

INTRODUCCIÓN

La ESPOL desde el año 2000, comenzó a desarrollar aleaciones especiales para satisfacer las necesidades del sector de la industria petroquímica ecuatoriana, históricamente la primera aleación ferrosa fue el acero inoxidable con especificación ASTM 297-HH que se requería para la construcción de hornos con quemadores de combustión de fuel oil. Posteriormente con la adquisición del horno de inducción magnética se fue progresivamente aumentando el número de aleaciones de uso industrial, tal es así que en la actualidad se fabrican partes de aleaciones: cobre-berilo, cobre-cromo, cobre-aluminio, cobre-manganeso; aleaciones de aluminio envejecible artificialmente como la especificación ASTM 713.0 de uso naval y de aplicaciones criogénicas tales como el ASTM 5083 y 5086; aleaciones de zinc de alto contenido de aluminio y alta resistencia mecánica ILZRO 12 e ILZRO 27, que remplazan a las fundiciones de hierro para partes de alta complejibilidad de forma.

Las denominadas “superaleaciones” también son fundidas es INTRAMET para fabricar partes de hornos de refinerías en las zonas de mayor severidad

ambiental, esto significa temperaturas de alrededor de 1000°C, y atmósferas ricas en azufre y vanadio que son generados por la combustión de aceites combustibles pesados, que poseen altos contenidos de estos elementos.

Actualmente INTRAMET, se encuentra desarrollando métodos de trabajo para producir aleaciones de alto contenido de níquel y cromo, tal es el caso de la aleación ASTM A-560 (50%Ni-50%Cr), que tiene un excelente rendimiento en las condiciones citadas, además de contar con una alta resistencia a la fluencia lenta, que es una condición indispensable para las aleaciones que trabajan a altas temperaturas.

En la presente tesis de grado se hacen las primeras experiencias de laboratorio para la obtención de esta aleación, partiendo de metales puros, tal como el cromo en polvo usado en la industria de fabricación de electrodos, adquiridos a la empresa AGA, y el níquel usado en la producción de electrodos para uso en soldadura de hierro gris. El uso de equipo experimental para microfusiones por arco eléctrico, constituye un logro importante en el campo de la simulación de fusiones proporcionando alta calidad de la colada a un costo muy bajo.

CAPÍTULO 1

1. METALURGIA DE LA ALEACIÓN

1.1. Ambientes corrosivos a temperaturas elevadas

Las aleaciones resistentes a las altas temperaturas regularmente se refieren a materiales que se les proporcionan resistencia a la fluencia, resistencia al medio ambiente agresivo, y estabilidad entre un rango de temperatura de 260 y 1200°C, los que son usados generalmente en presencia de gases de combustión en fuentes de calor, tales como motores de turbinas, motores recíprocos, plantas de poder, hornos y equipos de control de contaminación. Es imperativo que estos materiales puedan retener sus propiedades a bajo estas condiciones, y que sus

microestructuras permanezcan estables en tales condiciones de operación.

Durante las últimas décadas se alcanzó una mayor comprensión de los efectos aleantes, avances en la tecnología de la fusión y el desarrollo de procesos termomecánicos han determinado el mejoramiento de las aleaciones resistentes a altas temperaturas. Dadas estas condiciones, se empezó a procesar aleaciones con suficientes cantidades de cromo (con o sin adiciones de aluminio o silicio) en forma de óxidos protectores (Cr_2O_3 , Al_2O_3 y SiO_2) los cuales proveen de protección a la degradación provocada por las condiciones severas, alta temperatura y corrosividad. Por otro lado, los óxidos no pueden proteger contra las fallas por fluencia lenta, fatiga mecánica o térmica, o fragilización. En servicio, las fallas de un componente metálico son generalmente causadas por la combinación de dos o más modos de ataque, los cuales aceleran sinérgicamente la degradación.

El presente trabajo, brevemente revisa las características de varios materiales de ingeniería. Aunque se va a poner énfasis en las más usadas comúnmente, que corresponden a ciertos tipos de aceros inoxidables, aleaciones de cromo y superaleaciones de metales de

baja densidad (aleaciones de titanio-aluminio y base de magnesio), aleaciones de materiales refractarios, intermetálicos y cerámicos de las aleaciones usadas. Los datos de propiedades para altas temperaturas, son presentados y comparados para dar a entender claramente la clasificación de este grupo de aleaciones, como se puede apreciar en la **figura 1.1**.

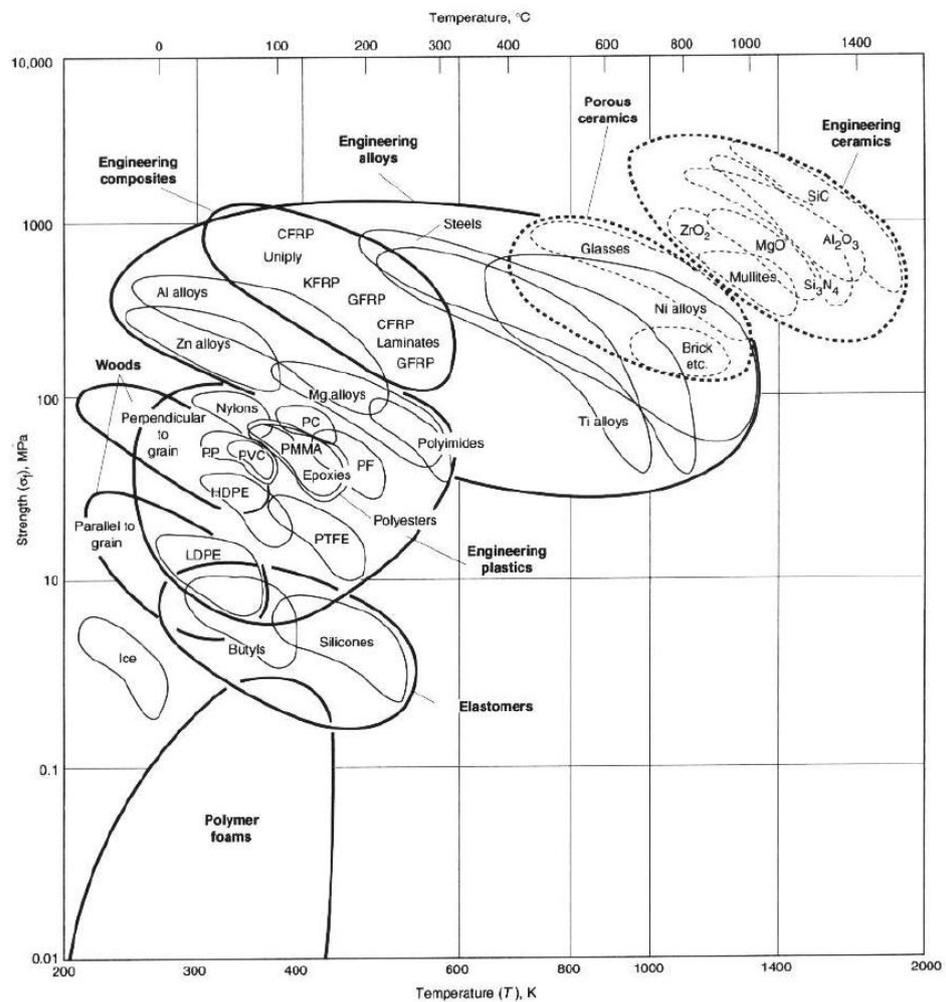


FIGURA 1.1. DIAGRAMA DE TEMPERATURA RELACIONADO CON EL ESFUERZO DE FLUENCIA PARA VARIOS METALES. (FUENTE: REF. 3)

Aceros Inoxidables y Superalaciones: Cuando la severidad del medio ambiente en el servicio impide el uso de fundiciones de hierro, aceros al carbono o aceros de baja aleación, es cuando los materiales de alta aleación tales como aceros inoxidables y superaleaciones deben ser considerados. Algunas superaleaciones, particularmente las que están basadas en el sistema austenítico Fe-Ni-Cr, desarrollados a partir de la tecnología de los aceros inoxidables, de hecho, algunos aceros inoxidables son también considerados superaleaciones en base hierro. Como ejemplos se incluyen el A-286 (UNS 566286), que es un acero inoxidable por precipitación austenítica, y el 19-9-DL (UNS S63198), que también es un acero inoxidable austenítico, de manera similar se considera a los aceros inoxidables bajo la norma ASTM 297 ó ASTM A447, que son equivalentes, cuyos contenidos de cromo fluctúan entre el 26 al 40%, y el níquel se considera en la misma norma entre el 8 y 30% de la composición.

Generalmente, como siempre, los aceros inoxidables pueden ser diferenciados por su contenido de aleación. Por ejemplo, comparando el análisis de aceros inoxidables de tipo 304 con aleaciones Waspaloy (UNS N07001), una aleación de alta temperatura con precipitación de dureza en base a níquel. El Tipo 304 incluye carbono, manganeso,

silicio, cromo y níquel. La aleación Waspaloy, en adición a estos elementos, incluye molibdeno, cobalto, titanio, zirconio, aluminio y boro. Estos elementos adicionales en correcta combinación transmitida a la aleación Waspaloy, la hacen considerablemente fuerte y resistente a la corrosión en temperaturas superiores a los 870°C (1600°F).

Superalaciones: Las superaleaciones son aleaciones de níquel, hierro-níquel y base de cobalto, usadas generalmente cercanas a 540°C (1000°F). Las superaleaciones basadas en hierro-níquel son una extensión de la tecnología de aceros inoxidable y generalmente son procesados, por lo tanto las superaleaciones basadas en níquel y cobalto pueden ser maquinadas o fundidas, dependiendo de la aplicación involucrada. Las composiciones apropiadas de todas las superaleaciones de base metálica deben ser forjadas, roladas en láminas, o de lo contrario ser moldeadas dentro de una variedad de chapas. En cambio la mayoría de las aleaciones de altas composiciones normalizadas son procesadas por medio del moldeo por fundición.

Las propiedades pueden ser controladas como ajustes en su composición y por procesos (incluyendo tratamientos térmicos), y

resultados excelentes en esfuerzos a temperaturas elevadas son alcanzados para productos acabados. En las **Figuras 1.2., 1.3. y 1.4.**, se ilustra las excelentes características a elevadas temperaturas de las superaleaciones. Algunas superaleaciones, particularmente aleaciones fundidas de base níquel, pueden ser usadas a temperaturas que son aproximadamente 85% de su incipiente punto de fusión. Tales aleaciones exhiben un sobresaliente “creep” (fluencia lenta) y propiedades de esfuerzo-ruptura en temperaturas en exceso de 1040°C (1900°F). La resistencia a la oxidación de la mayoría de las superaleaciones es excelente a temperaturas moderadas cercanas a 870°C (1600°F) y por debajo. Algunas aleaciones pueden ser usadas a temperaturas sobre los 1200°C (2200°C). Los revestimientos pueden mejorar más allá de las temperaturas de resistencia a la corrosión.

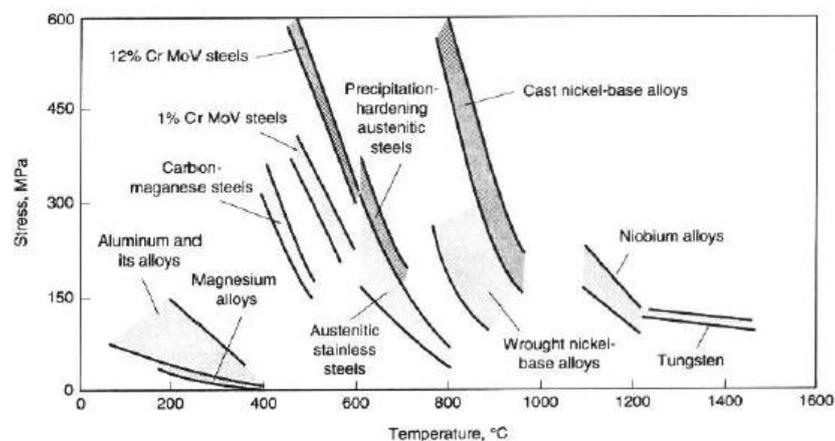


FIGURA 1.2. ESFUERZOS PRODUCIDOS POR RUPTURAS A LAS 100 HORAS, PARA VARIAS ALEACIONES. (FUENTE: REF. 3)

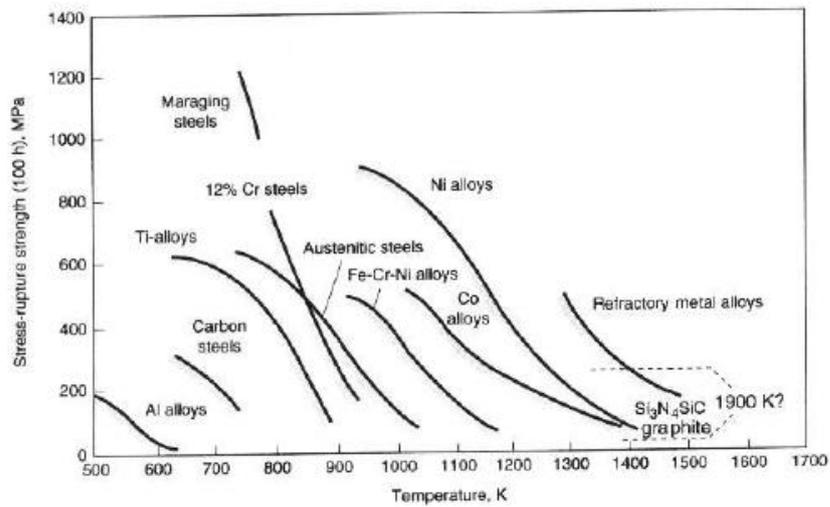


FIGURA 1.3. TEMPERATURAS DE MÁXIMO SERVICIO PARA VARIOS MATERIALES RESISTENTES A LA FLUENCIA LENTA. (FUENTE: REF. 3)

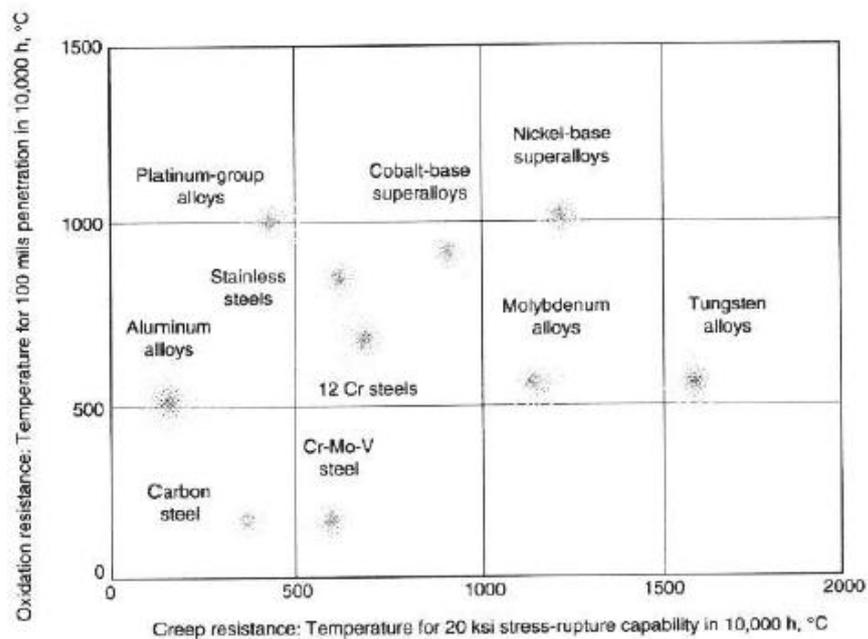


FIGURA 1.4. CAPACIDADES DE RELATIVA OXIDACIÓN/ESFUERZOS DE RUPTURA DE VARIOS SISTEMAS DE ALEACIONES. (FUENTE: REF. 3)

Desarrollo de Superaleaciones: las superaleaciones de base níquel fueron creadas a principios del siglo pasado, en primera instancia como aleaciones con adición de 20% en peso de Cromo y alrededor de 80% en peso de Níquel, para elementos de calentamiento eléctrico. Después de 1920, pequeñas cantidades de Aluminio y Titanio, fueron añadidas a las aleaciones 80Ni-20Cr, con una significativa ganancia a la resistencia a fluencia lenta y elevadas temperaturas. Eso pronto se puso de manifiesto, así el hierro y las aleaciones de Cobalto, pudieron ser efectivamente fortalecidas con adición de soluciones sólidas, mientras las aleaciones de níquel fortalecidas por consecuente fase γ' . Concurrentemente a esas adiciones, el carbono presente en las aleaciones fue identificado como que tienen un efecto de fortalecimiento cuando son combinados con otros elementos aleantes en la forma de carburos M_6C y $M_{23}C_6$. Otros elementos afinadores de grano, tales como el Boro y el Zirconio son añadidos a materiales policristalinos para preservar esta condición, que es importante para mejorar las características de resistencia a la fluencia lenta.

