



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO DE INGENIERÍA
ÁREA MECÁNICA



**MODELO DE FRAGILIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES
AUSTENÍTICOS EXPUESTOS A ELEVADA TEMPERATURA**

Autor: MSc. Ing. Franklin Acevedo

Bárbula, Marzo del 2020



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO DE INGENIERÍA
ÁREA MECÁNICA



**MODELO DE FRAGILIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES
AUSTENÍTICOS EXPUESTOS A ELEVADA TEMPERATURA**

Tutora: Dra. MSc. Ing. Laura Sáenz

Autor: MSc. Ing. Franklin Acevedo

Bárbula, Marzo del 2020



ACTA DE DISCUSIÓN DE TESIS DOCTORAL

En atención a lo dispuesto en los Artículos 147, 148 y 149 del Reglamento de Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo, quienes suscribimos como Jurado designado por el Consejo de Postgrado de la Facultad de Ingeniería, de acuerdo a lo previsto en el Artículo 146 del citado Reglamento, para estudiar la Tesis Doctoral titulada:

“MODELO DE FRAGILIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS EXPUESTOS A ELEVADA TEMPERATURA”

Presentada para optar al grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA** por el (la) aspirante:

FRANKLIN ACEVEDO
V.- 15.190.666

Habiendo leído y escuchada la exposición, decidimos que la Tesis cumple con la rigurosidad académica y científica, por lo que se da por **APROBADA**.

En Valencia, a los trece (13) días del mes de Marzo del año dos mil veinte.

Prof. Victor Guanipa, Dr.
C.I.: 12345678

Prof. Laura Sáenz, Dra.
C.I.: 4.357.366

Prof. David Ojeda, Dr.
C.I.: 9653907

Prof. Aaron Muñoz, Dr.
C.I.: 14247340
FE: 10/03/2020/DB.-

Prof. Alberto Pertuz, Dr.
C.I.: 18164604



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO EN INGENIERÍA



VEREDICTO

Los suscritos abajo firmantes, jurados designados por la Comisión del Programa de Doctorado de Ingeniería Área Mecánica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, para la evaluación de la Tesis Doctoral, titulada “Modelo de Fragilización de Aceros Inoxidables Austeníticos expuestos a elevada temperatura”, presentada por Franklin Omar José Acevedo Rodríguez, cédula de identidad N° V-15.190.666, para optar al Grado Académico de **Doctor en Ingeniería**, reunidos en el Salón de Platinum del Hotel Executive Suites Valencia, estimamos que la misma reúne los requisitos para ser considerada como: **APROBADA**.

Dra. Laura Sáenz
C.I.: 4.357366

Dr. David Ojeda
C.I.: 9653947

Dr. Alberto Pertuz
C.I.: 15164604

Dr. Aarón Muñoz
C.I.: 14247340

Dr. Víctor Guanipa
C.I.: 12316270

En Valencia a los 13 días del mes de marzo de 2020.

ACTA

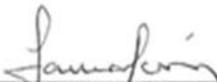
El jurado evaluador conformado por el Dr. Victor Guanipa (Presidente) C.I.: V-12.313.220, la Dra. Laura Sáenz C.I.: V-4.357.366, el Dr. Aarón Muñoz C.I.: V-14.247.340, el Dr. David Ojeda C.I.: V-9.653.947, y el Dr. Alberto Pertuz C.I.: V-15.164.604, todos miembros principales del jurado designados para evaluar el Trabajo de Tesis Doctoral, titulado "**Modelo de Fragilización de Aceros Inoxidables Austeníticos expuestos a elevada temperatura**", presentado por el MSc. Ing. Franklin Omar José Acevedo Rodríguez, cédula de identidad N° V-15.190.666, para optar al Grado Académico de **Doctor en Ingeniería – Área Mecánica**, reunidos en el Salón de Platinum del Hotel Executive Suites Valencia, previamente autorizado por la Profa. Lissette Jiménez (Directora de Postgrado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo), a las once y cinco minutos de la mañana comenzó el acto, ya que el Dr. Aarón tuvo una reunión de última hora con el Vicerrector Académico, Prof. Ulises Rojas; completado el jurado se realizó la evaluación en tiempo real gracias a la tecnología telemática. La Dra. Sáenz y el Dr. Ojeda se conectaron desde Ecuador, el Dr. Pertuz desde Colombia, el Ing. Acevedo desde Alemania, a través de una videoconferencia con apoyo de un técnico con equipo audiovisual. El Dr. Aarón y el Dr. Guanipa se encontraban en el Salón Platinum antes mencionado, comunicándose vía videoconferencia con el resto del jurado y con el aspirante a doctor. Una vez oída la defensa oral y realizadas las preguntas de rigor, este Jurado, propone con base a:

1. La excelente presentación oral, así como, la impecable redacción y presentación del manuscrito.
2. El dominio teórico mostrado por el doctorando en las propiedades físico-mecánicas y técnicas metalúrgicas especiales en el análisis de fallas durante la presentación y sus respuestas durante la sección de preguntas.
3. El aporte novedoso-práctico de un modelo predictivo de la fragilización de aceros inoxidables austeníticos expuestos a elevada temperatura de aplicación inmediata y que representará un ahorro financiero en las refinerías.
4. El impacto científico-tecnológico de este trabajo que se evidencia por las comunicaciones a Congresos nacionales e internacionales y publicaciones en Revistas Indizadas nacionales e internacionales.

Los miembros del jurado consideramos **APROBADA** la defensa del mencionado trabajo así como recomendamos **EL OTORGAMIENTO DE LA MENCIÓN HONORÍFICA**.

En Valencia, a los trece días del mes de marzo de dosmil veinte.

El Jurado Examinador



Dra. Laura Sáenz
C.I.: V-4.357.366.



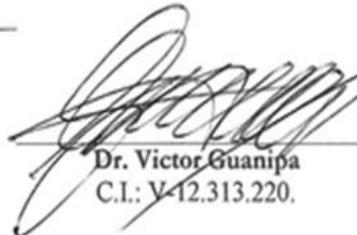
Dr. Alberto Pertuz
C.I.: V-15.164.604.



Dr. David Ojeda
C.I.: V-9.653.947.



Dr. Aarón Muñoz
C.I.: V-14.247.340.



Dr. Victor Guanipa
C.I.: V-12.313.220.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO DE INGENIERÍA
ÁREA MECÁNICA



**MODELO DE FRAGILIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES
AUSTENÍTICOS EXPUESTOS A ELEVADA TEMPERATURA**

Autor: MSc. Ing. Franklin Acevedo

Tesis presentada ante la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo para optar al título de: Doctor en Ingeniería.

Bárbula, Marzo del 2020

DEDICATORIA

A mi Dios, por guiarme en todo momento.

A mi Papá y a Gabo, por estar en el cielo cuidándome de los peligros de la vida.

A Fabián y Marcela, el orgullo y tesoro más grande que me ha dado la vida.

A Zaira, por ser mi compañera en el difícil camino del espacio terrenal.

A Mamá y mis Hermanas, por ser apoyo incondicional en las situaciones más adversas.

A Laura, por ser orientadora y estímulo para el desarrollo de este trabajo.

A Carlos, Jorge y Lucía, por ser apoyo incondicional en nuestros estudios doctorales.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Carabobo, por ser parte fundamental de mi formación como profesional e investigador.

A PDVSA, por apoyarme en el desarrollo del trabajo dentro de la industria, en especial a los compañeros de la Refinería El Palito e Intevep.

A la Dra. Laura Sáenz, mi tutora, extraordinaria persona, profesional y guía, por transmitir su conocimiento, confianza y estímulo para concluir este trabajo.

Al Dr. Víctor Guanipa, por ser apoyo fundamental en la coordinación realizada para la presentación de este trabajo ante el jurado evaluador.

ÍNDICE

	Página
Título	I
Dedicatoria	II
Agradecimientos	III
Índice	IV
Índice de Tablas	VI
Índice de Figuras	VII
Nomenclatura	XI
Resumen	XIII
Introducción	1
I	
Capítulo I.-Fundamento Teórico	8
I.1.1 Aceros Inoxidables	8
I.1.2 Acero Inoxidable 304H	8
I.1.3 Composición química del acero inoxidable 304H	8
I.1.4 Propiedades Mecánicas del acero inoxidable 304H	9
I.1.5 Propiedades físicas Mecánicas del acero inoxidable 304H	9
I.1.6 Mecanismos de Deterioro	10
I.1.7 Teoría de Termofluencia o Creep	14
I.1.8 Mecanismos de creep	15
I.1.9 Otros precipitados y fases en aceros inoxidables	17
I.2 Antecedentes	21
I.3 Modelos previos estudiados	46
II	
Capítulo II-Procedimiento Experimental	50
II.1 Material	50
II.2 Identificación Positiva de Materiales	51
II.3 Réplicas metalográficas	51
II.4 Mecanizado de Probetas/ensayo de Impacto	52
II.5 Microscopía Óptica	53
II.6 Análisis de Imágenes	54
II.7 Medición de Microdureza	54
II.8 Microscopia Electrónica de Barrido	54
II.9 Desarrollo del modelo de fragilización del acero inoxidable por la formación de fases secundarias.	55

III	Capítulo III-Resultados y Discusión	Página 58
III.1	Caracterizar la degradación microestructural y mecánica del acero inoxidable 304 H sometido a elevadas temperaturas	58
III.2	Desarrollo de modelo de fragilización del acero inoxidable por la formación de fases secundarias	79
IV	Capítulo IV.- Aportes, Conclusiones y Recomendaciones	99
IV.1	Aportes	99
IV.2	Conclusiones	103
IV.3	Recomendaciones	104
V	Referencias Bibliográficas	105

ÍNDICE DE TABLAS

N°	Tabla	Página
1	Composición química del acero inoxidable 304/304 H	9
2	Propiedades del acero inoxidable 304 y 304 H	9
3	Propiedades físicas del acero inoxidable 304/304 H	10
4	Resultado del recocido a muestras de ciclones en plantas de craqueo catalítico fabricados de AISI 304H	26
5	Resultado de ensayo de identificación positiva de tubería de acero inoxidable AISI 304 del tope de un Regenerador de la Planta de Craqueo Catalítico	58
6	Precipitación de fase Sigma en cara externa e interna medidas mediante analizador de imágenes en muestras de acero inoxidable AISI 304 H	61
7	Análisis Dimensional de las partículas de fase sigma observadas en microscopia óptica en muestras de acero inoxidable AISI 304 H	63
8	Tenacidad de Impacto (Charpy) Promedio de 3 probetas de acero inoxidable AISI 304 H fragilizadas por fase Sigma.	64
9	Resultados de la medición de dureza.	65
10	Composición química de la zona clara-Fase Ferrita	76
11	Composición química de la zona oscura-Fase Sigma	76
12	Composición química de la matriz austenita	76
13	Ancho de partícula y factor de forma del precipitado de fase Sigma.	83

ÍNDICE DE FIGURAS

N°	Figura	Página
1	Falla catastrófica en línea de tope de Regenerador FCC [3]	2
2	Diagrama PTT de fase Sigma en 304H por Minami [10] en función de la predicción por Sourmail [9]	5
3	Microestructura realizada en cámara interna del regenerador (plenum), ataque electrolítico con 33% KOH. Partículas oscuras son fase sigma, cantidad estimada de 6% [17]	13
4	Etapas de la fluencia lenta [17]	15
5	Flujo de vacancias de acuerdo al mecanismo de Navarro y Herring [17]	16
6	Deslizamientos de dislocaciones asistida por la difusión de vacancias. a) Difusión de una vacante hacia una dislocación en cuña b) Una dislocación trepa un espacio reticular [17]	16
7	Resultado de ensayos Charpy en muestras de acero inoxidable AISI 304 H [2]	22
8	Resultado de probetas ensayadas a tracción a Temperaturas ambiente y operación de un acero inoxidable AISI 304 H fragilizado [2]	23
9	Resultado de la prueba de doblez a diferentes temperaturas de operación a probetas fabricadas de acero AISI 304H fragilizado [2]	23
10	Precipitación de fase sigma en acero inoxidable 304 H a diferentes temperaturas [9]	28
11	Precipitación de fase sigma en diferentes aceros inoxidables en función del tiempo de envejecimiento [9]	29
12	Diagrama con los hallazgos más relevantes del Análisis de Causa Raíz [3]	39

N°	Figura	Página
13	Relación de los años de servicio y la tenacidad de impacto de aceros inoxidables degradados según May [3]	40
14	Microscopía Óptica muestra la precipitación de fase sigma (a) envejecimiento isotérmico 50 h a 870°C (b) envejecimiento cíclico 50 h (25 ciclos de 2h) en un acero inoxidable 310S a 870 °C [40]	43
15	Microscopía Óptica muestra la precipitación de fase sigma (a) envejecimiento isotérmico 120 h a 870°C (b) envejecimiento cíclico 88 h (44 ciclos de 2h) en un acero inoxidable 310S a 870 °C [40]	44
16	Microscopía Óptica muestra la precipitación de fase sigma (a) envejecimiento isotérmico 215 h a 870°C (b) envejecimiento cíclico 214 h (107 ciclos de 2h) en un acero inoxidable 310S a 870 °C [40]	44
17	Precipitación de fase sigma-tiempo según envejecimiento isotérmico y cíclico [40]	44
18	Ubicación de muestras según configuración de tubería del tope del Regenerador de la Planta de Craqueo Catalítico de la Refinería El Palito	52
19	Dimensiones de las probetas de impacto Charpy según ASTM E-23 [12]	53
20	Micrografía 100X de muestra N°2 de la tubería	59
21	Micrografía 100X de muestra N°4 de la tubería	59
22	Micrografía 100X de muestra N°6 de la tubería	60
23	Micrografía 100X de muestra N°8 de la tubería	60
24	Micrografía 100X de muestra N°10 de la tubería	60
25	Superficie de fractura de la Muestra 1	67
26	Superficie de fractura de la Muestra 4	67
27	Superficie de fractura de la Muestra 7	68
28	Superficie de fractura de la Muestra 8	68

N°	Figura	Página
29	Superficie de fractura de la Muestra 10	68
30	Microestructura, 500X, BES, Muestra 1	70
31	Microestructura 500X, SEI, Muestra 1	70
32	Microestructura 3500X, BES, Muestra 1	71
33	Microestructura, 3500X, BES, Muestra 4	72
34	Microestructura, 7500X, SEI, Muestra 8	72
35	Microestructura 3500X, BES, Muestra 7	73
36	Microestructura 10000X, BES, Muestra 7	73
37	EDX, Fase Clara-Ferrita, Muestra 8	75
38	EDX, Matriz-Austenita, Muestra 8	75
39	EDX, Zona Oscura-Fase Sigma, Muestra 8	75
40	Comportamiento del Fe Fase Ferrita, Fase Sigma, Matriz Austenita	77
41	Comportamiento del Cr- Fase Ferrita, Fase Sigma, Matriz Austenita	77
42	Comportamiento del Ni- Zona Clara, Zona Oscura, Matriz	78
43	Comportamiento del Mo- Zona Clara, Zona Oscura, Matriz	79
44	Cantidad de precipitación de fase Sigma en la cara externa de la tubería respecto a la Tenacidad de Impacto	81
45	Tenacidad de impacto en función del largo de la partícula de fase Sigma	84
46	Tenacidad de Impacto en función al factor de forma la partícula de fase Sigma	85
47	Resultado de ensayo de líquidos penetrantes en tubería	86

N°	Figura	Página
48	Tenacidad de impacto en función de la dureza Vickers	87
49	Comparación de la Tenacidad de Impacto real y modelada de muestras de acero inoxidable AISI 304H fragilizadas por la precipitación de la fase Sigma	95
50	Comparación de la Tenacidad de Impacto Real y Modelada de muestras de acero inoxidable AISI 304H fragilizadas por la precipitación de la fase Sigma descartando muestras 2 y 9.	96
51	Tenacidad de Impacto con respecto al grado de fragilización del acero inoxidable austenítico 304 H.	98
52	Relación de la microestructura y factor de forma respecto a la tenacidad de impacto real y modelada.	100
53	Mecanismo de Fragilización del Acero Inoxidable Expuestos a Elevadas Temperaturas	101

NOMENCLATURA

T	Temperatura, ° C
Q	Composición química del acero
T	Tiempo, s
CW	Trabajo en frío, %
CVN	Tenacidad de Impacto, J
D	Diámetro del precipitado, m
A	Ancho calculado de partícula, μm
Área	Área promedio de partícula, μm^2
L	Largo promedio de partícula, μm
FF	Factor de forma de precipitado, Adimensional
σ	Precipitación de fase sigma, %
σ_y	Esfuerzo de fluencia, MPa
σ_c	Esfuerzo Aplicado donde la grieta se convierte en inestable, MPa
Ea	Energía Absorbida, J
E	Módulo de elasticidad, Pa
γ	Energía superficial del material, J/m ²
Rs	Distancia correspondiente al camino libre entre dislocaciones, m
HV	Dureza Vickers, HV

- Vf Fracción de volumen de la partícula, %
- RD Rata de daño por fragilización, Adimensional
- ν Radio de Poisson
- ΔK_{th} Umbral de crecimiento de grietas por fatiga, MPa.m^{1/2}
- K_{IC} Tenacidad a la fractura del material, MPa.m^{1/2}

MODELO DE FRAGILIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS EXPUESTOS A ELEVADA TEMPERATURA

Autor: MSc. Ing. Franklin Acevedo

Tutora: Dra.MSc.Ing. Laura Sáenz

Fecha: March 2020

RESUMEN

La presente investigación está dirigida a obtener un modelo para predecir la fragilización del acero inoxidable austenítico AISI 304H expuesto a elevada temperatura, producto de su degradación metalúrgica debido a la precipitación de fase Sigma. El elemento estudiado corresponde a una tubería de 60 pulgadas de diámetro asociado al sistema de tope de un regenerador que opera continuamente en 1300 °F en una planta de Craqueo Catalítico de una planta de refinación de petróleo con 15 años en servicio, siendo esta planta fundamental para la producción de gasolina. Se tomaron 12 muestras a lo largo de la tubería estudiada, tomando una muestra por cada componente de la tubería, es decir, una muestra para cada codo mitrado y una muestra para cada tramo recto, de los cuales se fabricaron 3 probetas por muestra, para un universo de 36 probetas, cumpliendo con las dimensiones definidas en la norma ASTM E 23. Se determinó la composición química del acero mediante un analizador portátil basado en identificación positiva de materiales, se observó la microestructura del acero mediante Microscopía Óptica, se dimensionó el precipitado para determinar el factor de forma, así como también la cuantificación de la precipitación de fase sigma mediante un analizador de imágenes digital y se realizó la medición de dureza Vickers en sitio. Se realizó fractografía mediante el microscopio electrónico de barrido para evaluar la superficie de fractura, se aplicó la técnica de SEI (Secondary Electron Image) que provee información sobre la morfología y topografía de la superficie y BES (Back Scattered Electron) que provee información para identificar fases, la cual se complementó con EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Se obtuvo un modelo basado en la cantidad, forma del precipitado y la dureza, con una confiabilidad del 88.66%, permitiendo predecir la tenacidad de impacto, siendo posible la predicción usando ensayos no destructivos aplicados “in situ” y se planteó un mecanismo de fragilización de aceros inoxidables expuestos a elevadas temperaturas.

Palabras Clave: acero inoxidable, 304 H, fases Sigma, fase intermetálica, fragilización, tenacidad de impacto.

EMBRITTEMENT MODEL OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL EXPOSED TO HIGH TEMPERATURA

Author: MSc. Ing. Franklin Acevedo

Tutor: Dra.MSc.Ing. Laura Sáenz

Fecha: March 2020

SUMMARY

The presented investigation is to guide for obtaining a model to predict embrittlement of austenitic stainless steel AISI 304H exposed to high temperature, resulting from its metallurgical degradation due to Sigma phase precipitation. The studied element corresponds to a 60 inches diameter pipe associated to the top system of a regenerator that operates continuously at 1300 °F in a Catalytic Cracking plant of an Oil Refinery with 15 years in service, it is a main plant to produce gasoline. Twelve samples were taken along the studied pipe, taking a sample for each component of piping, a sample for each mitred elbow and a sample for each straight section, of which 3 test pieces were made per sample, for a universe of 36 test-pieces, complying with the dimensions defined in the ASTM E23. The chemical composition of the steel was determined by a portable analyzer based on materials' positive identification, the microstructure of the steel was observed by optical microscopy, the precipitate was sized to determine the shape factor and analyze its grouping, as well as the quantification of the Sigma phase precipitation using a digital image analyzer and Vickers hardness measurement. It did fractography using Scanning Electron Microscope (SEM) to evaluate fracture surface, applied Secondary Electron Image (SEI) to show information related to surface morphology and topography and Back Scattered Electron (BSE) to show information for phase identification, this was complemented with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). This research obtained a model based in quantity, precipitate form and hardness, with a reliability close to 88.66%, allowing predicting impact toughness, the prediction was possible using non-destructive testing applied "in situ" and proposed an embrittlement mechanism of stainless steel exposed to high temperature.

Key Words: stainless steel, 304h grade, Sigma phases, intermetallic phase, embrittlement, impact toughness

INTRODUCCIÓN

La industria de refinación está compuesta de procesos complejos que ameritan materiales especiales para cumplir su función de producir derivados del petróleo. Comúnmente se utiliza acero inoxidable para aplicaciones cuya temperatura supera los 1000 °F, específicamente los aceros inoxidables austeníticos son los más utilizados por su elevada resistencia a los mecanismos de degradación en elevada temperatura, tales como: termofluencia, corrosión bajo tensión, fragilización por fase sigma, oxidación y ácidos poliónicos, tal y como lo describe los mecanismos de deterioro en la API 571 [1]. El mecanismo de degradación por fragilización (fase Sigma) en los aceros inoxidables austeníticos, debe ser monitoreada por los departamentos técnicos en las Refinerías, a través de métodos destructivos que contemplan la extracción de muestras del metal base de tuberías y/o recipientes para realizar ensayos de impacto, de manera de determinar la capacidad de absorber energía [2], acción limitada por la inversión de tiempo y costos en parada de planta. En la figura N°1, se muestra una falla catastrófica por fragilización por fase Sigma en la línea de tope de un Regenerador de la Unidad de FCC de la Refinería El Palito, ocurrida en el año 2001, la cual representó una pérdida económica de 3.3 MM usd debido a paro de la producción y 0.46 MM usd debido a los trabajos de mantenimiento relacionados para recuperarla. En el análisis de causa raíz realizado a esta tubería, fabricada de acero inoxidable austenítico SS 304 H, con tiempo de operación superior a 15 años [3], se identificó la preexistencia de una grieta y un avanzado grado de fragilización debido a la pérdida de tenacidad producida por la precipitación de fase sigma (Precipitación del 11%).



Figura N°1.- Falla catastrófica en línea de tope de Regenerador FCC [3]

En la línea de tope del Regenerador de la Refinería Isla en Curazao, específicamente en el año 1993, se han detectado agrietamiento en los componentes de la tubería, cuyo análisis técnico ha concluido que refieren a un proceso de fragilización debido a la precipitación de fase sigma entre un 3 al 7% [30].

Según Lo *et al* [4], las condiciones para la formación de fase sigma ha sido estudiada por diferentes científicos, permitiendo definir que la fase sigma es enriquecida por el cromo, por lo que el control de la difusión del cromo es usualmente uno de los factores a controlar para su precipitación. Adicionalmente, estudios por Sasikala *et al* [5] han determinado que la difusión de otros elementos como el molibdeno han formado importantes cantidades de fase sigma. Finalmente, se determinó que la nucleación de fase sigma es el paso limitante para la transformación de ferrita a sigma, mientras el enriquecimiento de la ferrita con cromo no es suficiente condición para la formación de sigma [5]. Chih-Chun Hsieh *et al* [6] indica que la fase sigma puede incrementar la dureza y disminuir la tenacidad de impacto, así como también la deformación ingenieril. La fase sigma (σ), se origina por la transformación de la ferrita (δ ferrita a fase σ). Cuando la

ferrita se transforma en sigma, la fase sigma precipita en la región de alta concentración de cromo en la δ -ferrita. La fase σ puede precipitar en la γ -austenita cuando no se tiene δ -ferrita. La fragilización por fase sigma ha sido profundamente estudiada, Calmunger *et al* [7] concluye que la iniciación y propagación de la fractura en aceros inoxidable austeníticos es muy local, y se comportan diferentemente en esos materiales a elevada temperatura debido a las diferentes composiciones químicas afectando nucleación, crecimiento y forma de los precipitados de segunda fase (fase sigma). La cantidad y forma, tienen efecto importante en la energía absorbida donde la forma de aguja propicia una baja tenacidad de impacto. Hau *et al* [2] determinaron que la formación de fase sigma es un proceso de envejecimiento que ocurre en el SS 304H y otros aceros inoxidable austeníticos expuestos a temperatura de 1300°F, siendo una cantidad significativa de fase sigma durante la primera corrida de las plantas de Refinación. La recomendación para el monitoreo está asociada a colocar probetas de muestras soldadas en los ciclones del Regenerador, para hacer pruebas destructivas y determinar las pérdidas de propiedades con respecto al tiempo, sin embargo no está establecida una relación de la cantidad de fase sigma con el tiempo de operación de las unidades, ni un modelo para la predicción de la precipitación que permita aportar a los equipos técnicos, herramientas para la toma de decisión en el campo de integridad operacional. De acuerdo a Acevedo y Sáenz [8], se demuestra que componentes fabricados de acero inoxidable AISI 304H que operan en elevadas temperaturas con tiempo en servicio idénticos pueden tener diferentes grados de precipitación de fase Sigma, por otra parte, el monitoreo de la precipitación de fase Sigma mediante el uso de probetas no necesariamente representa la zona más crítica del sistema, de allí la necesidad de utilizar un perfil de las réplicas metalográficas a lo largo de la

tubería o recipiente que permita determinar la zona de mayor precipitación de estas fases.

Sourmail [9] realizó un modelo de predicción y los comparó con el diagrama PTT (Precipitación-Temperatura-Tiempo) realizado por Minami *et al* [10], tal y como se muestra en la Figura N°2, es de resaltar que la temperatura crítica para la precipitación máxima es de 750° C, en menor proporción en 800° C y a 700° C se ubica cerca de la precipitación máxima.

Fundamentalmente, el grado de precipitación de la fase Sigma (σ) en el acero inoxidable AISI 304H depende de los siguientes factores:

-Temperatura (T), está relacionada a las condiciones de servicio a la que está expuesta el acero.

-Composición química del acero (Q), está relacionada a los elementos que constituyen el acero inoxidable.

-Tiempo (t), está relacionada al intervalo de tiempo en condiciones isotérmicas que ha sido sometida la pieza a una determina temperatura.

Resumiéndose en lo siguiente:

$$\sigma=f(T,Q,t) \quad (1)$$

La predicción de la precipitación de la fase Sigma puede establecerse su comportamiento en condiciones de laboratorio isotérmicas y de composición química del acero, sin embargo, en la práctica, se tienen condiciones diferentes, como por ejemplo: la confección de componentes de tuberías que requieren laminado o trabajo en frío, lo cual afecta la precipitación de fase sigma. Abe et al. [11] indicaron claramente el efecto del laminado en frío en la precipitación de fase sigma en un acero Fe-

10Cr-30Mn envejecido a 650°C, concluyendo que la laminación en frío promueve la precipitación de fase sigma. El tamaño de grano es más pequeño a medida que aumenta el radio de la laminación en frío y por ende una mayor densidad de fase Sigma, recordando que la fase Sigma nuclea en el límite de grano.

