



# Instituto Politécnico Nacional

---

---

**Escuela Superior de Ingeniería Química  
e Industrias Extractivas**

**Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales**

## **Evolución Microestructural del Acero 2.25Cr-1Mo con Envejecido Isotérmico Continuo y Cíclico**

### **Tesis**

Que para obtener el Grado de Maestro en  
Ciencias en Ingeniería Metalúrgica

Presenta:

**Rodrigo Gómez Martínez**

Directores de tesis:

Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz

Dr. Víctor Manuel López Hirata



México D.F.

Agosto 2014





# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 30 del mes de Junio del año 2014, el que suscribe Rodrigo Gómez Martínez, alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B120668, adscrito a la sección de estudios de posgrado e investigación E.S.I.Q.I.E., manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dra. Leticia Maribel Muñoz Saucedo y el Dr. Víctor Manuel López Hirata y ceden los derechos del trabajo intitulado “Evolución Microestructural del Acero 2.25Cr-1Mo con Envejecido Isotérmico Continuo y Cíclico”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección rodrigogomez79@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Rodrigo Gómez Martínez

Nombre y firma

# *Agradecimientos*

Quiero agradecer al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, por haberme dado la oportunidad de aprender y formarme como profesionista en esta casa de estudios.

A la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, al Grupo de Análisis de Integridad de Ductos, así como al Programa PIFI del IPN; por su apoyo en estos años, sin el cual no hubiera sido posible realizar esta tesis.

Expreso mis más sinceras gracias y estoy en deuda con la Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz y el Dr. Víctor Manuel López Hirata; por estudiar a su lado y otorgarme su paciencia, apoyo, enseñanzas, interés, dedicación y confianza.

Al Dr. David Villegas Cárdenas por facilitar el uso del probador de nanoidentación en la Universidad Politécnica del Valle de México.

Además, expreso mi agradecimiento a Gerardo González Arenas, por su ayuda en la obtención de mapeos e imágenes en el microscopio electrónico de barrido de alta resolución.

A los profesores:

Dra. Lucía G. Díaz Barriga Arceo

Dr. Joel Moreno Palmerín

Dr. Héctor J. Dorantes Rosales

Dr. Jorge L. González Velázquez

Por su asesoría y grandes aportaciones al presente trabajo.

# Contenido

	Página
<b>RESUMEN</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>II</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>III</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE ECUACIONES</b> .....	<b>VIII</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>I. ANTECEDENTES TEÓRICOS</b> .....	<b>2</b>
1.1 Clasificación de los aceros de acuerdo a su contenido de Carbono .....	2
1.1.1 Clasificación de los aceros de acuerdo a su contenido de elementos aleantes .....	3
1.1.2 Aceros cromo-molibdeno .....	4
1.2 El acero 2.25Cr-1Mo .....	5
1.2.1 Aplicaciones industriales del acero 2.25Cr-1Mo .....	5
1.2.2 Temperaturas de las transformaciones de fase en el acero 2.25 Cr-1Mo .....	7
1.2.3 Diagrama CCT del acero 2.25Cr-1Mo .....	8
1.2.4 Diagrama TTP del acero 2.25Cr-1Mo .....	9
1.2.5 Propiedades mecánicas del acero 2.25Cr-1Mo .....	10
1.2.6 Mecanismos de endurecimiento en el acero 2.25Cr-1Mo .....	12
1.2.7 Efecto de la microestructura sobre las propiedades mecánicas en el acero 2.25Cr-1Mo .....	15
1.2.8 Efectos de los elementos aleantes en el acero 2.25Cr-1Mo .....	15
1.2.9 Carburos presentes en el Acero 2.25Cr-1Mo .....	18
1.2.10 Engrosamiento de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo .....	22
1.3 Aplicación de los softwares Thermo-Calc y PRISMA en las transformaciones de fase del acero 2.25-Cr-1Mo .....	24
1.3.1 Programa Thermo-Calc .....	24
1.3.2 Programa TC Prisma .....	25
1.4 Estudios de precipitación del acero 2.25Cr-1Mo .....	27
<b>II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>36</b>
2.1 Corte de las muestras .....	37
2.2 Tratamientos térmicos .....	37

2.2.1 Tratamiento Isotérmico Continuo .....	39
2.2.2 Tratamiento Isotérmico Cíclico.....	39
2.2.3 Tratamiento con Sobrecalentamiento Cíclico.....	39
2.3 Preparación metalográfica .....	40
2.4 Microscopía Óptica .....	40
2.5 Microscopía Electrónica de Barrido convencional y de alta resolución .....	40
2.6 Microanálisis Químico por Dispersión de Energías de Rayos X .....	41
2.7 Determinación del tamaño de los carburos .....	41
2.8 Caracterización mecánica en escala macro, micro y por nanoindentación.....	42
2.9 Metodología numérica .....	43
<b>III. RESULTADOS.....</b>	<b>44</b>
3.1 Microscopía óptica .....	44
3.1.1 Tratamiento isotérmico continuo.....	45
3.1.2 Tratamiento isotérmico cíclico .....	46
3.1.3 Tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos .....	47
3.2 Microscopía electrónica de barrido.....	48
3.2.1 Tratamiento isotérmico continuo.....	48
3.2.2 Tratamiento isotérmico cíclico .....	49
3.2.3 Tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos .....	51
3.3 Microscopía electrónica de barrido de alta resolución .....	52
3.3.1 Tratamiento isotérmico continuo.....	53
3.3.2 Tratamiento isotérmico cíclico .....	54
3.3.3 Tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos .....	55
3.4 Determinación de morfología y tamaño de los carburos .....	57
3.5 Microanálisis Químico por dispersión de energías de Rayos X .....	58
3.5.1 Tratamiento isotérmico continuo.....	58
3.5.2 Tratamiento isotérmico cíclico .....	59
3.5.3 Tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos .....	60
3.6 Caracterización de la dureza .....	61
3.6.1 Dureza Rockwell B .....	61
3.6.2 Microdureza Vickers .....	64
3.6.3 Pruebas de Nanoindentación .....	68
3.7 Diagrama pseudobinario del acero 2.25Cr-1Mo .....	71
3.8 Diagramas pseudoternarios del acero 2.25Cr-1Mo .....	73
<b>IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>75</b>

4.1 Comparación de la microestructura del tratamiento isotérmico continuo, cíclico y con sobrecalentamientos cíclicos .....	75
4.2 Engrosamiento de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo .....	80
4.2.1 Microanálisis químico de la matriz y carburos .....	83
4.3 Efecto de la precipitación sobre la dureza y tenacidad del acero 2.25Cr-1Mo .....	90
4.4 Diagramas fracción-volumen de la precipitación en el acero 2.25Cr-1Mo obtenidos por PRISMA .....	96
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>101</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>102</b>

## Resumen

El material de estudio es un acero ferrítico 2.25Cr-1Mo, que basa sus propiedades mecánicas en el endurecimiento por precipitación de carburos finos y homogéneamente distribuidos en la matriz ferrítica; cuando este material está sometido a temperaturas y ciclos de operación industrial de 550°C por largos periodos de tiempo, los carburos antes mencionados incrementan su tamaño y su distribución es heterogénea, por consecuencia las propiedades mecánicas disminuyen drásticamente.

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la evolución microestructural del acero 2.25Cr-1Mo tanto de material nuevo y envejecido por tres tratamientos térmicos distintos que simularon las condiciones reales de operación. El primero fue el tratamiento isotérmico continuo a 550°C, el segundo tratamiento isotérmico se realizó en ciclos entre los 25°C y 550°C por tiempos de 60 minutos por ciclo, y el tercero fue un tratamiento cíclico entre los 25°C y 550°C con sobrecalentamientos hasta los 700°C cada determinado número de ciclos.

Todas las muestras se caracterizaron microestructuralmente por microscopía óptica, electrónica de barrido convencional y de alta resolución para analizar la evolución de los carburos. Los contenidos de cromo y molibdeno en los precipitados se analizaron por EDS. También se utilizaron los programas de simulación numérica Thermo-Calc® y PRISMA® para predecir la precipitación de carburos. La caracterización mecánica se hizo mediante el ensayo de dureza macro, micro y nano.

Los resultados de la caracterización microestructural mostraron que la ferrita acicular y bainita, presentes en el material sin envejecer, se transforman a ferrita equiaxial en los tres casos. Se observó un incremento del tamaño de grano ferrítico entre la muestra inicial sin envejecido y las muestras con envejecido continuo y cíclico. La precipitación de carburos se dio de forma transgranular e intergranular en los tres tipos de envejecidos. Se observó el engrosamiento de los carburos con el aumento en el tiempo de tratamiento térmico y fue en el material sobrecalentado a 700°C en donde se presentan los mayores cambios en el tamaño de los carburos.

La dureza disminuye con el tiempo de envejecido en los tres casos; ocurriendo en menor tiempo en el sobrecalentamiento cíclico, lo que se atribuye a la cinética de engrosamiento más rápida debido a la alteración en la sobresaturación de la composición de soluto en la matriz. Las fases observadas experimentalmente concuerdan con las predichas por Thermo-Calc y Prisma.

## Abstract

The studied material was a ferritic 2.25Cr -1Mo steel. This steel relies his mechanical properties on the precipitation hardening and homogeneously distributed fine carbides in the ferritic matrix. When this material is working at temperatures of 550°C and cycles in the industrial operation for extended periods of time, the carbides increase in size and its distribution is heterogeneous, causing the mechanical properties to reduce drastically.

The present work study the microstructural evolution of 2.25Cr -1Mo steel, both new material and aged for three different heat treatments that simulated actual operating conditions. The first one was the continued isothermal treatment at 550°C , the second treatment was performed in isothermal cycles between 25°C and 550°C for times of 60 minutes per cycle, and the third was a cyclic treatment between 25°C and 550°C with overheating up to 700°C every ten cycles .

All samples were microstructurally characterized by optical light microscope, conventional and high-resolution scanning electron microscope to analyze the evolution of the carbides. The contents of chromium and molybdenum in the precipitates were analyzed by EDS. Numerical simulation program Thermo -Calc<sup>®</sup> and PRISMA<sup>®</sup> was also used to predict the precipitation of carbides. The mechanical characterization was done by testing macro, micro and nano hardness.

The results of the microstructural characterization showed that bainite and acicular ferrite in the unaged material, transformed to equiaxed ferrite is in the three cases. An increase in the ferrite grain size between the initial sample and the samples continuous and cyclically aged was observed. Carbide precipitation occurred transgranular and intergranular in the three types of aging.

The coarsening of the carbides was observed with the increasing of heat treatment time and when the material was overheated at 700°C the coarsening of the carbides was faster.

The hardness decreases with aging time in all three cases; occurring in less time in the cyclic with overheating treatment, which is attributed to the faster kinetics of coarsening process due to the alteration in the supersaturation of the solute composition in the matrix. The phases observed experimentally are consistent with those predicted by Thermo -Calc and Prisma software.

## Lista de Figuras

Figura	Página
1 Diagrama TTT del acero 2.25Cr-1Mo.	8
2 Diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación para el acero 2.25Cr-1Mo.	10
3 Efecto de la temperatura en la resistencia a la termofluencia y a la ruptura en el acero 2.25Cr-1Mo en función del tratamiento térmico.	11
4 Efecto de la temperatura sobre el esfuerzo de ruptura del acero 2.25Cr-1Mo.	11
5 Aportes de los mecanismos de endurecimiento a la resistencia a la termofluencia en el acero 2.25Cr-1Mo a 550°C condición (a) normalizado, (b) normalizado y revenido.	12
6 Efecto del cromo en la resistencia a la termofluencia a 550°C.	17
7 Cinética de precipitación a 550°C para el acero 2.25Cr-1Mo.	22
8 Origen de la coagulación de precipitados.	23
9 Datos de entrada y salida en el software TC Prisma.	26
10 Comportamiento de los carburos $M_6C$ y $M_7C_3$ a) forma general y b) en los límites de grano, como función del tiempo.	33
11 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.	36
12 Esquemas de tratamiento térmico a) Tratamiento isotérmico cíclico b) Tratamiento isotérmico continuo c) Tratamientos con sobrecalentamiento cíclico.	38
13 Microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca JEOL modelo JSM-6701F.	41
14 Microestructura del acero 2.25Cr-1Mo obtenidas por microscopía óptica a 100X.	44
15 Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550°C obtenidas por MO a 500X; a) original, b) 300 h, c) 500 h, d) 700 h y e) 1000 h.	45
16 Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550°C obtenidas por MO a 500X; a) original, b) 50 h, c) 100h, d) 200 h y e) 300 h.	46
17 Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento de sobrecalentamientos cíclicos a 700 °C obtenidas por MO a 500X; a) original, b) 100 h, c) 200 h, d) 400 y e) 500 h.	47
18 Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550°C obtenidas por MEB a 2000X; a) original, b) 50 h, c) 100 h, d) 300 h, e) 500 h, f) 700 h y g) 1000 h.	49

19	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550°C obtenidas por MEB a 2000X; a) original, b) 5 h, c) 10 h, d) 50 h, e) 100 h, f) 200 h y g) 300 h.	50
20	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento sobrecalentamientos cíclicos a 700°C obtenidas por MEB a 2000X; a) original, b) 100 h, c) 200 h, d) 250 h, e) 300 h, f) 400 h y g) 500 h.	52
21	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550°C obtenidas por MEB-AR a 50,000X; a) original, b) 100 h, c) 300 h, d) 500 h y e) 1000 h.	54
22	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550°C obtenidas por MEB-AR a 50,000X; a) original, b) 50 h, c) 100 h, d) 200 h y e) 300 h.	55
23	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento sobrecalentamientos cíclicos a 700°C obtenidas por MEB a 50000X;a)original, b) 100 h, c) 200 h, d) 400 h y e) 500 h.	56
24	Descripción gráfica de la determinación de la morfología y conteo de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo.	57
25	Dureza Rockwell B vs. Tiempo (h) del tratamiento isotérmico continuo.	62
26	Dureza Rockwell B vs. Tiempo (h) del tratamiento isotérmico cíclico	63
27	Dureza Rockwell B vs. Tiempo (h) del tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos.	64
28	Dureza Vickers vs. Tiempo (h) del tratamiento isotérmico continuo.	65
29	Dureza Vickers vs. Tiempo (h) del tratamiento isotérmico cíclico.	66
30	Dureza Vickers vs. Tiempo (h) del tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos.	67
31	Gráfica de Fuerza (mN) vs. Penetración (µm) para el tratamiento isotérmico continuo.	69
32	Gráfica de Fuerza (mN) vs. Penetración (µm) para el tratamiento isotérmico cíclico.	70
33	Gráfica de Fuerza (mN) vs. Penetración (µm) para el tratamiento con sobre calentamientos cíclicos.	71
34	Diagrama pseudobinario C(%peso) vs. Temperatura (°C) del acero 2.25Cr-1Mo.	72
35	Diagrama pseudoternario Cr-C a 550°C del acero 2.25Cr-1Mo.	73
36	Diagrama pseudoternario Mo-C a 550°C del acero 2.25Cr-1Mo.	74
37	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo obtenidas por MEB-AR a 10,000X a) original, b) 100 h continuo, c) 500 h continuo, d) 1000 h continuo e) c) 100 h cíclico, f) 200 h cíclico y g) 300 h cíclico, h) 100 h con sobrecalentamientos i) 300 h con sobrecalentamientos j) 500 h con sobrecalentamientos.	76

38	Gráfica de $r^3 - r_0^3$ vs. t para los precipitados placa, esfera y cubo presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico continuo.	80
39	Gráfica de $r^3 - r_0^3$ vs. t para los precipitados placa, esfera y cubo presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico cíclico.	81
40	Gráfica de $r^3 - r_0^3$ vs. t para los precipitados placa, esfera y cubo presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido con sobrecalentamientos cíclicos.	81
41	Gráficas de % peso de la composición química en la matriz del a) tratamiento isotérmico continuo, b) tratamiento isotérmico cíclico y c) sobrecalentamientos.	83
42	Gráficas de % peso de la composición química en los carburos con forma de esfera del envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.	85
43	Gráficas de % peso de la composición química en los carburos con forma de placa del envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.	87
44	Gráficas de % peso de la composición química en los carburos con forma de cubo del envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.	89
45	Gráfica comparativa de dureza (HV) vs. Tiempo para el tratamiento continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.	91
46	Gráficas de Fuerza (mN) vs. Penetración ( $\mu\text{m}$ ) para el tratamiento continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.	93
47	Gráficas de r vs. t para los carburos $\text{M}_6\text{C}$ , $\text{M}_{23}\text{C}_6$ y $\text{M}_3\text{C}$ presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico continuo.	96
48	Gráficas de r vs. t para los carburos $\text{M}_6\text{C}$ , $\text{M}_{23}\text{C}_6$ y $\text{M}_3\text{C}$ presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico cíclico.	97
49	Gráficas fracción volumen vs. t para los carburos $\text{M}_6\text{C}$ , $\text{M}_{23}\text{C}_6$ y $\text{M}_3\text{C}$ presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico continuo.	98
50	Gráficas fracción volumen vs. t para los carburos $\text{M}_6\text{C}$ , $\text{M}_{23}\text{C}_6$ y $\text{M}_3\text{C}$ presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico cíclico.	99

## Lista de Tablas

Tabla	Título	Página
1	Clasificación de los aceros por su contenido de carbono.	2
2	Clasificación de los aceros por su contenido de elementos aleantes.	3
3	Formas de producto que se fabrican con el acero 2.25Cr-1Mo.	6
4	Composición química nominal del acero 2.25Cr-1Mo.	6
5	Temperaturas de transformaciones de fases del acero 2.25Cr-1Mo.	7
6	Influencia de la velocidad de enfriamiento en la microestructura inicial y en la dureza del acero 2.25Cr-1Mo.	9
7	Tipo precipitados presentes en el acero 2.25Cr-1Mo.	19
8	Composición Química del Acero 2.25Cr-1Mo.	37
9	Composición química del reactivo de ataque Nital 5% para 100 mL de solución.	40
10	Elemento, estructura cristalina y morfología de los carburos presentes en el acero 2.25Cr-1Mo.	42
11	Pruebas de dureza realizadas en el acero 2.25Cr-1Mo.	42
12	Radio equivalente ( $\mu\text{m}$ ) de los carburos presentes en las muestras con envejecido isotérmico continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.	58
13	Contenidos promedio de cromo y molibdeno en las muestras con envejecido isotérmico continuo (% Peso).	59
14	Contenidos promedio de cromo y molibdeno en las muestras con envejecido isotérmico cíclico (% Peso).	60
15	Contenidos promedio de cromo y molibdeno en las muestras con sobrecalentamientos cíclicos (% Peso).	61
16	Mediciones de dureza Rockwell B de las muestras con tratamiento isotérmico continuo.	62
17	Mediciones de dureza Rockwell B de las muestras con tratamiento isotérmico cíclico.	63
18	Mediciones de dureza Rockwell B de las muestras con sobrecalentamientos cíclicos.	64
19	Mediciones de microdureza Vickers de las muestras con tratamiento isotérmico continuo.	65
20	Mediciones de microdureza Vickers de las muestras con tratamiento isotérmico cíclico.	66

---

---

21	Mediciones de microdureza Vickers de las muestras con tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos.	67
22	Composiciones químicas (fracción masa) calculadas por Thermo-Calc para las fases presentes a 550 °C por el diagrama pseudobinario.	72
23	Composición química (fracción masa) esperada calculada por Thermo-Calc para las fases presentes a 550°C por el diagrama pseudoternario Cr-C.	74
24	Composición química (fracción masa) esperada calculada por Thermo-Calc para las fases presentes a 550°C por el diagrama pseudoternario Mo-C.	74
25	Tamaño de grano en el acero 2.25Cr-1Mo con envejecido isotérmicos Continuo, cíclico y con sobrecalentamientos cíclicos.	79
26	Comportamiento de los elementos en la matriz para el envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.	84
27	Comportamiento de los elementos en los carburos con forma de esfera para el envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.	85
28	Comportamiento de los elementos en los carburos con forma de placa para el envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.	87
29	Comportamiento de los elementos en los carburos con forma de cubo para el envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.	89
30	Mediciones del módulo de elasticidad en la muestras con tratamiento con envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.	95

## Lista de Ecuaciones

<b>Ecuación</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Secuencia de precipitación sobre la matriz ferrítica para el acero 2.25Cr-1Mo	18
2	Relación de radio promedio después de un determinado tiempo en la teoría Lifshitz, Slyozov y Wagner (LSW)	24
3	Relación entre el coeficiente de difusión y la energía interfacial en la teoría Lifshitz, Slyozov y Wagner (LSW)	24

## Introducción

Los aceros ferríticos de baja aleación son los materiales predominantes en la fabricación de tubos para intercambiadores de calor y calentadores a fuego directo, debido a su bajo costo y buenas propiedades mecánicas. Los aceros ferríticos son los materiales empleados para ambientes no corrosivos en un intervalo de temperatura entre 30°C y 700°C [1] en refinерías y plantas de generación de energía eléctrica. El código ASME permite el uso de este tipo de aceros para temperaturas mayores de 425°C [2]. Además de la variable de temperatura, también se debe considerar la exposición prolongada que puede resultar en el engrosamiento de los carburos presentes en la matriz de este tipo de materiales. Este fenómeno es un proceso acumulativo que se presenta en materiales que se mantienen a una temperatura igual o mayor a 425°C. La disminución de propiedades mecánicas, como la dureza es el resultado de la exposición del acero 2.25Cr-1Mo a estas temperaturas por largos periodos de tiempo, que incluso pueden ser años.

Cuando los componentes que se fabrican de este acero están en operación, es común que estén sometidos a calentamientos cíclicos debido a los programas de mantenimiento [3]. Es decir, que al hacer un paro del equipo, éste puede enfriarse hasta temperatura ambiente y una vez que reinicia su operación, llegar a temperaturas por arriba de los 550°C. Con esto, el material estaría sufriendo un sobrecalentamiento y por lo tanto una transformación de la microestructura, lo que conlleva a una aceleración en el deterioro de las propiedades mecánicas y en consecuencia llegar a la falla antes de cumplir su vida útil. Por tal razón es necesario estudiar el fenómeno de precipitación, no solo de manera continua, sino con calentamientos y enfriamientos cíclicos que simulen condiciones reales de operación.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es caracterizar microestructuralmente mediante las técnicas de EDS, MEB y el programa de simulación numérica Thermo-Calc® y PRISMA®, la precipitación de carburos en el acero 2.25Cr-1Mo, y determinar el efecto sobre las propiedades mecánicas, como resultado de su exposición térmica en procesos isotérmicos continuos, cíclicos y con sobrecalentamientos.

## I. Antecedentes teóricos

Como una definición general, el acero es una aleación de hierro y carbono (contenido por debajo del 2%) y otros elementos de aleación, capaz de ser deformada en caliente y/o frío en varias formas de productos semiterminados y terminados.

Los aceros constituyen la categoría de materiales metálicos más ampliamente utilizados, debido a que se pueden manufacturar de manera relativamente barata en grandes cantidades y pueden cumplir especificaciones geométricas muy precisas. En cuanto a sus propiedades mecánicas, poseen altos valores de resistencia a la cedencia (200 a 300 MPa) con una excelente ductilidad y con niveles de tenacidad a la fractura tan altos como 110 MPa m<sup>1/2</sup> [4].

### 1.1 Clasificación de los aceros de acuerdo a su contenido de Carbono

El criterio más utilizado para clasificar a los aceros es su composición química. El acero puede contener varios elementos de aleación con el propósito de obtener características específicas. Estos elementos pueden ser: carbono, manganeso, silicio, níquel, cromo, molibdeno, aunque no se limitan solo a los antes mencionados.

El primer elemento que se toma en cuenta para clasificarlos es el carbono, en la tabla 1 se presentan las subclases generales.

**Tabla 1.** Clasificación de los aceros por su contenido de carbono [5]

Subclase	Contenido de carbono(%W)
Aceros bajo carbono	Menor que 0.2
Aceros medio carbono	0.2 a 0.5
Aceros alto carbono	Mayor que 0.5

En los aceros de bajo carbono, la microestructura consiste en ferrita y perlita. Por lo tanto, los aceros son relativamente blandos pero con extraordinaria ductilidad y tenacidad.

En los aceros de medio contenido de carbono, la microestructura es generalmente martensita revenida debido a que se tratan térmicamente mediante temple y revenido. Son más resistentes al desgaste pero menos dúctiles que los aceros bajos en carbono.

Mientras que los aceros con alto contenido de carbono son fáciles de templar y la microestructura consiste en martensita, lo que les da una dureza muy alta, pero la ductilidad es reducida.

### 1.1.1 Clasificación de los aceros de acuerdo a su contenido de elementos aleantes

Los aceros también se clasifican de acuerdo a la cantidad de elementos aleantes como se muestra en la tabla 2.

**Tabla 2.** Clasificación de los aceros por su contenido de elementos aleantes [6]

Tipo	Elementos aleantes (% Peso)
Aceros de baja aleación	< 8
Aceros de alta aleación	> 8

Los aceros de baja aleación constituyen una categoría de materiales ferrosos que presentan propiedades mecánicas superiores a los aceros bajo carbono debido a la adición de elementos de aleación tales como níquel, cromo y molibdeno. El contenido total de elementos aleantes para los este tipo de aceros puede variar desde 2.07 % hasta niveles justo por debajo de los aceros inoxidables, que contienen un mínimo de 10 % de Cr.

En los aceros de baja aleación, la función principal de los elementos aleantes es aumentar la templabilidad para optimizar las propiedades mecánicas y la dureza después del tratamiento térmico. En algunos casos, las adiciones de elementos aleantes se hace para reducir la degradación ambiental bajo ciertas condiciones de servicio especificadas.

### **1.1.2 Aceros cromo-molibdeno**

La característica principal de estos aceros es la buena resistencia a la termofluencia con las adiciones de molibdeno y cromo, lo que además incrementa su resistencia mecánica y a la corrosión ya que el cromo evita la oxidación por la naturaleza pasiva de sus óxidos.

La resistencia a la termofluencia en los aceros cromo-molibdeno se deriva principalmente de dos factores: el endurecimiento por solución sólida de la matriz de ferrita por carbono, molibdeno y cromo, y el endurecimiento por precipitación de carburos.

Este tipo de aceros son ampliamente usados en refinerías, industrias químicas, y en planta generadoras de electricidad como tuberías, intercambiadores de calor y recipientes a presión, etc. [7]. Una de las formas más empleadas en la actualidad es en calderas con tratamiento térmico de normalizado y revenido, mientras que las tuberías para intercambiadores de calor se emplean en condición de recocido [8].

Como resultado de las velocidades de enfriamiento empleadas en los tratamientos térmicos iniciales, la microestructura de los aceros cromo-molibdeno es una combinación de microconstituyentes de ferrita-perlita o ferrita-bainita.

Dentro de los acero cromo-molibdeno, los aceros 1Cr-0.5Mo se usan para tuberías en temperaturas de servicio por encima de 455°C. En esta condición, la falla mecánica

principal se debe a la esferoidización y grafitización. Un acero similar al anterior es el 1.25Cr-0.5Mo que se utiliza por encima de 590°C.

Otro tipo son los aceros 2.25Cr-1Mo que tienen mejor resistencia a la oxidación y resistencia a la termofluencia que los aceros anteriormente mencionados y se utilizan para aplicaciones que se desarrollan a 550°C [9] sin la presencia de hidrógeno y a 480°C en ambiente de hidrógeno.

Los aceros cromo-molibdeno que contienen 5, 7 y 9 % Cr se caracterizan por una mayor resistencia a la termofluencia [10], debido a que la resistencia mecánica en altas temperaturas mejora al aumentar el contenido de este elemento que forma carburos en la matriz [11].

## **1.2 El acero 2.25Cr-1Mo**

El 2.25Cr-1Mo un acero ferrítico de baja aleación y es conocido por la clasificación realizada por ASTM. En dicho sistema, creado por la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) en dónde no sólo se toma en cuenta la composición química, sino que también considera la forma del producto y aplicación.

### **1.2.1 Aplicaciones industriales del acero 2.25Cr-1Mo**

Para el acero 2.25Cr-1Mo hay 13 especificaciones diferentes de acuerdo a la forma del producto que se fabrica, como se muestra en la tabla 3.

Entre las principales aplicaciones están las calderas de alta presión, calentadores a fuego directo, hornos de secado, precalentadores de aire, incineradores, intercambiadores de calor.

**Tabla 3.** Formas de producto fabricados con el acero 2.25Cr-1Mo [12]

Forma del producto	Designación ASTM
Piezas forjadas	A 182 y A 541
Tubos(Diámetro exterior)	A 199 y A 213
Tubos(Diámetro interior)	A 335 y A 462
Piezas fundidas	A 217 y A 356
Placas	A 387 y A 542

El acero empleado en este trabajo se apega a la especificación ASTM A 213 que tiene el título "Tubos Sin Costura de Aceros Aleados Ferríticos y Austeníticos para Calderas, Calentadores, e Intercambiadores de Calor". Esta designación cubre 14 diferentes grados de aceros ferríticos y 14 grados diferentes de aceros austeníticos.

Debido a que el acero 2.25Cr-1Mo se utiliza en forma de tubos para calderas e intercambiadores de calor, también es parte del sistema de especificación de Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos (ASME) por lo que adopta el código de la ASTM y coloca una "S" antes de la designación; para este caso, el acero 2.25Cr-1Mo queda como ASTM/ASME SA213 grado T22 y tiene la composición química nominal mostrada en la tabla 4.

**Tabla 4.** Composición química nominal del acero 2.25Cr-1Mo [13]

Elemento	Contenido (%)
C	0.15 máximo
Cr	1.90-2.60
Mo	0.87-1.13
Mn	0.30-0.60
Si	0.50 máximo

### 1.2.2 Temperaturas de las transformaciones de fase en el acero 2.25 Cr-1Mo

Las temperaturas de transformación son aquellas en las que ocurren las transformaciones de fases, e indican los valores límite de un rango de transformación. Éstas han sido determinadas a través de diferentes estudios en el acero 2.25Cr-1Mo y se muestran en la tabla 5 [14].

