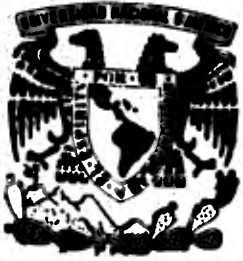


28 No 24



Universidad Nacional Autónoma de México
FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIOS DE FENOMENOS DE PRECIPITACION
EN ACEROS USANDO MICROSCOPIA
ELECTRONICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A
DAVID LOPEZ LOPEZ

México, D. F.

Junio de 1982



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

		PAG.
	ABREVIATURAS UTILIZADAS EN LAS FIGURAS	i
	RESUMEN	1
I	INTRODUCCION	2
II	ESTUDIOS EFECTUADOS AL MATERIAL DEL TUBO	14
	II.A Equipo utilizado	15
	II.B Preparación de muestras	16
	II.C Procedimiento	17
III	RESULTADOS OBTENIDOS	19
	III.A Resultados del análisis químico elemental	20
	III.B Resultados del estudio metalográfico y microanálisis	20
	III.C Resultados del estudio por Microscopia Electrónica de Transmisión	32
	III.C.1 Precipitación de carburos del tipo MC	33
	III.C.1.a Precipitación de MC en el interior de los granos	33
	III.C.1.b Precipitación de MC en límites de grano	35
	III.C.2 Precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$	47
	III.C.3 Precipitación de la fase sigma Fe-Cr tetragonal	54
	III.C.4 Precipitados no identificados	57

	III.C.5 Diversas peculiaridades observadas en este estudio	62
IV	DISCUSION DE LOS RESULTADOS	69
	IV.A Discusión de los resultados del análisis químico elemental	70
	IV.B Discusión de los resultados del estudio metalográfico y del microanálisis realizado a la sección transversal del tubo	70
	IV.B.1 Inclusiones de Titanio	70
	IV.B.2 Espesor de los depósitos del lado de los gases	71
	IV.B.3 Dureza del material en la zona de falla	72
	IV.B.4 Perfiles de concentración de Fe, Cr, Ni, Ti y C	73
	IV.C Discusión de los resultados por Microscopía Electrónica de Transmisión	75
	IV.D Discusión general de los resultados	84
V	CONCLUSIONES	89
	REFERENCIAS	91

ABREVIATURAS UTILIZADAS EN LAS FIGURAS :

CC	Campo claro
CO	Campo oscuro
PD	Patrón de difracción
EZ	Eje de zona
R1	Región 1
R2	Región 2
R3	Región 3

R E S U M E N

Se utilizaron diversas técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión para estudiar el proceso de precipitación que se presentó en un tubo de acero austenítico inoxidable estabilizado con Titanio, el cual estuvo operando 37,500 horas como tubo de sabrecalentador en un generador de vapor de una Central Termoeléctrica que utiliza aceite residual de petróleo como combustible. El estudio se complementó con Microscopía Electrónica de Barrido y con Microanálisis por Espectrometría de Rayos X.

Se identificaron precipitados del tipo $M_{23}C_6$ y se encontró que eran resultado de un proceso de carburización. Además, se observó que en la región no carburizada predominaban precipitados del tipo MC.

Se presenta un posible mecanismo de transformación de carburos del tipo MC a carburos $M_{23}C_6$. Además, se discute el papel que desempeña el proceso de carburización en el mecanismo de corrosión a alta temperatura que sufren los aceros austeníticos inoxidables en atmósferas de gases de combustión.

C

A

P

I

T

U

L

O

I

I N T R O D U C C I O N

En la actualidad, aproximadamente el 71% de la energía eléctrica producida en el mundo¹ proviene de Centrales Termoeléctricas que utilizan combustibles fósiles para la generación de vapor. En nuestro país, este porcentaje es aproximadamente del 66%¹ y el combustible fósil más utilizado a la fecha es el aceite residual de petróleo.

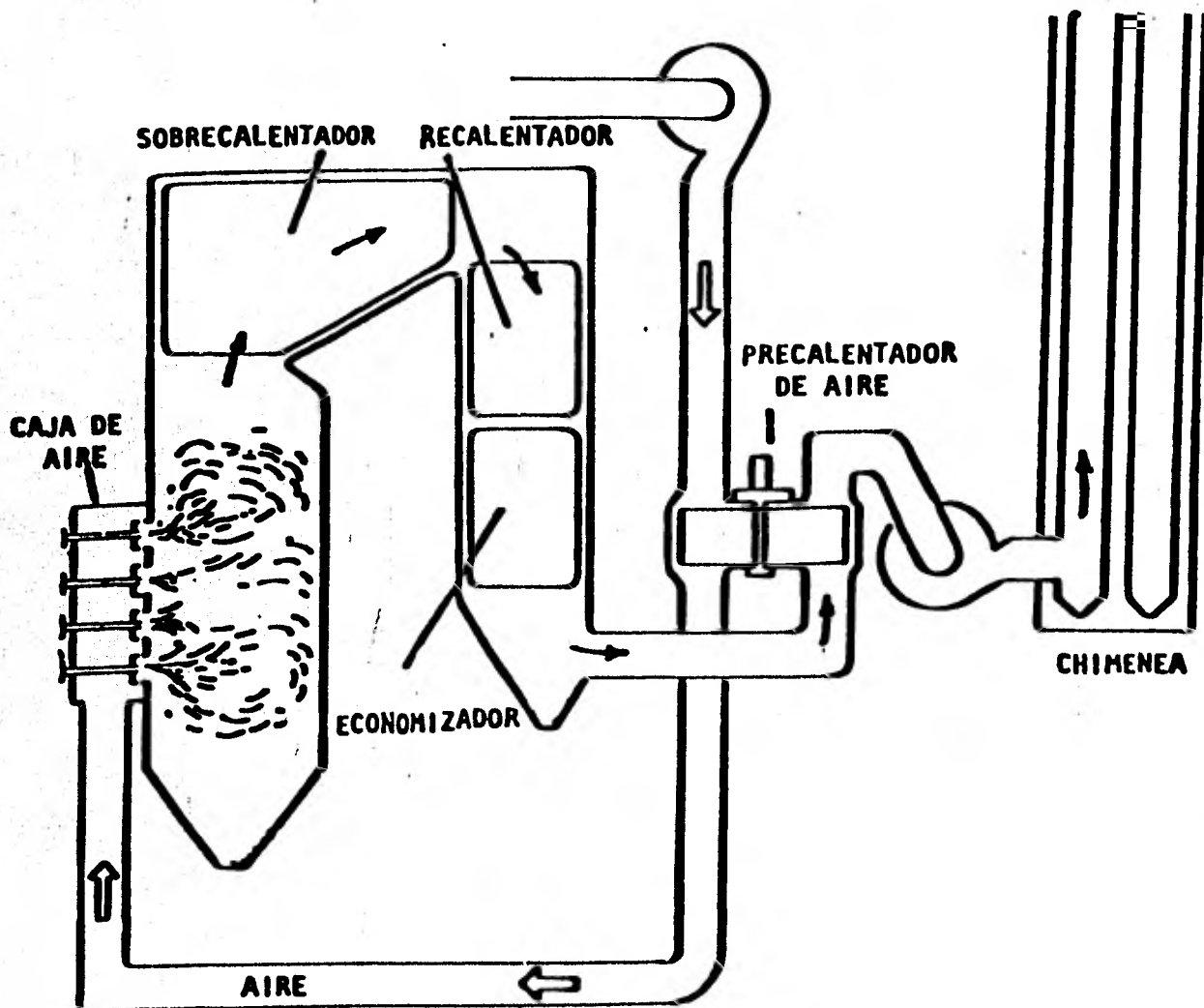
Uno de los grandes problemas a que se enfrentan las plantas generadoras de vapor es la inestabilidad de los materiales de construcción -aceros en su mayoría- en medio ambientes muy agresivos, la cual afecta seriamente la disponibilidad y la eficiencia de los equipos.

Entre las causas de indisponibilidad están las debidas a fallas en el generador de vapor, principalmente, las que ocurren en los tubos de la pared del hogar de la caldera y en los de la zona de alta temperatura de la misma, es decir, en los tubos del sobrecalentador y del recalentador. Las siguientes cifras promedio dan una idea de la magnitud del problema: El costo anual estimado² (costo promedio calculado para el período 1964-1973) por salidas de la planta debido a fallas en el generador de vapor de unidades con capacidad igual o mayor a 600 MW en E.E.U.U. es de US\$227.7 millones, de los cuales US\$52 millones corresponden a fallas en tubos de pared y US\$40 millones son debidos a fallas en la tubería del sobrecalentador y del recalentador.

La tubería de acero de la caldera de una planta de potencia que utiliza aceite residual de petróleo como combustible, opera hasta temperaturas de metal de 600°C en un medio ambiente muy corrosivo producido por los gases producto de la combustión y por partículas de cenizas. Dentro de los tubos, son generados cientos de toneladas de vapor por hora a temperaturas de hasta 540°C y presiones del orden de las 150 atmósferas.

La corrosión del lado de los gases en las calderas es esencialmente oxidación de aceros acelerada por ciertos componentes de los depósitos presentes en ese lado de los tubos; estos depósitos están constituidos por productos de corrosión del metal y por compuestos formados durante la combustión del combustible. Este problema es muy serio en la industria de generación de potencia; el área más crítica está en la zona de alta temperatura de la caldera, particularmente en el sobrecalentador, donde las temperaturas de metal son las más altas. En la figura 1 se muestra un corte transversal de una caldera donde se indica la localización del sobrecalentador y del recalentador en la misma.

De toda la tubería de la caldera, los tubos del sobrecalentador y del recalentador están sujetos durante su operación a la combinación más severa de esfuerzos, temperatura y medio ambiente corrosivo; la corrosión reduce continuamente el espesor de la pared de los tubos elevando continuamente los esfuerzos a los que están sometidos, por lo cual el tubo puede resultar



**FIG. 1 DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN GENERADOR DE VAPOR
LAS FLECHAS INDICAN LA TRAYECTORIA DE LOS GASES
DE COMBUSTION.**

incapaz de contener la presión ejercida por el vapor que transporta y, eventualmente, ocurrirá la ruptura del mismo.

En la figura 2 se presenta esquemáticamente la estructura de los depósitos y de la costra que se forman típicamente en la superficie externa de un tubo de sobrecalentador y los gradientes de temperatura a través de los mismos.

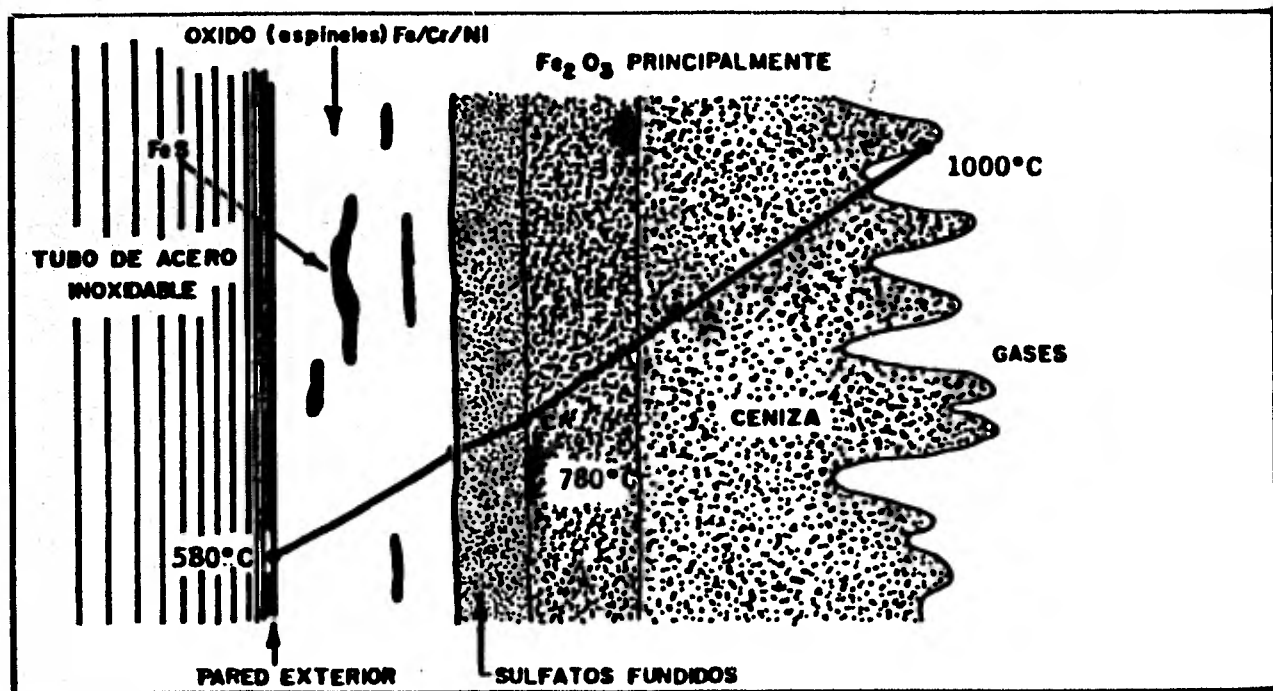


Figura 2. Perfil de temperatura a través de un tubo de sobrecalentador (representativo).

Es evidente la importancia que tiene la investigación de los mecanismos responsables de la falla de los materiales de los tubos, ya que conociéndolos será posible adoptar medidas paliativas y/o preventivas que incrementen la vida útil de los mismos, aumentando, de esta manera, la disponibilidad y la eficiencia de las Centrales Termoeléctricas.

Para ciertas secciones del sobrecalentador están especificados algunos tipos de aceros inoxidable. Su característica de inoxidable está determinada por el contenido de Cromo, el cual debe ser mayor al 12% en peso.^{3,4} Los aceros inoxidables más comúnmente utilizados son de dos tipos según su estructura cristalográfica: ferríticos y austeníticos; los primeros tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo y contienen poco o nada de Níquel, mientras que los segundos se caracterizan porque poseen una estructura cúbica centrada en las caras y tienen un alto contenido de Níquel.

En atmósferas de gases producto de la combustión del aceite residual, el comportamiento típico de los aceros ferríticos es el de desarrollar costras de óxido y depósitos bastante gruesas (de algunos milímetros) y muy adherentes al metal del tubo que tienden a crecer siguiendo una ley de velocidad de corrosión parabólica⁵; mientras que el de los austeníticos es el de formar capas de óxido relativamente delgadas que resultan no adherentes cuando su espesor se aproxima a 0.3 mm⁶, es decir, estos aceros se "autolimpian" de depósitos a costa

de incrementar ligeramente la velocidad de desgaste por la pérdida de un producto de corrosión con ciertas características protectoras, que se desarrolla cada vez que la capa anterior se desprende. Por otra parte, la presencia de atmósferas reductoras persistentes (que contienen cantidades relativamente altas de hidrocarburos, CO, H₂S, S) favorecen la corrosión⁷, y si la atmósfera es alternativamente oxidante y reductora, la corrosión es aún más severa ya que con esta variación de la atmósfera puede cambiar la constitución de equilibrio de la costra formada sobre la aleación, resultando en el agrietamiento o porosidad de la capa, con lo cual se reduce bastante la acción protectora de la misma.

El Carbono está presente en los aceros austeníticos en porcentajes menores al 0.1% en peso; sin embargo, aún cuando este porcentaje es bajo, su nivel de solubilidad es menor al 0.02% en peso a temperaturas menores a 800°C.⁸ A las temperaturas de operación del sobrecalentador, este exceso de Carbono tiende a precipitar como Carburos de Cromo. En la figura 3 se muestra un diagrama de fases para un acero austenítico con 18% de Cromo y 8% de Níquel para diferentes temperaturas y contenidos de Carbono.

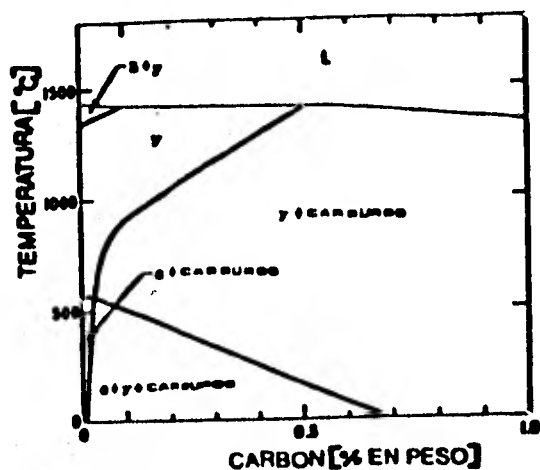


Figura 3. Diagrama de fases pseudobinario simplificado de Fe-Cr-Ni a la composición 18Cr-8Ni.

Las condiciones de carburización son críticas para el comportamiento de corrosión de un material a alta temperatura⁷. En este contexto, la carburización significa enriquecimiento indeseable de Carbono en la superficie del material. La carburización reduce la capacidad de encostramiento^{7,9}, baja el punto de fusión del material limitando su rango de aplicación, conduce a fragilidad y aumenta la susceptibilidad a esfuerzos térmicos.

Durante la carburización se forma bajo la superficie una zona que se ensancha gradualmente y que contiene carburos ricos en Cromo tanto en los granos como en los límites de grano. La precipitación de Carburos de Cromo en los límites de grano hace al material susceptible a corrosión intergranular^{4,10-15}, ya que su precipitación trae consigo un empobrecimiento de

Cromo en las vecindades del precipitado, lo cual resulta en una menor capacidad del material para protegerse. Para minimizar este problema de corrosión intergranular se adiciona Titanio o Niobio, ya que estos elementos tienden a unirse con el Carbono para formar Carburos del tipo MC, cuya energía de formación es menor que la de los Carburos de Cromo.^{4,8}

Precipitación de segundas fases es un fenómeno que participa, en algunos casos, en el mecanismo de corrosión en alta temperatura que conduce a la falla de tubos, ya que modifica -entre otras- las propiedades del material relacionadas con su resistencia a la corrosión. En la actualidad, es un tema que está siendo estudiado extensivamente, tanto desde el punto de vista de su influencia sobre la corrosión como de su efecto sobre las propiedades mecánicas de los materiales.

El presente estudio fue realizado utilizando un tubo de sobrecalentador de acero austenítico inoxidable estabilizado con Titanio, cuya especificación ASTM es 213TP321. La composición nominal de este acero es la siguiente:

ELEMENTOS	Cr	Ni	Mn	Si	Ti	C	Fe
% en peso	17-19	9-12	2.00max	1.00max	5xC min	0.08max	resto.

Este tubo operó durante 37,500 horas antes de que se presentara la falla, en un generador de vapor que quema combustóleo. La figura 4a es una fotografía del tubo fallado tal como se recibió de la Central Termoeléctrica. En la figura 4b se -

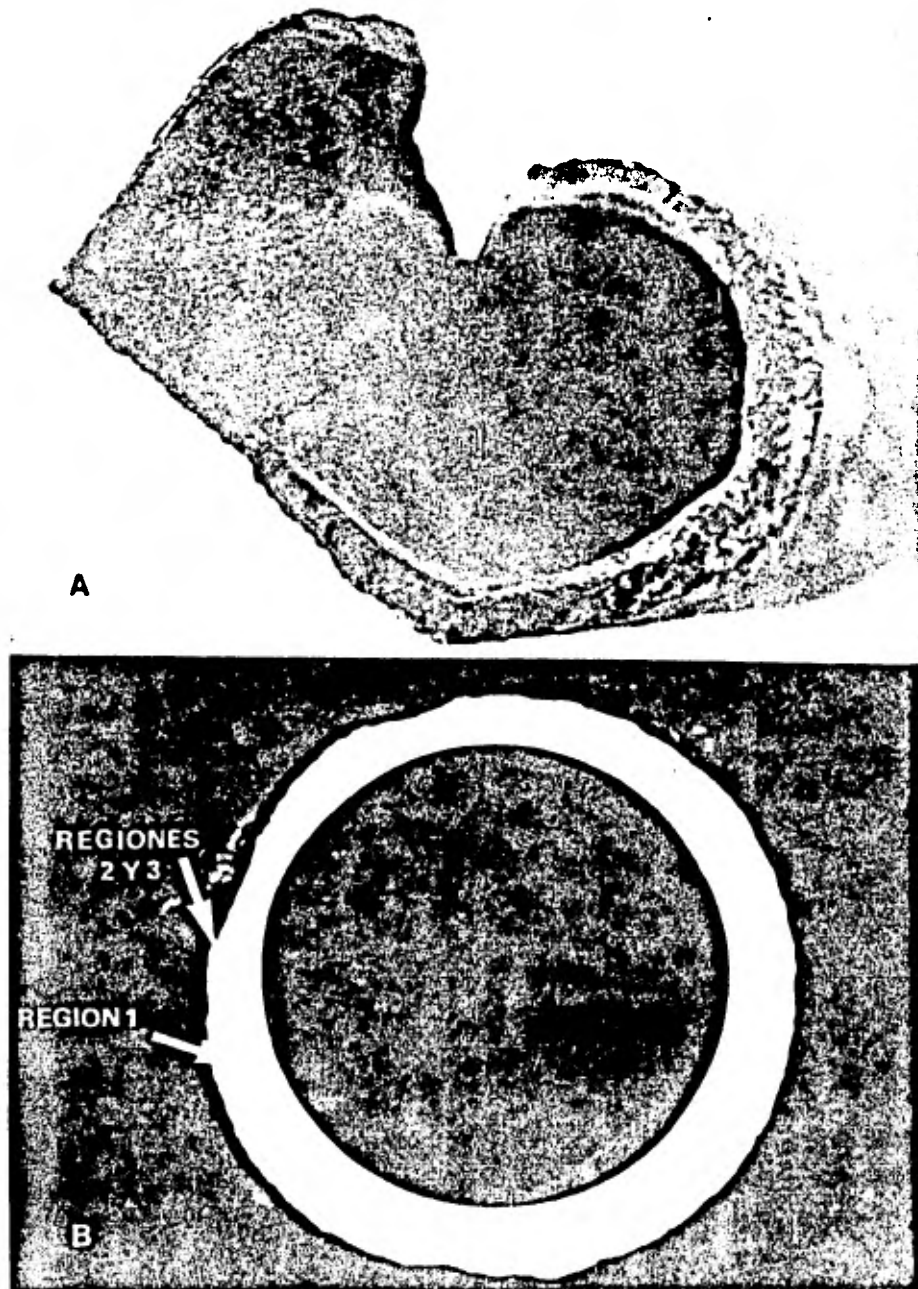


Figura 4. Aspecto del tubo en las condiciones recibidas. A) Vista de la fractura B) Sección transversal de la zona cercana a la falla.

muestra la sección transversal del tubo en la zona cercana a la falla; en ella se aprecia un adelgazamiento preferencial en cierta zona de aproximadamente 2.8 mm, mientras que el espesor de la pared del tubo en la parte gruesa es de 6.4 mm. Aproximadamente a 30 centímetros de la zona donde ocurrió la falla se observó que el tubo estaba menos adelgazado y que los depósitos en esa zona tenían un espesor de aproximadamente 0.5 cm y que eran fácilmente desprendibles. En la figura 5 se presentan algunas de las morfologías presentes en los depósitos, las cuales fueron observadas en un Microscopio Electrónico de Barrido.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el estado de precipitación en la aleación utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión. Uno de los resultados más interesantes obtenidos en este estudio fue que el material experimentó un proceso de carburización y que este proceso promovió la precipitación de Carburos $M_{23}C_6$ en la aleación.

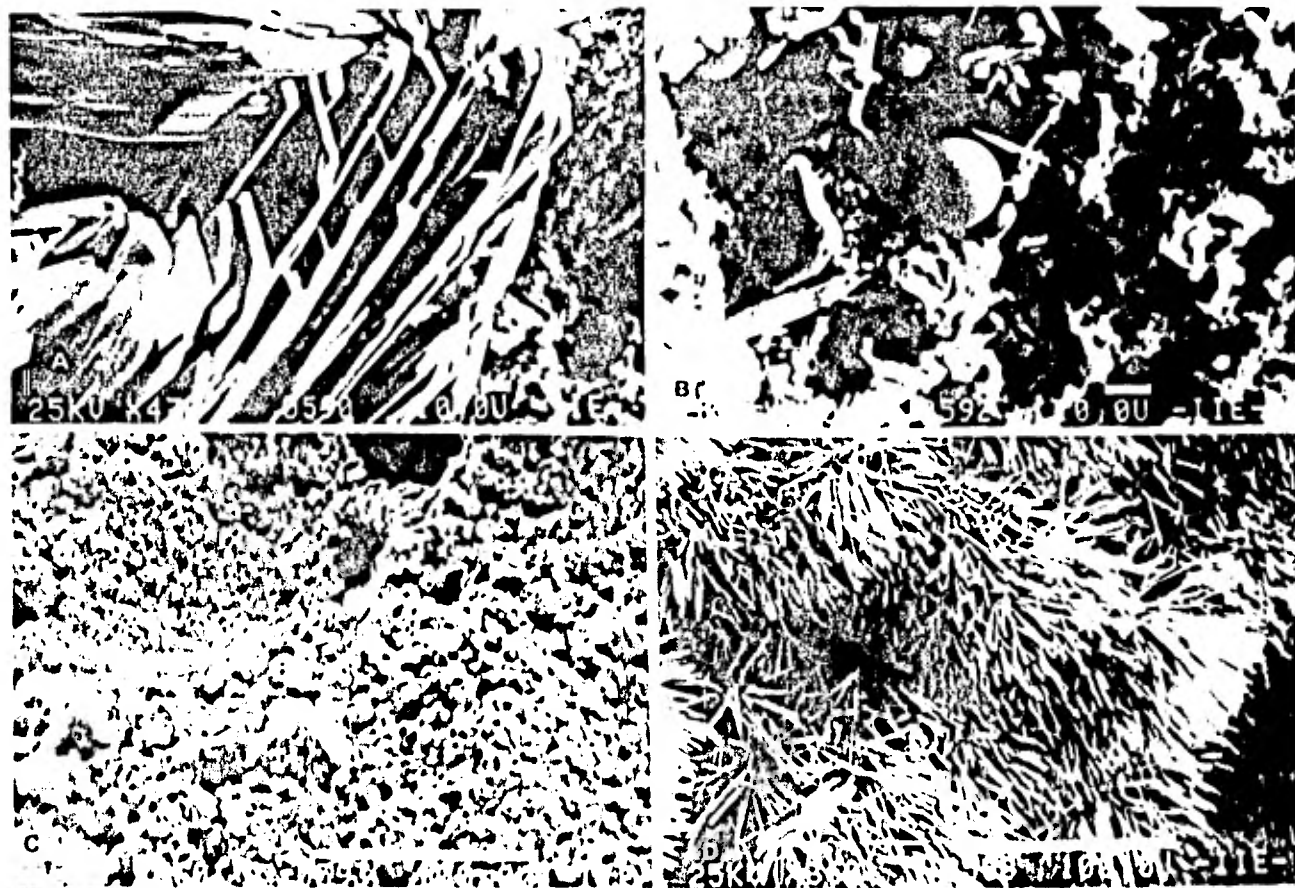


Figura 5. Diversas morfologías observadas en el depósito formado sobre la superficie del tubo en contacto con los gases.

