

**CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBUROS PRESENTES EN EL ACERO 2¼ Cr-
1Mo LUEGO DE SER PUESTO EN SERVICIO EN UNA PLANTA DE
ECOPETROL S.A.**

**JHAN ALEXANDER ARIZA BACCA
MAGRETH YESENIA TORRES PARADA**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

**CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBUROS PRESENTES EN EL ACERO 2¼ Cr-
1Mo LUEGO DE SER PUESTO EN SERVICIO EN UNA PLANTA DE
ECOPETROL S.A.**

JHAN ALEXANDER ARIZA BACCA

MAGRETH YESENIA TORRES PARADA

Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de

INGENIERO METALÚRGICO

DIRECTOR

Ph.D SANDRA JUDITH GARCIA VERGARA

CO- DIRECTOR

Ph.D CARLOS EDUARDO BLANCO PINZÓN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2014

Esta investigación la dedicó en primer lugar a nuestro señor Jesucristo y a la morena Virgencita de Torcoroma por haberme permitido tener esa FÉ que lo iba a lograr y por llenarme de esa paz espiritual que siempre tengo.

A mi papá EZEQUIEL ARIZA por creer y hacer en mí una persona responsable, humilde, soñadora y con muchos sueños por cumplir. A pesar que no vas a estar conmigo en el momento que más deseabas, sé que vas a estar muy orgullo de tu próximo hijo ingeniero y que nunca te va a fallar. Muchas gracias papá por ser la persona que soy y TE EXTRAÑO MUCHO mi viejo.

A mi mamá MARIA CELINA BACCA por ese amor que me brinda a cada momento y estar conmigo en las buenas y en las malas. Le agradezco por darme la oportunidad de haberme traído al mundo, por educarme y darme ese ejemplo de nobleza, humildad, responsabilidad y sinceridad. TE AMO mi vieja y que Dios te tenga por mucho tiempo a mi lado.

A mi hermana YURICSA SANCHEZ BACCA y mi abuela MARIA GEORGINA BACCA por ser mis otras dos mujeres que nunca me fallan y que a pesar de todos los inconvenientes siempre han y van a estar ahí por siempre. Las amo y les agradezco porque son mi otro ejemplo a seguir.

A mi segundo papá, mi tío CIRO ALFONSO BACCA por ser otra de las personas más importantes de mi vida, compartiéndome sus enseñanzas y guiándome siempre por el camino del bien.

A mis amigos CHECHO, MAJO, PIPE, BYRON y MAIRA, porque han sido personas que me han brindado su amistad incondicional y que a pesar de las adversidades han estado ahí siempre al pie del cañón ante cualquier circunstancia. Y como algún día me lo dijeron mis dos mejores amigos “ES QUE VOS ESTAS PA COSAS GRANDES”, les agradezco porque poco a poco he venido construyendo algo que sé que me puede dar muchos frutos más adelante. Gracias por brindarme esa amistad sincera.

A mis padrinos por abrirme las puertas su casa, por darme la mano, por acogerme en su hogar y hacerme sentir como un miembro más de ese bello núcleo familiar que con los años han conformado.

A los que me permitieron hacer parte de sus grupos de estudios, gracias por disfrutar de mis torpezas y de apoyarse en mí como yo en ustedes.

A mi compañera de proyecto por haberme permitido estar en este grupo lleno de amistad, esfuerzo y mucho trabajo.

JHAN ALEXANDER ARIZA BACCA

A Dios por haberme ayudado durante estos años, tú que siempre me diste la fuerza necesaria para continuar y lograrlo, este triunfo también es tuyo mi Dios. Aunque tenga muchos desafíos no me preocupo. Confío plenamente en ti Señor porque tú me amas y siempre serás la luz que ilumina mi camino.

A mis padres por el apoyo constante y su comprensión. En especial a mi madre porque contar con ella es mi mayor bendición.

A mis hermanos por su cariño y sus consejos. A Henry por motivarme a soñar en grande.

A Liz, mi otra mitad por su compañía incondicional y amor eterno.

A César, por darme su amor, confianza y escuchar siempre todas mis aspiraciones y preocupaciones.

A mis familiares y amigos por compartir conmigo la alegría de terminar esta etapa de mi vida

MAGRETH YESENIA TORRES PARADA

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos en primer lugar a Dios, la Virgen de Torcoroma y a nuestros padres. También, a nuestra directora de proyecto PhD. Sandra Judith García Vergara por sus conocimientos y comprensión durante el transcurso de la realización de este proyecto. Además a nuestro Co- director PhD. Carlos Eduardo Blanco Pinzón y al auxiliar de laboratorio de materiales I Juan Domingo por su colaboración incondicional, y a todas aquellas personas que estuvieron involucradas de una u otra manera en el crecimiento personal y profesional en nuestras vidas.

“La gratitud es la memoria del corazón” Lao Tse

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1 OBJETIVOS	21
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2 MARCO TEÓRICO	22
2.1 GENERALIDADES	22
2.1.1. Aceros al cromo	23
2.2 PRECIPITADOS Y EVOLUCIÓN DE LOS PRECIPITADOS.....	25
2.2.1. Precipitados	25
2.2.2. Evolución de los precipitados.....	28
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	33
3.1 MATERIAL EN ESTUDIO.....	34
3.1.1. Descripción de las muestras	35
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE ESTUDIO.....	37
3.2.1. Análisis metalográfico	37
3.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	39
3.2.3. Análisis de composición química	39
3.2.4. Dureza y Microdureza	40
3.2.5. Análisis por difracción de rayos X	40
4 RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	41
4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA	41

4.2 DUREZA Y MICRODUREZA.....	42
4.3 ANÁLISIS METALOGRÁFICO	44
4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	62
4.5 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	67
4.6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	70
5 CONCLUSIONES.....	71
6 RECOMENDACIONES	72
BIBLOGRAFIA.....	79
ANEXOS.....	82

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Registro de las dimensiones de las muestras del acero 2¼Cr- 1Mo.	36
Tabla 2. Registro de los ataques selectivos.....	38
Tabla 3. Registro de datos de la composición química del acero 2.25Cr- 1Mo. ...	41
Tabla 4. Registro de datos de dureza de las muestras del acero 2¼Cr- 1Mo.	42
Tabla 5. Datos de microdureza de las muestras del acero 2¼ Cr- 1Mo.	42
Tabla 6. Registro de los resultados del EDS de la muestra 1D.	64
Tabla 7. Registro de los resultados del EDS de la muestra 3D.	65
Tabla 8. Registro de los resultados del EDS de la muestra 6D.	66

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Evolución de carburos precipitados en la microestructura según Andrews.....	30
Figura 2. Evolución de los precipitados según Baker y Nutting.	30
Figura 3. Evolución de los precipitados, A) En granos perlíticos. B) En granos ferríticos según Yang.	31
Figura 4. Evolución de precipitados según Joader DAS y Mitra (2004).	31
Figura 5. Diagrama isotérmico de la secuencia de precipitación de los carburos de un acero 2¼Cr -1Mo.	32
Figura 6. Diagrama de flujo del procedimiento experimental seguido.....	33
Figura 7. Esquema del reactor HDT. Ventana extraída del reactor HDT.	34
Figura 8. Esquema de la vista preliminar del corte de las muestras.	35
Figura 9. Muestras seleccionadas para el estudio metalográfico.....	35
Figura 10. Sección transversal de la muestra para estudio metalográfico.....	37
Figura 11. Micrografía óptica de la muestra 1D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.....	44
Figura 12. Micrografía óptica de la muestra 2D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.....	45
Figura 13. Micrografía óptica de la muestra 3D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.....	45
Figura 14. Micrografía óptica de la muestra 4D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.....	46
Figura 15. Micrografía óptica de la muestra 5D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.....	46
Figura 16. Micrografía óptica de la muestra 6D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.....	47

Figura 17. Micrografía óptica de la muestra 6D ataque Groesbeck, a 2000X.....	49
Figura 18. Micrografía óptica de la muestra 6D ataque Groesbeck modificado, a 2000X.	49
Figura 19. Micrografía óptica de la muestra 5D ataque Groesbeck, a 2000X.....	50
Figura 20. Micrografía óptica de la muestra 4D ataque Groesbeck, a 2000X.....	51
Figura 21. Micrografía óptica de la muestra 3D ataque Groesbeck, a 2000X.....	52
Figura 22. Micrografía óptica de la muestra 3D ataque Groesbeck modificado, a 2000X.	52
Figura 23. Micrografía óptica de la muestra 2D ataque Groesbeck, a 2000X.....	53
Figura 24. Micrografía óptica de la muestra 1D ataque Groesbeck, a 2000X.....	54
Figura 25. Micrografía óptica de la muestra 1D ataque Groesbeck modificado, a 2000X.	54
Figura 26. Micrografía óptica de la sección longitudinal, muestra 1D de la Interface cladding-acero ataque Groesbeck modificado, a 50X.....	55
Figura 27. Micrografía óptica de la muestra 6D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.	56
Figura 28. Micrografía óptica de la muestra 5D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.	56
Figura 29. Micrografía óptica de la muestra 4D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.	57
Figura 30. Micrografía óptica de la muestra 3D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.	57
Figura 31. Micrografía óptica de la muestra 2D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.	58
Figura 32. Micrografía óptica de la muestra 1D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.	58
Figura 33. Gráfica del % de los carburos M_6C y M_3C presentes en el acero $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo (ataque Groesbeck).	59
Figura 34. Gráfica del % de los carburos M_7C_3 y M_3C presentes en el acero $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo (ataque Groesbeck modificado).	60

Figura 35. Gráfica del % del carburo $M_{23}C_6$ presentes en el acero 2¼ Cr-1Mo (ataque electrolítico con ácido oxálico).	60
Figura 36. Micrografías electrónicas de las muestras 1D, 3D y 6D respectivamente.8000X.	62
Figura 37. Micrografía electrónica de la muestra 1D, con su respectivo EDS 15000X. a) EDS de la zona de carburos del acero. b) EDS matriz del acero.	63
Figura 38. Micrografía electrónica de la muestra 3D, con su respectivo EDS 15000X. a) EDS de la zona de carburos del acero. b) EDS matriz del acero.	64
Figura 39. Micrografía electrónica de la muestra 6D, con su respectivo EDS 15000X. a) EDS de la zona de carburos del acero. b) EDS matriz del acero.	65
Figura 40. Difractograma de la muestra 1D.	67
Figura 41. Difractograma de la muestra 3D.	68
Figura 42. Difractograma de la muestra 6D.	68

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Registro fotográfico de la pieza analizar con sus respectivos cortes. ...	82
Anexo B. Micrografías ópticas de las muestras 1D a 3D, tomadas a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 140 y 560X.....	83
Anexo C. Micrografías ópticas de las muestras 4D a 6D, tomadas a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 140 y 560X.....	84
Anexo D. Gráficas del % de los carburos M_3C y M_7C del acero 2¼Cr- 1Mo (ataque Groesbeck modificado).....	85
Anexo E. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 1D (ataque Groesbeck).	85
Anexo F. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 2D (ataque Groesbeck).	86
Anexo G. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 3D (ataque Groesbeck).	86
Anexo H. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 4D (ataque Groesbeck).	86
Anexo I. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 5D (ataque Groesbeck).	87
Anexo J. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 6D (ataque Groesbeck).	87

RESUMEN

TÍTULO:

CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBUROS PRESENTES EN EL ACERO 2¼Cr-1Mo LUEGO DE SER PUESTO EN SERVICIO EN UNA PLANTA DE ECOPETROL S.A.*

AUTORES: Jhan Alexander Ariza Bacca, Magreth Yesenia Torres Parada **

PALABRAS CLAVES: carburos, acero cromo- molibdeno, caracterización, ataques selectivos, degradación microestructural.

DESCRIPCION:

Los aceros ferríticos de baja aleación, como lo son los aceros Cr-Mo son ampliamente usados en la industria petrolera, por poseer alta resistencia mecánica [3]. Sin embargo, los aceros Cr-Mo sufren un proceso de fragilización por revenido al ser sometidos a un prolongado tiempo de servicio en rangos de temperaturas. Debido a la formación de carburos que generan una pérdida de tenacidad y en consecuencia pueden comprometer su integridad estructural y vida de servicio [4].

En este trabajo se realiza la caracterización de los carburos presentes en un acero 2¼Cr-1Mo, perteneciente a un reactor que estuvo 43 años en servicio en una planta de hidrot ratamiento de Ecopetrol S.A. En este análisis se observó la evolución de los carburos desde la parte interior (cerca al cladding) hasta su exterior. La caracterización se lleva a cabo por medio de análisis de composición química, ensayos de dureza, difracción de rayos X, microscopía óptica utilizando ataques selectivos y SEM.

Los resultados de la caracterización del material indican una disminución de los valores de dureza desde la zona interna hasta la zona externa de la pared del reactor asociada a cambio microestructurales sufridos por el acero, especialmente en la zona cercana al cladding. El estudio metalográfico reveló que en el acero 2¼Cr- 1Mo, envejecido en servicio predomina una estructura ferrítico-perlítica con desdoblamiento de la perlita, cuya morfología granular indica la degradación microestructural. Además utilizando los ataques selectivos, se observó la presencia de los carburos M_3C_7 , M_3C , $M_{23}C_6$ y M_6C , característicos en este tipo de acero. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido y los análisis de EDS confirman la presencia de dichos precipitados. Destacando que el carburo se presenta en mayor proporción en el acero 2¼Cr-1Mo envejecido en servicio es el carburo M_6C .

*Trabajo de grado de investigación.

**Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director PhD Sandra Judith García Vergara. Codirector PhD Carlos Eduardo Blanco Pinzón.

ABSTRACT

TITLE:

CHARACTERIZATION OF PRESENT CARBIDES IN STEEL 2¼Cr-1Mo AFTER BEING PLACED IN SERVICE FOR ECOPETROL S.A.*

AUTHORS: Jhan Alexander Ariza Bacca, Magreth Yesenia Torres Parada **

KEYWORDS: carbides, chromium-molybdenum steel, characterization, etched selective, microstructural degradation.

DESCRIPTION:

Ferritic low alloy steels, as are the Cr- Mo steels are widely used in the oil industry, to possess high mechanical strength [3]. However, Cr- Mo steels undergo a process of temper embrittlement when subjected to long periods of service temperature ranges. Due to the formation of carbides which generate a loss of toughness and thus can compromise its structural integrity and service life [4].

In this work characterization of carbides present in steel 2 ¼ Cr- 1Mo , belonging to a reactor that was 43 years in service in a hydrotreating plant Ecopetrol SA is performed In this analysis the evolution of carbides was observed from the inside (near the cladding) to the outside. The characterization is performed by means of analysis of chemical composition, hardness tests, X-ray diffraction, light microscopy and SEM using selective etched.

The results of the characterization of the material show a decrease in the hardness values from the internal zone to the external zone of the reactor wall associated microstructural changes suffered by the steel, particularly in the area near the cladding. Metallographic examination revealed that the two steel 2¼Cr-1Mo, service-aged a ferritic-pearlitic structure reigns with perlite transforming into granular morphology, which shows the microstructural degradation. Furthermore, using selective etched, the carbides M_3C_7 , M_3C , $M_{23}C_6$ y M_6C were observed, characteristic in this kind of steel. The images of SEM and EDS analyzes confirm the presence of these precipitates. Emphasizing that the carbide is present more in steel 2 ¼ Cr- 1Mo aged in service M_6C carbide.

* Research Work

** Physical Chemistry Engineering Faculty. Metallurgical Engineering School. Director Ph.D Sandra Judith Garcia Vergara. Codirector Ph.D Carlos Eduardo Blanco Pinzón.

INTRODUCCIÓN

Ecopetrol S.A, desde hace varios años ha venido implementando la aplicación de tecnología de punta con prácticas operacionales más óptimas, para mejorar la calidad de los combustibles que produce y para adquirir un mayor compromiso con el ambiente [1]. Por tal motivo se puso en marcha el proyecto de modernización de la planta de hidrotratamiento de la refinería de Barrancabermeja, que permitiría una mejor selección de los crudos que llegaban a la refinería, disminuyendo la presencia de azufre en el diesel a sólo 50 ppm en una corriente de 50 mil barriles y a 500 ppm en una corriente de 20 mil barriles. Un bajonazo que le dará status a los combustibles colombianos en el mercado internacional [2].

Una consecuencia de esta renovación, fue el reemplazo del reactor de parafina de la planta de hidrotratamiento por un modelo más reciente. A su vez, esto generó el interés de estudiar las condiciones y estado actual del reactor cuando fue retirado, analizando la microestructura y las propiedades mecánicas del acero $2\frac{1}{4}\text{Cr} - 1\text{Mo}$, material de fabricación del este equipo.

Los aceros ferríticos de baja aleación, como lo son los aceros Cr-Mo son ampliamente usados en industrias petroquímicas, plantas generadoras de energía y refinería de petróleo, por poseer alta resistencia mecánica [3]. Sin embargo, los aceros Cr-Mo sufren un proceso de fragilización por revenido al ser sometidos a un prolongado tiempo de servicio en rangos de temperaturas. Debido a la formación de carburos que generan una pérdida de tenacidad y en consecuencia pueden comprometer su integridad estructural y vida de servicio [4].

Por lo tanto, el acero $2\frac{1}{4}\text{Cr} - 1\text{Mo}$ es comúnmente utilizado en la fabricación de equipos en plantas de hidrotratamiento, los cuales trabajan a temperaturas y presiones alrededor de $565\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1050\text{ }^{\circ}\text{F}$) y 28Mpa (4Ksi), respectivamente [5]. Por consiguiente, el estudio y análisis de los cambios microestructurales; evolución de

los precipitados o carburos en la matriz ferrítica del acero 2¼Cr-1Mo, permite conocer cómo se ven afectadas las propiedades mecánicas del mismo, al ser sometido a las condiciones de trabajo mencionadas anteriormente.

Este trabajo de grado tiene como objetivo la caracterización de los carburos presentes en el acero 2¼Cr-1Mo, perteneciente a un reactor de una planta de hidrot ratamiento en la refinería de Barrancabermeja, que estuvo puesto en servicio por 43 años. Dicha evaluación se realizó mediante pruebas de dureza, de composición química, caracterización metalográfica con ataques selectivos, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Caracterizar los carburos presentes en el acero 2¼Cr-1Mo luego de ser puesto en servicio en una planta de Ecopetrol S.A.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar el acero 2¼Cr-1Mo luego de estar en servicio, mediante metalografía, dureza y espectrometría óptica.
- ✓ Realizar un estudio de los carburos presentes en el acero 2¼Cr-1Mo, mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM).

2 MARCO TEÓRICO

2.1 GENERALIDADES

Los aceros al carbono y de baja aleación ferríticos son ampliamente utilizados en varias formas (tuberías, placas de recipientes a presión, tornillos, piezas estructurales) en una variedad de aplicaciones que implican la exposición a temperaturas elevadas. Además, el interés en los aceros ferríticos se ha incrementado recientemente debido a su coeficiente de expansión térmica relativamente baja y más alta conductividad térmica que sean más atractivas que los aceros austeníticos en aplicaciones en las que el ciclo térmico está presente [4].

Los aceros Cr-Mo, son aceros ferríticos por lo tanto son resistentes a altas temperaturas, siendo utilizados en equipos para industrias petroquímicas, plantas generadoras de energía y refinería de petróleos. La principal característica para la selección de estos aceros es la resistencia al creep, a la corrosión y a diferentes formas de fragilización [4]. Una vez el material haya experimentado un sometimiento a alta temperatura a larga vida, el acero empieza a manifestar cambios en sus propiedades, debido al cambio de morfología de los carburos aleados precipitados producido por la velocidad de difusión de los átomos por efecto de tiempo y temperatura [6].

La principal ventaja de estos aceros comparados con los aceros al Carbono, es la mejor resistencia a la fluencia por la adición del Cromo y Molibdeno y la mejor resistencia a la corrosión por la adición del Cromo. La resistencia a la fluencia de los aceros Cr-Mo deriva de dos razones [4]: Endurecimiento por solución sólida de la matriz ferrítica por el Carbono, Molibdeno y Cromo. Y por endurecimiento por precipitación de los carburos. En las primeras etapas de los dos tipos de endurecimiento, el que contribuye a la resistencia a la fluencia es el efecto de solución sólida, pero conforme avanza el tiempo, el que más contribuye es

endurecimiento por precipitación, especialmente por la formación de carburos M_2C en aceros que contengan molibdeno. Con el tiempo el efecto del mecanismo de endurecimiento por precipitación es reducido debido al crecimiento de los carburos difundiendo dentro de la estructura y debilitándola [7].

2.1.1 Aceros al cromo

2.1.1.1 Acero 0.5Mo- 0.15C

Usado para tubería y tubos de intercambiadores de calor a temperatura de 455 °C. Más allá hay grafitización y esferoidización [4].

2.1.1.2 Acero 1.0Cr-0.5Mo

Este acero es usado en la fabricación de tubos de craqueo y tubería de caldera para servicio a 510 a 540 °C. El 1.25 es casi lo mismo en la resistencia al creep [4].

2.1.1.3 Acero 2¼Cr-1Mo

Presenta una alta resistencia a la oxidación y resistencia al creep. Es una aleación altamente favorecida para el servicio hasta 650 °C sin presencia de Hidrógeno a 480 °C en ambiente de Hidrógeno.

El **acero 2¼Cr-1Mo** tiene una mejor resistencia a la oxidación y resistencia a la fluencia de los aceros mencionados anteriormente. El acero 2 ¼Cr-1Mo es una aleación muy favorecida para servicios de hasta 650 °C (1200 °F) sin la presencia de Hidrógeno o 480 °C (900 °F) en un ambiente de Hidrógeno [4].

