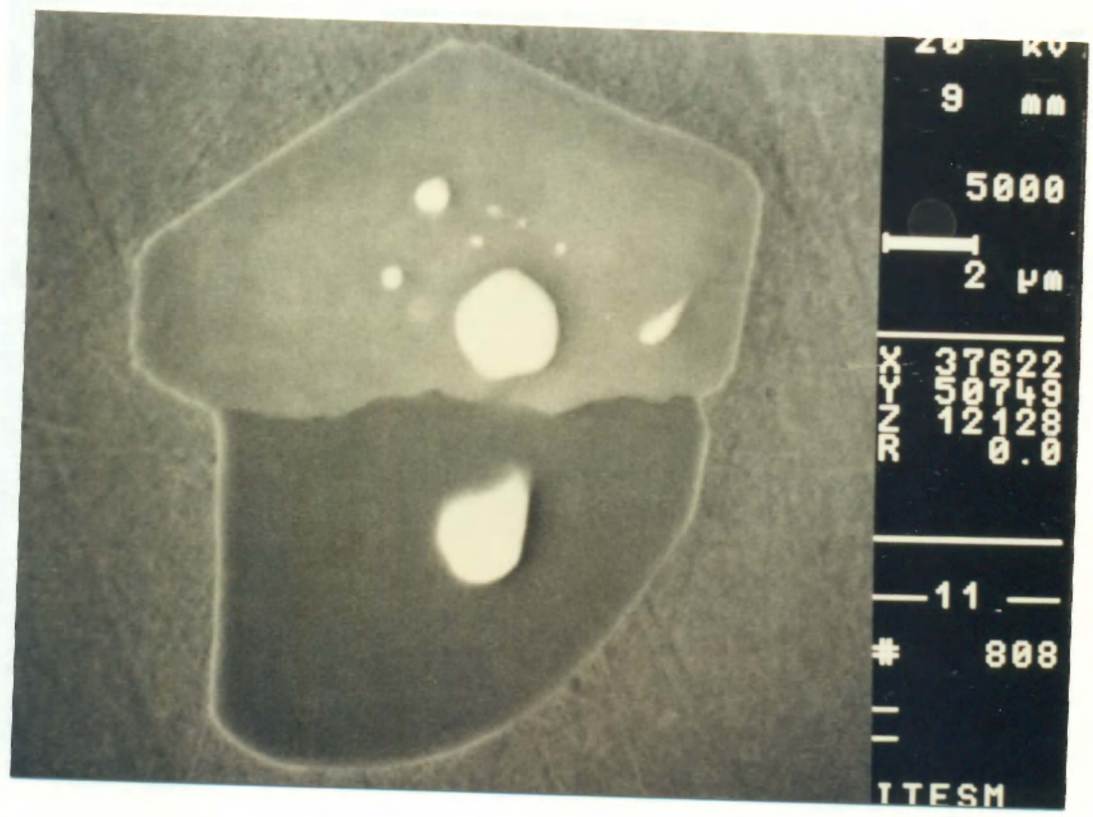


Fig. 47.- Microestructura del tubo usado T-4, 5,000x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

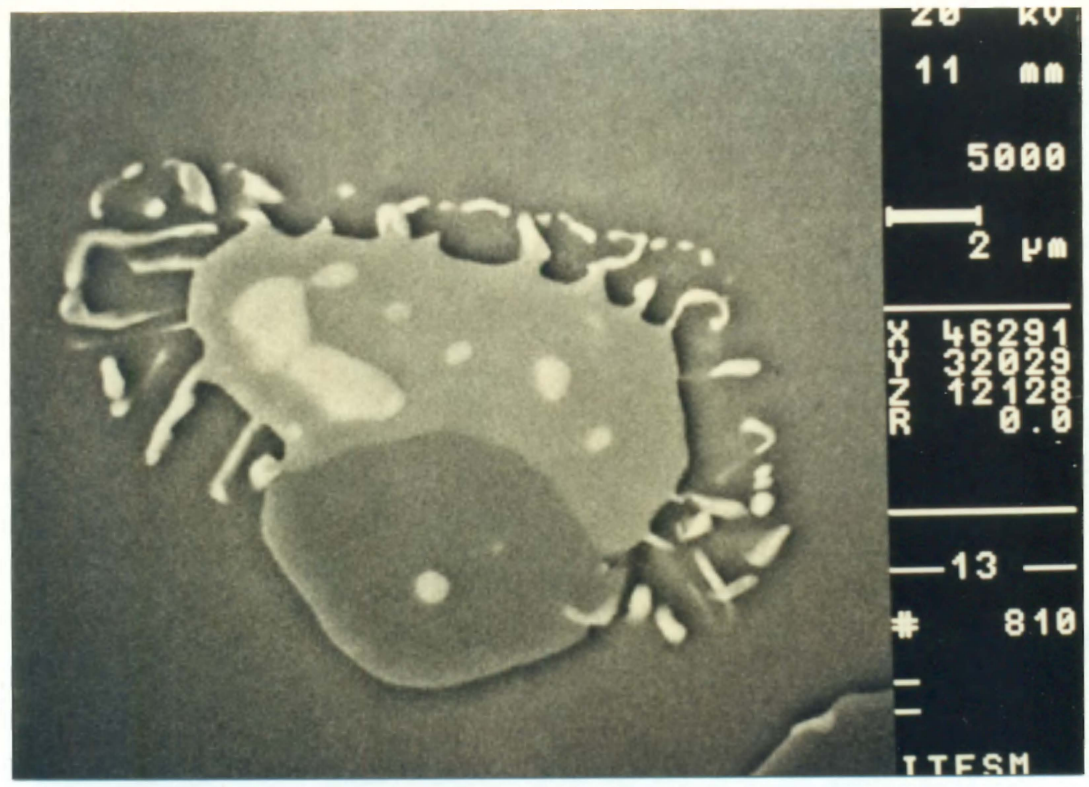


Fig. 48.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,100°C por 4 horas, 5,000x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

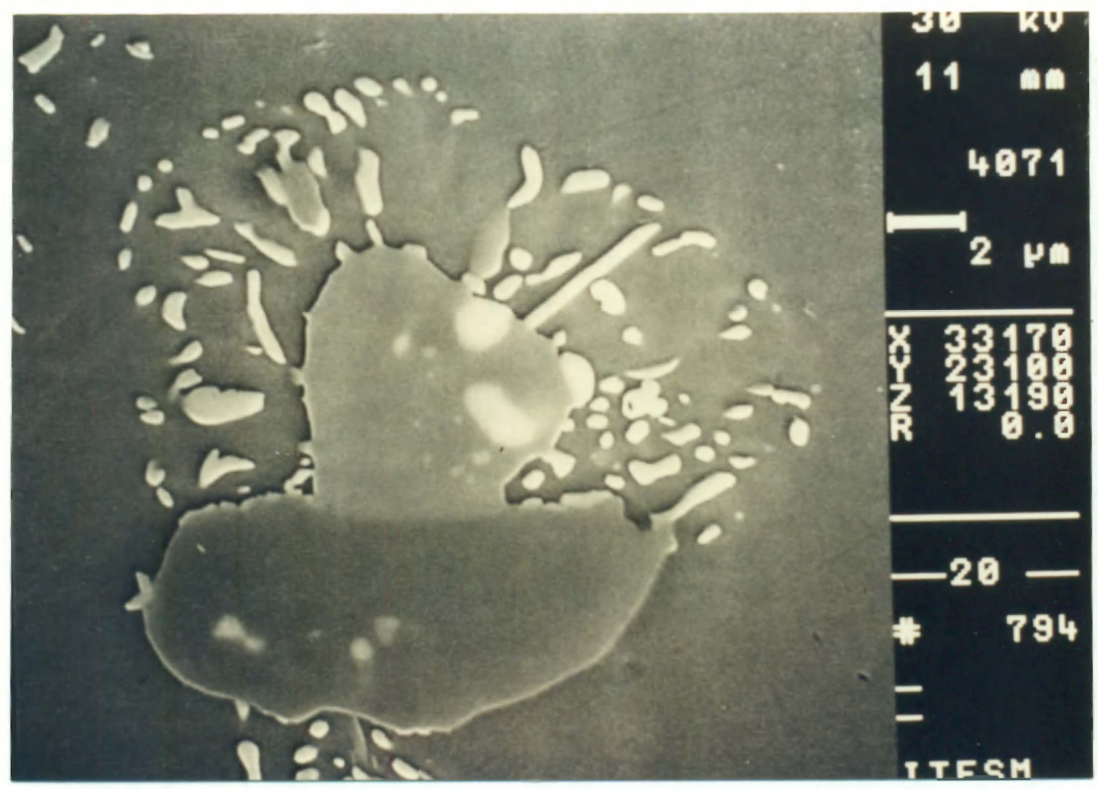


Fig. 49.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,125°C por 4 horas, 4,071x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

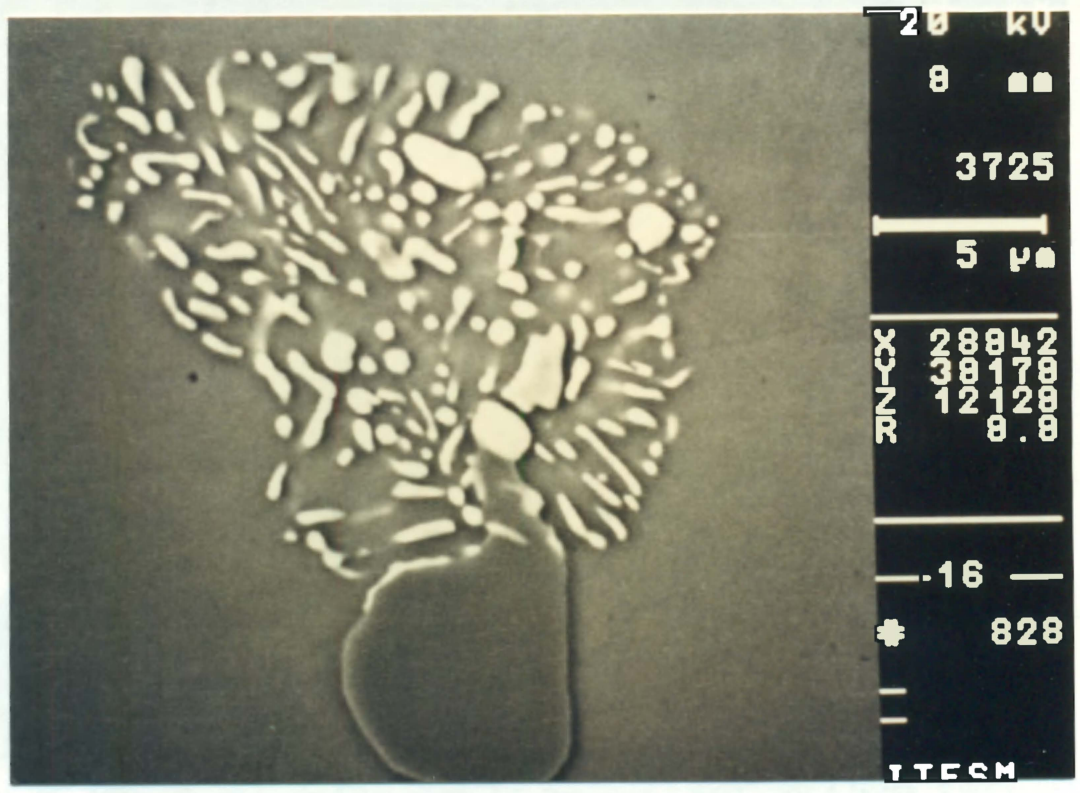


Fig. 50.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,150°C por 4 horas, 3,725x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

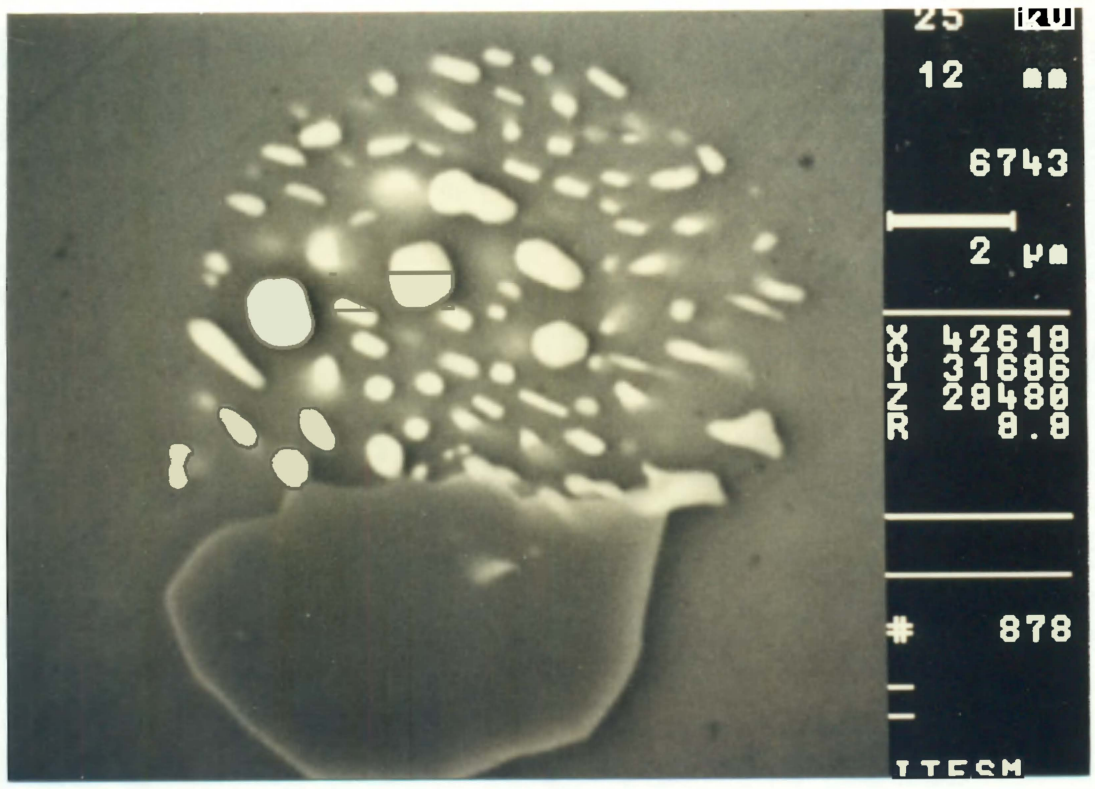


Fig. 51.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,175°C por 4 horas, 6,743x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