Heraeus Vacuumschmelzen A.G. inscribió una patente para una aleación Níquel-Cromo que contenía 15% de Wolframio y 12% de Molibdeno, con lo cual introdujeron los materiales refractarios dentro

de las superaleaciones. El propósito de añadir materiales refractarios fue el de incrementar la resistencia mecánica a las altas temperaturas de las aleaciones de base níquel. Por 1930, hubieron dos “aleaciones resistentes a altas temperaturas” con base de hierro, que contenían algo de adiciones de Tungsteno (después denominado Wolframio) o Molibdeno, y el uso de esos dos metales fue ampliamente aceptado en aleaciones de base Cobalto. A principios de 1950 las aleaciones que contenían cerca del 5% en peso de Molibdeno fueron introducidos en los Estados Unidos. La explotación comercial de las adiciones de Molibdeno tomó lugar en 1955. Una fundición con contenido de 2% de Niobio estuvo disponible a finales de 1950. En los años 1960, también se usó el Tungsteno (después denominado Wolframio) y Tantalio como aleantes sugeridos para aleaciones con base Níquel. La demostración de la efectividad de las adiciones de Renio en aleaciones de base Níquel ocurrió pasado el año de 1960.

Finalmente, también pasado los años sesenta, adiciones de Hafnio fueron halladas para estabilizar y fortalecer las estructuras evitando el crecimiento de grano. La **figura 1.5.**, traza el desarrollo de las superaleaciones desde 1940 hasta 1990.

Sistemas de Superaleaciones: como ya se declaró, las superaleaciones pueden dividirse en tres tipos: hierro-níquel, níquel y base de cobalto. Cada uno de estos es brevemente revisado mas adelante.

La más importante clase de superaleaciones de base hierro-níquel, que incluye aleaciones que son reforzados con precipitaciones de componentes intermetálicos en una matriz cúbica de caras centradas (face centered cubic) FCC o comúnmente llamada fase γ o austenita, que representa la solución sólida de carbono en hierro con una estructura cristalina de caras centradas y que se presentan en la aleación A-286, V-57 o INCOLOY 901, aunque también se presentan precipitaciones gamma doble prima (γ'') tipificado por INCONEL 718. Otras superaleaciones de base hierro-níquel consistente primariamente de aceros inoxidable modificados, reforzadas por soluciones sólidas endurecidas. Las aleaciones en estas categorías varían desde 19-9DL (aceros 18%Cr-8%Ni con ligero contenido adicional de cromo y ajustes de níquel, además de adición en forma de disolución de endurecedores y alto contenido de carbono) hasta INOCOLOY 800H (21% de Cromo, alto contenido de níquel, y pequeñas adiciones de titanio y aluminio). Las superaleaciones de base níquel son usadas en condiciones severas.

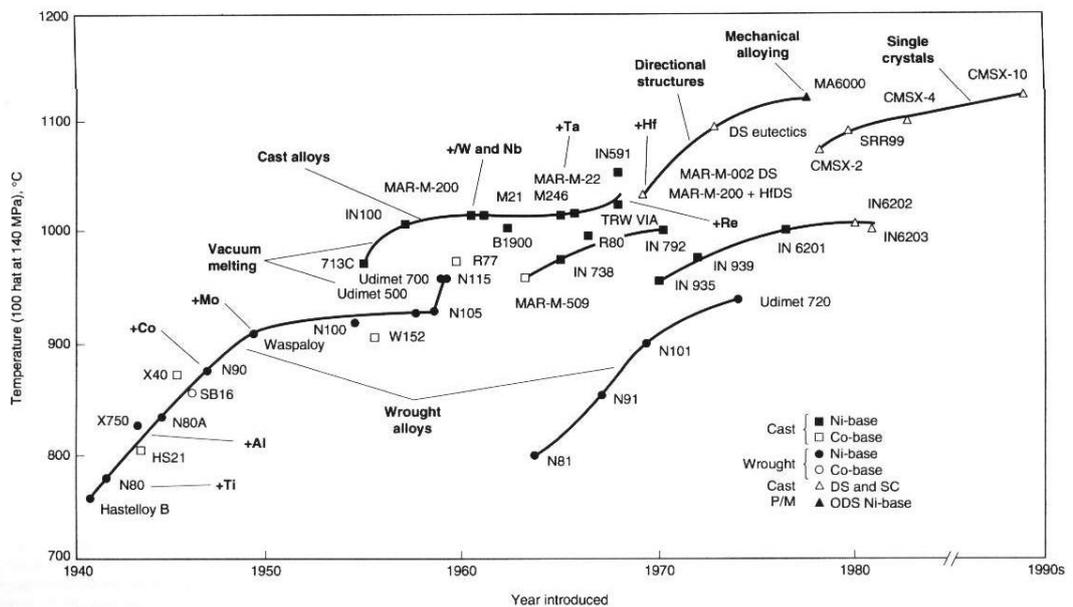


FIGURA 1.5. TEMPERATURA DE TRABAJO DE SUPERALEACIONES CON SU AÑO APROXIMADO DE INTRODUCCIÓN. FUENTE: REF. 3.

La más importante clase de superaleaciones de base Níquel, es que reforzada por precipitación de componentes intermetálicos en una matriz FCC, tipificado por Waspaloy o Udimet 700. Otra clase de superaleaciones base níquel es representada por Hastelloy X, la cual es esencialmente una solución sólida reforzada pero también derivada de algo de precipitación de carburos, producida a través de envejecimiento por trabajado mecánico. Una tercera clase incluye a las aleaciones fortalecidas con dispersión de óxido (ODS), tales como MA 754 y MA 6000, los cuales son reforzados por dispersiones de

partículas inertes, tales como Itrio y en algunos casos precipitaciones de γ' (MA 6000).

Las superaleaciones con base níquel son usadas en ambos casos para formas trabajadas y fundiciones, a través de procesos especiales (polvos metalúrgicos/ forjas isotérmicas) frecuentemente utilizadas para producir versiones maquinadas de la mayoría de composiciones altamente aleados (Udimet 700/ Astroloy, IN-100). Un aspecto adicional de las superaleaciones de base Níquel, ha sido la introducción de las técnicas de solidificación direccional (DS) y monocristales (SC). Como muestra la **figura 1.5.**, estas aleaciones exhiben las mejores propiedades para altas temperaturas.

Metales Refractarios: entre los metales refractarios se incluyen el Wolframio, Molibdeno, Niobio, Tantalio y Renio. Estos metales y sus aleaciones tienen unos elevados puntos de fusión que exceden los 2200°C (4000°F), los cuales son más altos que las de los aceros inoxidable o superaleaciones. Como se indica en las **figuras 1.2., 1.3. y 1.4.**, la resistencia a la fluencia lenta de algunos metales refractarios (Wolframio y Niobio) exceden al de las superaleaciones.

Propiedades Mecánicas a Temperaturas Elevadas: las propiedades mecánicas, son de alto interés para las aplicaciones en temperaturas elevadas, esto incluye las propiedades de resistencia a la tensión a temperaturas elevadas, fluencia lenta y altos ciclos de fatiga, fatiga termomecánica y térmica, e interacción entre fluencia lenta y la fatiga. Cada uno de estos comportamientos tiene su importancia específica, sin embargo se hará un énfasis focalizado sobre los principios asociados con la fluencia lenta y propiedades mecánicas tales como los esfuerzos de ruptura.

La influencia de temperatura sobre la resistencia de los materiales puede ser demostrado por los estándares vigentes, pruebas de tensión para corto tiempo en una serie de incrementos de temperatura. Tales pruebas son descritas en los estándares ASTM E8 y E21.

Comportamiento de Materiales: como se muestra en la **figura 1.6.**, los materiales generalmente se vuelven más débiles con los incrementos de temperatura: Sin embargo, aleaciones estables muestran un incrementado comportamiento a la ductibilidad mas allá de los materiales comunes de ingeniería, muchas veces en mayor medida. Tales discontinuidades en la ductibilidad con incremento de

temperatura, usualmente puede ser trazado como inestabilidades metalúrgicas.

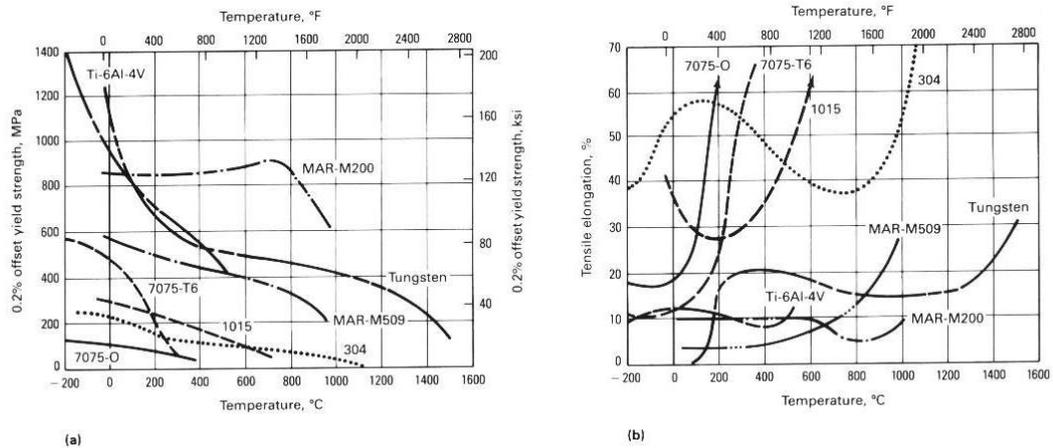


FIGURA 1.6. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA RESISTENCIA Y LA DUCTILIDAD DE VARIOS MATERIALES. (A) ESFUERZO DE FLUENCIA. (B) ELONGACIÓN DE TENSIÓN. FUENTE: REF.3.

Debido a las altas tasas de deformación relativa, usualmente dentro de $8.3E-5 \text{ s}^{-1}$ (0.5% /min) y $8.33E-4 \text{ s}^{-1}$ (5% /min), involucrados en ensayos de tensión, las deformaciones ocurren por deslizamiento (deslizamiento de dislocaciones a la largo de planos cristalográficos definidos). Así, los cambios en la resistencia y ductibilidad con temperatura generalmente pueden ser relacionadas a los efectos de la temperatura sobre las dislocaciones.

A altas temperaturas (entre 0.3 y 0.5 de temperatura homóloga), los procesos térmicamente activados tales como deslizamiento múltiple y deslizamiento cruzado permite que los altos esfuerzos locales sean modificados, y el esfuerzo vaya disminuyendo. La deformación bajo las condiciones de tensión es gobernada a alguna extensión por la estructura de cristal. Los materiales de estructura atómica cúbica de caras centradas (FCC), generalmente exhiben un cambio gradual en resistencia y ductibilidad con los cambios de temperatura. En materiales de estructura hexagonales cerradas y cúbicas de cuerpo centrado (BCC), pueden presentarse acordonamientos mecánicos durante el ensayo, como es de esperarse los acordonamientos por sí solos contribuyen en algo a la elongación total, ese es su rol primario, reorientar previamente sistemas de deslizamientos no favorables a las posiciones en las cuales ellos pueden ser activados.

Existen otros factores que pueden afectar el comportamiento de la tensión, y que como es de imaginar sus efectos específicos no pueden ser predecibles fácilmente. Por ejemplo, soluciones con endurecimiento por precipitación o envejecimiento (difusión controlada del crecimiento de partícula), los cuales pueden ocurrir durante el calentamiento previo al ensayo y durante el mismo. Esos

procesos pueden producir una amplia variedad de respuestas en el comportamiento mecánico dependiendo del tipo de material.

Hay excepciones a lo anteriormente expresado, particularmente en temperaturas elevadas. Por ejemplo, con a temperaturas suficientemente altas, las fronteras de grano en materiales policristalinos son mas débiles que los interiores, y las fracturas intergranulares ocurren con relativa baja elongación. En aleaciones complejas, la brevedad del calor en la cual una fase líquida se forma en las fronteras de granos, o una precipitación de la frontera de grano puede convertirse en bajos esfuerzos y/o ductibilidad.

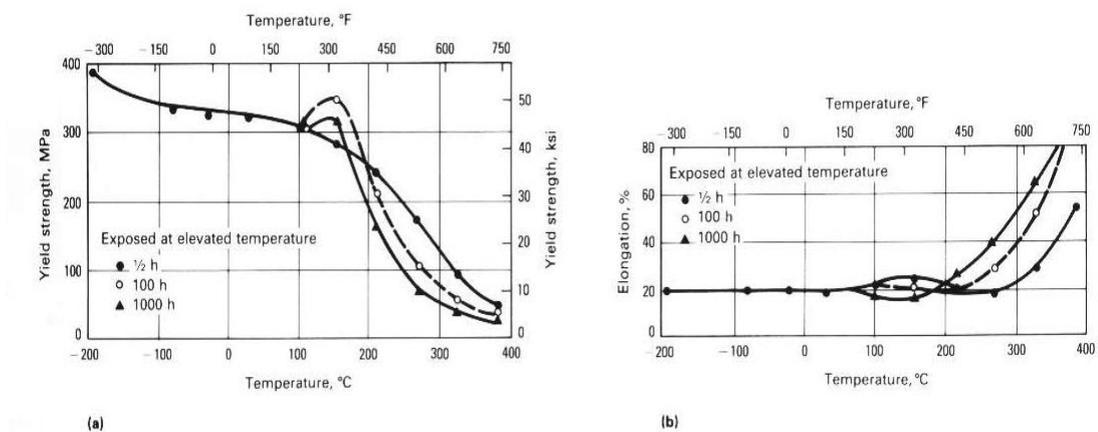


FIGURA 1.7. EFECTO DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN Y TEMPERATURA SOBRE LAS PROPIEDADES DE TENSIÓN DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO 2024-T4, NATURALMENTE ENVEJECIDA. FUENTE: REF. 3.

Debido a que las aleaciones están sufriendo elevadas pruebas de tensión, serán en efecto analizadas con prioridad a la carga, cambios en microestructuras pueden ocurrir y producir un material que no tenga las características del patrón original. De modo que, el calentamiento muy lento o prolongado valida la temperatura que debería ser usada. La **figura 1.7.**, se ilustra la influencia del tiempo de validación sobre el esfuerzo de fluencia y ductibilidad de la precipitación reforzada de aleación de aluminio. A 150°C (300°F) se producen cambios de cantidad y distribución de las fases de refuerzo de tal manera que el fortalecimiento inicial corre. Esta fase está seguida por un debilitamiento, claramente, el material expuesto no es el mismo una vez que es usado rápidamente.

Efectos Medio Ambientales: el uso en el medioambiente puede también afectar las propiedades medidas inicialmente antes de la operación. Dado estas circunstancias, generalmente el uso en un tipo de atmosfera debería indicar la intencionalidad o el propósito del uso del material. Aunque el medio ambiente puede raramente ser una simulación completa de las condiciones de operación, esto debería producir los mismos efectos básicos y no debería introducir mecanismos de ataques externos. Por ejemplo, sería apropiado usar aleaciones resistentes a la oxidación en elevadas temperaturas con

aire; sin embargo en tales condiciones no pueden ser usadas para metales refractarios que padecen oxidación catastrófica.

Fluencia lenta y esfuerzo de ruptura: La fluencia lenta es la deformación lenta de un material bajo un esfuerzo que resulta dentro de un cambio permanente en su forma. Generalmente, la fluencia lenta es propia de tasas de deformación mas baja que 1.0% /min; las tasas más rápidas son usualmente asociadas con trabajos mecanizados (procesos tales como forja y laminación).

Los cambios de forma que surgen de fluencia lenta generalmente indeseables y pueden ser el factor limitante en la vida de una pieza. Por ejemplo, aletas de un motor giratorio en motores de turbina, lentamente crecen en longitud durante la operación y deben ser reemplazadas antes que toquen la caja.

No obstante la fluencia lenta puede ocurrir en alguna temperatura o solamente en temperaturas que exceden cerca de 0.4 del punto de fusión del material, es el máximo rango de efectos visibles ($T \geq 0.4 T_M$). A temperaturas mas bajas, la fluencia lenta es generalmente caracterizada por un acentuado decrecimiento de la tasa de deformación, mientras hay temperatura elevada, la fluencia lenta

usualmente procede a través de tres (3) distintos etapas y luego le sobreviene la falla.

