

INSTITUTO TECNOLOGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS ESTADO DE MEXICO

DIVISION DE GRADUADOS E INVESTIGACION DIRECCION DE MAESTRIAS EN INGENIERIA



TERMOFLUENCIA Y VIDA RESIDUAL DE LOS ACEROS SA213TP-321H Y SA213TP-347H EN ATMOSFERAS CORROSIVAS

TRABAJO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN SISTEMAS DE MANUFACTURA
POR EL

ING. MARTIN ALBERTO LUNA RAMIREZ

ASESOR INTERNO: DR. LUCIO VAZQUEZ BRISEÑO

ASESOR EXTERNO: DR. GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ

JURADO: DR. ALEXANDER BALANKIN

DR. JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ

DR. PEDRO TAMAYO MEZA

DR. LUCIO VAZQUEZ BRISEÑO

ATIZAPAN DE ZARAGOZA, MEXICO,

SEPTIEMBRE DE 1994

4.23 Micrografías del acero 321H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente a 14 kgf/mm ² y V ₂ O ₅	102
4.24 Micrografías del acero 321H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente a 14 kgf/mm ² y mezcla.	103
4.25 Micrografías del acero 347H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente a 14 kgf/mm ² y Na ₂ SO ₄ .	104
4.26 Micrografías del acero 347H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente a 14 kgf/mm ² y V ₂ O ₅ .	105
4.27 Micrografías del acero 347H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente a 14 kgf/mm ² y mezcla.	106
4.28 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para el 321H en Na ₂ SO ₄ .	107
4.29 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para el 321H en V ₂ O ₅ .	108
4.30 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para el 321H en mezcla.	109
4.31 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para el 347H en Na ₂ SO ₄ .	110
4.32 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para el 347H en V ₂ O ₅ .	111
4.33 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para el 347H en mezcla.	112
4.34 Espectro EDS de los elementos encontrados en una grieta del acero 321H fracturado en: a) Na ₂ SO ₄ , b) V ₂ O ₅ y c) mezcla	113
4.35 Espectro EDS de los elementos encontrados en una grieta del acero 347H fracturado en: a) Na ₂ SO ₄ , b) V ₂ O ₅ y c) mezcla	114

INDICE

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
TERMOFLUENCIA (Revisión bibliográfica)	
1.1 Procesos de deformación durante termofluencia	4
1.2 Comportamiento de la termofluencia en la etapa primaria y secundaria	8
1.3 Termofluencia terciaria	11
1.3.1 Mecanismos de fractura	13
1.4 Técnicas de estimación de vida residual de sobrecalentadores y recalentadores	16
1.4.1 Historial de operación de la planta	17
1.4.2 Técnicas metalográficas	18
1.4.3 Cambios microestructurales	18
1.4.4 Precipitación de carburos y fases intermetálicas	19
1.4.5 Determinación de vida residual utilizando microcavidades	24
1.5. Ensayos acelerados de termofluencia	28
1.5.1 Pruebas bajo esfuerzo	28
1.5.2 Aproximaciones paramétricas tiempo-temperatura	30
Referencias	35

CAPITULO II

CORROSION A ALTA TEMPERATURA EN LOS TUBOS DEL SOBRECALENTADOR Y RECALENTADOR DE GENERADORES DE VAPOR

2.1	Introducción	40
2.2	Oxidación (conceptos generales)	41
2.2.1	Características de la oxidación	41
2.2.2	Efectos de la composición	42
2.3	Corrosión en caliente por depósitos líquidos	43
2.3.1	Mecanismos de corrosión por sulfato de sodio	44
2.3.2	Corrosión por pentóxido de vanadio	48
2.4	Interacción corrosión a alta temperatura-termofluencia	50
2.4.1	Mecanismos de interacción corrosión-termofluencia	50
2.4.2	Efectos de superficie y volumen	51
2.4.3	Efectos del límite de grano	53
	Referencias	59

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL	64
--------------------------------	-----------

CAPITULO IV

RESULTADOS	74
-------------------	-----------

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS	115
--------------------------------	------------

CONCLUSIONES	124
---------------------	------------

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO I

1.1 Representación esquemática de la curva tiempo-deformación	5
1.2 Relación entre la energía de activación por termofluencia y la energía de activación por auto-difusión para varios metales puros	10
1.3 Representación esquemática de un mapa de fractura para un metal policristalino cúbico centrado en las caras.	12
1.4 Representación esquemática de un mapa de deformación para un metal policristalino.	13
1.5 Fractura dúctil y transgranular.	14
1.6 Fractura dúctil intergranular o fibrosa.	15
1.7 Falla por termofluencia intergranular.	16
1.8 Cambio microestructural en un tubo de sobrecalentador de acero inoxidable SUS 321 después de 120000h de servicio.	22
1.9 Comparación entre durezas sobre el límite de grano y dentro de la matriz de un acero de sobrecalentador tipo 321 virgen y con 87000h de servicio.	22
1.10 Variaciones del número de cavidades por unidad de volumen (n_v) con la deformación plástica total ϵ_t .	25
1.11 Dependencia del número de cavidades intergranulares por unidad de volumen sobre la termofluencia secundaria.	25
1.12 Número de cavidades en función del tiempo para un acero inoxidable 321 a 49.6 Mpa y una temperatura de 812 °C.	26
1.13 Número de cavidades por unidad de área fracturada en los límites de grano.	27
1.14 Correlación entre el número de cavidades por unidad de volumen y la deformación.	28
1.15 Pruebas iso-esfuerzo: Tiempo vs. Temperatura de prueba para un acero 1Cr-0.5Mo.	29
1.16 Variación de la constante del parámetro de Larson-Miller como una función del tiempo para el acero CrMoV.	31
1.17 Predicciones de termofluencia de larga duración usando el parámetro tiempo-temperatura de Larson-Miller y Orr, Sherby y Dorn, para el IN-738.	32
1.18 Efecto del cambio en la energía de activación	33

CAPITULO II

2.1 Corrosión (ganancia de peso) por una mezcla de cenizas sintéticas del Fe-23Cr en función del tiempo de temperatura a 750 °C.	45
2.2 Esquema que ilustra la corrosión en caliente inducida por Na ₂ SO ₄ de níquel puro a 1 atm. de O ₂ .	46
2.3 Puntos de fusión en un sistema V ₂ O ₅ -Na ₂ SO ₄ .	49
2.4 Diagrama esquemático del ataque por Na ₂ SO ₄ a los límites de grano.	55
2.5 Relación entre el esfuerzo aplicado y el tiempo de ruptura en aire y en ambiente de corrosión en caliente.	56
2.6 Relación entre la termofluencia en estado estacionario y el esfuerzo aplicado en aire y en ambiente de corrosión en caliente.	57

CAPITULO III

3.1 Microestructura de los aceros utilizados en condición virgen.	66
3.2 Máquina de termofluencia a esfuerzo constante del IIE.	68
3.3 Dimensiones de la probeta para los ensayos de termofluencia.	68

CAPITULO IV

4.1 Variación del tiempo de ruptura vs. la temperatura a distintos esfuerzos. a) 321H y b) 347H.	75
4.2 Variación de la microdureza en dirección longitudinal. a) 321H y b) 347H.	75
4.3 Variación de la dureza con el tiempo de ruptura. a) 321H y b) 347H.	76
4.4 Variación de la densidad de microcavidades y % de deformación con el tiempo. a) 321H y b) 347H.	77
4.5 Variación de la microdureza con la fracción de vida consumida. a) 321H y b) 347H.	78
4.6 Variación del tiempo de ruptura con la temperatura para distintos depósitos corrosivos. a) 321H y b) 347H.	79
4.7 Reducción del área de trabajo de las muestras debido a los depósitos corrosivos. a) 321H y b) 347H.	80
4.8 Comparación de los tiempos de ruptura experimentales vs. los tiempos de ruptura predichos.	81
4.9 Curva maestra LMP para el a) 321H y b) 347H.	83
4.10 Curva maestra OSD para el a) 321H y b) 347H.	83
4.11 Tiempos predichos por a) LMP y b) OSD para el 321H.	85
4.12 Tiempos predichos por a) LMP y b) OSD para el 347H.	86
4.13 Tiempos de ruptura predichos en aire y con depósitos para el a) 321H y b) 347H.	92
4.14 Micrografías del acero 321H fracturado en ensayo de termofluencia a 11 Kgf/mm ²	93
4.15 Micrografías del acero 321H fracturado en ensayo de termofluencia a 12.5 Kgf/mm ²	94
4.16 Micrografías del acero 321H fracturado en ensayo de termofluencia a 14 Kgf/mm ²	95
4.17 Micrografías del acero 347H fracturado en ensayo de termofluencia a 11 Kgf/mm ²	96
4.18 Micrografías del acero 347H fracturado en ensayo de termofluencia a 12.5 Kgf/mm ²	97
4.19 Micrografías del acero 347H fracturado en ensayo de termofluencia a 14 Kgf/mm ²	98
4.20 Acumulación de daño por termofluencia a distintas fracciones de vida consumida a 690 °C y 14 Kgf/mm ² en el 321H.	99
4.21 Acumulación de daño por termofluencia a distintas fracciones de vida consumida a 690 °C y 14 Kgf/mm ² en el 347H.	100
4.22 Micrografías del acero 321H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente a 14 kgf/mm ² y Na ₂ SO ₄ .	101

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran los resultados de la evaluación de vida útil y remanente de dos tipos de aceros inoxidable auténticos, el SA213TP-321H y el SA213TP-347H utilizados en la fabricación de tubos del recalentador y sobrecalentador de calderas. Las técnicas utilizadas en la realización de este trabajo fueron: pruebas de ruptura acelerada y pruebas de termofluencia interrumpida. En la primera se reprodujo el fenómeno de termofluencia mediante pruebas de ruptura acelerada, extrapolando los resultados de corta duración a tiempos de ruptura del orden de vida esperada por los tubos mencionados. Los parámetros utilizados para la extrapolación fueron el de Larson-Miller (LMP) y el de Orr-Sherby y Dorn (OSD) que correlacionan las variables tiempo-temperatura con el esfuerzo en los ensayos de termofluencia. Las pruebas de termofluencia interrumpida a distintas fracciones de vida nos permiten examinar la acumulación de daño debido a la formación, crecimiento y coalescencia de cavidades en los límites de grano y observar la precipitación de algún tipo de carburo y fase intermetálica. Así como medir el porcentaje de deformación y variación de la microdureza respecto al tiempo de ruptura. Con ello se trata de establecer alguna relación cualitativa entre los cambios microestructurales y la vida remanente de los tubos del sobrecalentador y recalentador.

También, se llevaron a cabo pruebas de termofluencia con depósitos corrosivos a alta temperatura. Los depósitos sintéticos utilizados fueron: el sulfato de sodio (Na_2SO_4), pentóxido de vanadio (V_2O_5) y una mezcla de ambos en una proporción en peso de 80% V_2O_5 y 20% Na_2SO_4 . Estos depósitos causan una considerable degradación de la superficie del metal de los tubos del recalentador y sobrecalentador de las calderas y disminuyen las propiedades mecánicas de las aleaciones, tales como la resistencia a la termofluencia. Los resultados obtenidos con estas pruebas fueron: variación de los tiempos de ruptura con la temperatura para los distintos depósitos corrosivos y el efecto de éstos sobre el área de trabajo de las probetas de ambos aceros. También, se muestran los tiempos de ruptura predichos a las temperaturas de operación de los tubos del recalentador y sobrecalentador de las calderas. Por último, las micrografías tomadas muestran los modos de fractura por termofluencia en aire y con depósitos corrosivos para cada uno de los esfuerzos y temperaturas de ensayo.

INTRODUCCION

La falla en los tubos del sobrecalentador (SH) y recalentador (RH), es la principal causa de paros forzados en calderas de plantas generadoras de energía eléctrica que queman combustibles fósiles^[1]. Están diseñados para operar en un rango de temperatura de 482 a 593 °C. Sin embargo, se ha encontrado que durante su vida útil de servicio no experimentan una temperatura constante y que puede haber elevaciones de temperatura locales por arriba del rango especificado. Esta variación en la temperatura no se debe a paros o arranques transitorios, sino más bien a las variaciones sufridas durante su operación. Debido al crecimiento de incrustaciones en el lado de vapor, por ejemplo, formación de óxido interno, el cual origina que la transferencia de calor se realice con mayor dificultad, por lo que la temperatura del metal se incrementa gradualmente produciendo un sobrecalentamiento local o a través de todo el banco de tubos. Además la presión del vapor ejerce un esfuerzo sobre los tubos, incrementando la posibilidad de falla prematura del tubo por termofluencia debido a la acción combinada de esfuerzo y calor.

Sin embargo, este tipo de falla no debe considerarse como un evento único. El uso de aceite residual de petróleo sobre el material de los tubos utilizados en las calderas por razones económicas es bien conocido, pero esta práctica tiene que ser superada debido a la severa degradación que sufren los materiales por los depósitos de ceniza de este combustible. Además de causar esta degradación, también reducen las propiedades mecánicas de la aleación, tales como la resistencia a la termofluencia^[2-3].

Otras formas importantes por las cuales la corrosión en caliente disminuye las propiedades mecánicas son la reducción de la sección de trabajo; los productos de la corrosión en los límites de grano producen un efecto de muesca y ayudan a la nucleación y crecimiento de grietas^[4], producción de cavidades en los límites de grano, aumento de la propagación de la grieta debido a los productos de la corrosión en la punta de la grieta^[5] y la formación de eutécticos (mezclas) de bajo punto de fusión que incrementan la velocidad de difusión de las especies corrosivas y que en ciertos casos llegan a penetrar completamente la sección de trabajo de la muestra a través

de los límites de grano. Por todo esto, es necesario conocer el efecto de la corrosión a temperatura elevada sobre las propiedades mecánicas de un material dado y poder predecir con mayor exactitud su vida útil de servicio.

De esta manera, los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

- a) Utilizar las pruebas aceleradas de termofluencia para predecir la vida útil de los aceros inoxidables austeníticos SA213TP-321H y SA213TP-347H en aire estático. Son aleaciones diseñadas para aplicaciones alta temperatura, utilizados ampliamente en la fabricación de tubos de sobrecalentadores y recalentadores de calderas.
- b) Determinar de forma cualitativa el daño acumulado por termofluencia en ciertas propiedades de estos materiales como son microestructura, microdureza y elongación.
- c) Determinar el efecto del Na_2SO_4 , del V_2O_5 y una mezcla de ambos depósitos sobre el comportamiento a termofluencia de los aceros experimentados

REFERENCIAS

1. R. Viswanathan, *Trans. ASME, J. Pressure Vessel Technol.* 107 (3), August 1985, p. 218.
2. Gruneling, H. W., Keienburg, K. H. and Schweitzer, K. K. "The effect of high temperature corrosion and mechanical properties de alloys" *Proc. Conf. on High Temperature Alloys for Has Turbines*, D. Reidel Publishers, Dordrecht (1982) pp. 507-544.
3. Schmitz, F. and Keienburg, K. H. "Long term high temperature test with simultaneous stress on hot corrosion resistant materials for land bases gas turbines" *Proc. Conf. on Corrosion and Mechanical Stress*, V. Guttman and M. Merz (eds.), Applied Science Publishers, London (1980) pp. 223-242.
4. Kofstad, P. "High temperature corrosion in single reactant gaseous enviroments " *Proc. Symp. on High Temperature Corrosion in Coal Gasification Atmosphere*, J. F. Norton (ed.), Elsevier, London (1984) pp. 1- 58.
5. Gibs, V. and Gotzman, O. "Corrosion enhanced stress rapture of Cr-Ni stainless steel at high temperature" *Proc. Conf. on Corrosion and Mechanical Stress*, V. Guttman and M. Merz (eds.), Applied Science Publishers, London (1980) pp. 207-222.

CAPITULO I

TERMOFLUENCIA

1. 1 Procesos de deformación durante termofluencia

Termofluencia se define como la deformación plástica progresiva de un material sometido a un esfuerzo de tensión constante. La temperatura a la que normalmente opera la termofluencia es superior a la mitad de la temperatura absoluta de fusión del material.

El punto de fusión de metales puros y aleaciones difiere completamente, por lo que es común determinar el comportamiento a termofluencia en relación a la razón T/T_m , donde T es la temperatura del metal sujeto a termofluencia y T_m es el punto de fusión, ambas temperaturas son expresadas en términos de la temperatura absoluta.

A temperaturas suficientemente bajas, $T < 0.3 T_m$, el proceso de difusión se considera despreciable, la aplicación de esfuerzos menores a límite elástico originan únicamente una deformación elástica^[1]. Cuando se aplica un esfuerzo mayor a materiales dúctiles, la deformación instantánea resultante tiene dos componentes, una elástica y otra plástica, donde sólo el primer componente es totalmente recuperable al relevar el esfuerzo. Cuando el esfuerzo se mantiene sobre una muestra a bajas temperaturas, después de la deformación inicial, la subsecuente deformación ya dependiente del tiempo se acumula de forma logarítmica, es decir,

$$\epsilon_c = \epsilon_0 + \alpha_1 \log (\alpha_2 t + 1) \quad (1)$$

donde α_1 y α_2 son constantes dependientes del esfuerzo y temperatura, ϵ_0 es la deformación inicial que es función del esfuerzo y temperatura, ϵ_c es la deformación por termofluencia o dependiente del tiempo (t) y que está en función del esfuerzo, temperatura y tiempo.

En este rango, la deformación por termofluencia se encuentra limitada generalmente por abajo del 1% y el proceso de deformación que ocurre no conduce a una eventual fractura. Sin embargo, conforme la temperatura se incrementa aproximadamente a un valor de $0.4 T_m$ la curva se desvía de su forma logarítmica y la velocidad de termofluencia disminuye lentamente. Realmente, durante el proceso de termofluencia de la mayoría de los metales

puros y aleaciones a temperaturas aproximadamente de $0.4 T_m$ y valores mayores, después de la deformación inicial (ϵ_0) la velocidad de termofluencia disminuye gradualmente durante la etapa "primaria" hasta una aparente estado estacionario o velocidad constante que se conoce como etapa "secundaria", en donde se alcanza la velocidad mínima de deformación, como se ilustra en la figura 1.1.

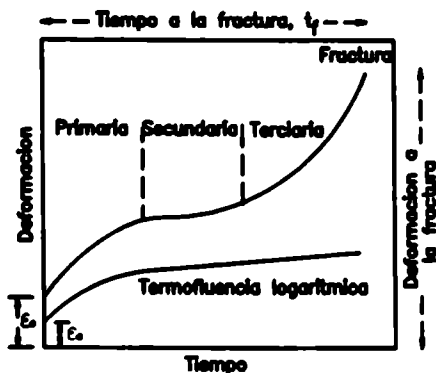


Figura 1.1. Representación esquemática de la curva tiempo-deformación cuando el comportamiento es logarítmico y que se observa a baja temperatura y de la curva de termofluencia normal cuando se alcanza una temperatura aproximadamente de $0.4 T_m$ ⁽¹⁾

Este periodo de estado estacionario no continua indefinidamente, en la mayoría de los casos la velocidad de deformación se incrementa alcanzando una etapa "terciaria" la cual eventualmente termina en fractura. Bajo estas condiciones, la deformación total por termofluencia puede ser grande y la vida hasta la ruptura puede reducirse incrementandose el esfuerzo y la temperatura. El cambio gradual de la forma logarítmica a la curva de termofluencia normal se atribuye a la creciente importancia que tiene la difusión conforme existe un incremento en la temperatura.

A temperaturas de $0.4 T_m$ y mayores, los procesos de recuperación como el ascenso y deslizamiento cruzado de dislocaciones permiten la reordenación y aniquilación de éstas. Por tanto, el proceso de dislocación por termofluencia a elevadas temperaturas sufre una disminución gradual en la velocidad de termofluencia, no hacia un valor de cero como ocurre a bajas temperaturas, pero si a una velocidad constante donde la velocidad de

generación de dislocaciones se equilibra debido al proceso de recuperación, de manera que se mantiene una configuración de dislocaciones en estado estacionario.

Son varios los factores pueden alterar el estado estacionario causando la aceleración de la velocidad de termofluencia durante la etapa terciaria. Esta aceleración puede ser consecuencia de la pérdida gradual de la resistencia a la termofluencia debido a la inestabilidad microestructural, por ejemplo: crecimiento de grano y recristalización, o en el caso de aleaciones endurecidas por precipitación, el gradual crecimiento de los precipitados durante la exposición a elevada temperatura. Adicionalmente, la etapa terciaria puede estar asociada con inestabilidad mecánica como la formación de cuello en las pruebas de termofluencia uniaxiales o a la acumulación de daño debido a un mecanismo de fractura que resulta en el desarrollo de grietas que conducen a una falla. La curva que se presenta en la figura 1.1 es idealizada; en la práctica, la extensión de la etapa terciaria puede variar considerablemente con respecto a la deformación y tiempo para diferentes materiales y aleaciones y para diferentes condiciones de esfuerzo y temperatura. Las curvas reales que se obtienen pueden ser dominadas por la etapa primaria o terciaria.

Sobre el comportamiento a la termofluencia a elevadas temperaturas existen varias teorías que se basan en el concepto de que la deformación que depende del tiempo puede ocurrir por un flujo de vacancias que van en la dirección del esfuerzo y a esfuerzos tan bajos como para considerar al proceso de dislocaciones de manera significativa. Bajo estas circunstancias, la acumulación de la deformación por termofluencia se atribuye únicamente a transporte difusional de material como un flujo de vacancias entre fuentes y sumideros. Este tipo de termofluencia fue discutido por primera vez por Nabarro^[2] y Herring^[3], donde las fuentes son límites de grano sujetos a esfuerzos de tensión y los sumideros son límites de grano bajo compresión. Se genera así una diferencia de potencial química entre los átomos situados en una región u otra y es la fuerza motriz para su difusión. Nabarro y Herring, consideraron en su teoría original, que la difusión ocurría únicamente a través de la red cristalina. Posteriormente demostraron que el material puede también ser transferido a lo largo de los límites de grano. Para condiciones tales donde la transferencia de vacancias ocurre principalmente a lo largo del límite de grano, la velocidad en estado estacionario ($\dot{\epsilon}_s$) puede ser descrita a través de la siguiente ecuación:

$$\dot{\epsilon}_s = K_2 \frac{D_{gb}}{d^3} \frac{\delta \Omega \sigma}{RT} \quad (2)$$

donde D_{gb} es el coeficiente de autodifusión en el límite de grano, d es el diámetro promedio del grano, δ es el ancho del límite de grano, Ω es el volúmen de la vacancia, σ es el esfuerzo a tensión, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y el valor de la constante K_2 es alrededor de 40^{14} . Cuando la transferencia de vacancias ocurre a través de la red cristalina, la velocidad de termofluencia en estado estacionario se define así:

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{J_v}{d} = K_1 \frac{D_L}{d^2} \frac{\Omega \sigma}{RT} \quad (3)$$

donde J_v es el flujo neto de vacancias, D_L es el coeficiente de difusión a través de la red cristalina, la constante K_1 depende de la geometría del grano considerado y generalmente se le asigna un valor de 10.

Las ecuaciones (2) y (3) fueron derivadas asumiendo que la difusión ocurre a lo largo del límite de grano o a través de la red cristalina. Sin embargo, en un sólido policristalino ambos procesos ocurren simultáneamente. La velocidad total de termofluencia será entonces la suma de las velocidades asociadas con la difusión tanto en la red cristalina como en el límite de grano, donde $K_3 \approx 14^{15}$.

$$\dot{\epsilon}_s = K_3 \left(\frac{\Omega \sigma}{RT} \right) \frac{D_L}{d^2} \left(1 + \frac{\pi \delta}{d} \frac{D_{gb}}{D_L} \right) \quad (4)$$

De esta forma, cuando:

$$\pi \frac{\delta}{d} \frac{D_{gb}}{D_L} \ll 1 \quad (5)$$

La ecuación (4) se reduce a la ecuación (3). La velocidad de termofluencia es entonces dependiente de la difusión a través de la red cristalina, un proceso que se define como termofluencia Nabarro-Herring. Similarmente, cuando

$$\pi \frac{\delta}{d} \frac{D_{gb}}{D_L} > 1 \quad (6)$$

la ecuación (4) se reduce a la ecuación (2). Entonces la velocidad de termofluencia está determinada por difusión en el límite de grano y tiene lugar termofluencia tipo Coble.

1. 2 Comportamiento de la termofluencia en la etapa primaria y secundaria

Una simple representación gráfica de las curvas por termofluencia es adecuada cuando las pruebas se llevan a cabo para establecer como ciertos parámetros, por ejemplo: el tiempo necesario para alcanzar cierta deformación en cualquier material cambia con el esfuerzo y la temperatura. Sin embargo, para la mayoría de los propósitos prácticos y teóricos conviene establecer ecuaciones que describan la velocidad con que se acumula la deformación respecto del tiempo, de manera que la representación gráfica sea remplazada por un procedimiento analítico que permita que las curvas de termofluencia sean especificadas en términos de un grupo de parámetros, principalmente los valores numéricos de los coeficientes de la ecuación tiempo-deformación. Además, se pueden añadir otras ecuaciones que describan como esos parámetros cambian con el esfuerzo, temperatura y variables del material. De esta manera, las características de cierto material bajo el régimen de termofluencia pueden ser expresadas en términos de una o más ecuaciones constitutivas que relacionen tiempo-temperatura-deformación y esfuerzo.

Cuando se aplica un esfuerzo al inicio de una prueba de termofluencia a un metal recocido puro, la velocidad de la deformación inicial es demasiado rápida. Por esta razón es conveniente definir una deformación inicial en lugar de una velocidad de deformación inicial bajo carga. Después de un periodo de tiempo muy corto del orden de un segundo, la deformación inicial rápida endurece al material, de manera que la velocidad de deformación con respecto al tiempo puede ser medida relativamente fácil. Durante una prueba de termofluencia, la deformación total puede expresarse así:

$$\epsilon_{total} = \epsilon_0 + \epsilon_c \quad (7)$$

La medición física de ϵ_0 depende totalmente de la precisión con que se tomen dos medidas de deformación, antes y después de la carga. En vista de las posibles imprecisiones en ϵ_0 ,

es preferible determinar la deformación inicial partiendo de una curva esfuerzo-deformación tomada bajo condiciones de velocidad rápida de deformación a la temperatura de termofluencia. La deformación total puede entonces obtenerse de la forma siguiente:

$$\epsilon_c = \epsilon_{total} - \epsilon_0 = f(t) \quad (8)$$

por ejemplo, cuando $t = 0$, la deformación en la muestra es igual ϵ_0 . Se han sugerido diferentes ecuaciones para la función $f(t)$, la mayoría fueron ideadas empleando datos empíricos en el procedimiento de ajuste.

La importancia relativa de la etapa primaria, secundaria y terciaria puede cambiar significativamente cuando varía el esfuerzo y/o temperatura. Por ejemplo: una deformación del 1 % puede ser alcanzada en la etapa primaria bajo condiciones de altos esfuerzos, misma que se alcanza en la etapa terciaria pero a bajos esfuerzos. Aunque el tiempo necesario para alcanzar cierta deformación es un requerimiento necesario en el procedimiento de diseño de componentes, la mayoría de los estudios teóricos prefieren tomar como base de medición la etapa secundaria, la cual suministra la mayor parte de las características del comportamiento a termofluencia. Por esta razón, la atención se ha dirigido hacia la determinación experimental e interpretación teórica de las formas en la cual la etapa secundaria o termofluencia en estado estacionario varía con la temperatura, esfuerzo y parámetros del material. La dependencia de la velocidad de termofluencia (ϵ_s) con la temperatura se representa a través de la ecuación de Arrhenius

$$\epsilon_s \propto \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (9)$$

donde Q_c es la energía de activación para termofluencia en unidades de J mol^{-1} , pero si se expresa en J átomo^{-1} la R debe ser sustituida por el producto de la constante de Boltzman (k) y el número de avogadro (N). Una estimación de la magnitud de la energía de activación para termofluencia para cualquier material puede ser derivada, por ejemplo, del gradiente ($-Q_c / R$) de una gráfica del $\log \epsilon_s$ contra $(1/T)$ a esfuerzo constante. Para el caso de metales puros Q_c tiene un valor cercano al de la energía de activación por auto-difusión (Q_{ad}), como se ilustra en la figura 1.2. Esto indica que la velocidad de deformación es dependiente de la difusión a través de la red cristalina. Para el acero $\frac{1}{2}\text{Cr} \frac{1}{2}\text{Mo} \frac{1}{4}\text{V}$ se tiene una energía

de activación de 224 K/Jmol, que es un valor cercano al de auto-difusión en la ferrita.

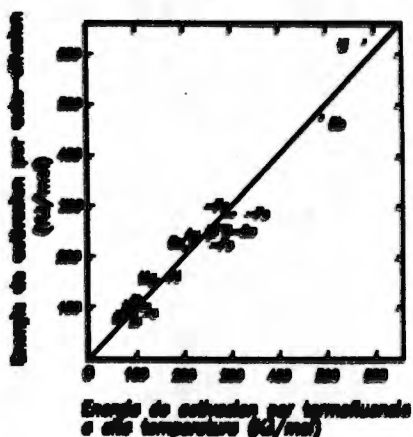


Figura 1.3 Relación entre la energía de activación por termofluencia y la energía de activación por auto-difusión para varios metales puros.^[1]

La relación lineal entre Q_c y Q_{SD} a elevadas temperaturas es totalmente consistente con los patrones de comportamiento identificados durante las transformaciones alotrópicas y magnéticas. El hierro puro a baja temperatura se transforma de bcc (α) a fcc (γ) a elevada temperatura (910 °C).

Por otra parte, la dependencia del esfuerzo sobre la velocidad de termofluencia no es tan directa. A temperaturas arriba de $0.4 T_m$, la dependencia del esfuerzo sobre la etapa secundaria se describe por lo general utilizando la ley de potencia o ley de Norton^[6].

$$\dot{\epsilon}_p = B\sigma^n \quad (10)$$

Donde el exponente del esfuerzo n debería ser la unidad. En contraposición, valores de n mayores a la unidad se encuentran bajo condiciones de termofluencia a elevada temperatura. Los valores del exponente para un material pueden ser determinados experimentalmente del gradiente de la relación $\log \dot{\epsilon}_p / \log \sigma$ a temperatura constante. Utilizando este procedimiento, se han registrado para metales puros un valor de n igual a 5. Sin embargo, el valor de n puede variar dentro de límites muy amplios, desde la unidad hasta valores mayores a 40 dependiendo del material y de las condiciones de prueba^[7]. Para metales puros n varía de

4 a 6 cuando la termofluencia ocurre por generación y movimiento de dislocaciones debido a esfuerzos altos, y se acerca a la unidad cuando ocurre la termofluencia por difusión de vacancias en la dirección del esfuerzo.