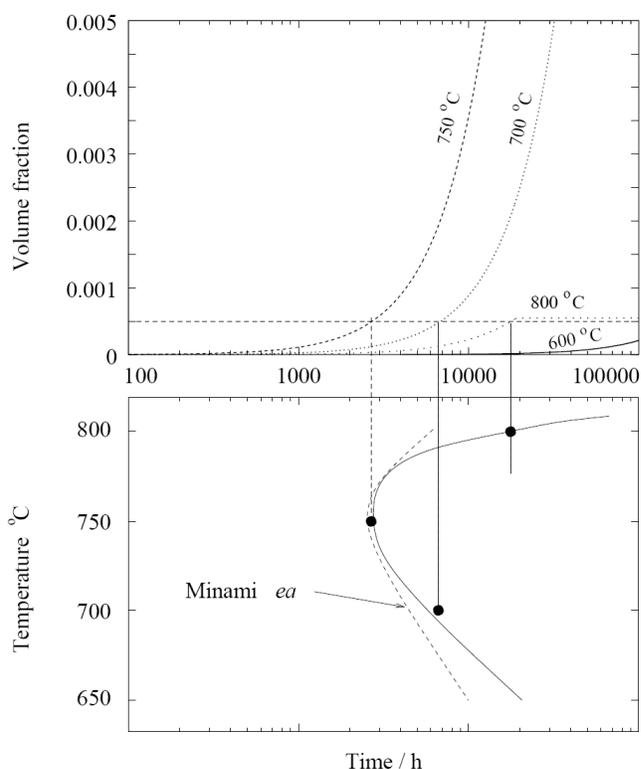


Figura N°2.-Diagrama PTT de fase Sigma en 304H por Minami [10] en función de la predicción por Sourmail [9]

Por lo anterior, se podría indicar que la precipitación de la fase Sigma en condiciones isotérmicas depende de: Temperatura (T), Composición química del acero (Q), Tiempo (t) y Trabajo en frío (CW). Resumiéndose en lo siguiente:

$$\sigma = f(T, Q, t, CW) \quad (2)$$

Por esta razón, la práctica recomendada según la API 571 [1] es monitorear con bloque patrón o testigos soldados en los componentes, para hacer pruebas destructivas y determinar las pérdidas de propiedades con respecto al tiempo, este método está establecido como mejor práctica de ingeniería y no necesariamente representa la condición más crítica del sistema, por lo que induce a una elevada incertidumbre en el análisis de los resultados, de manera que hasta el presente, no existe a la fecha un modelo confiable que permita predecir la fragilización del acero inoxidable por la formación de fases secundarias.

Hau *et al* [2] definieron un criterio de reemplazo: el valor promedio de un juego de 3 muestras no debe ser menor de 20 J, pero ningún valor particular menor a 13 J. Estos ensayos destructivos (Intrusivos) a lo largo de un sistema en busca de la zona de mayor precipitación, representaría un costo elevado y problemas logísticos para colocar nuevamente el sistema en servicio, de manera que se necesita un modelo que permita predecir la tenacidad de impacto del material de cada componente del sistema.

Dentro de los aceros inoxidables austeníticos, conocidos como la serie 300, específicamente AISI 304, 316, 321 y 347, los cuales cuenta con un porcentaje de cromo superior al 18% y de níquel superior al 8%, siendo el acero que presenta mejor comportamiento contra la precipitación de fase sigma es el 304 [9]. Dentro de la gama de los 304, se tiene el AISI 304 L y el AISI 304 H, el primero con un porcentaje de carbono inferior al 0.03% y en el caso del AISI 304 H entre 0.04 y 0.10%, teniendo excelentes propiedades mecánicas para las condiciones de elevada temperatura, por lo cual, el AISI 304 H es el material seleccionado para el presente estudio de la precipitación de fase sigma. Finalmente, esta tesis doctoral tiene como objetivo la obtención de un modelo que permita predecir la

capacidad de absorber energía del acero inoxidable 304H mediante variables determinadas por ensayos no destructivos, de manera de establecer un método para la toma de decisión para la operación de componentes fabricados de acero inoxidable que presentan deterioro por fragilización.

La presente investigación está conformada por cuatro capítulos, el capítulo I denominado “Fundamento Teórico” en donde se muestra las características de los aceros inoxidables austeníticos dentro de la familia de acero inoxidables, se especifica lo relacionado al acero inoxidable austenítico grado 304 H, los mecanismos de deterioro presentes en este material cuando es sometido a temperaturas de 700°C por largo tiempo de exposición, así como el análisis de la fragilización del acero inoxidable por la precipitación de fase sigma, en conjunto a los estudios previos realizados en este tema.

El Capítulo II, “Procedimiento Experimental”, se describen las diferentes técnicas empleadas en el estudio del acero inoxidable austenítico grado 304 H, donde se muestra la secuencia realizada para obtener los resultados finales de la presente investigación: toma de muestras, Identificación positiva de materiales, Réplicas metalográficas, Ensayos de Impacto Charpy, Microscopía Óptica, Análisis de Imágenes, Microdureza, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectrometría de Dispersión de Rayos X.

El Capítulo III, “Resultados y Discusión”, en esta sección, se muestran los resultados obtenidos en conjunto a su análisis y finalmente en el capítulo IV, se indica los aportes, conclusiones y recomendaciones del presente estudio.

CAPÍTULO I. FUNDAMENTO TEÓRICO

I.1.- Fundamentación Teórica

I.1.1.-Acero Inoxidable

El acero inoxidable es una aleación con un mínimo del 10 % al 12 % de cromo contenido en masa. El acero inoxidable es un acero de elevada resistencia a la corrosión, debido a que el cromo, u otros metales aleantes que contiene, poseen gran afinidad por el oxígeno y reacciona formando una capa pasivadora, evitando así la corrosión del hierro.

Los aceros inoxidables austeníticos mantienen retenida la estructura de la austenita a temperatura ambiente. La austenita tiene una estructura FCC (Cúbica centrada en las caras) y es estable por encima de 910°C. Esta estructura se puede presentar a temperatura ambiente siempre que sea estabilizada por un elemento de aleación apropiado, como el níquel.

I.1.2.-Acero inoxidable 304 H

El acero 304 H es un acero inoxidable austenítico de 18% de cromo y 8% níquel con un contenido de carbono controlado entre 0,04 a 0,1%, de manera de aumentar el esfuerzo admisible en temperaturas superiores a 400 °C. El 304 H es no magnético en condición de recocido, pero puede magnetizarse con trabajo en frío o en proceso de soldadura [15].

El acero inoxidable está disponible en las siguientes presentaciones: Planchas, Tubos, Barras, Ángulos, Alambre y Accesorios de tuberías

I.1.3.-Composición química del acero inoxidable 304 H

El acero inoxidable 304 H presenta una composición similar a la del 304, variando el contenido de carbono, el cual se controla para mejorar su resistencia en altas temperaturas, Ver la tabla N°1.

Tabla N°1.- Composición química del acero inoxidable 304/304 H [16].

Elemento	ASTM A 312 Tp 304 (% Peso)	ASTM A 312 Tp 304 H (% Peso)
Carbono	Máx 0,08	0,04-0,1
Manganeso	Máx 2	Máx 2
Fósforo	Máx 0,045	Máx 0,045
Azufre	Máx 0,030	Máx 0,030
Silicio	Máx 0,75	Máx 0,75
Cromo	18-20	18-20
Níquel	8-10,5	8-10,5
Nitrógeno	Máx 0,1	Máx 0,1

I.1.4.-Propiedades Mecánicas del acero inoxidable 304 H

El acero inoxidable 304 H presenta propiedades mecánicas idénticas al 304, a temperatura ambiente, ambos son aceros dúctiles. En la tabla N°2, se observan las propiedades del 304 y 304 H.

Tabla N°2.- Propiedades del acero inoxidable 304 y 304 H [16].

Propiedades	ASTM A 312 Tp 304	ASTM A 312 Tp 304H
Esfuerzo Máximo (lb/pulg ²)	Mín 75000	Mín 70000
Esfuerzo fluencia (lb/pulg ²)	Mín 30000	Mín 30000
Enlongación en 2 pulg (%)	Mín 40	Mín 40
Dureza Rockwell B	Máx 92	Máx 92

I.1.5.-Propiedades físicas del acero inoxidable 304 H

En la tabla N°3, se muestra las propiedades físicas del acero inoxidable 304 H.

Tabla N°3.- Propiedades físicas del acero inoxidable 304/304 H [16].

Propiedades	Valor
Densidad (lb/pulg ³)	0,285
Módulo de elasticidad (lb/pulg ²)	29x10 ⁶
Coefficiente de expansión térmica, 68-212 °F/°F	8,9x10 ⁶
Conductividad térmica BTU/ft hr°F	8,7
Resistividad Electrica Ω pulg	28,7x10 ⁶

I.1.6.-MECANISMOS DE DETERIORO SEGÚN API 571

Los mecanismos de deterioro están asociados a la combinación de factores como tipo de material, condiciones del proceso y operación que finalmente ocasionan daños en equipos, tanques y tuberías en la industria.

Los mecanismos de deterioro en elevadas temperaturas y en unidades de craqueo catalítico fluidizado, son termofluencia (creep), corrosión por ácidos politiónicos, oxidación, fatiga térmica, agrietamiento inducido por corrosión bajo tensión por cloruros y fragilización por fase sigma, los cuales seguidamente se describirán brevemente:

I.1.6.1.-Termofluencia

A elevadas temperaturas, los componentes de acero se deforman lentamente y continuamente en cargas por debajo del esfuerzo de fluencia. Afecta a todos los aceros. Para mayor detalle ver sección II.1.7 [1].

I.1.6.2.-Corrosión por ácidos politiónicos

El agrietamiento se debe a que compuestos de azufre y la humedad actúan en los aceros austeníticos y aleaciones de níquel, específicamente afectan los aceros inoxidable 300, aleación 600 y aleación 800. Corresponde a una forma de agrietamiento inducido por corrosión bajo tensión, ocurre usualmente en paradas y arranques cuando el aire y la humedad están presentes [1].

I.1.6.3.-Oxidación

El oxígeno reacciona con el acero al carbono y otras aleaciones a altas temperaturas para convertir el metal en óxido. Afecta aceros al carbono, aceros aleados, acero inoxidable 300, acero inoxidable 400, aleaciones base níquel en función de la temperatura [1].

I.1.6.4.-Fatiga Térmica

La fatiga térmica es el resultado de esfuerzos cíclicos causados por variaciones de temperatura. El daño ocurre por agrietamiento y en cualquier componente donde el movimiento relativo o expansión diferencial es restringido, particularmente bajo repetidos ciclos térmicos. Ocurre en todos los materiales [1].

I.1.6.5.-Arietamiento inducido por corrosión bajo tensión por Cloruros

El agrietamiento ocurre en aceros austeníticos y aleaciones base níquel debido a la actuación combinada de esfuerzos, temperatura y ambientes con cloruros [1].

I.1.6.6.-Fragilización por fase sigma

Es un compuesto intermetálico (CrFe) duro y quebradizo que se presentan en los aceros inoxidable cuando se trabaja en un rango de temperatura entre los 538 a 927 °C [1].

La composición de la aleación, el tiempo y la temperatura son factores críticos. En las aleaciones susceptibles, el factor principal que afecta la formación de la fase sigma es el tiempo de exposición a temperatura elevada. La fase sigma se produce en acero inoxidable ferrítico, acero inoxidable martensítico, acero inoxidable austenítico y acero inoxidable dúplex cuando estos se exponen a temperaturas. El proceso de fragilización se activa mediante la conservación de temperatura o el enfriamiento dentro del rango de transformación.

La fase sigma se forma más rápidamente de la ferrita que existe en los depósitos de soldadura de la serie acero inoxidable 300 y acero inoxidable dúplex, también se puede formar en el metal base de la serie acero inoxidable 300 (austenita), pero este proceso es mucho más lento.

La serie 300 puede exhibir cerca de 10 a 15 % de fase sigma. Los aceros inoxidables austeníticos fundidos pueden desarrollar mucha más sigma.

La formación de la fase sigma en los aceros inoxidables austeníticos también puede ocurrir en unas pocas horas, incluso en caso que un acero inoxidable austenítico esté sometido a un tratamiento térmico posterior a la soldadura en 1275 ° F (690 ° C).

Los aceros inoxidables con presencia de fase sigma normalmente pueden resistir tensiones normales de funcionamiento, pero al enfriarse a temperaturas por debajo de 500 ° F (260 ° C) pueden mostrar la ausencia completa de tenacidad a la fractura, tal y como se mide en un ensayo de

impacto Charpy. Las pruebas de laboratorio de metal de soldadura fragilizada han demostrado una total falta de resistencia a la fractura por debajo de 1000 ° F (538 ° C).

El cambio metalúrgico es en realidad la precipitación de un compuesto intermetálico duro y quebradizo que también puede hacer el material más susceptible a la corrosión intergranular, tal y como se observa en la micrografía mostrada en la figura N° 3, representando la microestructura de la cámara interna de un regenerador de una planta de craqueo catalítico, atacada con 33% de KOH, resultando una cantidad de 6%. Adicionalmente, es importante destacar que según la API 571 [1], la tasa de precipitación aumenta con el aumento de contenido de cromo y molibdeno.

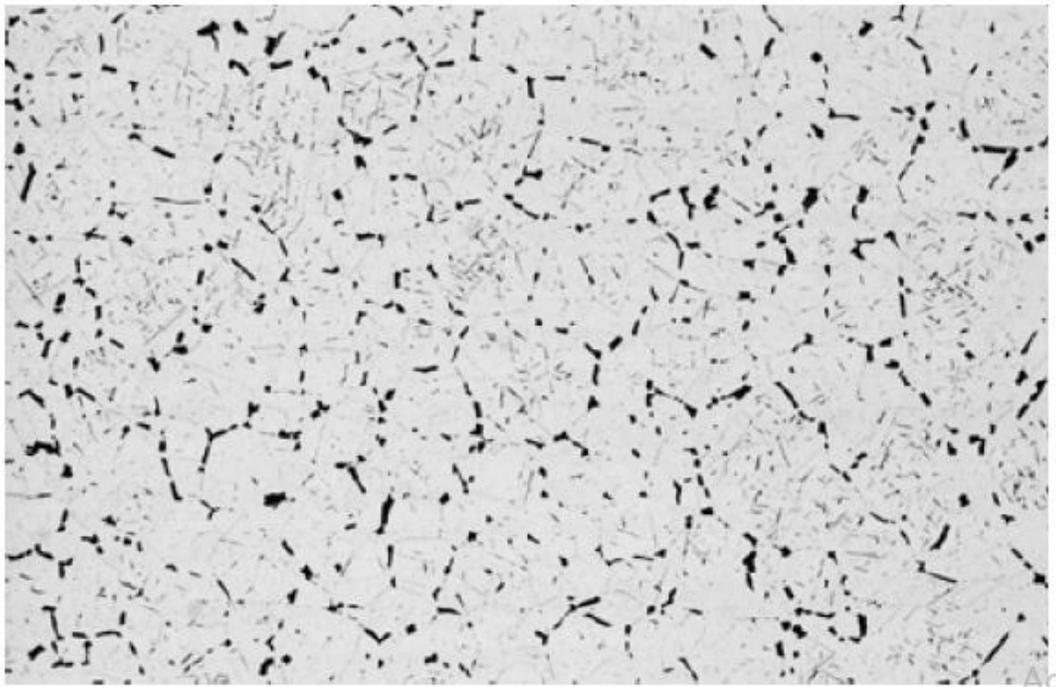


Figura N° 3.- Microestructura realizada en cámara interna del regenerador (plenum), ataque electrolítico con 33% KOH. Partículas oscuras son fase sigma, cantidad estimada de 6% [17].

I.1.7.- Teoría de Termofluencia o Creep

La respuesta plástica del material es conocido como “fluencia lenta”. La fluencia lenta es caracterizada por un flujo lento del material, éste actúa como si fuese viscoso y puede definirse como la acumulación de deformación plástica con el tiempo [17].

Cuando un componente mecánico está sometido a carga de tracción constante y a temperatura constante, la disminución del área de la sección transversal genera un incremento en el esfuerzo; es decir hay una deformación instantánea (elástica o elasto-plástica) después se observa una deformación plástica continua, creciente con el tiempo (fenómeno de fluencia lenta) y puede llegar a ruptura en un tiempo determinado [17].

El proceso de fluencia lenta se presenta en tres etapas, conocidas como creep primario, creep secundario y creep terciario. El creep primario, conocido también como creep logarítmico sucede a baja o alta temperatura. La región de crecimiento de la velocidad de fluencia lenta, muchas dislocaciones saltan y se deslizan contribuyendo con la deformación del metal; por lo que ocurre un endurecimiento por deformación.

El creep secundario, es también conocido como fluencia lenta en estado estacionario donde la velocidad de deformación es constante. Representa un balance dinámico entre el endurecimiento por deformación y los procesos de recuperación que ocurren sólo a elevadas temperaturas. Esta etapa es la más importante, debido a que representa la mayor parte de la deformación de fluencia lenta resultante del uso de componentes sometidos a esfuerzos a elevadas temperaturas [17]. En el creep terciario ocurre un incremento rápido de la tasa de deformación la cual termina

finalmente con la fractura. Esta etapa se inicia con la reducción de la sección transversal, incrementando el esfuerzo, las cavidades crecen en los límites de grano, se extienden y abren, cuando el deslizamiento de los límites de grano se lleva a cabo, conduciendo finalmente a la fractura intergranular por fluencia lenta [17]. El encuellamiento y microagrietamiento interno de la pieza, posteriormente forma macrogrietas, lo cual inicia la fractura por fluencia lenta. Finalmente, las tres etapas de la fluencia lenta, se representan en la figura N° 4

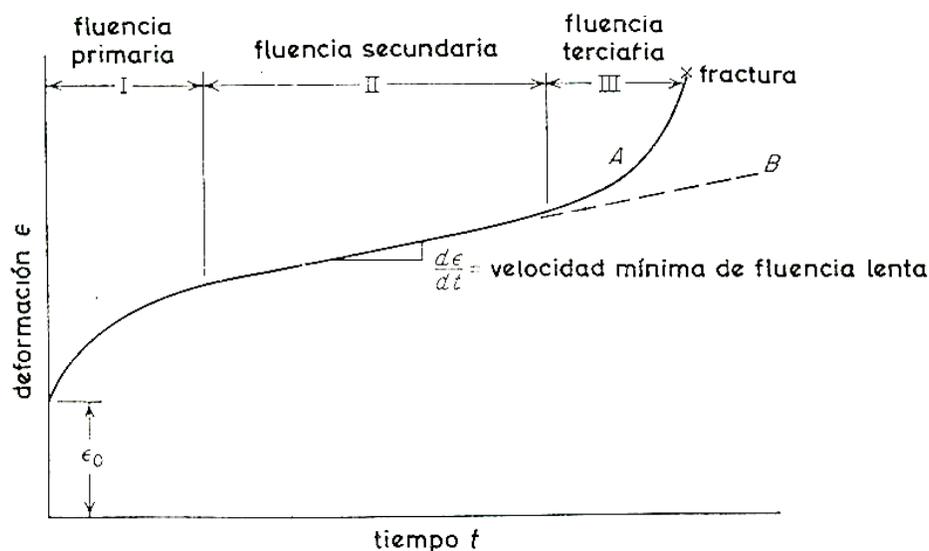


Figura N° 4.- Etapas de la fluencia lenta [17].

I.1.8.-Mecanismos de creep

La deformación en metales presenta 4 mecanismos, las cuales se describen a continuación:

Fluencia lenta por difusión: Las vacancias se mueven de tal forma que producen un aumento en la longitud de los granos a lo largo de la dirección del esfuerzo aplicado, el cual es conocido como el mecanismo de Navarro (1948) y Herring (1950), en la figura N°5, se puede observar el mecanismo en un grano.

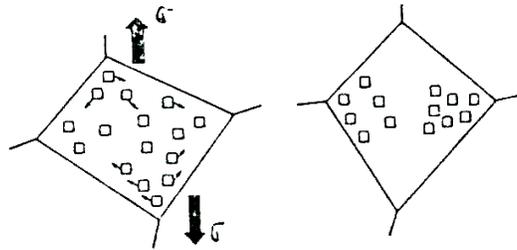


Figura N° 5.- Flujo de vacancias de acuerdo al mecanismo de Navarro y Herring [17]

Cuando ocurre la difusión por el límite de grano, en consecuencia, se tiene un deslizamiento en los límites de grano, este mecanismo se conoce como el mecanismo de Cole (1963)

Fluencia lenta por dislocaciones: para el flujo de fluencia basado en el ascenso de dislocaciones, se tiene dos teorías, la primera hace referencia a que los bordes de grano sirven de barrera para la deformación plástica y la segunda hace referencia a materiales de estructura hexagonal compacto en donde las barreras no existen, ambas teorías fueron planteadas por Weertman entre 1955 y 1957. En la figura N° 5, se puede observar la fluencia debido al ascenso de dislocaciones.

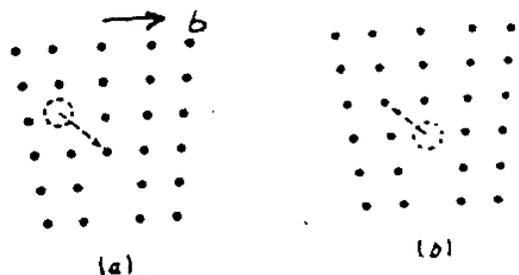


Figura N° 6.- Deslizamientos de dislocaciones asistida por la difusión de vacancias. a) Difusión de una vacante hacia una dislocación en cuña b) Una dislocación trepa un espacio reticular [17].

En 1980, Weertman y Ashby, diseñaron mapas de deformación como una herramienta importante en ingeniería, de tal manera, que permite identificar el mecanismo de deformación que domina el comportamiento de un material bajo ciertas condiciones: temperatura, esfuerzo, velocidad de deformación, conociendo el mecanismo de deformación podemos utilizar la ecuación más apropiada que se ajuste al material en estudio.

Desplazamiento por dislocaciones: El deslizamiento de dislocaciones es el mecanismo responsable de la deformación a temperatura ambiente y pasa a controlar la velocidad de fluencia, esto ocurre a un cierto nivel de esfuerzos, donde ocurre, no aplica la ley potencial [17].

Fluencia lenta por deslizamiento del límite de grano: Este proceso está asociado a la etapa de creep terciario, Otro proceso de deformación en el cual contribuye significativamente es en la superplasticidad; se piensa que la mayoría de las deformaciones en superplásticos toman lugar debido al deslizamiento del límite de grano [17].

I.1.9.- Otros precipitados y fases en aceros inoxidables

I.1.9.1.- Fase G

La fase G puede formarse en aceros inoxidables ferríticos y austeníticos. La estructura de esta fase es cúbica centrada en las caras. La composición nominal de la fase G es $Ni_{16}Si_7Ti_6$ con posible sustitución del Ni y Ti por Cr, Fe, Mo, Mn, V, Hf, Ta, Zr y Nb. Los investigadores han encontrado que la fase G es invariante con el envejecimiento a una temperatura fija, pero podría cambiar con la temperatura. La contribución principal de la fase G

es el endurecimiento. El rango de formación de esta fase es condiciones de temperatura inferiores a 500 °C [4].

I.1.9.2.- Fase J

La fase J presenta contenidos de cromo superior al 40%, está compuesta en capas de Fe puro y Cr puro. Esta fase no es intermetálica. Esta fase ha sido detectada en tratamientos entre 1400 a 1500 °C, sin embargo, en procesos de envejecimiento por debajo de 550°C, ocasiona que la estructura del acero y la fase J se descomponga en fases ultra finas además ricas en hierro y cromo. Sobre el tratamiento de recocido en aleaciones FeCr, tiene un alto contenido de Cr en el régimen de temperatura donde precipita la fase sigma [4].

I.1.9.3.- Fase R

La fase R ha sido estudiada recientemente usando difracción de rayos X y difracción de neutrón, concluyéndose que esta fase tiene una estructura cristal trigonal. Estudios recientes han determinado que la fase R (Fe-Cr-Mo) se forma en aceros dúplex. La formación de la fase rica en Mo en fase ferrita de aceros dúplex entre 550 °C y 700 °C hacen perder bruscamente la tenacidad del acero y se forma intragranularmente. Shimoide y Cui, creen que la fase sigma se forma más temprano que la fase R en 600°C, sin embargo, el diagrama de transformación del dúplex realizado por Nilsson indica lo contrario. Kobayashi indica que fase R aparece solo después de prolongado envejecimiento en 600°C [4].

I.1.9.4.- Fase R´

El acero 1RK91 es un acero 12Cr–9Ni–4Mo–2Cu desarrollado por Sandvik para uso quirúrgico e instrumentación. En este acero se ha detectado la fase R´, la cual es rica en Mo, muy dura. Esta fase no crece en prolongado envejecimiento en 475 °C [4].

I.1.9.5.- Fase S

Las propiedades superficiales de los aceros austeníticos han sido mejoradas por técnicas de nitruración. La variedad de técnicas superficiales, tales como nitrurado por plasma a baja temperatura, inmersión por ión implantación han sido utilizados para incorporar nitrógeno a la superficie de los aceros inoxidable. Sobre 500 °C, estos procesos han mejorado la resistencia al desgaste, degradando la resistencia a la corrosión por la precipitación de nitruros de cromo. Bajo los 450°C, la precipitación de nitratos y carburos resultan en una delgada capa que es saturada con átomos de nitrógeno-carbón, la cual posee una buena combinación de propiedades mecánicas, tribológicas y corrosión, la cual se conoce como fase S [4].

I.1.9.6.- Fase Z

Esta fase se forma en aceros inoxidable austeníticos que contienen Nb y N. Usualmente cuando el porcentaje de nitrógeno está por debajo de 0,06% en peso, la fase Z puede formarse. Existe una cerrada asociación entre la fase Z y carburos M_7C_3 en aceros que contiene N. Cuando partículas de la fase Z son pequeñas y dispersas uniformemente en la matriz. Esta está asociada a un efecto de mejorar la resistencia y puede

retardar la recristalización, pero la fase Z degrada las propiedades de la fatiga [4].

I.1.9.7.- Fase Chi

La fase sigma y fase chi son fases intermetálicas que usualmente aparecen en aceros inoxidable sometidos a envejecimiento térmico. La composición de la fase chi es $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$, presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo y precipita entre 700 y 900°C. Diferentes estudios han concluido que la fase chi se forma más temprano que la fase sigma. Esta se transforma a fase sigma por prolongado envejecimiento. El carbón es soluble en la fase Chi, y ha sido llamado carburo $M_{18}C$ [4].

La fase chi está más enriquecida con Mo que la fase sigma. Actualmente, el Mo es remplazado por el W de manera de mejorar la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión [4].

I.1.9.8.- Precipitado Cr_2N

Muchos estudios se han realizado sobre la precipitación del Cr_2N en aceros austeníticos Cr-Ni y Cr-Mn, si el N excede en 0,3% en peso, sin embargo, no se ha encontrado Cr_2N en acero inoxidable super austenítico con contenido de 0,295 % en peso, la cual puede deberse a la competencia de precipitación de otras fases como sigma. El acero inoxidable super austenítico con contenido de Mo, no es vulnerable a la precipitación de Cr_2N . Este precipita en un rango de temperatura entre 700°C y 900 °C [4].

I.1.9.9.- Precipitado $M_{23}C_6$

Este carburo es cúbico centrado en las caras. Aparece en rango de temperatura entre 600 y 950°C. El $M_{23}C_6$ es precedido por formación de carburos desconocidos [4].

I.1.9.10.- Fase π

La fase π es un nitrato que ha sido encontrado precipitando intragranularmente en la fase ferrita de un acero dúplex 22Cr–3Mo–8Ni y en aleaciones de acero austenítico con Mn. La composición de esta fase es $Fe_7Mo_{13}N_4$ y aparece entre 550 y 600°C [4].

I.2.- Antecedentes

En el trabajo de Hau y Seijas [2], se indica que la formación de fase sigma es un proceso de envejecimiento que ocurre en el acero inoxidable 304H y otros aceros inoxidables austeníticos expuestos a altas temperaturas, en caso de unidades de FCC entre 650°C - 716 °C, concluyéndose que la cantidad de fase sigma durante la primera corrida de las plantas de Refinación puede ser significativo, incluso en el caso de soldaduras, tanto la fase sigma como la cantidad original de delta ferrita (3 al 8%) puede crecer en el primer año en servicio. El uso de electrodos con bajo número de ferrita es lo más recomendable.

Los nuevos ciclones de FCC deben considerar una plancha de muestra soldada en sus arreglos. Esto permite hacer pruebas destructivas y determinar las pérdidas de propiedades con respecto al tiempo.

El trabajo no permitió establecer una relación de la cantidad de fase sigma con el tiempo de operación de las unidades, sin embargo, para la misma temperatura y tiempo, la cantidad de fase sigma depende de las condiciones particulares y de la química de acero.

El ensayo Charpy determina el criterio de reemplazo: El valor promedio de un juego de 3 muestras no debe ser menor de 20 J, pero ningún valor particular menor a 13 J. En la figura N° 7, se presenta el resultado de los ensayos Charpy para 4 muestras de tres Refinerías diferentes en ciclos fabricados de acero inoxidable AISI 304 H con diferente grado de precipitación de fase sigma.