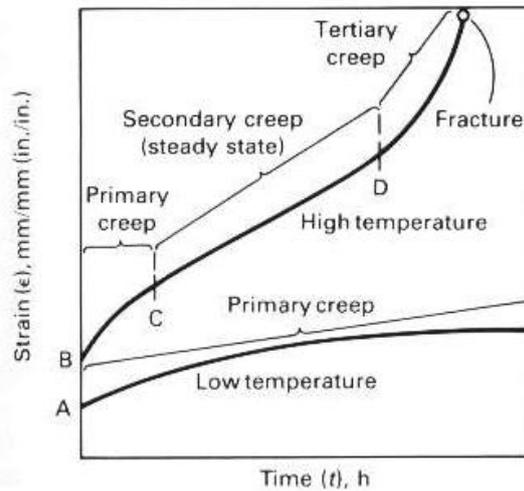


FIGURA 1.8. FLUENCIA LENTA DE BAJA Y ALTA TEMPERATURA BAJO ESFUERZOS CONSTANTES. FUENTE: REF. 3.

Una representación esquemática de la fluencia lenta en origen y su régimen son mostrados en la **figura 1.8**. En tiempo igual a 0, la carga es aplicada, lo cual produce una inmediata extensión elástica es más grande por ensayos a altas temperatura debido a los bajos módulos. Una vez sometido a carga, el material inicialmente se deforma en una tasa bastante rápida, pero en el tiempo siguiente, la tasa de deformación progresivamente se desacelera. Para bajas temperaturas, este tipo de comportamiento puede continuar indefinidamente. Para trabajos en altas temperaturas, como siempre en un régimen de

constante decrecimiento de la tasa de deformación (primera etapa de fluencia lenta) avanza a condiciones donde la tasa de deformación empieza independientemente del tiempo y el esfuerzo. Si bien una considerable deformación puede ocurrir bajo esas condiciones de estado permanente, eventualmente la tasa de deformación puede empezar a acelerarse con el tiempo, y el material entra terciariamente o en tercera etapa de fluencia lenta. La deformación en proceso se vuelve siempre más rápida hasta que el material no puede soportar por más tiempo el esfuerzo aplicado y la fractura es eminente. Con ϵ , t , y $\dot{\epsilon}$, representando deformación, tiempo y tasa de deformación respectivamente, el comportamiento general durante la fluencia lenta es descrito en la **Tabla 1**.

TABLA 1. ETAPAS DE LA FLUENCIA LENTA

ETAPA	TEMPERATURA	CARACTERISTICA
Primera	$T > 0.4 T_M$ $T \leq 0.4 T_M$	$\dot{\epsilon}$ decrece con t y ϵ incrementa
Secundaria (condiciones estables, SS)	$T \leq 0.4 T_M$	$\dot{\epsilon}$ es constante ($\dot{\epsilon}_{SS}$)
Tercera	$T \leq 0.4 T_M$	$\dot{\epsilon}$ se incrementa con t y ϵ se incrementa

En suma a la afectación de la temperatura, esfuerzos afectan a la fluencia lenta, como los mostrados en la **figura 1.9.**, en ambos regímenes de temperatura, el esfuerzo elástico de carga se

incrementa aplicando esfuerzo. A bajas temperaturas (a), esfuerzos muy altos (σ_4) cerca o anterior al esfuerzo último de tensión resulta en una rápida deformación y fractura en tiempo t_4 . Algunos esfuerzos que son más bajos (σ_3) puede resultar de un largo periodo de constante decremento de la tasa de deformación, seguida por una corta transición a una tasa de aceleramiento y falla en t_3 . Finalmente, a esfuerzos más bajos (σ_2 y σ_1) se aprecian un mayor decrecimiento de las tasas de fluencia lenta, donde σ_2 produce más esfuerzos elásticos y plásticos que σ_1 en el mismo periodo. El rango de esfuerzo sobre el cual se percibe cambio de comportamiento desde σ_4 hasta σ_2 es pequeño, y la fractura bajo esfuerzo σ_4 es probable producto de inestabilidades micro-estructurales y mecánicas.

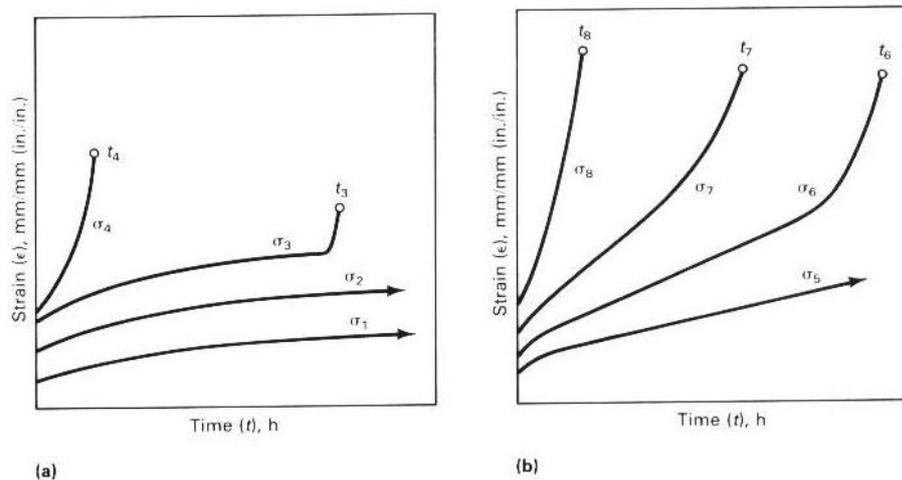


FIGURA 1.9. FLUENCIA LENTA A TEMPERATURAS ELEVADAS EN UN MATERIAL COMO UNA FUNCIÓN DE ESFUERZOS. FUENTE: REF. 3.

A temperaturas elevadas (**b**), se incrementa el esfuerzo inicial que usualmente acorta el periodo de tiempo empleado en cada etapa de la fluencia lenta. Desde aquí al tiempo de ruptura (t_6 , t_7 y t_8) decrece tanto como el esfuerzo se incrementa. Adicionalmente, la tasa de estado permanente de fluencia lenta decrece tal como el esfuerzo aplicado esta decreciendo. El rango de esfuerzo sobre el cual cambia el comportamiento, del exhibido por los esfuerzos σ_8 y σ_5 (**b**) es mucho mas amplio que el rango necesario a la fluencia similar al comportamiento a bajas temperaturas (**a**).

Más de estos comportamientos mostrados, pueden ser entendidos en términos del modelo de Bailey-Orowan, el cual muestra la fluencia lenta como resultado de la competencia entre procesos de recuperación y trabajos de temple. La recuperación es el mecanismo a través del cual un material se vuelve mas blando y retorna a su habilidad de soportar adicionalmente deformación. En general, la exposición a las altas temperaturas (esfuerzos descargados después de trabajar en frío por ejemplo) es necesario para que los procesos de recuperación sean activados.

Procesos de trabajos de temple hacen que los materiales incrementen más la dificultad a deformar si ya está deformado. El incremento de

carga requerido para continuar con la deformación entre el esfuerzo de fluencia y el esfuerzo de tensión último durante la aplicación de una tensión de término corto, es un ejemplo de trabajo de temple. Después de que la carga es aplicada, rápidamente empieza la deformación, pero esta no se mantiene como un material de trabajo templado y comienza a incrementarse su resistencia más allá de la deformación. A bajas temperaturas, la recuperación no puede ocurrir, desde aquí la razón de la fluencia lenta es siempre decreciente. Como siempre, a temperaturas elevadas el ablandamiento puede ocurrir, las cuales avanzan al estado permanente, en las que los procesos de recuperación y temple se balancean una a otra. Como la temperatura se incrementa, la recuperación empieza muy fácilmente a activarse y sobreviene el endurecimiento. De modo que, la transición desde fluencia lenta primaria a secundaria generalmente ocurre a esfuerzos tan bajos como la temperatura se incrementa.

El tercer estado de fluencia lenta no puede ser racionalizado en términos del modelo Bailey-Orowan. En su lugar, la fluencia lenta terciaria es el resultado de inestabilidades microestructurales y mecánicas. Por instancia de defectos en la microestructura tales como cavidades, separaciones de las fronteras de grano, y desarrollo de fallas. Estos son resultantes de un decremento local en el área

transversal que corresponde ligeramente a un esfuerzo alto en esta región.

Debido a que la razón de fluencia lenta es dependiente de su esfuerzo, la deformación y la tasa de deformación en los límites de un defecto se incrementarán. Al ocurrir esto, luego se incrementa el número y tamaño de fallas microestructurales, las cuales vuelven mas evidente el decremento de la sección transversal y esto incrementa la razón de deformación. Adicionalmente los defectos microestructurales, son tan buenos como otras heterogeneidades, para que puedan actuar como sitios de encuellamientos.

Otras veces formada la deformación esta tiende a incrementarse en esta región, porque el esfuerzo local es mas alto que en otras regiones de la muestra. El encuellamiento continúa desarrollándose porque la deformación local fluye a altos esfuerzos.

Efectos de la Fluencia Lenta sobre microestructura y morfología

de fracturas: durante la fluencia lenta, cambios microestructurales significantes ocurren en todos los niveles. Sobre la escala atómica, las dislocaciones son creadas y forzadas a moverse a través del material. Este avanza el endurecimiento por el trabajo, conforme se incrementa

la densidad de la dislocación y las dislocaciones encuentran barreras para su movimiento. A temperaturas bajas se producen tasas sobredimensionadas de fluencia lenta, como es de esperarse si la temperatura es suficientemente alta, las dislocaciones se reordenan y se destruyen a través de varios eventos de recuperación.

La acción combinada de procesos de recuperación y endurecimiento durante la fluencia lenta primaria, esto puede permitir la formación de una distribución estable de sub-granos o perder redes de dislocaciones tri-dimensionales en algunos materiales, o una distribución uniforme de dislocaciones sin sub-granos en otros materiales. Estas configuraciones de dislocaciones estables son mantenidas y son características de una segunda etapa de la fluencia lenta.

La microestructura cambia debido a la combinación de esfuerzos y temperatura son mas difíciles de controlar. Estos cambios aumentan el valor de la fluencia lenta y por consiguiente contribuyen al esfuerzo observado. De plano si los cambios son esencialmente completados después de la fluencia lenta primaria y el resultado en la microestructura de fluencia lenta es más resistente que la estructura original, la deformación de fluencia lenta de tales cambios puede ser

tan grande que el material no puede ser usado. El examen microestructural de materiales ensayos y no ensayados deberían ser una parte esencial de algún experimento de fluencia lenta. Y de ahí se establecen las acciones a tomarse, existiendo una clasificación de Neubauer de los daños de fluencia lenta, tal como se expresa en la **Tabla 2.**

TABLA 2. NIVEL DE DAÑO DE FLUENCIA LENTA

Nivel de daño, según Neubauer	Descripción	Acción recomendada
1	Sin daño	Daño de fluencia lenta no detectado
2	Aislado	Observado
3	Orientado	Observado, arreglar con intervalos de inspección
4	Microfracturado	Servicio limitado bajo reparación
5	Macrofracturado	Reparación inmediata

1.2. Química de la zona de combustión rica en azufre

Corrosión a elevadas temperaturas: La corrosión a elevadas temperaturas, cumple un papel importante en la selección de materiales, para la construcción de equipo industrial usado para turbinas de gas y cámaras de tratamientos térmicos. Los principales inconvenientes que presentan estos equipos por corrosión a alta temperatura, son:

- Oxidación
- Carburización
- Sulfurización
- Nitrogenización
- Corrosión por gas halógeno
- Corrosión por depósitos de cenizas/sales
- Corrosión por sales de fundición
- Corrosión por metales líquidos

Cada uno de esos modos de corrosión se describe, con énfasis localizado en las consideraciones termodinámicas, la cinética de la corrosión de gases, y las principales asociaciones con escalas de formación. Además de esto, los ensayos de campo y laboratorio diseñados para caracterizar la idoneidad de los materiales para aplicaciones y ambientes específicos.

Estos procesos caracterizados están resumidos en la **Tabla 3.**, las cuales se ilustran en cada modo de corrosión en donde habrán interacciones entre la actividad del oxígeno y la actividad del corrosivo principal, la Tabla 3, muestra los varios tipos de corrosión que pueden ser anticipados en diferentes procesos industriales.

TABLA 3. TIPOS DE CORROSIÓN EN PROCESOS INDUSTRIALES

PROCESOS / COMPONENTES	TEMPERATURA, °C (°F)	TIPO DE CORROSIÓN
<u>QUÍMICA / PETROQUÍMICA</u>		
Vapor de etileno fractura los tubos de los hornos	1000 (1830)	Carburización; Oxidación
Vapor en tubos reformados	1000 (1830)	Oxidación; Carburización
Fracturas por cloruro de vinil	650 (1200)	Gas Haluro
Hidrofracturas en calentadores, reactores	550 (1020)	H ₂ S y H ₂
Recuperadores de coque calcinado para petróleo	816 (1500)	Oxidación; Sulfurización
Fracturas en regeneradores	800 (1470)	Oxidación
Chimeneas chamuscadas	950-1090 (1740-1995)	Oxidación; fatiga térmica; Sulfurización; Clorinización
Tubos de hornos con bisulfuro de carbono	850 (1560)	Sulfurización, Carburización, depósitos
Reactores para producción de melanina (urea)	450-500 (840-930)	Nitrogenización
<u>OTROS PROCESOS</u>		
Ductos reactores de producción de Titanio	900 (1650)	Oxidación; Clorinización
Guía ácido nítrico/ catalizador	930 (1705)	Oxidación, Nitrogenización, Sulfurización
Reactores de reprocesamiento nuclear	750-800 (1380-1470)	Oxidación (vapor); Fluoridización (HF)
Supercalentadores en tuberías quemadoras de combustible	850-900 (1560-1650)	Cenizas y corrosión por combustible
Corrosión en aletas de turbina de gas	950 (1740)	Sulfatos; cloridos, oxidación, ceniza
Incineradores / Supercalentadores	480 (895)	Clorinación, Sulfurización, Oxidación y sales de fundición
Recuperadores de manufactura de fibra de vidrio	1090 (1995)	Oxidación, Sulfurización, sales de fundición

Es necesario establecer el funcionamiento de la termodinámica de la corrosión por gases a altas temperaturas, para lo cual requerimos de los siguientes conceptos:

Energía Libre de Reacción: la fuerza de impulso para las reacciones de un metal con gas es lo que se conoce como “energía de intercambio de Gibbs”, ΔG . Para condiciones normales de calor, presión y temperatura constante, ΔG es descrita por la Segunda Ley de la Termodinámica, de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Donde ΔH es la entalpía de la reacción, T es la temperatura absoluta, y ΔS es el cambio de entropía. Ninguna reacción procederá espontáneamente a menos que ΔG sea negativo. Si $\Delta G = 0$, el sistema se encontrará en equilibrio, y si ΔG es positivo, la reacción es termodinámicamente desfavorable, es decir que la reacción reversamente se puede producir espontáneamente.

La fuerza de reacción ΔG para una reacción de manera que: $aA + bB = cC + dD$, puede ser expresada en términos de los estándares de los cambios de energía de Gibbs, ΔG° , así:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b} \right)$$

Donde la actividad química **a**, de cada reactante o producto es elevado al poder de su coeficiente estequiométrico, y la constante para gases **R**. Por ejemplo para la oxidación de un metal la reacción quedaría así:



Donde **M** es el metal reactivo, **M_xO_y** es su óxido, **x** y **y**, son las moles de intercambio del metal y el oxígeno, respectivamente en una (1) mol de óxido. La reacción de intercambio de energía de Gibbs, quedaría de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{(a_M)^x \cdot (a_{O_2})^{y/2}} \right)$$

La Sulfurización: El azufre es uno de los contaminantes más corrosivos a altas temperaturas en medios industriales. El azufre es generalmente presente como una impureza en combustibles o materias primas. Típicamente, las gasolinas son contaminadas con azufre que varía en fracciones de 1% (gasolinas N° 1 ó 2), hasta cerca del 3% (gasolina N° 6). Las materias primas calcinadas para las operaciones en procesos químicos de minerales, son contaminados con varias cantidades de azufre.

Cuando la combustión toma lugar con aire en exceso para garantizar la combustión completa de combustible para generación de calor en algunos procesos industriales, tales como carbón y quema de gasolina para generación de energía, el azufre de los reactores de combustible con oxígeno de la forma SO_2 y SO_3 . Una atmósfera de este tipo es generalmente oxidante. Los medioambientes oxidantes son usualmente menos corrosivos que medios reducidos en donde el azufre se encuentra en la forma de H_2S . Sin embargo, la sulfurización en medios oxidantes (como también en medios reductores) es frecuentemente acelerada por otras impurezas del combustible, como son sodio, potasio y cloro, los cuales reaccionan muchas veces podrían reaccionar entre ellas mismas y/o con el azufre durante la combustión y formar vapores salinos. Estos vapores salinos pueden ser depositados a bajas temperaturas en la superficie del metal, dando lugar a un rápido ataque de sulfurización.