C

A

P

I

T

U

L

O

II

E S T U D I O S E F E C T U A D O S
A L M A T E R I A L D E L T U B O

Se llevó a cabo el análisis químico elemental del material del tubo, con el fin de comprobar que su composición satisficiera la especificación correspondiente. Se efectuaron mediciones de microdureza y se obtuvieron perfiles de concentración de los principales elementos aleantes del acero en la sección transversal de la zona del tubo donde ocurrió la falla. Además, se identificaron y caracterizaron los diferentes tipos de precipitados presentes.

II.A EQUIPO UTILIZADO.

La composición elemental del acero se obtuvo utilizando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 5000 y un Analizador Elemental LECO con un horno de inducción modelo 516000.

Las mediciones de microdureza fueron efectuadas en un microdureómetro con punta de diamante Shimadzu tipo M75288.

La identificación de algunos tipos de inclusiones y los perfiles de concentración de los elementos aleantes fueron obtenidos en una Microsonda JEOL JXA35 equipada con dos tipos de Espectrómetros de Rayos X : Dispersivo de Energía -técnica EDX- y Dispersivo de Longitud de Onda.

La caracterización de los diferentes tipos de precipitados

fue llevada a cabo mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 200CX, utilizando 200 KV como potencial acelerador. Este microscopio cuenta con un goniómetro de doble inclinación el cual tiene capacidad de giro de $\pm 30^\circ$ en dos direcciones perpendiculares.

II.B PREPARACION DE MUESTRAS.

Se tomaron muestras en forma de rebaba del material del tubo para realizar el análisis químico elemental. En el caso particular del análisis de Carbono, la muestra fue tomada de la zona de falla con el fin de relacionar este resultado con la carburización observada.

Las muestras utilizadas para el estudio metalográfico y para Microanálisis fueron tomadas de la zona donde ocurrió la falla, tanto de la parte gruesa como de la parte más adelgazada de la pared del tubo. Las probetas fueron encapsuladas, desbastadas con lijas de Carburo de Silicio de diferentes grados (220, 320, 500, 800 y 1000) y, finalmente, pulidas con alúmina (Al_2O_3) de hasta una micra.

Las muestras utilizadas para efectuar el estudio realizado mediante Microscopía Electrónica de Transmisión fueron obtenidas a través del siguiente procedimiento: con ayuda de una cortadora de precisión, se tomaron laminillas del tubo y se adelgazaron con lijas de Carburo de Silicio hasta un espesor

0.2 mm aproximadamente; posteriormente, se cortaron secciones de 3 mm de diámetro en forma de disco, las cuales fueron adelgazadas mediante pulido electrolítico utilizando un sistema de doble jet marca Fischione modelo 120-230. El electrolito utilizado para el pulido fue una mezcla de metanol y ácido nítrico (2:1) a una temperatura aproximada de $-30^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

II.C PROCEDIMIENTO.

La microdureza fue medida cada 20 micras en la región de la pared más cercana (150 micras) a la superficie del tubo en contacto con los gases de combustión, y cada 150 micras aproximadamente en el resto de la pared del tubo. Estas mediciones se efectuaron a lo largo de la sección transversal, tanto de la parte más adelgazada como de la parte más gruesa de la pared del tubo. Se utilizó una carga de 100 gramos durante 10 segundos para hacer las indentaciones.

Los perfiles de concentración de Hierro, Cromo, Níquel, Titanio y Carbono fueron obtenidos utilizando el Espectrómetro Dispersivo de Longitud de Onda. Se efectuaron 10 mediciones de la concentración de cada uno de estos elementos a la altura de las marcas de microdureza.

La identificación de las inclusiones observadas en el Microscopio Electrónico de Barrido fue realizada con el Espectróme

tro Dispersivo de Energía.

La identificación y caracterización de las diversas segundas fases observadas en las muestras estudiadas por Microscopía Electrónica de Transmisión fueron efectuadas de la siguiente manera: se tomaron -por lo menos- tres patrones de difracción en orientaciones cristalográficas distintas y a partir de éstos se obtuvo un conjunto de distancias interplanares características de la fase, las cuales fueron utilizadas para comparar con las reportadas en la literatura^{16,17,18} y así identificar dicha fase. Además, se comprobó que los ángulos entre distintas reflexiones satisfacían los requerimientos de la estructura asignada. En el caso de las fases que presentaban una estructura cúbica centrada en las caras, no fue necesario seguir el procedimiento completo, ya que las simetrías de los patrones de difracción de esta estructura son bien conocidas y se encuentran en la literatura.^{18,19}

Esta identificación de fases se complementó obteniendo imágenes de campo claro y campo oscuro, las cuales proporcionaron mayor información sobre éstas.

C

A

P

I

T

U

L

O

III

R E S U L T A D O S

O B T E N I D O S

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios que fueron realizados al material del tubo y que han sido descritos en el capítulo anterior.

III.A RESULTADOS DEL ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL.

La composición del acero resultó ser la siguiente:

elementos	Cr	Ni	Mn	Si	Ti	C	Fe
% en peso	16.91	12.8	1.8	0.75	0.60	0.203	resto

III.B RESULTADOS DEL ESTUDIO METALOGRAFICO Y DE MICROANALISIS.

En las figuras 6a y 6b pueden observarse los depósitos formados en las superficies del tubo del lado de los gases y del lado del vapor, respectivamente; en ellas se aprecia la diferencia en el espesor de ambos depósitos. En la figura 6b se advierte la presencia de grietas a través de la costra del lado del vapor, las cuales alcanzan a penetrar hasta el material del tubo.

Las figuras 7 y 8 muestran los resultados del estudio de micro dureza, el cual reveló que hay un aumento notable de ésta en la zona cercana a la superficie de la pared del tubo en contacto con los gases, respecto a la medida en el resto de

la pared del tubo, en donde presenta un valor prácticamente constante de 180 Vickers aproximadamente. Esta diferencia relativa en dureza se observó tanto en las probetas tomadas de la parte más delgada como en las tomadas de la parte más gruesa del tubo. Sin embargo, el aumento de microdureza fue mayor en las probetas tomadas de la parte más delgada. Tal aumento en la microdureza puede ser apreciado en las figuras 9a y 9b, las cuales son imágenes de electrones secundarios de las marcas de dureza hechas en las secciones transversales de la parte más gruesa y de la más delgada del tubo, respectivamente.

El estudio de inclusiones de probetas pulidas llevado a cabo mediante la técnica EDX, reveló que las observadas en el Microscopio Electrónico de Barrido eran de dos tipos: unas cuyo espectro de rayos X mostró únicamente Titanio (figura 10a) y que constitúan la gran mayoría de las observadas, y otras cuyo espectro mostró Azufre y Titanio (figura 10b). En la figura 11 se muestran cuatro inclusiones conteniendo Titanio. La figura 11a corresponde al mapeo de rayos X característicos de Titanio y la figura 11b es la imagen de electrones secundarios de las inclusiones. En la figura 12 se presenta una inclusión que contiene Azufre y Titanio. Las figuras 12a y 12b son los mapeos de Azufre y Titanio respectivamente, y la figura 12c es la imagen de electrones secundarios.

Se atacó con el reactivo Vilella durante dos minutos la sec-

ción transversal de una probeta tomada de la zona del tubo donde ocurrió la falla, es decir, de la parte más delgada de la pared del tubo. Se observó que únicamente se revelaban los granos cercanos a la superficie del tubo en contacto con los gases (figura 13b), mientras que el resto de la superficie no mostró ningún ataque (figura 13a).

Las figuras 8 y 14 muestran los resultados del estudio de Microanálisis realizado en una de las zonas más adelgazadas. En la figura 8 se presenta el perfil de concentración de Carbono y en la figura 14, los correspondientes a Fe, Cr, Ni y Ti.

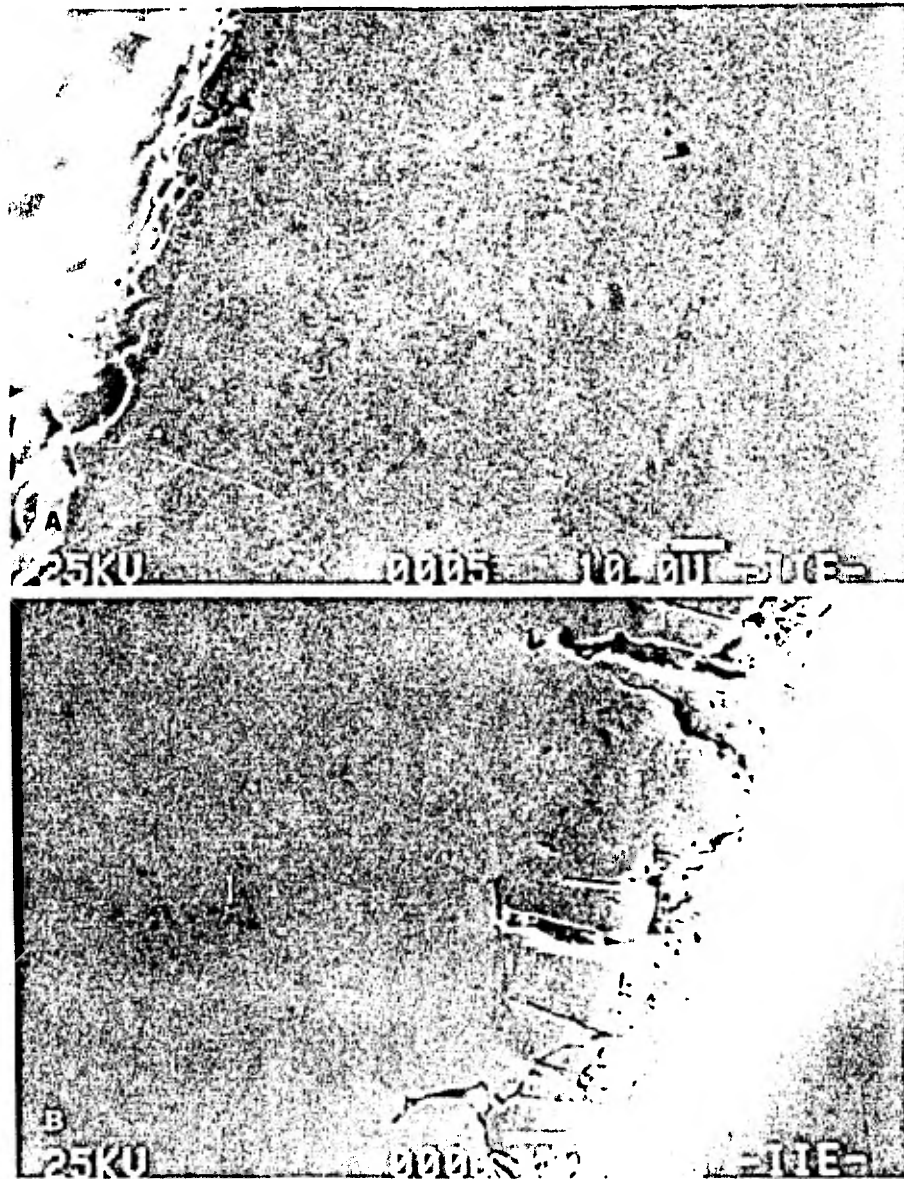


Figura 6. Depósitos formados en el tubo. A) del lado de los gases de combustión. B) del lado del vapor.

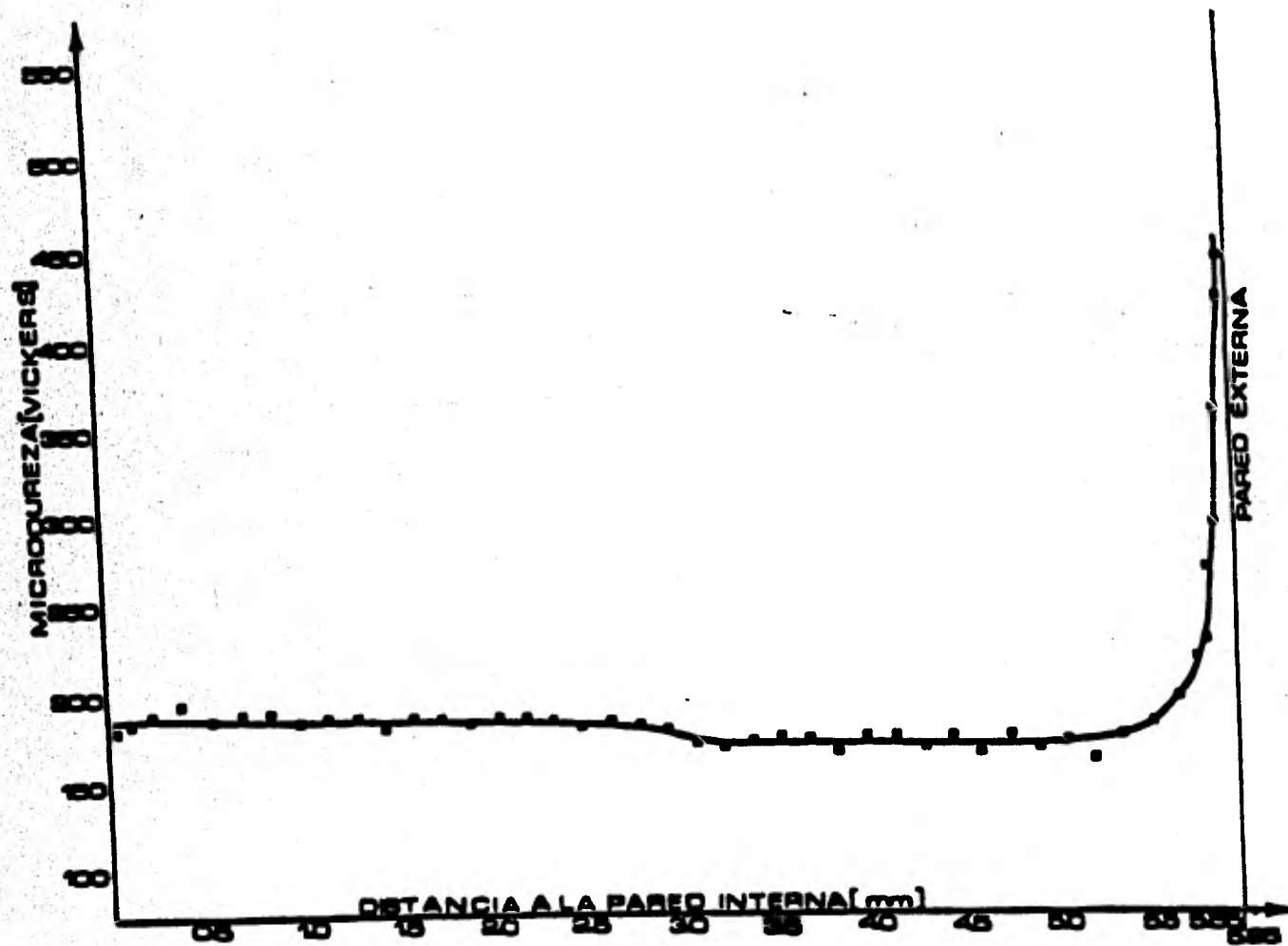


FIGURA 7. Valores de microdureza a través de la pared del tubo, en la parte gruesa del mismo.

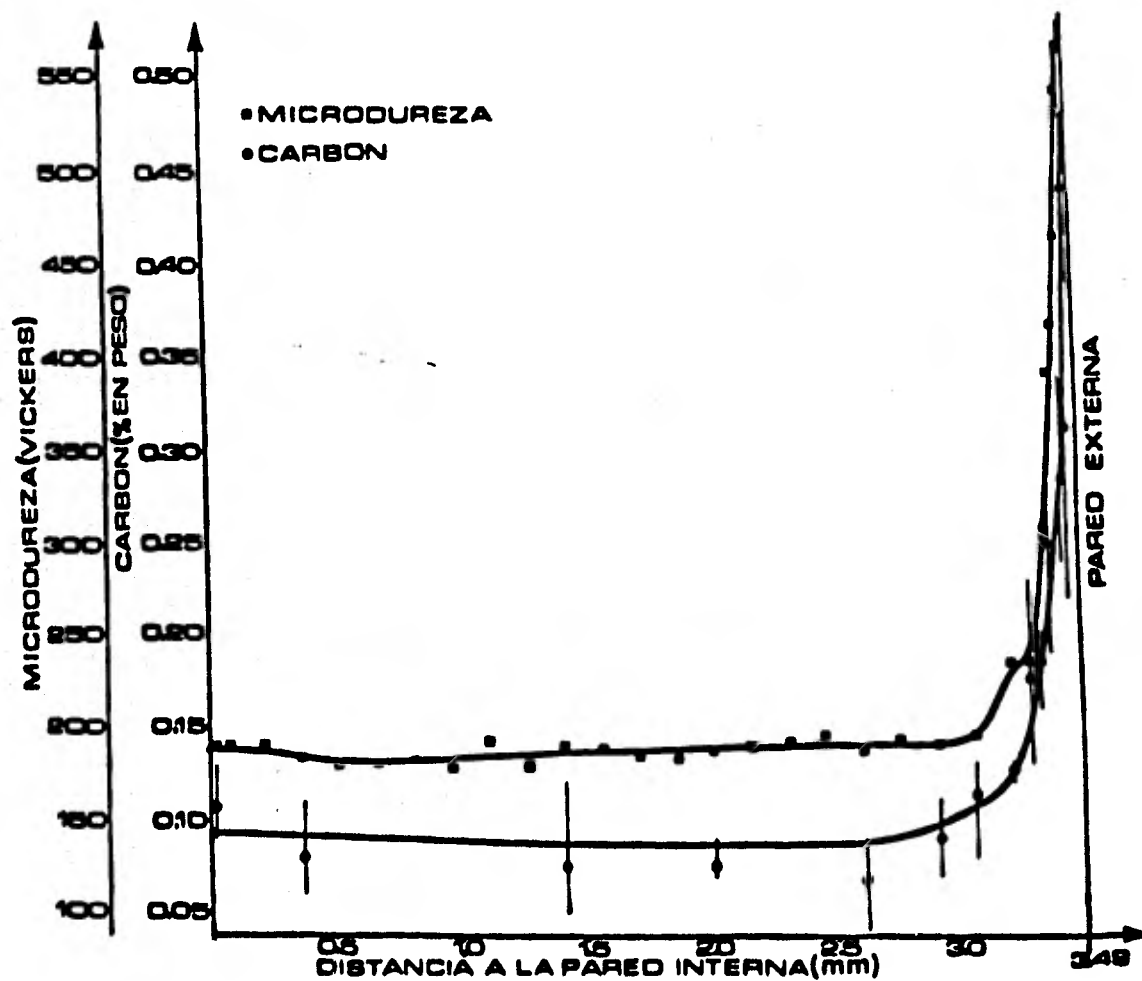


Figura 8. Valores de microdureza y perfil de concentración de Carbono a través de la parte delgada de la pared del tubo.

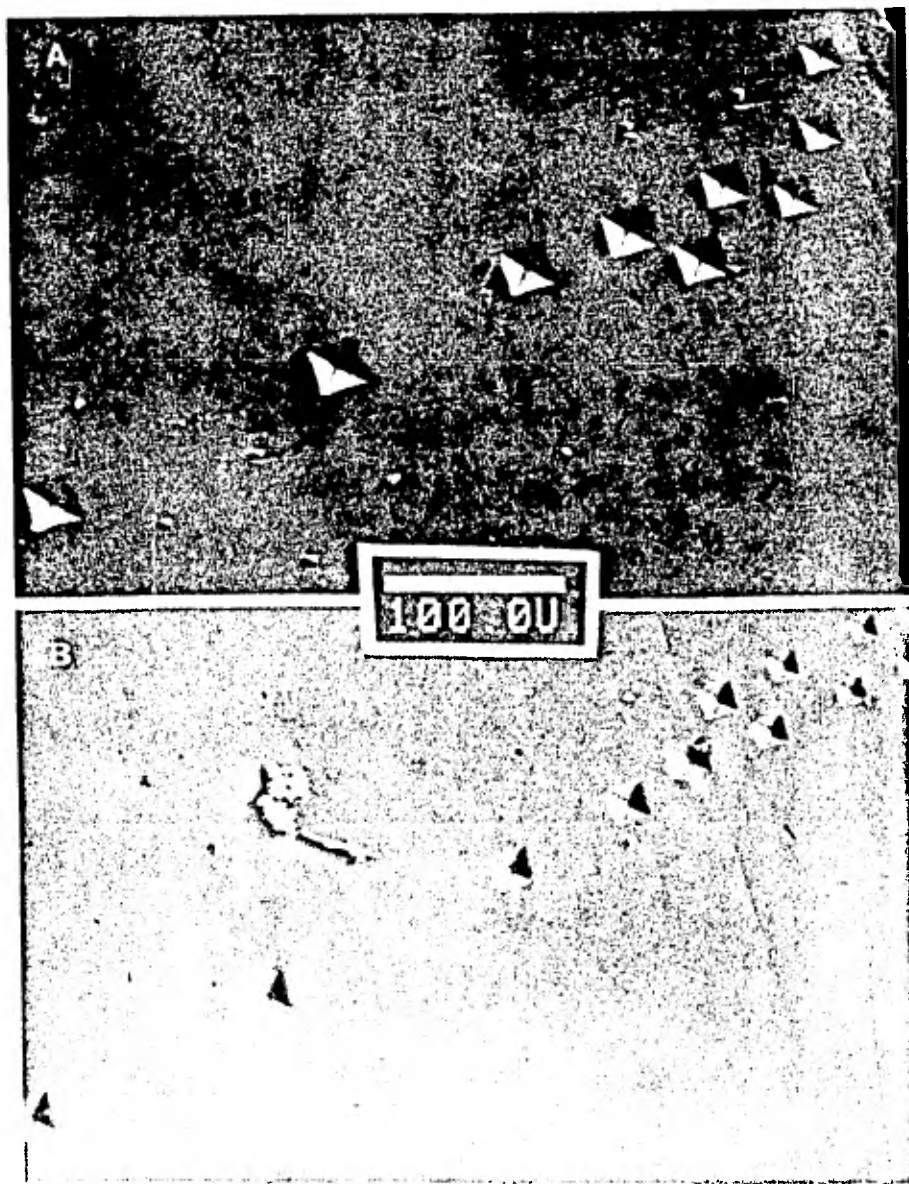


Figura 9. Marcas hechas por un indentador con punta de diamante. Es evidente el aumento de dureza al aproximarse a la orilla del lado de los gases. A) parte gruesa B) parte delgada de la pared del tubo.