A pesar de estas excelentes propiedades, sufren un proceso de fragilización por revenido al ser sometidos a un prolongado tiempo de servicio en rangos de temperaturas de 350-700 °C [7]. Debido a la formación de carburos que generan una pérdida de tenacidad y en consecuencia a un compromiso de su integridad estructural y vida de servicio. Estos cambios en las condiciones de diseño perturban el buen funcionamiento del equipo y aumentan el riesgo de que ocurra una fractura frágil [8].

La microestructura ofrece las propiedades mecánicas de los aceros Cr-Mo y dependen tanto de la composición química como de los tratamientos térmicos utilizados y posteriores sometimientos a altas temperaturas. De acuerdo a las velocidades de enfriamientos se pueden obtener varias microestructuras [4]. Cabe notar que estas velocidades son utilizadas de acuerdo a lo que se necesita en propiedades. Si se escogen velocidades lentas, implica la formación de ferrita-perlita, en cuanto que a altas velocidades de enfriamiento se produce bainita y martensita [9]. La temperatura de austenización de los aceros 2 1/4Cr- 1Mo está entre los 920-1016 °C [10]. Los tratamientos térmicos para obtener las diferentes microestructuras son:

- ✓ **Temple y revenido:** Después de austenizar el material, se realiza el enfriamiento en un medio brusco para obtener martensita y luego se realiza el revenido para alivio de tensiones [9].
- ✓ **Recocido:** Comprende colocar el acero a temperatura de austenización durante cierto tiempo y dejarla enfriar en el horno, es decir a una velocidad lenta de enfriamiento para obtener una microestructura de ferrita y perlita [9].
- ✓ **Normalizado y revenido:** Se realiza la misma austenización a las temperaturas anteriormente descritas durante cierto tiempo de sostenimiento y se deja enfriar al aire. Dependiendo de la velocidad de enfriamiento se puede obtener Martensita o bainita, dependiendo de la templabilidad que tenga éste. Después se realiza el revenido, calentando el material entre los 570-720 °C. Se obtendría una martensita o bainita revenida, con diversos carburos precipitados [10].

La importancia de este tipo de acero, es que se transforma en una microestructura bainítica plenamente en un amplio rango de temperaturas. Además la microestructura templada contiene muchos precipitados que actúan como mecanismo de endurecimiento dispersión. Los precipitados presentes en este

estado se esferoidizan en carburos originalmente presente en la bainita, predominantemente M_3C ($M = Cr, Fe, Mo$) y las agujas Mo_2C incoherentes más pequeñas [11].

2.2 PRECIPITADOS Y EVOLUCIÓN DE LOS PRECIPITADOS

Los precipitados son fases metaesbles distribuidas en la microestructura de una aleación [4]. Se encargan de controlar la resistencia a alta temperatura de varios aceros, la cual varía de acuerdo a la composición química y tratamiento térmico de los mismos. En la microestructura bainítica y martensítica, los carburos presentes son finos y dispersos responsables de la mejora en las propiedades del acero. En cambio en la ferrita poligonal obtenida por recocido, se presentan carburos, que reducen la tenacidad inicial y aumentan la fragilización por revenido [6].

2.2.1 Precipitados

Los principales precipitados en los acero Cr-Mo durante el envejecimiento en servicio, son constituidos por la presencia de elementos formadores de carburos, como son los metales de transición del grupo VI (Cromo, Molibdeno, Wolframio), el grupo VII (Manganeso) que forman carburos tipo $M_{23}C$ y M_7C_3 donde M es Cromo o Manganeso, mientras que el Wolframio forma carburos hexagonales MC y M_2C . Por último el grupo VIII (Hierro, Cobalto y Níquel) forman carburos tipo M_3C [12].

Estos precipitados son termodinámicamente metaestables, por tal motivo, cambian su morfología, su estructura cristalina y su composición química cuando son sometidos a altas temperaturas durante tiempos prolongados [4].

En los aceros Cr-Mo, los cambios microestructurales, especialmente la formación, nucleación de los carburos y la evolución estequiometría representan la disminución de la resistencia mecánica del material [18].

A continuación se presenta un resumen de los diferentes carburos presentes en un acero Cr- Mo.

2.2.1.1 Carburo MC

Es un carburo con estructura cúbica compacta, que precipita en los aceros cuando estos contienen un porcentaje de Vanadio, Niobio y Titanio [12]. Este es un carburo muy estable en rango considerado de temperaturas. Generalmente tiene forma de plumillas (script), este se precipita como partículas discretas distribuidas heterogéneamente a través de la matriz dentro del grano o el límite de grano [6]. Son la principal fuente de Carbono en el acero para poder utilizarse durante un tratamiento térmico o para la formación de nuevos carburos.

A partir del carburo MC se descompone en carburos ricos en Cromo ($M_{23}C$). La descomposición del carburo MC ocurre por una difusión del Carbono hacia la matriz, donde se combina y se forma el $M_{23}C_6$ [13].

2.2.1.2 Carburo M_2C

Este carburo tiene una estructura hexagonal compacta rica en Molibdeno, es el responsable de la pérdida de la resistencia a la fluencia, en donde el endurecimiento por solución sólida disminuye a medida que el contenido de Molibdeno que estaba en la matriz precipita en forma de carburos más estables pero menos resistentes. Nuclea en forma acicular, cuando su forma es levemente globular está ubicado en el contorno del grano y cuando aparece en forma globular está ubicado en el interior del grano [12].

El M_2C posee una gran solubilidad del Cromo y a elevadas temperaturas pierde estabilidad termodinámica y se enriquece de otros elementos presentes en la matriz ferrítica y su composición química evoluciona, para formar carburos más estables tipo M_6C [15].

2.2.1.3 Carburo M_3C

Tiene una estructura cristalina ortorrómbica, similar a la de cementita. Es rico en Hierro, pero con el Cromo y el Molibdeno tiene una solubilidad limitada.. Son esencialmente carburos primarios ya que no hay precipitación adicional en la matriz [12]. Cuando es sometido a revenido, su estabilidad termodinámica disminuye, disolviéndose en la matriz. Cuando se disuelve, este ofrece Carbono para formar otros carburos más estables a mayores temperaturas [15].

Si finalmente este carburo es disuelto, favorecerá el endurecimiento secundario, presentándose más comúnmente en microestructuras martensíticas con carburos finos que en microestructuras bainíticas [16].

2.2.1.4 Carburo M_7C_3

Este carburo tiene una estructura hexagonal compacta, rica en cromo con una alta solubilidad del Hierro y Manganeso, sin embargo el Vanadio y Molibdeno limitan la formación de este precipitado durante el tiempo de servicio [12]. Su morfología es acicular en la matriz y globular en el borde de grano. La nucleación ocurre en la interface del carburo M_3C o en su interior ya que durante la descomposición, el M_3C eleva su porcentaje de Cromo hasta una saturación del 20% aproximadamente lográndose la formación del M_7C_3 [17, 18]. Finalmente se transforma por envejecimiento en $M_{23}C_6$ [13].

2.2.1.5 Carburo $M_{23}C$ ó $M_{23}C_6$

Este precipitado, es rico en Cromo con una estructura cristalina cúbica de cuerpo centrado, presenta altos contenidos de Hierro y Manganeso. Este se encuentra distribuido en toda la microestructura de los aceros Cr-Mo en estado templado y

revenido. Generalmente presenta una morfología globular tanto en el contorno de grano como en el interior, intergranularmente también se puede encontrar en forma de bastón [12].

En los granos bainíticos el precipitado se forma en regiones donde exista la presencia de los carburos M_7C_3 , M_3C y M_2C nucleándose en la interface de los precipitados ricos en hierro que posteriormente crece en estos enriqueciéndose continuamente en Cromo [12,17].

2.2.1.6 Carburo M_6C

Este carburo es el más próximo al equilibrio con una estructura cristalina cúbica centrada en la cara [13]. Esencialmente es un carburo ternario variando de Fe_3M_3C a Fe_4M_2C , compuesto principalmente por Hierro, con un porcentaje del 40% de Molibdeno y Cromo. El carburo M_6C nuclea en los contornos de grano, especialmente en la interface de los carburos presentes de la matriz, o por la transformación del $M_{23}C$ [19]. También puede precipitarse por la transformación directa del M_2C siempre que el contenido de Molibdeno sea mayor al 2% y que pueda existir una proporción adecuada entre los porcentajes de Carbono y Molibdeno [12].

2.2.2 Evolución de los precipitados

Durante el servicio a alta temperatura, la morfología, la distribución y el tipo de carburos en el acero 2¼Cr-1Mo cambiará dependiendo del equipo y de la temperatura [20]. Esta transformación depende de la microestructura inicial del acero y su tamaño de grano, así como los niveles de tensión y la temperatura de servicio aplicado. Por otra parte, el contenido de Carbono tiene una influencia crítica sobre el comportamiento de envejecimiento de este acero [21].

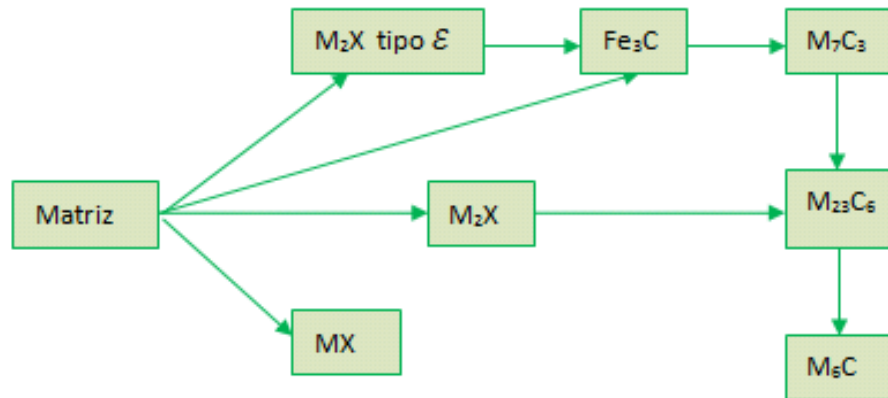
Hay una gran cantidad de investigaciones que analizaron los carburos en este acero después de servicio a largo plazo [8, 22-25]. Sin embargo, algunas de las evaluaciones de la transformación de carburo en este acero se basan en la extrapolación de ensayos acelerados de envejecimiento térmico [26] o los datos de la ruptura por fluencia obtenidos a partir de pruebas de laboratorio [27, 28]. La validez de este enfoque se cree que está justificada, ya que las pruebas de envejecimiento acelerado han demostrado producir carburos cuyas composiciones químicas son comparables a los de los carburos que precipitan en servicio [29].

La microestructura inicial del acero 2¼Cr-1Mo contiene numerosos carburos, finamente dispersos incorporados en la matriz que se someten a cambios en la composición y forma durante el servicio. Existen diversos autores que han propuesto diversas secuencias de evolución de los carburos que son:

Andrews [13], propuso una ruta en la que detalla cuatro caminos de la evolución de los carburos con el tiempo y temperatura, donde M es cualquier metal y X es un átomo de Carbono o Nitrógeno. De acuerdo con la Figura 1, puede haber nucleación separada y un período considerable de tiempo en el que las rutas que coexisten. Del mismo modo, no todas las etapas están presentes en todos los aceros. El paso final para formar la M_6C por lo general requiere la presencia de Molibdeno y Hierro.

De acuerdo al acero, dependiendo del número de etapas que tenga, puede que no acelere durante la evolución de los precipitados. Después de estar sometido a altas temperaturas a larga vida, un carburo M_6C será un paso final a la evolución, en la cual este precipitado requiere de la presencia de Molibdeno y Hierro para su formación.

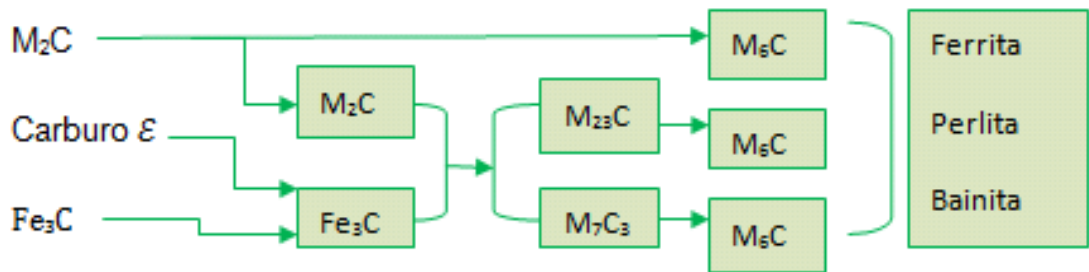
Figura 1. Evolución de carburos precipitados en la microestructura según Andrews.



Fuente: Ref. [13].

Baker y Nutting [30], estudiaron la secuencia de la precipitación de los carburos a diferentes temperaturas y tiempo para un acero 2¼Cr-1Mo como se muestra en la Figura 2.

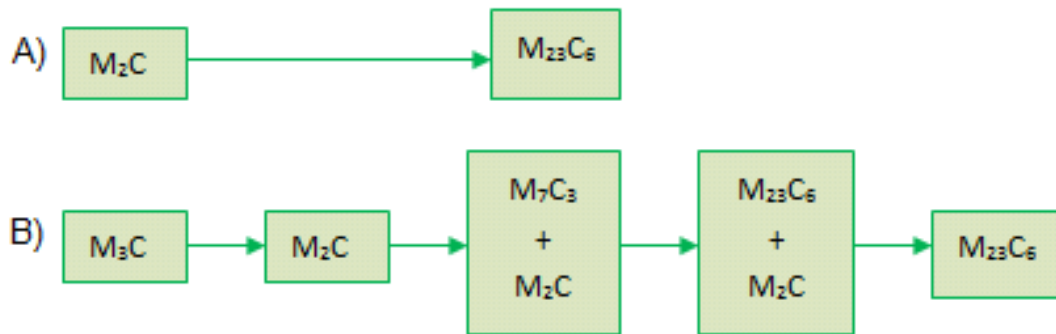
Figura 2. Evolución de los precipitados según Baker y Nutting.



Fuente: Ref. [30].

Yang [22], investigó los cambios microestructurales de un acero 2¼Cr-1Mo envejecidos en servicio durante 5 a 18 años a una temperatura de 542 °C con una presión interna de 17.4 MPa, estableció la evolución de los carburos en áreas perlíticas y ferríticas. (Figura 3).

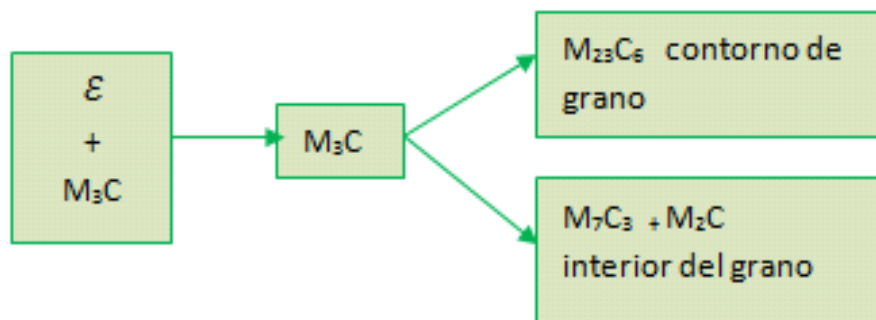
Figura 3. Evolución de los precipitados, A) En granos perlíticos. B) En granos ferríticos según Yang.



Fuente: Ref. [22].

Joader DAS y Mitra (2004) [13], estudiaron el acero 5Cr-0.5Mo, la microestructura de acero en la condición tal como se recibió mostró predominio de los carburos M_2C en forma de plumillas dentro de los granos, y de vez en cuando los precipitados de $M_{23}C_6$ en los límites de grano e irregular dentro de los granos. Los carburos de tamaño, forma, posición, espacio, distribución y tipo de nuevos materiales cambian significativamente después de 220.000 horas a una temperatura de 450-500 °C. Los carburos se unen de una manera que conduce poco a poco a una estructura más uniforme. La Figura 4 muestra la evolución de los precipitados obtenidos.

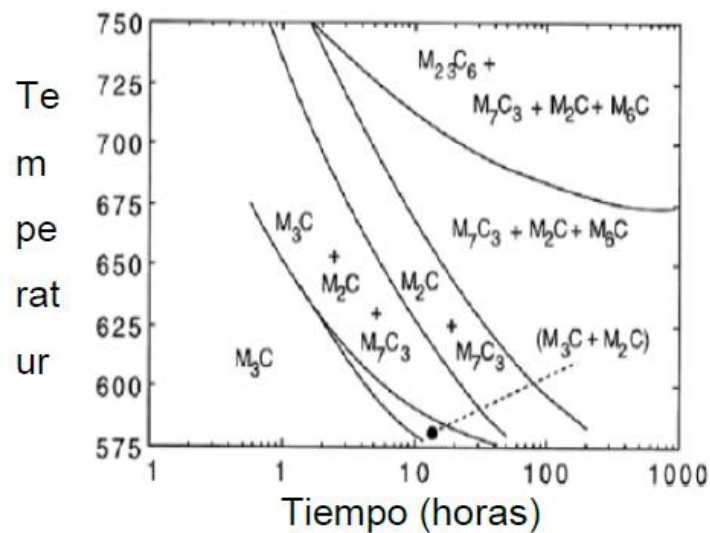
Figura 4. Evolución de precipitados según Joader DAS y Mitra (2004).



Fuente: Ref. [13].

Bhadeshia [31,32], divide los carburos existentes durante largos tiempos de envejecimientos de un acero 2¼Cr-1Mo. Se observa que los autores tienen en común el mismo hecho de que el precipitado M_6C aparece solo en tiempo equivalentes al final de la vida operativa del material y no se presenta en tiempos cortos, lo cual es muy importante cuando se quiere evaluar la integridad de un equipo expuesto a altas temperaturas. El diagrama isotérmico de la Figura 5, muestra la secuencia y evolución de los carburos en un acero 2¼Cr-1Mo, sometido a 1000 horas en servicio, en un rango de temperatura de 575 a 750 °C.

Figura 5. Diagrama isotérmico de la secuencia de precipitación de los carburos de un acero 2¼Cr-1Mo.

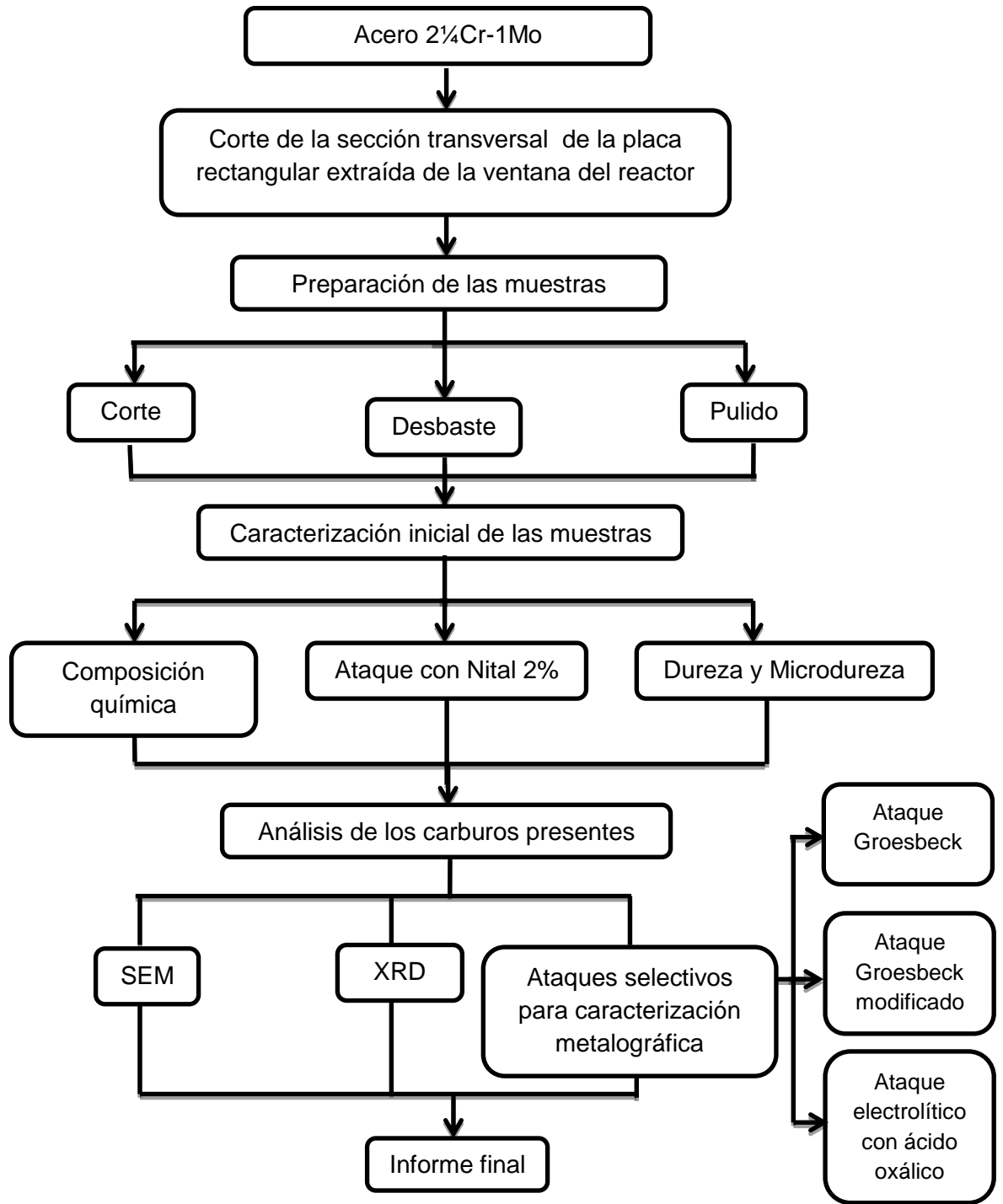


Fuente: Ref. [31,32].