El rango de aplicabilidad de la ecuación (10) se puede ampliar incorporando la dependencia de la velocidad de termofluencia con la temperatura, quedando de la siguiente manera:

$$B = B' \exp(-Q_c / RT)$$

$$\dot{\epsilon}_s = B' \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (11)$$

Esta ecuación describe la dependencia de la temperatura y el esfuerzo sobre la velocidad de termofluencia y asume que las dos variables, esfuerzo y temperatura, son independientes una de otra, por ejemplo, para una temperatura específica, la energía de activación para termofluencia se considera insensible al esfuerzo.

1.3 Termofluencia terciaria

Cuando se obtienen las curvas de termofluencia para metales y aleaciones, la primera indicación de una eventual fractura es la aceleración en la velocidad de termofluencia dentro de la etapa terciaria. Una causa de esta aceleración se debe a un incremento en el esfuerzo que resulta de la disminución en el área de la sección transversal de trabajo de la muestra bajo condiciones de carga constante. También se puede observar un periodo de aceleración de la termofluencia terciaria antes de que ocurra la fractura aún cuando la ductilidad sea muy baja (< 1% a la falla). En ausencia de efectos asociados con cambios macroscópicos en el área de la sección transversal de las muestras, la etapa terciaria se atribuye a:

- a) la aparición de cuello que causa una reducción localizada en la sección de trabajo
- b) desarrollo de cavidades en el límite de grano y grietas con un tamaño suficiente que afecta la velocidad de deformación

c) inestabilidad microestructural, como crecimiento de grano o recristalización en materiales de fase simple o cambios en la distribución de partículas en aleaciones de dos fases.

Los rangos de esfuerzo-temperatura dentro de los cuales los mecanismos de fractura son dominantes se pueden desplegar en mapas de fractura para un material en particular, véase figura 1.3. Esta forma de representación junto con el mapa de deformación para el mismo material, figura 1.4, permitirán relacionar el comportamiento a la fractura con el proceso de deformación que toma lugar durante el ensayo de termofluencia bajo ciertas condiciones de servicio.

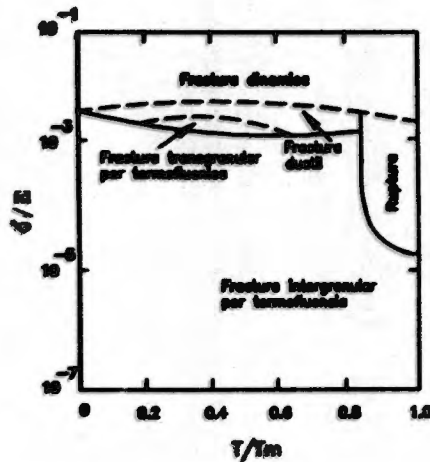


Figura 1.3 Representación esquemática de un mapa de fractura para un metal policristalino cúbico centrado en las caras, el mapa indica el rango esfuerzo-temperatura dentro del cual un proceso de fractura es dominante.^[1]

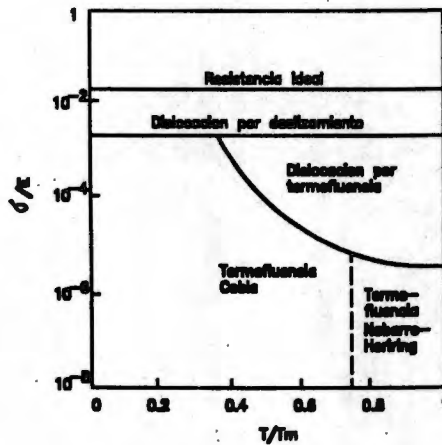


Figura 1.4 Representación esquemática de un mapa de deformación para un metal policristalino, el mapa ilustra el rango esfuerzo-temperatura dentro del cual el proceso de difusión por termofluencia o dislocación por termofluencia puede ser dominante.^[1]

1. 3.1 Mecanismos de fractura

Muchos materiales que son relativamente dúctiles a bajas temperaturas pueden mostrar bajo condiciones de termofluencia a alta temperatura una deformación total muy baja, menor al 1%, antes de que ocurra la falla. Realmente, cuando los sólidos cristalinos se deforman bajo tensión a una velocidad de deformación específica, una gráfica de deformación total a fractura (o reducción del área a la fractura) como una función de la temperatura nos mostraría una "ductilidad mínima". Este fenómeno es una simple manifestación de que el mecanismo que controla la fractura depende principalmente de las condiciones de prueba tales como esfuerzo y temperatura, y de ciertos parámetros del material como el tamaño de grano, partículas de segunda fase, etc.

La mayoría de los sólidos policristalinos fallan por clivaje^[2] si la temperatura es lo suficientemente baja ($\leq 0.3 T_m$), ciertos metales f. c. c. y sus aleaciones parecen ser las únicas excepciones. A menos que las grietas pre-existan, el agrietamiento por clivaje involucra una etapa de iniciación y propagación. Por ejemplo; las grietas pueden nuclear en los límites de grano cuando la concentración de esfuerzos en la punta de un grupo acumulado de dislocaciones no puede "acomodarse" a través de deslizamiento hacia un grano adyacente.

Una vez que existe la grieta, los esfuerzos en la punta de la grieta son mucho mayores que en el resto del cuerpo del material. Las grietas entonces, pueden propagar a lo largo de planos de clivaje bien definidos o posiblemente a lo largo de los límites de grano si éstos ofrecen una trayectoria favorable. Por tanto, la fractura frágil puede ocurrir de manera transgranular o intergranular.

1. Fractura dúctil a baja temperatura

Los sólidos policristalinos cuando no fallan por clivaje pueden fallar de forma dúctil transgranular. El mecanismo es el siguiente, las cavidades nuclean en inclusiones, la deformación plástica hace que crezcan y cuando tienen el tamaño suficiente o cuando la muestra llega a ser por si misma mecánicamente inestable, las cavidades coalescen y el material se fractura, ver figura 1.5.

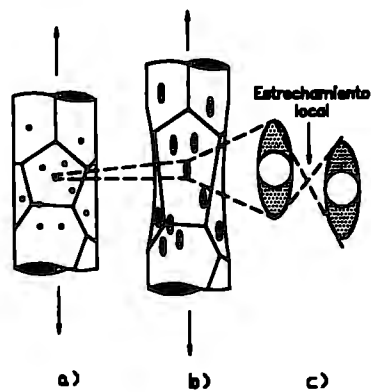
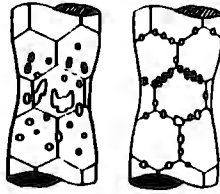


Figura 1.5. a) fractura dúctil y transgranular, b) las cavidades se elongan conforme el material se deforma, c) coalescen, causando la fractura.^[1]

La fractura dúctil sigue generalmente una trayectoria transgranular. Pero si la densidad de inclusiones o de las cavidades pre-existentes es mayor sobre los límites de grano que dentro del mismo grano, la trayectoria de la grieta puede ser a través de los límites de grano, dando origen a una fractura fibrosa o intergranular dúctil, como se ilustra en la figura 1.6.



**Figura 1.6. Fractura dúctil intergranular o fibrosa^m
(crecimiento plástico de cavidades)**

2. Fractura transgranular por termofluencia

En el régimen de termofluencia ($>0.3T_m$) existen varios mecanismos de fractura. Sin embargo, el mecanismo principal de fractura es una variante del mecanismo de fractura dúctil a baja temperatura (fig. 1.5), es decir, las cavidades nuclean alrededor de las inclusiones dentro de los granos y crecen formando grietas conforme el material se deforma hasta que coalescen y originan su propagación. Aunque las etapas de fractura son exactamente paralelas a las descritas por la fractura dúctil, su proceso se ve modificado de dos maneras. Primero, puesto que el material sufre una deformación plástica (termofluencia) los esfuerzos dentro del material tienden ser menores que anteriormente, por tanto, la nucleación puede ser pospuesta para mayores deformaciones. Segundo, la velocidad de deformación puede estabilizar el flujo de esfuerzos y por tanto posponer la coalescencia de cavidades.

3. Fractura intergranular por termofluencia

Bajo esfuerzos muy bajos, temperaturas altas y tiempos de ruptura muy largos se observa una transición de fractura transgranular a intergranular. Dentro de este nuevo régimen, los límites de grano se deslizan, aparecen grietas tipo cuña o las cavidades crecen y se sitúan sobre los límites de grano normales al eje de tensión, véase figura 1.7. Además se ha encontrado una proporcionalidad inversa entre el tiempo de fractura, t_f , y la velocidad de deformación en estado secundario, $\dot{\epsilon}_s$.

$$t_f \dot{\epsilon}_s = C_{MG} \quad (12)$$

donde C_{MG} es la constante de la relación Monkman-Grant (ec.19). El modo de fractura está

controlado por la ley de Norton (ec. 10) y no por otro proceso. Sin embargo, las forma de las cavidades en los límites de grano o de las grietas supone que la difusión local contribuye a su crecimiento. Una explicación mucho más general^[9-10] para este tipo de fractura es que las cavidades, cuando son pequeñas, crecen por difusión local, pero la velocidad de difusión está controlada por la ley de potencia (ec. 10) alrededor de los granos circundantes. Por tanto, el crecimiento de cavidades y grietas es el resultado de la contribución de la difusión y de la ley de potencia, como se ilustra en la figura 1.7

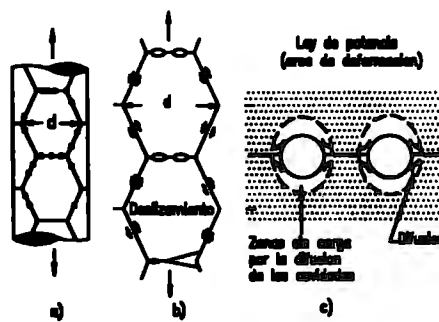


Figura 1.7 Falla por termofluencia intergranular. a) el deslizamiento de los límites de grano estimulan la nucleación de cavidades, b) cavidades en los límites de grano, c) crecimiento de cavidades por difusión

1.4. Técnicas de estimación de vida residual de sobrecalentadores y recalentadores de calderas

La vida de un componente puede definirse como el periodo durante el cual el componente lleva a cabo su propósito con seguridad, con confiabilidad y de forma económica. Cuando el componente tiene que ser reemplazado debido a que no cumple con alguna de estas condiciones se considera que éste ha fallado. La decisión de reemplazarlo no es puramente técnica sino también de carácter económico^[11].

El concepto de vida de diseño es en ocasiones ficticio, especialmente cuando se trata de maquinaria vieja que fue diseñada antes de los conceptos modernos de la mecánica de fractura. Los diseños se basaron principalmente bajo el concepto de "esfuerzos permisibles" y no en términos de vida. Componentes que operan por abajo del régimen de termofluencia

se diseñaron sobre la base de resistencia a la cedencia y resistencia a la tensión modificado por un factor de seguridad adecuado. Si había fatiga, los esfuerzos permisibles se seleccionaban aplicando un factor de seguridad a la resistencia límite. En el caso de componentes que operan dentro del régimen de termofluencia, los esfuerzos permisibles eran seleccionados sobre un criterio de esfuerzos de ruptura en un tiempo de 100000 horas.

La vida útil actual de un componente está determinada por el equilibrio entre factores favorables y desfavorables. Para dos componentes diseñados idénticamente, la vida de éstos puede variar de una planta a otra y de un tratamiento térmico a otro para el mismo material y el componente. Por otro lado, para componentes que son numerosos y tienen similar diseño, por ejemplo tubos del recalentador y sobrecalentador, es posible tomar muestras "sacrificio" y evaluar su vida residual por pruebas aceleradas de termofluencia. La conclusión de una prueba puede ser aplicada a un banco completo de tubos que operan bajo condiciones similares. Si las pruebas esfuerzo-tiempo de ruptura indican que la vida residual tiende a cero, los tubos se aproximan a una falla y el reemplazo es inminente.

Existen varias técnicas disponibles que pueden determinar la vida remanente de los tubos del recalentador y sobrecalentador, entre las que destacan son las siguientes:

1. 4. 1 Historial de operación de la planta.

La velocidad con que se acumula el daño por termofluencia en un material depende del esfuerzo y temperatura, por lo que la vida de trabajo útil se ve fuertemente afectada por las condiciones de servicio en que se encuentra la planta. Un análisis del historial de la planta puede ser utilizado para dar la información sobre las temperaturas y esfuerzos de operación. Esta información es combinada con datos de ruptura por termofluencia para el material en estudio y de esta manera evaluar la fracción de vida útil que ha sido consumida.

El método es impreciso, debido a que los cálculos que se realizan emplean los valores mínimos de la banda de dispersión de las propiedades del material en estudio. Cuando el procedimiento se aplica a componentes de pared gruesa, el uso de los datos de esfuerzo de ruptura se relacionan sólo con la iniciación de la grieta, ésto conduce a una estimación más conservadora de la vida remanente. Un pronóstico todavía más conservador resulta del uso

de datos de propiedades del material generados en aire. Todas estas incertidumbres hacen al método altamente impreciso. Sin embargo, es un primer paso en el proceso total para estimar la vida residual¹¹³.

El análisis del historial de la planta generalmente se realiza en dos etapas, un ejemplo típico es el descrito por Bolton y Verrier ¹¹³. Primero, se identifican aquellas regiones donde el daño acumulado por termofluencia fue mayor. Segundo, se procede a un análisis más detallado y riguroso de estas regiones con el fin de establecer la fracción de vida que ha sido consumida. Una predicción más precisa de la vida remanente requerirá del conocimiento de las propiedades de ruptura del material que se emplea en la construcción de la planta.

1. 4. 2 Técnicas metalográficas

No siempre es posible la realización de pruebas mecánicas sobre componentes en servicio para establecer la vida residual por termofluencia, ya que estos métodos son necesariamente destructivos. Sin embargo, generalmente se pueden llevar a cabo estudios metalográficos ya que se requieren sólo muestras pequeñas.

Los métodos metalográficos para la determinación de vida residual caén en dos categorías. La primera se basa en la medición de características o cambios microestructurales que controlan la velocidad de deformación. La segunda se basa en la medición de algunas manifestaciones directas de fallas incipientes, por ejemplo: formación de cavidades o grietas.

1. 4. 3 Cambios microestructurales

Una técnica útil para evaluar la temperatura a la que están expuestos durante el servicio los componentes de plantas de generación eléctrica de aceros al carbón y baja aleación es estableciendo el grado de esferoidización del hierro y otros carburos ¹¹⁴. Los tubos de calderas de aceros al carbón son los componentes más adecuados para evaluación microestructural, ya que generalmente se suministran en condiciones normalizadas y por tanto exhiben una microestructura de ferrita y perlita laminar. Características adicionales de la microestructura del material tales como uniformidad en la distribución de carburos coalescidos (dentro de granos ferríticos o a los largo de los límites de grano) y la presencia o ausencia de grafitización son de utilidad también. La técnica de análisis microestructural

descrita, puede ser aplicada de manera confiable en la examinación de tubos de acero $\frac{1}{2}\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$ ó $1\frac{1}{4}\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$.

Toft ^[15] y Mardsen llevaron a cabo pruebas de termofluencia para medir el tiempo de ruptura con varias microestructuras del acero $1\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$ utilizado en tubos de calderas. Sus resultados muestran una correlación entre la resistencia a la ruptura y la microestructura (tomando en cuenta el grado de esferoidización de los carburos.) así como entre la ductilidad y la microestructura. Fabritius y Weber ^[16] encontraron una relación similar en muestras de componentes de acero alemán $13\text{Cr}-44\text{Mo}$.

Sin embargo, esta técnica es poco útil para determinar el tiempo o temperatura de sobrecalentamiento a la que pueden estar expuestos los tubos de caldera fabricados de $2.25\text{Cr}-1\text{Mo}$ y aceros inoxidable austeníticos. Estos últimos se emplean ampliamente en la manufactura de tubos del sobrecalentador pero no son del todo adecuados para una determinación microestructural del tiempo o temperatura de sobrecalentamiento a la que estuvieron expuestos, ya que se utilizan en condiciones de recocido y muestran una estructura de granos recristalizados austeníticos a menudo con cierto porcentaje de ferrita-delta. Por tal motivo, el tiempo y la temperatura de sobrecalentamiento puede ser estimada basándose en la formación de carburos $M_{23}C_6$, fase sigma (σ), fase L y fase chi (χ), y sobre la ubicación de los carburos precipitados.

En la práctica, solamente es necesario determinar la condición de la microestructura de un componente para que por comparación con micrográficas normalizadas se obtenga la vida residual de la parte expuesta a las condiciones de servicio.

1. 4. 4 Precipitación de carburos y fases intermetálicas

Los aceros inoxidable austeníticos sufren cambios microestructurales durante las pruebas de termofluencia de larga duración. Por ejemplo, los cambios en un acero inoxidable tipo 304 incluyen precipitación de carburos en los límites de grano y en la matriz ^[17]; para el tipo 316 se forman adicionalmente fases como η , chi (χ) y sigma (σ).

Carburos $M_{23}C_6$. - Presente en las aleaciones austeníticas base-hierro, básicamente es un carburo de cromo, $Cr_{23}C_6$. Sin embargo, otros elementos pueden sustituir parcialmente al cromo, por ejemplo: $(Cr,Fe)_{23}C_6$ o $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$. El principal efecto de la precipitación de este carburo es la degradación de la resistencia a la corrosión intergranular. La precipitación toma lugar en el rango de temperatura de 500 a 950 °C. La cinética de precipitación depende de la química de la aleación, las condiciones precedentes y los sitios de precipitación, en un acero inoxidable tipo 304 los sitios finales de precipitación son los límites de granos y los alrededores de inclusiones no metálicas. Una medida adoptada para controlar la precipitación de este carburo es disminuyendo el contenido de carbón. Otro efecto composicional que puede afectar la cinética de precipitación es el contenido de elementos austenizantes como el cobalto, manganeso o níquel los cuales incrementan la actividad y difusión de carbón y la tendencia a la precipitación, el cromo tiene el efecto opuesto.

Carburos MC.- Los aceros inoxidables tipo 321H y 347H que contienen titanio (Ti) y Niobio (Nb) respectivamente, forman los carburos TiC y NbC. Cuando estos aceros se emplean en grado estabilizado para prevenir la corrosión intergranular reciben un tratamiento térmico estabilizador que precipita tanto el carburo de titanio como el carburo de niobio, ambos reducen el contenido de carbón en la matriz y por tanto disminuyen la precipitación del carburo $M_{23}C_6$. Estos precipitados se forman en el rango de temperaturas de 870- 1150 °C.

Carburos M_6C . - Precipita en aceros inoxidables que contienen molibdeno y columbio, precipita tanto transgranularmente como intergranularmente. En el acero inoxidable tipo 316, la precipitación de este carburo ocurre después de un tiempo de envejecimiento de 1500 hrs y a una temperatura aproximada de 640 °C.

Fases Intermedias σ , χ y η . - Los sistemas de aleaciones basados en los elementos de transición B, tales como el manganeso, hierro, cobalto y níquel y que también contienen elementos del grupo A como titanio, vanadio y cromo forman cierto número de fases intermedias. Algunas de estas fases se ajustan estrictamente a relaciones estequiométricas fijas, mientras que otras fases varían ampliamente. La fase sigma (σ) puede variar de B₄ A

a BA_4 , es una fase dura (800 VPN) por consiguiente frágil, no magnética y se forma a partir de la ferrita, es un compuesto intermetálico FeCr, con una complicada red cristalina cúbica centrada en el cuerpo, se forma en el rango de temperaturas de 500 a 1000 °C, muy lentamente en aleaciones hierro-cromo, un poco más rápido en aleaciones Fe-Cr-Ni y mucho más rápido en aleaciones Fe-Cr-Si^[18]. En aleaciones CrNi la adición de elementos formadores de ferrita como la sílice, niobio, molibdeno, tungsteno y cromo hacen susceptible la formación de la fase sigma a menos que la austenita sea estabilizada incrementando el contenido de cromo. El principal efecto de la presencia de esta fase es la reducción de tenacidad a temperatura ambiente. A elevada temperatura su tenacidad puede verse afectada, sin embargo, este efecto se considera como problema por abajo de los 595 ó 650 °C. Químicamente la fase sigma no es resistente a medios oxidantes como el ácido nítrico caliente concentrado, en este medio una aleación con fase sigma sufrirá corrosión intergranular. Si la fase se encuentra dispersada finamente dentro de los granos, se puede obtener un incremento en la resistencia tanto a la temperatura ambiente y como a temperaturas elevadas. A velocidades de deformación muy lentas la resistencia puede disminuir^[18].

Como ejemplo típico de degradación metalúrgica, la figura 1.8 muestra un cambio microestructural en un acero inoxidable tipo 321 que ha sido utilizado a 600 °C en un sobrecalentador por 120000 horas^[19]. En este caso, la microestructura fue comparada con la del mismo material antes de servicio. Un gran número de precipitados se observan sobre los límites de grano en el material usado. Después del cambio microestructural, la dureza en el límite de grano, como se muestra en la figura 1.9 es alta en comparación con la dureza dentro de la matriz, mientras que no hubo diferencia antes de servicio^[20]. De acuerdo con mayores observaciones microscópicas^[19] los precipitados se vuelven más bastos conforme transcurre el tiempo de operación del tubo y cambian de carburos tipo $M_{23}C_6$ a fase sigma(σ) alrededor de las 10000 horas

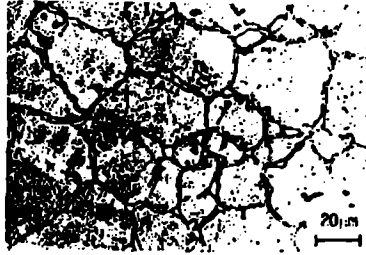


Figura 1.8 Micrografías ópticas mostrando un cambio microestructural en un tubo de sobrecalentador de acero inoxidable SUS 321 después de 120000 h de servicio.^[20]

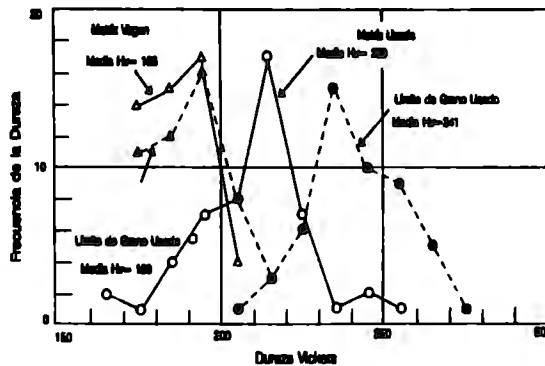


Figura 1.9 Comparación entre durezas sobre el límite de grano y dentro de la matriz de un acero de sobrecalentador tipo 321 virgen y con 87000 horas de uso^[21].

Minami y colaboradores^[22] examinaron a través de pruebas de envejecimiento de larga duración los cambios microestructurales y la cinética de precipitación de carburos y fases intermetálicas en varios aceros inoxidables austeníticos entre ellos el 321H y 347H. Los aceros fueron envejecidos estáticamente en el rango de 600-800 °C y por un tiempo de 50000 h. Concluyeron que para el acero tipo 321H a temperaturas bajas (600 °C) y/o tiempos de envejecimiento cortos (1000 horas) se observaron precipitados tipo $M_{23}C_6$ únicamente en los límites de grano, conclusiones similares lograron con un acero tipo 304H y 316H. Se identificaron zonas libres de precipitados cerca de los límites de grano para la misma

temperatura de 600 °C y tiempos de envejecimiento intermedios (5000-10000 horas). A temperaturas de 750 °C y tiempos de 50000 horas se formó masivamente fase sigma. Aunque cinco tipos de precipitados fueron identificados por medio de análisis de rayos-X, los carburos TiN y $Ti_4C_2S_2$ fueron excluidos puesto que ya existían cuando se realizó el tratamiento térmico del material. Grot y Sprullel^[23] reportaron precipitados de carburos tipo $M_{23}C_6$ en el acero 321 H con un valor mayor para la relación Ti/C que la estequiométrica. El carburo tipo TiC se encontró en todas las condiciones de envejecimiento y la precipitación de fase sigma ocurrió en este acero antes que en los aceros 304H y 316H. La fase G no fue observada, posiblemente porque el tamaño de grano fue lo suficientemente grande y el contenido de silicio suficientemente bajo.

En el acero el tipo 347H la precipitación de la fase sigma ocurrió en forma similar a como sucedió en el 321H, con las siguientes variantes: en un acero de grano más fino como es el 347H, la precipitación se inició ligeramente antes y fue más lenta, coincidiendo esta última observación con la de Barsik^[24], la cantidad de partículas fue mucho mayor y se formaron preferentemente sobre los límites de grano.

Investigaciones^[25] han mostrado que diferencias tanto composicionales como térmicas sobre un mismo material pueden conducir a grandes diferencias en el comportamiento microestructural. Lai y Wickens^[25] investigaron a través de pruebas de envejecimiento (80000 h) térmico entre 550 y 675 °C los cambios microestructurales y relacionaron las variaciones en la ductilidad a termofluencia con los cambios microestructurales de tres fundiciones distintas de un acero inoxidable tipo 316. Observaron que para las tres fundiciones la secuencia de precipitación es similar. La fase sigma y los carburos tipo $M_{23}C_6$ son las fases principales observadas en pruebas de larga duración, en pruebas de corta duración la fase sigma no se observó. La primera fase en aparecer fueron los carburos seguido de la fase sigma. A las temperaturas más altas se detectó la fase (χ). Y además de observar que el peso de los precipitados formados se incrementa con el tiempo y no muestra signos de alcanzar un estado estacionario aún en tiempos de envejecimiento hasta de 10 años, la cantidad de precipitados formados en la longitud de trabajo es mucho mayor que en la zona sin esfuerzo, indicando que la deformación plástica incrementa la velocidad de precipitación. Por último, concluyen que cuando la interfase sigma/austenita es débil, la

grietas nucleán y propagan a lo largo de la interfase, causando una disminución en la deformación y resistencia a la ruptura. Sin embargo, cuando esta interfase es fuerte el material es dúctil.

1. 4. 5 Determinación de vida residual utilizando microcavidades.

En la mayoría de los materiales se ha encontrado que las cavidades en las fronteras de grano son las responsable de la falla. También se ha encontrado que estas cavidades crecen con la deformación debido a la termofluencia, por lo que es obvio pensar en una relación entre la termofluencia y la cinética de su crecimiento. Ratcliffe^[24] desarrolló un método por medio de densitometría para medirlas, aunque es sólomente recomendable para laboratorio y con materiales modelo.

Para que la medición de cavidades sea útil a materiales de ingeniería tiene que ser directa. En materiales que son separados a lo largo de los límites de grano por fractura de una probeta previamente ranurada y a la temperatura de nitrógeno líquido, las cavidades de esta manera quedan expuestas sobre los límites de grano y pueden ser rápidamente medidas por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM). Esta técnica se aplica únicamente a los aceros ferríticos. Para los aceros austeníticos se toman probetas pulidas y atacadas para su observación en el microscopio óptico y en el electrónico de barrido.

Needham y Gladman^[27] estudiaron la nucleación y crecimiento de cavidades intergranulares por termofluencia en el acero inoxidable austenítico 347H. Encontraron que para un esfuerzo dado, el número de cavidades intergranulares por unidad de volumen (n_v) se incrementó linealmente con la deformación plástica total tanto a 550 como a 650 °C, como se muestra en la figura 1.10 a) y 1.10 b) respectivamente. Estas figuras indican también que el número de cavidades intergranulares presentes es fuertemente dependiente de la termofluencia secundaria e independiente del esfuerzo y temperatura, como se ilustra en la figura 1. 11. Sus resultados también indican que la nucleación de cavidades está controlada por un proceso de deformación, donde el mecanismo es fuertemente dependiente de la deformación total plástica e involucra sólo aquellos límites de grano que son aproximadamente normales al eje del esfuerzo. Por otra parte, sus estudios sobre el crecimiento de cavidades muestran que el diámetro de éstas se incrementa aproximadamente de forma lineal respecto al tiempo,

con una dependencia del esfuerzo similar a la de la termofluencia secundaria.

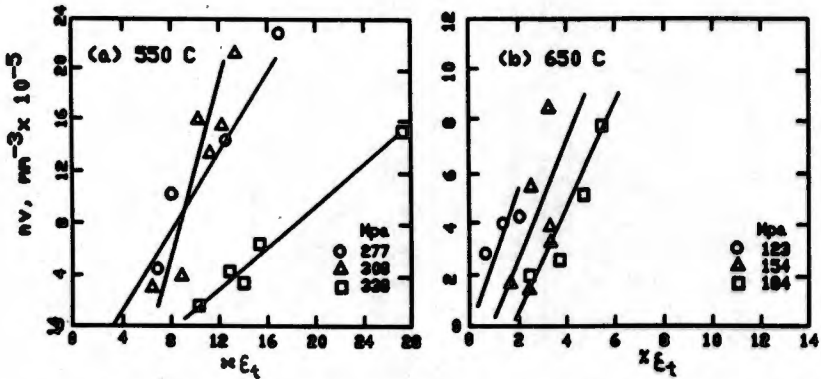


Figura 1.10 a) y b). Variaciones del número de cavidades por unidad de volumen (n_v) con la deformación plástica total ϵ a 550°C y 650°C.

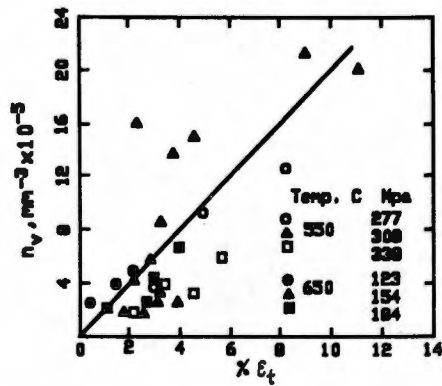


Figura 1.11. Dependencia del número de cavidades intergranulares por unidad de volumen n_v sobre la termofluencia secundaria ϵ_t [27].

Arzate y Martínez^[28] también llevaron a cabo un estudio similar sobre la nucleación y crecimiento de cavidades intergranulares en el acero inoxidable 321. Según Hoke y colaboradores^[29] la vida por termofluencia de este acero está controlada por la nucleación, crecimiento y coalescencia de cavidades en el límite de grano las que inducen fractura intergranular. Sus resultados muestran que el incremento en el número de cavidades

observables (con un tamaño mayor de $8 \mu\text{m}$) por unidad de volumen es función del tiempo, como se puede observar en la figura 1.12. Además, establecen que la velocidad de nucleación de cavidades es aproximadamente proporcional al tiempo.