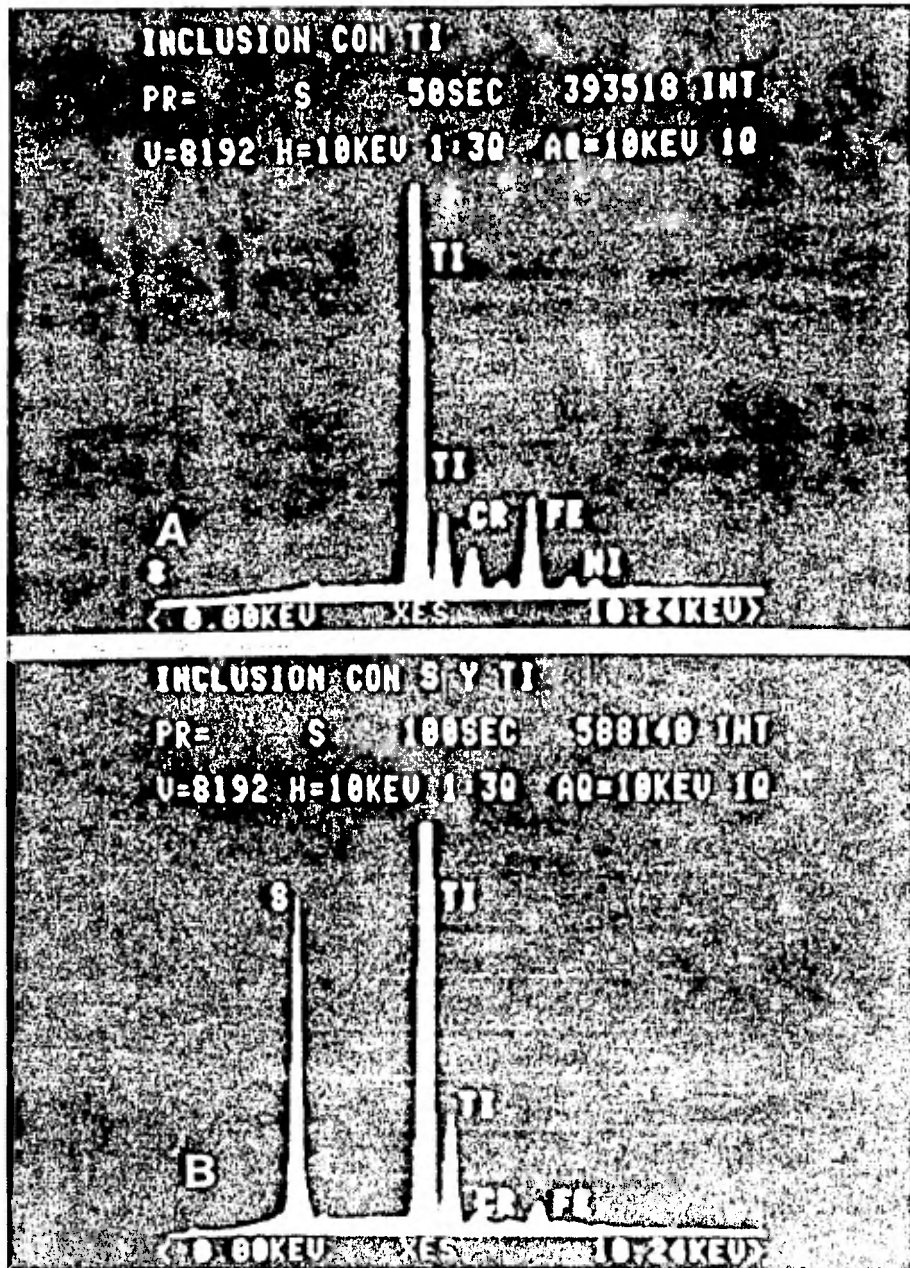


Figura 10. Espectros de Rayos X obtenidos mediante la técnica EDX. A) Inclusión de Carburo de Titanio. B) Inclusión de Sulfuro de Titanio.

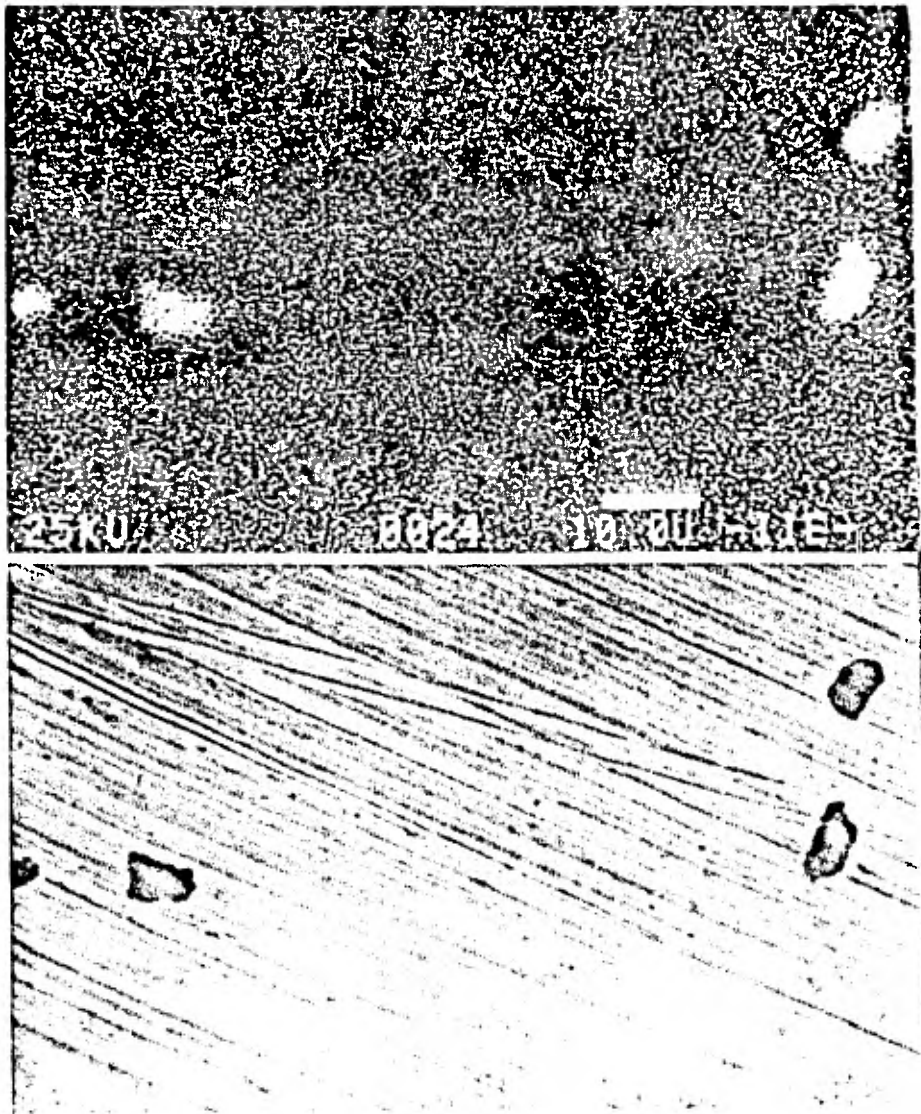


Figura 11. Inclusiones cuyo espectro de Rayos X mostr6 Titanio. A) Mapeo de Titanio B) Imagen de electrones secundarios.

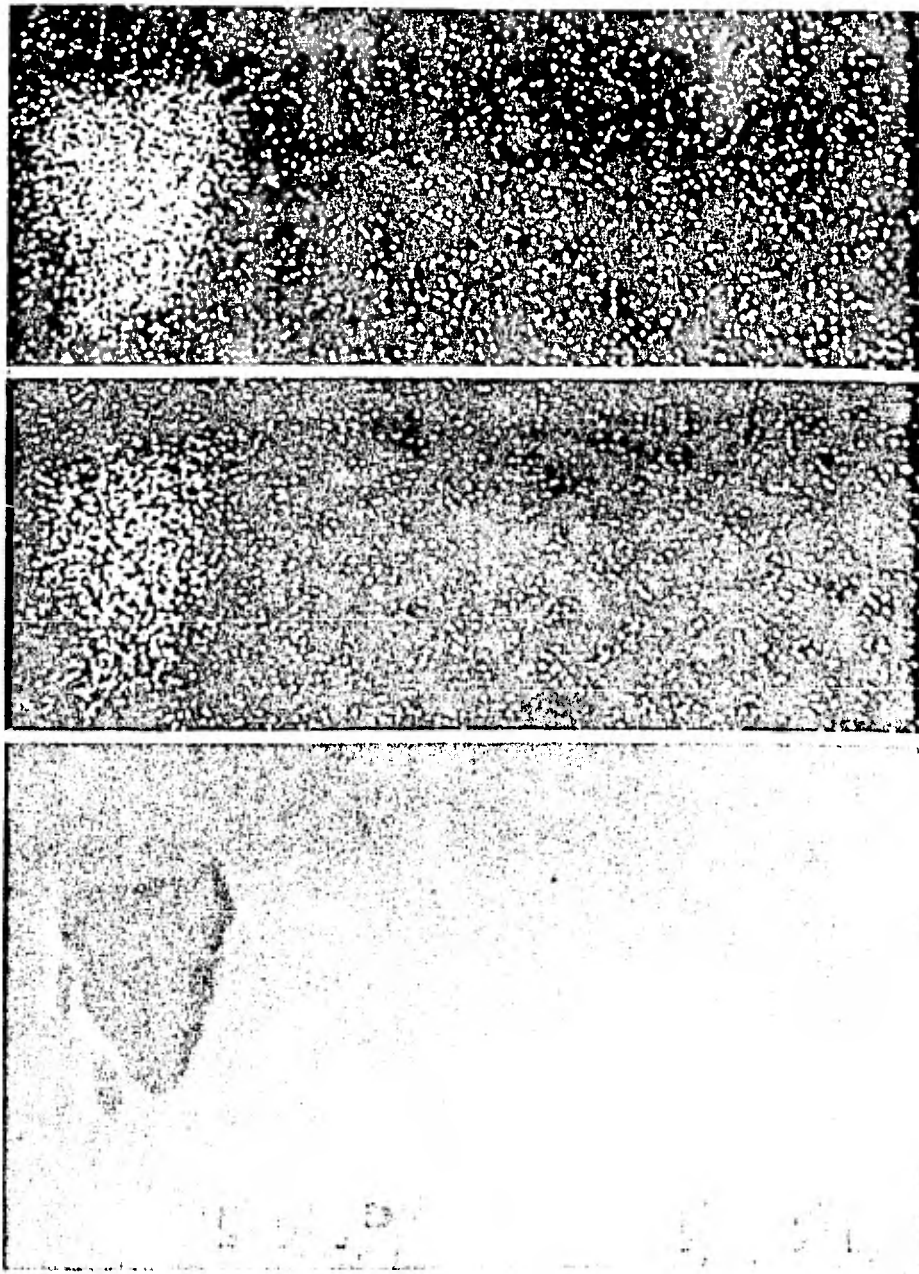


Figura 12. Inclusión cuyo espectro de Rayos X mostró Azufre y Titanio. A) Mapeo de Ti B) Mapeo de Azufre. C) Imagen de electrones secundarios.

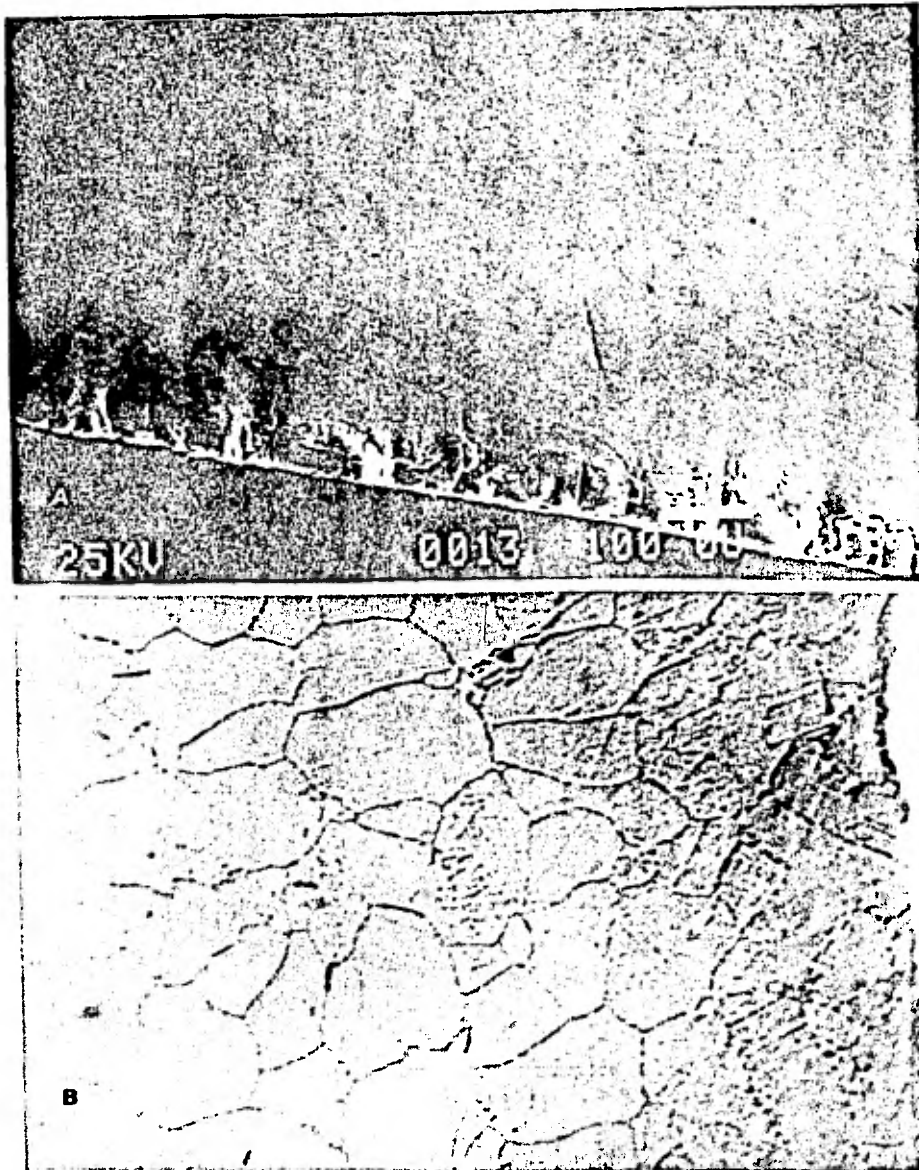


Figura 13. Superficies pulidas y atacadas con Vi lella por dos minutos. A) Superficie del lado del vapor. B) Superficie del lado de los gases de combustión.

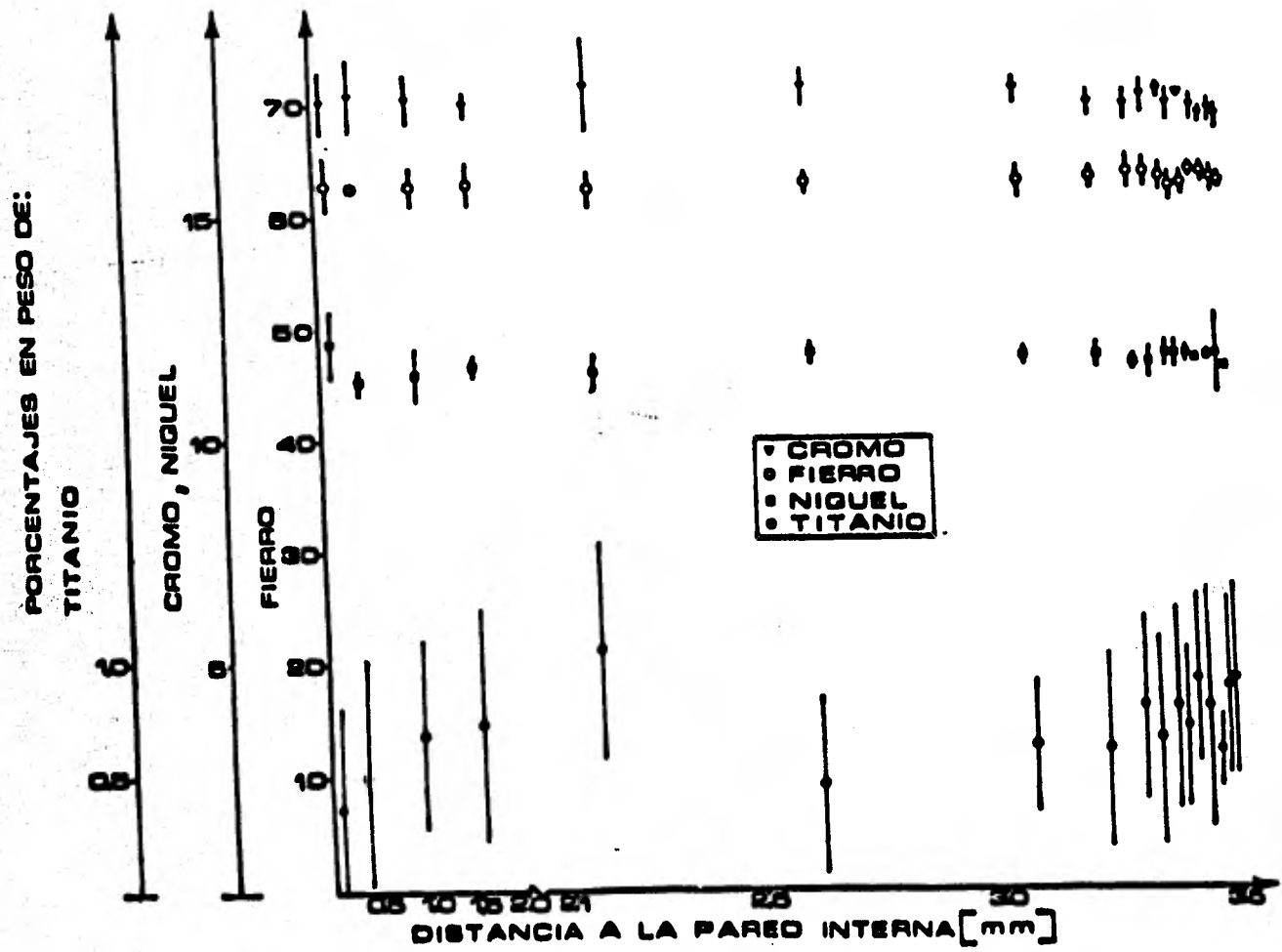


FIGURA 14. Perfil de concentración de Cromo, Hierro, Niquel y Titanio a través de la parte más delgada de la pared del tubo.

III.C RESULTADOS DEL ESTUDIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

Para este estudio se tomaron probetas de tres regiones de la pared del tubo. Estas regiones se caracterizaron por lo siguiente:

Región 1: Parte media de la pared del tubo (ver figura 4b).

Región 2: Región cercana a la superficie del lado de los gases en la cual se observaron los precipitados del tipo $M_{23}C_6$.

Región 3: Región cercana a la superficie del lado de los gases en la cual no se observaron los precipitados $M_{23}C_6$.

Es evidente que la definición de las regiones 2 y 3 no es precisa y se debe al método que se siguió para preparar las muestras. Sin embargo, en base a los resultados de microdureza y microanálisis, es posible afirmar que la región 2 no se extiende más de 200 micras desde la superficie del tubo del lado de los gases, y que la región 3 se encuentra a partir de una distancia aproximada de 250 micras de dicha superficie.

Se observó que la matriz de austenita tenía una estructura cúbica centrada en las caras con un parámetro de la red medido de aproximadamente:

$$a = 3.63 \pm 0.06 \text{ \AA}$$

III.C.1. PRECIPITACION DE CARBUROS DEL TIPO MC.

Salvo pocas excepciones (como se mostrará en el punto III.C.2) este tipo de precipitación sólo se observó fuera de las zonas de precipitación de los carburos $M_{23}C_6$.

Los carburos MC observados mostraron una estructura cúbica tipo NaCl (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) con un parámetro de la red medido de aproximadamente:

$$a = 4.36 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

III.C.1.a PRECIPITACION DE MC EN EL INTERIOR DE LOS GRANOS.

La mayoría de los precipitados observados se mostraron en una orientación cubo a cubo con la matriz. Esto pudo ser documentado con patrones de difracción como los mostrados en las figuras 15 y 16; con el fin de documentar las reflexiones satélite que se pueden observar en estas figuras, se hicieron campos oscuros utilizando las reflexiones mostradas en la figura 15c. Las imágenes de campo oscuro obtenidas se muestran en la figura 17.

Pudo notarse que los precipitados con dimensiones máximas mayores a aproximadamente 2000 \AA no estaban orientados cubo a cubo con la matriz, mientras que aquellos con dimensiones menores a esa cantidad sí lo estaban.

En la figura 18 puede observarse precipitación en dislocaciones. Todos estos precipitados mostraron una orientación cubo a cubo con la matriz. El precipitado más grande en estas figuras tiene dimensiones aproximadas de 1500 Å.

La figura 19 muestra precipitación en fallas de apilamiento. Estos precipitados también están orientados cubo a cubo con la matriz. El precipitado más grande tiene dimensiones aproximadas a 400 Å. En la figura 19d pueden apreciarse además franjas de Moiré.

La figura 20 presenta un precipitado que se observó un poco desorientado con respecto a la matriz, ya que los ejes de zona $\langle 211 \rangle$ del precipitado y de la matriz están aproximadamente paralelos como se muestra en la figura 20c. Sin embargo, alrededor del eje de zona $\langle 110 \rangle$ se encuentran rotados un ángulo de 70° aproximadamente (figura 20d). Un aspecto interesante de este precipitado es que el campo oscuro realizado con la reflexión que se muestra encerrada en un pequeño círculo en la figura 20d, mostró que ésta proviene de los alrededores del precipitado -como se muestra en la figura 20b- lo cual sugiere que existe una fase intermedia entre el precipitado y la matriz.

En la figura 21 se muestran cuatro precipitados; las figuras 21a y 21c son las imágenes de campo claro y de campo oscuro de un mismo precipitado en distintas orientaciones. Las imá

genes de campo claro y campo oscuro presentadas en las figuras 21e y 21f son de un mismo precipitado, pero en la misma orientación. Este último precipitado fue el único de los cuatro mostrados en esta figura que se encontró orientado cubo a cubo con la matriz y tiene dimensiones máximas de 1300 \AA aproximadamente.

En la figura 22 se muestran algunos precipitados que se encuentran cercanos a fallas de apilamiento, lo cual sugiere que puede existir algún tipo de interacción entre ambos.

III.C.1.b PRECIPITACION DE MC EN LIMITES DE GRANO.

En la figura 23 aparecen patrones de difracción típicos de Carburos del tipo MC. El contraste presentado por los precipitados fue diferente de acuerdo con su orientación. En las figuras 24 y 25c se muestra un precipitado en tres orientaciones diferentes. En estas figuras puede verse la presencia de dislocaciones interfaciales entre el precipitado y la matriz. En la figura 25 se muestran diversos precipitados en límites de grano.

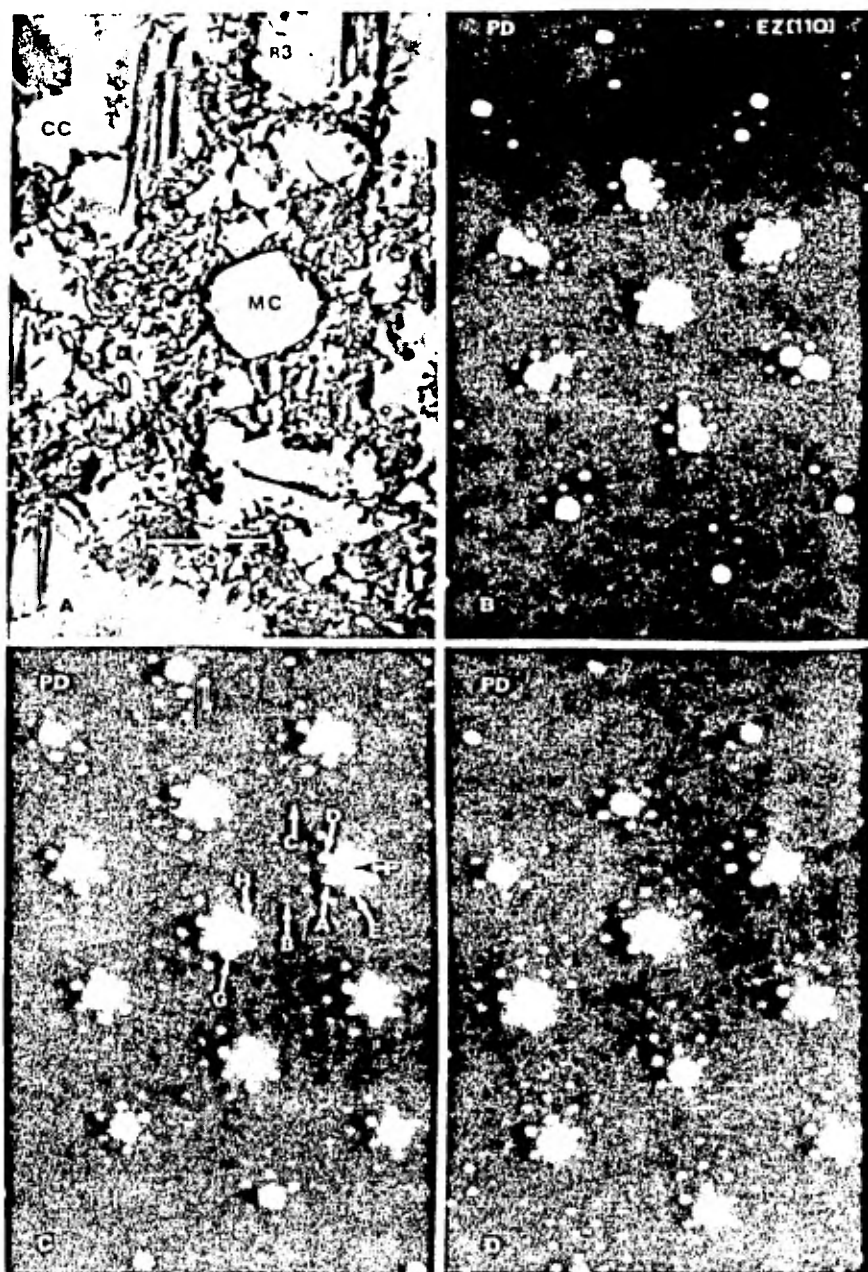


Figura 15. Precipitados del tipo MC. A) Campo Claro B) y C) Patrones de difracción en la misma orientación, del precipitado grande y de los dos pequeños respectivamente. D) Patrón de difracción de los precipitados pequeños con un ligero cambio en la orientación, mostrando puntos producidos por doble difracción.