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El presente estudio se desarrolló siguiendo el esquema mostrado en la Figura 6.

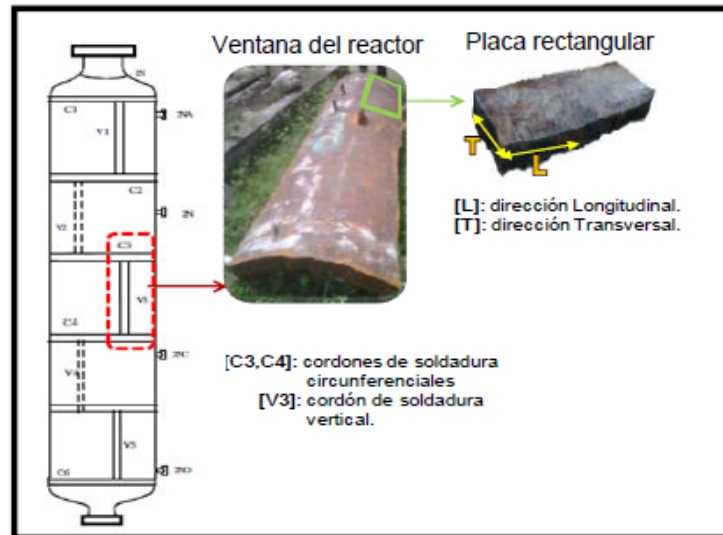
Figura 6. Diagrama de flujo del procedimiento experimental seguido.



3.1 MATERIAL EN ESTUDIO

El material en estudio corresponde a un acero 2¼Cr-1Mo. Fue proporcionado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Las muestras evaluadas fueron extraídas de una ventana del reactor de hidrot ratamiento (HDT) de la refin ería de Barrancabermeja Ecopetrol S.A. El reactor operó durante 43 años (376.680 horas), a temperatura de servicio cercana a los 600 °C. En la Figura 7, se observa el esquema de la ventana extraída del reactor HDT.

Figura 7. Esquema del reactor HDT. Ventana extraída del reactor HDT.

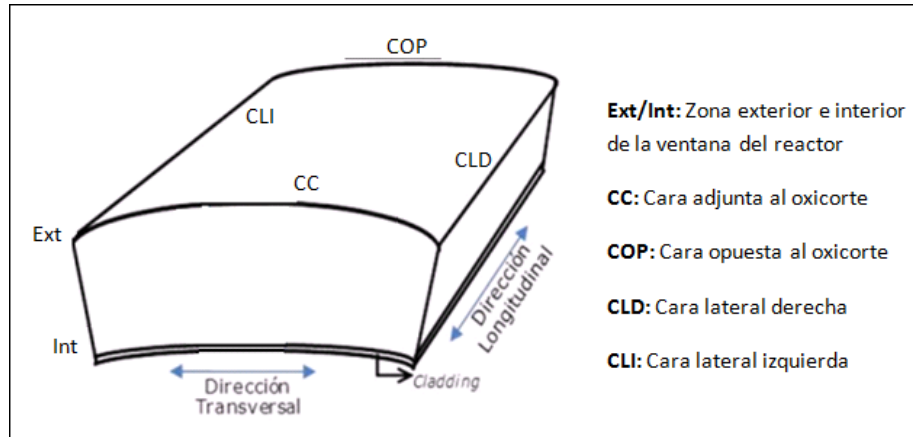


Fuente: Trabajo de grado: Estudio del efecto conjunto del envejecimiento y del Hidrógeno sobre la tenacidad a la fractura del acero 2¼cr-Mo. Ermisson Tirado y María Angélica Catellanos. 2012. Adaptado [41].

3.1.1 Descripción de las muestras

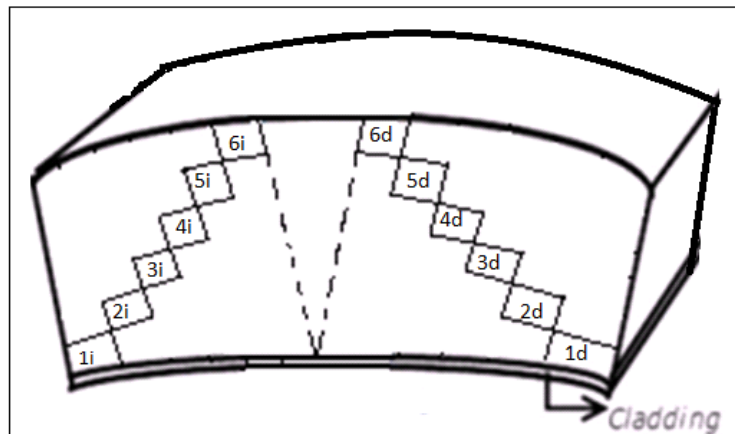
De la placa rectangular se extrajo mediante corte con segueta mecánica, una sección transversal como la mostrada en la Figura 8, en la que se indican la zona interior y exterior de la ventana del reactor.

Figura 8. Esquema de la vista preliminar del corte de las muestras.



El número de muestras a caracterizar fueron doce, cortadas de la sección transversal en forma de escalera, es decir, una probeta adyacente con respecto a la otra (Figura 9) [33]. Este corte se hizo con el fin de analizar la precipitación de carburos desde el exterior hacia el interior (cerca al cladding) del reactor.

Figura 9. Muestras seleccionadas para el estudio metalográfico.



Para determinar las dimensiones adecuadas de las muestras en estudio, se consideró lo establecido en la norma ASTM E3-11. La cual recomienda que el tamaño de los especímenes requeridos para ser pulidos y realizar el análisis metalográfico, sea aproximadamente 12 a 25 mm. La altura de la muestra no debe ser superior a la necesaria para facilitar el manejo durante el pulido. Las dimensiones de las muestras a estudiar se indican en Tabla 1.

Tabla 1. Registro de las dimensiones de las muestras del acero 2¼Cr- 1Mo.

DIMENSIONES DE LAS MUESTRAS			
Referencia de la muestra	ALTO (cm)	ANCHO (cm)	LARGO (cm)
1I	1,3	1,8	2,3
2I	1,6	1,8	2,4
3I	1,6	1,8	2,4
4I	1,6	1,8	2,4
5I	1,6	1,8	2,4
6I	1,6	1,8	2,4
1D	1,3	1,8	2,1
2D	1,6	1,8	2,1
3D	1,6	1,8	2,2
4D	1,6	1,8	2,2
5D	1,6	1,8	2,3
6D	1,6	1,8	2,3

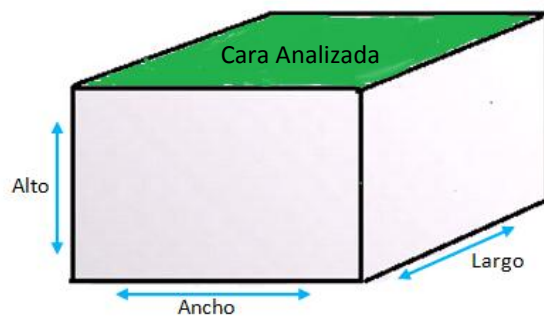
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE ESTUDIO

La caracterización del material objeto de estudio, se realizó mediante ensayos de composición química, dureza, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y análisis metalográfico (ataques selectivos). Estos ensayos se llevaron a cabo, en laboratorio de metalografía de la Universidad Industrial de Santander, en el laboratorio de materiales del ICP y en la sede de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander Guatiguará.

3.2.1 Análisis metalográfico

La superficie estudiada para realizar el análisis metalográfico del acero 2.25Cr-1Mo, envejecido en servicio, corresponde a la cara transversal de la muestra. Tal como se observa en la Figura 10.

Figura 10. Sección trasversal de la muestra para estudio metalográfico.



3.2.1.1 Preparación de las muestras

Las muestras fueron preparadas usando la norma ASTM E3-11. Se realizó un corte de la sección transversal de cada muestra, inicialmente el desbaste en lijas

número 80,120, 180, 240, 320, 400, 600, 1200 y 1500. Posteriormente se realizó el pulido fino y grueso con alúmina 3μ y $0,5\mu$ respectivamente [33].

3.2.1.2 Ataque químico

El ataque químico se llevó a cabo luego de la preparación de las muestras con base a la norma ASTM E470-07 [34]. Se realizó cuidadosamente la limpieza con alcohol a cada una de las muestras, para evitar que queden partículas sobre la superficie que puedan interferir posteriormente en la deposición de la película. Luego la probeta es sumergida en la solución de ataque. La solución se mueve ligeramente durante el período de inmersión. Una vez concluido el ataque, la muestra se extrae de la solución, se enjuaga, en agua, luego en alcohol y, finalmente, se seca, empleando aire caliente. Los tiempos de inmersión de la muestra dependen fuertemente de la composición química del material y de su estado microestructural [35].

3.2.1.3 Preparación de los reactivos

Tabla 2. Registro de los ataques selectivos.

Nombre	Composición química	Variables	Referencia
Nital	1-5ml HNO ₃ 100ml etanol (95%) o metanol (95%)	Tiempo: 40s Solución fresca	34, 37
Groesbeck	4g NaOH y 4g KMnO ₄ en 100ml de agua destilada.	Tiempo: 12min Solución fresca Temperatura: 25 °C	34,36,38
Groesbeck modificado	8g NaOH en 100ml de agua destilada en solución de KMnO ₄	Tiempo: 12min Solución fresca Temperatura: 25 °C	34,36,38
Ataque electrolítico con ácido oxálico	10g de ácido oxálico en 100ml de agua destilada	Tiempo:15S Voltaje: 2.5V	34,36,38

Al utilizar el ataque electrolítico con ácido oxálico se tomó en cuenta la forma y espesor de la probeta, estas variables fueron proporcionales al tiempo de ataque. En un ataque electrolítico el potencial eléctrico es aplicado por una fuente externa, la disolución acuosa actúa como electrolito, una lámina de acero inoxidable actúa como cátodo y la muestra actúa como el ánodo, de esta manera durante el ataque una parte de los iones metálicos positivos se disuelven en el electrolito. Generalmente estos ataques son empleados para delinear los bordes de grano o grabar fases específicas en una aleación [36].

3.2.1.4 Observación microscópica

Las muestras se examinaron empleando iluminación normal (campo claro) y solamente filtros neutros para regular la brillantez de la imagen. El registro fotográfico se llevó a cabo en el microscopio óptico OLIMPUS GX 71 perteneciente al laboratorio del Materiales I de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander, tomado a diferentes aumentos desde 50X a 2000X.

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido Jeol, modelo Quanta FEG 650. Laboratorio de microscopia óptica, sede de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander Guatiguará.

3.2.3 Análisis de composición química

La composición química del acero se determinó con un espectrómetro de emisión óptica marca SHIMADZU modelo PDA-7000, siguiendo las especificaciones de la norma ASTM E 415-08.

3.2.4 Dureza y Microdureza

Se realizó el ensayo de dureza de Rockwell A utilizando un indentador de cono de diamante y 60 Kg (carga aplicada) y microdureza Vickers con un indentador piramidal de diamante y 1.5 kg. Basado en la norma ASTM E18-12 [39]. Se tomaron tres medidas en diferentes zonas de las muestras, para obtener un dato más confiable obteniendo un valor promedio de las mismas. Se llevó a cabo en el Laboratorio de Materiales II de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander.

3.2.5 Análisis por difracción de rayos X

Se realizó en un difractómetro de polvo marca Bruker modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci y el montaje en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA). El espécimen seleccionado de cada muestra metálica tenía las siguientes dimensiones espesor 0.3mm, ancho 1.8mm y largo 2.4mm. Laboratorio de difracción de rayos X, sede de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander Guatiguará.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

En la Tabla 3 se muestran los resultados del análisis de composición química del acero, obtenidos por espectrometría de emisión óptica, junto con los valores estándar establecidos por la norma ASTM para este material.

Tabla 3. Registro de datos de la composición química del acero 2.25Cr- 1Mo.

Elemento químico	Resultados Experimentales Wt%	Valores estándar ASTM A387 G22
C	0.126	0.04-0.15
Si	0.224	0.5 máx
Mn	0.558	0.25-0.66
P	0.018	0.025
S	0.013	0.025
Ni	0.136	-----
Cr	2.325	1.88-2.62
Mo	1.182	0.85-1.15
Cu	0.066	-----
V	0.023	-----
Fe	95.25	-----

Fuente: Laboratorio de ingeniería de materiales.

El análisis de composición química permitió corroborar que el acero estudiado, envejecido en servicio, corresponde a un acero de composición nominal 2¼Cr-1Mo, y que pertenece a la designación ASTM A387 G22 [40].

4.2 DUREZA Y MICRODUREZA

Los resultados obtenidos por medio del ensayo de dureza Rockwell A y microdureza Vickers, fueron tomados en la sección transversal de las muestras. Estos datos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Registro de datos de dureza de las muestras del acero 2¼Cr- 1Mo.

Muestras	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio RA	Dureza Brinell	Desviación
1D	47	48	48	47,66	130,07	0,577
2D	47	47,5	47,5	47,33	129,17	0,288
3D	47,5	48	48	47,83	130,53	0,288
4D	47	49	48,5	48,16	132,43	1,041
5D	47,5	48,5	49	48,33	132,53	0,784
6D	48,5	49	48,5	48,66	133,44	0,288

Tabla 5. Datos de microdureza de las muestras del acero 2¼ Cr- 1Mo.

Muestras	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio HV	Desviación
1D	161	161	161	161	0.00
2D	160	161	160	160,333	0,577
3D	159	163	160	160,667	2,082
4D	160	161	161	160,667	0,577
5D	163	165	165	164,333	1,155
6D	165	165	163	164,333	1,155

Fuente: Laboratorio de materiales II, Universidad Industrial de Santander.

Analizando los datos obtenidos, se puede apreciar que el reactor fabricado en el acero 2¼Cr-1Mo presenta una distribución de dureza muy similar a través de su espesor, desde la zona interior muestra 1D hasta la muestra 6D zona exterior. Sin embargo cabe destacar que los datos manifiestan un leve aumento de dureza desde la zona interior hasta el exterior. Como se aprecia tanto en los valores de dureza 130,07 HB y microdureza 161 HV, en la zona más cercana al cladding y en la zona más externa de la ventana valores de 133,44 HB y 164,333 HV, respectivamente. Los cambios en los valores de dureza podrían estar asociados a posibles cambios microestructurales en el acero como consecuencia de los gradientes de temperatura a través del espesor de la ventana. Puesto que en la zona donde hay mayor temperatura (interior del reactor), el desdoblamiento de la perlita es mayor, haciendo más rápida la difusión del carbono para la formación de los carburos, y en efecto una matriz ferrítica descarburada; lo que causa una disminución de las propiedades mecánicas.

4.3 ANÁLISIS METALOGRÁFICO

Desde la Figura 11 hasta la Figura 32, se presentan las micrografías ópticas tomadas con los diferentes ataques selectivos realizados a las muestras, para la identificación de carburos precipitados en el acero 2¼Cr-1Mo.

Realizando el ataque químico con nital al 2%, se reveló la microestructura de este acero y la degradación de la misma. Las muestras se representan desde la más cercana al cladding al exterior del reactor.

Figura 11. Micrografía óptica de la muestra 1D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.

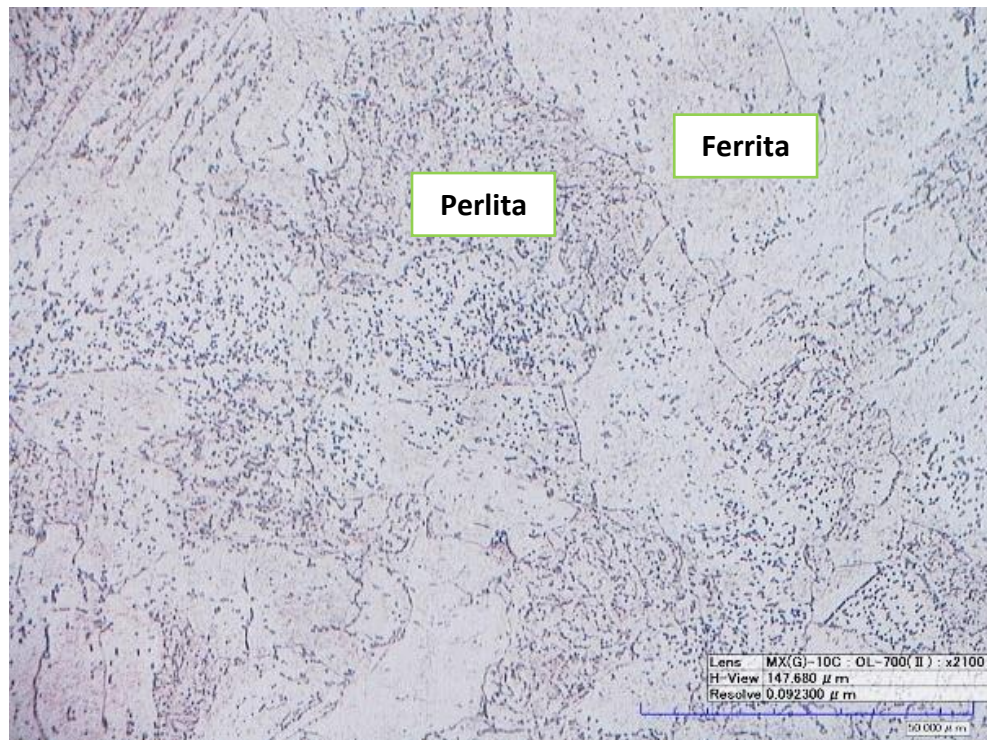


Figura 12. Micrografía óptica de la muestra 2D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.

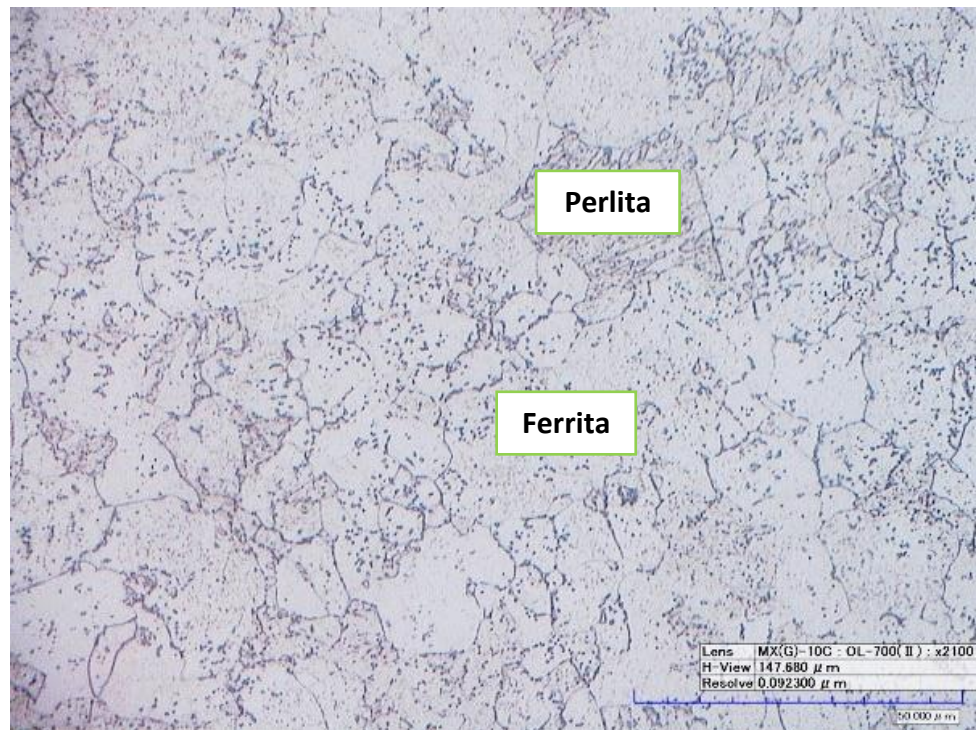


Figura 13. Micrografía óptica de la muestra 3D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.

