



Facultad de Ingeniería Mecánica

Centro de Investigaciones de Soldadura

Trabajo de Diploma

**Título:** Análisis de evolución de la estabilidad microestructural en aceros 1.25Cr0.5Mo sometidos a fluencia lenta, antes y después del tratamiento térmico pos soldadura.

**Autor:** Roilán González Barrera.

**Tutor:** Dr. Rafael Fernández Fuentes.

Curso: 2014-2015

Santa Clara.

“Año 57 de la Revolución”.



## Pensamiento

*Se el cambio que quieres ver en el  
mundo.*

*Gandhi*

## Dedicatoria

*A mis padres por su apoyo inigualable.*

## AGRADECIMIENTOS

- A mi madre que es un ejemplo de lucha incansable y que con mucho amor y cariño ha hecho de mí un hombre de bien.
- A mi padre que es puntal y ejemplo en mi vida y por ser el más fuerte rival que pone a prueba mis conocimientos.
- A mi familia que siempre me ha apoyado en los momentos difíciles y me ha inculcado un ejemplo de unidad inquebrantable.
- A mi hermosa novia Dailiany que siempre ha estado pendiente a mí y que con su inmenso amor, cariño y sacrificio ha hecho de mis tristezas alegrías.
- A mis compañeros de clases y amigos por su apoyo incondicional.
- Al profesor Jorge Víctor Miguel Oria por poner a mi total disposición todas las herramientas necesarias para la comprensión del tema, incluyendo entre ellas sus conocimientos.
- A mi tutor por su apoyo, colaboración y por dedicarme esenciales minutos de su tiempo.
- A todos los profesores que durante mi trayecto por el nivel superior contribuyeron de una forma u otra, con su granito de arena, al incremento de mis conocimientos.
- A la revolución cubana por permitirme, con su obra creadora, hacerme un buen profesional.
- A todos los que de una forma u otra me apoyaron y no dudaron nunca de mi capacidad para llegar hasta aquí.

*A todos muchas gracias.*

## Resumen

En el presente trabajo se realiza un análisis de la influencia de los parámetros de ensayo de fluencia lenta (temperatura y tiempo), así como del tratamiento térmico pos soldadura sobre la estabilidad microestructural del acero 1.25Cr0.5Mo. Para esto se emplean secciones de una tubería de vapor de acero 1,25Cr0,5Mo que ha estado expuesta al servicio alrededor de 20 años; de las cuáles una parte se somete a tratamiento térmico con régimen similar al recomendado para este material. En ambos casos las secciones se someten a fluencia lenta en condiciones de laboratorio y se estudia la evolución microestructural, por efecto de la temperatura y el tiempo, desde el punto de vista de distribución de tamaño de los precipitados intra-granulares presentes. Como resultado de esto se evidencia que el tratamiento térmico pos soldadura modifica la distribución de tamaños de los precipitados y a la vez estabiliza su comportamiento frente a la fluencia lenta.

## **Abstract**

In this work an analysis of the influence of the test parameters of creep (temperature and time) is performed, as well as post weld heat treatment on the microstructural stability of steel 1.25Cr0.5Mo. For this, sections of a steam pipe 1,25Cr0,5Mo steel that has been exposed to service around 20 years are employed; part of them is subjected to heat treatment similar to that recommended for this item regime. In both cases, the sections undergo creep under laboratory conditions and microstructural evolution is studied, the effect of temperature and time, from the standpoint of size distribution of intra-granular precipitates present. As is evident that the heat treatment after welding modifies the size distribution of the precipitates and simultaneously stabilizes its performance against creep.