Los medioambientes oxidantes que contienen altas concentraciones de SO_2 , pueden ser producidas por los procesos químicos que se usan en la manufactura del ácido sulfúrico. El azufre en este caso, es usado como materia prima. La combustión de azufre con exceso de aire toma lugar en un horno para azufre, a unos 1150 a 1200°C (2100 a 2200°F). Los productos del gas, típicamente contienen cerca del 10

al 15% de SO_2 , con algo de un 10-15% SO_2 y cerca de un 5-10% de O_2 (balanceado con N_2), los cuales son convertidos a SO_3 para formar el ácido sulfúrico.

En muchos casos, los metales y las aleaciones cuentan con escalas de óxido que pueda resistir el ataque de la sulfurización, a mas altas temperaturas las aleaciones cuentan con escalas de oxidación de cromo. En medios oxidantes es preferible dominar la reacción de corrosión.

Cuando el medio ambiente es reductor (caracterizado por oxígeno potencialmente bajo), las reacciones de corrosión llegan a una competición entre la oxidación y la sulfurización. Por lo tanto, bajando la actividad del oxígeno se tiende a crear un ambiente más sulfurizante, resultando un incremento de la sulfurización. Recíprocamente, incrementando la actividad del oxígeno generalmente resulta en una baja de los niveles de azufre, incrementándose el dominio del oxígeno. La sulfurización es por lo tanto por ambas actividades, la del azufre y del oxígeno. Cuando la corrosión implica más de un modo, incluyendo la sulfurización, generalmente la sulfurización es la que determina el seleccionar el tipo de material.

Perkins, propuso que en un medio ambiente, como el señalado, la región superior del diagrama Cr-S-O, señalado en la **figura 1.10.**, ambos componentes, tanto el CrS y el Cr₂O₃ se formarán inicialmente en la superficie del metal cromo y las aleaciones de alto contenido de cromo. El Cr₂O₃ crecerá y dará alcance al sulfuro porque esta es una fase estable dentro de esta fase de estabilidad regional. Los elementos aleantes que forman sulfuros estables pueden difundirse a través de la escala de óxido, avanzando la corrosión camino a la ruptura. Esto es particularmente serio cuando los sulfuros se presentan líquidamente.

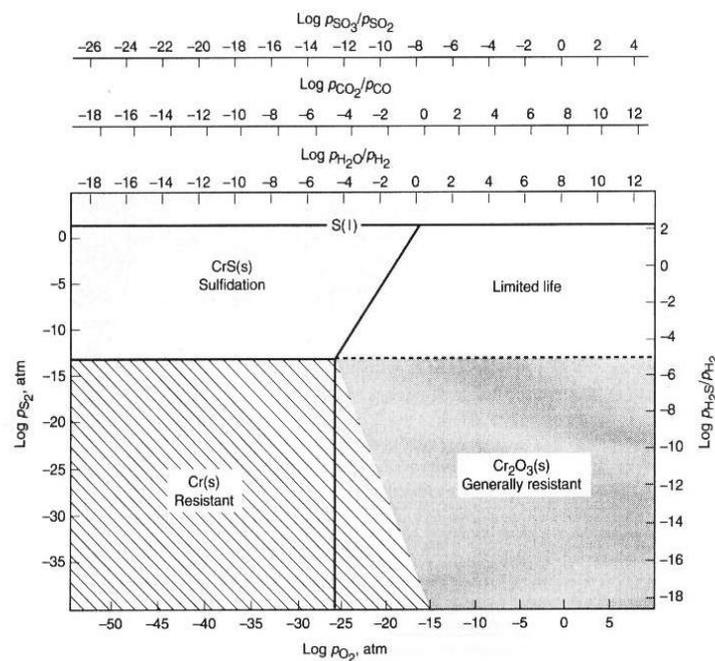


FIGURA 1.10. DIAGRAMA DE ESTABILIDAD DE UN SISTEMA CR-S-O A 870°C (1600°F). FUENTE: REF. 3.

Algunos sulfuros tipos metal-metal tienen bajos puntos de fusión: 635°C (1175°F) para el Ni-Ni₃S₂, 880°C (1616°F) para el Co-Co₄S₃, y 985°C (1805°F) para el Fe-FeS. A mayor temperatura las aleaciones se conforman de cromo, las cuales fijan una escala de oxidación para protegerse de la sulfurización. Esta escala puede eventualmente romperse abajo, y avanzar hasta un desprendimiento por corrosión. Perkins se refirió a esta región como “vida limitada”, la que se puede ver en la parte superior derecha del diagrama Cr-S-O mostrado en la **figura 1.10.**, los ambientes corrosivos dentro de esta región generalmente contienen H₂, H₂O, CO, CO₂ y H₂S y constituyen referencias de cómo reducir ambientes de gases mezclados.

1.3. Características tecnológicas de los materiales para hornos de refinerías.

Aplicaciones Industriales para materiales resistentes al calor: para aplicaciones a altas temperaturas, la selección apropiada de aleaciones es muy importante tanto del punto de vista de la seguridad, como del económico. Desde siempre los materiales a altas temperaturas, han tenido ciertas limitaciones, la alternativa óptima ha sido en varios casos un compromiso entre los apremios de las propiedades mecánicas (fluencia lenta y esfuerzos de deformación-

ruptura), compulsiones medioambientales (resistencia a varios fenómenos de degradación por altas temperaturas), características de fabricación y costos.

Tratamiento térmico de partes de hornos y soportería: Muchas de las partes utilizadas en la industria de hornos de tratamientos térmicos, pueden ser divididas en dos categorías. La primera consiste en las partes que son complementarias a los hornos y son por consiguiente piezas mecánicas tales como: bandejas, soportes, tornillos transportadores, pasadores, correas y anclajes templados. La segunda corresponde a las partes que conforman la estructura de los hornos: vigas de soporte, platinas, tubos de combustión, tubos de radiación, quemadores, cajas térmicas, rodamientos de bola y de rieles, vigas de carga, retortas giratorias, entre otros elementos.

Las aleaciones resistentes al calor son suplidas en ocasiones por aceros trabajados o formas de fundición. En algunas situaciones, pueden ser una combinación de ambos. Las propiedades y los costos de las dos forman varían, dependiendo de la similitud de composición química. Hay algunas fundidoras y fabricantes experimentados en el diseño y aplicación de estos productos, y si esto es importante

procurar tener la máxima información el momento de proveerse de sus partes.

La gran mayoría de hornos de tratamiento térmico, usan aleaciones de hierro-cromo-níquel o de hierro-níquel-cromo, debido a que las aleaciones de hierro-cromo no poseen demasiada resistencia a las altas temperaturas al ser usadas. Algunas aleaciones de hierro-cromo (mas del 13% de cromo) son susceptibles a la fragilización a los 475°C (885°F). Debido a que el incremento de temperatura (mayor a 980°C, o 1800°F), cada vez es más usado para algunas aplicaciones, se usan aleaciones de base níquel para mejorar la resistencia a los esfuerzos a fluencia lenta-ruptura y oxidación. Las aleaciones de base cobalto son generalmente muy caras para adquirirlas, excepto cuando se trate de una aplicación muy especial y específica. Por lo tanto, la discusión es limitada al uso y propiedades de el hierro-cromo-níquel, hierro-cromo-níquel y aleaciones de base níquel.

Las propiedades mecánicas a temperaturas habituales tienen un valor limitado cuando se selecciona materiales o se diseña para altas temperaturas, pero se puede decir que pueden utilizarse como referencia para chequear las cualidades de las aleaciones. En términos generales estos materiales contienen hierro, níquel y cromo

como sus mejores elementos aleantes. Carbono, silicio y manganeso también son usados para mejorar las características de estas aleaciones, y mejoran sus propiedades en altas temperaturas. El níquel influencia principalmente a la resistencia a las altas temperaturas y tenacidad. El cromo incrementa la resistencia a la oxidación por medio de la formación de una escala de protección de óxido de cromo sobre su superficie. Como se puede apreciar en la **figura 1.11.**, un incremento de carbono en su contenido, puede mejorar su resistencia.

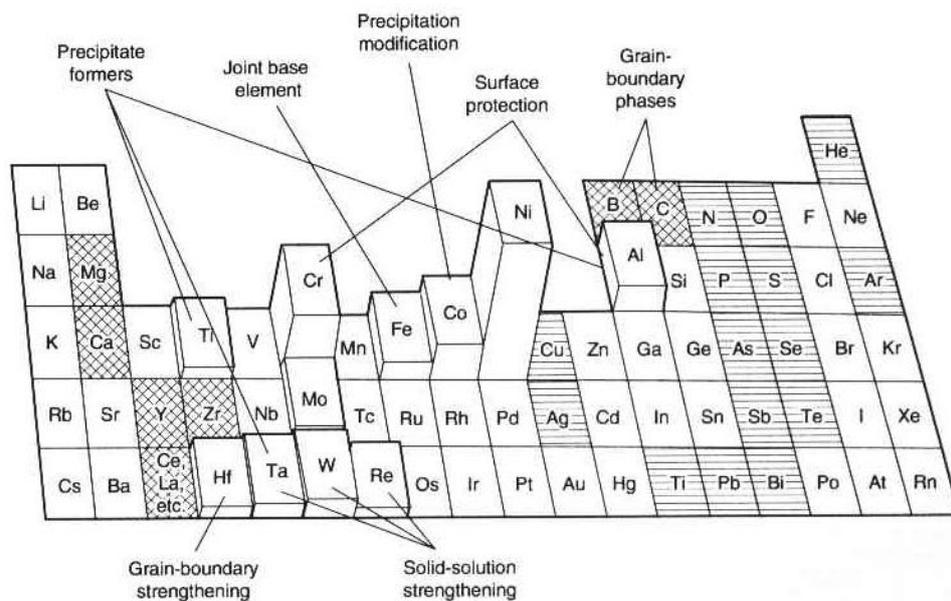


FIGURA 1.11. ELEMENTOS ALEANTES USADOS EN LAS SUPERALEACIONES DE BASE NÍQUEL, BENEFICIOS Y SU UBICACIÓN EN LA TABLA PERIÓDICA.

La mayoría de las plantas petroquímicas y de refinamiento de petróleo, involucran sistemas de alimentación por hidrocarburos, altamente tóxicos y gases explosivos, y fuertes ácidos que elevan la temperatura y la presión. Muchos de estos metales y aleaciones son aprovechables, relativamente poco cuando son usados para la construcción de equipo de procesamiento y tuberías. En lo que respecta a los tipos de materiales empleados, el bajo grado de carbón forma sulfatos de sodio y potasio, los cuales actúan sobre el material eliminando la película de óxido de protección del material que soporta supercalentamiento y recalentamiento en cualquiera de sus formas. Las gasolinas de bajo grado forman componentes de vanadio, que hacen el mismo efecto que el azufre. Este material debido a esta exposición, recibe un desgaste del metal por corrosión, y puede causar fallas en los tubos que se pueden volver problemas en unos meses, y quizás unos días. Las combinaciones formadas por los componentes del azufre / vanadio crean unos flujos de fundición que atacan y remueven la escala protectora de oxidación, exponiendo a la corrosión al metal. A pesar que el material vuelve a oxidarse, es atacado por este flujo otra vez, de manera seguida y más fuerte. En las investigaciones alcanzadas por el U.S. Institute of Fuel, se ha demostrado que el alto contenido de cromo que contienen ciertas aleaciones, mejora notablemente la resistencia del material a este tipo

de corrosión, y que con una combinación de aproximadamente 50% de cromo y 50% de níquel, se logra el máximo rendimiento.

1.4. Materiales normalizados resistentes a la corrosión y a la fluencia lenta (creep)

Dado el hecho de que las atmósferas de alto contenido de azufre son quienes dictaminan el comportamiento de los materiales en este tipo de condiciones, es de suma importancia que el ingeniero busque aleaciones alternativas para contrarrestar los efectos de la corrosión y la fluencia lenta, a partir de materiales que ganen en resistencia hacia estos efectos. Es de interés conocer ahora, el impacto de varias aleaciones y los elementos aleantes contra la resistencia a la sulfurización, sobre la que se parte de los datos que se obtiene sobre la aleación 800H, como referencia.

La composición de las aleaciones de interés para este análisis comparativo, se encuentran listados en las **Tablas 4 y 5**. Los cambios de masa para estas aleaciones sometidas a procesos de sulfurización en reducción y oxidación están presentados mas adelante. Basados en varios reportes, e informes circundantes, se pretende dar una explicación del papel y la contribución que varios elementos hacen a la resistencia a la sulfurización.

TABLA 4. COMPOSICIÓN NOMINAL Y COMERCIAL DE ALEACIONES USADAS EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA

Aleación	UNS	PORCENTAJE EN PESO NOMINAL								
		Ni	Cr	Fe	Mn	Si	Al	Ti	C	Otros
304	S30400	10	19	68	2.0	1.0			0.08	
321	S32100	10	18	69	2.0	1.0		0.05	0.08	
309	S30900	13	23	61	2.0	1.0			0.02	
310	S31000	21	25	51	2.0	1.0			0.25	
800	N08800	32	20	46	1.5	1.0	0.2	0.4	0.03	
800H	N08810	32	21	45	1.5	1.0	0.45	0.4	0.07	
801	N08801	32	21	43	1.5	1.0		1.2	0.10	
803		35	27	40	0.8	0.5	0.3	0.4	0.07	
330	N08330	36	19	44		1.1			0.08	
DS	1.4854	38	18	41	1.2	2.3		0.2	0.10	
825	N08825	42	22	28				1.0	0.05	Mo-3.0, Cu-2.0
671		51	48				0.1	1.1	0.05	
617	N06617	55	22	1		0.1	1.3	0.4	0.09	Mo-9.5, Cu-12.0
625	N06625	59	22	5	0.5	0.15	0.4	0.4	0.03	Mo-9.0, Nb-4.0
601	N06690	62	23	13	0.2	0.2	1.2	0.4	0.04	
690	N06690	63	28	9	0.2	0.1	0.1	0.2	0.01	
600	N06600	75	16	8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.09	
702		80	16	1		0.1	3.0	0.5	0.5	
MA 956	S67956		20	74			4.5	0.5	0.05	
MA 754	N07754	78	20	1			0.3	0.5	0.05	
MA 758		68	30	1			0.3	0.5	0.05	

TABLA 5. DATOS DE CAMBIO DE MASA IN H₂- 45%CO₂- 1%H₂S PARA SELECCIÓN DE ALEACIONES A 820°C, PRUEBA DE DURACIÓN DE 1000 HORAS.

ALEACIÓN E	COMPOSICIÓN PRINCIPAL DE ELEMENTOS				CAMBIO DE MASA (mg/cm ³)
	Ni	Cr	Fe	Otros	
309	13	23	61		4.28
310	21	25	51		0.62
800H	32	21	45		1.19
330	36	19	44	Si- 1.10	6.97
DS	37	18	41	Si- 2.25	13.70
803	34	26	37	Si- 0.7	1.35
671	51	48		Ti- 1.1	0.82
MA 956		20	74	Al- 4.5, Y-0.5	0.20
MA 754	78	20	1.0	Y- 0.6	4.67
MA 758	67	30	1.0	Y- 0.6	1.24

Efecto del cromo: Hancock examinó el efecto del incremento del aumento del contenido de cromo, en superaleaciones de níquel-cromo, en medios sometidos a un 100% de SO₂ y H₂S y encontró un similar beneficio por incremento de niveles de cromo. Mientras el cromo tiene una alta afinidad para el azufre y sus sulfuros con un alto punto de fusión, el ataque al cromo de parte del azufre es mínimo cuando se forma la escala del CrS. Lo que determina que aparece la

razón de difusión, hasta el final de la escala de níquel-sulfuro de cromo que puede reducirse de plano mucho más distante. Hancock encontró que la tasa de corrosión en SO_2 no era tan severa como en el caso del ataque por H_2S . Esta atmósfera aparentemente una muy coherente escala al interior del Cr_2O_3 , con una capa exterior de Ni_3S_2 y ocasionalmente una capa intermedia de CrS .

Efecto del níquel: es conocido que al incrementar los niveles de níquel es perjudicial, primeramente para la resistencia a la sulfurización a alta temperatura, debido a que el punto de fusión del níquel-sulfuro de níquel es relativamente bajo (645°C). Puesto que el níquel contribuye a la resistencia, tenacidad y estabilidad térmica de una aleación, lo cual es muy útil en la industria petroquímica, sin embargo es necesario determinar los límites de operación de las aleaciones de níquel para que puedan funcionar en cada condición ambiental. Los datos de la **Tablas 6 y 7**, muestran respectivamente la resistencia a la carburización y sulfurización; la resistencia es mas baja, dependiendo del contenido de níquel de las características de la escala de formación de la aleación.