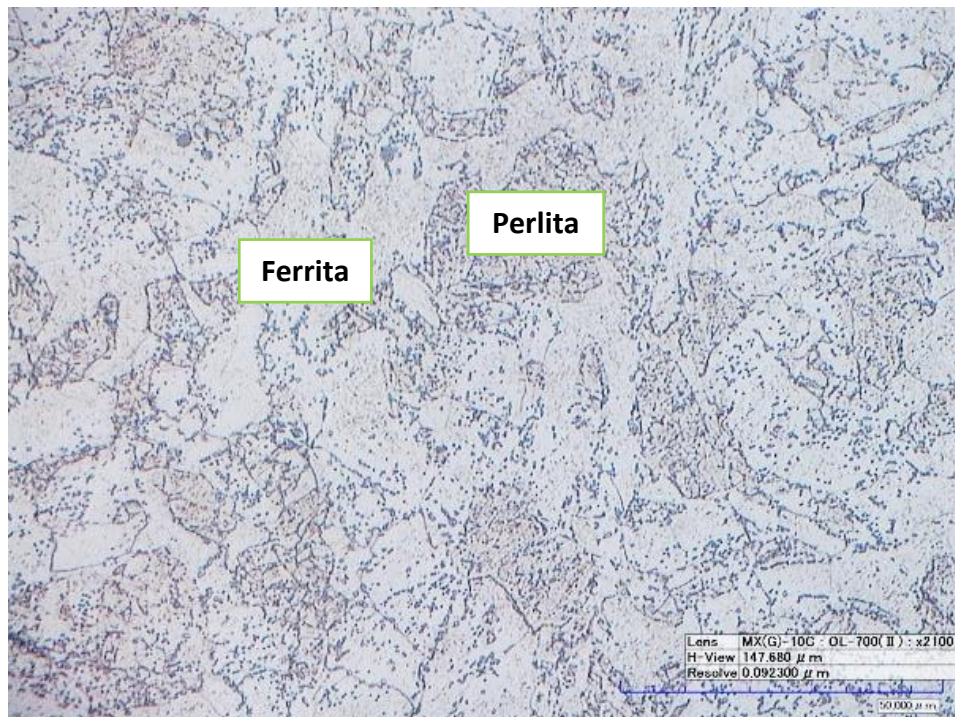


Figura 14. Micrografía óptica de la muestra 4D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.

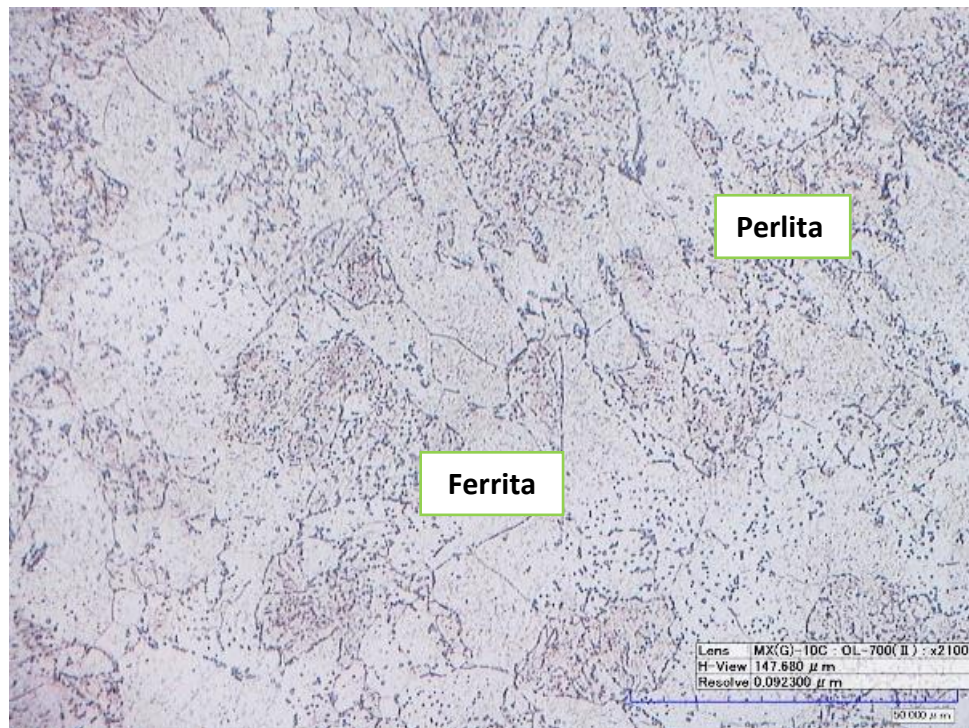


Figura 15. Micrografía óptica de la muestra 5D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.

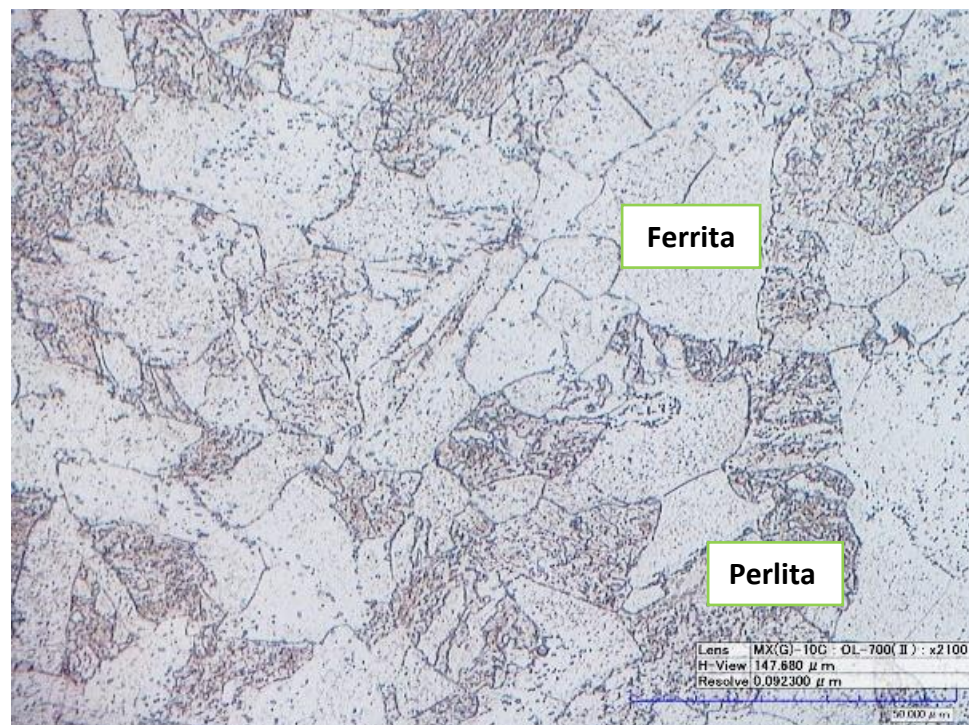
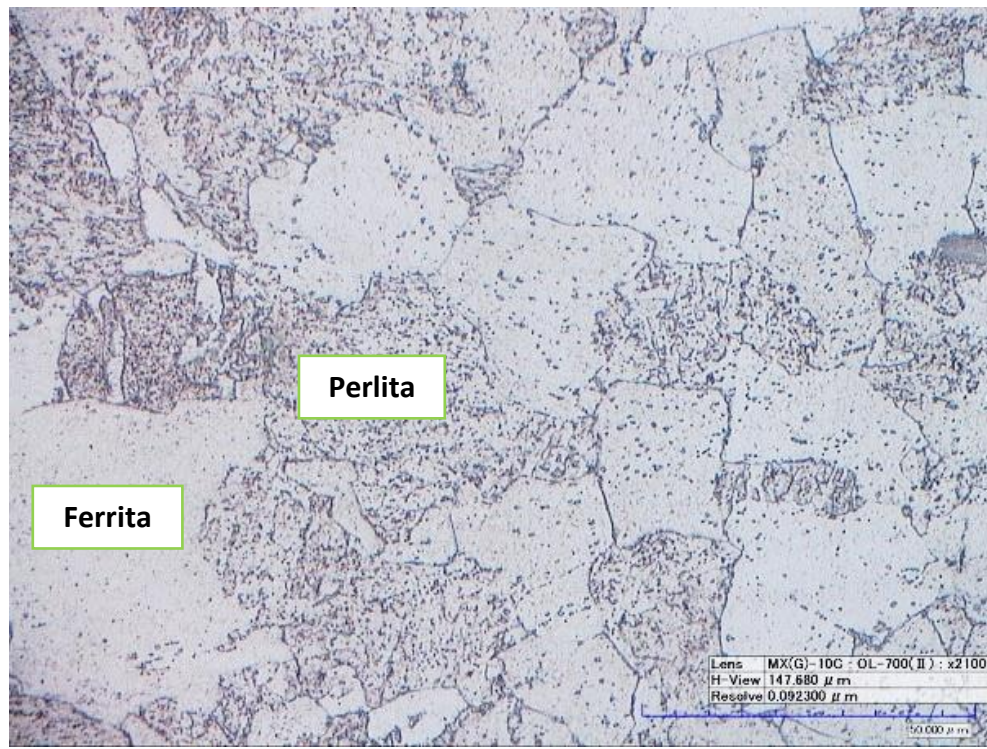


Figura 16. Micrografía óptica de la muestra 6D, sección transversal, tomada a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 2100X.



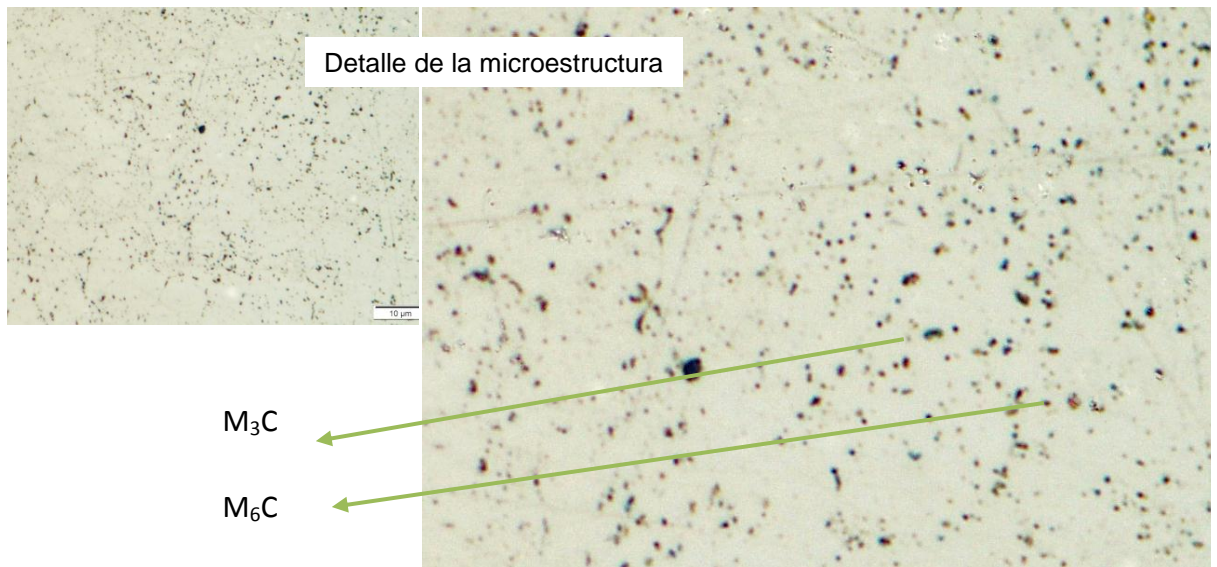
En las micrografías ópticas de las seis muestras analizadas (Figuras 11, 12, 13, 14, 15 y 16) se observa una degradación de los granos de ferrita y perlita, además la precipitación en los límites de grano de carburos aleados.

Como se ha mencionado anteriormente los equipos fabricados con el acero Cr-Mo presentan inicialmente una microestructura ferrítica-perlítica en estado normalizado, o en estado posterior a temple, con una microestructura ferrítica-bainítica. Debido al tratamiento térmico de temple o revenido a medida que ocurre la degradación microestructural de la ferrita ocasionado por el proceso de envejecimiento y las condiciones sometidas en servicio (temperatura y tiempo prolongado), los carburos dispersos en la matriz se van redondeando más en los límites de grano [4].

En este análisis metalográfico, se observan pocas diferencias microestructurales entre las muestras estudiadas, ya que en todas es muy similar el deterioro de la microestructura original (ferrítica-perlítica). Sin embargo es importante apreciar el cambio microestructural entre la muestra 6D, que corresponde a aquella que se encuentra en la zona exterior de la pared del reactor y la muestra 1D, la más cercana al cladding, es decir en la zona interior, es donde se percibió un mayor degradación de la perlita. Por lo tanto, haciendo una comparación desde la zona interior del reactor hasta la zona exterior, se apreció que la región adyacente al cladding presenta una microestructura granular de mayor tamaño y ligeramente una mayor presencia de precipitados con respecto a la zona más alejada. Esto puede ser ocasionado por el efecto de la temperatura, originando sobre la zona afectada térmicamente, un desdoblamiento de la perlita, y facilitando la precipitación y crecimiento de carburos en la matriz ferrítica.

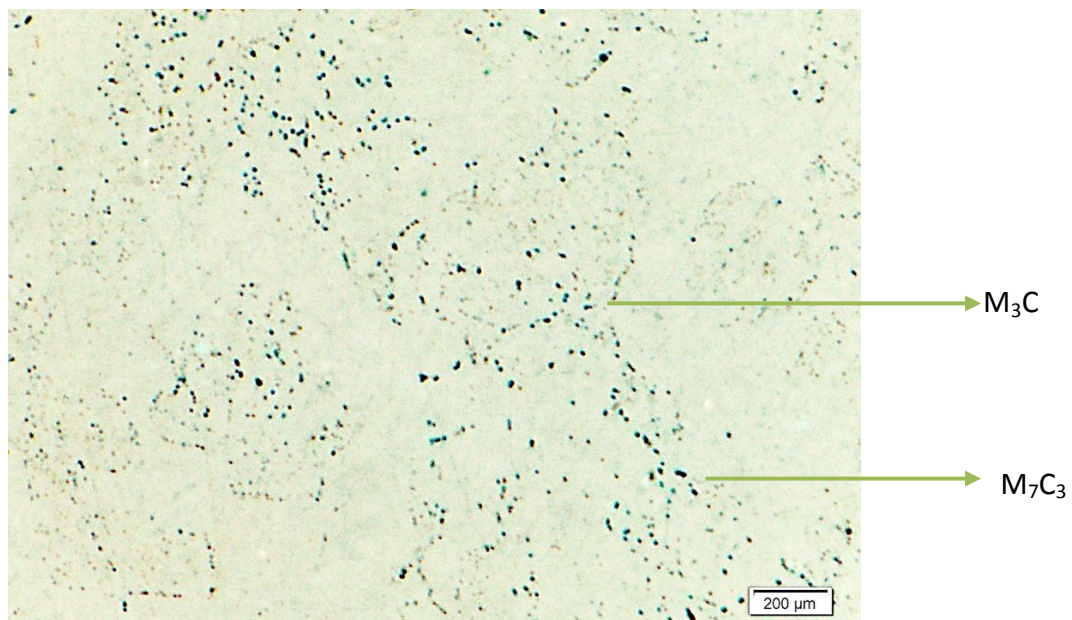
Seguido del ataque con Nital se realizaron los ataques Groesbeck y electrolítico con ácido oxálico, con el fin de revelar e identificar los diferentes carburos precipitados en este acero durante el envejecimiento en servicio. El M_3C tipo (Fe_2MoC y Fe_3C), M_7C_3 tipo (Cr_7C_3), $M_{23}C_6$ tipo ($Cr_{23}C_6$ y $(Fe, Cr, Mo)_{23}C_6$) y M_6C tipo (Cr_6C y Mo_6C). Ya que estos carburos están presentes en las etapas finales de la vida útil de un acero $2\frac{1}{4}Cr-1Mo$. Los resultados se presentan desde la Figura 17 hasta la Figura 32.

Figura 17. Micrografía óptica de la muestra 6D ataque Groesbeck, a 2000X.



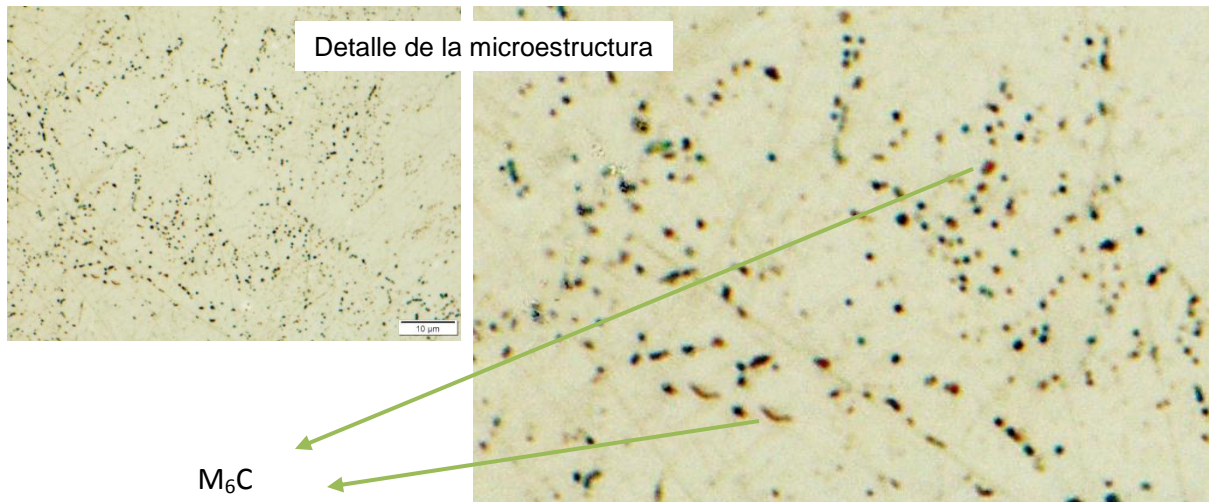
En la Figura 17, son revelados los carburos M_3C y M_6C , identificados por el color azul y el color marrón o amarillo, respectivamente. El precipitado M_6C está presente debido a que en el proceso de envejecimiento, es el último en la evolución de dichos carburos, según diversos autores [13, 30-33].

Figura 18. Micrografía óptica de la muestra 6D ataque Groesbeck modificado, a 2000X.



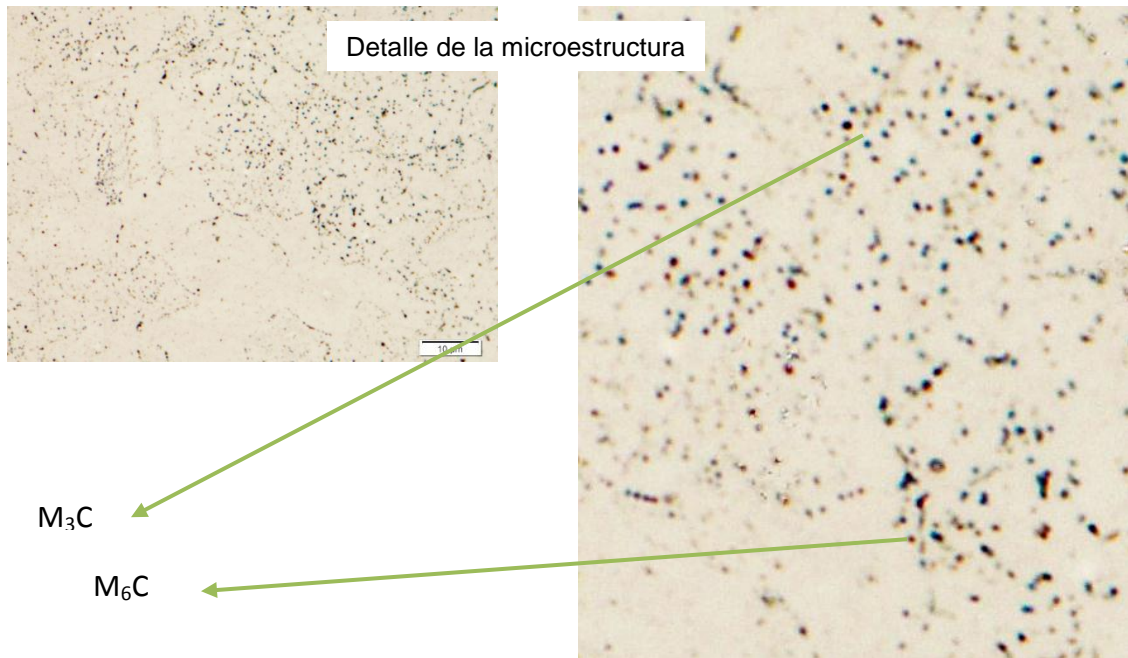
En la Figura 18 al aplicar el reactivo Groesbeck modificado se pueden revelar carburos M_3C y M_7C_3 , el carburo Cr_7C_3 se identifica por su color oscuro y el carburo M_3C (Fe_2MoC) se observa color azul en la microestructura.

Figura 19. Micrografía óptica de la muestra 5D ataque Groesbeck, a 2000X.



En la Figura 19, se muestra con mayor nitidez la precipitación de carburos M_6C que son delineados y coloreados (marrones o amarillos). Se encuentran tanto en forma acicular como globular distribuidos en toda la matriz.

Figura 20. Micrografía óptica de la muestra 4D ataque Groesbeck, a 2000X.



El reactivo Groesbeck es útil para atacar carburos M₆C y M₃C son delineados de color marrón o amarillo y azul respectivamente. Este ataque es muy efectivo y fácil de usar. En las Figuras 21, 23 y 24 se puede observar una fina precipitación de los carburos nombrados, cabe resaltar que el carburo M₆C es uno de los influyentes negativamente en las propiedades del acero.

Figura 21. Micrografía óptica de la muestra 3D ataque Groesbeck, a 2000X.