**Tabla 5.** Temperaturas de transformaciones de fases del acero 2.25Cr-1Mo

Línea	Transformaciones de fase	Temperatura (°C)
AC <sub>1</sub>	Temperatura a la cual comienza a formarse austenita durante el calentamiento	799-821
AC <sub>3</sub>	Temperatura a la cual la transformación de ferrita a austenita se completa durante el calentamiento	871
AR <sub>1</sub>	Temperatura a la cual la transformación de austenita a ferrita o ferrita más cementita es completada durante el enfriamiento	721
AR <sub>3</sub>	Temperatura a la cual la austenita comienza la transformación a ferrita durante el enfriamiento	821
AR <sub>4</sub>	Temperatura a la cual la ferrita delta se transforma a austenita durante el enfriamiento	1450
M <sub>s</sub>	Temperatura a la cual comienza la transformación de austenita a martensita durante el enfriamiento	393
M <sub>f</sub>	Temperatura a la cual finaliza la formación de martensita durante el enfriamiento	204

La temperatura de austenización para el acero 2.25Cr-1Mo es alrededor de 900°C, y los tratamientos térmicos comúnmente empleados para este acero son:

- Normalizado y revenido: austenizado a 910-940°C, enfriado al aire y revenido a 580-720°C.
- Temple y revenido: austenizado a 940-980°C, templado en aceite y revenido a 570-705°C.

### 1.2.3 Diagrama CCT del acero 2.25Cr-1Mo

La microestructura presente en un acero depende de la composición química y el historial térmico al que es sometido. Típicamente rangos de enfriamiento lentos, y cercanos al equilibrio, dan como resultado la formación de ferrita, pero si las condiciones de enfriamiento se hacen más drásticas hay presencia de bainita o incluso martensita [15].

La microestructura particular que se puede tener al final de un tratamiento térmico se determina usando el diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT), la figura 1 muestra el diagrama TTT del acero 2.25Cr-1Mo.

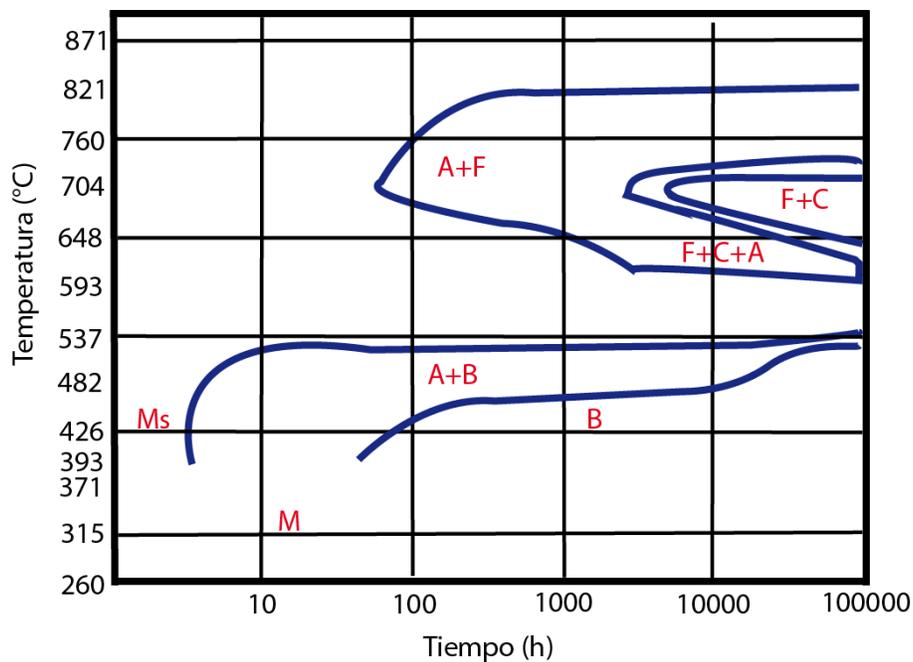


Figura 1. Diagrama TTT del acero 2.25Cr-1Mo [16].

Para velocidades de enfriamiento asociadas a componentes de calentadores, se forma bainita a una velocidad relativamente rápida y para velocidades de enfriamiento lento hay predominio de ferrita, como se observa en la tabla 6.

**Tabla 6.** Influencia de la velocidad de enfriamiento en la microestructura inicial y en la dureza del acero 2.25Cr-1Mo [17]

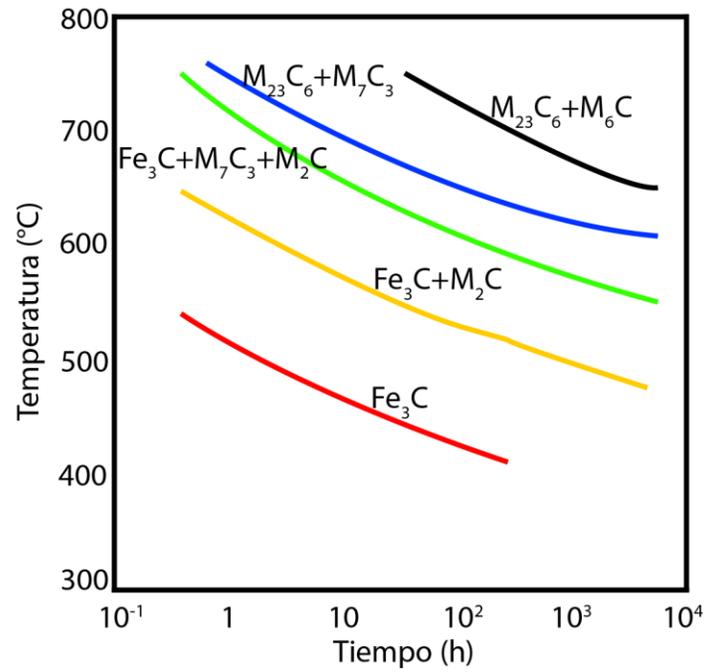
Velocidad de enfriamiento (°C/hora)	Microestructura		Dureza Vickers
	Bainita	Ferrita	
8871	99%	1%	305
816	55%	45%	215
71	30%	70%	160
66	20%*	80%	150

*\*En el caso de un enfriamiento lento el producto de la transformación puede ser una mezcla de bainita y perlita.*

#### 1.2.4 Diagrama TTP del acero 2.25Cr-1Mo

Los diagramas Tiempo-Temperatura-Precipitación (TTP), al igual que los diagramas Tiempo Temperatura Transformación (TTT), muestran la aparición de precipitados tales como carburos y nitruros en el acero, mismos que pueden variar dependiendo de los elementos aleantes y a la combinación temperatura-tiempo, es decir, los diagramas proporcionan información acerca de la cinética de precipitación que ocurre en un material en específico. Los diagramas TTP se construyen calentando muestras a diferentes temperaturas y exponiéndolas por diferentes tiempos, hasta que ocurre la precipitación y se observa el engrosamiento microscópicamente.

Existe una gran cantidad de investigaciones que determinaron experimental diagramas TTP en aceros ferríticos, la figura 2 que muestra el diagrama TTP para el acero 2.25Cr-1Mo.

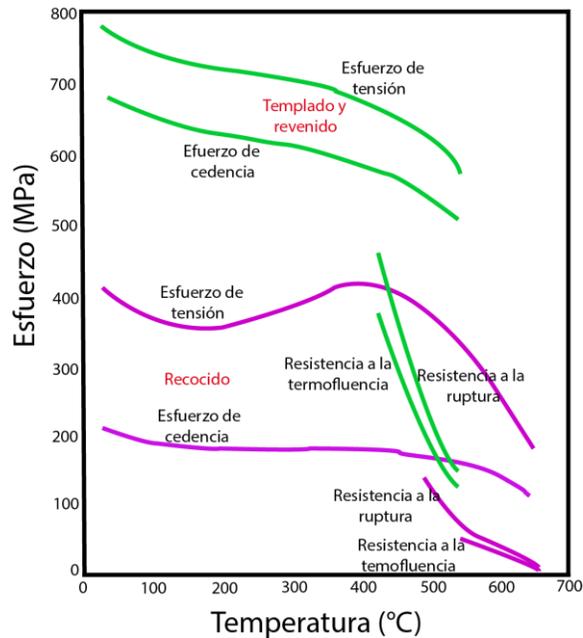


**Figura 2.** Diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación para el acero 2.25Cr-1Mo [18].

### 1.2.5 Propiedades mecánicas del acero 2.25Cr-1Mo

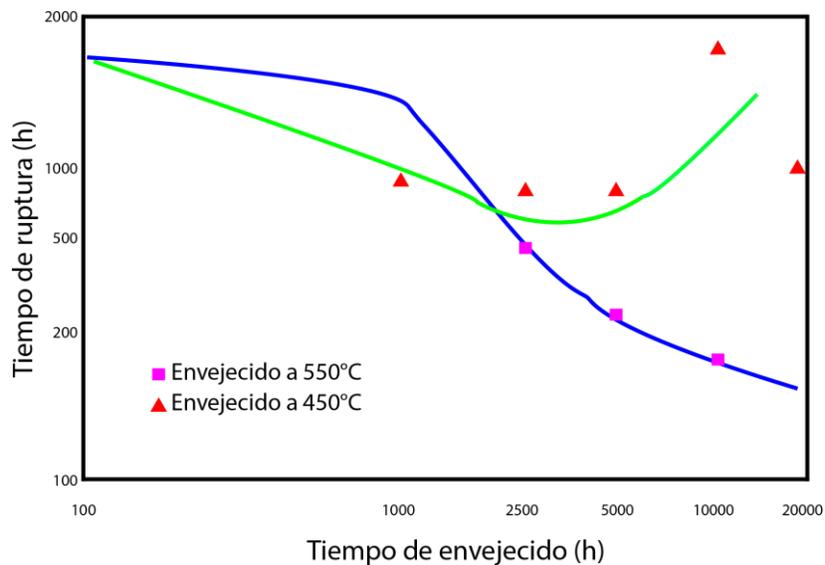
Las propiedades mecánicas dependen de la microestructura que se tiene después del tratamiento térmico, aunque ésta cambia de acuerdo a las condiciones de operación.

La figura 3 muestra el efecto de la temperatura sobre la resistencia a la termofluencia, el esfuerzo de cedencia y el esfuerzo a la tensión en el acero 2.25Cr-1Mo. Las curvas ilustran que el mejor comportamiento de resistencia a la termofluencia y de ruptura se presenta en la condición templada y revenida que en la condición de recocido, aunque en ambas condiciones existe una disminución notable al superar los 500°C [19].



**Figura 3.** Efecto de la temperatura en la resistencia a la termofluencia y a la ruptura en el acero 2.25Cr-1Mo en función del tratamiento térmico.

La exposición por largos periodos de tiempo a temperaturas por encima de los 500 °C también disminuye las propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión o el esfuerzo de cedencia, como se muestra en la figura 4, y así reduce el tiempo de vida del material en tiempos menores de los calculados por el parámetro de Larson-Miller [20].

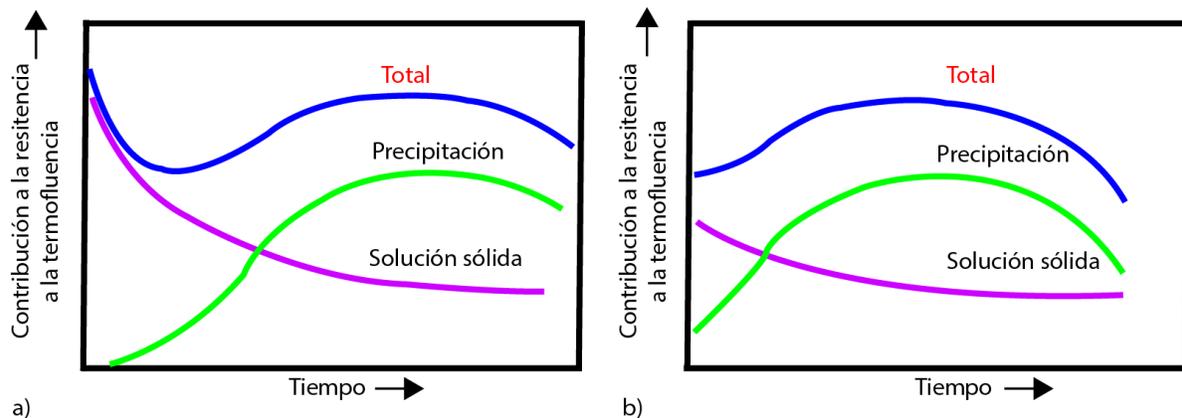


**Figura 4.** Efecto de la temperatura sobre el esfuerzo de ruptura del acero 2.25Cr-1Mo.

### 1.2.6 Mecanismos de endurecimiento en el acero 2.25Cr-1Mo

La resistencia a la termofluencia en un acero se determina por los mecanismos de endurecimiento presentes tales como: refinamiento de los granos, endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por precipitación, endurecimiento por segundas fases y endurecimiento por deformación.

En los aceros cromo-molibdeno la resistencia a la termofluencia se debe a una combinación de una solución sólida y los efectos de la precipitación de carburos. Para tiempos cortos de operación a alta temperatura la solución sólida es la más importante, pero cuando la operación es por tiempos prolongados, la precipitación de carburos es la que más contribuye a la resistencia a la termofluencia, como se muestra en la figura 5 [21].



Cuando la exposición a altas temperaturas es por largos periodos de tiempo, ambos mecanismos de endurecimiento son inestables.

En el endurecimiento por solución sólida, un incremento en la temperatura aumenta la velocidad de difusión de los átomos de soluto y al mismo tiempo los dispersa. La contribución de los carburos se reduce a medida que estos crecen y se difunden en estructuras estables pero más débiles. Ambos efectos permiten que las dislocaciones se muevan fácilmente. El calentamiento del acero 2.25Cr-1Mo a temperaturas por arriba de 700°C puede ocasionar la solubilización de los precipitados, mientras que a temperaturas de 550 °C los precipitados pueden engrosar y convertirse en mecanismos menos efectivos para el movimiento de las dislocaciones.

#### **1.2.6.1 Endurecimiento por solución sólida**

Este mecanismo involucra la interacción de solutos intersticiales y sustitucionales. Éste proceso ocurre en aceros ferríticos que contienen elementos de aleación con alta afinidad entre sí. Como resultado de esta fuerte atracción hay pares de átomos o “*clusters*” que pueden formar atmósferas de dislocaciones que impiden el movimiento de las dislocaciones, endureciendo el acero.

En los aceros, un elemento sustitucional por sí solo, como el cromo, molibdeno o manganeso, no incrementa significativamente la resistencia a la termofluencia.

La adición de un soluto intersticial en la matriz de hierro, como el carbono o el nitrógeno, tampoco tiene un efecto significativo en la resistencia del material.

Sin embargo, cuando existen ciertas combinaciones de solutos intersticiales y sustitucionales, por ejemplo manganeso-nitrógeno, molibdeno-carbono o molibdeno-nitrógeno, si hay un incremento substancial en la resistencia a la termofluencia [22].

### 1.2.6.2 Endurecimiento por precipitación

Las propiedades mecánicas en condiciones de operación de revenido necesitan mantenerse por largos periodos de tiempo. Una forma de incrementar la resistencia a la termofluencia es con formadores de carburos como el cromo, molibdeno y vanadio. Estos formadores de carburos inducen un efecto conocido como endurecimiento secundario.

En los aceros ferríticos que contienen cromo-molibdeno, los precipitados que los endurecen son principalmente carburos. La estabilidad de los carburos incrementa en el siguiente orden de los elementos de aleación: cromo, molibdeno, vanadio y niobio. Inicialmente los carburos son finos y están estrechamente dispersos.

La disminución en las propiedades mecánicas se debe al rápido engrosamiento de la cementita con el incremento en la temperatura de revenido, en este proceso hay difusión de carbono y hierro.

El endurecimiento secundario sólo se presenta a mayor temperatura, ya que la formación de carburos depende de la difusión de los elementos que los forman, y una vez formados estos carburos se caracterizan por su estabilidad en el tiempo. El efecto del endurecimiento por precipitación se puede incrementar de las siguientes formas: intensificando el endurecimiento secundario, disminuyendo la velocidad del sobre envejecido de los carburos o incrementando la temperatura de endurecimiento secundario.

### **1.2.7 Efecto de la microestructura sobre las propiedades mecánicas en el acero 2.25Cr-1Mo**

En los aceros cromo-molibdeno la microestructura bainítica presenta mejores propiedades mecánicas, resistencia y tenacidad que los aceros con microestructura ferrita-bainita. La estructura bainítica presenta mejor resistencia a la termofluencia en combinación con altos esfuerzos, sin embargo solo para cortos periodos de tiempo.

Cuando se requiere que los componentes operen por periodos de tiempo más largos, la microestructura deseada es ferrita-bainita [23].

Otro factor importante para mejorar la resistencia a la termofluencia es la interacción de los precipitados con la microestructura. La difusión ocurre más rápido en la bainita que en la ferrita pro-eutectoide. Se ha reportado que en las microestructuras bainíticas el endurecimiento por solución sólida se debe a las interacciones cromo-carbono; mientras que en las microestructuras de ferrita pro-eutectoide se debe a la interacción carbono-molibdeno [24].

### **1.2.8 Efectos de los elementos aleantes en el acero 2.25Cr-1Mo**

Las propiedades mecánicas de los aceros de baja aleación son determinadas principalmente por la composición química y el tratamiento térmico. A continuación se presenta el efecto que tienen los principales elementos presentes en el acero 2.25Cr-1Mo

### **Carbono**

Aumenta la resistencia y la templabilidad del acero a temperatura ambiente, pero disminuye la soldabilidad y la tenacidad. En aceros al carbono y aceros de carbono-molibdeno destinados a servicio a altas temperaturas, el contenido de carbono se limita aproximadamente al 0.20%. Para aceros cromo-carbono, el contenido de carbono se limita al 0.15%. El carbono aumenta la resistencia a la tensión a corto plazo, pero no aumenta la resistencia a la termofluencia a temperaturas superiores a 540°C ya que los carburos pueden engrosar rápidamente a tales temperaturas.

### **Cromo**

La presencia de este elemento por sí mismo, da una cierta mejora en la resistencia a la termofluencia. En cantidades menores a 0.5% es un formador de carburos y en cantidades mayores, hasta 9% o más, aumenta la resistencia a la corrosión de los acero.

En los aceros con bajo carbono, a pesar de aumentar el contenido de cromo no se mejora la resistencia a la deformación a altas temperaturas [25]. Generalmente cuando el cromo se añade en aceros al molibdeno, produce una reducción en la resistencia a la termofluencia. Para los aceros con contenidos de 1% Mo, la resistencia a la termofluencia óptima ocurre con 2.25% Cr tal como se muestra en la figura 6.

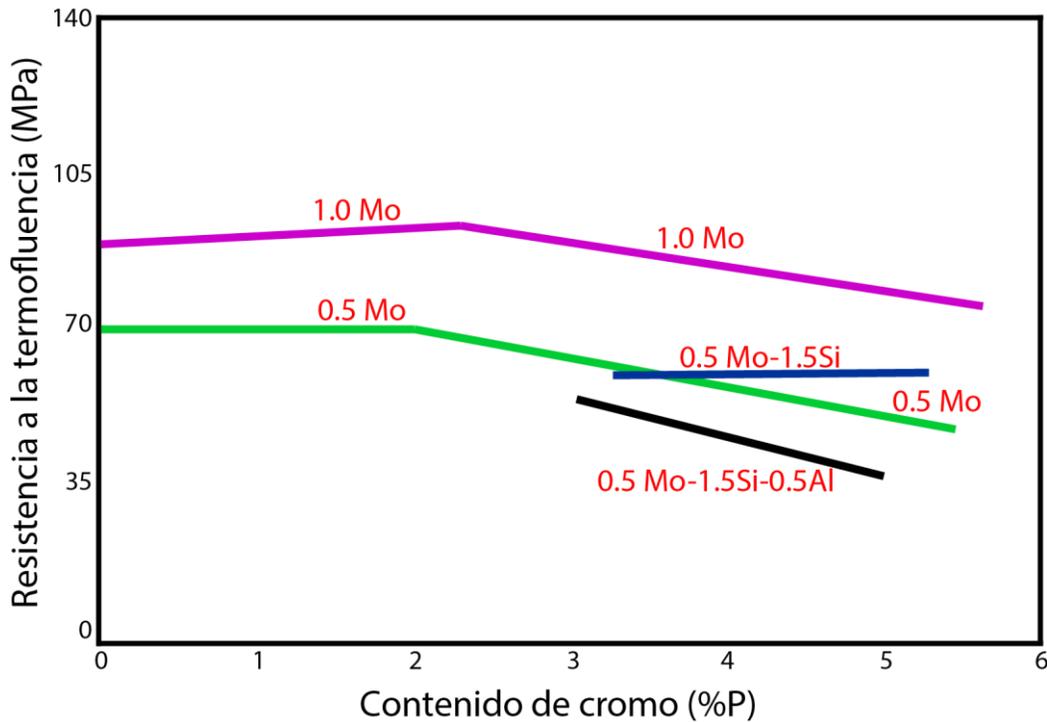


Figura 6. Efecto del cromo en la resistencia a la termofluencia a 550°C.

### Molibdeno

El molibdeno es un elemento de aleación esencial en aceros ferríticos donde se requiere una buena resistencia a la termofluencia por arriba de los 450°C. Incluso en pequeñas cantidades 0.1 a 0.5%, el molibdeno aumenta la resistencia a la deformación de estos aceros a altas temperaturas. Para obtener una mayor resistencia a la termofluencia se puede obtener mediante el incrementar el contenido de molibdeno a 1%, pero a expensas de reducir la ductilidad [26]. El molibdeno es un estabilizador y formador de carburos y evita grafitización.

### 1.2.9 Carburos presentes en el Acero 2.25Cr-1Mo

El acero 2.25Cr-1Mo es endurecido por precipitados en la microestructura que impiden el movimiento de dislocaciones. El tipo de precipitados que se formen dependerá de la composición química así como del historial térmico durante su fabricación, y posteriormente del tiempo y la temperatura a la que se exponga durante su servicio. Por tal motivo, a pesar de que los precipitados que se forman de manera predominante son carburos, se puede tener presencia de nitruros y/o carbonitruros. Se determinó la secuencia de precipitación sobre la matriz ferrítica para el acero 2.25Cr-1Mo y se presenta a continuación [27]:



Además de los cambios en cuanto a tipos de carburos que se desarrollan, la exposición a temperaturas de 550°C puede promover el crecimiento de carburos en zonas preferenciales, tal como lo son los límites de grano.

El crecimiento de carburos en los límites de grano, se controla por una reducción en la energía superficial, dado a que hay un cambio de un gran número de carburos pequeños a pocos carburos pero de mayor tamaño, es decir, hay engrosamiento de los precipitados.

Dicho cambio se gobierna por el proceso de difusión, y debido a que la difusión en los límites de grano se presenta a mayor velocidad que la difusión a través de los granos, hay una tendencia que a medida que se aumentan los tiempos de exposición, los precipitados de mayor tamaño se forman en los límites de grano en lugar de mantenerse dentro de los mismos. Derivado de esta situación, se tienen zonas pobres de precipitados adyacentes a

los límites. Esto es porque los precipitados más próximos a los límites tienden a disolverse y formar nuevos precipitados de mayor tamaño con una distribución heterogénea en la microestructura.

Los elementos de mayor importancia en el acero 2.25Cr-1Mo son el cromo y el molibdeno, ya que son formadores de carburos y le dan las propiedades mecánicas y químicas características. Por un lado el cromo forma carburos que hacen de este acero un material resistente a la corrosión y por otro lado el molibdeno que proporciona una mayor resistencia. Inicialmente los carburos se presentan distribuidos de manera fina y coherente o semicoherente con la matriz ferrítica, pero se difunden cuando el acero es expuesto alrededor de los 550°C, que es la temperatura de trabajo.

Los carburos pueden nuclear desde un inicio, a pesar de no ser estables desde el punto de vista termodinámico. En la tabla 7 se muestran algunas características principales de los carburos presentes en este acero, en la fórmula química que se presenta siempre se sustituye el elemento metálico por una letra M para cada carburo.

**Tabla 7.** Tipo precipitados presentes en el acero 2.25Cr-1Mo [28]

Tipo de Precipitado	Elemento Predominante	Estructura cristalina	Parámetro reticular (Å)
M <sub>3</sub> C	Fe	Ortorrómbica	a= 4.5241 b= 5.0883 c= 6.7416
M <sub>2</sub> C	Mo	FCC	a= 11.082
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr	Trigonal	a= 13.982 c= 4.506
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr	FCC	a= 10.638
M <sub>6</sub> C	Mo	Hexagonal	a= 3.002 c= 4.724

A continuación se describen los diferentes tipos de carburos:

#### Carburo $M_3C$

También conocido como cementita con composición  $Fe_3C$  tiene una estructura ortorrómbica, en la cual los átomos de hierro están ordenados con distorsiones localizadas para dar acomodo a los átomos de carbono intersticiales. Cada átomo de carbono está rodeado por 6 átomos de hierro como un prisma triangular.

En los aceros de baja aleación, el carburo  $M_3C$  puede contener otros elementos metálicos como el Mn y Cr.

Se ha reportado la presencia de más del 30% de Cr en este carburo en un acero 2.25Cr-1Mo durante el revenido a  $565^{\circ}C$ .

Otros elementos como el Ni, Mo, W y V que se agregan a este tipo de aceros también se disuelven en el carburo  $M_3C$ .

La formación del carburo  $M_3C$  ocurre por un mecanismo de paraequilibrio, en cual los átomos intersticiales llegan al equilibrio, pero los átomos sustitucionales no. Esto significa que los elementos de aleación están atrapados en la cementita en la misma concentración que el hierro como fase patrón. La partición de solutos puede ocurrir subsecuentemente y permite que el equilibrio se logre.

#### Carburo $M_2C$

El  $M_2C$  es un carburo enriquecido con molibdeno y con una estructura hexagonal. El Cr, V y Fe se disuelven fácilmente en esta fase. Los precipitados de  $M_2C$  son pequeñas agujas paralelas a la dirección  $\langle 110 \rangle_{\alpha}$  de la ferrita.

#### Carburo $M_7C_3$

El carburo de  $M_7C_3$  es rico en cromo y tiene una estructura cristalina trigonal. El Fe se disuelve en el  $M_7C_3$ , mientras que el Mn, V y Mo presentan una menor solubilidad. El  $M_7C_3$  tiende a nuclear cerca de la cementita o en la interfase entre la cementita y la ferrita. Se observó que el  $M_7C_3$  sólo está presente cuando la concentración de cromo es alta.

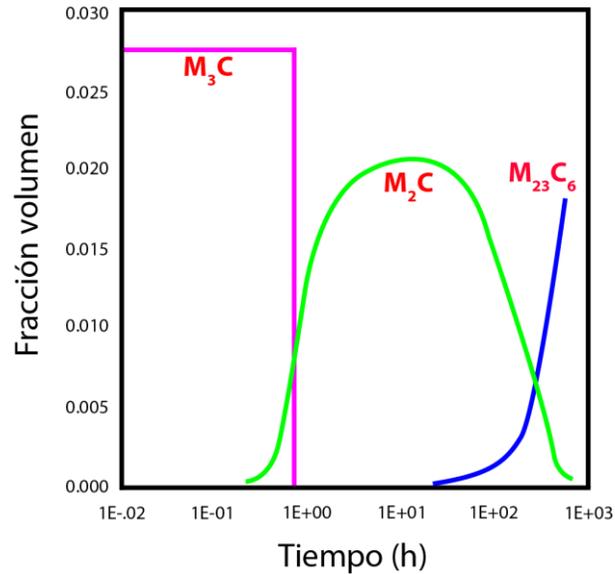
#### Carburo $M_{23}C_6$

Este precipitado también está enriquecido con cromo y su estructura es FCC. El Fe, Mo y W son solubles en él. Para aceros ferríticos de baja aleación, este carburo es una de las fases de equilibrio observadas durante el revenido a altas temperaturas por largos periodos de tiempo. La nucleación de esta fase puede ocurrir en los límites de grano de la austenita o en las agujas de la martensita [29]. La morfología de las partículas largas del  $M_{23}C_6$  no tiene gran cambio durante el revenido.

#### Carburo $M_6C$

El  $M_6C$  es un carburo enriquecido con molibdeno con estructura FCC frecuentemente contiene Mo pero no Cr. El  $M_6C$  es a menudo una fase de equilibrio en altas temperaturas. La nucleación tiende a ocurrir en los límites de la interfase de  $M_2C$  y  $M_{23}C_6$ , o en los límites de agujas de martensita. La formación de este precipitado se produce cuando carburos pequeños y menos estables se disuelven en la matriz, dejándola rica en soluto, y posteriormente se transfieren al carburo  $M_6C$  por difusión. Este carburo puede ser de gran tamaño, lo que provoca la disminución de la resistencia a la termofluencia.

En la figura 7 se muestra la cinética de precipitación del acero 2.25Cr-1Mo a 550°C, en donde se hay variación de la fracción de volumen de cada precipitado como función del tiempo.