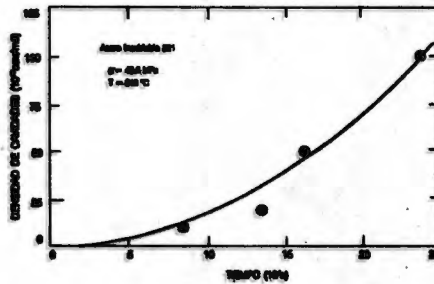


Figura 1.12 Número de cavidades en función del tiempo para un acero inoxidable 321 a 49.6 Mpa y una temperatura de 312 °C.^[29]

H. C. Cho y I. S. Park^[30] examinaron la nucleación continua de cavidades a través de pruebas de termofluencia y separación criogénica de los límites de grano de un acero NiCr con una dureza de 25 Rc y otro con una dureza de 35 Rc, la microestructura para el primero es de martensita revenida con bloques de cementita y mientras que el segundo tiene precipitados del tipo M_2C en forma de agujas. Establecieron un modelo de crecimiento de cavidades basándose en una relación lineal entre el número de cavidades y la deformación a la termofluencia. La variación del número de cavidades por unidad de área fracturada, N_{ca} , para ambas durezas se muestra en la figura 1. 13 . En las gráficas se puede observar que la nucleación de cavidades inició justo después de la carga y continuo así a través de la etapa primaria pero se detuvo en alguna parte de la etapa secundaria conforme los sitios de nucleación de cavidades se agotan.

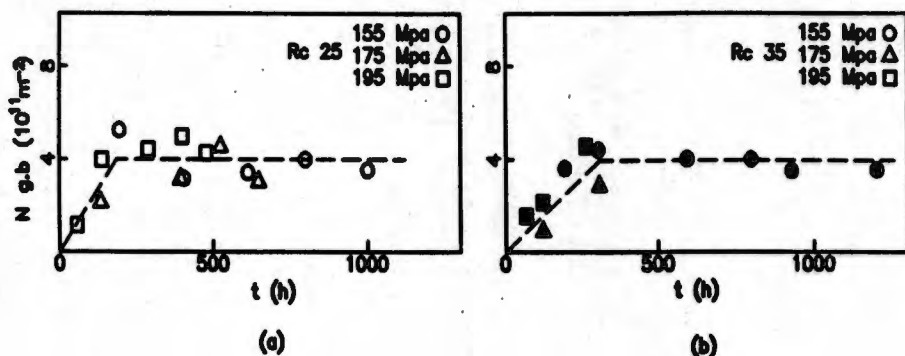


Figura 1. 13 Número de cavidades por unidad de área fracturada en los límites de grano.

Por tanto, establecen que puede ser una situación típica entre un modelo de nucleación instantánea el cual asume que la nucleación de todas las cavidades ocurre bajo carga y que el tiempo de ruptura se ve afectado por la cinética de crecimiento de cavidades. El examen fractográfico reveló que la nucleación de cavidades tomó lugar de manera continua sobre límites de grano vírgenes y en regiones donde no han coalescido cavidades, mientras que la coalescencia prosiguió en áreas donde han coalescido otras cavidades. Por tanto, el incremento en el número de cavidades se mantuvo en equilibrio debido a la nucleación y coalescencia continua de cavidades. También, encontraron una relación lineal entre la deformación (ϵ) y $N_{g,b}$ para el acero con una dureza de 35 Rc el cual no mostró una considerable etapa terciaria, establecen que existe una relación más compleja para el material con 25 Rc, excepto para deformaciones pequeñas, como se ilustra en la figura 1.14. En su trabajo concluyen que la relación lineal es una característica de la etapa secundaria y, materiales que exhiben una etapa terciaria extensa manifiestan una relación entre $N_{g,b}$ y ϵ más compleja.

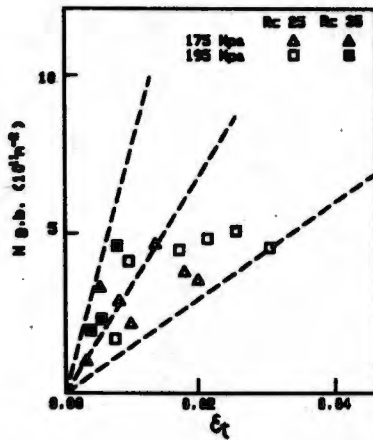


Figura 1. 14 Correlación entre el número de cavidades por unidad de volumen y la deformación^{DM}

En materiales donde el mecanismo de falla está dominado por cambios microestructurales, los datos (en ausencia de datos del material en servicio para diferentes periodos bajo condiciones de operación) deberán ser obtenidos a través de una serie de pruebas aceleradas de envejecimiento térmico y sobre ellas efectuar pruebas de termofluencia para determinar en función del esfuerzo o temperatura la velocidad mínima de deformación ($\dot{\epsilon}_{min}$) o el tiempo a la fractura (t_f).

En materiales donde la falla es por cavitación, son necesarias una serie de pruebas de termofluencia interrumpidas para establecer como varía la densidad de cavidades respecto de la relación t/t_f (fracción transcurrida de tiempo a la fractura) para cada condición de esfuerzo-temperatura. Si existe una relación lineal se aplicará directamente en servicio. Por el contrario, si la relación no es lineal algún tipo de extrapolación será necesaria para poder ser utilizada en servicio.

1. 5 Ensayos acelerados de termofluencia

1. 5. 1 Pruebas bajo esfuerzo

Las técnicas más utilizadas para estimar la vida residual o útil de trabajo de un material operando en los regímenes de termofluencia son las pruebas aceleradas de ruptura. Este tipo

de pruebas consiste en extraer probetas del material a evaluar y someterlas a condiciones de esfuerzo y temperatura más alta que la de servicio, las cuales son escogidas de tal forma que se acelere el proceso de termofluencia, sin olvidar de incluir el esfuerzo de operación. El método de extrapolación utilizado a las condiciones de servicio es el de Larson-Miller, que consiste en lo siguiente: se escoje una temperatura de trabajo, a esa temperatura se llevan a cabo las pruebas a esfuerzo constante, utilizándose por lo menos cuatro valores de esfuerzo.

Otra alternativa es el método de aceleración de la temperatura conocido también como método "iso-esfuerzo". Donde el esfuerzo deberá estar ligeramente arriba del de diseño y la temperatura de prueba por arriba de la de servicio. Esta aproximación ha sido validada para aceros ferríticos de baja aleación y se ha encontrado que la relación entre el $\log t_r$ y la temperatura es esencialmente lineal [31,32,33,34]. Un ejemplo de la exactitud de la predicción se ilustra en la figura 1.15 para un acero 1Cr-0.5Mo, se puede observar que a partir de los resultados de las pruebas iso-esfuerzo, cuando se extrapolan partiendo de pruebas de corta duración, se puede predecir la vida de servicio remanente con considerable exactitud.

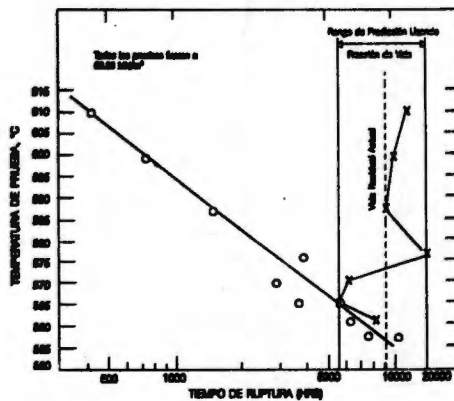


Figura 1.15 Pruebas iso-esfuerzo: Tiempo de ruptura vs. Temperatura de prueba para un acero 1Cr-0.5Mo. [31]

Phillips y otros [33] sugieren que al menos cinco pruebas aceleradas son necesarias para definir con exactitud la pendiente de la línea. El método iso-esfuerzo es sólo la aplicación

de uno de los parámetros tiempo-temperatura y la regla de la fracción de vida a esfuerzo constante.

1. 5. 2 Aproximaciones paramétricas Tiempo-Temperatura

Numerosos métodos paramétricos para correlacionar y extrapolar datos de termofluencia son citados en la literatura^[26]. Una revisión del estado del arte la llevó a cabo en 1979 el Electric Power Research Institute (EPRI), el desarrollo y aplicación de muchos de los métodos revisados se resumen en la referencia^[26]. Los métodos paramétricos tiempo-temperatura más populares son: a) el parámetro de Larson-Miller (LMP), b) Orr, Sherby y Dorn (OSD), c) el de Manson-Haferd (MPH) y d) el parámetro del mínimo compromiso (MCM).

Estos parámetros son utilizados para correlacionar las variables de las pruebas de termofluencia tiempo-temperatura con el esfuerzo. También se utilizan para correlacionar el esfuerzo con la temperatura y la velocidad de deformación mínima y para extrapolar a rangos de tiempo del orden de la vida esperada para los tubos del sobrecalentador y recalentador, ya que de otra manera sería impráctico llevar a cabo pruebas de larga duración, debido a las limitaciones de tiempo y costo.

Un parámetro tiempo-temperatura, $P(t, T)$, es una expresión analítica que contiene a las variables tiempo (t) y temperatura (T), de tal forma que cualquier combinación de estas dos variables que mantengan constante el parámetro, causarán ruptura al mismo nivel de esfuerzos, por ejemplo:

$$P(t, T) = G(\sigma) \quad (13)$$

donde G es una función del nivel del esfuerzo, σ .

La dependencia de la temperatura es expresada a través del factor de Arrhenius ($e^{-Q/RT}$). Este factor se aplica al análisis de la propiedades de ruptura por termofluencia de aceros inoxidables y de baja aleación. Larson y Miller^[27] obtuvieron el siguiente parámetro:

$$LMP = T (C + \log t_r) \quad (14)$$

donde C es una constante del material, generalmente se asume que es igual a 20, y T es la temperatura absoluta, $460 + ^\circ\text{F}$ ó $273 + ^\circ\text{C}$ y t_r es el tiempo de ruptura en horas. Sin embargo, la "constante" C cambia en función del tiempo. La variación de C para un acero CrMoV se ilustra en la figura 1.16. Se aprecia que C cambia progresivamente con el tiempo, desde un valor de 28.5 a 10 horas a 13.6 a 100000 horas.

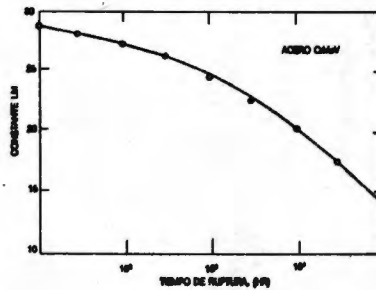


Figura 1.16 Variación de la constante del parámetro de Larson-Miller como una función del tiempo para el acero CrMoV [20]

Valores representativos de C para varios materiales seleccionados se muestran en la tabla 1.

Tabla I Constante "C" del material para varias aleaciones [20]

Aleación	C	
	Tiempo, hr	Tiempo, seg
aceros bajo carbono	18	21.5
aceros al carbono moly	19	22.5
acero inoxidable 18-8	18	21.5
acero inoxidable 18-8 Mo	17	20.5
acero 2 ¼Cr- 1Mo	23	26.5
aleación S-590	20	23.5
estelita Haynes No. 34	20	23.5

Asumiendo el mismo tipo de dependencia de la temperatura como en la ecuación (14); Orr, Sherby y Dorn ^[29] propusieron un parámetro (OSD) de la forma:

$$OSD = \log t_r - \frac{Q_g}{2.3 R T} \quad (15)$$

Embley y Kallianpur reportaron para la aleación IN-738 un valor de 59000 K para Q/R ^[40]. Campo y otros reportaron un valor de 57000 K para el Nimocast 739 ^[41]. La figura 1.17 muestra las predicciones utilizando ambos parámetros para un IN-738. Estos parámetros predicen adecuadamente hasta 100000 horas a las dos temperaturas más bajas. Sin embargo, a 900 °C la desviación es considerable, el LMP se encuentra sobre el lado no-conservativo.

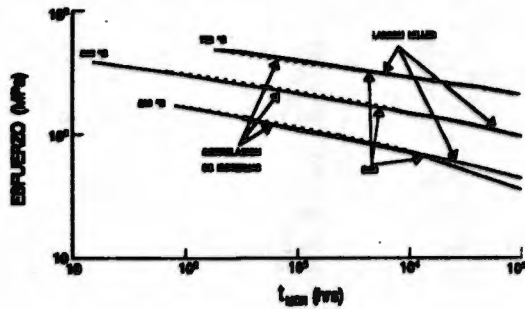


Figura 1.17 Predicciones de termofluencia de larga duración usando el parámetro tiempo-temperatura de Larson-Miller y Orr, Sherby Dorn, para el IN-738^[40]

Un análisis de sensibilidad utilizando valores de Q/R ligeramente diferentes para calcular el parámetro OSD se muestra en la figura 1.18. Una disminución del 10% en Q/R disminuyó la vida en un 40%, y un incremento en 10 % del valor de Q/R significó un aumento proporcional en la vida. Partiendo de sus análisis de regresión lineal, Campo y colaboradores concluyeron que la dispersión en la vida a ruptura por termofluencia es inherente a las propiedades del material y/o los procedimientos de prueba.

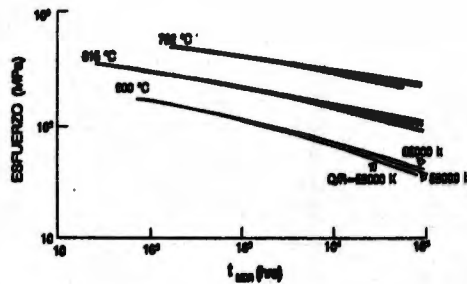


Figura 1. 18. Efecto del cambio en la energía de activación (OSD)⁽⁴¹⁾

Manson y Harfed⁽⁴²⁾, basándose en sus investigaciones empíricas, introdujeron otro parámetro (MPH)

$$MPH = \frac{\log t - \log t_a}{T - T_a} \quad (16)$$

donde t_a y T_a son constantes del material.

La aplicación de estos parámetros a un grupo dado de datos de termofluencia podría conducir a diferencias significantes dentro de los valores extrapolados. Para evitar este problema, se unificó y generalizó un método llamado "Método del Mínimo Compromiso" (MCM) desarrollado por Goldhoff⁽⁴³⁾. Este se representa por la siguiente relación:

$$P_{MCM} = \log t + AF(T) \log t + F(t) \quad (17)$$

donde F es una función de la temperatura y A es una constante del material. Todos estos parámetros que representan curvas maestras se ajustan a un polinomio del tipo:

$$P = b_0 + b_1 \log \sigma + b_2 (\log \sigma)^2 + \dots + b_n (\log \sigma)^n \quad (18)$$

Donde P es el parámetro de Larson-Miller o el de Orr, Sherby y Dorn, las constantes $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$ son optimizadas a través del ajuste de curvas por mínimos cuadrados de varios puntos de pruebas y n es el grado de regresión de la ecuación.

Otra aproximación para la extrapolación de datos de corta duración y para predecir la vida útil fue propuesto por Monkman y Grant^[46] y se conoce como relación de Monkman-Grant (MG). Ellos, junto con Dennison^[45] han demostrado su aplicabilidad a aleaciones complejas de ingeniería. Esta relación se establece entre el estado estacionario o velocidad mínima de termofluencia, $\dot{\epsilon}_s$, y el tiempo a la ruptura, t_r , bajo pruebas de termofluencia uniaxiales hasta la ruptura a carga constante. El propósito de esta relación es predecir el tiempo de vida útil partiendo de pruebas de laboratorio de relativa corta duración sobre la base de una velocidad mínima de termofluencia. La relación MG es:

$$t_r \dot{\epsilon}_s^m = C_{MG} \quad (19)$$

donde m y C son las constantes del material. Esta relación tiene importantes implicaciones. Si las constantes para un material dado se conocen, es posible predecir el tiempo a la ruptura simplemente midiendo la velocidad mínima de termofluencia sin conocer el mecanismo de fractura o la falla por deformación. Sin embargo, puesto que el método predice la vida total en lugar de la vida remanente, es necesario conocer el historial de operación (exposición tiempo-temperatura) para poder separar la vida consumida de la vida total.

Koul^[47] y Castillo^[48] y sus respectivos colaboradores utilizaron datos disponibles de la literatura así como sus propios datos sobre la aleación IN738LC para estudiar la aplicabilidad de la relación para predecir la vida remanente de álabes. La dispersión que encontraron en los datos la atribuyeron a la dependencia de la temperatura de las constantes del material. Debido a esto, desarrollaron una forma modificada de la relación MG.

$$(t_r - b t_r^{n_1}) \dot{\epsilon}_s^{m_1} = K \quad (20)$$

donde b , n_1 , m_1 y K son constantes del material. Si el valor de n se toma como la unidad, la ecuación (20) se reduce a la relación original de MG (ec. 19). Los autores recomiendan el uso de la ec. (20) para predecir tiempos de vida útil.

REFERENCIAS

1. R. W. Evans and B Wilshire, "Creep of Metals and Alloys", The Institute of Metals, 1985.
2. F. R. N. Nabarro, Report on Conference on Strength of Solids, Physical Society, London, 1948.
3. C. Herring, J. Appl. Phys. 1950, (21), 437.
4. R. L. Coble, J. Appl. Phys. 1950, (21), 437.
5. R. Raj and M. F. Ashby, Met., Trans., 1971, (2), 1113.
6. F. H. Norton. The Creep of Steel at High Temperature. McGraw Hill, N. Y. 1929.
7. O. D. Sherby and P. M. Burke, Prog. Mater. Sci., 1967.
8. Fracture-Mechanism maps and their construction for f. c. c metals and alloys, M. F. Ashby, C . Gandhi and D. M. R Taplin. Acta Metallurgica, Vol. 27, pp. 699-729. Pergamon Press Ltd. 1979.
9. W. Beere and M. V. Speight, Metall. Sci. 4, 172 (1978).
10. G. H. Edward and M. F. Ashby, Cambridge University Engineering Department Report CUED/C/MATS/TR. 36 (1979).
11. Life Assessment Techniques For Fossil Power Plant Components-EPRI Perspective. R. Viswanathan. Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA.

12. **A Review of the Present State of the Art of Assessing Remanent Life of Pressure Vessels and Pressurized Systems Designed for High Temperature Service, British Standards Institution, Paper PD 6510, Committee Reference PVE, 1983.**
13. **Bolten, B. J, and Verrier, K. "Determining the Residual Life of Boiler Components Working Under Creep Conditions". International Conference on Engineering Aspects of Creep, Institutions of Mechanical Engineers, Sheffield, October 1980. vol. 2, p. 233.**
14. **R. S. Vecchio, B. M. Gugelev and E. m. Silkiss, " Rupture of Boiler Tubes Due To Overheating". Lucius Pitkin, inc.**
15. **Toft, L. H. and Marsden, R. A. The Structure and Properties of 1% Cr-0.5% Mo Steel After Service in CEGB Power Station. Conferenece 'Structural Process in Creep', J.I.S.I./J.I.M., London, 1963, p. 276.**
16. **Fabritius, H. and Weber, H. Beivertung von Eigenschaftesanderungen im Zeitstand bereich betriebsbeanspruchter Bauteile aus 13 CrMo 44. Chem. Ing. Tech., 1976. 48, p. 647.**
17. **C. J. Novak, in D. Peckner and J. M. Berstein (eds.) Handbook of Stainless Steel, McGraw-Hill, N. Y. 1977.**
18. **E. C. Rollarson. "Stainlees, Creep and Heat- Resisting Steel". Metallurgy for Engineering, Edit. Edward Arnold.**
19. **K. Kuwabara and A. Nitta. Degradation and Remaining Life of Boiler Tube Materials After Long-Term Service.**
20. **K.Kuwabara, A. Nitta, K. Kawaguchi, J. Kashiwada, M. Yoshida and M. Sakai. The termal and Nuclear Power, Vol. 31, No. 1, Jan. 1980,pp. 27-43 (in japanese).**

21. K. Kuwabara, A. Nitta, T. Kitamura and T. Ogata, *The thermal and Nuclear Power*, Vol. 35, No. 9, Sep. 1984, pp. 887-902 (in Japanese).
22. Y. Minami, H. Kimura and Y. Ihara. *Microstructural changes in austenitic stainless steel during long-term aging*. 1986.
23. A. S. Grot and J. I. Sprulell: *Metal Trans*, 1975, 6A, 2023-2030.
24. J. Barcik: *Metall. Trans*. 1983. 14A. 635-641.
25. J. K. Lai and A. Wickens, "Microstructural changes and variations in creep ductility.
26. Ratcliffe. R. T. "The Measurement of Small Density Changes in Solids". *Brit. J. Appl. Phys.*, 1965. 16, p. 1193.
27. N. G. Needham y T. Gladman. Nucleation and growth of creep cavities in a type 347 steel. *Metal Science*. February 1980.
28. Arzate y Martínez "Creep cavitation in type 321 stainless steel". *Mat. Science and Eng. A*, 101 (1988) 1-6.
29. J. H. Hoke, in D. Peckner and I. M. Bernstein (eds.) *Handbook of Stainless Steel*, McGraw-Hill, N. Y. 1977, pp. 21-1, 21-20.
30. H. C. Cho and I. S. Park "Creep Cavitation in NiCr Steel". *Metall. Trans. A.*, vol. 23A January 1992-201.
31. R. V. Hart, " The effect of Prior Creep on the Rupture Properties of Power Plant Alloys and the use of Such Properties to Determine Remaining Creep Life, "Proc. Int. Conf. on Engineering Aspects of Creep, Vol. 2. Sheffield, 1980. *Inst. of Mech. Eng.*, pp. 207-216.

32. B. J. Cane and K. R. Williams, in "Mechanical Behavior of Materials" ICM-3, K. J. Miller and R. F. Smith, Eds., Pergamon Press, 1979, p. 265.
33. I. I. Phillips, C. A. Hutchins and J. Williamson. "The Practical use of an Extrapolation Technique to Aid Life Assessment of a 2 ¼Cr-1Mo Superheater," in Proc.. Int. Conf. on Engineering Aspect of Creep, Vol. 2, Sheffield, 1980. Inst. of Mech. Eng., pp. 217-222.
34. V. P. Swaminathan and N. S. Cheruvu, Unpublished Westinghouse Data.
35. V. P. Swaminathan, P. Lowden, "Gas Turbine Blade Life Assessment and Repair Guide," EPRI- GS-6544, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA., Nov. 1989.
36. "Development of a Standard Methodology for the Correlation and Extrapolation of Elevated Temperature Creep and Rupture Data," Ed. R. M. Goldhoff, EPRI FP-1062, Project 638-1, Vol. 1 and 2, EPRI, April 1979.
37. F. R. Larson and J. Miller, "A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stresses", Transactions of the ASME, July 1952, pp. 765-775.
38. Richard W. Hertzberg, "Deformation and Fracture Mechanism of Engineering Materials". Materials Research Center, Lehigh University. Ed. Jhon Wiley and Sons.
39. R. L. Orr, O. D. Sherby and J. E. Dorn, "Correlation of Rupture Data for Metals at Elevated Temperatures," Trans. ASM., Vol. 46, 1954, pp. 113-128 .
40. G. T. Embley and V. V. Kalianpur, "Long Term Creep Response of Gas Turbine Bucket Alloys", Proc. Conf. on Life Prediction for High Temperature Gas Turbine Materials, EPRI AP 4477, Project 2382-3, Electric Power Research Institute, April, 1986, pp. 5.1-5.27.

41. E. Campo, D. Ferrera and S. Quaranta, " Analysis of Creep Rupture Data of Nimocast Alloy 739", in High Temperature Alloys for Gas Turbine- 1982. R. Brunetaud et. al., Eds., D. Reidel Publishing Co., pp. 575-578.
42. S. S. Manson and A. .M. Haferd, NASA Report TN-2890, March 1953.
43. R. M. Goldhoff, J. of Testing and Evaluation, Sep. 1974, pp 387-424.
44. F. C. Monkman and N. J. Grant, Proc. ASTM, No. 56, 1956, p. 593.
45. J. P. Dennison. P. D. Holmes and B. Wilshire, Materials Sci. and Eng., Vol. 33, 1978.
46. A. K. Koul, R. Castillo and K. Willet, "Creep Life Predictions in Nickel Based Superalloys," Materilas Science and Engineering, Vol. 66, 1984, pp. 213-226.
47. R. Castillo, A. K. Koul and E. H. Toscano, "Lifetime Prediction Under Constant Load Creep Conditions for a Cast Ni-Base Superalloy," Intl. Gas-Turbine Conf., Duesseldorf 1986, ASME Paper No. 86-GT-241.

CAPITULO II

CORROSION A ALTA TEMPERATURA EN LOS TUBOS DEL SOBRECALENTADOR Y RECALENTADOR DE GENERADORES DE VAPOR

2.1 Introducción

Casi dos terceras partes de la generación eléctrica en México se realiza en generadores de vapor que utilizan aceite residual de petróleo producto de la refinación de los crudos Maya e Istmo. Los resultados de la caracterización física y química de los combustibles utilizados en los generadores de vapor de las centrales termoeléctricas^[1] muestran que estos combustibles se caracterizan por altos contenidos de azufre (< 4.5% en peso) y de asfaltenos (12-16% en peso) y por altos contenidos de vanadio (300 ppm) y sodio (40 ppm) en sus cenizas. Las numerosas investigaciones^[2] que se han realizado sobre el fenómeno de corrosión a alta temperatura por depósitos de cenizas que sufren los tubos del sobrecalentador y recalentador de la caldera, indican que Na, S y V son las principales especies responsables de este proceso. Es evidente entonces, que las cenizas del combustible son un factor clave en el ataque corrosivo que experimentan los componentes de las calderas. El depósito de ceniza es inevitable y se lleva a cabo por diferentes procesos (dependiendo de la naturaleza química y del tamaño de la partícula): por difusión, por condensación y/o por procesos de impacto^[3, 4].

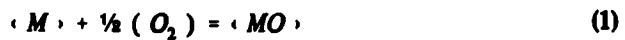
La combinación de Na_2SO_4 y V_2O_5 da lugar a la formación de ciertos vanadatos complejos de sodio cuyos puntos de fusión son del orden de la temperatura de fusión del metal de los tubos sobre los que se han depositado o formado. Este hecho ha permitido postular que la corrosión por depósitos de ceniza involucra penetración mecánica o química de la capa de óxido desarrollada de forma natural por el acero.

Antes de describir la interacción corrosión a alta temperatura-termofluencia en los tubos del sobrecalentador y recalentador de una caldera, es necesario considerar de manera general ciertos aspectos sobre la corrosión por oxidación, sus características y el efecto de los elementos aleantes sobre la formación de la capa de óxido. Y con el fin de comprender el

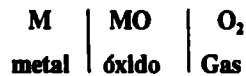
proceso de corrosión por sales fundidas y óxidos ácidos, se describirán los mecanismos de corrosión en caliente por sulfato de sodio y pentóxido de vanadio, que como ya se mencionó con anterioridad, son los compuestos que mayor degradación causan en las tuberías del sobrecalentador y recalentador.

2. 2 Oxidación (Conceptos generales)

La oxidación, según la terminología^[9] utilizada en reacciones gas/metal se refiere a la formación de capas de óxidos, y que es la causa más frecuente de corrosión a alta temperatura, pero ocurre sólo en atmósferas de oxígeno, aire, dióxido de carbono o vapor. El crecimiento de la capa de óxido depende de ciertos parámetros metalúrgicos y ambientales, así como de las mismas propiedades de la capa de óxido. El mecanismo de oxidación parte de la siguiente reacción^[6]



El producto de la reacción sólida MO separará los reactantes.



A fin de que la reacción tenga mayor avance, uno o ambos reactantes deben penetrar al óxido, es decir, el metal debe ser transportado a través del óxido hacia la intercara óxido-gas y reaccionar en ese punto, o el oxígeno debe ser transportado hacia la intercara óxido-metal y reaccionar^[6].

2. 2. 1 Características de la oxidación.

La elevada resistencia a la oxidación de los aceros inoxidable se asocia generalmente a la formación de óxido crómico, Cr₂O₃, un óxido que no es puro totalmente y puede contener pequeñas cantidades de hierro y níquel. Se forma en la mayoría de los aceros inoxidables bajo condiciones oxidantes suaves y sobre aceros con alto contenido de cromo, por ejemplo: el tipo 310. El óxido crece a velocidades muy bajas, puesto que la difusión de cationes a través del

óxido es muy lenta. En aceros de bajo contenido de cromo, como el tipo 304, se puede formar una estructura espinela de FeCr_2O_4 , que bajo ciertas condiciones puede comportarse como una capa protectora. Sin embargo, se considera que la formación y mantenimiento de Cr_2O_3 ofrece la protección más importante.

2. 2. 2 Efectos de la composición

La formación de Cr_2O_3 involucra la oxidación selectiva del cromo en la superficie metálica, originando una disminución de este elemento en la interfase metal-óxido. Para mantener o estabilizar el Cr_2O_3 es importante que el contenido de cromo sea lo suficientemente alto ($\geq 12\%$), de manera que no disminuya por debajo de ciertos valores mínimos en esa región de la interfase.

Incrementar el contenido de níquel en los aceros inoxidable aumenta la resistencia a la oxidación y mejora las propiedades mecánicas y de adhesión de la capa de óxido. Además, reduce la velocidad de difusión de cationes en la capa de Cr_2O_3 y retarda la transformación repentina de Cr_2O_3 a $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ^{7, 8, 9}.

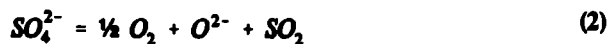
El Si y Al también forman óxidos muy protectores: el Si_2O_3 y Al_2O_3 que mejoran la resistencia a la corrosión por gases calientes. R. J. Mangane¹⁰ y otros, establecen que el efecto benéfico del silicio sobre la resistencia a la oxidación se da sólo en presencia del manganeso. Sin embargo, se ha reportado^{11, 12} como perjudicial para la resistencia a la oxidación de los aceros inoxidables debido a la formación de un óxido espinela, $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, en lugar del Cr_2O_3 .

El titanio, columbio y molibdeno tienen un efecto variable sobre la resistencia a la oxidación de aceros inoxidables. Adiciones de titanio y columbio del orden de 2% reduce la resistencia a la oxidación de aceros inoxidables fundidos¹⁰. Sin embargo, grandes adiciones de molibdeno (5%) conduce a una oxidación severa debido a la formación de un óxido de molibdeno volátil¹³.

