

**EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA FRAGILIDAD POR
REVENIDO DEL ACERO 1.25Cr - 0.5Mo UTILIZADO EN EQUIPOS DE
PLANTAS DE PROCESO DE ECOPETROL S.A. LUEGO DE LA
APLICACIÓN DE CICLOS DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN INTERVALOS
DE TEMPERATURA DONDE SE PUEDE PRESENTAR ESTE MECANISMO
DE DAÑO**

ALVARO DAVID VELASCO OBREGÓN

LUIS ALBERTO HERRERA DÍAZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2012

**EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA FRAGILIDAD POR
REVENIDO DEL ACERO 1.25Cr - 0.5Mo UTILIZADO EN EQUIPOS DE
PLANTAS DE PROCESO DE ECOPETROL S.A. LUEGO DE LA
APLICACIÓN DE CICLOS DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN INTERVALOS
DE TEMPERATURA DONDE SE PUEDE PRESENTAR ESTE MECANISMO
DE DAÑO**

ALVARO DAVID VELASCO OBREGÓN

LUIS ALBERTO HERRERA DÍAZ

*Trabajo de grado para optar por el título de
Ingeniero Metalúrgico*

Ing. EDWIN ALBERTO MORANTES APONTE

Director de proyecto

Ph. D. SANDRA JUDITH GARCIA VERGARA

Codirector de proyecto

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2012

Fue un largo camino recorrido en compañía de Dios y todo lo que él puso en mi vida para llegar a esta meta. Solo en Dios y con él somos todo, gracias por todo lo que he podido compartir a través de ti. No solo dedico este proyecto de grado, también toda mi carrera y experiencia a....

...Mi familia, mi mamá, mi papá y mi hermano, quienes siempre me apoyaron, animaron, soportaron, aconsejaron, y quienes vivieron cada momento de alegría y cada dificultad, esperando siempre que todo se resolviera y saliera como Dios quisiera, sobrellevando cada día sin desfallecer jamás en el objetivo de mi formación, estando siempre en cada paso que he dado en la Universidad, este último logro es todo para ellos, porque son ellos la razón de mis éxitos y aspiraciones.

...Luis Herrera que más que un amigo y compañero de proyecto, se ha convertido en un hermano, a quien no solo le dedico sino también le debo este proyecto de grado, hemos pasado por más problemas que alegrías, pero gracias a eso hemos crecido y ahora podremos ser profesionales. Mil gracias por todo el apoyo y soporte que siempre me ha brindado.

...Doña rubí y su familia, gracias por guiar me en este proceso de ingreso a la Universidad Industrial de Santander, en especial a mi carrera de Ingeniería Metalúrgica.

...los docentes Elcy María Cordoba, Luz Amparo, Custodio Vasquez, Afranio Cardona "Frakata", Orlando José Gomez " el barbas", Gustavo Neira, Jhon Freddy, pues para mí fue un completo honor el haberles conocido, escuchado y aprendido en el tiempo que pude compartir en sus clases y trabajos, nunca pude creer lo poco que pagaba teniendo a semejantes profesores enseñándome a diario a crecer no solo académica sino profesionalmente, también agradezco a todos los todos los demás profesores y técnicos (Padresito, Domingo, Marío, Javier) de la escuela a quienes quedo corto en palabras ya que de todos he aprendido muchas lecciones que me han formado carácter y perspectiva de vida.

...la Asociación de Centro de Estudios de Ingeniería Metalúrgica, organización que dio inicio a mi desarrollo político, permitiéndome conocer y aplicar muchos conocimientos en gestión y desarrollo, siempre espero estar disponible para apoyarlos.

...a las nuevas generaciones de docentes que han llegado y continuarán llegando, renovando la forma de ser y actuar de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, a quienes solo me queda decirles que trabajen siempre para mejorar y nunca pierdan la perspectiva del "ser estudiante", conserven su humanidad intacta, sus deseos de luchar y jamás

pierdan la humildad que Dios quiere en sus corazones “Traten como quieren ser tratados y den sin esperar algo a cambio” porque el futuro no es de ustedes, es de quienes apenas están empezando, son ellos la razón más fuerte para que ustedes estén aquí, sean padres, colegas, amigos y no se dejen cegar por el mundo enajenado.

...la Profe Ana Emilse Coy, quien a pesar de ingresar al final de esta etapa de mi vida, ha logrado ganarse un espacio gigantesco en mi corazón, gracias por ser ese apoyo moral que tanto nos animó cuando más los necesitábamos, gracias por ser esa Profe tan ejemplar y espero que este mundo pase por ti, para que tú lo cambies, lo mejores y no dejes que te cambie. Un abrazo enorme y eres mi ejemplo a seguir como persona y como profesional.

A todos mis grandes amigos!! Gabriela, Alex, Angie, July, Erminsson, John, Sohad, Carlos, Andrea, con quienes he compartido tantas experiencias de vida, durante cada etapa a lo largo de mi carrera, gracias por estar siempre apoyándome y enseñándome cada quien con su estilo tantas cosas que ahora forman parte de mi crecimiento personal, disfrute mucho esos tiempos y sé que contaré con ustedes siempre, así como ustedes conmigo, porque la amistad que hemos forjado es para siempre así que nos veremos en proyecto conjuntos muy pronto.

...durante mi paso por la UIS he conocido muchos compañeros y excelentes amigos, no solo en mi carrera sino en varias escuelas de esta Universidad, que si empezara a nombrar no terminaría, también quiero mencionar a mis amigos y ahora familiares de Schlumberger de quienes siempre recibí siempre apoyo incondicional, por esto a todos ustedes les agradezco cada recuerdo que han dejado a su paso, ya que para mí la tarea más difícil es lograr quedar en los recuerdos de las personas y ustedes lo han logrado.

...la Universidad Industrial de Santander que aunque debe mejorar muchos aspectos de interventoría y desarrollo, me permitió vivir y conocer tantas experiencias de crecimiento que han forjado mi carácter y desempeño.

En una frase, dedico este proyecto de grado a todas y cada una de las personas que Dios ha puesto en mi camino, mil gracias.

Álvaro David Velasco Obregón

A Dios, por todas las bendiciones que me ha dado, por darme la oportunidad de ser y tener grandes cosas y por estar siempre a mi lado.

A mis padres, porque son ellos quienes se merecen realmente este logro. Porque sus sacrificios, su dedicación, su amor incondicional y desinteresado, han hecho que hoy culmine una etapa en mi vida.... Por representar lo que todo ser humano necesita para salir a delante. La unión es la base del éxito. Gracias mamá y gracias papá.

A mi familia, (mis hermanos, abuelos, tíos, tía, primos y demás) por estar siempre a mi lado, aun en los momentos difíciles. Por el cariño que me brindan, porque mis logros los toman como propios, por eso para todos y cada uno de ellos, Gracias.

A mis amigos, Jenny "Rita" que como dice ella nunca dejara de ser "mi carma", Edinson, Andrea, Fabián, David, Laura, Iván, Natalia, Mary, Afanador, Angélica, Erminson, Oscar y Cindy; gracias por todos y cada uno de los momentos que compartimos. Son muchas las personas especiales en mi vida a las que me gustaría agradecer su amistad, apoyo, motivación y compañía en esta etapa que hoy culmino. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en el corazón; sin importar dónde estén o si alguna vez llegan a leer estas dedicatorias, quiero darle las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado y por cada enseñanza que dejaron en mi memoria.

Luis Alberto Herrera Díaz

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, al Instituto Colombiano de Petróleo (ICP), Ecopetrol. Por la financiación del presente trabajo de investigación y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por brindarnos su apoyo durante el transcurso de nuestra carrera.

Al director de nuestro proyecto Ingeniero Edwing Alberto Morantes por su colaboración, dedicación y por brindarnos todo el conocimiento valioso para el cumplimiento del proyecto.

A la Codirectora Ph. D. Sandra Judith García Vergara por creer en nuestras capacidades, por ser nuestro apoyo en cada una de las dificultades que fueron superadas con éxito, por su colaboración y dedicación.

A los profesores: Ana Emilse Coy, Gustavo Neira, Jhon Fredy, Custodio Vásquez, Arnaldo Alonso, Orlando Gómez, Luz Amparo, Elcy Córdoba, Afranio Cardona, Iván Uribe y Luis Orlando Aguirre, por ser nuestros orientadores del aprendizaje tan valioso que nos proporcionaron para la vida.

A la profesora Ana Emilse Coy, por ser un pilar fundamental en nuestro desarrollo intelectual y profesional, mostrando siempre su disposición de ayuda desinteresada, quien se ha ganado nuestro aprecio y más que una gran profesora la consideramos una excelente amiga, con quien podremos contar siempre.

A los técnicos: Ambrosio Carrillo, Domingo Carreño, Fermín Gómez, Mario Navarrete, Javier Gaitán, por su disposición y colaboración en cada etapa de nuestra formación.

Al ingeniero Martín Lizcano y cada uno de los miembros de los laboratorios de Tecnología en Materiales del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), de los cuales pudimos aprender mucho durante el tiempo que compartimos con ellos. Un especial agradecimiento para el Ingeniero Julio Forero y a la Ingeniera Laura María Díaz por su colaboración y dedicación desinteresada logramos sacar adelante esta investigación y de su experiencia aprendimos cosas muy valiosas para nuestra vida profesional.

A todos mil y mil gracias.....

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	19
1. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	21
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	21
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	22
2.1. ACERO 1.25Cr – 0.5Mo.....	24
2.2. FRAGILIDAD POR REVENIDO.....	26
2.2.1. Proceso de fragilización.....	29
2.2.2. Problemática o consecuencias.....	31
2.2.3. Procesos térmicos para inducir fragilidad por revenido.....	32
2.3. FORMACIÓN DE CARBUROS.....	33
2.4. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO.....	34
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	36
3.1. ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y EQUIPOS.....	36
3.1.1. Material.....	36
3.1.2. Equipos.....	37
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE.....	37
3.2.1. Composición.....	37

3.2.2.	Tracción.....	37
3.2.3.	Dureza.....	38
3.2.4.	Metalografía.....	38
3.2.4.1	Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	39
3.2.4.2	Determinación del Tamaño de Grano.....	39
3.3.	TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	40
3.3.1.	Tratamiento Térmico Estándar de Enfriamiento Escalonado...	40
3.3.2.	Tratamiento Térmico Simulado de Enfriamiento Escalonado...	41
3.3.3.	Estados del Acero 1.25Cr - 0.5Mo.....	43
3.4.	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TRATADO TÉRMICAMENTE.....	43
3.5.	DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA...	44
3.5.1.	Curva de Transición Dúctil – Frágil.....	44
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	47
4.1.	ANÁLISIS QUÍMICO.....	47
4.2.	ANÁLISIS METALOGRÁFICO.....	48
4.2.1.	Microscopía óptica.....	48
4.2.1.1	Determinación del tamaño de grano medio.....	54
4.3.	ENSAYOS MECÁNICOS.....	54
4.3.1.	Ensayo de Tracción.....	54

4.3.2.	Ensayo de Dureza.....	55
4.3.3.	Ensayo de Impacto Charpy.....	56
4.4.	IDENTIFICACIÓN DE LAS CONDICIONES MÁS SUSCEPTIBLES A LA FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO....	58
5.	CONCLUSIONES.....	60
6.	RECOMENDACIONES.....	62
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
	BIBLIOGRAFÍA.....	68

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

		Pág.
Figura 1.	Cambio en la temperatura de transición en una probeta de 1.24Cr - 0.5Mo debido a la fragilidad por revenido ¹⁴	27
Figura 2.	Curvas de transición para las condiciones “Tenaz” y “Frágil” de un acero ¹⁸	28
Figura 3.	Ilustración de una curva de transición Dúctil – Frágil ¹³	29
Figura 4.	Tratamiento térmico de enfriamiento escalonado típico, para simulación de fragilidad por revenido en aceros al Cromo – Molibdeno ²⁰	33
Figura 5	Diagrama de flujo del desarrollo experimental del presente trabajo	36
Figura 6.	Máquina universal de ensayos “Material Test System, MTS 810”....	38
Figura 7.	Muestras del acero 1.25Cr - 0.5Mo, montadas en baquelita y preparadas melográficamente.....	39
Figura 8.	Mufla NEY 6-1350A y cupones del acero 1.25Cr - 0.5Mo.....	40
Figura 9.	Tratamiento térmico de enfriamiento escalonado típico, para simulación de fragilidad por revenido, en el acero 1.25Cr - 0.5Mo ²⁰	41
Figura 10.	Tratamiento térmico de enfriamiento escalonado simulando condiciones extremas, para simulación de fragilidad por revenido, en el acero 1.25Cr - 0.5Mo.....	32
Figura 11.	Máquina de impacto “SATEC, modelo SI 103” y probetas mecanizadas del acero 1.25Cr - 0.5Mo para la prueba de Impacto.....	45

Figura 12.	Montaje para alcanzar temperaturas superiores a la ambiente.....	46
Figura 13.	Montaje para alcanzar temperaturas inferiores a la ambiente.....	46
Figura 14.	Microscopía óptica del acero 1.25Cr – 0.5Mo en estado 1. Ataque con Nital al 2%. (a) sin ataque, corte transversal. 100x, (b) sin ataque, corte longitudinal. 100x, (c) corte transversal. 100x, (d) corte longitudinal. 100x, (e) corte transversal. 1000x, (f) corte longitudinal. 2000x.....	50
Figura 15.	Microscopía óptica del acero 1.25Cr – 0.5Mo en estado 2. Ataque con Nital al 2%. (a) sin ataque, corte transversal. 100x, (b) sin ataque, corte longitudinal. 100x, (c) corte transversal. 100x, (d) corte longitudinal. 100x, (e) corte transversal. 1000x, (f) corte longitudinal. 1000x.....	51
Figura 16.	Microscopía óptica del acero 1.25Cr – 0.5Mo en estado 3. Ataque con Nital al 2%. (a) sin ataque, corte transversal. 100x, (b) sin ataque, corte longitudinal. 100x, (c) corte transversal. 100x, (d) corte longitudinal. 100x, (e) corte transversal. 1000x, (f) corte longitudinal. 1000x.....	52
Figura 17.	Microestructuras observadas por SEM. Atacadas con Nital 2%. (a) Estado 1a 1000x, (b) Estado 1 a 5000x, (c) Estado 2 a 1000x, (d) Estado 2 a 5000x, (e) Estado 3 a 1000x, (f) Estado 3 a 5000x.....	53
Figura 18.	Curvas de transición dúctil - frágil para el acero 1.25Cr - 0.5Mo en sus diferentes estados.....	57
Tabla 1.	Recipientes típicos usados en las refinerías construidos en aceros 1.25Cr - 0.5Mo ¹⁴	24
Tabla 2.	Especificaciones del metal base ¹⁵	25
Tabla 3	Condiciones para efectuar un tratamiento térmico de enfriamiento	41

	escalonado típico, para la simulación de fragilidad por revenido, en el acero 1.25Cr – 0.5Mo.....	
Tabla 4.	Condiciones para efectuar un tratamiento térmico de enfriamiento escalonado modificado, para la simulación de fragilidad por revenido en el acero 1.25Cr – 0.5Mo.....	42
Tabla 5.	Relaciones utilizadas para calcular los valores representativos del K_{IC} [MPa \sqrt{m}], para el acero 1.25Cr - 0.25Mo ^{10, 13}	45
Tabla 6.	Composición química del acero 1.25Cr -0.5Mo.....	47
Tabla 7.	Factores que evalúan la fragilidad por revenido en los aceros 1.25Cr - 0.5Mo.....	48
Tabla 8.	Tamaño de grano promedio del acero 1.25Cr - 0.5Mo en sus diferentes estados.....	44
Tabla 9.	Valores obtenidos del ensayo de tracción para el acero 1.25Cr – 0.5Mo, para los tres estados objeto de estudio.....	55
Tabla 10.	Valores de Dureza Brinell para las probetas en los tres estados....	55
Tabla 11.	Valores obtenidos a partir de la prueba de Impacto Charpy.....	57
Tabla 12.	Valores teóricos del K_{IC} [MPa \sqrt{m}] para el acero 1.25Cr – 0.5Mo...	58

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA FRAGILIDAD POR REVENIDO DEL ACERO 1.25Cr - 0.5Mo UTILIZADO EN EQUIPOS DE PLANTAS DE PROCESO DE ECOPETROL S.A. LUEGO DE LA APLICACIÓN DE CICLOS DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN INTERVALOS DE TEMPERATURA DONDE SE PUEDE PRESENTAR ESTE MECANISMO DE DAÑO*

AUTORES: VELASCO O., Alvaro David; HERRERA D., Luis Alberto**

PALABRAS CLAVE: Tenacidad a la fractura, fragilización por revenido, acero 1.25Cr – 0.5Mo, curva de transición dúctil – frágil, tratamiento térmico de enfriamiento escalonado.