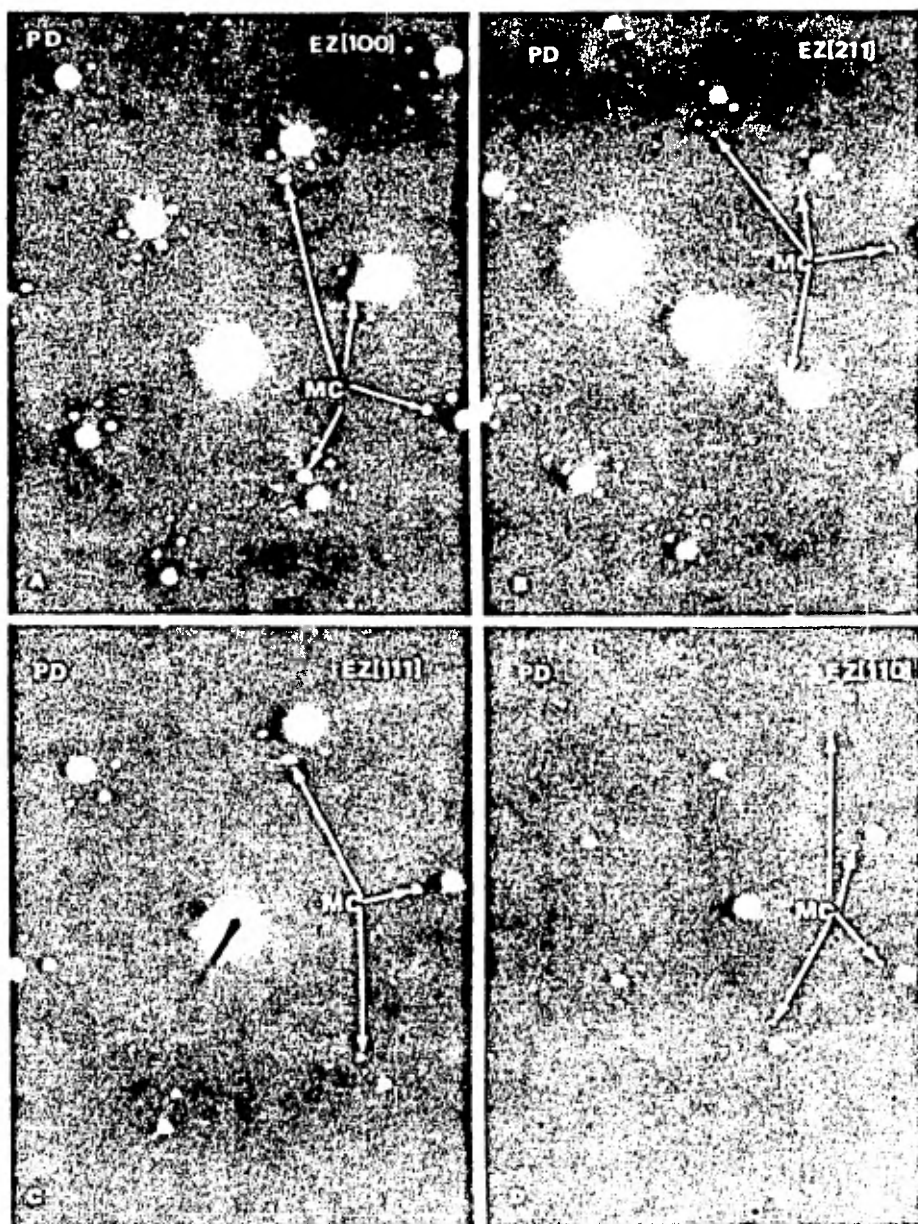


Figura 16. Patrones de difracción, en distintas orientaciones, obtenidos de los precipitados del tipo MC (nótese la orientación cubo a cubo con la matriz).

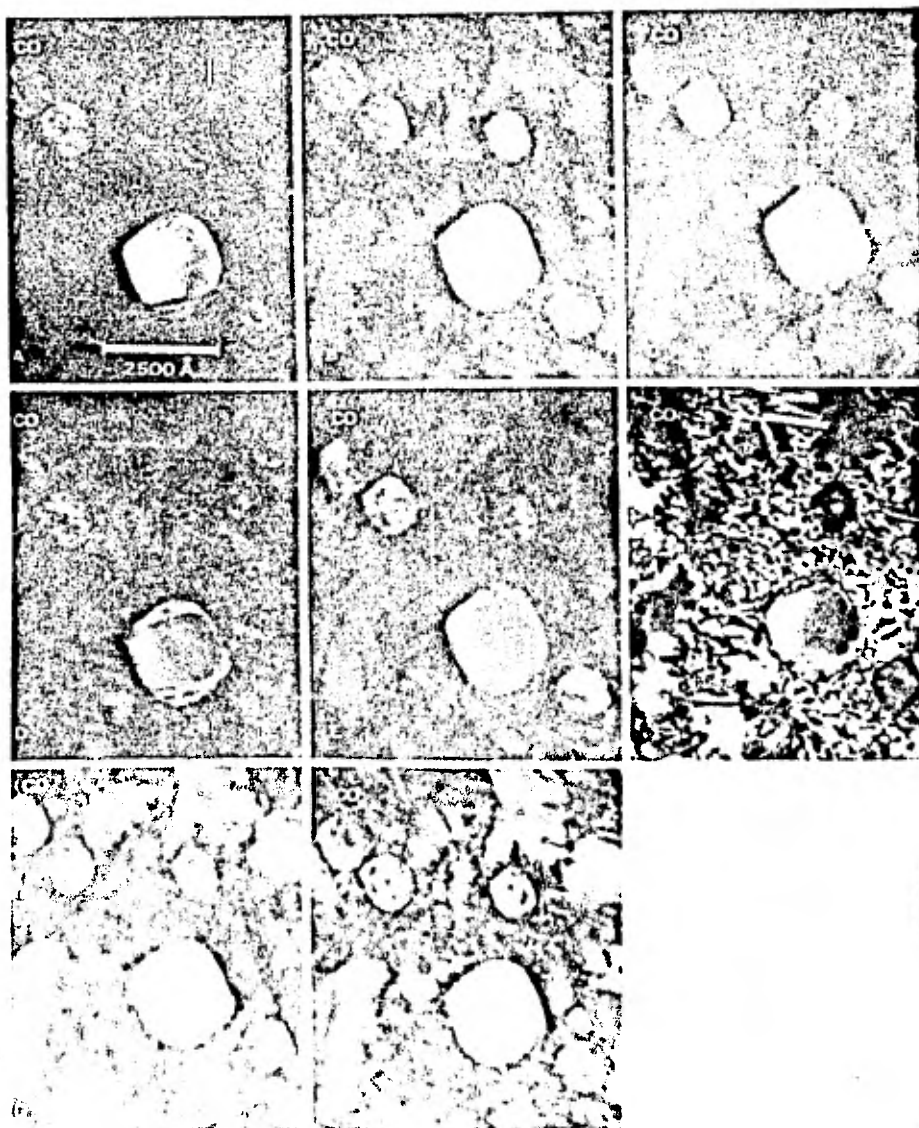


Figura 17. Imágenes de campo oscuro obtenidas utilizando las reflexiones indicadas en la figura 15c con las letras A-H.

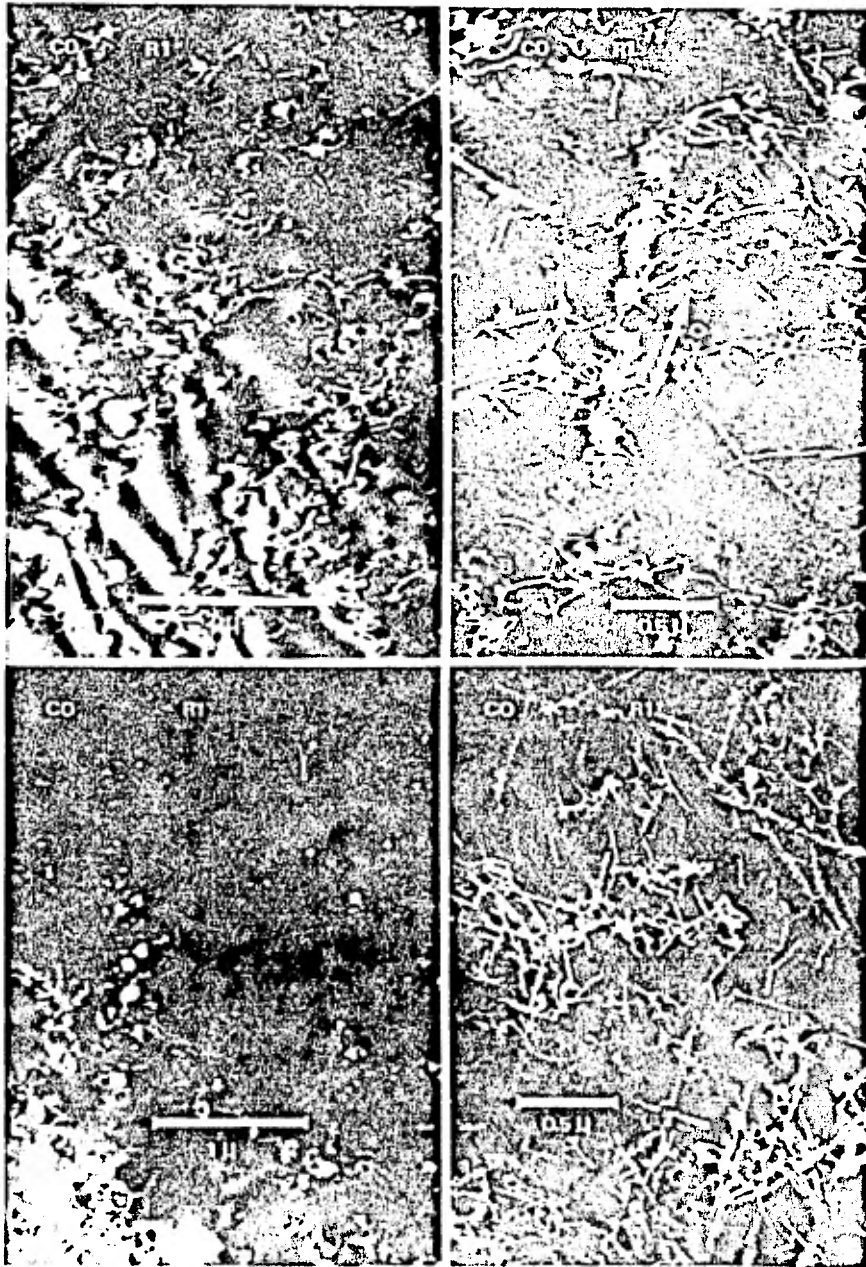


Figura 18. Imágenes de campo oscuro mostrando precipitación en dislocaciones.

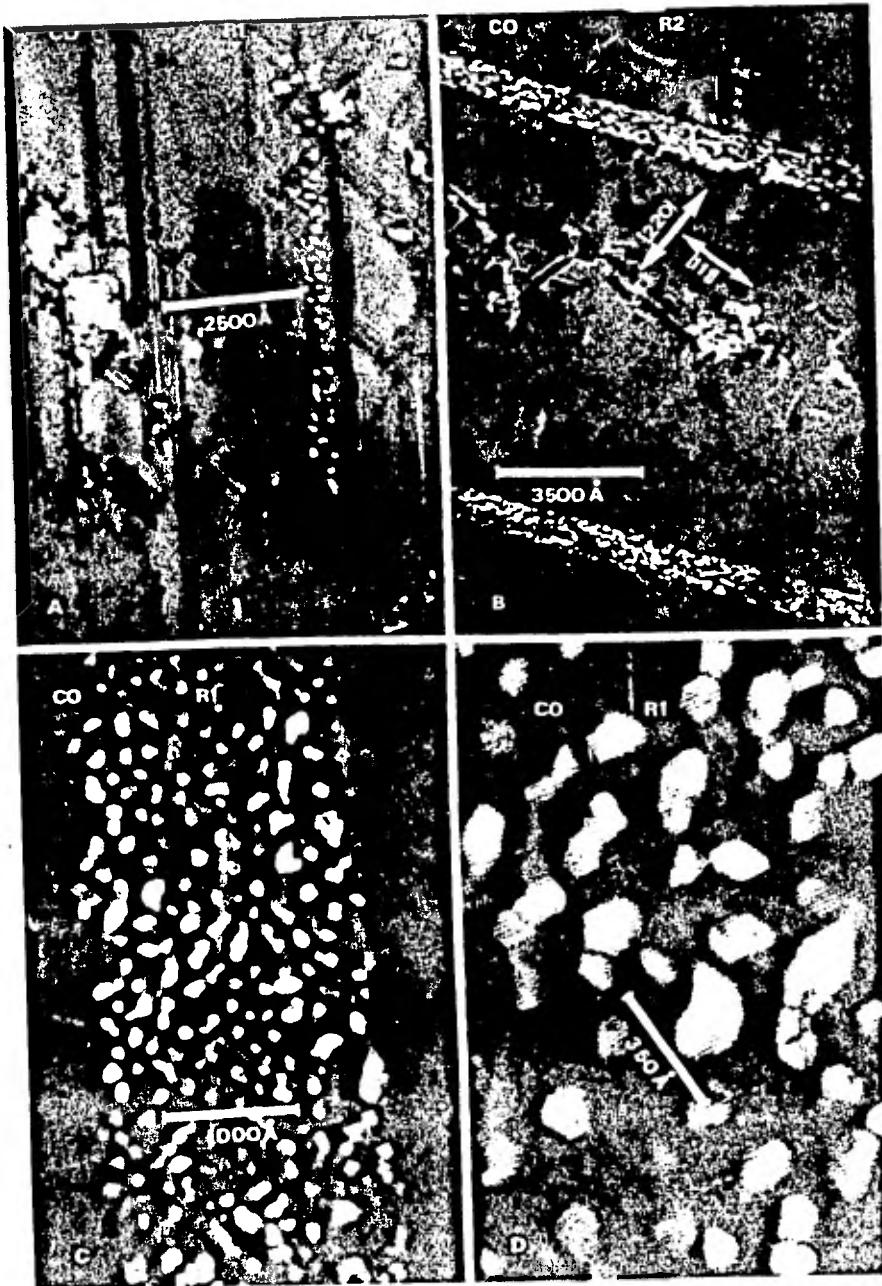


Figura 19. Imágenes de campo oscuro mostrando precipitación en fallas de apilamiento. (D es una amplificación de C).

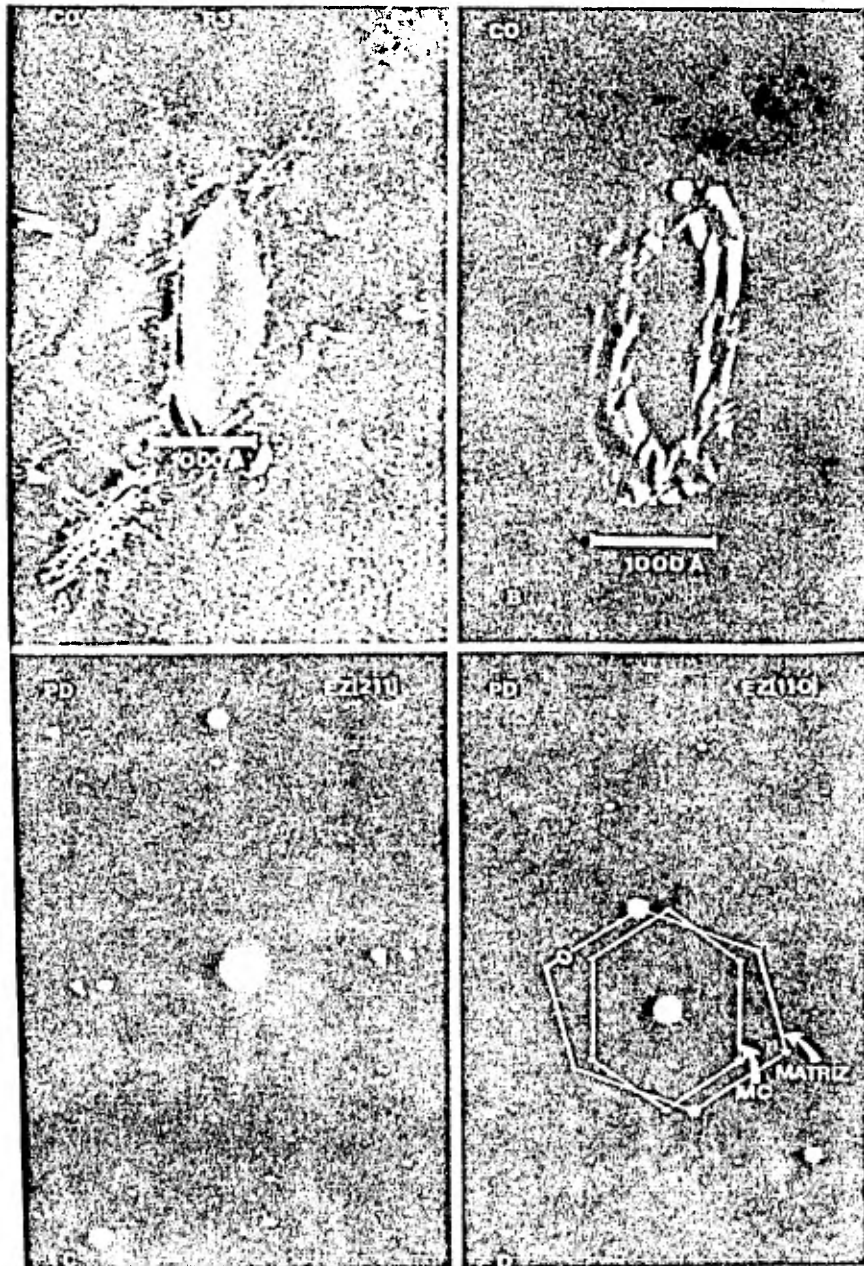


Figura 2Q. Precipitado del tipo MC. B) Campo oscuro con la reflexión indicada con un círculo en D).



Figura 21. Precipitación de MC en el interior de los granos. A y C: un mismo precipitado en orientaciones diferentes. B y D muestran dos carburos MC distintos. E y F corresponden a las imágenes de campo oscuro y campo claro, respectivamente, de un mismo precipitado en la misma orientación.

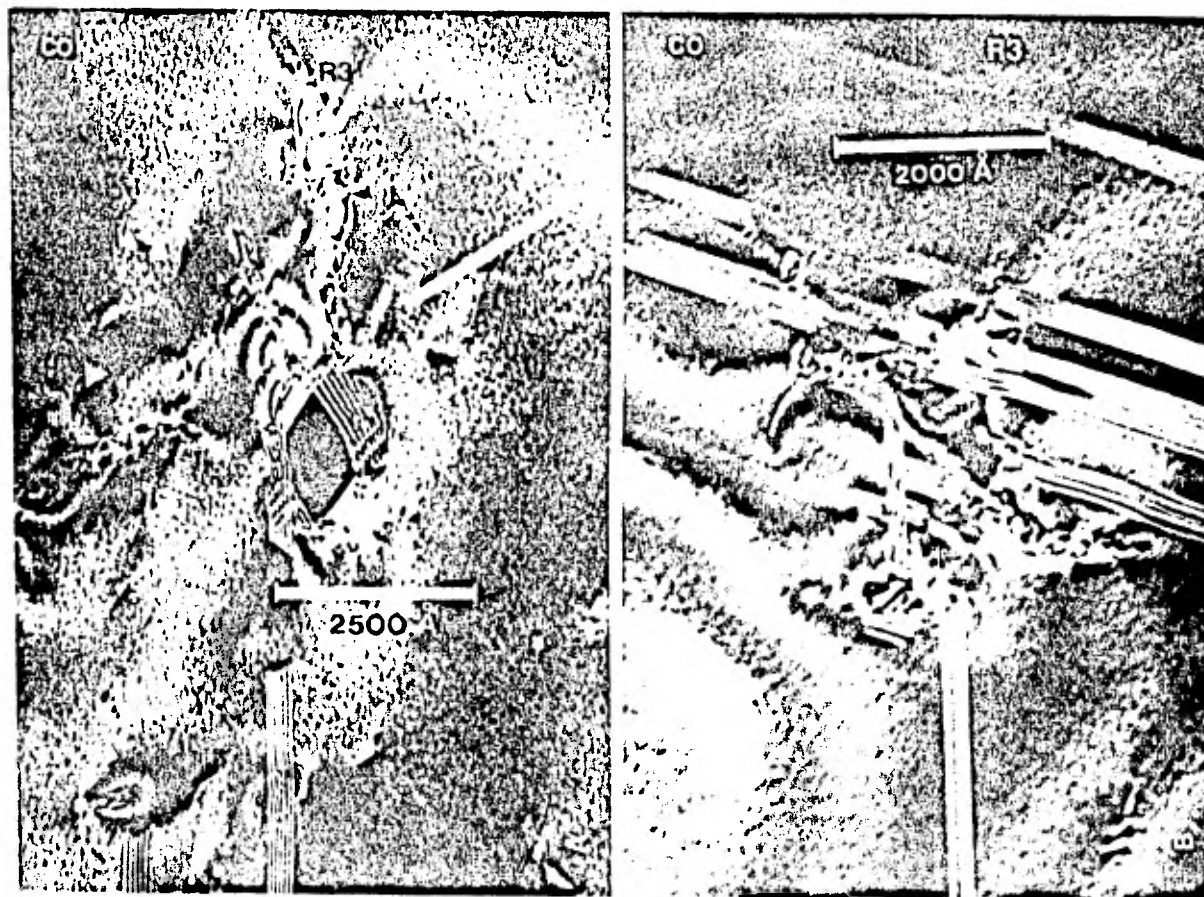


Figura 22. Precipitados del tipo MC cercanos a fallas de apilamiento.

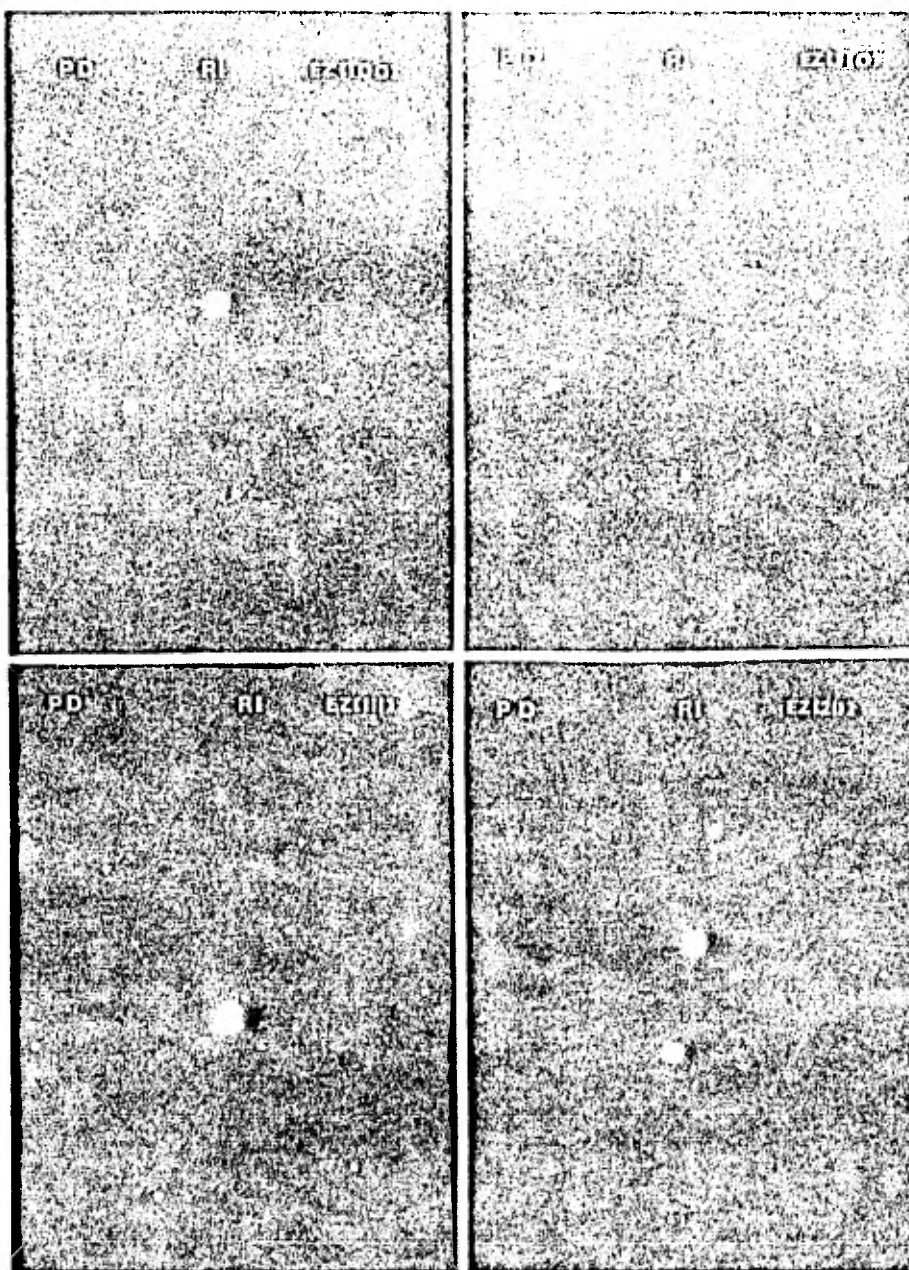


Figura 23. Patrones de difracción obtenidos de precipitados del tipo MC en límites de grano.

