



Instituto Politécnico Nacional

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

Departamento de Ingeniería en
Metalurgia y Materiales

**Evolución microestructural del acero
HP40 + (Nb,Ti) con composición
química fuera de norma envejecido a
800, 900 y 1000°C**

Tesis

Que para obtener el título de
Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Presenta

Eduardo Pérez Badillo

Asesores

Dr. Diego Israel Rivas López

Dr. Víctor Manuel López Hirata



Ciudad de México

Octubre 2017



T-080-17

Ciudad de México, 15 de agosto del 2017.

Al C. Pasante:
EDUARDO PÉREZ BADILLO

Boleta: **2012321059** Carrera: **IMM** Generación: **2012-2016**

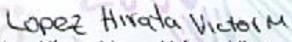
Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el **C. Ing. Víctor Manuel López Hirata y el C. Dr. Diego Israel Rivas López**, sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

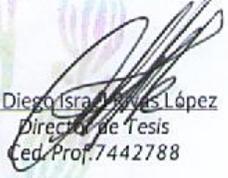
"Evolución microestructural del acero HP40+ (Nb, Ti) con composición química fuera de norma envejecido a 800°C, 900°C y 1000°C".

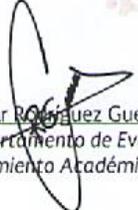
Resumen.
Introducción.
I.- Marco teórico.
II.- Desarrollo experimental.
III.- Resultados.
IV.- Análisis de resultados.
Conclusiones.
Referencias.

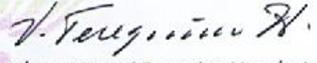
Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dra. Lucia Téllez Jurado
Presidenta de la Academia de
Metalurgia Física.


Ing. Víctor Manuel López Hirata
Director de Tesis
Ced. Prof. 762196


Dr. Diego Israel Rivas López
Director de Tesis
Ced. Prof. 7442788


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

c.c.i.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico
c.c.i.- Depto. de Gestión Escolar
CRG/rcr

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos",
"60 Aniversario del CECyT 14 'Luis Enrique Erro'",
"50 Aniversario del Patronato de Obras e Instalaciones",
"50 Aniversario de la COFAA-IPN",
"30 Aniversario de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología".

T-080-17

Ciudad de México, a 25 de agosto de 2017.

Al C. Pasante:
EDUARDO PÉREZ BADILLO
PRESENTE

Boleta:
2012321059

Carrera:
IMM

Generación:
2012-2016

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Evolución microestructural del acero HP40+(Nb, Ti) con composición química fuera de norma envejecido a 800°C, 900°C y 1000°C".

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO

Lopez Hirata Victor M.
Ing. Víctor Manuel López Hirata
Presidente

Ing. Maribel Leticia Saucedo Muñoz
Secretaria

Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales
1er. Vocal

Dr. Diego Israel Rivas López
2do. Vocal

M. en C. Nicolás Cayetano Castro
3er. Vocal

c.c.i.- Expediente
CRG/rcr

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional, a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas y al Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, por brindarme las herramientas necesarias para la realización de este trabajo y así poder concluir mi carrera profesional.

A mi asesor el Dr. Diego Israel Rivas López por haberme apoyado a lo largo de toda la carrera, permitiéndome formar parte del Grupo de Análisis e Integridad de Ductos (GAID) y así encontrar el camino a seguir en esta carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. Gracias por sus valiosos consejos, por su paciencia, asesoría y atenciones que tuvo para conmigo.

Al Dr. Víctor Manuel López Hirata por aceptar ser mi asesor y así darme la oportunidad de desarrollar este trabajo bajo la guía de quien yo admiro y considero uno de los mejores investigadores en el campo de las transformaciones de fase. Gracias por su paciencia, tutela y por las valiosas herramientas que me brindó para darle un mejor cimiento a esta tesis.

Al Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales por facilitarme los equipos y herramientas que me permitieron desarrollar parte de este trabajo. Le agradezco su paciencia y consejo.

A mis amigos: Alejandro Colorado, Iván Hernández, Alejandro García y Darío Sigala por enseñarme que una carrera profesional va más allá de un salón de clases.

Dedicatoria

A mis padres, por haberme brindado la mejor herencia que un
hijo puede recibir: una educación.

*“Lo más importante que los padres pueden enseñarle a un hijo, es como seguir adelante
sin ellos”.*

Frank Clark

ÍNDICE

Resumen

Lista de Figuras

Lista de Tablas

INTRODUCCIÓN	1
I. MARCO TEÓRICO	3
1.1 Aceros Inoxidables	3
1.2 Efecto de los Elementos Aleantes en los Aceros Inoxidables	3
1.3 Clasificación de los Aceros Inoxidables	5
1.3.1 Aceros inoxidables ferríticos.....	6
1.3.2 Aceros inoxidables martensíticos.....	6
1.3.3 Aceros inoxidables duplex	6
1.3.4 Aceros inoxidables endurecidos por precipitación (PH).....	7
1.3.5 Aceros inoxidables austeníticos	7
1.4 Aceros Inoxidables Termoresistentes	8
1.5 Acero Inoxidable HP40	10
1.6 Nucleación y Crecimiento	11
1.6.1 Nucleación homogénea	13
1.6.2 Nucleación heterogénea	13
1.7 Tratamiento Térmico de Envejecido.....	15
1.8 Teoría Clásica Sobre la Maduración de Ostwald (Teoría LSW)	16
1.9 Fases Precipitadas en Aceros Austeníticos	17
1.10 Programas de Simulación Numérica.....	18
1.10.1 Programa de simulación Thermo-Calc.....	18
1.10.2 Programa de simulación TC-Prisma	19
1.11 Estudios Previos.....	21
II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.1 Material de Estudio	24
2.2 Fusión de Muestra en Horno de Arco Eléctrico	26
2.3 Corte de Muestras	26
.....	27

2.4 Tratamiento Térmico	27
2.5 Caracterización Microestructural.....	28
2.5.1 Preparación metalográfica.....	28
2.5.2 Microscopia electrónica de barrido	29
2.5.3 Difracción de rayos X	29
2.6 Pruebas de Microdureza Vickers	30
III. RESULTADOS	32
3.1 Caracterización Microestructural del Acero HP40 Dentro Norma.....	32
3.1.1 Microestructura del acero HP40 dentro de norma	32
3.1.2 Mapeo de elementos del acero HP40 dentro de norma.....	33
3.1.3 Difracción de rayos X	35
3.1.4 Pruebas de microdureza del acero HP40 dentro de norma.....	35
3.2 Diagramas Obtenidos por Thermo-Calc para el Acero HP40 Dentro de Norma	36
3.2.1 Diagrama de Scheil del acero HP40 dentro de norma	36
3.2.2 Diagrama pseudobinario del acero HP40 dentro de norma.....	37
3.2.3 Diagrama fracción mol de las fases vs temperatura.....	38
3.2.4 Diagrama TTP obtenido por TC-Prisma para el acero HP40 dentro de norma ...	39
3.3 Caracterización Microestructural del Acero HP40 Fuera Norma.....	41
3.3.1 Microestructura del acero HP40 fuera de norma	41
3.3.2 Mapeo de elementos del acero HP40 fuera de norma.....	42
3.3.3 Difracción de rayos X	44
3.3.4 Pruebas de microdureza del acero HP40 fuera de norma.....	44
3.4 Diagramas Obtenidos por Thermo-Calc para el Acero HP40 Fuera de Norma	45
3.4.1 Diagrama de Scheil del acero HP40 fuera de norma	45
3.4.2 Diagrama pseudobinario del acero HP40 fuera de norma.....	46
3.4.3 Diagrama fracción mol de las fases vs temperatura.....	47
3.4.4 Diagrama TTP obtenido por TC-Prisma para el acero HP40 fuera de norma	48
3.5 Caracterización Microestructural del Acero HP40 Fuera Norma Envejecido a 800, 900 y 1000°C.....	49
3.5.1 Difracción de rayos X	54
3.5.2 Dureza del acero HP40 fuera de norma envejecido a 800, 900 y 1000°C	57
IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS	58
4.1 Fases Presentes en el Acero HP40 en Estado de Colada Dentro y Fuera de Norma ..	58

4.2 Análisis de la Dureza del Acero HP40 Dentro y Fuera de Norma en Estado de Colada	64
4.3 Fases Presentes en el Acero HP40 Fuera de Norma Envejecido a 800, 900 y 1000°C	65
4.4 Evolución de la Dureza Durante el Envejecido	70
Conclusiones	72
Referencias Bibliográficas	74

Resumen

En el presente trabajo se estudió la evolución microestructural de un acero HP40+(Nb, Ti) con composición química fuera de norma en estado de colada y sometido a tratamientos térmicos de envejecido a 800, 900 y 1000°C durante 100, 500 y 1000h, mediante la caracterización microestructural y ensayos de dureza. Para comparar las fases obtenidas en el estudio, se construyeron diagramas a través del programa de simulación numérica Thermo-Calc. Simultáneamente se llevó a cabo la caracterización microestructural y ensayos de dureza a una muestra del acero HP40 con composición química dentro de norma en estado de colada, para establecer el punto de referencia de la evolución microestructural del acero con composición química fuera de norma en estado de colada. La caracterización microestructural fue realizada mediante Microscopia Electrónica de Barrido convencional y Difracción de Rayos X. La medición de la dureza fue obtenida a través de las pruebas de microindentación Vickers.

Los resultados microestructurales de las muestras en estado de colada, mostraron dos diferencias significativas: la ausencia del carburo M_7C_3 y del eutéctico ($\gamma + M_7C_3$) en la muestra del acero HP40 fuera de norma, de igual manera se observó la presencia de ferrita delta ($Fe\delta$), fase que resulta perjudicial en esta clase de materiales debido a su alta dureza y fragilidad. El tratamiento térmico a 800°C indica la formación de la fase G a partir de la descomposición del carburo de niobio (NbC). Dicha fase es perjudicial para esta clase de materiales ya que el carbono libre es atraído por el cromo disuelto en la matriz para formar precipitados $M_{23}C_6$, estos carburos nuclean preferencialmente en las zonas interdendríticas y por lo tanto alrededor de cada carburo existe una zona empobrecida en cromo, como consecuencia de la difusión del mismo hacia el carbono, lo anterior afecta negativamente la propiedad de inoxidable, dando lugar a la corrosión intergranular.

Los resultados de los diagramas obtenidos por Thermo-Calc muestran concordancia con los resultados experimentales. Adicionalmente, los resultados de este trabajo aportaron datos suficientes para la determinación del diagrama TTP para el acero HP40 fuera de norma, calculado con el programa de simulación numérica TC-Prisma.

Lista de figuras

Figura	Descripción	Página
1	Familias de aceros inoxidable de acuerdo al contenido Cr-Ni.	5
2	Formación de un embrión.	11
3	Variación de la energía libre ΔG con respecto al radio crítico r^* .	12
4	Esquema mostrando la formación de un núcleo sobre un sustrato sólido.	14
5	Logotipo del software Thermo-Calc.	19
6	Logotipo del programa TC-Prisma.	20
7	Micrografías en microscopio óptico. (a) Aleación HP-Nb estado de colada. (b) Aleación HP-NbTi estado de colada. (c) Aleación HP-Nb envejecida. (d) Aleación HP-NbTi envejecida.	22
8	Imágenes de MEB. (e) Aleación HP-Nb envejecida. (f) Aleación HP-NbTi envejecida.	22
9	Diagrama de flujo del desarrollo experimental.	23
10	Tubo #73 proveniente del reformador de hidrogeno BA-900.	24
11	Fragmento del tubo #73 con fractura, las líneas punteadas representan el área de la muestra tomada.	24
12	Fragmento del tubo #73 sin fractura, las líneas punteadas representan el área de la muestra tomada.	25
13	Horno compacto modelo MAM-1.	26
14	Cortadora Struers Modelo Minitom.	27
15	Horno modelo HU3100.	27
16	Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6300.	29
17	Difractometro marca Bruker D8 Advance.	30
18	Durómetro Future Tech modelo F-810 Hv.	31
19	Microestructura del acero HP40-DN en estado de colada.	32
20	Microestructura del acero HP40-DN en estado de colada a 2000x.	33
21	Distribución de elementos del acero HP40-DN en estado de colada.	34
22	Difractograma del acero HP40-DN en estado de colada.	35
23	Diagrama de Scheil del acero HP40-DN.	36

24	Diagrama pseudobinario del acero HP40-DN.	37
25	Diagrama pseudobinario del acero HP40-DN de Fracción mol de las fases vs Temperatura.	39
26	Diagrama TTP del acero HP40-DN.	40
27	Microestructura del acero HP40-FN en estado de colada.	41
28	Microestructura del acero HP40-FN en estado de colada a 2000x.	42
29	Distribución de elementos del acero HP40-FN en estado de colada.	43
30	Difractograma del acero HP40-FN en estado de colada.	44
31	Diagrama de Scheil del acero HP40-FN.	45
32	Diagrama Pseudobinario del acero HP40FN.	46
33	Diagrama pseudobinario del acero HP40-FN de Fracción mol de las fases vs Temperatura.	47
34	Diagrama TTP del acero HP40-FN.	49
35	Mapeo a 2000x de la evolución microestructural a 800°C del acero HP40-FN.	50
36	Mapeo a 2000x de la evolución microestructural a 900°C del acero HP40-FN.	51
37	Mapeo a 2000x de la evolución microestructural a 1000°C del acero HP40-FN.	52
38	Secuencia de la evolución microestructural del acero HP40-FN a 800, 900 y 1000°C durante 100, 500 y 1000h para cada temperatura.	53
39	Difractograma del acero HP40-FN envejecido a 800°C.	54
40	Difractograma del acero HP40-FN envejecido a 900°C.	55
41	Difractograma del acero HP40-FN envejecido a 1000°C.	56
42	Dureza Rockwell B del acero HP40 fuera de norma envejecido a 800, 900 y 1000°C.	57
43	a) Microestructura del acero HP40-DN en estado de colada. b) Microestructura del acero HP40-FN en estado de colada.	60
44	Zoom del diagrama Fracción mol de las fases vs Temperatura. a) HP40-DN en estado de colada. b) HP40-FN en estado de colada.	61
45	Microanálisis puntual semicuantitativo del acero HP40-FN en estado de colada.	62
46	Presencia de magnetismo en el fragmento del tubo #73, zona final de la fractura.	63
47	Comparación de los perfiles de dureza del acero HP40 dentro y fuera de norma en estado de colada.	65
48	Fases presentes en el acero HP40-FN envejecido a 800, 900 y 1000°C durante 1000h.	66

49	Microanálisis puntual semicuantitativo del acero HP40-FN envejecido a 800°C por 1000h.	67
50	Diagrama TTP para el acero HP40-FN envejecido a 800, 900 y 1000°C.	69
51	Morfologías de los carburos $M_{23}C_6$.	70
52	Comparación de durezas del acero HP40-FN envejecido a 800, 900 y 1000°C.	71

Lista de Tablas

Tabla	Descripción	Página
1A	Comparación de propiedades físicas entre las familias de aceros inoxidables.	8
1B	Comparación de propiedades físicas entre las familias de aceros inoxidables.	8
2	Composición química en %peso de las fundiciones de aceros inoxidables.	9
3	Composición química en %peso de la aleación HP40.	10
4	Estructura cristalina y composición química de diferentes fases en aceros inoxidables austeníticos.	17
5	Composición química del material de estudio vs composición química acorde a la norma.	25
6	Composición química del reactivo Kalling #2.	28
7	Composición química en %peso de la Austenita calculada por Thermo-Calc para HP40-DN en estado de colada.	40
8	Fases presentes durante el envejecido a 800, 900 y 1000°C calculadas por Thermo-Calc.	47
9	Composición química en %peso de la Austenita calculada por Thermo-Calc para HP40-FN en estado de colada.	48
10	Fases presentes en el acero HP40-DN y HP40-FN en estado de colada.	59
11	Resultados de la composición química de la Ferrita delta (%peso).	63
12	Fases presentes en el acero HP40-FN envejecido a 800, 900 y 1000°C.	66
13	Resultados de la composición química de la fase G (%peso).	68

INTRODUCCIÓN

Las unidades reformadoras de vapor son fundamentales para muchos procesos en las plantas de refinamiento [1]. Los hornos de los reformadores contienen una gran variedad de tubos orientados verticalmente por los cuales se hace pasar una mezcla de metano y vapor a través de catalizadores de óxido de níquel con la finalidad de obtener una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. Generalmente los tubos funcionan a temperaturas entre 850°C a 1050°C, presiones internas entre 1 y 3.5 MPa, y se espera que cuenten con una vida de servicio superior a 100,000 horas [2].

Los tubos radiantes que forman parte de dichos hornos, comúnmente están fabricados de aceros inoxidable austeníticos, con la finalidad de garantizar un mejor desempeño bajo las condiciones extremas de presión y temperatura [3]. Una opción típica para estas aplicaciones es el acero inoxidable austenítico HP40 (25Cr-35Ni).

El acero HP40 está formado principalmente de Fe-Ni-Cr, es resistente a temperaturas de 800 a 1200°C, usualmente es utilizado en estado de colada; tiene alta resistencia a la termofluencia, a la carburación y la oxidación. Esta aleación es posible modificarla por adiciones únicas o múltiples de cobalto, molibdeno, niobio, titanio y tungsteno [4].

Su alto contenido en cromo y níquel promueve una microestructura de colada compuesta de una red de precipitados primarios eutécticos M_7C_3 ubicados en los bordes de las dendritas y una matriz austenítica FCC. La adición de niobio y más recientemente de niobio más titanio, ha promovido la fragmentación de la microestructura fundida y la sustitución parcial de los carburos de cromo por otros más estables. La estequiometría de carburos de cromo experimenta cambios de M_7C_3 a $M_{23}C_6$ ya que el niobio toma el carbono para formar carburos tipo MC más estables [5 - 9].

Una vez en servicio, la combinación de altas temperaturas y tensiones moderadas hacen que la mayor parte del deterioro registrado en los componentes operativos a alta temperatura sea la termofluencia y la degradación microestructural.

La resistencia a la termofluencia de las aleaciones HP40 depende de la composición química y de la distribución de las fases formadas durante la colada o de la transformación dentro de ellas durante el servicio. La red primaria de carburo de tipo eutéctico ($\gamma + M_7C_3$) desempeña un papel importante en la prevención del deslizamiento de los bordes del grano. La precipitación secundaria en forma de una fina distribución de carburos de cromo con una morfología cúbica, actúa para restringir el movimiento de las dislocaciones. Una transformación parcial del carburo de niobio primario en un siliciuro de níquel-niobio, identificado como la fase G, se observó por primera vez a temperaturas entre 700 y 1000°C en los aceros HK y HP modificados con Nb. Esta transformación también afecta las propiedades mecánicas a alta temperatura de estas aleaciones [9, 10].

Por otro lado, durante los últimos años se han desarrollado programas de simulación numérica como Thermo-Calc y TC-Prisma, que tienen la finalidad de determinar la cinética de precipitación y predecir los cambios microestructurales en las aleaciones metálicas, ahorrando tiempo, recursos humanos y económicos [11].

Es debido a lo anterior que el objetivo de este trabajo es estudiar la evolución microestructural de un acero HP40+(Nb, Ti) con una composición química fuera de norma, envejecido a 800°C, 900°C y 1000°C; relacionando los resultados experimentales con los resultados calculados por los programas de simulación numérica Thermo-Calc y TC-Prisma, con la finalidad de observar el efecto que tiene la variación química sobre la evolución microestructural y en consecuencia sobre la dureza del material.

I. MARCO TEÓRICO

1.1 Aceros Inoxidables

Los aceros inoxidable son aleaciones de hierro y cromo que contienen al menos un 10.5% de cromo en peso. De acuerdo con la norma europea EN10088 esta es la cantidad mínima de cromo necesaria para formar una película de óxido de cromo estable. Esta película es la base de todas las aleaciones resistentes a ambientes corrosivos.

La amplia gama de propiedades mecánicas y la excelente resistencia a la corrosión hacen que este tipo de aceros sean muy versátiles. Esto es resultado de la adición controlada de elementos de aleación, cada uno ofreciendo atributos específicos en cuanto a resistencia y capacidad para resistir diferentes ambientes. Algunos aceros inoxidable se utilizan en ambientes rigurosos a elevadas temperaturas debido a su resistencia a la oxidación y a la integridad mecánica en esas condiciones que pueden llegar hasta ~ 1000°C [12, 13].

1.2 Efecto de los Elementos Aleantes en los Aceros Inoxidables

Los diferentes elementos de aleación tienen efectos específicos sobre las propiedades del acero inoxidable. Es el efecto combinado de todos los elementos de aleación, el tratamiento térmico y, en cierta medida, las impurezas que determinan el perfil de propiedades de un determinado grado de acero.

Cromo: Da a los aceros inoxidable su resistencia básica a la corrosión. Todos los aceros inoxidable tienen un contenido de Cr de al menos el 10,5% y la resistencia a la corrosión aumenta con el aumento del contenido de cromo. Promueve una microestructura ferrítica.

Níquel: Promueve una microestructura austenítica. Generalmente aumenta la ductilidad y la dureza. En los aceros endurecidos por precipitación, el níquel se usa para formar compuestos intermetálicos. En los grados martensíticos, la adición de níquel combinada con un menor contenido de carbono mejora la soldabilidad.

Molibdeno: Aumenta significativamente la resistencia tanto a la corrosión uniforme como a la localizada. Aumenta la resistencia mecánica y promueve fuertemente una microestructura ferrítica. Sin embargo, aumenta el riesgo de formación de fases secundarias en aceros ferríticos, dúplex y austeníticos.

Cobre: Aumenta la resistencia a la corrosión ante ciertos ácidos y promueve una microestructura austenítica. También se puede añadir para mejorar la formabilidad.

Manganeso: Mejora la ductilidad en caliente. Su efecto sobre el balance de ferrita / austenita varía con la temperatura: a baja temperatura el manganeso es un estabilizador de austenita, pero a altas temperaturas estabilizará la ferrita. Aumenta la solubilidad del nitrógeno y se utiliza para obtener altos contenidos de nitrógeno en los aceros inoxidables dúplex y austenítico. Es un elemento gamageno.

Silicio: Aumenta la resistencia a la oxidación, tanto a altas temperaturas como en soluciones fuertemente oxidantes a temperaturas más bajas. Es un elemento alfa-geno.

Carbono: Elemento fuertemente gamageno, que también aumenta significativamente la resistencia mecánica. Sin embargo, también reduce la resistencia a la corrosión intergranular causada por la formación de carburos. En los aceros inoxidables ferríticos, el carbono reduce fuertemente la resistencia a la corrosión. En los aceros martensíticos el carbono aumenta la dureza y la resistencia, pero disminuye la tenacidad.

Nitrógeno: Elemento fuertemente gamageno que aumenta significativamente la resistencia mecánica. Aumenta la resistencia a la corrosión localizada, especialmente en combinación con el molibdeno. En los aceros inoxidables ferríticos, el nitrógeno reduce fuertemente la tenacidad y la resistencia a la corrosión. En los aceros martensíticos, aumenta la dureza y la resistencia, pero reduce la tenacidad.

Titanio: El titanio es un fuerte formador de ferrita y de carburos, reduciendo así el contenido de carbono efectivo y promoviendo una estructura ferrítica de dos maneras. En los aceros austeníticos con un mayor contenido de carbono se añade para aumentar la resistencia a la corrosión intergranular, pero también aumenta las propiedades mecánicas a altas temperaturas. En aceros inoxidables ferríticos se añade para mejorar la tenacidad, la formabilidad y la resistencia a la corrosión. En los aceros martensíticos, reduce la dureza de

la martensita al combinarse con el carbono. En los aceros endurecidos por precipitación se utiliza para formar los compuestos intermetálicos que aumentan la resistencia mecánica.

Niobio: El niobio es un fuerte formador de ferrita y de carburos. En los aceros austeníticos se añade para mejorar la resistencia a la corrosión intergranular, pero también mejora las propiedades mecánicas a altas temperaturas. En los aceros inoxidable ferríticos se añade a veces niobio y / o titanio para mejorar la tenacidad y mejorar la resistencia a la sensibilización, para minimizar el riesgo de corrosión intergranular. En los aceros martensíticos, el niobio disminuye la dureza.

1.3 Clasificación de los Aceros Inoxidables

Los aceros inoxidables se pueden dividir en cinco familias de acuerdo a la microestructura que presentan: martensíticos, ferríticos, austeníticos, dúplex y endurecidos por precipitación (por sus siglas en inglés PH). A manera de diagrama, la **Figura 1** ilustra las cinco categorías antes mencionadas de acuerdo al contenido de cromo y níquel.

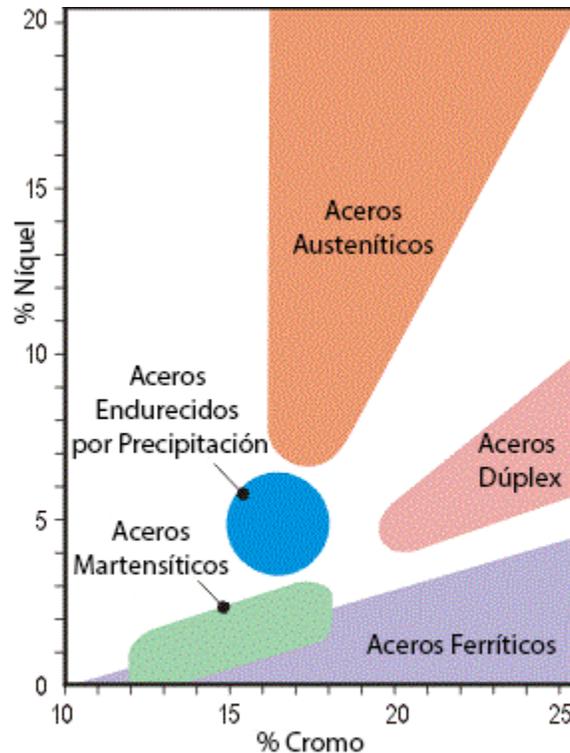


Figura 1. Familias de aceros inoxidables de acuerdo al contenido Cr-Ni.

1.3.1 Aceros inoxidables ferríticos

El principal elemento de aleación es el cromo, con contenidos típicamente entre 11 a 17% en peso, aunque existe un grado especializado con un contenido de cromo de aproximadamente 30%. El carbón se mantiene bajo, lo que hace que estos aceros tengan una resistencia limitada. Tienen una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, que es igual que el hierro puro a temperatura ambiente. Algunas de sus características principales son:

- No son endurecibles por tratamiento térmico.
- Dureza limitada, por lo tanto no es aceptable para temperaturas bajo cero.
- Buena formabilidad.
- Son un grupo ferro-magnético "blando" y por lo tanto tienen algunos usos especiales como por ejemplo: núcleos de solenoide.