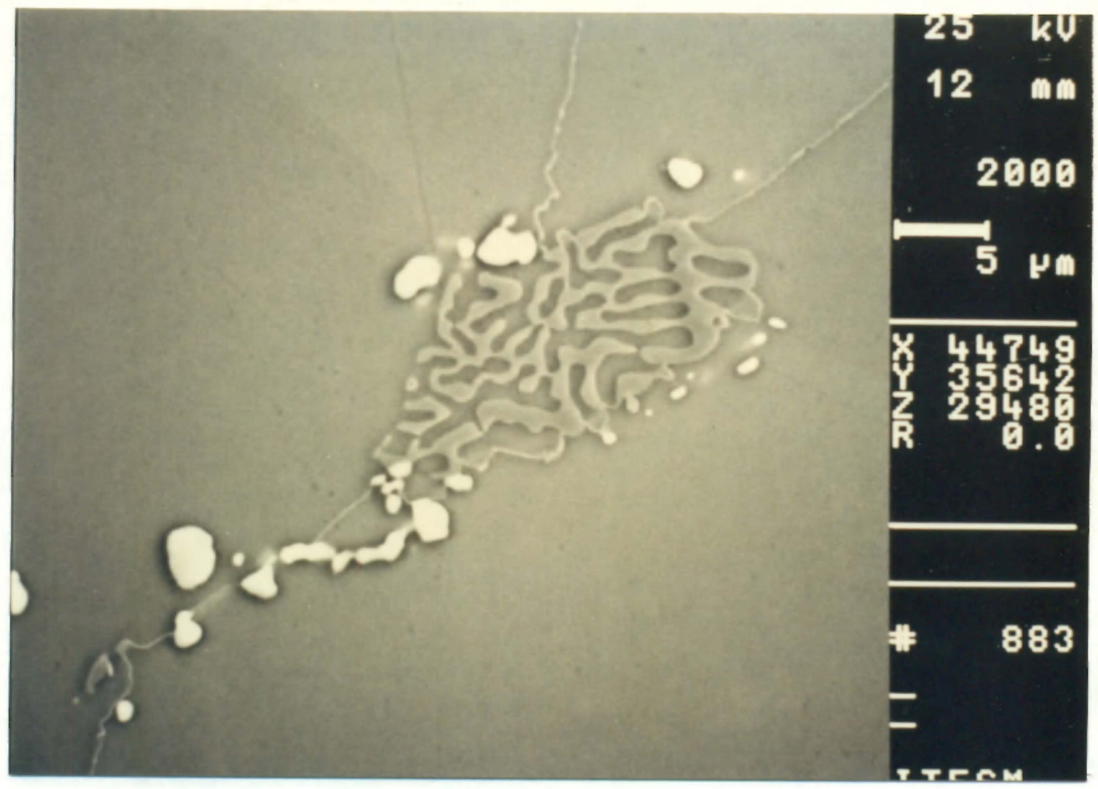


Fig. 52.- Microestructura del tubo usado T-4, tratado a 1,200°C por 4 horas, 2,000x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

Fig. 53.- Microestructura del codo usado pase 5, tratado a 1,100°C por 1 hora, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

Fig. 54.- Microestructura del codo usado pase 5, tratado a 1,100°C por 8 horas, 200x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

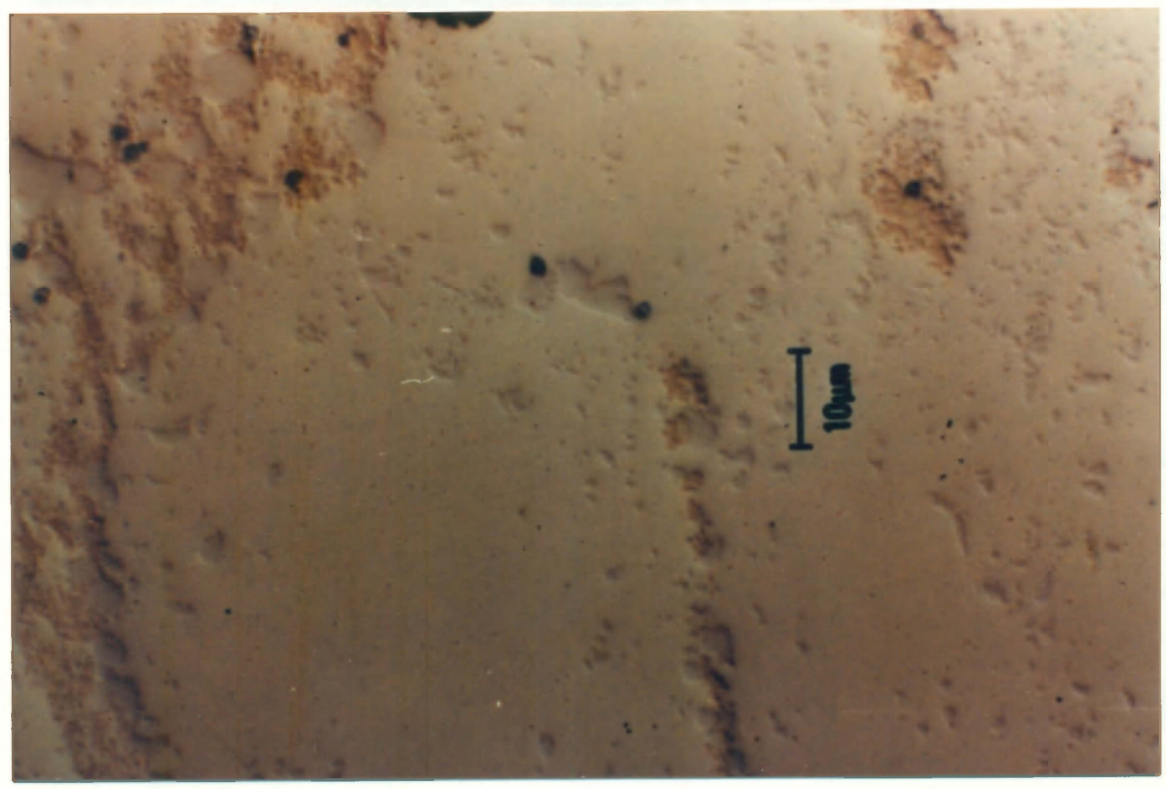


Fig. 55.- Microestructura del codo usado pase 5, tratado a 1,150°C por 4 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

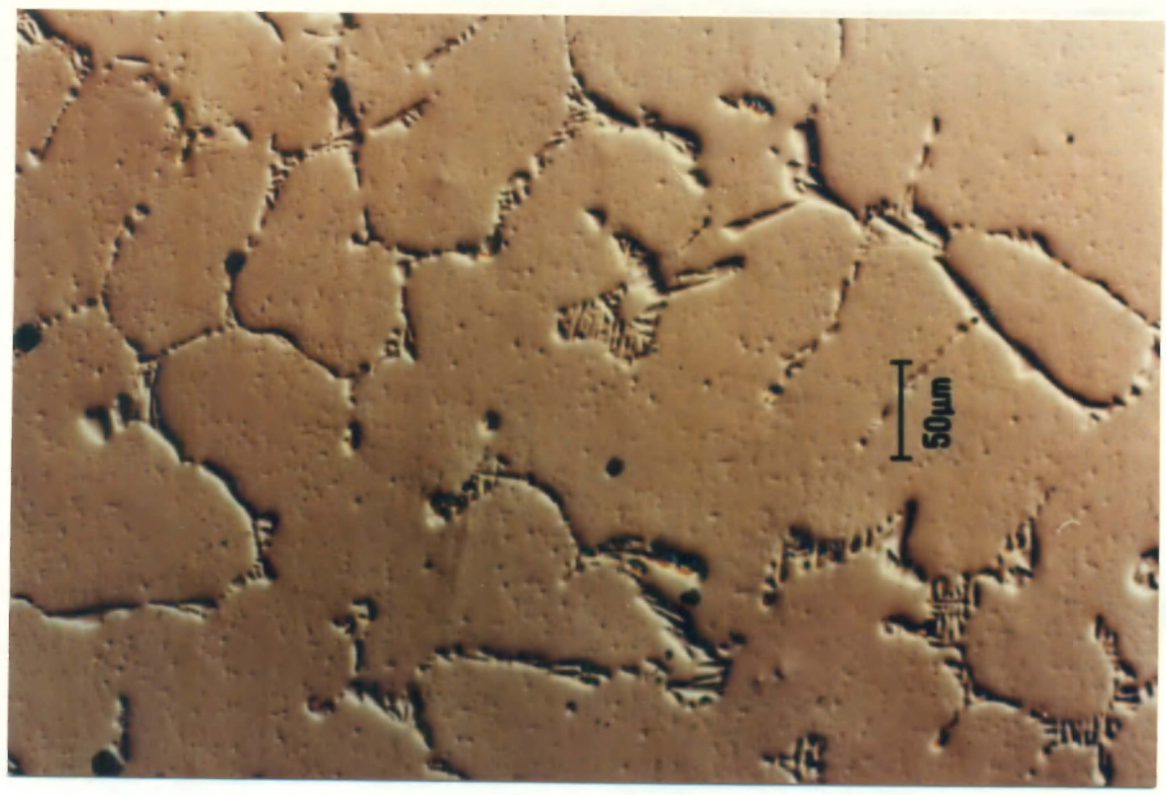


Fig. 56.- Microestructura del codo usado pase 5, tratado a 1,150°C por 8 horas, 200x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

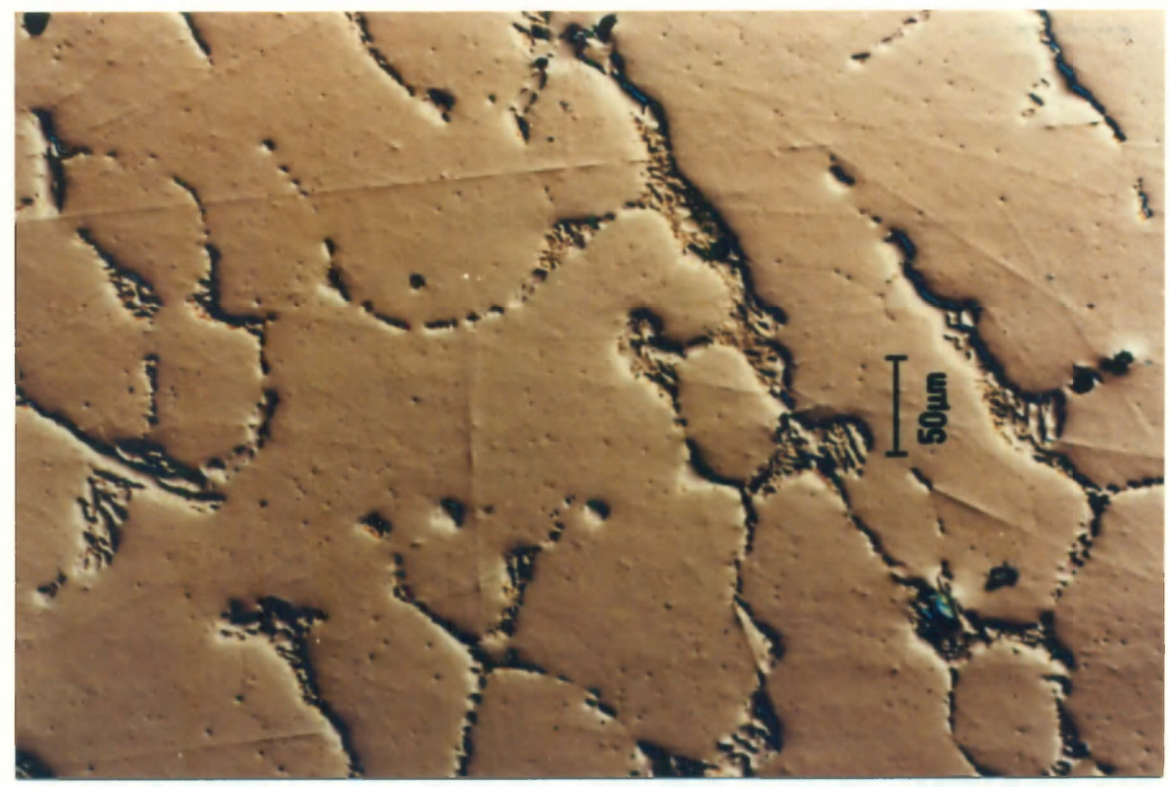


Fig. 57.- Microestructura del codo usado pase 5, tratado a 1,200°C por 8 horas, 200x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

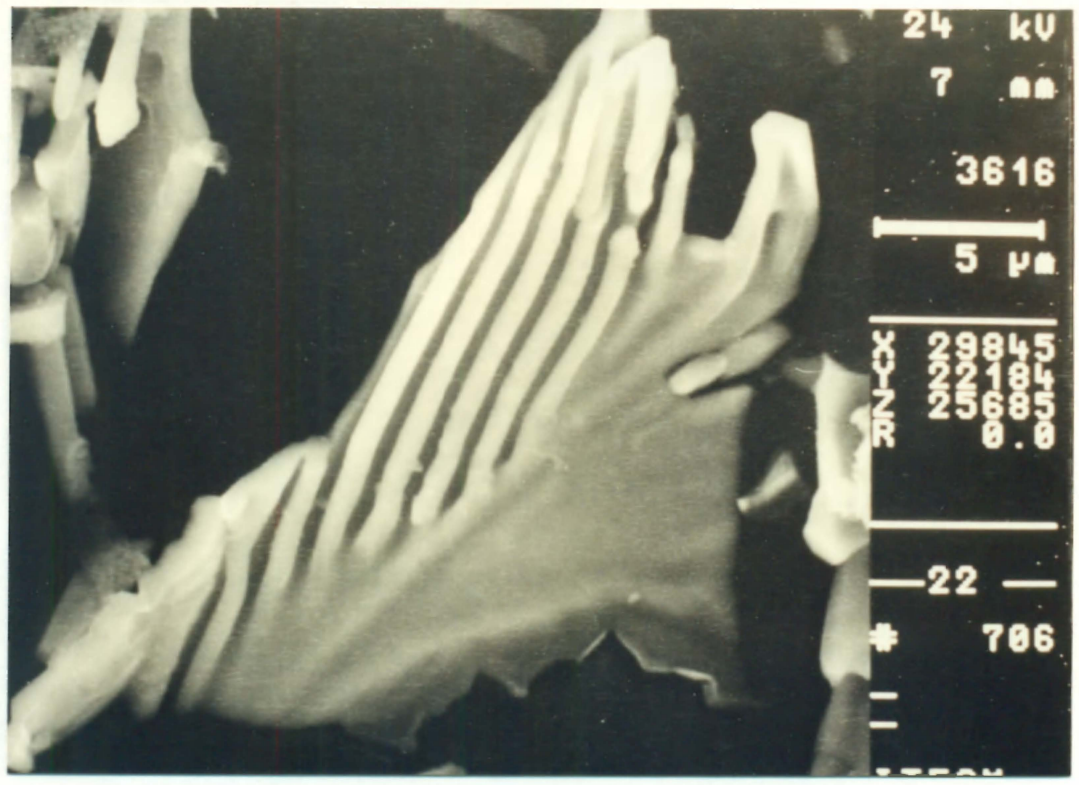


Fig. 58.- Carburo de cromo y niobio, de los polvos colectados por disolución anódica del tubo nuevo, 3,616x, SEM, imagen de electrones secundarios.