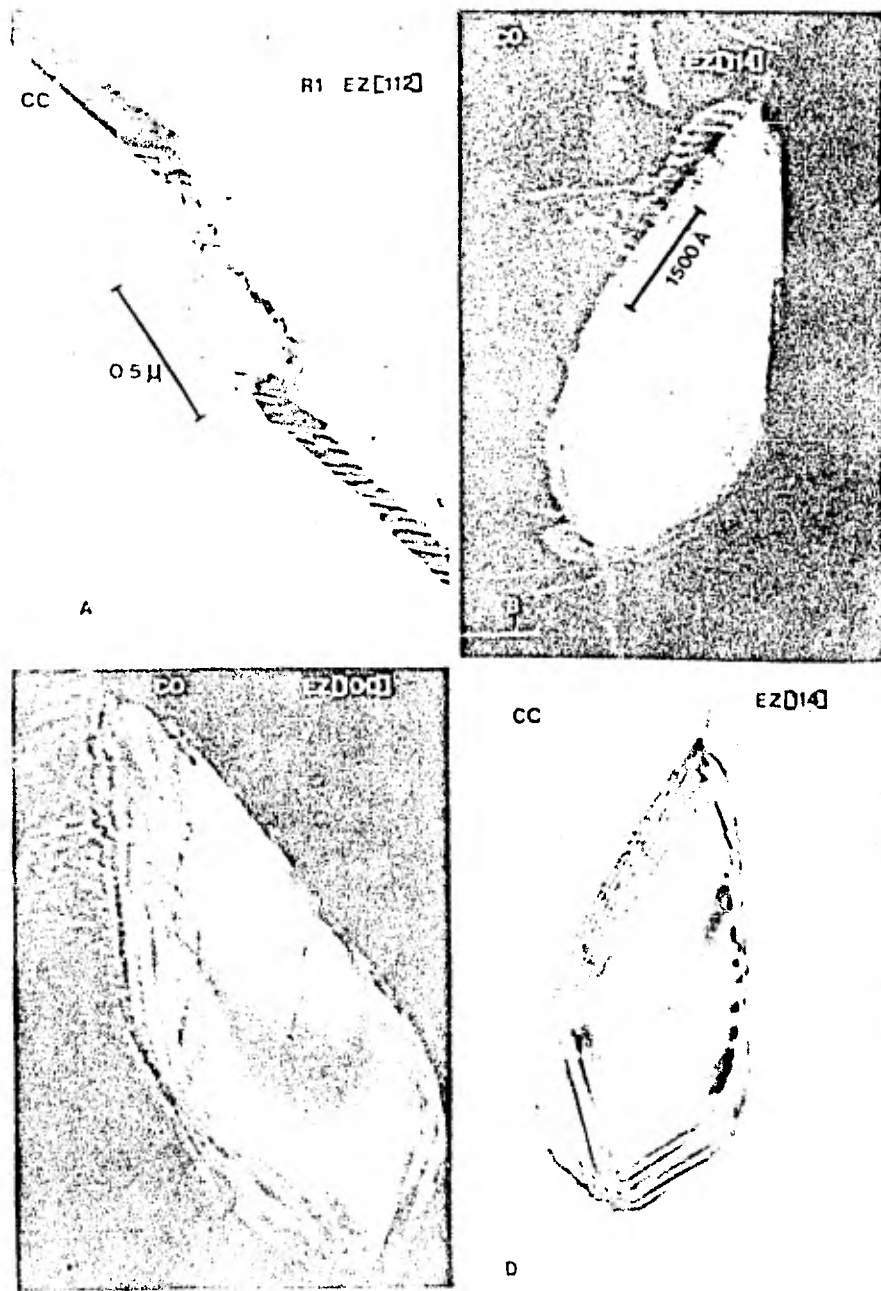


Figura 24. Diversos contrastes de un precipitado del tipo MC en un límite de grano.

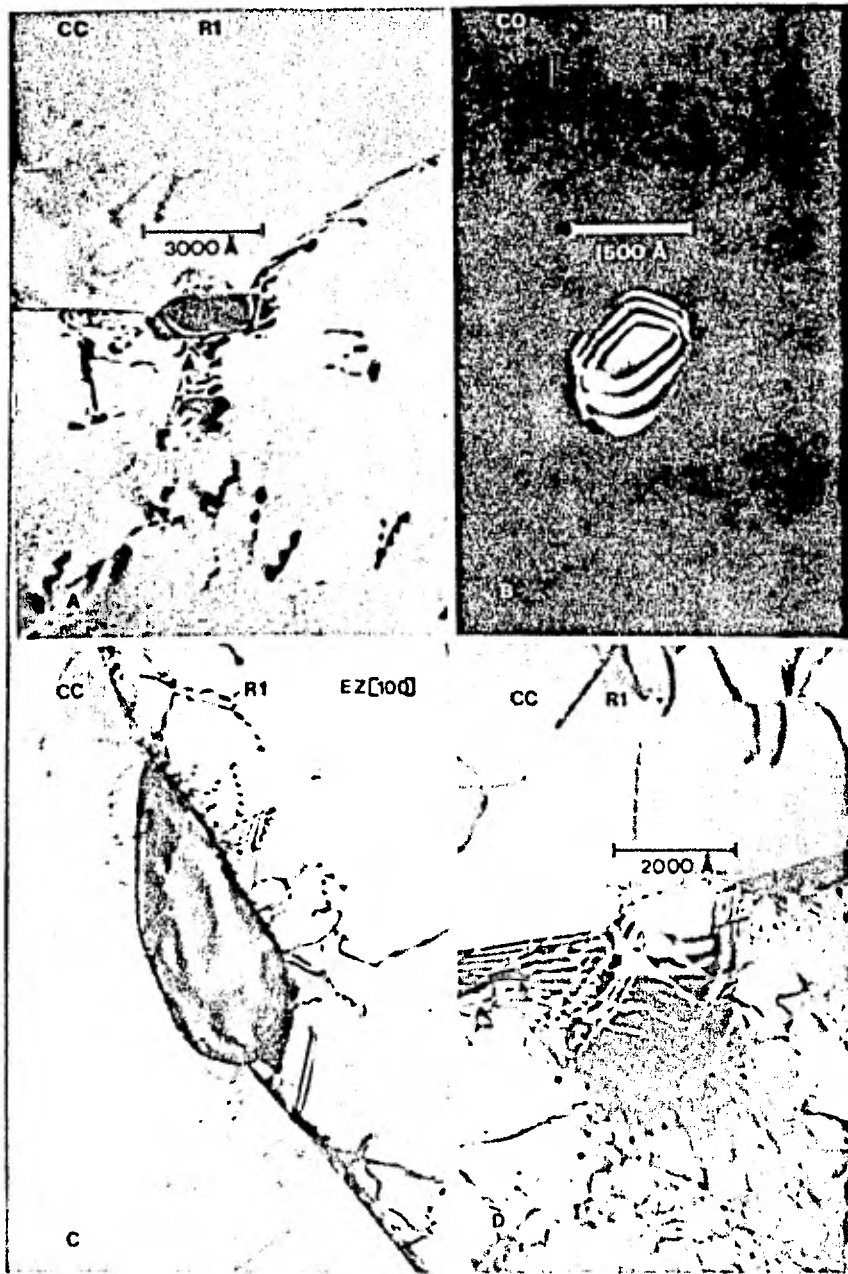


Figura 25. Cuatro precipitados del tipo MC en límites de grano.

III.C.2 PRECIPITACION DE CARBUROS DEL TIPO $M_{23}C_6$.

Este tipo de precipitación sólo se observó en regiones muy cercanas a la superficie del tubo en contacto con los gases de combustión. Los precipitados del tipo $M_{23}C_6$ mostraron una estructura cúbica tipo NaCl (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) y se encontraron siempre en orientación cubo a cubo con la matriz, como puede ser observado en sus patrones de difracción presentados en las figuras 26 y 27. El parámetro de la red medido fue de aproximadamente:

$$a = 10.86 \pm 0.23 \text{ \AA}$$

En la figura 27b se aprecia una región en la cual hay una pequeña zona sin precipitados. El patrón de difracción de esa zona (figura 27a) muestra únicamente las reflexiones de la matriz, sin embargo, en el patrón de difracción de la región adyacente (figura 27c) aparecen las reflexiones correspondientes al carburo $M_{23}C_6$.

En la figura 28 se muestran diversos contrastes presentados por precipitados de este tipo; el tamaño promedio aproximado de éstos es de 800 \AA , mientras que en algunas zonas en las que se observó una alta densidad de precipitados (figura 29a) se encontró que alcanzaban dimensiones del orden de los 3000 \AA .

En la figura 29b se presentan precipitados $M_{23}C_6$ de forma irregular rodeando a una fase distinta. La documentación de

una de estas fases internas reveló que se trata de carburos del tipo MC (figura 29c) con una orientación distinta a la de la matriz, mientras que la fase $M_{23}C_6$ se observó orientada cubo a cubo con la matriz.

En la figura 30 se muestra precipitación de carburos $M_{23}C_6$ en límites de grano. La figura 30a es una amplificación de la 30b.

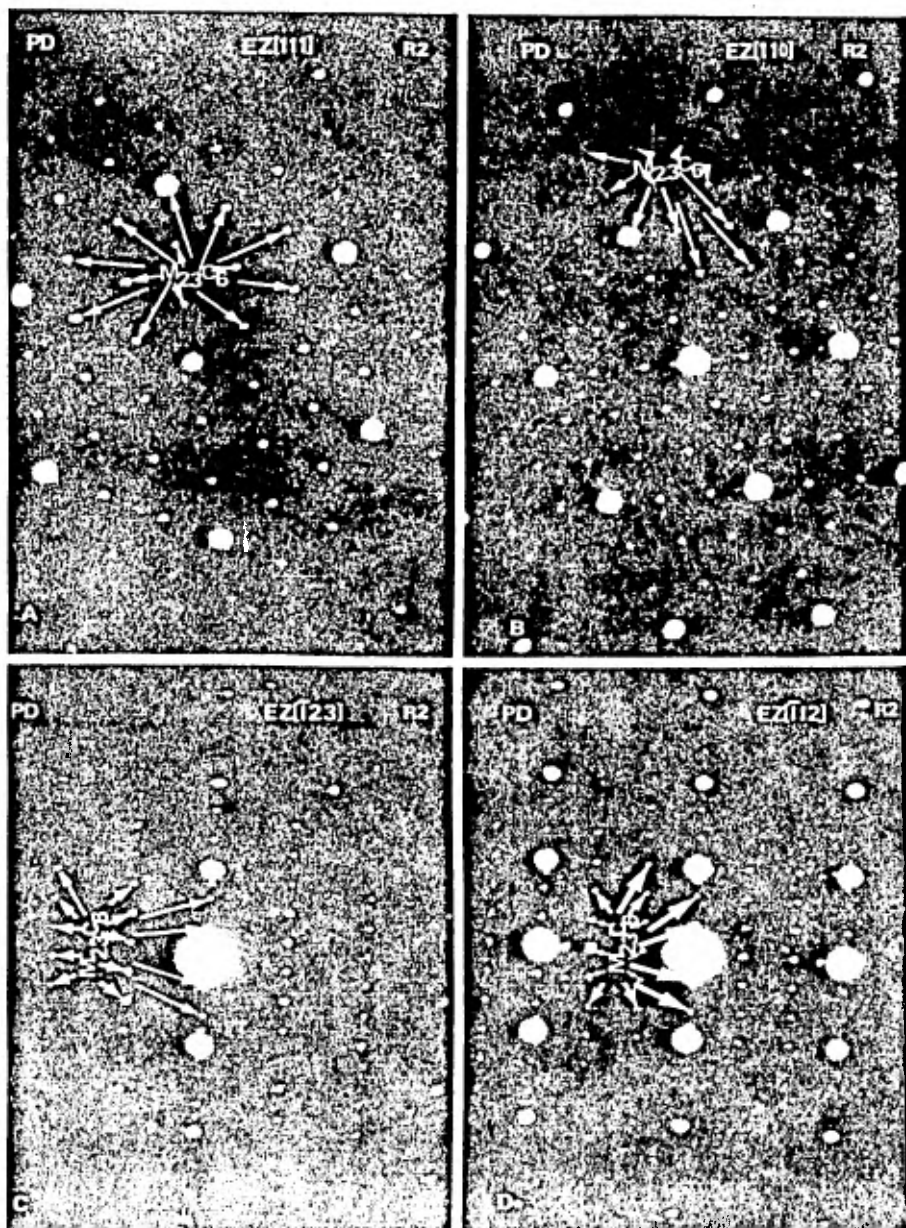


Figura 26. Patrones de difracción obtenidos de precipitados del tipo $M_{23}C_6$.

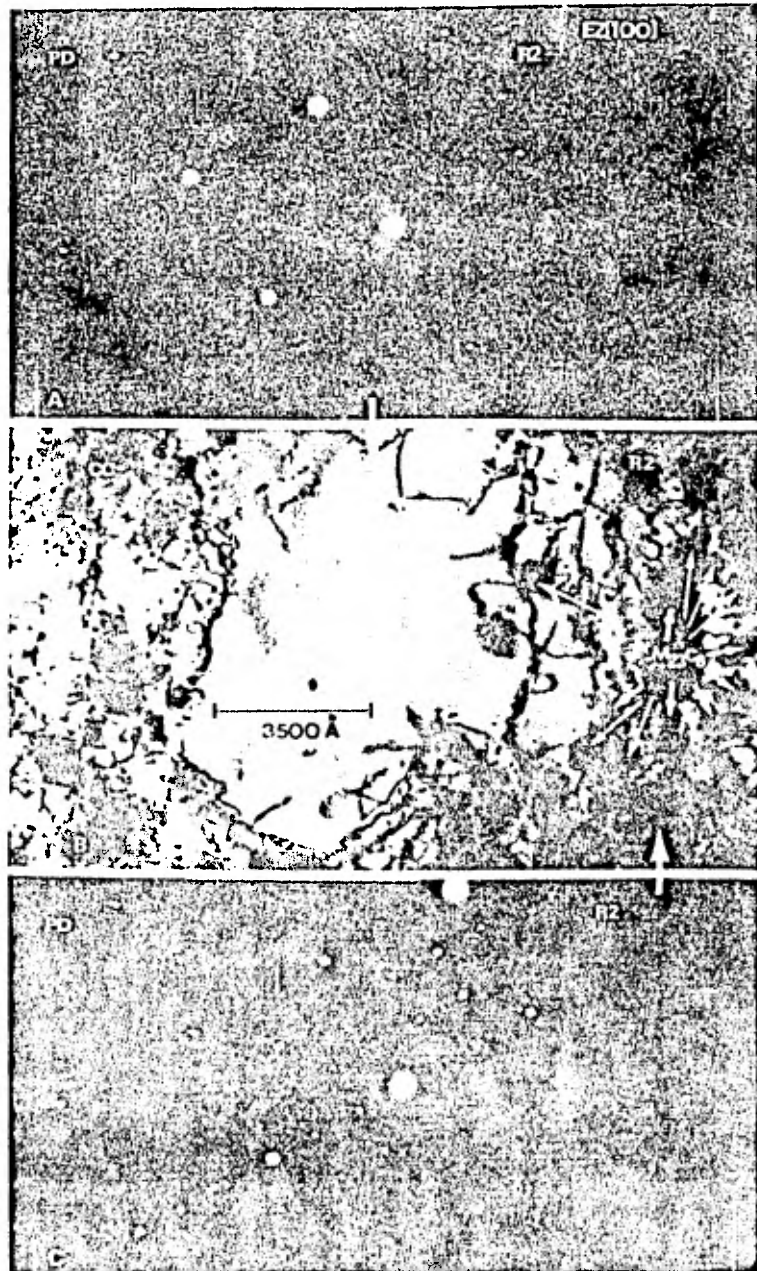


Figura 27. Precipitados del tipo $M_{23}C_6$. A) Patrón de difracción de la zona libre de precipitados. B) Patrón de difracción de la zona de precipitación.

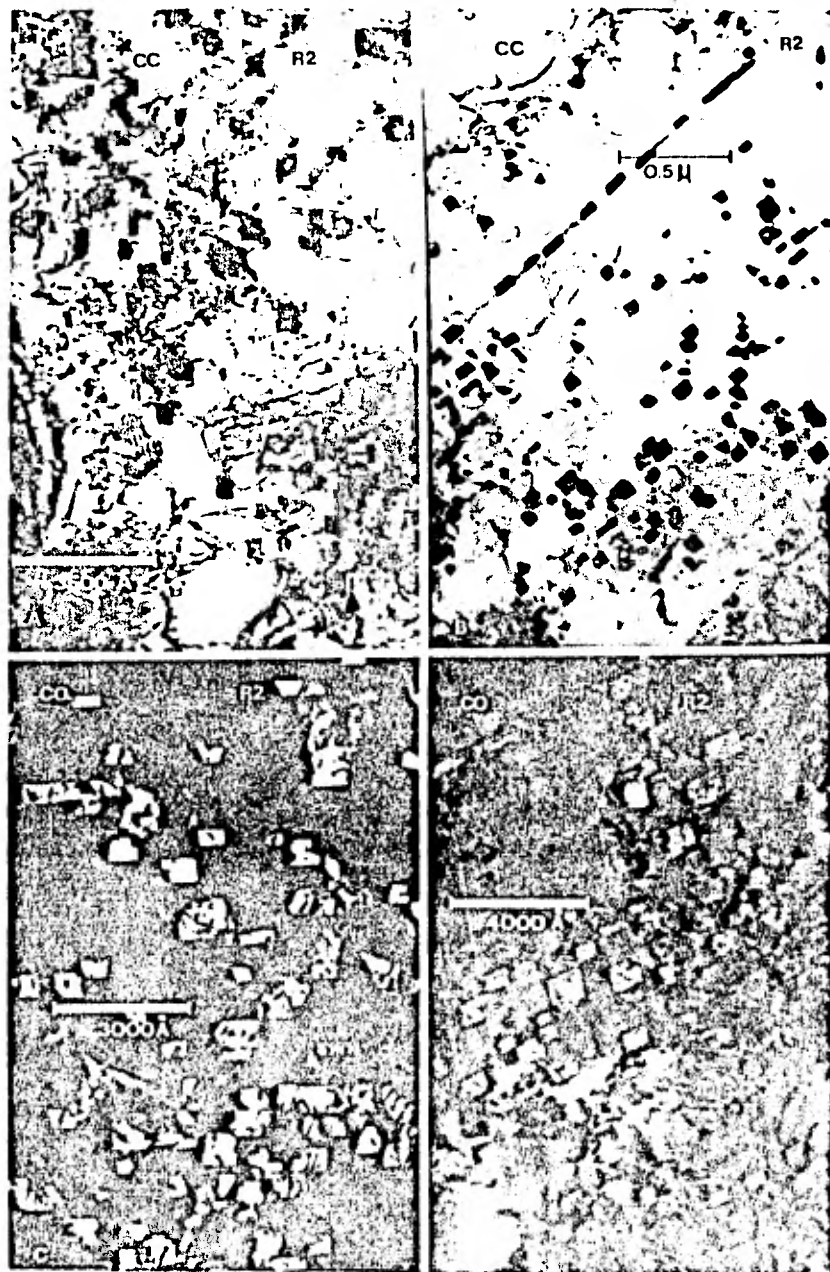


Figura 28. Precipitados del tipo $M_{23}C_6$ en diversos contrastes.

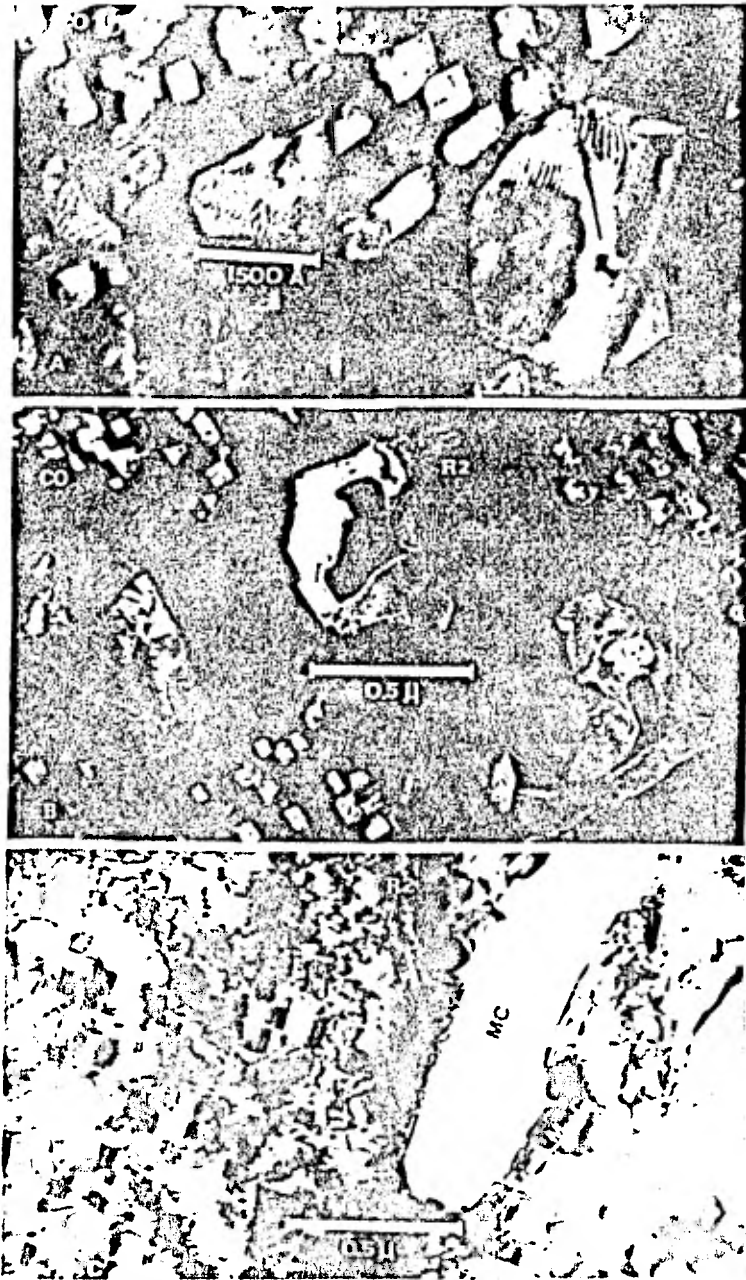


Figura 29. Precipitados del tipo $M_{23}C_6$ de gran tamaño.

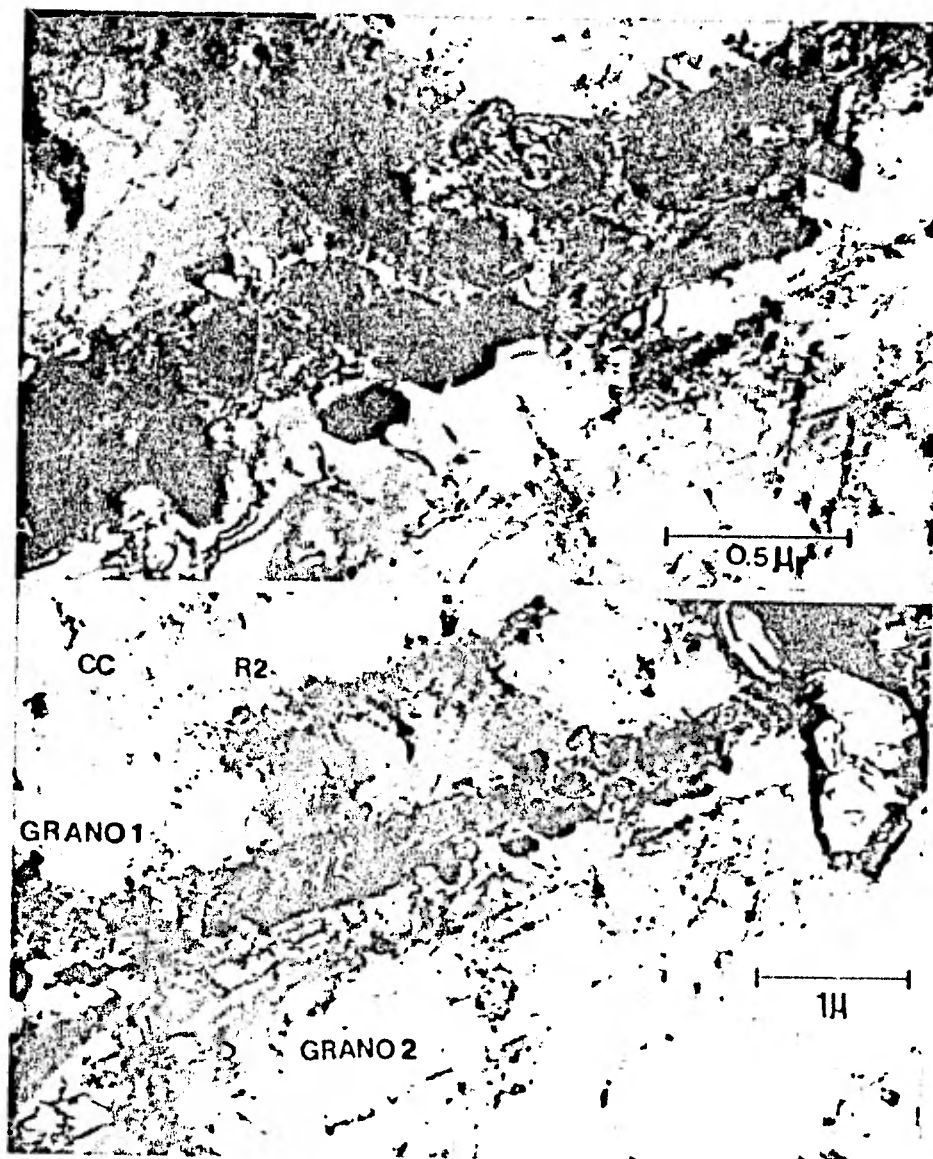


Figura 30. Precipitados del tipo $M_{23}C_6$ en un límite de grano.

III.C.3 PRECIPITACION DE LA FASE SIGMA FE-CR TETRAGONAL.

Esta fase se observó tanto en los límites de grano (figuras 31b, 31d, 31e y 31f) como en el interior de los granos (figuras 31a y 31c). Algunos patrones de difracción obtenidos que permitieron identificar la fase sigma Fe-Cr tetragonal se muestran en la figura 32.