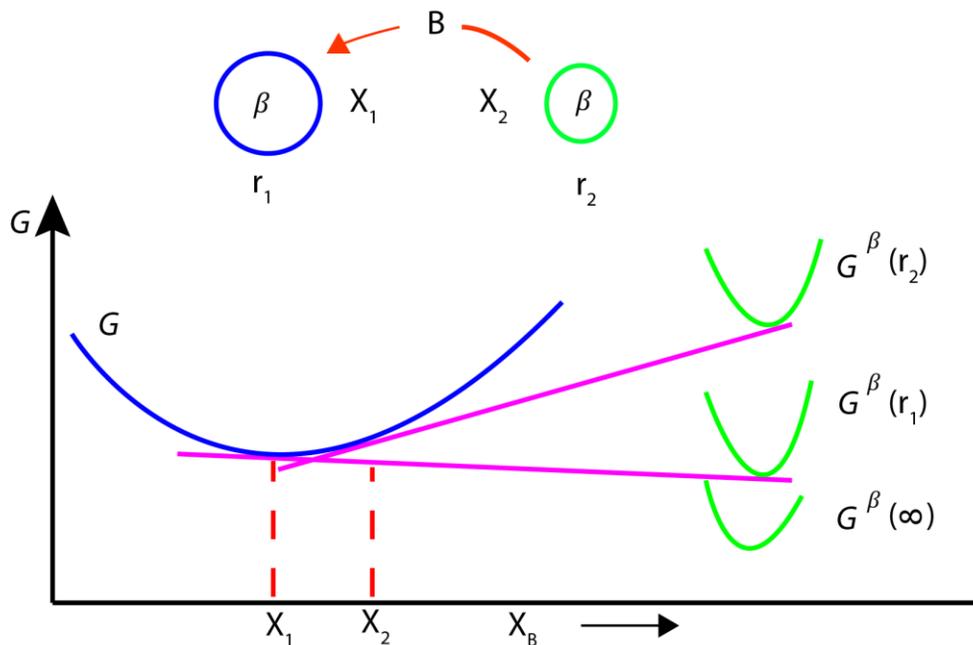
**Figura 7.** Cinética de precipitación a 550°C para el acero 2.25Cr-1Mo [30].

### 1.2.10 Engrosamiento de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo

La microestructura de una aleación será siempre inestable si la energía libre total no está en un valor mínimo. Por lo tanto, cuando existe una alta densidad de precipitados pequeños tenderán a engrosar y habrá una menor densidad de partículas de menor tamaño con una menor energía interfacial total.

Sin embargo, este engrosamiento produce una degradación de las propiedades, tales como pérdida de resistencia a la termofluencia. Al igual que con el tamaño de grano, la velocidad de engrosamiento incrementa con la temperatura y es de interés particular en el diseño de materiales para aplicaciones en altas temperaturas.

En cualquier aleación endurecida por precipitación existirá un intervalo de tamaño de partículas debido a las diferencias en el tiempo de nucleación y la velocidad de crecimiento. Si tenemos dos precipitados esféricos adyacentes con diámetros diferentes, como se presenta en la figura 8, debido al efecto Gibbs-Thomson, la concentración del soluto en la matriz adyacente a la partícula aumentará conforme el radio de curvatura disminuye. Por lo tanto, existirá un gradiente de concentración en la matriz, el cual causará al soluto difundir en la dirección de las partículas pequeñas a las más grandes, de tal forma de que las partículas pequeñas desaparecen y las grandes engrosan.



**Figura 8.** Origen de la coagulación de precipitados.

El resultado global es que el número total de partículas disminuye y el radio medio ( $r$ ) aumenta con el tiempo. Cuando el engrosamiento es controlado por la difusión de volumen, Lifshitz, Slyozov y Wagner (LSW) encontraron la siguiente relación: [31]

$$r^3 - r_0^3 = kt \quad (2)$$

Dónde

$$k \propto D_\gamma X_\epsilon \quad (3)$$

$r_0$  es el promedio del radio en tiempo  $t=0$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\gamma$  es la energía interfacial y  $X_\epsilon$  es la solubilidad de equilibrio de las partículas de gran tamaño.

Ya que  $D$  y  $X_\epsilon$  incrementan exponencialmente con la temperatura, la velocidad de engrosamiento incrementara rápidamente con el aumento de esta.

### **1.3 Aplicación de los softwares Thermo-Calc y PRISMA en las transformaciones de fase del acero 2.25-Cr-1Mo**

#### **1.3.1 Programa Thermo-Calc**

El programa Thermo-Calc [32] es un software poderoso que realiza cálculos termodinámicos de gran exactitud y simpleza para ser utilizado, abrevia y permite:

- Calcular diagramas de fases.
- Obtener datos termodinámicos como entalpías, capacidad calorífica y actividades.
- Simulaciones de solidificación apoyadas con el modelo Scheil-Gulliver.

Cuanta con paqueterías y bases de datos de difusión con movilidades atómicas. Como se sabe, la movilidad considera no solamente la influencia del gradiente de concentración o de temperatura, sino también considera la influencia que tienen todo tipo de energías al

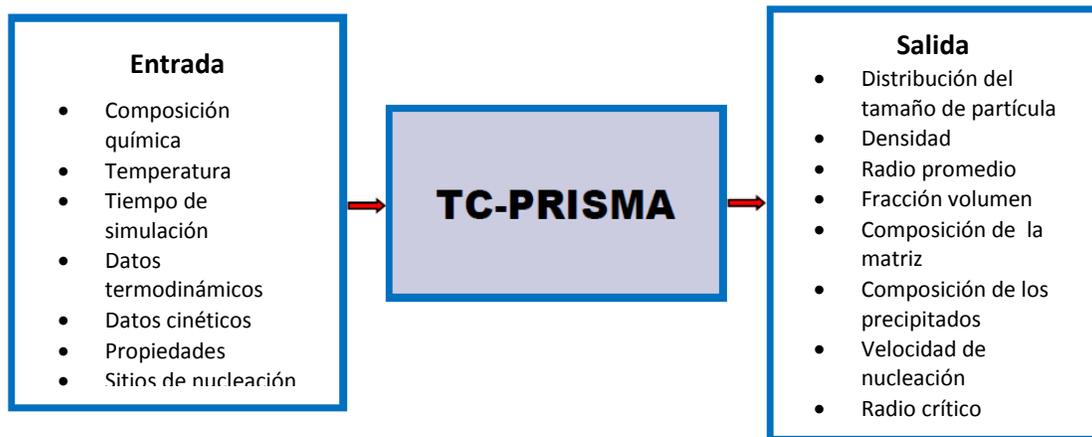
proceso de difusión de los átomos en el material. Este factor hace que este software tenga una de las mayores exactitudes dentro del medio.

Thermo-Calc también permite calcular diagramas multicomponentes que se presentan en la forma de pseudobinarios o pseudoternarios. Los diagramas multicomponentes que muestra este programa considera los elementos a analizar variando su composición y los demás elementos presentes en la aleación los fija para realizar los cálculos. Esto significa que se realizan cálculos para aleaciones con más de tres elementos y así considerar cómo afectan los otros elementos aleantes dentro de los diagramas de fases. La versatilidad de este programa permite que la producción de materiales; sea cada vez menos costoso y así se tengan procesos con mayor calidad del producto terminado.

### **1.3.2 Programa TC Prisma**

Adicionalmente se utilizó el software TC PRISMA, que es una herramienta computacional para la simulación de la cinética del proceso de precipitación de múltiples partículas controlada por difusión en sistemas de multicomponentes. La precipitación, formación de partículas de una segunda fase, es un mecanismo de endurecimiento que se ha utilizado para mejorar la resistencia y tenacidad de varias aleaciones estructurales durante siglos . Este proceso es controlado completamente por la termodinámica y cinética (en el volumen y la interfaz). Por lo general, un proceso de precipitación tiene tres etapas distintas: nucleación, crecimiento y engrosamiento. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, podrían ocurrir de forma simultánea. Con TC PRISMA, la cinética de nucleación concurrente, el crecimiento y engrosamiento se pueden simular mediante el cálculo de la

evolución de la distribución de probabilidad de las densidades de número de partículas , generalmente llamados distribución de tamaño de partícula. Los resultados de la simulación se pueden utilizar para entender la obtención de precipitados deseables o para evitar precipitados indeseables durante los tratamientos térmicos de aleaciones tales como el envejecido y revenido. Un resumen de los datos de entrada y salida de TC-PRISMA se muestra en la Figura 9.



**Figura 9.** Datos de entrada y salida en el software TC Prisma.

Thermo-Calc y TC Prisma son programas complementarios, donde casi todas las fases de equilibrio y transformación de fase, tales como fuerza motriz para la nucleación y crecimiento, alteración del equilibrio local en la interfaz debida a la fricción, movilidades atómicas o difusividad en la fase de matriz, etc, se pueden calcular sin aproximaciones innecesarias o inexactas.

#### 1.4 Estudios de precipitación del acero 2.25Cr-1Mo

Los antecedentes teóricos relacionados con el desarrollo experimental de esta tesis están basados principalmente en los artículos descritos a continuación.

En el primer artículo de Yang y colaboradores [33], estudiaron muestras expuestas por 17 y 28 años de servicio a 550°C e hicieron la extracción de los carburos vía electroquímica. Concluyeron que el engrosamiento mayor ocurrió en los límites de grano y el carburo de equilibrio es el  $M_6C$ .

En el artículo de Jayan y colaboradores [34], estudiaron por DRX y MET el engrosamiento del carburo  $M_{23}C_6$  en material envejecido en servicio. Concluyeron que conforme aumentó el tiempo de exposición el engrosamiento de este carburo fue mayor, así como el tamaño de grano ferrítico.

Otro artículo de este material, el autor de Lima [35], analizó muestras de acero con 227000 horas de servicio a 537°C por MET y EDS. Determinaron que la cantidad de carburo  $M_7C_3$  disminuyó con el tiempo de exposición y la proporción de  $M_6C$  aumentó tanto dentro de los granos y en los límites de grano.

En el trabajo desarrollado en el grupo de trabajo por Fernández y colaboradores [36], realizaron el análisis experimental y por modelación numérica de la precipitación del carburo  $M_{23}C_6$ . Concluyeron que la precipitación ocurre transgranular e intergranularmente y encontraron que el engrosamiento de los precipitados es controlado por difusión.

A continuación se describe el contenido de cada artículo y las conclusiones obtenidas.

En el artículo titulado de Yang y colaboradores [33], se tomaron muestras de tubería empleada en calentadores de un planta de energía que habían sido expuestos a una temperatura de 537°C por 17 y 28 años a dicha temperatura. El objetivo fue estudiar la evolución de la precipitación de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo y compararla con los resultados de material en condiciones iniciales que no fue expuesto a condiciones de servicio.

El desarrollo experimental utilizado para el estudio de la morfología, distribución espacial y composición química de los precipitados fue con las técnicas de extracción de carburos vía electroquímica, microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopia de energía dispersa (EDS). Para realizar la caracterización mecánica, se hicieron mediciones de dureza Vickers.

Los carburos se extrajeron mediante disolución anódica, en donde el acero fue disuelto en una solución de metanol y ácido clorhídrico con una corriente de 2V con un cátodo de platino. Para separar los carburos la solución se centrifugó y se enjuagaron con metanol. Para conocer su tamaño se utilizó el potencial zeta de la solución final.

En los análisis por MET y EDS se encontró que las muestras sin exposición a condiciones de servicio están constituidas de ferrita en un 80% y pocas zona de bainita, Dentro de los granos de ferrita hubo una alta densidad de carburos de tamaño nanométrico del tipo  $M_3C$ ,  $M_2C$  y  $M_{23}C_6$ . Asimismo, se encontraron carburos del tipo  $M_6C$  en la zonas de bainita.

En las muestras de material en servicio por 17 años se encontró un considerable engrosamiento de los precipitados en los límites de grano y zonas libres de precipitados dentro de los granos de ferrita, el carburo presente fue el  $M_6C$ . Para el material con 28 años de exposición a  $537^{\circ}C$ , los carburos continuaron engrosando y alcanzaron tamaños de algunos micrómetros. Los carburos se aglomeraron en los límites de grano de manera clara y la composición química de los carburos en las regiones ferríticas cambió dramáticamente en el contenido de hierro, que aumentó de 20 a 65 por ciento en peso.

En los resultados de microdureza Vickers, se observó que después de 17 años de servicio el valor disminuyó un 15%, con una pequeña recuperación para las muestras con 28 años de exposición.

A las conclusiones que se llegaron en este artículo es que, en el acero 2.25Cr-1Mo expuestos a  $537^{\circ}C$  por largos tiempos, se observó el engrosamiento de los carburos, y su aglomeración en los límites de grano. Después de la exposición por 28 años, el interior de algunos granos ferríticos estaban libres de precipitados. Las composiciones químicas de los carburos comenzaron a cambiar significativamente después de 17 años. El  $M_6C$  es el carburo de equilibrio para este acero a  $537^{\circ}C$  para largos tiempos. Las propiedades mecánicas se ven afectadas, como el valor de la microdureza que disminuyó un 15 %

En el artículo de Jayana y colaboradores [34] se analizaron muestras de tubos utilizados en calentadores después de largos periodos de servicio hasta por 160000 horas a  $540^{\circ}C$  mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de

transmisión (MET). Este trabajo se enfocó en la evolución que tiene el carburo  $M_{23}C_6$ . Se hizo uso de dos técnicas diferentes para identificar al carburo y se discutió cuál de ellas es más fiable, debido al tamaño nanométrico que tienen este tipo de precipitados. Y en base al tamaño de las partículas evaluar las propiedades de los componentes en servicio.

Para analizar los precipitados mediante DRX, se extrajeron electroquímicamente con una solución de 10 % de ácido clorhídrico con metanol como electrolito y aplicando un voltaje de 1.5V por tiempos de 8 y 10 h. Después se separaron por centrifugación y lavados con metanol para ser secados a  $60^{\circ}C$  por 2 y 3 h, en un procedimiento que se repitió 3 veces. Una vez extraídos, se analizaron mediante DRX con una lámpara de cobre con radiación de  $Cu K\alpha$ . Los resultados de los difractogramas se analizaron con el método Warren-Averbach y con el ancho del pico se determinó su tamaño.

Se encontraron carburos del tipo  $M_{23}C_6$  y  $M_7C_3$  ricos en cromo con presencia de hierro y del tipo  $M_2C$ . Se observó que el carburo  $M_{23}C_6$  precipitó principalmente en la matriz y para esos tiempos también se mostró el carburo tipo  $M_6C$ . Asimismo, se determinó el tamaño de las partículas mediante DRX y MET, concluyendo que el método de MET no logra ser preciso debido a que toma en cuenta un grupo de precipitados y no a un precipitado solamente, por lo que los tamaños determinados por MET suelen ser mayores.

Se concluyó que para el análisis individual de los carburos el uso de la técnica de DRX puede ofrecer resultados más precisos que los obtenidos por MET, y se observó que el carburo  $M_{23}C_6$  engrosó de 5 nm a 78 nm después de 160000 horas de exposición a 540°C.

En el artículo de De Lima y colaboradores [36] se examinaron tubos con varios años en servicio y sus resultados se compararon con muestras de material nuevo. La microestructura se caracterizó mediante microscopía electrónica de transmisión. Los carburos se extrajeron por un método electrolítico y la composición química se determinó mediante dispersión de energía de Rayos X.

Lo interesante de este trabajo es que en el análisis de resultados también se tomaron en cuenta los carburos formados con otros elementos de aleación además del Cr y Mo, tales como Ti y Nb que si bien están presentes en el acero 2.25Cr-1Mo su cantidad es muy baja. Además, se realizaron estudios de las cantidades y distribuciones de los precipitados dentro de la microestructura.

Se utilizaron cuatro muestras de acero 2.25Cr-1Mo que habían sido expuestas hasta por 227000 horas a una temperatura promedio de 537°C. Para analizar los precipitados las muestras después de ser pulidas se atacaron con nital 20 %, y se recubrieron con una capa de carbono. Las muestras también se atacaron con Vilella y se enjuagaron con etanol para obtener réplicas de extracción y después analizarlas con Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS). Para realizar la

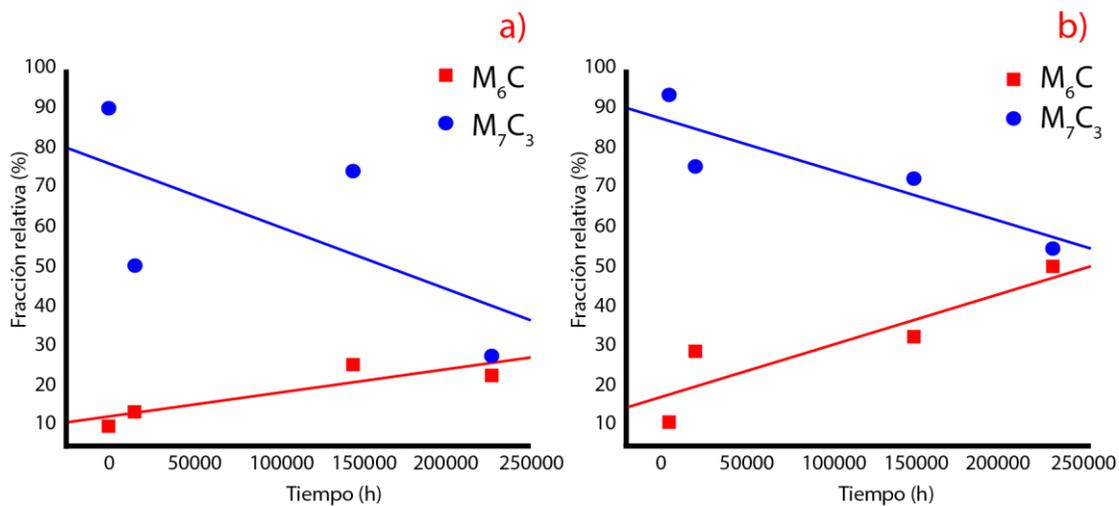
identificación de los precipitados se utilizó un software que analizó las imágenes obtenidas por EDS en el MET y así se obtuvo un área diferente para cada precipitado.

Se observó que para las muestras del material nuevo había una microestructura de ferrita y perlita con una gran cantidad de precipitados presentes de manera intra e intergranularmente. Para el material en servicio después de 145000 horas a 555°C se encontraron carburos del tipo  $M_7C_3$  y  $M_6C$ , así como carburos de del tipo MC que contenían V y Ti. No se encontraron carburos del tipo  $M_{23}C_6$ .

Las cantidades relativas de los diferentes precipitados presentes tanto dentro de los granos como en los límites de grano cambiaron con el tiempo de exposición y la temperatura. La cantidad de  $M_7C_3$  disminuyeron con el tiempo de exposición y la proporción de  $M_6C$  aumentó tanto dentro de los granos como en los límites de grano. Se determinó una relación casi lineal entre la cantidad de  $M_6C$  en el límite de grano y el tiempo de exposición. En la misma manera, se observó una relación inversa entre la cantidad de  $M_7C_3$  presente en el límite de grano y el tiempo de exposición.

En las figura 10 se muestran las diferencias en las cantidades de precipitación de  $M_7C_3$  y  $M_6C$  de forma general y en los límites de grano, como una función del tiempo en servicio.

En las conclusiones, se estableció que la cantidad del carburo  $M_7C_3$  disminuyó claramente con el tiempo de exposición mientras que el  $M_6C$  tuvo el comportamiento opuesto. Esto se aplica tanto a la precipitación general y particularmente en la precipitación en los límites de grano.



**Figura 10.** Comportamiento de los carburos  $M_6C$  y  $M_7C_3$  a) forma general y b) en los límites de grano, como función del tiempo.

En el trabajo de Fernández-Rodríguez [36] y colaboradores, se llevó a cabo un estudio referente a la precipitación en el acero 2.25Cr-1MO utilizando simulación matemática.

Se desarrollaron pruebas a partir de una placa, normalizada a 950°C y 750°C, de la que se obtuvieron muestras de 1 cm<sup>3</sup>, en dichas muestras realizaron dos tratamientos térmicos para determinar en cual condición metalúrgica se desarrollaba la precipitación de manera más rápida.

Además, se desarrolló una simulación matemática basada en la teoría clásica de nucleación y crecimiento para estudiar la precipitación en un intervalo de temperatura de 400 a 700°C.

El acero se utilizó en dos condiciones: la primera fue normalizado y revenido, esta es la condición que tenía la placa en sus condiciones de fabricación y cumplía las especificaciones para ser utilizado en forma de tubo para calentadores e intercambiadores

de calor. La segunda condición era de austenizado y templado en agua con lo cual quedaba una microestructura principalmente bainítica. Posteriormente se tomaron muestras de ambas condiciones y se encapsularon en una atmósfera de argón para prevenir la oxidación en la superficie. Las muestras encapsuladas se expusieron por tiempos de 10, 100, 1000 y hasta 2000 horas a una temperatura de 550°C. Para la caracterización de la microestructura se pulieron hasta espejo para después atacarlas con nital 5 %, después las observaron mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

También se realizaron pruebas de dureza Rockwell B, obteniendo valores para las muestras de material inicial de 94 y para el material con 2000 h de 87 para el material normalizado y revenido. Mientras que para el austenizado y templado los valores iniciaron en 15 y acabaron en 14 en la escala Rockwell C.

Con los resultados de la simulación numérica obtuvieron las curvas de transformación y el diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación. Se observó que la precipitación máxima ocurre a los 650°C. El análisis de las curvas de transformación indicó que los precipitados nuclean heterogéneamente en los límites de grano y que la cinética de engrosamiento de los mismos es controlada por difusión.

Los resultados de Microscopia Electrónica de Barrido del acero tratado isotérmicamente, revelaron que existen precipitados en el límite y dentro del grano, la fracción de los mismos aumenta con el tiempo de exposición a la temperatura de tratamiento térmico.

En general, se observó una cinética de precipitación mayor en el acero normalizado y revenido que en el acero solubilizado y templado.

El comportamiento mecánico muestra que la macro, micro y dureza disminuyen ligeramente con los tiempos de exposición como resultado del engrosamiento de los carburos; sin embargo, la tenacidad se incrementa con el tiempo.

Al final de la revisión de los estudios de precipitación del acero 2.25Cr-1Mo, es importante mencionar que no se encontraron trabajos en donde el material haya sido sometido a calentamientos y enfriamientos cíclicos. Los estudios realizados en el acero 2.25Cr-1Mo han sido realizados principalmente para condiciones de tiempos largos y temperatura constante. Por lo tanto, es de interés científico y tecnológico realizar un estudio de precipitación en sistemas de esfuerzos cíclicos que simulen las condiciones empleadas en los componentes industriales durante su servicio.

## II. Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental de esta investigación se resume en el diagrama de flujo de la figura 11.

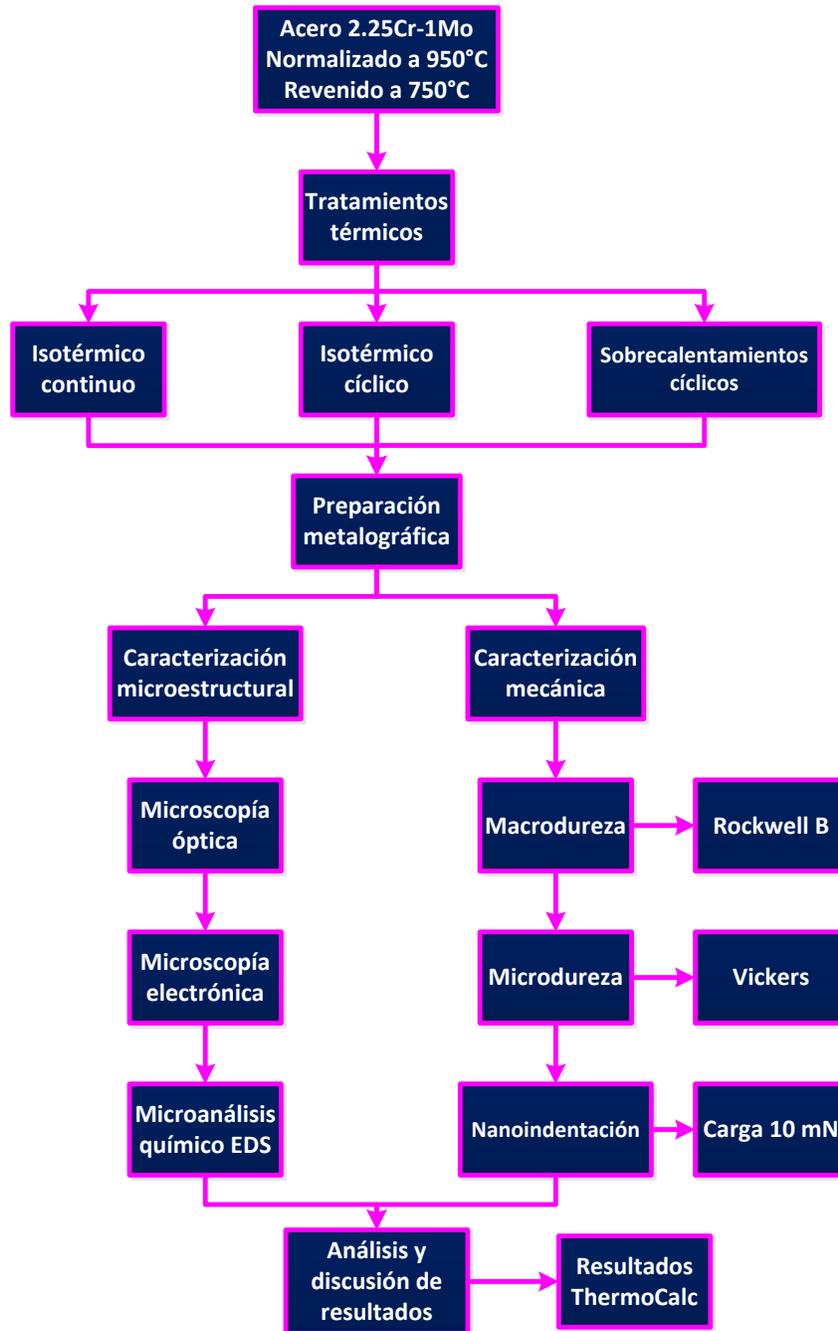


Figura 11. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

El material de estudio es una muestra acero 2.25Cr-1Mo y cumple con la composición química mostrada en la tabla 8. El acero tiene la forma de placa con 12.7 mm de espesor y la condición de tratamiento térmico inicial fue de normalizado a 950 °C por 8 minutos y un posterior revenido a 750°C por 16 minutos, ambos enfriados al aire.

**Tabla 8.** Composición Química del Acero 2.25Cr-1Mo (%peso)

Composición Química (% Peso)										
C	Cr	Mo	Mn	S	Si	Cu	Ni	P	Nb	V
0.133	2.408	0.911	0.522	0.009	0.07	0.041	0.053	0.005	0.002	0.005

### 2.1 Corte de las muestras

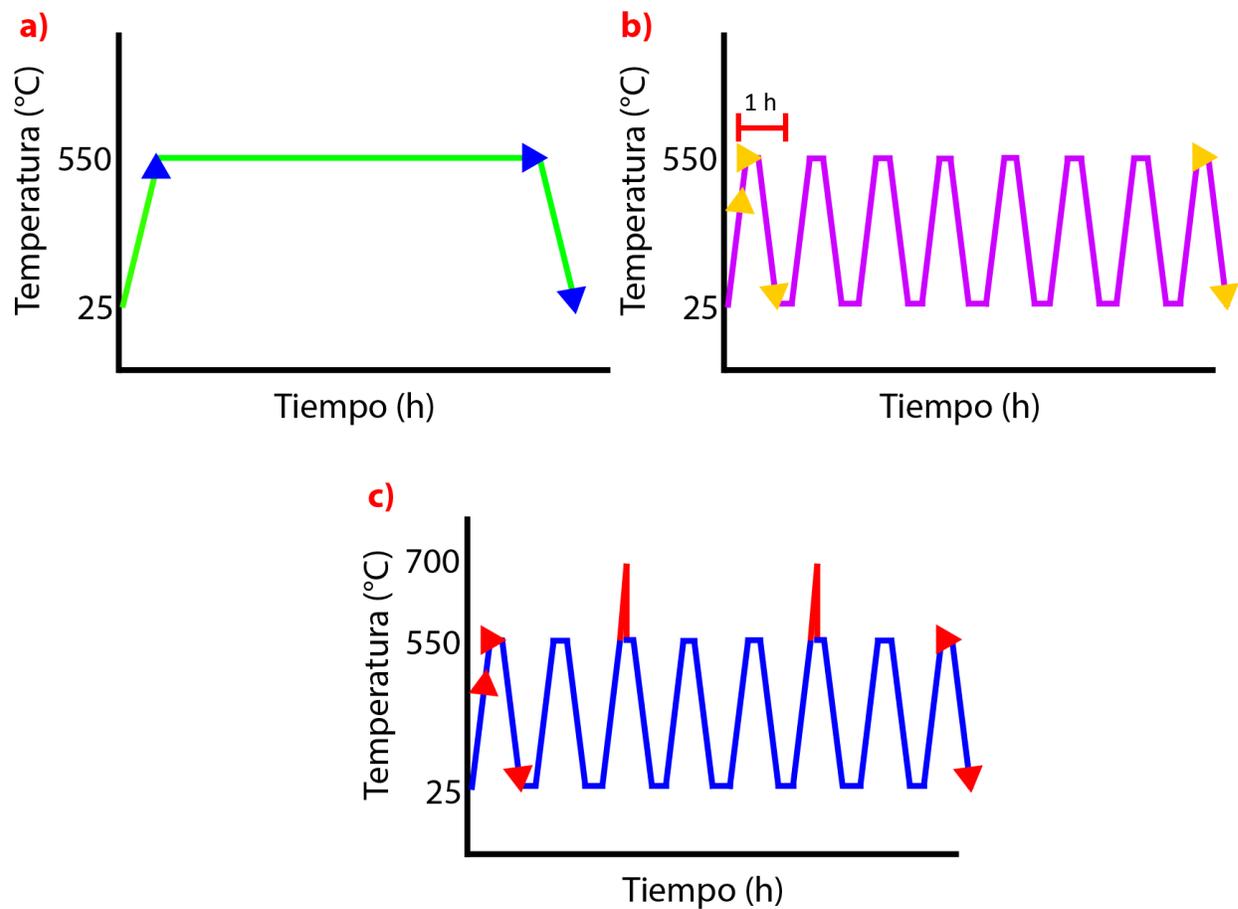
El corte de las muestras se inició seccionando una barra del acero 2.25Cr-1Mo, la cual se rectificó para tener muestras con las mismas dimensiones y con caras paralelas. Para cada muestra se estandarizó el grosor en 9 mm, lo cual hizo que para que cada muestra tenga dimensiones de 10x10x9 mm.