## Índice

Introducción.....	8
Capítulo I: Marco teórico de la investigación .....	10
1.1 La fluencia lenta (creep).....	10
1.2 Métodos experimentales para el estudio de la fluencia lenta .....	11
1.3 Rotura por fluencia lenta .....	12
1.4 Análisis de la curva de fluencia lenta .....	13
1.5 Propiedades de los metales bajo fluencia lenta .....	15
1.6 El proceso de precipitación.....	16
1.7 Ecuación Gibbs-Thomson.....	16
1.8 Maduración de Ostwald o Engrosamiento .....	17
1.9 Teoría clásica de engrosamiento LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) .....	17
1.10 Crecimiento controlado por la difusión .....	19
1.11 Crecimiento controlado por la intercara .....	19
1.12 Efecto de la fracción volumétrica en el engrosamiento .....	19
Capítulo II: Materiales y métodos.....	21
2.1 Material.....	21
2.2 Secuencia experimental.....	21
Capítulo III: Resultados y discusión.....	23
3.1 Estado microestructural de las diferentes condiciones analizadas .....	23
3.2 Análisis de la distribución de tamaños de precipitados intra-granulares.....	25
3.2.1 Efecto del tratamiento térmico pos soldadura sobre la distribución de tamaños de precipitados intra-granulares .....	26
3.2.2 Efecto del ensayo de fluencia lenta sobre la distribución de tamaños de precipitados .....	29
3.2.2.1 Efecto del ensayo de fluencia lenta sobre la distribución de tamaños de precipitados de la condición ES .....	29
3.2.2.2 Efecto del ensayo de fluencia lenta sobre la distribución de tamaños de precipitados de la condición TT .....	33
Conclusiones.....	36
Recomendaciones .....	38
Referencias bibliográficas.....	39
ANEXO 1 .....	44

ANEXO 2 .....	46
ANEXO 3 .....	50

## Introducción

Dentro de las diversas aplicaciones industriales vinculada a la producción existen un grupo importante de componentes que están sometidos a fenómenos que actúan bajo condiciones de trabajo severas, propiciando así la degradación o deterioro de los mismos. Un ejemplo de esto es la combinación de cargas mecánicas con temperaturas elevadas (entre 450 y 600 °C) presentes en los generadores de vapor y las tuberías destinadas a su conducción[1]. Bajo estas condiciones dichos componentes sufren el fenómeno conocido como fluencia lenta, el cual puede conducir a fallas por deformación plástica en el tiempo e incluso por rotura.

Para garantizar una explotación segura y duradera de este tipo de componentes se han desarrollado, entre otros, los aceros ferríticos de baja aleación al Cr-Mo [2]. En estos aceros la resistencia a la fluencia lenta se logra básicamente por la acción de los mecanismos de endurecimiento por solución sólida y por precipitación [3].

Para definir la resistencia a la fluencia lenta del material se aplican los ensayos acelerados que permiten establecer, sobre la base de la extrapolación de los resultados, la tensión que a determinada temperatura conduce a la rotura al cabo de  $10^5$  h, la cual se divide por un factor de seguridad de 1.45 – 2.1 para definir la tensión admisible; sin embargo, en la práctica se ha establecido que la vida útil de los componentes fabricados con aceros ferríticos al Cr-Mo puede alcanzar y sobrepasar los 20 ó 30 años [4].

No obstante, frecuentemente surgen fallas prematuras en los componentes fabricados con aceros ferríticos al Cr-Mo que se asocian a regiones que involucran uniones soldadas susceptibles a la formación de grietas clasificadas en la literatura como grietas tipo I, II, III, IV [5].

Cuando estas fallas ocurren, en los casos técnico – económicamente justificados, se procede a la reparación retirando la zona dañada y soldando un inserto de material nuevo. Los códigos que se aplican para este tipo de soldadura de reparación contemplan los requerimientos tecnológicos que garantizan la calidad de la unión

soldada en materiales nuevos, sin embargo el problema se torna complejo con relación al material envejecido en servicio, que es afectado térmicamente por la reparación [4]. Esta disyuntiva ha sido la base para el estudio del efecto de la reparación por soldadura sobre la vida residual de componentes fabricados con aceros ferríticos al Cr-Mo sometidos a prolongados períodos de explotación [6]. La complejidad del tema se incrementa cuando se requiere la aplicación de tratamiento térmico posterior a la soldadura de reparación, notándose discrepancias en la literatura en cuanto a que el mismo sea favorable o no desde el punto de vista de la vida residual [7-9].