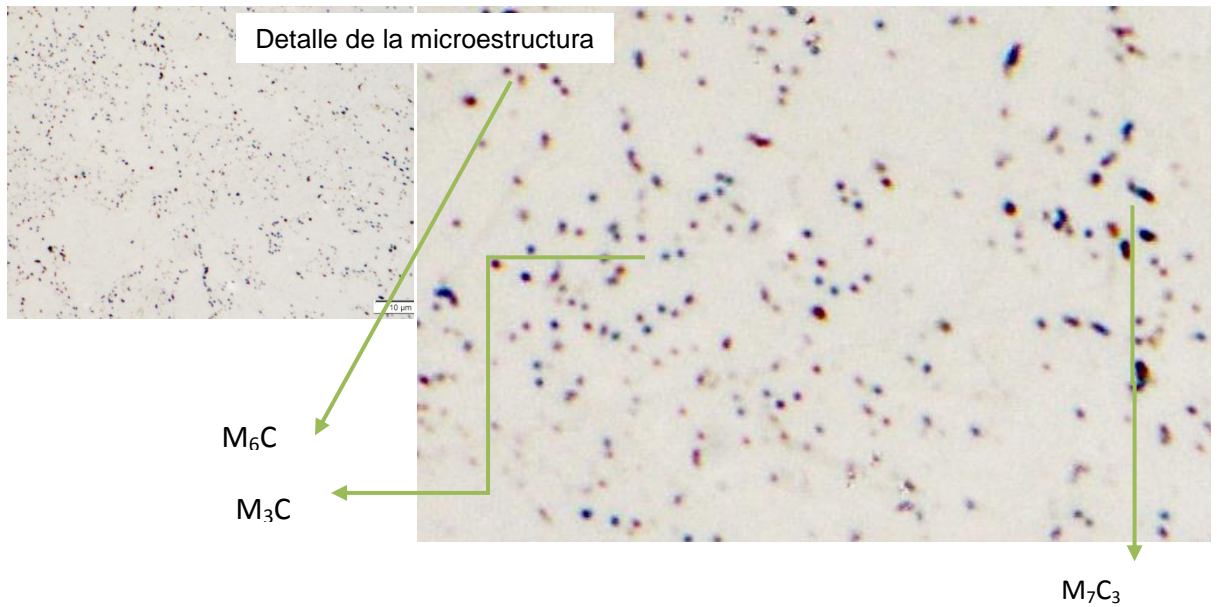
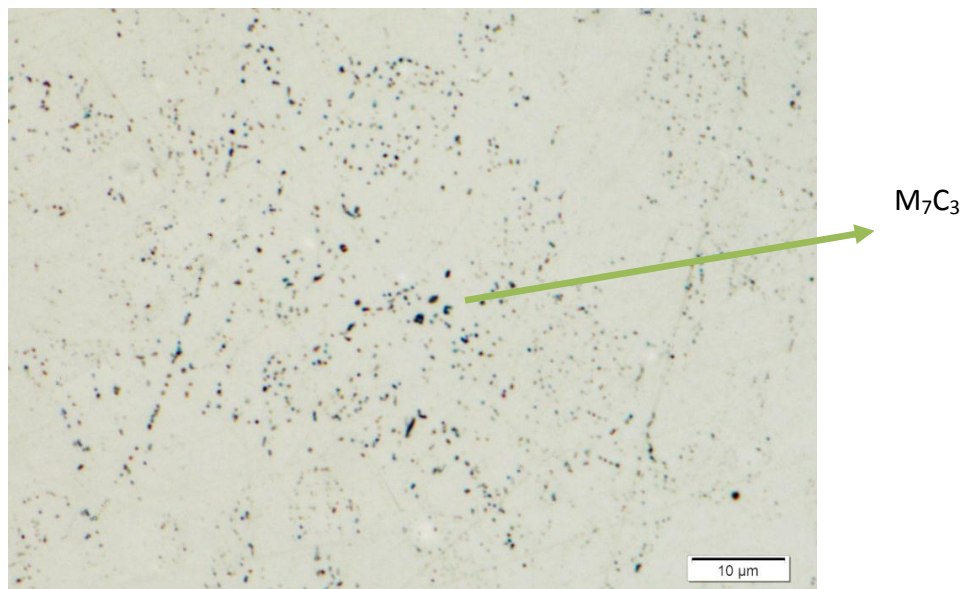
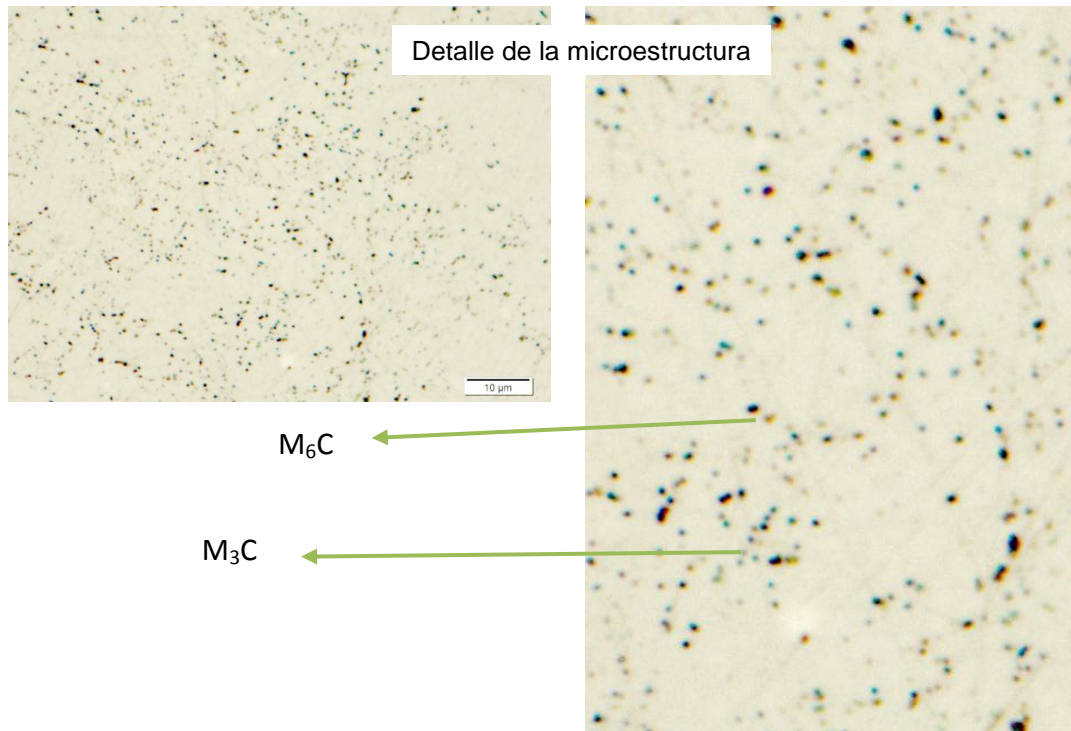


Figura 22. Micrografía óptica de la muestra 3D ataque Groesbeck modificado, a 2000X.



Las Figuras 21 y 22, pertenecen a las micrografías de la muestra 3D, donde se aprecia una distribución de los carburos M_3C , M_6C y M_7C_3 .

Figura 23. Micrografía óptica de la muestra 2D ataque Groesbeck, a 2000X.



En la Figura 23, se aprecia la precipitación del carburo M_6C , en su variedad de colores (amarillo, marrón y rojo), además se observa que estos tienden a ubicarse preferencialmente en los límites de grano.

Figura 24. Micrografía óptica de la muestra 1D ataque Groesbeck, a 2000X.

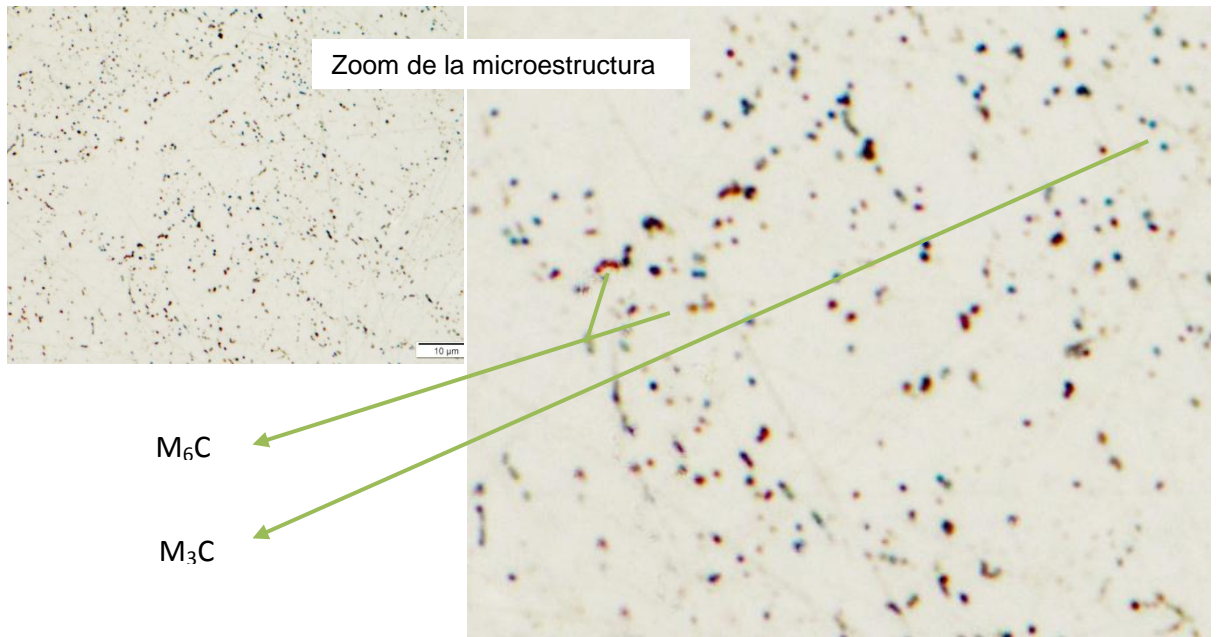
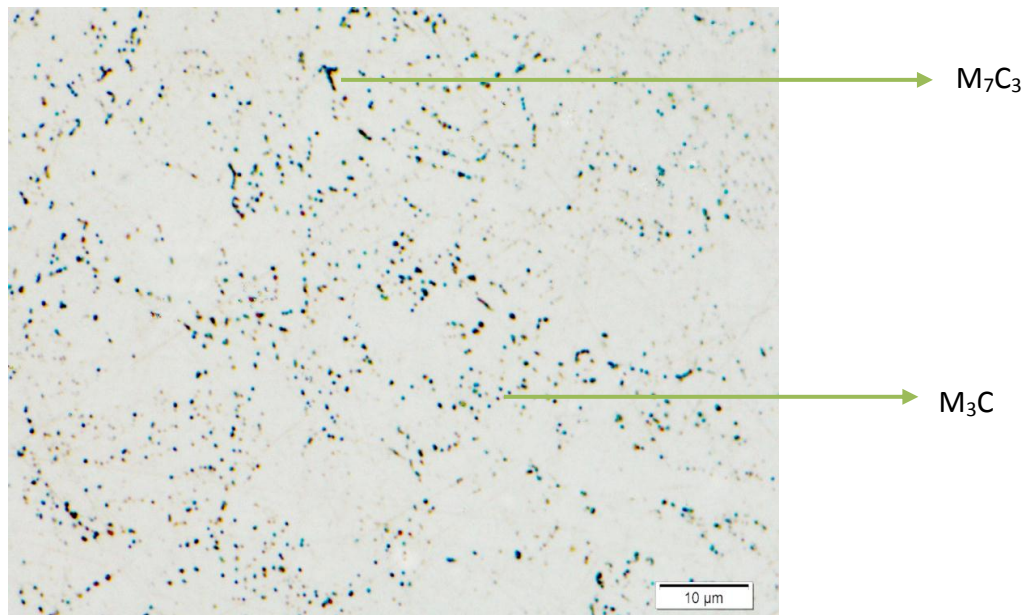


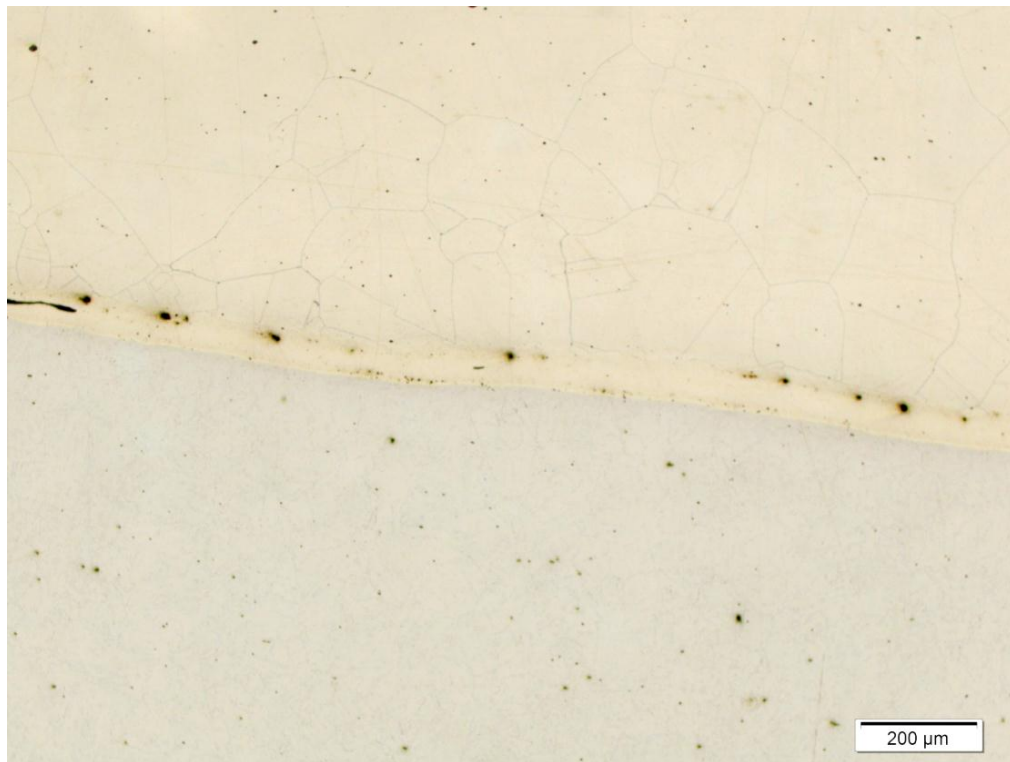
Figura 25. Micrografía óptica de la muestra 1D ataque Groesbeck modificado, a 2000X.



Las micrografías de la muestra 1D, se representan en la Figuras 24 y 25, donde se observa una mayor precipitación de los carburos característicos del proceso de

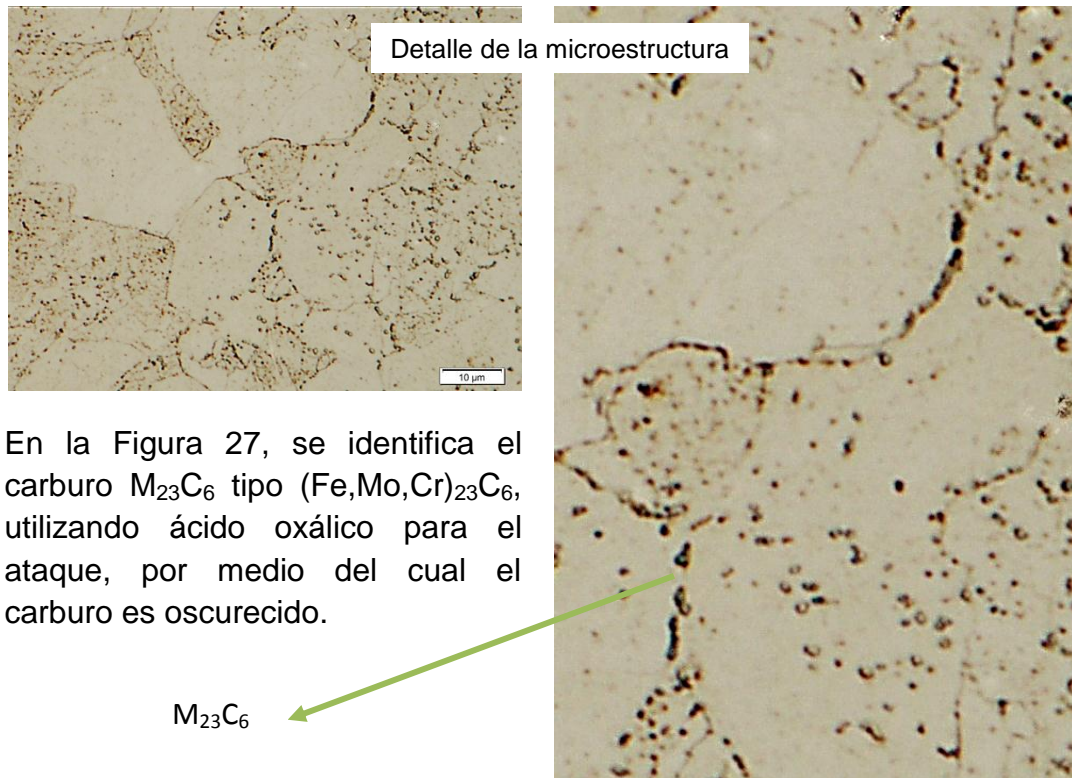
envejecimiento del acero 2¼Cr-1Mo, con respecto a las demás muestras, aplicando el ataque Groesbeck.

Figura 26. Micrografía óptica de la sección longitudinal, muestra 1D de la Interface cladding-acero ataque Groesbeck modificado, a 50X.



En la Figura 26, se identifica la interface cladding-acero, mostrando la precipitación de algunos carburos M_3C , M_6C y M_7C_3 en ambas partes del reactor. Además ligeramente se revela los límites de granos de la microestructura del cladding.

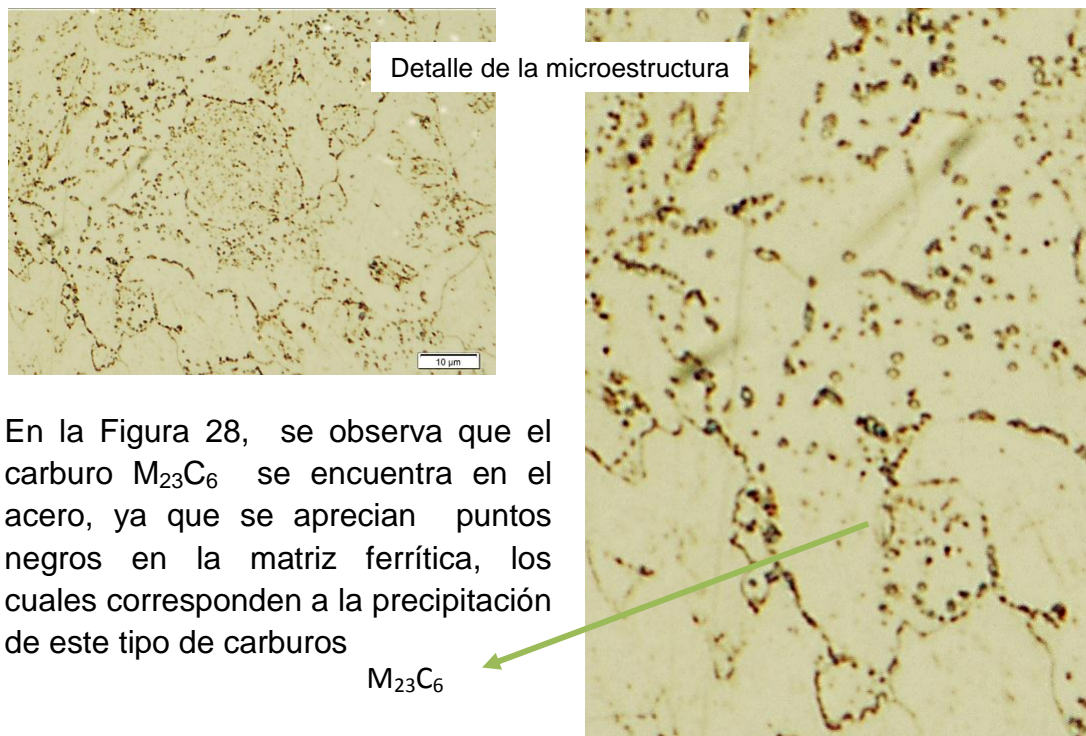
Figura 27. Micrografía óptica de la muestra 6D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.



En la Figura 27, se identifica el carburo $M_{23}C_6$ tipo $(Fe,Mo,Cr)_{23}C_6$, utilizando ácido oxálico para el ataque, por medio del cual el carburo es oscurecido.

$M_{23}C_6$

Figura 28. Micrografía óptica de la muestra 5D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.



En la Figura 28, se observa que el carburo $M_{23}C_6$ se encuentra en el acero, ya que se aprecian puntos negros en la matriz ferrítica, los cuales corresponden a la precipitación de este tipo de carburos

$M_{23}C_6$

Figura 29. Micrografía óptica de la muestra 4D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.