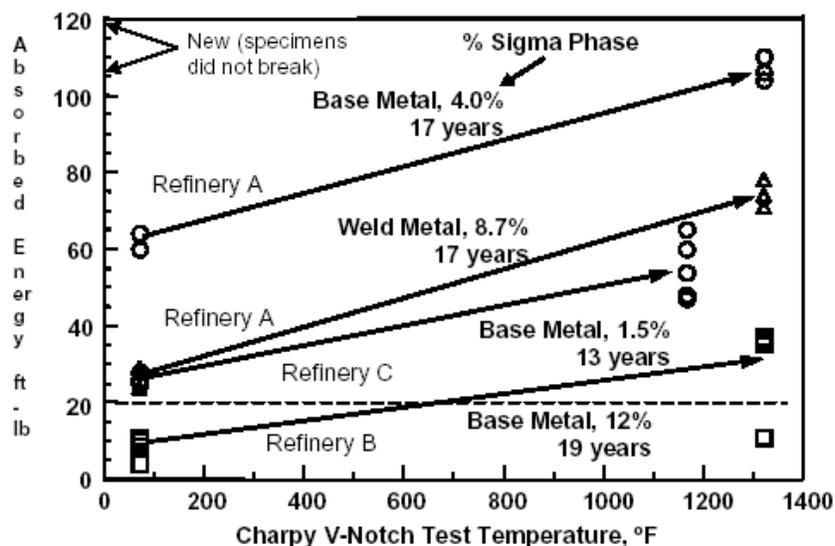


Figura N°7.- Resultado de ensayos Charpy en muestras de acero inoxidable AISI 304 H [2].

En este estudio no se realizó pruebas creep que permitan establecer relación de fase sigma con las ductilidad y esfuerzo creep.

Una probeta de acero inoxidable 304 H con 12% de fase sigma, pierde totalmente ductilidad a temperatura ambiente, sin embargo, a temperatura de operación recupera la ductilidad, tal y como se puede observar en la figura N° 8.

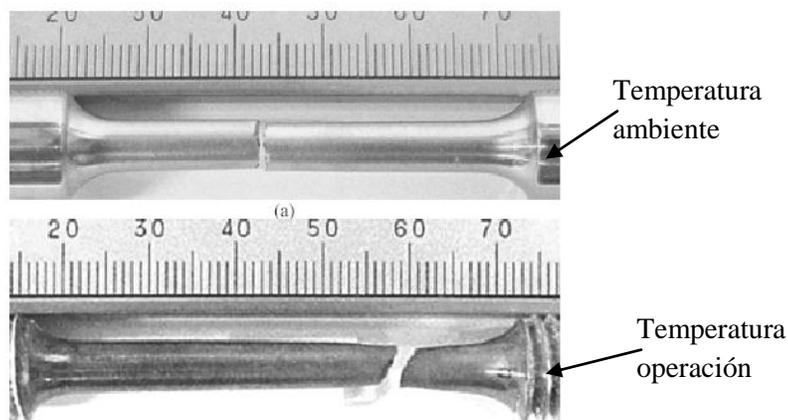


Figura N° 8.- Resultado de probetas ensayadas a tracción a Temperaturas ambiente y operación de un acero inoxidable AISI 304 H fragilizado [2].

Se realizó prueba de doblez a probetas sigmatizadas a diferentes temperaturas para ver su capacidad de absorber cargas, concluyendo que, por debajo de 400°F, se pierde la ductilidad y se presenta una falla frágil. En la figura N°9, se puede observar el resultado de la prueba de doblez.

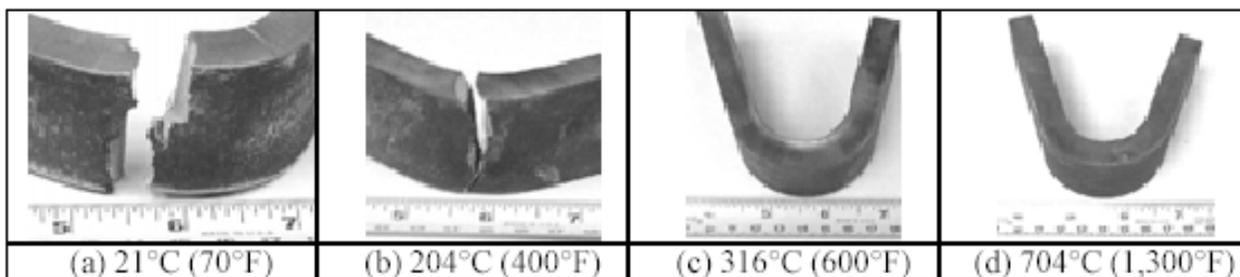


Figura N°9.- Resultado de la prueba de doblez a diferentes temperaturas de operación a probetas fabricadas de acero AISI 304H fragilizado [2].

La API 579 [18] presenta los métodos y procedimientos que suplementan los requerimientos de la API 510, API 570, API 653 y otros códigos de post construcción que refieren a una evaluación de adecuación al servicio tales como NB-23. Los procedimientos de evaluación pueden ser usados para adecuación al servicio de equipos diseñados bajo los siguientes códigos: ASME B&PV, Sección VIII, División 1 / 2, ASME B&PV, Sección I, ASME B31.1 y B 31.3 código de tubería, API 650 y API 620.

Este estándar tiene aplicación de procedimientos de evaluación basados en métodos de esfuerzo permisible, método de colapso plástico para defectos sin agrietamiento, Diagrama de evaluación de Falla (FAD) para defectos con agrietamiento [18].

Los procedimientos de adecuación al servicio cubren tanto la integridad actual del componente dado un actual estado de daño y la vida remanente proyectada. Las técnicas de evaluación de defectos incluyen: Corrosión generalizada y localizada, picaduras localizadas, ampollamiento, daño por hidrógeno, desalineación en soldaduras, distorsión de shell, agrietamiento, laminación, procedimiento de evaluación de componentes operando en rango creep. Adicionalmente, el estándar presenta técnicas de evaluación para evaluar equipos en condición de daño creep en corto tiempo y daño por fuego [18].

En la evaluación de componentes operando en rango creep, no contempla el defecto en combinación con la precipitación de segunda fase en acero inoxidable austeníticos e incluso el mecanismo de fragilización del acero inoxidable austenítico no es considerado en las metodologías de adecuación al servicio.

El estándar coloca como ejemplo que los aceros Dúplex (2205 y 2507) sometidos a condiciones sobre 315°C (600°F) pierden tenacidad con el tiempo. Adicionalmente, pierden ductilidad debido a la formación de fase sigma con corto tiempo de exposición entre 595°C a 925°C (1100°F a 1700°F) [18].

Vahid *et al* [19], evaluaron la influencia de la temperatura de envejecimiento en la morfología de la fase sigma que impacta la resistencia a la corrosión y a las propiedades mecánicas del acero inoxidable Super dúplex 2507, donde se determinó que la precipitación fue

máxima (34%) entre 630 y 1010 °C, la dureza es máxima en 750°C y a medida que decrece la temperatura de envejecimiento, la morfología de la fase sigma cambio de forma de bloque a forma de collar, una disminución del espesor de un 80% desde 1010 °C a 640 °C. Las grietas fueron detectadas en donde precipitaba la fase Sigma y las partículas en forma de bloque fueron más susceptibles a microagrietamiento.

Wang *et al* [20], identificaron haber obtenido una cantidad de fase sigma similar en diferentes tipos de aceros inoxidables dúplex, tales como SAF 2205, SAF2507 y ZA3CN20.09M, así mismo las muestras con una mayor variación de contenido de cromo, se determinó mayor cantidad de picaduras en los límites de grano de la ferrita y la austenita. La corrosión por picaduras inducida por la precipitación de fase sigma es principalmente atribuida a la diferencia en el contenido de cromo entre la fase sigma y la zona del cromo en migración.

Al-Kawaie y Kermad [21] realizaron un estudio a los ciclones de un Regenerador de una Unidad de FCC fabricados de acero inoxidable 304 H con 25 años en operación, obteniéndose a temperatura de laboratorio, 31,6 ft-lbs, a 0°C un promedio de 21 ft-lbs y finalmente una muestra desigmatizada por un recocido, obtuvo valores de 225 ft-lbs. En la tabla N°4, se muestra los resultados de los ensayos de impacto para muestras de acero inoxidable 304H degradadas y las muestras de acero inoxidable 304H degradadas sometidas a un tratamiento de recocido por 4 horas, concluyendo la posibilidad de recuperación de la tenacidad una vez aplicado el tratamiento térmico.

Se realizó microdureza en la zona carburizada obteniendo valores de 423 HV (43 HRC), el valor cercano a la zona carburizada fue de 225 HV (98 HRB). La carburización presenta alta dureza en la cara externa de la

muestra. El valor promedio de la muestra tratada térmicamente en la zona carburizada fue de 307 HV (30 HRC) y el promedio de la zona cercana a la capa carburizada fue de 206 HV (92 HRB).

El estudio recomienda colocar cupones en los ciclones para hacer pruebas destructivas y verificar condiciones mecánicas, así como hacer metalografía en sitio y medición de micro dureza en cada parada de planta.

Tabla N°4.- Resultado del recocido a muestras de ciclones en plantas de craqueo catalítico fabricados de AISI 304H [21].

Ubicación	Condición de la muestra	Tamaño de probeta (mm)	Tipo	Temperatura (°C)	Prueba de Impacto (ft-lb)
				0	22
					20
Ciclón	Degradada	10x10x55	v		32
				Laboratorio	31
					32
Ciclón	Recocido en 1066°C	10x10x55	v	Laboratorio	184
					256
					236

La API 571 [1] recopila información importante relacionada por fragilización del acero inoxidable por fases secundarias, especialmente extraída del estudio realizado por Hau y Seijas [2], seguidamente, se resaltarán los aspectos claves del estándar:

Los factores críticos de la fase sigma son: la composición de la aleación, temperatura y tiempo, sin embargo, el principal factor que afecta la formación de fase sigma es el tiempo en exposición a altas temperaturas.

La fase sigma ocurre en aceros ferríticos, martensíticos, austeníticos y dúplex que operan entre 538 – 927 °C. En los aceros inoxidable de serie 300 (austeníticos) pueden exhibir entre 10 a 15%, paralelamente el esfuerzo de fluencia y a tensión de aceros inoxidables sigmatizados crecen comparados a un material recocido. Este incremento de esfuerzo está acompañado de una reducción de la ductilidad y un pequeño incremento de dureza.

El acero inoxidable con fase sigma puede operar a las condiciones normales de esfuerzo, pero por debajo de 260 °C (500 °F) pueden mostrar pérdida total de tenacidad a la fractura medida en un ensayo de impacto Charpy. Pruebas de laboratorio de soldaduras han mostrado pérdida de tenacidad a la fractura bajo 538 °C (1000 °F).

Los cambios metalúrgicos ocurren en una precipitación de un compuesto intermetálico duro y frágil de que lo hace más susceptible a corrosión intergranular. La rata de precipitación aumenta con el aumento del contenido de cromo y molibdeno.

Pruebas en acero inoxidable 304H provenientes de muestras de internos del regenerador de FCC indican de formación de sigma cerca del 10% y una tenacidad al impacto de 53 J (39 ft–lbs) a la temperatura de 649 °C (1200°F), no obstante, para 10% de una muestra sigmatizada, se tienen valores de 0% de ductilidad a la temperatura de laboratorio y 100% en 649 °C (1200 °F).

Los aceros inoxidables pueden ser desigmatizados con un recocido en 1066°C (1950 °F) por 4 horas y enfriamiento con agua, sin embargo, esto no es una práctica común.

En la tesis doctoral realizada por Sourmail [9] sobre precipitación en aceros inoxidable, se realizó un estudio experimental basado en el NF709, lográndose obtener modelos de predicción de evolución microestructural y mecánicas. En la figura N°10, se muestra la gráfica de precipitación de fase sigma en función del tiempo de envejecimiento a diferentes temperaturas, determinando que la nariz para un acero inoxidable 304H es de 750°C.

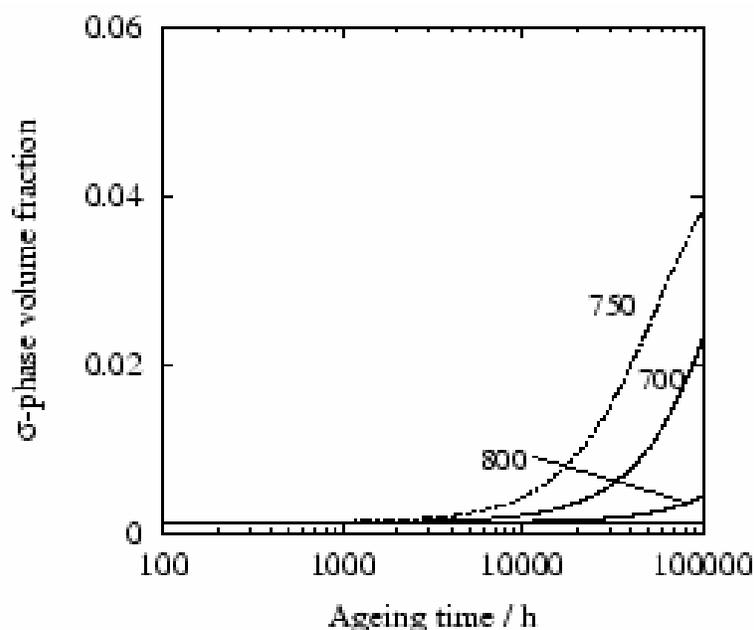


Figura N° 10. Precipitación de fase sigma en acero inoxidable 304 H a diferentes temperaturas [9]

Se encontró el estado de la precipitación en función al tiempo. En la figura N° 11, se muestra la velocidad de precipitación de diferentes aceros inoxidables en función del tiempo de envejecimiento a 700°C, así mismo se observa que el 304 presenta menor velocidad de precipitación con respecto al tiempo con respecto al resto de aceros inoxidables austeníticos.

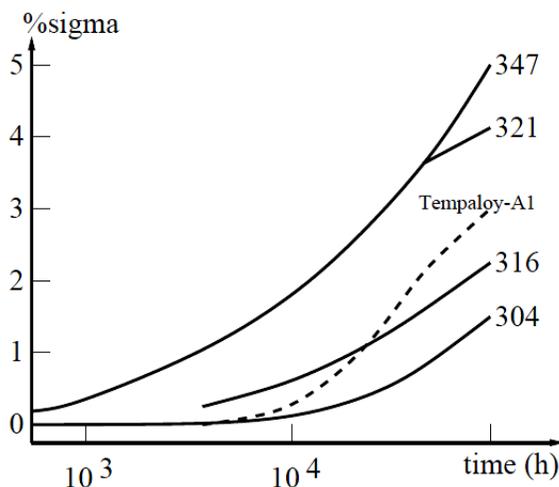


Figura N° 11. Precipitación de fase sigma en diferentes aceros inoxidables en función del tiempo de envejecimiento [9]

Sourmail [9] usó técnicas avanzadas de termodinámica para predecir la precipitación en función del tiempo, estimando una red neural en la estructura Bayesiana para estimar esfuerzo creep y vida remanente creep en aceros inoxidables austeníticos.

Mejías y Arruti [22] estudiaron el efecto del tratamiento térmico de envejecimiento sobre propiedades mecánicas y la microestructura de un acero inoxidable dúplex, concluyendo que la principal fase que se forma después del envejecimiento a 900°C en un acero dúplex SAF 2507 es la fase sigma, la cual precipita en la intercara austenita/ferrita y crece en la fase ferrita, así mismo, la fase chi crece en tiempos tan cortos de envejecimiento, como 0,1 hora.

Los tratamientos térmicos de envejecimiento realizados a un acero dúplex SAF 2507 durante tiempos cortos a 900°C (de 0,1 a 0,4 horas) incrementan la cantidad de precipitados de fases secundarias, las cuales aumentan en más de un 50% los valores de microdureza obtenidos en la fase ferrita, al compararlos con la condición original del material, de igual manera, la resistencia mecánica del material aumenta, con respecto a la

condición original, el esfuerzo de fluencia aumenta aproximadamente en un 26%, el máximo en un 14% y el de ruptura en más del 100%, mientras que la ductilidad del material se ve seriamente afectada la cual se refleja en la drástica reducción del porcentaje de elongación y del porcentaje de reducción de área, disminuyen en promedio, aproximadamente, 87% y 86%, respectivamente, fragilizando el material por endurecimiento del mismo debido al envejecimiento [22].

El mecanismo de fractura presentado en las superficies de fractura de las muestras de tracción y de Charpy en V, cambian de una fractura dúctil con coalescencia de cavidades a una fractura frágil, con facetas de clivaje y grietas intergranulares. La energía absorbida por impacto disminuye drásticamente y alcanza su valor más bajo para la condición envejecida a 900 °C durante 0,2 horas, incluso disminuye en un 99% del valor máximo alcanzado (condición solubilizada), que fue el obtenido en la condición solubilizada del material [22].

En otro estudio de Mejías y Arruti [23], se determinó un incremento de 390,89 a 852,83 MPa, en el esfuerzo de ruptura a medida que el tiempo de envejecimiento térmico aumentaba, como consecuencia del endurecimiento del material; mientras que el esfuerzo máximo aumentó de 804,55 a 872,96 MPa. Se determinó que el esfuerzo de fluencia se mantuvo prácticamente constante, de 590,00 a 620,00MPa; para todas las condiciones de estudio. Se constató la reducción en la ductilidad del material, expresada mediante la deformación real de fractura de 1,48 a 0,18; el porcentaje de elongación de 42,00 a 13,65%, y el porcentaje de reducción de área de 77,30 a 16,63%; a medida que el tiempo del tratamiento de envejecimiento isotérmico, al cual había sido expuesto el material, aumentaba [23].

Se apreció mediante observaciones ópticas, electrónica de barrido y análisis EDX, la formación de la fase R en la ferrita tomando como premisa que ésta precipita entre los rangos de temperatura de 550 a 700 °C [23].

La microdureza incrementó de 210,10 a 281,46 HV en la fase ferrita a medida que el tiempo de envejecimiento aumentaba, producto de la fragilización del material por efecto de la precipitación de la fase R. De igual manera, la fase austenita obtuvo un incremento en el valor de la microdureza de 227,84 a 232,22 HV a medida que el tiempo del tratamiento isotérmico se acrecentaba. En consecuencia, la energía absorbida por impacto se reduce de 336,85 a 9,31 J, con respecto a la condición original, a medida que aumenta el tiempo de permanencia de la probeta en el horno; esto debido a que el material se fragiliza y disminuye el nivel de energía dúctil. Así mismo, la tenacidad de fractura se reduce de 343,59 a 32,44 MPa·m^{1/2}, como consecuencia de la descomposición de la matriz ferrítica, incrementando la posibilidad de iniciación de microgrietas [23].

En el caso de la condición original y solubilizada de los dos (2) ensayos, el tipo de fractura es dúctil, formada por hoyuelos con coalescencia de cavidades, a diferencia del mecanismo de fractura en todas las condiciones envejecidas de los ensayos, es frágil; denotada por la presencia preponderante de facetas de clivaje en la superficie de fractura [23].

Sidorovas y Cedeño [24] evaluaron el comportamiento mecánico y microestructural del acero inoxidable AISI 201 expuesto a corrosión acelerada, determinaron que el acero y en la junta soldada expuesta al ambiente corrosivo no presentaron grietas, pero sí muestra puntos que indican picadura por corrosión y bordes de grano muy oscuros que revelan

la corrosión intergranular. Los cordones de soldadura después del ensayo de doblado no presentaron grietas ni otro tipo de irregularidades lo que se corresponde con una buena ductilidad y una buena soldabilidad de este acero austenítico inoxidable mediante el procedimiento utilizado.

Aplicando la metodología ASTM A 262-02A, evidenciando el deterioro de las propiedades mecánicas de: esfuerzo máximo, esfuerzo último, donde se observaron variaciones mayores al 5 por ciento, la ductilidad disminuye en el material, esto se hace evidente debido a un ataque uniforme de la solución que trajo como consecuencia fragilización de la superficie donde se revela la presencia de formación de carburos en material [24].

Las probetas de doblado muestran una evidencia del grado de deterioro del material inclusive desde el primer intervalo de tiempo. El ensayo de corrosión acelerada no dio resultados satisfactorios para este ensayo porque se observan fisuras bien definidas en los tres intervalos de exposición (24; 48 y 72 horas) y en donde se evidencia que a medida que aumenta el tiempo de exposición en el ensayo del material, este se afecta severamente. Se observan grietas largas y el material es totalmente frágil, inclusive se desprende del material base en el intervalo mayor tiempo de exposición [24].

En las muestras de acero inoxidable AISI 201 se encontró que es susceptible a la corrosión intergranular en los tres intervalos de exposición [24].

Sáenz y Avendaño [25] evaluaron microestructuralmente al acero inoxidable austenítico AISI 304 sometido a ensayos de Creep, determinándose que se encontró que en las muestras ensayadas, la presencia de precipitados de carburos de cromo rico en hierro, en el interior del grano, sobre las maclas, y en los límites de grano en “forma de

rosarios”, lo cual aumentaba a medida que incrementó la temperatura y el esfuerzo, a pesar que a medida que aumentó la temperatura, el tamaño del grano se incrementaba ocasionando el ablandamiento del material.

Todas las condiciones ensayadas se encontraban entre el final de la etapa II y el comienzo de la etapa III de fluencia lenta, de acuerdo a lo planteado por Neubauer. Para el esfuerzo de 195 MPa la energía de activación, Q es 366,82 KJ/mol y para el esfuerzo de 293MPa, Q es de 16,49 KJ/mol, de lo que se concluye que mientras menor es el esfuerzo se requiere de mayor energía para mover las dislocaciones.

Para la temperatura de 700°C, el exponente potencial de esfuerzo, n es de 17,66 y para la temperatura de 800 °C, n es de 1,125, indicando que mientras mayor es el valor de n , el material presenta mayor endurecimiento por deformación y por lo tanto mayor es el tiempo que dura el ensayo [25].

El mayor porcentaje de deformación fue de 32,44 para la condición de 900°C y esfuerzo de 195 MPa, siendo el menor tiempo de ensayo, 4 minutos. Seguidamente en forma decreciente, se encontró la condición de 800°C y esfuerzo 293 MPa, la deformación fue de 24,85% y 6 minutos, Para la temperatura de 700°C y esfuerzo 293 MPa, se encontró la deformación de 22,80% y tiempo de 5 minutos el ensayo. Para una temperatura de 800°C y esfuerzo de 195 MPa se deformó un 17,79% y tiempo de ensayo 5 minutos. Para la temperatura de 700 °C y esfuerzo de 293 MPa, la deformación fue de 12,67%; y tiempo de ensayo 18,44 horas. Por último, para una temperatura de 600°C y un esfuerzo de 195 MPa, la deformación fue de 2,72% y tiempo de 1.514, 23 horas [25].

En todas las condiciones ensayadas del acero, las superficies de fracturas de las muestras resultaron con mecanismo de fractura dúctil, con presencia de hoyuelos [25].

En otro estudio de Sáenz [26], se evaluó el comportamiento mecánico del acero inoxidable ASTM 410 al ser sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento, obteniendo que el esfuerzo de fluencia aumentó de 243,86MPa, para la condición original, hasta 944,79 MPa, para la solubilización, continuando esta propiedad en ascenso, no tan significativo, para el tratamiento de envejecimiento. La ductilidad del material tiene una gran pérdida que se puede cuantificar en aproximadamente un 50% al ser comparada con la condición original.

La tenacidad al impacto del material aumenta aproximadamente un 50% al aplicarle un tratamiento térmico de envejecimiento. La microestructura del acero inoxidable ASTM 410, originalmente, el material tiene una estructura ferrítica, la cual al aplicarle el tratamiento térmico de envejecimiento cambia a martensítica y para 5 horas de envejecimiento el material sufre una recuperación cambiando nuevamente su estructura interna a una microestructura de bainita [26].

Las superficies de fractura estudiadas a través de la microscopía electrónica de barrido mostraron en el acero inoxidable formación de hoyuelos. Para el caso del ensayo de impacto, el acero tiene primeramente un mecanismo de fractura dúctil, apreciándose una morfología de fractura mixta que contiene hoyuelos y a la vez clivajes, luego del tratamiento térmico de envejecimiento, el mecanismo de fractura para este es frágil, donde se tiene solamente clivajes en la morfología de fractura, y

apreciándose que la fragilización del material es cada vez mayor a medida que se aumenta el tiempo de envejecimiento [26].

La dureza del material tiene un gran ascenso al aplicarle el tratamiento térmico de envejecimiento, el cual, al llegar al período de 1 hora, se genera una disminución en el valor de esta propiedad. Sin embargo, la variación en la disminución en el valor de dicha propiedad no es tan elevada en comparación con el incremento que ésta obtiene [26].

En un estudio realizado por Ocando y Grippi [27] sobre la fragilización del acero inoxidable dúplex SAF 2205, evidenció que el acero es sensible a la aplicación de un tratamiento térmico de envejecimiento a 850°C con tiempos de 6, 12 y 24 horas, ya que sus propiedades mecánicas y microestructurales fueron cambiando a medida que se incrementaba el tiempo del tratamiento térmico. Al observar los valores de esfuerzos de fluencia, máximo y de ruptura, se puede considerar que, de las condiciones estudiadas, la que tiene un mejor comportamiento es el envejecimiento a 6 horas, ya que los esfuerzos resultantes son superiores con respecto a las demás probetas tratadas térmicamente. Al comparar los esfuerzos de fluencia y de ruptura con los de la condición original, se obtuvo un incremento de 7,6 % y 68,97% respectivamente, por encima del valor obtenido en la condición original. Aunque en el esfuerzo máximo existe una pequeña pérdida del 0,06%.

En las observaciones microscópicas para la condición de 6 horas, se empezó a observar la formación de un precipitado, que luego de realizar unas pruebas de EDX se logró identificar como fase sigma; de igual manera ocurre con las fases ferrítica y austenita [27].

Para la condición de 6 horas se observa una pequeña formación de la fase sigma, por lo que se presume que el inicio de la formación de esta fase no es muy inferior a las 6 horas de envejecimiento. Comprobándose con EDX que es la fase que tiene la mayor cantidad de molibdeno y cromo con respecto a las demás fases (Ferrita y austenita) presentes en cada condición, siendo el cromo uno de los causantes del aumento de la dureza y la fragilización del material [27].

En las superficies de fractura fueron estudiadas mediante un MEB, observándose que este acero Dúplex en su condición original tiene un comportamiento dúctil, mientras que al ser tratado térmicamente se empiezan a observar facetas de clivaje y grietas primarias y secundarias, lo que indica que tiene un comportamiento completamente frágil [27].

Otro estudio realizado al acero inoxidable dúplex SAF 2507, en este caso expuesto a una solución de ácido clorhídrico a baja temperatura [28] resultó que la degradación obtenida en las muestras ensayadas se produce debido a corrosión por picaduras y a un ataque de corrosión selectiva en la fase ferrítica del acero Dúplex SAF 2507. La elevada velocidad de corrosión de las probetas en las condiciones ensayadas es causada principalmente por la concentración de ácido clorhídrico en la solución de más del 4% y por temperatura superior a la ambiental.

En otro orden de ideas, estudios complementarios realizados por los investigadores Sáenz, Arruti y Mejías [29], determinaron que el esfuerzo de fluencia y resistencia máxima a la tracción del acero Dúplex, aumenta entre 2 y 14% y entre 6 y 11% respectivamente con el tratamiento térmico

de envejecimiento, lo cual se atribuye a la formación de precipitados en los bordes de grano y en el interior de la fase ferrita. La ductilidad del material se reduce drásticamente con el incremento del tiempo de envejecimiento en comparación con la presentada en la condición original. Los porcentajes de deformación de ingeniería y de reducción de área experimentan una disminución entre el 30 y 70% y entre el 45 y el 80% respectivamente.

El tratamiento térmico de envejecimiento incrementa la microdureza de la fase ferrita entre 20 y 80%, producto de la formación de fases secundarias en los bordes de grano y hacia el interior de los granos de ferrita, mientras que la microdureza en la fase austenita tan solo aumenta entre el 15 y 30% [29].

El esfuerzo de fluencia se incrementa apenas el 0,3%, la resistencia máxima a la tracción, el esfuerzo real de ruptura y los porcentajes de deformación de ingeniería y de reducción de área disminuyen entre el 1 y el 8,6%, la microdureza aumenta entre 14 y 16% [29].