2.3 Corrosión caliente por depósitos líquidos

La corrosión en caliente es causada por depósitos líquidos¹⁴. Soluciones como sulfatos alcalinos, Na_2SO_4 , sulfatos alcalinos compuestos, $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, y óxidos ácidos como el V_2O_5 , PbO_2 y Pb_2O_3 son algunos de los depósitos que se forman sobre los materiales utilizados en ambientes de combustión. La corrosión en caliente de metales y aleaciones origina una severa degradación ya que los productos formados por la reacción del metal o aleación con el gas, no son protectores debido a la presencia de los depósitos. Una descripción de corrosión en caliente de metales y aleaciones generalmente consiste en establecer los mecanismos por medio de los cuales los depósitos líquidos pueden destruir la capa de óxido. Estos pueden dividirse en dos amplias categorías. Primero, los depósitos líquidos disuelven productos de la corrosión (reacciones de flujo) y segundo, donde ciertos componentes en el depósito como el azufre y el cloro se acumulan en la superficie de la aleación causando la formación de productos de corrosión no protectores (reacciones inducidas por los componentes del depósito). Aunque este último mecanismo es parte significativa del proceso de corrosión en caliente, la principal influencia se debe a la corrosión inducida por sales fundidas.

Cuando un depósito fundido se forma sobre la superficie de la aleación, ésta es separada de las especies reactantes en la fase gaseosa. Consecuentemente, conforme la aleación reacciona con los depósitos se establecen gradientes de composición a través de éstos. Estas reacciones generalmente son de dos tipos. El primero involucra oxidación de elementos en la aleación y una reducción de ciertas especies en los depósitos. Las especies reducidas difunden hacia la intercara depósito-gas y son oxidadas a su estado inicial. El segundo tipo de reacción se distingue por que los productos de la corrosión, que generalmente son óxidos se disuelven en los depósitos fundidos. Esta última reacción consiste en la aceptación o donación de iones óxido por los productos de la corrosión y que a menudo se denomina disolución básica o ácida respectivamente. Por ejemplo, el sulfato de sodio, Na_2SO_4 , tiene un componente básico (Na_2O o iones O^{2-}) y un componente ácido (SO_3). En la disolución básica, la capa de óxido reacciona con el Na_2O y se disuelve en la sal como especie aniónica. Pero en la disolución ácida, la capa de óxido reacciona con el SO_3 y se disuelve en la sal como especie catiónica. En un depósito líquido de sulfato de sodio, el ion sulfato se descompone según la reacción:



La sal fundida tiene entonces una actividad iónica, O^{2-} o Na_2O , que está definida por el oxígeno y el potencial de SO_2 . Si la concentración de iones oxígeno es baja respecto a un valor que mantenga el equilibrio en la reacción de disociación del óxido metálico, según la reacción:



entonces, ocurre disolución ácida y el óxido metálico se disuelve en la sal como especie cationica

Si la actividad del ión O^{2-} es alta de manera que se forman iones complejos como el de la reacción siguiente:



entonces el óxido metálico se disuelve en la sal fundida como especie anionica. La composición de los depósitos fundidos y el gas determinan si la reacción es de carácter ácido o básico.

Es importante enfatizar que el depósito fundido no se forma de manera instantánea sobre la superficie metálica. Generalmente, el proceso inicia con la formación de una capa de óxido que actúa como escudo y que gradualmente se deteriora con el tiempo.

2. 3. 1 Mecanismos de corrosión por sulfato de sodio

El sodio se considera como el elemento primario que al reaccionar con el vanadio produce un compuesto de bajo punto de fusión^[15]. El grado con que el sodio contribuye a la corrosión por depósitos de cenizas de aceite residual de petróleo varía de caso a caso. En un estudio, se reportó que el sodio no tiene efecto sobre la corrosión^[16]. En otro trabajo al sodio se le considera como el principal causante de un desgaste acelerado^[17].

El azufre también se considera como un elemento que acelera la corrosión por cenizas de aceite residual de petróleo. El ataque por azufre generalmente ocurre en forma de sulfato de sodio. Tanto el azufre como el sodio incrementan la corrosividad de la sal fundida. La figura 2.1 muestra que el sodio con depósitos de cenizas de vanadio incrementa el ataque por corrosión y el azufre causa un mayor incremento en la velocidad de corrosión.

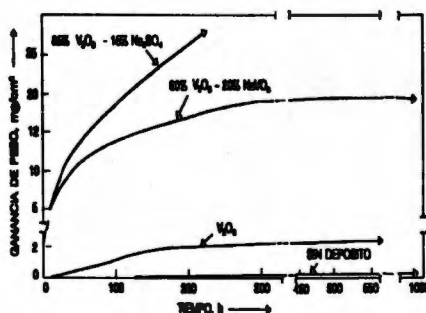


Figura 2.1. Corrosión (ganancia de peso) por una mezcla de cenizas sintéticas del Fe- 23Cr en función del tiempo a una temperatura de 750 °C.^[18]

El modelo que explica la corrosión caliente inducida por sales fundidas (Na_2SO_4) fue propuesto primeramente por Bornstein y Decrecente^[18] y mejorado posteriormente por Goebel y Pettit^[19]. La figura 2. 2 muestra esquemáticamente la secuencia del proceso. La sal fundida es un sulfato de sodio, Na_2SO_4 , el metal es níquel, cubierto inicialmente con una película delgada de óxido de níquel, NiO. La continua formación de óxido de níquel hace que disminuya rápidamente la presión parcial del oxígeno (p_{O_2}) dentro del depósito, y el potencial del azufre se incrementa y es transportado a través de la película de óxido para formar sulfuro de níquel en la intercara óxido-metal, ver figura 2. 2 (a).

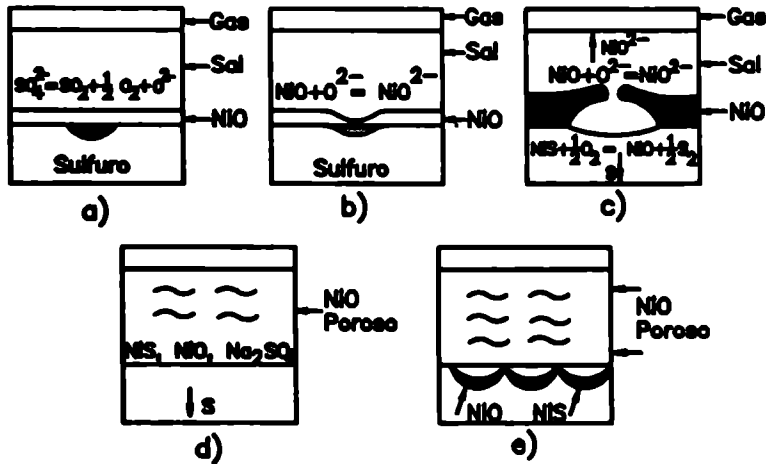
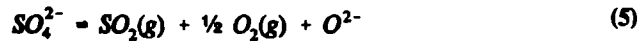


Figura 2. Esquema que ilustra la corrosión en caliente inducida por Na_2SO_4 de níquel puro a 1 atm. de O_2 ¹⁴

La naturaleza de transporte del azufre no se conoce totalmente, pero es un hecho que los sulfuros se han observado en tiempos muy cortos (10 seg.) a 900 °C, lo que sugiere que el transporte de los iones sulfuros a través del NiO no es por difusión en la red. Wagner y colaboradores²⁰¹ encontraron que la difusividad del S dentro del NiO es del orden de $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dependiendo de la presión parcial del oxígeno. Por ejemplo; si se selecciona un difusividad de $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, la distancia de difusión en 10 seg. a 900 °C es del orden de 10^{-6} cm que es una distancia muy pequeña comparada con el espesor de la película inicial de NiO. Por tanto, es más probable que el mecanismo de penetración de las moléculas de SO_2 es a través de microgrietas en el óxido como lo demostraron Wootton y Birks¹²¹¹ en la oxidación de Ni en una mezcla de Ar - SO_2 . La fuente del SO_2 es la disociación del sulfato (SO_4^{2-})



Como se puede observar en la reacción anterior, conforme el SO_2 y O_2 se consumen (penetración de SO_2 y formación continua de NiO), la actividad del O^{2-} se incrementa para

mantener el equilibrio resultante dentro de la sal originándose una disolución básica. El aumento de basicidad será mayor en las áreas donde se forman los sulfuros, por ejemplo: donde el SO₂ se consume rápidamente y dentro de estas regiones el óxido de níquel (NiO) reaccionará para formar según la reacción descrita abajo, niquelatos (2NiO₂⁻) solubles dentro del depósito fundido, véase figura 2.2 (b).



los iones niquelatos difundirán en la interfase gas-sal donde la concentración de iones óxidos es baja y reprecipitarán como NiO. La disolución del óxido permite que la sal penetre y se distribuya a lo largo de la intercara óxido-metal, figura 2.2 (c), levantando y agrietando la capa de óxido. Este agrietamiento puede iniciarse debido a la formación de una fase líquida de NiS en la interfase metal-óxido con un volumen molar mayor que el de níquel. El agrietamiento del óxido permite la penetración de oxígeno que oxida los sulfuros, con lo que el azufre penetra hacia el interior de la superficie del metal. La repetición de este proceso produce una capa porosa de NiO, figura 2.2 (d), por donde difunde el azufre y posteriormente el oxígeno a lo largo de los límites de grano, figura 2.2 (e). Eventualmente, conforme el Na₂SO₄ es atrapado dentro de la capa porosa, cesa la reacción rápida y se forma una densa capa protectora de NiO. Un modelo similar se puede establecer cuando la capa que protege de la corrosión en caliente es un óxido de cromo u óxido de aluminio.

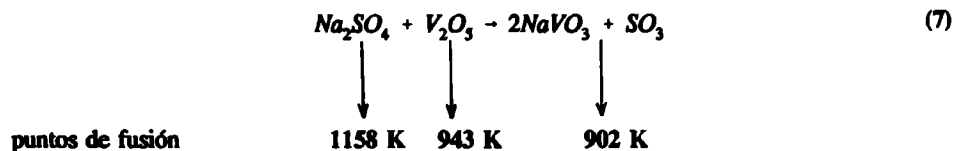
Para que se dé el proceso de corrosión por sales fundidas naturalmente se requiere una sal en estado líquido que sea capaz de disolver óxidos y metales. En la mayoría de los sistemas de energía, la sal es un sulfato, siendo el más común el sulfato de sodio, quizá con cierto contenido de potasio. Por otra parte, ciertos constituyentes de la sal pueden afectar el comportamiento del depósito, por ejemplo:

- a) alterando el punto de fusión de la sal
- b) cambiando la estabilidad de especies importantes.

Así, el CaSO_4 y MgSO_4 pueden disminuir el punto de fusión del Na_2SO_4 e incrementando la presión parcial del SO_3 se puede obtener un piro sulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$) que puede llegar a ser estable. La adición de CoSO_4 al Na_2SO_4 disminuye el punto de fusión, pero se requieren elevadas presiones parciales del SO_3 para que el CoSO_4 sea estable. Disminuyendo la presión parcial del oxígeno se favorece el alto punto de fusión del V_2O_4 en lugar del V_2O_5 , por tanto se reduce la corrosión. Adiciones de MgO reducen la actividad del V_2O_5 debido a la formación de un vanadato de manganeso, y también aumenta el punto de fusión. Alternativamente, otros constituyentes pueden cambiar la acidez o basicidad de la sal, por ejemplo: incrementando la presión parcial de SO_3 aumentará la acidez de la sal sulfato, así como del MoO_3 , PbO_2 , P_2O_5 y V_2O_5 .

2. 3. 2 Corrosión por pentóxido de vanadio

Hasta este punto, el análisis se ha enfocado sobre corrosión en caliente con sulfatos, debido a que es un proceso mejor comprendido y técnicamente de mayor interés. Sin embargo, la corrosión por pentóxido de vanadio (V_2O_5) es importante. Es el óxido más estable y funde arriba de los 670°C ^[22]. Generalmente, durante la combustión del combustible se forman aerosoles de V_2O_4 que posteriormente se oxidan para formar V_2O_5 , operando a niveles bajos de oxígeno se puede suprimir esta etapa de oxidación y por tanto se limita la corrosión. El vanadio, cuando se combina con otros constituyentes produce un compuesto con bajo punto de fusión. Al reaccionar compuestos de vanadio y sodio se producen vanadatos complejos que tienen un punto de fusión más bajo que los compuestos primarios, como se ilustra en la figura 2.3. Por ejemplo:



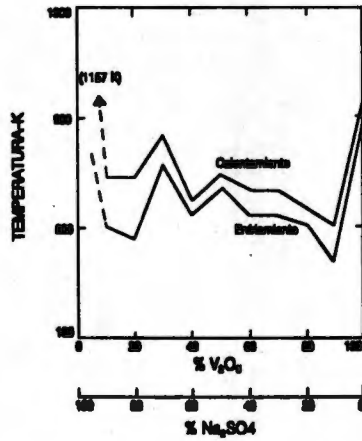


Figura 2.3. Puntos de fusión en un sistema $V_2O_5 - Na_2SO_4$

El vanadio retiene al SO_3 y existe evidencia de que este elemento es importante debido al potencial para acelerar la formación de hollín. Y el hollín parece incrementar la corrosión, concentrando el ataque de azufre sobre el material^[23] e incrementa el desarrollo de un proceso de carburización sobre tubos de acero inoxidable^[24]. Además, los vanadatos son buenos catalizadores de la oxidación debido a que actúan como transportadores de oxígeno a la superficie del metal^[25]. La oxidación catalítica de SO_2 a SO_4 también puede ocurrir conforme el flujo de gas pasa por depósitos ricos en vanadio^[26]. Pueden estar presentes el vanadio y el sodio como V_2O_5 y Na_2SO_4 en los depósitos de ceniza, en cantidades superiores a las necesarias para formar vanadatos de sodio.^[27]

S. Ramakrishna y colaboradores^[28] llevaron a cabo investigaciones sobre la corrosión a alta temperatura de superaleaciones base níquel por vanadio a 700 °C. Sus resultados indican que el vanadio, presente como pentóxido de vanadio, ataca severamente la aleación base níquel. Se formaron grandes cantidades de óxidos como el NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $NiOCr_2O_3$ y vanadatos como el $Ni(VO_3)_2$. Las capas formadas son de naturaleza esponjosa. Los análisis respectivos de

las mezclas de los óxidos ternarios indicaron la formación de dos eutécticos $V_2O_5-Cr_2O_3-NiO$ con un punto de fusión de $550\text{ }^\circ\text{C}$ y $Fe_2O_3-V_2O_5-Cr_2O_3$, que funde a $480\text{ }^\circ\text{C}$. La formación de estos eutécticos líquidos son responsables de la formación de capas esponjosas observadas sobre la superficie de las muestras. Concluyen que la degradación de superaleaciones base-níquel es debida a la formación de dos eutécticos líquidos y la presencia de V_2O_5 corrosivo. Además, los mismos investigadores han reportado^[29] que la propagación de grietas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ es acelerada bajo condiciones de esfuerzos de tensión debido a un incremento en el contenido de vanadio en el combustible.

2. 4 Interacción corrosión a alta temperatura-termofluencia.

La resistencia a la corrosión en un ambiente agresivo es un requerimiento esencial para los materiales utilizados en procesos industriales a alta temperatura. Históricamente, esta necesidad fue satisfecha seleccionando una aleación en base a pruebas simples de corrosión y derivando las propiedades mecánicas a partir de ensayos en aire. Puesto que los materiales no pueden ser juzgados únicamente por su resistencia a la corrosión o por sus propiedades mecánicas, es necesario llevar a cabo investigaciones directas sobre la interacción entre corrosión y propiedades mecánicas, de manera que puedan proporcionar un entendimiento cuantitativo de lo que realmente sucede en condiciones normales de operación de una planta generadora de energía eléctrica.^[30]

Las interacciones entre procesos de corrosión a alta temperatura y las propiedades mecánicas pueden ser causadas principalmente por las reacciones del material con el oxígeno, nitrógeno, azufre, carbón y halógenos. Bajo condiciones de operación, mecanismos de interacción más complejos pueden suceder debido a la reacción simultánea de diferentes especies corrosivas. Es decir, oxidación interna y carburización. También, pueden suceder simultáneamente procesos como la sulfoxidación y oxidación durante la corrosión de sulfatos alcalinos.

2. 4. 1 Mecanismos de interacción corrosión-termofluencia

Los mecanismos de interacción entre las propiedades mecánicas de aleaciones y superaleaciones y la corrosión pueden ser atribuidos según H. W. Gröning y colaboradores^[31]

a procesos que se orientan principalmente hacia la superficie, volumen y límites de granos de la aleación. Este último es de especial importancia por que pueden facilitar o acelerar la iniciación y propagación de la grieta. Estos efectos son más pronunciados bajo la influencia de halogenuros en unión con el oxígeno o ataque por azufre. En base a estos mecanismos se describirán una serie de investigaciones en materiales utilizados a alta temperatura que relacionan la interacción corrosión- termofluencia.

2. 4. 2 Efectos de superficie y volúmen

Asumiendo que las capas de los productos de la corrosión no contribuyen a la resistencia mecánica, el efecto más simple de degradación de ésta es la reducción inducida por la corrosión de la sección transversal del área de trabajo de la muestra.^[31]

La deformación de un metal debido a los esfuerzos mecánicos y altas temperaturas puede ocasionar la ruptura y desconchamiento de la capa de óxido. Y en el proceso de re-exposición de la superficie del metal base el ataque por corrosión se intensifica. Cuando la capa de óxido se rompe, la corrosión superficial uniforme puede cambiar por un ataque local intensificado o a través de los límites de grano. Los constituyentes de los gases calientes pueden penetrar a lo largo de la profundidad de la grieta dentro de la capa de óxido o quizá entrar en contacto con el metal base iniciando un proceso de corrosión mayor.

Existen dos casos límite para la ruptura de la capa de óxido. Si el óxido está creciendo por migración de cationes (M^+) y electrones (e^-) hacia el exterior de la superficie, la grietas generadas son capaces de restaurarse nuevamente. Segundo, el óxido que crece por migración de aniones (O^{2-}) hacia el interior es mucho más vulnerable que el óxido del primer caso, debido a que las grietas formadas no tienen la capacidad de restaurarse. Generalmente estas capas de óxidos se rompen debido al crecimiento de esfuerzos^[32] generados por un incremento en los productos de la corrosión y sin que el proceso de termofluencia inducido por una carga mecánica externa tenga acción alguna.

Los procesos de termofluencia no necesariamente conducen a una ruptura inmediata de la capa de óxido. Si la dislocación por termofluencia es el mecanismo que predomina, el deslizamiento de los límites de grano puede originar la formación de microcavidades en la intercara metal-óxido. Esto reduce la adherencia de la capa, con una fuerte tendencia a desconcharse por un choque térmico. También pueden crearse puntos débiles (fragilización) en la capa de óxido haciéndola susceptible de romperse. Por otra parte, si el proceso que domina es el mecanismo de termofluencia en los límites de grano (difusión en los límites de grano), el óxido que se encuentra por arriba de los límites de grano del metal estará expuesto a altos esfuerzos mecánicos, de manera que las grietas tenderán a desarrollarse en esa zona.

Se encuentran en la literatura^[39] ciertas opiniones sobre la influencia de los esfuerzos mecánicos sobre la corrosión, pero no se ha reportado una investigación sistemática fundamental. Por ejemplo, se realizaron pruebas con y sin esfuerzos mecánicos en atmósferas oxidantes y carburizantes ($H_2O-CO-H_2$) a 1000 °C sobre el Incoloy 800 e Inconel 802^[39]. Sus resultados muestran que en ausencia de esfuerzos mecánicos se formó una capa de óxido rica en cromo (Cr_2O_3) que protege de la carburización. Pero durante las pruebas de termofluencia, el rompimiento de la capa de óxido se observó en la interfase óxido/metal. Por lo que la atmósfera de carbón penetró y causó la formación de carburos internos a lo largo de los límites de grano. Este proceso redujo la vida a termofluencia y la elongación a la fractura de las muestras del material.

Similares resultados se observaron durante pruebas de termofluencia hasta la ruptura del Nimonic 105 e In 597 (Nimonic 101) a 800 °C en sulfatos fundidos con un potencial controlado^[39]. En este caso ocurrió solamente sulfoxidación en la pared de las grietas transgranulares (zona de corrosión externa) y que también se formaron en los límites de grano. Estas grietas incipientes probablemente se formaron durante la etapa terciaria de la termofluencia. Bajo potenciales positivos, la sulfoxidación interna llegó a ser considerable, se redujo la vida a termofluencia y la elongación hasta la ruptura. También se observó un cambio en el modo de fractura, de intergranular sin sulfoxidación a transgranular con ataque por sulfoxidación.

2. 4. 3 Efectos del límite de grano

En numerosas pruebas con diferentes ambientes corrosivos se ha observado una pérdida en la resistencia a la ruptura por termofluencia que no podría ser explicada únicamente por ruptura de la capa de óxido. Otros fenómenos como el de iniciación y crecimiento de la grieta debido a los productos de la corrosión podrían ayudar a explicar esta pérdida de resistencia.

Según V. Gibs y O. Gotzman^[34] la corrosión acorta la vida a termofluencia de los aceros inoxidables austeníticos ya sea por un aumento de la velocidad de deformación durante la etapa secundaria, por aceleración en el crecimiento de la grieta o por ambos procesos. La velocidad en la etapa secundaria aumenta por la acción corrosiva de los depósitos sobre la superficie de la muestra aumentando la densidad de las grietas, y el crecimiento acelerado de la grieta quizá se deba a una acción corrosiva en la punta de la grieta.

Utilizando la técnica de velocidad de deformación constante, se han llevado a cabo trabajos experimentales^[37,38] para estudiar la interacción corrosión-esfuerzos mecánicos. Los materiales utilizados en este tipo de pruebas fueron el IN 939 e IN 738 (material de álabes de turbinas de gas) a una temperatura de prueba de 850 °C , las pruebas se realizaron en aire y con cenizas sintéticas de Na₂SO₄ como base. El In 739 con alto contenido de cromo no mostró cambios significantes en las propiedades mecánicas debido al ataque por corrosión en caliente. El In 738 mostró un comportamiento diferente, en este material se evidenció una disminución en la resistencia, la deformación a la fractura y el tiempo de ruptura también disminuyó en comparación con los resultados en aire. Sin embargo, los autores mencionan que este comportamiento no se explica únicamente con la disminución de la sección de trabajo de las muestras por los productos de la corrosión. Concluyen que existe un proceso de aceleración en el crecimiento de la grieta por un ambiente corrosivo. Por otra parte, la examinación metalográfica de las muestras no fracturadas reveló finas grietas microscópicas cerca de la capa de óxido y a lo largo de los límites de grano. Esta grietas pueden formarse a velocidades de deformación relativamente lentas. Los autores explican la degradación de las propiedades mecánicas bajo corrosión en caliente de la siguiente manera:

fase de iniciación de la grieta

- el ataque corrosivo por óxidos y sulfuros se dá sobre la superficie de la muestra y preferentemente a lo largo de los límites de grano donde se producen regiones débiles debido a la remoción de elementos aleantes, como por ejemplo el cromo, aumentando la posibilidad de corrosión intergranular
- las grietas se forman en la interfase óxido-metal

fase de crecimiento de la grieta

- las grietas propagan a lo largo de los límites de grano en dirección perpendicular al esfuerzo aplicado
- el crecimiento de la grieta por termofluencia se acelera en comparación con las grietas producidas en aire debido a la oxidación de sulfuros y una mayor penetración del azufre dentro de los límites de grano. Antes del ataque intergranular, la sulfoxidación debilita las regiones adyacentes en los límites de grano debido a una disminución considerable de elementos como el cromo y/o titanio, lo cual resulta en una acelerada propagación de la grieta generada por termofluencia.

Sin embargo, ambos procesos no son eventos que actúan de manera aislada, sino que llegan a complementarse de forma tal que el daño por corrosión y esfuerzos mecánicos llega a ser más severo. Por ejemplo, V. Suryanarayanan y colaboradores^[29] llevaron a cabo investigaciones para estudiar el efecto de la corrosión caliente sobre la termofluencia hasta la ruptura del acero inoxidable 304 en el rango de temperatura de 600-700 °C. Los depósitos utilizados fueron 100% Na_2SO_4 y una mezcla de 75% de Na_2SO_4 y 25% de NaCl. Sus resultados son los siguientes:

- A 600 °C , el ataque por Na_2SO_4 fue muy ligero. Sin embargo, a 650 y 700 °C el ataque fue más severo y redujo la vida por termofluencia. Este ataque lo explican de la siguiente manera:

a) agrietamiento de la capa de óxido debido a la reacción de flujo dentro de la sal, b) fácil nucleación de grietas en las picaduras generadas por la corrosión, c) formación de una fase líquida Ni-Ni₃S₂ identificada por análisis de rayos-X. La fase líquida penetra a través de las picaduras y a lo largo de los límites de grano alcanzando cavidades generadas durante la termofluencia, incrementándose la acumulación del daño. Sin embargo, hacen notar que el esfuerzo que actúa sobre el material debe ser el responsable de la fácil penetración de la fase líquida dentro del material a lo largo de los límites de grano, ya que en ausencia de esfuerzos el efecto del Na₂SO₄ parece marginal en este rango de temperaturas^[40].

El análisis microestructural reveló que a 650 y 750 °C el ataque se dá preferentemente en los límites de grano. El punto de fusión de la fase líquida es alrededor de 635 °C^[40] y por tanto su penetración dentro del metal a lo largo de los límites de grano no se puede excluir. La penetración de la fase líquida a lo largo de esos límites debilita su resistencia y fragiliza su estructura. Un diagrama esquemático de la degradación de la aleación sujeta a corrosión caliente por Na₂SO₄ y termofluencia se presenta en la figura 2.4.

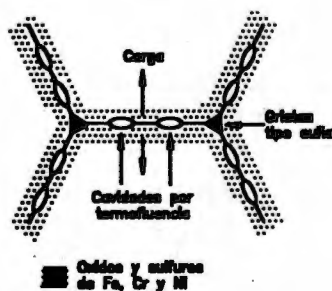


Figura 2.4 Diagrama esquemático del ataque por Na₂SO₄ a los límites de grano.

Oh y Park^[42] también llevaron a cabo estudios para predecir la vida del acero inoxidable 304 utilizado en tubos de sobrecalentador y recalentador en calderas bajo condiciones de corrosión en caliente y termofluencia. Las pruebas de termofluencia se realizaron en aire estático y con depósitos corrosivos en un rango de temperaturas de 603 a 750 °C. Utilizando el método de

prueba desarrollado por Y. Saito y T. Shoji¹⁴⁹ las muestras en ambiente corrosivo fueron cubiertas con una doble capa de material corrosivo. La primera capa consistió de 85% V_2O_5 + 10% Na_2SO_4 + 5% Fe_2O_3 fundida a 900 °C por una hora para formar compuestos de bajo punto de fusión como el $Na_2O-V_2O_4-5V_2O_5$ y $NaO-V_2O_4$ y que posteriormente se hicieron polvo. La capa exterior consistió de 10% V_2O_5 + 85% Na_2SO_4 + 5% Fe_2O_3 . Sus resultados fueron los siguientes: El tiempo de ruptura en ambiente corrosivo disminuyó en todos los rangos de temperatura con respecto a las pruebas en aire, como se observa en la figura 2.5. Observaron en especial que la vida a la ruptura a la temperatura de prueba de 630 °C (903K) en ambiente corrosivo mostró una considerable disminución en comparación con el tiempo de ruptura en aire y con las otras temperaturas de prueba. Esto sugiere que los productos de la corrosión con un bajo punto de fusión tiene un efecto más severo sobre la vida de los materiales a prueba.

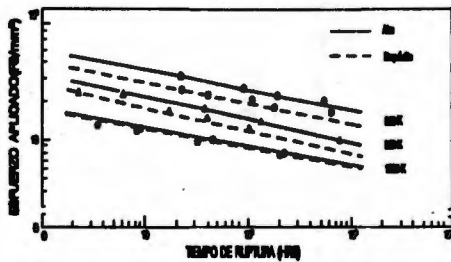


Figura 2. 5 Relación entre el esfuerzo aplicado y el tiempo a la ruptura en aire y en ambiente de corrosión caliente¹⁴⁹

La figura 2.6 muestra la relación entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación en estado estacionario, en aire y en ambiente corrosivo. De acuerdo con esta figura, la velocidad de deformación en estado estacionario en ambiente corrosivo es mayor que en aire. El incremento en la velocidad de deformación se debe según los autores a un aumento continuo del esfuerzo real ocasionado por una reducción del área efectiva de trabajo. En particular, a 630 °C la velocidad de deformación se incrementa considerablemente debido a que a esta temperatura la penetración de sulfuros a lo largo de los límites de grano es más severa.

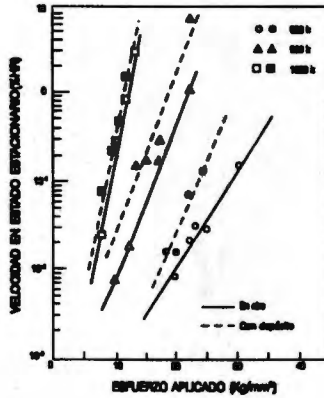


Figura 2.6. Relación entre la termofluencia en estado estacionario y el esfuerzo aplicado en aire y en ambiente de corrosión en caliente.

Swaminathan y Raghavan^[44] estudiaron el efecto del metavanadato de sodio (NaVO_3) uno de los componentes principales de las impurezas en el aceite residual de petróleo^[45] y una mezcla eutéctica de 85% de NaVO_3 y 15% de Na_2SO_4 que tiene un punto de fusión de 615°C ^[46] sobre las propiedades a termofluencia de una superaleación base níquel denominada SuperNi-600. Las pruebas de termofluencia a diferentes niveles de esfuerzo se realizaron en muestras de esta aleación con y sin depósitos a una temperatura de 650 , 700 y 750°C . Sus resultados son los siguientes: La superaleación muestra a todas las temperaturas de prueba y con depósitos corrosivos un aumento en la velocidad de deformación y por tanto una reducción de la vida a la ruptura. La degradación de las muestras corroidas la atribuyen al agrietamiento de la capa de óxido bajo la influencia del esfuerzo aplicado, a la destrucción de la capa de óxido por los productos de la corrosión que son líquidos a las temperaturas de prueba. La penetración de la fase líquida en los límites de grano y en las cavidades por termofluencia incrementan la velocidad de propagación de la grieta, la que es ayudada por el esfuerzo aplicado, haciendo aún más fácil la penetración de los depósitos líquidos.