### 2.2 Tratamientos térmicos

Las muestras en estado inicial se encuentran en condiciones de normalizado a 950°C y revenido a 750°C. El objetivo del tratamiento térmico de envejecido es simular las condiciones normales de uso del acero 2.25Cr-1Mo, por lo que se utilizaron dos distintas temperaturas: 550 y 700°C para los tres tratamientos térmicos distintos que se realizaron: tratamiento isotérmico cíclico, tratamiento isotérmico continuo y tratamientos con sobrecalentamientos cíclicos, ver figura 12.

Así como el tiempo, la temperatura es un factor importante, ya que a 700°C los carburos se precipitan más rápidamente que a 550°C [34] y el material tiene distinto comportamiento mecánico. Los tratamientos se realizaron a presión atmosférica, para igualar condiciones reales de operación.

El horno de tratamiento térmico utilizado fue una mufla marca Marsa modelo 1400.



**Figura 12.** Esquemas de tratamiento térmico a) Tratamiento isotérmico cíclico b) Tratamiento isotérmico continuo c) Tratamientos con sobrecalentamiento cíclico.

### **2.2.1 Tratamiento Isotérmico Continuo**

En el tratamiento isotérmico, las probetas se introdujeron en una mufla a 550°C y se retiraron a tiempos de 10, 30, 50, 100, 300, 500, 700 y 1000 horas, tiempos tomados en base al diagrama TTP y suficientes para observar los cambios en la precipitación. Las probetas se enfriaron en agua con hielo a tiempos de 12 s/mm.

### **2.2.2 Tratamiento Isotérmico Cíclico**

El tratamiento isotérmico cíclico consistió en introducir las muestras en una mufla a una temperatura de 550°C durante 60 minutos y después se enfriaron al aire hasta una temperatura de 25°C; este procedimiento se aplicó de forma cíclica hasta obtener probetas con 5, 10, 20, 50, 100, 200 y 300 horas.

### **2.2.3 Tratamiento con Sobrecalentamiento Cíclico**

El tratamiento térmico con sobrecalentamientos consistió en introducir las muestras en una mufla a una temperatura de 550°C durante 60 minutos y después se enfriaron al aire hasta una temperatura de 25°C; este procedimiento se aplicó hasta obtener probetas con 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 y 500 horas. La característica de este tratamiento es que cada 10 ciclos las muestras se introdujeron en otra mufla a 700°C por un periodo de 10 minutos a partir de los 50 ciclos de tratamiento, esto fue para simular lo que sucede en la industria en los sobrecalentamientos aleatorios por errores de operación. De tal manera la muestra con 100 horas de tratamiento tuvo 5 sobrecalentamientos, la muestra con 200 horas tuvo 15 sobrecalentamientos y así sucesivamente hasta que la muestra de 500 horas de este tratamiento tuvo 45 sobrecalentamientos a 700°C.

### 2.3 Preparación metalográfica

Posteriormente al tratamiento térmico, tanto las muestras en estado inicial (normalizadas y revenidas) como a las muestras envejecidas se les realizó el procedimiento de metalografía marcado por la norma ASTM E3-11 [37] y así revelar su microestructura final. Se usaron lijas de uso con agua de grado 400 hasta 1500. Para el pulido se utilizó una solución de alumina de 0.3  $\mu\text{m}$  con velocidades de 250 RPM. El reactivo de ataque fue nital 3 y su composición está descrita en la tabla 9.

**Tabla 9.** Composición química del reactivo de ataque Nital 5% para 100 mL de solución

Elemento	Cantidad
Ácido nítrico	5 mL
Alcohol etílico	95 mL

### 2.4 Microscopia Óptica

El microscopio óptico Olympus, modelo CX31, se utilizó para observar la superficie de las muestras y conocer las condiciones actuales así como cambios microestructurales de fases más no de los carburos, ya que no se aprecian a estos aumentos; la marca del microscopio utilizado es.

### 2.5 Microscopía Electrónica de Barrido convencional y de alta resolución

Las muestras se observaron en el microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 6300, y en el microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca JEOL modelo

6701F, figura 13. Con estos equipos se tomaron fotografías de la microestructura y de los carburos, también se identificaron los carburos presentes en el proceso de precipitación para cada uno de los tiempos y temperaturas de envejecido.



**Figura 13.** Microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca JEOL modelo JSM-6701F.

## **2.6 Microanálisis Químico por Dispersión de Energías de Rayos X**

Se realizó el microanálisis por dispersión de energías de Rayos X (EDS) para identificar la distribución de los elementos, principalmente Cr y Mo que son formadores de carburos.

El microanálisis se llevó a cabo de manera puntual y debido al tamaño de los precipitados fue necesario realizar las observaciones a 50000X en el microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca JEOL modelo 6701F.

## **2.7 Determinación del tamaño de los carburos**

Adicionalmente se realizó la determinación del tamaño de los carburos en las mismas imágenes obtenidas a 50000X en el microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca JEOL modelo 6701F. La medición se realizó en tres zonas diferentes de cada muestra y la morfología de los carburos se realizó de acuerdo a lo identificado por

estudios del mismo tipo de acero así como de los carburos [33-36], tal como se presenta en la tabla 10.

**Tabla 10.** Elemento, estructura cristalina y morfología de los carburos presentes en el acero 2.25Cr-1Mo [38]

Carburo	Elementos Presentes	Estructura Cristalina	Morfología
M <sub>3</sub> C	Fe	Ortorrónica	Placas
M <sub>2</sub> C	Mo	FCC	Placas delgadas
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr	Trigonal	Circular
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr	FCC	Cubo
M <sub>6</sub> C	Mo	Hexagonal	Circular

Se utilizó el software ImageJ para determinar el tamaño, y se utilizó el siguiente código de colores: carburos con forma circular en color verde, carburos con forma de cubo en color rojo y carburos conforma de placa en color azul.

## 2.8 Caracterización mecánica en escala macro, micro y por nanoindentación

Los cambios en las propiedades mecánicas pueden relacionarse con los resultados de la precipitación en las pruebas de dureza, microdureza y nanoindentación.

Las pruebas de dureza fueron realizadas de acuerdo a las condiciones descritas en la tabla 11.

**Tabla 11.** Pruebas de dureza realizadas en el acero 2.25Cr-1Mo

Prueba de dureza	Carga	Tiempo	Norma	Equipo utilizado
Rockwell B	100 kgf	6 s	ASTM E18-08b	Mitutoyo Durotwin DT-10
Vickers	50 gf	12 s	ASTM E384-11	FUTURE TECH F11-7
Nanoindentación	10 mN	30 s	ASTM E-2546-07	Shimadzu DUH-211

## 2.9 Metodología numérica

El programa Thermo-Calc se utilizó para calcular los diagramas de fases para las temperaturas de trabajo del acero 2.25Cr-1Mo. Se obtuvieron diagramas de fases pseudobinarios y pseudoternarios que permitieron entender las microestructuras presentes en las muestras tras el envejecido establecido en este trabajo de tesis.

Para realizar estos cálculos se usó la versión "5.0.4.75" de Thermo-Calc, la cual es la versión actualizada en Junio del año 2010. La base de datos con la que se cuenta es específica para aceros y está identificada como "tcfе.tdb". Además, se necesitó utilizar la composición química actual del acero 2.25Cr-1Mo con el que se cuenta para obtener los diagramas con mayor exactitud. Gracias a la base de datos especial para aceros, los cálculos que se realizaron son cercanos a los datos que se obtuvieron en la experimentación.

Dentro de esta tesis, se siguió con la siguiente metodología numérica: el primer paso consiste en tener la composición química actual del acero 2.25Cr-1Mo, luego se introduce la información para los cálculos de los distintos diagramas y al obtener los diagramas, Thermo-Calc también da datos de composición química esperada para cada una de las fases presentes en el cálculo. La composición esperada es de gran ayuda ya que al realizar análisis semicuantitativos en el Microscopio Electrónico de Barrido, se obtuvieron datos para relacionarlos con las fases analizadas. En cuanto a los datos introducidos para realizar los cálculos con el programa Prisma, están un tiempo de 200 h, considerando nucleación heterogénea en dislocaciones tanto para el envejecido continuo como cíclico.

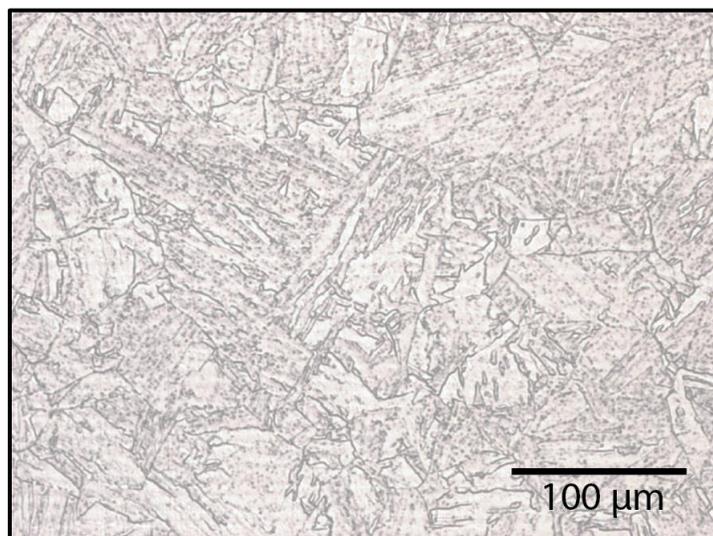
### III. Resultados

En esta sección se presentan los resultados de las micrografías obtenidas por microscopía óptica y electrónica de barrido, así como los datos de los microanálisis puntuales realizados a los carburos por EDS. Al final se presentan los resultados de las pruebas mecánicas y se observan los cambios en las propiedades mecánicas por efecto del envejecido.

#### 3.1 Microscopía óptica

Las condiciones de trabajo para obtener las micrografías de esta sección fueron de 100 y 500 aumentos de magnificación. Se observan las micrografías de los envejecidos: isotérmico continuo, isotérmico cíclico y con sobrecalentamientos cíclicos, en ese orden.

En su condicional inicial de fabricación, el acero 2.25Cr-1Mo utilizado en esta tesis tiene un tratamiento térmico de normalizado a 950°C y revenido a 750°C. En la figura 14 se presenta la micrografía obtenida por microscopía óptica del material inicial.

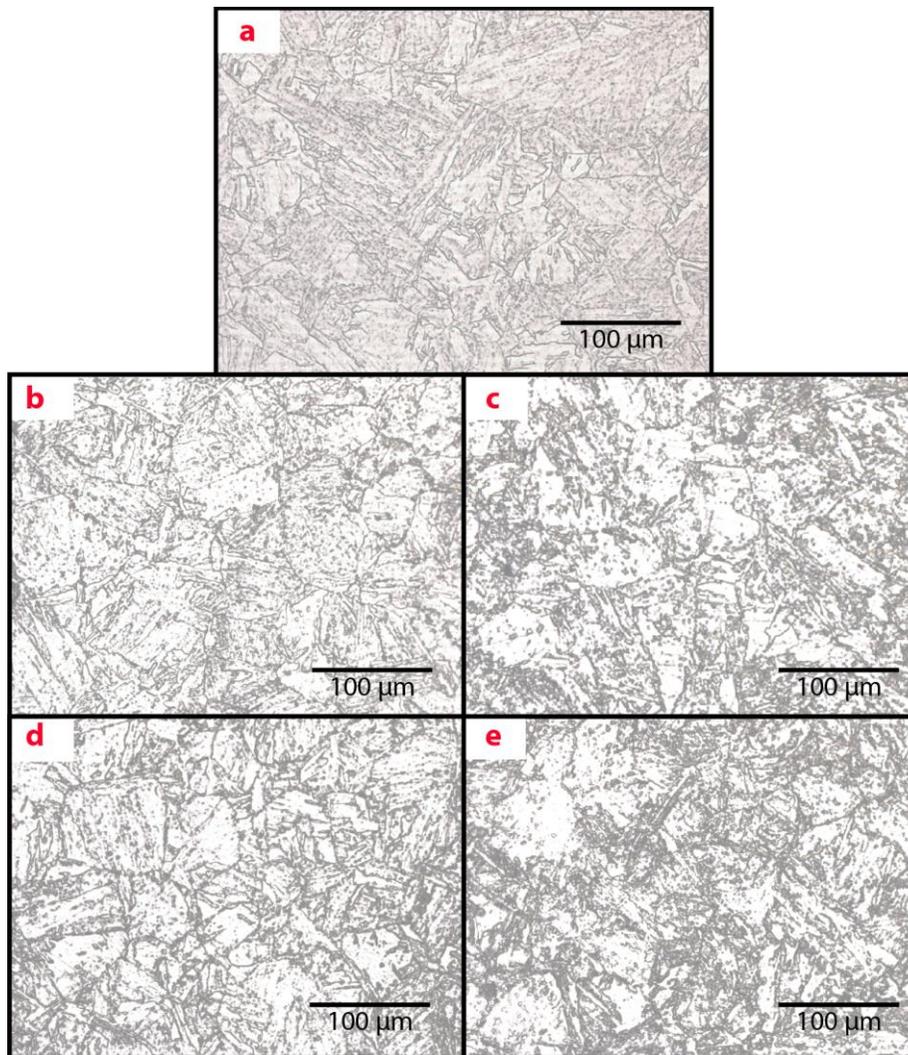


**Figura 14.** Microestructura del acero 2.25Cr-1Mo obtenidas por microscopía óptica a 100X, se observa una matriz ferrítica con bainita.

En la microestructura del material en condiciones iniciales se observa una matriz ferrítica con bainita.

### 3.1.1 Tratamiento isotérmico continuo

En la figura 15 se muestran imágenes de las microestructuras de las muestras con tratamiento isotérmico continuo 550 °C, se compararan con la muestra en condiciones iniciales para observar cambios en la microestructura del material.

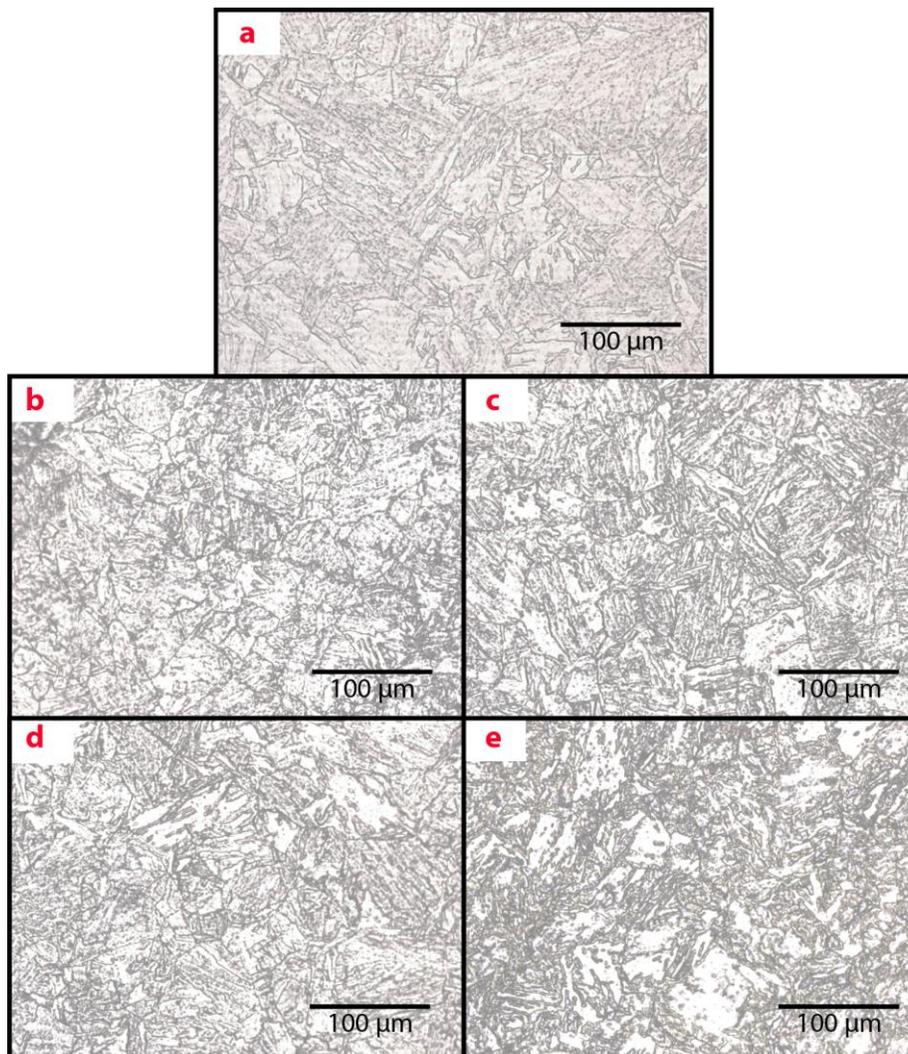


**Figura 15.** Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550 °C obtenidas por MO a 500X; a) original, b) 300 h, c) 500 h, d) 700 h y e) 1000 h.

Al realizar la comparación de las microestructuras del acero en condición inicial de normalizado y revenido y el acero envejecido, se observa que la bainita sufrió degradación y los límites de grano se observan contorneados por los carburos que engrosaron.

### 3.1.2 Tratamiento isotérmico cíclico

En la figura 16 se muestran imágenes de las microestructuras del envejecido isotérmico cíclico a 550 °C y de la muestra inicial.

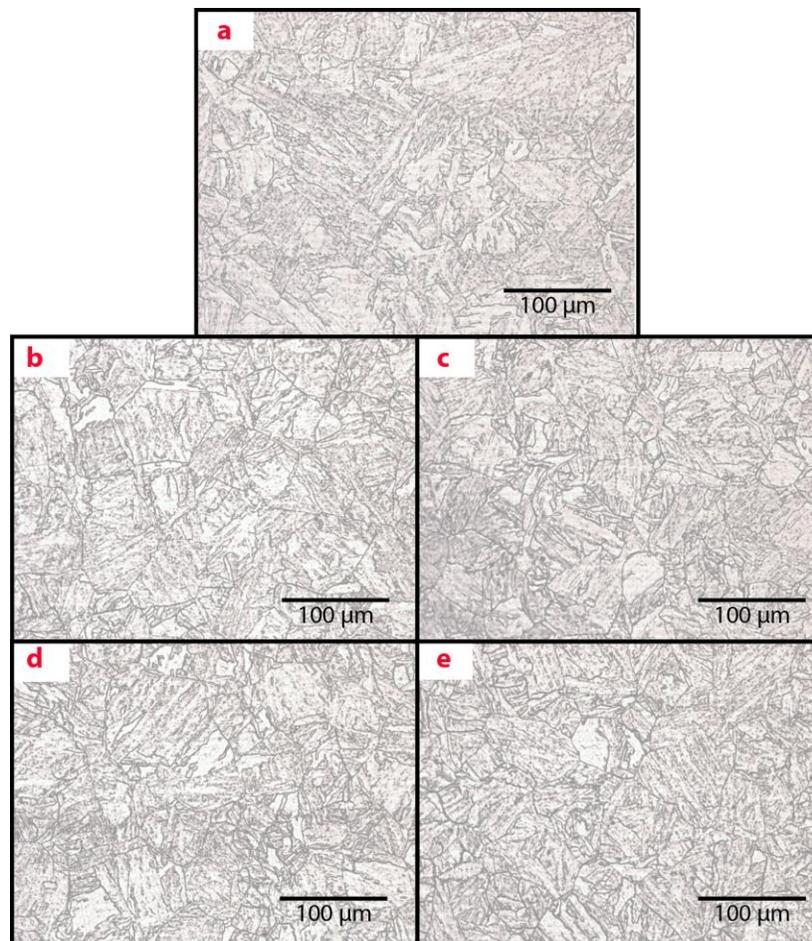


**Figura 16.** Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550 °C obtenidas por MO a 500X; a) original, b) 50 h, c) 100h, d) 200 h y e) 300 h.

Después de realizar la comparación de las microestructuras del acero en condición inicial y el acero envejecido cíclicamente, se observa que la bainita se degradó y los límites de grano se observan contorneados por los carburos que engrosaron. La matriz es de ferrita con carburos y conforme aumenta el tiempo los granos de ferrita aumentan de tamaño como en el envejecido continuo. Aunque el tiempo de envejecido fue menor en este caso, el grano de ferrita aumenta su tamaño igualmente.

### 3.1.3 Tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos

En la figura 17 se muestran imágenes de las microestructuras del envejecido con sobrecalentamientos cíclicos y la muestra inicial.



**Figura 17.** Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento de sobrecalentamientos cíclicos a 700 °C obtenidas por MO a 500X; a) original, b) 100 h, c) 200 h, d) 400 y e) 500 h.

Con la comparación de las microestructuras del acero en condición inicial y el acero con sobrecalentamientos cíclicos, se observa la gran degradación de la bainita y precipitación de carburos en los límites de grano, que se observan contorneados.

Debido a que la temperatura del envejecido fue de 700°C, la matriz está solamente compuesta de ferrita con carburos al final del tratamiento como se observa en la figura 17-e). Es importante mencionar que el tamaño de grano ferrítico más grande se encontró en estas muestras.

### **3.2 Microscopía electrónica de barrido**

Las condiciones de trabajo para obtener las micrografías de esta tesis fueron de 20kV de voltaje de aceleración, distancia de trabajo de 15mm y una lente condensadora de 10.

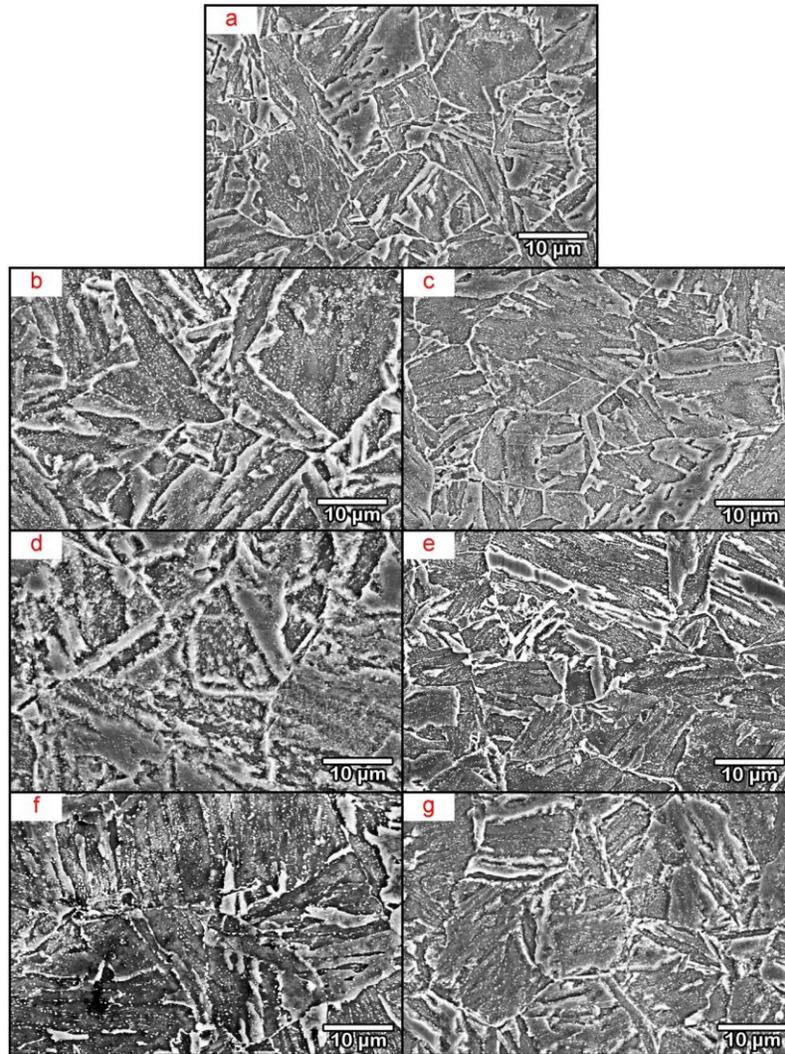
En esta sección se observan las micrografías de los envejecidos: isotérmico continuo, isotérmico cíclico y con sobrecalentamientos cíclicos, en ese orden.

La selección se realizó cuidando que existiera un cambio en la microestructura de las imágenes presentadas. Los tres tipos de envejecidos presentan cambios en la precipitación presente en la matriz.

#### **3.2.1 Tratamiento isotérmico continuo**

En la figura 18 se muestran las microestructuras obtenidas por microscopia electrónica de barrido convencional para el tratamiento isotérmico continuo a 550°C por tiempos de 50 h, 100 h, 300 h, 500 h, 700 h y 1000 h. La muestra en condiciones iniciales se observa en la figura 18-a) y hay presencia de ferrita equiaxial con carburos dispersos homogéneamente sobre la matriz. A 100 h de envejecido, 18-c), comienza la precipitación en la matriz.

En 1000 h, 18-g), se observa un incremento en la precipitación cerca de los límites por lo que hay algunas zonas ausentes de precipitación dentro de los granos.

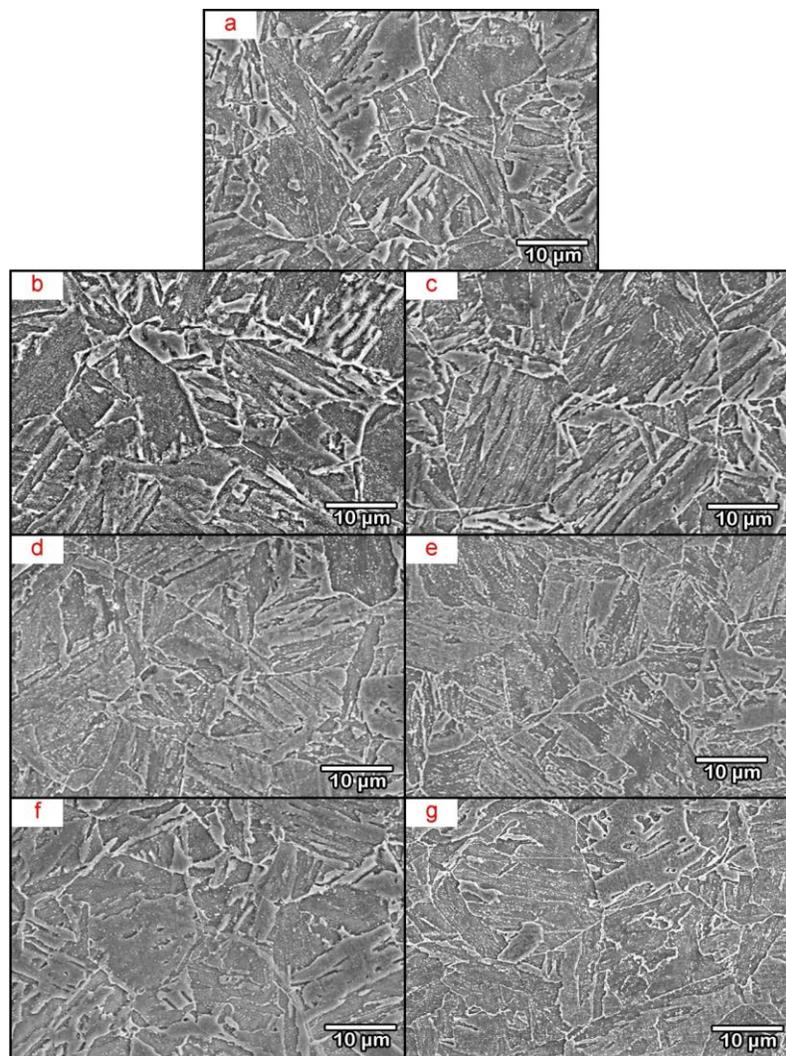


**Figura 18.** Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550 °C obtenidas por MEB a 2000X; a) original, b) 50 h, c) 100 h, d) 300 h, e) 500 h, f) 700 h y g) 1000 h.

### 3.2.2 Tratamiento isotérmico cíclico

En la figura 20 se muestran las microestructuras obtenidas por microscopía electrónica de barrido convencional para el tratamiento isotérmico cíclico por 60 minutos por ciclo entre los 25 y 550°C por tiempos de 5 h, 10 h, 50 h, 100 h, 200 h y 300 h.

En la muestra en condiciones iniciales se observa en la figura 19-a) y hay presencia de ferrita equiaxial con carburos finos dispersos homogéneamente sobre la matriz ferrítica con bainita. A 100 h, 19-e). La precipitación en la matriz es más evidente y los carburos se presentan en tres morfologías distintas: placas, cubos y esferas. Para 300 h, 20-g), se observa un incremento en la precipitación cerca de los límites con mayor intensidad que en el envejecido isotérmico.



**Figura 19.** Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550°C obtenidas por MEB a 2000X; a) original, b) 5 h, c) 10 h, d) 50 h, e) 100 h, f) 200 h y g) 300 h.