Finalmente, los tratamientos térmicos de envejecimiento en aceros inoxidable, reducen la ductilidad, aumenta la dureza e incrementan el esfuerzo de fluencia, esfuerzo máximo y el esfuerzo de ruptura [29].

En la práctica, se han realizado diferentes estudios en procesos de Refinación, especialmente en unidades de craqueo catalítico (FCC), por cuanto operan en el rango de precipitación de fases secundarias del acero inoxidable, tal y como es el caso de la tesis de grado de Pérez [30] , el cual estudió la degradación por fase sigma del acero inoxidable 304H de la línea de CO de la FCCU de la Refinería Isla S.A, determinando que las composiciones químicas en la medida de los equipos empleados y los

elementos analizados corroboraron que el material nuevo (304H) y el usado (304H) modificado son de la familia del acero inoxidable AISI 304. El material usado sin soldadura se endureció, presento buena ductilidad y su tenacidad se redujo, mostrando fase sigma y con capacidad de continuar en servicio. El material usado con soldadura se endureció y redujo notablemente su ductilidad y su tenacidad, mostrando un 8.3% de fase sigma y siendo susceptible al agrietamiento en las áreas de alta concentración de esfuerzo, especialmente en parada de planta [30].

La morfología y distribución de la fase sigma encontrada en el material usado sin soldadura resultó ser amorfa y alrededor de los bordes de grano, mientras que el material usado con soldadura presentó fase sigma orientada preferiblemente proveniente de la transformación de la Delta Ferrita, encontrándose alguna Delta Ferrita aun en transformación [30].

La fractura del material nuevo ensayado por impacto en ambas temperaturas fue dúctil, el material usado sin soldadura presentó fractura mixta dúctil-frágil y las zonas frágiles resultaron ser fase sigma, el material usado con soldadura por su parte fue también mixta dúctil-frágil, pero a temperatura ambiente las características de fragilidad de acentuaron y resultaron ser también fase sigma.

Una falla catastrófica ocurrida de la tubería del tope del regenerador de la Planta de Craqueo Catalítico de la Refinería El Palito en el año 2001 aportó información valiosa a la industria petrolera mundial en relación a la degradación del acero inoxidable por fase sigma, cuya investigación fue conducida por PDVSA INTEVEP [3], concluyendo que el material del tubería que falló se encontraba microestructuralmente degradado y por ende sus propiedades mecánicas son inferiores a las de un material nuevo. La presencia de grietas preexistentes, que pudieron alcanzar un

tamaño crítico considerando las condiciones mecánicas del material degradado y las condiciones de operación de la unidad al momento de la falla, como lo sugiere el análisis de mecánica de la fractura [3]. Adicionalmente, las frecuentes condiciones de parada y arranque de la Unidad en los últimos años pudieron influir para activar el punto de encuentro de todos estos factores que contribuyeron a la falla [3].

En la figura N°12, se muestra un diagrama con los hallazgos más relevantes del análisis causa raíz, en especial el resultado de fase sigma del material en estudio, el cual alcanzó valores de $11 \% \pm 2\%$.

Entre las recomendaciones más relacionadas al trabajo, se tiene la recomendación de colocar un cupón del mismo material que el tubo con el propósito de evaluar el avance de la degradación del mismo en cada parada de planta [3].

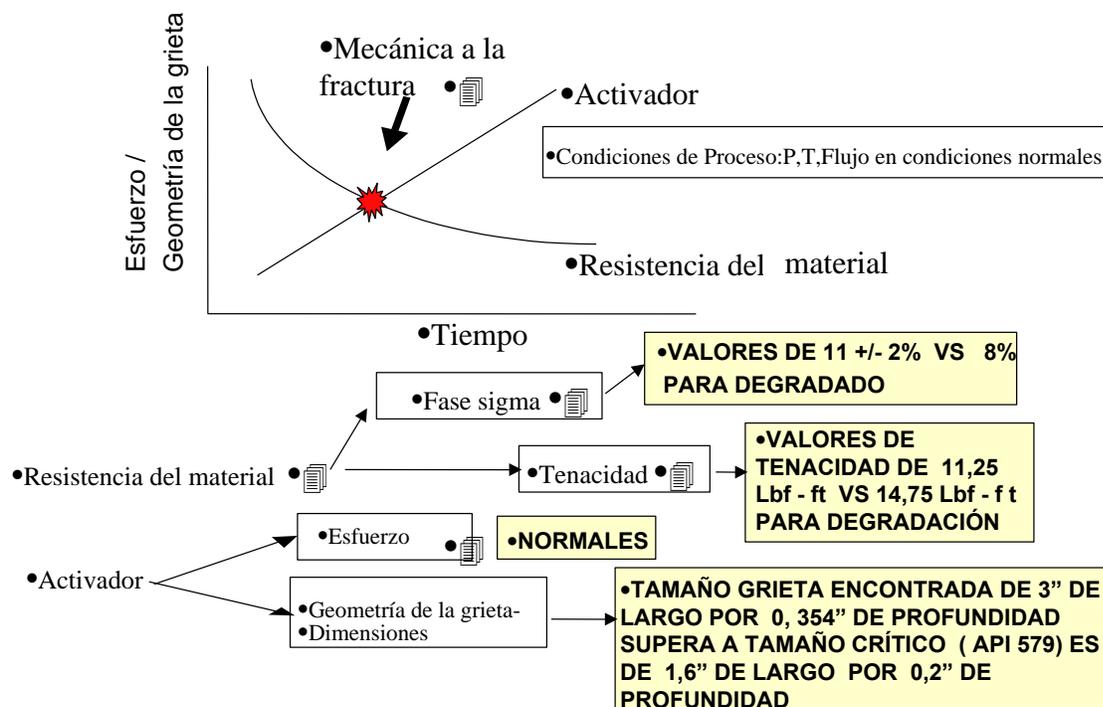


Figura N° 12. Diagrama con los hallazgos más relevantes del Análisis de Causa Raíz [3].

Otro aporte de la investigación, es la referencia del estudio realizado por May, donde se muestra una gráfica del resultado de análisis estadístico de muestras de aceros inoxidables expuestos a temperaturas entre 593-760 ° C. La tendencia refleja una relación entre los años en servicio y la tenacidad de impacto del acero inoxidable. En la figura N° 13, se muestra los resultados del estudio de May [3].

Lo, Shek y Lai [4] realizaron una recopilación de los estudios más recientes en acero inoxidables, dando un valioso aporte en este tema. En cuanto a la fase sigma, un estudio reciente de Sims [31] indica que el número electrón (Nv) es un buen indicador para la formación de fase sigma. Si el Nv excede de 2,5, no se formará sigma. La fase sigma es enriquecida por el cromo, por lo que el control de la difusión del cromo es usualmente uno de los factores a controlar para su precipitación. Estudios por Sasikala [5] ha determinado que la difusión de otros elementos como el Molibdeno han formado importantes cantidades de fase sigma.

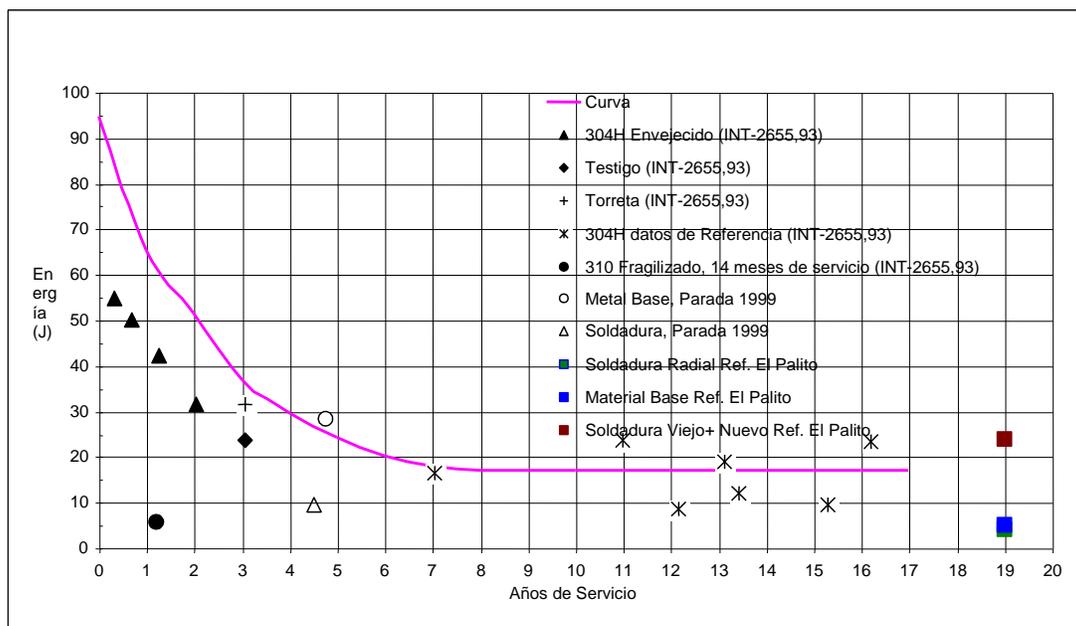


Figura N° 13.-Relación de los años de servicio y la tenacidad de impacto de aceros inoxidables degradados según May [3].

Vitek y David [32] determinaron que la nucleación de fase sigma es el paso limitante para la transformación de ferrita a sigma, mientras el enriquecimiento de ferrita con cromo no es suficiente condición para formar sigma. Barcik [33] propone que la formación de fase sigma en aceros austeníticos está altamente relacionada con el tamaño de grano, por cuanto esto afecta los lugares de nucleación. Recientemente, Schwind [34] concluyó que el tamaño de grano y la forma del grano influyen en la precipitación de la fase sigma.

Otro trabajo realizado por Sourmail y Bhadeshia [35], indica que una disminución en el tamaño de grano, provee más límites de grano para la formación de sigma.

La fase sigma es paramagnética a temperatura de laboratorio, y nuevos métodos de detección están asociados a cambios de las propiedades magnéticas de la fase ferrita debido a la formación de fase sigma. Gich [36] ha estudiado que la temperatura Curie de la fase sigma es de 60K y Lai y Wong [37] han demostrado que el comportamiento criogénico-magnético de la fase sigma y encontraron que la transición paramagnética a ferromagnético es de 298,15 K.

Ogawa et al [38] realizaron uno de los trabajos más recientes en el estudio de la fase sigma que lleva por nombre “Efectos de los elementos de aleación en la precipitación de fase Sigma en acero inoxidable dúplex”, se estudió un acero inoxidable Dúplex 23/28.5%Cr-7%Ni-2/4%Mo-0/3%W-0.3%N, donde se determinó que el tiempo mínimo de iniciación para la precipitación es disminuida con el incremento de Cromo y Molibdeno, el tiempo mínimo de iniciación para la precipitación no cambia por el

incremento del tungsteno a menos del 2%, aunque aumentó la temperatura de la nariz, la curva TTP de la precipitación de la fase sigma (TTP curve of sigma) está elaborada usando un modelo de cinemática que fue confirmado con los resultados experimentales y finalmente es posible explicar la influencia de los elementos de aleación en la curva TTP considerando los efectos en los parámetros en el modelo propuesto de cinemática.

Estudio realizado por Wan et al [39] sobre la cinética precipitación de la fase sigma y su efecto de endurecimiento en las propiedades mecánicas del acero inoxidable Dúplex (15Cr2Ni-2Al-11Mn), el proceso de envejecimiento a 750-900 °C, la fase σ precipita y el tamaño de grano de la fase incrementa con el tiempo de envejecimiento y la temperatura. La máxima fracción de volumen de la fase σ se obtiene a 850 °C. Se establece el diagrama TTT de la precipitación de la fase σ , donde la nariz de las curvas se encuentra a 850 °C, lo que indica que la rata de precipitación más rápida ocurre a 850 °C. Para 850 °C, el efecto de endurecimiento de la fase σ sobre la resistencia del acero inoxidable Dúplex, considerando una fracción de volumen de 1.5% volumétrico, se alcanza su pico. El molibdeno aumenta la velocidad de formación y la cantidad de masa de la fase σ , y favorece la precipitación de la fase σ en la fase ferrita. La resistencia a la corrosión del acero inoxidable Dúplex se reduce con el aumento del contenido de la fase σ , y se compromete para obtener una mayor resistencia mecánica mediante el endurecimiento por precipitación.

Un estudio de procedencia francesa, realizado por Parrens *et al* [40] que lleva por nombre: “Envejecimiento isotérmico y cíclico de un acero

inoxidable austenítico 310S”, presenta un importante aporte, por cuanto, usualmente en la práctica, los equipos están sometidos a ciclos térmicos correspondiente a las operaciones de arranque y paradas de planta, este estudio concluyó que la precipitación de fase Sigma en el acero inoxidable austenítico 310S a 870°C bajo envejecimiento isotérmico y cíclico, usando modelo y experimentos, la cantidad de fase sigma es mayor en muestras envejecimiento cíclico que en las muestras de envejecimiento isotérmico para la misma duración de tiempo. La diferencia de cantidades de fracción de volumen de fase sigma entre envejecimiento isotérmico y cíclico está directamente relacionado con cambios en la densidad de partículas. Este trabajo confirmó que la precipitación de la fase sigma en el acero inoxidable 310S es una nucleación controlada y muy afectada por los ciclos térmicos. Existen dos posibles fenómenos que pueden explicar como los ciclos térmicos afectan la nucleación de la fase sigma. El primero, los ciclos térmicos proporcionan una fuerza química para la precipitación debido a la supersaturación durante la etapa de temperatura ambiente, el segundo, el templado o enfriamiento podría resultar en esfuerzos locales y dislocaciones que provean nuevos lugares de nucleación para la fase sigma. Ver figuras desde la N° 14 hasta la N° 17.

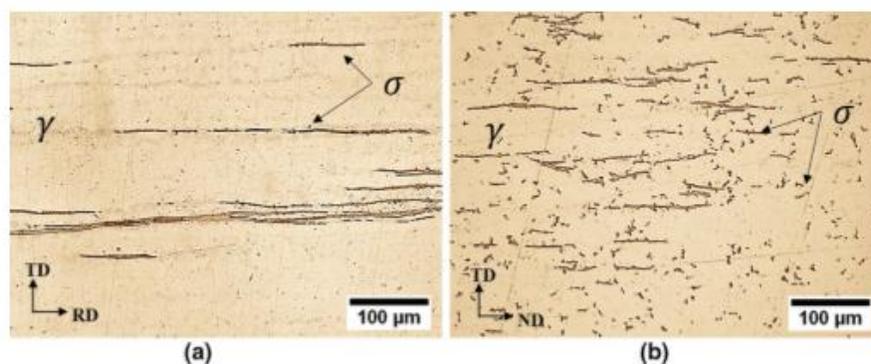


Figura N° 14.-Microcopia Óptica muestra la precipitación de fase sigma (a) envejecimiento isotérmico 50 h a 870°C (b) envejecimiento cíclico 50 h (25 ciclos de 2h) en un acero inoxidable 310S a 870 °C [40].

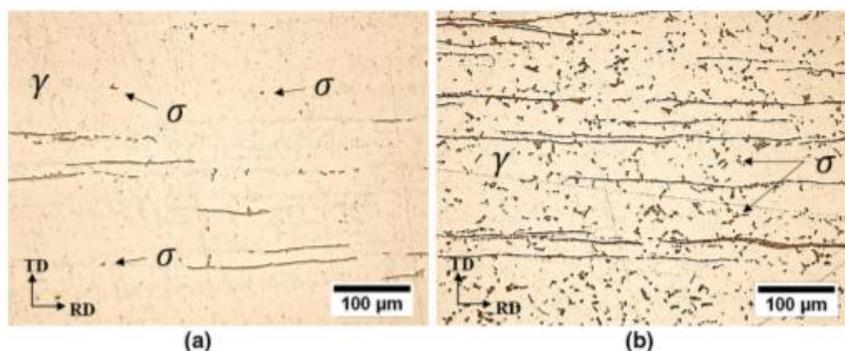


Figura N° 15.-Microcopia Óptica muestra la precipitación de fase sigma (a) envejecimiento isotérmico 120 h a 870°C (b) envejecimiento cíclico 88 h (44 ciclos de 2h) en un acero inoxidable 310S a 870 °C [40].

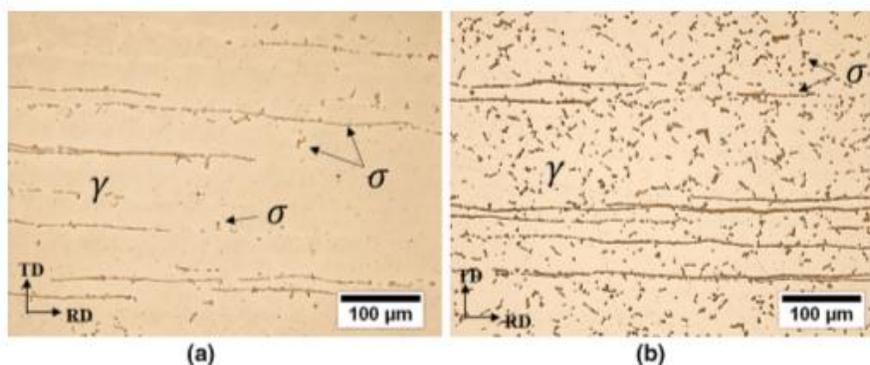


Figura N° 16.-Microcopia Óptica muestra la precipitación de fase sigma (a) envejecimiento isotérmico 215 h a 870°C (b) envejecimiento cíclico 214 h (107 ciclos de 2h) en un acero inoxidable 310S a 870 °C [40].

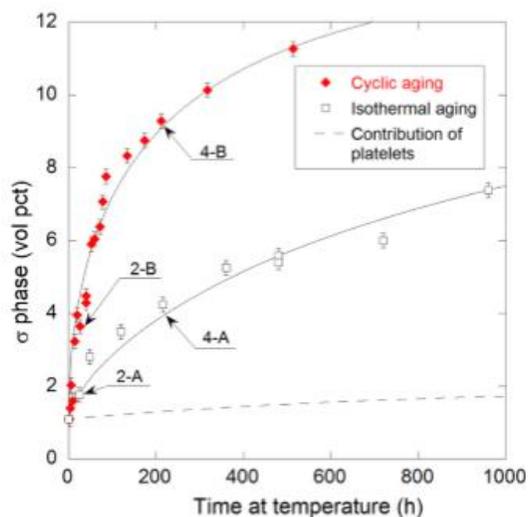


Figura N° 17.- Precipitación de fase sigma-tiempo según envejecimiento isotérmico y cíclico [40].

Un estudio realizado en la Universidad Federal Fluminense de Brasil, por Gláucio Soares da Fonseca *et al* [41] presentó que la clásica ecuación JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) puede ajustarse a la cinética de precipitación de la fase sigma en aceros inoxidable dúplex con morfología de granos austeníticos equiaxiales. La descomposición de la ferrita durante el envejecimiento generó ferrita empobrecida más sigma, como se encuentra en los aceros inoxidables superferríticos. La descomposición de la ferrita durante el envejecimiento en aceros inoxidables Super Dúplex generó, como se esperaba, la fase sigma más la austenita secundaria. Por primera vez, se estudió la microestructura del acero inoxidable Super Dúplex, con la ayuda de la relación de contigüidad ferrita / sigma. Según la relación de contigüidad, la distribución de los núcleos de la fase sigma es aleatoria, la ecuación de Cahn para la nucleación del borde del grano se ajustó bien con la cinética de precipitación de la fase sigma más austenita secundaria en aceros inoxidables Super Dúplex. La termodinámica computacional indicó que la composición de este mismo patrón a 800 ° C durante 108,000 s (30 h) estaba cerca del equilibrio. La construcción 3D, utilizando estos métodos para reducir el equilibrio, verifica que la fase sigma ocupa los bordes de las interfaces ferrita-austenita y crece alrededor de la austenita. Estos puntos muestran la interconexión en varios puntos dentro del límite. Por primera vez, hay evidencia experimental de la nucleación de la fase sigma en los bordes de ferrita-austenita. En otras palabras, los bordes de grano son sitios preferidos para la nucleación de la fase sigma.

I.3.- Modelos previos estudiados

Irwin [43] estudió el origen de microgrietas relacionada a la fase carburo en un acero al carbono, aplicando la siguiente ecuación:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{\pi \cdot E \cdot \gamma}{2 \cdot 10^{12} (1 - \nu^2) \cdot (d)}} \quad (3)$$

Donde:

σ_c : Esfuerzo Aplicado donde la grieta se convierte en inestable (MPa)

E: Módulo de elasticidad (Pa)

γ : energía superficial del material (J/m²)

ν : Radio de Poisson

d: diámetro del precipitado (m)

Altos valores de energía superficial del material policristalino indica que es muy difícil para una grieta cortar el límite de grano para una fractura transgranular. Es altamente probable que el origen de una grieta frágil tome lugar en la unión o interconexión de microgrietas intergranulares hasta que tenga el tamaño suficiente para que ocurra una falla frágil. Para un acero inoxidable, la energía de superficial es $\gamma = 3 \cdot 10^6$ ergs/cm² = 3000 J/m² (43).

Un estudio realizado por Davidson (44) basado en micromecanismos de fatiga, crecimiento de grieta y tenacidad a la fractura de un metal de matriz

compuesta, donde estudia el comportamiento de partículas de carburo de silicio (SiC) en el aluminio, presenta una variable interesante para calcular el umbral para el crecimiento de grietas por fatiga (ΔK_{th}), la cual aporta un interesante patrón para el entendimiento de la fase de iniciación de la interconexión entre microgrietas, el cual denomina como r_s , el cual es la distancia límite correspondiente al camino libre entre dislocaciones, tal y como se muestra de la siguiente manera:

$$r_s = \frac{2}{3} \cdot d \cdot \frac{(1 - vf)}{f} \quad (4)$$

Donde:

r_s : distancia correspondiente al camino libre entre dislocaciones (m)

d : diámetro de la partícula (m)

vf : Fracción de volumen de la partícula (%)

La Tenacidad a la fractura puede ser definida como un valor crítico del factor de intensidad de esfuerzo (K_I) en el mismo instante en que la grieta se convierte en inestable. La tenacidad a la fractura es una característica que expresa la resistencia de material para la iniciación de una fractura inestable en caso de que exista una grieta en el material [45]. Por otro lado, una fractura frágil ocurre cuando el esfuerzo y el tamaño de grieta alcanzan un estado donde se supera la resistencia del material para la propagación inestable de una grieta (K_{IC}), por tanto se plantea la siguiente ecuación simplificada de la tenacidad a la fractura, partiendo del esfuerzo crítico calculado previamente:

$$K_{IC} = \sigma_c \sqrt{\pi \cdot r_s} \quad (5)$$

Donde:

K_{IC} : Tenacidad a la fractura del material (MPa.m^{1/2})

σ_c : Esfuerzo Aplicado donde la grieta se convierte en inestable (MPa)

r_s : distancia correspondiente al camino libre entre dislocaciones (m)

Es necesario plantear una relación en la tenacidad a la fractura con respecto a la tenacidad de impacto (CVN), por cuanto este valor permite definir el grado de fragilización del acero inoxidable en condiciones de alta temperatura, por tal razón, se plantea la correlación de Rolfe- Novak [46].

$$K_{IC}^2 = 5 \cdot \sigma_y^2 \cdot \left[\frac{CVN}{\sigma_y} - 0.05 \right] \quad (6)$$

Donde:

K_{IC} : Tenacidad a la fractura del material (MPa.m^{1/2})

σ_y : Esfuerzo de fluencia (MPa)

CVN: Tenacidad de impacto (J)

En vista de la necesidad de considerar la relación entre el esfuerzo de fluencia y la dureza Vickers del material, se muestra lo descrito por Pavlina et al [47] en su estudio denominado "Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels

$$\sigma_y = 2.876 \cdot Hv - 90.7 \quad (7)$$

Donde:

σ_y : Esfuerzo de fluencia (MPa)

HV: Dureza Vickers (HV)

No existe a la fecha un modelo que permita predecir la fragilización del acero inoxidable austenítico expuesto a elevadas temperaturas, la cual se base en data recolectada de ensayos no destructivos en vista de la alta incertidumbre proporcionada por la toma de muestras para ensayos destructivos en detectar la zona de mayor criticidad asociada a la fragilización.

CAPÍTULO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El diseño de la investigación es tipo Experimental, debido a que se centra en estudiar el fenómeno de fragilización de los aceros inoxidable basado en variables determinadas por pruebas no destructivas, buscando establecer la relación causa-efecto del fenómeno, mediante prueba de hipótesis, Esta investigación es clasificada como tipo de Campo, por cuanto se recolectará muestras en Plantas o sistemas fabricados en acero inoxidable 304 H que operen de manera continua a elevadas temperaturas (700°C) por períodos superiores a 10 años, adicionalmente las variables a determinar no serán manipuladas en laboratorio.

La población considerada para este trabajo corresponde a los aceros inoxidable austeníticos 304 H operando continuamente entre 650 a 760°C en un tiempo superior a 10 años. En cuanto a la muestra, éstas serán tomadas de una tubería, fabricada de acero inoxidable 304H asociada al Regenerador de una planta de Craqueo Catalítico de una Refinería, con tiempo de servicio superior de 10 años, la cual se detalla en la sección II.1 (Material).

II.1.-Material

La tubería seleccionada para la investigación, corresponde a una tubería de 60 pulgadas de diámetro que estuvo en una sección por 13 años y otra por 15 años en servicio a 700 °C (1300 °F), asociada al tope del sistema de gas combustible de la Refinería El Palito de PDVSA en Venezuela. El equipo técnico de dicha refinería, decidió reemplazar la misma en su Parada de Planta en el año 2016, la cual fue el insumo para la presente tesis doctoral. En la tubería, se tomaron 12 muestras, una en cada elemento que conforma la tubería, es decir al menos una muestra para

cada codo mitrado y una muestra para cada tramo recto, de los cuales se fabricaron 3 probetas, considerando que Hau *et al* [2] recomiendan que el umbral de aceptación y rechazo es que el promedio de tenacidad de impacto de 3 probetas no puede ser menor a 20 J y ningún valor individual menor a 13J, por tanto se totalizaron 36 probetas, cumpliendo con las dimensiones definidas en la norma ASTM E 23 [12]. El tramo inferior presenta antecedente de falla catastrófica (2001), la cual fue descrito previamente en el trabajo, cuyo análisis de falla, determinó la degradación metalúrgica por precipitación de la fase Sigma en el acero inoxidable. La configuración de la tubería se muestra en la figura N° 18.

II.2.- Identificación Positiva de Materiales

Para verificar el tipo de material, se utilizó un equipo portátil de identificación positiva de materiales, marca Oxford, modelo PMI Master Pro. El uso de un equipo portátil es solo de uso “indicativo” que permitió confirmar el grado del acero inoxidable austenítico que indicó el proyecto de construcción de la tubería, el cual es AISI 304H.

II.3.-Réplicas metalográficas

Se realizó un barrido con réplicas metalográficas en la tubería de 60 pulgadas de diámetro asociada al tope del Regenerador, para ello se atacó el acero inoxidable con 10% ácido oxálico y se observó en microscopio marca Bühler modelo Viewmet, de manera de determinar el grado de precipitación de fase Sigma de la cara externa contra la cara interna, lo que permitió evaluar la confiabilidad de la toma de muestra solo por la cara externa del componente a estudiar, en cuanto los resultados indican mayor

precipitación en dicha cara, lo cual facilita en futuras aplicaciones del modelo propuesto, la toma de la precipitación de fase sigma solo en la cara externa de la tubería.