1.3.2 Aceros inoxidables martensíticos

Son similares a los aceros de baja aleación o al carbono. El principal elemento de aleación es el cromo, con un contenido típico del 12 al 18% en peso. Suele utilizarse el molibdeno (arriba del 3%) para proporcionar mayor resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas (hasta 650°C). Tienen una estructura similar a los aceros inoxidables ferríticos con una red cristalina tetragonal centrada en el cuerpo. Debido a la adición de carbono, pueden endurecerse mediante tratamiento térmico. Los usos más comunes son cuchillas, instrumentos quirúrgicos, ejes, engranes, válvulas, etc.

1.3.3 Aceros inoxidables duplex

En algunos casos, en la estructura de los aceros inoxidables se busca de manera deliberada una mezcla de fases. Mediante un control apropiado de la composición química y del tratamiento térmico se puede obtener una microestructura ferrítica-austenítica, con un balance de fase de aproximadamente 50% de ferrita y 50% de austenita. Esta combinación proporciona un conjunto de propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, conformabilidad y soldabilidad que no se obtienen en ningún otro acero inoxidable.

Estos aceros tienen un contenido de cromo entre 20 – 25% en peso y un bajo contenido de níquel (1.5 - 7%), además, los niveles de carbono se mantienen debajo de 0.03%. El manganeso se agrega a algunos grados como reemplazo parcial del níquel.

1.3.4 Aceros inoxidables endurecidos por precipitación (PH)

Los aceros endurecidos por precipitación son aleaciones Fe-Cr-Ni caracterizadas por su alta resistencia mecánica. Los altos valores de resistencia y dureza, se obtienen por medio de la precipitación de partículas complejas formadas por la reacción de cobre, aluminio, titanio, niobio o molibdeno, ya sea en una matriz austenítica o martensítica. Estos aceros se clasifican en martensíticos, semiausteníticos y austeníticos, en base a la microestructura resultante de los tratamientos térmicos de solubilización, temple y envejecimiento. El proceso de endurecimiento por precipitación involucra la formación de fases intermetálicas muy finas, como $Ni_3(Al, Ti)$, carburos y sulfuros; por medio de un envejecido muy prolongado, que impide el movimiento de dislocaciones y planos de deslizamiento durante la deformación, dando una elevada resistencia al material. En el endurecimiento por precipitación generalmente resulta una ligera reducción en la resistencia a la corrosión y un incremento en la susceptibilidad a fragilización por hidrógeno.

1.3.5 Aceros inoxidables austeníticos

Estos aceros son esencialmente aleaciones de Fe-Cr-Ni ya que el contenido de cromo oscila entre 13 y 28% y el contenido de níquel oscila entre 3 y 32% en peso. Esta composición química permite mantener una estructura austenítica desde temperaturas criogénicas hasta el punto de fusión de la aleación.

Las propiedades clave de estos tipos de acero inoxidable son: excelente resistencia a la corrosión, ductilidad y dureza.

Los grados austeníticos son el grupo más grande de aceros inoxidables y pueden dividirse en cinco subgrupos: grados Cr-Mn, grados Cr-Ni, grados Cr-Ni-Mo, grados austeníticos de alto rendimiento y grados austeníticos de alta temperatura [14 - 18].

En las **Tablas 1A y 1B** se muestra una comparación de propiedades entre las familias de aceros inoxidables

Tabla 1 A. Comparación de propiedades físicas entre las familias de aceros

GRADO PROPIEDAD	Austenítico	Duplex	Ferrítico	Martensítico	PH
Dureza	Alta	Alta	Media	Alta	Alta
Respuesta Magnética	No	Si	Si	Si	Si
Endurecimiento	Trabajo en frío	No	No	Temple y revenido	Envejecido
Soldabilidad	Muy buena	Buena	Mala	Mala	Buena
Ductilidad	Muy alta	Media	Media	Baja	Media

Tabla 1 B. Comparación de propiedades físicas entre las familias de aceros

GRADO PROPIEDAD	Austenítico	Duplex	Ferrítico	Martensítico	PH
Maquinabilidad	Excelente	Media	Media	Media	Media
Resistencia a la corrosión	Excelente	Excelente	Buena	Baja	Media
Resistencia a altas temperaturas	Muy alta	Baja	Alta	Baja	Baja
Resistencia a bajas temperaturas	Muy alta	Media	Baja	Baja	Baja

1.4 Aceros Inoxidables Termoresistentes

Se denominan aceros y superaleaciones termorresistentes a aquellos materiales aptos para sollicitaciones mecánicas en servicios a altas temperaturas (entre 260 a 1200°C) y que

además poseen resistencia a la formación de cascarilla por oxidación a alta temperatura. A fin de mantener la resistencia mecánica bajo estas condiciones, deben poseer microestructuras que se mantengan estables a las altas temperaturas de operación. Los aleantes que se utilizan para mejorar la resistencia a la termofluencia y a la oxidación a alta temperatura son fundamentalmente: Cr, Mo, Ni, W, Nb, V, Ti, Al y Si [19].

En la **Tabla 2** se muestra la composición química de los aceros inoxidable resistentes al calor de acuerdo a la norma A297/A297M – 14 [20].

Tabla 2. Composición química en %peso de las fundiciones de aceros inoxidable

Grado	Composición (% en peso)							
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
HF	0.2-0.4	2.0	2.0	0.04	0.04	18-23	8-12	0.5
HH	0.2-0.5	2.0	2.0	0.04	0.04	24-28	11-14	0.5
HI	0.2-0.5	2.0	2.0	0.04	0.04	26-30	14-18	0.5
HK	0.2-0.6	2.0	2.0	0.04	0.04	24-28	18-22	0.5
HE	0.2-0.5	2.0	2.0	0.04	0.04	26-30	8-11	0.5
HT	0.35-0.75	2.0	2.5	0.04	0.04	15-19	33-37	0.5
HU	0.35-0.75	2.0	2.5	0.04	0.04	17-21	37-41	0.5
HW	0.35-0.75	2.0	2.5	0.04	0.04	10-14	58-62	0.5
HX	0.35-0.75	2.0	2.5	0.04	0.04	15-19	64-68	0.5
HC	0.5 máx.	1.0	2.0	0.04	0.04	26-30	4.0	0.4
HD	0.5 máx.	1.5	2.0	0.04	0.04	26-30	4-7	0.5
HL	0.2-0.6	2.0	2.0	0.04	0.04	28-32	18-22	0.5
HN	0.2-0.5	2.0	2.0	0.04	0.04	19-23	23-27	0.5
HP	0.35-0.75	2.0	2.5	0.04	0.04	24-28	33-37	0.5

1.5 Acero Inoxidable HP40

Es un acero inoxidable austenítico conformado principalmente de Fe-Cr-Ni. Tiene el mismo cromo pero más níquel que el tipo HN, y el mismo níquel pero más cromo que la aleación HT. Esta combinación de elementos hace que el acero HP sea resistente tanto a las atmósferas oxidantes como carburantes a altas temperaturas.

Las aleaciones HP tienen muchas modificaciones, hay esencialmente dos grupos de modificaciones de aleación. El primero se basa en la adición de elementos tales como Nb y W para mejorar las propiedades de rotura por fluencia y el segundo tiene una adición de Ti para mejorar las propiedades mecánicas a altas temperaturas.

La microestructura consiste en una matriz austenítica y carburos masivos primarios eutécticos ubicados en los bordes de las dendritas, junto con carburos finos que se precipitan dentro de los granos de austenita después del envejecimiento a temperatura elevada. Esta precipitación de carburos es la responsable del aumento de resistencia mecánica entre 500 y 750°C pero está reduce después de una prolongada exposición a alta temperatura. Debido a su alto contenido de níquel, la aleación no es susceptible a la formación de fase sigma.

Esta aleación tiene una gran variedad de aplicaciones, tales como:

- Según la Industria: Tratamiento Térmico, Petroquímica, Petróleo.
- Según el ambiente: Aire, atmosferas de carburación, gases de combustión oxidantes y reductores.
- Aplicación de fundiciones HP40: Calentadores en hornos de pirolisis de etileno, accesorios de tratamiento térmico, tubos radiantes, tubos de refinería [21].

En la **Tabla 3** se muestra la composición química de la aleación HP40 de acuerdo a la norma ASTM A297/A297M – 14.

Tabla 3. Composición química en % peso de la aleación HP40

Composición (% en peso)								
HP40	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
	0.35-0.75	2.0	2.5	0.04	0.04	24-28	33-37	0.5

1.6 Nucleación y Crecimiento

Es de esperarse que un material se solidifique cuando el líquido se enfríe justo por debajo de su temperatura de fusión o congelamiento, ya que la energía asociada con la estructura cristalina del sólido es en ese momento menor que la energía del líquido. Esta diferencia en energía entre líquido y sólido es el cambio de energía libre de volumen ΔG_v ; conforme aumenta de tamaño el sólido, ΔG_v se hace mayor. Sin embargo, cuando se forma el sólido, se crea una interfase entre éste y el resto del líquido, como se muestra en la **Figura 2**. A esta interfase se le asocia una energía libre de superficie σ , cuanto más grande sea el sólido, mayor será el incremento en energía de superficie. Entonces, el cambio total de energía ΔG , que se muestra en la **Figura 3**, es:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

Donde:

- $4/3\pi r^3$ es el volumen de un embrión esférico de radio r
- $4\pi r^2$ es el área de la superficie del mismo
- σ es la energía libre de superficie
- ΔG_v es el cambio de energía libre de volumen, el cual es negativo.

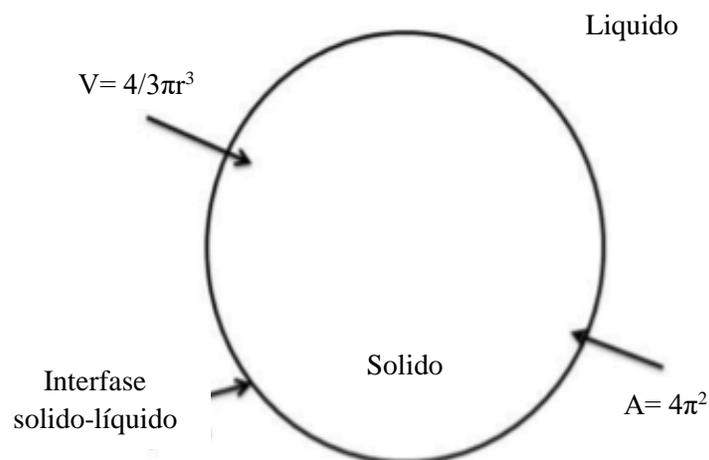


Figura 2. Formación de un embrión.

Cuando el sólido es muy pequeño (menor que r^*), un crecimiento adicional hace que aumente la energía libre. En vez de crecer, el sólido se vuelve a fundir para reducir la energía libre; entonces, el metal permanece en estado líquido. Este sólido pequeño se conoce como embrión. El líquido está subenfriado ya que está por debajo de la temperatura de solidificación al equilibrio. El subenfriamiento ΔT es la temperatura de solidificación al equilibrio, menos la temperatura real del líquido. Pero cuando el sólido es mayor que r^* , el crecimiento adicional hace que la energía total del sistema se reduzca, por lo que el sólido formado es estable. La nucleación ocurrió con éxito y ahora se dará el crecimiento de la partícula sólida denominada núcleo.

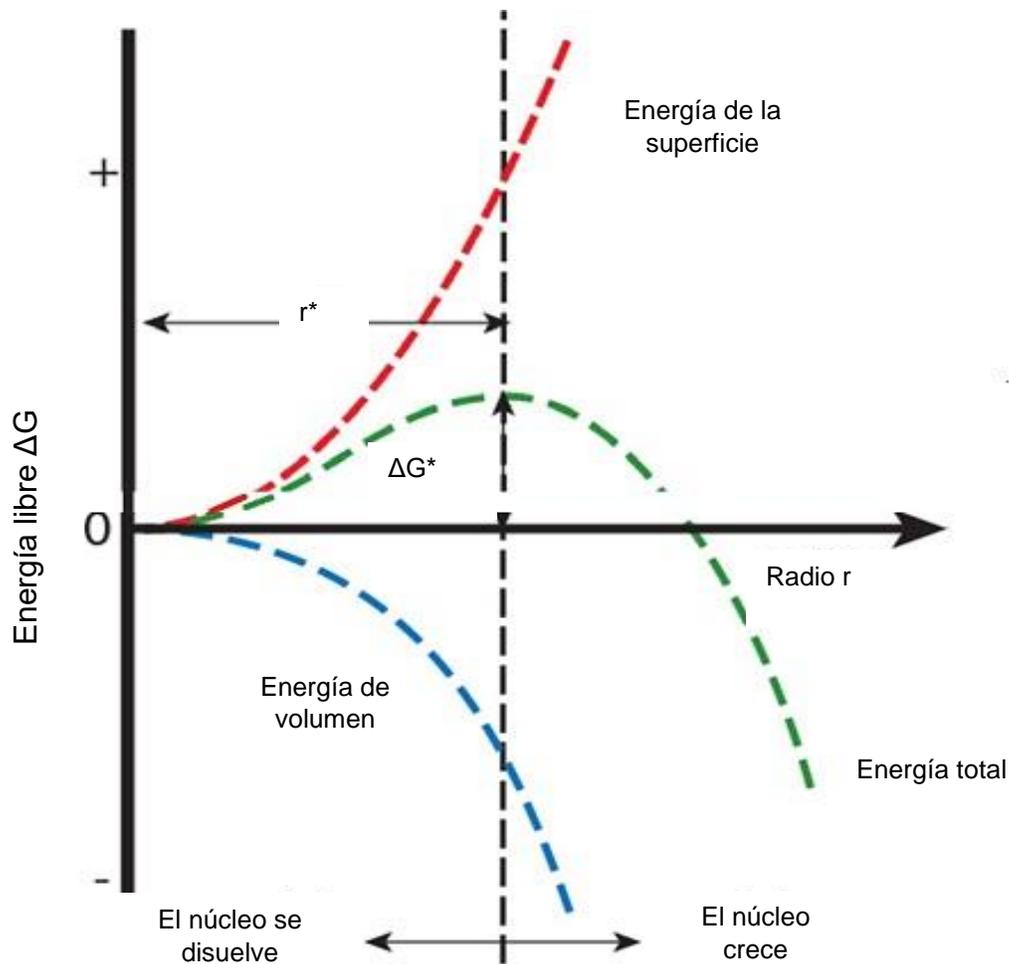


Figura 3. Variación de la energía libre ΔG con respecto al radio crítico r^* .

1.6.1 Nucleación homogénea

Cuando el líquido se enfría lo suficiente por debajo de la temperatura de solidificación de equilibrio, se combinan dos factores para favorecer la nucleación:

- Primero: se agrupan los átomos para formar embriones más grandes.
- Segundo: la mayor diferencia en energía libre de volumen entre el líquido y el sólido reduce el tamaño crítico del núcleo.

La nucleación homogénea ocurre cuando el subenfriamiento es lo suficiente como para causar la formación de un núcleo estable. El tamaño del radio crítico r^* está dado por:

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H_f \Delta T} \quad (2)$$

- Donde:
- ΔH_f es el calor latente de fusión.
 - T_m es la temperatura de solidificación de equilibrio en °K.
 - $\Delta T = T_m - T$ es el subenfriamiento cuando la temperatura del líquido es T .

El calor latente de fusión representa el calor cedido durante la transformación de líquido a sólido. Conforme se incrementa el subenfriamiento, el radio crítico requerido para la nucleación disminuye [22].

1.6.2 Nucleación heterogénea

El proceso de solidificación se caracteriza por que la formación de los núcleos se lleva a cabo sobre la superficie del recipiente que contiene el metal y/o sobre la superficie de partículas extrañas, **Figura 4**; en el caso de la nucleación en el estado sólido, se lleva a cabo sobre imperfecciones estructurales del cristal, límites de grano, etc. Tales superficies o imperfecciones presentan la característica de bajar la energía neta asociada con la formación de un núcleo.

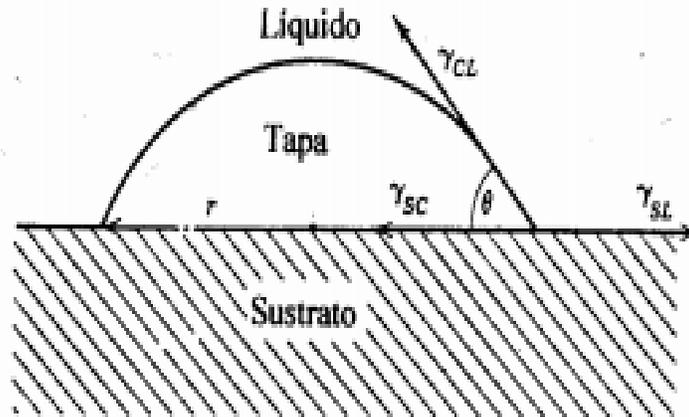


Figura 4. Esquema mostrando la formación de un núcleo sobre un sustrato sólido.

El núcleo heterogéneo se considera como una cubierta o tapa esférica sobre un sólido (sustrato plano). El volumen de esta tapa depende del ángulo de contacto θ en la unión núcleo - líquido - sustrato. Utilizando un sustrato de pequeños valores para el ángulo de contacto en la unión núcleo - líquido - sustrato, puede reducirse considerablemente el valor para el término energía de superficie, de manera que la energía libre neta necesaria para la nucleación disminuye a su vez en forma apreciable. De ésta forma, el cambio en la energía asociada con la formación del embrión está dada por:

$$\Delta G = V\Delta G_V + A_{CL}\gamma_{CL} + \pi r^2\gamma_{SC} - \pi r^2\gamma_{SL} \quad (3)$$

- Donde:
- V: Volumen de la tapa esférica (núcleo).
 - A_{CL} : Área de la superficie de la interfase entre el líquido y la tapa.
 - r: Radio de la tapa esférica (núcleo).
 - γ_{CL} , γ_{SC} , γ_{SL} : Tensiones superficiales de las interfaces entre Tapa (núcleo) - Líquido; Tapa - Sustrato y Sustrato - Líquido, respectivamente

De la ecuación de Young podemos escribir $\gamma_{CL} \cos\theta = \gamma_{SL} - \gamma_{SC}$ y sustituyendo en la ecuación 3 tenemos:

$$\Delta G = V\Delta G_V + A_{CL}\gamma_{CL} - \pi r^2\gamma_{CL} \cos\theta \quad (4)$$

Es importante notar que la energía libre volumétrica no cambia apreciablemente y por tanto el factor que controla es el cambio en la energía de superficie, la cual disminuye grandemente por la presencia de la superficie del sustrato.

En la nucleación homogénea el tamaño crítico del núcleo está dado por la Ecuación (2) y es independiente del ángulo de contacto. Sin embargo, en la nucleación heterogénea el valor de γ_{CL} , la tensión superficial de la interfase tapa - líquido, es mucho más pequeña, por ello el radio crítico del núcleo será mucho más pequeño, como se puede ver de $r^* = -2\gamma_{CL} / \Delta G_v$. Esto nos lleva a que el número de átomos que deberán cristalizar para que el radio crítico sea alcanzado es mucho menor para la nucleación heterogénea que para la nucleación homogénea y por lo tanto, se requieren cantidades más pequeñas de sobre enfriamiento para que se lleve a cabo la nucleación heterogénea [23].

1.7 Tratamiento Térmico de Envejecido

Al igual que el acero HK40, la aleación HP40 es empleada en sus condiciones de colada para la fabricación de componentes industriales expuestos a altas temperaturas, con lo cual sufren un envejecido y por tanto una transformación de fases, lo que conlleva un deterioro de sus propiedades mecánicas. Esto ocurre cuando los carburos primarios se disuelven en la matriz.

Las propiedades mecánicas de los materiales metálicos endurecibles por precipitación están íntimamente relacionadas con la morfología, distribución espacial, fracción volumétrica y tamaño de partículas de una segunda fase. Un método efectivo para controlar dichas partículas consiste en tratamientos térmicos de envejecido.

La resistencia de este tipo de aleaciones se gobierna por la interacción de las dislocaciones móviles con los precipitados. Los obstáculos en estas aleaciones los cuales inhiben el movimiento de las dislocaciones, pueden ser: (1) la deformación alrededor de los precipitados y (2) los precipitados por sí mismos, o ambos.

Generalmente, en sistemas de aleación que contienen precipitados que provocan su endurecimiento en el equilibrio termodinámico se obtiene reduciendo la energía libre interfacial total mediante un proceso de transferencia de masa difusional de regiones de alta

curvatura interfacial hacia regiones de baja curvatura interfacial. Este proceso es, comúnmente, llamado engrosamiento o maduración de Ostwald [24 - 26].

1.8 Teoría Clásica Sobre la Maduración de Ostwald (Teoría LSW)

Esta teoría considera partículas esféricas de segunda fase con una fracción volumétrica f_v infinitesimal, las cuales engrosan en un sistema libre de esfuerzos. Es decir, la teoría LSW solamente es aplicable a sistemas diluidos (f_v cercana a cero) y fluidos.

La teoría LSW predice que el radio promedio del tamaño de partículas $\bar{r}(t)$ a un tiempo de envejecimiento t esta expresado por la siguiente ecuación:

$$\bar{r}(t)^m - \bar{r}(0)^m = Kt \quad (5)$$

Cuando $t=0$ el radio promedio de la partícula es prácticamente igual a 0, así que la ecuación 1 se reduce a:

$$\bar{r}(t) = K(t)^{\frac{1}{m}} \quad (6)$$

Donde K es una constante de cinética dada por la siguiente expresión:

$$K = \frac{8\sigma DV_m^2 C_e}{9RT} \quad (7)$$

Donde σ es la energía interracial entre la matriz y el precipitado, C_e es la concentración de equilibrio de soluto en la matriz, V_m es el volumen molar del precipitado, D es el coeficiente de difusión, T la temperatura absoluta y R es la constante de los gases.

Cuando el proceso de engrosamiento es controlado por el mecanismo de difusión, $m=3$ y la cinética de engrosamiento obedece la ley temporal $t^{1/3}$. Si la reacción de

engrosamiento de la partícula es controlada por la intercara entonces $m=2$ y el tamaño promedio de las partículas se incrementa con $t^{1/2}$ [27]. Es decir:

$$r(t) = kt^{\frac{1}{3}} \quad \text{Proceso controlado por difusión} \quad (8)$$

$$r(t) = kt^{\frac{1}{2}} \quad \text{Proceso controlado por intercara} \quad (9)$$

1.9 Fases Precipitadas en Aceros Austeníticos

En esta clase de aceros, los precipitados juegan un papel significativo en la evolución microestructural, de tal manera que los procesos de precipitación en estos materiales han sido objeto de muchos estudios, ya que además se trata regularmente de sistemas multicomponente, en donde más de dos solutos están involucrados, por lo que las reacciones son complejas y solo una guía general de los precipitados formados puede ser obtenida. La mayoría de los precipitados son carburos, nitruros e intermetálicos (σ , χ , η) En la **Tabla 4** se muestra un resumen de la estructura cristalina y composición de algunos precipitados analizados en aceros inoxidables austeníticos [28].

Tabla 4. Estructura cristalina y composición química de diferentes fases en aceros inoxidables austeníticos

Fase	Estructura cristalina	Parámetro de red	Composición
M_7C_3	Pseudo hexagonal	$a_0 = 6.928 - 6.963$ $c_0 = 4.541 - 4.511$	Cr_7C_3 ; $(FeCr)_7C_3$
$M_{23}C_6$	CCC	$a_0 = 10.57 - 10.68$	$(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$; $(FeCr)_{23}C_6$
M_6C	CCC (tipo diamante)	$a_0 = 10.95 - 11.28$	$(CrCoMoNi)_6C$; $(TiNi)_6C$; $(NbNi)_6C$

M_2N	HEC	$a_0 = 4.78$ $c_0 = 4.44$	βCr_2N
σ	Tetragonal	$a_0 = 8.7 - 9.2$ $c_0 = 4.544 - 4.8$	$(FeNi)_x(CrMo)_yFeCr$
η	HEC	$a_0 = 4.73 - 4.74$	Fe_2Mo ; Fe_2Ti ; Fe_2Nb
Chi χ	CC	$a_0 = 8.807 - 9.92$	$(FeNi)_{36}Cr_{18}Mo_4$
MC	CCC	$a_0 = 4.35$	$(Nb, Ti)C$

1.10 Programas de Simulación Numérica

La investigación y el desarrollo que vincula la ciencia y la ingeniería de materiales con cálculos y simulaciones computacionales, en la última década han dado origen a un enfoque revolucionario para el diseño conceptual cuantitativo de diversos materiales. Una combinación completa de modelos termodinámicos y cinéticos permite predecir la composición del material, las estructuras y las propiedades resultantes del procesamiento de diversos materiales.

La creciente importancia de la modelización matemática para el desarrollo de productos y el control de procesos ha demostrado la gran necesidad de cálculos termodinámicos y simulación cinética.

1.10.1 Programa de simulación Thermo-Calc

Thermo-Calc es un software flexible que sirve para todo tipo de cálculos de propiedades termodinámicas como funciones no sólo de temperatura, presión y composición, sino también de contribución magnética, estructuras cristalinas, defectos cristalográficos, tensión superficial, formación de vidrio amorfo, deformación plástica, deformación mecánica, estado electrostático, potencial electrónico, etc. [29].

El programa de computo Thermo-Calc permite calcular los diagramas de fase de aleaciones con sistemas de multicomponentes como el acero, basado en los algoritmos y base de datos establecidos en Calphad, Calculation of Phase Diagram. Se utiliza para la simulación de diagramas de fases, aleaciones en equilibrio y también para simular la formación de fases fuera del equilibrio.

Con ayuda de este programa, se pueden obtener diagramas de fases pseudobinarios y pseudoternarios, diagramas con puntos de equilibrio y diagramas de composición. Además se puede conocer cuál será el comportamiento de aleaciones a diferentes temperaturas, las fases que se forman y la composición de las mismas.

En la **Figura 5** se muestra el logotipo comercial del programa de simulación numérica Thermo-Calc.

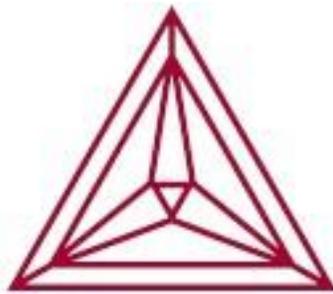


Figura 5. Logotipo del software Thermo-Calc.