CONTENIDO:

En el presente trabajo se evaluó la susceptibilidad del acero 1.25Cr – 0.5Mo a presentar fragilidad por revenido; exponiendo el acero nuevo (Estado 1) a condiciones de temperatura, velocidad de enfriamiento y tiempos de sostenimiento críticos, mediante la aplicación de un tratamiento térmico de enfriamiento escalonado estándar (Estado 2), comúnmente utilizado para fomentar este mecanismo de daño. También se sometió a un tratamiento térmico de enfriamiento escalonado simulado (Estado 3), propuesto por los autores. El acero en sus tres estados fue caracterizado química, metalográfica y mecánicamente, con fines comparativos. Se les practicó el ensayo de impacto Charpy, obteniendo las curvas de transición dúctil – frágil correspondientes. A partir de las correlaciones con el ensayo Charpy, se determinó la tenacidad a la fractura del acero 1.25Cr – 0.5Mo, permitiendo comparar los resultados y evaluar si se presentó fragilización por revenido.

Los resultados de la caracterización del material arrojaron valores muy similares para los diferentes estados del material, sin embargo aunque el tamaño de grano permaneció constante se apreció un leve aumento en la cantidad de precipitados en la matriz de los granos en el estado 3. De acuerdo al análisis químico se encontró que el acero presenta susceptibilidad a la fragilización por revenido, como se comprobó al realizar las curvas de transición obtenidas a partir del ensayo de impacto Charpy. Las curvas para el acero en estado 1 y 2, no presentan diferencias considerables, indicando que el tratamiento de enfriamiento escalonado estándar no induce fragilidad por revenido en este tipo de aceros. La curva para el acero en estado 3, presentó un desplazamiento hacia la derecha con respecto a las anteriores, indicando una reducción en la tenacidad del acero, por lo que se concluye que este tratamiento térmico propuesto por los autores si induce fragilidad por revenido en los aceros 1.25 Cr – 0.5 Mo.

*Trabajo de Investigación

**Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director Ing. Ediwñ Alberto Morantes. Coodirectora. Dra. Sandra Judith Garcia Vergara.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF TEMPER EMBRITTLEMENT SUSCEPTIBILITY OF 1.25 Cr – 0.5 Mo STEEL USED IN EQUIPMENT OF ONE PROCESSING PLANT OF ECOPETROL S.A. AFTER THE APPLICATION OF STEP COOLING PROCEDURES IN THERMIC INTERVALS WHERE THIS DAMAGE MECHANISM CAN BE PRESENTED*

AUTHORS: VELASCO O., Alvaro David; HERRERA D., Luis Alberto**

KEYWORDS: Fracture toughness, temper embrittlement, 1.25Cr – 0.5Mo Steel, ductile – brittle transition curve, step cooling.

DESCRIPTION:

This work evaluates the susceptibility of 1.25Cr – 0.5Mo steel to present temper embrittlement; exposing the new steel (State 1) to temperature conditions, cooling rates and step holding times, through the standard step cooling (State 2), commonly used to promote this damage mechanism. Also a simulated step cooling (State 3) was performed, created by the authors. The steel was characterized by chemist, metallography and mechanically to be compared between them. A Charpy impact test was performed to get the transitions curves and fracture toughness correlations for each state of the 1.25Cr – 0.5Mo steel, allowing compare the results and evaluate if some temper embrittlement was presented.

The results of characterizing the steel, gave very similar values on the different states of the steel, however even if the grain size does not change, a brief increasing of the precipitates on the matrix at the state 3 was noted. According to the chemical analysis, temper embrittlement susceptibility was found, as evidenced in the transition curves from the Charpy impact test. The transition curves for the states 1 and 2 do not show differences between them, proving that the standard step cooling was not able to reproduced temper embrittlement in this 1.25Cr – 0.5Mo steels. The curve for the steel at the state 3 show a displacement to the right with respect to the previous, indicating a steel toughness reduction, concluding that this simulated steep cooling proposed by the authors is able to reproduce the temper embrittlement on 1.25Cr – 0.5Mo steels.

*Research work

**Physicochemical Faculty. Metallurgical Engineering and Materials Science. Director Eng. Ediwn Alberto Morantes. Codirector. PhD. Sandra Judith Garcia Vergara.

INTRODUCCIÓN

En la industria petroquímica la mayoría de plantas de procesos y muchos componentes de ingeniería son fabricadas con aleaciones especiales que permiten un buen rendimiento con largos intervalos de operación, incrementando así su expectativa de vida en servicio, por las condiciones de operación se requiere que estos materiales soporten cambios térmicos y determinados ambientes a través del sistema de refinería. La fragilidad por revenido es la mayor causa de degradación de la tenacidad en los aceros aleados, cuando se someten a temperaturas en el intervalo de 350°C a 600°C o se enfrían lentamente a través de este rango, aunque este defecto no es evidente a las temperaturas de operación de los equipos, podría ocasionar el colapso del sistema de tuberías de la planta de procesos, debido a una disminución de las propiedades del acero cuando hay un descenso considerable de la temperatura, como es el caso de las paradas y arrancadas de planta que se llevan a cabo a temperatura ambiente.

El acero 1.25Cr – 0.5Mo pertenece al grupo de aceros de baja aleación, que poseen propiedades específicas, haciéndolos menos susceptibles al fenómeno de fragilización por revenido, con esta composición se disminuye el efecto de ciertos elementos fragilizantes que afectan las propiedades mecánicas del acero y ocasionan la falla del sistema después de un tiempo determinado de servicio, debido a que la protección del acero se ve afectada por el aumento del tiempo de exposición en ambientes fragilizantes, por las diferentes condiciones térmicas, de presión y configuración del acero (tamaño de grano, contenido de impurezas y fases presentes) a las que se encuentra expuesto. Es importante conocer las limitaciones de estos aceros aleados para tomar las precauciones necesarias y evitar o minimizar su deterioro en servicio. Este problema puede ser evitado por un tratamiento térmico de calentamiento por encima del rango crítico, seguido de un enfriamiento rápido, desafortunadamente en el caso de los componentes masivos, la velocidad de enfriamiento no es lo

suficientemente rápida y alguna fragilización residual puede ser inevitable, también luego del tratamiento térmico de calentamiento, la exposición del componente durante el servicio en el rango crítico puede llevar a la fragilización. Muchos componentes de acero en plantas invariables, son expuestos al rango crítico de temperatura durante el servicio y por lo tanto la fragilización no puede ser evitada, dejándolos susceptibles al mecanismo de fractura frágil, por esto es de vital importancia conocer el comportamiento que tendrá el sistema en estado de fragilización.

La disminución de la tenacidad a la fractura causada por la fragilidad por revenido suele determinarse estableciendo la temperatura de transición, por medio del ensayo de impacto sobre probeta entallada (ensayo Charpy), ya que la fragilidad por revenido se ve manifestada por un cambio en la curva de transición de impacto, desplazándose a valores donde la temperatura de transición de la fractura aparente "*FATT*" se incrementa, esto acompañado por la reducción de la tenacidad a la fractura "*K_{IC}*" en la región de transición de la temperatura. Es importante destacar que la fractura de un acero fragilizado por revenido es intergranular mientras que la fractura frágil de un acero sin presentar este fenómeno es transgranular, esto sugiere que esta fractura se debe a un debilitamiento de los límites de grano por reducción de la fuerza cohesiva del borde de grano como resultado de la segregación de impurezas como fósforo, estaño, antimonio y arsénico sin que se llegue a formar una fase microscópicamente observable. Sin embargo, no se ha podido comprobar la presencia de película alguna en los bordes de grano mediante el estudio metalográfico de la microestructura con el microscopio electrónico. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la susceptibilidad a la fragilidad por revenido del acero 1.25Cr - 0.5Mo, bajo condiciones similares a las que estos pueden verse expuestos en las líneas de la refinería, para determinar qué tan resistentes son estos aceros aleados a este mecanismo de daño, generando parámetros térmicos de operación que permitan extender su vida en servicio, evitando su falla prematura por fragilidad por revenido.

1. OBJETIVOS DEL PROYECTO

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la susceptibilidad a la fragilidad por revenido del acero 1.25Cr - 0.5Mo utilizado en equipos de plantas de proceso de Ecopetrol S.A. luego de la aplicación de ciclos de tratamiento térmico en intervalos de temperatura donde se puede presentar este mecanismo de daño.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar un tratamiento térmico a muestras de referencia del acero 1.25Cr – 0.5Mo, simulando las condiciones requeridas para promover la fragilidad por revenido y caracterizarlas mediante análisis metalográfico, ensayos mecánicos y de composición.
- Determinar la tenacidad a la fractura del acero 1.25Cr – 0.5Mo, para las muestras simuladas y las de referencia mediante la aplicación del ensayo Charpy.
- Identificar las condiciones para equipos y líneas más susceptibles a la fragilización por revenido, construidos en acero 1.25Cr – 0.5Mo, que operan a intervalos de temperatura críticos (350°C - 600°C) en una de las plantas de Hidrotratamiento de Ecopetrol S.A.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

En la industria petroquímica donde los procesos de refinación son claves para que los componentes químicos del petróleo se separen por medio de tratamientos térmicos y químicos, el hidrotratamiento es un proceso en el que se hace reaccionar una corriente de hidrocarburo a alta temperatura y presión en presencia de un agente catalítico con una corriente de hidrógeno. Normalmente se manejan temperaturas de 400 a 600°C y presiones de 9 a 10 MPa. Estos factores operacionales dependen directamente de la cantidad de hidrocarburo a tratar, el catalizador y el porcentaje de remoción deseado, pues influyen directamente en las reacciones del proceso. De la refinación del crudo se obtienen gases, gasolina, gasóleo y fracciones pesadas, que comprenden lubricantes, residuos asfálticos y fuel oil. El hidrocarburo más importante es la gasolina, por esta razón se busca que tenga una adecuada constitución química y ausencia de compuestos corrosivos.¹⁷ Debido a estas altas exigencias se buscan materiales aptos para este tipo de industrias, uno de ellos son los aceros al Cr-Mo, utilizados ampliamente en los distintos componentes de centrales térmicas, plantas fertilizantes y principalmente en la industria petroquímica, debido a sus buenas propiedades de resistencia a la fluencia y a la corrosión.⁴ Entre los componentes más utilizados con estos tipos de aceros se encuentran contenedores, tubos en procesos de calefacción, tuberías de generación de vapor, y en sí, aquellos que involucren un incremento en la temperatura con exposiciones principalmente entre 350 - 600°C.¹ Este intervalo de temperaturas de exposición puede conducir a varias modificaciones de las propiedades del acero; en esta investigación se estudiará un mecanismo de daño conocido como “fragilidad por revenido” (Temper Embrittlement), el cual se representa principalmente en una pérdida de la tenacidad del acero a temperatura ambiente luego de un enfriamiento lento desde estas temperaturas. Ocasionalmente por debajo de la temperatura de transición una fractura intergranular asociada a la segregación de ciertos elementos a los bordes de grano, lo que reduce la cohesión intergranular. Factores

relacionados con la composición química, así como la historia operativa de los equipos afectan directamente la cinética del fenómeno de fragilidad.^{2, 4, 13}

Por lo general, los aspectos relacionados con el nivel de impurezas y elementos aleantes han sido analizados en diferentes investigaciones, determinado su influencia en la fragilización por revenido para aceros de baja aleación [Cr-Mo].² En principio solo los aceros aleados son susceptibles a presentar este tipo de fragilización, teniendo en cuenta que los aceros al carbono no presentan fragilidad por revenido.³ Los aceros de baja aleación al Cr – Mo presentan un comportamiento específico dado por sus principales elementos aleantes. El cromo imparte la resistencia a la oxidación y a la corrosión, dureza y resistencia a altas temperaturas. El molibdeno incrementa la resistencia, controla la dureza y reduce la tendencia a presentar la fragilidad por revenido.⁷ Sin embargo, estos tipos de aceros contienen trazas de elementos que influyen el comportamiento de las propiedades de estos materiales y de alguna u otra forma favorecen la susceptibilidad al mecanismo de fragilidad por revenido. Los principales elementos residuales presentes en la mayoría de estos aceros son el silicio, fósforo, azufre y manganeso, entre otros.²

En la actualidad el interés de la industria se centra en saber hasta qué punto los tratamientos de simulación (degradación acelerada) son fiables para representar las condiciones de servicio real a las cuales se someten estos aceros. Además, caracterizarlos para encontrar comparativamente las variaciones de la tenacidad en los aceros sometidos a fragilidad por revenido, mediante el ensayo Charpy con entalla en V, ya que es el método comúnmente utilizado para evaluar la curva de transición dúctil – frágil.¹² Ciertos aceros utilizados en componentes de las plantas están expuestos a una transición de fractura de dúctil a frágil, a medida que la temperatura disminuye. A bajas temperaturas la fractura ocurre por un mecanismo completamente frágil de clivaje con bajos niveles de energía absorbida, a temperaturas altas, la fractura ocurre por un mecanismo de hoyuelos dúctiles con una considerable absorción

de energía. Las relaciones entre la tenacidad a la fractura y los resultados a pequeña escala de los ensayos, se hacen útiles en la evaluación de la integridad de equipos a presión debido a los costos, disponibilidad del material, facilidad de la prueba y porque la tenacidad a la fractura puede ser usada directamente en los análisis de diseño.⁸

2.1 ACERO 1.25Cr – 0.5Mo

Muchos procesos de refinación utilizan el acero 1.25Cr-0.5Mo en recipientes a presión y equipos de refinería, algunos de ellos listados en la Tabla 1. La atención de la industria se centra en dos grandes tipos de equipos, los reactores reformadores y los reactores de hidrotreatmento. Ambos operan con presiones parciales de hidrógeno importantes, sin embargo estos últimos se diferencian severamente en las temperaturas de operación, presiones de trabajo y espesores de pared como se puede ver en la Tabla 1.¹⁴

Tabla 1. Recipientes típicos usados en las refinерías construidos en aceros 1.25Cr – 0.5Mo.