Lo autores concluyen que la degradación de las propiedades a termofluencia del material se explica como el resultado de la interacción corrosión- esfuerzos mecánicos. En presencia de

esfuerzos, la movilidad de las especies corrosivas se incrementa. Además, un aumento en la temperatura de prueba acelera el grado de degradación debido a una mayor fluidez de los depósitos corrosivos fundidos e incrementa la velocidad de difusión de los mismos.

REFERENCIAS

1. **Caracterización de combustóleos utilizados en generadores de vapor". A. Martínez A., J. Ayala, G. Ruiz, F. García, M. Segura, J. Plata, L. Panamá. Informe IIE/12/1829/I 09/P, Vol. 1, Noviembre 1985.**
2. **"Corrosion and Deposits from Combustion Gases". Jerrold E. Radway, Ed., Hemisphere Publ. Co., 1985.**
3. **"Deposition of oil ash constituents from high temperature gas stream" Hedley A. B. Brown T. D., Shettleworth A. ASME Paper No. 65-WA/CD-3.**
4. **"The Physical aspects of depositions in boiler and gas-turbine systems" E. W. Ungar, A. A. Putnam. Report on A review of available information on corrosion and deposits in coal and oil-fired boilers and gas turbines prepared by Batelle to the ASME.**
5. **A. John Sedricks, Corrosion of Stainless Steel. Edit. John Wiley & Sons.**
6. **N. Birks and G. H Meir, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. Edit. Edward Arnold.**
7. **M. G. Hooby and G. C. Wood, Oxid. Met., Vol. 1, pág. 23, 1969.**
8. **C. G. Wood, Corros., Sci., Vol. 2, p. 173, 1962.**
9. **H. J. Yearian, H. E. Boren and R. E. Warr, Corrosion, Vol. 12, p. 561 I, 1956.**
10. **R. J. Mangone, C. J. Slunder, and A. M. Hall, Summary Report, ACI Project No. 32, Battelle Memorial Institute, July 15, 1958.**

11. D. Caplan and M. Cohen, *Nature*, Vol. 205, p. 690, 1965.
12. J. M. Francis, *J. Iron Steel Inst.*, Vol. 204, p. 910, 1966.
13. A. D. Brasunas and N. J. Gran, *Trans. Am. Soc. Met.* Vol. 44, p. 1117, 1952.
14. F. S. Pettit and G. H. Meier. *Materials Science and Engineering*. Dept. University of Pittsburgh.
15. L.D. Paul and R. R. Seeley "Oil Ash Corrosion A Review of Utility Boiler Experience". NACE. Corrosion- February 1991".
16. P. F. Drake, C. G. Harnett, *J. Inst. Fuel* (September 1969) pp. 339-343.
17. J. Cortier "Corrosion of superheater spacers in a boiler burning fuel oil low in sodium and vanadium", in *Proceeding of the Mechanism of corrosion by fuel impurities*, held May 1963 (Southampton, England: Butterworth, 1963), pp. 531-541.
18. N. S. Bornstein and M. A. Decrecente, *Trans. AIME* 245 (1969) 1947. *Met. Trans.* , 2 (1971) 1971.
19. J. A. Goebel and F. S. Pettit. *Met. Trans.* 1 (1970) 1943; 3421.
20. Chang, D. R., Nemoto R. and Wagner J. B., Jr., *Met. Trans.*, 7A, 803, 1976.
21. Wootton M. R. and Birks., *Corros. Sci.*, 12, 829, 1972.
22. A. Wong Moreno, Y. Mujica M. and L. Martinez. *High Temperature Corrosion Enhanced by Residual Fuel Oil Ash Deposit*. *Corrosion* 94, paper 185.

23. Marner, W. J., and Webb, R. L. (eds.), "Workshop on an Assessment of Gas-Side Fouling in Fossil Fuel Exhaust Environment", JPL Publication 822-67, DOE/ID-12138-1, July 1982.
24. Lopez-Lopez D., Wong-Moreno A., Martinez L., "Carburization and Corrosion of stainless steel tubes at elevated temperatures", Corrosion 93, paper 241, New Orleans, USA, March 1993.
25. D.A. Pantony and K. I. Vasu, "Studies in the Corrosion of Metals under Melts.- III. Kinetics of the Corrosion of Pure Metals under Molten Vanadium Pentoxide", J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, vol. 30, 755-779.
26. Krause, H. H., Levy, A., and Reid W. T., "Sulphur oxide reactions, radioactive sulphur and microprobe studies of corrosion and deposit". ASME paper 67-WD/CD-1, 1967.
27. R. T. Foley, "The present status of the Oil Ash Corrosion Problem", NACE Technical Committee Report, NACE Publication 5B158, 1958.
28. S. Ramakrishna Iyer, K. J. L. Iyer, and V. M. Radhakrishnan. "High Temperature Corrosion of a Ni-Base Superalloy By Vanadium". Department of Metallurgical Engg., Indian Institute of Technology, India.
29. K. J. L. Iyer, S. Ramakrishna Iyer and V. M. Radhakrishnan. Proc. of ICF-6 Pergamon Press. 3. (1984) 2265.
30. V. Guttman & J. B. Marriott "The effects of corrosive atmospheres on the dependent mechanical properties". Commission of the European Communities, Joint Research Centre Petten Establishment. EDHTM.
31. H. W. Grünling, W. Hartnagel, R. Bürgel and R. Bauer. "Hot corrosion effects on creep and fatigue". Brown, Boveri & Cie. AG. Mannheim, FRG.

32. J. Stringer: *Corr. Science*, 10 (1970), p. 513.
33. H. W. Grünling, B. Ilschner, S. Leistikov, A. Rahmel and M. Schmidt "Interaction between creep deformation and hot gas corrosion". Behaviour of high temperature alloys in aggressive environments. Proceeding of the Petten International Conference. The Metals Society, London, 1979.
34. A. Schnaas: "Veränderung der Eigenschaften Hochwarmfester Stähle durch Aufkohlung und Carbidausscheidung" (Changes in the Properties of High Temperature Steels by Carburizations and Carbide Precipitation) Thesis, Univ. of Dortmund 1977.
35. U. Feld, A. Rahmel, M. Schmidt and M. Schorr: *Werkstoffe und Korrosion*: to be published.
36. Gibs, V. and Gotzman, O. "Corrosion enhanced stress rupture of Cr-Ni stainless steel at high temperature" Proc. Conf. on Corrosion and Mechanical Stress, V. Guttman and M. Merz (eds.), Applied Science Publishers, London (1980) pp. 207-222.
37. Hartnagel W. Bauer, R., and Grünling. H. W., "Constant Strain Rate Creep Test With Gas Turbine Blade Materials under Hot Corrosion Environmental Conditions" (10), 257-272.
38. Hartnagel W. Bauer, R., and Grünling. H. W., *Hochtemperaturkorrosion Von GT-Werkstoffen und Schutzschichten Mit und Ohne Mechanische Belastungen*", Dechema-Proj. FE-KKs 4.2/3 and 4.2/3F, Final Report, 1983.
39. V. Suryanarayanan. K. J. L. Iyer and V. M. Radakrishnan. "Interaction of low temperature hot corrosion and creep". *Materials Science and Engineering*. Vol. A112, 1989. pp. 107-116.
40. J. C. Gaslworthy and C. M. Headwood. in R. Brunetaud. D. C. Coutouradis. T. B. Gibbons. Y. Lindblom. D. B. Meadowcroft and R. Stickler eds. Proc. Conf. on High Temperature Alloys for Gas Turbines. Reidel, Dordrecht 1982, p. 771.

41. M. C. Hocking and V. Vasanthasree. Corros. Sci., 16, 1976, 279.
42. S. W. Oh and I. S. Park "Prediction of creep life of type 304 stainless under hot corrosion and creep environment". Eight International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering The Hague- March 19-23., 1989.
43. Saito T., et al., "High Temperature Corrosion Test Method in Simulated Oil Fired Boiler Environment for Service Life Evaluation of Boiler S/H Tubes", Boshoku Gijutsu (in Japanese) Vol. 31, No. 3 (1982), pp. 232-238.
44. J. Swaminathan and S. Raghavan " Effect of vanadic corrosion on creep-rupture properties of Superni-600 at 650-750 °C". Materials at High Temperatures Vol. 10 No. 4 1992.
45. Luthra, L. and Spacil, H. S. "Impurity deposits in gas turbines from fuels containing sodium and vanadium" J. Electrochem. Soc., 129 No. 3 (1982) pp. 549-656.
46. Barde, R. and Dubois, J. " Solid and Liquid phase diagram of the system sodium sulfate-sodium metavanadate" C. R. Acad. Sci., Paris, Serie C. 276 (18 Dec. 1972) pp. 1507-1510.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las pruebas aceleradas de termofluencia uniaxiales en aire estático, con depósitos corrosivos y pruebas de termofluencia interrumpida. Se describen también las características principales de la máquina de termofluencia utilizada en la experimentación y la preparación de las muestras para cada uno de los ensayos. Los materiales utilizados fueron los aceros inoxidable SA213TP-321H y SA213TP-347H suministrados en forma de tubos sin costura.

3. 1 Materiales utilizados

Acero inoxidable tipo 321H.- Es una aleación diseñada para aplicaciones a alta temperatura; por ejemplo: tubos de recalentador y sobrecalentador de calderas. La adición de titanio previene la formación de precipitados de cromo ricos en carbono en los límites de grano, los cuales disminuyen la vida a termofluencia del material ^[1]. El titanio es capaz de reaccionar con el exceso de carbono en la aleación, formando carburos de titanio (TiC) estables y que mejoran la resistencia a la termofluencia ^[2-5]. La resistencia a la termofluencia de aceros inoxidables con adiciones de titanio es superior a la del acero inoxidable tipo 304 ^[6].

Acero inoxidable tipo 347H.- También es una aleación diseñada para aplicaciones a alta temperatura; utilizado ampliamente en tubos de recalentador y sobrecalentador de calderas. La adición de Nb previene la precipitación de carburos tipo $M_{23}C_6$ en los límites de grano. El niobio reacciona con el exceso de carbono en la aleación, precipitando carburos de niobio (NbC) en los límites de grano, estos precipitados incrementan la resistencia a la termofluencia y previenen la corrosión intergranular ^[1].

La H especificada en ambos aceros significa que el contenido de carbono debe ser menor al 0.03% para evitar la formación de carburos de cromo y deben ser suministrados con un tratamiento térmico de recocido por solución para evitar problemas de sensibilización.

La composición química requerida para ambos aceros y la de los tubos suministrados se muestra en la tabla 3.1. Sus propiedades mecánicas a temperatura ambiente se muestran en la tabla 3.2. La figura 3.1 (a) y 3.1 (b) muestran la microestructura vista en sección transversal del acero 321H y 347H, respectivamente. Ambas micrografías fueron tomadas a 100 aumentos en el microscopio óptico. En el acero 321H no se observan inclusiones, el tamaño de grano es de 35 micras, en el 347H se observan algunas inclusiones, el tamaño de grano es 22 micras⁷.

Tabla 3. 1. Composición química de los materiales utilizados (% en peso)

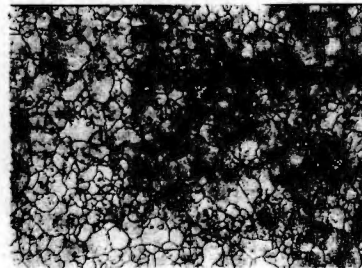
Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb + Ti
321H nominal	0.04-0.10	≤ .75	≤ 2.0	≤ .03	≤ .03	9.00-13.00	17.0-20.0		4 x C%-0.60	
321H (tubo 1)	0.09	.07			.004	13.60	18.48	0.22	0.36	
321H (tubo 2)	0.108	0.61	1.78	—	.007	10.70	18.06	—	0.61	—
347H nominal	0.04-0.10	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.03	≤ 0.03	9.00-13.00	17.00-20.00			8 x C%-1.0
347H (tubo)	.109	.66	1.86	—	.009	11.35	16.12	—	—	

Tabla 3.2. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente.

Material	Resistencia a la tensión [Mpa]	Resistencia a la cedencia [Mpa]	Módulo de elasticidad, E [Gpa]	Elongación ϵ [%]
321H	564	204.8	193.1	55
347H	600	263.4	194.1	50



a) 321H 100X



b) 347H 100x

Figura 3.1 Microestructura de los aceros utilizados en condición virgen

3. 2 Máquina de termofluencia

Todas las pruebas se llevaron a cabo en el laboratorio de termofluencia del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) en Cuernavaca, Mor. Se utilizaron máquinas de termofluencia de esfuerzo constante; su operación se basa en el control de tres variables experimentales, esfuerzo, temperatura y atmósfera. La variable dependiente es la deformación plástica que se determina en función del tiempo. Las características principales de la máquina son:

- a) Capacidad para un esfuerzo máximo de 50 Kg/ mm² y un mínimo de 2 Kg/ mm²

- b) El horno de forma cilíndrica plegable marca Lindberg puede elevar la temperatura de la muestra hasta 1000 °C con una precisión de ± 2 °C. En la parte central a lo largo de todo el cuerpo del horno se le inserta un tubo de cuarzo de 25 mm de diámetro, en ambos extremos de éste salen lateralmente dos tubos de menor diámetro que se utilizan como entrada y salida del gas inerte. El tubo actúa como cámara de atmósfera controlada.
- c) Gas inerte.- el gas inerte (nitrógeno) se hace fluir dentro del tubo de cuarzo que se encuentra dentro del horno, tiene el objetivo de crear una atmósfera controlada internamente y así evitar que tanto la probeta como las mordazas que la sujetan sufran oxidación por la elevada temperatura.
- d) Suministra un esfuerzo constante a través de una leva de aluminio tipo Andrade-Chalmers con un brazo de palanca de 8:1
- e) Las mordazas son de Inconel X-750 resistente a alta temperatura, especialmente construidas para muestra planas
- f) El marco y ángulos de la estructura que sostienen al horno y a la leva es de acero al carbón comercial. La estructura se apoya sobre tornillos que se pueden nivelar de acuerdo con las irregularidades del piso. La figura 3. 2 muestra un esquema de la máquina de termofluencia del IIE

Las levas tipo Andrade-Chalmers son diseñadas para deformar muestras de longitud conocida L_0 mediante la aplicación de un esfuerzo constante $\sigma = F/A$ producido por la acción de un brazo de palanca de longitud variable y cuyo perfil origina que la carga sea directamente proporcional al adelgazamiento del área de la sección transversal de la probeta, de manera que se mantiene un esfuerzo constante sobre la muestra en ensayo. El funcionamiento de este tipo de máquinas se basa en dos hechos experimentales ampliamente comprobados. En materiales policristalinos la deformación es homogénea y el volumen de la muestra se mantiene constante

y no llega a cambiar en una parte en 10^4 , a excepción en la etapa terciaria que precede a la ruptura de la muestra donde ambos hechos dejan de ser válidos^[9].

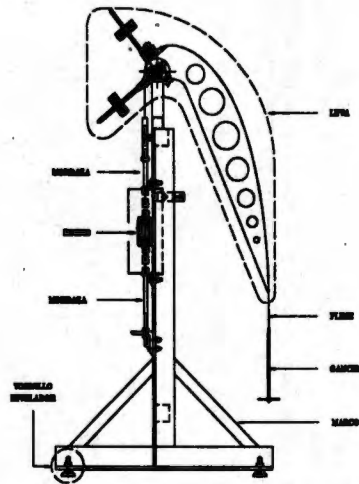


Figura 3.2 Máquina de termofluencia a esfuerzo constante del IIE

3. 2. 1 Probetas utilizadas en la experimentación.

Las probetas de sección plana se maquinaron en una fresadora y se rectificaron en una rectificadora plana y se realizó en el taller mecánico del IIE. Las dimensiones de las muestras para la máquina de termofluencia del laboratorio se muestra en la figura 3.2 y fueron extraídas de tubo nuevo comercial sin costura.

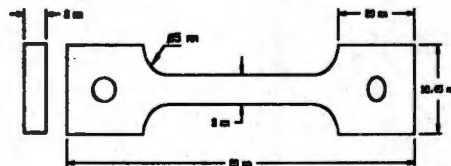


Figura 3.3 Dimensiones de la probeta para los ensayos de termofluencia.

Todas las muestras para las pruebas aceleradas de termofluencia fueron previamente lijadas con papel lija del No. 120 para eliminar las irregularidades superficiales generadas durante el maquinado y evitar se concentren esfuerzos en la longitud de trabajo de la muestra. Las probetas para los ensayos de termofluencia con depósitos corrosivos también fueron lijadas pero se limpiaron con acetona para eliminar cualquier rastro de grasa.

3.2.2 Descripción del experimento de termofluencia.

Los pasos llevados a cabo en la realización de los experimentos de termofluencia, se pueden resumir de la siguiente manera:

1. La muestra es colocada en las mordazas, asegurándose de no introducir torsiones.
2. Se abre el horno y se introducen las mordazas con la muestra, se sujeta la mordaza inferior con una tuerca y tornillo de anclaje en el travesaño inferior de la estructura de la máquina.
3. Se coloca el tubo de cuarzo introduciéndolo por arriba de la mordaza superior; la cual es sujeta posteriormente con un perno al fleje del que cuelga el peso.
4. Se coloca la punta del termopar dentro del tubo de cuarzo, procurando que quede cerca de la longitud de trabajo y en el centro de ésta.
5. Se cierra el horno y se enciende; se deja estabilizar la temperatura de prueba seleccionada; la cual se mide con el termopar introducido anteriormente.
6. La masa que debe colocarse en el fleje del brazo de palanca se determina de acuerdo con la siguiente relación:

$$P = \frac{\sigma A_0}{g} - M_0 \quad (1)$$

donde P es la masa en Kgf; σ es el esfuerzo aplicado en Kgf/mm²; A₀ es el área inicial de la muestra en mm² y M₀ es la masa del fleje y del gancho.

7. Con la ayuda del tornillo de anclaje se coloca el brazo de palanca variable hasta la posición r₀, donde r₀ es el brazo de palanca inicial.
8. Por último, se aplica la carga en la base del gancho del fleje.

3. 3 Pruebas de termofluencia en aire estático

Se realizaron 24 pruebas de termofluencia uniaxiales en aire estático, doce para cada uno de los materiales. Se seleccionaron tres esfuerzos de trabajo; 11, 12.5 y 14 Kg/mm² y cuatro temperaturas de prueba; 690, 710, 730 y 750 °C, incluyendo tanto a la temperatura como al esfuerzo de operación que impera en la zona de alta temperatura de una caldera.

La temperatura dentro de la zona de trabajo de la muestra se mantuvo con una variación de ± 2 °C. Para el control y medición de la misma se utilizó un termopar que consiste de un par de alambres de cromo-níquel y níquel-aluminio soldados en la punta. Los termopares se colocaron dentro de los tubos de cuarzo y cerca de la longitud de trabajo de la muestra. Los valores dados por el termopar se registraron con un multímetro y se interpretaron con el auxilio de una tabla de calibración para termopares tipo K o cromo-alumel.

3. 4 Pruebas de termofluencia interrumpida en aire estático

Se realizaron varias pruebas de termofluencia pero interrumpiéndolas a distintas fracciones de vida consumida. Los objetivos de estos ensayos básicamente son dos: Primero, examinar la acumulación de daño por termofluencia debido a la formación de cavidades en los límites de grano, observar la precipitación de algún tipo de carburo y la formación de fase sigma. Así como medir el porcentaje de deformación y variación de la microdureza respecto al tiempo. Segundo, tratar de establecer alguna relación cualitativa entre estos cambios microestructurales y la vida remanente de los tubos del sobrecalentador y recalentador.

3. 4. 1 Preparación metalográfica

Las probetas fracturadas fueron cortadas desde la fractura hasta la formación del bisel redondo de la muestra, se montaron en baquelita utilizando un montador de especímenes y se lijaron primero con papel lija No. 120 y después siguiendo la secuencia 320/400/600/1200; la dirección del lijado fue girando la muestra 90° después de cada lija, el acabado grueso terminó hasta que el rayado dejado por la lija anterior fue removido. Posteriormente fueron pulidas en una suspensión acuosa de alúmina hasta remover las rayas producidas por el procedimiento anterior y dejar la superficie de la muestra con un acabado a espejo. Una vez pulidas, fueron

atacadas electroquímicamente con ácido oxálico al 10% para revelar su microestructura. En las pruebas interrumpidas, la probeta se retiraba de la máquina de termofluencia y se permitía su enfriamiento, la preparación metalográfica para su observación en el microscópio óptico como en el de barrido fue similar al proceso anterior. Sin embargo, antes de ser atacadas electroquímicamente se examinaron en el microscopio electrónico de barrido para realizar el conteo de las cavidades. La razón por la que se realizó de esta manera es que el ataque disuelve los precipitados que hayan formado y establecido sobre los límites de grano, dejando su huella que fácilmente se puede confundir con una cavidad. El conteo de éstas se realizó en cada fracción de vida consumida y en áreas de $180 \times 180 \mu\text{m}$. Posteriormente se atacaron con ácido oxálico con el fin de revelar el daño acumulado por la termofluencia.

4. 4. 2 Mediciones de microdureza

Las mediciones de microdureza se realizaron con un microdurómetro usando un penetrador Vickers de diamante y una carga de 25 gr y un tiempo de penetración de 15 seg. sobre la superficie pulida de la muestra, midiendo la diagonal de la huella a 400X. Las mediciones de dureza en las probetas interrumpidas se realizaron en ambos extremos y en el centro de la misma, se tomó el valor promedio de las tres durezas obtenidas. Por otra parte, para las muestras que tuvieron los tiempos de ruptura más largos se determinó su dureza partiendo de la zona de fractura y a intervalos de 0.5 mm sobre el eje longitudinal de la muestra hasta una distancia de 10 y 12 mm. Se utilizó microdureza, porque se ha establecido a nivel internacional que el uso de la microdureza es suficiente para detectar la presencia del fenómeno de precipitación de carburos¹⁹.

3. 5 Pruebas de termofluencia con depósitos corrosivos

Se llevaron a cabo 24 pruebas de termofluencia con depósitos corrosivos, doce para cada uno de los materiales. Se seleccionó un sólo esfuerzo de trabajo; 14 Kgf/ mm^2 , y cuatro temperaturas de prueba 620, 640, 660 y 670 °C. Se utilizaron depósitos sintéticos de V_2O_5 y Na_2SO_4 y una mezcla de ambos en una proporción en peso de 80% V_2O_5 y 20% Na_2SO_4 . Los depósitos fueron convertidos a polvo y posteriormente hechos pasta con agua destilada y depositados recubriendo toda el área de trabajo de la muestra.

La preparación metalográfica par su observación en el microscópio óptico y electrónico de barrido, consistió en lo siguiente: las probetas fracturadas también se montaron en baquelita y se lijaron en seco, primero con papel lija No. 120 y después siguiendo la secuencia 320/400/600/1200; la probeta se giraba a 90° después de cada lija. Posteriormente fueron pulidas a espejo con pasta de diamante y aceite para evitar la disolución de los productos de la corrosión, ya que el Na_2SO_4 y el V_2O_5 son solubles en agua. Se introdujeron en el microscópio electrónico de barrido para determinar a través de la dispersión de energía de Rayos-X (EDS) los elementos presentes en los productos de corrosión. Para la identificación de los compuestos en los productos de la corrosión se utilizó la técnica de difracción de rayos-X

REFERENCIAS

1. C . J. Novak, in D. Peckner and I. M. Bornstein (eds.). Handbook of Stainless Steel, McGraw Hill, N. Y.
2. G. Hoch, Arch. Eisenhüttenwes. 23 (1952) 257-276.
3. E. E. Bloom, Rep. ORNL/TM/-1807, 1067, P. 22 (Oak Ridge National Laboratory).
4. J. H. Schribel, C. L. White, G. F. Petersen and R. A. Padget, "Creep fracture in austenitic stainless steel containing antimony or titanium". Proc. ASM Int. Conf. on New Development in Stainless Steel Technology, Detroit, MI. 1984, ASM, Metals Park OH, 1984, p. 1.
5. R. W. Swindeman, K. Farrel and M. H. Yoo, Res. Mech., Lett., 1 (1984) p. 1.
6. Creep data Sheet SA, (1978) National Research Institute for Metals, Tokyo Japan.
7. López, López D., Wong M. A. " Características microestructurales de los aceros inoxidables 304 H, 321H, 347H y 310H". Parte I. Microestructura y fases presentes en material nuevo. IIE/12/3186/I 02/P.
8. A. Mendoza, A Salazar, A. Morales y J. Montemayor-Aldrete. "Método para calibrar levas tipo Andrade-Chalmers que aplican esfuerzo constante durante pruebas de termofluencia". Revista Mexicana de Física 40, No. 1 (1994) 90-105.
9. T. Flatley, E. P. Latham, C. W. Morris, "Mechanistic Features of Molten Salt Corrosion in Coal Fired Boilers". Werkstoffe und Korrosion, 39, n 2 (1988), pp. 84-81

CAPITULO IV

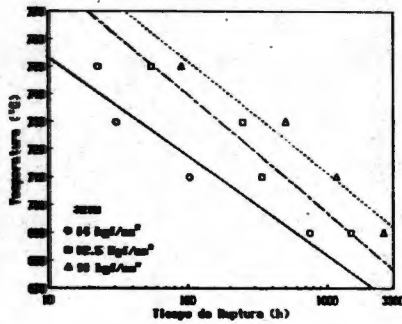
RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de las pruebas de ruptura acelerada en aire estático, los de las pruebas de termofluencia interrumpida y los resultados de las pruebas de termofluencia con depósitos sintéticos corrosivos. Se obtienen tiempos de ruptura a través de una ecuación tipo Arrhenius, se comparan los tiempos calculados con los experimentales a través de los parámetros LMP y OSD para las pruebas en aire y, se obtienen la curvas maestras LMP y OSD. Para las pruebas con depósitos se obtienen los tiempos de ruptura predichos en condiciones de operación y se comparan con los obtenidos en aire a 14 Kgf/mm². Por último, se muestran las fractografías de las probetas fracturadas en aire, con depósitos e interrumpidas.

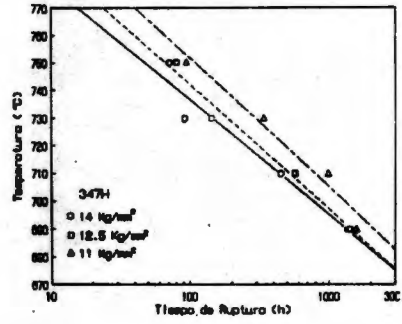
4. 1 Resultados de las pruebas de ruptura acelerada en aire estático

4. 1. 1 Efecto de la temperatura sobre el tiempo de ruptura, t_r .

En la figura 4.1 (a) y 4.1 (b) se muestra la variación del tiempo de ruptura con la temperatura a los distintos esfuerzos de trabajo para los tubos de acero 321H y 347H, respectivamente. Se observa una relación lineal entre el ($\log t_r$) y la temperatura de prueba, y que a mayor esfuerzo menor es el tiempo de ruptura. A la temperatura de prueba más alta (750 °C) y a 14 Kgf/mm² el acero 347H fue más resistente que el 321H. Pero a las temperaturas de prueba más bajas y a 11 y 12 Kgf/mm² el acero 321H es más resistente que el acero.



a)

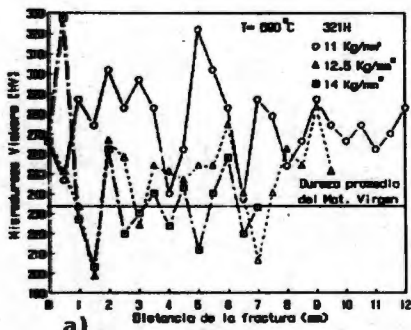


b)

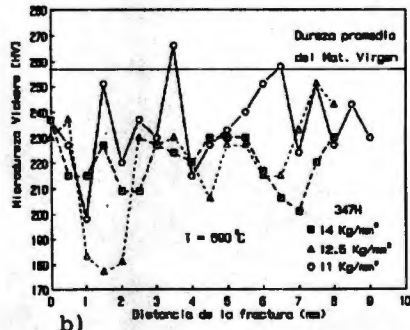
Figura 4.1 Variación del tiempo de ruptura vs. la temperatura a distintos esfuerzos. (a) 321H y (b) 347H

4. 2. Efecto de la temperatura y esfuerzo de ruptura sobre la microdureza

En la figura 4.2 (a) y 4.2 (b) se muestra una distribución de durezas tomadas desde la zona de fractura de la muestra en dirección del esfuerzo hasta una distancia aproximada de 12 mm y 10 mm respectivamente, a una temperatura de 690 °C y a los esfuerzos de trabajo para el 321H y 347H, respectivamente. Para el 321H se registró un tendencia de la dureza a incrementarse conforme el tiempo de ruptura fue mayor. Para el 347H se observó un reblandecimiento, el cual disminuye con tiempos de ruptura largos.



a)



b)

Figura 4. 2 Variación de la microdureza en dirección longitudinal. (a) 321H y (b) 347H

Otra forma de mostrar el aumento o disminución de la dureza del material respecto al tiempo de ruptura para el 321H y el 347H se muestra en la figura 4.3(a) y 4.3 (b), respectivamente. Las curvas para los aceros 321H y 347H ensayados a 14 Kgf/mm² aumentan desde un valor de dureza inicial al tiempo de ruptura más corto (216 VHN para el 321H y 261 VHN para el 347H), que en el acero 321H es inferior a la dureza promedio del material virgen y en el acero 347H es ligeramente superior a su dureza promedio, hasta un valor máximo de dureza en un tiempo de ruptura de aproximadamente 100h; para después bajar a un valor mínimo entre 600 y 700h. En el acero 347H, la dureza aparentemente tiende a subir ligeramente en los tiempos de ruptura más largos.

Las curvas para los dos tipos de acero a 11 y 12.5 Kgf/mm² son similares en su forma, pero diferentes a las curvas descritas anteriormente. De su valor inicial de dureza al tiempo de ruptura más corto, ésta cae hasta un mínimo que para los dos aceros se localiza entre 200h y 300h al esfuerzo de 12.5 Kgf/mm² y aproximadamente a 600h al esfuerzo de 11 Kgf/mm². A partir de ese valor mínimo, la dureza en el 321H aumenta rápidamente a tiempos de ruptura más largos, que después a 12.5 Kgf/mm² tiende a estabilizarse a tiempos superiores a 500h. En el 347H tiende a incrementarse ligeramente.