**TABLA 6. DATOS DE CAMBIO DE MASA EN AIRE-2%SO₂-5%H₂O,
PARA ALEACIONES SELECCIONADAS A 700°C, 850°C Y 1000°C,
PRUEBA DE DURACIÓN DE 1000 HORAS**

ALEACIÓN	COMPOSICIÓN PRINCIPAL POR ELEMENTOS				CAMBIOS DE MASA (mg/ cm ³)		
	Ni	Cr	Fe	Otros	700°C	850°C	1000°C
304	10	19	68			-13.10	-14.30
309	13	23	61		0.09	0.33	1.45
310	21	25	51		0.22		0.38
800	33	21	46		0.35	1.51	1.43
601	61	23	14		0.33	1.40	3.50
690	62	29	9		0.33	0.61	0.15
671	52	48				0.10	1.40

Pequeñas adiciones de aluminio (comparando la aleación 702 con la aleación 600), alto contenido de hierro y grandes niveles de cromo de mas del 15% (comparando la aleación 800H con la aleación 600) son todas efectivas para acarrear con la resistencia a la sulfurización de las aleaciones con contenido de níquel, en condiciones reductoras en medioambientes corrosivos. Los resultados de la **Tabla 7.**, conducen a un mismo fin, para temperaturas bajas, exámenes de mas larga duración en H₂- 0.5% y H₂S- 2.0% **Tabla 8.**

**TABLA 7. TASAS DE CORROSIÓN ISOTÉRMICA DE
ALEACIONES CON INCREMENTO DE NÍQUEL Y VARIACIÓN DE
OTROS ELEMENTOS EN H₂- 1.5% H₂S, A 730°C, PRUEBA DE
DURACIÓN 96 HORAS**

ALEACIÓN	COMPOSICIÓN PRINCIPAL DE ELEMENTOS				TASA DE CORROSIÓN (mm/ Y)
	Ni	Cr	Fe	Otros	
304	10	19	68		31.2
310	21	25	51		18.0
800H	32	21	45		18.4
330	36	19	44	Si- 1.1	54.4
DS	37	18	42	Si- 2.25	19.2
825	42	22	28	Mo- 3.0, Cu- 2.2	25.4
671	51	48		Ti- 1.1	24.9
617	54	22	1.5	Co- 12.5, Mo- 9.0	35.8
601	61	23	14	Al- 1.4	17.4
625	61	22	2.5	Mo- 9.0, Cb- 3.6	18.9
600	76	16	8.0		36.0
702	80	16	1.0	Al- 3.0	17.9

Sobre este rango de temperatura de 260°C a 480°C, incrementando el contenido de níquel entre 10 y 35% tiene una pequeña influencia sobre la tasa de corrosión in atmósferas reducidas de H₂S. Es interesante que los mejores resultados bajo estas condiciones de

prueba, para superaleaciones de alto contenido de níquel, correspondan al de la aleación 671.

TABLA 8. TASAS DE CORROSIÓN ISOTÉRMICA DE ALEACIONES CON INCREMENTO DE NÍQUEL Y VARIACIÓN DE OTROS ELEMENTOS DE CROMO EN H₂- 0.5% H₂S A 260°C Y 370°C, BASADO EN PRUEBAS DE DURACIÓN DE 3000 HORAS Y PARA H₂- 2% H₂S A 480°C SOBRE LAS 4000 HORAS

ALEACIÓN	COMPOSICIÓN PRINCIPAL DE ELEMENTOS			TASA DE CORROSIÓN (mm/Y)		
	Ni	Cr	Fe	260°C	370°C	480°C
304L	10	19	68	0.0005	0.0043	0.3050
309	13	23	61	0.0005	0.0007	0.0410
310	21	25	51	0.0010	0.0010	0.0065
800	33	21	45	0.0005	0.0015	0.3300
671	51	48		0.0002	0.0008	0.0050

1.5. Normalización ASTM A-560

El alto contenido de cromo provee a estos elementos de una excelente resistencia a la oxidación y corrosión en altas temperaturas, bajo atmósfera que contienen azufre o vanadio. La **figura 1.12.**, lo

que proporciona resultados de laboratorio asignados a ensayos para la aleación INCONEL 671 y otros especies de aleaciones con contenidos de cromo y níquel, cuando fueron sumergidas bajo mezclas de pentaóxido de vanadio V_2O_5 y sulfato de sodio Na_2SO_4 a una temperatura aproximada a los $900^{\circ}C$ ($1650^{\circ}F$).

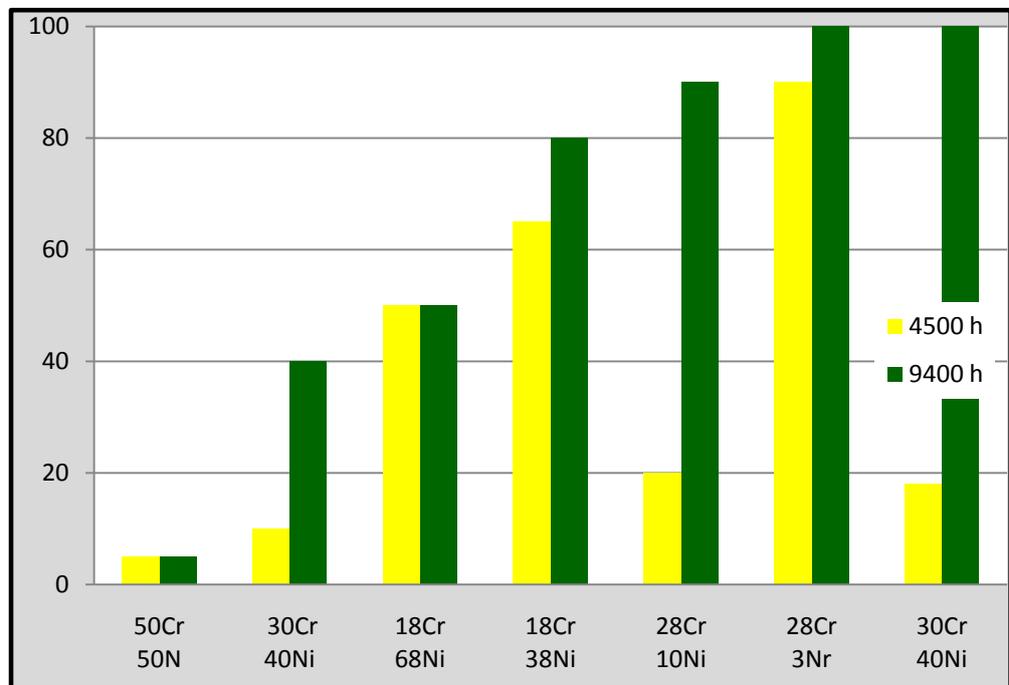


FIGURA 1.12. PORCENTAJE DE METAL DESGASTADO A TEMPERATURA DE GASES DE $760-920^{\circ}C$ ($1400-1700^{\circ}F$) PARA GASOLINAS CON CONTENIDO DE VANADIO SOBRE LOS 300 PPM. FUENTE: JOURNAL OF THE U.S. INSTITUTE OF FUEL

Los resultados de los ensayos a oxidación cíclica a 980°C (1800°C) sobre las especies por acción del sulfato de sodio esta señalado en la **figura 1.13**. Cada ciclo consistente en 15 minutos de calentamiento y 5 minutos de aire frío y las especies fueron recalentadas con sulfato de sodio, en intervalos de 65 horas.

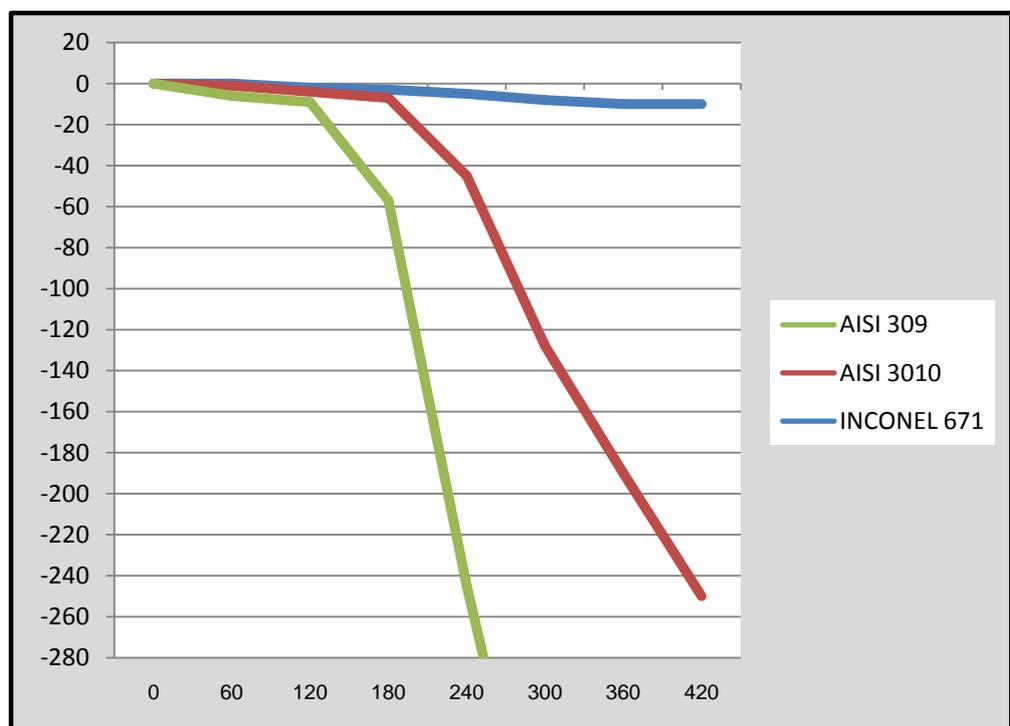


FIGURA 1.13. LOS ENSAYOS DE OXIDACIÓN CÍCLICA A 980°C (1800°F) SOBRE MUESTRAS CALENTADAS CON Na_2SO_4 . CADA CICLO FUE DE 15 MINUTOS DE CALENTAMIENTO Y 5 MINUTOS DE ENFRIAMIENTO. LAS ESPECIES FUERO RECALENTADAS EN 65 HORAS DE INTERVALO.

El material a tomarse en cuenta, específicamente y objeto de estudio del presente trabajo consiste en la aleación A560 bajo los estándares ASTM, mientras que muy similares características para los estándares de ASM, en donde se lo conocer como INCONEL 671 (nombre comercial) ó R20500 para UNS (Unified Numbering System), en formato canadiense se lo conoce comercialmente como IN-657, y a nivel técnico 50%Ni-50%Cr (Ver **Tabla 9**) A continuación presentamos la composición del material de conformidad con el estándar aplicado para su selección:

TABLA 9. DIFERENCIAS DE COMPOSICIONES EN ESTANDARES PARA ALEACIONES

Estándar	COMPOSICIÓN DE ELEMENTOS											
		Cr	Ni	C	Mn	Si	Ti	Nb	P	S	Al	N ₂ +C
IN-657	Min.	47.0	Bal.					1.4				
	Max.	52.0	Bal.	0.1	0.3	0.5		1.7	0.02	0.02		0.2
INCOLOY 671		47.0	51.5	0.05			0.35					
ASTM A-560	Min.	48.0	Bal.									
	Max.	52.0	Bal.	0.1	0.3	1.0	0.5		0.02	0.02	0.25	
UNS R20500		48	51				1.1					

Aplicaciones: Equipos de generación de poder tales como tubos supercalentadores, platinas para equipo de vapor, tubos separadores, serpentines, incineradores, válvulas de presión, licuadores, etc.

Propiedades Mecánicas: Referencia INCONEL-671

Esfuerzo de Tensión: 862 MPa

Esfuerzo a fluencia: 483 MPa

Elongación: 25%

Dureza: 95 HRB

Propiedades Mecánicas: Referencia ASTM A560

Esfuerzo de Tensión: 550 MPa

Esfuerzo de fluencia: 340 MPa

Elongación: 5%

Ensayo de impacto: 78 J

Características de masa:

Densidad: 7.86 Mg/m³ (0.284 lb/in³), a 20°C

Estructura:

Estructura cristal, matriz cúbica de cara centrada (FCC), fase alfa, cuerpo centrado cúbico.

Relación de Esfuerzos de ruptura: analizados en la **Tabla 10**.

TABLA 10. ESFUERZO DE RUPTURA, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

TEMPERATURA		ESFUERZO DE RUPTURA EN:			
		100 h		1000 h	
°C	°F	MPa	Ksi	Mpa	Ksi
649	1200	193	28.0	97	14.0
704	1300	110	16.0	57	8.2
760	1400	66	9.5	34	5.0
816	1500	41	6.0	21	3.0
871	1600	25	3.6	12	1.8
927	1700	16	2.3	9	1.3
982	1800	10	1.5	6	0.8

Se pueden apreciar discordancias en los valores de las propiedades mecánicas, entre los estándares INCONEL 671 y el ASTM A560, a pesar que su composición es prácticamente la misma salvo pequeñísimas adiciones de elementos aleantes, las cuales se corroborarán cuando se ensaye las muestras obtenidas experimentalmente de las coladas normalizadas existentes. Sin embargo hay que acotar que la norma a estandarizar se ha hecho en función de los parámetros de la ASTM, ya que el estándar INCONEL es mas bien una marca de metales con el respaldo de ASM, sin

embargo la normalización es uno de los puntos que serán tratados mas adelantes, ya que no hay criterios unificados para los estándares, y es justamente una de las conclusiones a las que se ha llegado.

CAPÍTULO 2

2. TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1. Procedimiento Experimental

La presente investigación tiene como objeto poder hacer fusiones experimentales, con la posibilidad de establecer aleaciones normalizadas de ASTM A560, en pequeñas cantidades, a través de un proceso emulando al horno de arco, para lo cual se usó como fuente una máquina de soldadura de corriente continua que proporcionó aproximadamente 1000 A de energía, y un horno de grafito, dimensionado para pequeñas cargas no mayores a 100 gramos. Como componente generador de calor para la fusión se usaron electrodos de grafito usado para procesos de corte de metal.

Fase de Formulación y Diseño: es un estudio de identificación de variables y obtención del marco referencial del problema, con una primera fase observacional retrospectiva y longitudinal. En esta fase se realiza en primer lugar, una evaluación para conocer los estándares de normalización a emplearse, investigar sobre los materiales, seleccionar el origen de las materias primas (calidad científico-técnica) y resultados primarios (efectividad) de funcionamiento del equipo.

La segunda fase del estudio es un diseño experimental, en la que se empieza a probar las posibilidades de funcionamiento en función de Las fundiciones normalizadas ASTM A560 a obtener. Este diseño es útil para evaluar de forma adecuada los efectos a alcanzarse producto del uso de horno para microfusiones.

Fases de Investigación: se ha realizado un estudio observacional, descriptivo, retrospectivo y longitudinal, recogiendo información proveniente de las coladas efectuadas. Los resultados del control y seguimiento (Efectividad) mediante la valoración de:

- Análisis de Composición Química
- Análisis Metalográficos
- Análisis Cuantitativos de resultados

Fuente de datos, variables y criterios de evaluación: la información ha sido obtenida de las coladas permiten, supervisar la proyección del trabajo de fundición y a la aproximación a la normalización. Los criterios de evaluación y fundamentos fueron discutidos en la primera parte del trabajo. En la **figura 2.1.**, se puede apreciar la Guía Metodológica Experimental.

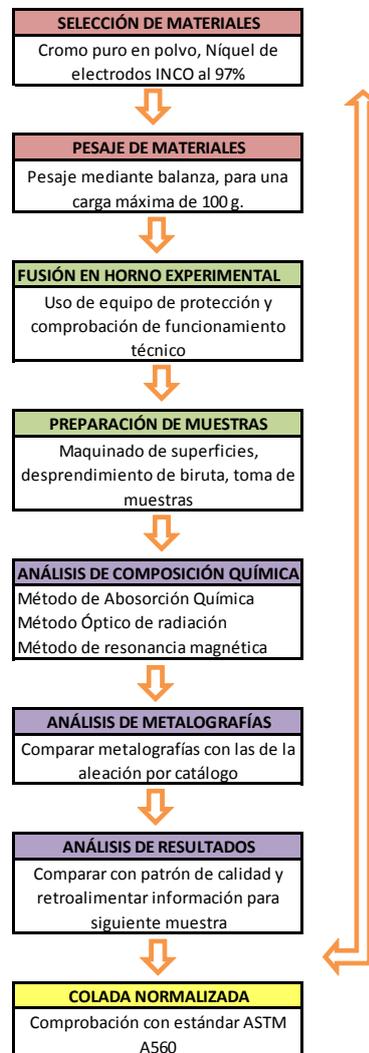


FIGURA 2.1. GUÍA METODOLÓGICA EXPERIMENTAL

2.2. Construcción de Equipo para fusión

Una vez definido los principios que rigen la investigación, se procederá a describir la construcción del prototipo experimental de horno para microfusiones, cuyo diseño y construcción se hizo en los talleres de INTRAMET , en base a los principios teóricos que operan los procesos de fusión a través de hornos de arco eléctrico, lo cual exige un ensayo previo, para corroborar las premisas previas en un equipo de mucha menor capacidad volumétrica, que permita obtener aleaciones experimentales con resultados bastante aproximados a los equipos convencionales de fundición.