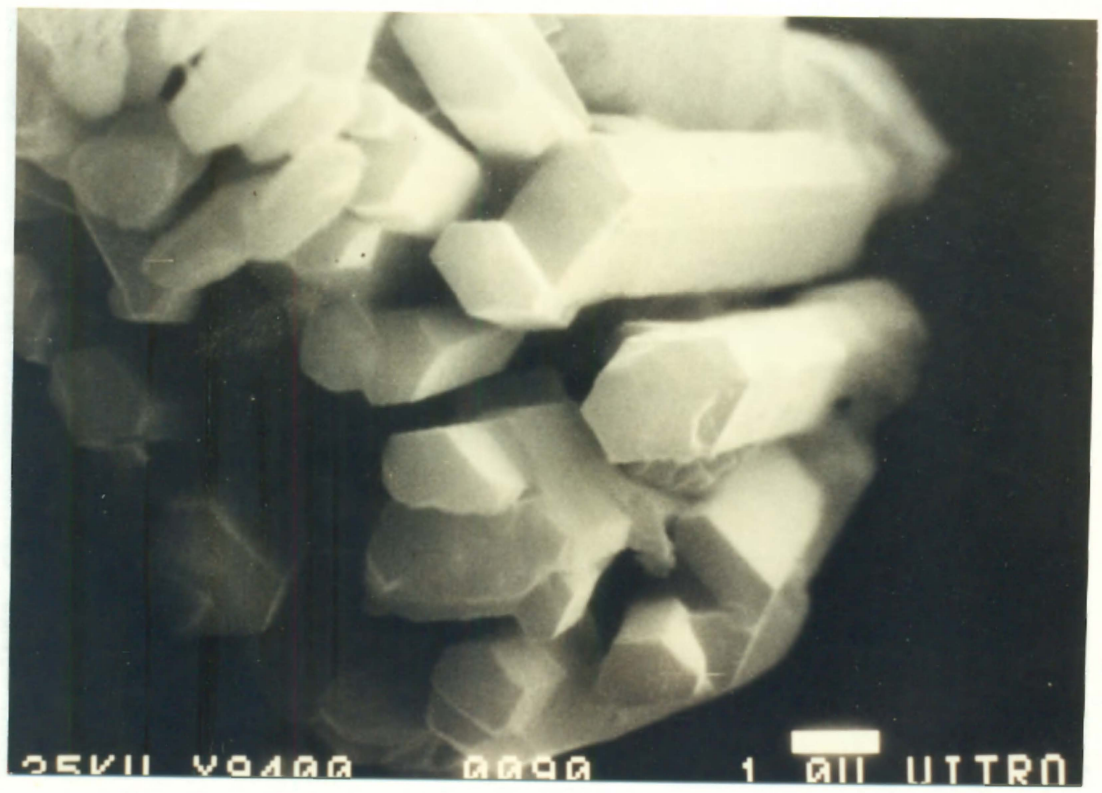


Fig. 59.- Carburo de cromo de los polvos colectados por disolución anódica del tubo nuevo, 9,400x, SEM, imagen de elctrones secundarios.

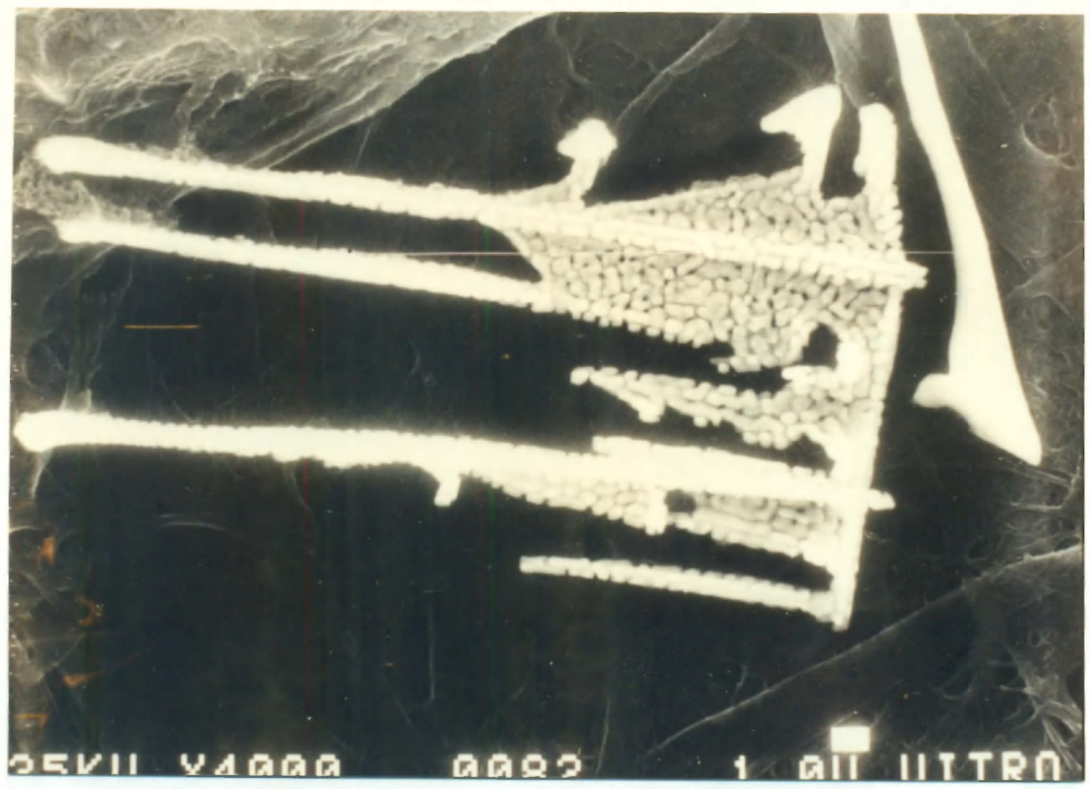


Fig. 60.- Carburo de niobio de los polvos colectados por disolución anódica del tubo nuevo, 4,000x, SEM, imagen de electrones secundarios.

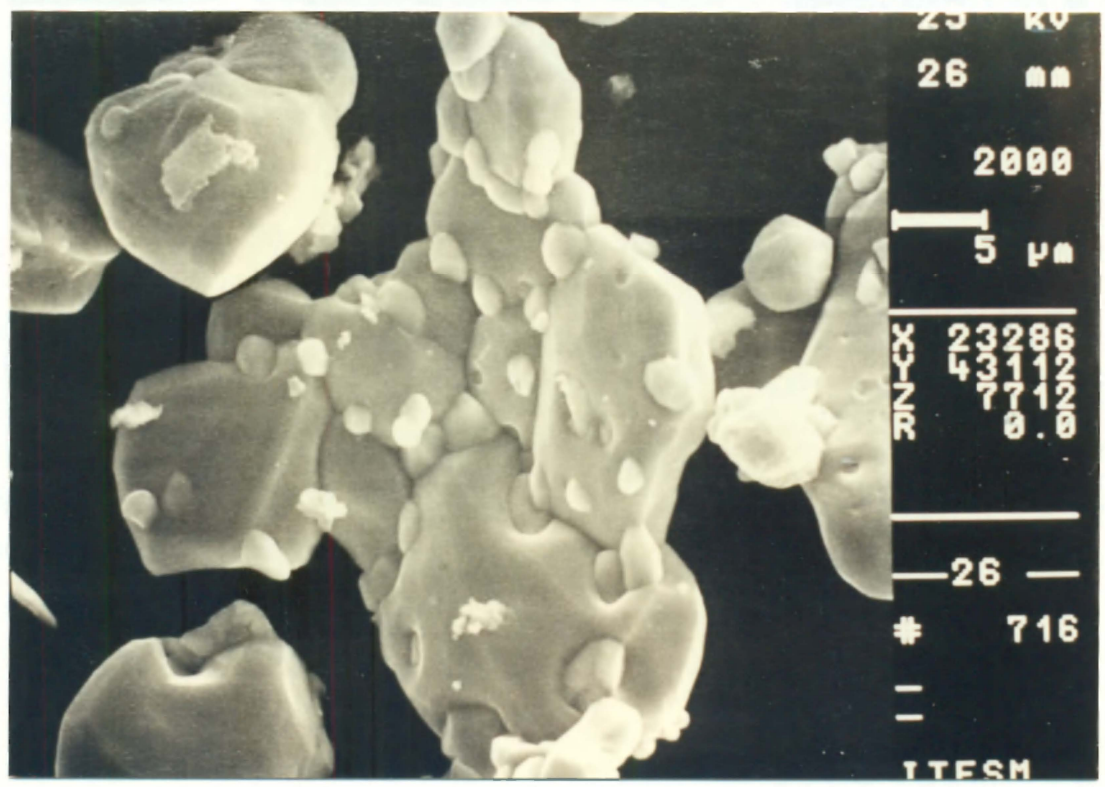


Fig. 61.- Aglomerados de particulas de los polvos colectados del tubo usado T-4, 2,000x, SEM, imagen de electrones secundarios.

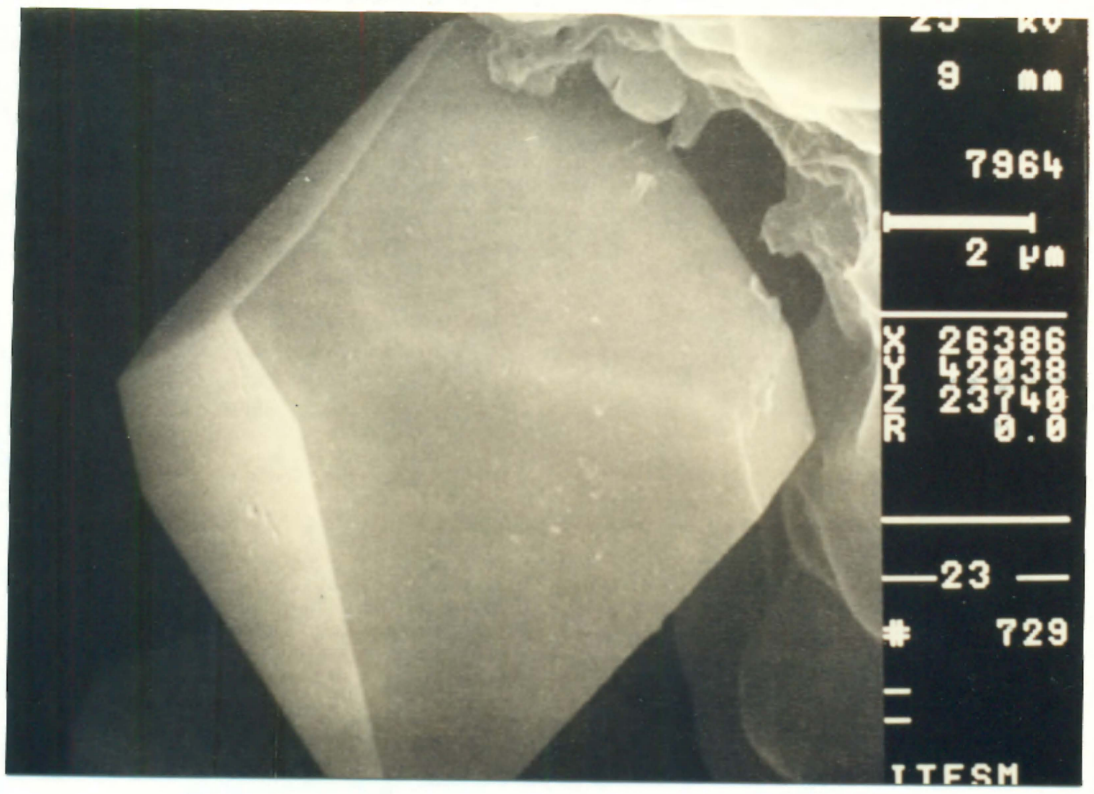


Fig. 62.- Carburo de cromo de los polvos colectados del tubo usado T-4, 7,964x, SEM, imagen de electrones secundarios.