	Rango de espesor aprox. Pulg. (mm)	Rango de temp. aproximada °F (°C)	Presión típica psi (MPa)	Mecanismos de daño (mecánico)
Reactores hidro-refinador	4 – 7 (100 - 175)	750 – 850 (399 - 454)	1000 – 2000 (6.9 – 13.8)	Pérdida de tenacidad
Reactores reformador catalítico	2 – 4 (50 - 100)	900 – 1050 (482 - 566)	100 – 300 (0.69 – 2.1)	Perdida tenacidad, fluencia, fragilidad por Creep
Coke Drums	0.75 – 2 (19 - 50)	850 – 975 (454 - 524)	25 – 199 (0.17 – 1.4)	Fatiga química, sobreesfuerzo por tracción a alta temperatura, fluencia, perdida de tenacidad
Reactor FCC	0.75 - 3.0 (19 - 76)	800 – 900 (427 - 482)	25 – 50 (0.17 – 0.34)	Fluencia, Creep, erosión

Fuente: [14]

Todas las formas producidas de este acero deben estar normalizadas y revenidas (N&T) o templadas y revenidas (Q&T) para cumplir con las propiedades mecánicas requeridas. Para espesores iguales o mayores a 2 pulg (50 mm), Q&T es típicamente requerido para cumplir con las propiedades específicas que recomienda el reporte técnico de la API 934-C. El material base hecho de este acero debe estar acorde con las especificaciones ASME listadas en la Tabla 2.¹⁵

Tabla 2. Especificaciones del metal base

ACERO	PLACA	PIEZAS FORJADAS	TUBERÍA
1.25 Cr – 0.5 Mo	SA 387 Gr. 11, clase 1 o clase 2	SA 182 Gr.F11, Clase 2 o clase 3 SA 336 Gr.F11, Clase 2 o clase 3	SA 335, Grade P11 SA 369, Grade FP11

Fuente: [15]

La antigua generación de aceros al Cr-Mo fue típicamente producida bajo la práctica de grano grueso para dar a estos aceros una elevada resistencia al Creep a elevadas temperaturas. Los requisitos de tenacidad a la fractura y las precauciones por las diferentes formas de fragilidad han llevado a muchos avances en la producción de aceros limpios y con mayor tenacidad a la fractura. Como resultado de esto, los aceros al Cr-Mo que se someten a un incremento de su tenacidad, ahora se producen por la práctica de grano fino (como se define en la ASTM A941), desgasificación al vacío, con bajos contenidos de fósforo y azufre, junto con un énfasis particular en la reducción de los elementos residuales, como se monitorea por el factor X_{bar} , que permite medir la susceptibilidad del acero a la fragilidad por revenido¹⁴. Estos cambios en el control de la composición química han mejorado la tenacidad a la fractura y proporcionado mejores resistencias a los problemas de la fragilidad por revenido y por Creep mientras se mantienen las mismas propiedades a elevadas temperaturas.¹⁴

La composición química de los aceros al Cr-Mo debe cumplir con el siguiente criterio.¹⁴

$$X_{bar} = (10P + 5Sb + 4Sn + As)/100 \leq 15ppm$$

Donde los elementos deben estar en ppm. Adicionalmente no deben exceder las siguientes cantidades:

0.15 wt% C_{max}	0.007 wt% P_{max}	0.007 wt% S_{max}
0.20 wt% Cu_{max}	0.30 wt% Ni_{max}	

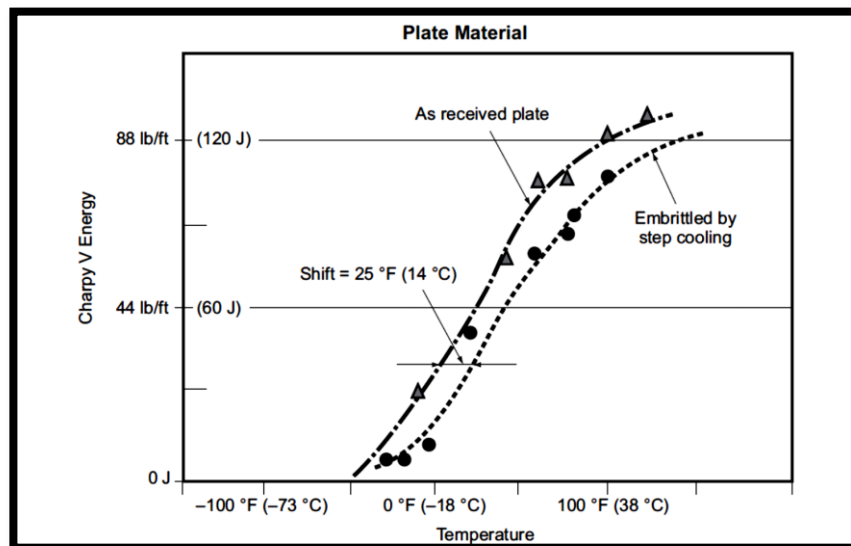
2.2 FRAGILIDAD POR REVENIDO

La fragilidad por revenido ocurre cuando ciertos aceros permanecen o se enfrían lentamente a través de un rango de temperaturas entre 350 y 600°C. Se define como un mecanismo de daño que se manifiesta como una pérdida de cohesión en los límites de grano de la austenita madre. El desarrollo de esta fragilidad depende del tiempo y la temperatura de revenido.¹⁸ El daño ocasionado por la fragilidad por revenido podría resultar en una catastrófica fractura frágil del material. Estudios previos han mostrado que los aceros 1.25Cr – 0.5Mo son susceptibles a la fragilidad por revenido, efecto que es más severo en los aceros 2.25Cr – 1Mo, pero que de manera similar ocurre en el rango de temperatura de 399 – 538°C y tiempos de exposición de 1000 horas.⁴ La Figura 1 ilustra el peor caso registrado del acero 1.25Cr – 0.5Mo, la fragilidad por revenido puede inducirse por el efecto del enfriamiento escalonado, aunque este efecto es muy sutil como para ser observado por los tratamientos térmicos regulares del acero en la mayoría de los casos¹⁵.

Según Otagoru Y., se indica que el efecto de la fragilidad por revenido es menos severo para los aceros 1.25Cr – 0.5Mo comparándolos con los 2.25Cr – 1Mo.¹⁵ La curva de transición dúctil – frágil, comúnmente utilizada para evaluar las variaciones de la tenacidad de los aceros, revela que una temperatura de transición baja implica que el acero es tenaz, como lo muestra la Figura 2,

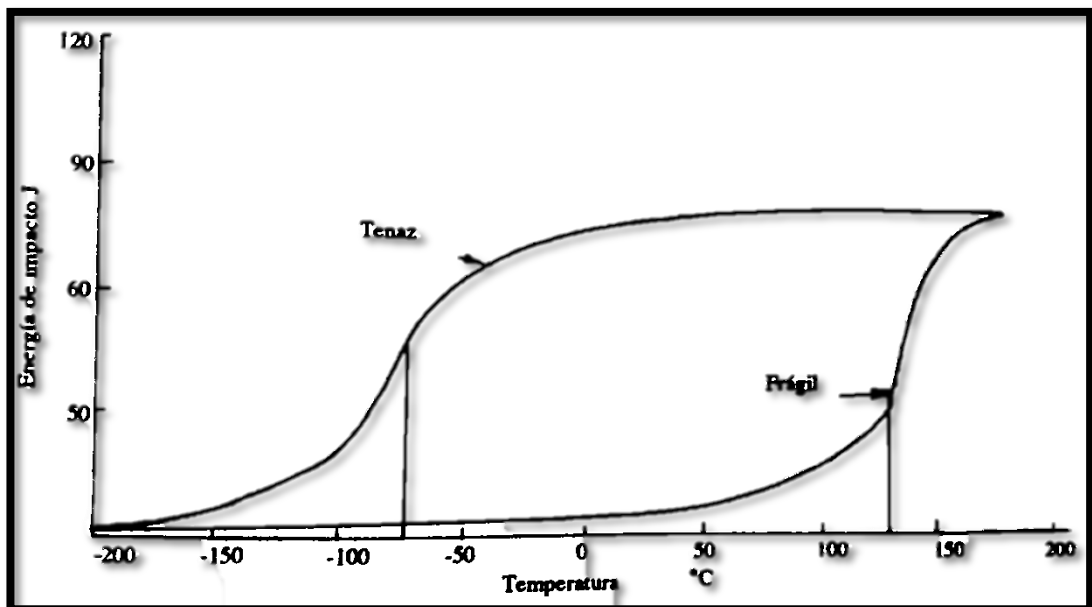
donde la curva de la derecha representa la condición frágil producida al enfriar lentamente desde la temperatura de revenido y la de la izquierda representa la condición tenaz producida por el enfriamiento rápido desde la temperatura de revenido.¹⁸ La fragilidad por revenido es un cambio metalúrgico que no es fácilmente evidente, pero puede ser confirmado a través de la prueba de impacto, por un cambio en la temperatura de transición dúctil – frágil, a partir de la prueba de impacto Charpy,⁵ la cual a su vez se compara con el material en su estado base, como se observa en la Figura 1. Otra característica importante de la fragilidad por revenido es que no hay efectos sobre la región de mayor energía de la curva de transición dúctil – frágil,⁵ las diferentes regiones de esta curva pueden apreciarse en la Figura 3.

Figura1. Cambio en la temperatura de transición en una probeta de acero 1.25Cr - 0.5Mo debido a la fragilidad por revenido.



Actualmente aún existen discusiones acerca de cuál es el método más eficaz para el control de la fragilidad por revenido en estos aceros. Información reciente reportada por la industria del acero, muestra que tiene mucha influencia sobre este mecanismo de daño el contenido de fósforo, estableciendo en 0.007 wt% el límite máximo para su contenido¹⁴. Basados en la experiencia algunos fabricantes de acero según el Instituto Americano del Petróleo, concluyen que el factor $J = (Si + Mn)(P + Sn) \cdot 10^4, Wt\%$, menor a 150, no es necesario para el control de la tendencia de la fragilidad por revenido, por lo que no es necesario para controlar químicamente los aceros 1.25Cr - 0.5Mo, particularmente desde que estos aceros tienen un elevado contenido de sílice.^{14, 15}

Figura 2. Curvas de transición para las condiciones “Tenaz” y “Frágil” de un acero.

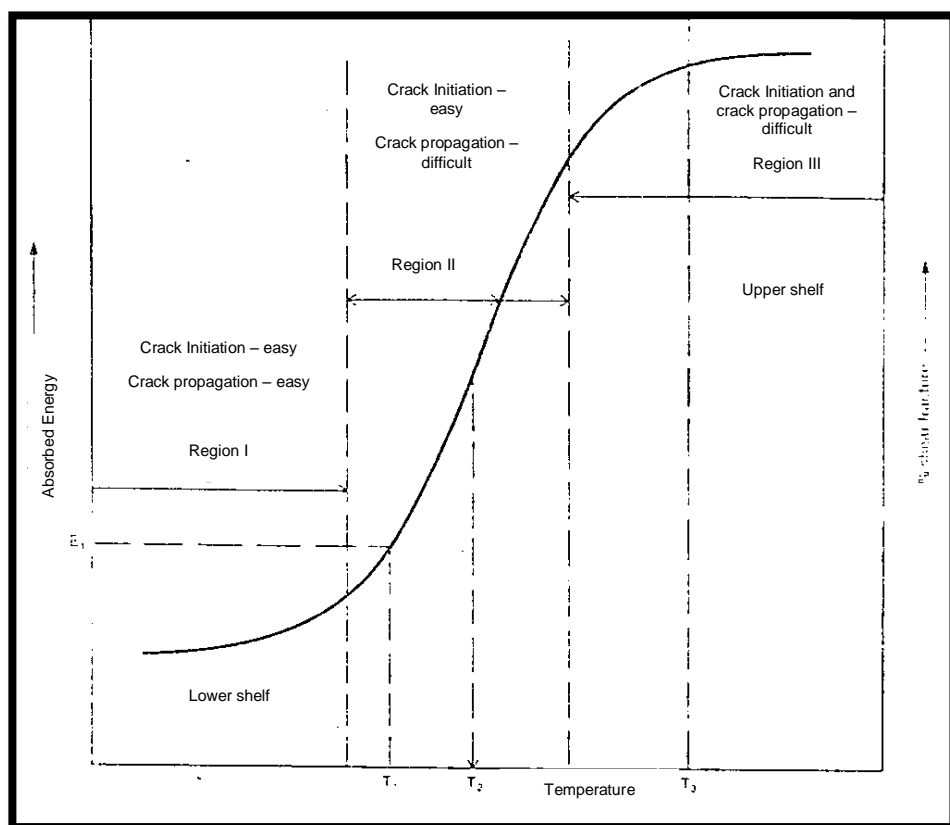


Fuente: [18]

El factor X_{bar} introducido por Bruscato para el material soldado de los aceros 2.25Cr -1Mo ha sido adaptado por muchos productores de acero al Cr-Mo en un esfuerzo para minimizar cualquier tendencia a la fragilidad por revenido del material base y soldado de los aceros 1.25Cr – 0.5Mo.^{14, 15}

La fragilidad por revenido no es tan preocupante con los aceros 1.25Cr – 0.5Mo como con los 2.25Cr – 1Mo, sin embargo los contenidos de fósforo deben permanecer con un máximo de 0.010 a 0.012 wt% para aquellos que no operen en el rango de temperaturas donde se pueda presentar Creep (>454°C en hidrorefinería).¹⁵

Figura 3. Ilustración de una curva de transición obtenida a partir del ensayo Charpy.



Fuente: [13]

2.2.1 Proceso de fragilización

A través de los diferentes estudios se ha hecho evidente que una de las causas de fragilidad es la segregación de antimonio y fósforo, y en menor grado de arsénico y estaño hacia los límites de grano de la austenita en el proceso de

austenización antes del temple.¹⁵ La susceptibilidad de los aceros a la fragilidad por revenido se ve agudizada por la segregación de los elementos de aleación, particularmente manganeso y cromo, hacia los límites de grano de la austenita madre durante el revenido.¹⁸ En el fenómeno de fragilidad por revenido se ven involucrados ciertos aspectos o parámetros que complementan la relación de este mecanismo con los elementos aleantes, contribuyendo así con la definición de este defecto. Varias propuestas se han hecho para explicar su función, incluyendo las siguientes⁷:

1. Modificación de la cinética de difusión de impurezas por elementos de aleación.
2. Los elementos de aleación segregan a los límites de grano durante el temple y químicamente se atraen e interactúan con los elementos de impureza durante el tratamiento de fragilización, dando lugar a la segregación doble.
3. El efecto de los elementos de aleación en la interfaz carburo-matriz.

Aparentemente los elementos fragilizantes se acomodan cerca de los límites de grano y se mueven a la configuración fragilizadora solo en el rango de 400 – 560°C. Por debajo de este rango, la movilidad de estos elementos se ve restringida y por encima se disuelven en una configuración no fragilizadora. Poco se sabe de los mecanismos de segregación reales debido a la falta de herramientas experimentales para detectar estas pequeñas cantidades segregadas,⁷ sin embargo con este estudio se pretende descartar la influencia de los tratamientos térmicos de enfriamiento escalonado y su efecto sobre la tenacidad a la fractura de los aceros 1.25Cr – 0.5Mo, para evaluar si estos aceros son más resistentes a este mecanismo de daño.

2.2.2 Problemática o consecuencias

Entre los fenómenos de degradación, la fragilidad por revenido ha sido considerada el principal factor responsable de la pérdida de la dureza y la falla prematura de los recipientes a presión, ya que este cambio en las propiedades del acero no es evidente a elevadas temperaturas pero si puede causar fallas frágiles en la puesta en marcha de los equipos o durante las paradas del equipo, cuando el componente opera a bajas temperaturas, ya que se tiene una pérdida de tenacidad a la fractura.^{2, 4}

Problemas de agrietamiento en servicio se han presentado para el acero 1.25Cr – 0.5Mo incluyendo recipientes a presión y tubería.¹ Estos problemas fueron experimentados por la industria de la refinería y la de poder eléctrico, razones por las cuales es necesario realizar un estudio detallado de los efectos que pueden llegar a tener estos aceros bajo condiciones de fragilidad por revenido y como estas pueden afectar sus propiedades. En especial su habilidad de absorber energía en forma de deformación plástica sin que haya fractura, esta habilidad de soportar esfuerzos ocasionales por encima del límite elástico es muy deseable en los aceros, este es un parámetro que combina esfuerzo y ductilidad. Desde que la fragilidad se ve relacionada con cambios en los bordes de grano, siempre se ve manifestada por una fractura intergranular, en general el esfuerzo de tracción y la ductilidad permanecen sin afectarse, solo bajo condiciones extremas de fragilización estos parámetros pueden verse afectados.¹³

En la actualidad existen desacuerdos con respecto a cual método es el mejor para el control de la tendencia a la fragilidad por revenido para los aceros 1.25Cr – 0.5Mo y 1Cr – 0.5Mo. Las fórmulas utilizadas para controlar la calidad de estos aceros y evaluar su susceptibilidad a la fragilidad son la del Factor J para evaluar el material base y el Factor X_{bar} para evaluar el material soldado. Este mecanismo de daño también puede evitarse por un tratamiento térmico

de calentamiento prolongado por encima del rango de temperaturas de fragilización por revenido,¹³ seguido de los tratamientos térmicos usuales para la fabricación de este tipo de aceros.