Estas discrepancias establecen la necesidad de continuar investigando el efecto de la fluencia lenta y del tratamiento térmico posterior a la soldadura sobre el comportamiento en servicio de los aceros ferríticos de baja aleación al Cr-Mo; en este sentido, cobra gran importancia el conocimiento sobre la estabilidad microestructural, encaminado a establecer cómo se comporta la microestructura en los aceros sometidos a fluencia lenta, para contar con elementos de juicio en la toma de decisiones durante el mantenimiento de componentes industriales.

Diferentes fenómenos metalúrgicos conducen a la variación de la microestructura bajo el efecto de la temperatura y el tiempo, por lo que durante varias décadas y en la actualidad se ha prestado atención a la relación existente entre la estabilidad microestructural y el comportamiento del acero frente a la fluencia lenta [10-14].

De estos fenómenos relacionados con la estabilidad microestructural, en el caso de los aceros resistentes a la fluencia lenta, se destacan entre otros la esferoidización de las regiones perlíticas [15], la grafitización [16] y la precipitación, disolución y crecimiento de precipitados [17]; por lo que en los últimos años se aprecia un interés por el estudio de los fenómenos relacionados con la evolución de los precipitados, de manera que se pueda contar con relaciones cualitativas y/o cuantitativas que sirvan como base predictiva de la vida residual [18].

### **Problema Práctico:**

Se requiere conocer cómo se comporta la microestructura en los aceros termoresistentes sometidos a fluencia lenta, para la toma de decisiones durante el mantenimiento o reparación, sobre todo relacionados con el tratamiento térmico pos soldadura.

### **Objetivo general:**

Analizar la influencia de los parámetros de ensayo de fluencia lenta y del tratamiento térmico pos soldadura sobre la estabilidad microestructural del acero 1.25Cr0.5Mo expuesto a una temperatura de 480 °C durante el servicio por más de 20 años en una tubería de conducción de vapor.

### **Objetivos específicos:**

1. Resumir los aspectos fundamentales que establecen el comportamiento de los aceros frente a la fluencia lenta, sobre todo desde el punto de vista microestructural.
2. Evaluar los parámetros microestructurales sujetos a modificación durante la fluencia lenta del acero 1.25Cr0.5 Mo.

## **Capítulo I: Marco teórico de la investigación**

### **1.1 La fluencia lenta (creep)**

Es cualquier deformación inelástica permanente que ocurre cuando un material es sometido a una temperatura y una tensión sostenida por un periodo de tiempo. La velocidad en la cual esta deformación ocurre depende directamente de estos factores por lo que es apropiado considerar al creep como un proceso cinético. Además, la velocidad en la cual un material se deforma por fluencia lenta depende del tamaño y la distribución de los constituyentes de la microestructura; como consecuencia, también

se han desarrollado ecuaciones que describen los cambios de la estructura interna con relación al tiempo o la tensión. Se considera que la fluencia lenta es un fenómeno de altas temperatura, aunque sea importante reconocer que la temperatura es relativa para cualquier material [19-21].

En sólidos cristalinos como metales y cerámica, la fluencia lenta es de interés cuando la temperatura de servicio es mayor o igual que aproximadamente un 30-60% de la temperatura de fusión, comúnmente expresado en la escala de Kelvin. En la literatura sobre fluencia lenta, es común referirse a la proporción de  $T/T_m$  como la temperatura homóloga. Por esta razón, la meta de los ingenieros de los materiales es identificar composiciones y microestructuras que conducirán a mejorar la resistencia a la fluencia en la temperatura de servicio; para ello se requiere una comprensión de los mecanismos por los cuales ocurre la deformación por fluencia lenta [21-23].