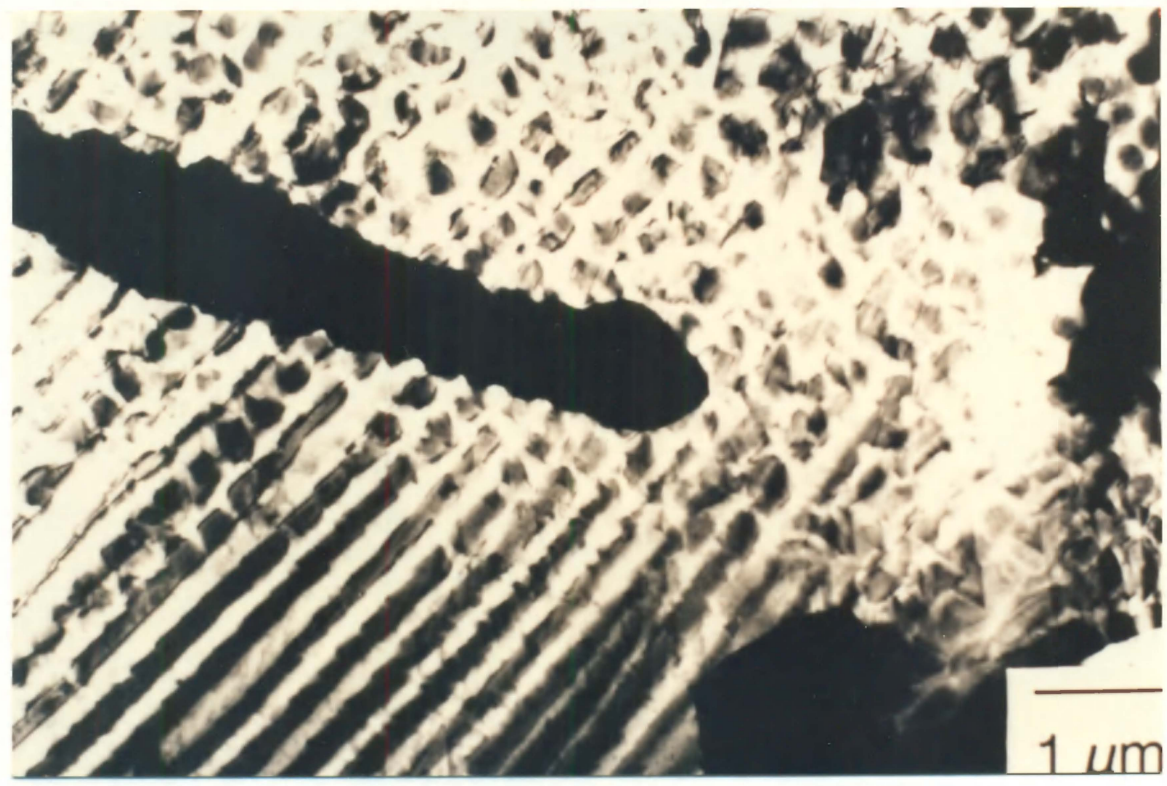


Fig. 64.- Carburo de niobio de los polvos del tubo nuevo, 10,800x, micoroscopio electrónico de transmisión (TEM), campo claro.

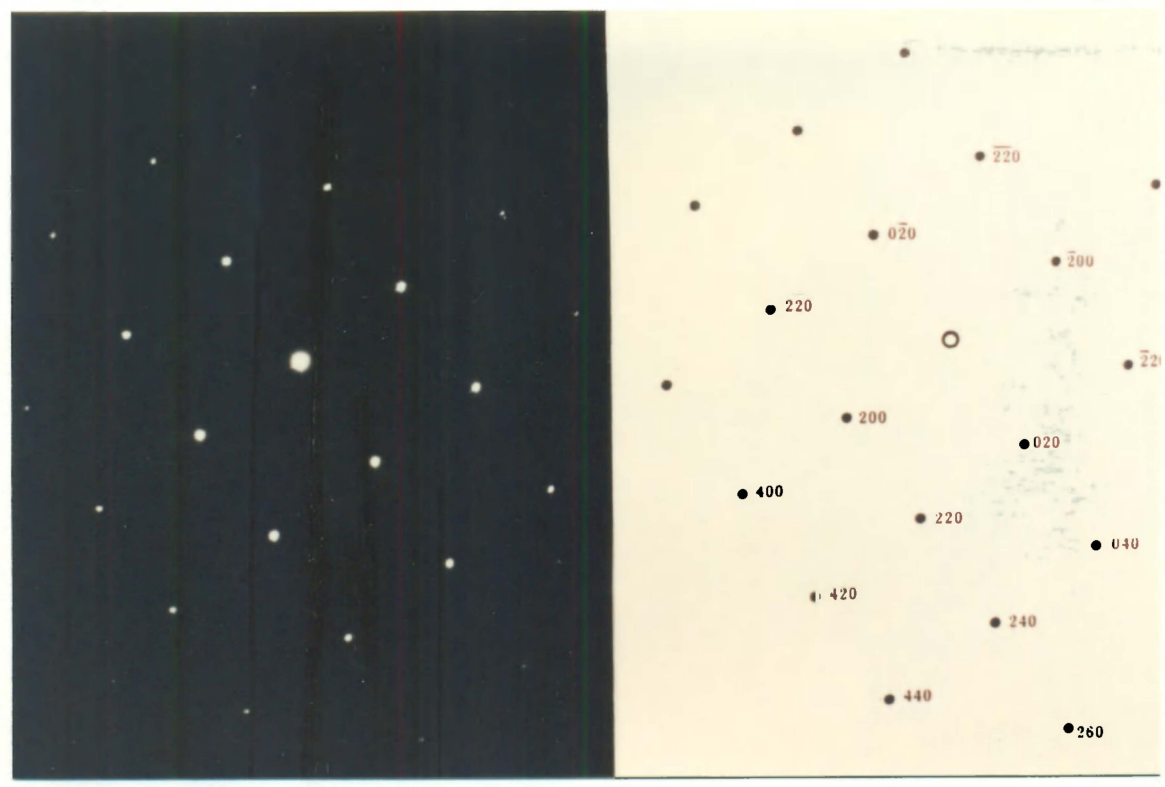


Fig. 65.- Izquierda: patrón de difracción de electrones de un carburo de niobio (NbC) de los polvos del tubo nuevo, TEM, constante de cámara 104. Derecha: patrón indexado, eje de zona [001].

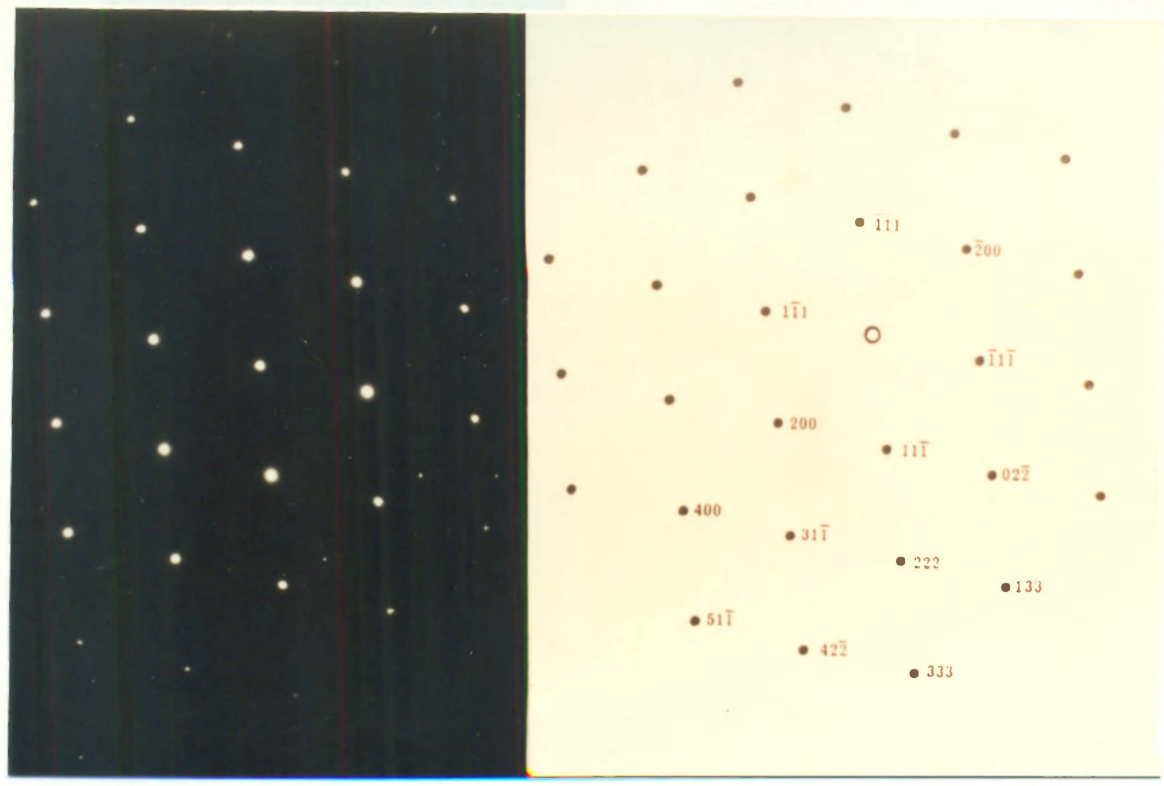


Fig. 66.- Izquierda: patrón de difracción del carburo de niobio (NbC) de los polvos del tubo nuevo, TEM, constante de cámara 104, en otra orientación. Derecha: patrón indexado, eje de zona [011].

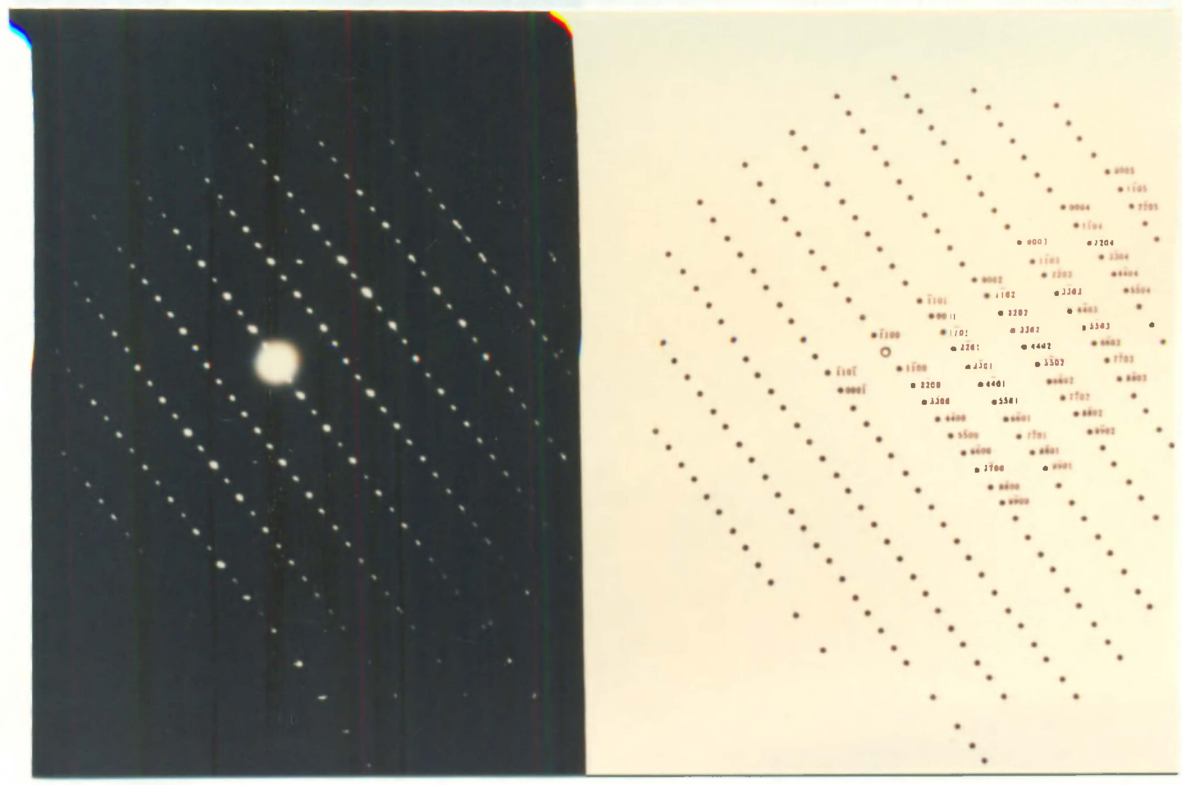


Fig. 67.- Izquierda: patrón de difracción de un carburo de cromo (Cr_7C_3) de los polvos del tubo nuevo, TEM, constante de cámara 104. Derecha: patrón indexado, eje de zona [-1-120] notación a 4 indices.

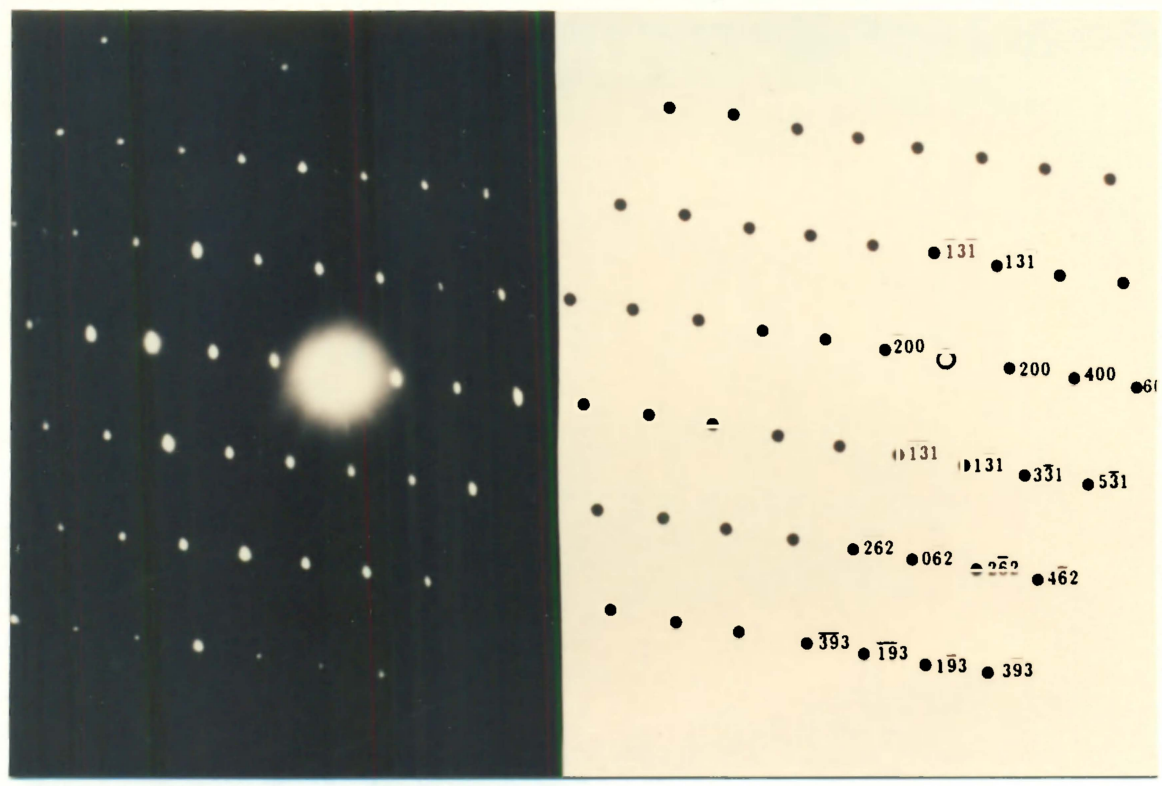


Fig. 68.- Izquierda: patrón de difracción de un carburo de cromo ($Cr_{23}C_6$) de los polvos del tubo nuevo, TEM, constante de cámara 104. Derecha: patrón Indexado, eje de zona [013].