Horno eléctrico para ensayos de fusión: los elementos constituyentes de este horno eléctrico para ensayos de fusión son los siguientes:

- Crisol de grafito
- Conector de cobre
- Máquina de soldar (fuente C.C., con tiristores)
- Electrodo de Carbono

Para la construcción del horno, se tomó un pequeño bloque de grafito de aproximadamente 1 kg. de peso, en primera instancia y de conformidad con el diseño, el bloque fue dividido en dos (2) partes,

dándole la forma de 2 cubos de los que se maquinaron dos pequeños crisoles. Una vez que se procedió así, se llevaron los pedazos al torno, en donde se procedió a hacer el vaciado y darle el acabado deseado. Fue menester dejar un espacio considerable para maquinar el agujero roscable, donde el horno se une al conector de cobre, para dicho efecto hay que tomar en cuenta el paso de la rosca y las consideraciones necesarias para que ambas tengan el ajuste necesario para la transmisión de la corriente, tal como se aprecia en la **figura 2.2.**



FIGURA 2.2. HORNO DE GRAFITO MAQUINADO

Para el diseño del conector, se ha escogió el cobre debido a su alta conductividad, ya que es el punto de contacto entre la fuente y el horno como se puede apreciar en la **figura 2.3.**, este debe tener un tornillo roscado y en el extremo el acople para el cable de la fuente.



FIGURA 2.3. CONECTOR DE COBRE PARA ACOPLE A FUENTE

En cuanto a la fuente se seleccionó un equipo que debía poseer las condiciones necesarias descritas en la **figura 2.4.**, que le permita conseguir la cantidad de amperaje que nos facilite alcanzar la temperatura necesaria para fundir los elementos constituyentes de la carga, que al tratarse de níquel y cromo, se estima que deberá ser aproximadamente a unos 1500 °C, para evitar algún inconveniente de pérdida de calor.

La máquina de soldar descrita en la **Tabla 11**, cuenta con las siguientes especificaciones técnicas:

TABLA 11. ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE MÁQUINA DE SOLDAR

CORRIENTE NOMINAL 60% DEL CICLO DE TRABAJO	TENSIÓN MÁXIMA	RANGO DE CORRIENTE		CONSUMO DE AMPERES A CARGA NOMINAL, 60 Hz.			
		BAJO	ALTO	220 V	440 V	kW	kVA
400 A, a 36 V	80 V	45-345	80-550	84 Amp.	42 Amp.	21.6	32

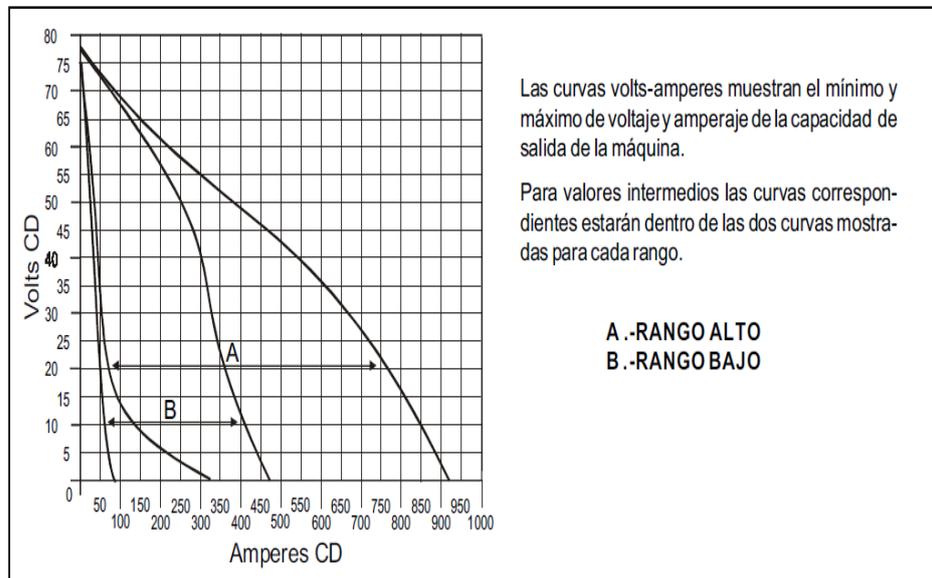


FIGURA 2.4. CURVA DE VOLTIOS-AMPERIOS, DE MÁQUINA SOLDADORA

En cuanto a la selección de los electrodos para la fusión, se buscó los que tuvieran mejor composición de grafito (carbono) para poder tener mejor contacto con la carga y el crisol. A continuación se presenta la **Tabla 12.**, con las características de los electrodos seleccionados, bajo las recomendaciones del fabricante. De la tabla presentada se buscaba seleccionar al modelo WF-507, ya que correspondía al amperaje de la máquina seleccionada (aproximadamente 400 A), sin embargo debido a que no estaba a disposición este producto en el diámetro requerido, se escogió la opción WF 506.5, que cubría un rango de corriente de 320 a 370 A.

TABLA 12. SELECCIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO

WELDFLAME: Electrodos de carbono para fundición, revestidos con cobre					
Modelo	(Diámetro x Largo)		Rango de corriente (A)	Tipo de Industria	Características
	(mm.)	(pulg.)			
WF 503.2	3.2 x 305	1/8 x 12'	130–180	Cualquier industria que requiera cortar, biselar todo tipo de aceros de estructura ferrítica o austenítica, así como acero fundido, hierro colado y todos los metales no ferrosos	Arco de alta potencia calorífica, alta deposición de partículas que permiten fundir y separar limpiamente el material de la zona de corte, permitiendo una ranura limpia de impurezas, adecuada para soldar
WF 504	4 x 305	5/32 x 12'	150–200		
WF 505	5 x 305	3/16 x 12'	200–250		
WF 506	6 x 305	15/64 x 12'	300–350		
WF 506.5	6.5 x 305	¼ x 12'	320–370		
WF 507	7 x 305	9/32 x 12'	350–400		
WF 508	8 x 305	5/16 x 12'	400–450		
WF 509	9 x 305	23/64 x 12'	450–500		

Dificultades Técnicas del Equipo: luego de evidenciar el funcionamiento del microhorno para fusiones experimentales y tras los 17 ensayos de fundiciones exitosas, el horno comenzó a evidenciar desgaste en el crisol, el grafito empezó a presentar grietas, las cuales hacían un poco mas difícil obtener la muestra; en la **figura 2.5.**, se pueden apreciar las fisuras, esto sumado a que también parte de los resultados obtenidos previo análisis hacían suponer que el grafito estaba en cierto grado reaccionando con la carga del crisol.

En este punto se experimentó con poner recubrimiento al horno, a través de una camisa de acero y en medio recubrimiento constante de fibra cerámica. Para lo cual se analizó también las propiedades de la fibra cerámica, las cuales se detallan en los **Apéndices.**



FIGURA 2.5. FISURAS EN EL MICROHORNO LUEGO DE 17 FUSIONES

Este procedimiento tuvo éxito en cuanto a proteger el crisol de grafito, sin embargo el tiempo de enfriamiento de las coladas se volvió un problema, ya que era demasiado lento con el revestimiento, dando como resultado que las muestras se peguen a las paredes del crisol, lo que causaba dificultades para desprenderlas, y por consiguiente hacer el respectivo análisis, tal como se puede apreciar en la **figura 2.6**.

Otro de los problemas que se tuvo con el equipo, fue el grado de deformación térmica del conector de cobre, debido al uso frecuente. No se llegó al extremo de reemplazarlo, sin embargo tuvo que ser rectificando y maquinado nuevamente, cuando se hizo el cambio de crisol luego de los 17 ensayos. En los ensayos siguientes se aumentó el tiempo de exposición de la flama originada por el electrodo de carbono, con la finalidad de obtener un vaciado más rápido.

(a) Camisa de acero



(b) Acoplado a horno



(c) Fibra cerámica



(d) Disposición equipo



FIGURA 2.6. PROCESO DE REVESTIMIENTO DE FIBRA CERÁMICA AL MICROHORNO DE FUSIÓN.

2.3. Coladas de Prueba para fusión de materias primas

La primera prueba se la realizó con la finalidad de comprobar en la práctica el funcionamiento del microhorno de fusión, para esto se ensayó con un acero inoxidable martensítico, el cual sería fundido y analizado para poder observar, las pérdidas durante la fusión, así como el respectivo análisis de la muestra para ver el estado de la fusión, como se puede apreciar en la **figura. 2.7.**

Al fundir el metal, se empleó un tiempo de exposición al electrodo de carbono de 5 minutos, y el peso inicial del lingotillo era de 54 g.; al terminar la fundición se evidenció que la muestra había perdido una cantidad de su peso de 4.5 g., es decir aproximadamente el 8% de su peso inicial.



FIGURA 2.7. PRIMER ENSAYO DEL MICROHORNO DE FUSIÓN

La segunda practica, consistió en utilizar el mismo tipo de metal (acero inoxidable martensítico), con un peso inicial de 49 g., pero esta

vez se añadió el 2% de su peso en cromo (en polvo), es decir 1 gramo de cromo. El patrón de pérdida se volvió a repetir, la muestra final pesó 46 g., lo que equivale aproximadamente al 10% de su peso, ver **figura 2.8.**



FIGURA 2.8. COLADA DE PRUEBA N° 2

En un principio se realizaron pruebas de análisis por absorción química, buscando simplemente los elementos hierro, cromo y níquel, dando como resultado: Fe: 66% - Cr: 21.5% - Ni: 6.01%. Posteriormente y mediante el procedimiento a explicarse más adelante, se realizaron los análisis de la composición de esta muestra, por medio del analizador radiactivo de rayos X (NITON xLi), al que se tuvo acceso gracias a la colaboración con la Refinería Estatal de

Esmeraldas (REE), se pudo definir que la composición de elementos de las primeras muestras y de las posteriores escogidas para análisis, de conformidad con lo expuesto en la **Tabla 13**.

TABLA 13. COMPOSICIÓN DE COLADA DE PRUEBA N° 2

ELEMENTOS DE LA ALEACIÓN	PORCENTAJES (%)
Fe	65.97
Cr	22.10
Ni	5.42
Mo	2.74
Cu	1.33
Mn	1.23
V	0.46
Co	0.33
Ti	0.16
Zn	0.04
Bi	0.10
Pb	0.02
ALEACIÓN	SS- 22055

2.4. Evaluación Metalúrgica de Coladas de Prueba con Patrón de Calidad

Una vez comprobado el funcionamiento del microhorno, se procedió a ensayar aproximaciones al patrón de calidad de la aleación ASTM A560, para dicho efecto se tomó una muestra de material proveniente

de la Refinería Estatal de Esmeraldas, del cual se conocía de antemano que se trataba de la aleación 50%Ni-50%Cr, al que se le hizo una prueba de análisis químico en la ESPOL, otra en la EPN y finalmente con el equipo analizador de la Refinería Estatal de Esmeraldas, como se detalla en la **figura 2.9**. Los resultados de los ensayos se muestran a continuación en la **Tabla 14**:

TABLA 14. COMPOSICIÓN DEL PATRÓN DE CALIDAD

COMPONENTES DEL PATRÓN DE CALIDAD	ESPOL (Análisis Químico)	EPN (Análisis Químico)	REFINERIA DE ESMERALDAS (Análisis Radioactivo)
Ni	45.91	44.92	45.87
Cr	43.58	43.92	47.24
Fe	1.25	0.84	2.54
Nb			1.41
Mn	0.15	0.15	0.82
V			1.10
Co			0.37
Zn	0.19		0.29

De la comparación establecida entre los ensayos realizados en tres (3) lugares diferentes, y con 2 técnicas distintas, se pueden hacer aproximaciones de precisión, aunque como es de esperarse en el

caso de los análisis por absorción química, si bien deberían ser mas exactos, por otro lado es más permisivo al error humano, el momento de comparar los pesos atómicos. Si a esto se suma la comparación con los estándares conocidos: ASTM (SAE) e INCOLOY (AISI / UNS), los cuales guardan diferencias pequeñas, pero que en el momento de certificar material se vuelven significantes, se puede percibir la dificultad de concordar con la norma, ya que podemos inferir de la **Tabla 14** (Patrón de calidad) y la **Tabla 9** (Estándares), que existen diferencias que pueden volverse insalvables dependiendo de la norma y de la técnica de comprobación utilizada.

(a) Patrón de calidad



(b) Lectura de equipo

Element	Value 1	Value 2
Nb	1.41	0.09
Sn	0.29	0.12
Mn	45.87	0.62
Co	0.37	0.17
Fe	2.54	0.27
Mn	0.82	0.28
Cr	47.24	0.53
Ni	1.10	0.26

FIGURA 2.9. MUESTRA PATRÓN DE CALIDAD

Metalografía de Patrón de Calidad: se realizaron pruebas metalográficas a la muestra del patrón de calidad, para establecer semejanzas con la norma. Para dicho efecto se tomó como referencia inicial, la encontrada en el Handbook ASM, Volumen 9, Metallography and Microstructures (1985), en la página 637, cuyas imágenes se agrupan en la **Fig. 2.10.**, en los literales **(a), (b), (c) y (d)**, de donde se concluye, que el reactivo para hacer la metalografía, corresponde al ácido crómico H_2CrO_4 , a través de un ataque químico electrolítico. Del mismo manual se obtiene la relación del ataque electrolítico del ácido crómico (2-10 g. CrO_3 and 100 ml. H_2O).

(a)



(b)



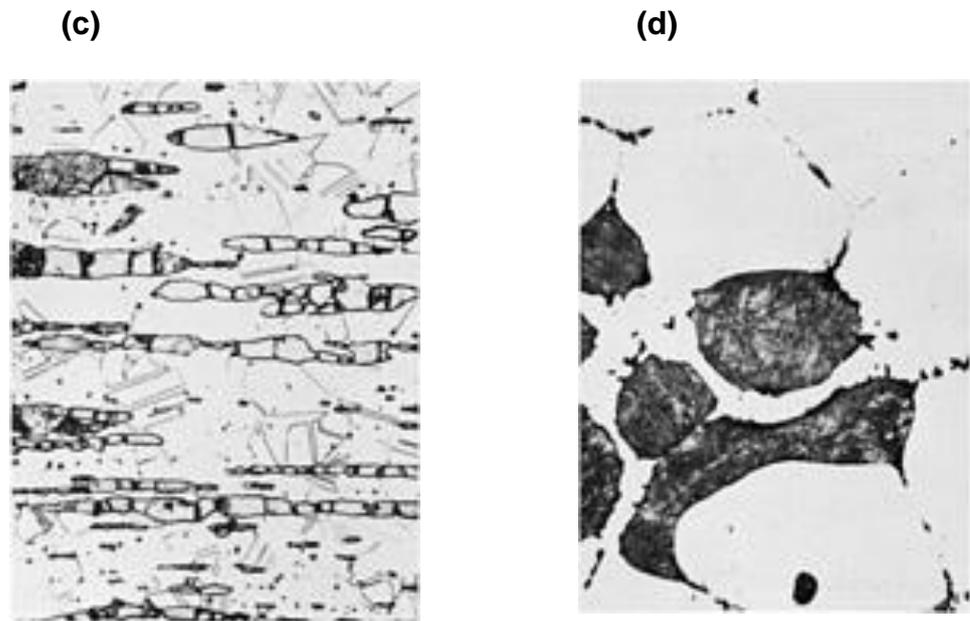


FIGURA 2.10. METALOGRAFÍAS PARA LA ALEACIÓN 50%Cr-50%Ni

(a) 50Cr-50Ni sheet, 3.2 mm (0.125in.) thick, annealed at 980 °C (1800 °F) for 1 h. Structure contains particles of chromium-rich phase (dark) and a nickel-rich phase (light). Electrolytic: 1% H₂CrO₄. 500x.