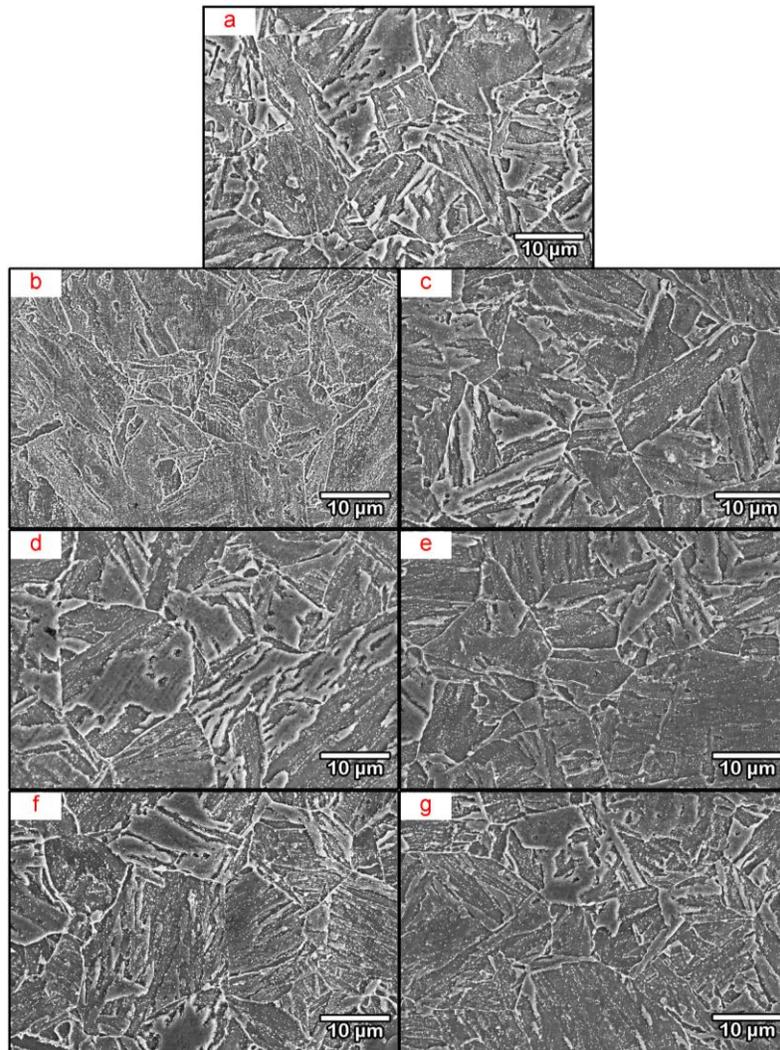
### 3.2.3 Tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos

La figura 20 muestra las microestructuras obtenidas por microscopia electrónica de barrido convencional para el tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos con 60 minutos por ciclo entre los 25 y 550°C y también con sobrecalentamientos a 700°C por 10 minutos cada 10 ciclos por tiempos de 100 h, 200 h, 250 h, 300 h, 400 h y 500 h, se presenta precipitación en la matriz.

En la figura 20-b) y c) las morfologías observadas de los precipitados son: cubos y esferas. Conforme aumenta el tiempo de envejecido, 20-d-g), se observa una disminución en la cantidad de precipitados por efecto del proceso de engrosamiento, además de la desaparición de los carburos que se disuelven para que carburos de mucho mayor tamaño y energéticamente más estables se formen. Así mismo, a partir de 200 h, figura 20-c), se observa un incremento en las zonas sin precipitación en el centro de la matriz.

Comparando las micrografías de los tres tipos de envejecidos, se observa que en el de sobrecalentamientos cíclicos existe una menor densidad de precipitados que en el envejecido isotérmico continuo y cíclico en la matriz ferrítica, por lo tanto, existe mayor presencia de zonas sin precipitación.

La descomposición de la bainita para la formación de ferrita también queda claro en los tres tipos de envejecidos y sobre todo en las últimas etapas donde además el tamaño de grano ferrítico incrementa su tamaño, siendo la ferrita la fase con menor tenacidad en el acero.



**Figura 20.** Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento sobrecalentamientos cíclicos a 700°C obtenidas por MEB a 2000X; a) original, b) 100 h, c) 200 h, d) 250 h, e) 300 h, f) 400 h y g) 500 h.

### 3.3 Microscopía electrónica de barrido de alta resolución

De los resultados que se obtuvieron por microscopia electrónica de barrido convencional, se observó que los precipitados engrosan conforme se aumenta el tiempo de envejecido. Debido a esto se realizó un análisis más detallado acerca de la distribución así como de la morfología de los precipitados, por lo tanto se analizaron las muestras en el microscopio electrónico de barrido de alta resolución. En las figuras 21, 22 y 23 se muestran las

---

---

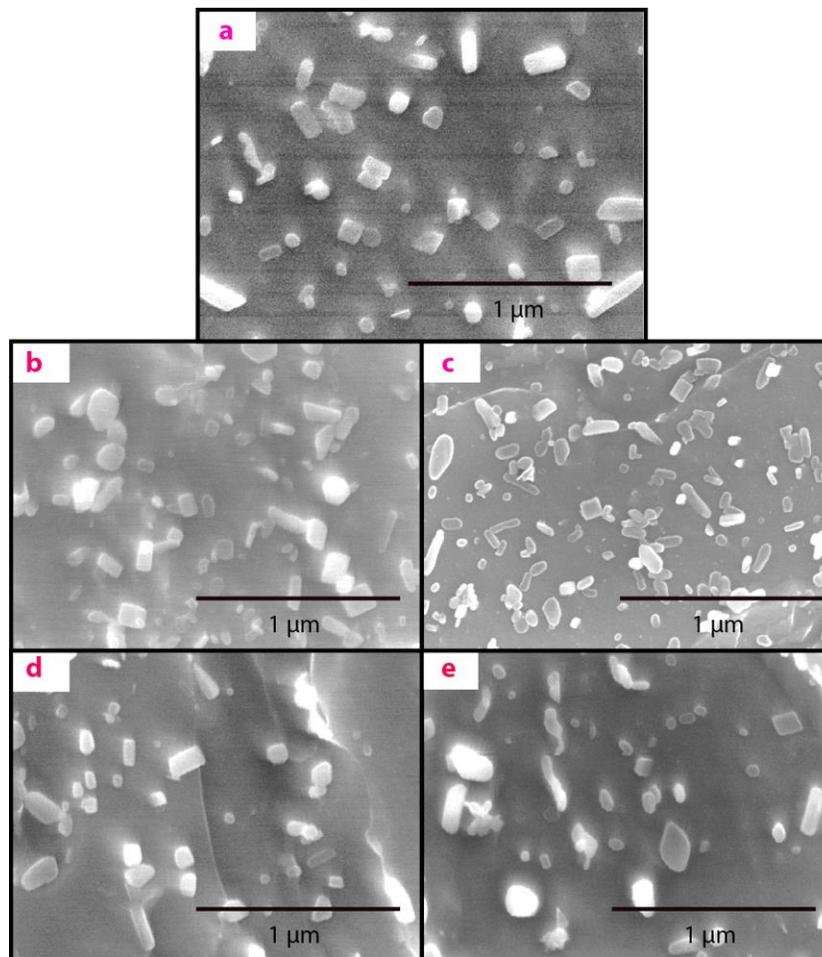
microestructuras obtenidas en esta caracterización para el tratamiento isotérmico continuo, isotérmico cíclico y con sobrecalentamientos cíclicos.

Se identificaron precipitados de diferente tamaño y morfología tanto en el límite grano como dentro de los granos. Conforme aumenta el tiempo de envejecido en los tres distintos tratamientos, estos carburos van cambiando de tamaño y de forma. Esta evolución es más rápida en el tratamiento isotérmico cíclico y con sobrecalentamientos cíclicos. Consecuentemente hubo un cambio en la composición química de la matriz y de los carburos debido a la disolución de los precipitados de menor tamaño.

Para tener una clara identificación de las diferentes formas de los carburos, las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido de alta resolución a 50000X. Así mismo, para conocer la composición química se realizó el microanálisis de cada una de las diferentes formas de precipitados y de la matriz.

### **3.3.1 Tratamiento isotérmico continuo**

En la figura 21 se muestran las microestructuras obtenidas por microscopía electrónica de barrido de alta resolución para el tratamiento isotérmico continuo a 550 °C por tiempos de 100 h, 300 h, 500 h y 1000 h. La muestra inicial se observa en la figura 21-a) y principalmente hay carburos de forma de cubos y placas. De acuerdo a la literatura los carburos más alargados presentes en esta etapa son del tipo  $M_2C$ . A 100 h de envejecido, figura 21-b), comienza la precipitación en la matriz presentando tres morfologías distintas: placas, cubos y esferas. En 1000 h, figura 21-e), se observa un incremento en el tamaño evidente, siendo los carburos en forma de cubos y esferas los que más incrementaron su tamaño a expensas de los carburos más alargados presentes al inicio.

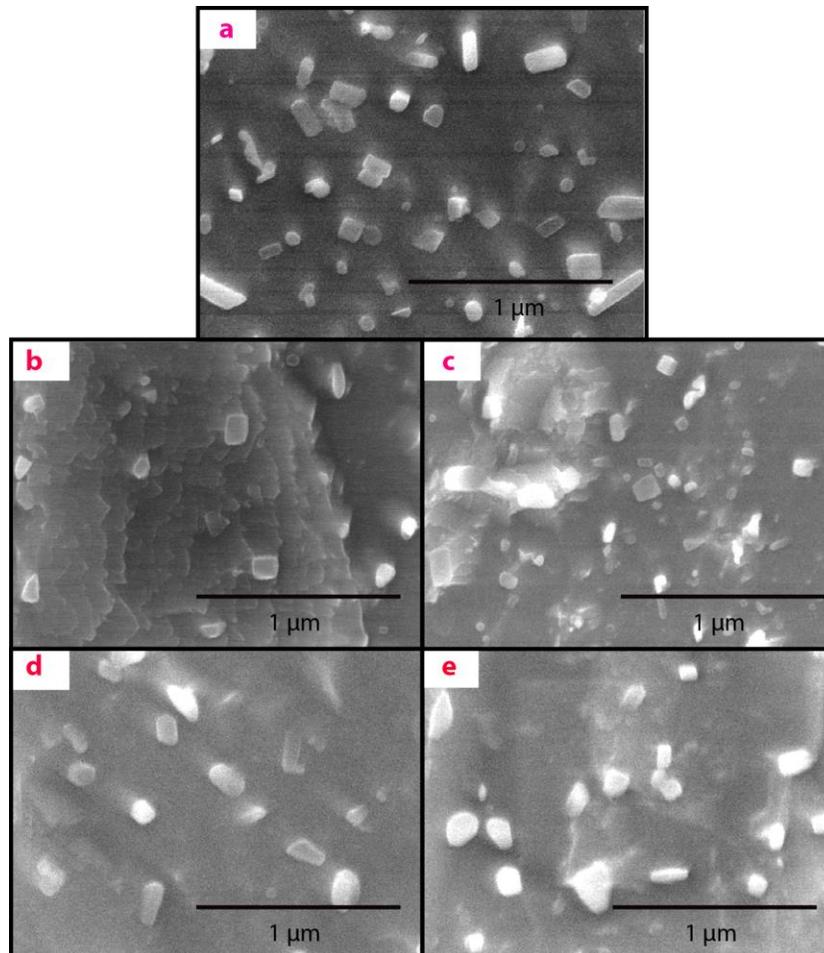


**Figura 21.** Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550 °C obtenidas por MEB-AR a 50,000X; a) original, b) 100 h, c) 300 h, d) 500 h y e) 1000 h.

### 3.3.2 Tratamiento isotérmico cíclico

En la figura 22 se muestra las microestructuras obtenidas por microscopía electrónica de barrido de alta resolución para el tratamiento isotérmico cíclico entre 25 y 550°C por tiempos de 50 h, 100 h, 200 h y 300 h. La muestra inicial se observa en la figura 22-a) y principalmente hay carburos de forma de cubos y placas. De acuerdo a la literatura los carburos más alargados presentes en esta etapa son del tipo  $M_2C$  y que son los primeros en disolverse. A 100 h de envejecido, figura 22-c), la precipitación en la matriz con las tres morfologías distintas: placas, cubos y esferas, incrementa su velocidad. Para 300 h, figura

22-e), se observan carburos que engrosaron, alcanzando tamaños muy similares que los de la figura 21-e) de 1000 h del tratamiento isotérmico continuo. Aunque en este caso en un tiempo menor. Se observa que los carburos en forma de cubos son los que más incrementaron su tamaño.

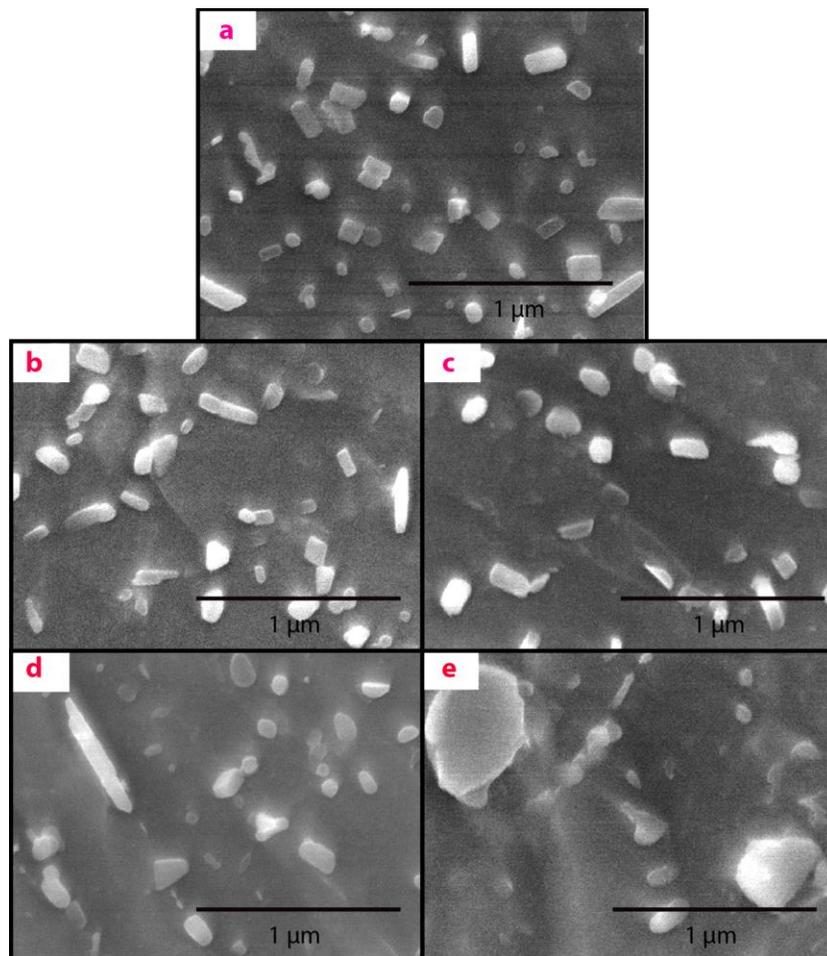


**Figura 22.** Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550 °C obtenidas por MEB-AR a 50,000X; a) original, b) 50 h, c) 100 h, d) 200 h y e) 300 h.

### 3.3.3 Tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos

La figura 23 muestra las microestructuras obtenidas por microscopía electrónica de barrido de alta resolución para el tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos por tiempos de 100 h, 200 h, 400 h y 500 h. De acuerdo a la literatura los carburos más

alargados presentes en la etapa inicial son del tipo  $M_2C$  y son los primeros en disolverse. A 100 h de envejecido, figura 23-b), la precipitación en la matriz presenta carburos en formas de placas, cubos y esferas. Para 400 h, figura 23-d), se observa que los carburos engrosaron de forma alargada, alcanzando tamaños mucho mayores que en los envejecidos isotérmico continuos y cíclicos. En el tiempo máximo de este tratamiento de 500 h, figura 23-e), se observa que los carburos en forma de esfera son los que más incrementaron su tamaño, y al compararlo con los carburos iniciales se hace evidente que el mayor engrosamiento se presentó en este envejecido.



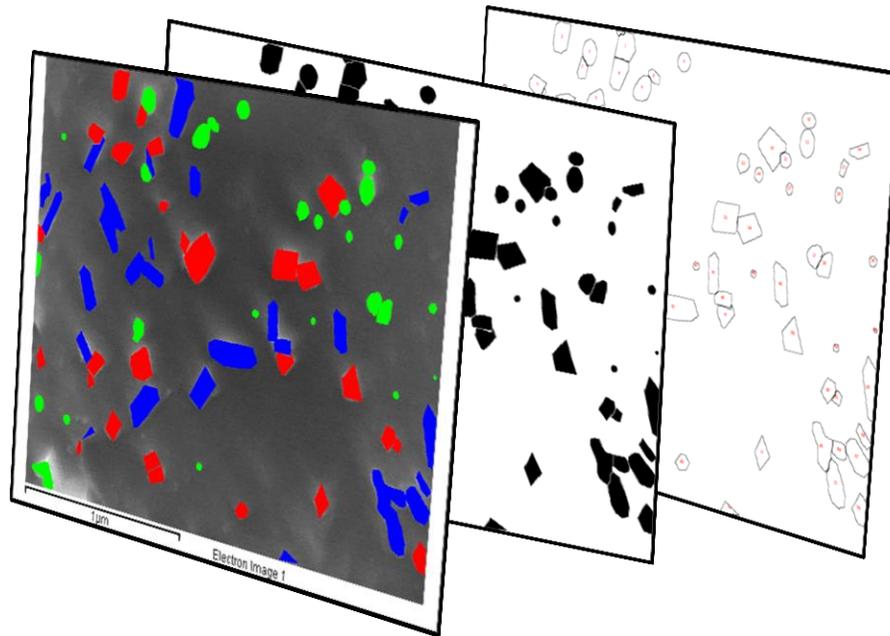
**Figura 23.** Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento sobrecalentamientos cíclicos a 700°C obtenidas por MEB a 50000X; a) original, b) 100 h, c) 200 h, d) 400 h y e) 500 h.

### 3.4 Determinación de morfología y tamaño de los carburos

Además de observar el engrosamiento de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo de forma cualitativa, fue necesario realizar un análisis más detallado sobre las imágenes obtenidas en el MEB AR presentadas en la sección anterior para obtener datos más precisos de los tamaños y morfología de los carburos para hacer un reporte cuantitativo.

Para calcular el área de los precipitados se utilizó el software ImageJ en las tres morfologías que se identificaron con tres diferentes colores: cubos color rojo, esferas color verde y placas color azul.

El software procesó las imágenes con un método binario tal como se muestra en la figura 24, y así se obtuvo el conteo y radio equivalente de cada carburo, los resultados obtenidos para los tres envejecidos se resumen en la tabla 12.



**Figura 24.** Descripción gráfica de la determinación de la morfología y conteo de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo.

**Tabla 12.** Radio equivalente ( $\mu\text{m}$ ) de los carburos presentes en la muestras con envejecido isotérmico continuo, cíclico y con sobrecalentamientos

		Morfología		
		Muestra	Placa	Esfera
Continuo	Material nuevo	9.893E-05	4.577E-05	7.830E-05
	100 horas	1.427E-04	8.809E-05	1.051E-04
	300 horas	1.490E-04	1.076E-04	1.564E-04
	500 horas	1.841E-04	1.218E-04	1.694E-04
	1000 horas	2.600E-04	1.497E-04	2.930E-04
Cíclico	50 horas	1.863E-04	1.987 E-04	3.223 E-04
	100 horas	2.530E-04	2.287 E-04	3.233 E-04
	200 horas	2.533E-04	3.010 E-04	3.388 E-04
	300 horas	3.729E-04	4.097 E-04	3.519 E-04
Sobrecalentamientos	100 horas	1.825E-04	1.178 E-04	1.979 E-04
	200 horas	2.312 E-04	1.575 E-04	2.955 E-04
	400 horas	3.854 E-04	3.630 E-04	4.121 E-04
	500 horas	5.271 E-04	8.629 E-04	5.378 E-04

### 3.5 Microanálisis Químico por dispersión de energías de Rayos X

El microanálisis se realizó a 50,000X, figura 24, por la técnica de EDS. Se obtuvieron las concentraciones relativas de los elementos químicos presentes en un punto, línea o área determinada.

#### 3.5.1 Tratamiento isotérmico continuo

En la tabla 13 se presentan el análisis cuantitativo de las muestras con envejecido isotérmico continuo, para las tres morfologías de interés: cubos, placas y esferas. Así como el análisis en la matriz para conocer los cambios en el contenido de los elementos cromo y molibdeno, que son los principales formadores de carburos, aunque también estuvieron presentes elementos como el carbono, hierro y manganeso. Al inicio, tanto los contenidos de cromo como molibdeno se encuentran en proporciones semejantes a la

composición química nominal. Sin embargo, en las muestras de 1000 h de envejecido el contenido de ambos elementos aumenta en los carburos con forma de cubos, y relacionando esto con Thermo-Calc, estos carburos tienen una composición química similar a la esperada de los carburo  $M_{23}C_6$  y  $M_6C$ , también reportado en literatura.

**Tabla 13.** Contenidos promedio de cromo y molibdeno en las muestras con envejecido isotérmico continuo (% Peso)

		Muestra				
		Zona	Inicial	100 h	300 h	500 h
Cromo	Matriz	3.216	3.612	3.382	2.52	2.606
	Placas	4.823	4.553	4.538	5.764	3.505
	Cubos	4.726	6.645	5.448	5.245	5.03
	Esferas	3.647	4.805	5.77	6.791	3.292
Molibdeno	Matriz	1.226	1.215	1.377	1.078	1.048
	Placas	1.361	1.456	1.581	1.736	1.53
	Cubos	1.314	1.837	1.698	1.559	1.448
	Esferas	1.145	1.57	1.812	1.966	1.143

### 3.5.2 Tratamiento isotérmico cíclico

En la tabla 14 se presentan el análisis cuantitativo de las muestras con envejecido isotérmico cíclico, para las tres morfologías: cubos, placas y esferas, Así mismo, se reporta el análisis en la matriz para conocer los cambios en contenido de los elementos principales formadores de carburos: cromo y molibdeno.

Al inicio, tanto los contenidos de cromo como molibdeno se encuentran en proporciones semejantes a la composición química nominal, pero en las muestras de 300 h de envejecido cíclico el contenido de cromo en los carburos aumenta mientras que los demás

permanecen sin cambios. Este incremento marcado en el cromo sugiere la formación de carburos solamente del tipo  $M_{23}C_6$  y esto se atribuye al cambio en la sobresaturación de soluto en la matriz.

**Tabla 14.** Contenidos promedio de cromo y molibdeno en las muestras con envejecido isotérmico cíclico (% Peso)

		Muestra				
		Zona	Inicial	50 h	100 h	200 h
Cromo	Matriz	3.216	2.726	2.77	3.38	2.538
	Placas	4.823	4.456	3.105	5.84	7.36
	Cubos	4.726	5.135	4.09	5.65	5.69
	Esferas	3.647	4.045	3.719	7.812	7.372
Molibdeno	Matriz	1.226	1.151	1.36	1.35	1.213
	Placas	1.361	1.497	0.888	1.53	2.159
	Cubos	1.314	1.718	1.324	1.64	1.688
	Esferas	1.145	1.526	1.393	2.15	2.072

### 3.5.3 Tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos

La tabla 15 presenta los análisis químicos de las muestras con sobrecalentamientos cíclicos, en las tres morfologías de los carburos. Así como el análisis en la matriz. Estos análisis se centran en los elementos cromo y molibdeno, formadores de carburos.

Al inicio, tanto los contenidos de cromo como molibdeno se encuentran en proporciones semejantes a la composición química nominal, conforme aumentan las horas de envejecido, la matriz y los carburos con forma de esferas disminuyen en su contenido de estos elementos mientras los carburos con formas de esferas son los que más incrementan. Esto indica que además de incrementar su tamaño, lo hacen a expensas de los carburos en forma de cubo que se disuelven al ser más inestables.

**Tabla 15.** Contenidos promedio de cromo y molibdeno en las muestras con sobrecalentamientos cíclicos (% Peso)

		Muestra				
		Zona	Inicial	100 h	200 h	400 h
Cromo	Matriz	3.216	2.56	2.576	3.04	2.708
	Placas	4.823	6.668	6.191	7.472	5.777
	Cubos	4.726	6.983	5.713	5.128	6.839
	Esferas	3.647	6.394	5.472	5.324	7.406
Molibdeno	Matriz	1.226	1.133	0.876	0.873	1.111
	Placas	1.361	1.778	1.575	1.916	2.004
	Cubos	1.314	1.673	1.586	1.673	1.953
	Esferas	1.145	1.645	1.458	1.878	2.156

### 3.6 Caracterización de la dureza

En este apartado se trata la información obtenida mediante las pruebas de nanoindentación, microdureza y macrodureza. Se observa dentro de los resultados la relación entre la microestructura-y las propiedades mecánicas, así mismo se analiza el impacto que tiene con el tiempo de exposición a la temperatura de envejecido.

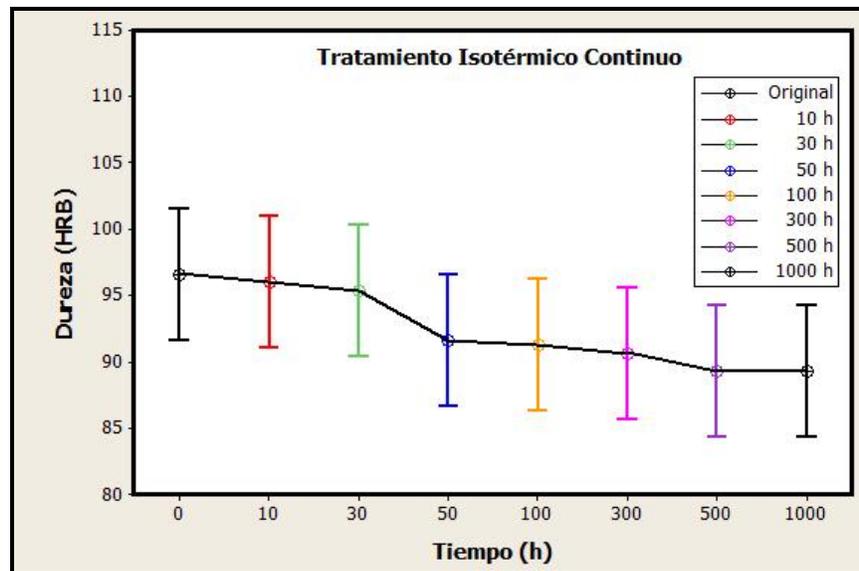
#### 3.6.1 Dureza Rockwell B

La toma de durezas Rockwell B se realizó en todas las muestras envejecidas de forma isotérmica continua, cíclica y con sobrecalentamientos cíclicos, siguiendo la norma que rige este procedimiento.

En la tabla 16 se presentan los resultados de dureza Rockwell B del material en su condición inicial y tratamiento térmico continuo a 10, 30, 50,100,300,500 y 1000 h. El decremento en la dureza es apreciable de la muestra inicial a la de 1000 horas de tratamiento térmico. Se presenta la gráfica, figura 25, de la dureza graficada contra el tiempo, observando la disminución de esta propiedad a partir de las 50 h de envejecido.

**Tabla 16.** Mediciones de dureza Rockwell B de las muestras con tratamiento isotérmico continuo

Prueba Muestra	1	2	3	Promedio
Inicial	98	96	96	96
10 h	97	96	95	96
30 h	96	95	95	95
50 h	91	93	91	91
100 h	92	91	91	91
300 h	90	90	92	90
500 h	89	90	89	89
1000 h	90	89	89	89



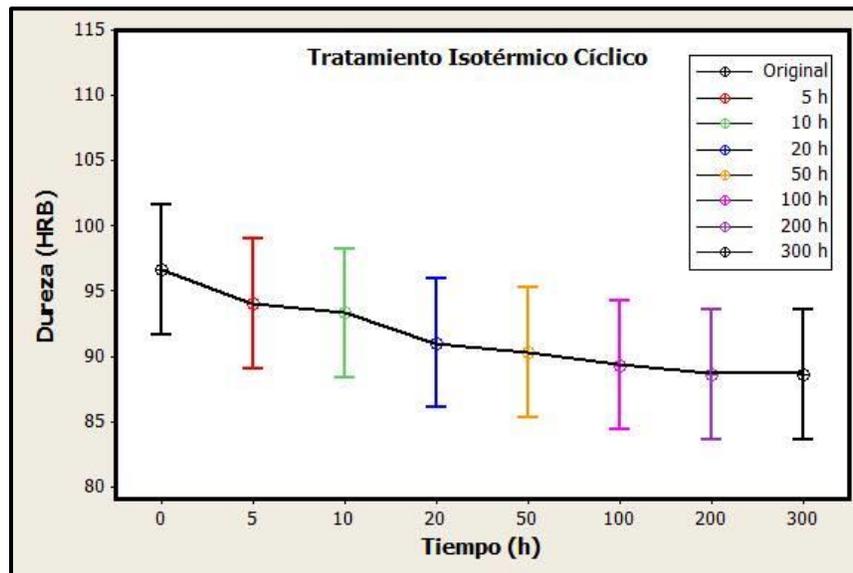
**Figura 25.** Dureza Rockwell B vs. Tiempo (h) del tratamiento isotérmico continuo.

De igual manera, se desarrollaron pruebas de dureza Rockwell B para las muestras con tratamiento cíclico de 5, 10, 20, 50, 100, 200 y 300 h, los resultados se muestran en la tabla 17 y su respectiva gráfica en la figura 26. A diferencia de lo observado en las muestras de envejecido continuo, desde las 20 h se observa una disminución en la dureza

hasta alcanzar un valor de 89 HRB. Esta variación en el comportamiento de la dureza en ambos tratamientos es observada también a nivel de microdureza.

**Tabla 17.** Mediciones de dureza Rockwell B de las muestras con tratamiento isotérmico cíclico

Prueba Muestra	1	2	3	Promedio
Inicial	98	96	96	96
5 h	96	95	91	94
10 h	92	93	94	93
20 h	94	90	93	91
50 h	88	92	90	90
100 h	90	87	88	89
200 h	88	87	89	88
300 h	86	86	90	88

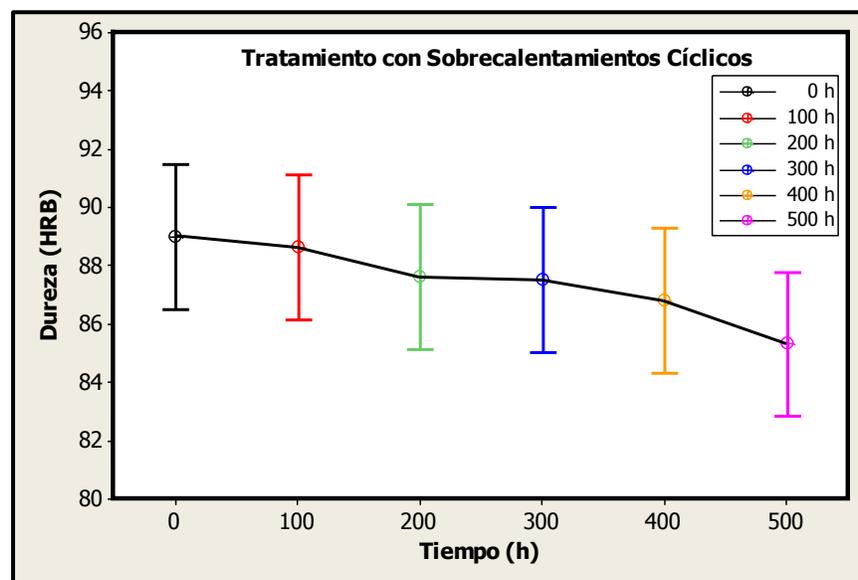


**Figura 26.** Dureza Rockwell B vs. Tiempo (h) del tratamiento isotérmico cíclico.

Finalmente, se presentan los resultados de las pruebas de dureza Rockwell B para las muestras con sobrecalentamientos cíclicos por 100, 200, 300, 400 y 500 h. Los resultados se muestran en la tabla 18 y su respectiva gráfica en la figura 27.