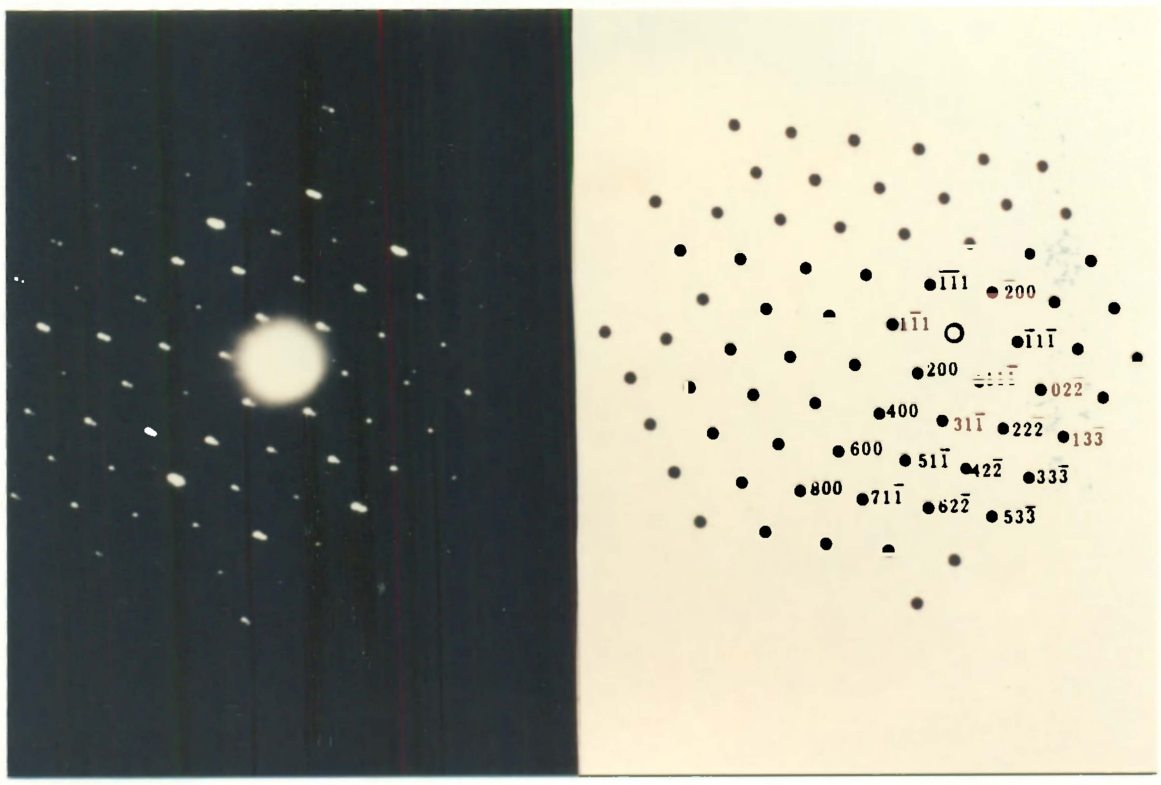


Fig. 69.- Izquierda: patrón de difracción dl carburo de cromo ($Cr_{23}C_6$) de los polvos del tubo nuevo, TEM, constante de cámara 104, en otra orientación. Derecha: patrón indexado, eje de zona [011].

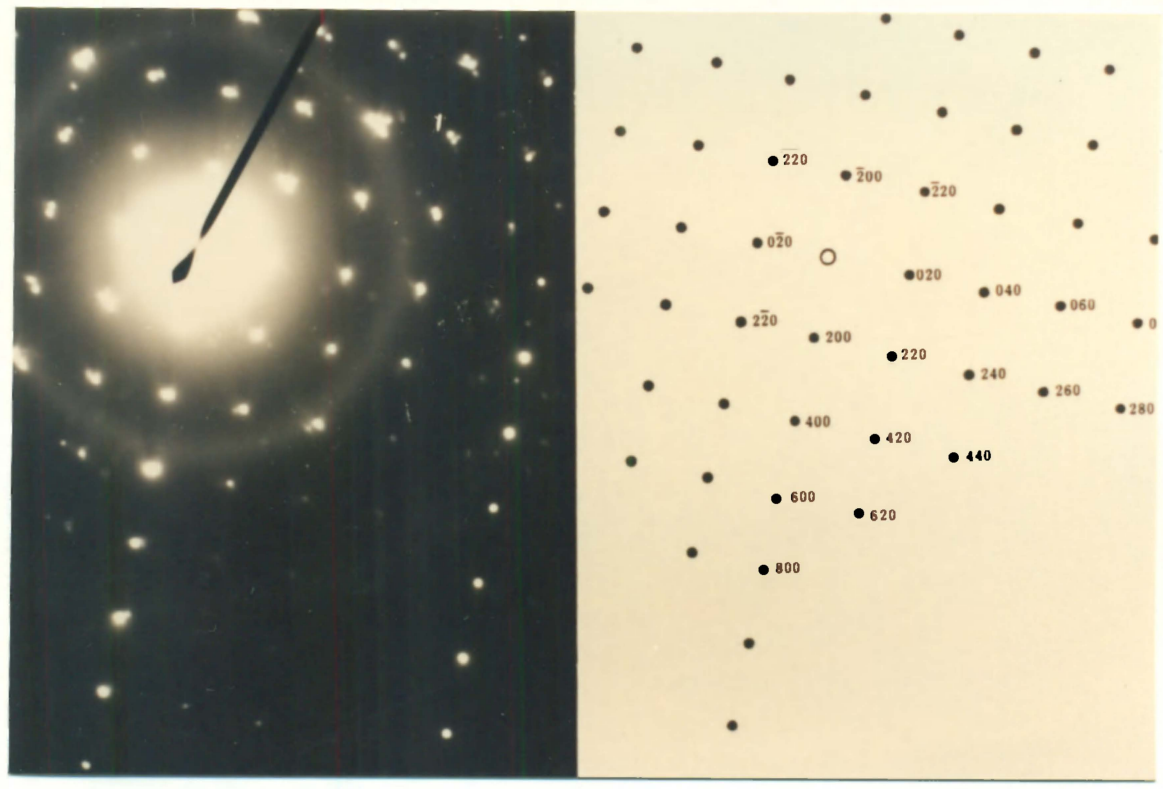


Fig. 70.- Izquierda: patrón de difracción de la fase-G ($Nb_6Ni_{16}Si_7$) de los polvos del codo usado pase 5, TEM, constante de cámara 166. Derecha: patrón indexado, eje de zona [001].

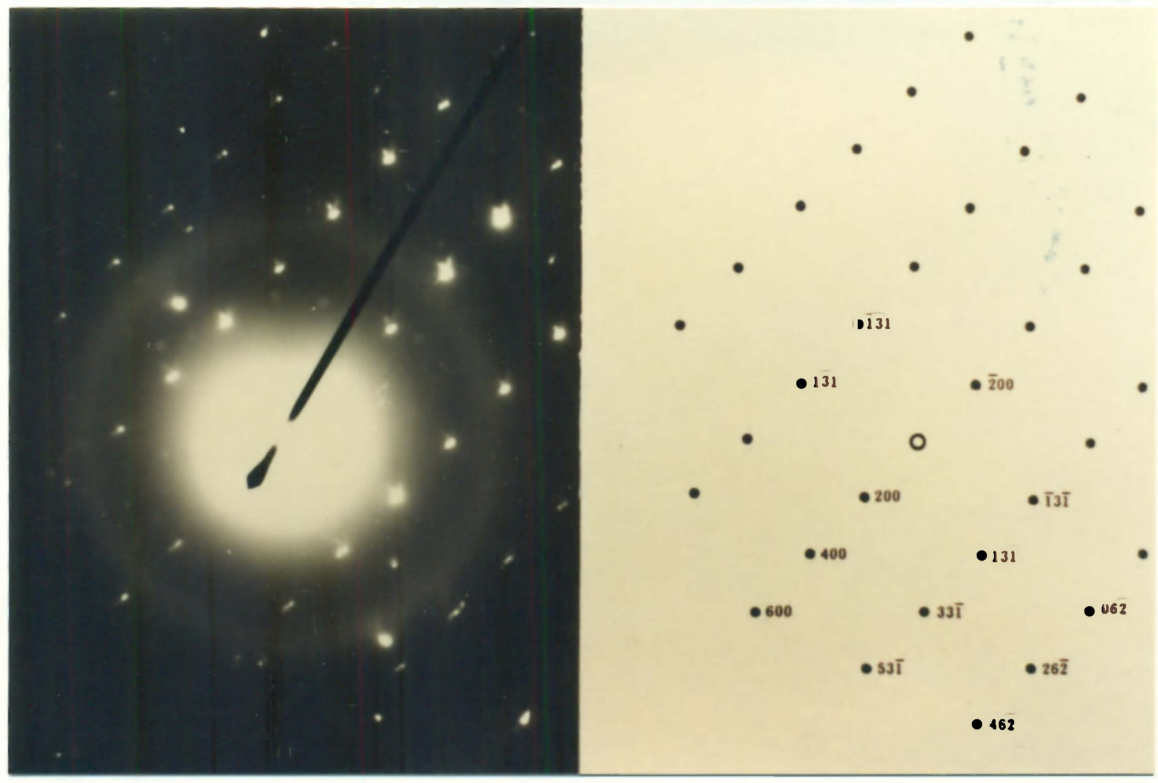


Fig. 71.- Izquierda: patrón de difracción de la fase-G ($Nb_6Ni_{16}Si_7$) de los polvos del codo usado pase 5, TEM, constante de cámara 166, en otra orientación. Derecha: patrón indexado, eje de zona [013].

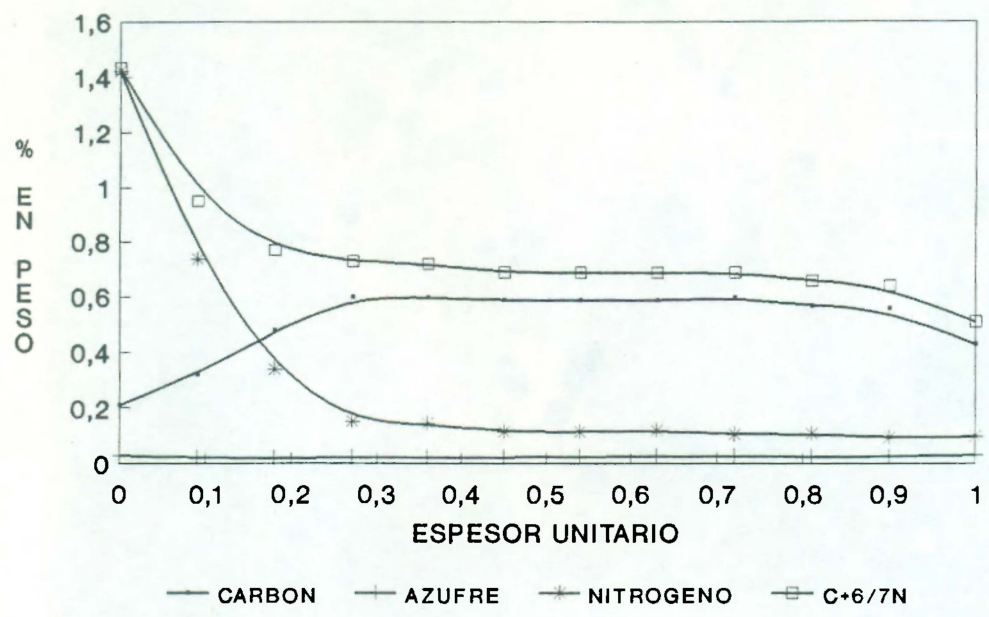


Fig. 72.- Perfil de concentración de carbono, azufre, nitrógeno y carbono equivalente (C+6/7N) en función del espesor de un tubo usado T-4.