(b) Same, annealed at 980 °C (1800 °F) for 120 h. Structure has same constituents as (a), but shows effects of long-time annealing on phase distribution. Electrolytic: 1% H₂CrO₄. 500x

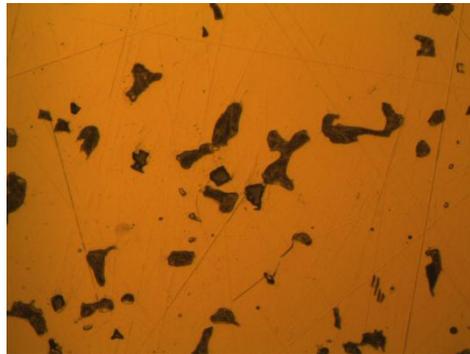
(c) 50Cr-50Ni, hot rolled, annealed at 1205 °C (2200 °F), and water quenched. Chromium-rich phase (dark) is elongated in the rolling direction. The light matrix is a nickel-rich phase. Electrolytic: 1% H₂CrO₄. 200x

(d) Same, hot rolled and annealed at 1315 °C (2400 °F), then water quenched. High annealing temperature caused agglomeration of chromium-rich phase (dark). Nickel-rich phase is light. Electrolytic: 1 % H₂CrO₄. 200x

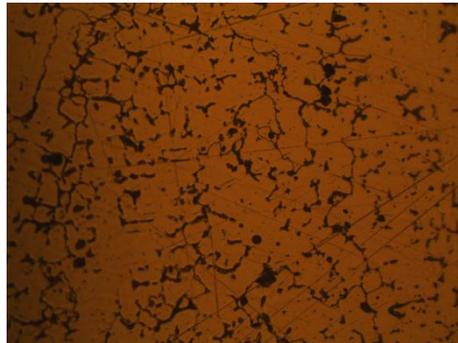
Las metalográficas señaladas en la figura anterior, señalan muestras de materiales que tuvieron procesos metalúrgicos previos, lo cual puede significar una diferencia significativa entre nuestro patrón y las metalografías que contiene el manual. Así se puede observar que en el caso (a) y (b) se trata de una platina recocida a 980°C, mientras que el caso de (c) y (d) se tiene un material rolado en caliente,

recocido a 1205°C y templado en agua. Cada uno de estos procesos puede cambiar la metalografía original, y no tenemos la certeza del proceso previo por el que pasó la muestra del patrón de calidad. Sin embargo, se aplicó el ensayo para obtener las metalografías como una referencia para establecer semejanzas. Los resultados de estas pruebas, se presentan en las **Fig. 2.11, (a), (b) y (c)**, que se presentan a continuación:

(a) Aumento 500x, ataque electroquímico, Acido crómico 1%



(b) Aumento 200x, ataque electroquímico, Acido crómico 1%



(c) Aumento 1600x, ataque electroquímico, Acido crómico 1%



FIGURA 2.11. METALOGRAFIAS DE MUESTRA DE PATRÓN DE CALIDAD

2.4.1. Control de composición química de muestras

Como se explicó en los numerales anteriores, la composición química tiene diferencias, dependiendo el método empleado, en este caso se ha hecho uso del Método de Absorción Química y Análisis Óptico mediante energía radiante.

Métodos de Ópticos para Composición de Materiales: los métodos ópticos miden las interacciones entre la energía radiante y la materia. Los primeros instrumentos de esta clase se crearon para su aplicación dentro de la región visible y por esto se llaman instrumentos ópticos. La energía radiante que se utiliza para estas mediciones puede variar desde los rayos X, pasando por la luz visible, hasta las ondas de radio. El parámetro usado más frecuentemente para caracterizar la energía radiante es la longitud de onda, que es la distancia entre las crestas adyacentes de la onda de un haz de radiación.

Los rayos X, de longitud de onda corta, son relativamente de alta energía y por esta razón pueden producir cambios marcados en la materia, y que las microondas y las ondas de radio tienen longitudes de onda larga y son relativamente de baja energía; los

cambios que pueden ocasionar al interactuar con la materia son muy leves y difíciles de detectar.

Los métodos ópticos de análisis se pueden diseñar para medir la capacidad de un material o de una solución para absorber energía radiante, para emitir radiación cuando son excitados por una fuente de energía o para dispersar o difundir radiación.

Método de Absorción Atómica para composición de materiales: aunque éste es realmente un método de absorción, se incluye en la espectroscopia de emisión debido a su semejanza a la fotometría de llama. La espectrofotometría de absorción atómica ha adquirido amplia aplicación en la ingeniería ambiental en la última década debido a su versatilidad para la medición de trazas de la mayoría de los elementos en el agua. Los elementos como el cobre, hierro, magnesio, níquel y zinc se pueden medir con precisión hasta una pequeña fracción de 1 mg/l.

La ventaja de la espectrofotometría de absorción atómica es que es bastante específica para muchos elementos. La absorción depende de la presencia de átomos libres no excitados en la

llama, que están presentes en más abundancia que los átomos excitados. Por tanto, algunos elementos como el zinc y el magnesio, que no son fácilmente excitados por la llama y, en consecuencia, los resultados con el fotómetro de llama son deficientes, se pueden medir fácilmente por el método de absorción atómica.

Existen muchos otros métodos de análisis instrumental disponibles que son de gran interés para los ingenieros por la creciente complejidad de los problemas a resolver, y por la mayor preocupación por los efectos de los contaminantes, aun estando a muy bajas concentraciones.

2.4.2. Análisis de datos

En el caso particular del método de óptico de medición de radiación, se ha empleado el equipo que posee la Refinería Estatal de Esmeraldas, en su Laboratorio de Materiales, se trata de un analizador marca NITON Thermo Scientific, Portable XRF, modelo xLi 818, para mayor detalle observar los **Apéndices**, el cual proporcionó lecturas del patrón de calidad, la muestra de ensayo del horno y además de tres (3) muestras mas, de coladas normalizadas. El aparato es sencillo de operar, hay que tomar las

medidas del caso para usar protección debido a su carga de rayos X, en un tiempo aproximado de 1 minuto de respuesta, la pantalla ofrece un listado de los componentes de material, y los diferenciales de errores de la muestra como se puede apreciar en la **figura 2.12**.



FIGURA 2.12. OPERACIÓN DE ANALIZADOR ÓPTICO POR RADIACIÓN, NITON xLi, PORTABLE XRF.

2.5. Coladas de Aleación Normalizada

Una vez ensayado el microhorno experimental de fusiones, se busca conseguir las coladas normalizadas, apegándose a los estándares antes mencionados, (ASTM y ASM), lo cual nos conduce a analizar la

carga del horno para poder proyectar los resultados a obtenerse y aproximarse poco a poco a lo establecido por la norma, y tomando como referencia la muestra patrón de calidad, bajo los procesos descritos anteriormente.

Control de carga de fusión para muestras normalizadas:

evidentemente al querer aproximar a la norma que rige la composición de la superaleación de base de níquel 50%Ni-50%Cr, se debe tomar en cuenta que aproximadamente el 95% de los componentes de esta aleación corresponde precisamente al níquel y el cromo, en partes casi proporcionales. Sin embargo en el transcurso del proceso de obtención de las coladas normalizadas, se pudo observar que era necesario repartir los otros elementos menores componentes de la aleación, de manera que el resultado sea mucho más aproximado a lo que exige la norma.

En este sentido se seleccionaron como materiales de aporte, en el caso del cromo con polvo de cromo puro, lo que no admitía mas presencia de otros elementos, para el níquel en cambio, se busco como materia prima los electrodos de níquel, con un contenido cercano al 97% de pureza, como se observa en la **Tabla 15**, con la particularidad que existía muchos elementos aleantes del estándar

ASTM A560, dentro del metal de aporte y del recubrimiento de estos electrodos, por lo que había que llegar a un punto en el cual, esto se convirtiese en una ventaja para completar los componentes de la norma. Las proporciones deberían considerar las pérdidas de peso de aproximadamente el 10% de la carga por fusión, y de esta manera preparar la carga necesaria para alcanzar los porcentajes deseados. Se puede establecer que el alto porcentaje de pérdidas se deben a la exposición directa de los metales a la acción del arco del electrodo, y por ende al efecto del plasma, lo cual significa alta temperatura, aunque para el caso específico, esta pérdida se toma a menos, comparada con el objetivo de llegar a la fusión de los metales.

TABLA 15. COMPOSICIÓN DE ELECTRODOS DE NÍQUEL USADOS COMO MATERIA PRIMA DE LAS COLADAS NORMALIZADAS

CÓDIGO	EQUIVAL.	TAMAÑO (mm.)	REVEST.	COMPOSICIÓN DEL ELECTRODO				
				C	Si	Mn	Fe	Ni
KL-100	D-7008	5	Grafito	3.16	6.27	0.42		
KCF-50	AWS A5.15, E	5		1.68	0.50	0.35		
KFN-50	AWS A5.15 Fe	5		0.80	0.36	1.45	Bal.	55.5
KSN-100	AWS A5.15 Ni	5		0.55	0.40	0.35	0.85	Bal.

Se escogió la cuarta opción (KSN-100), como electrodo que servirá como material de aporte, ya que contiene 97.85% de níquel, además de pequeñísimas cantidades de metales que coinciden con los componentes del ASTM A560, además de la presencia de un revestimiento de casi totalmente de grafito y otros elementos en proporciones muy pequeñas.

Se prepararon algunas combinaciones de cargas, en las que se obvió el revestimiento del electrodo de níquel, en otras se lo incluyó, en otros ensayos hubieron fundentes como vidrio y sílice (para actuar como inhibidores), además de los cambios tecnológicos del horno (revestimiento) y tiempo de exposición.

Posteriormente se procedió a realizar el análisis de la composición de las muestras, tanto por el método de absorción química, como por el método óptico con radiación. Y posteriormente se escogió un mejor resultado, al cuál se le hizo metalografías, tomando en cuenta el ataque electrolítico con el ácido crómico para comparar con los ensayos anteriores. De todos los ensayos a continuación presentamos los más significativos:

Colada Normalizada N° 3: compuesta por 45 g. de electrodo y su revestimiento, 45 g. de cromo en polvo, en horno descubierto, ver **figura 2.13.**



FIGURA 2.13. COLADA NORMALIZADA N° 3

Colada Normalizada N° 4: compuesta por 45 g. de electrodo sin revestimiento, 45 g. de cromo en polvo, en horno descubierto, ver **figura 2.14.**



FIGURA 2.14. COLADA NORMALIZADA N° 4

Colada Normalizada N° 5: compuesta por 45 g. de electrodo sin revestimiento, 45 g. de cromo en polvo, en horno descubierto y se usó un escoriante compuesto por sílice (2/3) y vidrio molido (1/3), ver **figura 2.15.**



FIGURA 2.15. COLADA NORMALIZADA N° 5

Colada Normalizada N° 6: compuesta por 45 g. de electrodo sin revestimiento, 45 g. de cromo en polvo, en horno revestido con fibra cerámica, ver **figura 2.16.**



FIGURA 2.16. COLADA NORMALIZADA N° 6

Colada Normalizada N° 7: compuesta por 45 g. de electrodo sin revestimiento, 45 g. de cromo en polvo, en horno desnudo, tiempo de exposición 10 minutos, ver **figura. 2.17.**



FIGURA 2.17. COLADA NORMALIZADA N° 7

Las variaciones que se fueron realizando, ya sea a la composición de la carga, a las características del horno, tiempo de exposición de la fusión, fueron configurando una serie de datos que al final, sirvieron para obtener la mejor aproximación a la norma. En la **Tabla 16**, se detallan los resultados de estas coladas normalizadas.

De las coladas normalizadas ensayadas, la que tiene una mayor aproximación a la norma, es la Colada Normalizada N° 7, sin embargo existen aún inconvenientes en cuanto a la composición, que aún guarda valores discordantes como es el caso del porcentaje de hierro,

que según la norma ASTM no debe exceder del 1%, sin embargo analizando las muestras tanto del patrón de calidad como las ensayadas, se halló que el porcentaje de hierro está presente entre un 2 y 3% del total, lo cual nos lleva a plantearnos sobre la confiabilidad de la norma, ya que como dijimos anteriormente entre los propios estándares tanto de fabricación como certificación, existen divergencias en cuanto a la composición química y también en cuanto tiene que ver con las propiedades mecánicas del material.

**TABLA 16. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN
DE LAS COLADAS NORMALIZADAS, MÉTODO DE ABSORCIÓN
QUÍMICA (AQ) Y MÉTODO ÓPTICO POR RADIACIÓN (OR)**

ELEM.	COLADA NORMALIZADA Nó 3		COLADA NORMALIZADA Nó 4		COLADA NORMALIZADA Nó 7	
	Absorción	Óptico	Absorción	Óptico	Absorción	Óptico
	Química	Radiación	Química	Radiación	Química	Radiación
Ni	38.46	39.17	41.71	43.50	41.37	43.11
Cr	49.75	52.96	49.51	51.43	47.92	49.48
Mo		0.03				
Cu		0.70		0.78	0.18	0.22
Fe		3.30		2.21	1.93	2.26
Mn		0.74		0.48	0.13	0.56
V		1.59		0.93		0.80
Sn		0.08		0.01		
Zn		0.13		0.15	0.13	0.15
Co				0.30		0.14
Ti		0.94		0.15		0.24
Sb		0.03				
Nb		0.02				
Zr		0,09				
W		0.03				
Pd		0.03				

Volviendo a la colada normalizada N^o 7, esta fue sujeta de un análisis minucioso, por medio del equipo óptico de radiación NITON, modelo xLi 818 (Ver **figura 2.18.**), y luego se procedió a realizar una análisis metalográfico para comparar con el patrón de calidad.

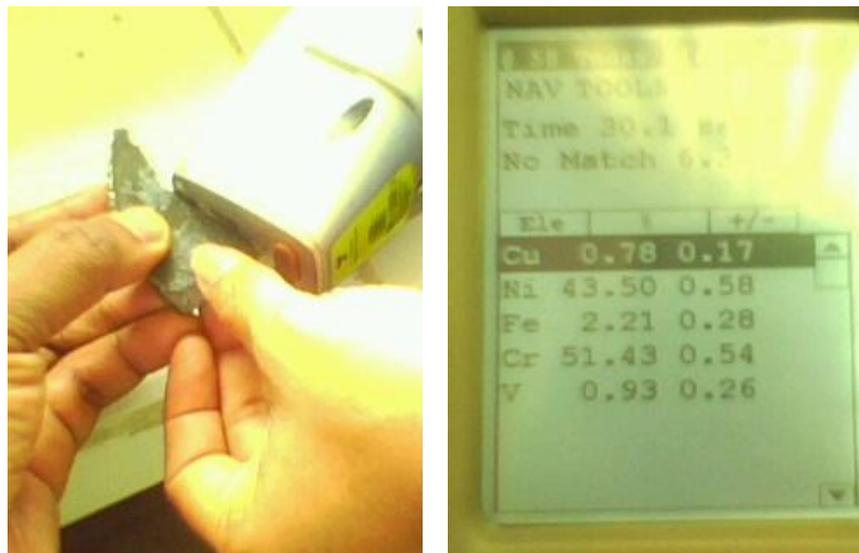


FIGURA 2.18. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA COLADA NORMALIZADA N^o 7.

Tal como se hizo con el patrón de calidad, se procedió a realizar el ataque químico con ácido crómico H_2CrO_4 , previa preparación a partir del óxido de cromo y adición de agua. Luego de este procedimiento se hizo observaciones en varios lentes del microscopio (Ver **figura 2.19.**),

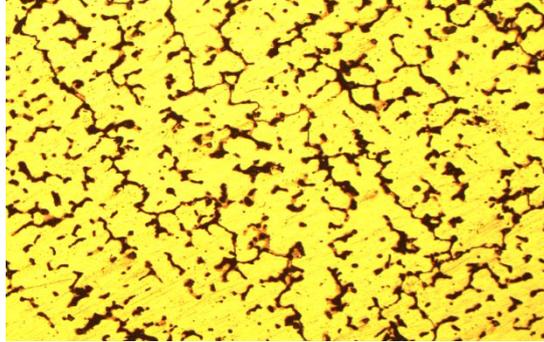
y se comparó con las metalografías de la muestra del patrón de calidad.