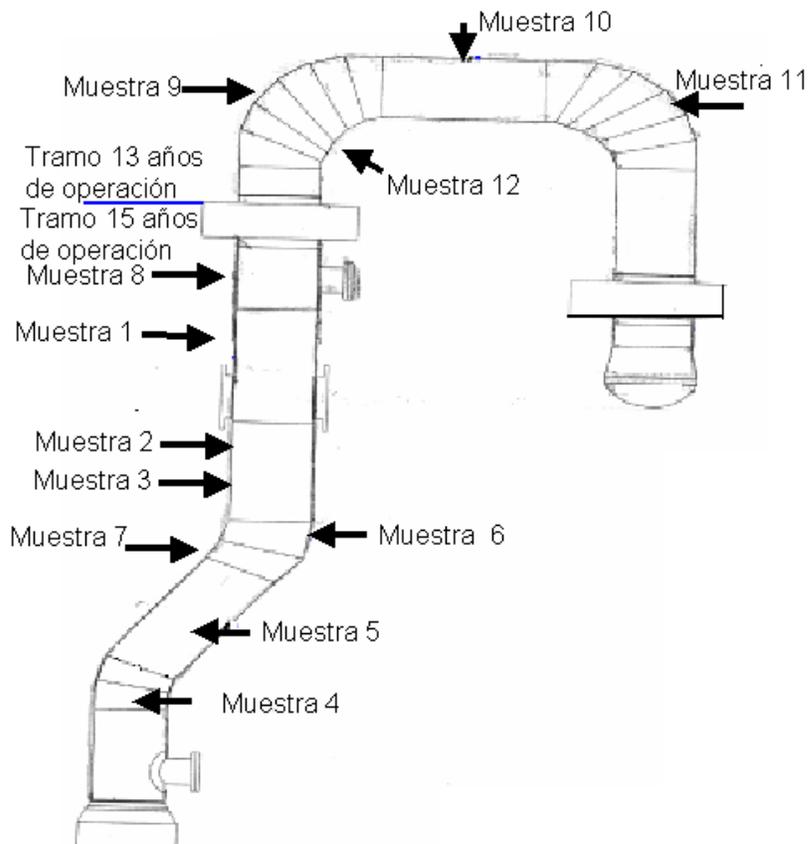


Figura N°18.-Ubicación de muestras según configuración de tubería del tope del Regenerador de la Planta de Craqueo Catalítico de la Refinería El Palito

II.4.-Mecanizado de Probetas/ensayo de Impacto

Mediante uso de tornos CNC, se fabricaron 3 probetas de impacto Charpy en V de cada una de las 12 muestras tomadas (ver figura N°13), totalizando 36 probetas, las cuales cumplen con las dimensiones definidas en la norma ASTM E 23 [12], tal y como se muestra en la figura N° 19.

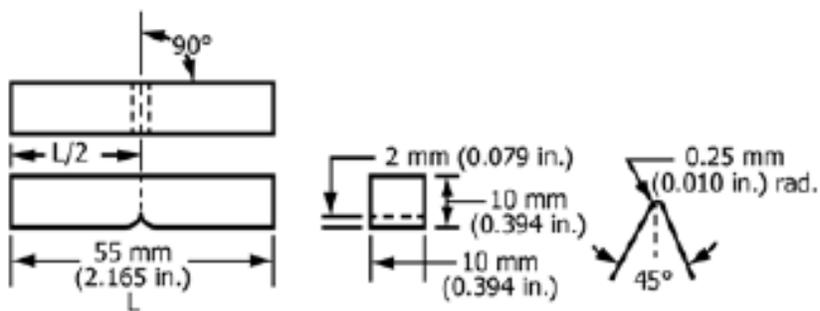


Figura N°19.- Dimensiones de las probetas de impacto Charpy según ASTM E-23 [12]

Para el ensayo de impacto, se utilizó un péndulo Charpy de 150 J de capacidad, peso de la maza: 10 kg, velocidad de Impacto: 5,43 m/s. Este equipo cuenta con la capacidad para medir el rango de la tenacidad de impacto del acero inoxidable AISI 304 H en condición original, el cual es de 120 J.

II.5.- Microscopía Óptica

Las muestras se prepararon metalográficamente por diferentes métodos de desbaste: grueso, medio y fino, mediante Desbastadora gruesa marca LECO modelo BG-30 con lija de banda de 80 grit y Desbastadora fina marca LECO modelo DS-20 con lijas de: 240, 320, 400 y 600 grit, se pulieron mediante pulidora marca Bühler modelo Beta - Twin Variable Speed Grinder Polisher. El reactivo de ataque utilizado fue NaOH, tal y como lo describe en la ASTM E 407 [13], atacando electrolíticamente a 2 V por 20 segundos. Para la microscopía óptica, se utilizó microscopio marca OLYMPUS modelo PMG3.

II.6.- Análisis de Imágenes

Una vez realizada la microscopía óptica, mediante un analizador de imágenes marca Bühler, software OmniMet™, se cuantificó el área de precipitados en la muestra en imágenes a 100x con una calibración de 0.85470 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$, así mismo se utilizó el software IMAGEJ para medir la longitud y área de cada precipitado, tomando aleatoriamente un total de 15 precipitados por muestra.

Lo anterior permitió realizar el análisis dimensional al precipitado, siendo el pilar para la obtención del modelo propuesto de la presente tesis.

II.7.-Medición de Microdureza

Para la medición de microdureza, se utilizó un durómetro Vickers marca Bühler, Modelo 1104, Carga: 10 – 1000 grF, con un indentador punta de diamante: Vickers según ASTM A 384 [14]. Es de hacer notar que la medición de microdureza en la fase y en la matriz, permitió evidenciar la alta dureza que presenta la fase sigma con respecto a la matriz.

II.8- Microscopia Electrónica de Barrido

Mediante un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-6390, se realizó análisis fractográfico a las zonas de fractura de las probetas Charpy, asimismo, se utilizó la metodología SEI (Secondary Electron Image), que permitió determinar la morfología y topografía de la superficie de la microestructura, adicionalmente, la metodología BES (Back Scattered Electron), la cual provee una interacción de un haz de electrones sobre la muestra que produce una variedad de colisiones elásticas e

inelásticas entre electrones y átomos, permitiendo la identificación de fases en el material estudiado, de manera que una vez identificada la fase, se realizó espectrometría de dispersión de energía de rayos x mediante espectrómetro marca Inca X-sight modelo 7582, determinando de esta manera la composición química a las fases.

Es importante aclarar que las muestras fueron preparadas con la misma metodología presentada para microscopía óptica.

II.9.- Desarrollo del modelo de fragilización del acero inoxidable por la formación de fases secundarias.

La propiedad que identifica la fragilización o baja capacidad para deformarse plásticamente es la tenacidad de impacto o la energía absorbida del material, la cual es medida tradicionalmente mediante ensayos de impacto, por tanto, para el desarrollo del modelo, se evaluó el comportamiento de cada variable independiente (la forma del precipitado, su dureza y el porcentaje de fase σ), resultado del proceso de caracterización del material, con respecto a la tenacidad o la energía absorbida, siendo ésta la variable dependiente.

Se plantea el desarrollo de un modelo con variables macroscópicas y microscópicas para predecir la tenacidad de impacto en el acero inoxidable AISI 304 H producto de la degradación motivado a la precipitación de fase sigma. Macroscópicamente se consideró la dureza, de manera de estimar una aproximación del esfuerzo de fluencia mediante el modelo de Pavlina *et al* [47]. Microscópicamente, se consideraron las dimensiones de las partículas identificadas como sigma, basado específicamente en la

medición del área y su longitud, lo que permitirá el cálculo del ancho de la misma, de la siguiente manera:

$$A = \text{Área} / L \quad (8)$$

Donde:

A: Ancho calculado de partícula (μm)

Área: Área promedio de partícula (μm^2)

L: Largo promedio de partícula (μm)

Una vez calculado el ancho, se obtiene una relación de esbeltez o factor de forma (FF) de precipitado, el cual es importante para analizar de manera eficiente el alargamiento de la partícula y permite observar de manera sencilla la morfología del precipitado, de la siguiente manera:

$$FF = A / L \quad (9)$$

Donde:

FF: Factor de forma de precipitado (Adimensional)

A: Ancho calculado de partícula (μm)

L: Largo promedio de partícula (μm)

Finalmente, el modelo se construirá en base al entendimiento del fenómeno de la fragilización partiendo del mecanismo microscópico observado en la unión de partículas de fase sigma, de manera que apoyado en modelos clásicos de fractura vigentes como el de Irwin [43] y Pavlina *et al* [47], que consideran variables macroscópicas, y dando mayor importancia a las variables microscópicas, fundamentalmente nacidas en el estudios de microagrietamiento por fatiga realizados por

Davidson [44], considerando particularmente, la distancia correspondiente al camino libre entre dislocaciones y el porcentaje volumétrico de las partículas en el material estudiado, se obtendrá un modelo de origen fenomenológico o de conocimiento, que será valorado con la data resultante de los experimentos realizados bajo el procedimiento experimental previamente presentado y se comparará estadísticamente con los resultados reales de tenacidad de impacto, permitiendo conocer la confiabilidad del modelo propuesto y la correspondiente incertidumbre, lo cual permitirá evaluar su aplicación en la industria y su aporte a la comunidad de conocimiento.

CAPÍTULO III. -RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1.- Caracterizar la degradación microestructural y mecánica del acero inoxidable 304 H sometido a elevadas temperaturas

La identificación positiva del material. se realizó a través de un PMI marca Oxford, modelo PMI Master Pro, obteniéndose que el metal base presenta una composición química que corresponde a un acero inoxidable 304 H. Este equipo es necesario para medir la composición química del acero de la tubería “in situ”, por tanto, presenta resultados únicamente indicativos. Es importante aclarar que los valores obtenidos del metal base están en el límite inferior del 304 H, sin embargo, aun en el rango permisible, esto debido a que el material estuvo en operación, unas muestras por 13 años y otras por 15 años, en función a su degradación metalúrgica en altas temperaturas, el carbono migró parcialmente para formar elementos nocivos, y en el caso del cromo, éste migró parcialmente para formar fase Sigma.

Tabla N°5.- Resultado de ensayo de identificación positiva de tubería de acero inoxidable AISI 304 del tope de un Regenerador de la Planta de Craqueo Catalítico

Elementos químicos (%) en peso				
Elemento	Carbono	Cromo	Níquel	Azufre
Diseño 304H	0,04-0,10	18,0-20,0	8,0-10,50	0,03
Metal base	0,04	18,31	8,21	0,017

La microestructura del acero ANSI 304 H se observó por microscopía óptica a un aumento de 100X, ésta es austenítica y se observan en las muestras N°2, N°4, N°6, N°8 y N°10 de la tubería en las figuras N° 20, N°21, N°22, N° 23 y N° 24 respectivamente. Evidentemente, se observa

diferentes tamaños y formas de partículas de fase sigma, la figura N° 20 muestra cualitativamente el menor tamaño de precipitado con una forma equiaxial, de igual manera la micrografía de la muestra 10 mostrada en la figura N° 24, presenta un tamaño de partícula mayor, con una forma un poco más alargada, sin embargo las muestras 4, 6 y 8 (Figuras 21, 22 y 23) presentan partículas totalmente aciculares, es decir alargadas y delgadas, lo que confirma la condición que la condiciones de precipitación y de fragilización son muy locales, tal y como lo indicó Calmunger *et al* [7].

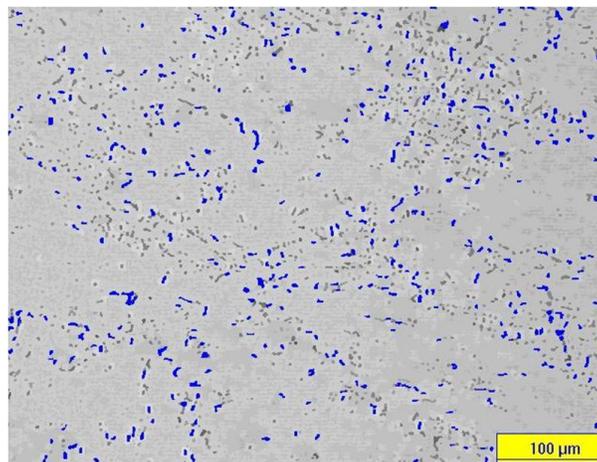


Figura N° 20.-Micrografía 100X de muestra N°2 de la tubería.

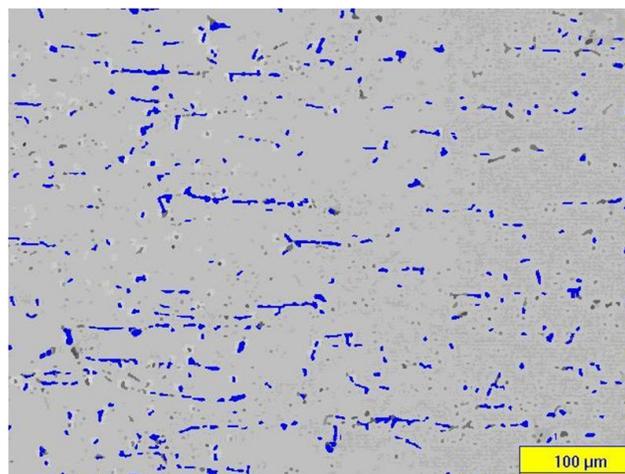


Figura N° 21.-Micrografía 100X de muestra N°4 de la tubería.

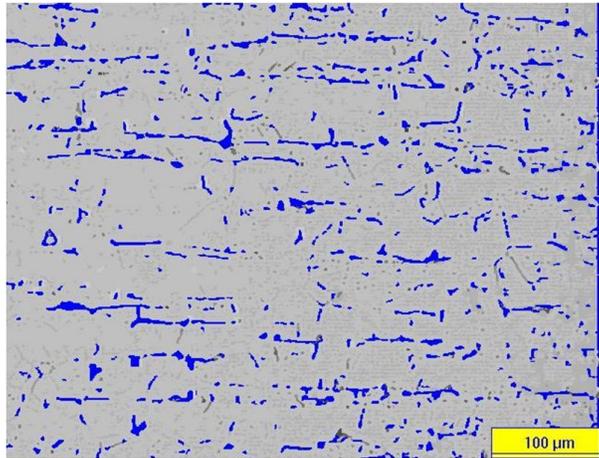


Figura N° 22.-Micrografía 100X de muestra N°6 de la tubería.

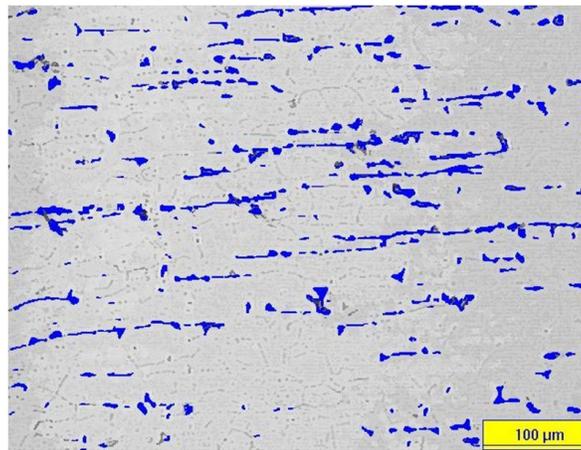


Figura N° 23.-Micrografía 100X de muestra N°8 de la tubería.

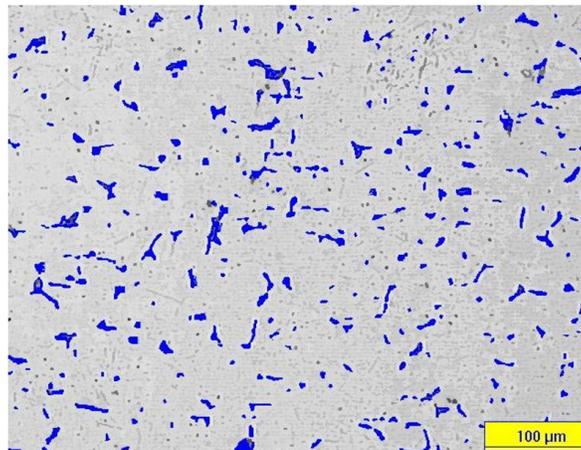


Figura N° 24.-Micrografía 100X de muestra N°10 de la tubería.

La cuantificación de la fase Sigma, se determinó mediante un perfil en el espesor de la muestra de 0,5 pulgadas, desde la cara externa hasta la cara interna, obteniéndose en 9 de las 12 muestras (75%), la precipitación de fase Sigma fue mayor en la cara externa que la interna, indicando que una metalografía realizada externamente en el componente permite una buena aproximación de la precipitación. En la tabla N°6, se muestra el resultado promedio en el perfil de cuantificación de fase Sigma.

Tabla N°6.-Precipitación de fase Sigma en cara externa e interna medidas mediante analizador de imágenes en muestras de acero inoxidable AISI 304 H

Precipitación Fase Sigma (%)			
Muestra	Cara Externa (%)	Cara Interna (%)	Promedio
1	6,78	6,08	6,43
2	4,40	2,62	3,51
3	4,15	6,90	5,53
4	3,82	3,49	3,65
5	5,50	3,79	4,64
6	5,15	7,01	6,08
7	7,54	5,53	6,53
8	6,36	5,78	6,07
9	8,62	4,44	6,53
10	5,75	5,24	5,5
11	6,80	4,14	5,47
12	6,74	7,44	7,09

En este caso en particular, el promedio de las diferencias entre la cara externa y la interna, en porcentaje, es del 28.7 %, sin embargo en la muestra 2 y 9, se presentan diferencias apreciables entre la precipitación de fase sigma entre la cara externa e interna, estimada en 67 y 94 % respectivamente, que posteriormente serán de interés para el modelo desarrollado. Es importante este aspecto, por cuanto la aproximación más cercana para estimar la cantidad volumétrica de partículas dentro del acero, corresponde a la medida del porcentaje de área de las caras, en todo caso, para efectos del modelo, se considerará el grado de precipitación en la cara externa debido a que es la opción disponible físicamente en campo para realizar los ensayos no destructivos.

Con respecto a la forma del precipitado, se utilizó el software IMAGEJ para medir la longitud y área de cada precipitado, se midió un total de 15 partículas, cada partícula en tres oportunidades, para promediar cada valor, obteniéndose un total de 45 mediciones por muestra y totalizando para el dimensionamiento de los precipitados, 540 mediciones en el trabajo. Para determinar el número de partículas a medir por muestra, se tiene que el área de la micrografía evaluada es de $226.800 \mu\text{m}^2$, y tomando como base la muestra 4, considerando porcentaje de precipitación de fase sigma (3.65%) y el área media de la partícula de la misma ($54,79 \mu\text{m}^2$), se tiene una población de partículas de 151 unidades, por lo cual, se consideró medir el 10% de la población, que corresponde a 15 partículas. Adicionalmente, validando el tamaño de muestra para una población finita, asumiendo una distribución normal simétrica, para un nivel de confianza del 90% y un error aceptado en la medición de una 15%, el tamaño de muestra es 14, corroborando el tamaño seleccionado. La medición de la partícula se realizó considerando un rectángulo, tomando como longitud, el

lado de mayor dimensión y el área que representa la zona medida. En la tabla N°7, se muestra el resultado del análisis dimensional a las partículas de cada muestra.

Tabla N°7.-Análisis Dimensional de las partículas de fase sigma observadas en microscopia óptica en muestras de acero inoxidable AISI 304 H

Muestra	Largo(μm)	Área(μm^2)
1	15,46	117,66
2	6,08	28,54
3	15,60	137,63
4	21,7	54,79
5	17,68	135,15
6	26,67	117,66
7	18,63	78,46
8	34,32	120,05
9	16,33	123,63
10	16,84	181,95
11	17,39	119,56
12	9,48	50,89

Se realizó ensayo Charpy para determinar la tenacidad de impacto, siendo este ensayo el que define el criterio de aceptación y rechazo para tuberías o recipientes a presión fabricados en acero inoxidable que presenten fragilización por fase Sigma según Hau *et al* [2], esto debido a que el ensayo mide la capacidad de absorción de energía o la capacidad de deformarse plásticamente, permitiendo estimar el efecto general de las partículas o fases intermetálicas en el material en el estudio. En la tabla

Nº8, se muestra el resultado promedio para un juego de 3 probetas por cada muestra, cumpliendo con el criterio de aceptación y rechazo definido por Hau *et al* [2].

Tabla N°8.- Tenacidad de Impacto (Charpy) Promedio de 3 probetas de acero inoxidable AISI 304 H fragilizadas por fase Sigma.

Muestra	Tenacidad de Impacto Promedio (J)	Desviación Estándar (J)
1	33,13	5.2
2	97,33	8.8
3	46,13	8.8
4	26,73	1.1
5	30,63	1.2
6	35.95	0.6
7	27,40	2.4
8	27,60	2.9
9	70,37	1.8
10	44,33	7.7
11	33,87	2.6
12	38,90	7.8

Evidentemente, se observa en las muestras 1 hasta la 8, que operaron por 15 años, una relevante variabilidad de los resultados de la tenacidad de impacto en diferentes puntos de la tubería, a pesar que estuvieron sometidas a las mismas condiciones como presión, tiempo y temperatura, igualmente en las muestras desde la 9 hasta la 12, esto confirma que la condiciones de precipitación y de fragilización son totalmente localizadas,

haciendo muy importante el aporte del presente trabajo, en la predicción de la fragilización basados en ensayos no destructivos, evidentemente aclarando que en la práctica no es factible ni económico, realizar cortes del elemento en evaluación a lo largo de estructura, para realizar ensayos destructivos.

Por otro lado, se realizaron mediciones de dureza Vickers por muestra, resultados en tabla N° 9.

Tabla N°9.-Resultados de la medición de dureza.

Muestra	Dureza Vickers (P=300gr) Promedio	Desviación Estándar en 5 mediciones (Vickers)
1	203	14.0
2	195	5.6
3	205	10.0
4	217	12.2
5	203	9.3
6	209	8.7
7	197	4.5
8	210	6.7
9	207	6.7
10	210	5.5
11	204	5.5
12	218	8.4

Los resultados de la tabla N° 9, muestran los resultados de la medición de dureza Vickers como variable macro, esto considerando que en el campo, es factible su medición con un durómetro portátil. Más adelante en la investigación, se podrá observar la correlación entre la tenacidad de

impacto y la dureza, observando claramente, que a medida crece la dureza, disminuye la tenacidad de impacto, por tanto en más frágil el material.

En el microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-6390, se realizó análisis fractográfico a las zonas de fractura de las probetas Charpy, obteniéndose tipo de fractura frágil (Ver figuras desde la N° 25 a 29) debido a la presencia de facetas de clivaje y agrietamiento secundario. Este aspecto es de interés para la mecánica de la fractura, por cuanto los resultados del ensayo de impacto indican valores promedios sobre los 20 J y ningún valor individual menor o igual a 13 J (Umbral de aceptación y rechazo según Hau *et al* [2]), por lo que indicaría que la tubería estudiada podría seguir operando, sin embargo los niveles de incertidumbres son elevado por cuanto cualitativamente en las fractografías se obtuvo falla frágil con un avanzado nivel de deterioro. Indiscutiblemente que un acero inoxidable degradado metalúrgicamente por fases secundarias, presenta una tenacidad de impacto superior al umbral según Hau *et al* [2], no asegura que no esté en presencia de un material fragilizado, las cuales pueden colocar en riesgo la integridad física y funcional del activo, tal y como se evidencia en las figuras N° 25, 26, 27, 28 y 29, siendo recomendable realizar una nueva valoración. Es destacable que la Muestra 10 que en promedio se obtuvo una tenacidad de impacto de 44.33 J, la fractografía muestra también microgrietas y facetas de clivaje (maclas), lo que manifiesta una situación compleja desde el punto de vista de integridad, por cuanto con resultados de tenacidad de impacto por encima del doble del umbral de referencia, esto direcciona a la necesidad de recalcular dicho umbral para un mayor grado de confiabilidad, la cual debe estar relacionada al cálculo por mecánica de la fractura partiendo de una indicación planar o grieta con el tamaño mínimo aceptable según el código

de fabricación y la correspondiente disminución de la tenacidad del material a causa de la degradación metalúrgica, lo cual permitirá estimar si el equipo podrá o no seguir operando.

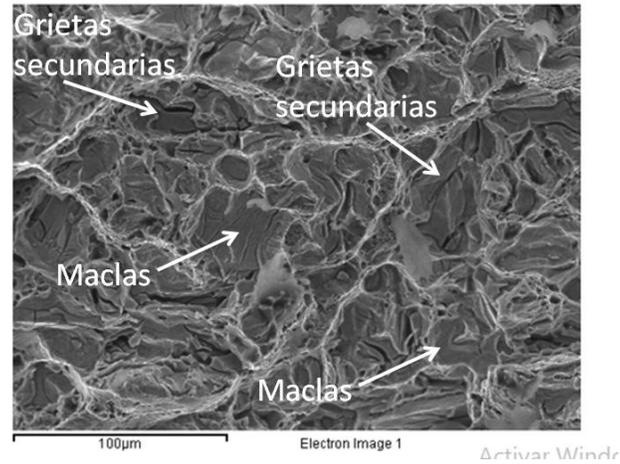


Figura N°25.- Superficie de fractura de la Muestra 1

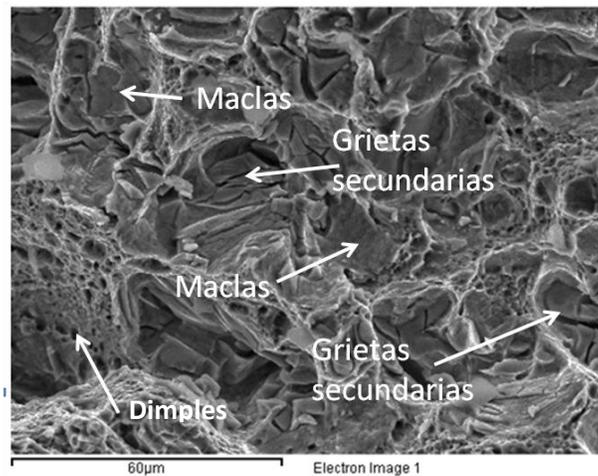


Figura N°26.- Superficie de fractura de la Muestra 4

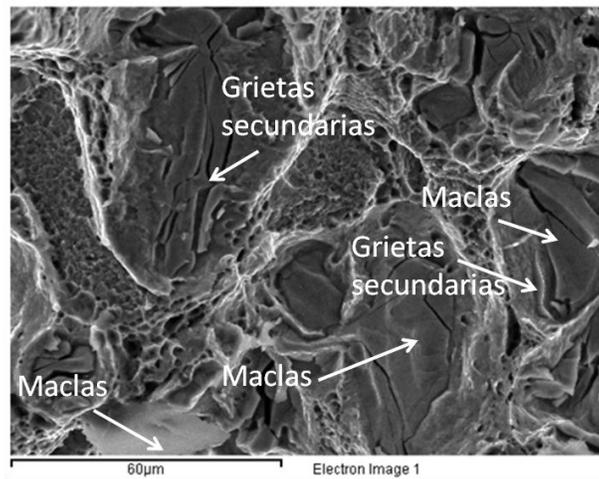


Figura N°27.- Superficie de fractura de la Muestra 7

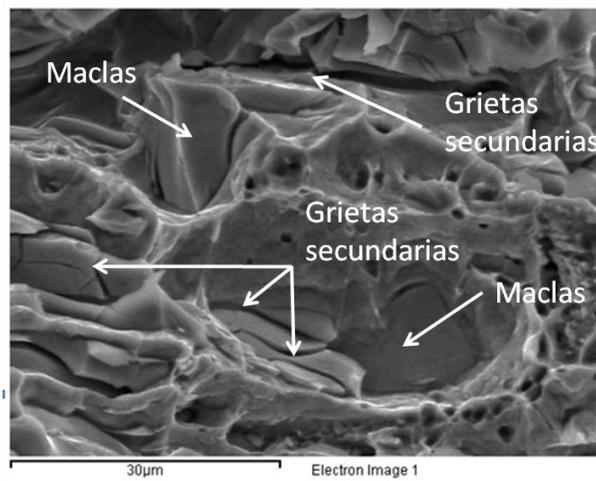


Figura N°28.- Superficie de fractura de la Muestra 8

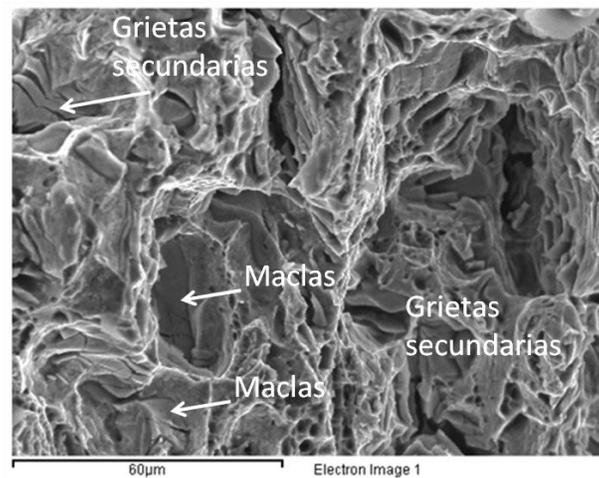


Figura N°29.- Superficie de fractura de la Muestra 10

Cualitativamente en las muestras 4, 7 y 8 (Figuras N° 26, 27 y 28) muestran un nivel mayor de fragilización en vista de una mayor área de facetas de clivaje y agrietamiento secundario con respecto a las muestras 1 y 10 (Figuras N° 25 y 29), lo cual correlacionando con la tenacidad de impacto, el promedio de las tres primeras es de 27.24 J y de las dos últimas de 38.73 J, confirmando lo cualitativamente observado.