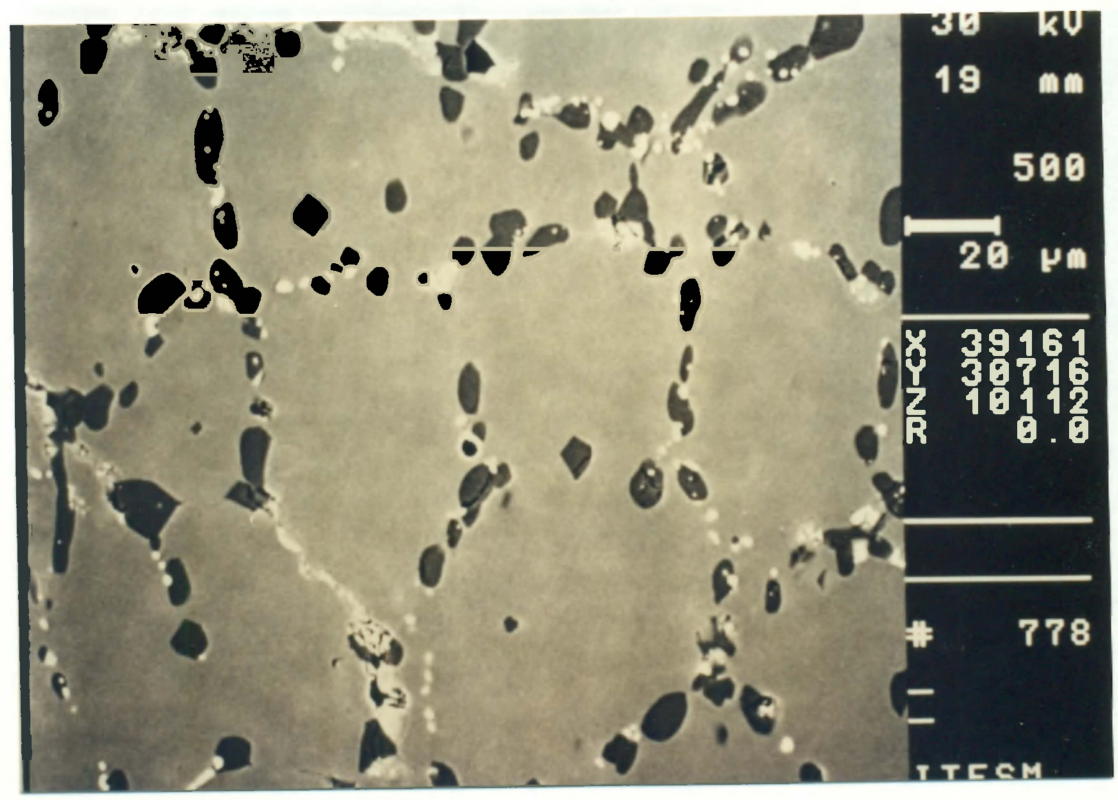


Fig. 73.- Microestructura del tubo usado T-4, zona interior, 500x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

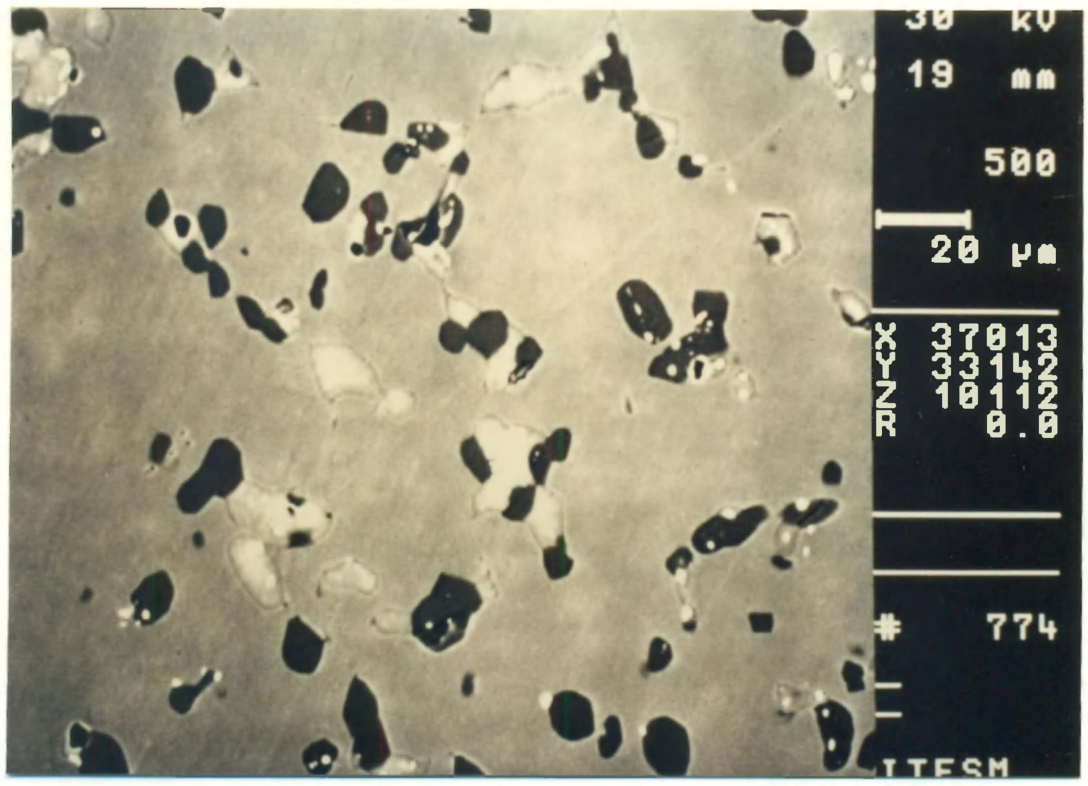


Fig. 74.- Microestructura del tubo usado T-4, zona centro, 500x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

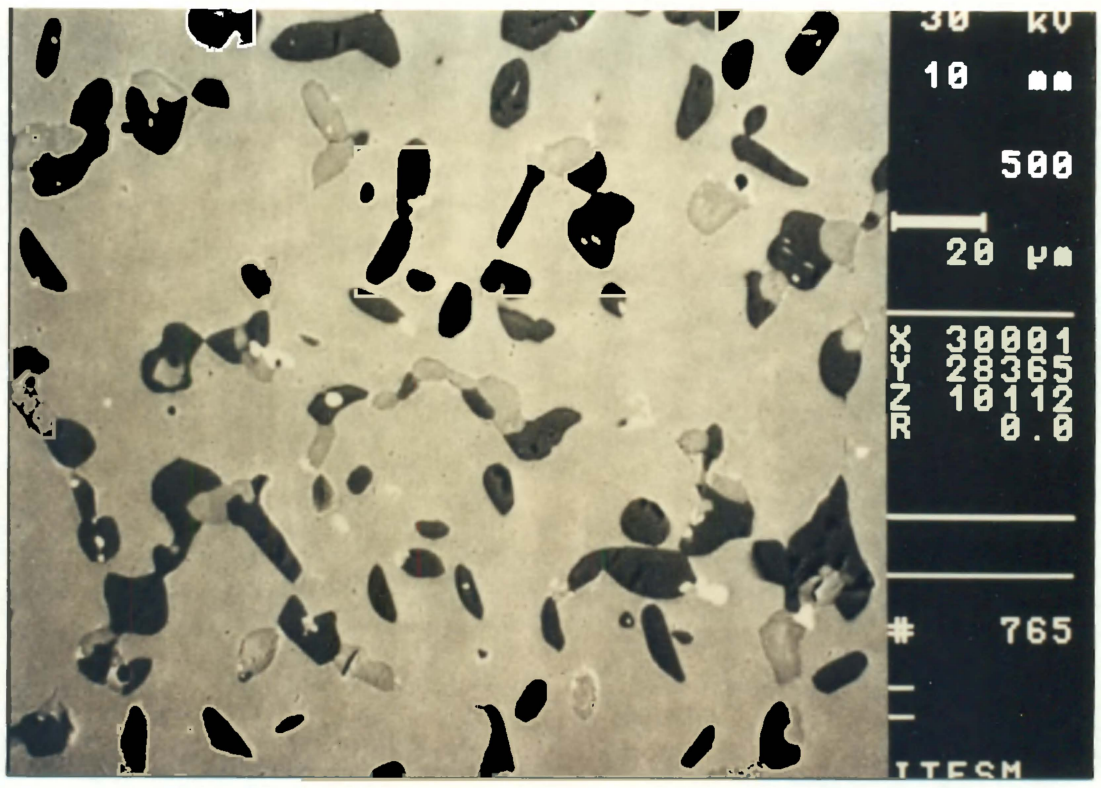


Fig. 75.- Microestructura del tubo usado T-4, zona exterior, 500x, SEM, imagen de electrones retrodispersados, atacada con ácido oxálico.

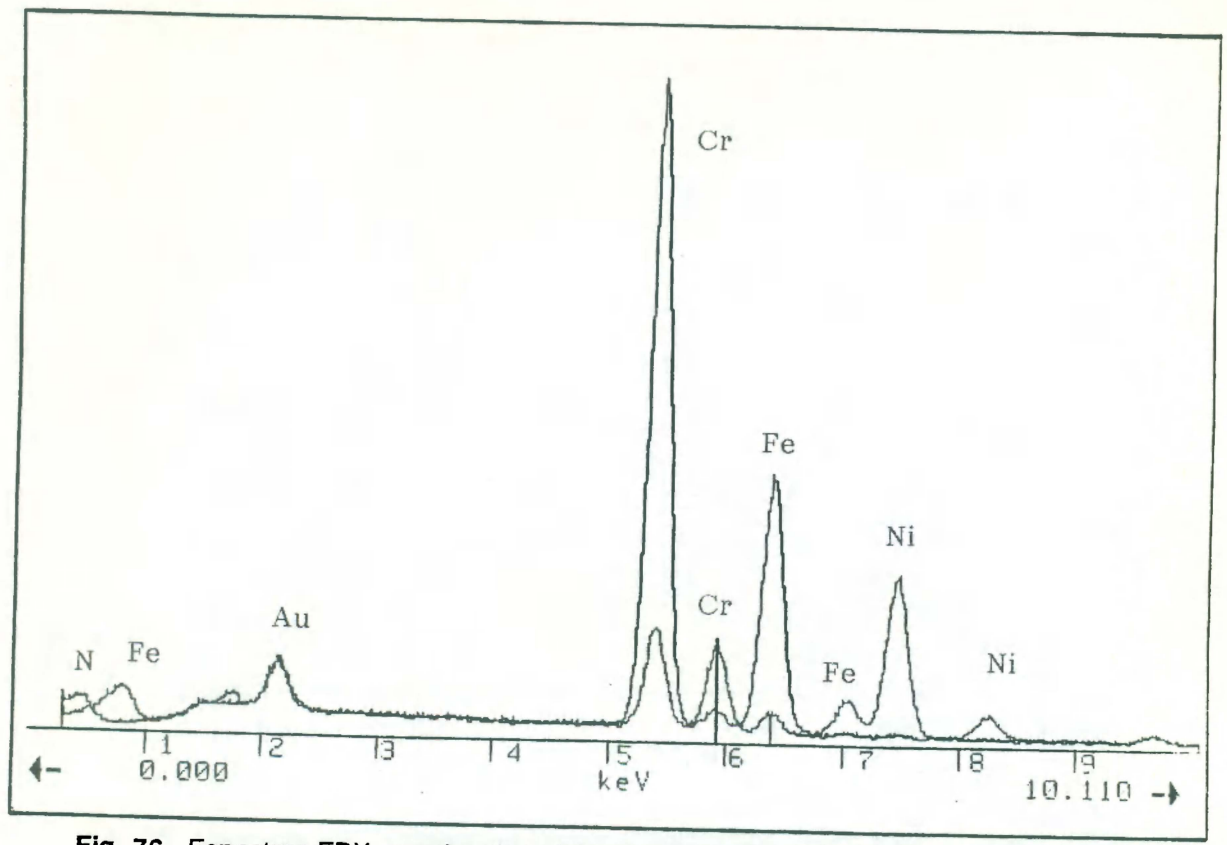


Fig. 76.- Espectros EDX empalmados, del carbonitruro de cromo y la matriz que lo rodea, en la zona exterior del tubo usado T-4.

Fig. 77.- Microestructura del tubo usado T-4, zona exterior, 50x, microscopio óptico, campo claro, atacada con ácido oxálico.

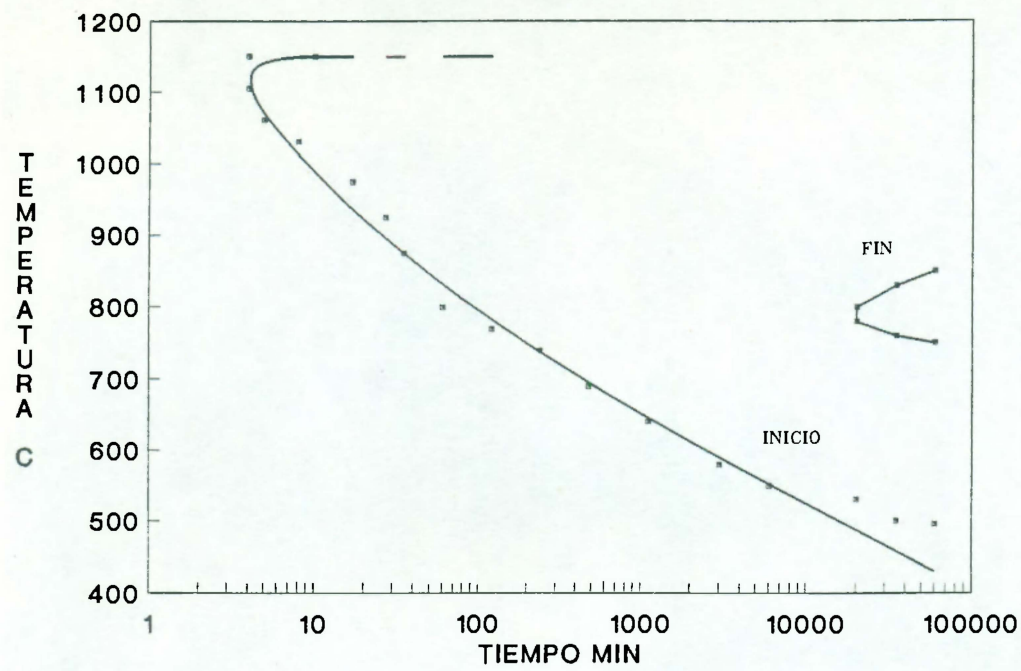


Fig. 78.- Diagrama de Temperatura-Tiempo-Precipitación (TTP) para el acero HP-40+Nb nuevo.