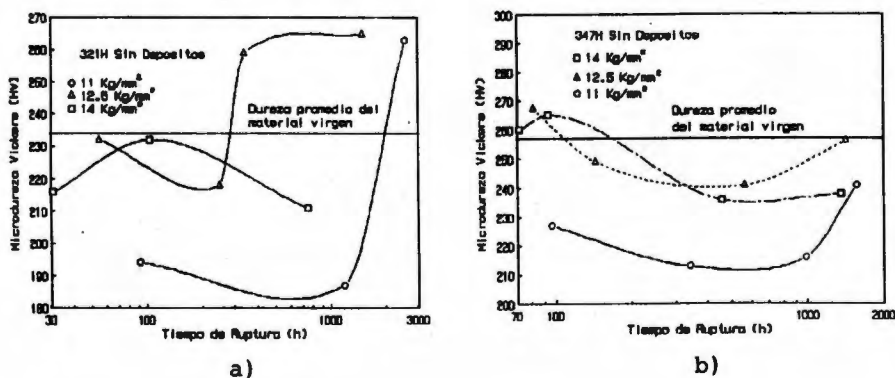


Figura 4. 3 Variación de la dureza con el tiempo de ruptura. (a) 321H y (b) 347H

4. 3 Resultados de las pruebas de termofluencia interrumpida

4. 3. 1 Variación del número de cavidades respecto al tiempo y porcentaje de deformación

En la figura 4.4 (a) se muestra el número de microcavidades por unidad de área y el % de deformación para el 321H a una temperatura de 620 °C y un esfuerzo de 12.5 kgf/mm². Para el 347H fig. 4.4 (b) se utilizó una temperatura de 690 °C y un esfuerzo de 14 kgf/mm² pero graficando el número de microcavidades en función de la fracción de vida consumida ya que para este caso el material sí llegó a la fractura, mientras que el 321H no lo hizo. En el 321H se observó que el número de cavidades es proporcional al tiempo. Las cavidades detectadas en la muestra interrumpida aparentemente se iniciaron casi al principio de la prueba y a una deformación de 1.5% para después incrementarse conforme el tiempo y la deformación avanzaban. En el 347H se observó que la nucleación de cavidades inició en la etapa primaria de la curva de deformación para incrementarse en la etapa secundaria donde permaneció casi constante para después aumentar considerablemente en la etapa terciaria donde el material se fracturó. Por otra parte, la curva fracción de vida consumida contra % de deformación del acero 347H mostró durante aproximadamente el 90% de su vida útil una pequeña elongación correspondiente al 2% de deformación aproximadamente, para después incrementarse bruscamente en el último 10% de su vida útil.

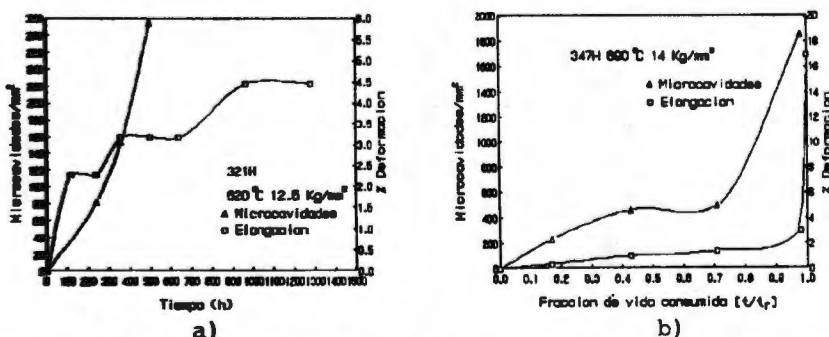


Figura 4.4 Variación de la densidad de microcavidades y % de deformación con el tiempo. (a) 321H y (b)

347H

4. 3. 2 Variación de la microdureza con la fracción de vida consumida

En la figura 4.5 (a) y 4.5 (b) se muestra la variación de la microdureza con la fracción de vida consumida para el 321H y el 347H respectivamente. Se puede observar que no existe ningún tipo de tendencia entre la fracción de vida consumida y la microdureza medida.

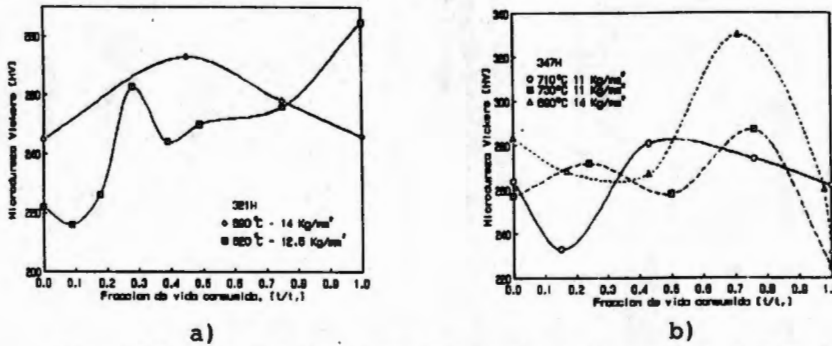


Figura 4.5 Variación de la microdureza con la fracción de vida consumida. a) 321H y b)347H

4. 4 Resultados de las pruebas de termofluencia y corrosión en caliente

4. 4. 1 Efecto de los depósitos corrosivos y la temperatura sobre el tiempo de ruptura

En la figura 4.6 (a) y 4.6 (b) se muestra la variación del tiempo de ruptura en escala logarítmica en función de la temperatura a un esfuerzo de 14 kgf/mm² en Na₂SO₄, V₂O₅ y una mezcla de 80%V₂O₅ y 20% de Na₂SO₄ para el 321H y el 347H, respectivamente. Puede observarse la relación lineal que existe entre la temperatura de prueba y el logaritmo del tiempo de ruptura.

En ambas gráficas también se puede observar el efecto de los depósitos sobre el tiempo de ruptura en cada uno de los materiales. En términos generales, la mezcla que es un depósito eutéctico causó en ambos aceros una mayor reducción en el tiempo de ruptura que con el V₂O₅ y el Na₂SO₄, éste último fue el que menor severidad mostró. En todos los rangos de temperatura y a un esfuerzo de 14 Kgf/mm² el acero 347H mostró mayor resistencia a la ruptura que el 321H.

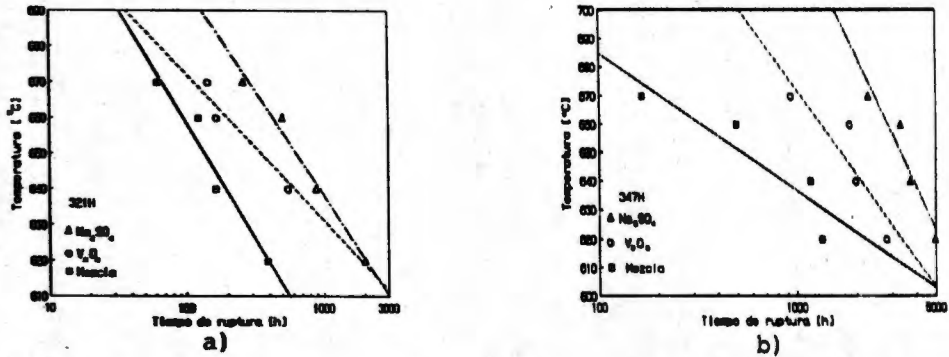


Figura 4.6. Variación del tiempo de ruptura con la temperatura para distintos depósitos corrosivos. (a) 321H y (b) 347H.

4. 4. 2 Efecto de los depósitos corrosivos sobre el área de trabajo de la muestra

En la figura 4.7 (a) y 4.7 (b) se muestra la variación de la reducción del área de las muestras fracturadas en función de la temperatura de prueba y los depósitos corrosivos utilizados en el 321H y el 347H respectivamente. La mezcla fue el depósito que causó mayor degradación de la sección transversal del área de trabajo de la muestra en ambos aceros. El acero 347H en Na_2SO_4 y a la temperatura de prueba más baja no mostró cambio alguno en el área de trabajo de la muestra, pero en el 321H hubo una reducción en el área mayor al 30%. En el 321H y con V_2O_5 a 620 °C se registró una mínima reducción del área, pero conforme se incrementaba la temperatura de prueba la degradación fue mayor, alcanzándose una reducción en el área de trabajo de la muestra del 55%. Este comportamiento no se mostró en el 347H, aunque la reducción de área fue mayor que con sulfato de sodio.

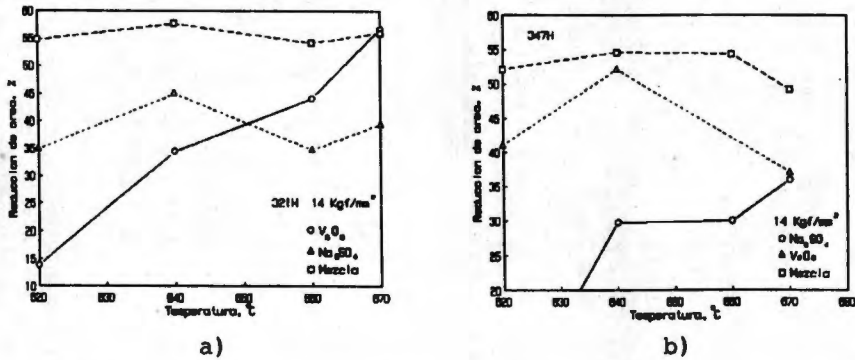


Figura 4.7 Reducción del área de trabajo de la muestras debido a los depositos corrosivos. (a) 321H y (b) 347H

4. 5 Tiempos de ruptura predichos para las pruebas de termofluencia en aire estático.

Como se mencionó con anterioridad, en la figura 4.1 (a) y 4.1 (b) se observó una relación lineal entre el logaritmo del tiempo de ruptura (t_r) y la temperatura de prueba. Esta dependencia puede ser representada a través de una ecuación tipo Arrhenius. Para predecir los tiempos de ruptura a condiciones de operación de los tubos del recalentador y sobrecalentador de las calderas, se propusieron dos ecuaciones de este tipo:

Para el acero 321H

$$t_r = A \sigma^B \exp\left(\frac{C}{T}\right) \quad (1)$$

Para el acero 347H

$$t_r = A \sigma^B \exp\left(\frac{C - D\sigma}{T}\right) \quad (2)$$

en ambas ecuaciones t_r es el tiempo de ruptura en horas, T es la temperatura de prueba en °C, σ es el esfuerzo de experimentación aplicado en Kgf/mm² y A , B , C y D son constantes del

material. El valor de las constantes se determinó a través de un paquete estadístico de cómputo denominado SYSTAT.

El valor de las constantes para el 321H son:

$$A = 0.0004$$

$$B = - 5.506$$

$$C = 21568.6$$

Similarmente, para el 347H se encontraron los siguientes valores:

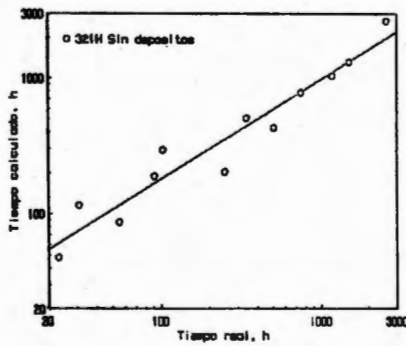
$$A = 23.667$$

$$B = - 10.793$$

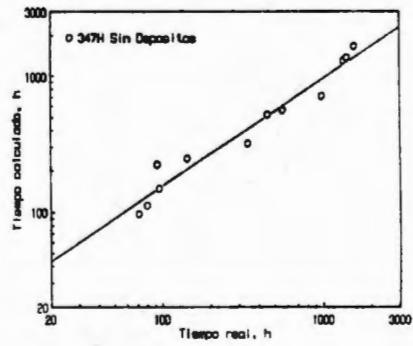
$$C = 14835.03$$

$$D = - 542.324$$

En la figura 4.8 (a) y 4.8 (b) se comparan los tiempos de ruptura obtenidos experimentalmente con los tiempos de ruptura predichos por ambas ecuaciones, para el 321H y el 347H, respectivamente.



a)



b)

Figura 4.8 Comparación de los tiempos de ruptura experimentales vs. los tiempos de ruptura predichos.
(a)321H y (b) 347H

Para el acero 321H se puede observar que a tiempos cortos (< 100 h) los tiempos predichos son mayores que los experimentales, pero a tiempos largos e intermedios se obtiene una mejor relación entre los calculados y experimentales. El factor de correlación, R^2 , para los tiempos predichos y experimentales fue de 0.98 con un error estándar estimado (SEE) de 110 h.

Para el acero 347H la relación entre los tiempos predichos y experimentales fue mejor que para el 321H, observándose un mejor comportamiento tanto a tiempos cortos como largos. El valor de R^2 fue de 0.96 y un error estándar estimado de 102 h. En ambos casos los tiempos largos predichos por ambas ecuaciones se acercan bastante a los experimentales, lo que indica que los resultados son aceptables, ya que el objetivo es predecir la vida hasta la ruptura partiendo de pruebas de termofluencia de corta duración para extrapolar a tiempos largos.

4. 5. 1 Curvas maestras LMP y OSD

Los métodos utilizados para correlacionar las variables tiempo- temperatura y extrapolar datos experimentales a condiciones de operación fueron el parámetro de Larson-Miller y el de Orr-Sherby y Dorn, dados por las ecuaciones siguientes:

$$LMP = (T + 273) (\log t_r + C) \quad (3)$$

$$OSD = \log t_r - \left(\frac{Q_c}{2.3 R T} \right) \quad (4)$$

donde la constante " C ", Q_c , y R fueron previamente definidas en el capítulo I. Los valores de la "constante" y de la relación Q_c/R para el 321H fueron 17 y 19000 respectivamente. Mientras que para el 347H fueron 15 y 20000 respectivamente. Estos valores fueron obtenidos por regresión lineal.

En la figuras 4.9 (a) y 4.9 (b) se muestran las curvas maestras LMP para los tubos de acero 321H y 347H respectivamente. De manera similar, la figuras 4.10 (a) y 4.10 (b) muestran las curvas maestras OSD para el 321H y el 347H, respectivamente.

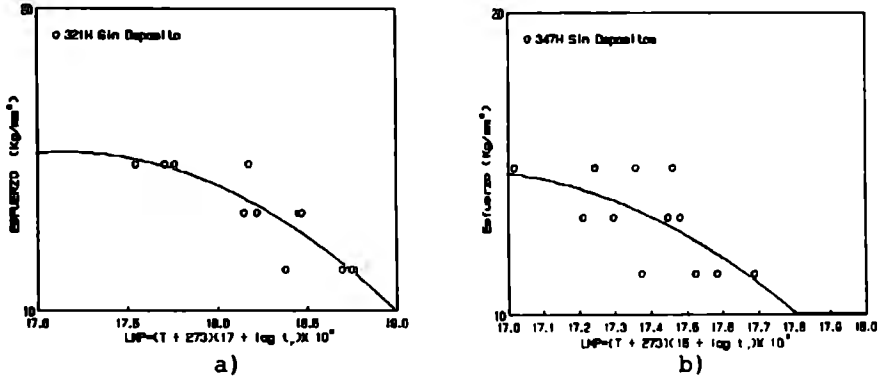


Figura 4.9 Curva maestra LMP para: (a) 321H y (b) 347H

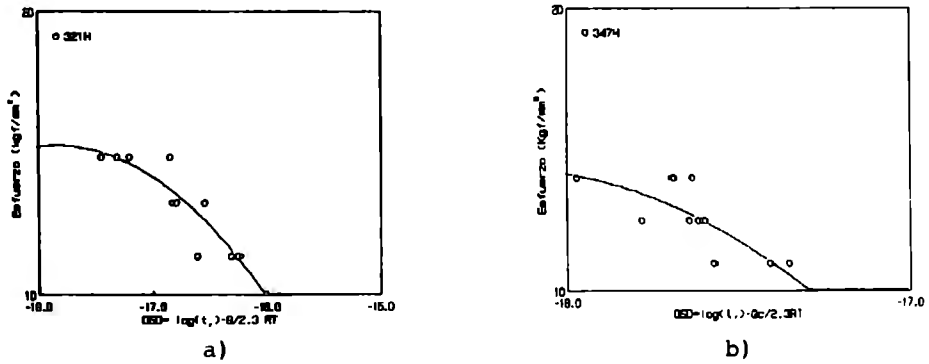


Figura 4.9 Curva maestra OSD para: (a) 321H y (b) 347H

4. 5. 2 Tiempos de ruptura calculados con LMP y OSD

Los tiempos calculados por el LMP y OSD para el 321H y 347H se determinaron utilizando la

relacion siguiente:

$$P = A + B \log \sigma + C (\log \sigma)^2 \quad (5)$$

donde P es el parámetro de Larson-Miller o el de Orr -Sherby y Dorn.

Los valores de las constantes para el 321H y cuando P = LMP son:

$$A = -26988.545$$

$$B = 92763.744$$

$$C = -46083.9$$

los valores de las constantes para el 321H y cuando P = OSD son:

$$A = -62.818$$

$$B = 92.508$$

$$C = -45.986$$

De manera análoga, para el 347H y cuando P= LMP

$$A = 37438$$

$$B = -34108.9$$

$$C = 14408.456$$

y cuando P= OSD

$$A = 2.550$$

$$B = -34.337$$

$$C = 14.507$$

La constante C del LMP, y la relación Q_c/R tienen los mismos valores dados en las ecs. (3) y (4) tanto para el 321H como para el 347H.

Los tiempos predichos por el LMP y OSD y los experimentales para el 321H se comparan en la figura 4.11(a) y 4.11(b). Ambos parámetros predicen tiempos de ruptura mayores a los experimentales a las temperaturas más altas y a todos los esfuerzos. A temperaturas por abajo de los 720 °C ambos parámetros predicen tiempos de ruptura menores a los experimentales colocándo ambos parámetros sobre el lado conservador.

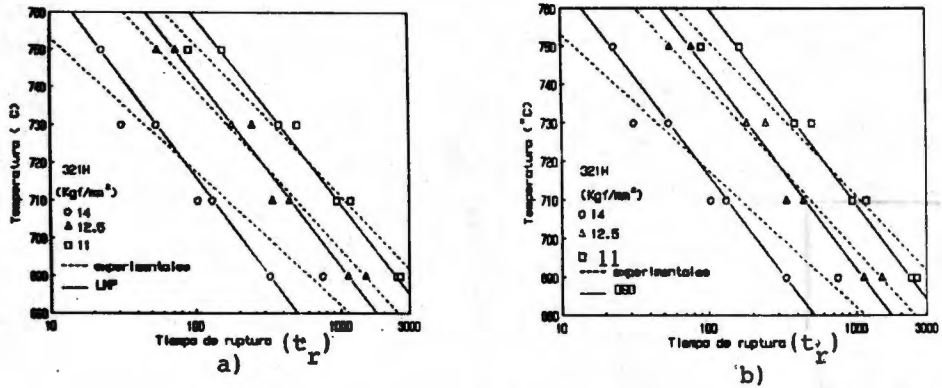


Figura 4.11 Tiempos predichos por (a)LMP y (b) OSD para el 321H

En la figura 4.12 (a) y 4.12 (b) se muestran para el 347H las predicciones de tiempo utilizando ambos parámetros y se comparan con los experimentales. El parámetro LMP predice tiempos de ruptura mayores a los experimentales en todos los esfuerzos y a temperaturas arriba de 720 °C, pero a las temperaturas más bajas predice tiempos menores a los experimentales. El parámetro OSD muestra un mejor comportamiento que el parámetro LMP tanto a tiempos cortos como a tiempo largos. A 12.5 y 14 kg/mm² y a temperaturas arriba de los 720 °C los tiempos de ruptura predichos por OSD son ligeramente mayores a los experimentales. Sin embargo, a las temperaturas menores a 720 °C el parámetro predice también tiempos ligeramente menores a los experimentales. Al esfuerzo más bajo el ajuste por OSD es casi igual tanto a tiempos cortos como a tiempos largos.

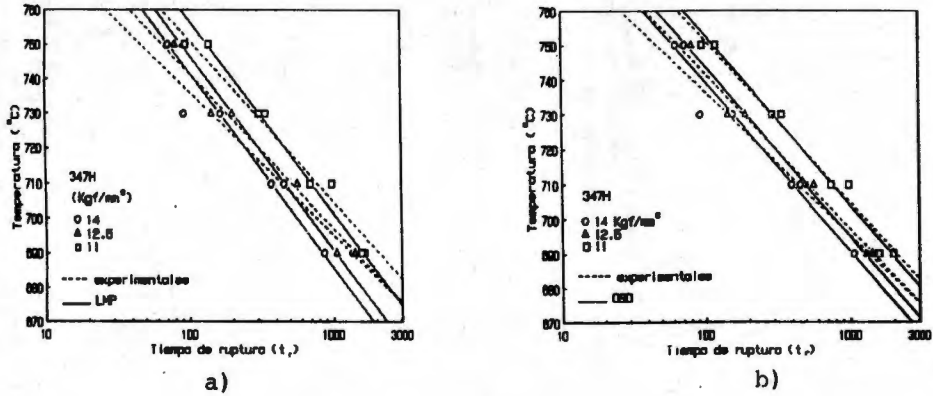


Figura 4. 12 Tiempos predichos por (a) LMP y (b) OSD para el 347H.

4.6 Tiempos de ruptura predichos para las pruebas de termofluencia y corrosión en caliente con depósitos sintéticos

En la figura 4.6 (a) y 4.6 (b) se observó una relación lineal entre el logaritmo del tiempo de ruptura (t_r) con depósitos y la temperatura de prueba. Para el 321H, esta dependencia se representa a través de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad T = 814.37 - 58.657 (\log t_r) \quad (6)$$

$$\text{V}_2\text{O}_5 \quad T = 754.931 - 41.236 (\log t_r) \quad (7)$$

$$\text{Mezcla} \quad T = 789.172 - 65.225 (\log t_r) \quad (8)$$

$$\text{Aire} \quad T = 789.212 - 35.764 (\log t_r) \quad (9)$$

la ec. (9) representa la relación lineal experimental ilustrada en la figura 4.1(a) a 14 Kgf/mm². De manera similar, las ecuaciones para el 347H son las siguientes:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad T = 1181.27 - 150.830 (\log t_r) \quad (10)$$

$$\text{V}_2\text{O}_5 \quad T = 966.29 - 98.183 (\log t_r) \quad (11)$$

Mezcla $T = 781.472 - 48.243 (\log t_r)$ (12)

Aire $T = 820.083 - 41.621 (\log t_r)$ (13)

la ec. (13) representa la relación lineal experimental ilustrada en la figura 4.1(b) a 14 Kgf/mm²

Las ecuaciones arriba descritas representan a cada una de las líneas iso-esfuerzo y se obtuvieron a través del método de mínimos cuadrados.

4. 6. 1 Extrapolación a condiciones de operación

Las predicciones a condiciones de operación de los tubos del recalentador y sobrecalentador se llevaron a cabo sustituyendo valores de T iguales 580, 590, 600 y 610 °C en las ecuaciones (6), (7), (8) y (9) para el 321H y resolviendo para t_r . De forma similar para el 347H, sustituyendo los mismos valores de T y resolviendo también para t_r en las ecuaciones (10), (11), (12) y (13).

En la figura 4.13 (a) y 4.13 (b) se muestran los tiempos de ruptura predichos por las ecuaciones anteriores a las condiciones de operación con depósitos para el 321H y 347H respectivamente. También se grafica el tiempo de ruptura predicho en aire a esas mismas condiciones de operación. En ambas gráficas se observa una diferencia considerable entre los tiempos de ruptura con depósitos y en aire. El tiempo de ruptura en aire es de un orden mayor que con depósitos.

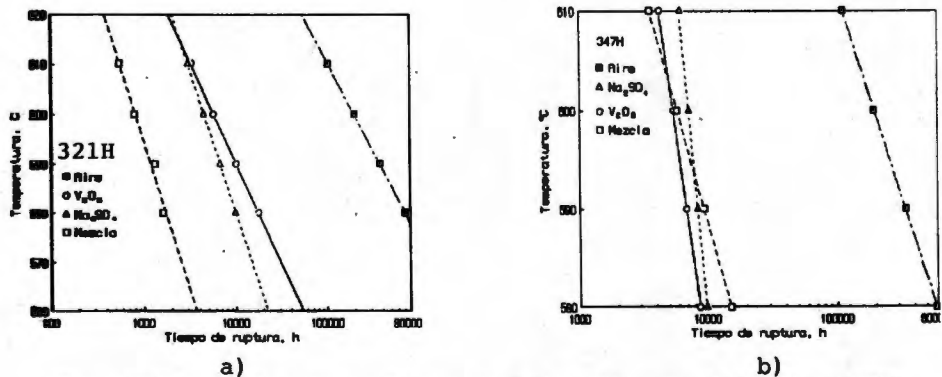


Figura 4.13 Tiempos de ruptura predichos en aire y con depósitos para el (a) 321H y (b) 347H

4. 7 Micrografías

4. 7. 1 Micrografías de las probetas fracturadas en aire

De la figura 4.14 a 4.16 se muestran las micrografías de las probetas fracturadas por termofluencia acelerada en aire estático del 321H para cada uno de los esfuerzos y temperaturas de ensayo. En términos generales se observan grietas intergranulares en forma de cuña que van en dirección perpendicular al esfuerzo de tensión aplicado. Este tipo de grietas son características de las probetas sometidas a las más bajas temperaturas y los esfuerzos más altos dentro de las condiciones de ensayo. También se aprecian precipitados de carburos y aunque no se realizó microanálisis, probablemente son del tipo $M_{23}C_6$ y carburos de titanio (TiC) que se situaron preferentemente sobre los límites de grano y en la unión triple de éstos. Se aprecian también zonas totalmente cavitadas que nuclearon sobre los límites de grano y en la unión de tres granos. Algunas cavidades ya han coalescido dando paso a la formación de microgrietas que se unen con otras para incrementar el número de grietas intergranulares. También se observan precipitados probablemente de fase sigma que en las micrografías aparecen en forma de bloques de color gris claro. Se presentan algunas micrografías cerca de la zona de fractura, en ellas se observa la deformación que han sufrido los granos debido al esfuerzo de tensión y mayor cantidad de grietas intergranulares que en las demás zonas.

De la figura 4.17 a 4.19 se muestran las micrografías para el 347H. Con modos de falla parecidos al 321H, sólo que en este caso, lo más probable y de acuerdo con las composiciones químicas de los aceros los carburos precipitados son de niobio y no de titanio. Se observan grietas intergranulares, precipitados de carburos y la presencia de cavidades sobre los límites de grano y en la unión de tres granos.

Con el fin de observar la evolución de la microestructura a medida que el daño por termofluencia aumenta, se realizaron pruebas de termofluencia interrumpida a varias fracciones de vida y cuyos resultados se muestran en las micrografías de la figura 4.20 para el 321H y 4.21 para el 347H. En el 347H figura 4.21, se observa que a 0.4 t, el daño principal es debido a la nucleación de algunas microcavidades y formación de precipitados de carburos localizados

principalmente sobre los límites de grano, a 0.9 t, se observa una mayor densidad de cavidades con un diámetro mayor que en la anterior interrupción. Para cuando $t = t_c$ se muestran grietas intergranulares las cuales produjeron la falla del material, también se observa que una mayor cantidad de cavidades han coalescido dando paso a la formación de nuevas fisuras..

En el 321H figura 4.20, a 0.16 t, el daño en comparación con el material virgen es mínimo, apenas si se observan discretas microcavidades y una ligera precipitación de carburos sobre los límites de grano, a 0.3 t, se observan cavidades con un diámetro mayor, algunas se han ubicado en la unión triple de los granos y otras han coalescido. También, se puede observar un acumulación sobre los límites de grano de precipitados, probablemente se trate de fase sigma, que en las micrografías aparecen en forma de bloques de color gris claro. A 0.7 t, ya aparecen algunas microgrietas intergranulares en dirección perpendicular al esfuerzo aplicado. Para cuando $t = t_c$ se observan grietas intergranulares las cuales produjeron la falla del material.

4. 7. 2 Micrografías de las probetas fracturas por termofluencia y corrosión en caliente

De la figura 4.22 a 4.24 se muestran las micrografías tomadas cerca de la superficie de las muestras fracturadas del acero 321H a todos los esfuerzos, temperaturas y medios corrosivos. Y de la figura 4.25 a 4.27 para el 347H. En la figura 4.22 y 4.25 correspondientes al 321H y 347H en sulfato de sodio, se observaron grietas intergranulares, precipitados y cavidades en los límites de grano. También se puede apreciar en algunas zonas de la muestras la ruptura de la capa de óxido. Sin embargo, como lo demostraran más adelante los mapeos realizados en el interior de la grietas, el azufre no penetró en las grietas, debido a que el sulfato de sodio a las temperaturas de prueba no se funde. Por lo que suponemos que la ruptura de la capa de óxido se debe al esfuerzo aplicado y que la falla del material se atribuye solamente al efecto de la termofluencia.

El ataque en los límites de grano es mayor con el pentóxido de vanadio, véase fig. 4.23 y 4.26. Pero es más severo con la mezcla eutéctica de V_2O_5 y Na_2SO_4 , como se ilustra en la fig. 4.24 y 4.27. Se observa con ambos depósitos una mayor cantidad de grietas intergranulares que han

propagado hacia el interior de la muestra por donde es posible la fácil penetración de los depósitos que a las temperaturas de prueba se han fundido permitiendo su fácil difusión hacia los límites de grano adyacentes ocasionado mayor daño y disminuyendo el tiempo de ruptura del material. También se puede apreciar que existe mayor degradación de la superficie externa de la muestra y por tanto mayor reducción de la sección transversal del área de trabajo de la muestra.

Los compuestos formados sobre la superficie de las muestras fracturadas en depósitos se muestran en la tabla 4. 1

Para las probetas con depósitos de Na_2SO_4 los compuestos formados en la superficie de las muestras debido a la oxidación del hierro son la hematita (Fe_2O_3) que se forma por abajo de los $400\text{ }^\circ\text{C}$ y la magnetita (Fe_3O_4) que se forma por arriba de esta temperatura. Las reacciones químicas son las siguientes:



Tabla 4. 1 Productos de corrosión en las muestras fracturadas con depósitos.