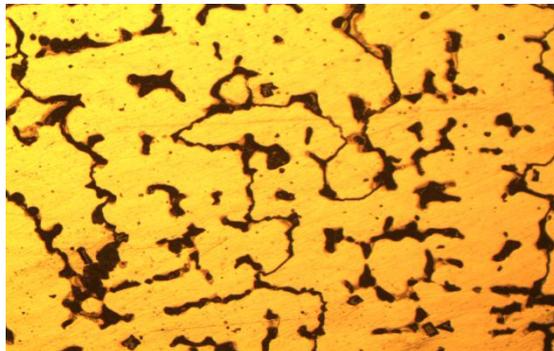
FIGURA 2.19. ATAQUE ELECTROQUÍMICO Y OBSERVACIÓN DE LA COLADA NORMALIZADA N° 7

En cuanto a las metalografías, se pueden apreciar la fase rica en cromo, comparando la fotografía con la **figura 2.19.**, procedente del Handbook ASM, que se había indicado. Sin embargo como ya se había adelantado es un poco difícil recrear las condiciones del material, ya que se desconoce los procesos de manufactura incidentes en el cambio de su forma estructural como se ve en la **figura 2.20.**

(a) Aumento 100x, ataque electroquímico, Acido crómico 1%



(b) Aumento 200x, ataque electroquímico, Acido crómico 1%



(c) Aumento 500x, ataque electroquímico, Acido crómico 1%

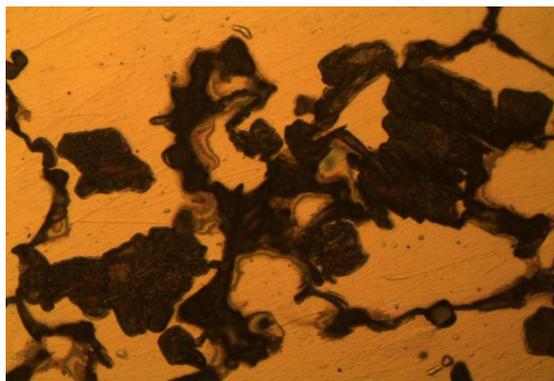


FIGURA 2.20. METALOGRAFIA DE COLADA NORMALIZADA N° 7, (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X.

CAPITULO 3

3. EVALUACION DE LA ALEACIÓN ASTM, A-560

3.1. Evaluación Metalúrgica

En primera instancia el horno para microfusiones, como las mostradas en la **figura 3.1.**, tiene un carácter experimental, pero se ha demostrado a lo largo del presente su gran utilidad para poder hacer ensayos poco costosos y direccionados, que no podrían lograrse tan sencillamente en un horno de tamaño normal, con las implicaciones del material de carga necesario. Esto establece una técnica experimental que demostró eficiencia, rapidez, trabajo limpio y

un logro tecnológico, si consideramos que no contamos de información sobre otro laboratorio que haya usado esta técnica. En cuanto a las muestras en particular podemos observar algunas dificultades para poder establecer la norma indicada (ASTM A560), sin embargo se llegó a una aproximación bastante cercana a la norma, que entra a un espacio de confirmación de estándares, el cual no debiera ser subjetivo, pero como se argumentará mas adelante cae en ese espacio.



FIGURA 3.1. PROCESO DE FUNDICIÓN DE MUESTRA NORMALIZADA
ASTM A560

La muestra (colada) normalizada que se obtuvo es muy cercana a la norma, porque cumple desde el punto de vista metalúrgico con la mayoría de los parámetros, exceptuando el hierro, las otras proporciones no son relevantes. Sin embargo también se denota la imposibilidad de contar con los elementos constituyentes por separado, de tal forma que se puedan hacer las adiciones de elementos uno a uno, y en las proporciones expresas que manda la norma. Sin embargo con un poco de análisis de composición y algo de ingenio, se ha suplido esa carencia utilizando materiales como los electrodos de níquel, que contengan esos elementos en cantidades mínimas para que formen parte de la colada final.

Las metalografías revelan también otro inconveniente en cuanto tiene que ver con los patrones de comparación. No existen a disposición metalografías de los materiales para lograr patrones de comparación, de acuerdo a las normas buscadas y a los procesos metalúrgicos previos por las que ha pasado el material. Esta información es de carácter restringido y forma parte de ese conocimiento restringido que solo manejan las grandes industrias metalúrgicas y las agencias de normalización. De lo que se puede observar revelan un fase γ rica en cromo, así como algunas regiones interdentríticas. En cuanto al comportamiento a la temperatura, esta definido básicamente por un

sistema binario de proporciones iguales para el níquel y el cromo, al analizar el diagrama de la **figura 3.2**.

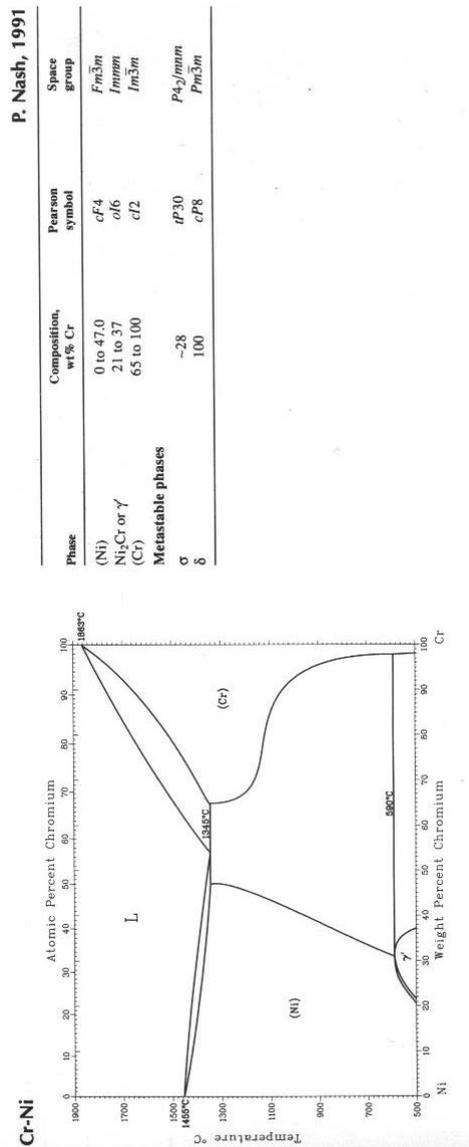


FIGURA 3.2. DIAGRAMA DE FASE DE LA ALEACIÓN ASTM A560

En cuanto a la norma ASTM A560 (ver **Apéndices**), se encontró una pequeña variación alternativa, ya que la norma establece un A560-Nb que se diferencia del principal por la adición de niobio a la aleación, siempre en muy pequeña proporción y sin que afecte significativamente a los contenidos de los otros elementos participantes en la aleación.

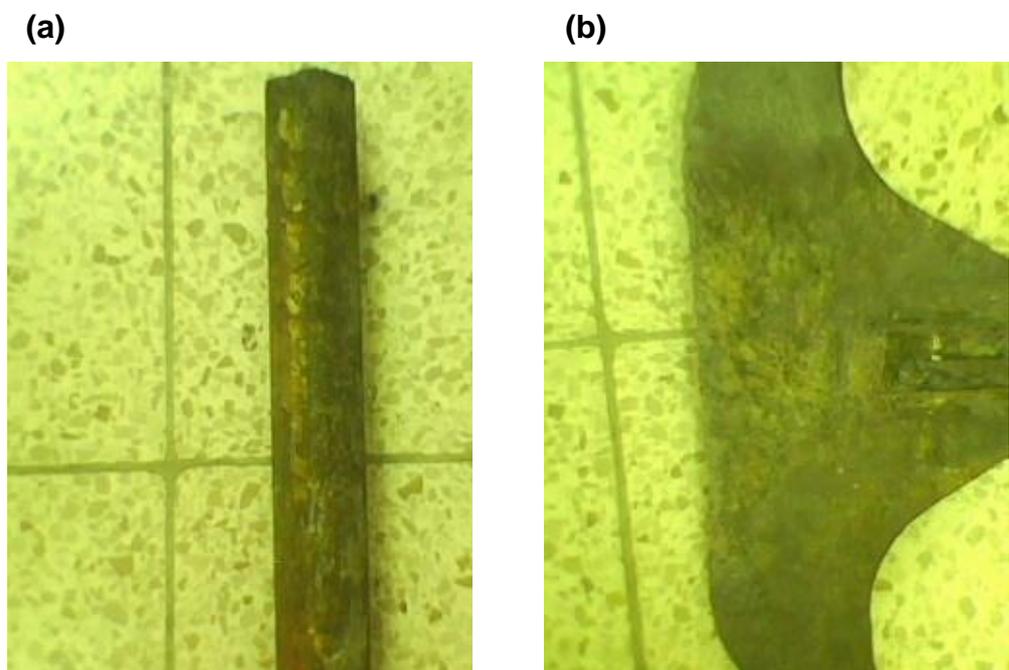


FIGURA 3.3. MUESTRA DE MATERIAL FALLADO POR SULFURIZACIÓN, REFINERIA DE ESMERALDAS, (a) TUBERIA, (b) SOPORTE DE ANCLAJE

Al revisar las muestras originales de material que había fallado por fluencia lenta, provenientes de la Refinería Estatal de Esmeraldas (Ver **Fig. 3.3.**), se pudo constatar muchas de las condiciones y parámetros establecidos en la primera parte de este trabajo

3.2. Evaluación Tecnológica

Desde el punto de vista tecnológico la normalización se cumplió en tanto y cuanto se aclare la presencia del hierro (Fe), en una proporción de mas del 1% (Norma ASTM, A560), encontrando en nuestro patrón de calidad y en todas las muestras normalizadas índices entre el 2 y 3% de la composición total. A pesar de este inconveniente los porcentajes mas amplios están conforme la norma, lo que establece un método más seguro y menos costoso, para poder calcular proporciones de elementos, en las composiciones normalizadas, de cualquier estándar. En estas circunstancias pareciera que la mayor complicación consiste precisamente, en los desacuerdos con las normas que poseen ya sean aleaciones con base cromo, o en su defecto aleaciones con base níquel, ya que el patrón de calidad tomado corresponde a un pedazo de soporte de los hornos de la refinería, es decir fue seleccionado, certificado y aprobado, dentro de un proceso para una función tan delicada como es el trabajo de la industria petroquímica.

Desde el punto de vista de la configuración de la aleación obtenida, podemos determinar que el ASTM A560, es una aleación altamente resistente (sino la mejor) al ataque corrosivo de atmósferas con contenido de azufre,

Al buscar la comparación para establecer los parámetros de la normalización, es necesario hacer una revisión de los estándares para delimitar diferencias (Ver **Apéndices**). Entre los estándares mas usados se encuentran: el sistema de designación de ASTM, SAE y el sistema de designación AISI, el sistema unificado UNS, el sistema de normalización canadiense CSA, el sistema europeo CEN y el sistema japonés JIS. De los cuales los mas extendidos son los dos primeros, con la variación de que el SAE-AISI es acogido por la empresa que presenta paralelamente especificaciones SAE-AISI y su nombre comercial INCONEL e INCOCLAD, para denominar a sus productos.

En el caso de la muestra tomada de la Refinería Estatal de Esmeraldas, se hizo una revisión técnica de los ensayos y pruebas de composición química hecha a varios lotes de productos entregados por firmas extranjeras (mexicanas y argentinas), y se notó que no pasaban la norma ASTM A560, tenían el mismo problema con el

porcentaje de hierro (Ver **Apéndices**), lo que explica el porque el patrón de calidad tomado contenía ese nivel de error, en cuanto al contenido de hierro. Habría que establecer si esta adición en contenido de hierro, tiene algún tipo de relación con la falla del material, o si su incidencia es marginal.

La investigación desarrollada, es sin lugar a dudas una muestra de desarrollo tecnológico a través de la obtención de aleaciones normalizadas, y nos abre una pequeña puerta a un mundo ilimitado de posibles soluciones tecnológicas de difícil acceso en nuestro país, no es un trabajo terminado, en el sentido de que tiene mucho potencial para desarrollar otro tipo de experiencias que conlleven a alternativas y combinaciones valederas para aportar a la industria.

CAPITULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones:

1. La aleación normalizada obtenida es muy similar al patrón de calidad referido en cuanto al porcentaje de cromo y níquel a pesar de presentar contenido del hierro en exceso, sin embargo esta investigación llega a determinar que si es posible hacer muestras normalizadas en pequeñas cantidades.
2. El horno experimental para fusiones, ha demostrado ser útil como herramienta de investigación, en el campo de la elaboración de

aleaciones de alto punto de fusión y señala un camino de desarrollo de trabajo experimental, abonando a favor de la liberación tecnológica ya se ha demostrado que no es necesario adquirir un equipo sofisticado y de alto costo. El equipo es muy didáctico y sencillo de manipular, lo que conlleva a establecer una utilidad en el proceso enseñanza-aprendizaje de los procesos de fusión.

3. El proceso de formulación, diseño, desarrollo y evaluación de microfusiones para obtener muestras normalizadas, crea una forma de metodología experimental certera, repetible, rápida y de bajo costo.
4. La producción de investigación en este campo de aleaciones de alto punto de fusión será beneficiada por el presente estudio, puesto que ha demostrado que con coladas de poco peso y tiempos inferiores a 10 minutos, se tienen los mismos resultados que a nivel industrial.

Recomendaciones:

1. Puesto que en el medio es difícil encontrar materias primas originales para hacer aleaciones, la consecución de material usado y reciclable es una opción válida y que beneficia al ambiente. El reciclaje de metales pesados es un sistema de producción limpia, que podría

perfectamente aplicarse en empresas como la Refinería Estatal de Esmeraldas y otras refinerías para bajar costos de mantenimiento.

2. La aceptación de materiales normalizados por las empresas estatales es un asunto que requiere mucha atención, en el momento de ellos emitir un criterio de aprobación, se tiene un problema muy serio dada la poca experiencia de los operadores de los equipos para realizar análisis químico, sumado al poco uso de normas que definen las aleaciones especiales, son circunstancias que ponen al productor nacional en condiciones desfavorables para la aceptación de sus productos.

BIBLIOGRAFIA

1. ASM INTERNATIONAL, "Handbook of Comparative World Steel Standards", DS67A 2nd Edition, John E. Bringas, Editor, 2002.
2. ASM INTERNATIONAL, "Handbook Volumen 9, Metallography and Microstructures", (1992).
3. ASM INTERNATIONAL, "Heat Resistant Materials", Edición Especial, Edition J. R. Davis, Editor, (1997)
4. ASM, "Metallurgy, processing and properties of superalloys" Heat Resistant Materials pp 5-69, 219-254, ASM Materials Park Ohio (1997).
5. ATXAGA G, ERAUZKIN E. E IRISARRI A. M. "Análisis microestructural de dos superaleaciones base níquel moldeadas" 1ª Jornada de Metalografía. San Sebastián, Marzo (2000).

6. BOYER E., "Atlas of Creep and Stress Rupture Curves", ASM International, (1988).
7. DOUGLAS SKOOG AND JAMES LEARY, "Análisis Instrumental", Cuarta edición Mc Graw Hill, (1994).
8. DURAND-CHARRE MADELEINE, "The microstructure of superalloys", CRC Press,(1998).
9. FATTORI H. Y GUTTMANN V. "Creep studies of intermetallic alloys" The Materials Challenge, Norton (1994).
10. IRISARRI A. M. "Cinética del envejecimiento de algunas aleaciones del sistema Ni – Al a temperaturas elevadas" Tesis Doctoral. E. S. Ingenieros Industriales, San Sebastián (1980).
11. VISWANATHAN R. Damage Mechanisms and Life Assessment of High Temperature Components. ASM International. Materials Park Ohio (1989)
12. WILLARD, H., MERRIT, "Métodos instrumentales de análisis", Grupo Editorial Iberoamericana, Mexico,(1991).

APÉNDICES

Apéndice A: Norma ASTM A-560

Apéndice B: Suplemento de Pruebas Especiales ASTM A-560

Apéndice C: Cartilla Técnica IN-657

Apéndice D: Especificaciones INCOCLAD 671 (INCONEL)

Apéndice E: Especificaciones Máquina de Soldar INFRA

Apéndice F: Especificaciones Fibra Cerámica

Apéndice G: Standard Metals Designations

Apéndice H: Especificaciones Analizador NILTON, XRF, xLi

Apéndice I: Resultados de Análisis Químico EPN

Apéndice J: Refinería Estatal de Esmeraldas, Informe Técnico de material IN-657 (A560). Agosto-2009.

Apéndice K: Refinería Estatal de Esmeraldas, Informe Técnico de material ASTM A560. Febrero-2009.

Apéndice A: Norma ASTM A-560

Apéndice B: Suplemento de Pruebas Especiales ASTM

A-560

Apéndice C: Cartilla Técnica IN-657

**Apéndice D: Especificaciones INCOCLAD 671
(INCONEL)**

Apéndice E: Especificaciones Máquina de Soldar
INFRA

Apéndice F: Especificaciones Fibra Cerámica

Apéndice G: Standard Metals Designations

**Apéndice H: Especificaciones Analizador NILTON, XRF,
xLi**

Apéndice I: Resultados de Análisis Químico EPN

**Apéndice J: Refinería Estatal de Esmeraldas, Informe
Técnico de material IN-657 (A560). Agosto-2009.**

**Apéndice K: Refinería Estatal de Esmeraldas, Informe
Técnico de material ASTM A560. Febrero-2009.**