2.2.3 Procesos térmicos para inducir fragilidad por revenido

Uno de los principales factores críticos en el comportamiento de un acero durante su expectativa de vida es la evaluación del efecto de los ciclos térmicos a los que se puede ver sometido durante la operación en la que se encuentre, ya que afecta directamente las propiedades del acero. Por esta razón el parámetro de Larson-Miller se enfatiza en una mejor alineación para el uso del acero con los requisitos de fabricación.¹⁴

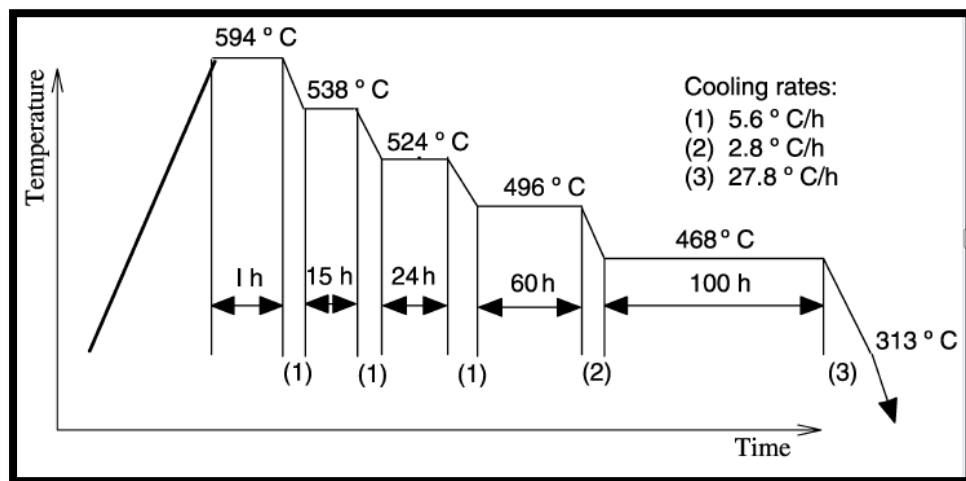
Algunos de los factores que afectan la fragilidad por revenido de los aceros de baja aleación al Cr-Mo, son la composición química, el esfuerzo aplicado, la temperatura y el tiempo de sostenimiento, entre estos factores la composición química y la temperatura han sido mayormente estudiados por la mayoría de las investigaciones. Sin embargo, como la velocidad de difusión depende en gran medida del tiempo y la temperatura, así cuanto mayor sea la temperatura y más largo es el tiempo de difusión, mayores pueden ser las cantidades de fase frágil que precipita dentro de los límites, por lo tanto, se espera que sea más la cantidad de fragilización de la aleación.² Dos métodos para investigar el fenómeno de fragilización por revenido son:

- Técnica de envejecimiento isotérmico (sosteniendo la aleación por un largo tiempo a una temperatura constante).
- Utilizando un proceso de enfriamiento escalonado.

Como el envejecimiento isotérmico requiere un largo periodo de tiempo, no es un método muy adecuado para la evaluación de este mecanismo de daño. El

segundo método es el que usualmente se utiliza para la evaluación de la fragilización.² La Figura 4 muestra el enfriamiento escalonado típico que es utilizado por el Instituto Americano del Petróleo (API). Este tratamiento térmico es equivalente a un envejecimiento isotérmico de aproximadamente 100000 horas.⁴ El rango de fragilidad depende de la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de revenido, aun si el acero ha sido revenido a una temperatura más alta, un enfriamiento lento a través del rango crítico puede deteriorar la tenacidad. Por esta razón los aceros con secciones gruesas son particularmente susceptibles a este tipo de fragilidad.¹⁸

Figura 4. Tratamiento térmico de enfriamiento escalonado típico, para simulación de fragilidad por revenido para aceros al Cromo – Molibdeno.



Fuente: [20]

2.3 FORMACIÓN DE CARBUROS

Los elementos de aleación (Cr y Mo) y las impurezas (Sb, Sn, P) segregan a los límites de grano durante la etapa de enfriamiento de un acero de baja aleación. La disminución del volumen total de carburo, que pueda remover elementos que mitiguen la fragilización en la frontera del grano, mejora las propiedades del acero, (debido al menor volumen de carburos de Mo).^{2, 5}

La presencia de carburos del tipo M_2C , M_6C , $M_{23}C$ y M_7C_3 ha sido asociada con la reducción en la tenacidad de los aceros. La predominancia de carburos M_2C indica la migración de cantidades significativas de molibdeno de la matriz a estos carburos y cualquier disminución del molibdeno presente en la matriz incrementa la tendencia a la fragilidad por revenido. Mientras que el manganeso, estaño y silicio, aunque no actúen directamente como elementos fragilizantes por si mismos pueden promover la segregación del fósforo a los límites de grano, al igual que el cromo que ocasiona el mismo efecto, promoviendo un incremento en la susceptibilidad a la fragilización por revenido.

Con tiempos prolongados de exposición a elevadas temperaturas, la cementita (Fe_3C) rica en hierro y el carburo M_7C_3 rico en cromo tienden a ser reemplazados por carburos más estables ricos en molibdeno como el M_2C . Cualquier incremento en la intensidad de precipitación de carburos ricos en molibdeno y/o disminución en la intensidad de precipitación de carburos ricos en cromo puede incrementar la severidad de la fragilización, por ejemplo con unas condiciones de exposición a elevadas temperaturas, permitiendo que el fósforo segregue a los límites de grano y aumenta el contenido de cromo disponible en solución, disminuyendo la resistencia de la aleación a la fragilidad por revenido. Es de esta manera que la tenacidad depende de las alteraciones de los tipos de carburos que puedan ocurrir durante el servicio.^{2, 24}

Un calentamiento por encima del rango de temperaturas fragilizantes promueve una reducción relativa de los carburos ricos en molibdeno, permitiendo muy probablemente un mayor contenido de molibdeno en la solución que evite la precipitación de los elementos fragilizantes a los límites de grano, lo que se deberá reflejar en las curvas de impacto.²

2.4 IMPORTANCIA DEL ESTUDIO

El tema a estudiar en este proyecto es la fragilidad por revenido, como mecanismo de daño que afecta las propiedades mecánicas del acero 1.25Cr-0.5Mo, el cual se utilizará como material nuevo en unas de las líneas de la planta de hidrotreatmento de Ecopetrol S.A.

Como el fenómeno de fragilización se presenta cuando los aceros se someten a temperaturas de operación entre 350 y 600°C, afectando principalmente la tenacidad a la fractura de este material, es de gran interés para Ecopetrol S.A. evaluar el comportamiento de este acero bajo condiciones críticas de fragilización. Las líneas de la planta se encuentran operando dentro de este intervalo de temperaturas crítico. Además también puede ser susceptible a este mecanismo de daño cuando se realizan las paradas de planta, lo que podría comprometer la integridad de la planta y ocasionar el colapso del sistema de tuberías, al ponerse en marcha nuevamente la planta de hidrotreatmento.

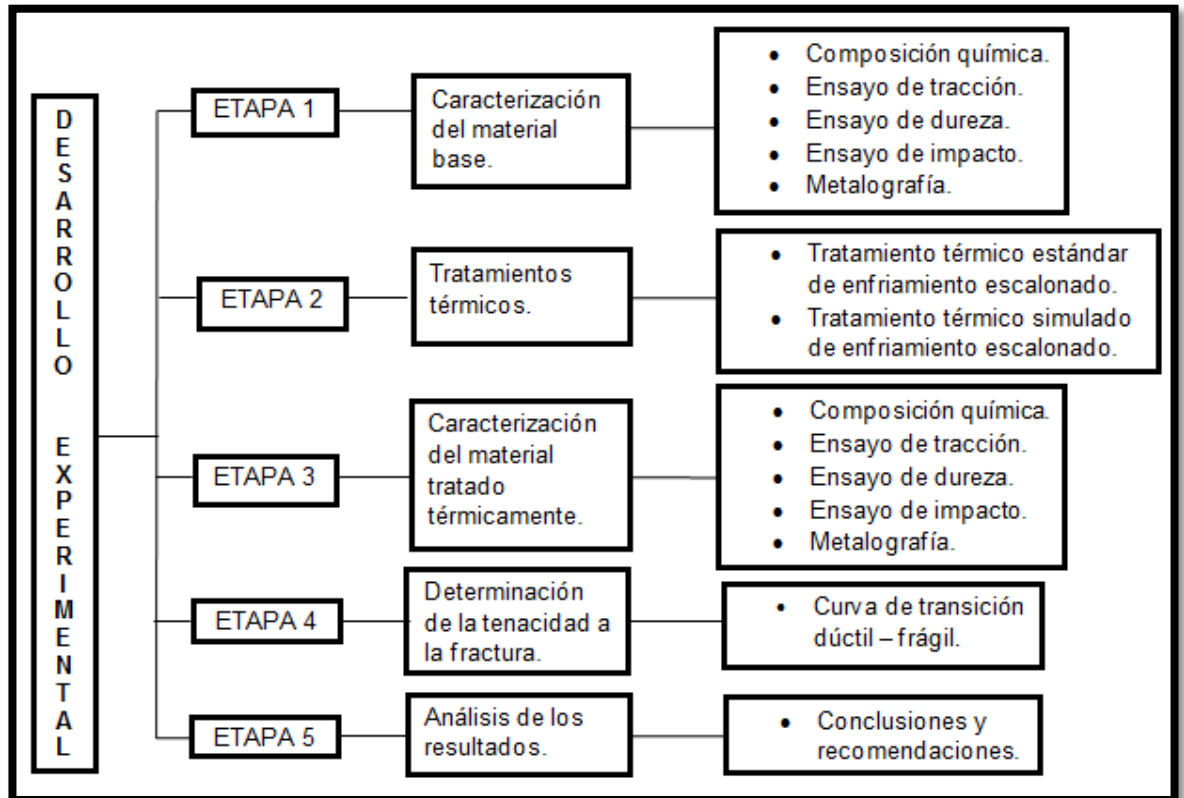
Para la realización de este proyecto se cuenta con un tramo de acero 1.25 Cr – 0.5 Mo nuevo, recién ingresado al sistema de refinería, se establecerá un estudio base de este material en estado como se recibió del fabricante, para dar espacio a futuros estudios comparativos de las propiedades mecánicas de este acero luego de un número determinado de horas de trabajo.

El desarrollo de este trabajo genera una base importante para otras investigaciones, acerca de la fragilidad por revenido en los aceros 1.25Cr-0.5Mo. Especialmente en los procesos de degradación simulada, a través de la comparación del efecto de los tratamientos térmicos de enfriamiento escalonado, que se aplicarán al material base durante la realización de este proyecto. Con el objetivo principal de evaluar la susceptibilidad de este acero al mecanismo de daño en estudio, dejando así abierta la posibilidad de continuar con el desarrollo investigativo en este tipo aceros, tomando como referencia la información suministrada en este proyecto.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental seguido para la realización del presente trabajo, se resume en la Figura 5.

Figura 5. Diagrama de flujo del desarrollo experimental del presente trabajo.



Fuente: Los Autores.

3.1 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y EQUIPOS

3.1.1 MATERIAL

El material utilizado en esta investigación fue una tubería fabricada en acero 1.25Cr – 0.5Mo (ASTM A335 Grade P11),¹⁹ 3 NPS Schedule 160 (89.0 mm de diámetro externo, espesor aproximadamente de 11,47 mm), y una longitud de 12 m. La tubería fue suministrada por Ecopetrol S.A.

3.1.2 EQUIPOS

Los equipos utilizados para el desarrollo de este proyecto fueron suministrados por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP), los cuales requirieron de un reconocimiento y entrenamiento previo al momento de ser puestos en funcionamiento; para ello se recurrió a documentación tanto de los manuales correspondientes a cada equipo como a la orientación prestada por parte del personal del ICP, siempre teniendo en cuenta y siguiendo protocolos impuestos por la institución.

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE

3.2.1 COMPOSICIÓN

La composición de las muestras de acero 1.25Cr – 0.5Mo, fue determinada mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica. Este método consiste en detectar las longitudes de onda característica de cada elemento cuando sus electrones son excitados mediante una chispa, siguiendo los lineamientos propuestos por la norma, ASTM-E415. El análisis se llevó a cabo usando un espectrofotómetro de emisión óptica marca Shidemadzu, en el Laboratorio de Resistencia de Materiales, del Instituto Colombiano del petróleo (ICP).

3.2.2 TRACCIÓN

Los ensayos de tensión se realizaron a las probetas mecanizadas según los lineamientos de la norma ASTM E8/09, utilizando en la máquina universal de ensayos “Material Test System, MTS 810”, en el laboratorio de resistencia de Materiales del Instituto Colombiano del petróleo (ICP). Se efectuaron tres ensayos diferentes, uno por cada estado de la muestra, realizados a temperatura ambiente, comparando cada uno de los resultados obtenidos.

Figura 6. Máquina universal de ensayos “Material Test System, MTS 810”



Fuente: Los Autores.

3.2.3 DUREZA

Para este caso se realizó el ensayo de dureza Brinell utilizando el durómetro de pedestal GNEHMHORGEN de fabricación suiza, ubicado en el laboratorio de resistencia de materiales perteneciente al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). El ensayo se realizó bajo el reglamento establecido en la norma ASTM E10 y efectuado a cada uno de los estados del material a tratar, con el propósito de realizar un análisis comparativo entre cada uno de estos. Se realizaron 5 marcaciones por cada uno de los materiales para obtener un valor promedio.

3.2.4 METALOGRAFÍA

Las probetas cortadas de acero 1.25Cr – 0.5Mo fueron caracterizadas metalográficamente de acuerdo a los lineamientos especificados en la norma ASTM E3-01, montadas en baquelita, lijadas mecánicamente con papel abrasivo de 120, 180, 220, 240, 320, 400 y 600, posteriormente pulidas con

alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm ., para realizarles un análisis por microscopía óptica.

Figura 7. Muestras del acero 1.25Cr – 0.5Mo, montadas en baquelita y preparadas metalográficamente.



Fuente: los Autores.

3.2.4.1 Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el fin de analizar cualitativamente los microconstituyentes de las muestras en sus diferentes estados térmicos, se procedió a observarlas mediante el microscopio óptico, REICHER JUNG modelo MEF 3^a. El análisis fue efectuado tanto a muestras atacadas y no atacadas químicamente; para ello, la microestructura del acero fue revelada mediante un ataque químico por inmersión en una solución de Nital al 2%Vol. por cerca de 20 s aproximadamente. El análisis por microscopía electrónica de barrido se realizó con el microscopio electrónico Leo 1450VP, equipado con sistema de rayos X por energía dispersa OXFORD INCA. Las imágenes observadas se obtuvieron usando detector de electrones secundarios (SE) y detector de electrones retrodispersos (BSE).

3.2.4.2 Determinación del Tamaño de Grano

Teniendo en cuenta las especificaciones descritas en la norma ASTM E-112, utilizando el método de comparación con los respectivos perfiles y a partir de las micrografías obtenidas de la microscopía óptica, se procedió a realizar el análisis respectivo del tamaño de grano.