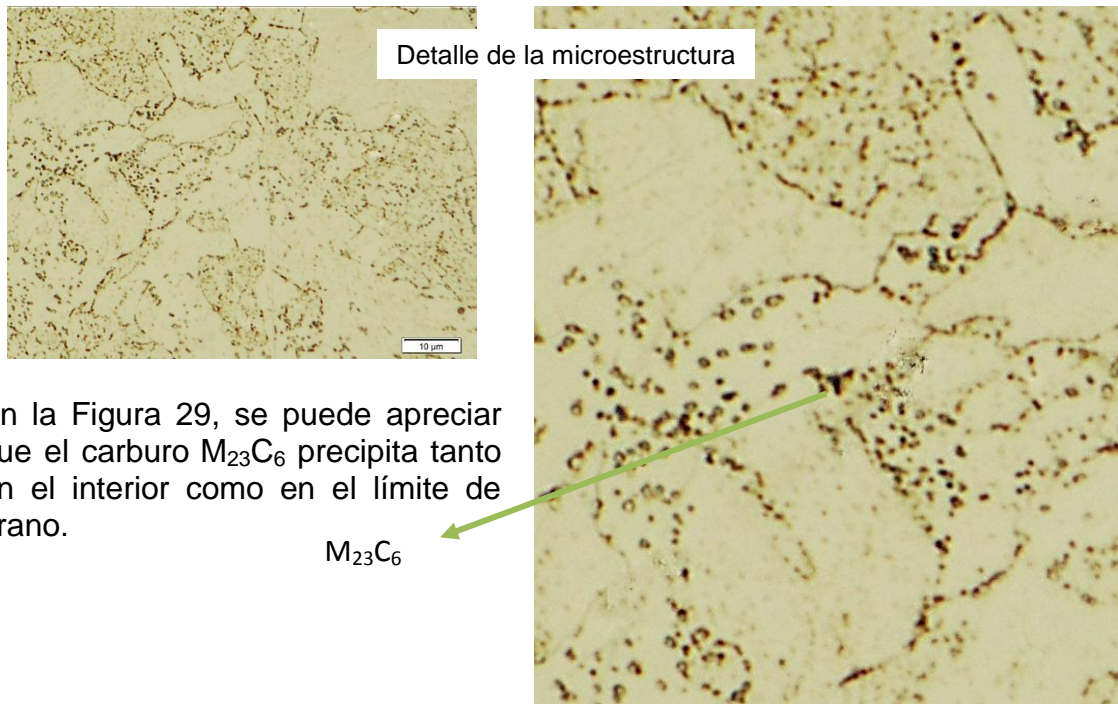
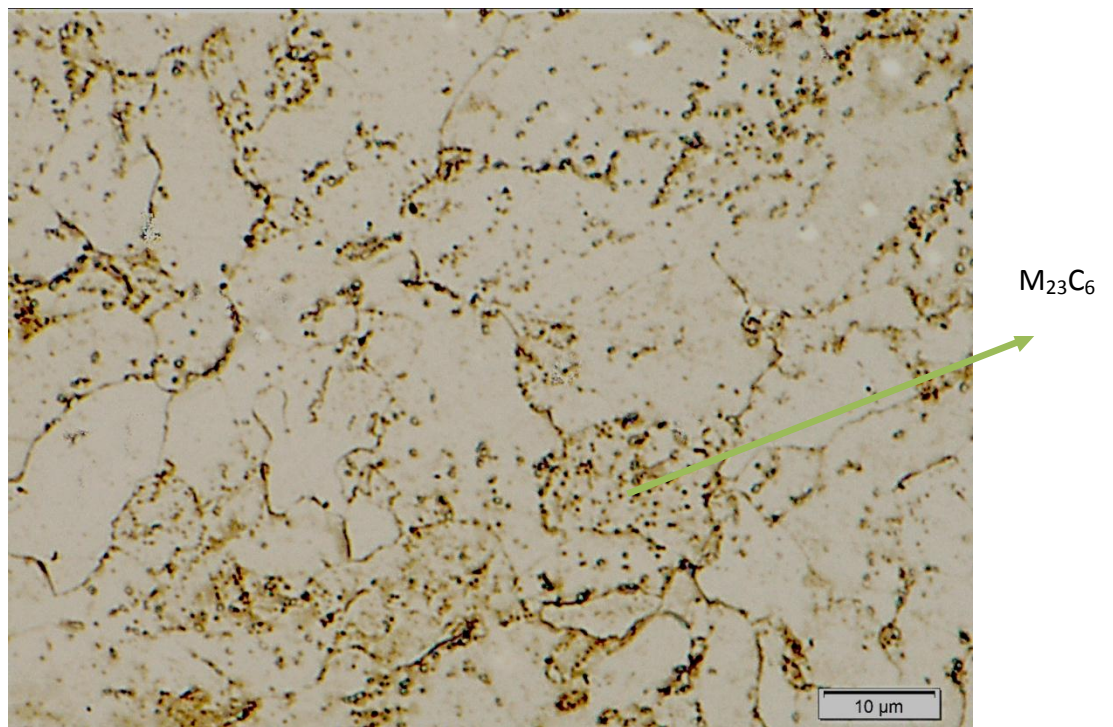


Figura 30. Micrografía óptica de la muestra 3D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.



En las Figuras 30 y 31 se observa el carburo $M_{23}C_6$ identificado con puntos negros u oscurecidos en el interior del grano.

Figura 31. Micrografía óptica de la muestra 2D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.

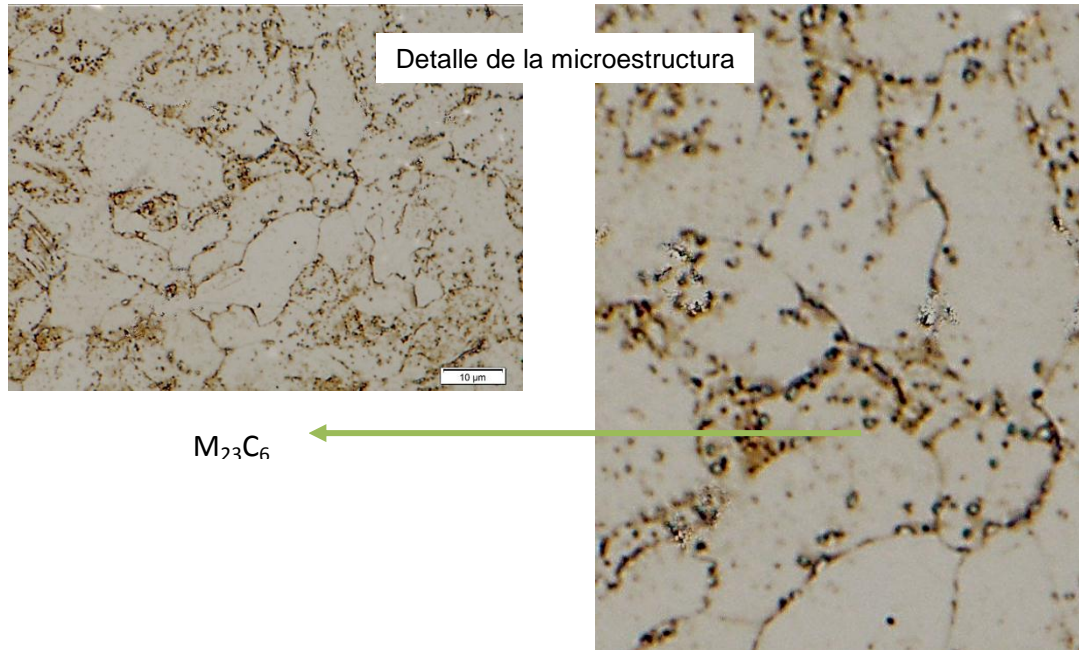
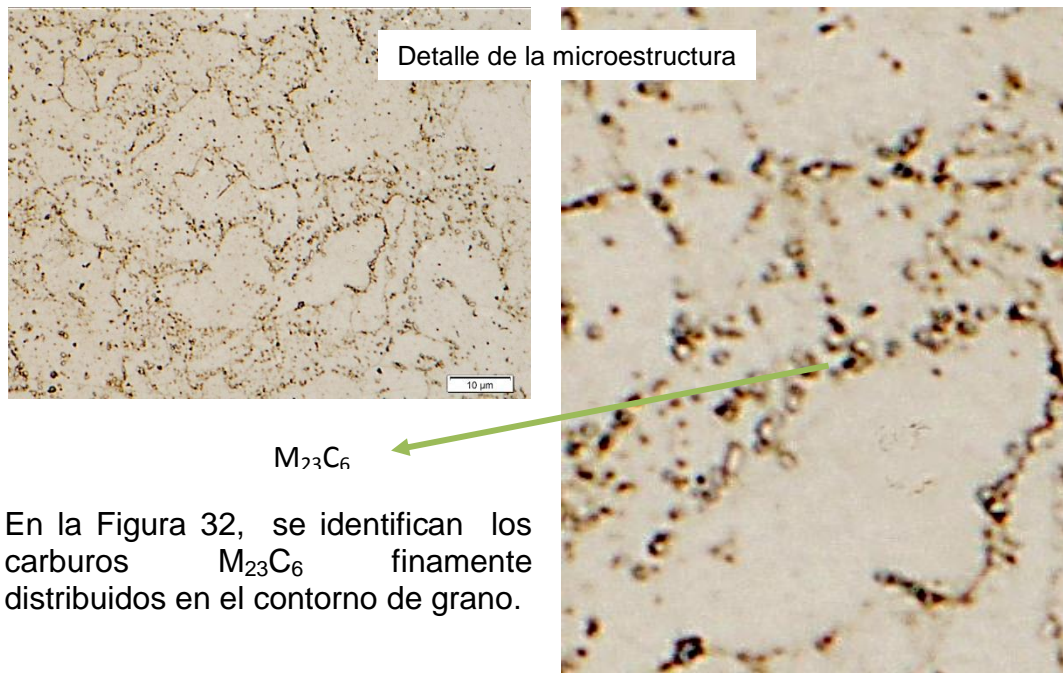


Figura 32. Micrografía óptica de la muestra 1D ataque electrolítico con ácido oxálico, a 2000X.



Para obtener aproximadamente una cuantificación de los carburos que se precipitaron en la estructura de este acero, envejecido en servicio, se realizó un muestreo de color, a las micrografías obtenidas por los diferentes ataques selectivos realizados de las muestras. Este muestreo consiste en calcular el porcentaje de cada color revelado en la micrografía, el cual se relacionó con el tipo de carburo correspondiente a dicho color.

Este análisis cuantitativo de los carburos M_3C , M_7C_3 , M_6C y $M_{23}C_6$ fue simplificado en las Figuras 33, 34 y 35.

Figura 33. Gráfica del % de los carburos M_6C y M_3C presentes en el acero $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo (ataque Groesbeck).

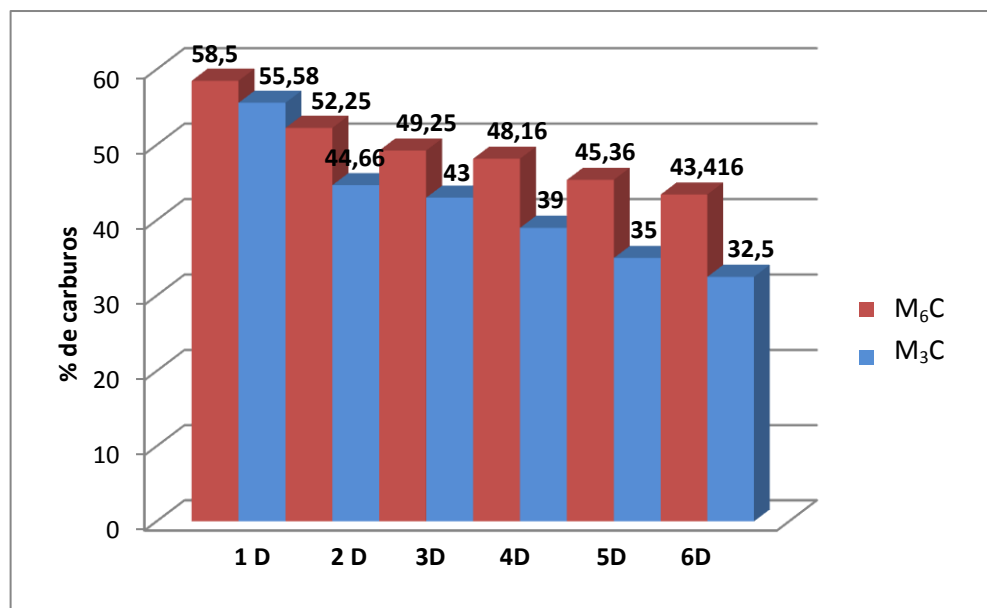


Figura 34. Gráfica del % de los carburos M_7C_3 y M_3C presentes en el acero $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo (ataque Groesbeck modificado).

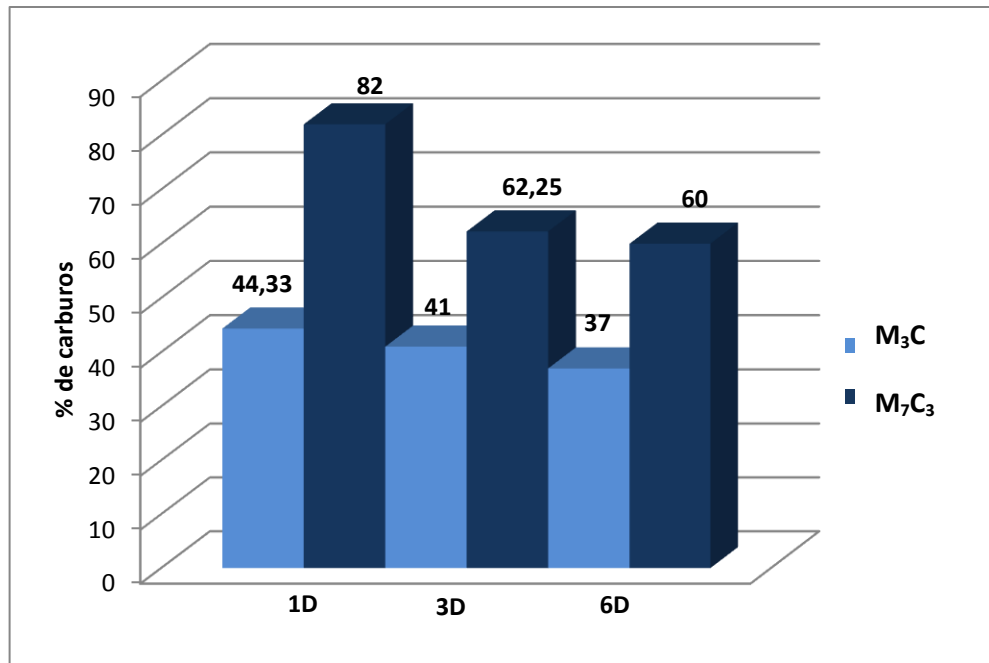
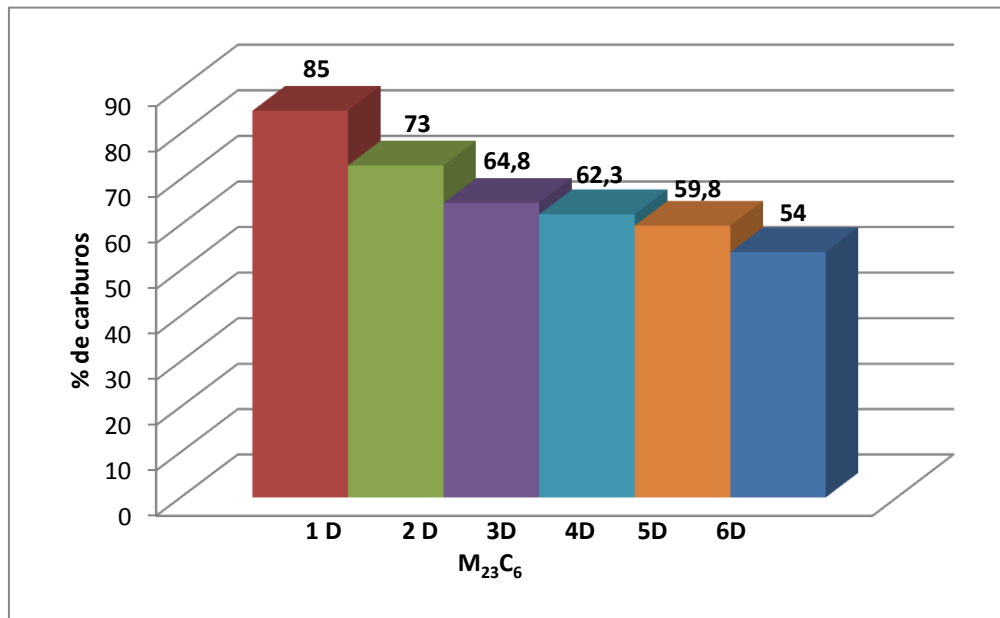


Figura 35. Gráfica del % del carburo $M_{23}C_6$ presentes en el acero $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo (ataque electrolítico con ácido oxálico).



Las gráficas presentan un comportamiento similar, ya que se observa una mayor precipitación de los carburos M_3C , M_7C_3 , M_6C Y $M_{23}C_6$, en la muestra 1D con respecto a la demás muestras. Además haciendo un análisis cualitativo como cuantitativo de las micrografías ópticas, se puede apreciar una mayor precipitación del carburo M_6C representado por tres colores (amarillo, rojo y marrón) ver anexos (**Anexo D** a **Anexo J**). Este se encuentra ubicado tanto en el interior como en el contorno de grano, correspondiendo al carburo final siguiendo el proceso de evolución de precipitados según la revisión bibliográfica expuesta al comienzo del presente trabajo [13, 22, 30 y 32]. Este carburo logra su estabilidad a alta temperatura y tiempos prolongados en servicio. El carburo M_6C nuclea en los contornos de grano, especialmente en la interface de los carburos presentes de la matriz, o por la transformación del $M_{23}C$ [12,19].

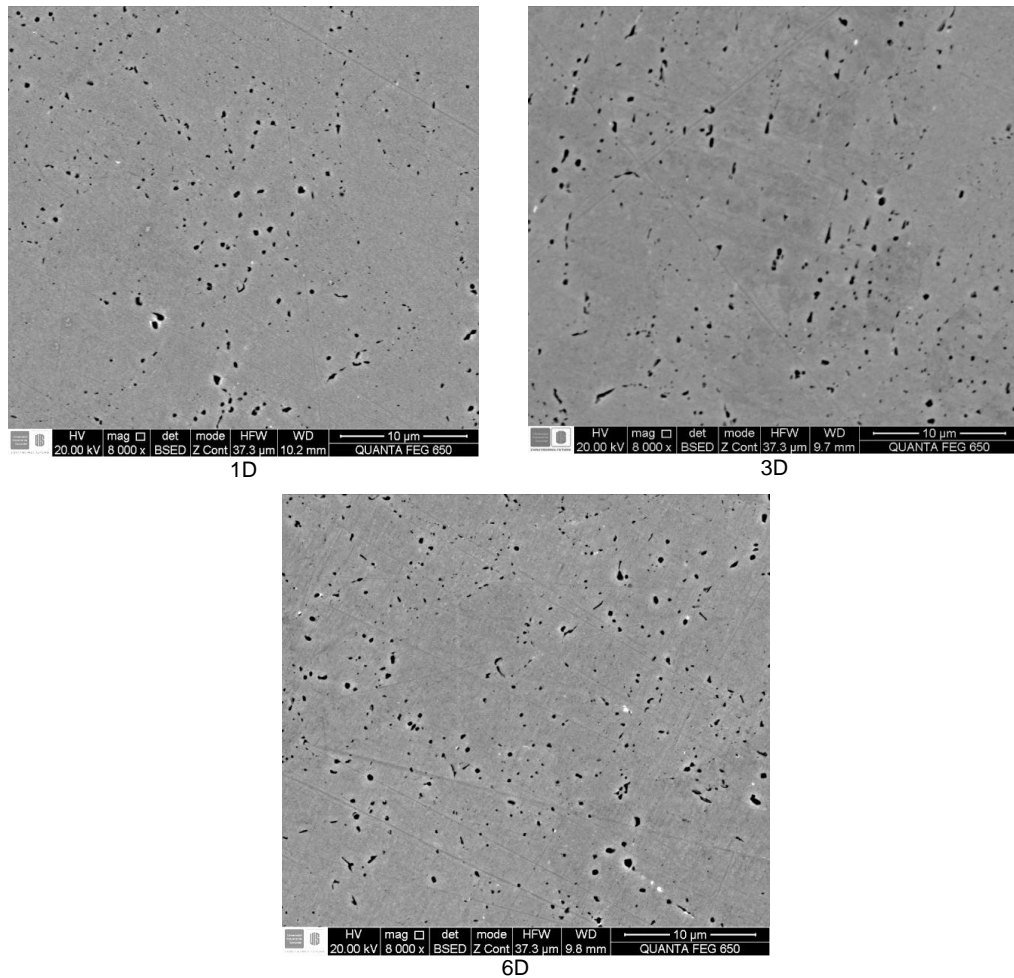
Cabe destacar que las micrografías obtenidas por el ataque Groesbeck y el ataque electrolítico, muestran un comportamiento parecido con respecto al ataque con Nital, puesto que la precipitación de carburos y la degradación microestructural a lo largo del espesor del reactor, aumenta a medida que se aproxima a la parte interior del reactor (muestra 1D).

4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Por medio del análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) se corrobora la presencia de los precipitados observados anteriormente en las micrografías ópticas, utilizando los ataques Groesbeck y electrolítico con ácido oxálico.

En las Figuras 36,37 y 38, se presentan las micrografías electrónicas de las tres muestras más representativas ya que indican la zona más interna del reactor (muestra 1D), la parte central (3D) y la zona exterior (muestra 6D).

Figura 36. Micrografías electrónicas de las muestras 1D, 3D y 6D respectivamente.8000X.



Fuente: Laboratorio de microscopía óptica, sede de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander Guatiguará.

En cada muestra se realizaron varios análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), sobre las zonas que revelaban la presencia de carburos, para así conocer qué elementos químicos constituían estos precipitados, y de esta manera hacer una comparación con los contenidos de los mismos en la matriz de este acero.

Figura 37. Micrografía electrónica de la muestra 1D, con su respectivo EDS 15000X. a) EDS de la zona de carburos del acero. b) EDS matriz del acero.