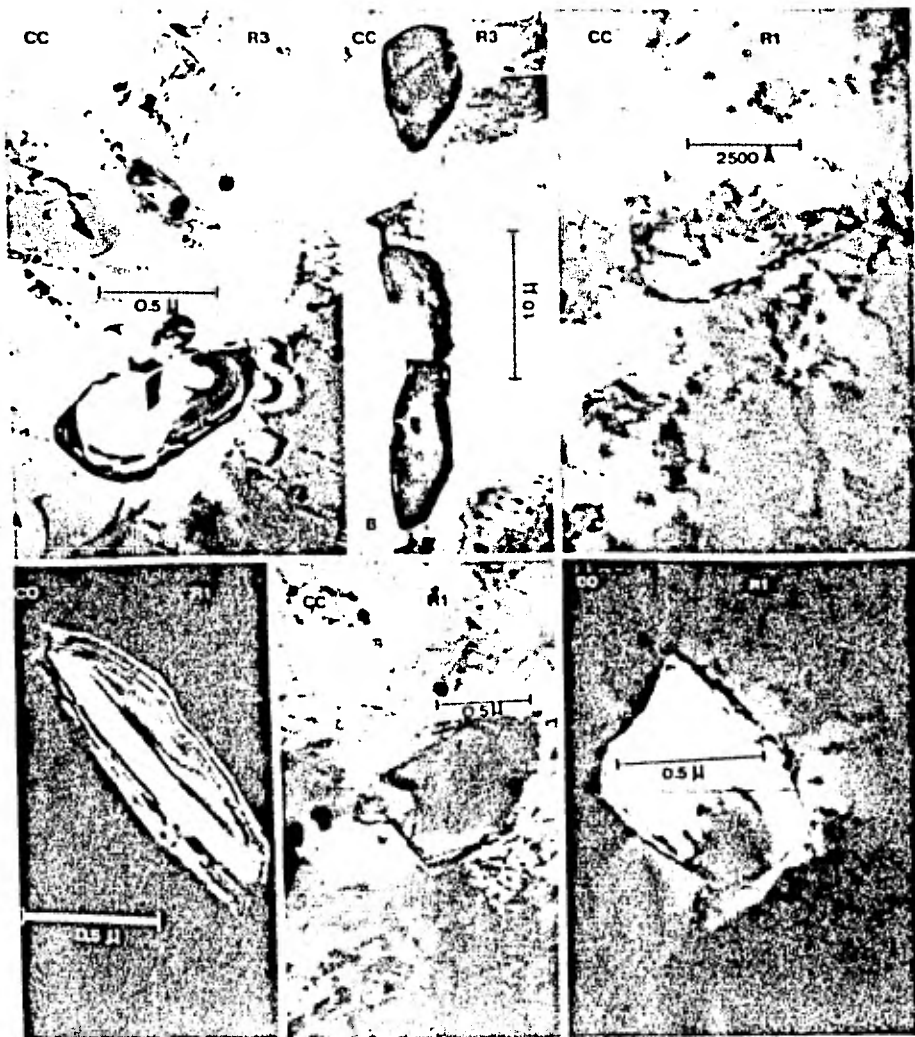


Figura 31. Diversas morfologías presentadas por la fase sigma Fe-Cr tetragonal.

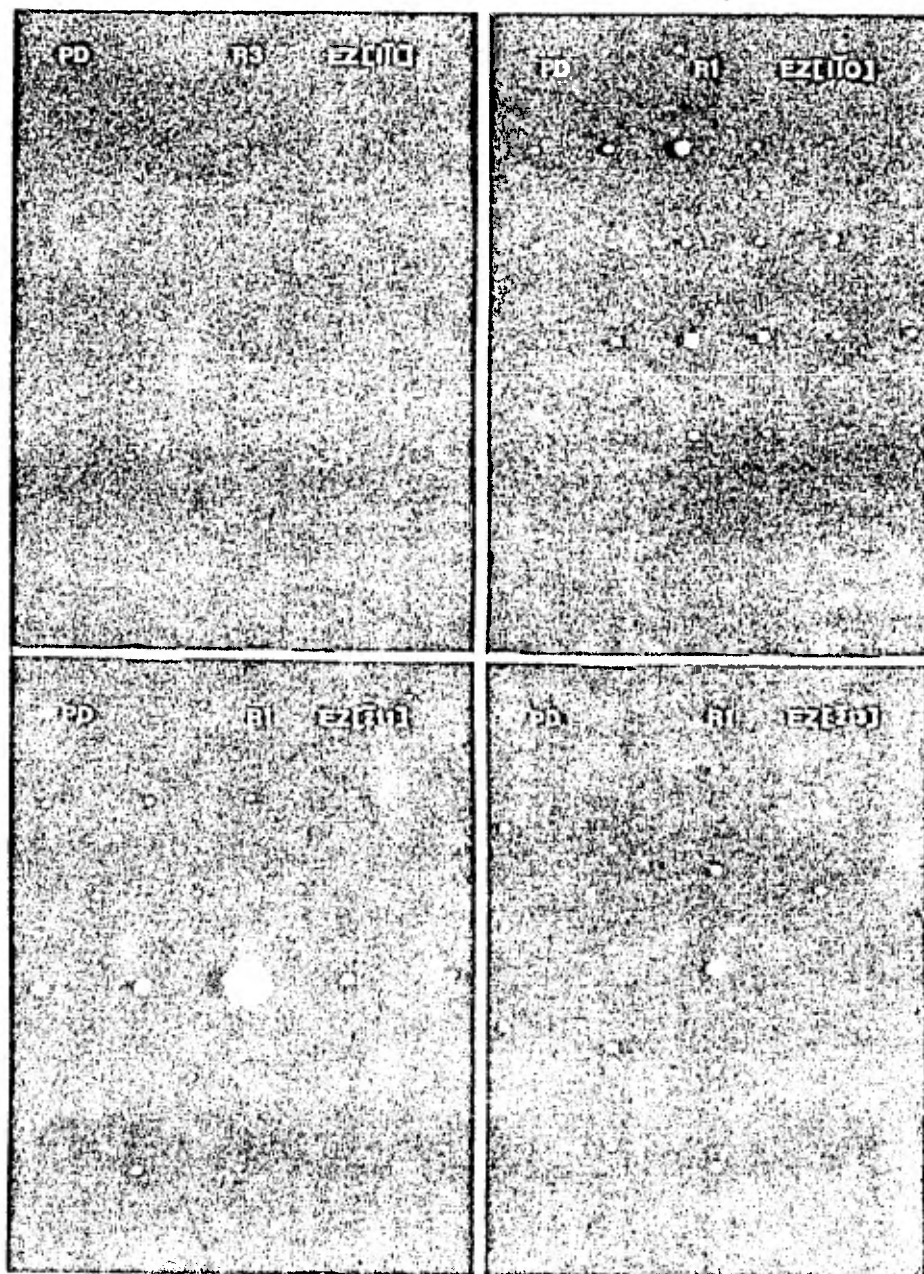


Figura 32. Patrones de difracción obtenidos de la fase sigma Fe-Cr tetragonal.

III.C.4 PRECIPITADOS NO IDENTIFICADOS.

En este estudio también se observaron precipitados de forma alargada los cuales no pudieron ser identificados. Este tipo de precipitados se observaron solamente en las regiones 1 y 3, es decir, no estaban presentes en las zonas de precipitación de los carburos $M_{23}C_6$. Algunas micrografías de estos precipitados se muestran en la figura 33 y en la figura 34 se presentan algunos de los patrones de difracción tomados a estos precipitados de forma alargada.

En la figura 35 aparecen algunos precipitados de este tipo que se orientaron en dos direcciones perpendiculares. El campo oscuro que se presenta en la figura 35a fue obtenido utilizando las dos reflexiones que se indican en la figura 35b.

En la figura 36 se presentan otros tipos de fases que tampoco pudieron ser identificadas.

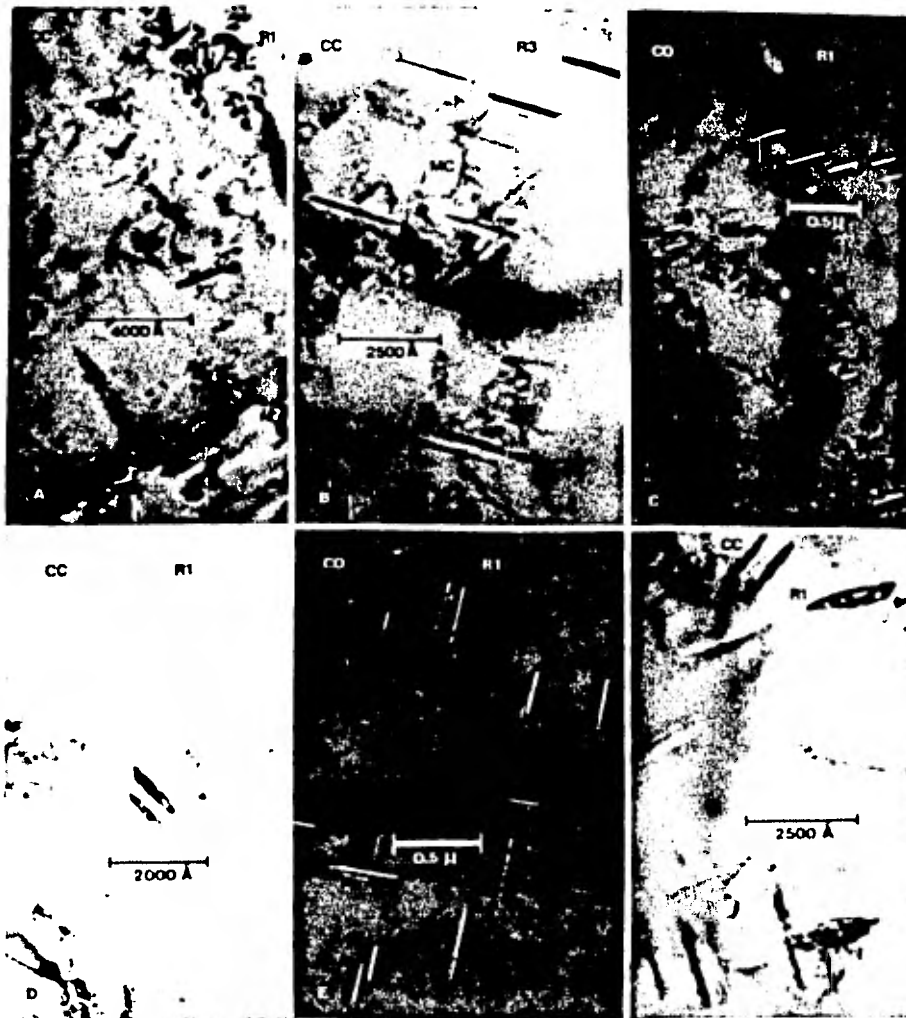


Figura 33. Precipitados de forma alargada. No pudieron ser identificados.

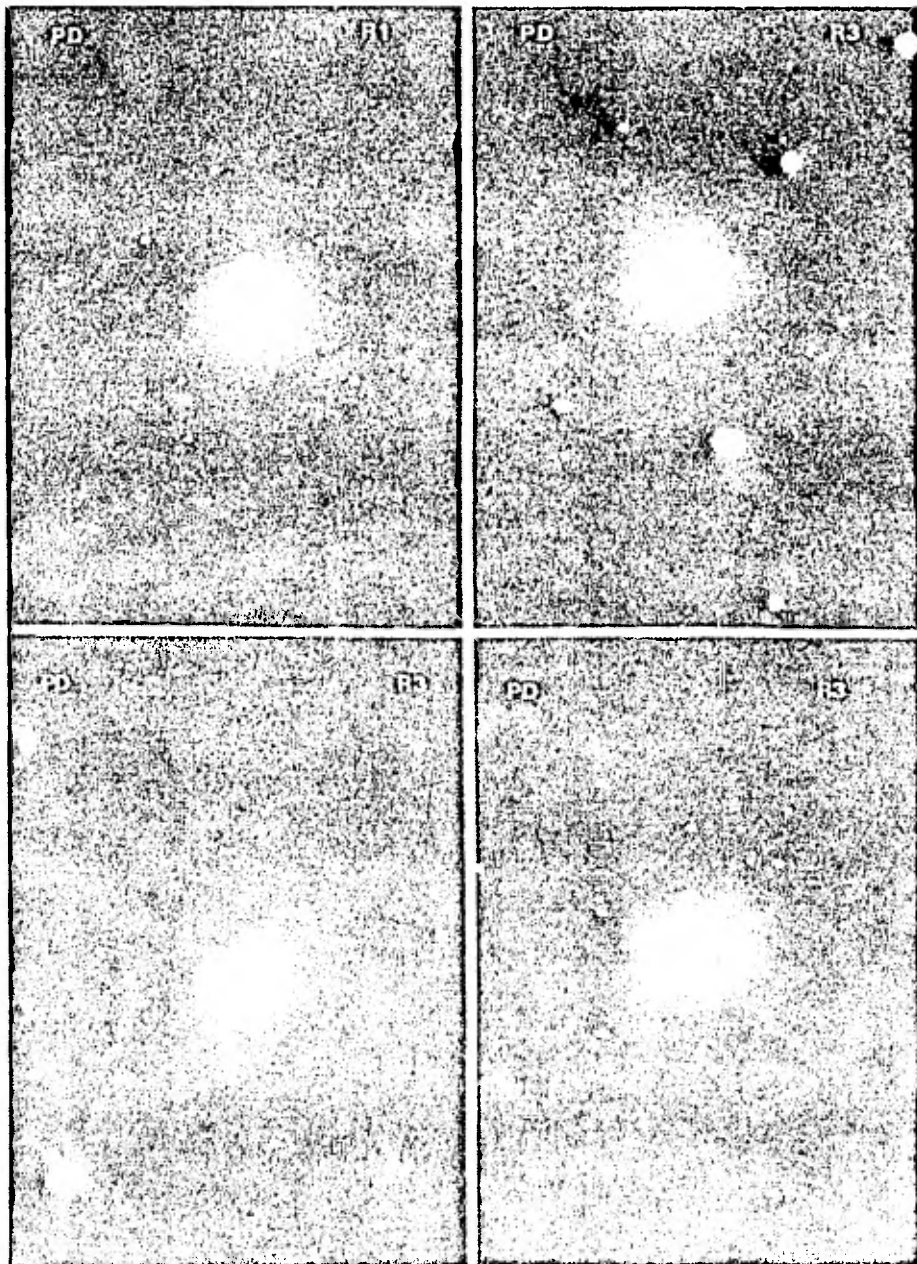


Figura 34. Patrones de difracción obtenidos de los precipitados de forma alargada.

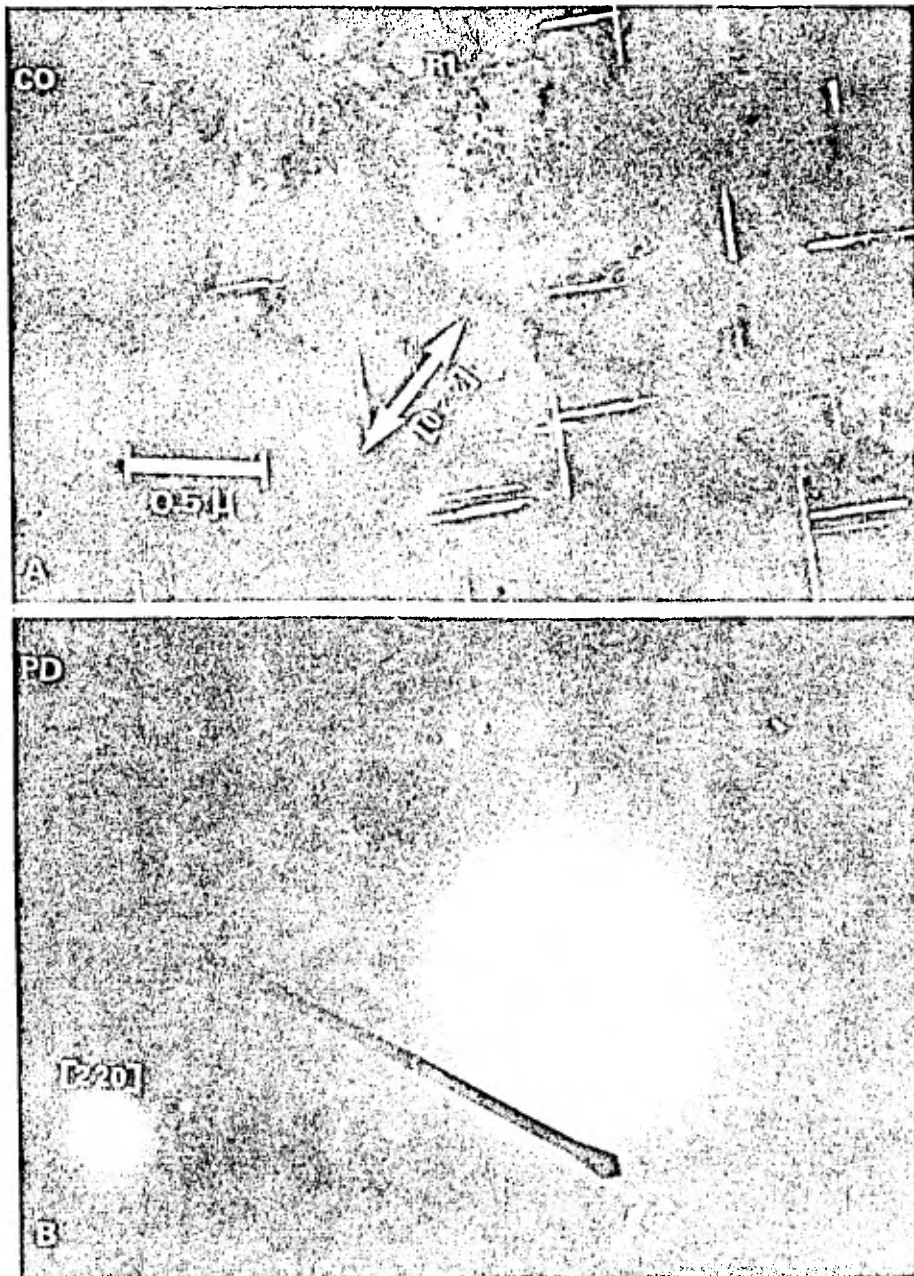


Figura 35. Precipitados de forma alargada orientados en dos direcciones perpendiculares. A) Imagen de campo oscuro realizada con las dos reflexiones indicadas en B).

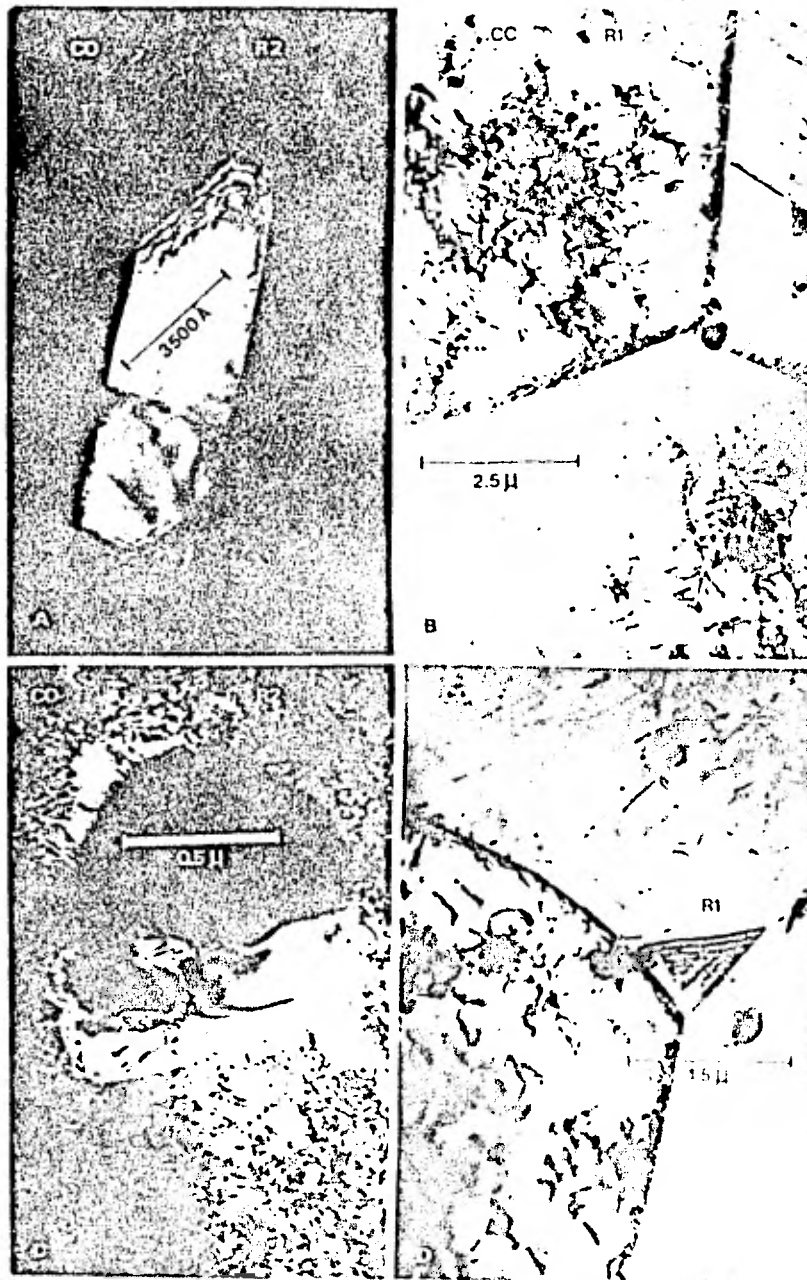


Figura 36. Otro tipo de fases que tampoco pudieron ser identificadas.

III.C.5 DIVERSAS PECULIARIDADES OBSERVADAS EN ESTE ESTUDIO.

Cerca de una región de precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ se encontró un precipitado $M_{23}C_6$ rodeado de otros más pequeños que fueron identificados como carburos del tipo MC (figura 37b). El patrón de difracción en la orientación $\langle 110 \rangle$ se muestra en la figura 37a; en esta figura se indican las reflexiones utilizadas para obtener el campo oscuro que se presenta en la figura 37b.

En la figura 38 se presentan dos micrografías de una misma zona en la misma orientación, en las cuales aparecen carburos del tipo MC y precipitados de forma alargada. En la figura 38a se muestra un campo oscuro realizado utilizando una reflexión del carburo MC y en la figura 38b se muestra un campo oscuro realizado con una reflexión de los precipitados alargados.

En la figura 39 también se muestran precipitados de forma alargada y carburos MC en distintas orientaciones. La figura 39a es un campo oscuro utilizando la reflexión (111) de los precipitados MC en la orientación mostrada en la figura 39b. Las figuras 39c y 39d son imágenes de campo claro en dos orientaciones distintas de la misma zona. Estas figuras sugieren que puede existir algún tipo de interacción entre los precipitados de forma alargada y los carburos del tipo MC.

En la figura 40 se presentan precipitados alargados en un con

traste muy peculiar, ya que muestran líneas que tienen cierta semejanza a líneas de esfuerzo. En la figura 40c se presenta una amplificación de la zona indicada con una flecha en la figura 40b. Las condiciones de difracción se muestran en la figura 40d.

En las figuras 41a y 41b se presentan las imágenes de campo claro y campo oscuro, respectivamente, de una misma zona en la misma orientación, en la cual se encontró un apilamiento de dislocaciones en un precipitado MC, el cual no aparece orientado cubo a cubo con la matriz. La imagen de campo oscuro fue obtenida utilizando la técnica de haz débil. Puede observarse que con esta técnica disminuye el ancho de la imagen de las dislocaciones, es decir, aumenta la resolución; asimismo, el contraste de puntos presentado por las dislocaciones es típico de esta técnica. Las condiciones de difracción son aproximadamente de tres haces, similares a las condiciones mostradas en la figura 40d, pero con la reflexión (200) .