3.3 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

En esta fase se llevó a cabo la ejecución de dos tratamientos térmicos con fines comparativos, con condiciones de temperatura, mantenimientos isotérmicos y velocidades de enfriamiento diferentes, cada uno realizado en la mufla NEY 6-1350^a (Figura 8), perteneciente al Laboratorio de Corrosión a Alta Temperatura (LCAT), situada en Plantas Piloto del Instituto Colombiano de Petróleo (ICP). La mufla fue calibrada previamente mediante la aplicación de varios ciclos térmicos y especificaciones contempladas en su manual de operación.²¹

Figura 8. Mufla NEY 6-1350A y cupones del acero 1.25Cr – 0.5Mo



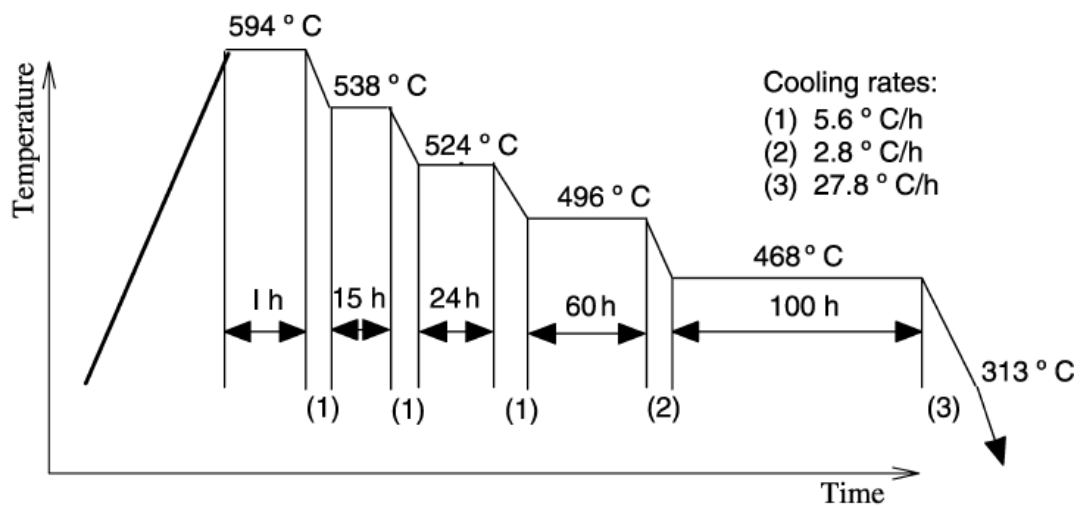
Fuente: Los Autores.

Para cada uno de los tratamientos fue necesario introducir cupones de 25 cm de longitud (uno por cada tratamiento), posterior a la ejecución del ciclo térmico se prosiguió a la mecanización de las probetas respectivas para realizar los ensayos mecánicos correspondientes; además se introdujo una probeta de 2 cm de longitud, para la ejecución de los ensayos químicos y metalográficos del material en sus diferentes estados. Los dos tratamientos térmicos diseñados y ejecutados se describen a continuación.

3.3.1 TRATAMIENTO TÉRMICO ESTÁNDAR DE ENFRIAMIENTO ESCALONADO

Este es el ciclo térmico de enfriamiento escalonado típico para simulación de fragilidad por revenido, este tratamiento térmico estándar se llevó a cabo siguiendo las temperaturas y velocidades de enfriamiento consignadas en la Figura 9 y la Tabla 3. ²⁰ El tiempo total del ensayo fue equivalente a 9.7 días (234.5 horas).

Figura 9. Tratamiento térmico de enfriamiento escalonado típico, para simulación de fragilidad por revenido, en el acero 1.25Cr-0.5Mo.



Fuente: [20]

Tabla 3. Condiciones para efectuar un tratamiento térmico de enfriamiento escalonado típico, para la simulación de fragilidad por revenido en el acero 1.25Cr-0.5Mo.

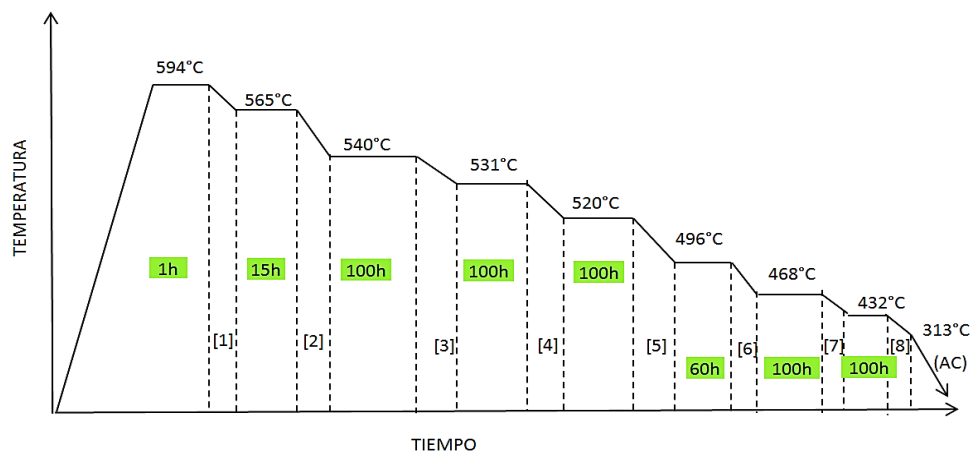
Número	[1]	[3]	[4]	[5]	[6]
Temperatura. °C	594 - 538	538 - 524	524 - 496	496 - 468	468 - 313
Tiempo de enfriamiento, (h)	10	2.5	5	10	5.5
Velocidad de Enfriamiento, °C/h	5.6	5.6	5.6	2.8	27.8

Fuente: Los Autores.

3.3.2 TRATAMIENTO TÉRMICO SIMULADO DE ENFRIAMIENTO ESCALONADO

Este tratamiento térmico fue planteado y diseñado teniendo en cuenta la documentación recopilada a lo largo del desarrollo bibliográfico de este proyecto. Se tomó como referencia el tratamiento térmico estándar, ¹⁵ que promueve fragilización por revenido en los aceros al Cr – Mo, manteniendo las temperaturas límites, ya que por debajo de este rango, la movilidad de estos elementos se ve restringida y por encima se disuelven en una configuración no fragilizadora. ⁷ Variando la temperatura, el tiempo de exposición y las velocidades de enfriamiento, siendo los principales parámetros que promueven este mecanismo de daño. Se focalizó en el intervalo de 540 a 520°C, ya que se han reportado mayores fallas en los componentes expuestos a estas temperaturas, debido a la fragilidad por revenido. ^{1, 2, 4, 9,16}

Figura 10. Tratamiento térmico de enfriamiento escalonado simulando condiciones extremas, para simulación de fragilidad por revenido, en el acero 1.25Cr-0.5Mo



Fuente: Los Autores.

Tabla 4. Condiciones para efectuar un tratamiento térmico de enfriamiento escalonado modificado, para la simulación de fragilidad por revenido en el acero 1.25Cr-0.5Mo.

Número	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]
Temperatura. °C	594 - 565	565 - 540	540 - 531	531 - 520	520 - 496	496 - 468	468 - 432	432 - 313
Tiempo de enfriamiento, (h)	10	50	200	100	24	10	1.3	4.2
Velocidad de Enfriamiento, °C/h	2.9	0.5	0.045	0.11	1	2.8	27.8	27.8

Fuente: Los Autores.

En este intervalo a velocidades de enfriamiento lentas y tiempos prolongados de exposición, se promueve la formación, evolución y crecimiento de carburos como el M_2C , $M_{23}C$ y M_7C_3 , promoviendo la segregación de elementos fragilizantes a los límites de grano de la matriz.²⁴

La Figura 10 y la Tabla 4, resumen las condiciones utilizadas para la realización de este tratamiento térmico simulado. El tiempo total del ciclo fue de 40.6 días (975.5 horas).

3.3.3 Estados del Acero 1.25 Cr – 0.5 Mo

El acero 1.25Cr – 0.5Mo para esta investigación y para efectos comparativos se dividió en tres estados diferentes. Estos estados se utilizarán para referirse a los aceros como se clasifica de la siguiente manera:

Estado 1: Acero nuevo, tal y como se recibió del proveedor.

Estado 2: Acero expuesto al tratamiento térmico de enfriamiento escalonado estándar.

Estado 3: Acero expuesto al tratamiento térmico de enfriamiento escalonado simulado, forzándolo a condiciones extremas y críticas para hacerlo altamente susceptible a la fragilización por revenido.

3.4 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TRATADO TÉRMICAMENTE

Luego de realizados los dos ciclos de tratamiento térmico, las muestras fueron caracterizadas, usando metalografía, análisis por microscopía, dureza y tracción. Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo estos ensayos, son

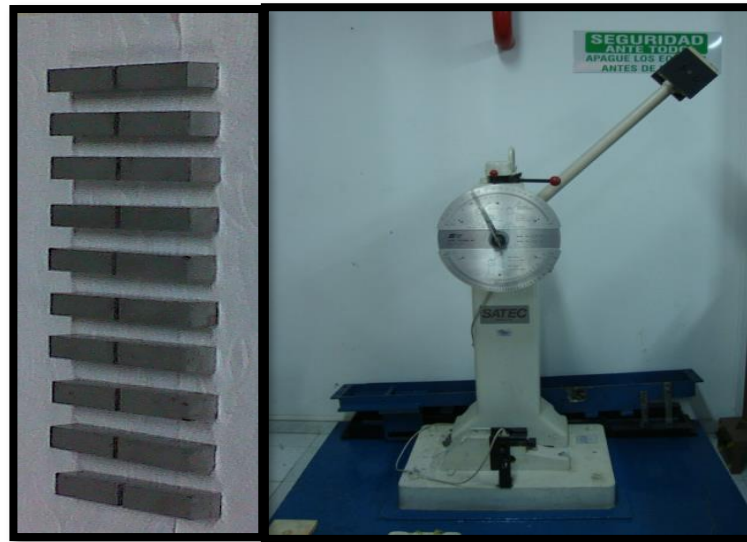
similares a las usadas para caracterizar el acero en estado 1, según lo descrito en la sección 3.2 de este proyecto.

3.5 DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA

3.5.1 CURVA DE TRANSICIÓN DÚCTIL – FRÁGIL

El ensayo Charpy fue realizado en el laboratorio de resistencia de materiales del Instituto Colombiano del petróleo (ICP). Utilizando la máquina de impacto visualizada en la Figura 11 (SATEC, modelo SI 103). Los ensayos se efectuaron tomando ocho temperaturas diferentes entre - 40 y 60 °C, con el propósito de realizar la curva de transición dúctil – frágil para cada estado del acero 1.25 Cr – 0.5Mo, de acuerdo con los lineamientos descritos en la norma ASTM E 399. Los ensayos se realizaron por triplicado, obteniendo una curva promedio. Se utilizan las correlaciones de la Tabla 5 para calcular los valores de K_{IC} a partir de la curva de transición dúctil – frágil de acuerdo a cada región de la curva. Con el objetivo de comparar los valores de K_{IC} teóricos, se calculan teniendo en cuenta la composición química, a través de la “*FATT*” teórica, y la energía absorbida en el ensayo Charpy, a través de la “*FATT*” experimental, como se puede ver en la Tabla 5. Con el propósito de asegurar la temperatura de cada probeta en el ensayo de impacto Charpy, se utilizaron montajes especiales. Para los ensayos a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, se usó aceite mineral, el cual fue calentado usando tanto una cinta como una plancha de calentamiento. La temperatura fue controlada por medio de tres termocuplas y un termómetro, introducidas en el aceite, tal como se puede observar en la Figura 12. Antes de realizar el ensayo, se dejó estabilizar la temperatura durante 20 min. En el caso de los ensayos a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, se utilizó un fluido (H-50) inmerso en dióxido de carbono en estado sólido (hielo seco). El control de la temperatura se realizó con dos termocuplas (Figura 13).

Figura 11. Máquina de impacto “SATEC, modelo SI 103” y Probetas mecanizadas del acero 1.25Cr – 0.5Mo para la prueba de impacto.



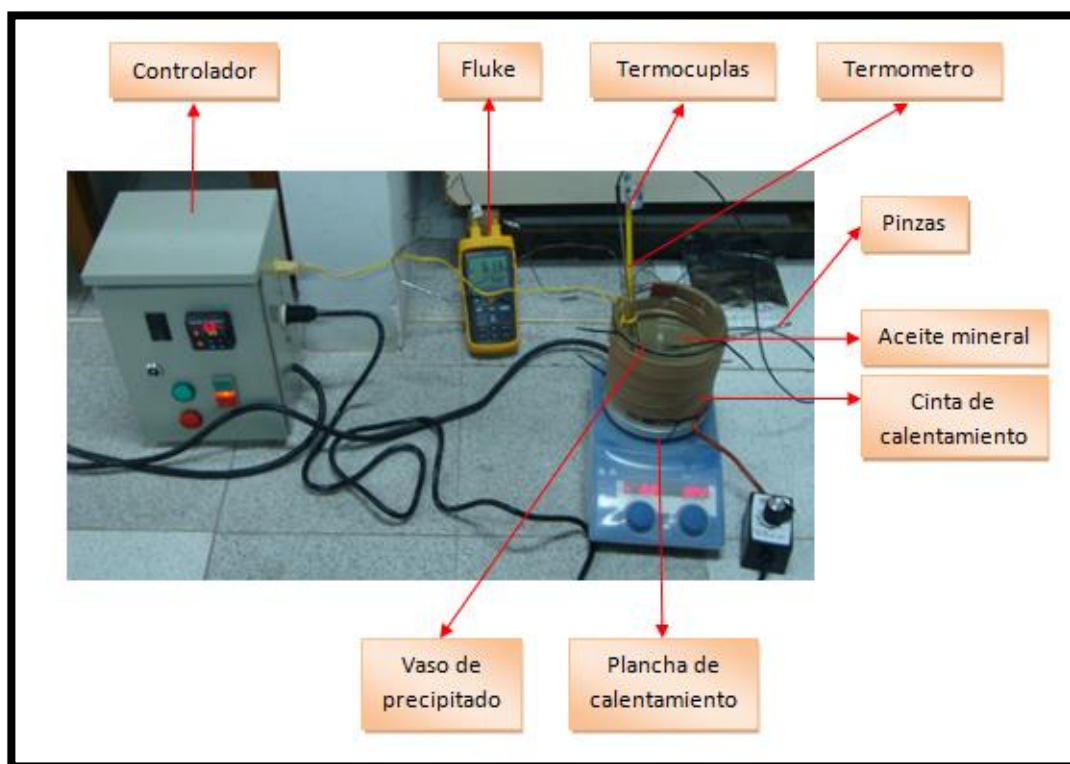
Fuente: Los Autores.

Tabla 5. Relaciones utilizadas para calcular los valores representativos del K_{IC} [MPa \sqrt{m}], para el acero 1,25Cr – 0,5Mo. ^{10,13}

Upper shelf:	Lower shelf:
Iwadata – Karushi – Watanabe: $K_{IC} = \sqrt{0.6478 \left(\frac{CVN}{\sigma_Y} - 0.0098 \right) \cdot \sigma_Y}$	WRC: $K_{IC} = \sqrt{0.52 \left(\frac{CVN}{\sigma_Y} - 0.02 \right) \cdot \sigma_Y}$
Correlaciones Teóricas para la Región de Transición:	
WRC: $K_{IC} = 8.47 \cdot \sqrt{CVN}$ $K_{IC} = 36.5 + 3.084 \exp[0.036(T - T_{ref} + 56)]$ $T \approx 30^\circ C, \quad T_{ref} = T_{FATT} [^\circ C]$	
$T_{1FATT} = -87.355 + 11.437X_{bar} - 0.14712X_{bar}^2 \quad T_{2FATT} = -6^\circ C$	

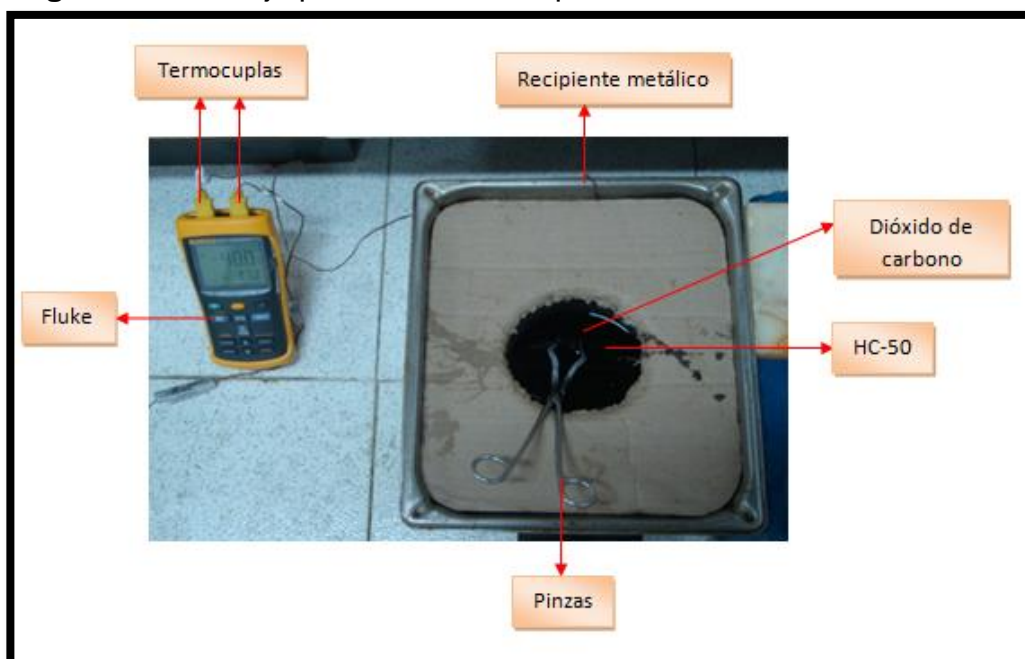
Fuente: Los Autores.