1.10.2 Programa de simulación TC-Prisma

Es un software que puede realizar cálculos de la cinética de precipitación en aleaciones multicomponentes y multifases. Se basa en la solución numérica de las ecuaciones diferenciales establecidas en la teoría de Langer y Schwartz y el modelo numérico de Kapmann [30]. TC-Prisma (logotipo **Figura 6**) usa datos de composición química, temperatura del envejecido, energía interfacial de la matriz y el precipitado para utilizarse para realizar cálculos de:

- Nucleación y crecimiento, disolución y engrosamiento de precipitados.
- Evolución de la distribución de tamaño de partícula,
- Radio de la partícula.
- Fracción de volumen y la composición del precipitado.
- Velocidad de nucleación y la velocidad de engrosamiento.
- Diagramas TTP.
- Estimación de la energía interfacial de componentes múltiples.



Figura 6. Logotipo del programa TC-Prisma.

1.11 Estudios Previos

Numerosos estudios sobre aceros resistentes al calor llevados a cabo activamente desde principios de 1970 han permitido un gran progreso en el desarrollo de nuevas aleaciones termorresistentes. Gracias a esto, a finales de los 70's se comenzaron a hacer adiciones de niobio a la aleación HP y más tarde esta tendencia fue seguida por la adición de titanio, circonio, y elementos de tierras raras. Los resultados fueron una serie de mejoras en el desempeño y rendimiento de la aleación HP ante temperaturas de servicio superiores a los 900°C, proporcionándole una mejor estabilidad microestructural y una mayor resistencia a la termofluencia.

Se tienen registros de trabajos realizados al acero HP, siendo uno de los más destacados el de Almeida y colaboradores [9]; en donde se muestra la evolución microestructural de dos aceros HP40 en estado de colada y envejecidos a 900°C por 1000h. Un acero fue fabricado con adiciones de Nb mientras que el otro contenía Nb y Ti. Dicha evolución microestructural es observada en las **Figuras 7 y 8**.

En este estudio se concluyó que tanto la concentración de Nb y la presencia de Ti como elemento modificador en los aceros HP40, son factores que determinan la morfología microestructural en las condiciones de fundición y envejecimiento; siendo la concentración de Nb la promotora de la morfología primaria (en forma de “escritura china”) y el Ti es el que promueve una precipitación secundaria más fina y mejor distribuida, además de inhibir y controlar la transformación de (Nb, Ti)C a la fase G.

Además, en la aleación modificada con Ti, se observó una red de carburos dendríticos menos continuos y una fracción volumétrica más pequeña transformada en fase G, dicha microestructura puede ser la explicación de las propiedades de fluencia superiores observadas en este acero, cuando es comparado con un acero que solo tiene adiciones de Nb.

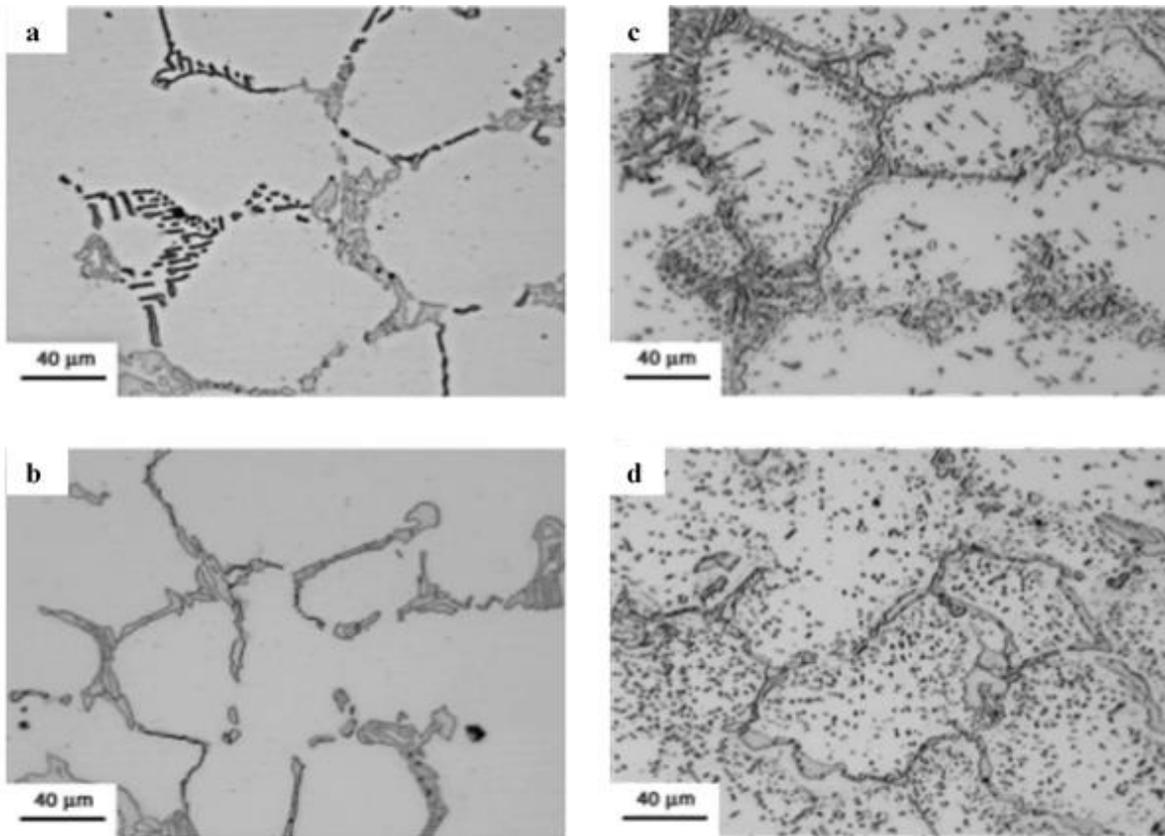


Figura 7. Micrografías por MO. (a) Aleación HP-Nb estado de colada. (b) Aleación HP-NbTi estado de colada. (c) Aleación HP-Nb envejecida. (d) Aleación HP-NbTi envejecida.

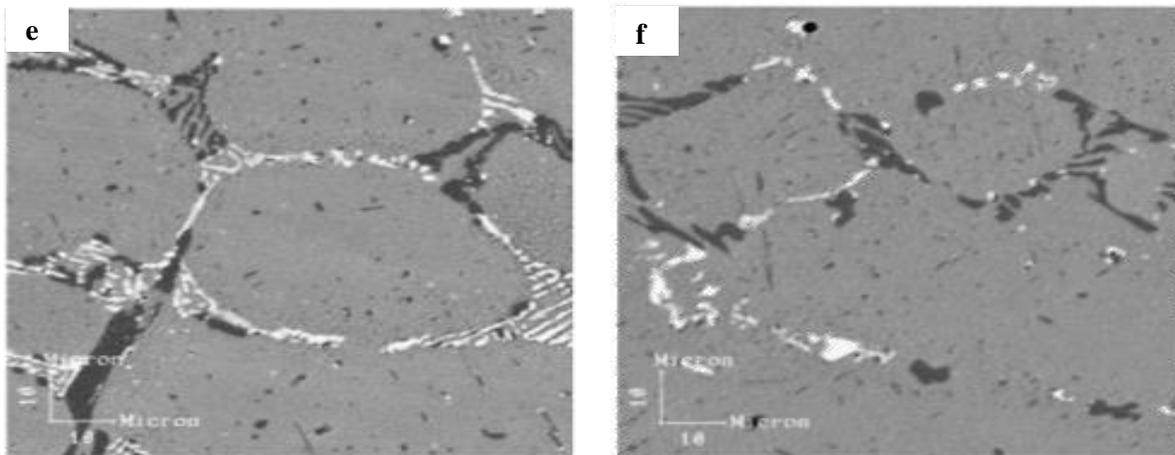


Figura 8. Imágenes de MEB. (e) Aleación HP-Nb envejecida. (f) Aleación HP-NbTi envejecida.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La **Figura 9** muestra la secuencia experimental que seguida para obtener el objetivo planteado en este trabajo.

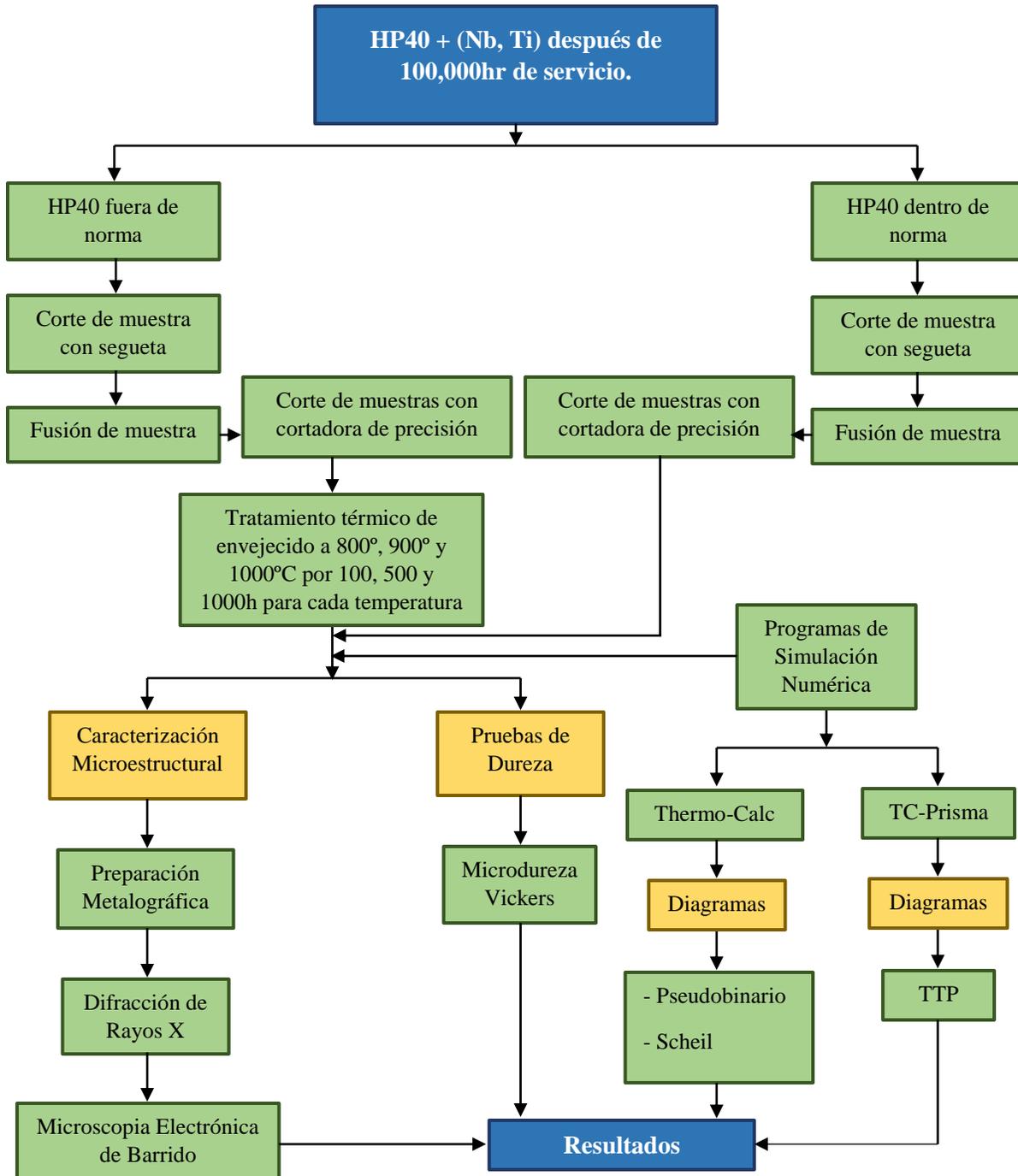


Figura 9. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

2.1 Material de Estudio

Para realizar la experimentación, se tomaron dos fragmentos del tubo #73 con especificación GX-45NiCrNbTi (35-25), perteneciente al reformador de vapor BA-900 de una planta de hidrogeno, el cual operaba a una temperatura de 850°C y es ilustrado en la **Figura 10**.



Figura 10. Tubo #73 proveniente del reformador de hidrogeno BA-900.

La primer muestra (HP40-FN) se tomó de la sección del tubo que había presentado una fractura después de 100,000 horas de servicio y además, dicha sección del tubo presentaba magnetismo tal y como se ilustra en la **Figura 11**.

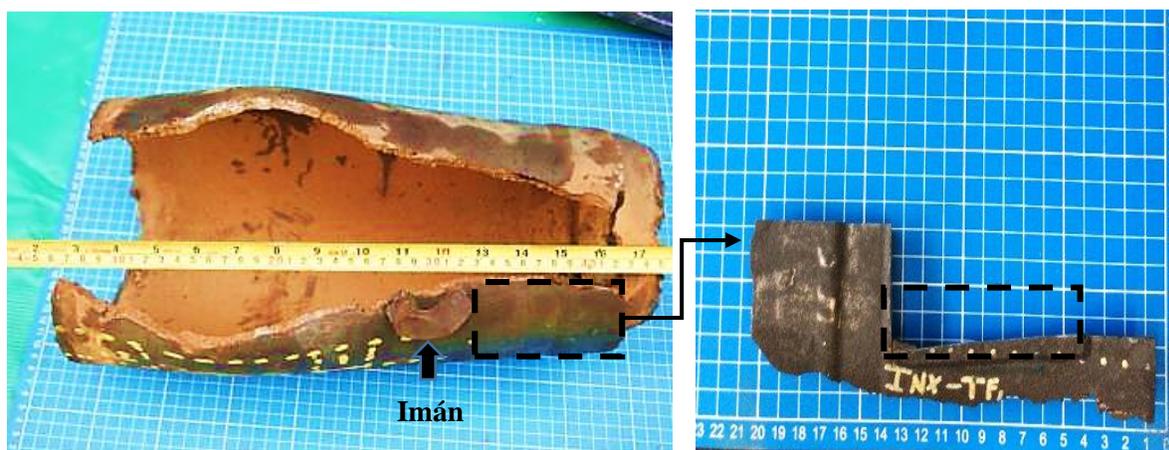


Figura 11. Fragmento del tubo #73 con fractura, las líneas punteadas representan el área de la muestra tomada.

La segunda muestra (HP40-DN) se tomó de la sección del tubo que estaba expuesta a mayor temperatura y que además no presentaba ninguna fractura ni magnetismo **Figura 12**.

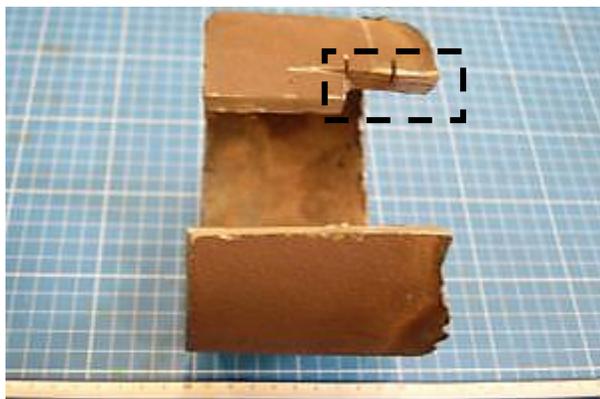


Figura 12. Fragmento del tubo #73 sin fractura, las líneas punteadas representan el área de la muestra tomada.

Posteriormente, a las muestra se les practicó un análisis químico usando la técnica de espectroscopia de absorción atómica; el cual arrojó que la muestra extraída de la zona de fractura estaba fuera de norma, mientras que la muestra ubicada en la zona libre de fractura se encontraba dentro de norma; esto acorde a la composición química especificada en la norma ASTM A297/A297M – 14, tal y como se muestra en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Composición química del material de estudio vs composición acorde a la norma

Composición (% en peso)							
Referencia	C	Mn	Si	Nb	Ti	Cr	Ni
	0.35-0.75	1.5	2.0	1.25	0.3	24-28	33-37
HP40-DN (Dentro de norma)	0.40	0.73	1.11	1.27	0.13	27.89	33.18
HP40-FN (Fuera de norma)	0.45	0.8	1.32	1.24	0.16	29.95	31.37

2.2 Fusión de Muestra en Horno de Arco Eléctrico

Una vez obtenida la muestra, esta fue seccionada y desbastada con papel abrasivo de grado 80 con la finalidad de eliminar cualquier impureza superficial. Posteriormente se produjeron 4 botones, uno proveniente de la muestra HP40-DN y los 3 restantes provenientes de la muestra HP40-FN. Los botones fueron producidos en un horno de arco eléctrico compacto tipo MAM-1 Edmund Bühler GmbH, como el que se muestra en la **Figura 13**, bajo una atmosfera de argón de 0.8 atm a 117v. Para homogenizar la composición química, la muestra se refundió un total de 3 veces bajo las mismas condiciones.



Figura 13. Horno compacto modelo MAM-1.

2.3 Corte de Muestras

Se cortaron un total de 11 muestras de 0.7cm^2 cada una, de las cuales 10 fueron obtenidas a partir de los botones provenientes de la muestra de acero HP40-FN, mientras que la muestra restante provenía del botón producido a partir de la muestra de acero HP40-DN.

Los cortes se realizaron en una cortadora semiautomática marca Struers modelo Minitom, con disco de diamante a una velocidad de 300 rpm, **Figura 14**. Para evitar el calentamiento del material, se utilizó un refrigerante durante el corte.



Figura 14. Cortadora Struers Modelo Minitom.

2.4 Tratamiento Térmico

Una vez que las probetas fueron seccionadas y rectificadas; solo 9 de las 10 probetas pertenecientes al acero HP40-FN fueron sometidas a tratamientos térmicos de envejecido. Dichos tratamientos se llevaron a cabo en un horno modelo HU3100 como el que se muestra en la **Figura 15**. Las temperaturas que se manejaron fueron de 800, 900 y 1000°C en tiempos de 100, 500 y 1000 horas para cada temperatura.



Figura 15. Horno modelo HU3100.

Cumplido el tiempo de tratamiento térmico para cada una de las probetas, estas fueron sacadas del horno y enfriadas a temperatura ambiente ($26^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$).

2.5 Caracterización Microestructural

La caracterización microestructural se consigue generalmente permitiendo que la sonda de un equipo especial interactúe con una muestra cuidadosamente preparada. Las sondas más utilizadas son la luz visible, la radiación de rayos X, un haz de electrones de alta energía o una aguja afilada y flexible. Estos cuatro tipos de sonda forman la base para la microscopía óptica, difracción de rayos X, microscopía electrónica y microscopía electrónica de barrido.

2.5.1 Preparación metalográfica

Una vez concluido el tratamiento térmico, las probetas, incluyendo las 2 que no recibieron tratamiento térmico, fueron preparadas metalográficamente. El desbaste se hizo con papel abrasivo de carburo de silicio de grado 600, 800, 1000, 1200, 1500 y 2000. El pulido se llevó a cabo con una serie de alúminas de 0.3 y 0.05 μm hasta obtener un acabado a espejo. Posteriormente las probetas fueron limpiadas en un equipo de baño ultrasónico con el objetivo de eliminar la alúmina remanente de la superficie.

Finalmente, las probetas se atacaron con el reactivo Kalling #2. En la **Tabla 6** se muestran las sustancias y las cantidades que se ocuparon para preparar 200ml de dicho reactivo.

Tabla 6. Composición química del reactivo Kalling #2 [31]

Reactivo	Cantidad
Etanol	290ml.
Ácido Clorhídrico (HCl)	100ml.
Cloruro de Cobre II (CuCl_2)	5gr.

2.5.2 Microscopia electrónica de barrido

Las muestras atacadas fueron observadas a través de Microscopia Electrónica de Barrido. El equipo utilizado fue un microscopio marca JEOL modelo JSM 6300, como el que se ilustra en la **Figura 16**.



Figura 16. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6300.

2.5.3 Difracción de rayos X

La caracterización del material por difracción de rayos x se llevó a cabo en un difractómetro marca Bruker D8 Advance, **Figura 17**, utilizando una radiación $K\alpha$ de cobre (1.5405\AA) en intervalos de 10 a 100° y una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{minuto}$. Para indexar los picos, se utilizó la base de datos con la que cuenta el equipo.



Figura 17. Difractometro marca Bruker D8 Advance.

Las condiciones establecidas de operación del microscopio fueron: voltaje de 20 Kv, distancia de trabajo de 15mm y una lente condensadora de 12A. Las imágenes fueron tomadas a 250, 500, 1000 y 3000 aumentos. De igual manera se realizaron microanálisis químicos puntuales y mapeos, con la finalidad de observar la distribución de elementos tanto en la matriz como en los precipitados encontrados.

2.6 Pruebas de Microdureza Vickers

Las pruebas de microdureza que se le realizaron a las muestras del material de estudio en estado de colada y envejecidas, fueron llevadas a cabo en un microindentador marca Future Tech modelo F-810 HV, **Figura 18**. Se tomaron 20 mediciones con una carga de 200gf durante un periodo de carga de 10 segundos. Los ensayos se llevaron a cabo según lo describe la norma ASTM E384 [32].

Para reportar los resultados de dureza obtenidos, se utilizó el conversor de unidades que forma parte de la programación del equipo; de este modo los resultados fueron convertidos de la escala Vickers (HV) a Rockwell B (HRB).



Figura 18. Durómetro Future Tech modelo F-810 HV.

III. RESULTADOS

3.1 Caracterización Microestructural del Acero HP40 Dentro Norma

La caracterización microestructural del acero HP40-DN se realizó mediante Microscopia Electrónica de Barrido convencional y difracción de rayos X.

3.1.1 Microestructura del acero HP40 dentro de norma

La **Figura 19** corresponde a la microestructura del material en estado de colada observada a 500x. En la imagen se pueden observar los límites de las dendritas así como precipitados, marcados como zonas negras y de un gris más opaco.

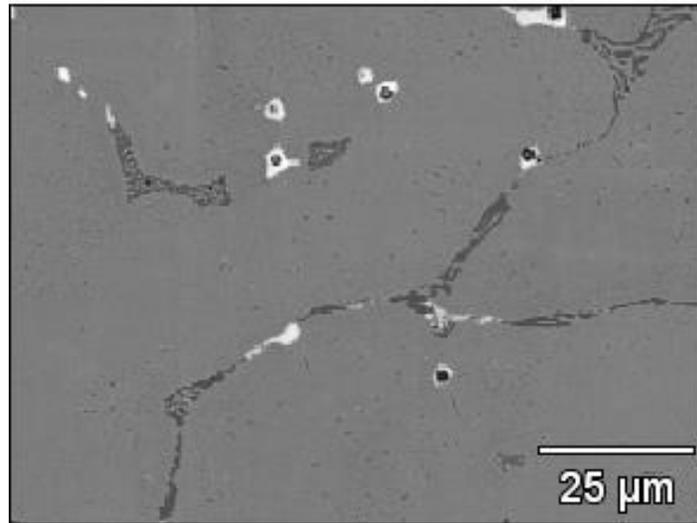


Figura 19. Microestructura del acero HP40-DN en estado de colada.

Para poder observar de manera más detallada los microconstituyentes, se realizó una micrografía a 2000x. En la **Figura 20** se aprecia que la microestructura está compuesta por una matriz austenítica, un eutéctico formado por laminillas intercaladas de austenita y carburos primarios del tipo M_7C_3 y una dispersión de zonas blancas identificadas como carburos de niobio- titanio (Nb, Ti)C.

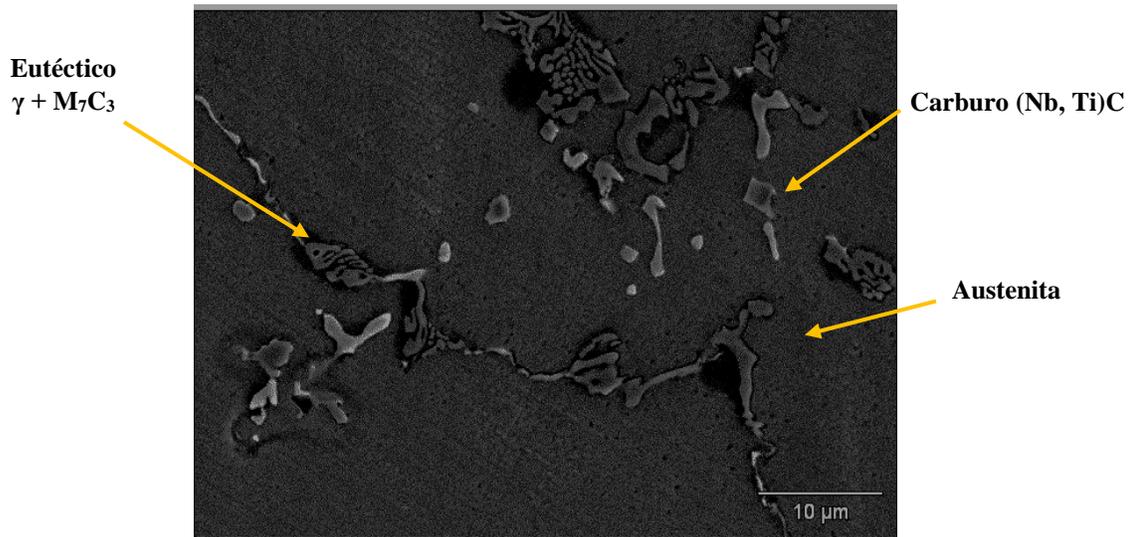


Figura 20. Microestructura del acero HP40-DN en estado de colada a 2000x.

3.1.2 Mapeo de elementos del acero HP40 dentro de norma

Para observar la distribución de elementos en la muestra, **Figura 21**, se realizó un mapeo a 2000x a través de Microscopía Electrónica de Barrido convencional. Los elementos que se analizaron fueron: Cr, Fe, Ni, Mn, Nb y C.

En la figura antes mencionada se observan zonas ricas en Cr (carburos M_7C_3), en donde existe una notable ausencia de Fe, Ni y Nb; por otro lado se aprecia que la concentración de Mn es mayor en las zonas ricas en Cr que en cualquier otra región.