## 1.2 Métodos experimentales para el estudio de la fluencia lenta

Los ensayos de fluencia lenta requieren la medición de cuatro variables: tensión, deformación, temperatura y tiempo. La tensión es generada por una máquina de ensayo que aplica tanto carga constante como tensión constante (Figura 1.1).

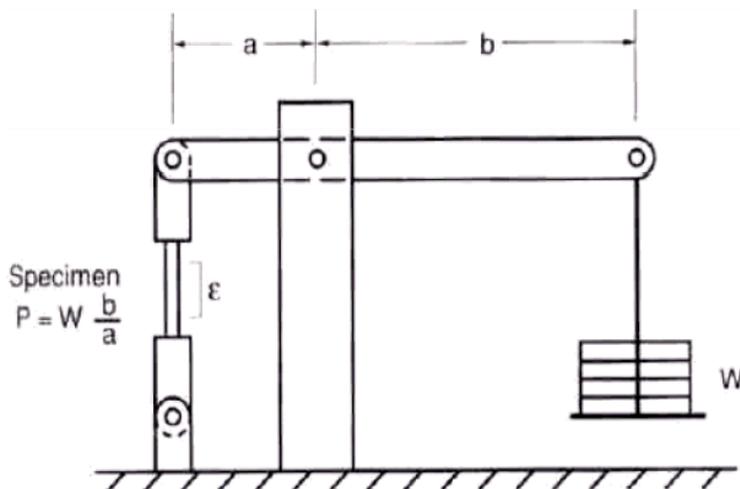


Figura 1.1 Máquina para ensayo de creep [24].

Usualmente se emplean las mismas probetas, pero generalmente con extremos prolongados a fin de disponer de un hueco para termopares de medición de la temperatura. Las deformaciones deben medirse con mucha exactitud en los ensayos de fluencia lenta. Pueden determinarse por medio de dos telescopios móviles que enfocan dos marcas calibradas previamente. A veces se ensayan las probetas no en aire, sino al vacío [25]. La prueba comprende las siguientes fases:

1. Calentamiento gradual de la probeta, hasta alcanzar en unas tres horas la temperatura fijada.
2. Permanencia de la probeta a dicha temperatura durante el tiempo prefijado.
3. Aplicación de las cargas constantes de tracción.
4. Medición de la deformación con el tiempo.

### **1.3 Rotura por fluencia lenta**

La fluencia lenta tiende inevitablemente a la rotura, debido a la reducción de sección transversal que siempre acompaña a la elongación. La fractura puede tener lugar de diversas maneras:

A altas tensiones y temperaturas moderadas (involucrando tiempos relativamente cortos), se desenvuelve como rotura por tracción simple. Si el material es dúctil, romperá luego de una gran deformación plástica y de la formación de un cuello [3].

A mayores temperaturas o tiempos más largos, los metales dúctiles comienzan a perder su capacidad para endurecerse por deformación: tiene lugar el comportamiento denominado "acción térmica". Debido a ello, se requiere más elongación para balancear los efectos de la deformación térmica, por lo que la velocidad de elongación se hace mayor, llegándose a una rotura sin formación de cuello. Si la deformación es grande la rotura sigue siendo dúctil [3].

A altas temperaturas o largos períodos de carga los metales pueden fracturarse con muy poca deformación plástica. En tales casos el mecanismo de rotación de granos se transforma en importante. El movimiento relativo entre los granos ocasiona rupturas

que se abren entre ellos, cuando una fisura llega a ser lo suficientemente grande, o varias fisuras se unen para formar una más grande, crece lentamente a través de la pieza hasta que la fractura tiene lugar [3].

#### 1.4 Análisis de la curva de fluencia lenta

El proceso de fluencia lenta se estudia en instalaciones especiales, las cuales registran automáticamente la llamada “curva de fluencia”, que caracteriza la deformación de la probeta con el tiempo, por la acción de la tensión o carga constante. Una curva típica de fluencia se reproduce en la Figura 1.2. En la curva de fluencia se distinguen tres estadios [26].