El precipitado de fase sigma es un compuesto más duro que la matriz austenita, y su forma de aguja o puntiaguda favorece al plano de fractura, asimismo, en las micrografías se observa un agrupamiento de los precipitados, formando una especie de “rosarios” similar al mecanismo por termofluencia, este aspecto, propicia un interés especial en la investigación, por cuanto la agrupación de precipitados duros, en forma de aguja, que progresivamente se unen, facilita la formación de una grieta y por ende una falla frágil en el sistema. En lo sucesivo, se mostrarán las tomas realizadas en el Microscopio Electrónico de Barrido usando la metodología SEI (Secondary Electron Image), éste provee información sobre la morfología y topografía de la superficie. El contraste es dominado por el efecto del resalte: muchos electrones secundarios pueden salir de la muestra en los resaltes que en las áreas planas donde se incrementa la brillantez, asimismo se utilizó la metodología BES (Back Scattered Electron), la cual provee una interacción de un haz de electrones sobre la muestra que produce una variedad de colisiones elásticas e inelásticas entre electrones y átomos, permitiendo la identificación de fases en el material estudiado, complementando de esta manera el estudio realizado por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).

En la figura N° 30 y 31, se observa una captura aplicando del Microscopio Electrónico de Barrido, dos metodologías diferentes, BES y SEI, en ambas se puede observar la agrupación y alineación de los precipitados, la figura

N° 30 se observa mediante BES, partículas de color blanco, siendo predominante una fase y que posteriormente en las figuras subsiguientes, se observará detalladamente los precipitados.

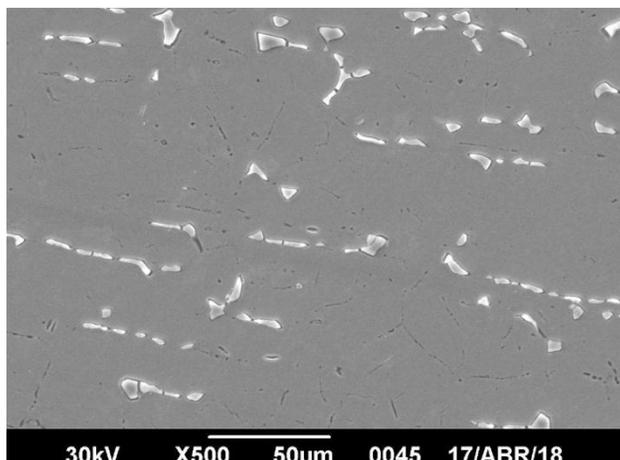


Figura N°30.- Microestructura, 500X, BES, Muestra 1

La figura N° 31, se observa mediante SEI, partículas de color negro, mostrando la topografía de la zona estudiada, resaltando la zona delimitada entre la partícula y de la matriz.

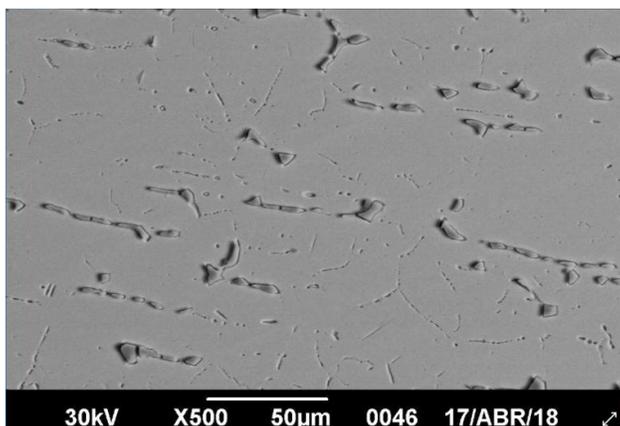


Figura N°31.- Microestructura 500X, SEI, Muestra 1

En la figura N°32, se observa una micrografía a 3500X de una partícula en la Muestra 1, la partícula es alargada, con extremos puntiagudos, y

muestran un claro proceso de alineación. Otro aspecto importante, es que existe preponderancia de una fase de color blanco y existe en menor área, en el límite de la partícula, una fase de color negro, cuya composición se identificará posteriormente en el EDX.

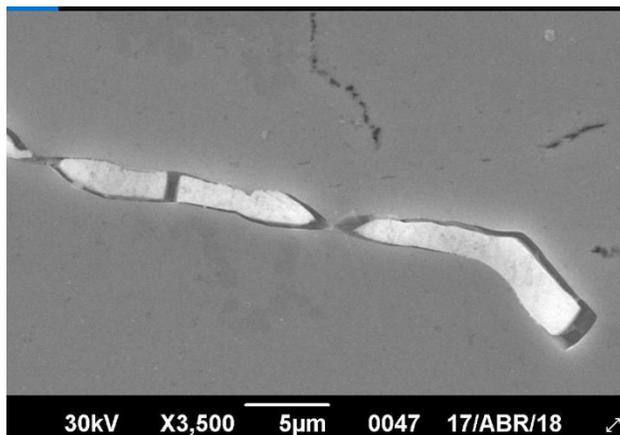


Figura N°32.- Microestructura 3500X, BES, Muestra 1

La alineación de las partículas de forma acicular observadas, en adición con la alta dureza de la partícula, desde el punto de vista de mecánica de la fractura, permite la formación y crecimiento de grietas, afectando la capacidad de absorber energía o la tenacidad al impacto del material, lo que hace el acero inoxidable que en condiciones originales es un material de alta ductilidad, se transforme en un material frágil a causa del mecanismo de precipitación de fase sigma.

En la figura N°33, se muestra otras partículas, esta vez de la Muestra 4, se observa un comportamiento similar a las partículas presentadas de la Muestra 1. Es importante prestar la debida atención a la zona donde se unen las partículas, mostradas de color negro en el BSE.

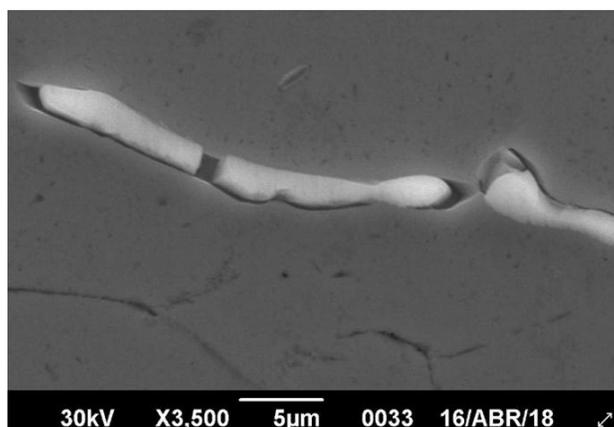


Figura N°33.- Microestructura, 3500X, BES, Muestra 4

En una captura realizada en el estudio de la Muestra 8 (figura N°34), se observó mediante SEI, dos partículas con los extremos puntiagudos, especialmente un filamento, con tendencia a unirse a la partícula vecina, esto nos permite indicar que el comportamiento de la fase oscura, es a unirse, como un proceso similar al conocido en termofluencia como la formación del rosario, este mecanismo observado en el presente estudio nada al trabajo realizado en el microscopio electrónico de barrido en aumentos de 3500x, 7500x y hasta 10000x que permitió identificar este comportamiento, herramienta que en trabajos previos se había limitado a realizar micrografías entre 100x y 500x con la función de cuantificar la cantidad de precipitados en la muestra y EDX para identificar fases.

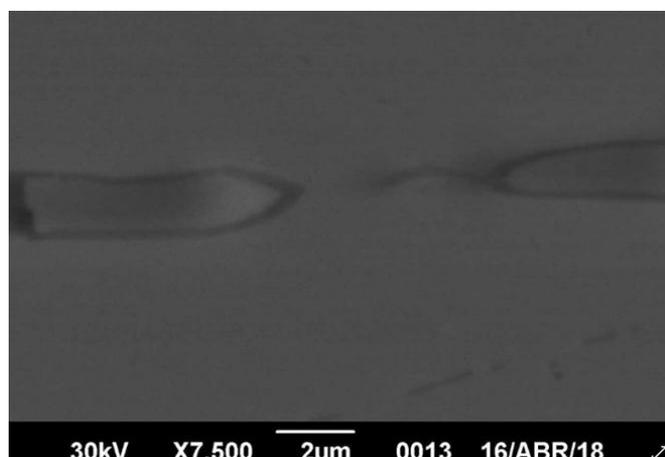


Figura N°34.- Microestructura, 7500X, SEI, Muestra 8

En la figura N° 35, se observa tres partículas de la Muestra 7 a 3500X, estas partículas se unen mediante la formación de la zona oscura con forma puntiaguda, correspondiendo el mismo mecanismo identificado anteriormente. En la figura N° 36, se observa con un acercamiento de 10000X, para una mejor visualización de la unión de ambas zonas.

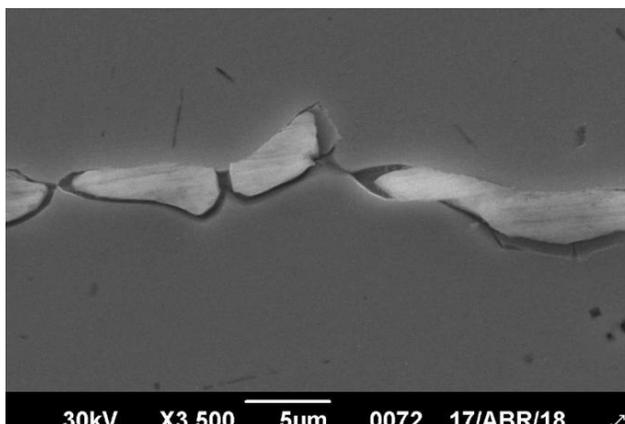


Figura N°35.- Microestructura 3500X, BES, Muestra 7

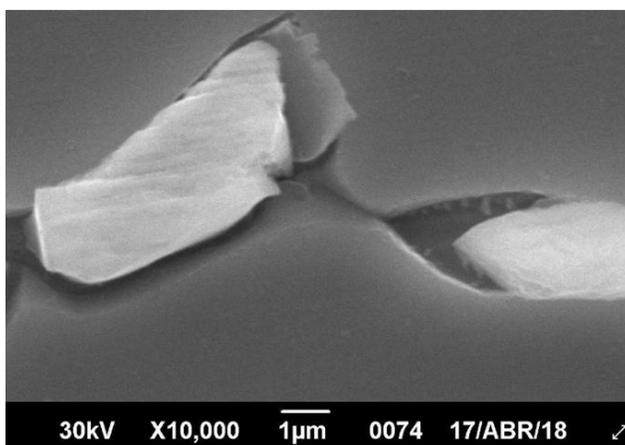


Figura N°36.- Microestructura 10000X, BES, Muestra 7

Para identificar la composición química de la fase clara y oscura, así como la matriz del acero inoxidable 304 H, se realizó espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX). Para realizar una apropiada aproximación de la composición química de las fases, se tomaron 17 partículas, de las cuales cuatro (4) están asociadas a la Muestra 8, tres(3) a la Muestra 7, tres(3) a la Muestra 1, tres(3) a la Muestra 4 y cuatro(4) a la

Muestra 10 y en cada partícula, se midieron entre 10 a 15 puntos, por lo que se analizaron más de 200 puntos distribuidos entre la fase clara, oscura y matriz esto con la finalidad de determinar con mejor precisión los resultados de la composición química, la fase clara es predominante y la fase oscura se ubica en el límite de la partícula. En las figuras N° 37, 38 y 39, se observa a manera de ejemplo, la ubicación de los puntos analizados, asimismo en la tabla N° 10, se detalla los resultados de la composición química de la fase clara y en la tabla N°11, se muestra los resultados de la fase oscura.

Analizando la composición química de la fase clara, detallada en la tabla N°10, la composición corresponde a ferrita, que presenta mayor cantidad de Fe y menos cantidad de Cr que la fase oscura ubicada en los límites de la partícula, siendo ésta correspondiente a la fase Sigma. Villalobos *et al* [42], describe el cambio microestructural en un acero inoxidable dúplex SAF 2507 producido por ciclos térmicos, en donde se caracterizó la fase ferrítica, la fase austenítica y la fase Sigma, presentando un análisis por BSE y EDX, logrando determinar la composición química de la ferrita y de la fase Sigma, siendo similares a los resultados del presente trabajo. Estos resultados eran de esperarse considerando el acero inoxidable AISI 304 H por tener un alto Cromo equivalente ($C_{req}/N_{req} > 2$), la ferrita (δ) es estable en la austenita (γ), propicia la transformación de la austenita (γ) a ferrita (δ) a bajas temperaturas, seguidamente la ferrita se transforma a fase sigma (σ), claramente se observa como la fase sigma se ubica en la intercara entre la austenita (γ) y la ferrita (δ). En otro orden de ideas, en la tabla N°12, se muestra composición química de la matriz, resultando lo esperado con la composición típica 18 Cr-8Ni, para la matriz austenítica correspondiente a un acero AISI 304 H.

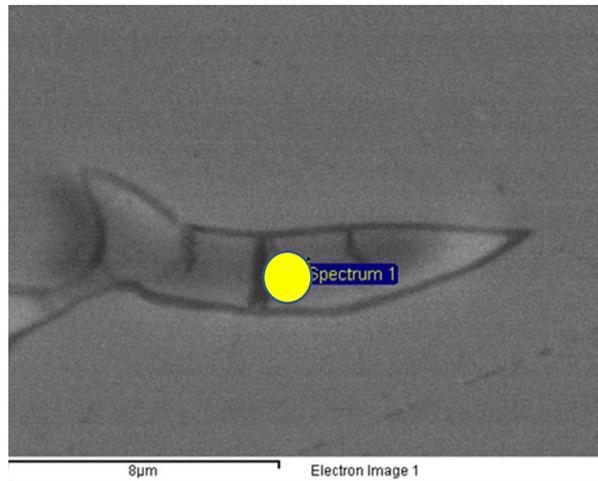


Figura N°37.- EDX, Fase Clara-Ferrita, Muestra 8

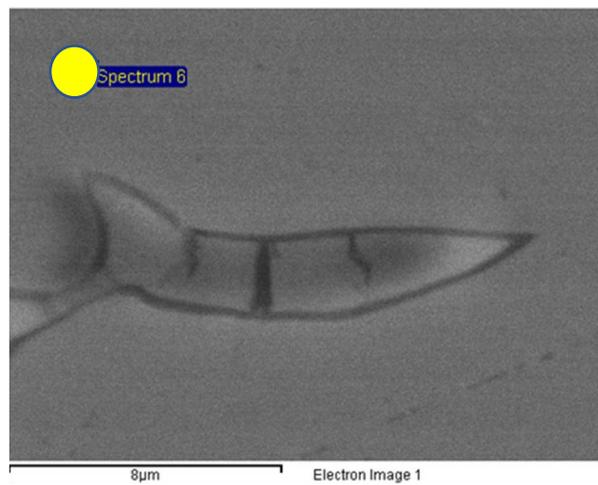


Figura N°38.- EDX, Matriz-Austenita, Muestra 8

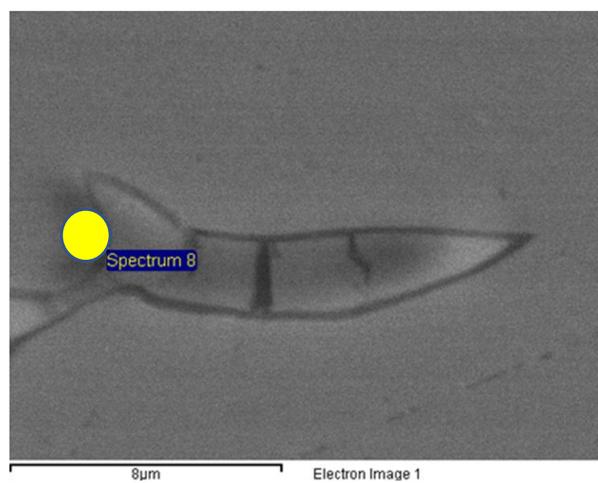


Figura N°39.- EDX, Zona Oscura-Fase Sigma, Muestra 8

Tabla N° 10.- Composición química de la zona clara-Fase Ferrita

Elemento	PROMEDIO (%)
Cr	24.09
Fe	69.23
Ni	5.38
Mo	1.30

Tabla N° 11.- Composición química de la zona oscura-Fase Sigma

Elemento	PROMEDIO (%)
Cr	26.56
Fe	66.59
Ni	5.81
Mo	1.03

Tabla N° 12.- Composición química de la matriz austenita

Elemento	PROMEDIO (%)
Cr	18.16
Fe	71.13
Ni	8.38
Mo	0.28

La figura N° 40, muestra el comportamiento del Fe a lo largo de la partícula, la cual es máxima en la matriz austenita con 71.13%, disminuye en la ferrita hasta 69.23% hasta alcanzar 66.59% en la fase sigma. Igualmente, el comportamiento del Cr, se muestra en la figura N° 41, siendo máxima en la fase sigma con 26.56%, disminuye en la ferrita a 24.06% y es mínima en la matriz austenita con 18.16%. El balance CrFe de la ferrita (93.32%) es prácticamente igual al de la Fase Sigma (93.15

%), lo que indica que en la transformación de la ferrita a Fase Sigma, la ferrita se enriquece del Cr para la formación definitiva de la fase Sigma.

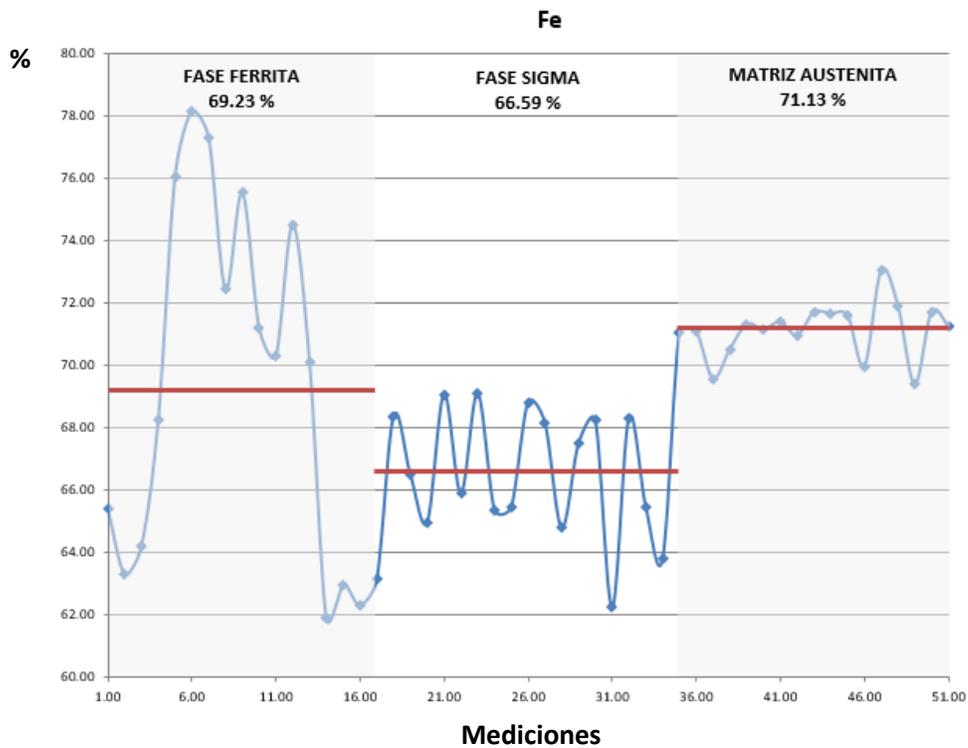


Figura N°40.- Comportamiento del Fe Fase Ferrita, Fase Sigma, Matriz Austenita

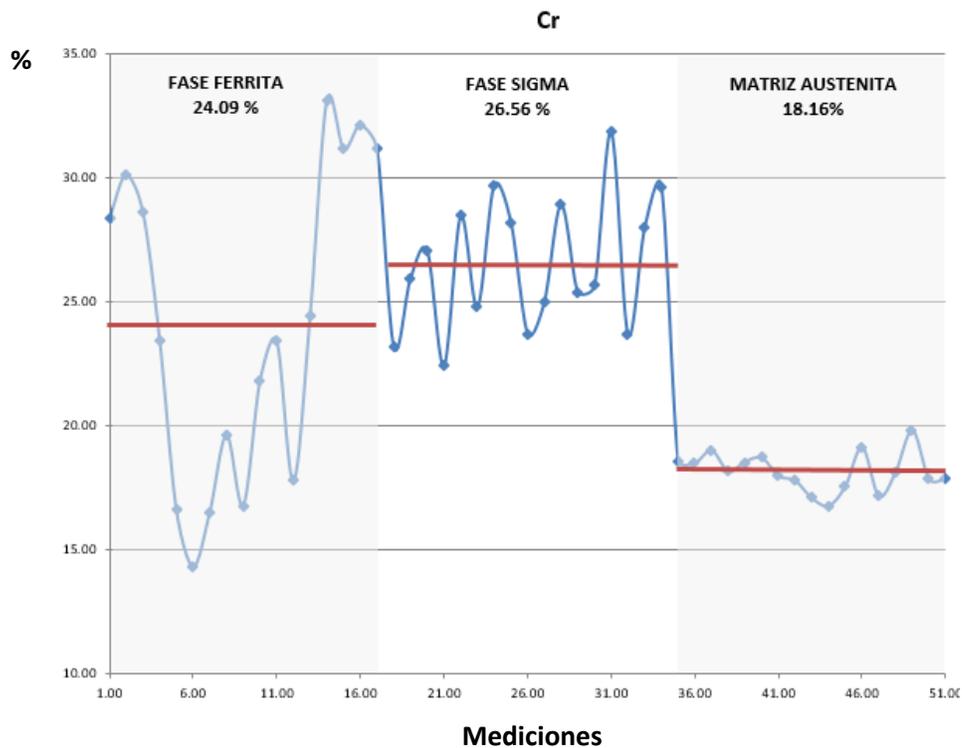


Figura N°41.- Comportamiento del Cr- Fase Ferrita, Fase Sigma, Matriz Austenita

En la figura N° 42 y N°43, se observa el comportamiento del Níquel y del Molibdeno, resaltando que el Molibdeno tanto de la ferrita como de la fase sigma, presentan valores similares (1,3 vs 1.03 %), al igual que el Níquel (5.38 vs 5.82 %), los cuales permanecen prácticamente invariantes en el proceso de transformación de la fase ferrita (δ) a fase sigma (σ). En el proceso de identificación de fases, se descartó la presencia de fase Chi (χ), debido a que en las Técnica BES solo se observaron dos fases (ferrita/Sigma), y la fase Chi (χ), se reconoce por ser una fase rica en Molibdeno, cantidad muy superior a la determinada en la fase Sigma del presente trabajo.

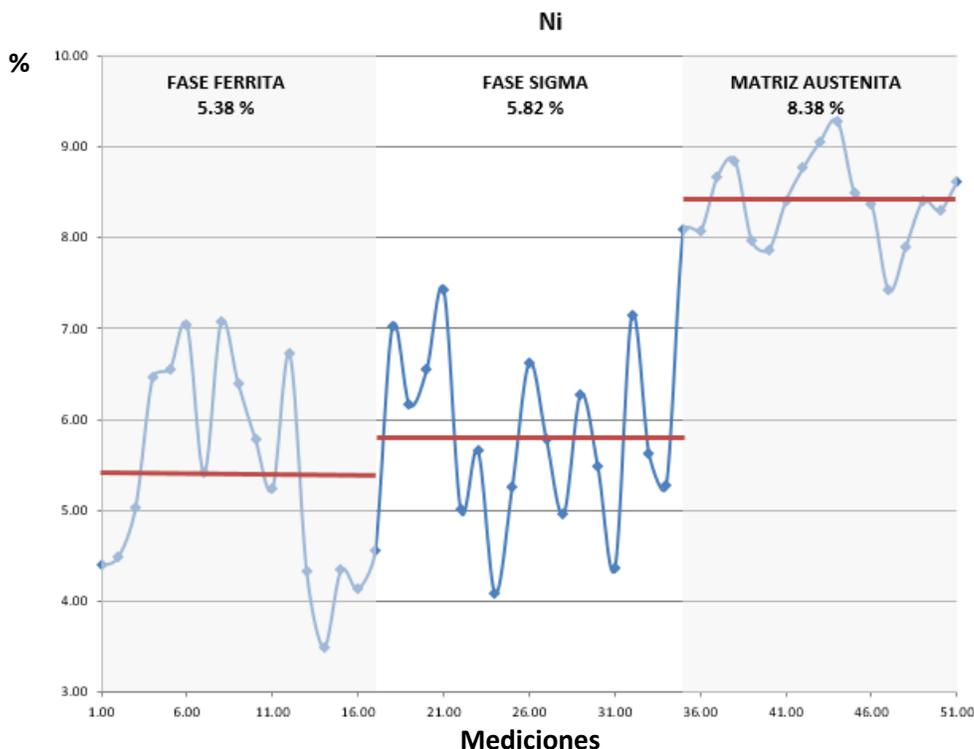


Figura N°42.- Comportamiento del Ni- Zona Clara, Zona Oscura, Matriz

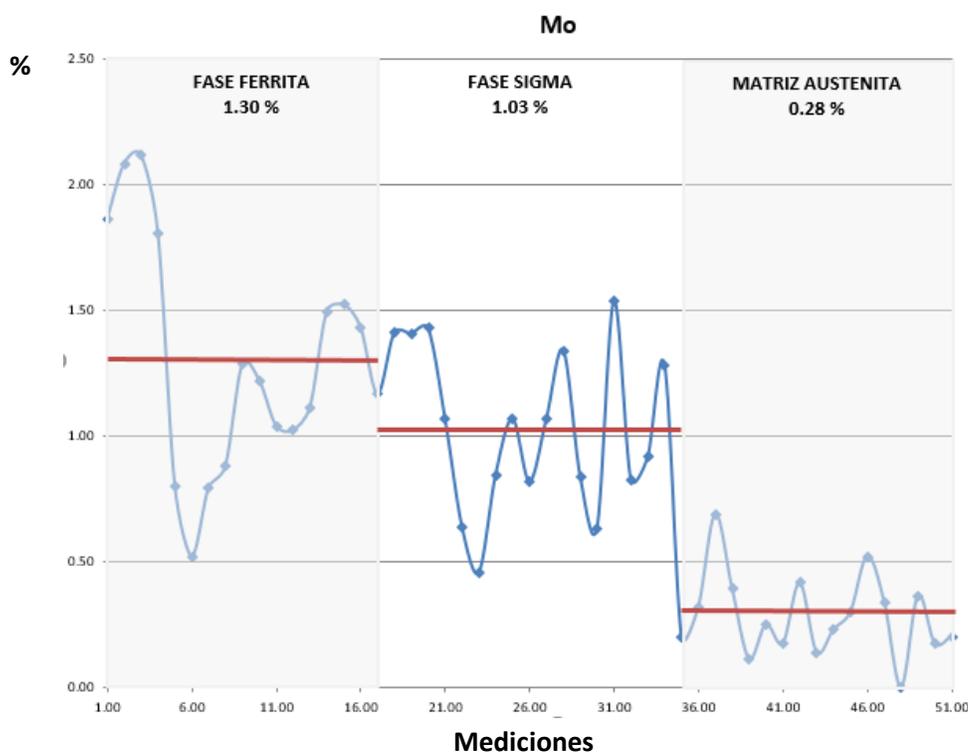


Figura N°43.- Comportamiento del Mo- Zona Clara, Zona Oscura, Matriz

III.2.- Desarrollo de modelo de fragilización del acero inoxidable por la formación de fases secundarias

Para el desarrollo del modelo, en una etapa inicial, se relacionó cada una de las variables macroscópicas y microscópicas que según el fenómeno de aparición y alargamiento de las partículas, interconexión entre estas y el macroendurecimiento del material debido a las partículas de fase sigma, con la tenacidad de impacto, esto debido a que la tenacidad de impacto es considerada como la variable que mide la capacidad de absorber energía y por ende estima cuan frágil está el material estudiado. Por otro lado, se resalta la definición propuesta en el presente trabajo en la factor de forma del precipitado, como elemento esencial para el entendimiento del fenómeno y de su impacto en la fragilización del acero.