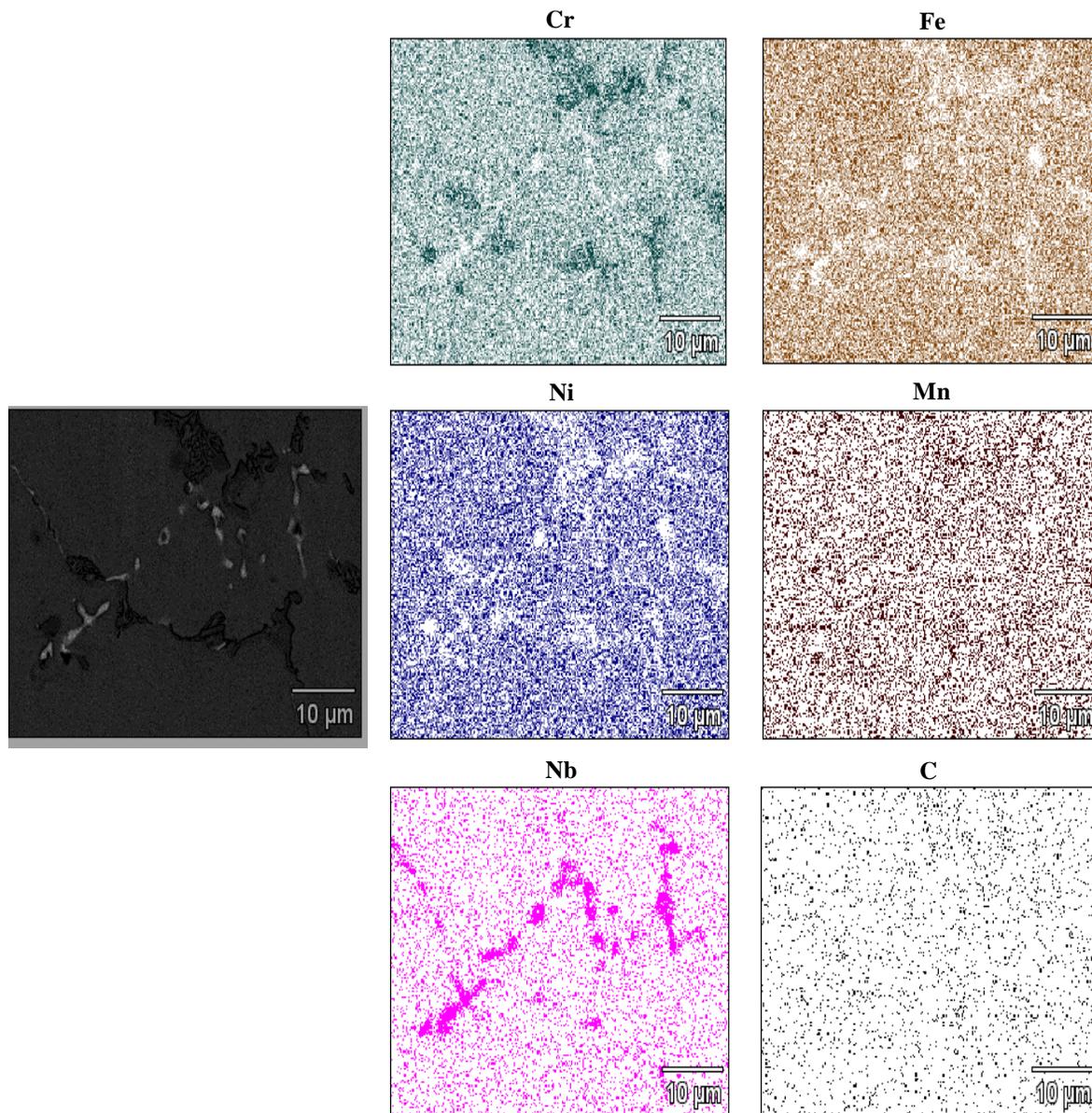


Figura 21. Distribución de elementos del acero HP40-DN en estado de colada.

3.1.3 Difracción de rayos X

Para identificar las fases presentes en la muestra del acero HP40-DN, se llevó a cabo una caracterización por medio de difracción de rayos X.

En la **Figura 22** se observa el difractograma correspondiente al acero HP40-DN, en este se aprecia la existencia de 3 fases: austenita, carburos primarios de Cr_7C_3 y carburos de niobio-titanio $(\text{Nb},\text{Ti})\text{C}$. Los picos de mayor intensidad corresponde a la fase identificada como austenita, seguida de picos de menor intensidad identificados como $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$ y finalmente se encuentran los carburos Cr_7C_3 .

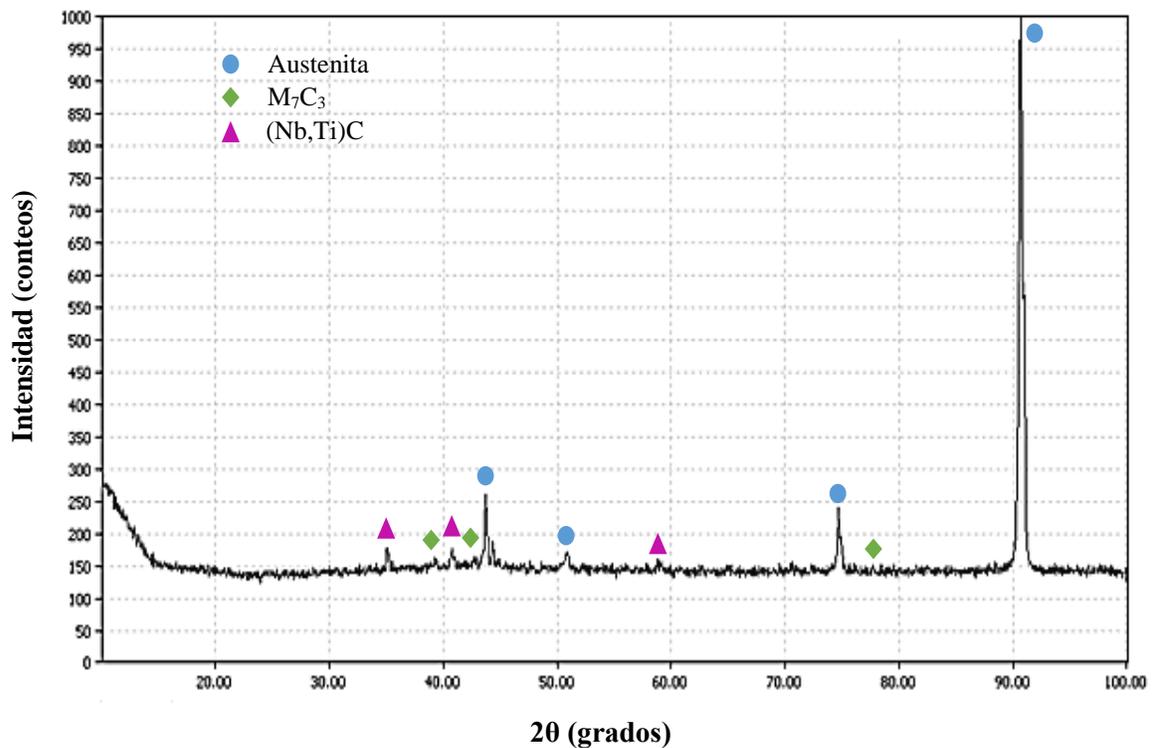


Figura 22. Difractograma del acero HP40-DN en estado de colada.

3.1.4 Pruebas de microdureza del acero HP40 dentro de norma

Después de realizar un total de 20 microindentaciones, se obtuvo que la microdureza promedio del material fue de 88HRB; de acuerdo a la literatura el material posee la dureza esperada: $170\text{HB} = 88\text{HRB}$ [33].

3.2 Diagramas Obtenidos por Thermo-Calc para el Acero HP40 Dentro de Norma

Para realizar los diagramas en Thermo-Calc del acero HP40-DN, se utilizó la base de datos termodinámicos TCFE7.TDB y la composición química obtenida por el análisis químico. Lo anterior permitió obtener el diagrama de Scheil para conocer las fases esperadas en el estado de colada y los diagramas pseudobinarios que comprueban las fases presentes en el equilibrio.

3.2.1 Diagrama de Scheil del acero HP40 dentro de norma

El diagrama de Scheil para el Acero HP40-DN calculado en Thermo-Calc permitió entender el proceso de solidificación de las fases presentes en el estado de colada, como se muestra en la **Figura 23**.

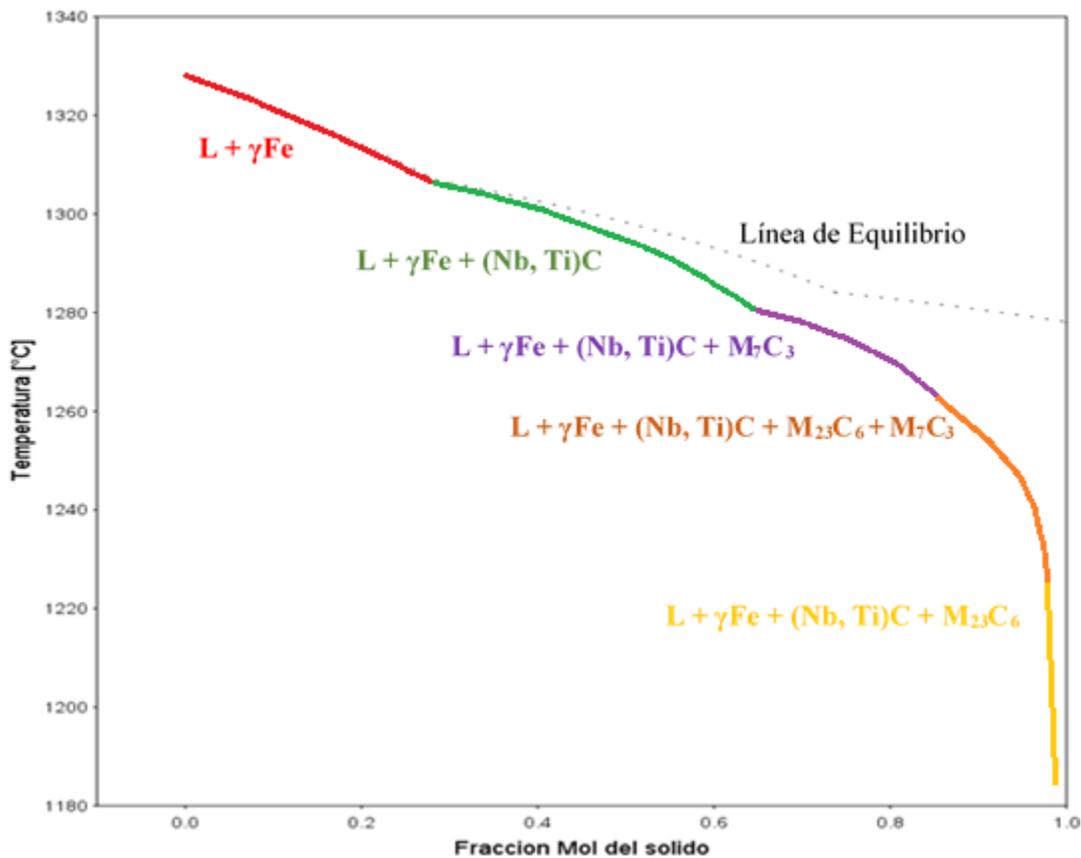


Figura 23. Diagrama de Scheil del acero HP40-DN.

De acuerdo al diagrama de Scheil, las fases esperadas en el estado de colada son cuatro: Austenita, Carburos de niobio-titanio (Nb, Ti)C, Carburos M_7C_3 (ricos en cromo) y Carburos $M_{23}C_6$ (ricos en cromo). Observando el diagrama de Scheil, la primera fase que precipita es la austenita, seguida de los carburos de niobio-titanio, posteriormente aparecen los carburos M_7C_3 y finalmente aparecen los carburos $M_{23}C_6$.

3.2.2 Diagrama pseudobinario del acero HP40 dentro de norma

En el diagrama pseudobinario, **Figura 24**, se puede observar la trayectoria de solidificación en el equilibrio del acero HP40; de manera análoga se observan las fases que se forman sobre la línea de enfriamiento para un porcentaje de níquel del 35%.

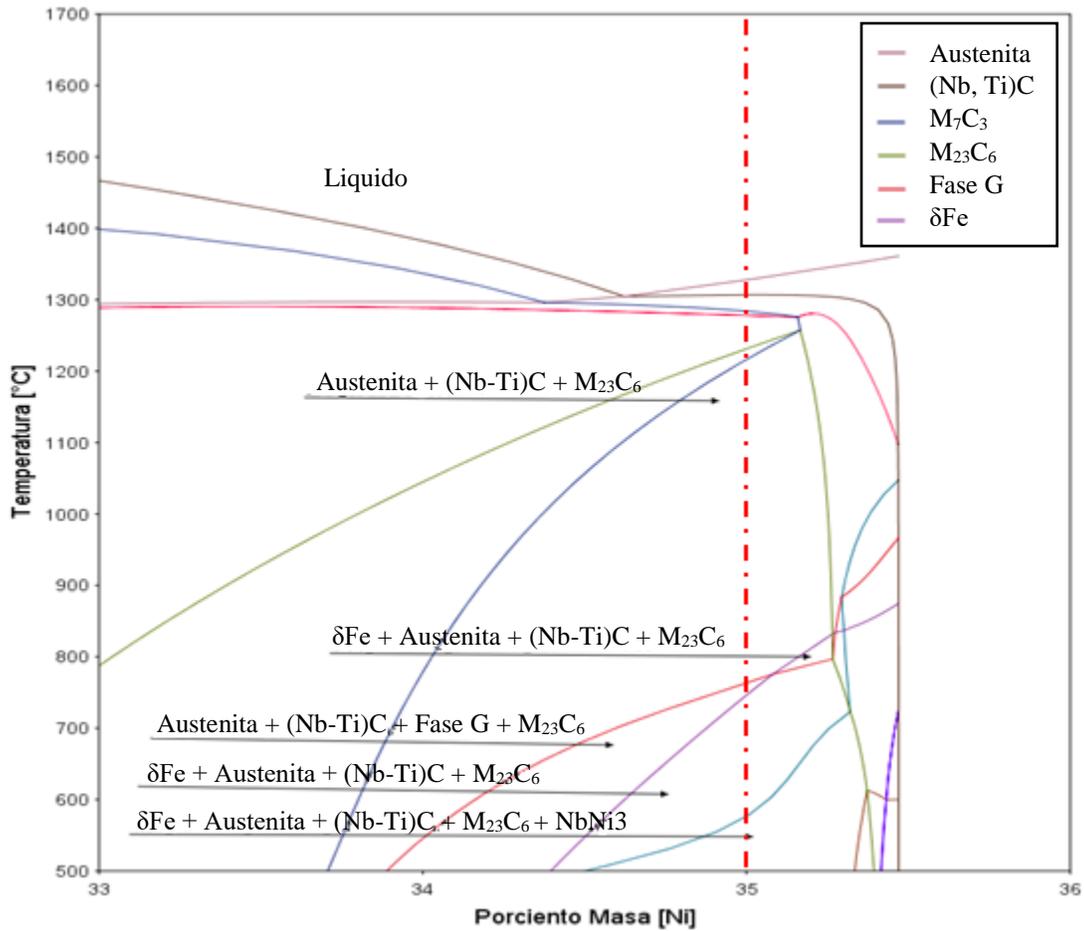
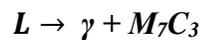


Figura 24. Diagrama pseudobinario del acero HP40-DN.

De acuerdo a la literatura [2], los componentes formados a partir del acero HP40 tienen un rango de operación de 850°C a 1050°C; al observar el diagrama pseudobinario las fases que se esperan para el rango de temperatura antes mencionado son: Austenita, carburos de niobio-titanio (Nb, Ti)C y carburos $M_{23}C_6$.

3.2.3 Diagrama fracción mol de las fases vs temperatura

El diagrama ilustrado en la **Figura 25**, muestra la formación de las fases del acero HP40-DN. Se puede observar que a medida que se enfría el líquido, este comienza a dar paso a la formación de un eutéctico constituido por austenita y el carburo M_7C_3 , tal como se muestra en la siguiente reacción:



De manera casi simultánea, se forma el carburo de niobio-titanio (Nb, Ti)C y finalmente existe un lapso donde la fracción mol del carburo M_7C_3 comienza a disminuir para darle paso a la formación del carburo $M_{23}C_6$.

De igual manera se observan dos fases que se forman a baja temperatura: ferrita delta (rica en cromo-hierro) formada a 745°C y la fase G (rica en níquel-silicio-niobio) formada a 760°C.

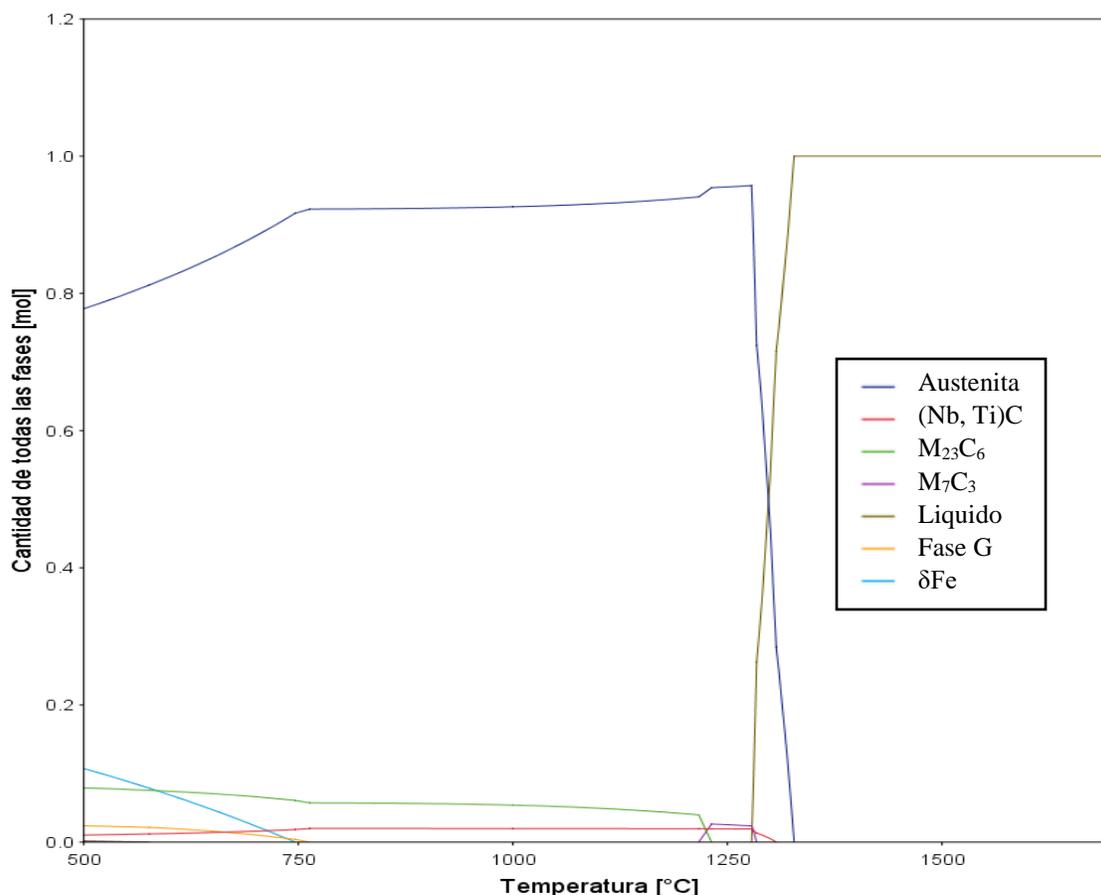


Figura 25. Diagrama pseudobinario del acero HP40-DN de Fracción mol de las fases vs Temperatura.

3.2.4 Diagrama TTP obtenido por TC-Prisma para el acero HP40 dentro de norma

Con la ayuda del programa de simulación TC-Prisma, se pueden obtener diagramas Tiempo-Temperatura-Precipitación (TTP), diagramas que nos permiten predecir las posibles fases que precipitaran en lapsos de tiempo determinados en diversos rangos de temperatura. Para el cálculo del diagrama TTP del acero HP40-DN, **Figura 26**, se consideró la composición química de la fase austenítica obtenida por el módulo de Scheil del programa Thermo-Calc, composición que se muestra en la **Tabla 7**. Asimismo, se consideró que las fases que podrían precipitar en la austenita, según Thermo-Calc, eran los carburos de niobio-titanio (Nb, Ti)C y los carburos $M_{23}C_6$.

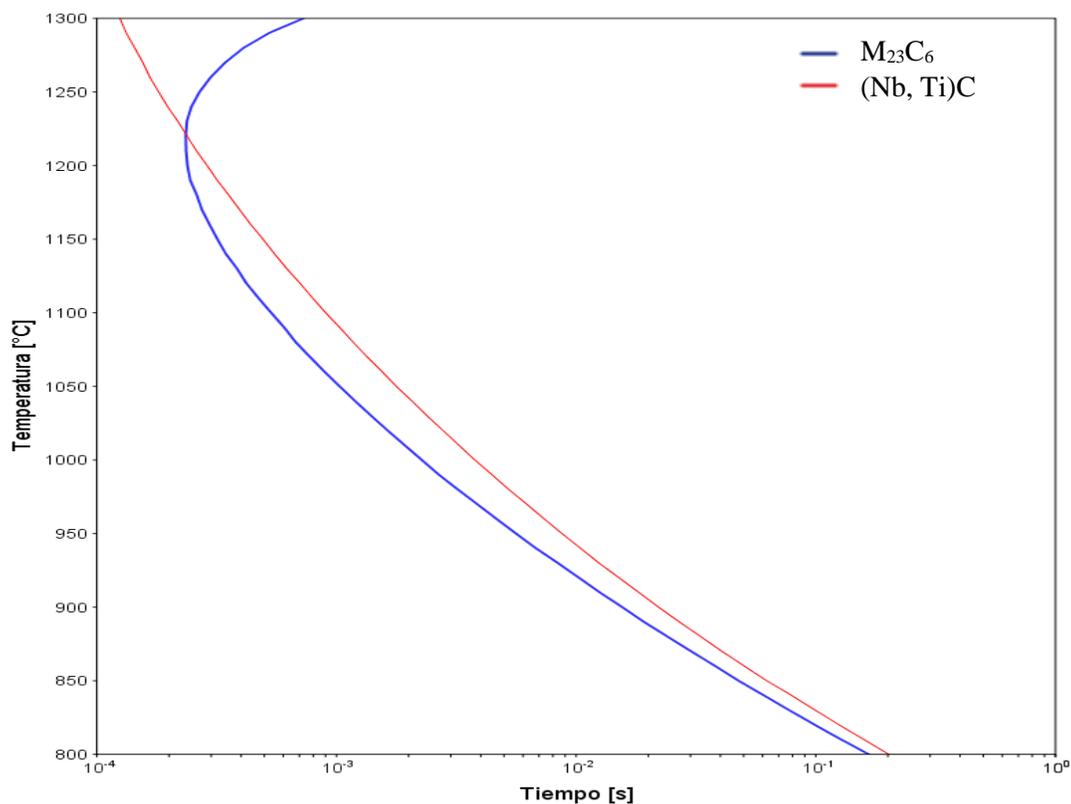


Figura 26. Diagrama TTP del acero HP40-DN.

De acuerdo al diagrama Tiempo-Temperatura-Precipitación, **Figura 26**, calculado para la precipitación de los carburos $M_{23}C_6$ y los carburos de niobio-titanio en la austenita, se observa que la primera fase en aparecer es el carburo de niobio-titanio (Nb, Ti)C seguido del carburo $M_{23}C_6$. Además se muestra que en un lapso de tiempo entre 10^{-4} - 10^{-3} segundos a una temperatura de 1200°C , aproximadamente, ocurre la mayor precipitación del carburo $M_{23}C_6$.

Tabla 7. Composición química en % peso de la Austenita calculada por Thermo-Calc para HP40-DN en estado de colada

Composición Química %peso									
γFe	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	Mo	Nb	C	Ti
	38.9	36.07	22.69	1.09	0.83	0.28	0.10	0.08	0.07

3.3 Caracterización Microestructural del Acero HP40 Fuera Norma

La caracterización microestructural del acero HP40-FN se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido convencional y difracción de rayos X.

3.3.1 Microestructura del acero HP40 fuera de norma

La **Figura 27** corresponde a la microestructura del material en estado de colada observada a 500x. En la imagen se pueden observar pequeños precipitados en los alrededores de los límites de grano así como precipitados de mayor tamaño marcados como zonas negras y de un gris más opaco.

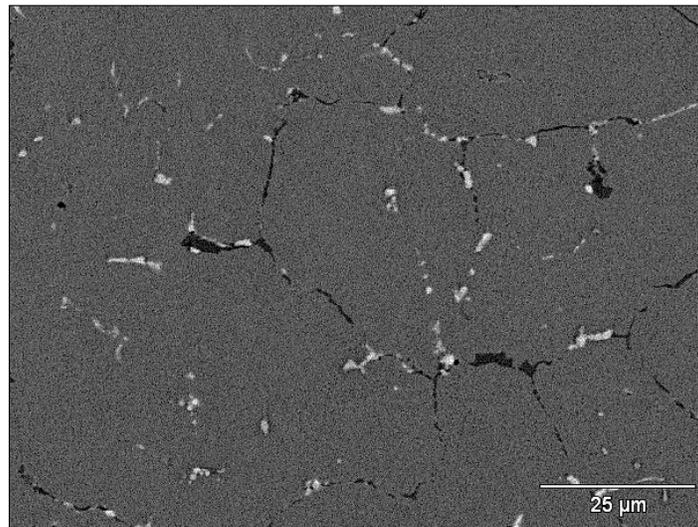


Figura 27. Microestructura del acero HP40-FN en estado de colada.

Para poder observar de manera más detallada los microconstituyentes, se realizó una micrografía a 2000x. En la **Figura 28** se aprecia que la microestructura está compuesta por una matriz austenítica, sobre ella se encuentran una red de carburos secundarios del tipo $M_{23}C_6$ y carburos de niobio-titanio (Nb, Ti)C.

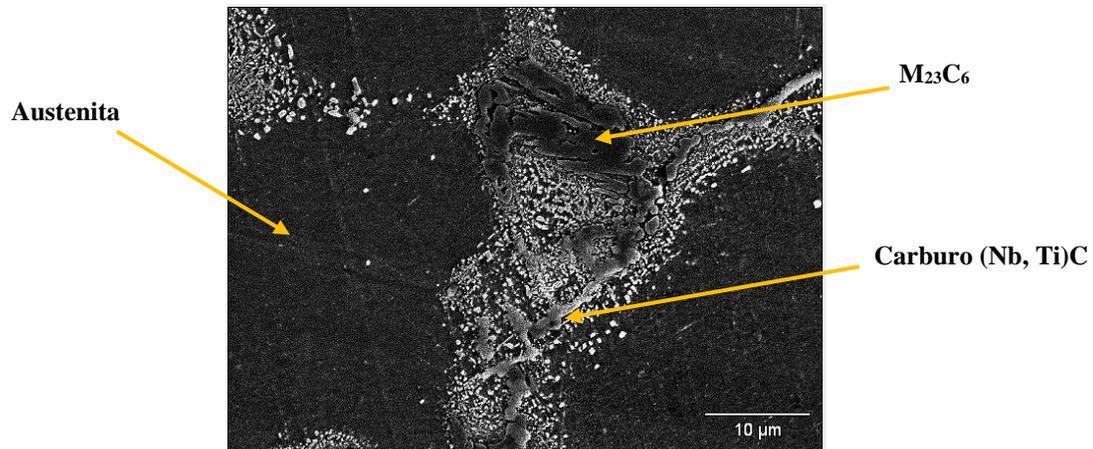


Figura 28. Microestructura del acero HP40-FN en estado de colada a 2000x.