Figura 12. Montaje para alcanzar temperaturas superiores a la ambiente.



Fuente: Los Autores.

Figura 13. Montaje para alcanzar temperaturas inferiores a la ambiente.



Fuente: Los Autores.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 ANÁLISIS QUÍMICO

En la Tabla 6 se presenta el análisis químico del acero 1.25Cr – 0.5Mo. Se observa que los elementos principales encontrados en las muestras están dentro de los rangos indicados por la norma ASTM A335 para un acero 1.25Cr – 0.5Mo. Aunque de acuerdo a este análisis químico se encontró que el contenido de fósforo está por encima del 0.007 wt%, recomendado por el reporte técnico API-934D. Lo anterior sugiere que el acero podría ser susceptible a presentar fragilidad por revenido.

Tabla 6. Composición química del acero 1.25Cr – 0.5Mo.

Elemento	Acero 1.25Cr – 0.5Mo, [wt%]	ASTM A335 Gr P11, [wt%]
C	0.07514	0.05 – 0.15
Si	0.52895	0.50 – 1.00
Mn	0.50724	0.30 – 0.60
P	0.01222	< 0.025
S	0.00635	< 0.025
Cr	1.21100	1.00 – 1.50
Mo	0.47000	0.44 – 0.65
Fe	96.85300	-
Ni	0.09272	-
Cu	0.18786	-
Co	0.00670	-
Al	0.03753	-
Pb	0.00005	-
Ti	0.03124	-
V	0.00398	-
Sn	0.01181	-
Nb	0.00378	-
B	0.00006	-
Ca	0.00186	-
As	0.01113	-
Sb	0.00083	-
N	0.04608	-

Fuente: Los Autores.

A partir de la composición del acero 1.25Cr – 0.5Mo, según el reporte técnico API 934 – D, se pueden determinar los factores J y X_{bar} para evaluar la susceptibilidad a la fragilidad por revenido del acero, en la Tabla 7 se muestran los resultados de este cálculo. Se puede observar que el factor J , que inicialmente no era un parámetro representativo para evaluar la susceptibilidad de un acero 1.25Cr – 0.5Mo, muestra que este acero podría ser susceptible a este tipo de fragilidad ya que incluso en el último reporte técnico API 934 – D, se propone como valor límite 150, parámetro con el que no cumple este acero. El factor X_{bar} , propuesto como el mejor parámetro evaluativo de la susceptibilidad a la fragilidad por revenido para los aceros 1.25Cr – 0.5Mo, también refleja un indicio de fragilización para este acero, ya que supera el valor de 15, propuesto por el reporte técnico del API 934 - D. En general, según los parámetros que evalúan la fragilidad por revenido, el acero 1.25Cr – 0.5Mo, objeto de estudio en este proyecto, presenta una susceptibilidad a este mecanismo de daño, como se confirmó con la ejecución del ensayo de impacto Charpy, resultados que se presentarán más adelante.

Tabla 7. Factores que evalúan la fragilidad por revenido en los aceros 1.25Cr – 0.5Mo.

X_{bar}	J_{factor}
18.472	248.996

Fuente: Los Autores.

4.2 ANÁLISIS METALOGRAFICO

4.2.1 Microscopia óptica

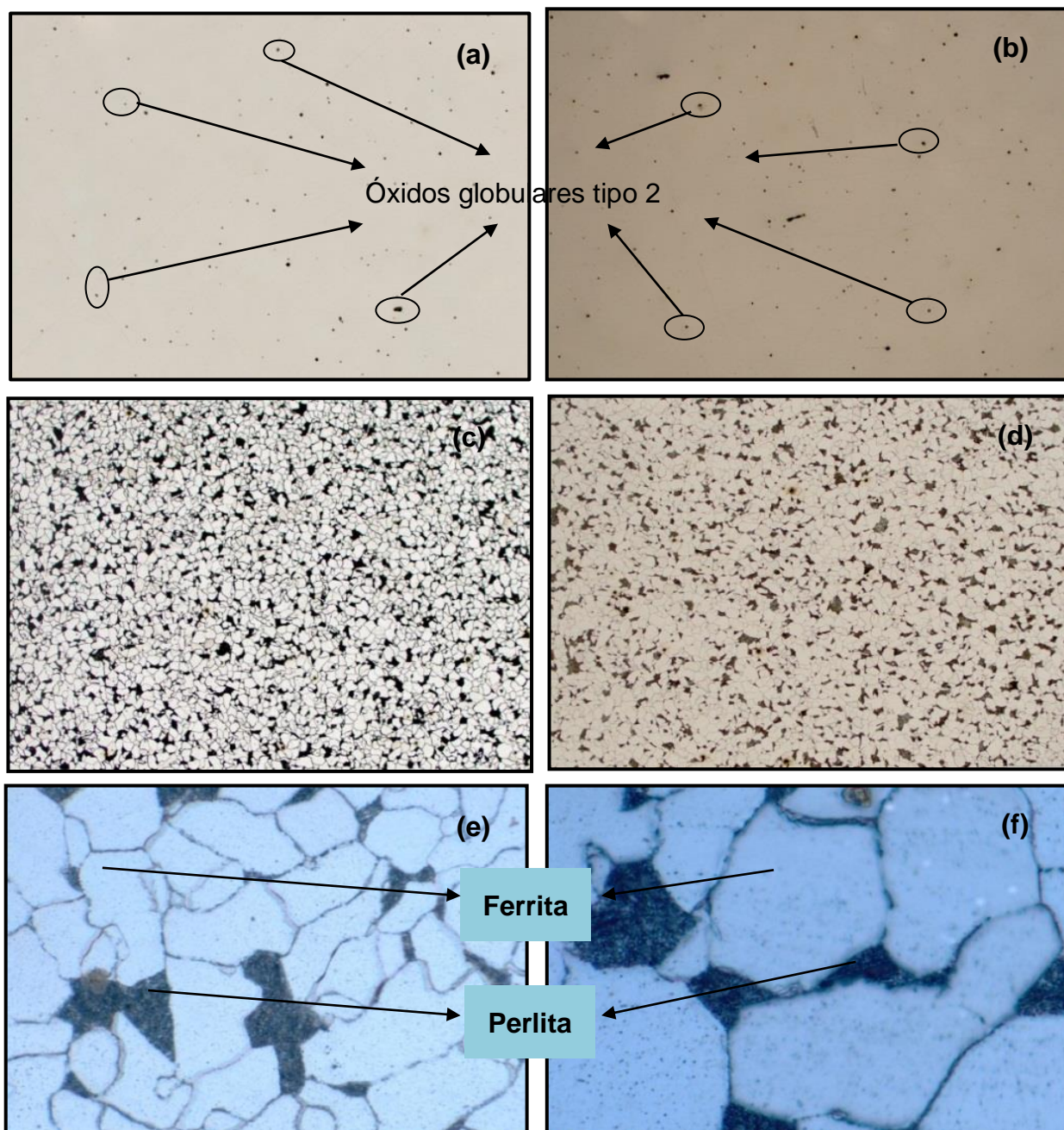
En las Figuras 14 a la 16, se presentan las microestructuras metalográficas del acero 1.25Cr – 0.5Mo, en estado base y luego de la aplicación de los ciclos de tratamiento térmico estándar y simulado. En los tres estados se pueden

apreciar óxidos globulares tipo 2, clasificados de acuerdo a la carta para la determinación de contenido de inclusiones en los aceros, especificada en la norma ASTM E45.²³ Los óxidos se observan como pequeños puntos negros distribuidos homogéneamente en las micrografías sin ataque químico. Para el caso de las probetas atacadas químicamente se identificaron granos de perlita y granos de ferrita, al aumentar la magnificación del microscopio óptico se observó la presencia de ciertos precipitados en la matriz. Comparando los tres estados no se aprecia un cambio significativo en la cantidad de dichos precipitados para el acero expuesto al tratamiento térmico simulado. Se tomaron cortes transversales y longitudinales para observar los cambios que se pudieran presentar con la aplicación de los diferentes tratamientos térmicos al acero 1.25Cr – 0.5Mo.

Las observaciones realizadas con el microscopio óptico, fueron verificadas con mayor detalle mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), como se presenta en la Figura 17. Se presentan precipitados que de acuerdo a su morfología, se pueden clasificar como carburos presentes dentro y en los límites de grano, estos pudieron remover parte del molibdeno de la matriz, permitiendo que el fósforo actúe como principal elemento fragilizante.²

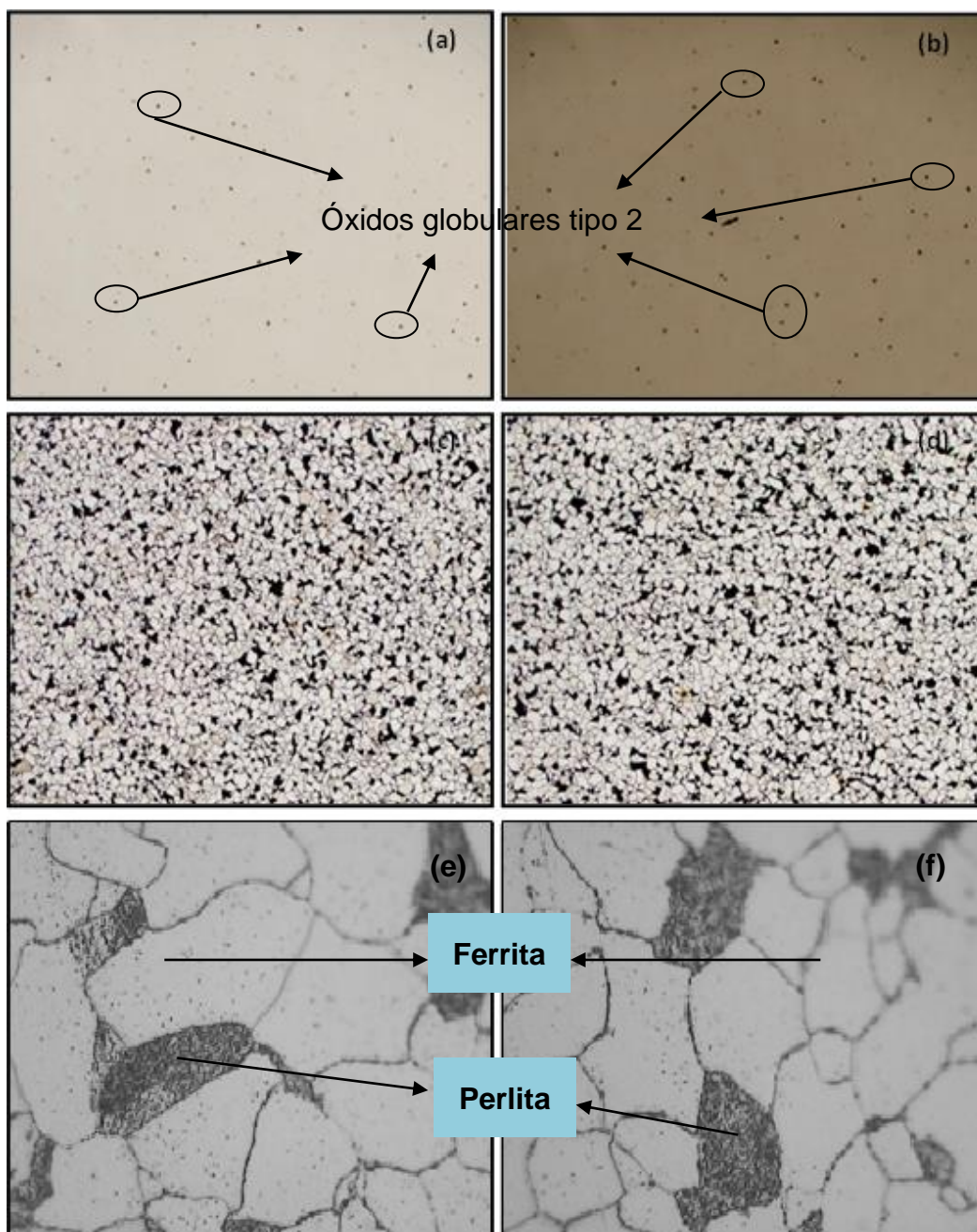
Complementando los resultados de la microscopía electrónica de barrido, se aplicó la técnica de espectroscopia de energía dispersa (EDX), incidiendo sobre algunos de los precipitados que de acuerdo a su morfología se asumían como carburos y así obtener la composición química de estos. Este análisis elemental reveló la presencia de carbono, cromo, manganeso, titanio y molibdeno, elementos que comúnmente se encuentran en los carburos presentes en los aceros al Cr – Mo. Los cambios microestructurales, especialmente la formación, nucleación y evolución de los carburos, son indicadores que representan la disminución de las propiedades mecánicas del material, si estos carburos remueven elementos protectores como el molibdeno de la matriz, esto se evaluará más adelante.

Figura 14. Microscopia óptica del acero 1.25Cr – 0.5Mo en estado 1. Ataque con nital al 2%. (a) sin ataque, corte transversal. 100x, (b) sin ataque, corte longitudinal. 100x, (c) corte transversal. 100x, (d) corte longitudinal. 100x, (e) corte transversal. 1000x, (f) corte longitudinal. 2000x.