III.2.1.- Cantidad Precipitación Volumétrica de la fase sigma

La precipitación volumétrica de la fase sigma, es estimada como la mejor aproximación posible de la medición del área de cantidad de precipitados entre la cara externa como la cara interna del acero, esto debido a que para el desarrollo del presente trabajo, se tomaron muestras que permitió evaluar ambas caras, sin embargo en condiciones prácticas, usualmente, se tiene acceso a la cara externa del elemento en estudio, la cual es tomada realizando réplicas metalográficas para posteriormente cuantificar dicha cantidad en un analizador de imágenes.

En el caso se presentará solo la cantidad de las partículas de fase sigma, sin considerar el aspecto de la forma, la cual se analiza posteriormente, a manera de ejemplo, la cantidad de precipitación de fase sigma de las muestras 8 y 10 son con 6.07 y 5,5 % respectivamente, cantidad que puede considerarse parecida, pero la morfología de precipitados correspondiente a cada muestra es completamente diferente, indicando lo extremadamente localizado que corresponde a este fenómeno, discutido previamente en este trabajo.

La figura N°44 muestra el comportamiento de cantidad de precipitación de fase Sigma determinada en la cara externa de la tubería con respecto a la tenacidad de impacto, se observa una clara disminución de la tenacidad de impacto respecto al crecimiento de la fase Sigma, este comportamiento tiene su base en que a medida que crece la cantidad de precipitados, existe un macroendurecimiento del material. A manera de referencia, se realizó medición de microdureza a la partícula de fase sigma, obteniéndose un valor promedio de 269.4 HV, comparado con la media de la dureza de la matriz 206,5 HV, indica una diferencia de 62.9 HV, lo cual

demuestra el proceso de endurecimiento con el crecimiento de cantidad de esta partícula.

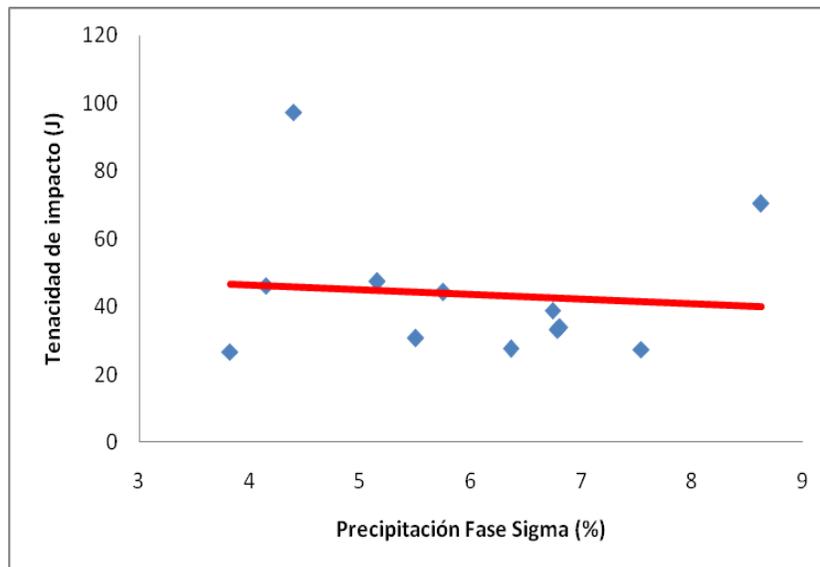


Figura N° 44.-Cantidad de precipitación de fase Sigma en la cara externa de la tubería respecto a la Tenacidad de Impacto.

III.2.2.- Factor de Forma del Precipitado de fase Sigma

Para el análisis de la forma del precipitado, se consideró la medición del largo y área de la partícula, originado por las diferencias detectadas en la forma del precipitado en las diferentes micrografías con el microscopio óptico y los hallazgos obtenidos del estudio mediante la microscopía electrónica de barrido a lo largo de la tubería. A manera de ejemplo, la muestra 8 presenta los precipitados más alargados de las 12 zonas estudiadas, y la muestra 2 presenta los precipitados menos alargados, cerca de ser equiaxiales (ancho y largo iguales), por lo que, estimando una relación entre ellas, el precipitado de la muestra 8 es 5,64 veces más largo que el precipitado de la muestra 2, siendo esta variable de profundo interés

en el estudio, por cuanto su morfología acicular es muy parecida a una indicación planar o grieta que propicia posteriormente un aspecto fundamente en el desarrollo del modelo, por otro lado el ancho de la partícula tiene un interés adicional por cuanto el proceso de alargamiento previamente detectado en el desarrollo de los experimentos de microscopia, puede conllevar a un adelgazamiento de la partícula, razón por el cual, a manera cuantitativa, se determinó el ancho de la misma, basado en la ecuación 3:

$$A = \text{Área} / L \quad (8)$$

Donde:

A: Ancho calculado de partícula (μm)

Área: Área promedio de partícula (μm^2)

L: Largo promedio de partícula (μm)

Asimismo, si se divide ancho calculado entre el largo de la partícula, se determina el factor de forma (FF) de precipitado, el cual es esencial para analizar de manera eficiente el alargamiento y adelgazamiento de la partícula permitiendo observar de manera sencilla la morfología del precipitado:

$$FF = A / L \quad (9)$$

Donde:

FF: Factor de forma de precipitado (Adimensional)

A: Ancho calculado de partícula (μm)

L: Largo promedio de partícula (μm)

En la tabla N°13, se puede observar los resultados del cálculo tanto del ancho de partícula como el factor de forma del precipitado:

Tabla N°13.-Ancho de partícula y factor de forma del precipitado de fase Sigma.

Muestra	Largo(μm)	Ancho(μm)	Factor de Forma
1	15,46	7,61	0,49
2	6,08	4,70	0,77
3	15,60	8,82	0,57
4	21,77	2,52	0,11
5	17,68	7,64	0,43
6	26,67	4,41	0,17
7	18,63	4,21	0,23
8	34,32	3,50	0,10
9	16,33	7,57	0,46
10	16,84	10,80	0,64
11	17,39	6,88	0,40
12	9,48	5,37	0,57

El factor de forma (FF) indica un alargamiento excesivo en las muestras 4, 6 y 8, siendo más crítica en la ubicación de la muestra 8, por ser el valor más pequeño, donde el ancho de partícula es 0,1 veces el largo, y extrayendo estas tres muestras, el promedio del factor de forma de las restantes 9, es de aproximadamente 0,5, por lo que en general, el largo es el doble que el ancho de la partícula para el componente en estudio. La variación obtenida de la cantidad y forma del precipitado de fase Sigma, está relacionada a los cambios producto de los ciclos térmicos y esfuerzos localizados, propio de los sistemas operativo a escala industrial, tal y como lo indicó Parrens *et al* [40], el enfriamiento puede generar esfuerzos localizados y por ende dislocaciones que propician la nucleación de fase

sigma, validado en el presente estudio de la tubería, la cual tiene un perfil propio de esfuerzos en función a su forma y flexibilidad, que en conjunto con los ciclos térmicos, se demuestra el porqué de cantidad y forma de precipitado diferentes, lo cual también confirma lo estudiado por Calmunger *et al* [7] que indicó que estas condiciones son absolutamente locales. La tubería del presente estudio, operó una sección por 13 años y otra por 15 años, específicamente desde el año 2001 y 2003, desde ese periodo a la fecha de su reemplazo (2016), la planta de Craqueo Catalítico tuvo 3 paradas para mantenimiento mayor y un promedio de 12 paradas menores por año, por lo que aproximadamente la tubería estuvo sometida entre 159 a 183 ciclos térmicos.

En la figura N°45, se muestra que el alargamiento de la partícula de fase sigma presenta un notable comportamiento a la disminución de la tenacidad de impacto, esto puede estar asociado a que la partícula al ser alargada y muy delgada facilita el plano de la fractura y el crecimiento de microgrietas desde el punto de vista de la mecánica de la fractura.

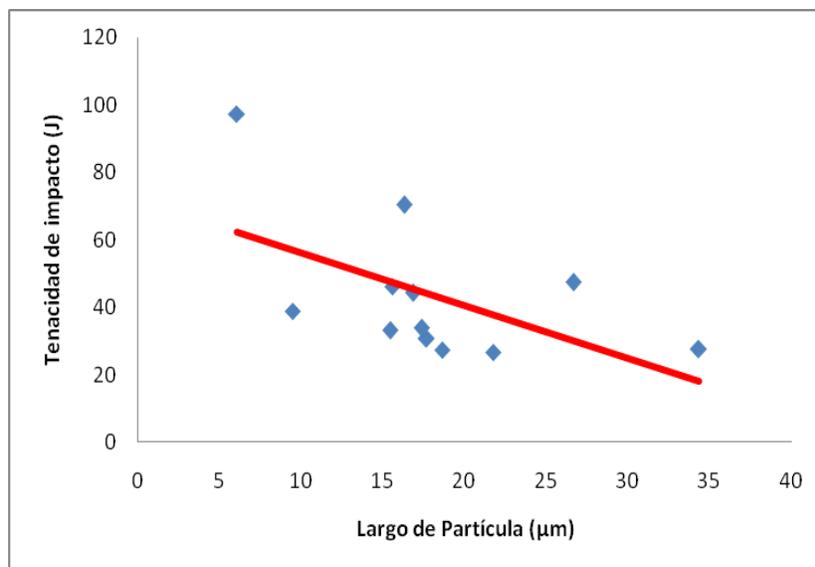


Figura N° 45.-Tenacidad de impacto en función del largo de la partícula de fase Sigma.

El comportamiento del factor de forma se muestra en la figura N°46, a medida que la relación ancho y largo sea menor, la tenacidad de impacto será menor, es decir para partículas que sean alargadas y delgadas, se tienen un comportamiento a la disminución de la energía absorbida.

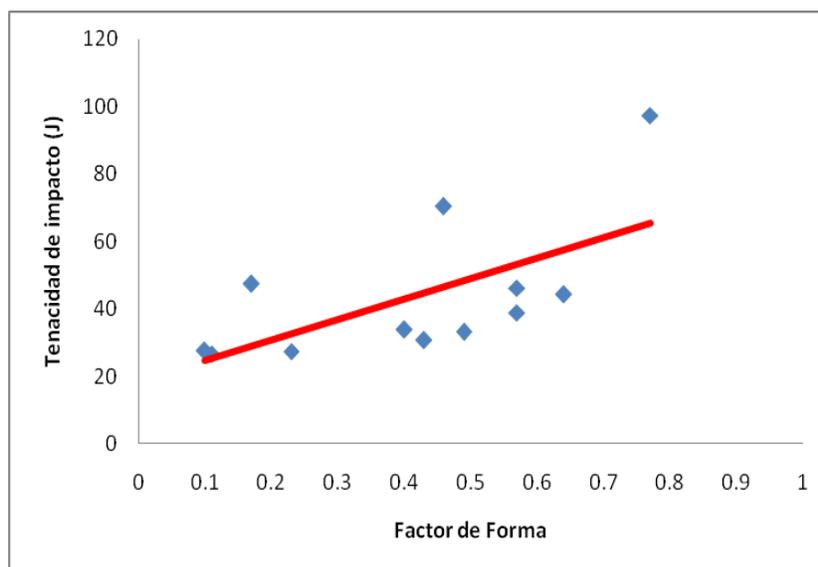


Figura N° 46.-Tenacidad de Impacto en función al factor de forma la partícula de fase Sigma.

Analizando los resultados obtenidos de la tenacidad de impacto, el menor valor de una probeta de los ensayos Charpy fue de 24,6 J en la muestra 7 y el promedio más bajo se determinó en la muestra 4. El umbral de reemplazo es 20 J para un juego de 3 probetas, estando el valor de las muestras 4, 7 y 8 entre los valores cercanos al umbral, de manera que los resultados indican que la tubería podría seguir operando, sin embargo la tubería presentó una falla en servicio detectada en zona cercana a la muestra 8 (agrietamiento del 80% de su diámetro, mostrado en el ensayo de líquidos penetrantes realizado en dicha zona-ver figura N°47), ésta no presentó el punto de mayor precipitación de fase Sigma, pero sí presentó el factor de forma más bajo, es decir la partícula más larga y delgada de

todo el estudio, que en adición a su agrupación, indica que la forma de la partícula y su agrupación impacta altamente en la disminución de la tenacidad de impacto.



Figura N° 47.-Resultado de ensayo de líquidos penetrantes en tubería.

III.2.3.- Dureza

En cuanto a la dureza, tal y como se presentó previamente en el desarrollo de los experimentos, se realizó medición de microdureza (Carga de 300 gf) en el material, la cual puede considerarse como una variable macro, esto considerando su factibilidad de ejecución de realizarlo en campo, por cuanto la estimación de dureza del precipitado y de la matriz en escala microscópicas pueden realizarse en el laboratorio. El mayor valor de dureza puntual obtenido fue de 231 HV en la muestra 4 y en promedio se obtuvo 206,5 HV, es de recordar que se cuantificó la dureza del precipitado de fase sigma, el cual de 269.4 HV, lo cual a medida que volumétricamente exista una mayor cantidad de precipitación en el material, se obtendrá un mayor endurecimiento macroscópico. En la figura N°48, se puede observar los resultados de dureza y su comportamiento

respecto a la tenacidad de impacto, se evidencia un comportamiento a la disminución de la energía absorbida a medida que crece la dureza.

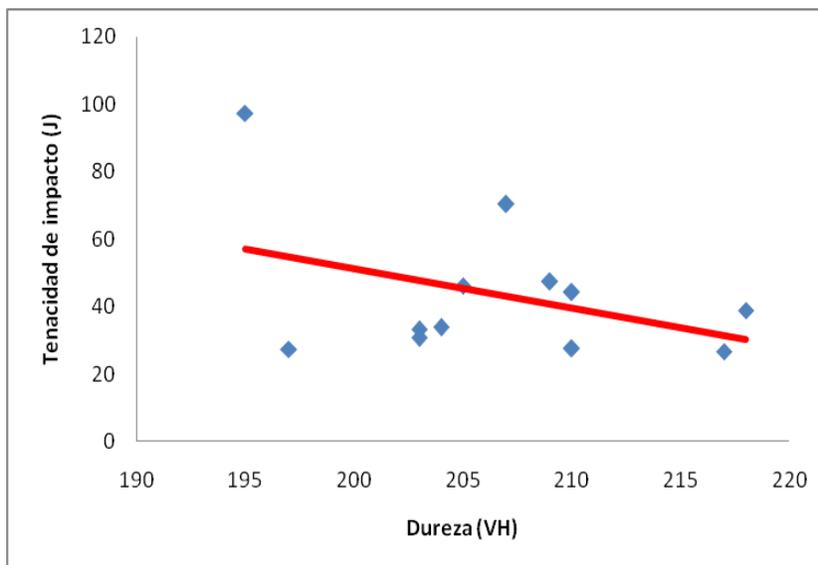


Figura N° 48.-Tenacidad de impacto en función de la dureza Vickers.

III.2.4.- Obtención del modelo de fragilización del acero inoxidable por la formación de fases secundarias

Vahid *et al* [19] indicaron que la morfología del precipitado podría cambiar en función de la temperatura de envejecimiento, con adelgazamientos hasta del 80% (forma de bloque) que propicia agrietamiento. Indiscutiblemente, la diferencia en la cantidad, forma y agrupación del precipitado propicia una propagación de la fractura distinta a lo largo de la tubería estudiada y por ende una tenacidad de impacto variable, aun cuando el área o porcentaje del precipitado podrían ser parecidos. Entonces, en función al análisis de los resultados de la experimentación, se plantea que la tenacidad de impacto, el cual es la medición global para determinar el grado de fragilización del acero, depende de: cantidad de precipitación de fase Sigma, relación de ancho y largo del precipitado

planteado como factor de forma y la dureza del material, resumiéndose en lo siguiente:

$$CVN=f(FF,VH,\sigma) \quad (10)$$

Donde:

CVN= Tenacidad de Impacto (J)

FF=Factor de forma

VH= Dureza Vickers (VH)

σ =Cantidad de precipitación de Fase Sigma (%)

Analizado el comportamiento de las variables, siendo la variable dependiente la Tenacidad de Impacto y las variables independientes el Factor de Forma (FF), Dureza (VH), Cantidad de precipitación de fase sigma (σ) y la medición cualitativa de su agrupación, se alcanzó una primera aproximación del modelo:

$$CVN = 133,4535 * \left(\frac{VHo * FF * \sigma}{VHf * Ag} \right)^{0.2398} \quad (11)$$

Donde:

CVN: Tenacidad de Impacto del material degradado (J)

VHo: Dureza Vickers del material nuevo (VH)

VHf: Dureza Vickers del material degradado (VH)

FF: Factor de forma del precipitado de fase Sigma (%)

Ag: Factor que depende de la agrupación del precipitado

σ =Cantidad de precipitación de Fase Sigma (%)

Realizando la validación del modelo, aplicando un análisis de varianza (ANOVA), se calculó el coeficiente de determinación o confiabilidad, $R^2 = 60,6\%$, ahora bien, en vista al bajo nivel de confiabilidad obtenido, se direccionó la obtención del modelo basado en modelos tradicionales de la mecánica de la fractura.

En el año 1920, Griffith estableció la conexión entre la fractura y el tamaño de los defectos en su primer trabajo, aplicando el análisis de tensiones a un agujero elíptico, previamente tratado por Inglis (siete años antes). Griffith utilizó el Primer Principio de Termodinámica para formular la teoría de la fractura, basada en el balance simple de energía. De acuerdo con esta teoría una grieta se hace inestable y se produce la fractura, cuando el cambio de la energía por tensión resulta de un incremento de la grieta es suficiente para superar la energía superficial del material.

Griffith estableció un modelo para materiales muy frágiles como el vidrio o materiales cerámicos, pero no pudo ser aplicado a los metales, ya que el trabajo dependía exclusivamente de la energía superficial del material y ameritada su experimentación.

El nacimiento de la Mecánica de Fractura se debe a un grupo de investigadores del Laboratorio de Investigación Naval de Washington D.C. que estudiaron el problema de la fractura en detalle. En 1950, el Dr. G.R. Irwin lideró este grupo de investigación, que después de estudiar los trabajos previos de Griffith, Inglis y otros, desarrolló un importante trabajo para extender los postulados de Griffith a los metales, incluyendo la disipación de energía local por flujo plástico local.

El modelo presentado por Irwin [43], especialmente aplicado al origen de microgrietas relacionada a la fase carburo en un acero al carbono, aplicando la siguiente ecuación, fungirá como base para el desarrollo del nuevo modelo, fundamentalmente por estudiar el inicio de la fractura desde el microagrietamiento de un precipitado:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{\pi \cdot E \cdot \gamma}{2 \cdot 10^{12} (1 - \nu^2) \cdot \left(\frac{L}{2}\right)}} \quad (3)$$

Donde:

σ_c : Esfuerzo Aplicado donde la grieta se convierte en inestable (MPa)

E: Módulo de elasticidad (Pa)

γ : energía superficial del material (J/m²)

ν : Relación de Poisson

L: Largo del precipitado (m)

Basado en el modelo tradicional de Griffith, el cual considera una grieta pasante de tamaño $2a$ en una placa de grandes dimensiones (infinita), haciendo un símil con el análisis del precipitado de forma acicular, es decir considerando la forma del precipitado como una grieta de longitud $2a$, la dimensión a corresponde a la mitad del largo del precipitado

En vista a la primera aproximación que refleja la importancia de la agrupación de los precipitados, y al análisis realizado por Irwin [43] donde enfatiza que para que exista una fractura frágil en un material policristalino,

esta debe nacer de la interconexión de microagrietamiento intergranular, se captó de la investigación de Davidson [44], el cálculo del r_s , el cual estima la distancia correspondiente al camino libre entre dislocaciones, para este caso en particular, se considerará el ancho de la partícula, por cuanto a medida que este valor es menor, la distancia estimada entre dislocaciones es menor, y permite presenta un valor más crítico.

$$r_s = \frac{2}{3} \cdot A \cdot \frac{(1 - vf)}{f} \quad (4)$$

Donde:

r_s : distancia correspondiente al camino libre entre dislocaciones (m)

A: Ancho de la partícula (m)

vf: Fracción de volumen de la partícula (%)

Calculando la tenacidad del material a la fractura partiendo del esfuerzo crítico calculado y la distancia entre dislocaciones, se tiene la siguiente ecuación:

$$K_{IC} = \sigma_c \sqrt{\pi \cdot r_s} \quad (5)$$

Donde:

K_{IC} : Tenacidad a la fractura del material (MPa.m^{1/2})

σ_c : Esfuerzo Aplicado donde la grieta se convierte en inestable (MPa)

r_s : distancia correspondiente al camino libre entre dislocaciones (m)

Relacionado la tenacidad a la fractura con respecto a la tenacidad de impacto (CVN), mediante la correlación de Rolfe Novak (46) utilizada para aceros:

$$K_{IC}^2 = 5 \cdot \sigma_y^2 \cdot \left[\frac{CVN}{\sigma_y} - 0.05 \right] \quad (6)$$

Donde:

K_{IC} : Tenacidad a la fractura del material (MPa.m^{1/2})

σ_y : Esfuerzo de fluencia (MPa)

CVN: Tenacidad de impacto (J)

Se obtiene el siguiente modelo:

$$CVN = \left[\frac{2 \cdot \pi^2 \cdot E \cdot \gamma \cdot (1 - \nu f)}{15 \cdot 10^{12} \cdot \sigma_y^2 \cdot (1 - \nu^2) \cdot \nu f} \cdot \left(\frac{A}{L} \right) + 0.05 \right] \cdot \sigma_y \quad (11)$$

Como aspecto principal de este modelo, se observa la relación A/L, el cual representa el factor de forma (FF) de la partícula, lo que refleja su indudable efecto en la fragilización en el acero.

Considerando como objetivo del modelo propuesto, se obtenga la tenacidad de impacto basado en ensayos no destructivos, es necesario considerar la relación entre el esfuerzo de fluencia y la dureza Vickers del material, tal y como lo describe Pavlina *et al* [47] en su estudio denominado “Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels”

$$\sigma_y = 2.876 \cdot Hv - 90.7 \quad (7)$$

Donde:

σ_y : Esfuerzo de fluencia (MPa)

HV: Dureza Vickers (HV)

Finalmente, se obtiene el modelo:

$$CVN = \left[\frac{2 \cdot \pi^2 \cdot E \cdot \gamma \cdot (1 - \nu_f) \cdot FF}{15 \cdot 10^{12} \cdot (2.876 \cdot Hv - 90.7)^2 \cdot (1 - \nu^2) \cdot \nu_f} + 0.05 \right] \cdot (2.876 \cdot Hv - 90.7) \quad (12)$$

Donde:

CVN: Tenacidad de impacto (J) variable dependiente que corresponde a la medición global de la capacidad de absorción de energía del material y al grado de fragilización del componente en estudio, la cual debe compararse con el umbral de aceptación y rechazo definido por el código o norma de evaluación.

E: Módulo de Elasticidad (Pa) corresponde a una variable elastoplástica que relaciona el esfuerzo a la tracción con la deformación ingenieril del material en estudio.

γ : Energía superficial del Material (J/m²) corresponde a una variable característica del sólido que relaciona la energía por la unidad de superficie, en otras palabras, corresponde a la energía necesaria para romper los enlaces intermoleculares que se encuentran en la superficie de una material

V: Relación de Poisson corresponde a parámetro característico de cada material que indica la relación entre las deformaciones longitudinales que sufre el material en sentido perpendicular a la fuerza aplicada y las deformaciones longitudinales en dirección de la fuerza aplicada sobre el mismo

HV: Dureza Vickers (HV), variable independiente, corresponde a la medición de Dureza macro en escala Vickers realizada al material del componente en estudio.

FF: Factor de Forma del Precipitado (adimensional), variable independiente, corresponde a la medición de la relación del ancho y el largo de la partícula de fase sigma obtenidas del análisis de los precipitados en la microscopía óptica a las réplicas metalográficas obtenidas del componente en estudio.

vf: Fracción de volumen de partícula (%), variable independiente, corresponde a la medición de la cantidad de área en porcentaje del precipitado en el área estudiada de la micrografía (réplicas metalográficas) mediante un analizador de imágenes como la mejor aproximación a la estimación de la fracción de volumen de la partícula en el material del componente en estudio.

Graficando el modelo con los resultados del proceso de caracterización del material, y considerando el porcentaje de fase sigma lado externo, de manera de reproducir las condiciones de recolección de data basados en ensayos no destructivos, se muestra la siguiente gráfica que muestra tanto el comportamiento real por muestra como el modelado:

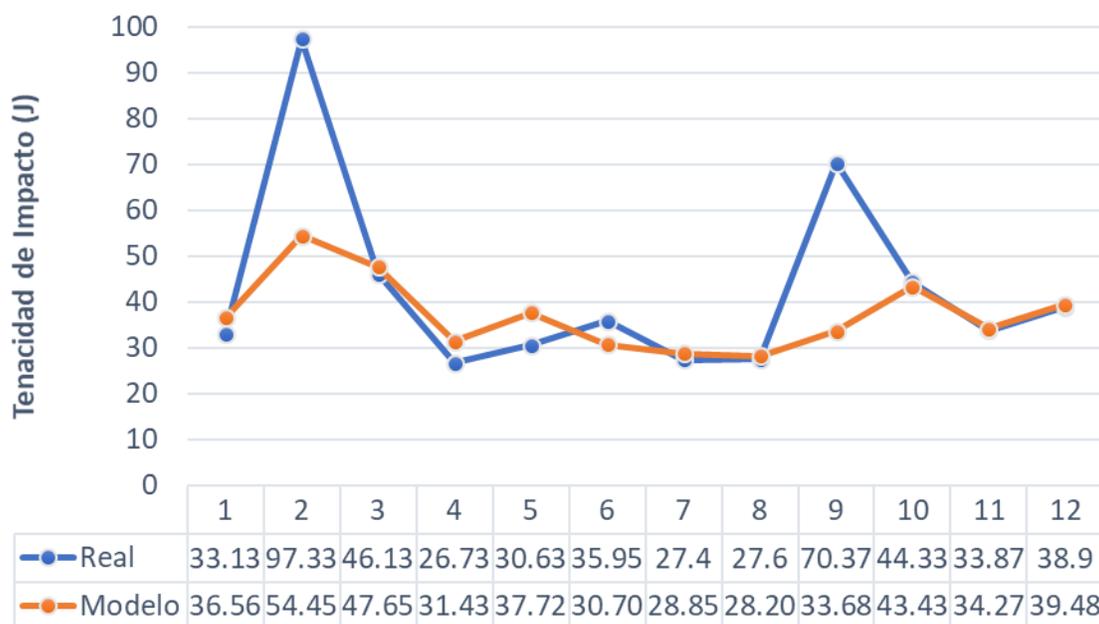


Figura N° 49.-Comparación de la Tenacidad de Impacto real y modelada de muestras de acero inoxidable AISI 304H fragilizadas por la precipitación de la fase Sigma

Realizando la evaluación del modelo basado en la prueba t Student para datos pareados, se obtuvo una media de las diferencias de 5.49 J, una desviación estándar de 16.34 J y una confiabilidad del 86.56%. Las muestras 2 y 9 presentan una importante diferencia (real vs modelada) de 44 y 52 % respectivamente, esto puede estar relacionado a los resultados con gran variación en la precipitación de fase sigma entre la cara externa e interna de la tubería, siendo esto la causa de la diferencia observada entre el resultado del modelo con respecto al real

En vista de estos resultados, se presenta la figura N° 50, la comparación del comportamiento de la tenacidad de impacto real contra el modelado descartando las muestras 2 y 9, seguidamente, se realizó nuevamente la evaluación del modelo basado en la prueba t Student para datos pareados, se obtuvo una media de las diferencias de 1.36 J, una desviación estándar de 3.62 J y una confiabilidad del 88.66%. Con lo anterior, se demuestra que el modelo propuesto representa el fenómeno de fragilización del acero

inoxidable austenítico grado 304 H, el cual se alimenta de ensayos no destructivos utilizados comúnmente en la industria y que seguramente permitirá universalizar esta herramienta para la evaluación de este tipo de casos. Analizando el modelo, es evidente que la tenacidad de impacto está relacionada con el factor de forma del precipitado y la fracción de volumen de la partícula, el cual, para el presente estudio, se considerará el % relacionado al cálculo por área en la superficie estudiada y proyectándola como fracción de volumen, considerando que ésta será evaluada en la práctica mediante réplicas metalográficas y es la mejor aproximación posible a la fracción de volumen.