3.3.2 Mapeo de elementos del acero HP40 fuera de norma

Para observar la distribución de elementos en la muestra, **Figura 29**, se realizó un mapeo a 2000x a través de Microscopía Electrónica de Barrido convencional. Los elementos que se analizaron fueron: Cr, Fe, Ni, Mn, Nb, Si y C.

En la figura antes mencionada se observa que en las zonas ricas en niobio, la concentración de silicio es mayor en esta zona que en cualquier otra zona. Por otro lado, en las zonas ricas en cromo, la concentración de manganeso se aprecia ligeramente mayor en esta zona, además se observa una notable ausencia de hierro tanto en las zonas ricas en niobio como en las zonas ricas en cromo.

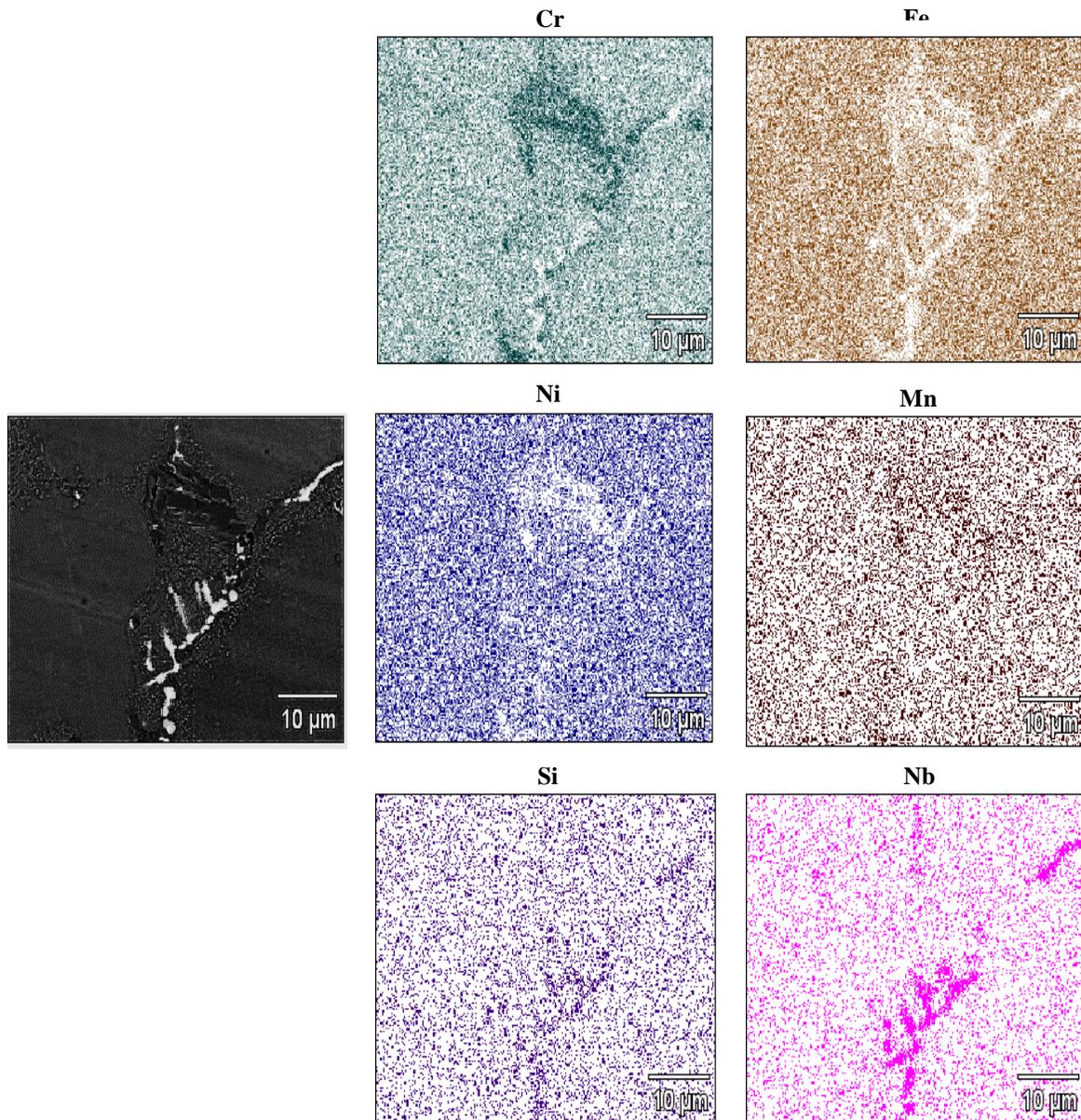


Figura 29. Distribución de elementos del acero HP40-FN en estado de colada.

3.3.3 Difracción de rayos X

Para identificar las fases presentes en la muestra del acero HP40-FN, se llevó a cabo una caracterización por medio de difracción de rayos X.

En la **Figura 30** se observa el difractograma correspondiente al acero HP40-FN; en este se aprecia la existencia de 3 fases: austenita, carburos secundarios de Cr_{23}C_6 y carburos de niobio-titanio (Nb, Ti)C. Los picos de mayor intensidad corresponde a la fase identificada como austenita, seguida de picos de menor intensidad identificados como (Nb, Ti)C y finalmente se encuentran los carburos Cr_{23}C_6 .

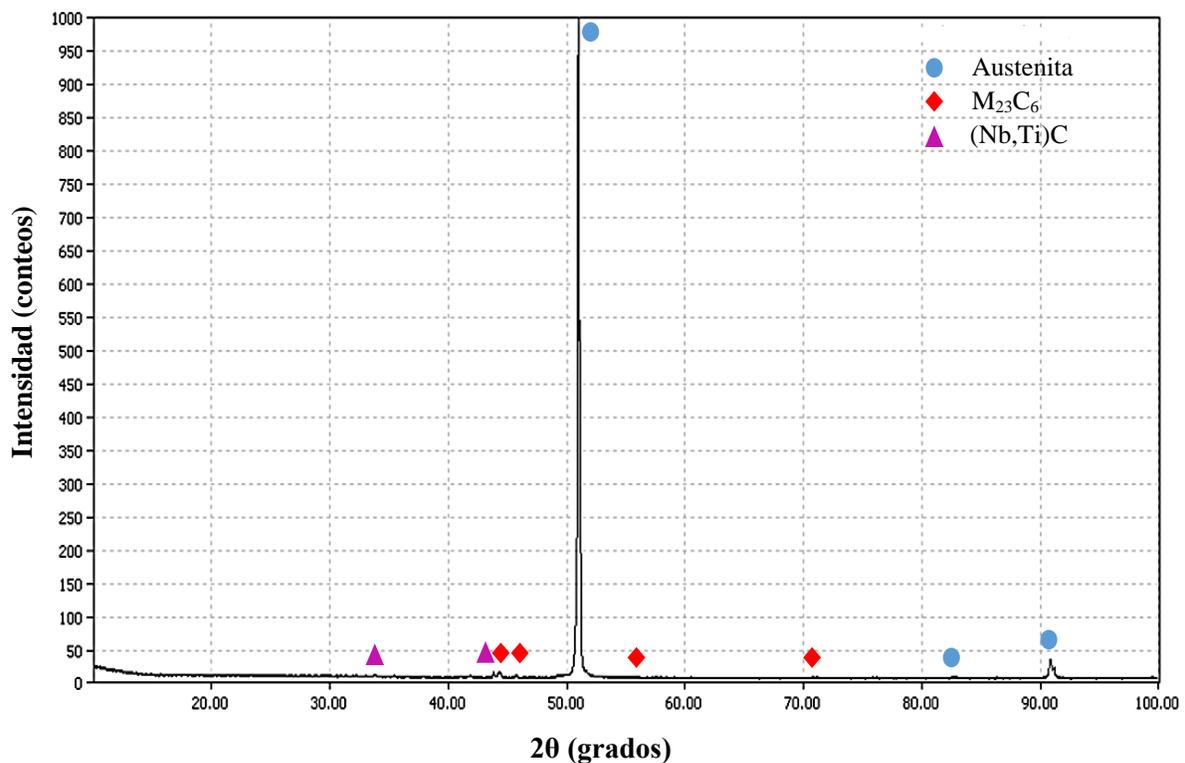


Figura 30. Difractograma del acero HP40-FN en estado de colada.

3.3.4 Pruebas de microdureza del acero HP40 fuera de norma

Después de realizar un total de 20 microindentaciones, se obtuvo que la microdureza promedio del material fue de 91HRB; de acuerdo a lo anterior se concluye que el material posee una dureza superior a la mencionada en la literatura (88HRB) [33].

3.4 Diagramas Obtenidos por Thermo-Calc para el Acero HP40 Fuera de Norma

Para realizar los diagramas en Thermo-Calc del acero HP40-FN, se utilizó la base de datos termodinámicos TCFE7.TDB y la composición química obtenida en por el análisis químico. Lo anterior nos permitió obtener el diagrama de Scheil para conocer las fases esperadas tanto en el estado de colada como envejecido a 800, 900 y 1000°C. También se calcularon los diagramas pseudobinarios que comprueban las fases presentes en el equilibrio.

3.4.1 Diagrama de Scheil del acero HP40 fuera de norma

El diagrama de Scheil para el Acero HP40-FN calculado en Thermo-Calc permitió entender el proceso de solidificación de las fases presentes en el estado de colada, como se muestra en la **Figura 31**.

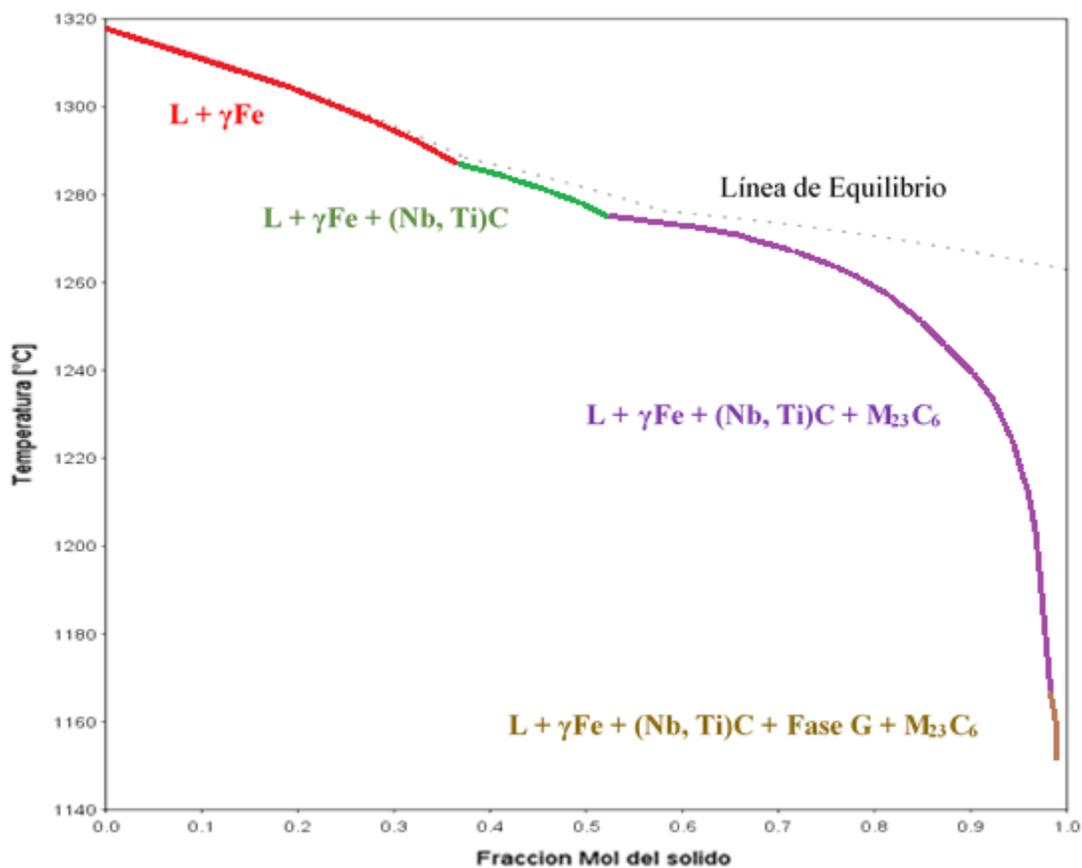


Figura 31. Diagrama de Scheil del acero HP40-FN.

Observando el diagrama de Scheil, la primera fase que precipita es la austenita, seguida de los carburos de niobio-titanio, posteriormente aparecen los carburos $M_{23}C_6$ y finalmente aparecen una fase identificada como fase G; dicha fase no aparece en el diagrama de Scheil del acero HP40-DN. Otra diferencia es que en este diagrama se observa claramente que no aparece el eutéctico formado por el carburo M_7C_3 , además que la fracción mol del carburo $M_{23}C_6$ es mucho mayor en el acero HP40-FN.

3.4.2 Diagrama pseudobinario del acero HP40 fuera de norma

Con el diagrama pseudobinario se conocieron las fases en equilibrio del acero HP40-FN a las temperaturas de envejecimiento 800, 900 y 1000°C. El diagrama calculado se presenta en la **Figura 32**.

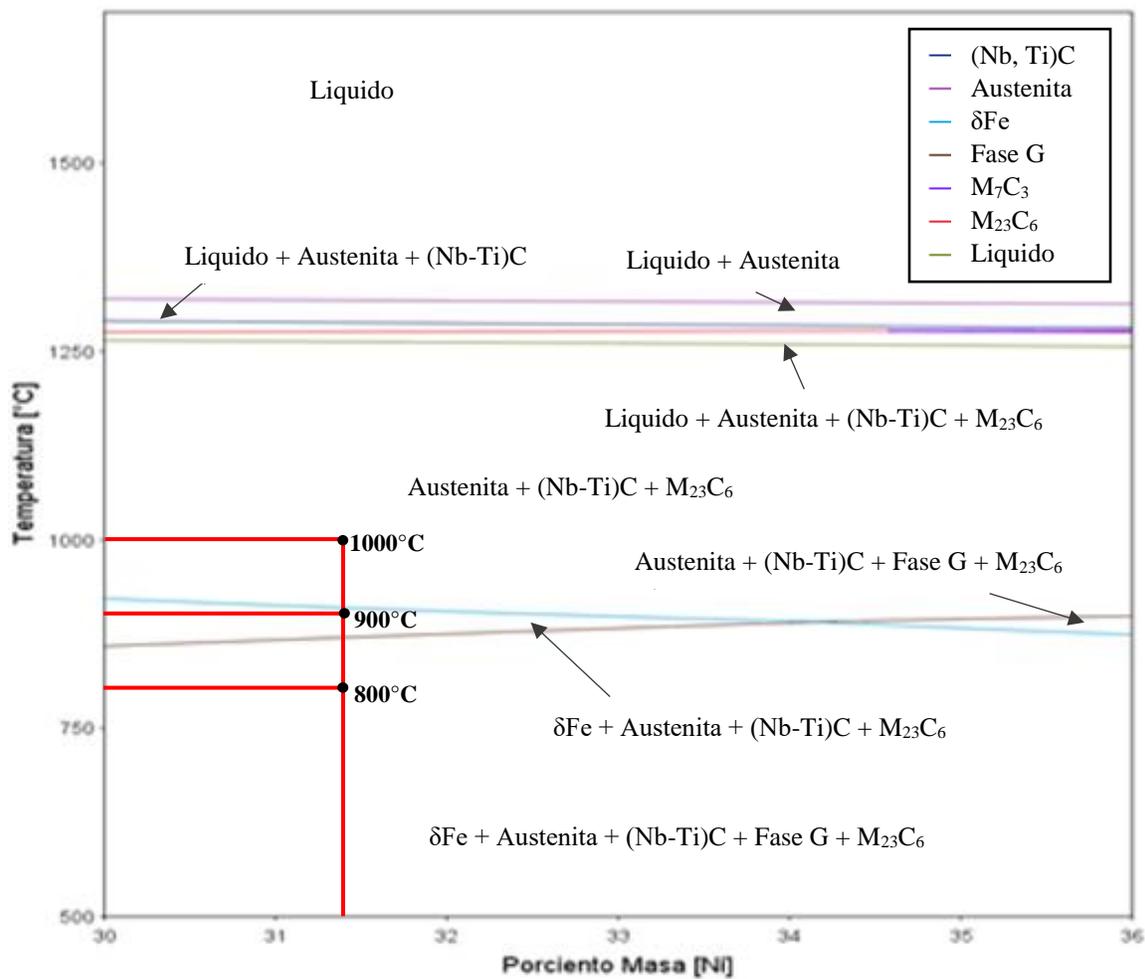


Figura 32. Diagrama Pseudobinario del acero HP40FN.

En la **Tabla 8** se muestran las fases correspondientes a las 3 temperaturas de envejecimiento, dichas fases son las que se calcularon en el diagrama.

Tabla 8. Fases presentes durante el envejecido a 800, 900 y 1000°C calculadas por Thermo-Calc

Fases	Temperatura (°C)		
	800	900	1000
	<ul style="list-style-type: none"> • Ferrita delta • Austenita • (Nb, Ti)C • Fase G • M₂₃C₆ 	<ul style="list-style-type: none"> • Ferrita delta • Austenita • (Nb, Ti)C • M₂₃C₆ 	<ul style="list-style-type: none"> • Austenita • (Nb, Ti)C • M₂₃C₆

3.4.3 Diagrama fracción mol de las fases vs temperatura

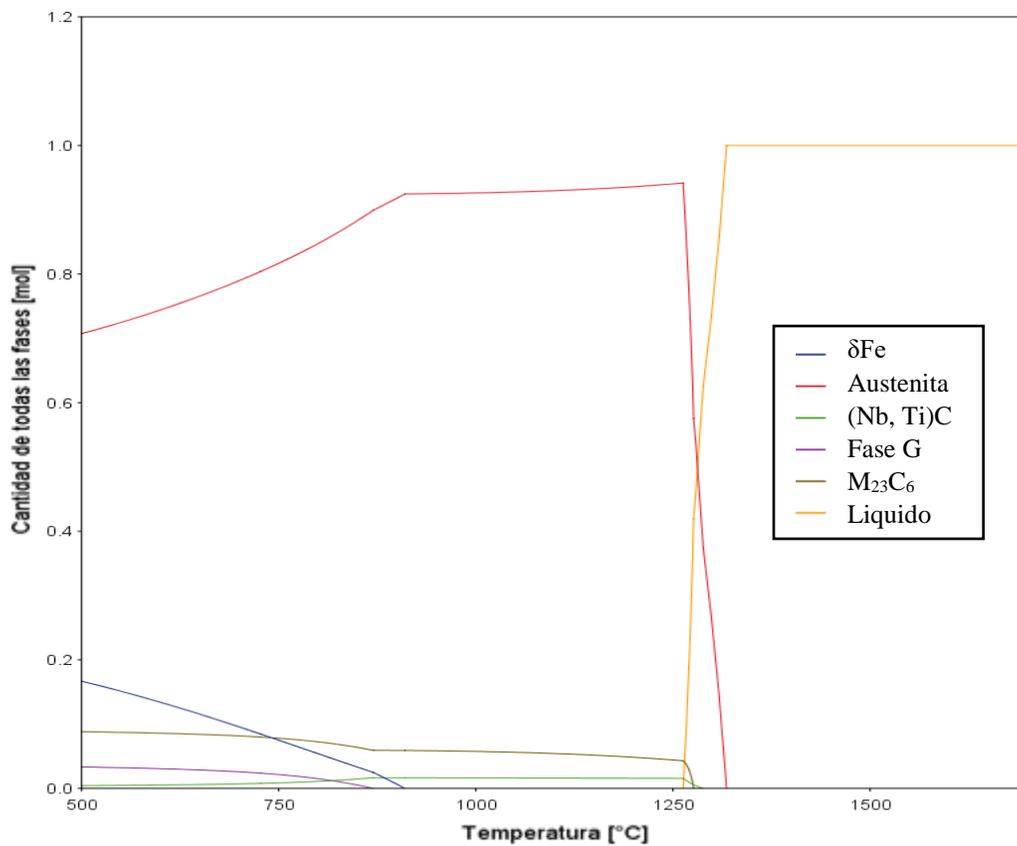


Figura 33. Diagrama pseudobinario del acero HP40-FN de Fracción mol de las fases vs Temperatura.

El diagrama ilustrado en la **Figura 33**, muestra la formación de las fases del acero HP40-FN. En el diagrama se observa que la primera fase en formarse es la austenita, seguida del carburo de niobio-titanio (Nb, Ti)C y finalmente se forma el carburo $M_{23}C_6$.

A diferencia del diagrama pseudobinario del acero HP40-FN, en este diagrama se observa claramente que la formación de la ferrita delta (rica en cromo-hierro) ocurre a una temperatura mayor (910°C) mientras que la fase G (rica en níquel-silicio-niobio) se forma a 870°C .

De igual manera se observa que para el acero HP40-FN, la formación del carburo M_7C_3 es inexistente y en consecuencia no se produce la formación del eutéctico.

3.4.4 Diagrama TTP obtenido por TC-Prisma para el acero HP40 fuera de norma

Para el cálculo del diagrama TTP del acero HP40-FN, **Figura 34**, se consideró la composición química de la fase austenítica obtenida por el módulo de Scheil del programa Thermo-Calc, composición que se muestra en la **Tabla 9**. Asimismo, se consideró que las fases que podrían precipitar en la austenita, según Thermo-Calc, eran los carburos de niobio-titanio (Nb, Ti)C y los carburos $M_{23}C_6$.

De acuerdo al diagrama Tiempo-Temperatura-Precipitación, **Figura 34**, calculado para la precipitación de los carburos $M_{23}C_6$ y los carburos de niobio-titanio en la austenita, se observa que la primera fase en aparecer es el carburo $M_{23}C_6$, seguido del carburo de niobio-titanio (Nb, Ti)C. Además se muestra que en un tiempo de 10^{-4} segundos a una temperatura de 1260°C , aproximadamente, ocurre la mayor precipitación del carburo $M_{23}C_6$.

Tabla 9. Composición química en % peso de la Austenita calculada por Thermo-Calc para HP40-FN en estado de colada

Composición Química									
γFe	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	Mo	Nb	C	Ti
	38.17	32.82	27.03	0.76	1.13	0.06	0.087	0.08	0.03

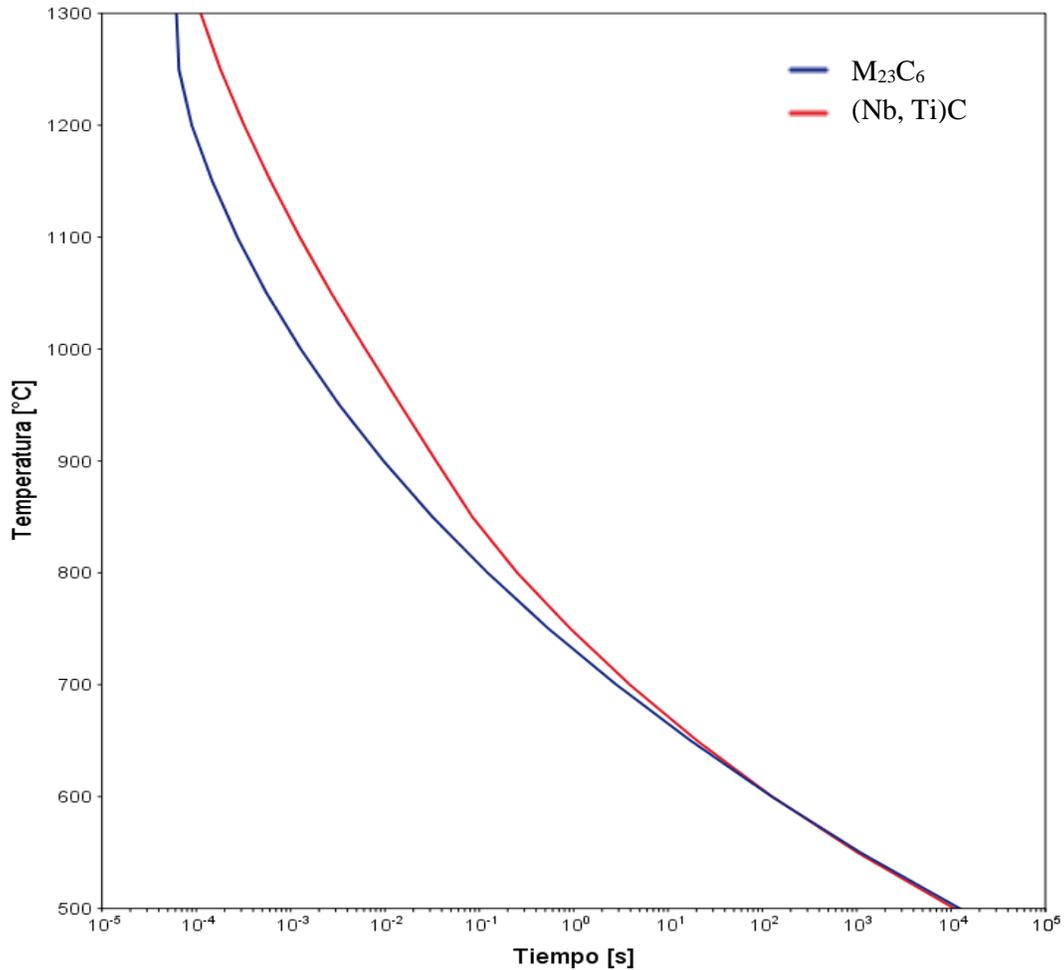


Figura 34. Diagrama TTP del acero HP40-FN.

3.5 Caracterización Microestructural del Acero HP40 Fuera Norma Envejecido a 800, 900 y 1000°C

Para lograr comprender la evolución microestructural del acero HP40-FN, se llevó a cabo un envejecimiento artificial a 800, 900 y 1000°C en periodos de tiempo de 100, 500 y 1000 horas para cada temperatura.

Las **Figuras 35, 36 y 37** ilustran los mapeos a 2000x, donde se observa la distribución de elementos durante la evolución microestructural a 800, 900 y 1000°C, respectivamente, del acero HP40-FN. Los elementos que se analizaron fueron: Fe, Cr, Ni, Nb y Mn.