Depósito	Material 321H			Material 347H			
	Temperatura °C			Temperatura °C			
V ₂ O ₅	640	660	670	620	640	660	670
		V ₂ O ₅ (r)	V ₂ O ₅ (r)	FeVO ₄	Ni ₃ V ₂ O ₈	FeVO ₄	NiO
		Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeV ₂ O ₄	FeV ₂ O ₄	FeV ₂ O ₄	FeV ₂ O ₄
		FeO	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄
		Ni ₃ V ₂ O ₈	Ni ₃ V ₂ O ₈	FeCr ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄	Ni ₃ V ₂ O ₈
		Ni ₃ V ₂ O ₈	Ni ₃ V ₂ O ₈	V ₂ O ₅ (r)	V ₂ O ₅ (r)	V ₂ O ₅ (r)	Ni ₃ V ₂ O ₈
Muestra	FeCr ₂ S ₄	FeCr ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ S ₃	FeV ₂ O ₄	V ₂ O ₅ (r)	V ₂ O ₅ (r)
	Ni ₃ S ₂	Ni ₃ S ₂	FeV ₂ O ₄	V ₂ O ₅ (p)	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	FeS(p)	FeS	Ni ₃ S ₂	NiO	NiO	FeV ₂ O ₄	FeV ₂ O ₄
	NiS	Fe ₂ O ₃	CrS ₂ (p)	FeV ₂ O ₄	Ni ₃ S ₂ (p)	NiO	NiO
	NiO	V ₂ O ₅ (p)		Cr ₂ S ₃	FeS ₂	FeCr ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄
	FeV ₂ O ₄	NiO	FeVO ₄	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ni ₃ S ₂	Ni ₃ S ₂
	Fe ₂ O ₃	Ni ₃ V ₂ O ₈	Ni ₃ V ₂ O ₈	Ni ₃ V ₂ O ₈	FeCr ₂ O ₄	Ni ₃ V ₂ O ₈	Ni ₃ V ₂ O ₈

p (probable); r (residuos del depósito)

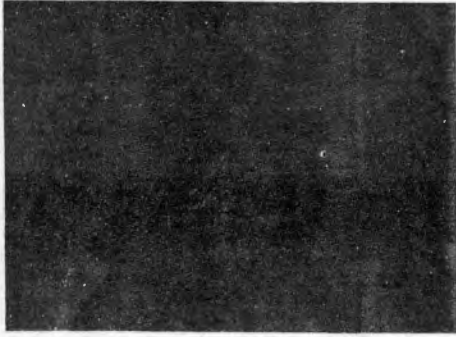
4. 7. 3 Mapeos

Para las pruebas realizadas con sulfato de sodio se hicieron mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas de S, Cr, Fe y Ni en ambos materiales; estos se muestran en los mapeos de la figura 4.28 para el 321H y figura 4.31 para el 347H. Se aprecia que no hubo difusión de azufre hacia el interior de las grietas, esto comprueba los resultados mostrados en las microfotografías de las pruebas de termofluencia-corrosión en caliente en Na₂SO₄.

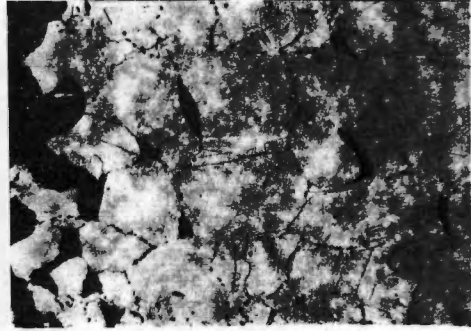
De manera similar se hicieron mapeos de V, Cr, Ni y Fe para las pruebas realizadas con V_2O_5 para el 321H figura 4.29 y 347H figura 4.32. Se observa como el vanadio sí difundió hacia el interior de las grietas en ambos materiales. También se nota el empobrecimiento de Ni debido a la formación de óxido de níquel.

En las figuras 4.30 y 4.33 se muestran los mapeos de V, S, Cr, Fe y Ni para la mezcla en el 321H y el 347H, respectivamente. El elemento que penetró como se observa en el interior de las grietas es el vanadio. También se detectaron mínimas trazas de azufre.

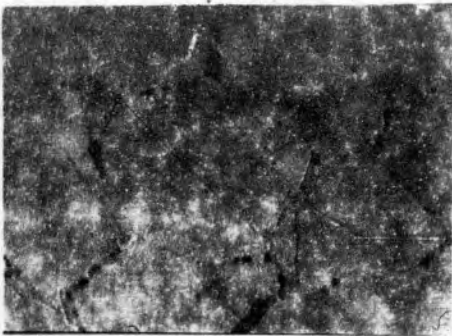
Con el fin de hacer una identificación cualitativa de los elementos corrosivos en las muestras fracturadas a termofluencia y corrosión en caliente, se realizó a las mismas un análisis por EDS (dispersión de energía), los espectros que se obtuvieron se presentan en las figura 4.34 (a), (b) y (c) para el 321H y figura 4.35 (a), (b) y (c) para el 347H. Aunque no se obtuvieron determinaciones cuantitativas, se detectaron para las muestras con sulfato de sodio y en ambos aceros, cromo, hierro y níquel que presumen la presencia de óxidos de estos elementos. Para las pruebas con pentóxido de vanadio y mezcla se detectó además de los elementos anteriores, vanadio.



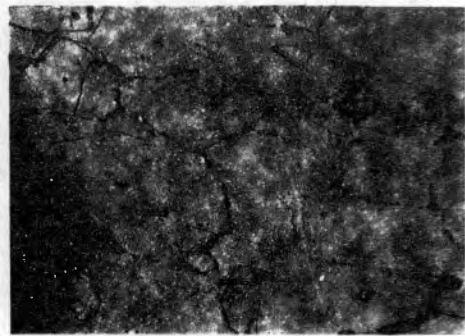
$t_r = 2568h$ $690^{\circ}C$ $200X$



$t_r = 1175h$ $710^{\circ}C$ $200X$



$t_r = 506h$ $730^{\circ}C$ $200X$

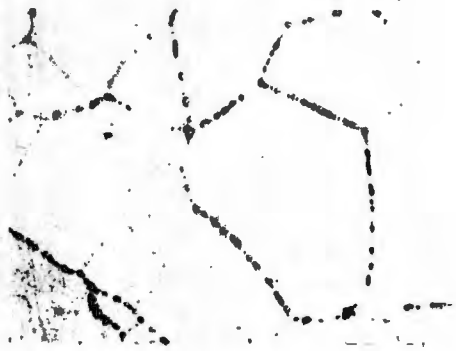


$t_r = 91h$ $750^{\circ}C$ $200X$

Figura 4.14 Micrografías del acero 321H fracturado en ensayo de termofluencia a 11 Kgf/mm



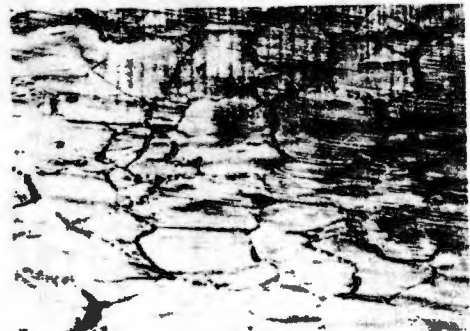
$t_r = 1500h$ $690^\circ C$ 500X



$t_r = 340h$ $710^\circ C$ 500X

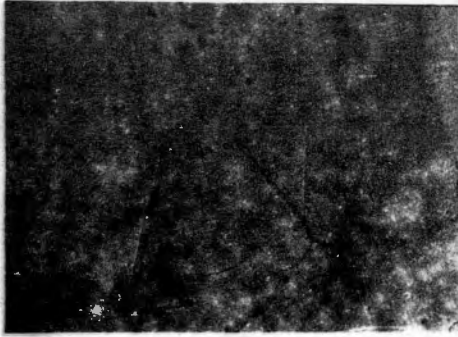


$t_r = 248h$ $730^\circ C$ 500X



$t_r = 55h$ $750^\circ C$ 500X

Figura 4.15 Micrografías del acero 321H fracturado en ensayo de termofluencia a 12.5 Kgf/mm^2



$t_r = 750h$ $690^{\circ}C$ 500X



$t_r = 103h$ $710^{\circ}C$ 500X

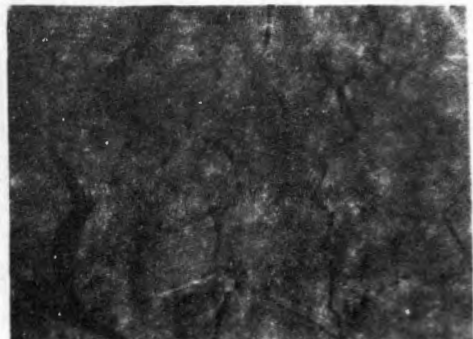


$t_r = 31h$ $730^{\circ}C$ 500X

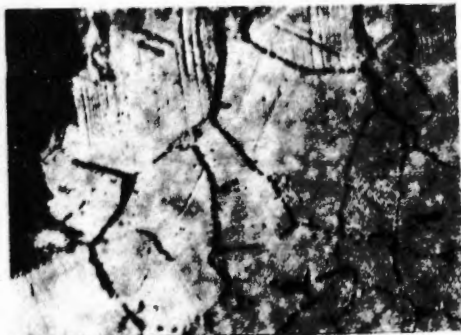
Figura 4.16 Micrografías del acero 321H fracturado₂
en ensayo de termofluencia a 14 Kg/mm^2



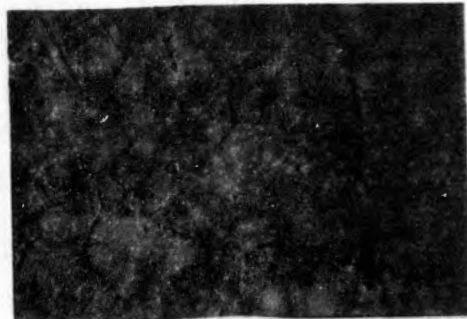
$t_r = 1570h$ 690°C 500X



$t_r = 983h$ 710°C 500X

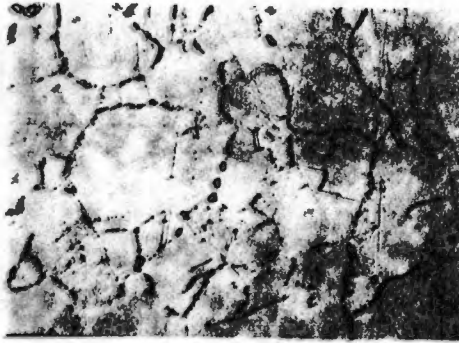


$t_r = 341h$ 730°C 500X

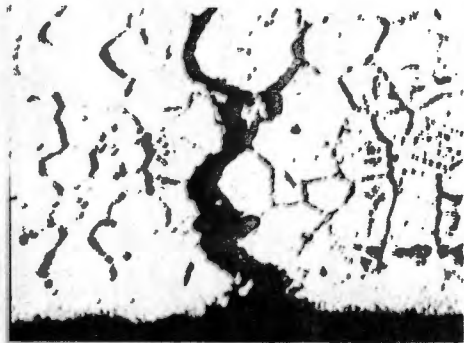


$t_r = 96$ 750°C 500X

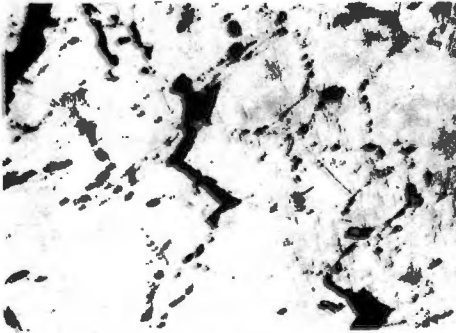
Figura 4.17 Micrografías del acero 347H fracturado, en ensayo de termofluencia a 11 Kgf/mm²



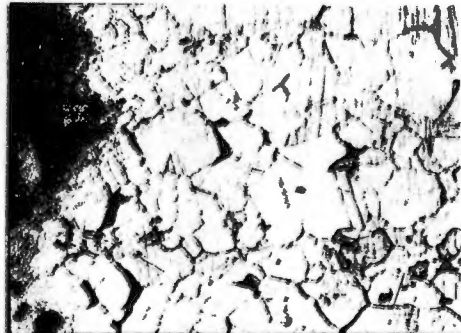
$t_F = 1420h$ 690°C 500X



$t_F = 563h$ 710°C 500X



$t_F = 144h$ 730°C 500X

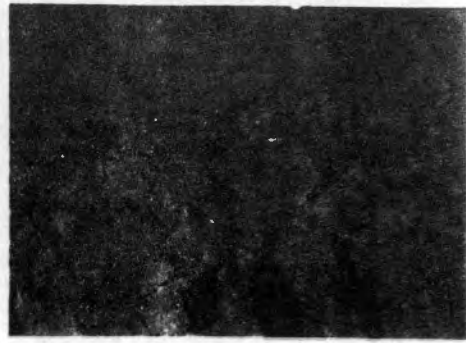


$t_F = 81h$ 750°C 500X

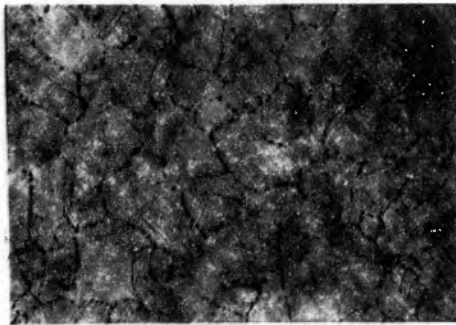
Figura 4.13 Micrografías del acero 347H fracturado en ensayo de termofluencia a 12.5 Kgf/mm²



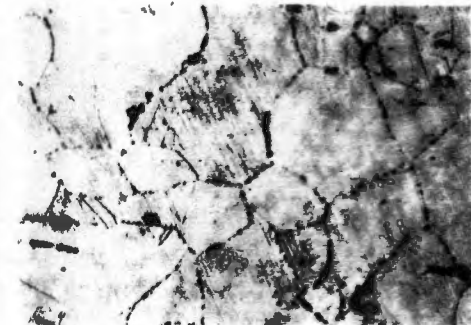
$t_r = 1360h$ $690^\circ C$ $500X$



$t_r = 456h$ $710^\circ C$ $500X$

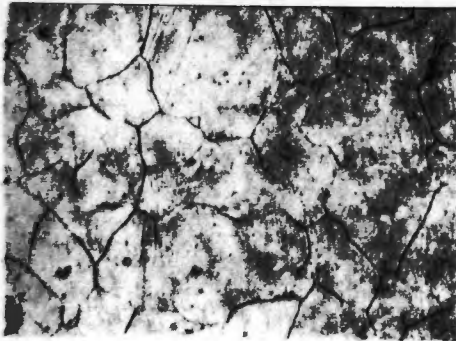


$t_r = 93h$ $730^\circ C$ $500X$



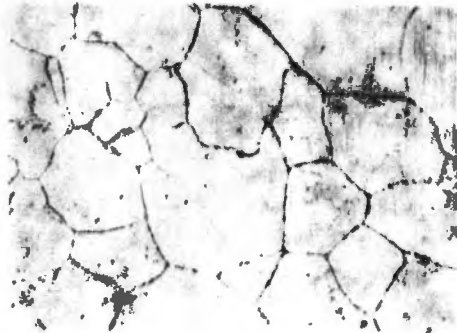
$t_r = 72h$ $750^\circ C$ $500X$

Figura 4.19 Micrografías del acero 347H fracturado en ensayo de termofluencia a 14 Kgf/mm^2



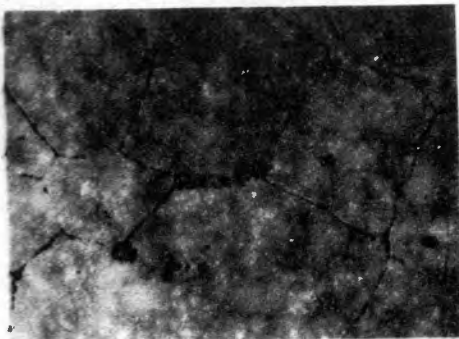
Material virgen

500X



$t/t_r = 0.25$

500X



$t/t_r = 0.5$

500X



$t/t_r = 0.75$

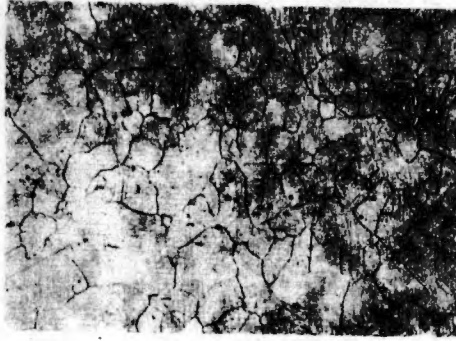
100X



$t/t_r = 1$

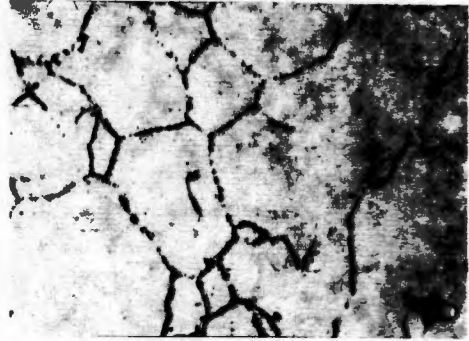
200X

Figura 4.20 Acumulación de daño por termofluencia a distintas fracciones de vida consumida a 690°C y 14 Kg/mm² en el 321H.



Material Virgen

200X



$t/t_r = 0.4$

500X



$t/t_r = 0.9$

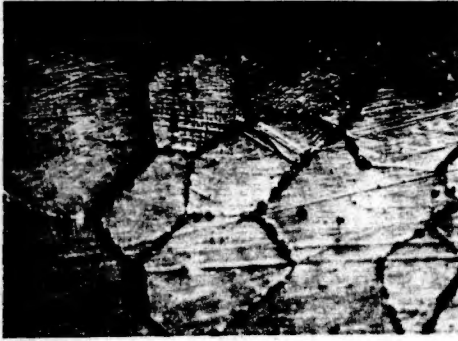
500X



$t/t_r = 1$

500X

Figura 4.21 Acumulación de daño por termofluencia a distintas fracciones de vida consumida a 690°C y 14 Kgf/mm^2 en el 347H.



$t_r = 889h$ $640^\circ C$ $500X$



$t_r = 506h$ $660^\circ C$ $500X$



$t_r = 264h$ $670^\circ C$ $500X$

Figura 4.22 Micrografías del acero 321H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente 14 Kg/mm^2 y Na_2SO_4 .



$t_r = 554h$ $640^\circ C$ $500X$

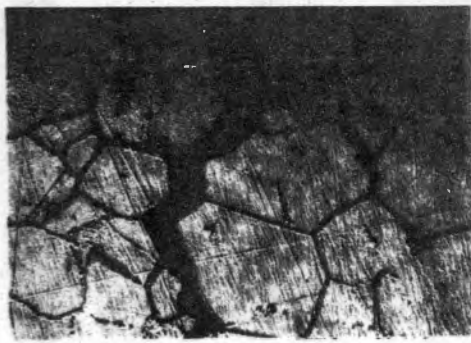


$t_r = 165h$ $660^\circ C$ $500X$

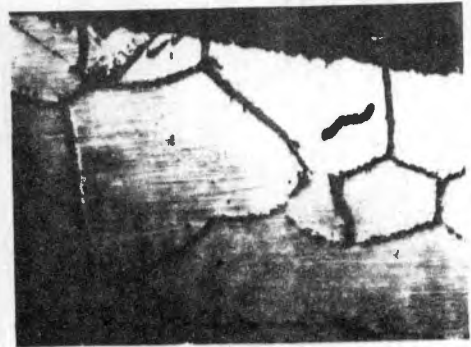


$t_r = 145h$ $670^\circ C$ $500X$

Figura 4.23 Micrografías del acero 321H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente a 14 Kg/mm^2 y V_2O_5 .



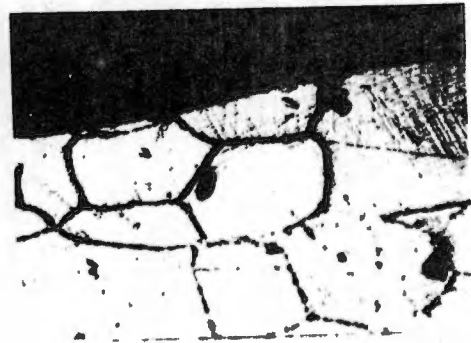
$t_r = 390h$ $620^\circ C$ $500X$



$t_r = 148h$ $640^\circ C$ $500X$



$t_r = 123h$ $660^\circ C$ $500X$



$t_r = 62h$ $670^\circ C$ $500X$

Figura 4.24 Micrografías del acero 321H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente a 14 Kg/mm^2 y mezcla.



$t_r = 3738.h$ $640^{\circ}C$ $500X$



$t_r = 3336h$ $660^{\circ}C$ $500X$



$t_r = 2294$ $670^{\circ}C$ $500X$

Figura 4.25 Micrografías del acero 347H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente a 14 Kg/mm^2 y Na_2SO_4 .

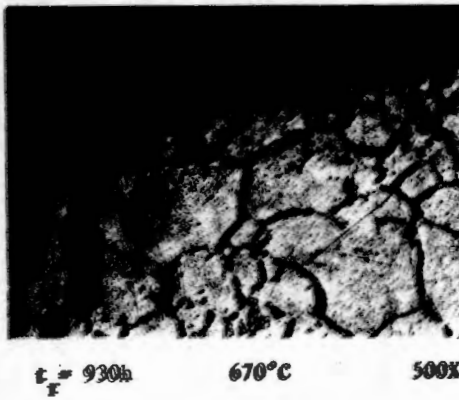
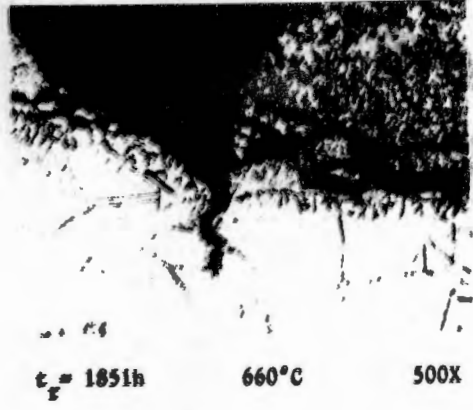
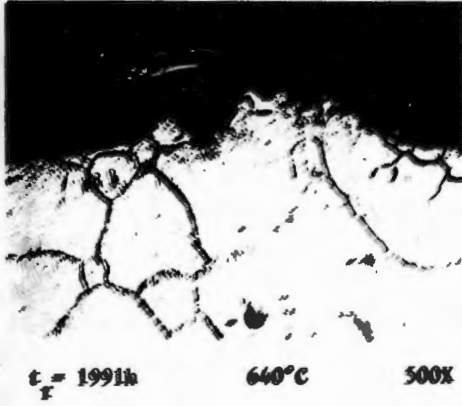
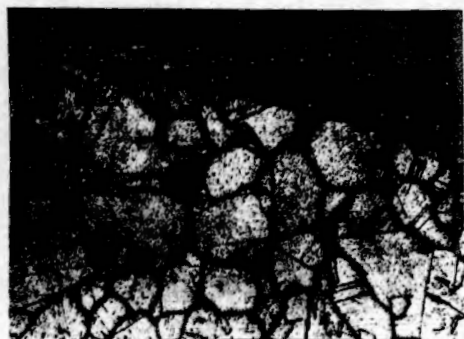


Figura 4.26 Micrografías del acero 347H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente a 14 Kgf/mm^2 y V_2O_5 .



$t_r = 1338h$ $620^{\circ}C$ 500X



$t_r = 1169h$ $640^{\circ}C$ 500X



$t_r = 497h$ $660^{\circ}C$ 500X



$t_r = 165h$ $670^{\circ}C$ 500X

Figura 4.27 Micrografías del acero 347H sujeto a termofluencia y corrosión en caliente a 14 Kgf/mm^2 y mezcla.

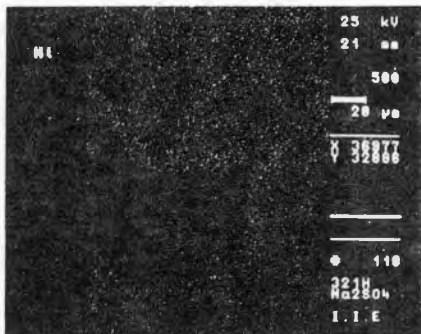
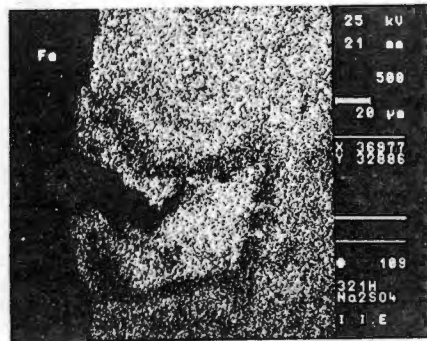
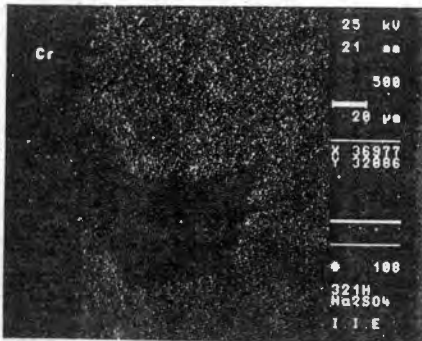
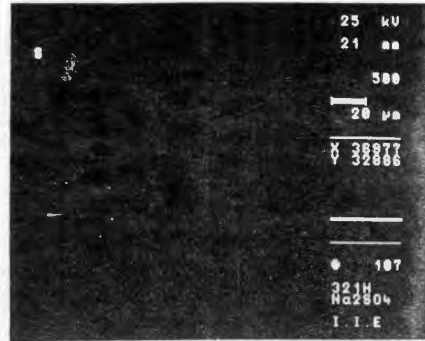
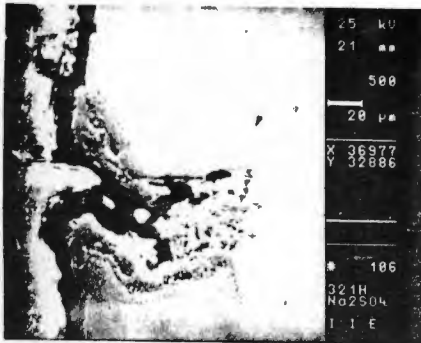


Fig. 4.28 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para 321H en Na_2SO_4 .

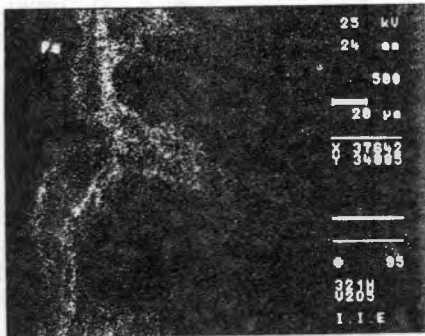
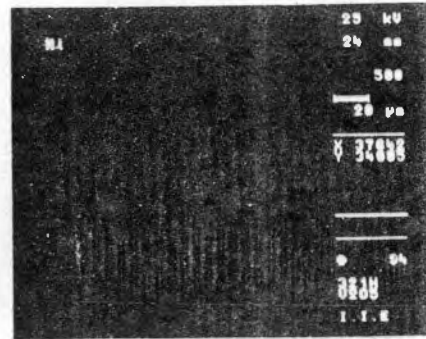
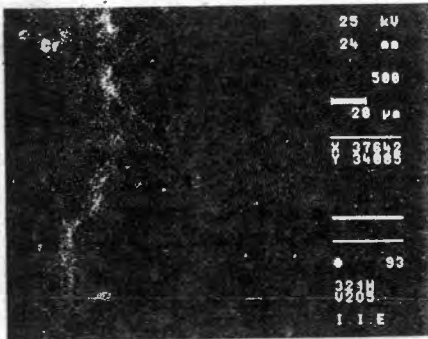
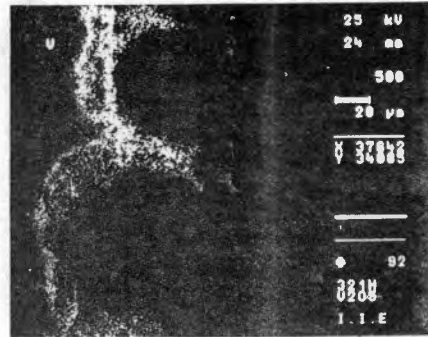
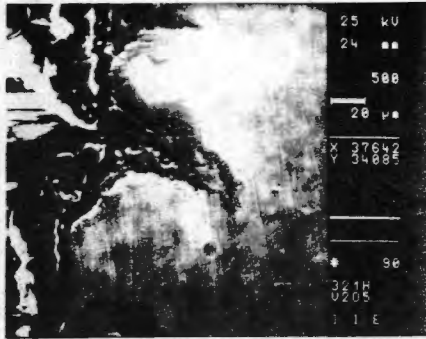


Fig. 4.29 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para 321H en V₂O₅.

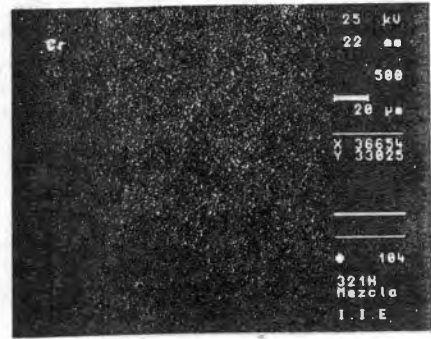
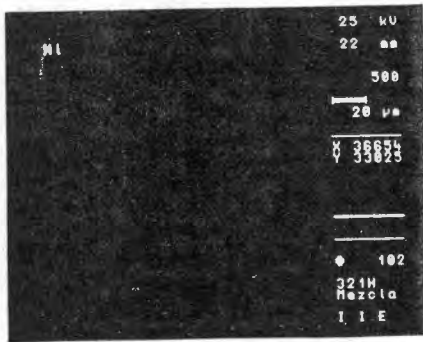
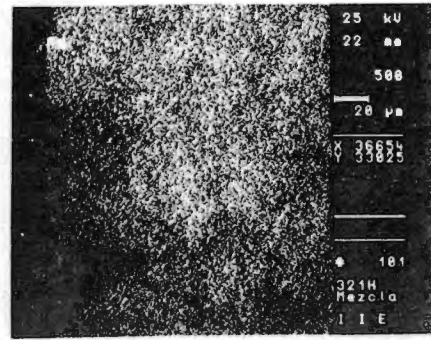
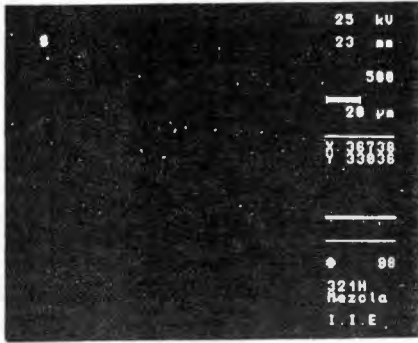
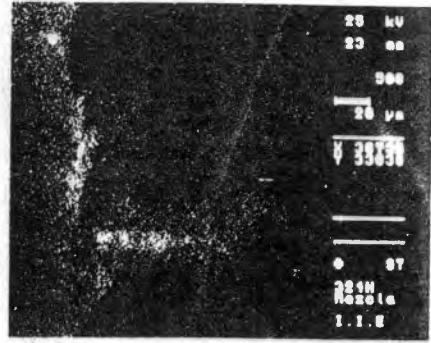
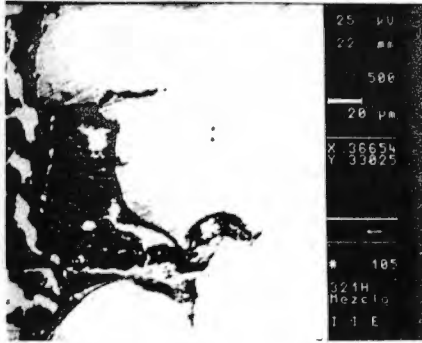


Fig. 4.30 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para el 321H con mezcla.