**Tabla 18.** Mediciones de dureza Rockwell B de las muestras con sobrecalentamientos cíclicos

Prueba Muestra	1	2	3	Promedio
Inicial	89	89	89	89
100 h	89	88	89	88.6
200 h	87.5	88	87.5	87.6
300 h	87	86.5	89	87.5
400 h	87	87	86.5	86.8
500 h	86	85	85	85.3



**Figura 27.** Dureza Rockwell B vs. Tiempo (h) del tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos.

### 3.6.2 Microdureza Vickers

Las pruebas de microdureza se realizaron para caracterizar el cambio en el comportamiento mecánico del material y los cambios existentes en las propiedades mecánicas de los carburos por efecto de la temperatura de envejecido.

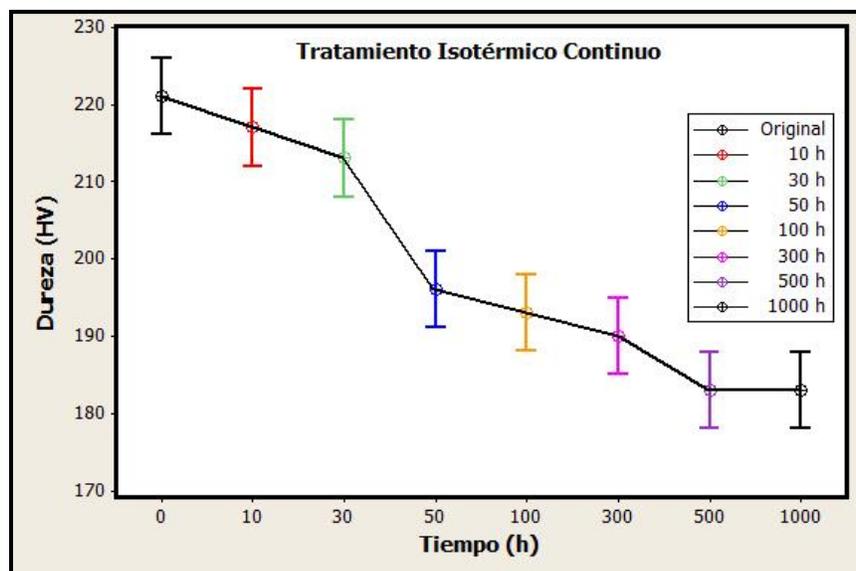
Esta prueba se realizó con una carga de 50 gf con un tiempo de indentación de 12 s, haciéndose cinco indentaciones en cada muestra, debido al tamaño del indentador la dureza medida es una muestra más aproximada a la dureza que las fases precipitadas ejercen en

la matriz, a diferencia de la dureza Rockwell donde la medición de la dureza es más general.

En la tabla 19 se muestran los valores de microdureza Vickers obtenidos para el tratamiento isotérmico continuo, mientras que en la figura 28 se ve el cambio de la dureza con respecto al tiempo para cada tiempo de envejecido.

**Tabla 19.** Mediciones de microdureza Vickers de la muestra con tratamiento isotérmico continuo

Prueba Muestra	1	2	3	4	5	Promedio
Inicial	231	231	216	218	209	221
10 h	218	220	218	216	217	217
30 h	216	212	212	219	203	213
50 h	194	189	193	203	202	196
100 h	192	192	197	196	189	193
300 h	186	180	206	189	195	190
500 h	181	191	178	185	183	183
1000 h	186	189	183	180	176	183



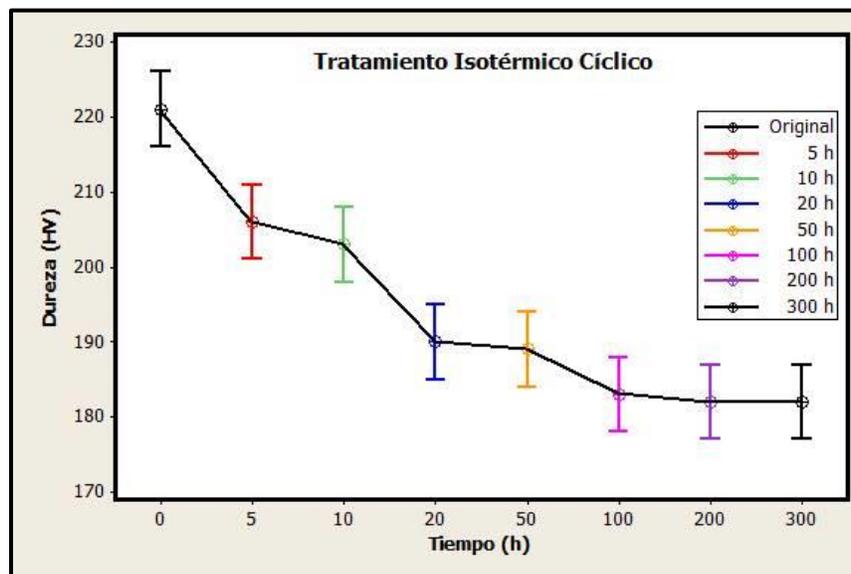
**Figura 28.** Dureza Vickers vs. Tiempo (h) del tratamiento isotérmico continuo.

Aquí se observa una disminución progresiva con el tiempo de envejecido. Esta se hace evidente a partir de las 50 h y en las etapas finales se mantiene constante alrededor de los 180 HV, por encima de las 500 h y hasta las 1000 h.

En la tabla 20 se muestran los valores de microdureza Vickers obtenidos para el tratamiento isotérmico cíclico, y en la figura 29 se presenta la gráfica de dureza con respecto al tiempo para 5, 10, 50, 100, 200 y 300 h de envejecido.

**Tabla 20.** Mediciones de microdureza Vickers de la muestra con tratamiento isotérmico cíclico

Prueba Muestra	1	2	3	4	5	Promedio
Inicial	231	231	216	218	209	221
5 h	206	201	212	216	201	206
10 h	182	208	209	198	205	203
20 h	196	190	185	195	195	190
50 h	184	184	192	196	191	189
100 h	183	182	185	180	196	183
200 h	184	181	181	186	183	183
300 h	187	181	189	181	179	181



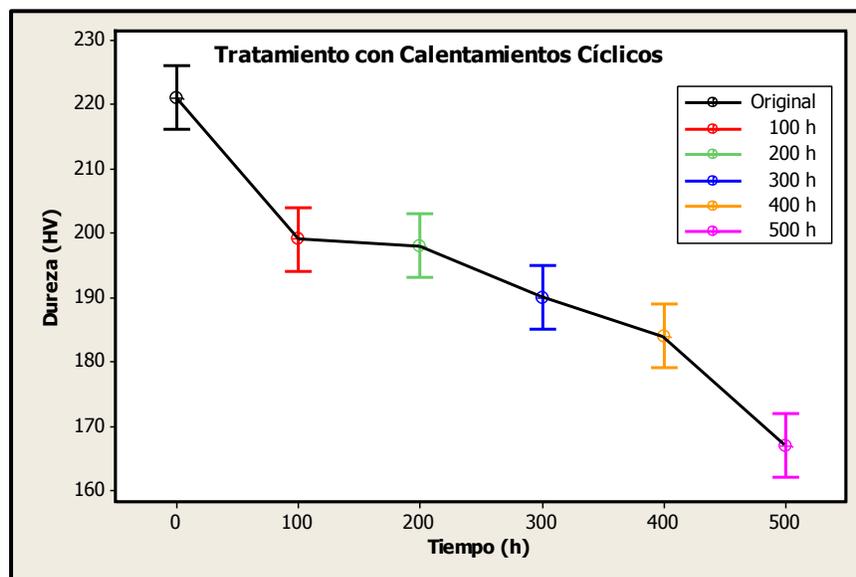
**Figura 29.** Dureza Vickers vs. Tiempo (h) del tratamiento isotérmico cíclico.

Hay una disminución de la dureza conforme aumenta el tiempo de envejecido. Esta se hace evidente a partir de las 10 h y en las etapas finales se mantiene constante alrededor de los 190 HV, por encima de las 100 h y hasta las 300 h de envejecido a ciclos. Es importante destacar que los valores de dureza finales, 180 HV, a 300 ciclos de tratamiento son muy similares a los del envejecido continuo pero con 1000 h de envejecido continuo.

En la tabla 21 se muestran los valores de microdureza Vickers obtenidos para el tratamiento con sobrecalentamientos isotérmicos, y en la figura 30 se presenta la gráfica de dureza con respecto al tiempo para 100, 200, 250, 300, 400 y 500 h de envejecido.

**Tabla 21.** Mediciones de microdureza Vickers de la muestra con tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos

Prueba Muestra	1	2	3	4	5	Promedio
Inicial	231	231	216	218	209	221
100 h	194	193	190	199	202	199
200 h	193	198	184	206	191	198
250 h	194	197	188	201	173	194
300 h	192	173	188	183	191	190
400 h	182	177	179	180	181	184
500 h	174	145	176	167	162	167



**Figura 30.** Dureza Vickers vs. Tiempo (h) del tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos.

---

---

En la gráfica se observa que el valor máximo se obtuvo en la muestra en condiciones iniciales y es de 220 HV. Sin embargo, la disminución de la dureza no es tan rápida hasta las 300 h de tratamiento. A diferencia de los dos envejecidos previos, la dureza no se mantiene constante, sigue disminuyendo hasta los 167 HV a las 500 h de tratamiento.

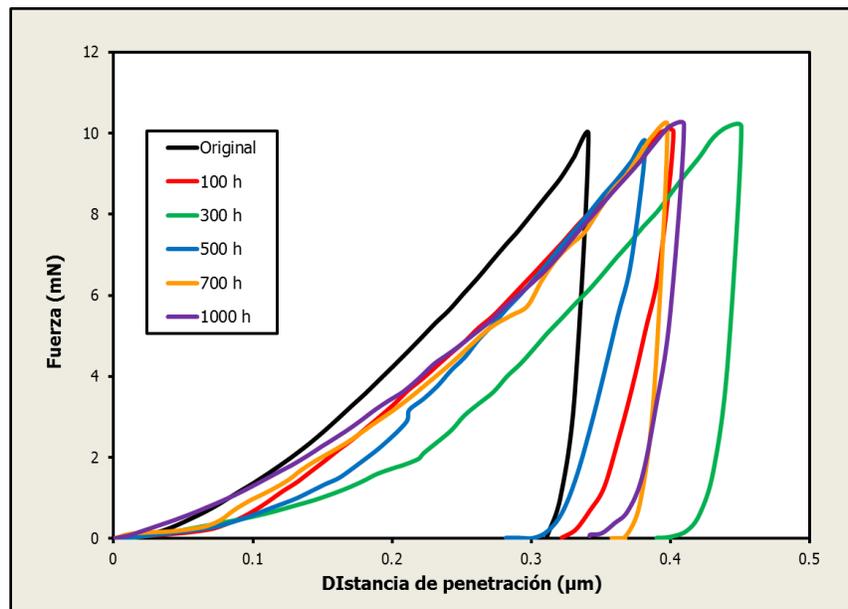
### 3.6.3 Pruebas de Nanoidentación

De las pruebas de nanoidentación carga-descarga se obtienen gráficas de fuerza vs. distancia de penetración, como las de las figuras 32, 33 y 34, en donde el área bajo la curva nos indica la ductilidad del material y entre mayor sea ésta, el material es más tenaz. Además la prueba arroja otros datos de importancia en cuanto a las propiedades del material como el módulo de Young, energía máxima de tensión, entre otras.

La carga utilizada para esta prueba se estableció en 10 mN ya que en base al artículo de Jang [44] se estableció que para que el área del material que interactúa con el indentador es representativa a una carga máxima de 10 mN y menores para caracterizar los microconstituyentes de importancia: los carburos. En el artículo antes citado, se dice que el endurecimiento de la fase se presenta como un desplazamiento a menor profundidad de penetración; el desplazamiento hacia el sentido contrario representa un “ablandamiento” de la fase analizada.

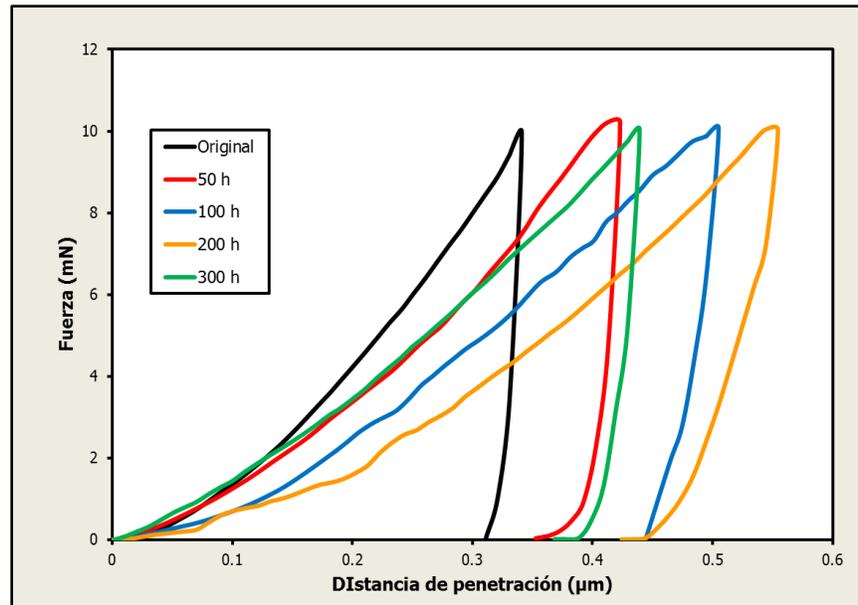
La gráfica de la figura 31 corresponde al envejecido isotérmico continuo, observamos que el área aumenta conforme se incrementan los tiempos de tratamiento, debido al tamaño de los carburos en comparación del tamaño del indentador resultó difícil el medir la dureza

de únicamente los precipitados y más aún en este envejecido donde los carburos no engrosaron tanto como en los otros tratamientos. En esta gráfica se observa que aunque el material disminuye su dureza, la tenacidad aumenta y la penetración máxima alcanzada está en los  $0.4 \mu\text{m}$ .



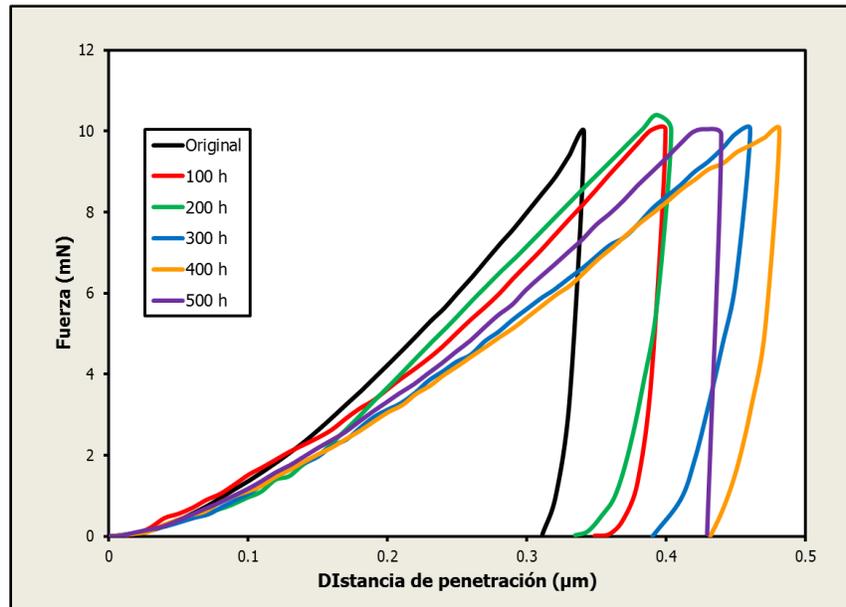
**Figura 31.** Gráfica de Fuerza (mN) vs. Penetración ( $\mu\text{m}$ ) para el tratamiento isotérmico continuo.

La gráfica de la figura 32 corresponde al envejecido isotérmico cíclico. Se observa que se sigue el mismo comportamiento de aumento en la tenacidad mostrado en el envejecido continuo. Los cambios en la penetración máxima no cambian mucho, pero si es evidente el aumento en el área bajo la curva para la muestra de 200 h en comparación con la muestra inicial. En esta gráfica se observa que aunque el material disminuye su dureza, la tenacidad aumenta.



**Figura 32.** Gráfica de Fuerza (mN) vs. Penetración ( $\mu\text{m}$ ) para el tratamiento isotérmico cíclico.

Finalmente, la gráfica de la figura 33 corresponde al envejecido con sobrecalentamientos cíclicos a 700 °C. En esta gráfica el comportamiento de las curvas es un desplazamiento hacia la derecha conforme aumentan los tiempos de envejecido hasta las 400 h para después presentar una ligera disminución. Este aumento generalizado en el área se relaciona con la figura 23 en donde también hay un aumento en el tamaño de los carburos. La penetración del indentador con una fuerza máxima de 10 mN en la prueba carga-descarga dio un valor inicial de alrededor de apenas 3  $\mu\text{m}$  y para las muestras con 400-500 h alcanzó los 5  $\mu\text{m}$ .



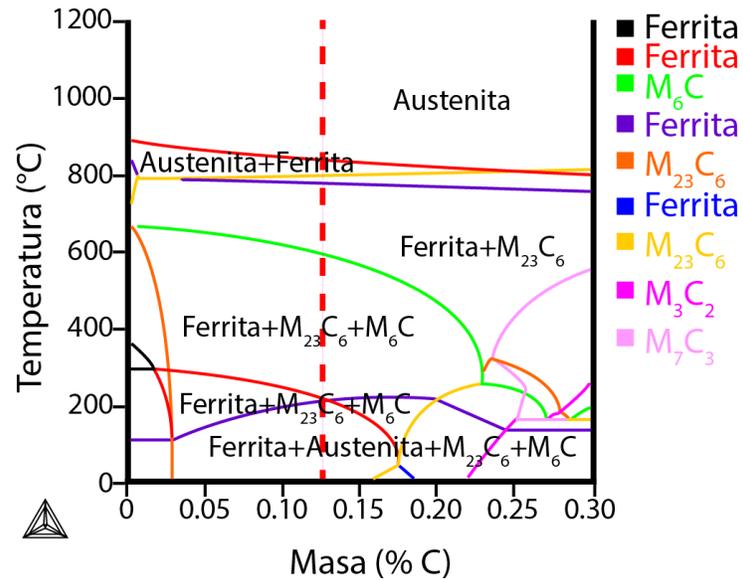
**Figura 33.** Gráfica de Fuerza (mN) vs. Penetración (μm) para el tratamiento con sobrecalentamientos cíclicos.

### 3.7 Diagrama pseudobinario del acero 2.25Cr-1Mo

Mediante el uso del software Thermo-Calc se calculó el diagrama de fases pseudobinario a 550°C del acero 2.25Cr-1Mo.

El diagrama pseudobinario ayudó a conocer las fases de equilibrio a la temperatura de envejecido; 550 °C. El diagrama calculado se presenta en la figura 34 y se observa que las fases de equilibrio esperadas son:

- Ferrita
- Carburos  $M_{23}C_6$
- Carburos  $M_6C$



**Figura 34.** Diagrama pseudobinario C (%peso) vs. Temperatura (°C) del acero 2.25Cr-1Mo.

Thermo-Calc también proporcionó la composición química esperada para las fases presentes en el diagrama. Por interés de esta tesis, se presentan en la tabla 22 las composiciones químicas calculadas para las fases presentes a 550°C.

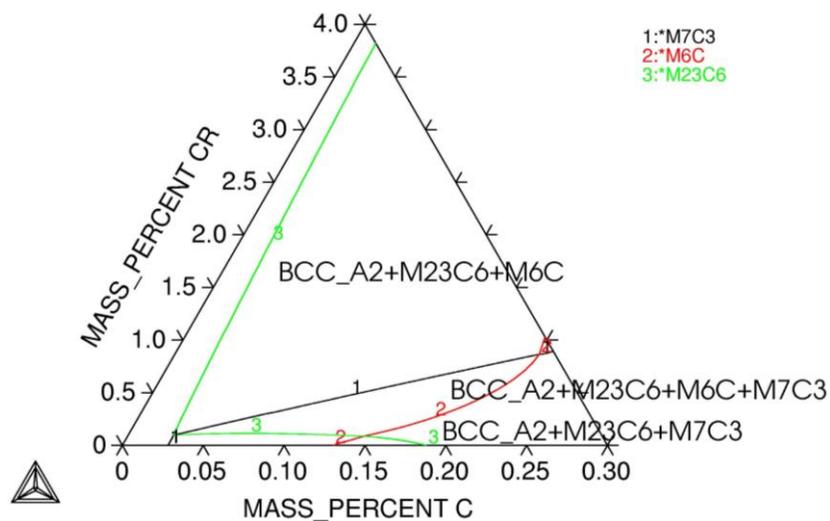
**Tabla 22.** Composiciones químicas (fracción masa) calculadas por Thermo-Calc para las fases presentes a 550 °C por el diagrama pseudobinario

Elemento / Fase	Fe	C	Cr	Mo	Mn	Si
Ferrita	9.8013E-01	2.8505E-08	1.1118E-02	2.1986E-03	5.2847E-03	7.1955E-04
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	2.0083E-01	5.0852E-02	5.4571E-01	1.9919E-01	3.2589E-03	-
M <sub>6</sub> C	2.3270E-01	2.4167E-02	1.8153E-02	7.2497E-01	-	-

Se observa que la ferrita es rica en Fe, Ni y Cr, los carburos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> y M<sub>6</sub>C son ricos en Cr y C principalmente, en estas fases los contenidos de Mn y Si son muy bajas y no son incluidas por el software.

### 3.8 Diagramas pseudoternarios del acero 2.25Cr-1Mo

Los diagramas pseudoternarios permiten visualizar mejor las fases presentes a las temperaturas de estudio, así como el efecto que tiene la variación de dos elementos en la formación de distintas fases. Thermo-Calc también desplegó la composición química esperada para las fases. La figura 35 es el diagrama pseudoternario a 550°C donde se grafican los elementos Cr y Ni, por ser los principales elementos participantes en la formación de carburos.



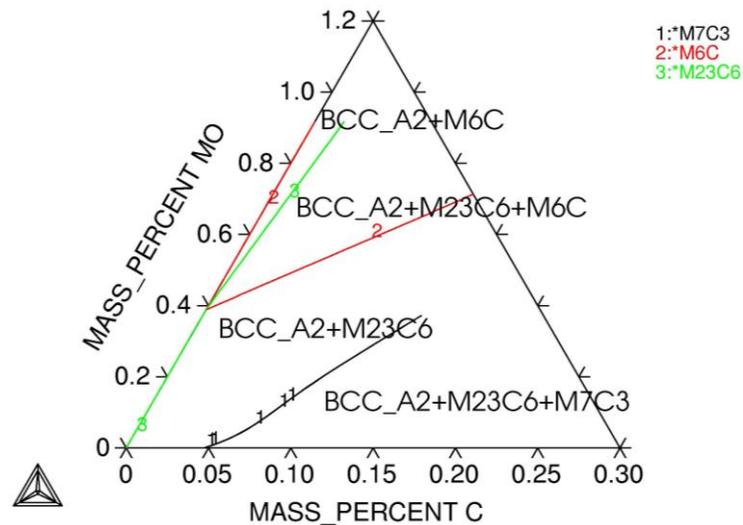
**Figura 35.** Diagrama pseudoternario Cr-C a 550°C del acero 2.25Cr-1Mo.

En la figura 35 se muestra la región correspondiente a la composición Cr-C del acero 2.25Cr-1Mo. Para esa composición se observa que existirán tres fases: ferrita, carburos  $M_{23}C_6$  y  $M_6C$ . La composición química de las fases esperadas se muestra en la tabla 23, donde se observa que existe una buena concordancia con los resultados observados en la tabla 22 del diagrama pseudobinario.

**Tabla 23.** Composición química (fracción masa) esperada calculada por Thermo-Calc para las fases presentes a 550°C por el diagrama pseudoternario Cr-C

Elemento / Fase	Fe	C	Cr	Mo	Mn	Si
Ferrita	9.8029E-01	5.1296E-08	1.0828E-02	2.3429E-03	5.2777E-03	7.1854E-04
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	2.1806E-01	5.0805E-02	5.2914E-01	1.9834E-01	3.4817E-03	-
M <sub>6</sub> C	2.3478E-01	2.4210E-02	1.8871E-02	7.2212E-01	-	-

En la figura 36 se muestra la región correspondiente a la composición Mo-C del acero 2.25Cr-1Mo. Para esa composición se observa que existirán tres fases: ferrita, carburos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> y M<sub>6</sub>C. La composición química de las fases esperadas se muestra en la tabla 24, y hay una excelente concordancia con los resultados del diagrama pseudobinario.



**Figura 36.** Diagrama pseudoternario Mo-C a 550°C del acero 2.25Cr-1Mo.

**Tabla 24.** Composición química (fracción masa) esperada calculada por Thermo-Calc para las fases presentes a 550°C por el diagrama pseudoternario Mo-C

Elemento / Fase	Fe	C	Cr	Mo	Mn	Si
Ferrita	9.7917E-01	4.2538E-08	1.1809E-02	2.4722E-03	5.2819E-03	7.1873E-04
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	2.0723E-01	5.0840E-02	5.3983E-01	1.9867E-01	3.2678E-03	-
M <sub>6</sub> C	2.3431E-01	2.4213E-02	1.9467E-02	7.2200E-01	-	-

---

---

## IV. Análisis de Resultados

En este capítulo de la tesis se analizan los resultados obtenidos y se explica el comportamiento del acero 2.25Cr-1Mo después de los envejecidos propuestos en la metodología experimental. Además, se comparan los resultados experimentales con los datos obtenidos en la simulación de Thermo-Calc.

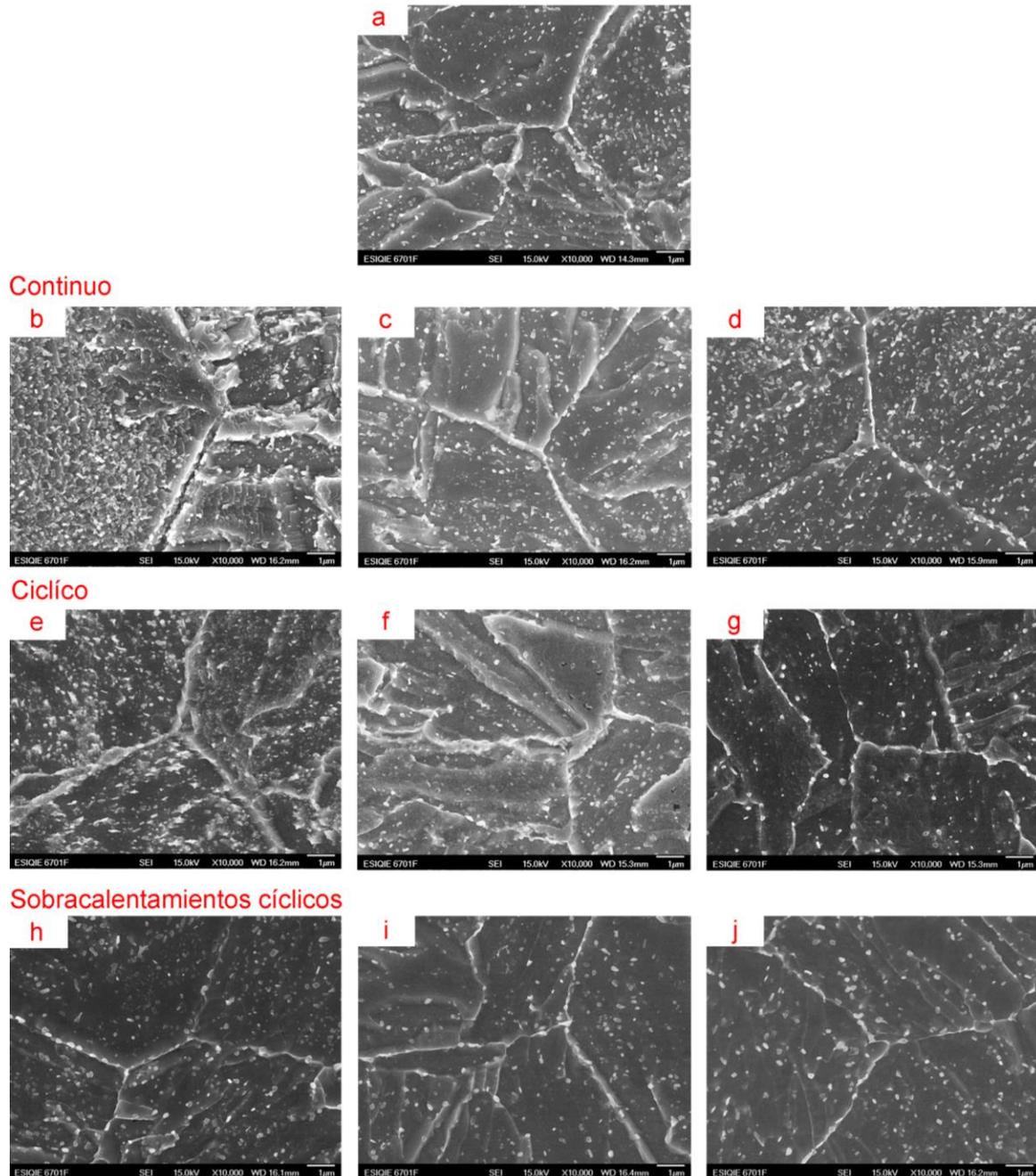
### 4.1 Comparación de la microestructura del tratamiento isotérmico continuo, cíclico y con sobrecalentamientos cíclicos

De acuerdo al título de este trabajo de tesis, se hizo una comparación de la microestructura obtenida después de los tratamientos de envejecido: isotérmico continuo, isotérmico cíclico y con sobrecalentamientos cíclicos.