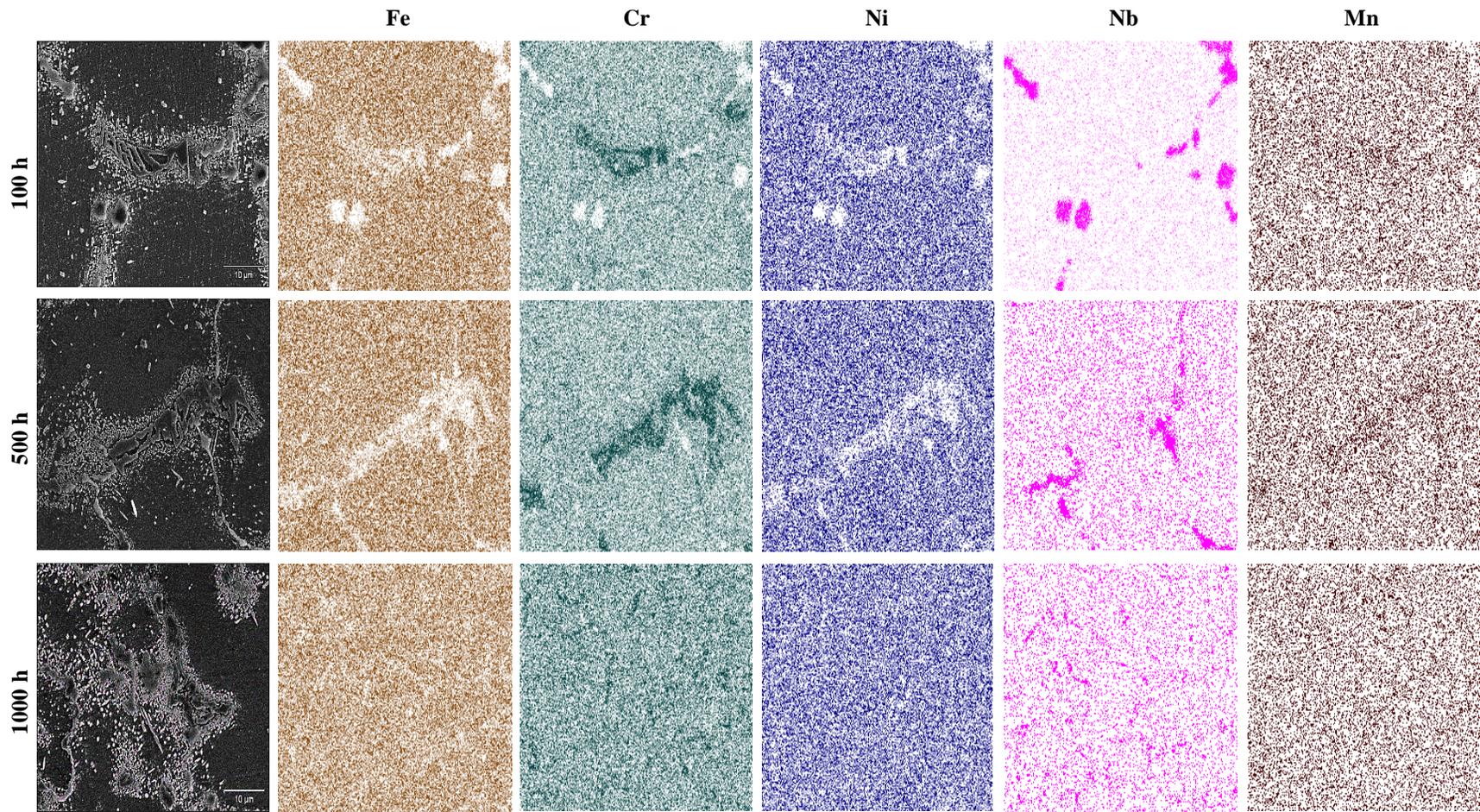


Figura 35. Mapeo a 2000x de la evolución microestructural a 800°C del acero HP40-FN.

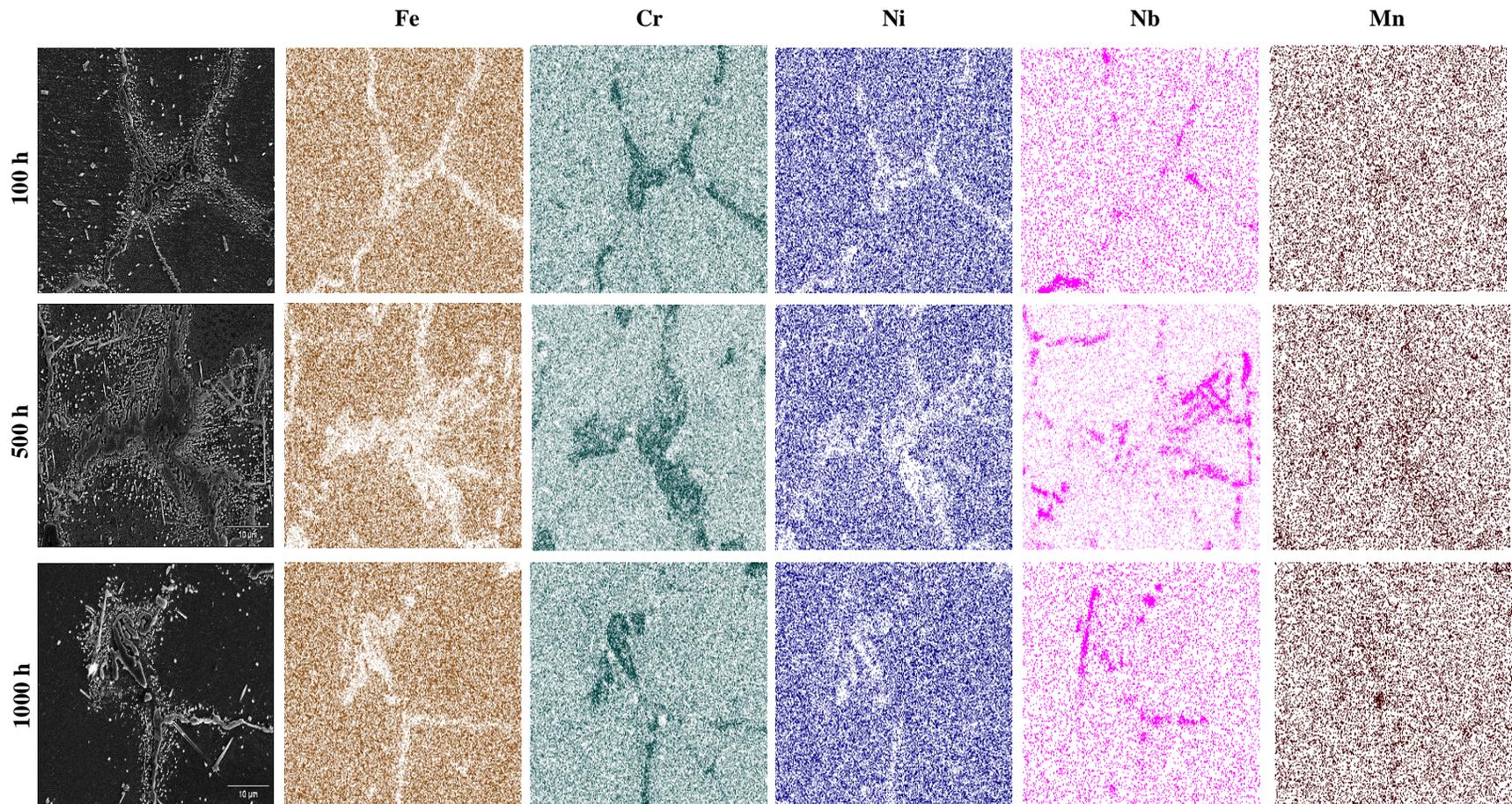


Figura 36. Mapeo a 2000x de la evolución microestructural a 900°C del acero HP40-FN.

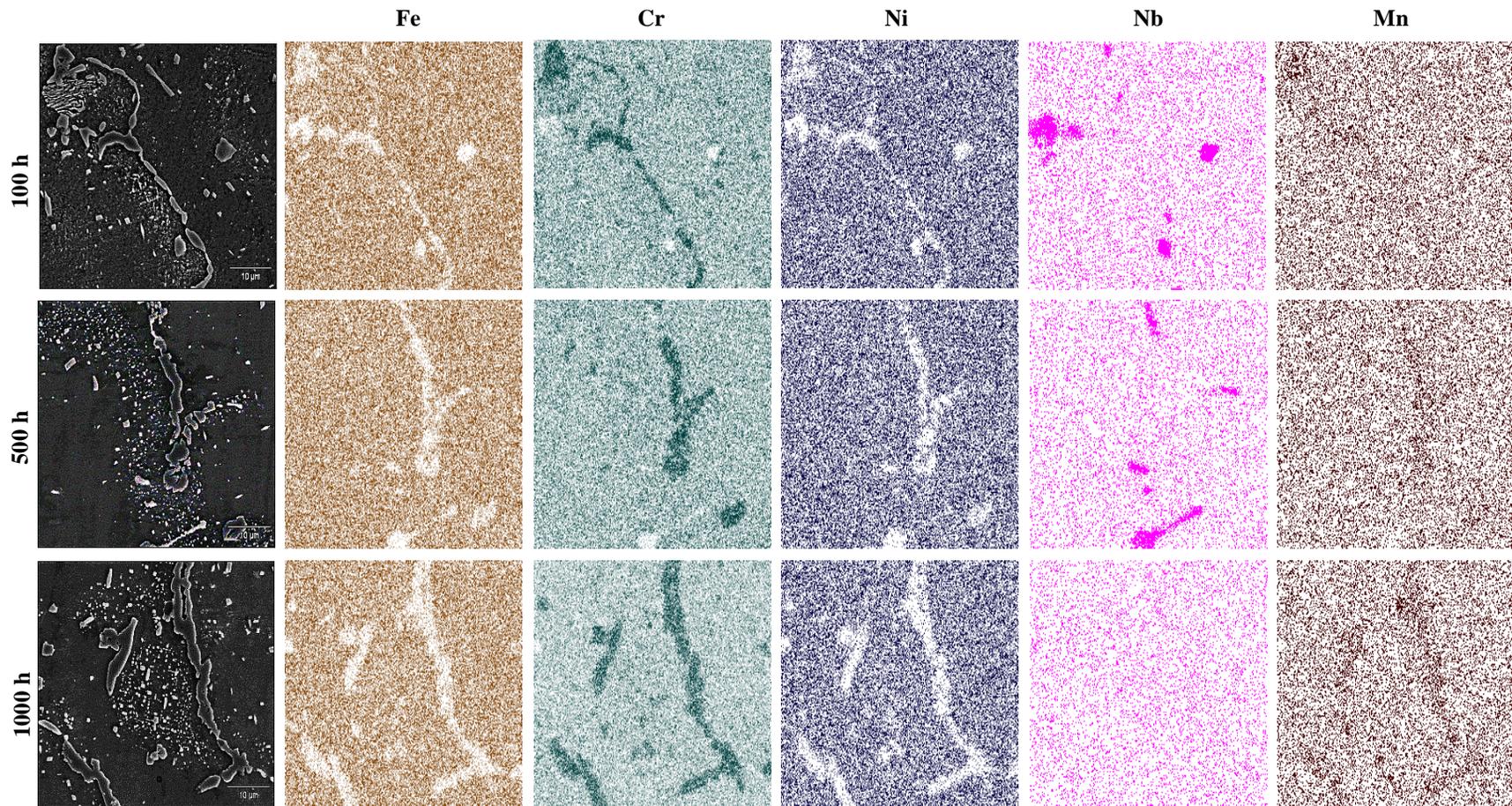


Figura 37. Mapeo a 2000x de la evolución microestructural a 1000°C del acero HP40-FN.

En la **Figura 38** se observa la secuencia de la evolución microestructural del acero HP40-FN a las tres temperaturas establecidas en lapsos de tiempo de 100, 500 y 1000 horas. Se aprecia que conforme aumenta el tiempo de envejecimiento, la cantidad de precipitados del tipo $M_{23}C_6$ aumenta, así como también el tamaño de los mismos.

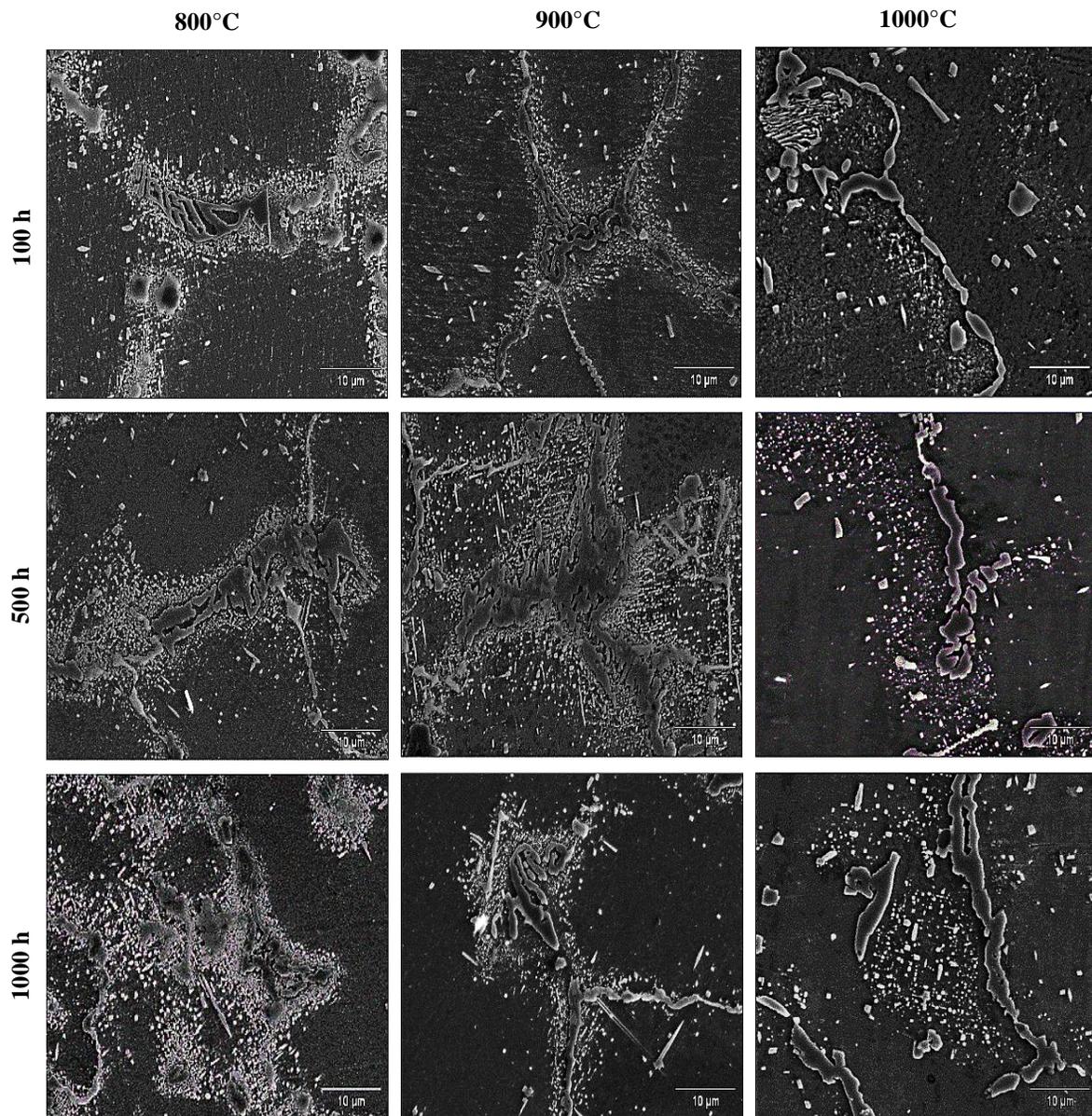


Figura 38. Secuencia de la evolución microestructural del acero HP40-FN a 800, 900 y 1000°C durante 100, 500 y 1000h para cada temperatura.

3.5.1 Difracción de rayos X

Las Figuras 39, 40 y 41 ilustran los difractogramas del acero HP40-FN envejecidos a 800, 900 y 1000°C respectivamente, durante un periodo de tiempo de 100, 500 y 1000h para cada temperatura. En estas se puede observar la presencia de tres fases: austenita, carburos $M_{23}C_6$ y carburos de niobio-titanio (Nb, Ti)C.

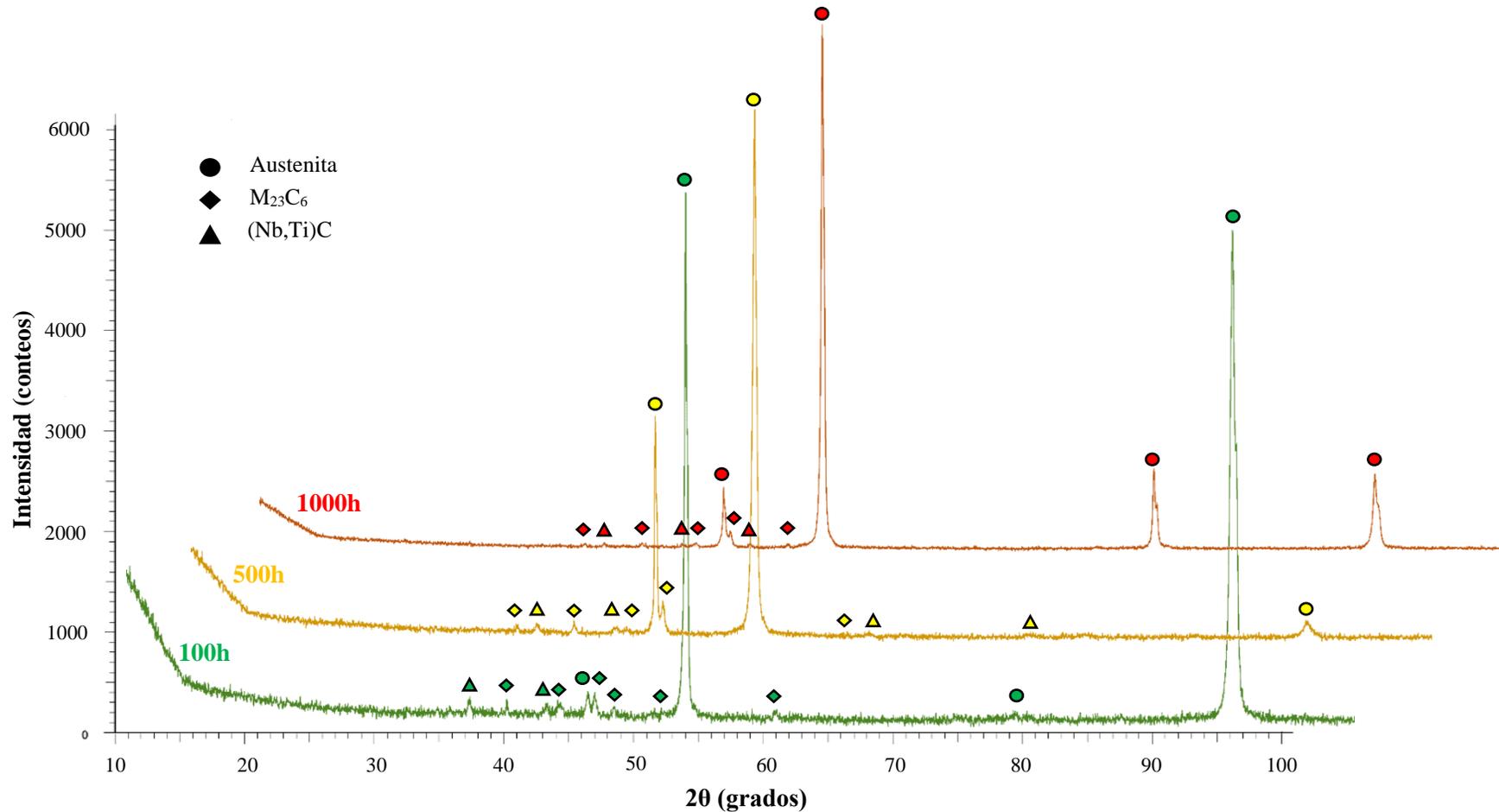


Figura 39. Difractograma del acero HP40-FN envejecido a 800°C.

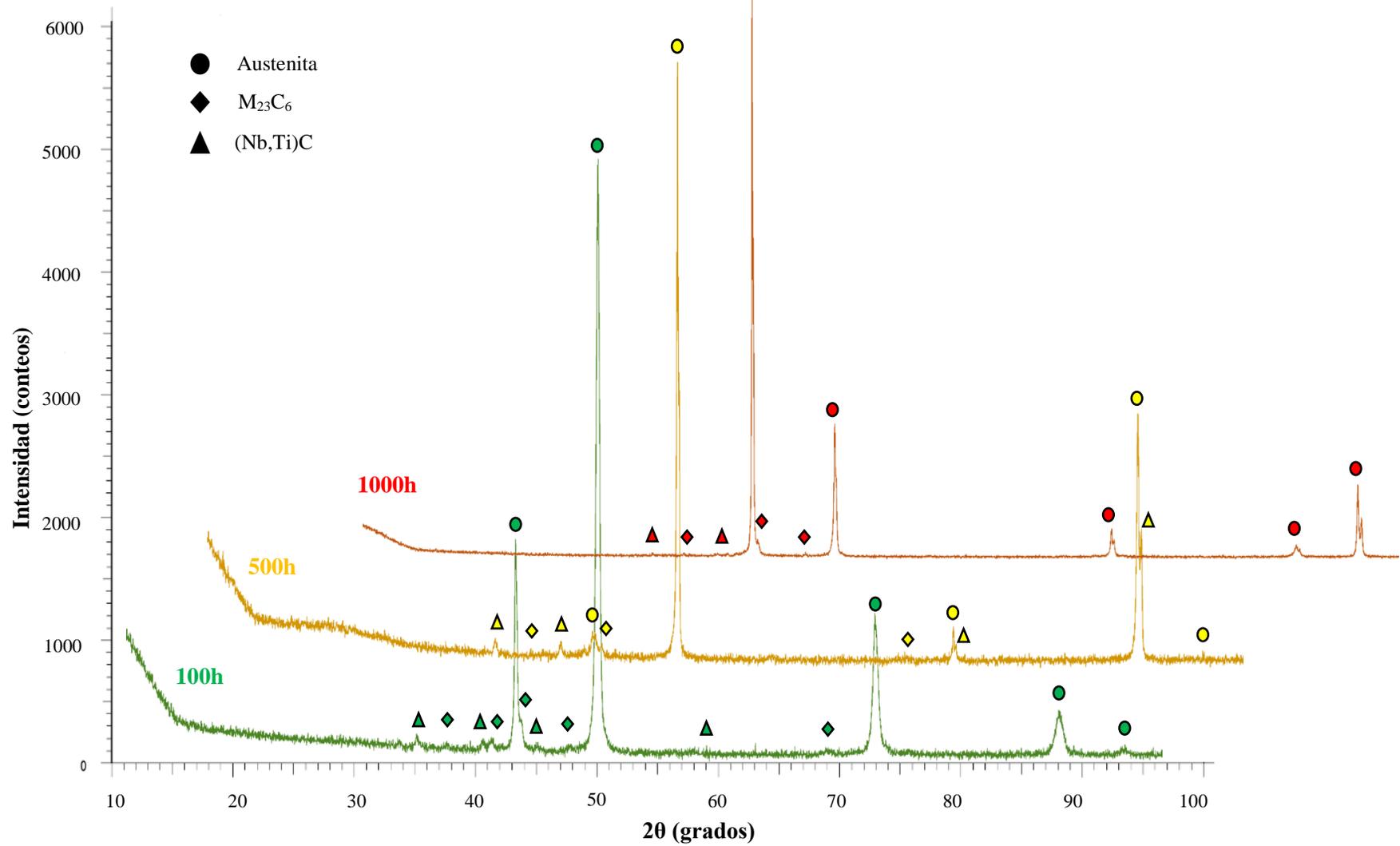


Figura 40. Difractograma del acero HP40-FN envejecido a 900°C.

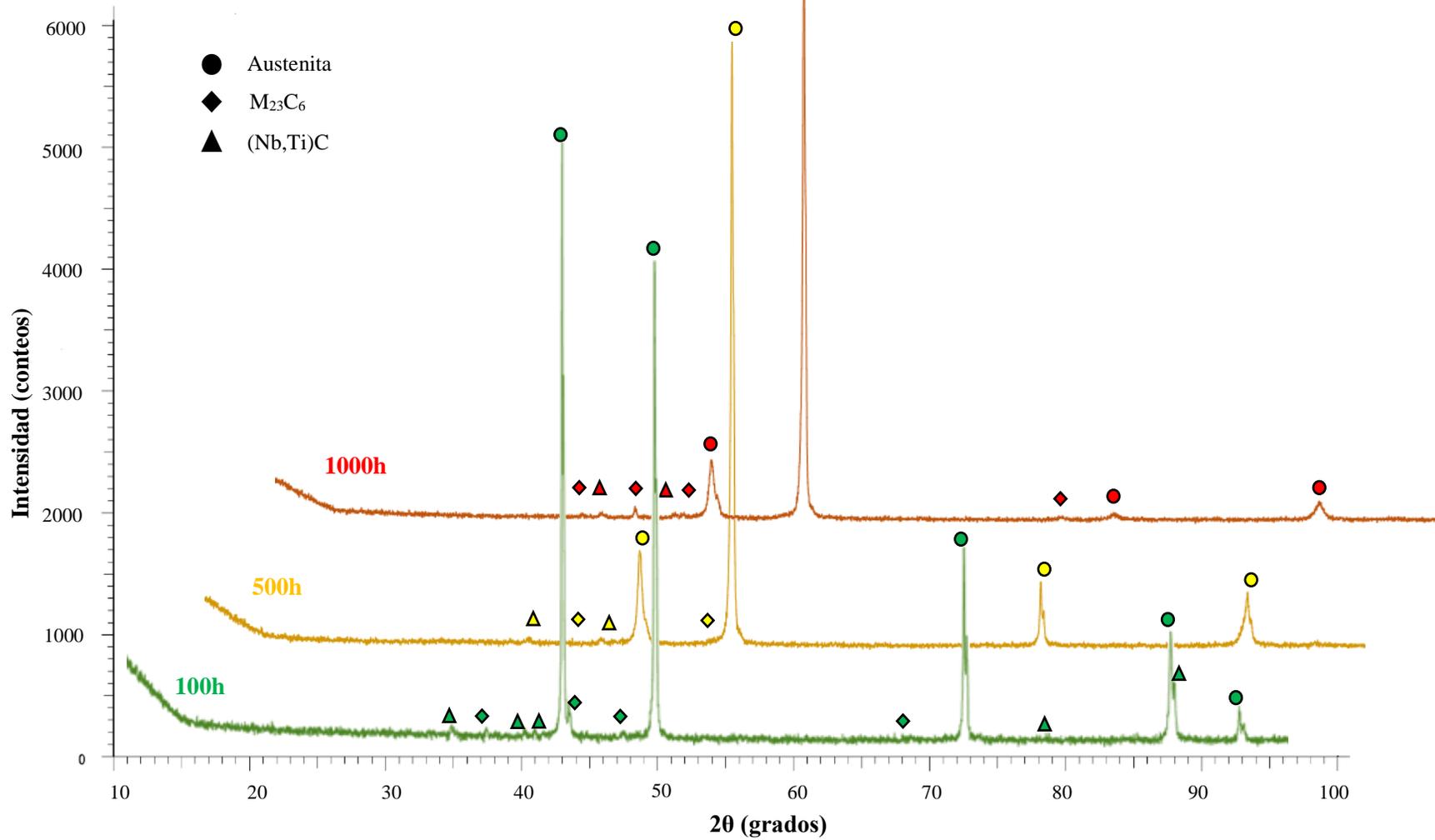


Figura 41. Difractograma del acero HP40-FN envejecido a 1000°C.