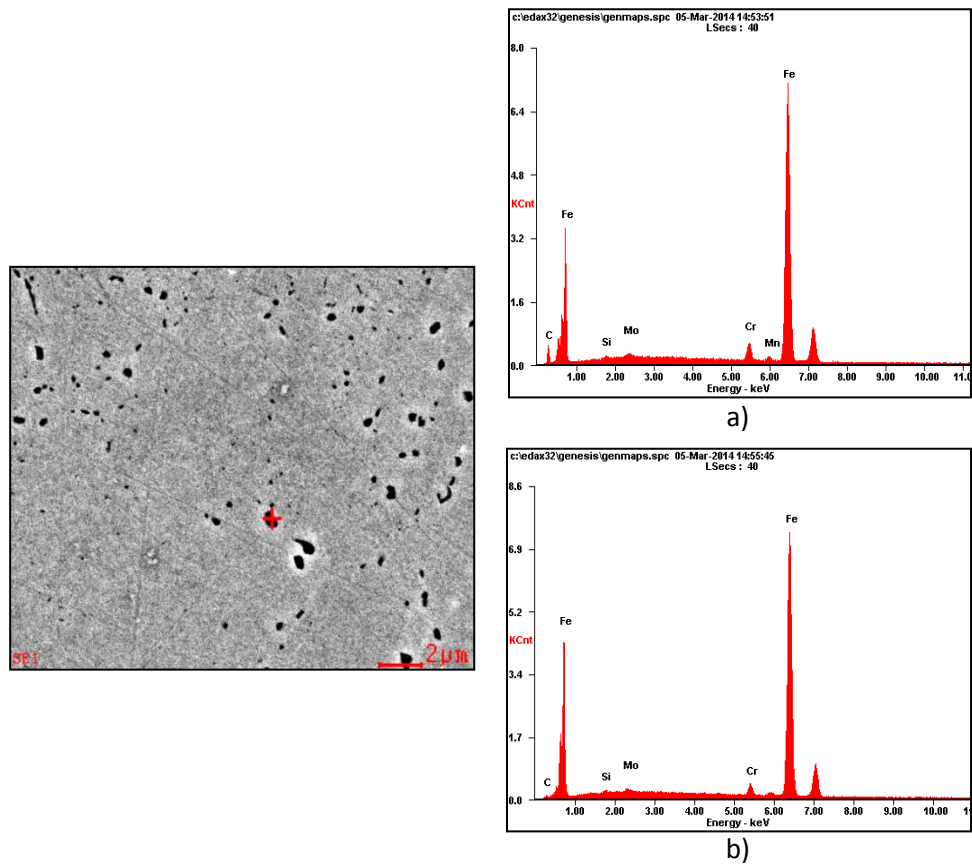


Tabla 6. Registro de los resultados del EDS de la muestra 1D.

Element	Zona de carburos		Matriz	
	Wt%	At%	Wt%	At%
CK	05.75	22.05	00.88	03.97
SiK	00.36	00.59	00.38	00.72
MoL	00.84	00.40	00.94	00.53
CrK	03.57	03.16	02.46	02.56
MnK	00.71	00.59	-	-
FeK	88.77	73.20	95.34	92.23

Fuente: Laboratorio de microscopía óptica, sede de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander Guatiguará.

Figura 38. Micrografía electrónica de la muestra 3D, con su respectivo EDS 15000X. a) EDS de la zona de carburos del acero. b) EDS matriz del acero.

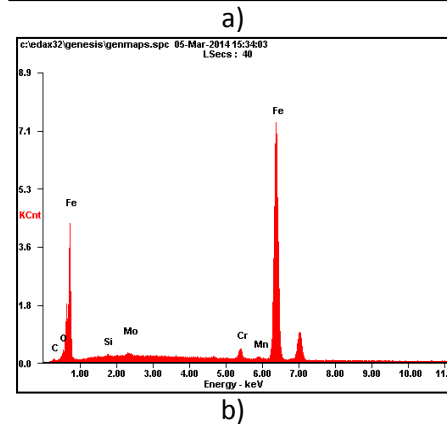
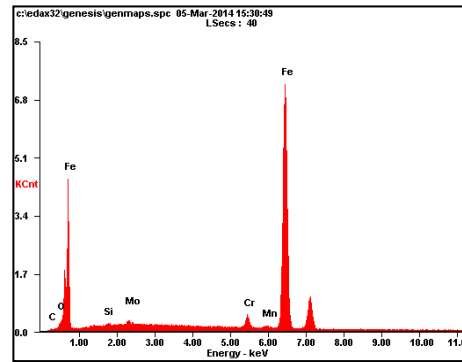
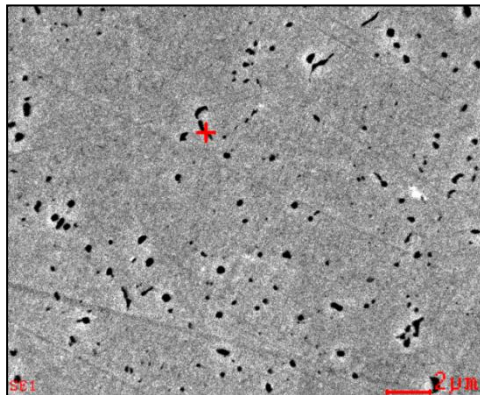
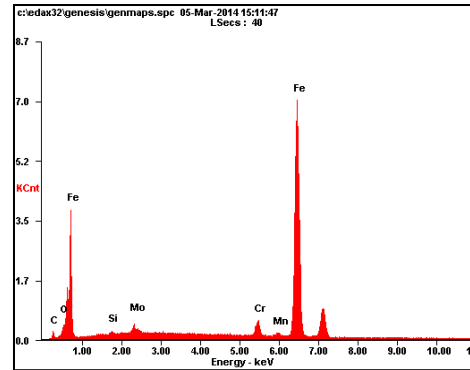
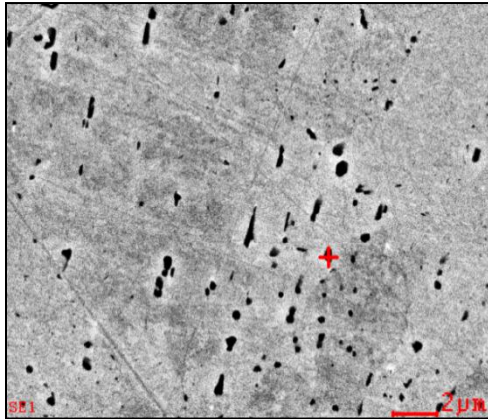


Tabla 7. Registro de los resultados del EDS de la muestra 3D.

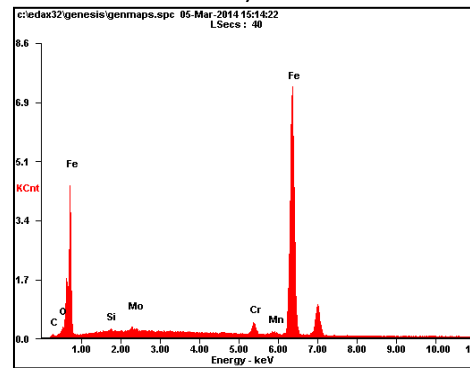
Element	Zona de carburos		Matriz	
	Wt%	At%	Wt%	At%
CK	00.69	03.02	00.96	04.17
OK	01.25	04.12	01.36	04.45
SiK	00.33	00.61	00.34	00.63
MoL	01.16	00.64	00.92	00.50
CrK	03.60	02.64	02.38	02.39
MnK	00.66	00.63	00.72	00.68
FeK	83.32	88.33	93.32	87.18

Fuente: Laboratorio de microscopía óptica, sede de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander Guatiguará.

Figura 39. Micrografía electrónica de la muestra 6D, con su respectivo EDS 15000X. a) EDS de la zona de carburos del acero. b) EDS matriz del acero.



a)



b)

Tabla 8. Registro de los resultados del EDS de la muestra 6D.

Element	Zona de carburos		Matriz	
	Wt%	At%	Wt%	At%
CK	02.77	11.25	01.15	04.99
OK	01.79	05.47	01.24	04.04
SiK	00.45	00.78	00.35	00.65
MoL	01.94	00.99	00.89	00.48
CrK	03.51	03.29	02.49	02.49
MnK	00.74	00.66	00.68	00.65
FeK	88.79	77.56	93.19	86.71

Fuente: Laboratorio de microscopía óptica, sede de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander Guatiguará.

Teniendo en cuenta las micrografías electrónicas y los análisis por EDS de los carburos como de la matriz del acero 2¼ Cr-1Mo, se observa que el contenido de elementos como Cromo, Molibdeno y Carbono son mayores en los carburos que en la matriz, es decir, los valores de intensidad de la señal son más altos. Por el contrario, se observa que los valores de Hierro son mayores en la matriz ferrítica, como es de esperarse por ser el elemento base de este acero. Haciendo una comparación entre las muestras 1D, 3D y 6D no se aprecia una gran diferencia en la composición elemental entre los carburos encontrados. Pero como los elementos que hay en mayor porcentaje en cada uno de los precipitados, son Hierro y Cromo, de acuerdo con la revisión bibliográfica, el carburo observado podría ser el M_6C . Este es un carburo ternario variando de Fe_3M_3C a Fe_4M_2C , compuesto principalmente por Hierro, en un porcentaje del 40 Wt% de Molibdeno y Cromo.

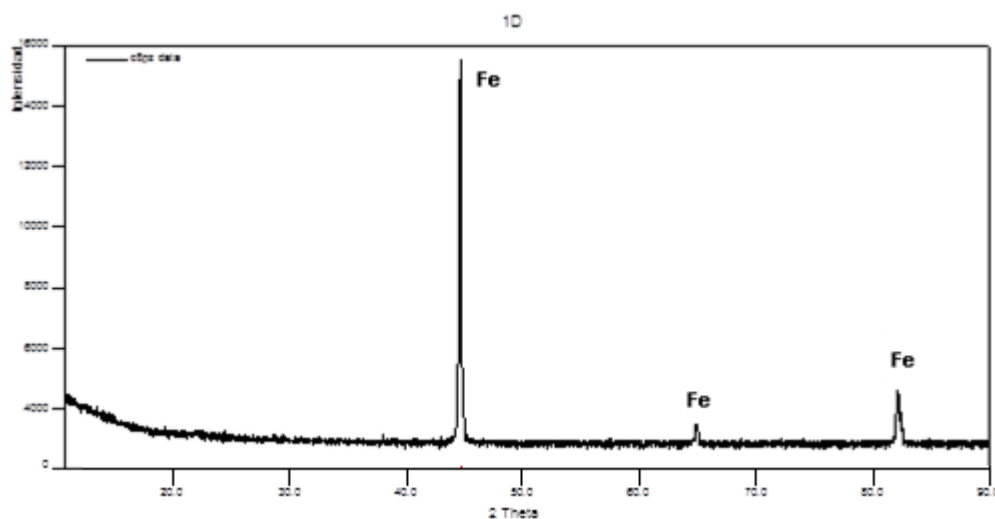
4.5 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La aplicación de la técnica difracción de rayos X (XRD) para este estudio, es la identificación de las fases de los carburos presentes en el acero 2¼ Cr-1Mo. El uso de la difracción como método de análisis químico se basa en el hecho que una fase siempre produce un patrón de difracción característico, bien sea en estado puro o como constituyente de una aleación.

El análisis cualitativo de las fases presentes, se realizó mediante la comparación del perfil observado, con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

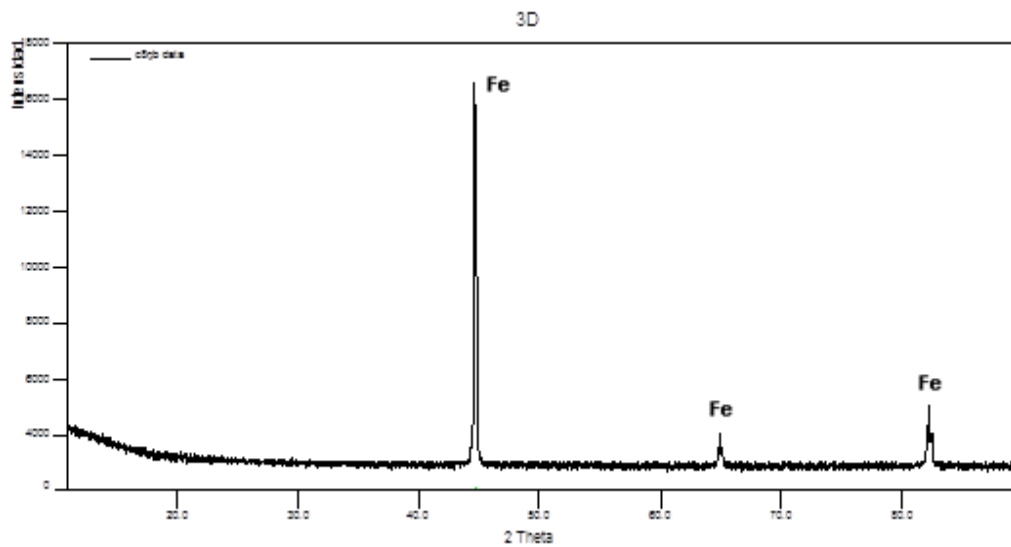
Los resultados de la caracterización por XRD, se presentan en las Figuras 40, 41 y 42. Las cuales indican el análisis para la muestras 1D, 3D y 6D respectivamente. Siendo estas muestras las más relevantes para apreciar el comportamiento de los carburos a través del espesor del reactor.

Figura 40. Difractograma de la muestra 1D.



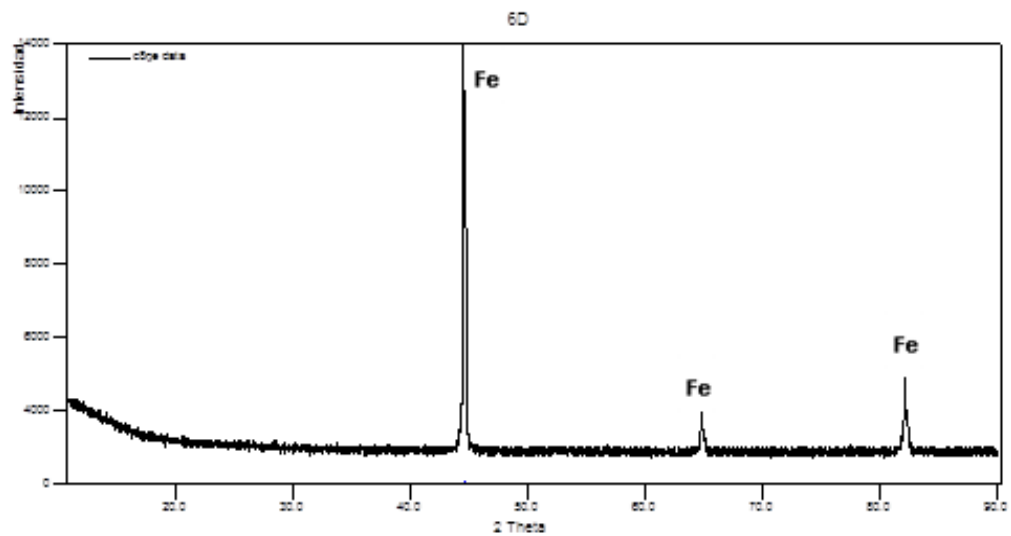
Fuente: Laboratorio de difracción de rayos x, sede de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander Guatiguará.

Figura 41. Difractograma de la muestra 3D.



Fuente: Laboratorio de difracción de rayos x, sede de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander Guatigará.

Figura 42. Difractograma de la muestra 6D.



Fuente: Laboratorio de difracción de rayos x, sede de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander Guatigará.

Los difractogramas presentan tres picos ubicados en diferentes posiciones (valor de 2 Theta), este espectro es característico del Hierro que coincide con el sustrato usado para muestra.

Los resultados obtenidos por este método de caracterización indican que los picos analizados en los difractogramas de las muestras 1D, 3D y 6D, hacen parte del sustrato de material, es decir del elemento base de dicho acero; Hierro en fase alfa, más no revelan los perfiles de difracción característicos de los carburos que fueron observados por medio del estudio metalográfico con ataques selectivos.

Como se puede inferir, los análisis por difracción de rayos X no arrojaron resultados que pudiesen corroborar y/o identificar los carburos o precipitados presentes en acero 2¼Cr-1Mo, originados por el envejecimiento en servicio. Posiblemente esto se debe, a que los carburos no estaban distribuidos de forma homogénea en la matriz, además la cantidad de estos precipitados no fue lo suficientemente significativa para permitir su identificación. Otro posible inconveniente fue el uso del difractómetro convencional, puesto que éste no es el más adecuado para análisis del orden del tamaño de la muestra, causando que se observen los picos del sustrato, mientras la señal de las fases precipitadas es débil.

4.6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El objetivo de este estudio de este proyecto de grado, es caracterizar muestras del acero 2¼Cr–1Mo tomadas de un reactor de hidrotreatmento, el cual estuvo en servicio 43 años. Los resultados de la caracterización indican variaciones en la dureza y en la microestructura del material.

Analizando los resultados de dureza se observa una disminución de su valor en relación al tiempo en servicio, aunque la variación no es lo suficientemente sensible para ser considerado una medida útil para evaluar el grado de envejecimiento del material, cabe destacar que la dureza del acero disminuyó aproximadamente en un 20% con respecto a un acero grado 22 en condiciones iniciales 163 HB [43], puesto que el valor máximo de dureza después del proceso de envejecimiento fue de 135,44 HB. Lo cual evidencia la pérdida de su resistencia mecánica.

Los cambios microestructurales muestran una degradación de los granos de perlita y ferrita. Es decir la presencia de una morfología granular que refleja el deterioro de una microestructura metaestable inicial a una matriz ferrítica con presencia de carburos. La microscopía óptica también revela la precipitación de carburos estables en el interior y en contorno de grano, como consecuencia de envejecimiento en servicio de este acero. Los carburos identificados fueron los siguientes M_7C_3 , M_3C , $M_{23}C_6$ Y M_6C . Las imágenes de microscopía electrónica de barrido y los análisis de EDS confirman la presencia de dichos precipitados. Destacando que el carburo que se presenta en mayor proporción en el acero es el M_6C .

5 CONCLUSIONES

- El análisis de composición química permitió ratificar que el acero estudiado, envejecido en servicio, correspondió a un acero de composición nominal $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$, y que pertenece a la designación ASTM A387 G22.
- Por medio de la microscopía óptica utilizando ataques selectivos, se observó la presencia de los carburos M_7C_3 , M_3C , M_{23}C_6 y M_6C , característicos en este tipo de acero. Además se puede deducir que el carburo M_6C prevalece en la etapa final de la vida útil del acero $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$.
- El estudio metalográfico reveló que en el acero $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ envejecido en servicio predomina una estructura ferrítico-perlítica con desintegración de la perlita, cuya morfología granular indica la degradación microestructural representada por una matriz ferrítica con presencia de carburos.
- La ligera variación de los registros de dureza desde la zona externa hasta la zona interna de la pared del reactor, asociados a los cambios microestructurales que sufre el acero. Este análisis ratifica la degradación del material puesto en servicio.
- El análisis de microscopía electrónica de barrido permitió corroborar la presencia de los carburos correspondientes al proceso de envejecimiento en servicio del acero $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$.
- La técnica de difracción de rayos X no fue efectiva para la caracterización de carburos presentes en acero $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$. Posiblemente esto se debe, a que los carburos no estaban distribuidos homogéneamente en la matriz.

6 RECOMENDACIONES

- Caracterizar los carburos presentes en este acero, mediante técnicas avanzadas como microscopía electrónica de transmisión (TEM) y fluorescencia de difracción de rayos X (XRF) y para así obtener un análisis cualitativo y cuantitativo de los precipitados.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

1. CONTRERAS, E. "Perder es ganar. Carta petrolera. Edición 118, Ecopetrol, febrero de 2008". Online (http://www.ecopetrol.com.co/especiales/cartapetrolera118/rev_refinacion.htm).
2. CONTRERAS, E. "Más limpio si se puede. Carta petrolera. Edición 124, octubre - diciembre de 2010". Online (http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta_petrolera124/refinacion.htm).
3. GONZALEZ, G. Comportamiento a la termofluencia del acero 2.25cr-1Mo. Departamento de Ingeniería mecánica. Facultad Regional de Bahía Blanca. Universidad Tecnológica Nacional, 2008.
4. AMERICAN SOCIETY METALS HANDBOOK. Properties and selection: irons, Steels and High Performance Alloys. ASM International, Vol. 1. Ohio, 2005. P 943-960.
5. VISWANATHAN, R. Damage mechanisms and life assessment of high temperature components. ASM International, Park Ohio, USA, 1989.
6. SAGHAFIFAR, H. Microestructural stability of a nickel-based alloy overlay on a 2.25cr-1Mo steel substrate. Thesis of Doctor of Philosophy. Department of Mechanical, Materials, and Manufacturing Engineering. The University of Nottingham, 2011.
7. BELTRAN, J. Evaluación de la fragilización por revenido de un acero 2.25Cr-1Mo. Trabajo de grado. Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2012.
8. MATSUMOTO, I.; WIGNARAJAH, S.; SHINODA, T. and YAMADA, S. Microstructure and mechanical properties of 2.25Cr-1Mo and 0.50Mo heat

- resisting steels after long service. Transaction of the Japan Welding Society, 1983.
9. GOJIC, M.; KOSEC, L. and MATKOVIC, P. The effect of tempering temperature on mechanical properties and microstructure of low alloy Cr and Cr-Mo steel. Journal of Materials Science, 1998.
 10. LEMUS, L.F. Influencia da microestrutura na interaca do hidrogenio con o aço 2.25Cr-1Mo envelhecido. Tesis de Doctorado. Rio de Janeiro: Universidad Federal de Rio de Janeiro, 2011.
 11. BHADESHIA, H.K.D.H. Bainite in steels: Transformations, microstructure and properties. Institute of Materials. London, 2001.
 12. DBROWSKI, R. and PACYNA, J. Effect of carbon content upon the early stage of tempering of Steel with Mn and V addition. Archives of material science and engineering. Vol 28. 2007. 585-588.
 13. SIQUEIRA, M.H.S. Caracterizacao de juntas soldadas de tubos de aço 5Cr-1/2 Mo novas e envelhecidas em servico. Tese de Ms, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 1997.
 14. RODRIGUES, C. Evolução microestrutural do aço ferrítico 2,25Cr-1Mo em longos tempos de exposição a altas temperaturas. Instituto militar de engenharia. Rio de janeiro, 2007.
 15. FURTADO, H. Avaliação de danos aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluencia. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia metalúrgica e de Materiais COOPE/UFRJ, 2004.
 16. SIQUARA, P.C. Influencia da microestructura nas propiedades físicas e mecánicas de aços 2.25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogenio. Tese de maestrado. Programa de Engenharia Metalurgica e de Materais COPPE/UFRJ, 2006.