En la figura 37 b) - j) se presentan una selección de microestructuras a tres diferentes tiempos de los tres tratamiento de envejecido y se comparan con la microestructura inicial, figura 37-a). El acero 2.25Cr-1Mo en su condición inicial, presenta una microestructura de ferrita-bainita característica de los aceros de baja aleación en estado de normalizado y revenido. Esta microestructura consiste en la matriz ferrítica con carburos finos abundantes distribuidos homogéneamente. En el tratamiento continuo a 100 horas de envejecido continuo, figura 37-b), no se tiene un gran cambio en el tamaño y distribución de los precipitados, mientras que para las mismas 100 horas de envejecido cíclico se tiene un incremento en el tamaño de los precipitados al igual que en la microestructura del envejecido con sobrecalentamientos cíclicos.

Conforme aumenta el tiempo del envejecido continuo el cambio en forma y tamaño de precipitados se lleva a cabo de forma lenta si lo comparamos con el tiempo de 200 horas

en el envejecido cíclico, en dónde los precipitados son de mayor tamaño aunque hay menor cantidad.



**Figura 37.** Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo obtenidas por MEB-AR a 10,000X a) original, b) 100 h continuo, c) 500 h continuo, d) 1000 h continuo e) 100 h cíclico, f) 200 h cíclico y g) 300 h cíclico, h) 100 h con sobrecalentamientos i) 300 h con sobrecalentamientos j) 500 h con sobrecalentamientos

En la muestra con 1000 horas de envejecido continuo, figura 37-d), se observan precipitados de mayor tamaño tanto sobre el límite de grano como dentro del mismo. No hay una tendencia clara del engrosamiento.

En el envejecido cíclico a 300 horas, figura 37-g), la densidad de precipitados es mucho menor y el tamaño de los mismos es mayor. Para ambos tratamientos la bainita desaparece, y se tiene un aumento en el tamaño de grano ferrítico. La cinética de precipitación de los carburos es más rápida en el tratamiento cíclico que en el continuo, se observaron carburos de gran tamaño en los límites de grano. Esto se atribuye al cambio de la sobresaturación en cada ciclo de envejecido, lo que cambia la fuerza motriz para la precipitación constantemente.

Los cambios más drásticos en comparación al material en condiciones iniciales se aprecian en las muestras de envejecido con sobrecalentamientos cíclicos. Aquí se observan carburos de mucho mayor tamaño tanto dentro de los granos ferríticos y más aún en los límites. Esto se observa en la muestra de 500 h de envejecido con sobrecalentamiento, figura 37-j), en donde la disminución en cantidad de los precipitados presentes a 10000X es clara desde las primeras etapas. Este comportamiento se atribuye a una disolución rápida de los carburos más inestables a la temperatura de 700 °C [45].

Cuando el acero se expone a altas temperaturas, la difusión de los elementos presentes en la aleación facilita el enriquecimiento de Cr en la matriz y la difusión del C. Esto se produce mediante la disolución de los carburos por efecto de la difusión del C y la precipitación en la matriz por el enriquecimiento de Cr causado por la difusión del carbono [46].

Con base a los resultados presentados en la figura 37, se observa que a partir de 100 h de envejecido cíclico la matriz presentó engrosamiento de los precipitados.

En las muestras de envejecido con sobrecalentamientos, el engrosamiento de los precipitados se presentó con mayor velocidad ya que se observan zonas sin precipitados de mayor área que en el envejecido cíclico. En la figura 37-b) se observa que a partir de 100 h hasta 300 h, la morfología de los precipitados presentó formas regulares de esferas y cubos. En las muestras envejecidas por más tiempo, figura 37-d) se observó que predominaba la morfología de placas y que los cubos habían desaparecido. En el envejecido cíclico se detectó que las principales morfologías eran las de esferas y cubos, mismos que se disolvieron en los tiempos finales, figura 37-g), para formar esferas y placas de mayor tamaño.

Las muestras envejecidas con sobrecalentamientos a 700°C presentaron carburos con morfología de placas desde las 300 h y se apreciaron mejor en las muestras con 500 h de envejecido, en dónde hay zonas sin precipitados de mayor área en el centro de los granos.

Además de los cambios previamente comentados, también se determinó el tamaño del grano ferrítico durante los diferentes tratamientos térmicos.

Con las imágenes de la figura 15, 16 y 17 se realizaron las mediciones de acuerdo al procedimiento indicado en la norma ASTM-E1382-97 (Reprobada 2010) para determinación de tamaño de grano usando análisis automático y semiautomático de imágenes. Específicamente se utilizó el método de intercepción lineal, en el software “Microstructural Image Processing (MIP4)”. Al final del análisis se observó un aumento mínimo pero progresivo en el tamaño de grano ferrítico. Los resultados se presentan en la tabla 25.

**Tabla 25.** Tamaño de grano en el acero 2.25Cr-1Mo con envejecido isotérmicos Continuo, cíclico y con sobrecalentamientos cíclicos

	Muestra	Tamaño de grano (ASTM)
	<b>Material nuevo</b>	6.756
<b>Continuo</b>	<b>100 horas</b>	6.663
	<b>300 horas</b>	6.536
	<b>500 horas</b>	6.289
	<b>1000 horas</b>	6.023
<b>Cíclico</b>	<b>50 horas</b>	6.523
	<b>100 horas</b>	6.413
	<b>200 horas</b>	5.836
	<b>300 horas</b>	5.123
<b>Sobrecalentamientos</b>	<b>100 horas</b>	6.423
	<b>200 horas</b>	6.187
	<b>400 horas</b>	5.453
	<b>500 horas</b>	5.414

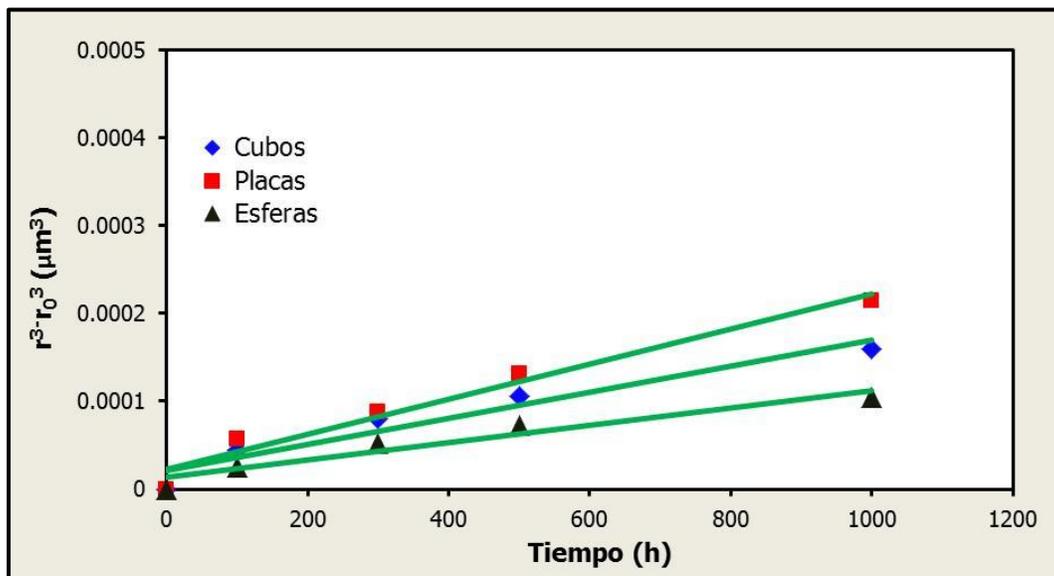
Este aumento, que representa 10.84% está relacionado con la disminución general en la dureza ya que cuanto más fino sea el tamaño de grano más duro es el material.

## 4.2 Engrosamiento de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo

La microestructura de una aleación es inestable si la energía libre total no es mínima, Cuando existe una alta densidad de precipitados pequeños, estos tienden a engrosar, como se observó en los tres envejecidos, figuras 21, 22 y 23.

En las imágenes obtenidas en el MEB-AR se midió el tamaño de los precipitados mediante el software Image J y se utilizó la teoría Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) [17] para comprender el proceso de engrosamiento a través del tiempo de envejecido.

Para corroborar el engrosamiento de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo se determinó el área de los precipitados con tres morfologías diferentes previamente reportadas en literatura, y así se obtuvo un radio equivalente para aplicar la ecuación (2) tanto para el tratamiento isotérmico continuo, cíclico y con sobrecalentamientos cíclicos. Los resultados se presentan en la figuras 38, 39 y 40, respectivamente.



**Figura 38.** Gráfica de  $r^3 - r_0^3$  vs. t para los precipitados placa, esfera y cubo presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico continuo.

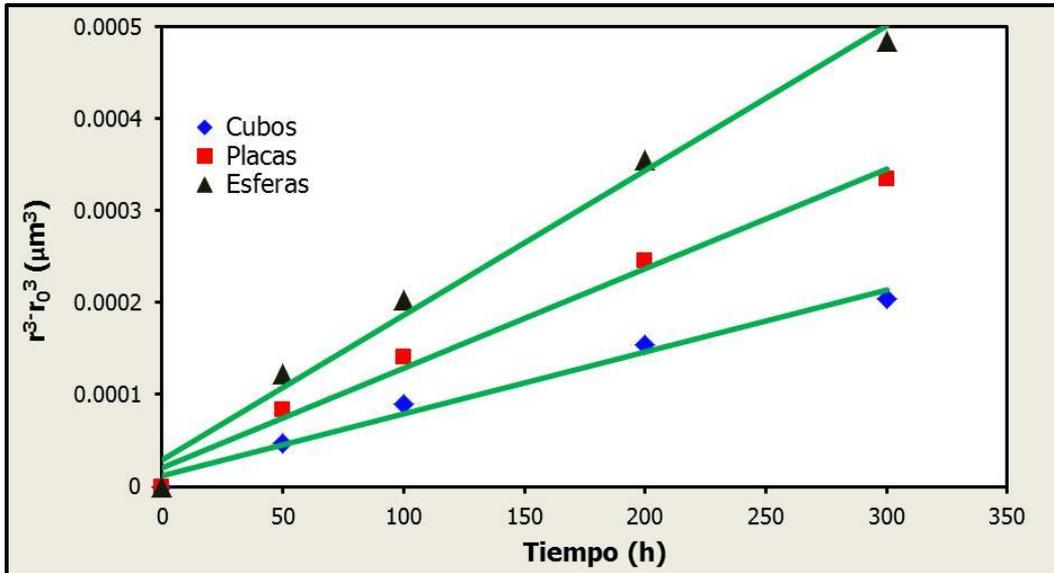


Figura 39. Gráfica de  $r^3 - r_0^3$  vs. t para los precipitados placa, esfera y cubo presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico cíclico.

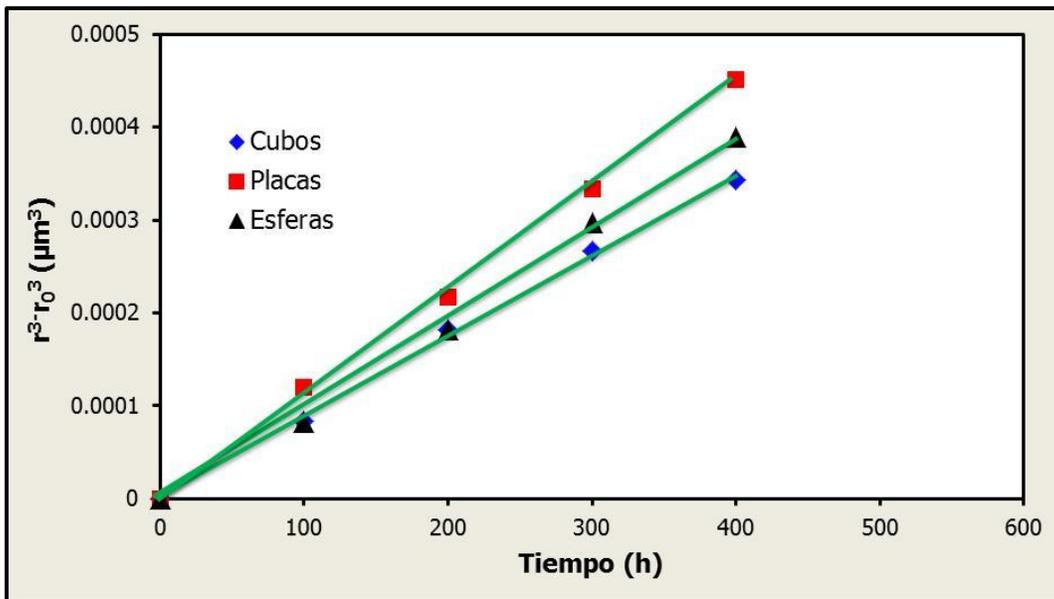


Figura 40. Gráfica de  $r^3 - r_0^3$  vs. t para los precipitados placa, esfera y cubo presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido con sobrecalentamientos cíclicos.

En el tratamiento isotérmico continuo el tamaño máximo del  $r^3$  se alcanza en los carburos con forma de cubo y su tamaño de  $r^3$  es de  $0.000215 \mu\text{m}^3$ . En este envejecido se obtuvo el comportamiento menos lineal y esto se puede asociar a la gran cantidad de precipitados presentes lo que dificulta las mediciones y disminuye la exactitud.

Para el envejecido isotérmico cíclico tenemos el mismo tipo de gráficas, figura 39, sin embargo, se observa que el engrosamiento de precipitados en el cíclico es mayor que en el continuo ya que aquí se alcanzaron tamaños de  $r^3$  de  $0.000464 \mu\text{m}^3$  para el carburo con morfología de esfera y  $0.000314 \mu\text{m}^3$  para el carburo con morfología de cubo.

En las gráficas correspondientes al envejecido con sobrecalentamientos, figura 40, se observa el comportamiento más lineal que en los envejecidos anteriores debido a que hubo menos precipitados pero de mayor tamaño y por eso la medición pudo ser más exacta, la velocidad de crecimiento es consistente en los tres tipos de precipitados y el tamaño máximo de  $r^3$  osciló entre los  $0.00035$  y los  $0.0005 \mu\text{m}^3$ .

En las figuras 38, 39 y 40 el comportamiento de las gráficas se ajusta a una línea recta, y de acuerdo a la teoría LSW, el engrosamiento es controlado por difusión. El engrosamiento produce una degradación de las propiedades mecánicas del acero, como la dureza, por ejemplo [47].

Se observa que hay un cambio en el tamaño de partículas y esto es debido a las diferencias en el tiempo de nucleación y la velocidad de crecimiento. La teoría indica que si existen dos precipitados adyacentes con diámetros diferentes, debido al efecto Gibbs-Thomson, la concentración del soluto en la matriz adyacente a la partícula aumenta conforme el radio de curvatura disminuye.

Un gradiente de concentración en la matriz causa que el soluto difunda en la dirección de las partículas pequeñas a las más grandes, de tal forma de que las partículas pequeñas desaparecen y las grandes engrosan [48]. En la figura 37 se observó que la precipitación en el envejecido continuo es homogénea, mientras que en el envejecido cíclico y con sobrecalentamientos se da preferentemente en las zonas del límite de grano.

#### 4.2.1 Microanálisis químico de la matriz y carburos

El microanálisis puntual realizado por EDS tanto para los precipitados como a la matriz comprobó las fases de los carburos con forma de cubos, placa y esferas en la matriz ferrítica de acuerdo a lo reportado en la literatura.

La figura 41 es la gráfica del porcentaje en peso de los elementos cromo, molibdeno y manganeso obtenidos del microanálisis químico por MEB-AR de la matriz para los tres tipos de envejecido, y la tabla 26 resume el comportamiento de los elementos en los tres tipos de envejecidos.

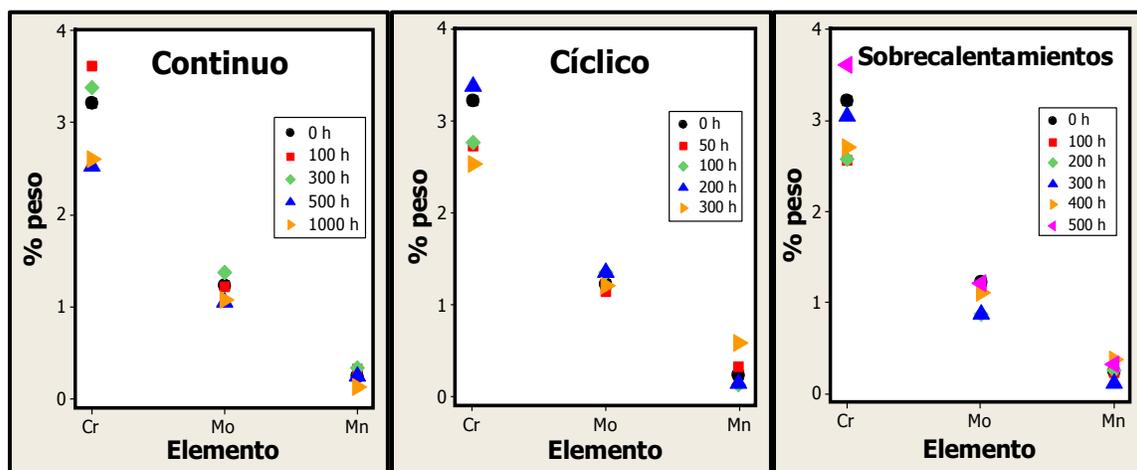


Figura 41. Gráficas de % peso de la composición química en la matriz del envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.

**Tabla 26.** Comportamiento de los elementos en la matriz para el envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.

<b>Matriz</b>	<b>Continuo</b>	<b>Cíclico</b>	<b>Sobrecalentamientos</b>
Cr	Disminuye	Disminuye	Aumenta
Mo	Disminuye	Constante	Constante
Mn	Constante	Aumenta	Constante

Para el tratamiento isotérmico continuo, observamos que el contenido de Cr aumenta ligeramente para después disminuir, mientras que el Mo y Mn se mantienen constantes conforme pasa el tiempo. Para el tratamiento isotérmico cíclico no hay una tendencia clara en la matriz, lo que se atribuye al cambio en la sobresaturación por los calentamientos y enfriamientos cíclicos. En el caso del envejecido con sobrecalentamientos cíclicos no observamos cambios en el Mo y Mn; sin embargo, en el Cr hay un incremento intermitente. El aumento en la temperatura favorece la difusión de átomos, en este caso la matriz sufre un contante cambio en la sobresaturación a cada tiempo.

En la figura 42 se presentan los cambios en por ciento peso de los elementos Cr, Mo y Mn en el tratamiento isotérmico continuo, cíclico y con sobrecalentamientos en los precipitados con forma de esferas, y la tabla 27 resume el comportamiento de los elementos en los tres tipos de envejecidos.

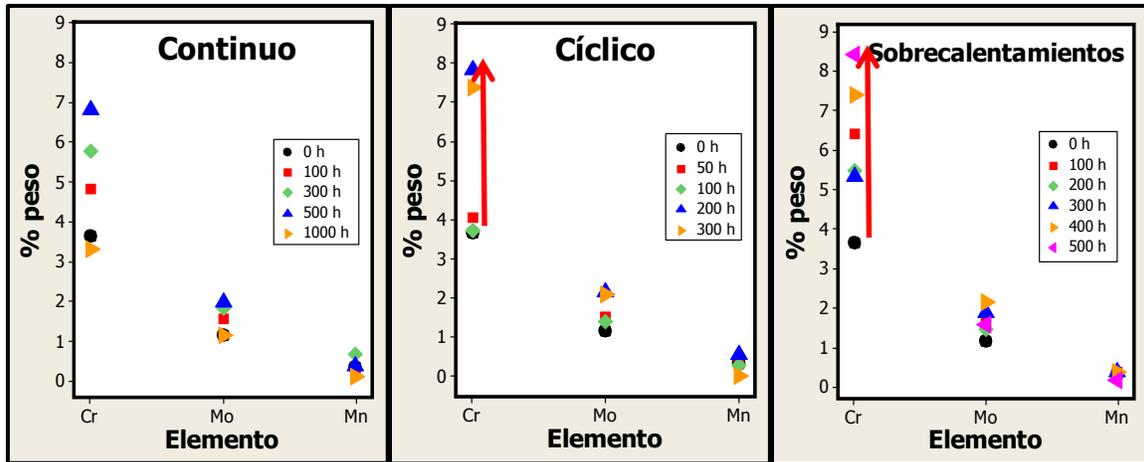


Figura 42. Gráficas de % peso de la composición química en los carburos con forma de esfera del envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.

Tabla 27. Comportamiento de los elementos en los carburos con forma de esfera para el envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.

Carburos forma de Esferas	Continuo	Cíclico	Sobrecalentamientos
Cr	Aumenta luego Disminuye	Aumenta	Aumenta
Mo	Constante	Aumenta	Aumenta
Mn	Constante	Disminuye	Constante

Para el tratamiento isotérmico continuo, se observó que el contenido de Cr aumenta hasta las 500 h para después disminuir, mientras que el Mo disminuye y el Mn se mantienen constantes. Estos son los carburos que menos engrosaron al incrementar el tiempo de envejecido. Este tipo de morfología está asociada con carburos del tipo  $M_7C_3$  para tiempos cortos y  $M_6C$  [49] para tiempos de 1000 h en adelante cuando su tamaño se incrementa considerablemente.

En el envejecido cíclico, observamos que el contenido de Cr aumenta al igual que el Mo y el Mn disminuye. Esto significa que las disminuciones de cromo en la matriz se ven

reflejadas en los carburos con forma de esferas. El aumento de cromo llega a más del 7% al final del envejecido. Por tal motivo puede deducirse la formación de carburos del tipo  $M_{23}C_6$  a pesar de que el tiempo es menor que en envejecido continuo. Parece que los ciclos de envejecido acelera la formación de carburos de este tipo.

En el caso del envejecido con sobrecalentamientos cíclicos se observa un incremento en el cromo y molibdeno, sobre todo en el cromo en donde las concentraciones son las mayores de los tres tipos de envejecido y llegan alrededor de 8.5%.

El aumento en la temperatura favorece la difusión este elemento, y provoca una disminución en los otros carburos, que se disuelven, siguiendo la secuencia de precipitación prevista.

Como se mencionó anteriormente, los precipitados cuyo principal elemento es cromo están asociados con carburos del tipo  $M_{23}C_6$ , si se relaciona con los tamaños medidos para los tiempos más largos de este tipo de envejecido, podemos confirmar la presencia de estos carburos, aunque en este caso de manera más rápida debido a las condiciones de sobrecalentamientos a 700 °C.

En la figura 43 se presentan los cambios en porcentaje peso de los elementos Cr, Mo y Mn en el tratamiento isotérmico cíclico en los precipitados con forma de placa, y la tabla 28 resume el comportamiento de los elementos en los tres tipos de envejecidos.

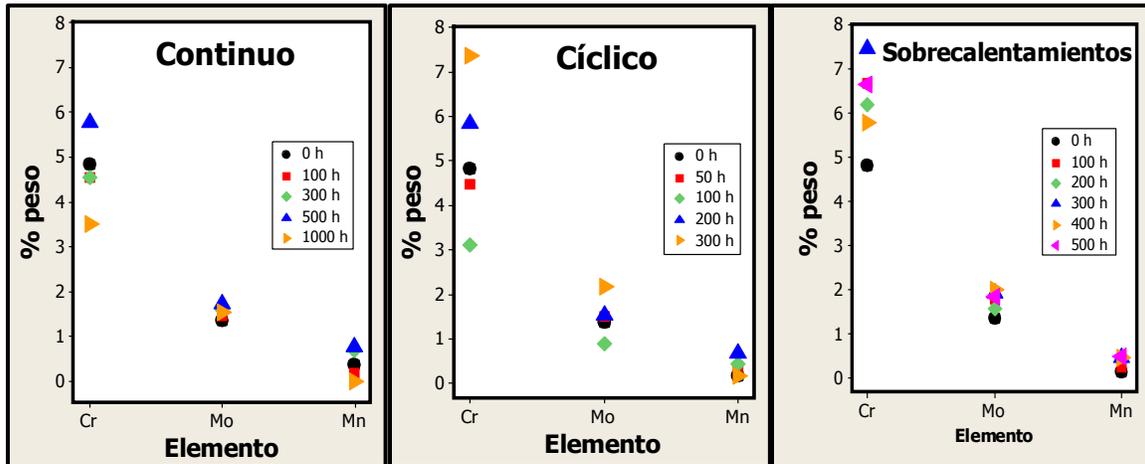


Figura 43. Gráficas de % peso de la composición química en los carburos con forma de placa del envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.

Tabla 28. Comportamiento de los elementos en los carburos con forma de placa para el envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.

Carburos forma de Placas	Continuo	Cíclico	Sobrecalentamientos
Cr	Aumenta luego Disminuye	Aumenta	Aumenta
Mo	Constante	Aumenta	Aumenta
Mn	Disminuye	Aumenta	Constante

En el tratamiento isotérmico continuo observamos que el contenido de Cr aumentó hasta las 500 h y posteriormente disminuyó, mientras que el Mo se mantiene constante y el Mn disminuyó. Los carburos de este tipo tuvieron el mayor crecimiento en este envejecido. Este tipo de morfología está asociada con carburos del tipo  $M_{23}C_6$  para tiempos de 1000 h y mayores [50]. En este caso se observó su presencia en los límites de grano.

En el envejecido cíclico se observa que los tres elementos analizados aumentaron su concentración aunque el de mayor incremento fue el Cr. Esto sugiere que las disminuciones en la matriz se ven reflejadas en los carburos con forma de placas. El aumento de cromo, llega a más del 7% para las 300 h de envejecido. Por tal motivo se puede inferir la formación de carburos ricos en cromo del tipo  $M_{23}C_6$ , más aún cuando estos se observaron en los límites de grano de las muestras con mayor tiempo de envejecido.

En el caso del envejecido con sobrecalentamientos cíclicos se observan ligeros incrementos en el Cr y Mo mientras que el Mn se mantiene constante. El aumento en la temperatura favorece la difusión y provoca una disminución de estos elementos en los otros carburos y matriz, siguiendo el orden de la secuencia de precipitación presentada.

Como se mencionó anteriormente, los precipitados cuyo principal elemento es cromo están asociados con carburos del tipo  $M_{23}C_6$ , si relacionamos esto con el tamaño observado en los tiempos más largos de envejecido, tabla 11, podemos confirmar su presencia ya que coincide con lo reportado con anterioridad [33-36].

Se observó que hay formación en los límites de grano, figura 24. A pesar de que tuvieron un gran crecimiento, la cantidad de carburos observada fue mucho menor.

En la figura 44 se presentan los cambios en por ciento peso de los elementos Cr, Mo y Mn en el tratamiento isotérmico cíclico en los precipitados con forma de: cubo. y la tabla 29 resume el comportamiento de los elementos en los tres tipos de envejecidos.

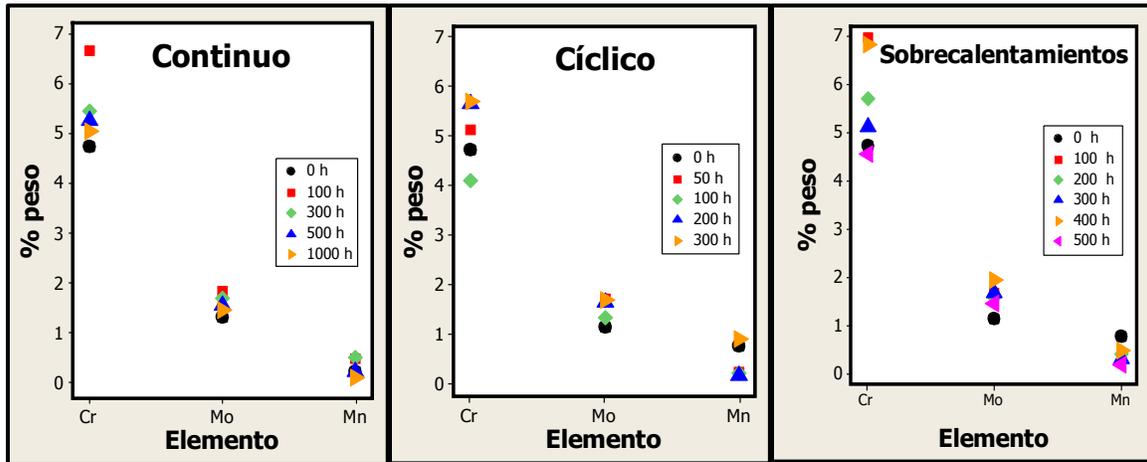


Figura 44. Gráficas de % peso de la composición química en los carburos con forma de cubo del envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.

Tabla 29. Comportamiento de los elementos en los carburos con forma de cubo para el envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.

Carburos forma de Cubo	Continuo	Cíclico	Sobrecalentamientos
Cr	Aumenta poco	Aumenta	Disminuye
Mo	Constante	Aumenta poco	Disminuye
Mn	Constante	Aumenta	Disminuye

Para el envejecido isotérmico continuo hay un ligero aumento del contenido de Cr aumenta mientras que el Mo y Mn se mantienen constantes. Los carburos con esta morfología se asocian con carburos del tipo  $M_3C$  y  $M_2C$  para tiempos cortos de envejecido [42]. A pesar de que son los carburos que más ayudan a mejorar las propiedades mecánicas, ya que son pequeños, se disuelven para formar los carburos de equilibrio pues son inestables energéticamente.