3.5.2 Dureza del acero HP40 fuera de norma envejecido a 800, 900 y 1000°C

La **Figura 42** corresponde a la gráfica de dureza Rockwell B contra tiempo de envejecido. En la imagen se aprecia que a 500h de envejecido para las tres temperaturas, se alcanza el valor máximo de dureza, posteriormente a un tiempo de 1000h la dureza experimenta un notable descenso. Además se observa que el valor máximo de dureza es obtenido a una temperatura de 1000°C en un tiempo de 500h mientras que el valor mínimo es alcanzado a una temperatura de 900°C en un tiempo de envejecido de 1000h.

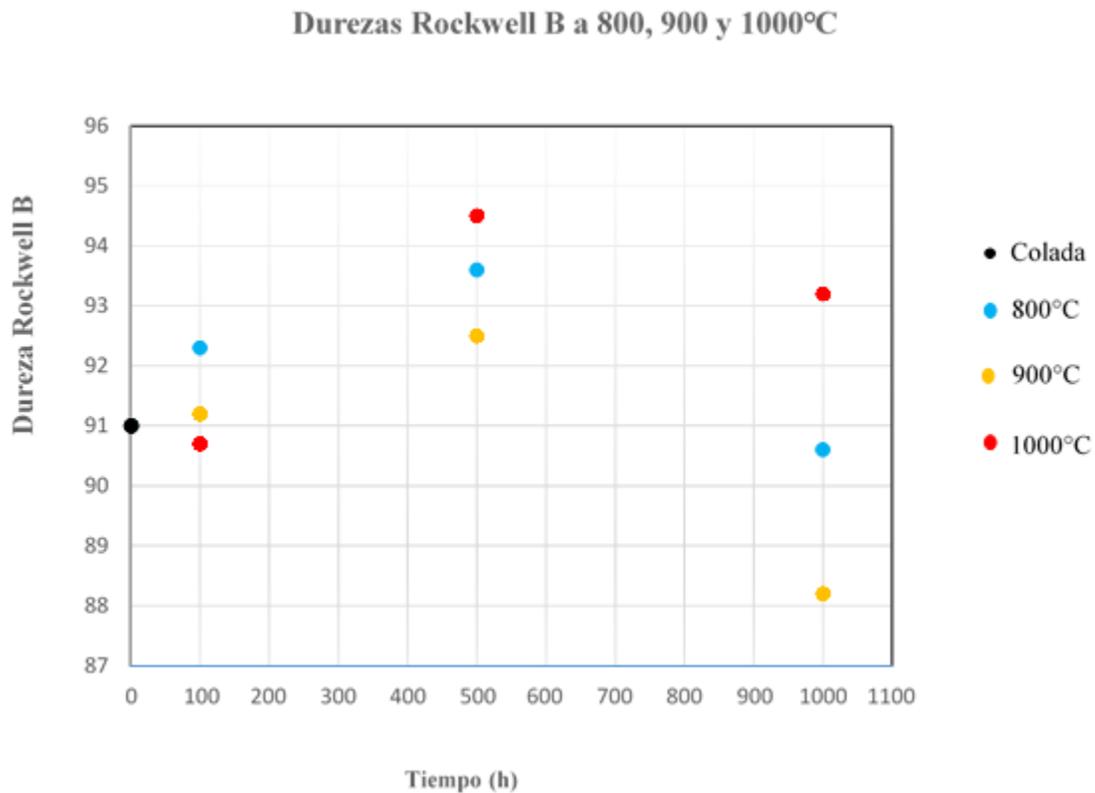


Figura 42. Dureza Rockwell B del acero HP40 fuera de norma envejecido a 800, 900 y 1000°C.

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se comparan los resultados obtenidos tanto en la caracterización microestructural como en los ensayos de dureza del acero HP40-DN y HP40-FN en estado de colado. De igual manera se comparan los resultados obtenidos para el acero HP40-FN envejecido a 800, 900 y 1000°C con los resultados reportados en trabajos previos.

El análisis de esta comparación permitió comprender la formación de las fases presentes en el acero HP40-FN y como estas influyeron en el cambio de dureza del material. Así mismo los programas de simulación numérica Thermo-Calc y TC-Prisma permitieron esclarecer las fases presentes, las cuales quedaron comprobadas con los diagramas obtenidos a través de dichos programas.

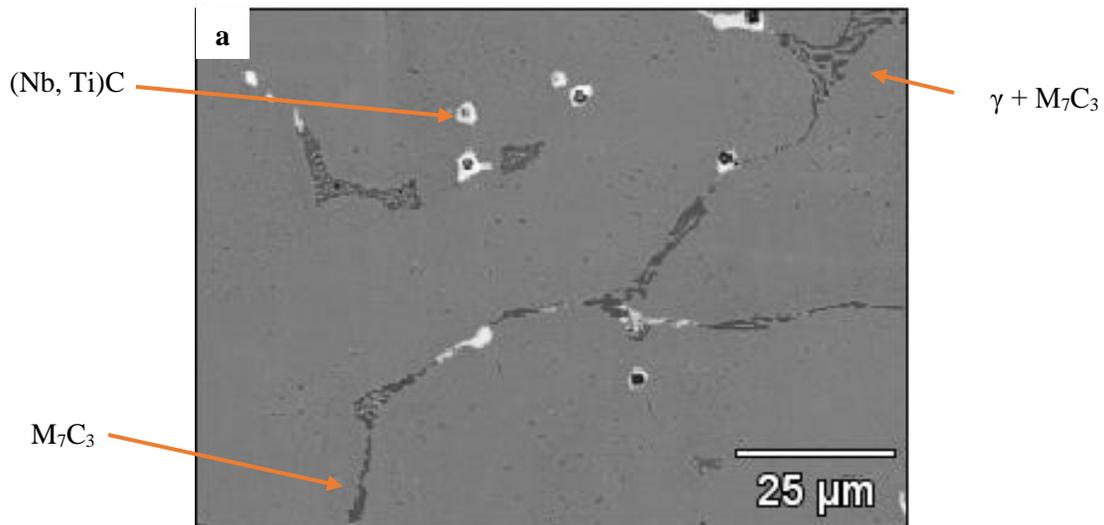
4.1 Fases Presentes en el Acero HP40 en Estado de Colada Dentro y Fuera de Norma

La **Tabla 10** corresponde a las fases presentes en el acero HP40 dentro y fuera de norma en estado de colada; en esta, se muestran los resultados obtenidos a través de la experimentación y los diagramas simulados en Thermo-Calc tanto para la condición de equilibrio como para la condición fuera del equilibrio (Scheil).

En la segunda columna de la **Tabla 10** se encuentran los resultados obtenidos a través de la experimentación, es decir, por medio del análisis metalográfico realizado por MEB convencional y DR-X. Al comparar las fases presentes en el acero HP40-DN y HP40-FN, se observa que, para ambos casos, las primeras fases en formarse son la austenita y el carburo de niobio-titanio (Nb, Ti)C. Sin embargo en el acero HP40-FN no existe la formación del carburo M_7C_3 y por consiguiente existe la ausencia del eutéctico ($\gamma + M_7C_3$). Lo anterior se ve claramente en la **Figura 43**, en donde además se aprecia la aparición del carburo $M_{23}C_6$ en el acero HP40-FN; esto acorde a los resultados obtenidos a través de DR-X y los análisis semicuantitativos en MEB con la técnica EDS.

Tabla 10. Fases presentes en el acero HP40-DN y HP40-FN en estado de colada

Material	Resultado experimental	Thermo-Calc Equilibrio	Thermo-Calc Scheil
HP40-DN	Austenita (Nb, Ti)C Eutéctico ($\gamma + M_7C_3$)	(Nb, Ti)C Austenita M_7C_3 $M_{23}C_6$ Fase G Ferrita delta	Austenita (Nb, Ti)C M_7C_3 $M_{23}C_6$
HP40-FN	Austenita (Nb, Ti)C $M_{23}C_6$	(Nb, Ti)C Austenita $M_{23}C_6$ Fase G Ferrita delta	Austenita (Nb, Ti)C $M_{23}C_6$ Fase G



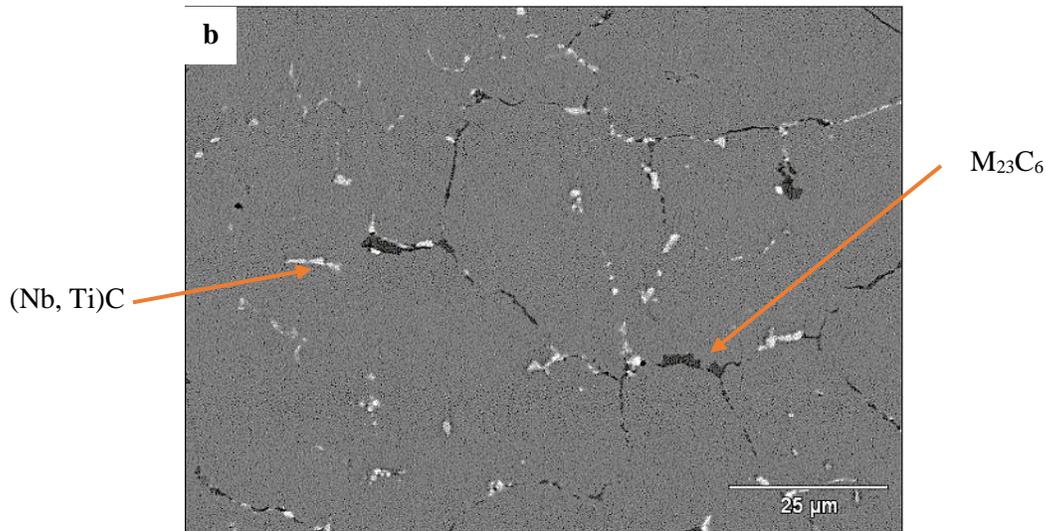


Figura 43. a) Microestructura del acero HP40-DN en estado de colada. b) Microestructura del acero HP40-FN en estado de colada.

En la tercera columna de la **Tabla 10** se encuentran los resultados calculados por Thermo-Calc para la condición de equilibrio de ambos aceros HP40 en estado de colada. En esta columna notamos que las dos primeras fases en formarse siguen siendo la austenita y el carburo de niobio-titanio (Nb, Ti)C, tal y como se encontró en el análisis metalográfico; sin embargo el diagrama calculado por Thermo-Calc indica que para ambos aceros, la primera fase en formarse es el carburo de niobio-titanio (Nb, Ti)C seguida de la austenita. Además se puede ver que para el caso del acero HP40-FN continua la ausencia del carburo M_7C_3 . Aunado a lo anterior, se observa que para ambas aleaciones existe la presencia de dos fases que se forman a baja temperatura: Fase G y Ferrita delta (δFe).

A pesar que ambas fases se encuentran presentes en ambos materiales, existe la singular característica que para el caso del acero HP40-DN, la formación de la Fase G ocurre a $760^\circ C$ y la fase Ferrita delta (δFe) comienza a formarse a una temperatura de $745^\circ C$; mientras que para el acero HP40-FN, la formación de estas fases se da a $870^\circ C$ y $910^\circ C$ respectivamente. Lo anterior mencionado se ilustra en la **Figura 44**, en donde se hace una comparación de los diagramas de Fracción mol de las fases vs Temperatura de ambos aceros.

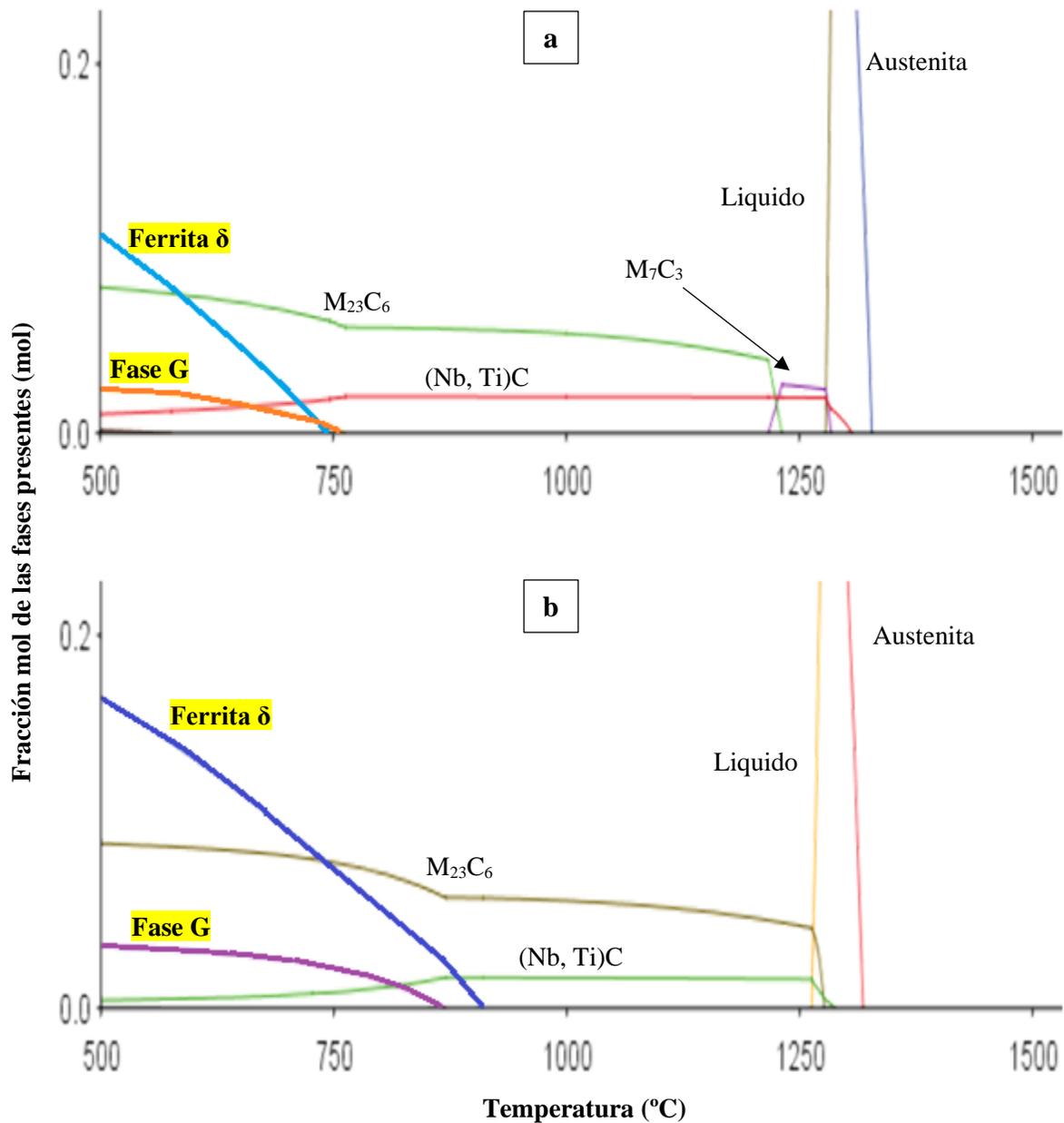


Figura 44. Zoom del diagrama Fracción mol de las fases vs Temperatura. a) HP40-DN en estado de colada. b) HP40-FN en estado de colada.

De manera análoga, en la figura anterior también se puede observar que la fracción molar de la Ferrita delta (δFe), para el acero HP40-FN, es mucho mayor que para el acero HP40-DN; lo que eleva la posibilidad de tener dicha fase en estado de colada.

Lo anterior se ilustra en la **Figura 45**, en donde se demostró a través de un análisis puntual semicuantitativo la presencia de la fase Ferrita delta (δFe), predicha por el programa Thermo-Calc. Además en la **Tabla 11** se muestra la composición química calculada por Thermo-Calc y la composición obtenida en el análisis puntual de la fase antes mencionada.

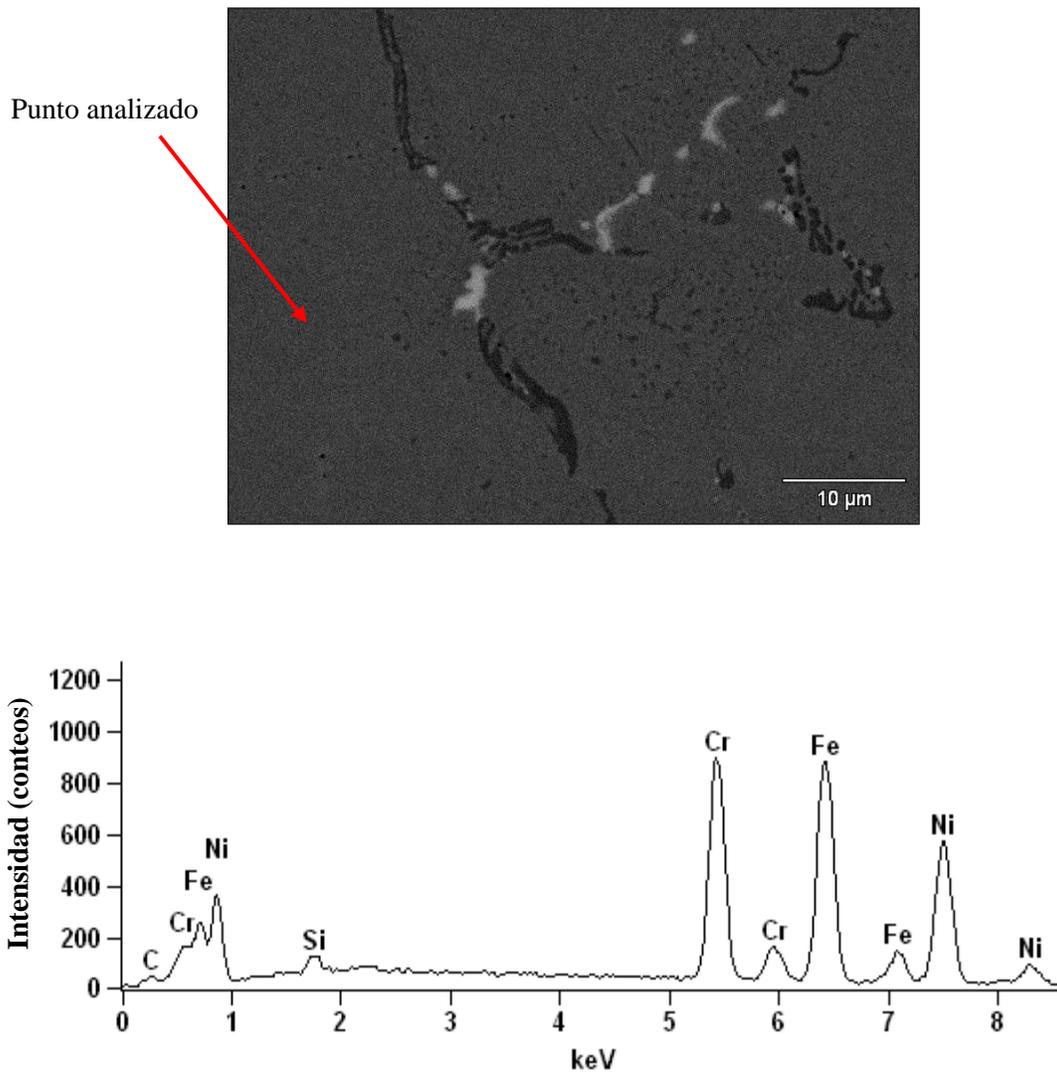


Figura 45. Microanálisis puntual semicuantitativo del acero HP40-FN en estado de colada.

Tabla 11. Resultados de la composición química de la Ferrita delta (% peso)

	%Cr	%Fe	%Ni
Thermo-Calc	65.6	26.5	4.9
Análisis puntual semicuantitativo	62.6	28.1	3.7

Lo antes mencionado es una posible explicación de la presencia de magnetismo en el tubo #73 del cual se extrajeron las muestras para este trabajo, tal y como se muestra en la **Figura 46**.

**Figura 46.** Presencia de magnetismo en el fragmento del tubo #73, zona final de la fractura.

Aunado a todo lo antes mencionado, en la **Figura 44** se muestra que para el acero HP40-FN, la simulación realizada por Thermo-Calc coincide con los resultados obtenidos en el análisis metalográfico que, existe una notable ausencia del carburo M_7C_3 .

Finalmente, en la cuarta columna de la **Tabla 10** se encuentran los diagramas de Scheil calculados por Thermo-Calc para la condición fuera del equilibrio para ambos aceros en estados de colada.

De igual manera que en los resultados obtenidos en el diagrama calculado por Thermo-Calc para la condición dentro del equilibrio y los resultados del análisis metalográfico, se aprecia la inexistencia del carburo M_7C_3 en el acero HP40-FN.

Comparando los resultados experimentales con los de la columna cuatro, se observa que las fases presentes para ambos aceros son las mismas, exceptuando las siguientes fases:

1. Fase G: se forma solo en el acero HP40-FN calculada por Thermo-Calc y que no se observó durante el análisis metalográfico en el estado de colada.
2. Fase $M_{23}C_6$: calculada por Thermo-Calc para el acero HP40-DN en estado de colada, dicha fase no se observó en el análisis metalográfico.

Cotejando los resultados de los diagramas de Scheil con los diagramas en condición de equilibrio, se aprecia que, para Scheil no hay formación tanto de la Fase G ni de la Ferrita delta (δFe) en el acero HP40-DN, mientras que para el acero HP40-FN no hay formación de la Ferrita delta (δFe).

De manera singular, se observa que en el equilibrio la primer fase en formarse, para ambos aceros, es el carburo de niobio-titanio $(Nb, Ti)C$, mientras que para Scheil, en ambos aceros la primer fase en formarse en la austenita.

4.2 Análisis de la Dureza del Acero HP40 Dentro y Fuera de Norma en Estado de Colada

La **Figura 47** muestra la comparación de los perfiles de dureza del acero HP40 dentro y fuera de norma en estado de colada. Para el acero HP40-DN se obtuvo un valor promedio de dureza de 88HRB, mientras que para el acero HP40-FN el valor fue de 91HRB. La dureza superior que exhibe el acero fuera de norma se asocia a la presencia del carburo $M_{23}C_6$ que, de acuerdo al diagrama de Scheil para el acero HP40-FN, el valor de la fracción molar de este carburo es mucho mayor comparado con el valor presentado en el diagrama de Scheil para el acero dentro de norma. Y a la presencia Ferrita delta (δFe) que es una fase muy dura y frágil.

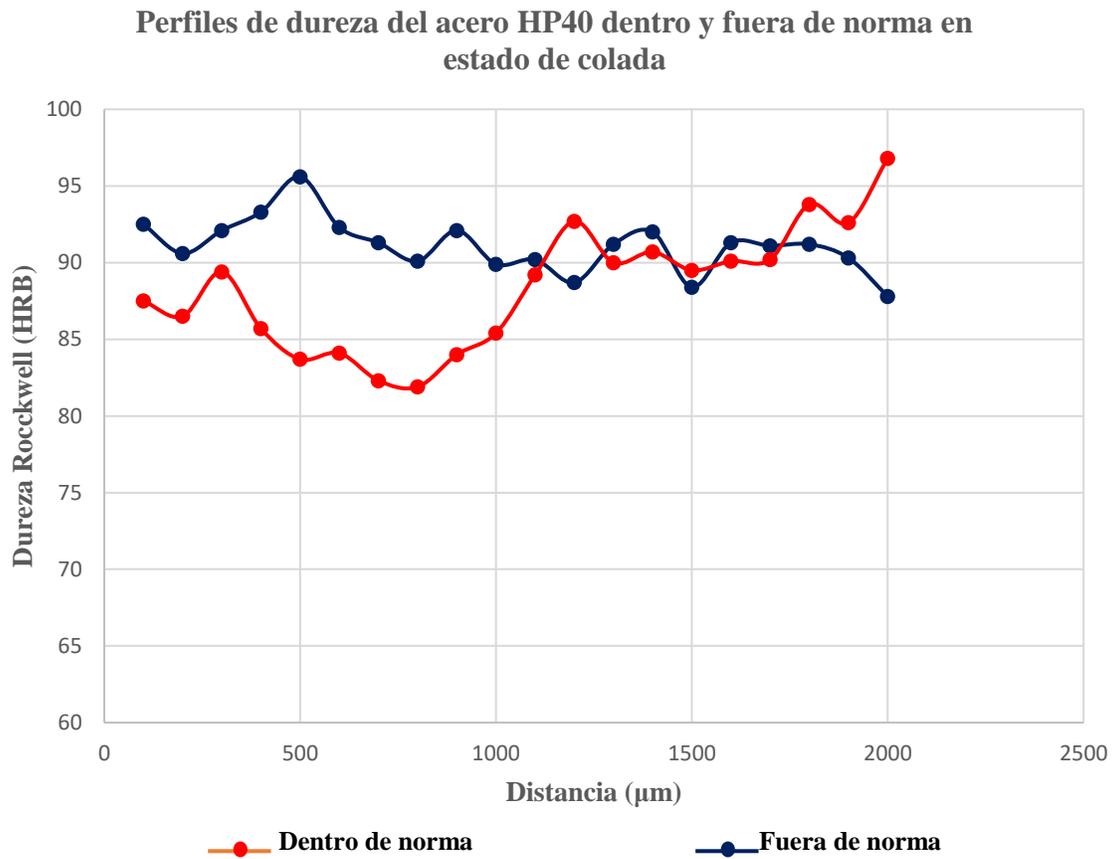


Figura 47. Comparación de los perfiles de dureza del acero HP40 dentro y fuera de norma en estado de colada.