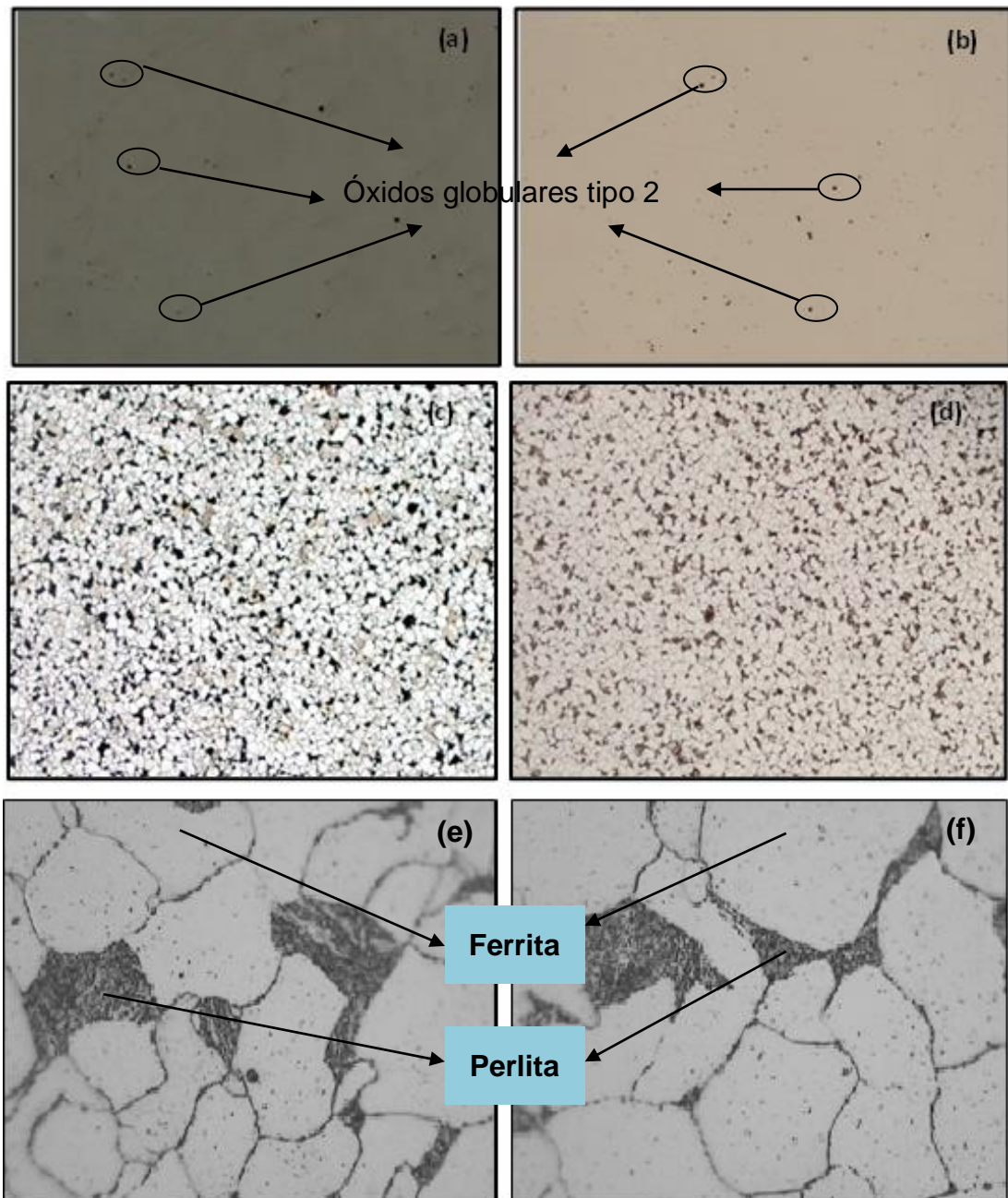
Fuente: Los Autores.

Figura 15. Microscopia óptica del acero 1.25Cr – 0.5Mo en estado 2. Ataque con nital al 2%. (a) sin ataque, corte transversal. 100x, (b) sin ataque, corte longitudinal. 100x, (c) corte transversal. 100x, (d) corte longitudinal. 100x, (e) corte transversal. 1000x, (f) corte longitudinal. 1000x.



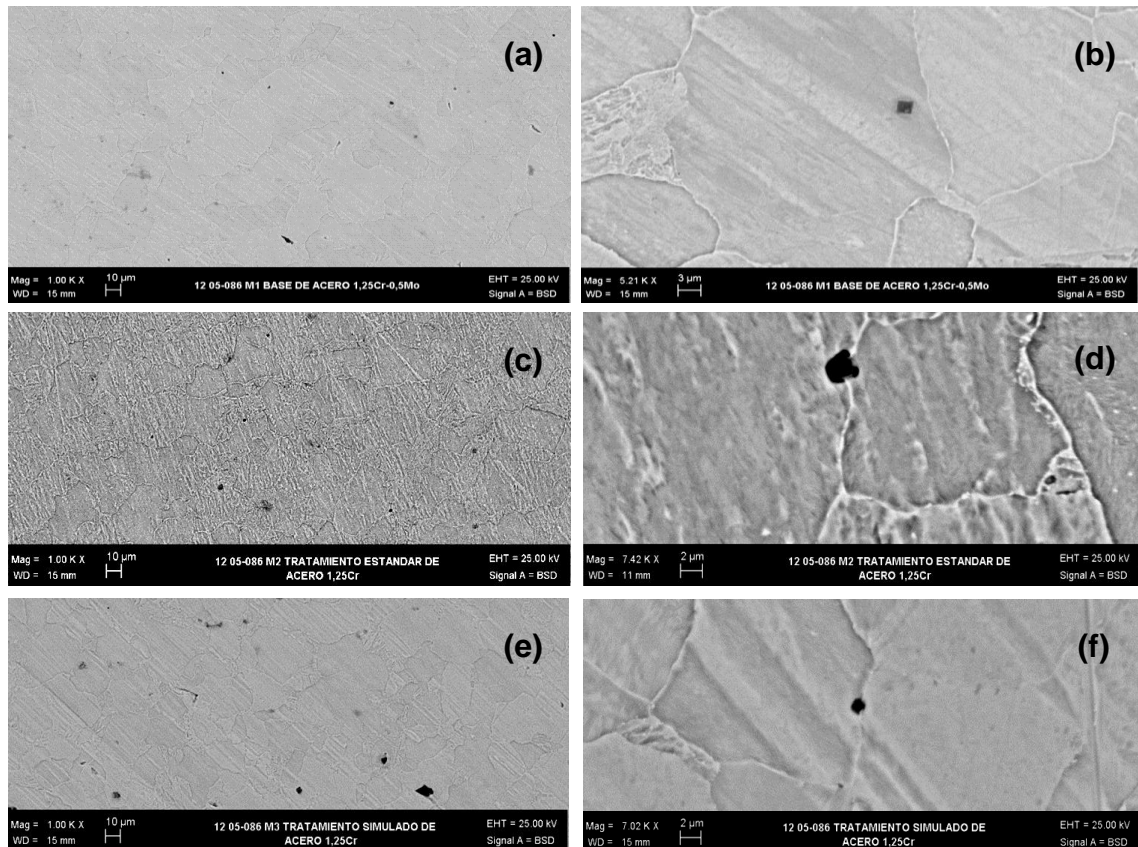
Fuente: Los Autores.

Figura 16. Microscopia óptica del acero 1.25Cr – 0.5Mo en estado 3. Ataque con nital al 2%. (a) sin ataque, corte transversal. 100x, (b) sin ataque, corte longitudinal. 100x, (c) corte transversal. 100x, (d) corte longitudinal. 100x, (e) corte transversal. 1000x, (f) corte longitudinal. 1000x.



Fuente: Los Autores.

Figura 17. Microestructuras observadas por SEM. Atacadas con Nital 2%. (a) Estado 1a 1000x, (b) Estado 1 a 5000x, (c) Estado 2 a 1000x, (d) Estado 2 a 5000x, (e) Estado 3 a 1000x, (f) Estado 3 a 5000x.



Fuente: Los Autores.

De acuerdo al análisis realizado se observó que los elementos presentes en los diferentes precipitados, como el carbono, cromo, manganeso, titanio y molibdeno, cambiaban su abundancia relativa desde el estado 1 al estado 3, este cambio en la composición de los precipitados puede interpretarse como una acomodación o evolución de los carburos presentes en la matriz, ya que estos son termodinámicamente metaestables; por tal motivo, cambian su morfología y su composición química cuando son sometidos a altas temperaturas durante tiempos prolongados. Sin embargo debido a las limitaciones de esta técnica no se pueden sacar conclusiones definitivas sobre el tipo específico de carburo y su evolución. Por esto se recomienda utilizar otra

técnica que mejore dicho análisis, como podría ser microscopía electrónica de transmisión (TEM) con difracción de electrones, difracción de rayos X.

4.2.1.1 Determinación del tamaño de grano medio

La Tabla 8 contiene los valores medidos de tamaño de grano para el acero 1.25Cr – 0.5Mo. Como puede observarse el tamaño de grano se mantiene en 8, de acuerdo a la comparación realizada con los tamaños de grano estándar, según la ASTM E 112²⁵. Lo cual sugiere que luego de aplicados los dos ciclos de tratamiento térmico el tamaño de grano no es afectado por las variables que se manejaron en los ciclos de enfriamiento escalonado.

Tabla 8. Tamaño de grano promedio del acero 1.25Cr - 0.5Mo en sus diferentes estados.

Muestra	Estado 1	Estado 2	Estado 3
Tamaño de grano ferrítico	8	8	8

Fuente: Los Autores.

4.3 ENSAYOS MECÁNICOS

4.3.1 Ensayo de Tracción

La Tabla 9 presenta los valores promedios de las propiedades mecánicas, obtenidas a partir de las curvas de esfuerzo – deformación para el acero 1.25Cr – 0.5Mo, en sus tres estados.

Como se esperaba de acuerdo a la revisión bibliográfica y a la información suministrada en los reportes técnicos API 934 – D y API 934 – C, las propiedades de dureza y tracción no sufrieron cambios significativos. Teniendo como referencia un valor mínimo de 205 Mpa, ¹⁵ para el esfuerzo de cedencia (Ys), se verificó que los aceros en los tres estados cumplen con esta condición

y las variaciones que se pueden notar no son muy representativas. Por lo anterior se puede concluir que esta propiedad mecánica no se ve afectada significativamente por la fragilidad por revenido, inducida por el tratamiento térmico de enfriamiento escalonado propuesto en este trabajo.

Tabla 9. Valores obtenidos del ensayo de tracción para el acero 1.25Cr – 0.5Mo, para los tres estados objeto de estudio.

Probeta	UTS	Ys	%e	Temperatura
	(MPa)	(MPa)	(50 mm)	^o C
Estado 1	476.73	347.11	39.11	23
Estado 2	469.74	321.43	37.67	23
Estado 3	472.24	303.44	37.07	23

Fuente: Los Autores.

4.3.2 Ensayo de Dureza

Los resultados del ensayo para determinar la dureza de las diferentes muestras ensayadas no presentaron variaciones significativas, confirmando que esta propiedad no se ve afectada por la fragilidad por revenido, inducida por el tratamiento térmico de enfriamiento escalonado, propuesto en este trabajo como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de dureza Brinell para las probetas en los tres estados.

Dureza Brinell	Toma 1	Toma 2	Toma 3	Toma 4	Toma 5	promedio
Estado 1	146	144	145	146	144	145
Estado 2	139	144	140	139	143	141.5
Estado 3	141	142	142	143	143	142.2

Fuente: Los Autores.

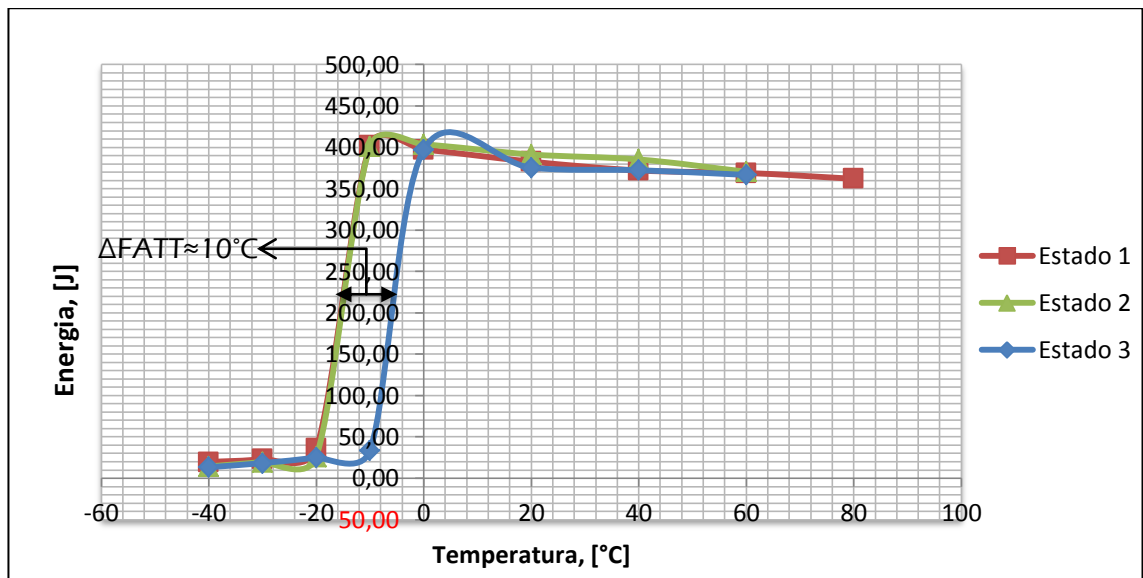
4.3.3 Ensayo de Impacto Charpy

A partir de los resultados obtenidos en el ensayo de impacto Charpy, se graficaron las respectivas curvas de transición dúctil – frágil para cada uno de los estados del material, como se muestra en la Figura 18. De acuerdo a esta, no se aprecia un cambio significativo de la región de transición, entre la curva de transición dúctil – frágil para el acero en estado 1 y estado 2, confirmando según la revisión bibliográfica, que el tratamiento térmico de enfriamiento escalonado estándar, no es aplicable para fragilizar por revenido el acero 1.25Cr – 0.5Mo.

Comparando la curva de transición dúctil – frágil del acero en estado 3, se presentó un desplazamiento hacia la derecha de aproximadamente 10°C, en su temperatura de transición de fractura aparente “*FATT*”, con respecto a la curva de transición dúctil – frágil de la probeta en estado 1. Esto indicó que se redujeron los niveles de energía absorbida, verificando que el tratamiento térmico de enfriamiento escalonado simulado, promovió un estado de fragilización en el acero 1.25Cr – 0.5Mo.

Los valores de tenacidad bajaron, como se puede apreciar en la Tabla 12, que presenta los valores de K_{IC} para la región superior e inferior de cada estado del material. Esta disminución de la tenacidad es un factor de valor que justifica, según el Instituto Americano del Petróleo,¹⁰ una fragilización por revenido en el material. Se demuestra que el acero 1.25 Cr – 0.5 Mo es susceptible a la fragilización por revenido, si se expone a las condiciones críticas que representó este tratamiento térmico de enfriamiento escalonado simulado.

Figura 18. Curvas de transición dúctil – frágil para el acero 1.25Cr – 0.5Mo en sus diferentes estados.



Fuente: Los Autores.

Tabla 11. Valores obtenidos a partir de la prueba de impacto Charpy.

Temperatura [°C]	CVN Estado 1 [J]	CVN Estado 2 [J]	CVN Estado 3 [J]
-40	19.67 ± 1.53	14.33 ± 0.58	13.33 ± 3.79
-30	23.33 ± 4.16	19.67 ± 3.51	18.33 ± 3.53
-20	36.00 ± 6.93	26.00 ± 1.00	25.00 ± 5.03
-10	402.00 ± 7.02	401.00 ± 2.12	33.67 ± 3.53
0	397.33 ± 2.31	403.33 ± 1.53	397.00 ± 2.64
20	382.67 ± 6.11	391.33 ± 4.62	375.33 ± 14.36
40	372.00 ± 4.00	385.33 ± 7.02	372.33 ± 3.51
60	369.00 ± 2.65	370.50 ± 14.85	366.67 ± 4.16
80	362.00 ± 3.46		

Fuente: Los Autores.

En la Tabla 12, para la región de transición se hallaron los valores de K_{IC} , para la $FATT$ teórica (T_{1FATT}), calculada a partir del factor químico X_{bar} y para la $FATT$ experimental (T_{2FATT}), tomada de la curva de transición dúctil – frágil del acero en estado 3. Comparando estos valores con el resultado del K_{IC} según la ecuación recomendada por la WRC,¹⁰ se determinó que hay una menor dispersión entre los valores obtenidos a partir de la $FATT$ experimental,

contrario a los obtenidos a partir de la *FATT* teórica, que muestran una diferencia mayor. Los valores calculados a partir de la *FATT* teórica y la *FATT* experimental, relacionados entre sí, muestran que las correlaciones teóricas no son muy fiables para representar el comportamiento real de la tenacidad a la fractura, por esto no se pueden considerar como un factor de valor para la toma de decisiones, que puedan implicar el cambio de un componente del sistema. Esta diferencia puede deberse a que en las correlaciones teóricas no se toman en cuenta todos los factores que puedan afectar la tenacidad a la fractura, ya que para el cálculo del factor X_{bar} , utilizado para hallar la *FATT* teórica, solo se tienen en cuenta elementos residuales que promueven la fragilización por revenido, omitiendo aquellos elementos que contrarrestan este mecanismo de daño, como por ejemplo el molibdeno.

Tabla 12. Valores teóricos del K_{IC} [MPa \sqrt{m}] para el acero 1.25Cr – 0.5Mo.