17. SMITH, E. and NUTTING, J. The tempering of low alloy creep resistance steels containing chromium, molybdenum, and vanadium. Journal of the iron and steel institute.
18. TOFT, L.H. and MARSDEN, L.I.M. The structure and properties of Cr-10.5Mo steel after service in CEGB power station. Journal of the iron and steel institute.
19. INQUE, A. and MASUMOTO, T. Carbide reactions (M₃C, M₇C₃, M₂₃C₆, M₆C) in Cr-Mo steel. Metallurgical and materials transaction A. Vol. 11, 1980.
20. CHANG, H.J. and KAI, J.J. The effects of thermal treatment on the microstructure and tensile properties of 2.25Cr1Mo Steel. Metallurgic Material IA, 1990.
21. PARAMESWARAN, P. ; VIJAYALAKSHMI, M. ; SHANKAR, P. and RAGHUNATHAN, V.S. Influence of carbon content on microstructure and tempering behaviour of 2,25Cr-1Mo steel. Journal of Materials Science, 1993.
22. YANG, J.R.; HUANG, C.Y. ; YANG, C.N. and HORNG, J.L. Microstructural examination of 2.25Cr-1Mo steel steam pipes after extended service. Materials Characterization, 1993.
23. MITCHELL, D.R.G. and SMALL, R. Microstructural evolution in seven 2.25Cr-1Mo superheated outlet headers resulting from service exposure. Science and Technology of Welding and Joining, 2001.
24. MITCHELL, D.R.G. and BALL, C.J. A quantitative X-ray diffraction and analytical electron microscopy study of service-exposed 2.25Cr-1Mo steels Materials Characterization, 2001.

25. JAYAN, V. ; KHAN, M.Y. and HUSSAIN, M. X-ray investigation of solid solution partitioning in 2.25Cr-1Mo steel after extended elevated temperature service in power station. Materials Science and Technology, 2003.
26. YANG, H.T. and KIM, S. A study on the mechanical strength change of 2.25Cr-1Mo steel by thermal aging. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2001.
27. AHILA, S.; RADHAKRISHNAN, V.M. and IYER, S.R. Effect of temperature on the microstructure of 2.25Cr1Mo steel during creep testing. Journal of Materials Science Letters, 1993.
28. GOPE, N.; CHATTERJEE, A.; MUKHERJEE, T. and SARMA, D.S. Influence of long-term aging and superimposed creep stress on the microstructure of 2.25Cr1Mo steel. Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science, 1993.
29. ABDELLATIF, A.M.; CORBETT, J.M. and TAPLIN, D.M.R. Analysis of carbides formed during accelerated aging of 2-25Cr-1Mo steel" Metal Science, 1982.
30. BAKER, R.G. and NUTTING, J. The tempering of 2 ¼ Cr-1Mo Steel after quenching and normalizing. Journal of the Iron and Steel Institute. .vol. 192 July, 1959. p257-268
31. THOMSON, R.C. and BHADRESHIA, H.K.D.H. Changes in chemical composition of carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel. Part 1. Bainitic microstructure" Materials Science and Technology, 1994.

32. THOMSON, R.C. and BHADESHIA, H.K.D.H. Changes in chemical composition of carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel. Part 2. Mixed microstructure Materials Science and Technology, 1994.
33. AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM E3-11.
34. AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM E 407-07
35. FOSCA, C; MERINO, C; OTERO, E. y HIERRO, P. Metalografía en color de los aceros inoxidable mediante la técnica de ataque coloreado. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Compluten sede Madrid, 1996.
36. AMERICAN SOCIETY METALS HANDBOOK. Metallography and microestructure. ASM International, Vol. 9. Metals Park Ohio, 1992. P 220-272.
37. VANDER, G.F.; MANILOVA, E.P.; MICHAEL, J.R. and LUCAS, G.M. Study of Selective Etching of Carbides in Steel. Bühler Ltd. Lake Bluff, Illinois, Polzunov Central Boiler.
38. GAMBOA, F. Estudio de ataque selectivos para la identificación de carburos en el acero 2.25Cr-1Mo. Trabajo de grado. Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2012.

39. AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials. ASTM E18-12.
40. AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Chromium-Molybdenum. ASTM A387-2011.
41. TIRADO, E y CASTELLANOS, A. Estudio del efecto conjunto del envejecimiento y del Hidrógeno sobre la tenacidad a la fractura del acero 2¼cr-Mo. Trabajo de grado. Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2012.
42. TUBO ACERO S.A, Catalogo general. Online (http://www.tubacero.es/resources/upload/link/tubacero_catalogo_general.pdf.)

BIBLOGRAFIA

- ABDELLATIF, A.M.; CORBETT, J.M. and TAPLIN, D.M.R. Analysis of carbides formed during accelerated aging of 2-25Cr-1Mo steel" Metal Science, 1982.
- AHILA, S.; RADHAKRISHNAN, V.M. and IYER, S.R. Effect of temperature on the microstructure of 2.25Cr1Mo steel during creep testing. Journal of Materials Science Letters, 1993.
- AMERICAN SOCIETY METALS HANDBOOK. Properties and selection: irons, Steels and High Performance Alloys. ASM International, Vol. 1. Ohio, 2005. P 943-960.
- AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Dealing with Outlying Observations. E178 – 08
- BAKER, R.G. and NUTTING, J. The tempering of 2 ¼ Cr-1Mo Steel after quenching and normalizing. Journal or the Iron and Steel Institute. .vol. 192 July, 1959. P257-268.
- CHANG, H.J. and KAI, J.J. The effects of thermal treatment on the microstructure and tensile properties of 2.25Cr1Mo Steel. Metallurgic Material IA, 1990.
- FOSCA, C; MERINO, C; OTERO, E. y HIERRO, P. Metalografía en color de los aceros inoxidable mediante la técnica de ataque coloreado. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Compluten sede Madrid, 1996.

- FURTADO, H. Avaliação de danos aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluência. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia metalúrgica e de Materiais COOPE/UFRJ, 2004.
- GAMBOA, F. Estudio de ataque selectivos para la identificación de carburos en el acero 2.25Cr-1Mo. Trabajo de grado. Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2012.
- LEMUS, L.F. Influencia da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2.25cr-1mo envelhecido. Tesis de Doctorado. Rio de Janeiro: Universidad Federal de Rio de Janeiro, 2011.
- MITCHELL, D.R.G. and BALL, C.J. A quantitative X-ray diffraction and analytical electron microscopy study of service-exposed 2.25Cr-1Mo steels Materials Characterization, 2001.
- MITCHELL, D.R.G. and SMALL, R. Microstructural evolution in seven 2.25Cr-1Mo superheated outlet headers resulting from service exposure. Science and Technology of Welding and Joining, 2001.
- RODRIGUES, C. Evolução microestrutural do aço ferrítico 2,25Cr-1Mo em longos tempos de exposição a altas temperaturas. Instituto militar de engenharia. Rio de Janeiro, 2007.
- SAGHAFIFAR H. Microstructural stability of a nickel-based alloy overlay on a 2.25cr-1Mo steel substrate. Thesis of Doctor of Philosophy. Department of Mechanical, Materials, and Manufacturing Engineering. The University of Nottingham, 2011.
- SIQUEIRA, M.H.S., Caracterização de juntas soldadas de tubos de aço 5Cr-1/2 Mo novas e envelhecidas em serviço. Tese de Ms, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 1997.

- SIQUARA, P.C. Influencia da microestrutura nas propriedades físicas e mecánicas de aços 2.25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogenio. Tese de maestrado. Programa de Engenharia Metalurgica e de Materais COPPE/UFRJ, 2006.
- SMITH, E. and NUTTING, J. The tempering of low alloy creep resistance steels containing chromium, molybdenum, and vanadium. Journal of the iron and steel institute.
- THOMSON, R.C. and BHADSHIA, H.K.D.H. Changes in chemical composition of carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel. Part 1. Bainitic microstructure" Materials Science and Technology, 1994.
- THOMSON, R.C. and BHADSHIA, H.K.D.H., Changes in chemical composition of carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel. Part 2. Mixed microstructure Materials Science and Technology, 1994.
- TOFT, L.H. and MARSDEN, L.I.M. The structure and properties of Cr-10.5Mo steel after service in CEGB power station. Journal of the iron and steel institute.
- YANG, H.T. and KIM, S. A study on the mechanical strength change of 2.25Cr-1Mo steel by thermal aging. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2001.
- YANG, J.R.; HUANG, C.N. and HORNG, J.L. Microstructural examination of 2.25Cr-1Mo Steel pipes after extended service Materials characterization. v.30. 1993.

ANEXOS

Anexo A. Registro fotográfico de la pieza analizar con sus respectivos cortes.



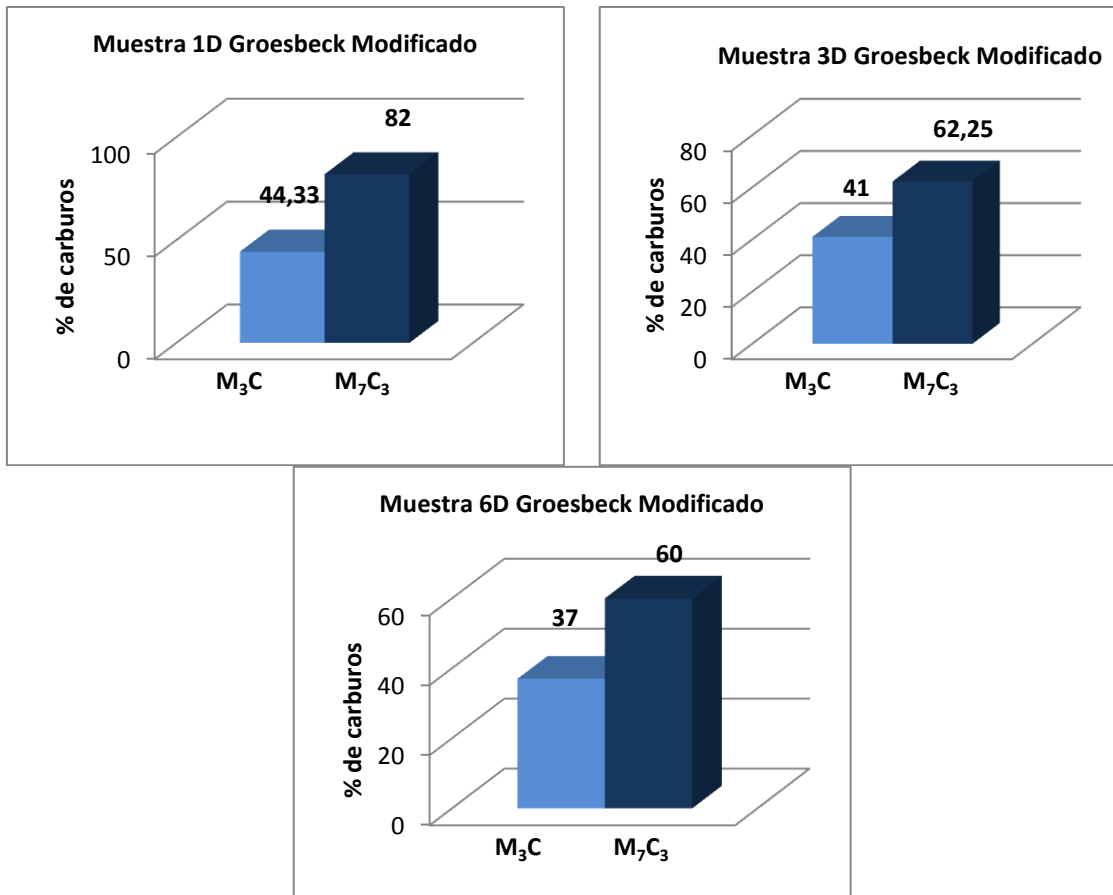
Anexo B. Micrografías ópticas de las muestras 1D a 3D, tomadas a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 140 y 560X.

	140x	560x
1D		
2D		
3D		

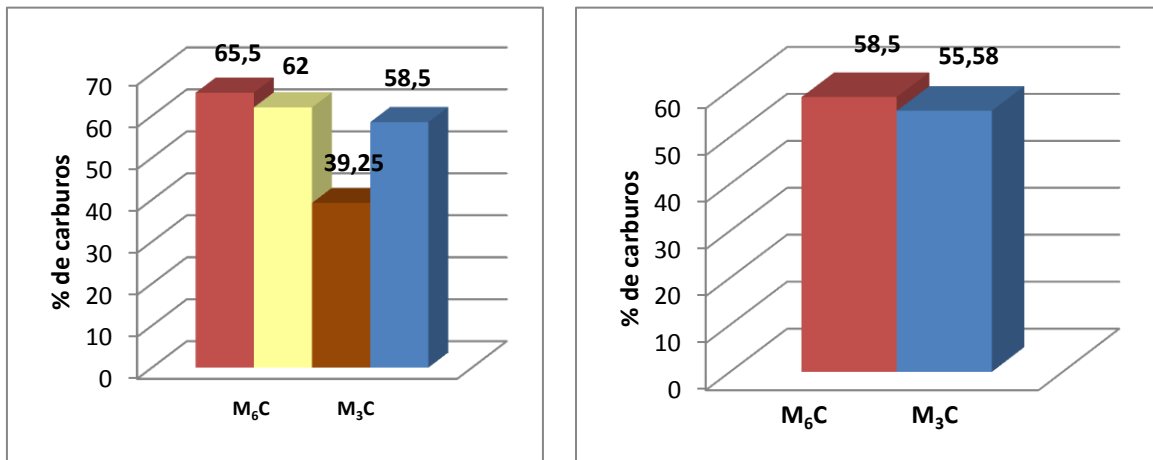
Anexo C. Micrografías ópticas de las muestras 4D a 6D, tomadas a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 140 y 560X.

	140x	560x
4D		
5D		
6D		

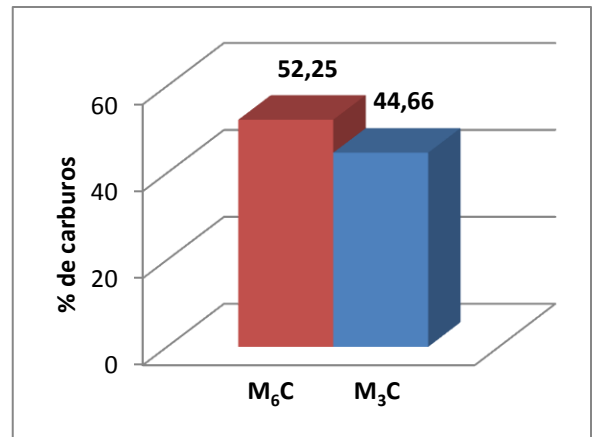
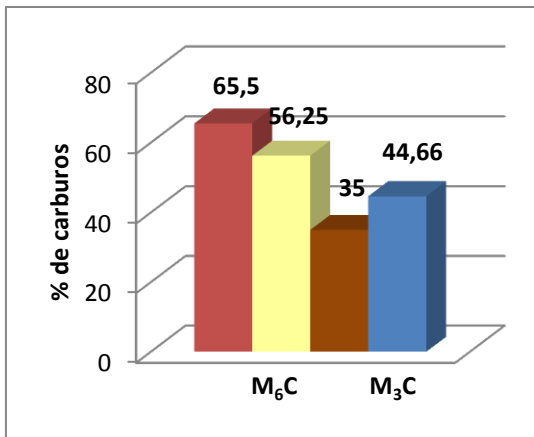
Anexo D. Gráficas del % de los carburos M_3C y M_7C_3 del acero $2\frac{1}{4}Cr-1Mo$ (ataque Groesbeck modificado).



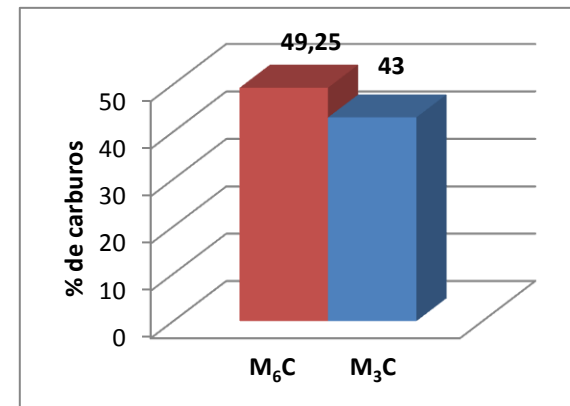
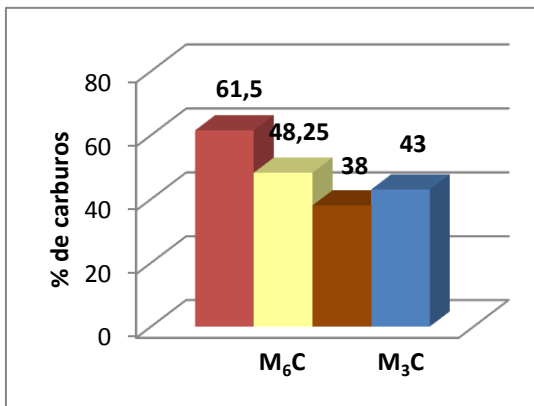
Anexo E. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 1D (ataque Groesbeck).



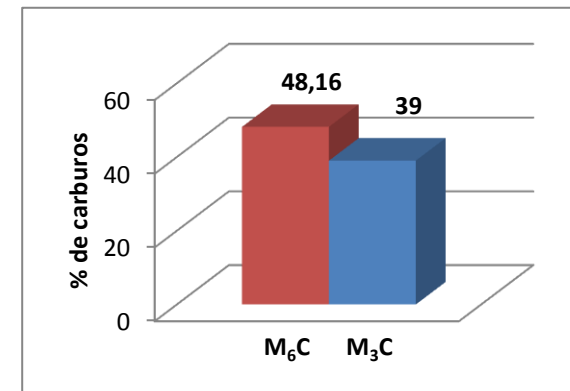
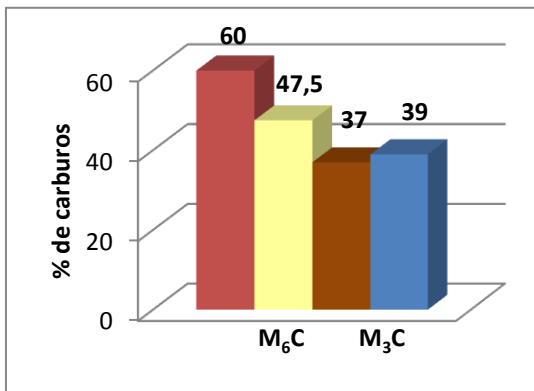
Anexo F. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 2D (ataque Groesbeck).



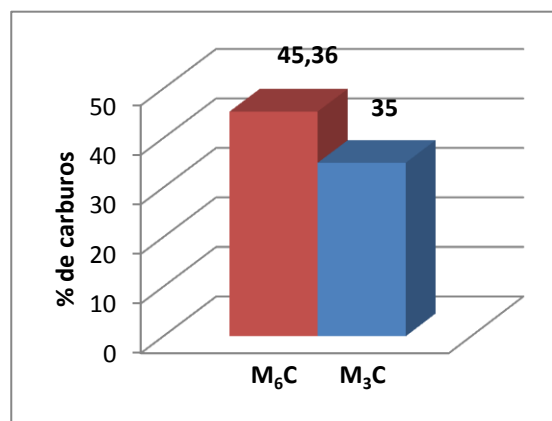
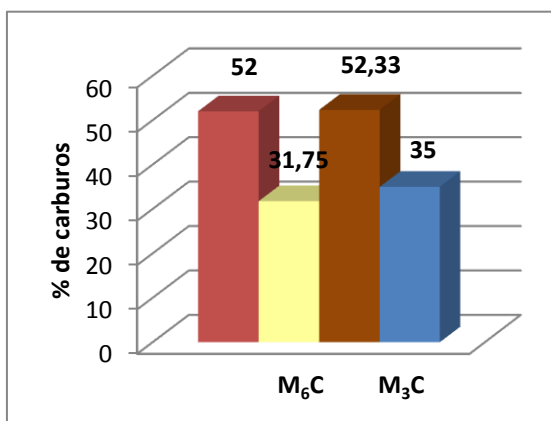
Anexo G. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 3D (ataque Groesbeck).



Anexo H. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 4D (ataque Groesbeck).



Anexo I. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 5D (ataque Groesbeck).



Anexo J. Gráficas del % de los carburos M_6C y M_3C de la muestra 6D (ataque Groesbeck).