Fig. 79.- Microestructura del tubo nuevo tratado a 800°C por 1 hora, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

Fig. 80.- Microestructura del tubo nuevo tratado a 800°C por 32 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

Fig. 81.- Microestructura del tubo nuevo tratado a 1,100°C por 5 minutos, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

Fig. 82.- Microestructura del tubo nuevo tratado a 1,100°C por 2 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

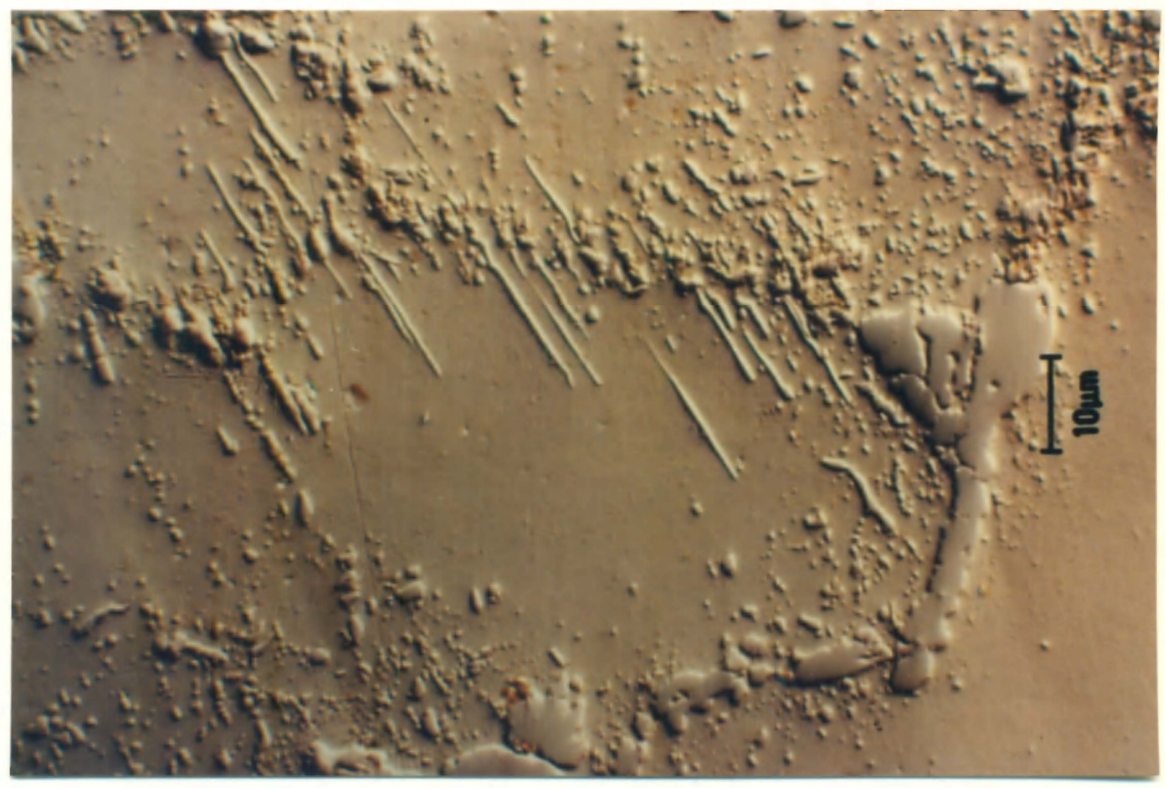


Fig. 83.- Microestructura del tubo nuevo tratado a 1,100°C por 10 horas, 1,000x, microscopio óptico, contraste Nomarski, atacada con ácido oxálico.

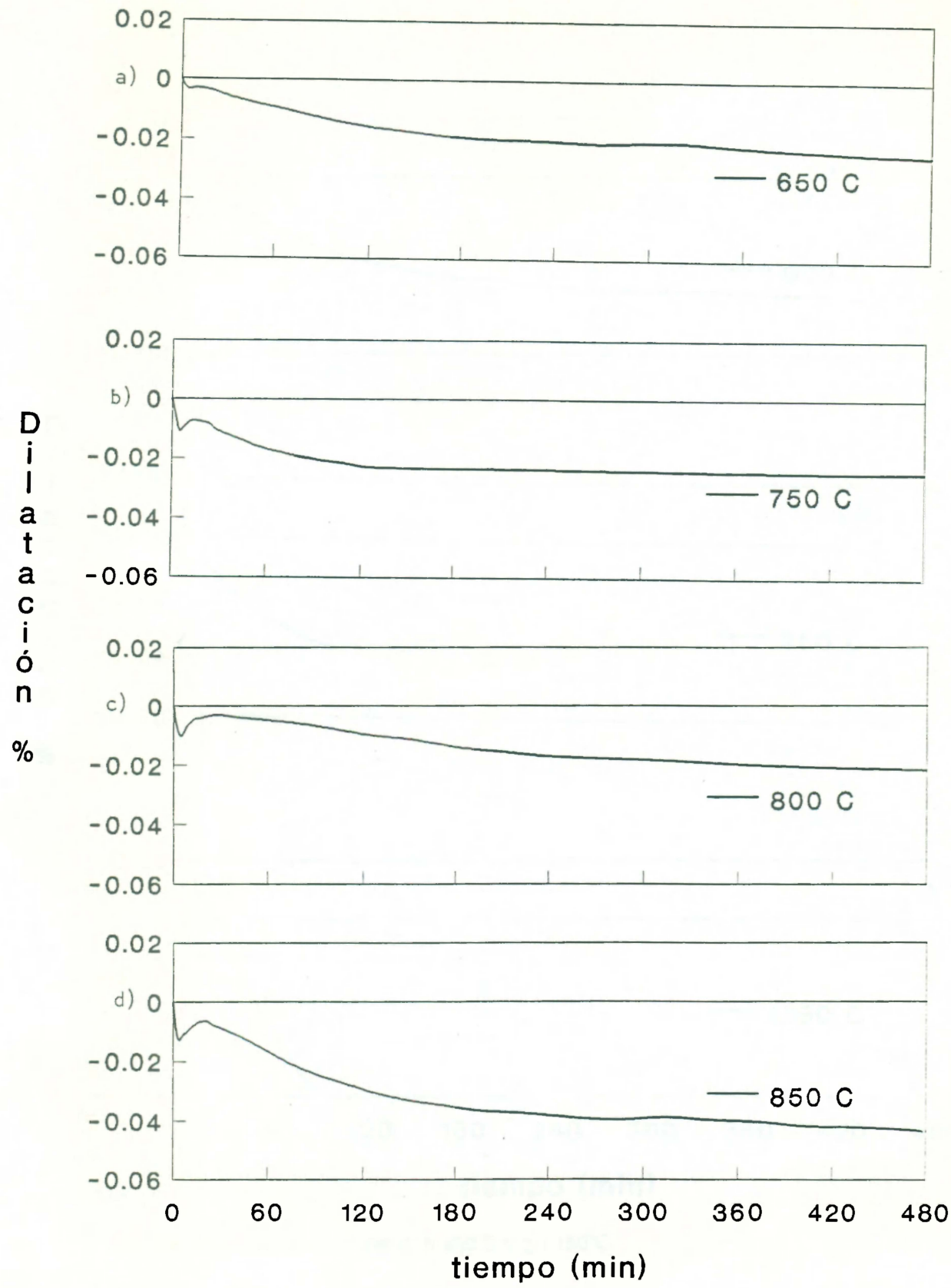


Fig. 84.- Curvas de dilatometría de precipitación isotérmica, realizadas al tubo nuevo, a: a) 650°C, b) 750°C, c) 800°C, d) 850°C e) 900°C, f) 950°C y g)1,150°C.

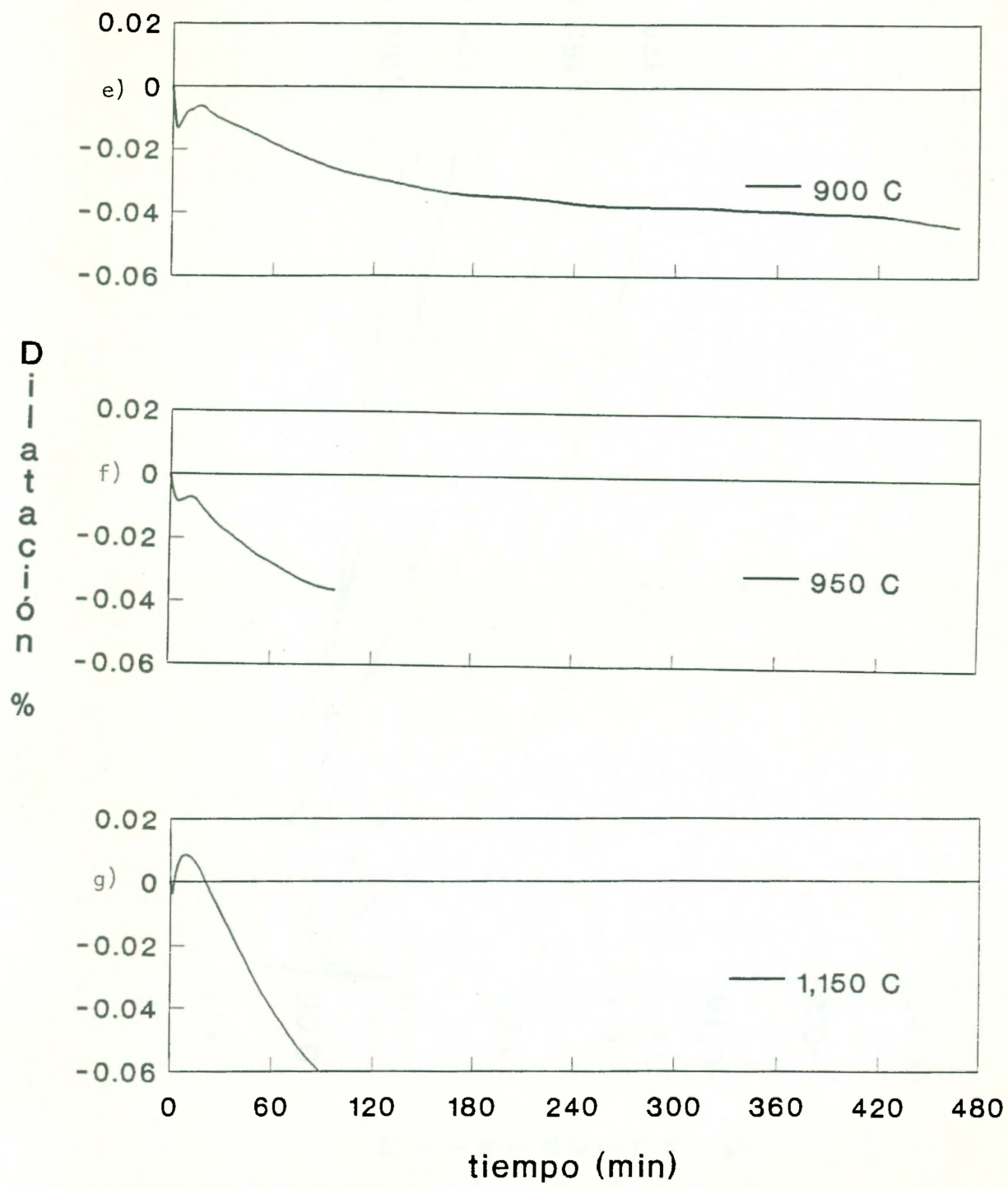


Fig. 84.- Continuación: e) 900°C, f) 950°C y g)1,150°C.

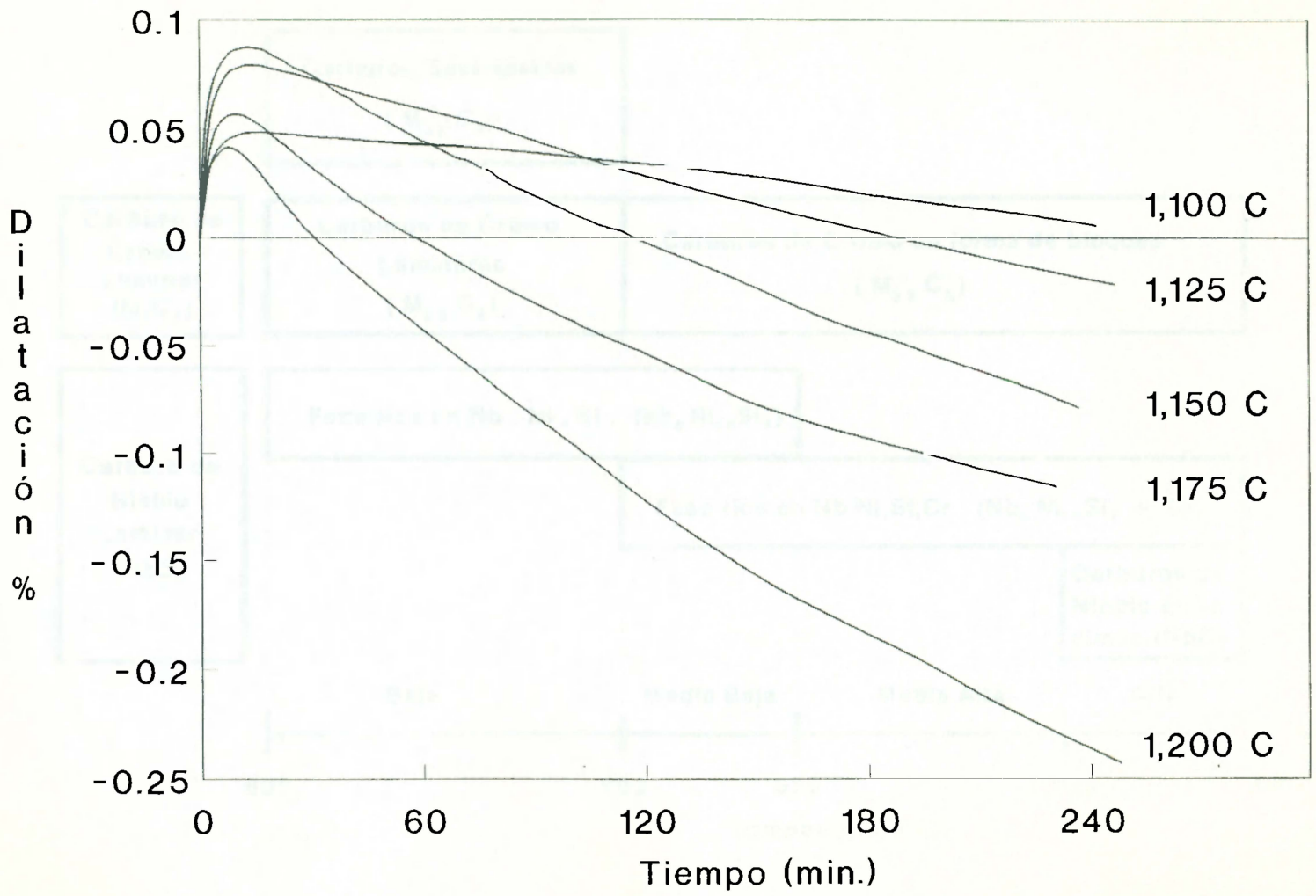


Fig. 85.- Curvas de dilatometría de disolución isotérmica, realizadas tubo usado T-4, en el rango de 1,100°C a 1,200°C.