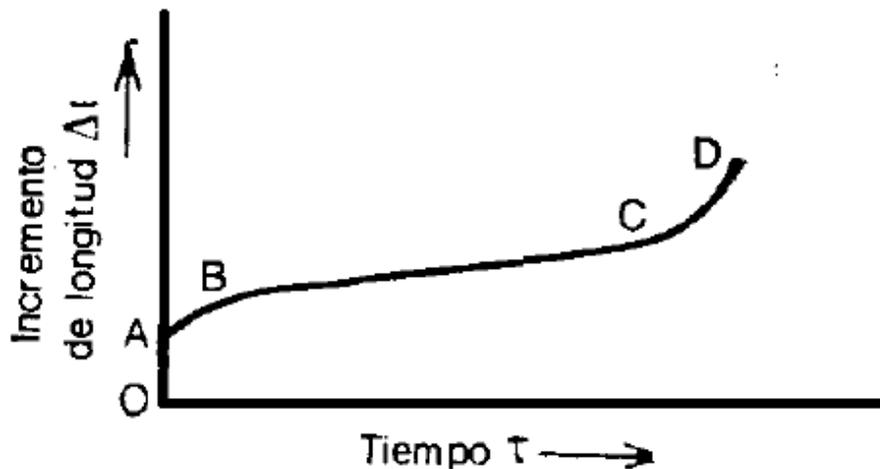


Figura 1.2 Esquema de una curva de fluencia lenta [26].

El tramo OA corresponde a la deformación elástica y plástica que se produce en el momento de aplicar la carga.

El tramo AB es el llamado no estacionario de la curva de fluencia. El metal se deforma con velocidad no uniforme.

El tramo BC es el llamado régimen de fluencia estacionario. El metal se deforma con velocidad uniforme. La tangente del ángulo de inclinación de la curva caracteriza la velocidad de fluencia.

El tramo CD es la última etapa de fluencia, que transcurre con aceleración ininterrumpida del proceso y concluye con la rotura en el punto D.

No siempre aparecen las tres etapas. Si la fractura es frágil, la tercera etapa puede desaparecer completamente. La segunda etapa se hace cada vez menos importante a medida que la tensión o la temperatura aumentan. Si la tensión y la temperatura son lo suficientemente bajas, la segunda etapa se transforma en horizontal y se extiende indefinidamente [3,25, 26].

Debe enfatizarse en el hecho de que las altas temperaturas pueden producir otras alteraciones no explícitas en las curvas, normalmente no incluidas en los efectos del creep. Así, los metales pueden sufrir transformaciones en la estructura cristalina, tal como la transformación en los aceros de ferrita en austenita, recristalización y crecimiento de grano.[3, 20, 25].

Los fenómenos que ocurren en el metal y que tienen relación con los procesos de fluencia lenta, pueden describirse sucintamente como sigue: la deformación plástica hace que se endurezca el metal (acritud), si la temperatura es alta, la movilidad de los átomos es suficientemente grande y se elimina el endurecimiento (acritud) producido por la deformación plástica. Así, pues, durante el proceso de fluencia lenta se desarrollan dos procesos que compiten entre sí: el endurecimiento del metal por deformación plástica y su ablandamiento por la acción de la alta temperatura [26].

Si a una temperatura dada (que puede ser superior a la temperatura de recristalización) el valor de la tensión es inferior al límite de elasticidad del metal a dicha temperatura, es evidente que la tensión solo producirá deformación elástica. Si no hay deformación plástica, no habrá endurecimiento ni ablandamiento, ni fluencia [26]. Por lo tanto, el fenómeno de fluencia lenta se pondrá de manifiesto en los casos siguientes:

- a) A temperaturas superiores a la de recristalización.
- b) Con tensiones superiores al límite de elasticidad.