En el envejecido cíclico, observamos que los contenidos de Cr y Mn aumentan al igual el Mo aunque en menor medida. El incremento en el Cr fluctúa en tan solo una unidad de por ciento peso, el aumento es pequeño. Carburos del tipo  $M_3C$  y  $M_2C$  son los que están asociados con este tipo de morfologías. Este tipo de carburos no fueron de importancia en las microestructuras finales y cabe mencionar que pueden ser confundidos con los carburos de placa bajo si los aumentos a los que son observados no son suficientes.

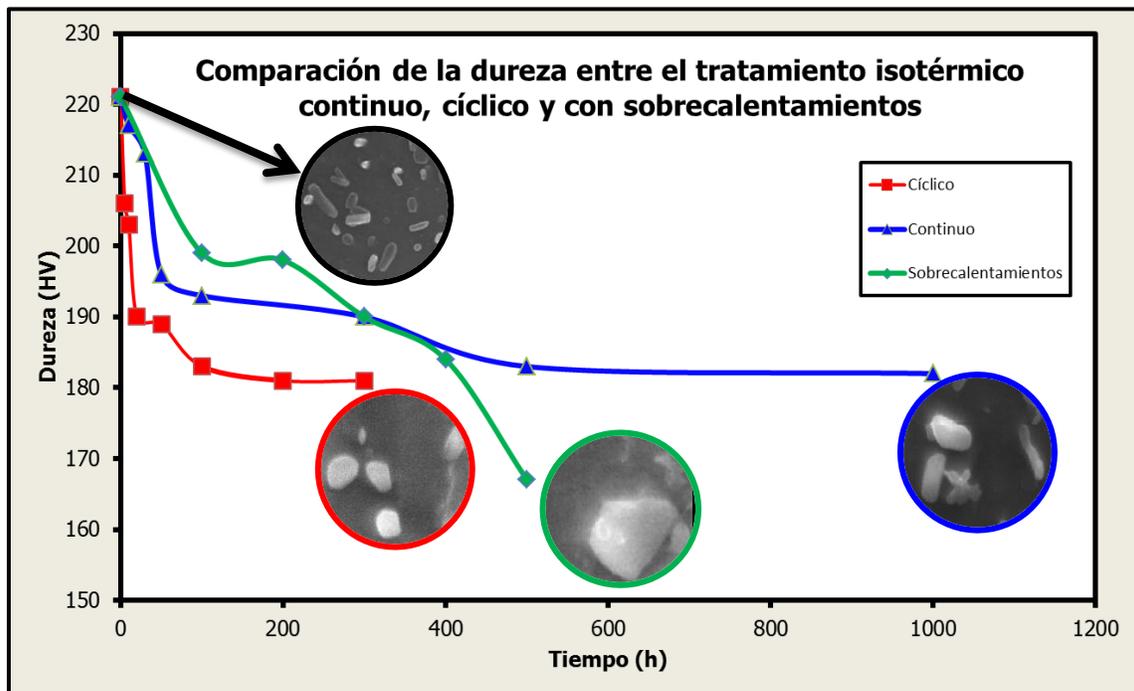
En el caso del envejecido con sobrecalentamientos cíclicos observamos disminuciones en los tres elementos analizados, tabla 14. El Cr inicia en 5 % y para las 500 h de envejecido disminuye a los 4.5 %, mientras que el Mo fluctúa entre el 2 y 1 %. Este tipo de precipitados son los que menos crecimiento tuvieron. Carburos de este tipo, cuyo principal elemento es molibdeno, están asociados con carburos del tipo  $M_2C$ , Los carburos de esta forma no fueron abundantes y su distribución fue heterogénea, los calentamientos a 700 °C parecen afectar la estabilidad de estos precipitados, haciéndolos desaparecer para formar otros, no son estable energéticamente y la simulación en Thermo-Calc tampoco los reporta como fases de equilibrio.

#### **4.3 Efecto de la precipitación sobre la dureza y tenacidad del acero 2.25Cr-1Mo**

Mediante las pruebas mecánicas realizadas, se observó que la dureza Rockwell B del material disminuyó rápidamente durante las 100 h para los tres tipos de envejecido: continuo, cíclico y con sobrecalentamientos. La disminución de la dureza en la escala B es discreta pero consistente en todos los casos. El efecto de dureza constante se asocia al

tamaño de los precipitados así como la naturaleza de la prueba que no es tan sensible a cambios locales en la microestructura.

Los cambios más notorios se dan en los resultados de microdureza Vickers y la prueba de nanoindentación. En la figura 45 se muestra la variación de la dureza Vickers con respecto al tiempo de envejecido en el envejecido isotérmico continuo, isotérmico cíclico y con sobrecalentamientos.



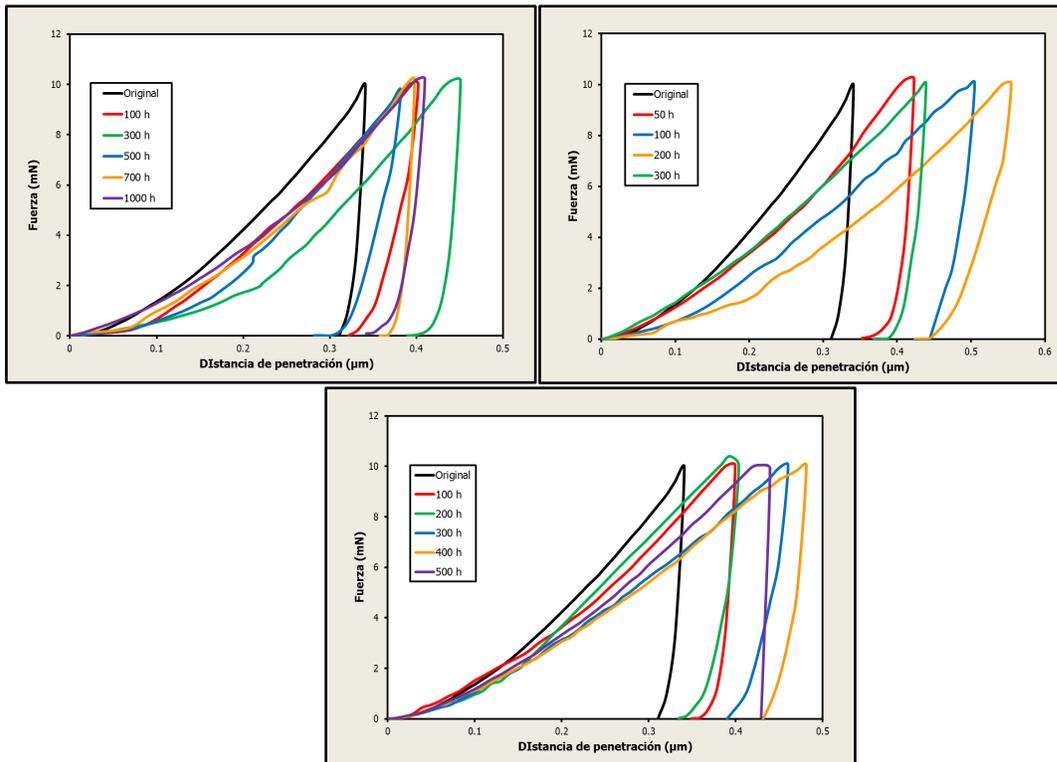
**Figura 45.** Gráfica comparativa de dureza (HV) vs. Tiempo para el tratamiento continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.

Se observa que la dureza disminuye hasta 180 HV en el envejecido continuo y cíclico, pero en el caso del envejecido con sobrecalentamientos la disminución llega hasta los 165 HV. Esto se atribuye a la cinética de engrosamiento de los carburos que es más rápida en este

tipo de envejecido debido a la alteración en la sobresaturación de la composición de soluto en la matriz. Al estar variando constantemente la temperatura de 550 °C a temperatura ambiente y sobrecalentamientos a 700 °C, se favoreció el proceso difusivo que provocó el engrosamiento y disolución prematura de los carburos más inestables.

La disminución en la dureza se debe al engrosamiento de los precipitados y su transformación a carburos de equilibrio y estables energéticamente pero de mayores tamaños. En el caso del envejecido con sobrecalentamientos, la dureza del material se comporta a la par del envejecido continuo hasta las 300 h y posteriormente decae drásticamente por el mayor engrosamiento de precipitados antes explicado.

Adicionalmente en la figura 45 se observan en círculos de color rojo, verde y azul, los carburos presentes en los tiempos finales de cada envejecido. Al relacionar los valores de microdureza Vickers obtenidos con las microestructuras, queda claro que la dureza depende fuertemente del tamaño de los carburos presentes. El valor de dureza menor se obtuvo en el carburo de mayor tamaño que se ubican principalmente cerca de los límites de grano con distribución heterogénea, en contraste, los valores más altos se obtuvieron en las condiciones iniciales donde los carburos son de menor tamaño y la distribución de estos es homogénea. La prueba de nanoindentación realizada con carga de 10 mN en los carburos y la matriz, permitió caracterizar con mayor precisión la zona de los precipitados y zonas sin precipitación en la matriz. En la figura 46 se presentan los resultados de manera conjunta para hacer comparaciones.



**Figura 46.** Gráficas de Fuerza (mN) vs. Penetración ( $\mu\text{m}$ ) para el tratamiento continuo, cíclico y con sobrecalentamientos.

Las muestras del envejecido isotérmico continuo presentan un aumento de tenacidad de forma progresiva hasta las 1000 h en donde parece estabilizarse. Las disminuciones en la dureza en escalas macro están relacionadas con el engrosamiento de los carburos, pero es en la prueba de nanoindentación es donde se comprueba realmente el aporte a las propiedades de los precipitados. En este caso, a pesar de que hay una disminución en la dureza se presenta un aumento en la tenacidad de forma proporcional.

En el caso del envejecido cíclico se observa un aumento considerable en la tenacidad del material hasta las 200 h de tratamiento térmico. Esto puede explicarse con el aumento del tamaño de los precipitados a cada tiempo, se observó que los precipitados de mayor tamaño están presentes en la muestra con mayor número de ciclos de envejecido.

Es importante mencionar que debido a la naturaleza de la prueba, las variaciones locales en la microestructura afectan de forma importante los resultados finales de dureza y en este envejecido la precipitación y engrosamiento se observó en regiones inter y transgranulares por lo que se tiene este tipo de comportamiento.

Finalmente, en el comportamiento de los resultados del envejecido con sobrecalentamientos cíclicos se observan comportamientos similares a los observados en el envejecido cíclico. A diferencia de los resultados de dureza Rockwell la disminución es más lenta pero constante. Al igual que en el envejecido cíclico hay un aumento en la tenacidad hasta las 400 h y para el tiempo de 500 hay una disminución, lo que se asocia a la heterogeneidad de la distribución de los precipitados, que se observaron inter y transgranularmente. También tamaño de los mismos, los carburos de mayor tamaño se observaron en este envejecido. Así como las condiciones de la prueba en donde una carga pequeña y el tamaño del indentador interactúan más fácilmente con zonas grandes de precipitados y esto se refleja en una mayor tenacidad

El aumento del área bajo la curva de las gráficas antes mencionado es un aumento en el módulo de Young en el material, en este caso los resultados se presentan en la tabla 30 para los tres tipos de envejecido.

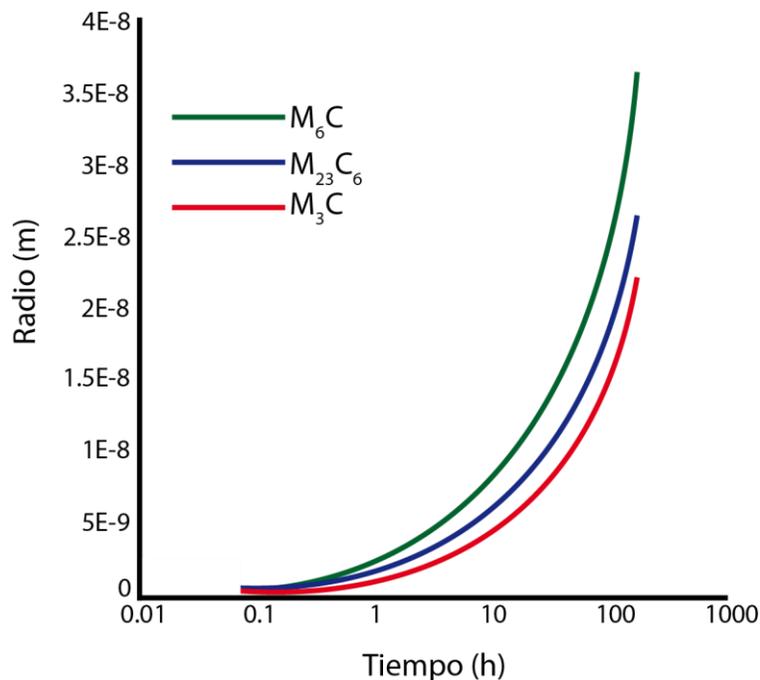
**Tabla 30.** Mediciones del módulo de elasticidad en la muestras con tratamiento con envejecido continuo, cíclico y con sobrecalentamientos

	Muestra	Modulo de elasticidad (GPa)
	<b>Material nuevo</b>	133.9
<b>Continuo</b>	<b>100 horas</b>	154.8
	<b>300 horas</b>	160.2
	<b>500 horas</b>	199.8
	<b>1000 horas</b>	295.7
	<b>50 horas</b>	89.72
<b>Cíclico</b>	<b>100 horas</b>	153.6
	<b>200 horas</b>	110.3
	<b>300 horas</b>	241.8
	<b>100 horas</b>	130.1
<b>Sobrecalentamientos</b>	<b>200 horas</b>	155.7
	<b>400 horas</b>	188.6
	<b>500 horas</b>	197.8

#### 4.4 Diagramas fracción-volumen de la precipitación en el acero 2.25Cr-1Mo obtenidos por PRISMA

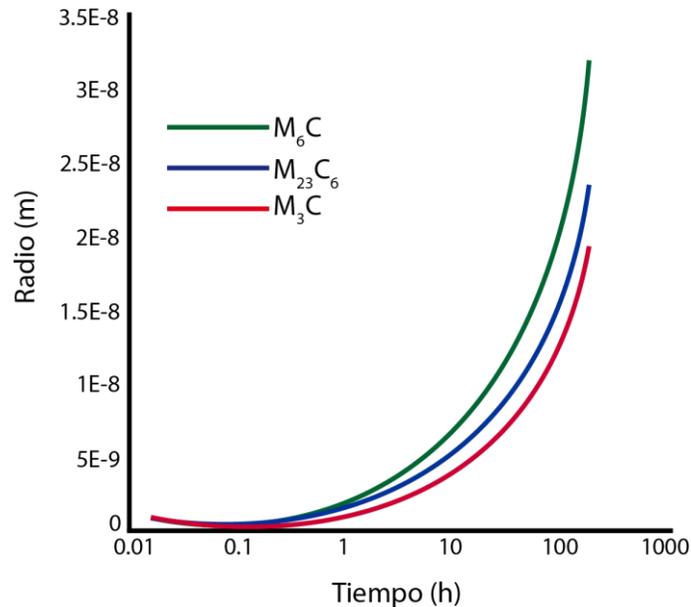
Adicionalmente a las mediciones realizadas en los carburos que se observaron en las muestras envejecidas, se presentan los resultados obtenidos por el software PRISMA-TC para el radio promedio y la fracción volumen de la precipitación presente en acero 2.25Cr-1Mo.

Los diagramas que se presentan a continuación consideran un tiempo máximo de 200 h de forma continua y para el tratamiento cíclico se consideraron 200 h con 4 ciclos de enfriamiento a 25°C cada 50 h, es decir 4 ciclos en total. A pesar de que las condiciones no fueron estrictamente las reales, los resultados muestran importantes tendencias de la precipitación. La figura 47 presenta el diagrama del tamaño del radio vs. el tiempo de envejecido en el tratamiento isotérmico continuo.



**Figura 47.** Gráficas de  $r$  vs.  $t$  para los carburos  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$  y  $M_3C$  presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico continuo.

La figura 48 presenta el diagrama del tamaño del radio vs. el tiempo de envejecido en el tratamiento isotérmico cíclico, como se mencionó , se incluyeron 4 ciclos cada 50 h por un periodo total de 200 h.

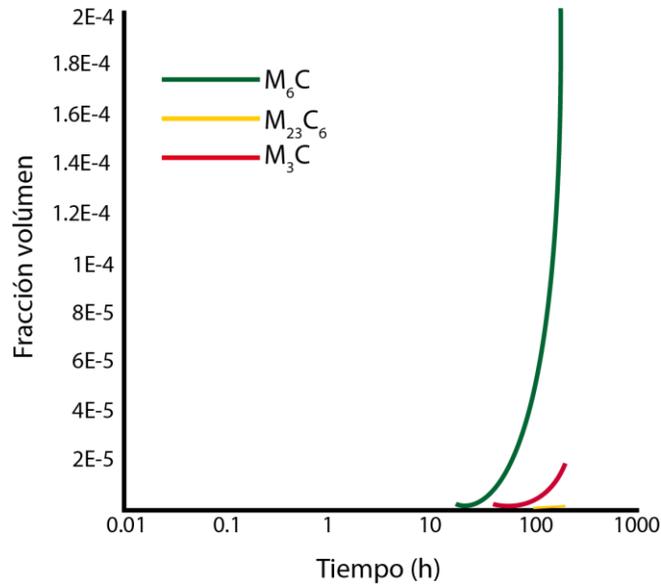


**Figura 48.** Gráficas de  $r$  vs.  $t$  para los carburos  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$  y  $M_3C$  presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico cíclico.

Como se observa, el comportamiento en ambos casos es el mismo, con una tendencia a aumentar el tamaño con el tiempo de envejecido. Sin embargo, los valores más altos se observan en el tratamiento isotérmico continuo a 550°C. De acuerdo a PRISMA, en ese tratamiento el tamaño después de 200 h supera los  $3.5 \times 10^{-8}$  m mientras que para el mismo tiempo y temperatura en el envejecido isotérmico cíclico, el tamaño es apenas superior a los  $3 \times 10^{-8}$  m.

También se realizó la simulación para obtener la fracción volumen de los precipitados en el acero después del envejecido. De acuerdo a Thermo-Calc las fases presentes eran los

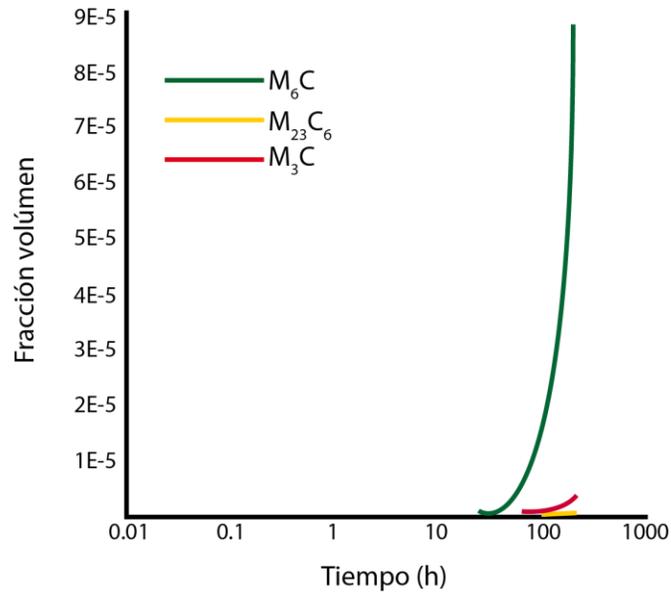
carburos  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$  y  $M_3C$ . La figura 49 es presenta el diagrama de la fracción volumen de estos precipitados en la muestra con envejecido en el tratamiento isotérmico continuo por 200h a 550°C.



**Figura 49.** Gráficas fracción volumen vs. t para los carburos  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$  y  $M_3C$  presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico continuo.

De igual forma, se hizo la simulación para el envejecido cíclico, tomándose en cuenta 4 ciclos de enfriamiento de 550°C a 25°C cada 50 h por un tiempo total de 200 h.

La figura 50 presenta el diagrama de la fracción volumen de estos precipitados en la muestra con envejecido en el tratamiento isotérmico cíclico.



**Figura 50.** Gráficas fracción volumen vs. t para los carburos  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$  y  $M_3C$  presentes en el acero 2.25Cr-1Mo del envejecido isotérmico cíclico.

En la parte experimental se midió el tamaño de los precipitados pero no se tenía idea de la fracción presente a cada tiempo. El software PRISMA logró calcular esta variable y al observar ambas gráficas se tienen comportamientos similares, en donde la fracción volumen más alta corresponde al carburo  $M_6C$ , después le sigue el carburo  $M_3C$  asociado con la cementita en los aceros y finalmente el carburo  $M_{23}C_6$ . Queda claro que el carburo  $M_6C$  es el que tiene mayor fracción conforme aumenta el tiempo de envejecido, llegando a valores por encima de los  $2 \times 10^{-4}$  m en el envejecido isotérmico continuo, mientras que para el envejecido cíclico es menor, llegando a valores de alrededor  $9 \times 10^{-5}$  m.

Al evaluar el resultado tanto del tamaño de los radios como de la fracción presente en ambos tratamientos térmicos, se observó que a pesar de que la fracción volumen de los carburos es menor en el envejecido cíclico, el tamaño de los radios llega a ser similar

conforme aumenta el tiempo de tratamiento. El incremento de tamaño en ambos tratamientos es muy parecido, pero la fracción volumétrica de los mismos fue menor en el envejecido cíclico.

Este punto es importante ya que indica que la cinética de precipitación es menor en el tratamiento cíclico, lo que se atribuye al cambio de la sobresaturación [43], fuerza motriz de la transformación durante el calentamiento y enfriamiento consecutivo. Este hecho sugiere que cuando alcance la misma fracción volumétrica que el tratamiento continuo la cinética de engrosamiento de los carburos sería mayor en el tratamiento cíclico lo que concuerda con lo observado experimentalmente en este estudio.

---

---

## Conclusiones

En este trabajo se realizó el estudio la precipitación en un acero ferrítico de baja aleación 2.25Cr-1Mo sujeto a un envejecido a 550°C de forma continua, cíclica y con sobrecalentamientos a 700°C, llegándose a las siguientes conclusiones:

1. El engrosamiento de carburos se favoreció más en el tratamiento cíclico y con sobrecalentamientos que en el continuo, debido a la sobresaturación de soluto en la matriz al estar variando constantemente la temperatura
2. El tipo de carburos presentes corresponde a  $M_{23}C_6$  para el envejecido cíclico y con sobrecalentamientos cíclicos y  $M_{23}C_6$  y  $M_6C$  para el continuo.
3. La precipitación de carburos del acero 2.25Cr-1Mo ocurren transgranular e intergranularmente. La relación Cr-Mo de los precipitados corresponde con la reportada en la literatura.
4. La dureza macro, micro y nano disminuyó con el envejecido como resultado del engrosamiento de los carburos; sin embargo, la tenacidad se incrementa con el tiempo de envejecido de acuerdo con los resultados de la nanoindentación. La pérdida de dureza fue más rápida en el envejecido cíclico que en el envejecido continuo.
5. De los resultados de la simulación por PRISMA y ThermoCalc se confirmó la presencia de las fases precipitadas y la mayor cinética de engrosamiento para el tratamiento cíclico.

---

---

## Referencias Bibliográficas

1. U. Torsten, R. Viswanathan. **Creep Resistant Steels**. *Woodhead Publishing*. 2008. pp. 18-64.
2. **Código API-ASME 579. Sección 10**. Revisión 2009. pp. 9-5, 9-51.
3. **Calentadores a fuego directo para plantas de proceso**. Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios. 2004. pp.5-42.
4. D.G. Mitchell, C.J. Ball. **A quantitative X-ray diffraction and analytical electron microscopy study of service-exposed 2.25Cr-1Mo steels**. *Materials Characterization*. 2001. Vol.47, pp. 17-26.
5. Lawrence E. Murr. **Electron and Ion Microscopy and Microanalysis**. *CRC Press*. 1991. pp. 164, 170, 246.
6. W. Zhou y Z. Lin. **Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications**. *Springer Science+Business Media, LLC*. 2006. pp. 76-100.
7. **ASM Handbook Volume 01: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**. *ASM International*. 1990. pp. 211-263.
8. B.L. Bramfitt, A.O. Benscoter, **Metallographer's Guide, Practices and Procedures for Irons and Steels**. *ASM International*. 2002. pp. 4-6.
9. **2004 ASME Boiler & Pressure Vessel Code**, Sección III División 1 Susección NH, Clase 1: Componentes en Servicio a Altas Temperaturas, pp. 4-17.
10. B. Fujio. **Creep Resistance Steel**. *Nature*. 2003. Vol. 424, pp. 294-296.
11. R. Viswanathan. **Damage mechanisms and life assessment of high-temperature components**. *ASM International*. 1993. pp 233-237.
12. J. Tan, Y.J. Chao. **Effect of service exposure on the mechanical properties of 2.25Cr-1Mo pressure vessel steel in a hot-wall hydrofining reactor**. *Materials Science and Engineering A*. 2005. Vol. 405A. pp. 214-220.
13. K. Kimura. **Long-term creep rupture properties and microstructural evolution of creep resistant steels**. Penny RK. Asset management of aged plant and materials: assessment methods. CAPE 2003. UK: EMAS; 2003. p. 221-34.

14. Furtado HC. **Correlation and extrapolation of creep-rupture data: a case study using 9Cr–1Mo steel data.** *Trans SCGM.* 2005. pp. 1–22.
15. D.A. Porter, K.E. Eaterling. **Phase transformations in Metals and Alloys, 2a Ed.** *Chapman & Hall.* 1992. pp. 149-153, 291, 304.
16. B.L. Bramfitt, A.O. Benscoter, **Metallographer's Guide, Practices and Procedures for Irons and Steels.** *ASM International.* 2002. pp. 7.
17. **Grade 22 Low Alloy Steel Handbook: 2-1/4Cr-1Mo, 10CrMo9 10, 622, STPA24.** *EPRI.* 2005. pp. 11.
18. **ASME Code for Pressure Piping, B31: B31.1 Power Piping, 2004 Edition.** *American Society of Mechanical Engineers.* 2004.
19. A. Saha. **Microstructural modifications and changes in mechanical properties during cyclic heat treatment of 0.16% carbon steel.** *Materials Science and Engineering A.* 2011. Vol. 534. pp. 465–475.
20. M. Atkins. **Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagrams for Engineering Steels.** British Steel Corporation. pp. 195.
21. **Guideline on Fossil Boiler Field Welding.** *EPRI.* 2003. 1004701.
22. J. Nutting. **The Structural Stability of Low Alloy Steels for Power Plant Applications.** *Institute of Materials, Londo.* 2000. pp. 12–30.
23. M. Tamura. **Larson–Miller Constant of Heat-Resistant Steel.** *Metallurgical and materials transactions.* Volume 44A. 2013. 2645-2661.
24. R. Viswanathan. **Damage Mechanisms and Life Assessment of High Temperature Components.** *ASM International.* 1989.
25. G. Totten. **Steel Heat Treatment Handbook.** *Taylor & Francis.* 2006. pp. 129.
26. de Lima CR, Pinto AL, de Almeida LH. **Microstructural evolution of Fe–Cr–Mo ferritic steel (2.25Cr–1Mo) on long-term high temperature operation – precipitates fraction calculation.** *SBPMAT.* 2006. paper no. C555.
27. N. Fujita. **Modelling Carbide Precipitation in Alloy Steels.** *University of Cambridge.* 2000. pp. 47.

- 
- 
28. K. Yagi. **Creep Properties of Heat Resistant Steels and Superalloys.** *Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies.* 2004. pp. 67-73.
29. P. J. Alberry y W. K. C. Jones. **Diagram for the Prediction of Weld Heat Affected Zone Microstructure.** *Metals Technology. Volume 4, No. 4.* 1977. pp. 360–364.
30. G. Kostorz. **Phase transformation in Materials.** *Wiley-VHC.* 2001. pp. 311-402.
31. G. Krauss. **Steels: Processing, Structure, and Performance.** *ASM International .* 2005. pp. 554.
32. A. Baltušnikas, I. Lukošiušis. **Transformation Kinetics of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> Carbide Lattice Parameters in Low Alloyed Steel.** *Materials Science.* 2010. Vol. 16, No. 4. pp. 320-323.
33. Y. Yong. **Evolution of Carbide Precipitates in 2.25Cr-1Mo Steel during Long-Term Service in a Power Plant.** *Metallurgical and Materials Transactions A. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International.* Junio 2010. Vol. 41A. pp. 1141-1147.
34. V. Jayan, M.Y. Khanb. **Coarsening of nano sized carbide particles in 2.25Cr-1Mo power plant steel after extended service.** *Materials Letters.* 2004. Volumen 58. pp 2569–2573.
35. C.R. de Lima, ét. al. **Quantitative observations of precipitation in 2.25Cr-1Mo steel exposed to different creep conditions in a power station.** *Engineering Failure Analysis.* 2009. pp. 1493-1500.
36. D. Fernández. **Estudio de la Precipitación de Carburos en un Acero Ferrítico de Baja Aleación 2.25Cr-1Mo.** Trabajo de Tesis de Posgrado. ESIQIE-IPN. 2012. pp. 8-23, 64-78.
37. Designación ASTM E3 – 11. **Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.** Revisión 2011.
38. Designación ASTM E407 -07e1. **Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.** Revisión 2007.
39. Designación ASTM E18 -08b. **Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials.** Revisión 2012.

40. Designación ASTM E384 - - 11. **Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials**. Revisión 2011.
41. Designación ASTM. E2546 – 07. **Standard Practice for Instrumented Indentation Testing**. Revisión 2007.
42. J. Jang ét.al. **Correlation between Microstructure and Nanohardness in Advanced Heat-Resistant Steels**. Trans Tech Publications. 2006. pp. 277-280.
43. H. Song, R.G. Faulkner. **Quenching and Tempering Induced Molybdenum Segregation to Grain Boundaries in a 2.25Cr-1Mo Steel**. Material Science Eng. A, Vol 281, 2000, pp-23–27.