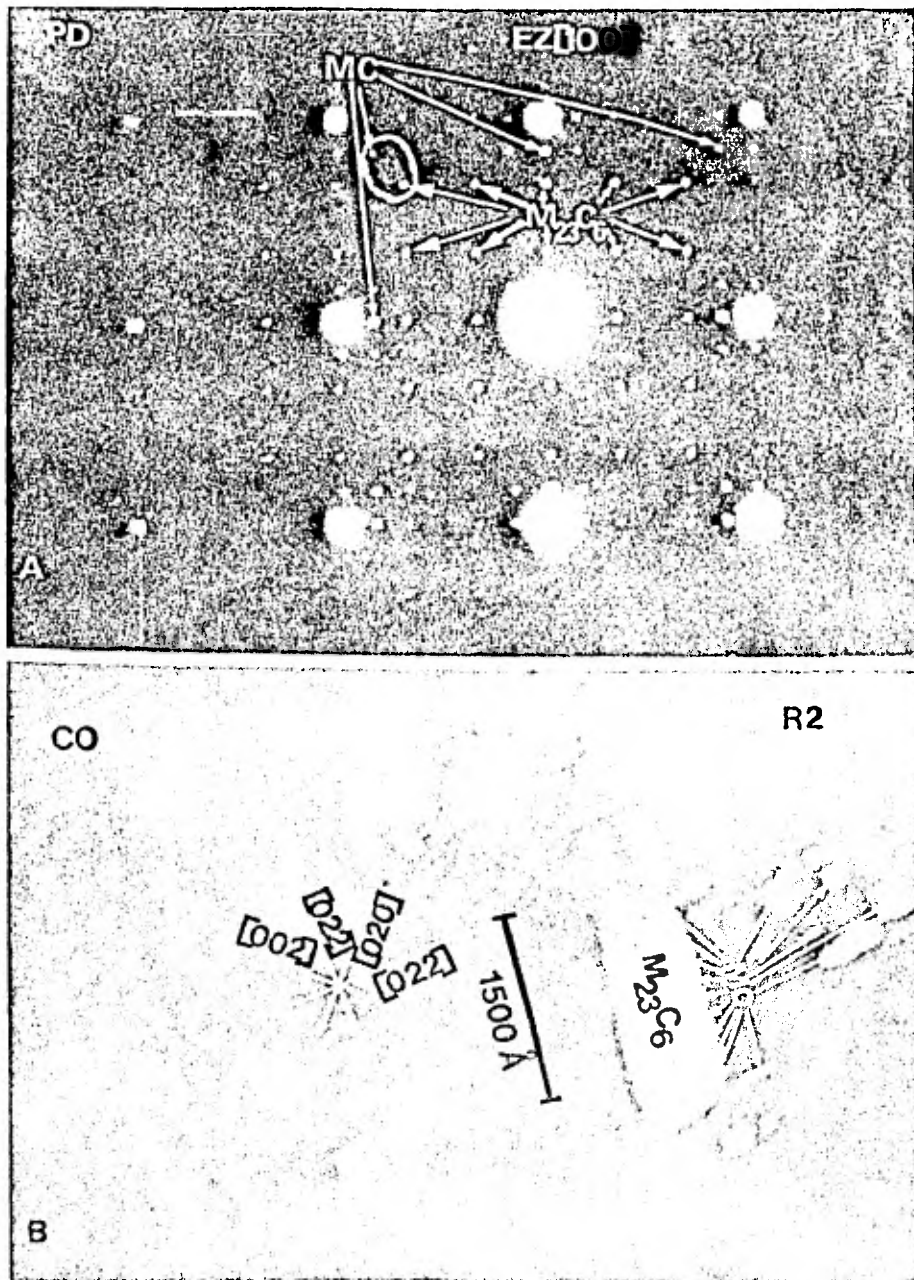


Figura 37. Precipitado del tipo MC rodeado de carburos MC. B) Campo oscuro obtenido con las dos reflexiones indicadas en A).

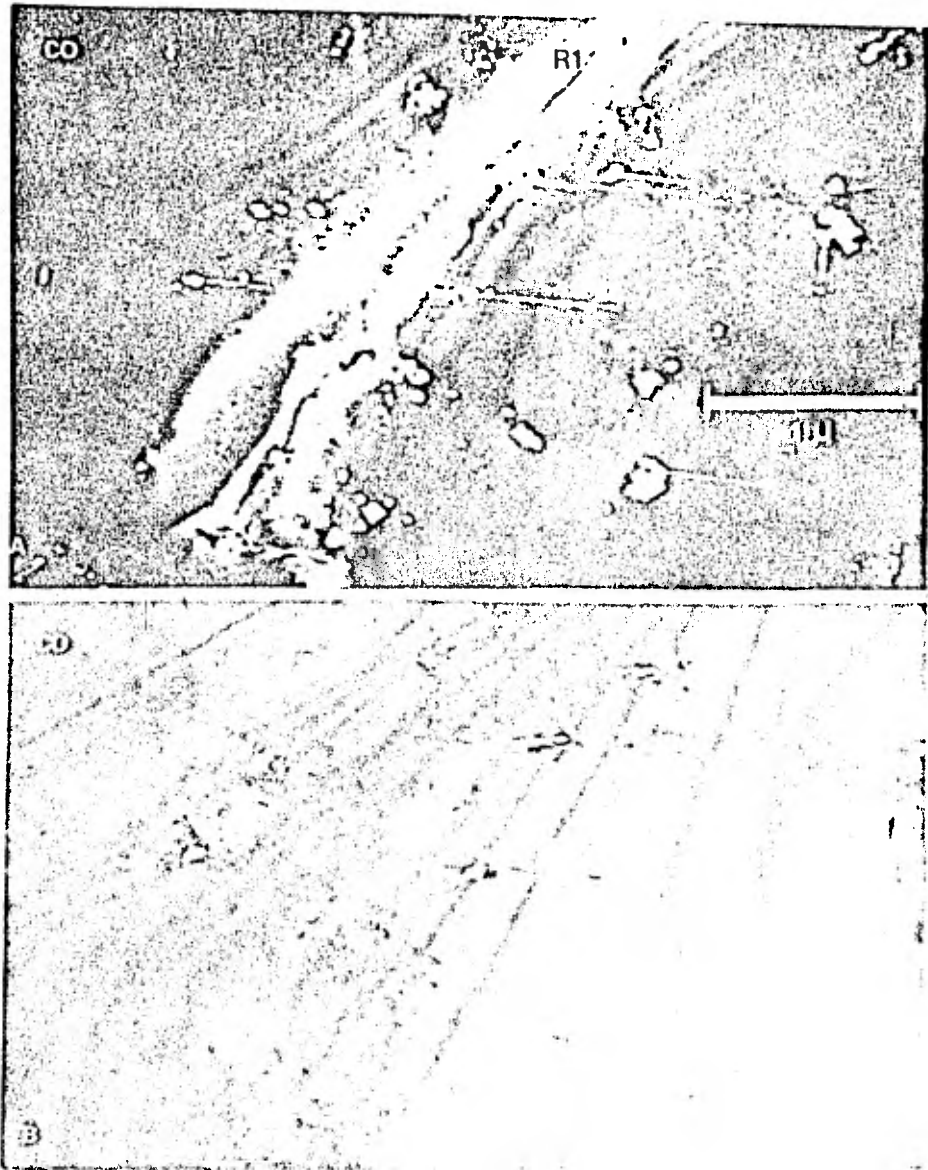


Figura 38. Precipitados de forma alargada y precipitados del tipo MC.

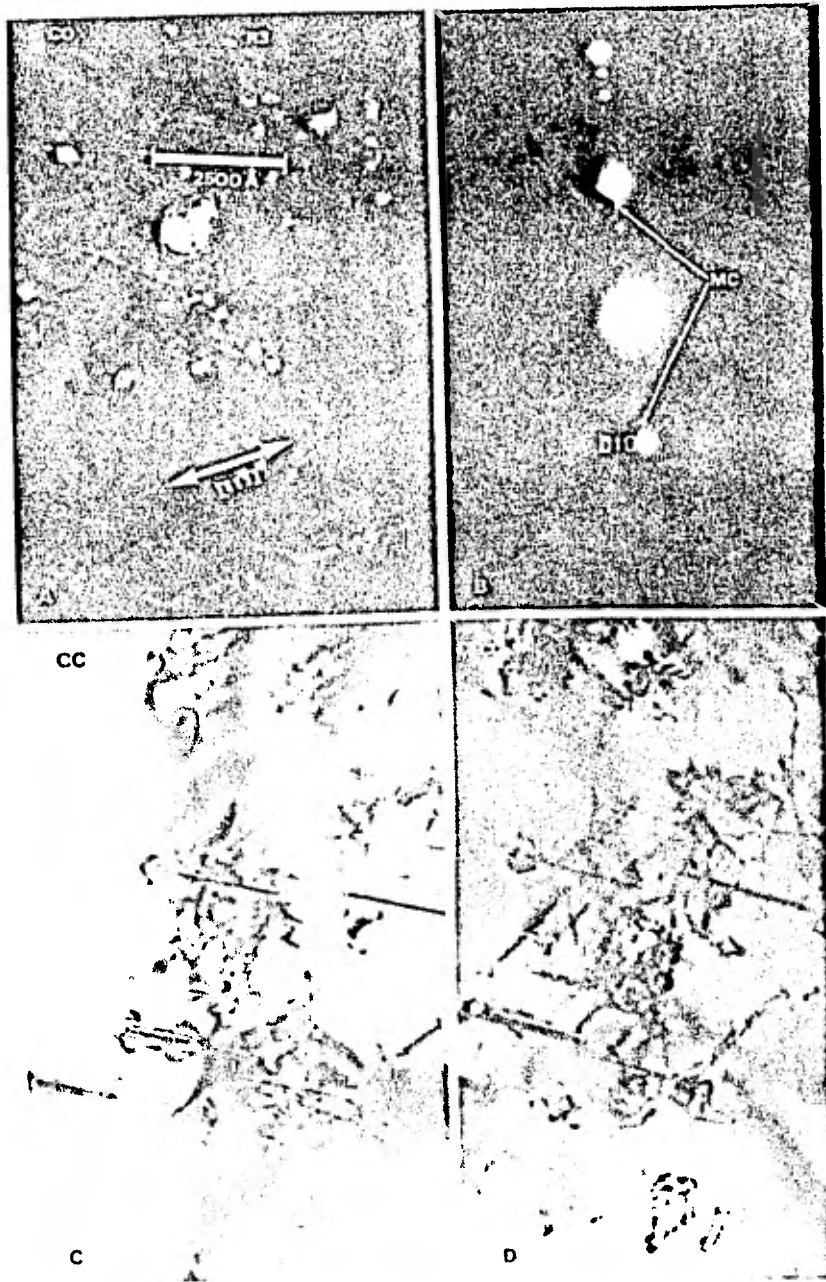


Figura 39. Precipitados de forma alargada y carburos del tipo MC en distintas orientaciones. Misma zona.

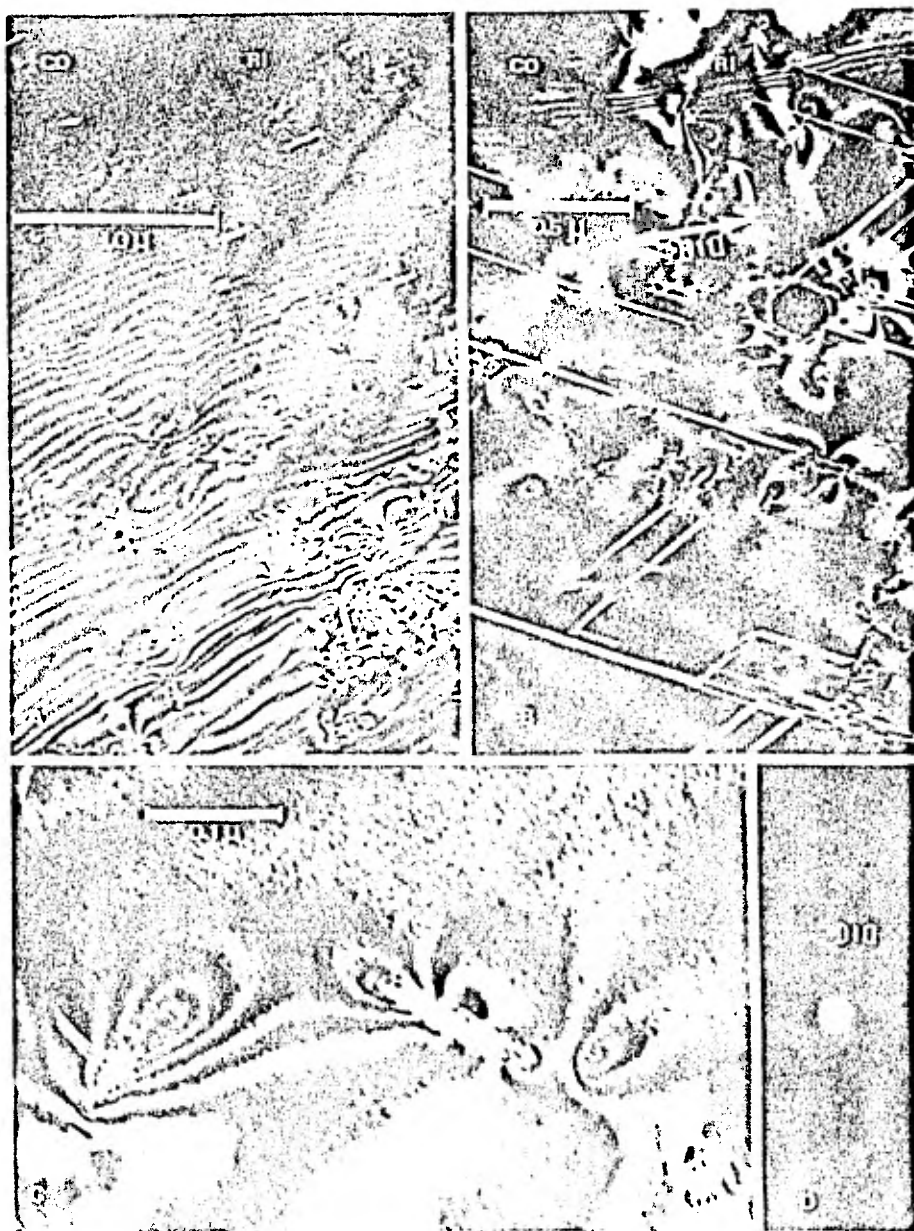


Figura 40. Precipitados de forma alargada en un contraste que permite observar líneas que semejan líneas de esfuerzo.

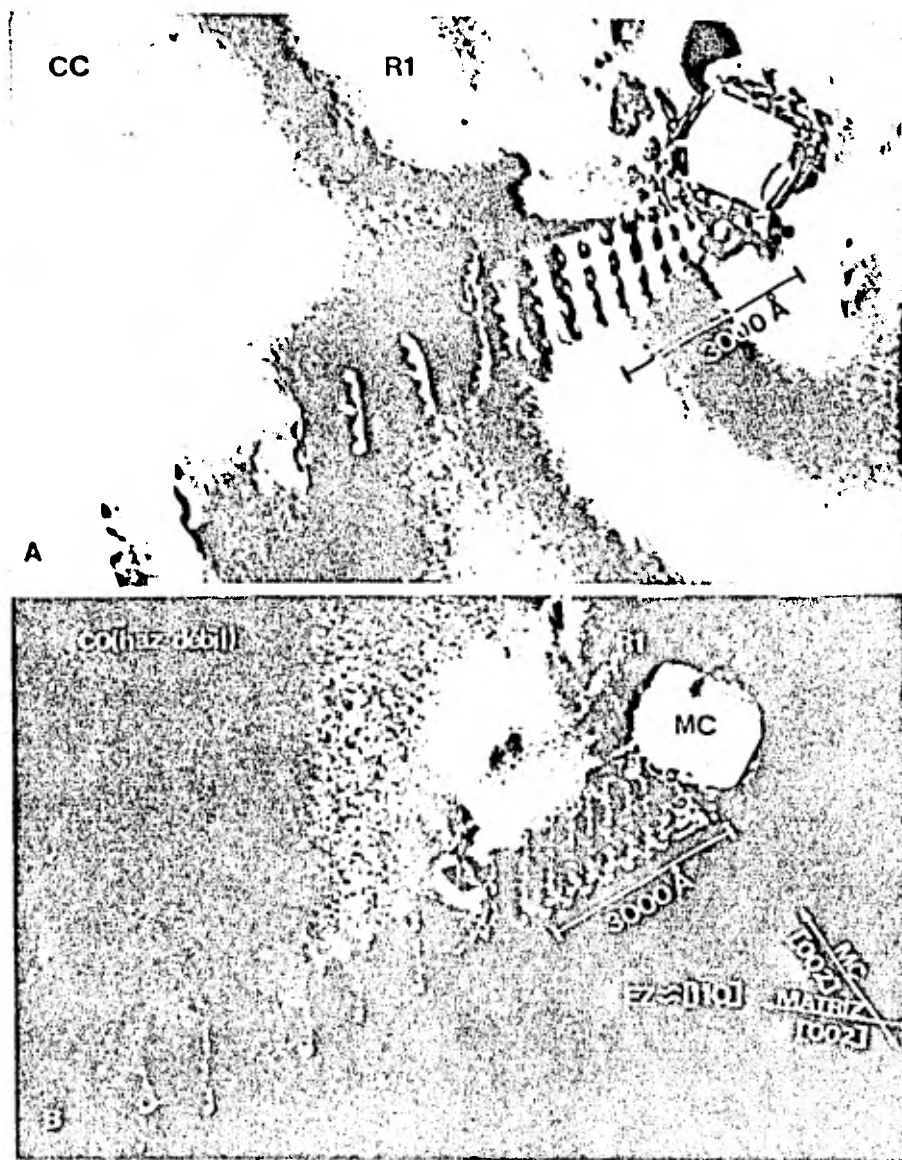


Figura 41. Apilamiento de dislocaciones en un precipitado del tipo MC.

C

A

P

I

T

U

L

O

IV

D I S C U S I O N D E L O S
R E S U L T A D O S

En este capítulo se discuten los resultados en el orden en que se presentaron en el capítulo anterior; al final del mismo se hará una discusión global de todos los resultados obtenidos.

IV.A DISCUSION DE LOS RESULTADOS DEL ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL.

De acuerdo con los resultados del análisis químico elemental realizado al material del tubo, el acero satisface la especificación para el material ASTM-213TP321, excepto respecto al contenido de Carbono, el cual resultó considerablemente más alto que el especificado. Como se verá posteriormente, esta diferencia en el contenido de Carbono está relacionada con el fenómeno de carburización que se presentó en el tubo durante su operación en el generador de vapor.

IV.B DISCUSION DE LOS RESULTADOS DEL ESTUDIO METALOGRAFICO Y DEL MICROANALISIS REALIZADO A LA SECCION TRANSVERSAL DEL TUBO.

IV.B.1 INCLUSIONES DE TITANIO.

Se observaron dos tipos de inclusiones: unas que contenían Azufre y Titanio y otras cuyo espectro de Rayos X obtenido

por la técnica EDX sólo mostraba un pico correspondiente a Titanio. Respecto a las inclusiones de Azufre y Titanio, se investigó en la literatura que tipo de Sulfuro de Titanio podría ser el observado. Se encontró que han sido identificadas²⁰ diez fases de Sulfuros de Titanio y que aquellos que tienen el contenido de Azufre más bajo constituyen la mayoría de las inclusiones encontradas en los aceros. En el caso de los aceros estabilizados con Titanio, se ha encontrado que se trata de la fase τ , cuya composición y naturaleza ha sido estudiada²⁰, y se ha sugerido que esta fase podría ser Ti_2S aunque se indica que no se trata de un Sulfuro puro, sino de un Carbosulfuro estabilizado por Hierro y quizá también por Oxígeno y Nitrógeno en solución sólida; en este caso debería ser escrito como $(Ti,Fe)_2(S,C)$.

Es posible que las inclusiones cuyo espectro mostró Titanio únicamente sean del tipo MC (TiC). El hecho de que no aparezca Carbono en el Espectro de Rayos X se debe a que el Espectrómetro Dispersivo de Energía utilizado sólo puede detectar los elementos con número atómico mayor a 11 (más pesados que Sodio).

IV.B.2 ESPESOR DE LOS DEPOSITOS DEL LADO DE LOS GASES.

Como puede observarse en la figura 6a, el espesor de la costra remanente en la superficie del tubo en contacto con los gases de combustión es muy pequeño (~ 15 micras) comparado

con el espesor de los depósitos encontrados en el mismo tubo a 30 centímetros de la zona de falla. Si bien es cierto que, durante su exposición a los gases de combustión, los aceros austeníticos tienden a descostrarse debido a su susceptibilidad al agrietamiento de la delgada capa protectora de óxido que forman (la cual se ve favorecida por la ocurrencia de esfuerzos térmicos diferentes entre el óxido y el metal) y al ataque de esta capa por los productos de corrosión^{6,7,21-23}, la diferencia observada en los espesores de los depósitos formados en la zona de falla y en el resto del tubo puede ser atribuida a la excesiva carburización en la superficie del ace ro debajo de la costra formada en la zona del tubo donde ocurrió la falla. Además, este descostramiento localizado debió producir un sobrecalentamiento relativo de esa zona (comparado con el experimentado por las superficies con depósitos de mayor espesor).

IV.B.3 DUREZA DEL MATERIAL EN LA ZONA DE FALLA.

Los resultados obtenidos en el estudio de dureza muestran un excesivo aumento de ésta en la región cercana a la superficie del tubo en contacto con los gases de combustión que, como se muestra en la figura 8, coincide con un notable aumento en la concentración de Carbono en dicha región. Este resultado indica que el endurecimiento relativo de esta zona es provocado por la formación de Carburos en la misma^{7,9,10,24,25}, lo cual

fue corroborado por los resultados del estudio realizado por Microscopía Electrónica de Transmisión.

Esta diferencia en la composición del material en la región cercana a la superficie externa del tubo es responsable del ataque metalográfico experimentado por esta región, el cual fue diferente al producido en el resto de la pared del tubo por el reactivo Vilella (figura 13).

Harada²⁴ reporta un caso similar de carburización aunado a un proceso de sulfurización en un tubo de sobrecalentador de un generador de vapor. El material del tubo es también 213TP321 y estuvo operando durante 20,000 horas (17,500 horas menos que el de este estudio). En su trabajo muestra una microestructura semejante a la mostrada en la figura 13, en la que se aprecia que los granos cercanos a la pared externa están más atacados que los del resto de la pared del tubo, sin embargo, él observó carburización en menor grado ya que reporta una dureza máxima de 370 Vickers, mientras que la máxima medida en el tubo objeto del presente estudio fue de 550 Vickers.

IV.B.4 PERFILES DE CONCENTRACION DE FE, CR, NI, TI Y C.

Los resultados de microanálisis no revelan gradientes de concentración apreciables de Fe, Ni y Ti a lo largo de la sección transversal de la pared del tubo, tanto en las probetas tomadas de la parte gruesa como en las tomadas de la parte

delgada de la pared del tubo. Las fluctuaciones observadas en el contenido de Titanio sugieren que este elemento no está distribuido homogéneamente en el material.

El perfil de concentración de Cromo muestra un ligero empobrecimiento de este elemento en la región adyacente a la costra del lado de los gases. Durante oxidación, los aceros inoxidables experimentan un empobrecimiento de Cromo en la zona inmediatamente debajo de la costra de óxido que forman^{7,24,26-28} sin embargo, el nivel de empobrecimiento encontrado es relativamente pequeño comparado con los reportados en la literatura.^{27,28} Esto puede ser explicado en base a que gran parte del Cromo presente en la zona carburizada está formando Carburos de Cromo, los cuales contribuyen a la señal de Rayos X junto con el Cromo en solución presente en la aleación, dando por resultado que el empobrecimiento real se vea apantallado por la presencia de dichos carburos. Los procesos de precipitación se ven favorecidos por el hecho de que la solubilidad del Carbono es bastante baja (menor a 0.02% a temperaturas por debajo de los 800°C); además, en la literatura se reporta⁴ que mientras mayor sea la concentración del Carbono, mayor será la estabilidad de carburos de Cromo del tipo $M_{23}C_6$ en aceros del tipo 18Cr8Ni (aleación muy similar a la estudiada en el presente trabajo).

También se trató de obtener el perfil de concentración de Azufre con el fin de determinar si se encontraba presente la

capa de sulfuros reportada por Harada²⁴, pero no pudo ser detectado mediante el Espectrómetro Dispersivo de Longitud de Onda, por lo que puede establecerse que el nivel de Azufre es ta por debajo de 0.01% en peso (es decir, dentro de la especi ficación para este material) y permite concluir que no existe en este tubo la capa de sulfuros encontrada por Harada. Posi blemente, la mayor parte del Azufre contenido en la aleación se encuentre formando Sulfuros de Titanio como los mostrados en la figura 12b.

Como ya se había indicado, la concentración de Carbono que aparece en los resultados del análisis químico elemental es la que está presente en la zona de falla, ya que la muestra se tomó precisamente de esa zona. Este valor es notablemente más alto que el especificado; también los valores de la concentra ción de Carbono que aparecen en la figura 8 son bastante altos pero su promedio a través del tubo es más bajo que el encontra do en el análisis químico elemental. Esto indica que la zona donde ocurrió la falla estaba más carburizada que la zona de donde se tomaron las probetas para Microanálisis.

IV.C DISCUSION DE LOS RESULTADOS DEL ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

El parámetro de la red de austenita medido está de acuerdo con el reportado en la literatura.⁸

La precipitación de carburos del tipo MC, tanto en el interior de los granos como en los límites de grano, es común en contrarla en aceros estabilizados con Titanio o con Niobio.^{8,29,31}

La observación de pequeños precipitados del tipo MC en orientación cubo a cubo con la matriz está de acuerdo con lo reportado por otros autores.³⁰ Sin embargo, es importante hacer notar que el tamaño de los precipitados que ellos observaron es menor que el de los encontrados en este estudio. El precipitado más grande que reportan (después de 5000 horas de envejecimiento) y que observaron en el interior de un grano, fue menor a 300 \AA , mientras que el tamaño de los precipitados observados en este estudio fue de hasta 5000 \AA . Es posible que el método de fabricación de cada acero haya tenido cierta influencia en el tamaño de los precipitados del tipo MC observados, ya que el acerp 213TP321 es un acero comercial y el de estos autores es una aleación fabricada en el laboratorio.

El resultado de que precipitados del tipo MC con dimensiones mayores a aproximadamente 2000 \AA no estén orientados cubo a cubo con la matriz parece indicar que la desorientación del precipitado disminuye la energía de interacción entre precipitado y matriz, cuando éste alcanza cierto tamaño. Este hecho puede ser esquematizado de la siguiente manera: cuando los precipitados tienen dimensiones menores a cierto tamaño crítico D , la energía total del sistema precipitado orienta-

do cubo a cubo con la matriz-matriz es menor que la energía total de interacción entre precipitado no orientado y matriz, y, para el caso de precipitados con dimensiones mayores a ese tamaño crítico D , tal relación se invierte.