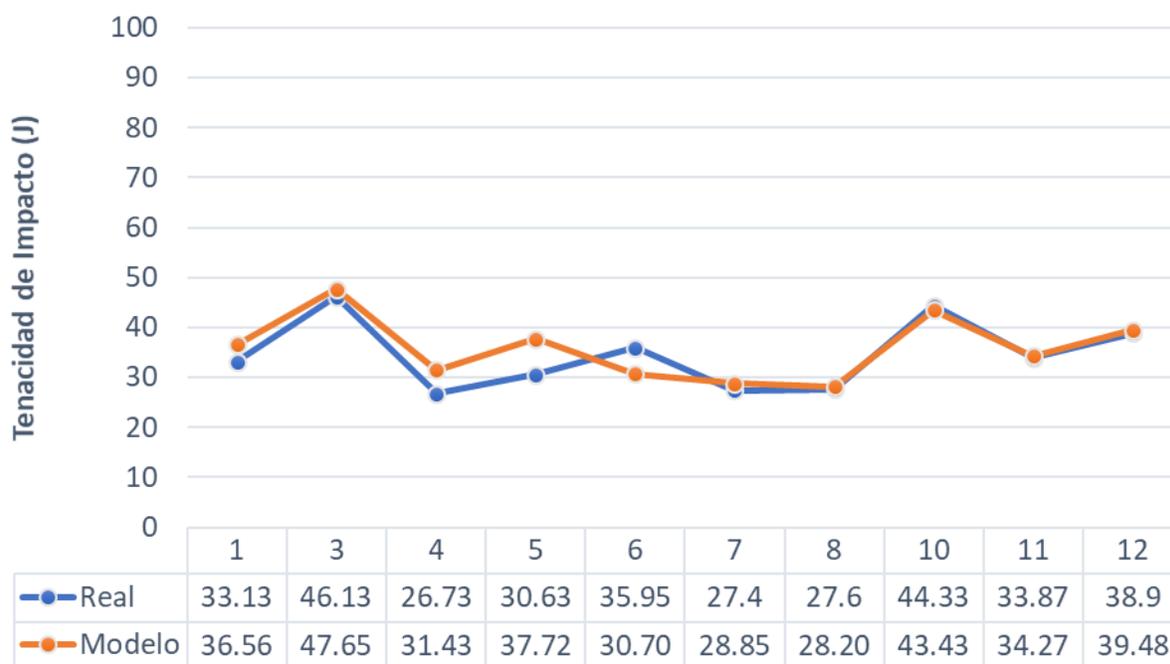


Figura N° 50.-Comparación de la Tenacidad de Impacto Real y Modelada de muestras de acero inoxidable AISI 304H fragilizadas por la precipitación de la fase Sigma descartando muestras 2 y 9.

Partiendo del modelo obtenido, matemáticamente es factible determinar la relación de la tenacidad de impacto respecto a la variación de la fracción de volumen de la fase sigma y el factor de forma, de la siguiente manera:

$$CVN = \left[\frac{2 \cdot \pi^2 \cdot E \cdot \gamma}{15 \cdot 10^{12} \cdot (2.876 \cdot Hv - 90.7)^2 \cdot (1 - v^2)} \cdot \left(\frac{(1 - vf) \cdot FF}{vf} \right) + 0.05 \right] \cdot (2.876 \cdot Hv - 90.7) \quad (13)$$

Por tanto, se establece como el grado de deterioro por fragilización a una variable adimensional, determinada según lo siguiente:

$$GD = \frac{(1 - vf) \cdot FF}{vf} \quad (14)$$

Donde:

GD: Grado de deterioro por fragilización (adimensional)

FF: Factor de Forma del Precipitado (adimensional)

vf: Fracción de volumen de la partícula (%)

El Grado de Deterioro por Fragilización es un nuevo concepto a aplicar en análisis de integridad de equipos y tuberías, lo cual permitirá trazar el comportamiento de la tenacidad de impacto en función de las variables microscópicas como el factor de forma del precipitado y la fracción volumétrica de la partícula, en la figura N° 51, se puede observar el la tenacidad de impacto real y modelada respecto a la variable antes definida como grado de deterioro por fragilización, el cual a medida que su magnitud es menor, más fragilizado está el material.

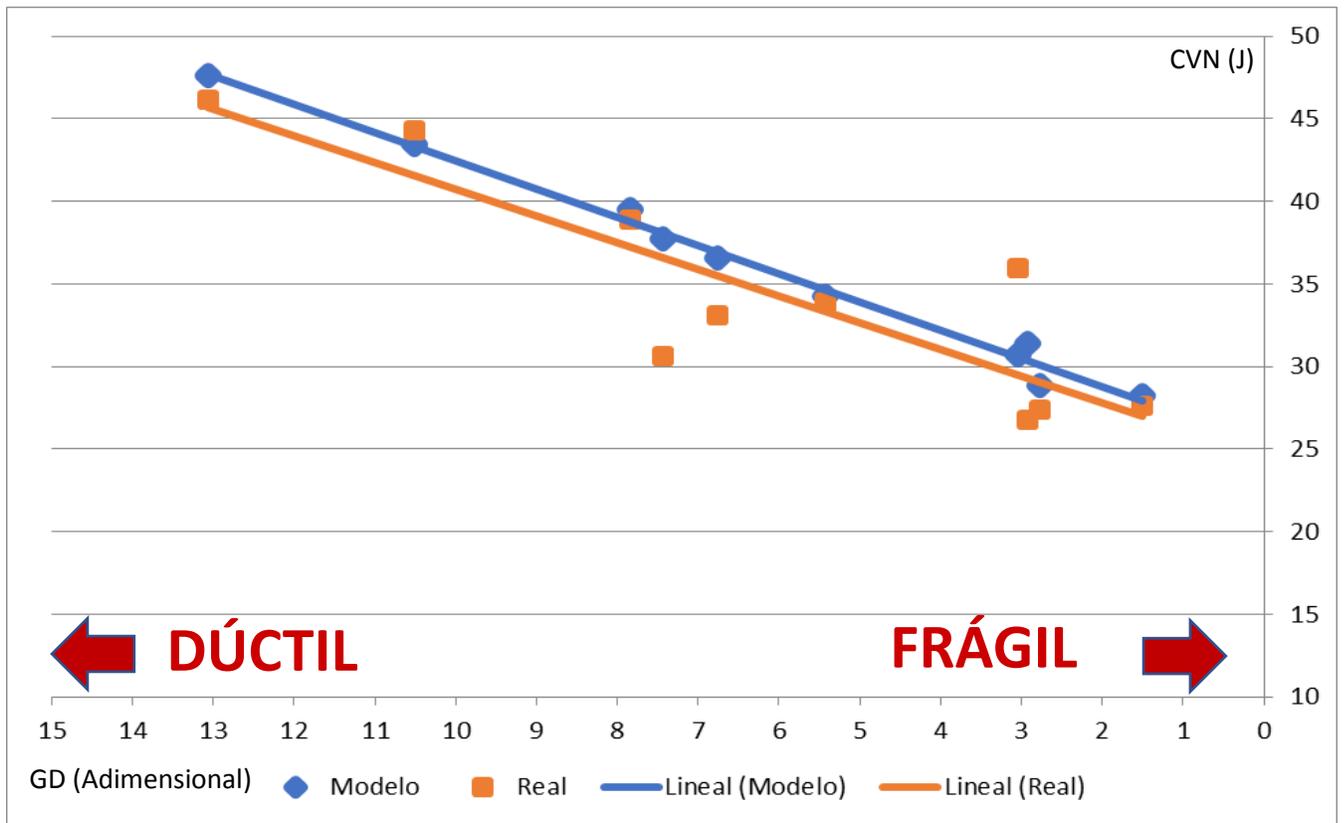


Figura N° 51.- Tenacidad de Impacto con respecto al grado de fragilización del acero inoxidable austenítico 304 H.

CAPÍTULO IV.- APORTES, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

IV.1.- Aportes

-El modelo propuesto basado en la cantidad y forma del precipitado (análisis cuantitativo) y la dureza permite la predicción de la tenacidad del acero basado en ensayos no destructivos aplicados “in situ” a temperatura ambiente, permitiendo hacer un barrido al elemento estudiado y determinar la zona de mayor grado de deterioro por fragilización y comparar con el criterio de aceptación y rechazo.

Por primera vez, es posible calcular el grado de fragilización del acero inoxidable basado en acciones NO INTRUSIVAS según la siguiente metodología:

- 1.-Se valida la composición química del acero.
- 2.-Se realiza réplica metalográfica en la cara externa del componente a evaluar para determinar porcentaje de fase sigma mediante microscopía óptica.
- 3.-Se dimensiona el precipitado para determinar el factor de forma mediante un analizador de imágenes digital.
- 4.-Se realiza medición de dureza Vickers en sitio.
- 5.-Se aplica el modelo propuesto para estimar el grado de fragilización.

-La degradación debido a la precipitación de fase Sigma, es muy local por tanto amerita la evaluación de todo el componente para determinar la zona con mayor deterioro, siendo necesaria la aplicación del modelo propuesto para evitar la toma de muestras por ensayo y error que sirvan de insumo para pruebas destructivas que posiblemente no coincidan con la zona de mayor deterioro o avance de la fragilización. Por lo antes expuesto, la

aplicación de la recomendación de la normativa API 571 en colocar probetas soldadas presenta una gran incertidumbre para la obtención de la condición de fragilización del elemento en estudio.

-La complejidad de la precipitación de la fase sigma en condiciones operacionales no responde exclusivamente a la composición, temperatura y tiempo.

-Se evidenció mecanismo donde las partículas progresivamente se unen y culminan formando una grieta, fragilizando el material, el cual se denomina como Mecanismo de Fragilización del Acero Inoxidable Expuestos a Elevadas Temperaturas. En la figura N° 52, se muestran las micrografías, relacionando el Factor de Forma y tenacidad de impacto, respecto al Grado De Deterioro por Fragilización (GD), el cual fue el insumo para esquematizar el mecanismo como se presenta en figura N° 53.

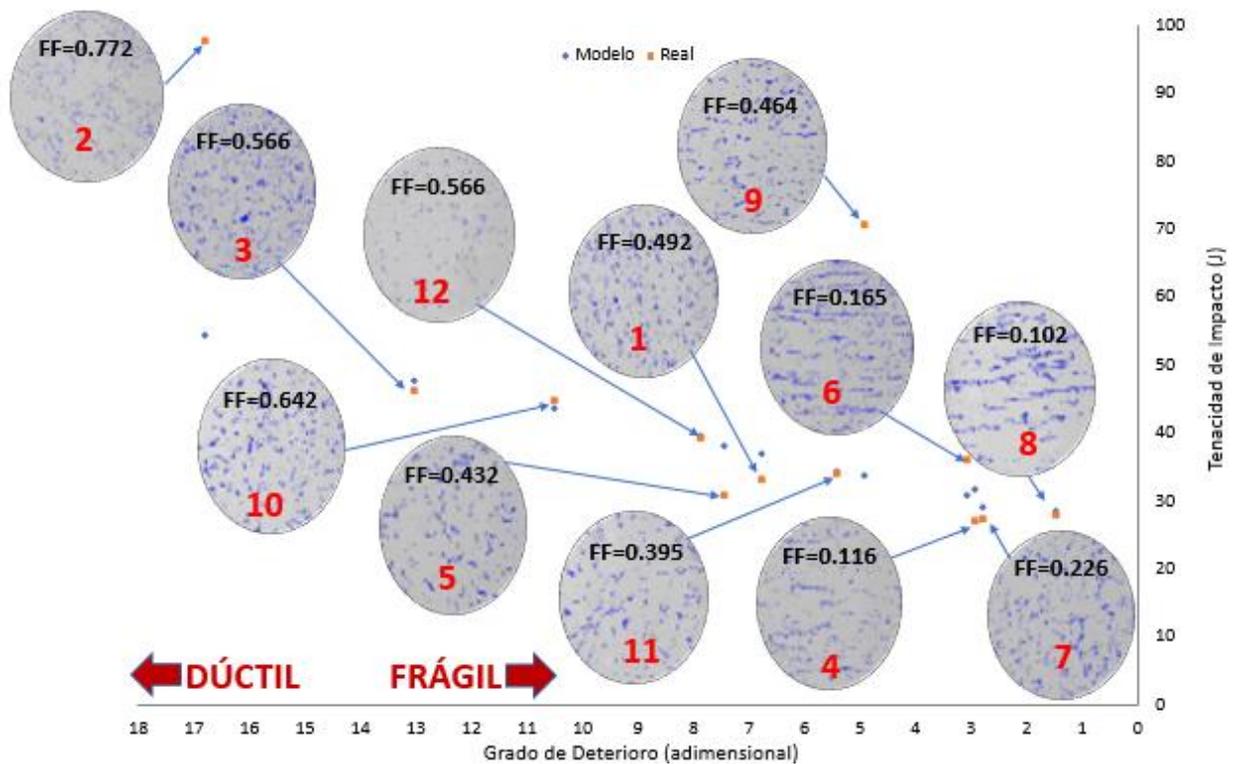


Figura N° 52.- Relación de la microestructura y factor de forma respecto a la tenacidad de impacto real y modelada.

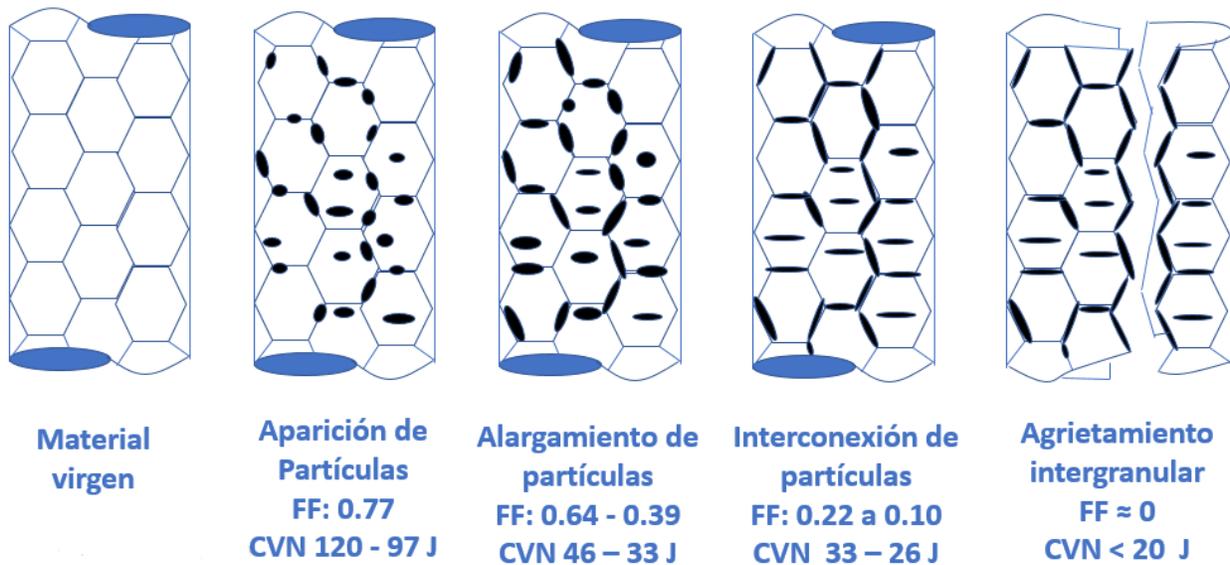


Figura N° 53.- Mecanismo de Fragilización del Acero Inoxidable Expuestos a Elevadas Temperaturas

Para un mejor entendimiento, el Mecanismo de Fragilización de aceros inoxidables expuestos a elevadas temperaturas se expone en 5 fases, según lo siguiente:

Fase I: El acero inoxidable se encuentra en condiciones de material virgen, previo a entrar en servicio a 700 °C.

Fase II: El acero inoxidable entra en condiciones de temperatura de 700°C, inicia la aparición de partículas de fase sigma con un factor de forma entre 1 a 0.77, la tenacidad de impacto se ubica entre 120 a 97 J.

Fase III: Las partículas empiezan a alargarse y adelgazarse hasta que el factor de forma alcanza valores entre 0.64 a 0.39, la tenacidad de impacto se ubica entre 46 a 33 J.

Fase IV: Las partículas se interconectan entre sí, el factor de forma alcanza valores entre 0.22 a 0.1, la tenacidad de impacto se ubica entre 33 a 26 J.

Fase V: Ocurre agrietamiento intergranular hasta alcanzar la fractura frágil, el factor de forma tiende a 0 y la tenacidad de impacto es menor a los 20 J.

IV.2.- Conclusiones

-El modelo propuesto basado en la cantidad, forma del precipitado y la dureza permite predecir la tenacidad de impacto, siendo posible la predicción basada en ensayos no destructivos aplicados "in situ" a temperatura ambiente, con un tiempo de ejecución corto sin implicar acciones intrusivas sobre el elemento en estudio.

-La degradación metalúrgica del acero inoxidable debido a la precipitación de fase Sigma, es muy local, depende de su forma y agrupación, afectando la tenacidad de impacto, en especial cuando tiene forma acicular.

-Los resultados de la tenacidad de impacto están un poco por encima del umbral definido para reemplazo de 20 J por Hau *et al* [2], aun cuando en la fractografía el material presenta zonas de clivaje y agrietamiento secundario, indicando un avanzado grado de fragilización.

-Se evidenció como mecanismo de degradación, las partículas de fase sigma, progresivamente se unen y culminan formando una grieta, fragilizando el material, lo cual se le denominó como Mecanismo de Fragilización de Aceros Inoxidables Expuestos a Elevada Temperatura.

-Los grados de precipitación de fase sigma similares, pueden presentar morfologías de partículas diferentes, siendo más críticos cuando tienen forma acicular, lo que propicia una propagación de la fractura distinta y por ende una tenacidad de impacto variable.

-El factor de forma permite evaluar su configuración eficientemente y suministra al analista, información valiosa para el entendimiento del fenómeno y condición de integridad para el mecanismo de fragilización del AISI 304H en elevada temperatura.

-Se evidenció que la mayor precipitación de la fase sigma ocurre en la cara externa respecto a la interna del elemento estudiado, indicando que la toma de metalografías externamente en el componente a evaluar, permite una buena aproximación para el grado de precipitación de fase sigma.

IV.3.- Recomendaciones

-Realizar barridos de réplicas metalográficas y dureza en sitio en sistemas de aceros inoxidable austeníticos sometidos a elevadas temperaturas, en procesos de Paradas de Plantas para evaluar su fragilización y determinar las zonas para realizar análisis de condición.

-Realizar investigaciones tendentes a redefinir el umbral de reemplazo debido a la disminución de la tenacidad del acero inoxidable, donde se disponga un límite más seguro para las operaciones de sistemas críticos.

-Generar modelos de aceros inoxidable sometidos a condiciones de elevada temperatura en conjunto con otros procesos corrosivos, como es el caso de la malla hexagonal para la colocación de refractario anti erosivo.

-Generar modelos que relacionen la fragilización del acero inoxidable austenítico con la temperatura Curie de la fase sigma.

V.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] API 571, Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. American Petroleum Institute, Segunda Edición, 2011, pp. 19-27.
- [2] Hau, Jorge; Seijas, Antonio. Sigma Phase Embrittlement of stainless steel in FCC Service. NACE 61st Annual Conference & Exposition, 2006, Nace N° 6578, pp. 2-10.
- [3] INT-8919, Evaluación integral de la falla ocurrida en la línea de gases de combustión del sistema de tope del regenerador de PDVSA catalizador de la Unidad de FCC de la refinería. PDVSA INTEVEP, 2001, pp. 30-74.
- [4] Lo, K.H; Shek, C.H; Lai, J.K.L. Recent developments in stainless steels. Materials Science and Engineering R. Edición 65, 2009, pp.39-104.
- [5] Sasikala, G; Ray, S.K; Mannan, S.L, Kinetics of transformation of delta ferrite during creep in a type 316(N) stainless steel weld metal. Materials Science and Engineering, Volumen 359, 2003, pp. 86-90.
- [6] Chih-Chun H., Weite W. "Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels". International Scholarly Research Network, ISRN Metallurgy, Volume 2012, DOI:10.5402/2012/732471.
- [7] Calmunger M., Chai G., Johansson S., Moverare J. Influence of high temperature ageing on the toughness of advanced heat resistant materials. 13th Internacional Conference on Fracture. 2013. Beijing, China.
- [8] Acevedo. F; Saénz, L. Modelo del comportamiento mecánico de un acero inoxidable 304H expuesto a elevada temperatura. Revista Ingeniería UC, Volumen 25, No 3, Diciembre, 2018, pp 396–402

- [9] Sourmail T. Precipitación en aceros inoxidable. Universidad de Cambridge, 2002, pp 2-37.
- [10] Minami Y., Kimura H., Ihara Y. "Microstructural Changes in Austenitic Stainless Steels during Long-Term Aging. Meter.Sci.Tech, 1986. DOI: 10.1179/026708386790219697
- [11] Abe F., Arki H., y Noda T., "Discontinuous precipitation of σ -phase during recrystallization in cold rolled Fe-10Cr-30Mn austenite," Materials Sciences and Technology, vol. 4, 1988. DOI:10.1179/mst.1988.4.10.885
- [12] ASTM E 23, Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials, American Society for Testing and Materials, 2014.
- [13] ASTM E 407-07, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, American Society for Testing and Materials, 2011.
- [14] ASTM E 384, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, American Society for Testing and Materials, 2014.
- [15] <http://www.outokumpu.com> [Consulta: 15 marzo 2016]
- [16] ASTM A312, Standard Specification for seamless and welded austenitic stainless steel pipes, ASTM, 2002.
- [17] Saézn L.; Fundamentos Creep Fatiga, Publicaciones Científicas. Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, 2017.
- [18] API 579, Fitness for services, American Petroleum Institute, Segunda Edición, 2007, pp. 2-39.
- [19] Hosseini V, Karlsson L, Wessman S, Fuertes N, Effect of sigma phase morphology on the degradation of properties in a Super Duplex Stainless Steel. Materials. MDPI, 2018, 11, 993. Doi: 10.3390/ma11060933.

[20] Wang Y, Sun H, Li N, Xiong Y, Jing H. Effect of sigma phase precipitation on the pitting corrosion mechanism of dúplex stainless steel. *International Journal of Electrochemical*, 2018, pp 9868-9887, doi:10.20964/2018.10.38.

[21] Al-Kawaie, A; Kermad . Evaluation of Sigma Phase Embrittlement of a Stainless Steel 304H Fluid Catalyst Cracking Unit Regenerator Cyclone, *Saudi Aramco Journal of Technology*, 2007. pp 2-4-

[22] Mejías, A; Arruti, J; Cepeda, J; Sáenz L. Efecto del tratamiento térmico de envejecimiento sobre propiedades mecánicas y la microestructura de un acero inoxidable dúplex. *Revista Ingeniería UC*, Volumen 17, N°1, 2010, pp. 16-27.

[23] Mejías, A; Arruti, J; Cepeda, J; Sáenz L. Influencia del tratamiento térmico de envejecimiento sobre las propiedades mecánicas y la microestructura de un acero inoxidable dúplex 2507. *Revista Ingeniería UC*, Volumen 17, N°3, 2010, pp. 28-39.

[24] Sidorovas, L; Cedeño, K; Rodríguez M. Evaluación del comportamiento mecánico y microestructural del acero inoxidable AISI 201 expuesto a corrosión acelerada. *Revista Ingeniería UC*, Volumen 21, N°1, 2014, pp. 50-61.

[25] Sáenz, L; Avendaño, Y; Blanco, K. Evaluación microestructural del acero inoxidable austenítico AISI 304 sometido a ensayos de Creep. *Revista Ingeniería UC*, Volumen 14, N°2, 2007, pp. 42-49.

[26] Sáenz, L; De leca, J; León, N. Estudio del comportamiento mecánico del acero inoxidable ASTM 410 al ser sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento. *Revista Ingeniería UC*, Volumen 16, N°1, 2001, pp. 45-50.

- [27] Sáenz, L; Plaza, L; Ocando, A; Grippi, L. Estudio de la fragilización del acero inoxidable dúplex SAF 2205 envejecido. Revista Ingeniería UC, Volumen 14, N°3, 2007, pp. 68-76.
- [28] Sáenz L; Rodríguez F; Loaiza, T. Evaluación de la degradación microestructural del acero inoxidable dúplex SAF 2507 expuesto a una solución de ácido clorhídrico a baja temperaturas. Revista INGENIERÍA UC, volumen 19, N°1, 2012, pp. 51-56
- [29] Mejías, A; Arruti, J; Cepeda, J; Sáenz L. Efecto del tratamiento isotérmico de envejecimiento sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de un acero inoxidable Dúplex. Revista INGENIERÍA UC, volumen 19, N°3, 2012, pp. 23-33
- [30] Pérez, Y. Estudio de la degradación por fase sigma del acero inoxidable 304H de la línea de CO de la FCCU, Universidad Simón Bolívar, 2007, pp.30-55
- [31] Sims, C. The Superalloys, John Wiley & Sons, New York, 1972.
- [32] Vitek, J; David, S; The sigma phase transformation in austenitic stainless steels. Welding Journal. Volumen 65,1986, pp. 106-111.
- [33] Barcik, J, Mechanism of σ -phase precipitation in Cr–Ni austenitic steels. Materials Science and Technology, Volumen 4, 1988, pp. 5-15.
- [34] Schwind, M; Kallqvist, J; Nilsson, J.O; Agren, J; Andren, H.O. σ -phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels. Acta Materialia, Volumen 48, 2000, pp. 2429- 2764.
- [35] Sourmail T., Bhadeshia, H. A neural network model of the creep strength of austenitic stainless steel, Cambridge University, 2002.

[36] Gich, Shafranovsky, Roig, Slawska-Waniewska, Racka, Casas, Petrov, Molins, Thomas. Aerosol nanoparticles in the Fe_{1-x}Cr_x system, Room-temperature stabilization of the sigma phase. Journal of Applied Physics. Volumen 98, 2005, pp. 024303-1 - 024303-8.

[37] Lai, J.K.L; Wong, K.W; Li, D.J, Magnetic properties of Feroplug material at sub-ambient temperature. Acta Materialia. Volumen 44, 1996, pp. 567-571.

[38] Ogawa, K.; Osuki T., Effects of Alloying Elements on Sigma Phase Precipitation in Dúplex Stainless Steel (2) - Effects of Alloying Chromium, Molybdenum and Tungsten on C-curve of Sigma Phase Precipitation in Dúplex Stainless Steel. 019), ISIJ International, Vol. 59, 2019, No. 1, pp. 129–135.

[39] Wan J.; Ruan H.; Wang J.; Shi S.; The Kinetic diagram of sigma phase and its precipitation hardening effect on 15Cr-2Ni dúplex stainless Steel, Materials Science and Engineering, Volume 711, 2018, pp. 571-578.

[40] Parrens C.; Lacaze J.; Benoît M.; Dupain JL.; Poquillon D.; Isothermal and Cyclic Aging of 310S Austenitic Stainless Steel. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, vol. 48 (n° 6). pp. 2834-2843. ISSN 1073-5623

[41] Soares da Fonseca G.; Sousa P.; Mendes N.; Martins Silva A.; Sigma Phase: Nucleation and Growth, Metals 2019, Metals Journal, 9, 34; doi:10.3390/met9010034

[42] Villalobos, D.; Albiter, A.; Maldonado, C. Microstructural changes in SAF 2507 superdúplex stainless steel produced by thermal cycle. Revista materia, Vol. 14, No 3, 2009.

- [43] Kareta, N.; Sladkova, V. Effective surface energy of a fracture and the brittle fracture of steel. Consultants Bureau, 1971, pp .457-458
- [44] Davidson, D. MICROMECHANISMS OF FATIGUE CRACK GROWTH AND FRACTURE TOUGHNESS IN METAL MATRIX COMPOSITES. Southwest Research Institute, 1988, Document number: 06-8602/5
- [45] Lasek, S. Fracture Mechanics. Technical University of Ostrav. First Edition, 2015, Document number: 636 – 3005/01
- [46] Ramos, F.; Duffus, A.; Palomo, N.; Determinación de la tenacidad a la fractura de muestras de Acero 45 fundido, empleando las correlaciones entre el KIC y la energía de impacto medida en el ensayo de Charpy. Centro de Investigaciones de Soldadura, 2005, Edición 2, pp. 29-33
- [47] Pavlina, E.;Van Tyne, C.; Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels, JMEPEG, 2008, Volumen 17, PP. 888–893, DOI: 10.1007/s11665-008-9225-5