K_{IC}	Estado 1	Estado 2	Estado 3
Upper shelf	286.7188	276.5691	267.3784
Lower shelf	33.7738	18.1488	16.1804
Región de transición:			
K_{IC} (WRC)	$K_{IC} (T_{1FATT})$	$K_{IC} (T_{2FATT})$	
127.0500	$T_{1FATT} = 73.7097 \text{ °C}$ $K_{IC} = 41.3002$	$T_{2FATT} = -6 \text{ °C}$ $K_{IC} = 121.1248$	

Fuente: Los Autores.

4.4 IDENTIFICACIÓN DE LAS CONDICIONES MÁS SUSCEPTIBLES A LA FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO

En el desarrollo de este proyecto se focalizó el rango de temperaturas entre 594 – 313°C, como lo recomendaba la publicación estándar API No. 959, para tratar térmicamente al acero 1.25Cr - 0.5Mo. Se identificaron las condiciones más críticas de este rango, teniendo en cuenta los parámetros más

fragilizantes que había reportado la industria y la teoría.²² Según los fallos de los equipos y las condiciones más fragilizantes,^{22, 9, 15} se ubicó el rango de temperaturas entre 540 – 520°C, como el más crítico. Según las hipótesis más aceptadas acerca de los mecanismos que generan susceptibilidad a la fragilización por revenido, se aumentaron los tiempos de sostenimiento en los diferentes escalones, con tiempos mayores en el rango más crítico, junto a una disminución en la velocidad de enfriamiento, para cada una de las rampas del tratamiento térmico de enfriamiento escalonado. El enfriamiento lento promueve la formación de carburos, algunos de ellos remueven molibdeno de la matriz, dejando libre al fósforo para que precipite junto a otros elementos fragilizantes a los límites de grano y fragilicen el acero.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la curva de transición dúctil – frágil, donde se muestra una clara fragilización del acero sometido a estas condiciones térmicas, se comprueba con base en reporte técnico API 934-D que el acero 1.25Cr – 0.5Mo aunque es menos susceptible a la fragilidad por revenido que los 2.25Cr – 1Mo, puede fragilizarse si se somete a condiciones tan críticas, como las que se presentaron en el tratamiento térmico de enfriamiento escalonado simulado. Se tomaron velocidades de enfriamiento del orden de 0.045°C/h a diferencia de las velocidades del orden de 2.8°C/h que se tuvieron para el enfriamiento térmico escalonado estandar.²¹

De acuerdo a la información confidencial suministrada por Ecopetrol S.A., los equipos y líneas de la planta de hidrotratamiento, están operando a una temperatura máxima de 432°C. Comparando con las condiciones más fragilizantes, si se llegan a presentar condiciones tan críticas como las que se presentaron en este trabajo, es poco probable que ocurra fragilización por revenido en el acero 1.25Cr – 0.5Mo. Dado el caso que se presente no sería tan crítico, ya que las temperaturas de parada y arranque de planta nunca llegan a valores por debajo de los 0°C.

5. CONCLUSIONES

- El tratamiento térmico de enfriamiento escalonado propuesto en este trabajo, modificando la velocidad de enfriamiento y el tiempo de sostenimiento isotérmico, en el rango de temperaturas entre 313 y 594°C para promover la fragilización por revenido, logró promover este mecanismo de daño al acero 1.25 Cr – 0.5 Mo. Comprobando que es susceptible a la fragilidad por revenido, promovida por la formación de precipitados, principalmente carburos ricos en molibdeno, que dan lugar a una segregación del fósforo y otros elementos fragilizantes a los límites de grano de la matriz.
- El acero 1.25 Cr – 0.5 Mo posee alta resistencia a la fragilización por revenido, ya que incluso bajo el efecto del tratamiento térmico de enfriamiento escalonado simulado, los valores de energía absorbida se mantuvieron altos, razón por la cual aunque el acero si se fragilizó. El componente construido de este material, no sería crítico bajo los esquemas de operación de una parada de planta donde se presuriza a temperatura ambiente y la tenacidad a la fractura es menor. Siempre que no se alcancen condiciones de enfriamiento más críticas que las expuestas en este trabajo.
- Los valores de la temperatura de transición de la fractura aparente, *FATT*, aunque se incrementaron nunca llegaron a pasar los 0°C, razón por la cual el cambio del comportamiento de la fractura de dúctil a frágil, no ocurrirá a las temperaturas usuales de trabajo, parada y arrancada de la planta de hidrotratamiento en Barrancabermeja.

- Según el análisis químico, el factor que mejor evaluó la susceptibilidad a la fragilidad por revenido, fue el factor X_{bar} ya que presentó una menor dispersión, comparado con los valores obtenidos por el factor J que presentó mucha diferencia con el valor mínimo permitido. El contenido de impurezas del acero 1.25 Cr – 0.5 Mo, presentó valores relativamente altos para el peso porcentual recomendado del fósforo, esto puede incidir y promover un incremento en la susceptibilidad a la fragilización por revenido
- La tenacidad a la fractura obtenida en la región de transición, teniendo en cuenta el factor X_{bar} , difiere de la calculada a partir de la Curva de transición dúctil – frágil. Esta diferencia puede deberse a que en las correlaciones teóricas no se consideran todos los factores que puedan afectar la tenacidad a la fractura, utilizando solo aquellos elementos que promueven la fragilidad por revenido y omitiendo los elementos que contrarrestan este mecanismo de daño. Razón por la cual, no se debe considerar como un factor único de valor para la toma de decisiones, que puedan implicar el cambio de un componente del sistema.
- Las propiedades de dureza y tracción para el acero 1.25 Cr - 0.5 Mo, no presentaron cambios significativos, lo que comprueba que la medida de la habilidad del material para acomodar la deformación plástica en presencia de una entalla por medio de la prueba de impacto Charpy, es el método más fiable para visualizar la fragilidad por revenido.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar un estudio comparativo de este trabajo con uno realizado para el acero 1.25Cr – 0.5Mo puesto en servicio, luego de un tiempo en operación, para monitorear el avance del deterioro en servicio de este acero 1.25 Cr – 0.5 Mo, así como un estudio del mecanismo de fractura que este pueda presentar.
- Aunque se cree que la segregación de impurezas como fósforo, estaño, antimonio y arsénico, son las causantes de la fragilización por revenido, mediante las técnicas utilizadas en este trabajo no se logró formar una fase microscópicamente observable, por lo que se recomienda utilizar técnicas más avanzadas (microscopía electrónica de transmisión (TEM) con difracción de electrones o difracción de rayos X.) que permitan determinar si existe formación de carburos sobre los límites de grano del acero 1.25 Cr – 0.5 Mo fragilizado.
- Se identificaron las condiciones para equipos y líneas más susceptibles a la fragilización por revenido de manera generalizada, aún se requieren más estudios para conocer el desarrollo y evolución de este mecanismo de daño, por lo que se recomienda realizar una investigación más específica a las condiciones actuales de operación de las plantas de procesos de Ecopetrol S.A., trabajando con un menor número de variables, descartando cuál de ellas tiene un mayor impacto sobre la fragilización del acero, para esto se recomienda realizar estudios isotérmicos y estudios variando la velocidad de enfriamiento para intervalos cortos de temperatura.

- Para lograr condiciones más lentas en el enfriamiento, podría modificarse la mufla del ICP, adicionando un sistema de ventiladores con aire caliente, para que mantuvieran la temperatura por más tiempo, durante las rampas de enfriamiento escalonado.
- Se recomienda tener un control en el proceso de parada de la planta de hidrotratamiento, donde va a ingresar este material a operación, para que no se tengan velocidades de enfriamiento menores a 0.045°C/h , disminuyendo la probabilidad de sufrir fractura frágil en el proceso de arranque de la planta.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DAS, S.K.; JOARDER, A.; MITRA, A.; Magnetic Barkhausen emissions and microstructural degradation study in 1.25 Cr–0.50 Mo steel during high temperature exposure. Journal ELSEVIER, 2003.
2. IVANI, B.; GUIMARAES, F; FERREIRA, J.; GUIMARAES, J.; PINHEIRO, R.; PARANHOS, R.; Comparison between real and simulated degradation in a 1.25% Cr–0.5% Mo steel for high temperature service, revista Materials Characterization of ELSEVIER, 2004.
3. EDEN, R.; ROMAN, R.; Evaluación de la Integridad Estructural de los Intercambiadores de Calor LX E4 de la Planta Isomax de la Refinería Lujan de Cuyo de YPF. [En Línea]. Disponible en <http://www.aaende.org.ar/sitio/biblioteca/material/TrabajoCORENDEEDEN.pdf>
4. ARABI, H.; MIRDAMADI S.; ABDOLMALEKI, A. R.; Temper Embrittlement Sensitivities of 3Cr–1Mo and 2.25Cr–1Mo Low Alloy Steels. ISIJ International, Vol. 47, No. 9. Junio de 2007, pp. 1363–1367.
5. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) Publication 571. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. First edition. Washington, 2003.
6. AMERICAN SOCIETY OF TESTING FOR MATERIALS. ASTM E 399, Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials. Pennsylvania, United States. Diciembre 2010.

7. METALS HANDBOOK. Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. ASM International, vol. 1. Ohio, 2005.
8. DIETER, G. Mechanical Metallurgy 3 ed. McGraw-Hill. Series In Materials Science And Engineering, New York, 1986.
9. SHEKHTER, S.; KIM, D.G.; CARR, A.B.L.; CROKER, S.P.; Assessment of temper embrittlement in an ex-service 1Cr-1Mo-0.25V power generating rotor by Charpy V-Notch testing, K_{IC} fracture toughness and small punch test. International journal of Pressure Vessels and Piping 79 (611-615). University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia. 2002.
10. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) Publication 579-1/ASME FFS-1, Fitness-For-Service. Second edition. Washington. Junio de 2007.
11. AMERICAN SOCIETY OF TESTING FOR MATERIALS. ASTM E8/E8M-09, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. Diciembre de 2009.
12. AMERICAN SOCIETY OF TESTING FOR MATERIALS. ASTM A 370, Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products.
13. VISWANATHAN R. Damage mechanisms and life assessment of high-temperature components. ASM International. USA. 1993.

14. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) publicación 934-D. Technical Report on the Materials and Fabrication Issues of 1 1/4Cr - 1/2Mo and 1Cr - 1/2Mo Steel Pressure Vessels. First edition. Septiembre de 2010.

15. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) publicación 934-C. Technical Report on the Materials and Fabrication of 1 1/4Cr - 1/2Mo steel heavy wall pressure vessels for high pressure Hydrogen Service Operating at or Below 825°F (441°C). First edition. Mayo de 2008.

16. SHEKHTER, S.; Assessment of temper embrittlement in an ex-service 1Cr–1Mo–0.25V power generating rotor by Charpy V-Notch testing, K_{Ic} fracture toughness and small punch test. International Journal of Pressure Vessels and Piping 79. 2002.

17. VELOSA, A.; Estudio del proceso de generación y comportamiento de grietas en un acero 2 ¼ Cr 1 Mo. Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga, UIS. Facultad de fisicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica, 2010.

18. VALENCIA GIRALDO, A.; Tecnología del tratamiento térmico de los metales. Editorial Universidad de Antioquia, 2009.

19. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A335-89a/ASME. SA335 Seamless Ferritic Alloy Steel Pipe For High Temperature Service.

20. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). Characterization Study of Temper Embrittlement of Chromium-Molybdenum Steels. Publication Standard No. 959. Mayo de 1982.

21. Mufla NEY 6-1350^a. Manual operativo.

22. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM Special Technical Publication No. 187. Relaxion Properties Of Steels And Super-Strength Aloys At Elevates Temperature. Philadelphia.

23. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E45 - 11a Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel.

24. GAMBOA, F.; Estudio de ataques selectivos para la identificación de carburos en el acero 2.25 Cr - 1Mo envejecido en servicio y artificialmente por medio de metalografía óptica. Tesis de pregrado en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga, UIS. Facultad de fisicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica, 2012.

25. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E112 - 10 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size

BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) publicación 934-C. Technical Report on the Materials and Fabrication of 1 1/4Cr - 1/2Mo steel heavy wall pressure vessels for high pressure Hydrogen Service Operating at or Below 825°F (441°C). First edition. Mayo de 2008.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) publicación 934-D. Technical Report on the Materials and Fabrication Issues of 1 1/4Cr - 1/2Mo and 1Cr - 1/2Mo Steel Pressure Vessels. First edition. Septiembre de 2010.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) Publication 571. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. First edition. Washington, 2003.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) Publication 579-1/ASME FFS-1, Fitness-For-Service. Second edition. Washington. Junio de 2007.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). Characterization Study of Temper Embrittlement of Chromium-Molybdenum Steels. Publication Standard No. 959. Mayo de 1982.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A335-89a/ASME. SA335 Seamless Ferritic Alloy Steel Pipe For High Temperature Service.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E112 - 10 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E45 - 11a Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM Special Technical Publication No. 187. Relaxion Properties Of Steels And Super-Strength Aloys At Elevates Temperature. Philadelphia.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING FOR MATERIALS. ASTM A 370, Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING FOR MATERIALS. ASTM E 399, Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials. Pennsylvania, United States. Diciembre 2010.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING FOR MATERIALS. ASTM E8/E8M-09, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. Diciembre de 2009.

ARABI, H.; MIRDAMADI S.; ABDOLMALEKI, A. R.; Temper Embrittlement Sensitivities of 3Cr–1Mo and 2.25Cr–1Mo Low Alloy Steels. ISIJ International, Vol. 47, No. 9. Junio de 2007, pp. 1363–1367.

DAS, S.K.; JOARDER, A.; MITRA, A.; Magnetic Barkhausen emissions and microstructural degradation study in 1.25 Cr–0.50 Mo steel during high temperature exposure. Journal ELSEVIER, 2003.

DIETER, G. Mechanical Metallurgy 3 ed. McGraw-Hill. Series In Materials Science And Engineering, New York, 1986.

EDEN, R.; ROMAN, R.; Evaluación de la Integridad Estructural de los Intercambiadores de Calor LX E4 de la Planta Isomax de la Refinería Lujan de Cuyo de YPF. [En Línea]. Disponible en <http://www.aaende.org.ar/sitio/biblioteca/material/TrabajoCORENDEEDEN.pdf>

GAMBOA, F.; Estudio de ataques selectivos para la identificación de carburos en el acero 2.25 Cr - 1Mo envejecido en servicio y artificialmente por medio de metalografía óptica. Tesis de pregrado en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga, UIS. Facultad de fisicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica, 2012.

IVANI, B.; GUIMARAES, F.; FERREIRA, J.; GUIMARAES, J.; PINHEIRO, R.; PARANHOS, R.; Comparison between real and simulated degradation in a 1.25% Cr–0.5% Mo steel for high temperature service, revista Materials Characterization of ELSEVIER, 2004.

METALS HANDBOOK. Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. ASM International, vol. 1.Ohio, 2005.

Mufla NEY 6-1350^a. Manual operativo.

SHEKHTER, S.; Assessment of temper embrittlement in an ex-service 1Cr–1Mo–0.25V power generating rotor by Charpy V-Notch testing, K_{IC} fracture toughness and small punch test. International Journal of Pressure Vessels and Piping 79. 2002.

SHEKHTER, S.; KIM, D.G.; CARR, A.B.L.; CROKER, S.P.; Assessment of temper embrittlement in an ex-service 1Cr-1Mo-0.25V power generating rotor by Charpy V-Notch testing, K_{IC} fracture toughness and small punch test. International journal of Pressure Vessels and Piping 79 (611-615). University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia. 2002.

VALENCIA, GIRALDO, A.; Tecnología del tratamiento térmico de los metales. Editorial Universidad de Antioquia, 2009.

VELOSA, A.; Estudio del proceso de generación y comportamiento de grietas en un acero 2 ¼ Cr 1 Mo. Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga, UIS. Facultad de fisicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica, 2010.

VISWANATHAN R. Damage mechanisms and life assessment of high-temperature components. ASM International. USA. 1993.