Las reflexiones que aparecen en los patrones de difracción como los mostrados en las figuras 15 y 16 pueden ser explicadas por doble difracción.^{19,32} De hecho, la figura 17a muestra que la fase que está dando lugar a esa reflexión es fundamentalmente la fase MC (ya que la matriz no aparece), mientras que las figuras 17b-17h muestran un ligero contraste de la matriz, lo cual puede ser explicado si suponemos que ésta está contribuyendo a esas reflexiones por medio de doble difracción. La figura 42, presenta un esquema que ayuda a explicar este hecho. La figura 42f muestra todas las posibles reflexiones - que pueden ocurrir por doble difracción, tanto en la secuencia matriz-precipitado como en la secuencia precipitado-matriz cuando se consideran los puntos cercanos al haz transmitido (mostrados en la figura 42a). Si se consideran dobles difracciones de haces más alejados al haz transmitido, aumenta el número de puntos que aparecen en el patrón. La figura 42b muestra los puntos producidos por doble difracción en la secuencia matriz-precipitado considerando únicamente un haz difractado por la matriz, mientras que la figura 42c muestra todas las reflexiones producto de doble difracción en la secuencia matriz-precipitado. Similarmente, la figura 42d

muestra los puntos producidos por doble difracción en la secuencia precipitado-matriz considerando únicamente un haz difractado por el precipitado, mientras que la en la 42e se muestran todas las reflexiones producto de doble difracción en la secuencia precipitado-matriz.

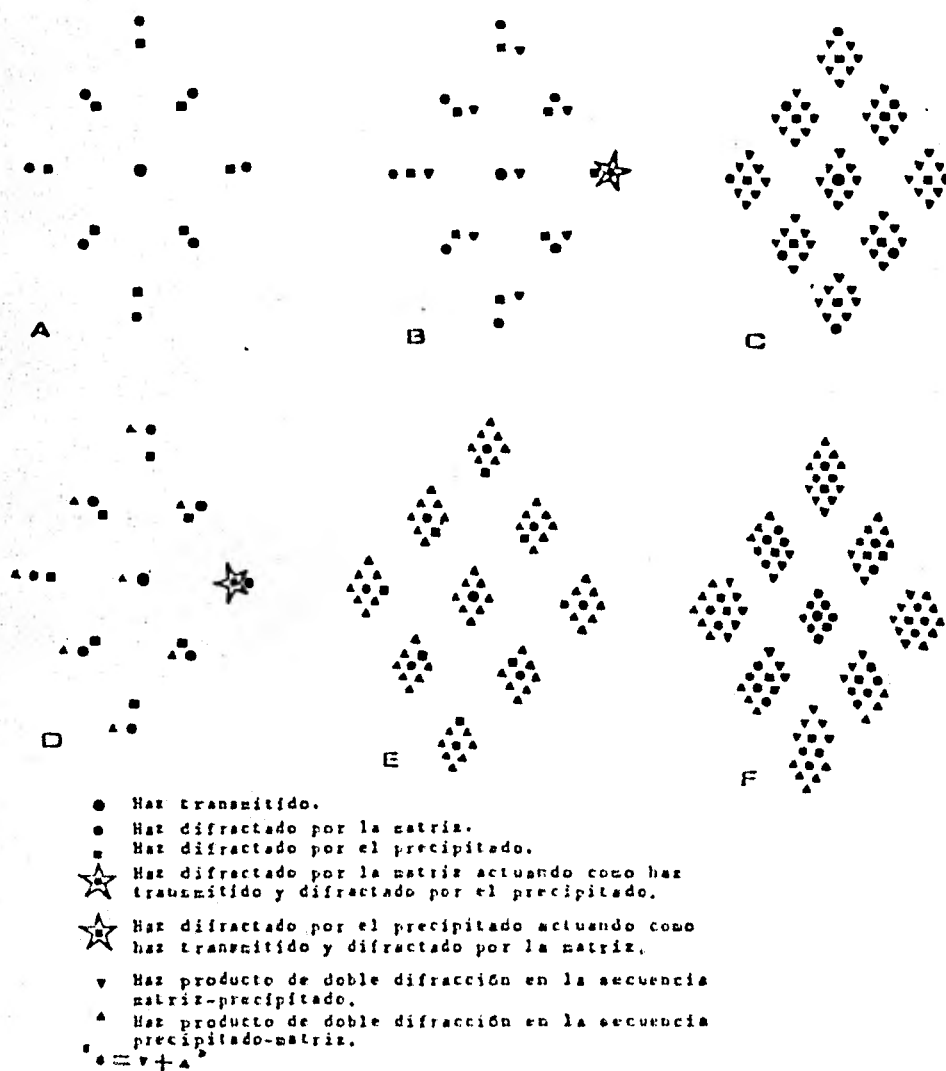


Figura 42. Esquema que muestra reflexiones que pueden ocurrir por doble difracción considerando los haces difractados cercanos al haz transmitido.

Sobre la precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ en la región 2 es importante tener en cuenta los siguientes hechos:

- i) Como ya se mencionó, en la literatura se reporta la formación de carburos del tipo MC como fase estable en aceros estabilizados con Titanio o con Niobio. Adn cuando es posible la formación de carburos del tipo $M_{23}C_6$, ésta sólo se presenta debido a que la movilidad del Cromo es mayor que la de Titanio, siendo la fase $M_{23}C_6$ una fase metaestable que se transforma a la fase estable $MC^{3,8,29}$. Esto está de acuerdo con el hecho de que no se hayan observado carburos $M_{23}C_6$ en la región 1.
- ii) En la literatura no se reporta la formación de la fase MC en aceros 18Cr8Ni no estabilizados, sino la formación de la fase $M_{23}C_6^{6,11,12,15,33,34}$, la cual -como ya se mencionó antes- es más estable a mayores concentraciones de Carbono.
- iii) La adición de Titanio a aceros inoxidable se realiza en la proporción atómica aproximada de un átomo de Titanio por cada átomo de Carbono.

Como pudo observarse en este estudio, debido al proceso de carburización ocurrido en la región 1, la composición de la aleación en esa región hace que el número de átomos de Carbono allí sea mucho mayor que el de Titanio. Estas observaciones sitúan a los resultados de precipitación dentro de un contexto lógico, ya que con ello se explica que la formación

de la fase $M_{23}C_6$ ocurra solamente en las zonas carburizadas.

Es posible, que la zona donde se observó la transformación de $M_{23}C_6$ a MC (figuras 29b y 29c) sea una zona de alta concentración de Titanio ya que, como se mencionó anteriormente, este no se encontró distribuido homogéneamente en la aleación.

Un aspecto que todavía no se ha explicado es el hecho de no haber observado precipitación de MC en las zonas de formación de $M_{23}C_6$, excepto la mostrada en las figuras 29b y 29c. La literatura al respecto es escasa y, posiblemente, la experimentación en condiciones de temperatura y atmósfera controladas, así como la utilización de técnicas analíticas modernas de Microanálisis (por ejemplo, EDX acoplado a un STEM) pudiera dar la explicación a estas observaciones. Respecto a esto, se realizó un estudio al material²² utilizando la técnica EDX acoplada a un STEM para determinar la composición de los carburos del tipo MC; este estudio reveló que la parte metálica de los carburos del tipo MC es fundamentalmente Titanio. En la figura 43 se muestran algunas micrografías y espectros de rayos X que evidencian este hecho.

Enseguida se sugiere un posible mecanismo de transformación de Carburos del tipo MC a Carburos $M_{23}C_6$. Considerando:

- 1) que el Titanio presente en la aleación se encuentra fundamentalmente formando precipitados del tipo MC,
- 2) que el Carbono que difunde hacia la aleación precipita y
- 3) que si se denomina M_T al peso total de la parte metálica

de un precipitado; m_{Ti} la fracción en peso de Titanio en M_T y m_{FC} la fracción en peso de (Fe + Cr) en M_T , de tal forma que:

$$M_T = m_{Ti} + m_{FC}$$

existe una cantidad C_o con la siguiente propiedad:

El precipitado es del tipo MC si $\frac{m_{Ti}}{m_{FC}} > C_o$ y

El precipitado es del tipo $M_{23}C_6$ si $\frac{m_{Ti}}{m_{FC}} < C_o$.

Así, bajo estas consideraciones, el Carbono que empiece a llegar a una región del acero permite la formación de Carburos del tipo $M_{23}C_6$ y los Carburos del tipo MC empezarán a crecer a expensas del Hierro y del Cromo; una vez que el nivel de Cromo satisfaga la relación

$$\frac{m_{Ti}}{m_{FC}} < C_o$$

se transformarán a $M_{23}C_6$.

Es común encontrar la presencia de la fase sigma Fe-Cr tetragonal en los aceros, tanto en los estabilizados con Titanio²⁹ como en los no estabilizados.^{11-13,33,35} La precipitación de esta fase pudo haber contribuido a la falla del tubo, aunque en la literatura se reporta que juega un papel importante a temperaturas mayores a 800°C.

Respecto a los precipitados de forma alargada que no pudieron

ser identificados, es importante mencionar que otros autores³³ han observado precipitados de esta forma y de dimensiones similares en un acero AISI304 y también se han encontrado con la dificultad de identificarlos. Un hecho importante respecto a este tipo de precipitados, fue el no haberlos encontrado en las regiones donde se observó $M_{23}C_6$, lo cual indica que pierden su estabilidad a elevadas concentraciones de Carbono. Otro aspecto interesante de estos precipitados alargados fue que, en determinada orientación de la matriz, se presentó un contraste tal que permitía observar contornos con cierta similitud a líneas de esfuerzo³⁶, sin embargo, para poder asegurar esto es necesario llevar a cabo estudios teóricos que permitan asegurar que éstas sean efectivamente líneas de esfuerzo. No es común encontrar este tipo de contraste³⁷ y es probable que haya sido observado por haber utilizado un potencial de aceleración de 200KV, lo cual define determinadas condiciones de difracción (radio de la esfera de Ewald).

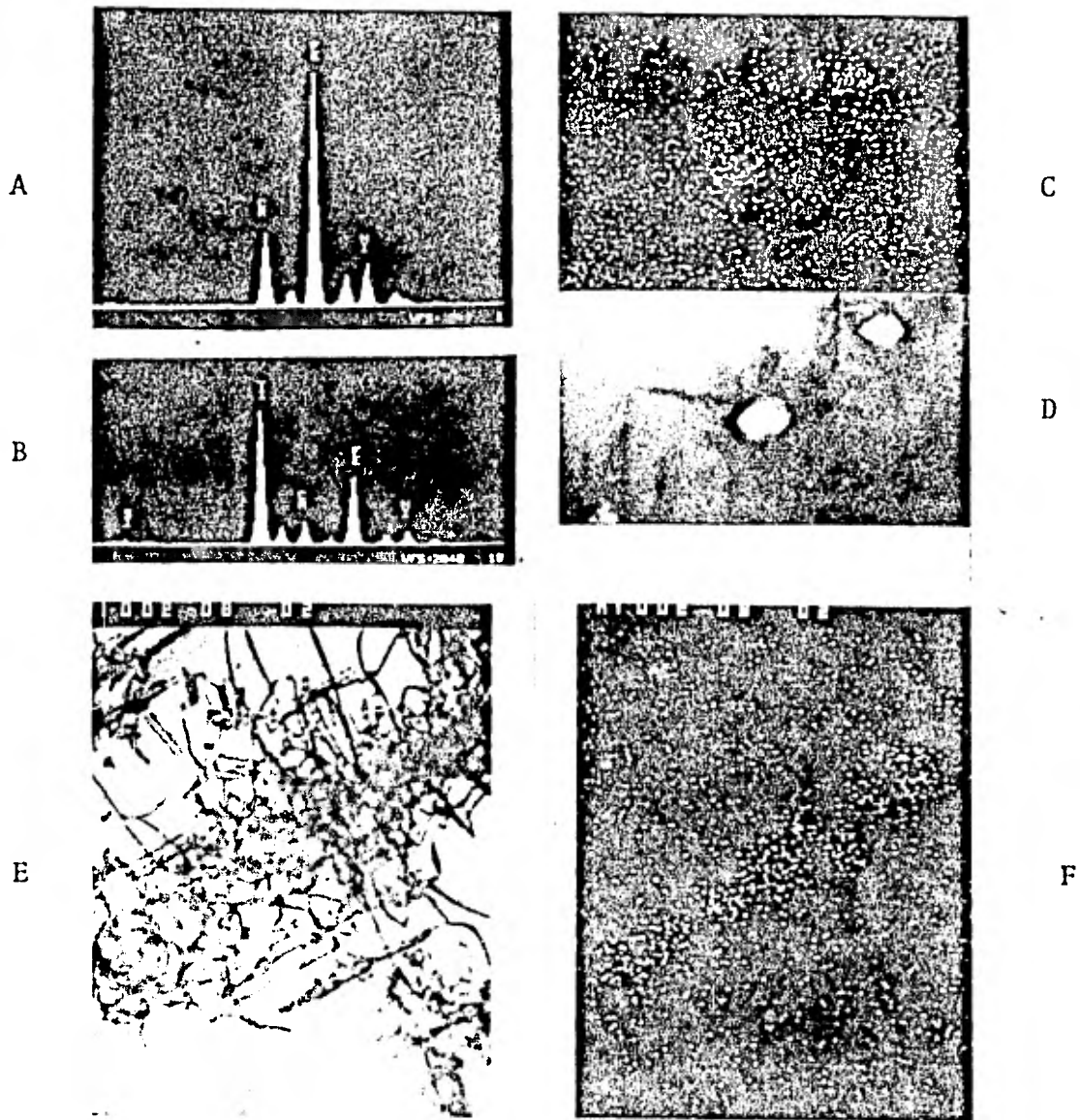


Figura 43. Imágenes obtenidas en un STEM. A) Espectro de rayos X de la aleación. B) Espectro de rayos X de un precipitado MC. (también aparecen los picos correspondientes a la aleación). C) Mapeo de Ti de la imagen mostrada en D). E) y F) Precipitados del tipo MC y su mapeo de Ti, respectivamente. (Cortesía del Dr. M.J. Yacamán).

IV.D DISCUSION GENERAL DE LOS RESULTADOS.

El hecho de que el tubo haya fallado en su región más adelgazada y de que la carburización sea mayor en dicha región, indica que aún cuando otros factores (tales como la presencia de grietas en la pared interna del tubo mostradas en la figura 6b) pudieran haber contribuido, el fenómeno de carburización jugó un papel muy importante en el mecanismo que condujo a la falla del tubo.

Se encontró muy poca literatura referente a procesos de carburización de aceros en atmósferas de gases de combustión. Este tipo de proceso se reporta^{23,38} más comúnmente asociado a fallas ocurridas en la industrias petroquímica y del petróleo, en ciertos reactores nucleares donde CO puede estar presente y en la industria del acero. El caso más similar encontrado es el reportado por Harada²⁴. El propone que el Sodio liberado de la reacción de formación de sulfuros a partir del Sulfato de Sodio presente en los depósitos, reacciona con el CO₂ contenido en los gases de combustión para formar carbonato de Sodio el cual, junto con CO, CO₂, y Carbón no quemado, eleva la concentración de Carbono cerca de la pared del tubo acelerando el proceso de carburización, y que este proceso aunado al de sulfurización juegan un papel muy importante en el mecanismo de corrosión a alta temperatura que condujo a la ruptura del tubo.

Birks menciona²³ que en atmósferas de CO_2 se han observado altas velocidades de ataque en aceros inoxidable, encontrándose que se presentaban carburización y descostramiento del acero simultáneamente. También menciona algunos casos de carburización en atmósferas de CO_2 presurizado y en mezclas de CO y CO_2 a temperaturas menores a 550°C en aceros al Carbón y en aceros 9% Cr; en estos casos, la cinética de oxidación empezó a acelerarse después de cientos de horas de lenta oxidación, coincidiendo con la formación de cúmulos de Carbón en la costra.

En el presente estudio, el proceso de carburización no se observó acompañado de un fenómeno de sulfurización (como lo reporta Harada), sin embargo, no se puede inferir de esto que no pudiese haber ocurrido en una etapa anterior a la falla, ya que el proceso de carburización se observó en un estado más avanzado y después del doble de tiempo de operación que el observado por Harada.

Algunos autores reportan²⁹ que la formación de costras ricas en Cromo (Cr_2O_3) ayudan a evitar carburización del acero, sin embargo, como se mencionó anteriormente, en atmósferas de gases producto de la combustión del combustible estas costras son destruidas por la acción corrosiva de los depósitos y pueden ser removidas de la superficie del tubo debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el acero y la costra.

Por otro lado, como ya fue mencionado, el proceso de precipitación de Carburos de Cromo conlleva un empobrecimiento de Cromo en las cercanías de las zonas donde éstos se forman, ocasionando que baje el nivel de Cromo en la aleación a niveles menores al 12% en algunos casos; este porcentaje es considerado el límite para que un acero sea inoxidable, ya que a bajo de este nivel de Cromo las costras formadas son ricas en óxidos de Hierro⁴, las cuales son menos protectoras que las ricas en Cromo.

En base a los resultados obtenidos en este trabajo y teniendo en cuenta los comentarios anteriores, es posible describir de manera cualitativa de que forma el proceso de carburización puede hacer factible que la cinética de corrosión se acreciente y contribuya de esta manera al mecanismo global que condujo a la fractura del material del tubo, haciendo las siguientes consideraciones:

1. El suministro de Carbono a la aleación proviene del CO, del CO₂ y del Carbón no quemado presentes en los productos de combustión; puede provenir además del carbonato de sodio presente en los depósitos (como lo propone Harada).
2. La concentración de Carbono en la interfase costra-metal dependerá de la difusión de CO, CO₂ y Carbón a través de la costra; este proceso de difusión estará controlado por la protectividad, espesor y temperatura de la costra, así

como por la concentración de Carbón en la superficie de la misma.

3. El Carbón que difunde a la aleación tiende a formar precipitados de Carburos de Cromo y a difundir a mayor profundidad.
4. Si el contenido de Cromo en solución de la aleación baja a un nivel crítico N, las costras formadas por la aleación serán ricas en Fierro -y, por lo tanto, menos protectoras- dando lugar a que exista una mayor facilidad para que las especies carburizantes lleguen a la interfase metal-costra, aumentando la concentración de Carbono en la misma y provocando una mayor rapidez de carburización.
5. La velocidad de adelgazamiento del tubo experimentará un considerable aumento al cambiar de costras protectoras ricas en Cromo a costras poco protectoras -ricas en Fierro- debido a que estas últimas se desprenderán más fácilmente.

En base a lo anterior, es posible pensar que el mecanismo de carburización puede llegar a operar a un nivel tal que ocasione la falla del tubo, ya que una vez que la carburización provoque una disminución del Cromo en solución de la aleación a bajo del nivel crítico N, la formación de costras poco protectoras aumentará la rapidez de carburización, lo que a su vez provocará más precipitación de Carburos de Cromo, bajando el nivel de Cromo en la aleación debajo del nivel crítico, y así sucesivamente. Por otra parte, el proceso de carburización

causa grandes endurecimientos y, por lo tanto, fragiliza al material haciéndolo más susceptible a la fractura. Además, bajo condiciones de ciclado térmico, debido a que la carburización no es homogénea a través de la pared del tubo se generan altos esfuerzos térmicos que pueden resultar en falla del tubo a elevadas temperaturas.¹⁰

Y, si aunada a la ocurrencia de los procesos de carburización y oxidación-corrosión se tiene la presencia de grietas (como las mostradas en la figura 6b), el espesor crítico para la falla del tubo es mayor que el requerido para la fractura del mismo en ausencia de éstas, ya que al disminuir el espesor de la pared del tubo aumentan los esfuerzos en las zonas donde se encuentran las grietas, favoreciendo su propagación y dando por consecuencia la falla del tubo.

C

A

P

I

T

U

L

O

V

C O N C L U S I O N E S

En el presente estudio pudo comprobarse lo siguiente:

1. El material del tubo estuvo sujeto a un proceso de carburización, el cual jugó un papel muy importante en el mecanismo de corrosión a alta temperatura que finalmente condujo a la falla del tubo.
2. Este proceso de carburización provocó un aumento considerable en la dureza de la zona carburizada en el material, coincidente con un gradiente de concentración de Carbono a través de la pared del tubo.
3. Los carburos formados durante este proceso fueron fundamentalmente del tipo $M_{23}C_6$.
4. No se observó precipitación de carburos $M_{23}C_6$ en las regiones no carburizadas; en cambio, en ellas se observaron precipitados del tipo MC.
5. También ocurrió precipitación de fase sigma Fe-Cr tetragonal, pero no se observó que ésta tuviera una región preferente de precipitación a lo largo de la pared del tubo.

REFERENCIAS

1. Capacidad eléctrica instalada en el mundo.
CERREY, 1981.
2. Availability of fossil fired steam power plants. Special Report. EPRI FP-422-SR.
Don Anson.
Electric Power Research Institute, June 1977.
3. Aceros Inoxidables. Aceros Refractarios.
L.Colombier; J.Hochmann.
Ediciones URMO, 1968.
4. Advances in corrosion science and technology. Vol 3.
M.G.Fontana; R.W.Staehle, Eds.
Plenum Press, 1973.
5. The efficient use of the energy.
I.G.C.Dryden.
IPC Science and Technology Press, 1975.
6. Corrosion. Vol. I
L.L.Shreir.
George Newnes, LTD, 1965.
7. High temperature corrosion damage.
P.H.Effertz; H.J.Schuller; D.Wiome.
Praktische Metallographie, 13, 1976, 409-425.
8. Precipitation processes en solids.
K.C.Rusell; H.I.Aaronson, Eds.
The Metallurgical Society of AIME, 1977.

9. High temperature oxidation and corrosion of metals and alloys.
J.Stringer; D.P.Whittle.
Rev. Int. Htes. Temp. et Refract., 1977, T14, 6-20.
10. Metals Handbook.
American Society for Metals, 1975.
11. Case study of failure of Cr-Ni stainless steel hangers used in petroleum refineries.
G.E.Moller; V.K.Gouda.
Materials Performance, October 1981, 54-55.
12. Precipitate phases in type 316 austenitic stainless steel resulting from long term high temperature service.
J.K.Lai; D.J.Chastell; P.E.J.Flewitt.
Materials Science and Engineering, 49, 1981, 19-29.
13. Creep failure in type 316 austenitic stainless steel.
D.G.Morris.
Metal Science, January 1978.
14. A study of sensitization in types 304 and 304L stainless steels using Mossbauer spectroscopy.
O.W.Albritton.
Corrosion (NACE), 24, 1968, No. 12, 389-392.
15. Influence of strain during cooling on the sensitization of type 304 stainless steel.
H.D.Solomon; C.Lord.
Corrosion (NACE), 36, August 1980.
16. Metals and Alloys Data Book, Vol. I y II. First Ed.
JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1978.
17. Minerals Powder Diffraction File. Search Manual.
JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1980.

18. Interpretation of electron diffraction patterns.
K.W.Andrews; S.R.Keown.
Plenum Press, 1971.
19. Practical electron microscopy in materials science.
J.W.Edington.
Van Nostrand Reinhold Co., 1978.
20. Non metallic inclusions in steel.
R.Kiesling; N.Lange.
Book No. 194, The Metals Society, 1978.
21. Fireside corrosion in power station boilers.
A.J.B.Cutler; T.Flatley; K.A.Hay.
CEGB Research, October 1978, 13-26.
22. M.J.Yacamán.
Comunicación privada.
23. Corrosion mechanisms of metals and alloys in multicomponent oxidative environments.
N.Birks.
Proc. of the Symp. on properties of high temperature alloys
Z.A.Foroulis, Ed.
The Electrochemical Society, 1981.
24. High temperature corrosion in heavy oil firing boilers.
Yoshio Harada.
Proc. of the Fifth Int. Congress on Metallic Corrosion,
pp 841-845, NACE, 1972.
25. High temperature corrosion in austenitic stainless superheater tubes by heavy oil ashes.
Yoshio Harada; Kenji Abe.

26. Observations on the effect of low sulphur activity on the oxidation of Cr depleted zones in a stainless steel.
R.C.Lobb; H.E.Evans.
Oxidation of Metals, 16, Nos. 5/6, 1981, 371-384.
27. Advances in corrosion science and technology. Vol. 4.
M.G.Fontana; R.W.Staehle, Eds.
Plenum Press, 1974.
28. Chromium depletion profiles after preferential removal of Chromium from alloys.
J.C.Killeen; A.F.Smith; R.K.Wild.
Corrosion Science, 16, 1976, 551-559.
29. The properties of heat resistant austenitic manganese-Chromium steels for superheater tubing.
Poboril, F.
Neue Hutte, 1968, 13, 609-615.
30. Precipitation reactions in Ti-stabilized austenitic stainless steel.
T.Thorvaldson; G.L.Dunlop.
Metal Science, November 1980.
31. The Making, Shaping and Treating of steel.
United States Steel, 1971.
32. Electron Microscopy of thin crystals.
P.Hirsch; A.Howie; R.B.Nicholson; D.W.Pashley; M.J.Whelan.
Robert E. Krieger Publ. Co., 1977.
33. Metallographic study of type 304 stainless steel long term creep rupture specimen.
V.A.Biss; V.K.Sikka.
Metallurgical Transactions A, 12A, July 1981.

34. Micromechanisms in particle hardened alloys.
J.W.Martin.
Cambridge Solid State Science Series.
Cambridge University Press, 1980.
35. Stainless steel fundamentals and corrosion testing.
N.White; R.R.Mac Johnston.
Australasian Corrosion Engineering, December 1971.
36. The effect of inclusions on the stress distributions in solids.
D.V.Edmonds; C.J.Beevers.
Journal of Materials Science, 3, 1968, 457-463.
37. M.J.Yacamán.
Comunicación privada.
38. Basic studies of metal deterioration (metal dusting) in carbonaceous environment at elevated temperatures.
R.F.Hochmann.
Proc. of the Fourth Congress on Metallic Corrosion,
pp 258-277, NACE, 1971.
39. The conversion of chromium oxide to chromium carbide.
W.F.Chu; A.Rahmel.
Oxidation of Metals, 15, Nos. 3/4, 1981.