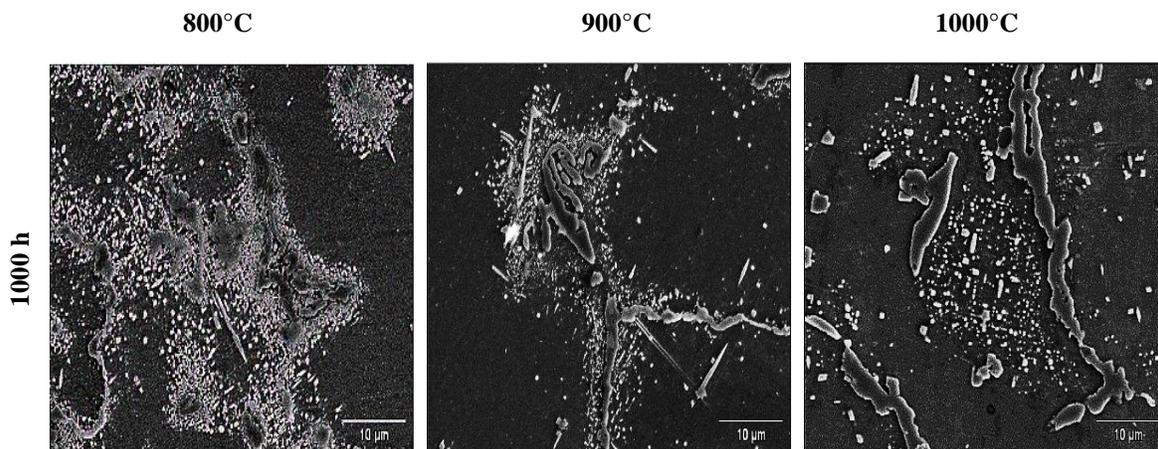
4.3 Fases Presentes en el Acero HP40 Fuera de Norma Envejecido a 800, 900 y 1000°C

La **Tabla 12** corresponde a las fases presentes en el acero HP40-FN envejecido a 800°C, 900°C y 1000°C; en esta, se muestran los resultados obtenidos a través de la experimentación y el diagrama Pseudobinario simulado en Thermo-Calc.

Tabla 12. Fases presentes en el acero HP40-FN envejecido a 800, 900 y 1000°C

	Temperatura (°C)		
	800	900	1000
Thermo-Calc	δ Fe Austenita (Nb, Ti)C Fase G $M_{23}C_6$	δ Fe Austenita (Nb, Ti)C $M_{23}C_6$	Austenita (Nb, Ti)C $M_{23}C_6$
Resultados experimentales	Austenita (Nb, Ti)C Fase G $M_{23}C_6$	Austenita (Nb, Ti)C $M_{23}C_6$	Austenita (Nb, Ti)C $M_{23}C_6$

A modo de ejemplo, se ilustra en la **Figura 48** las micrografías correspondientes al acero HP40-FN envejecido a 800, 900 y 1000°C por 1000h. En estas imagen se aprecia que las fases presentes en las tres micrografías son: austenita, Carburo de niobio-titanio (Nb, Ti)C y el carburo $M_{23}C_6$.

**Figura 48.** Fases presentes en el acero HP40-FN envejecido a 800, 900 y 1000°C durante 1000h.

A 800°C, Thermo-Calc calcula la existencia de la Ferrita delta sin embargo en los resultados experimentales esta fase no fue encontrada. En cuanto al resto de las fases, los resultados calculados por Thermo-Calc coinciden con los resultados obtenidos por medio de la experimentación.

De acuerdo a Almeida et al. [9, 10], en su estudio identifica la presencia de la Fase G a una temperatura de 900°C en un tiempo de exposición de 1000h mientras que Shi et al. [34] identifica la fase antes mencionada a una temperatura de 815°C en un tiempo de exposición de 12 años. En el presente estudio se identificó la Fase G a una temperatura de 800°C en un tiempo de exposición de 1000h; lo anterior es observado en la **Figura 49**.

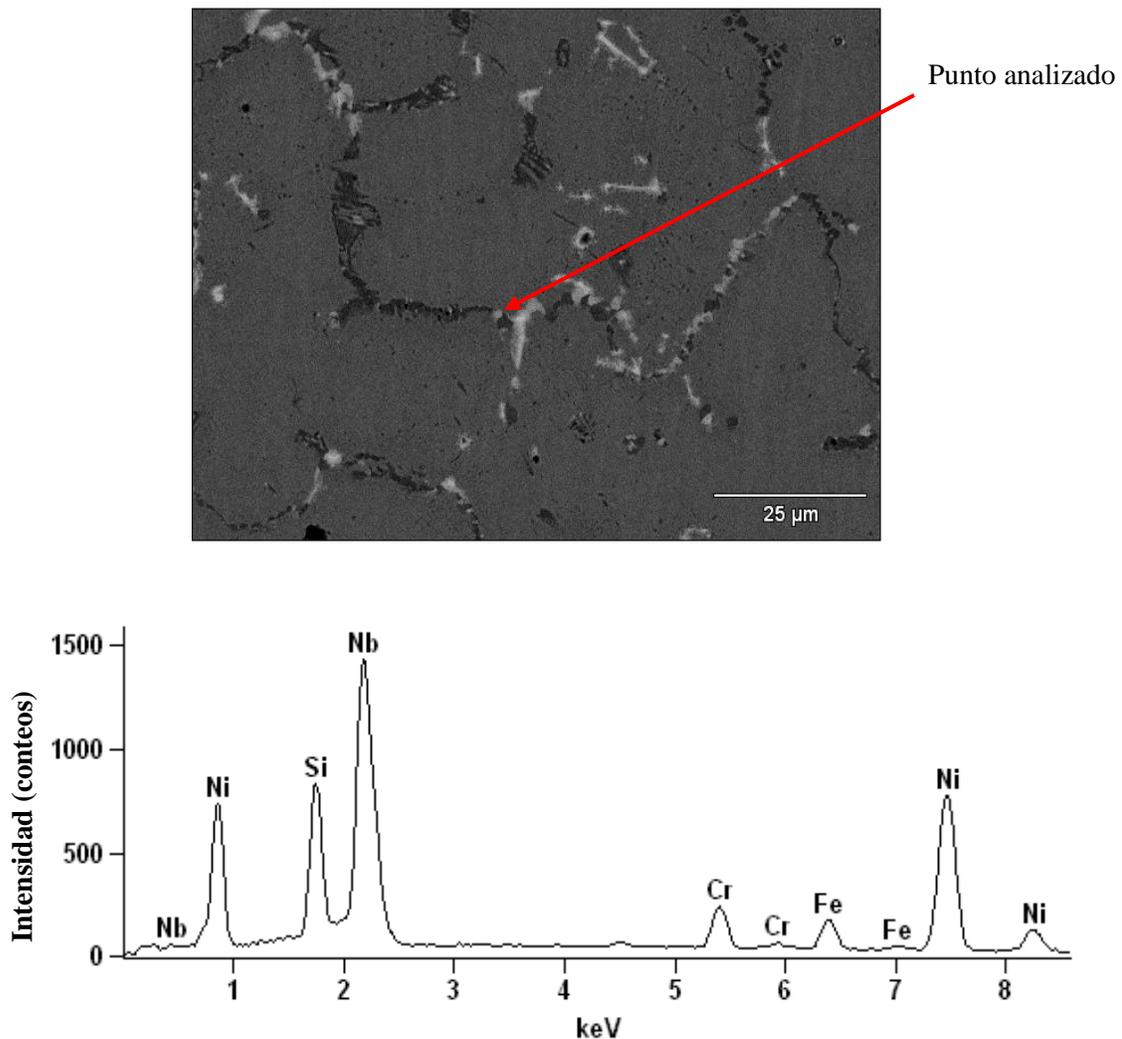


Figura 49. Microanálisis puntual semicuantitativo del acero HP40-FN envejecido a 800°C por 1000h.

En la Tabla 13 se muestra la composición química calculada por Thermo-Calc y la composición obtenida en el análisis puntual de la Fase G antes mencionada.

Tabla 13. Resultados de la composición química de la fase G (%peso)

	%Ni	%Si	%Nb
Thermo-Calc	54	24	20
Análisis puntual semicuantitativo	51.7	22.09	23.17

La aparición de la Fase G se explica a través de la deficiencia de Ti en el material, ya que dicho elemento sirve como estabilizador del carburo (Nb, Ti)C. Al volverse inestable a baja temperatura, el carburo (Nb, Ti)C comienza a descomponerse para dar paso a la formación de la Fase G (siliciuro de níquel-niobio) Shi et al. [34].

En el estudio realizado para determinar la fuente de la falla del tubo #73, concluyen que una de las posibles causas fue la presencia de corrosión intergranular en el tubo, además de otras. Este fenómeno podría ser explicado debido a la formación de la Fase G en la microestructura del componente.

Se cree que la formación de la Fase G inicia a partir de la descomposición del carburo de niobio (NbC), Chen et al. [35]; el carbono libre es atraído por el cromo disuelto en la matriz para formar precipitados $M_{23}C_6$, estos carburo nuclea preferencialmente en las zonas interdendríticas. De esta manera, alrededor de cada carburo existirá una zona empobrecida en cromo, como consecuencia de la difusión del mismo hacia el carbono, lo anterior afectaría negativamente la propiedad de inoxidable, dando lugar al inicio de la corrosión intergranular. Adicionalmente, si la precipitación se produce de manera masiva y continua sobre la zona interdendríticas, esto generara una menor distancia entre los precipitados, lo que producirá un camino que permitirá la propagación de la corrosión.

A una temperatura de 900°C, las fases tanto para los resultados experimentales como para los calculados por Thermo-Calc son las misma exceptuando la aparición de la Ferrita delta que aparece únicamente en el diagrama de Thermo-Calc.

Conjuntando los resultados experimentales de la caracterización microestructural, y los obtenidos con los cálculos del programa de simulación numérica TC Prisma, se construyó la **Figura 50** que corresponde al diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación (TTP). De esta manera, con los resultados de este trabajo se construyó el diagrama TTP para el acero HP40-FN que no se encuentra en la literatura siendo esta una aportación bibliográfica.

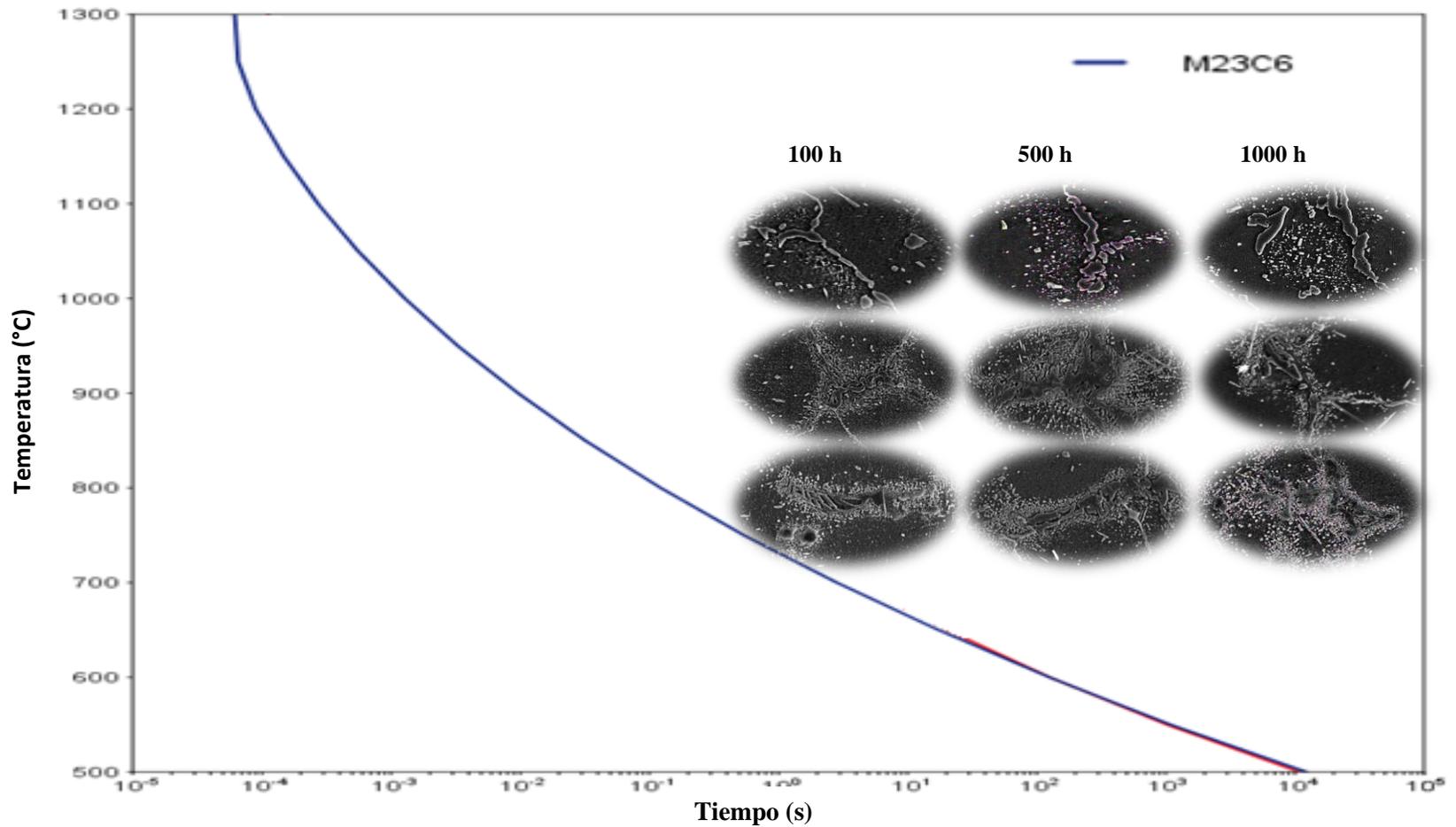


Figura 50. Diagrama TTP para el acero HP40-FN envejecido a 800, 900 y 1000°C.

En la figura anterior se observa que la mayor precipitación ocurre en los límites de las dendritas a una temperatura de 1000°C en un tiempo de 100h y a medida que aumenta el tiempo de envejecido, la cantidad de precipitados aumenta dando lugar a la formación de nuevos precipitados $M_{23}C_6$ como se ve en la muestra envejecida por 500h. Sin embargo al comparar la temperatura de 1000°C en un tiempo de 1000h, se observa una menor cantidad de precipitados del tipo $M_{23}C_6$ aunque de mayor tamaño, lo que indica un engrosamiento de los carburos $M_{23}C_6$, adquiriendo una morfología laminar, rodeados por precipitados con la misma estequiometría pero de menor tamaño con una morfología cubica y de agujas. Las morfologías antes mencionadas se ven claramente en la **Figura 51**.

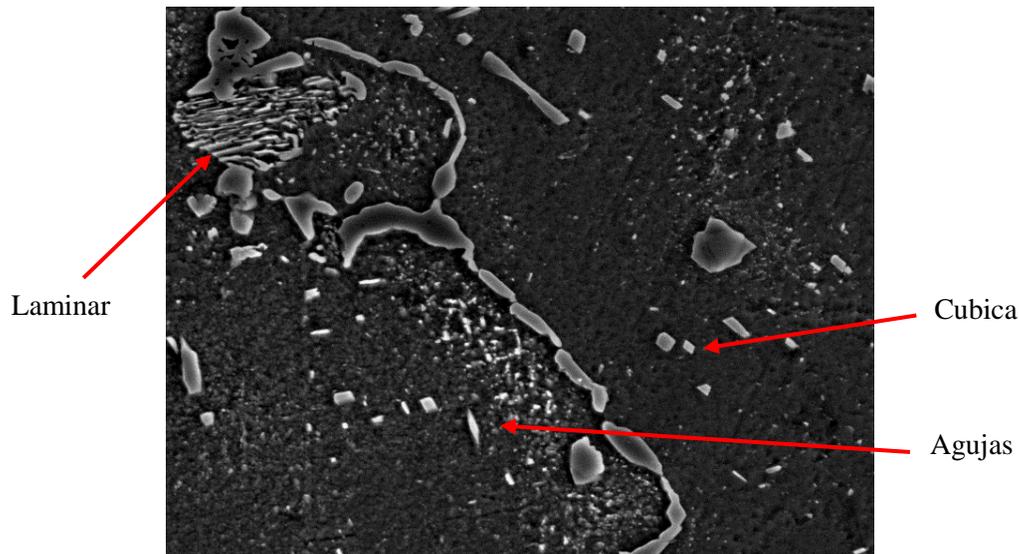


Figura 51. Morfologías de los carburos $M_{23}C_6$.

En cuanto a las temperaturas de 800°C y 900°C a los mismos tiempos, la diferencia es básicamente el tamaño y la cantidad de los precipitados siguiendo la misma cinética.

4.4 Evolución de la Dureza Durante el Envejecido

La **Figura 52** corresponde a la gráfica de durezas Rockwell B contra tiempo de envejecido. Se puede apreciar que al aumentar el tiempo de envejecido, la dureza incrementa debido a la formación de finos precipitados del tipo $M_{23}C_6$ sobre la matriz austenítica, lo

anterior es el resultado de la disolución de los carburos de mayor tamaño. También se observa que el valor máximo de dureza que se alcanza es de 95HRB a una temperatura de 1000°C durante un tiempo de 500h de envejecimiento lo que se explica por el tamaño y cantidad de precipitados sobre la matriz austenítica; posterior a este tiempo, la dureza disminuye debido al aumento del tamaño de los precipitados sobre la matriz.

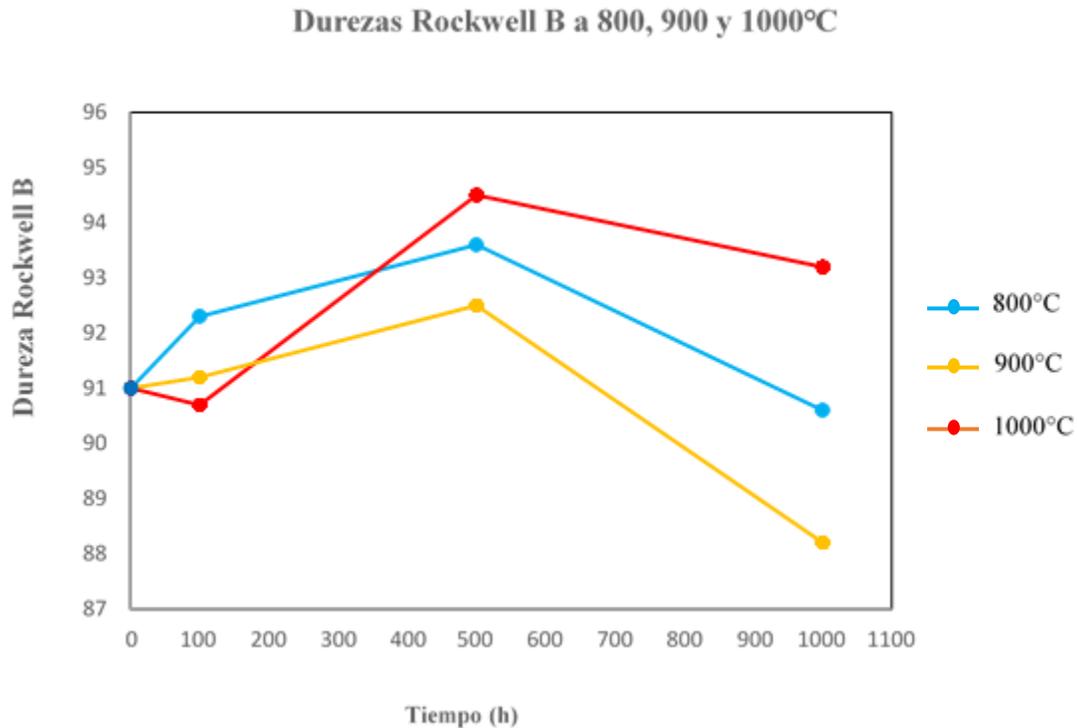


Figura 52. Comparación de durezas del acero HP40-FN envejecido a 800, 900 y 1000°C.

Conclusiones

De acuerdo al objetivo planteado en este trabajo y los resultados obtenidos para el estudio de la degradación microestructural del acero HP40 + (Nb, Ti) fuera de norma envejecido a 800°C, 900°C y 1000°C se concluyó que:

- 1. El acero HP40-FN en condición de colada y envejecido a 800, 900 y 1000°C, no presenta la formación del eutéctico ($\gamma + M_7C_3$), reportado en la literatura para el mismo acero pero dentro de norma.*
- 2. El acero HP40-FN en estado de colada y envejecido a 800, 900 y 1000°C no presenta la formación del carburo M_7C_3 . En su lugar solo aparece el carburo $M_{23}C_6$.*
- 3. Para el acero HP40-FN, la formación de Ferrita delta (δFe) ocurre a 910°C, mientras que para el acero HP40-DN la misma fase se presenta a 745°C, lo que supone un problema microestructural.*
- 4. La formación de la Fase G en el acero HP40-FN, ocurre a 870°C, mientras que para el acero HP40-DN la misma fase se presenta a 760°C, lo que supone un problema microestructural.*
- 5. Los resultados del diagrama TTP obtenido por TC-Prisma muestran concordancia con la cinética de precipitación obtenida experimentalmente.*
- 6. Las fases de austenita, carburo de niobio-titanio (Nb, Ti)C, el carburo $M_{23}C_6$ y la Ferrita delta (δFe) observadas en los resultados experimentales, concuerdan con los diagramas calculados por Thermo-Calc para ambos aceros en estado de colada.*

7. *La presencia de la Fase G observada en los resultados experimentales, es confirmada con los resultados obtenidos en el diagrama de Scheil y en el diagrama pseudobinario calculados por Thermo-Calc para la condición de envejecido a 800°C.*

8. *Los resultados de este trabajo aportaron datos suficientes para la determinación del diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación (TTP) para el acero HP40 fuera de norma.*

Referencias Bibliográficas

1. J.R. Davis, ASM Specialty Handbook: “Heat-Resistant Materials”, ASM International, Materials Park, OH, [1997], pp. 200–218.
2. Karl G. Buchanan, “Crystallography and Morphology of MC Carbides in Niobium-Titanium Modified As-Cast HP Alloys”, Metallurgical and Materials Transactions A, pp. 3373–3385.
3. A. Alvino, “Influence of chemical composition on microstructure and phase evolution of two HP heat resistant stainless steels after long term plant-service aging”, Materials at High Temperatures Vol. 31, [2014], pp. 1-11.
4. Kubota Metal Corporation, Fahramet Division, “Heat resistant alloy, alloy data sheet”, pp. 1-2.
5. A. Wiengmoon, “Microstructural and crystallographical study of carbides in 30% Cr cast irons”, Acta Materialia, E.U.A, Vol 53, [2005], pp. 4143-4154.
6. HM. Tawancy, “Structure and properties of high-temperature alloys: applications of analytical electron microscopy”. Dhahran (Saudi Arabia): KFUPM. Press; [1993].
7. R. Voicu, “Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000°C”, Materials Characterization, E.U.A, Vol. 60, [2009], pp. 1020-1027.
8. Ileri A. Sustaita-Torres, “Aging of a cast 35Cr–45Ni heat resistant alloy”, Materials Chemistry and Physical, E.U.A, Vol. 133, [2012], pp. 1018-1023.
9. Luiz Henrique de Almeida, “Microstructural characterization of modified 25Cr–35Ni centrifugally cast steel furnace tubes”, Materials Characterization, E.U.A, Vol. 29, [2002], pp. 219-229.
10. A. M. Babakr, “Sigma Phase Formation and Embrittlement of Cast Iron-Chromium-Nickel (Fe-Cr-Ni) Alloys”. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering Vol. 7, No.2, [2008], pp. 127-145.
11. K. Janssens, “Computational Materials Engineering and Introduction To Microstructure Evolution”, Elsevier, E.U.A, [2008], pp. 37-40.
12. Mechanical Engineers' Handbook, Volume 1: “Materials and Engineering Mechanics, Fourth Edition Chapter 2: Stainless Steel”, pp. 67.
13. “Ciencia de materiales”, Cuarto curso, Tema cuatro: Aleaciones hierro-carbono, Aceros y fundiciones, [2004 - 2005], pp 8.

14. Outokumpu, “Handbook of Stainless Steel, Chapter 2: Stainless steel categories and grades”, pp. 11-16.
15. Joseph R. Davis, ASM Specialty Handbook, “Heat-Resistance Materials”, 1997, pág. 5-6.
16. Pierre-Jean Cuna, “Alloying Elements in Stainless Steel and Other Chromium-Containing Alloys”. Euro Inox [2004], pp. 2-3.
17. <http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=253>
18. Donald R. Askeland, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 3ra Edición, “Parte 3: Materiales de ingeniería (aleaciones no ferrosas)”, pp. 345-348.
19. UNLP, Facultad de Ingeniería, “Estructura y Propiedades de las Aleaciones, Aceros y superaleaciones termorresistentes”, pp. 1.
20. ASTM Designation: A297/A297M – 14, “Standard Specification for Steel Castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat Resistant, for General Application” [2017].
21. Steel Castings Handbook, Supplement 9, “High Alloy Data Sheets Heat Series”, Steel Founders' Society of America, [2004].
22. Donald R. Askeland, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 3ra Edición, pp. 195-197.
23. F. Díaz del Castillo Rodríguez, “Aceros, estructuras y tratamientos térmicos”, UNAM, [2012], pp. 21-23.
24. N. Cayetano-Castro, “Cinética de engrosamiento de precipitados coherentes en la aleación Fe-10 % Ni-15 % Al”, Revista de metalurgia, Vol. 44, [2007], pp. 162-169.
25. Apuntes de Transformaciones de Fase, Transformaciones de Fase, Víctor Manuel López Hirata, [Agosto 2014], pp. 240.
26. Bernardo Daniel Villegas López, “Análisis de la precipitación durante el calentamiento de un acero HK40 en estado de colada”, Tesis de Ingeniería, IPN, [2015], pp 8.
27. Gerardo Tenorio Rodríguez, “Método del gradiente de composición macroscópico para el estudio de la precipitación de la fase β en las aleaciones del sistema Fe-Ni-Al durante tratamientos térmicos de envejecido isotérmico”, Tesis de Ingeniería, IPN, [2016], pp. 7-8.
28. Mario Emigdio Rodríguez Castillo, “Estudio de la precipitación en un acero inoxidable austenítico 24Cr15Ni4Mn con nitrógeno envejecido isotérmicamente”, Tesis de Doctorado, IPN, [2004], pp. 17.
29. TCC Thermo-Calc Software, “User’s Guide, Version S, 1995 – 2008”, pp. 1-1.

- 30.** Karen Ledezma Gutiérrez, “Estudio de la Cinética de Precipitación en un Acero HK40 Envejecido a 700°C”, Tesis de Ingeniería, IPN, [2016], pp. 13.
- 31.** ASM International, “ASM Handbook: Metallography and microstructures”, Vol. 9, EUA, [2004].
- 32.** ASTM International E384 – 16, “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials”, [2016].
- 33.** Metals Handbook Vol. 1. “Properties and Selection Irons. Steels and High Performance Alloys”.
- 34.** S. Shia, “Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels — HP–Nb modified and 20–32Nb”, Materials Characterization, E.U.A, Vol. 59, [2008], pp. 1029-1040.
- 35.** Chen QZ, “Characterization of 20Cr32Ni1Nb alloys in as-cast and ex-service conditions by SEM, TEM and EDX”, Materials Science and Engineering A, E.U.A, Vol 374, [2008], pp. 398–408.