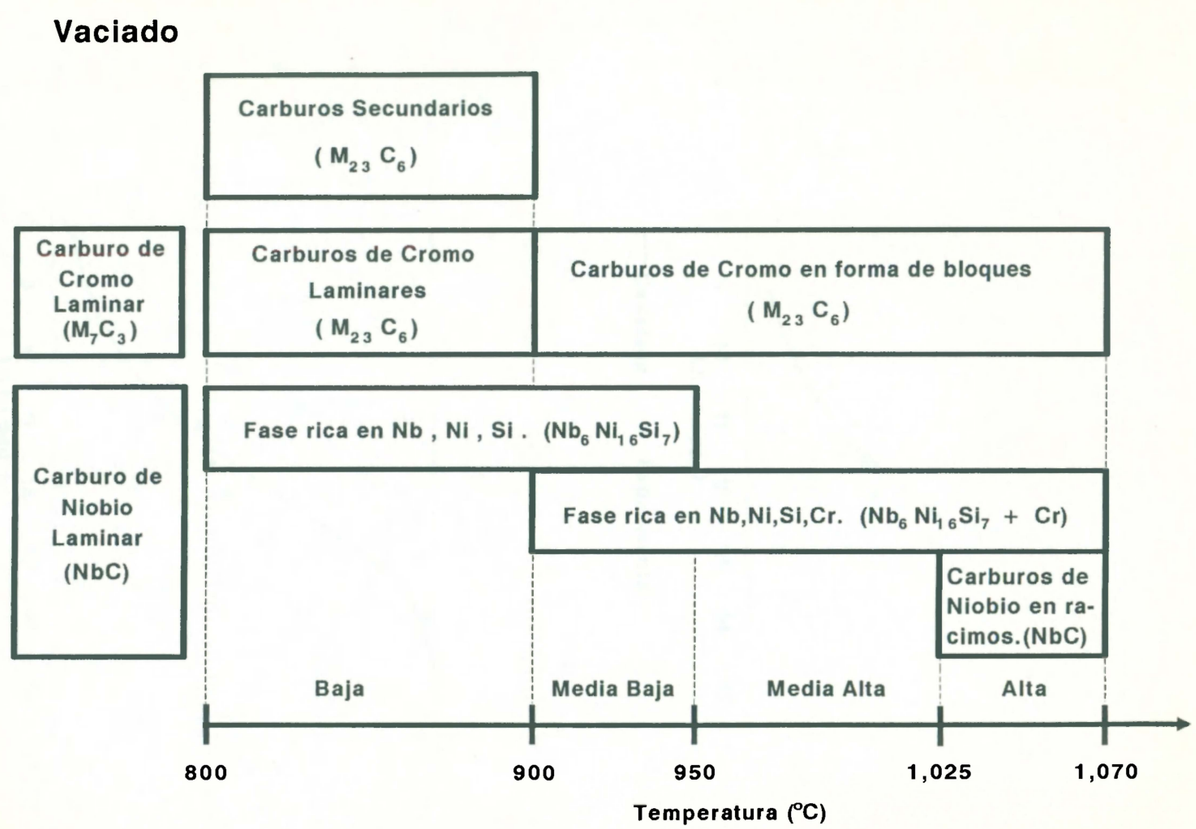


Fig. 86.- Fases en equilibrio con la matriz austenítica para el acero HP-40+Nb nuevo y usado en función de la temperatura de operación.

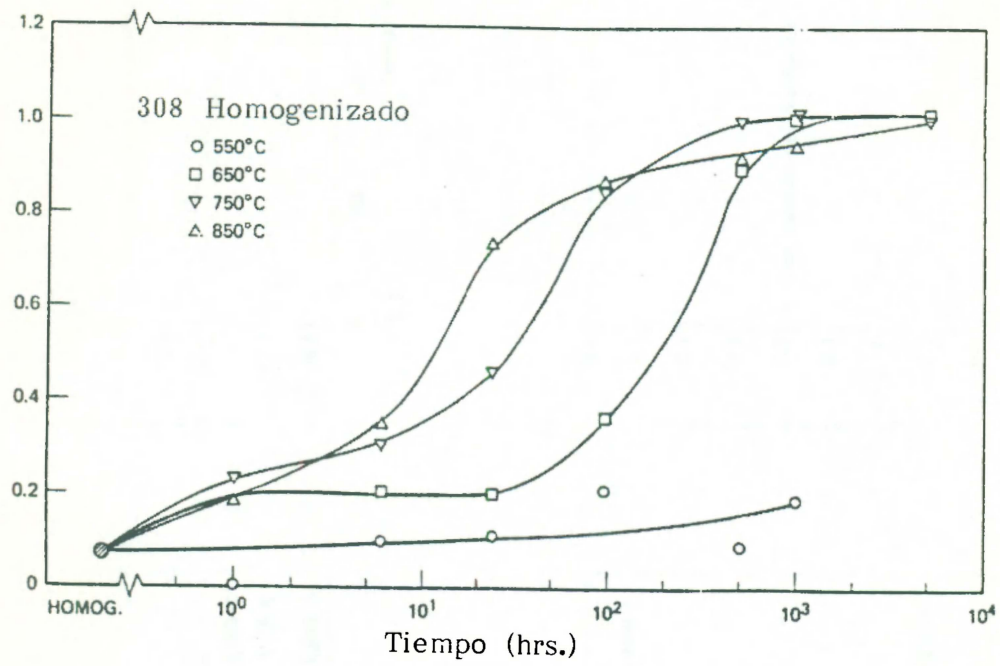


Fig. 88.- Porciento en peso como función del tiempo de envejecimiento del acero inoxidable 308, [Ref. 45].

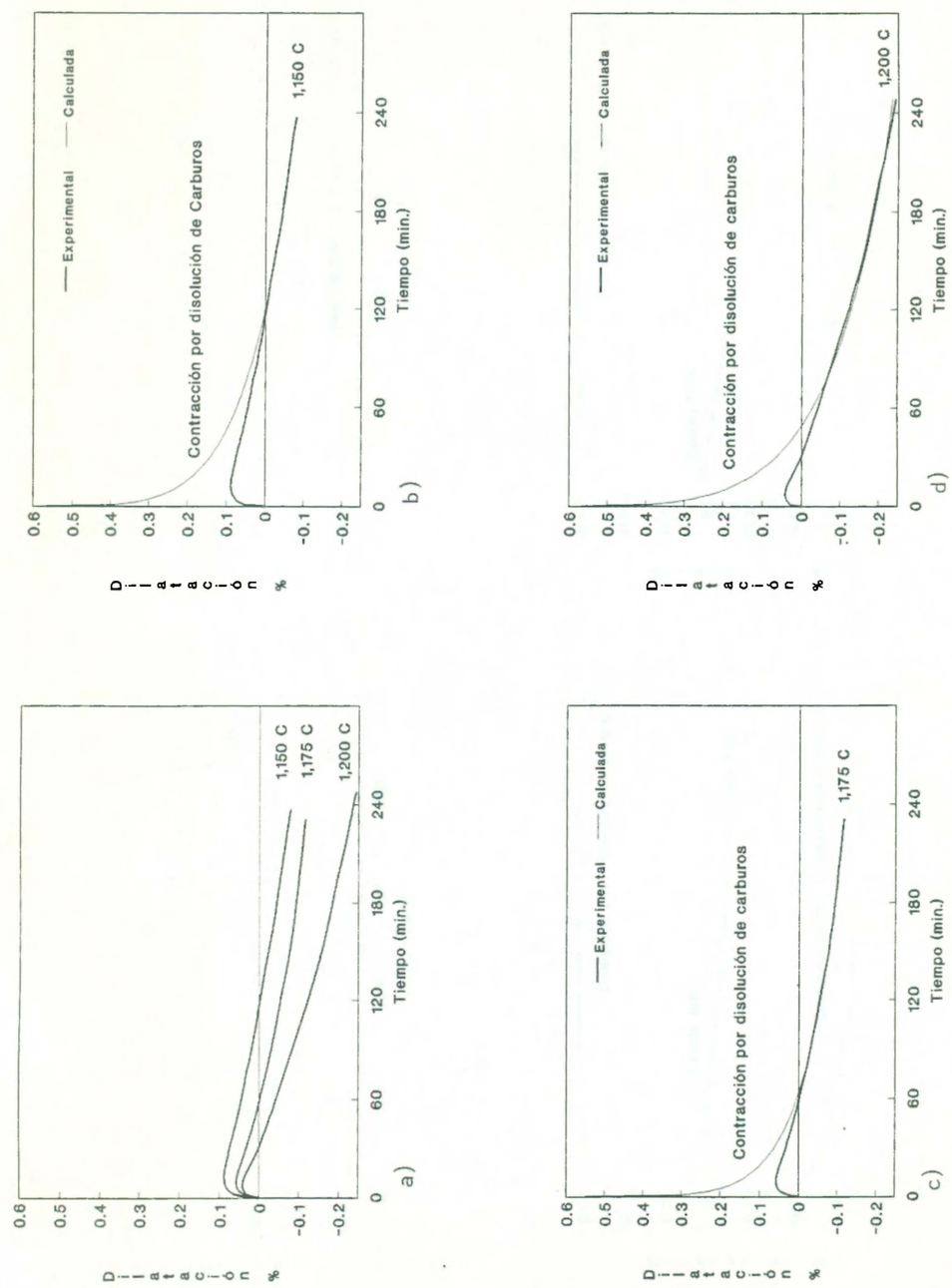


Fig. 89.- Curvas de dilatometría para el tubo usado T-4: a) experimentales a 1,150°C, 1,175°C y 1,200°C, b) experimental y calculada para la contracción por disolución de carburos para 1,150°C, d) para 1,175°C y e) para 1,200°C.

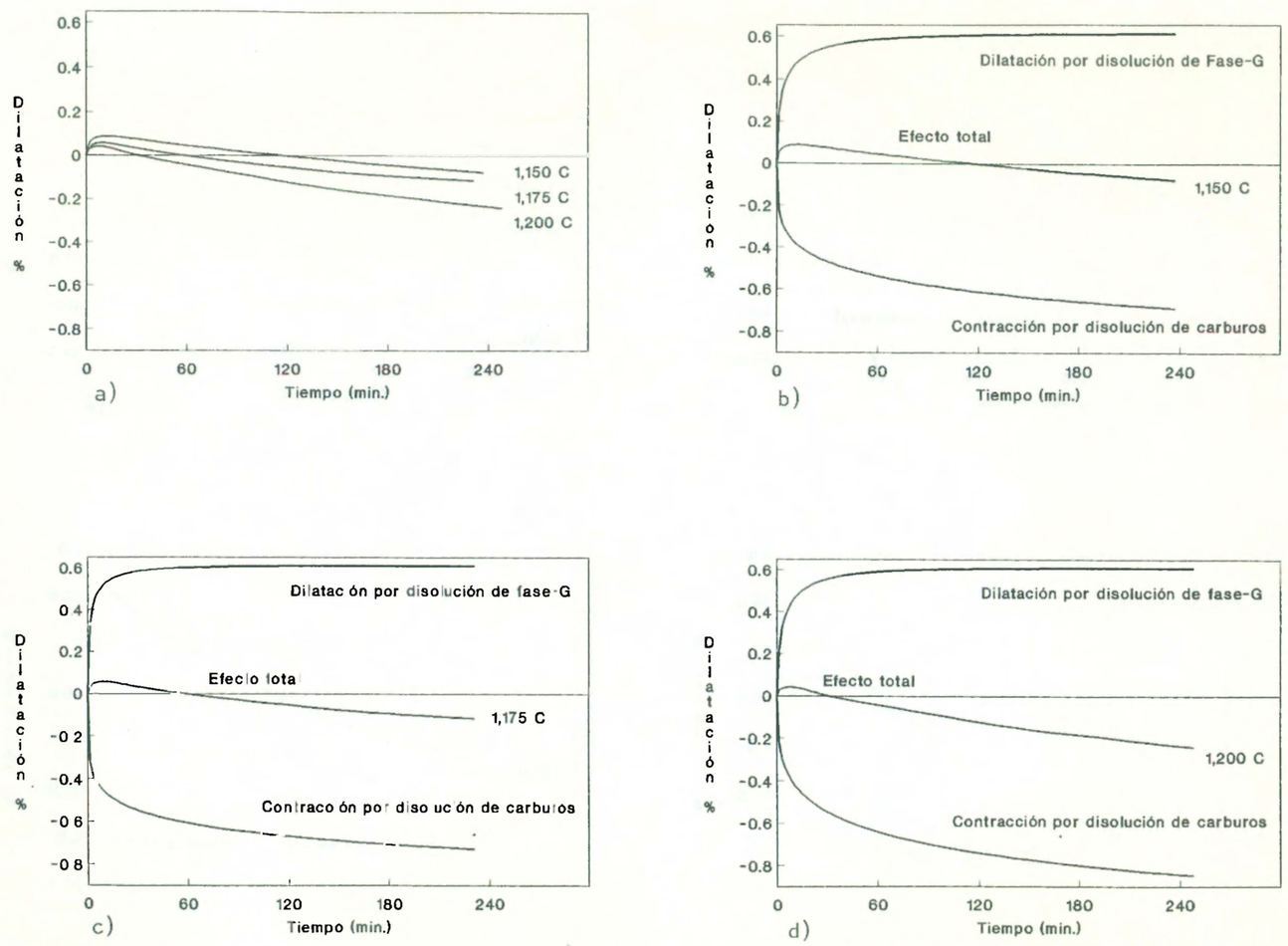


Fig. 90.- Curvas de dilatometría para el tubo usado T-4: a) experimentales a 1,150°C, 1,175°C y 1,200°C, b) dilatación por disolución de la fase-G+Cr, contracción por disolución de carburos y la suma de ambas para 1,150°C, d) para 1,175°C y e) para 1,200°C.