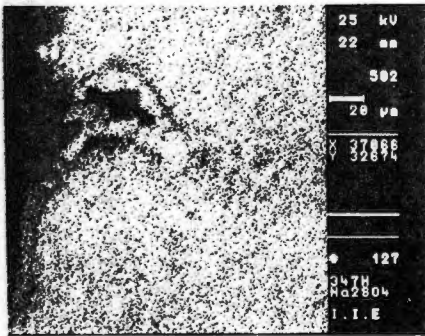
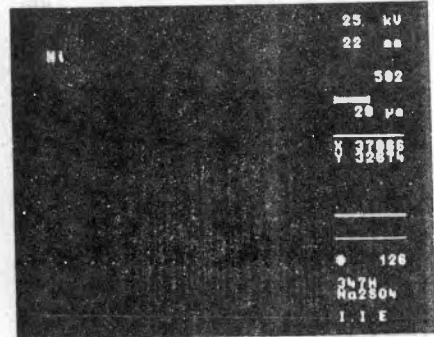
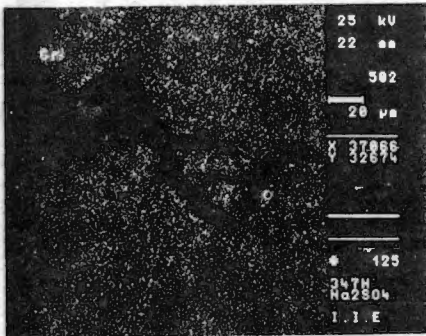
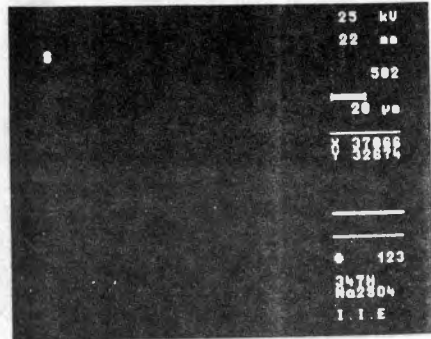
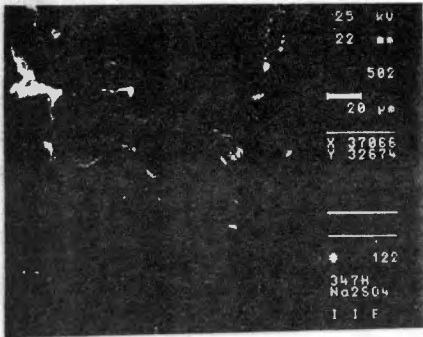


Figura 4.31 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para el 347H en Na_2SO_4 .

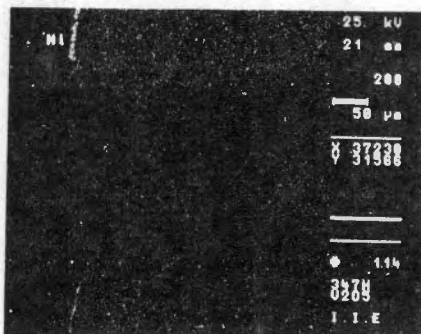
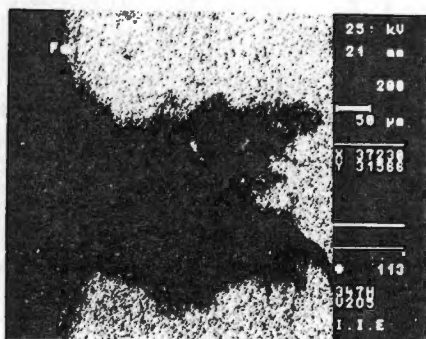
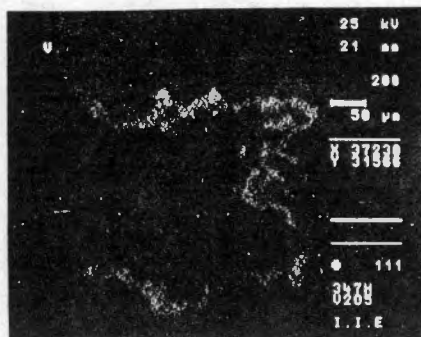
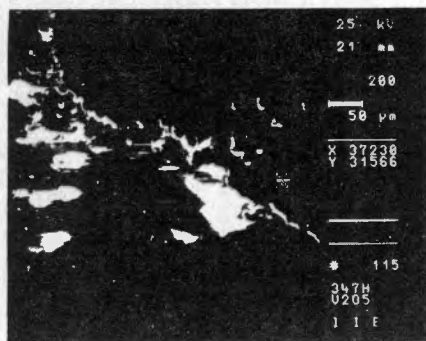


Figura 4.32 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para el 347H en V_2O_5 .

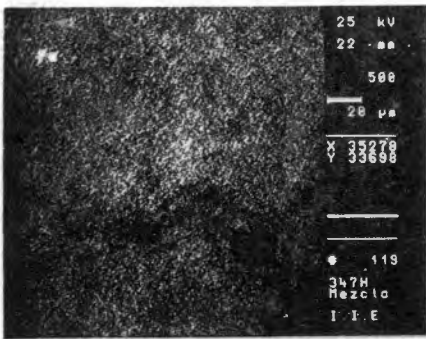
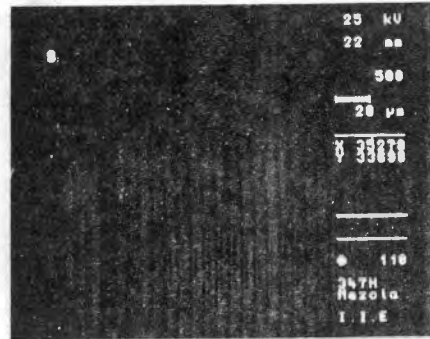
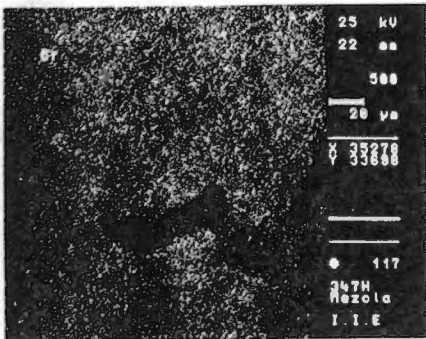
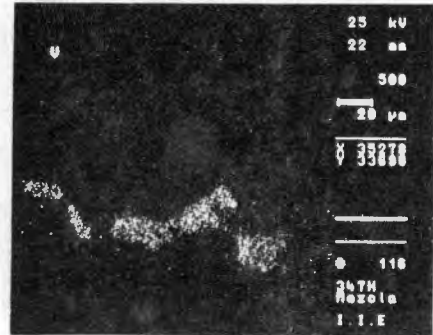
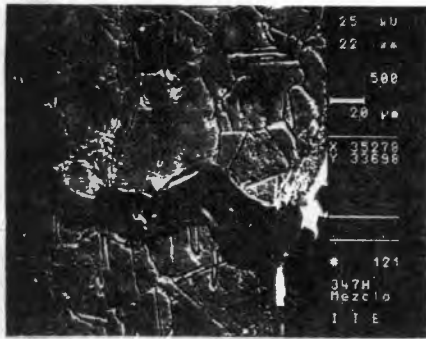


Figura 4.33 Mapeos en el interior de las grietas de las muestras fracturadas por termofluencia y corrosión en caliente para el 347H con mezcla.

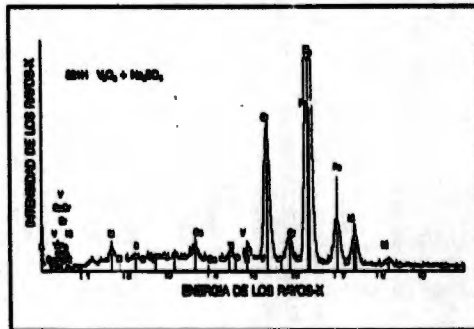
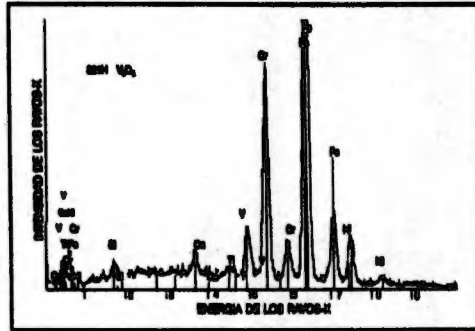
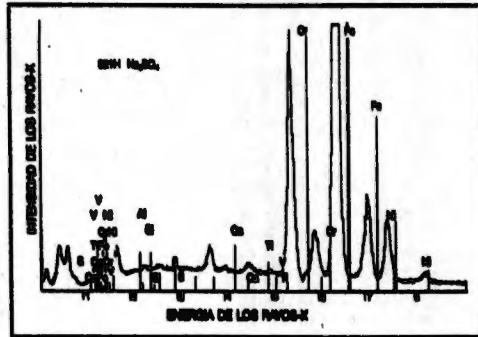


Figura 4.34 Espectro EDS de los elementos encontrados en una grieta del acero 321H fracturado en: a) Na_2SO_4 , b) V_2O_5 , y c) Mezcla

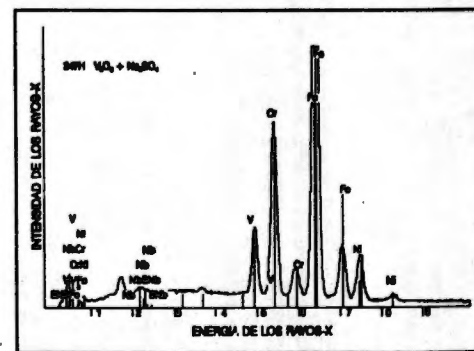
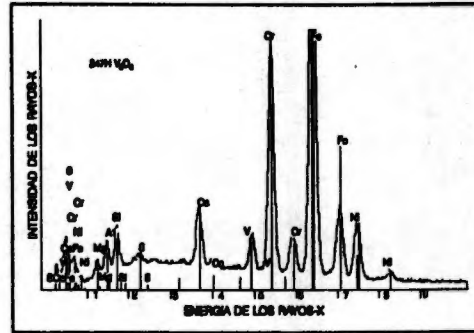
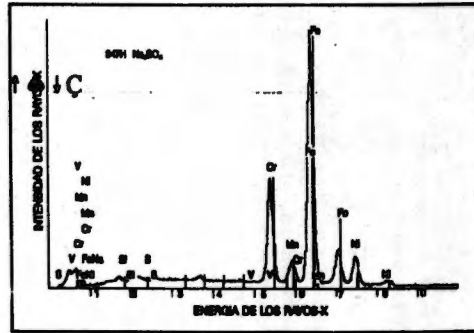


Figura 4.35 Espectro EDS de los elementos encontrados en una grieta del acero 347H fracturado en: a) Na_2SO_4 , b) V_2O_5 , y c) Mezcla

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

6. 1 Mecanismos de fractura

La resistencia a la ruptura por termofluencia en aire a 750 °C y al esfuerzo más alto fue mayor en el acero 347H fue mucho mayor que en el acero 321H, a los esfuerzos más bajos, se observa lo contrario, figs. 4.1(a) y 4.1 (b). Analizando la composición química de ambos aceros, el contenido de níquel en el 321H es mayor. Sin embargo, a mayor contenido de Ni, disminuye la estabilidad de los carburos y por tanto disminuye la resistencia a la ruptura por termofluencia^[1].

En este trabajo las muestras se ensayaron a esfuerzos bajos, los valores de σ/E varían de 1×10^{-4} a 1.3×10^{-4} y a temperaturas altas, los valores de T/T_m oscilan entre 0.46 y 0.5. Estas condiciones de ensayo produjeron fallas del material debido a fractura intergranular; se observaron grietas intergranulares en forma de cufa y grietas intergranulares debido a la nucleación, crecimiento y coalescencia de microcavidades . Estos resultados coinciden con la parte inferior del mapa de fractura de la figura 1.3

6. 2 Predicción de vida útil utilizando ecuaciones tipo Arrhenius, el LMP y OSD.

Los tiempos predichos por las ecuaciones del tipo Arrhenius predicen adecuadamente a los tiempos más largos. A tiempos cortos la variabilidad en el acero 321H es aproximadamente dos veces el tiempo experimental, mientras que en el 347H la dispersión es aproximadamente una vez el tiempo experimental, predice adecuadamente tanto a tiempos cortos como a tiempos largos.

Los tiempos predichos por los parámetros LMP y OSD muestran un comportamiento similar a los calculados por la ecuación tipo Arrhenius. El LMP en ambos aceros predice a todos los esfuerzos empleados en esta investigación y una temperatura por arriba de 710 °C tiempos mayores a los experimentales, figs. 4.10(a) y 4.11(a). Por abajo de esta temperatura, los tiempos predichos son menores a los experimentales, ubicándose el parámetro sobre el lado conservador.

La variabilidad de los tiempos predichos contra los experimentales es aproximadamente una vez, tanto a tiempos largos como a tiempos cortos. El OSD predice en el 347H tiempos de ruptura casi iguales a los experimentales tanto a tiempos cortos como a tiempos largos, fig. 4.11(b). En el 321H el comportamiento del parámetro OSD es similar al LMP. La selección del mejor modelo para predecir la vida útil de los tubos del sobrecalentador y recalentador depende fuertemente del grado de dispersión entre los tiempos predichos y los experimentales.

Una posible explicación a la variabilidad observada en la predicción de tiempos de ruptura a tiempos cortos puede deberse a que, a las temperaturas más altas de experimentación, son condiciones de prueba bastante agresivas y que rara vez los tubos del sobrecalentador y recalentador durante su operación en la caldera llegan a alcanzar. Esto también explica porque a las temperaturas más bajas de experimentación, menores a 720 °C, los tiempos predichos son conservadores respecto a los tiempos de ruptura experimentales.

Las gráficas de las figuras 4.11 y 4.12 para el 321H y 347H, respectivamente, son una manera de comparar los tiempos predichos utilizando los parámetros y los tiempos experimentales, es decir, podrían ser presentadas como las gráficas de las figs. 4.8 (a) y (b), por lo que no se puede inferir si hubo algún cambio de fase a 720 °C. La figura 1.7 (cap.1) muestra las predicciones utilizando los parámetros LMP y OSD en un IN-738, los parámetros predicen adecuadamente hasta 100000 h a las temperaturas más bajas, pero a 900 °C la desviación es considerable, sin llegar explicar este comportamiento. Aunque Campo y colaboradores (ver ref. 41 cap. 1) de acuerdo con sus análisis estadísticos de regresión lineal concluyen que, la dispersión en la vida a ruptura por termofluencia es inherente a las propiedades del material y/o procedimientos de prueba.

6. 3 Predicción de vida residual por cambios microestructurales

Por lo que se refiere a la variación de la microdureza con respecto al tiempo de ruptura, podemos establecer que al principio del ensayo de termofluencia el principal factor que endurece es la precipitación de carburos principalmente del tipo $M_{23}C_6$, el cual contribuye a una mayor resistencia a la ruptura. Pero conforme transcurre el tiempo, la dureza disminuye y se

produce un ablandamiento debido al crecimiento burdo del precipitado, posteriormente se forma la fase sigma que endurece al material. Los cambios microestructurales¹²¹ observados durante el tiempo de operación de las tuberías del sobrecalentador y recalentador son similares a los resultados obtenidos experimentalmente en el acero 347H y casi iguales a los obtenidos por medio de pruebas de envejecimiento térmico de larga duración pero en ausencia de esfuerzos en aceros inoxidable austeníticos; con excepción de que en estos ensayos no aparecen microcavidades ni grietas¹²¹. Sin embargo, bajo condiciones de esfuerzo, esta secuencia de precipitación es acelerada debido a la deformación por termofluencia¹⁴⁹. Tomando en cuenta esta consideración, los cambios microestructurales observados durante la experimentación pueden ser comparados con micrografías de microestructuras obtenidas en campo del material a evaluar y poder establecer una relación entre una etapa dada de la microestructura y la vida residual del material. De esta manera la comparación cualitativa de la microestructura del componente en servicio y la obtenida a través de pruebas en muestras sujetas a esfuerzos y temperaturas similares a las de servicio, nos proporcionará una estimación de la fracción de vida consumida. Sin embargo, para poder aplicar este método es necesario conocer la microestructura inicial (antes de servicio) de los tubos¹⁵¹ puesto que el material de los tubos puede ser suministrado con diferentes microestructura, de la cual no se dispone muestra o micrografía.

6.3.1 Predicción de vida residual utilizando microcavidades y microdureza.

La vida a termofluencia de los aceros inoxidable tipo 321 y tipo 347 está controlada por la nucleación, crecimiento y coalescencia de cavidades¹⁶⁻⁷¹ en los límites de grano, las cuales inducen fractura intergranular. El mecanismo clásico de nucleación de cavidades involucra acumulación de esfuerzos en imperfecciones de los límites de grano, por ejemplo; en la unión de tres granos, escalones o inclusiones en los límites de grano o como resultado del deslizamiento de estos límites^{18,9,101}. En las micrografías de las muestras interrumpidas se observó que las cavidades se formaron sobre límites de grano aproximadamente perpendiculares al esfuerzo aplicado y sobre límites de grano con cierta inclinación respecto al esfuerzo aplicado. También se observó que sobre estos límites, el número de microcavidades fue mayor. Esto se debe a que en los límites de grano casi perpendiculares al esfuerzo aplicado el deslizamiento es

mínimo, disminuyendo así la posibilidad de nucleación de cavidades, por el contrario, aquellos límites con cierta inclinación el deslizamiento es mayor, propiciando la nucleación de cavidades. Muchos mecanismos se han propuesto^[11,12,13] para explicar la nucleación, crecimiento y coalescencia de cavidades. Pero la mayoría de ellos coinciden en que el mecanismo es fuertemente dependiente de la deformación e involucra sólo aquellos límites que se encuentran en dirección perpendicular al esfuerzo aplicado. En las gráficas de las figuras 4.4 (a) y (b) se observa que el número de microcavidades contra la deformación debido a la termofluencia varía en forma lineal para el intervalo de esfuerzos dados. Esta relación lineal establece que no es necesario llevar a cabo una prueba completa de termofluencia para determinar el número de cavidades antes de que ocurra la fractura, es decir, que a través de pruebas interrumpidas de termofluencia de corta duración podemos establecer el número de cavidades versus deformación y, por comparación con un número de cavidades medido in situ nos dará la información requerida. Aunque esta técnica se considera semi-cuantitativa, proporciona información del grado de daño que ha sufrido el material. Por ejemplo, en la gráfica de la figura 4.4 (b) se puede observar que las cavidades aparecen casi al inicio de la vida útil del material, para después al igual que la deformación incrementarse y alcanzar un estado casi estacionario hasta aproximadamente el 70 u 80% de vida, y en el último 20 ó 30% de su vida residual el número de cavidades y la deformación se incrementan considerablemente. El aumento en la velocidad de deformación se debe a la continua coalescencia de cavidades ocurrida durante la etapa casi estacionaria, donde probablemente se formaron algunas microfisuras, las cuales conforme la deformación progresaba se unían con otras microfisuras para formar macrogrietas, que como se pudo observar en la micrografías de las pruebas interrumpidas tienen una trayectoria intergranular. De tal forma, que si se realiza una inspección metalográfica de un componente de este acero y se detectan microfisuras, es muy probable que al material le quede a lo sumo un 20 ó 30 % de vida útil. Por el contrario, ausencia de cavidades significa que el material poco daño ha experimentado y podemos suponer que gran cantidad de tiempo remanente permanece. Igualmente, parece haber un % crítico de deformación a partir del cual el daño por termofluencia aumentará mucho más rápido y será necesario una reparación o retiro del componente inspeccionado.

Como se mencionó en renglones anteriores, predecir vida por medio de cavidades es hasta cierto punto cualitativa, por lo que es necesario comprender el mecanismo y cinética de cavitación en ambos materiales para predecir en base a modelos matemáticos que describan el crecimiento de cavidades la vida útil residual.

Por otra parte, las mediciones de microdureza en función de la fracción de vida consumida no mostraron un comportamiento definido, ya que en algunas ocasiones aumenta y en otras disminuye, aunque al final de la vida del material se registra una disminución considerable. Por lo que de acuerdo con este trabajo, establecer alguna relación entre la microdureza y la vida residual de estos materiales es prácticamente nula.

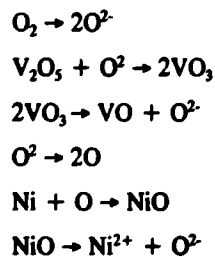
6. 4 Efecto de los depósitos de Na_2SO_4 , V_2O_5 , y Mezcla sobre la termofluencia de los aceros 321H y 347H.

A las temperaturas de prueba (620, 640, 660 y 670 °C, la resistencia a la ruptura por corrosión en caliente con depósitos fue mayor en el 347H que en el 321H, figs 4.5 (a) y 4.5 (b). Esta diferencia en la resistencia a la corrosión puede deberse a la diferencia en efectividad del Nb y Ti^{3+} . El titanio difunde rápidamente y se concentra en las regiones exteriores de la capa de óxido, en cambio el Nb no lo hace. Al parecer los iones Ti^{4+} penetran fácilmente dentro de la espinela produciendo defectos en su estructura. Por tanto disminuye la efectividad de la espinela como capa protectora contra la corrosión. Por otra parte, el tamaño de grano del 321H es mayor que el del 347H y esto también podría explicar la mayor resistencia a la ruptura tanto en aire como con depósitos del 347H, pero el tamaño de grano no influye en la velocidad de corrosión ¹⁴. Sin embargo, a las temperaturas de extrapolación o de servicio, el acero 321H fue más resistente en sulfato de sodio y pentóxido de vanadio que el acero 347H. En cambio, el 347H es más resistente al efecto de la mezcla eutéctica que el 321H.

De las curvas de variación del tiempo de ruptura con la temperatura de prueba en los depósitos corrosivos, figs. 4.5(a) y 4.5(b), se observó que el sulfato de sodio fue el depósito que menor severidad mostró. Esto también se puede observar en las gráficas de reducción de área, donde la sección de trabajo no mostró degradación alguna por efecto del depósito. El Na_2SO_4 funde a

850 °C ^[19] por lo que el efecto de este depósitos parece marginal en el rango de temperaturas de prueba utilizado. El análisis microestructural y los mapeos realizados en muestras con este depósito demostraron que el azufre no penetró hacia el interior de la grietas. Esta afirmación no concuerda con los tiempos de ruptura obtenidos cuando se extrapola a condiciones de operación, por lo que sería necesario llevar a cabo pruebas a las temperaturas de operación con los mismos depósitos.

Se sabe que el V₂O₅ reduce el contenido del ión óxido (O²⁻) dentro del depósito fundido, origina por eso una disminución en la actividad de este ión, y en consecuencia desestabiliza la capa protectora de óxido. Una ruta probable para suministrar oxígeno hacia el interior de la superficie del metal es la siguiente:



Por tanto, el Ni en la aleación es transportado al depósito líquido. En presencia de cromo, el oxígeno es consumido por la formación de Cr₂O₃. Todos estos procesos producen eutécticos de bajo punto de fusión que producen capas de consistencia porosa y no protectora sobre la superficie del metal. Los resultados obtenidos de las muestras de ambos aceros con pentóxido de vanadio muestran que este depósito resultó ser más agresivo que el sulfato de sodio. El V₂O₅ reacciona con el Fe, Ni o Cr para formar compuestos eutécticos como el FeCr₂O₄, FeVO₄ o NiFeO₄ cuyos puntos de fusión son 620, 625 y 660 °C respectivamente. La degradación de las muestras de ambos aceros se atribuye a la destrucción de la capa de óxido por los depósitos eutécticos que a las temperaturas de prueba se encuentran en estado líquido, acelerando la velocidad de corrosión de la superficie externa de las muestras y por ende reduciendo el tiempo de ruptura.

La mezcla eutéctica (80% V_2O_5 y 20% Na_2SO_4) mostró ser el depósito más agresivo que los anteriores. El efecto de este eutéctico como se puede observar en las gráficas de reducción de área es mucho mayor que con el pentóxido de vanadio. El análisis de los productos de la corrosión detectaron la presencia de una fase líquida Ni_3S (p.f. 635 °C) la cual puede penetrar a lo largo de los límites de grano e incluso llegar a las cavidades generadas durante la termofluencia.

Sin embargo, la disminución en el tiempo de ruptura no puede ser explicado únicamente en términos de la reducción de la sección de trabajo de la muestra por el efecto de los productos de la corrosión. Por lo que, los posibles mecanismos de la degradación de las propiedades mecánicas, principalmente la disminución de la resistencia a la ruptura en condiciones corrosivas pueden ser las siguientes:

- fragilización de los límites de grano debido a la disminución de elementos aleantes como el cromo, titanio o niobio por los productos de la corrosión. Por ejemplo; el azufre contenido en la fase líquida de Ni_3S_2 en los límites de grano puede debilitar su resistencia y fragilizar su estructura
- a la temperatura de prueba, los compuestos eutécticos que se encuentran en estado líquido facilitan la nucleación de grietas sobre la superficie de la muestra
- la penetración de fases líquidas en los límites de grano y en las cavidades generadas durante la termofluencia aceleran la propagación de la grieta

La degradación del material es resultado de la acción combinada de la corrosión y esfuerzos mecánicos. Sin embargo, se requiere de una investigación más sistemática especialmente en el renglón de propagación y crecimiento de grieta por termofluencia bajo ambientes corrosivos que corroboren los posibles mecanismos descritos en la discusión.

REFERENCIAS

1. Morrison, T. and Hogg. A., "Influence of nickel content on the structure and high temperature properties of 12Cr- Mo- V- Nb steel". Creep Strength in Steel and High Temperature Alloys. Proceeding of a Conference in Sheffield 1972, 242-48.
2. K. Kuwabara and A. Nita. "Degradation and Remaining Life of Boiler Tube Materials after Long-Term Service."
3. Y. Minami, H. Kimura and Y Ihara. Microstructural changes in austenitic stainless steel during long-term aging. 1986
4. J. K. Lai and A. Wickens, "Microstructural changes and variations in creep ductility
5. Klein, H. A., "Corrosion in high pressure boilers," Presentation to Electricite de France and French Boiler Manufacturers, Les Renardieres, France (July 8. 1970), Combustion Engineering, Inc.
6. J. H. Hoke, in D. Peckner and I. M. Bernstein (eds.) Handbook of Stainless Steel, McGraw-Hill, N. Y. 1977, pp. 21-1, 21-20
7. N. G. Needham y T. Gladman. Nucleation and growth of creep cavities in a type 347 steel. Metal Science. February 1980
8. H. G. Chang and N. J. Grant: Trans. AIME, 1956, 206, 544
9. C. W. Cheng and E. S. Machlin: Acta Metall., 1956, 4, 655
10. J. E. Harris: Trans., Metall. Soc., AIME, 1965, 233, 1509

11. R. Raj and M. F. Ashby: Acta. Metall., 1975, 23, 653
12. B. J. Cane:Met. Sci., 1976, 10, 29
13. B. F. Dyson, M. S. Loveday and M. J. Rodgers: Proc. R. Soc. 1976, A349, 245
14. Fujikawa et, al. "High temperature corrosion behavior of austenitic stainless steel for utility boilers ". High Temperature Corrosion, NACE. 1981
15. J. Bellan and S. Elghobashi "Fuel -composition effects on high temperature corrosion in industrial/comercial boilers and furnaces". A Review, Trans., of the ASME 744, Vol. 107, July 1985

CONCLUSIONES

Se presentaron los tiempos de ruptura en aire estático y en ambientes corrosivos para el acero SA213TP-321H y SA213TP-347H. Este último, mostró a 750 °C y al esfuerzo más alto, mayor resistencia a la ruptura que el acero 321H, pero a los esfuerzos más bajos el acero 321H fue más resistente que el 347H. Con depósitos y a las temperaturas de experimentación el acero 347H mostró mayor resistencia a la ruptura que el 321H.

Las ecuaciones tipo Arrhenius y los parámetros LMP y OSD predicen adecuadamente a tiempos largos. El OSD presenta menos incertidumbre que el LMP tanto a tiempos cortos como a tiempos largos en el 347H que en el acero 321H. La elección del mejor parámetro depende fuertemente del grado de dispersión mostrado por ambos parámetros en la predicción a tiempos largos. Además, se encontró que el logaritmo del tiempo de ruptura, temperatura y esfuerzo, satisfacen una ecuación del tipo Arrhenius

Se observó una relación lineal entre el número de microcavidades y la deformación del material para el intervalo de esfuerzos dado. Los cambios en la microestructura obtenidos en este trabajo resultaron ser similares a los obtenidos por otros trabajos y los que suceden en los tubos del sobrecalentador y recalentador. Esto permite que por comparación con mediciones de cavidades in situ y micrografías de la microestructura de ambos aceros en servicio determinar la vida residual de los componentes.

La degradación de los aceros 321H y 347H bajo depósitos corrosivos y esfuerzos mecánicos a alta temperatura se atribuye a la disolución de la capa de óxido por los depósitos corrosivos en presencia de un esfuerzo mecánico, mayor facilidad en la nucleación y crecimiento de grietas en los límites de grano en presencia de depósitos líquidos y productos de la corrosión. El pentóxido de vanadio y la mezcla eutéctica de V_2O_5 y Na_2SO_4 fueron a todas las temperaturas de prueba, los depósitos que más efecto tuvieron sobre la resistencia a la ruptura de ambos aceros. La degradación de las propiedades mecánicas de ambos aceros fue el resultado de la acción conjunta de la corrosión y esfuerzos mecánicos.