## 1.5 Propiedades de los metales bajo fluencia lenta

Según la bibliografía [26], de las propiedades que presentan los metales bajo condiciones de fluencia lenta, las dos más importantes son:

a) Resistencia a la fluencia lenta: las más altas tensiones que un material puede soportar durante un período específico de tiempo sin deformación excesiva. También se le denomina “límite de creep”.

b) Resistencia a la rotura por fluencia lenta: las más altas tensiones que un material puede soportar durante un período especificado de tiempo sin romper. También se le llama “resistencia a la rotura”.

Uno de los procedimientos más simples para determinar la resistencia a la fluencia lenta, consiste en ensayar simultáneamente varias probetas a la temperatura de servicio esperada, pero bajo tensiones diferentes [27]. Se mide el tiempo requerido para producir la deformación permisible en cada probeta, y se traza una curva de tensión vs tiempo tal como se muestra en la Figura 1.3.

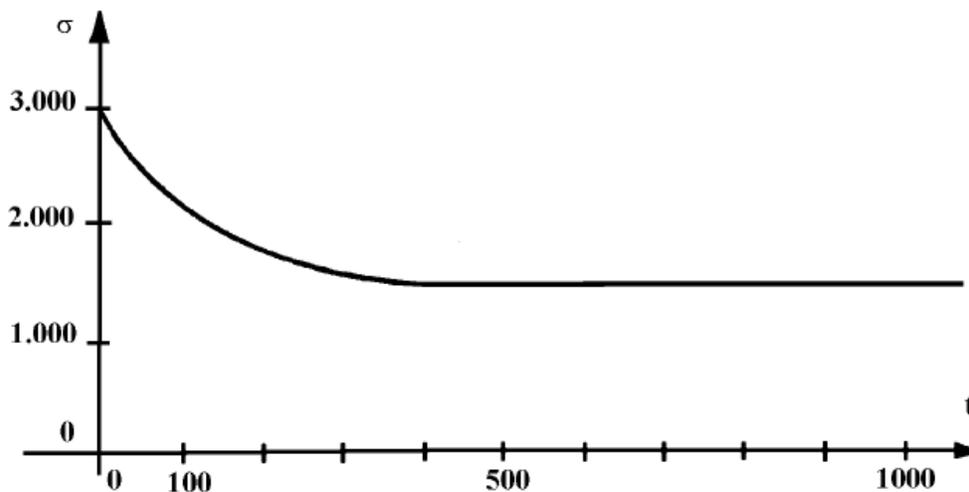


Figura 1.3 Curva de tensión vs tiempo [27].

## 1.6 El proceso de precipitación

Precipitación: Cuando dentro de un campo bifásico es envejecida una solución sólida sobresaturada, a una temperatura y con una difusión atómica lo bastante alta, aparecen partículas de la nueva fase en la matriz las cuales individualmente continúan creciendo, absorbiendo los átomos de soluto alrededor de ellas. Debido a que las partículas crecen y el grado de sobresaturación disminuye, la concentración de soluto en la matriz decrece hasta alcanzar la concentración de equilibrio, es decir, alcanza el límite de solubilidad el cual corresponde a la concentración máxima soluble en la matriz. Entonces se puede asegurar que la formación de la nueva fase ha terminado y su fracción volumétrica permanece constante porque las partículas no pueden absorber los átomos de soluto lejanos en la matriz [28].

La fuerza motriz utilizada para estos cambios microestructurales es la disminución de la sobresaturación. Después de que la nueva fase agota el soluto de la matriz no hay más fuerza impulsora para la precipitación durante envejecidos adicionales. Entonces ocurre el proceso de engrosamiento de las partículas descrito por primera vez por Wilhelm Ostwald y la estructura bifásica cambia gradualmente [28].

## 1.7 Ecuación Gibbs-Thomson

La ecuación Gibbs-Thomson (G-T), describe la diferencia de concentración en la interface entre la matriz en equilibrio y el precipitado. Esta concentración es señalada como  $C(r)$ , y están en función de su curvatura interfacial, donde, la curvatura es inversamente proporcional al radio  $r$  de la partícula. La ecuación G-T indica el exceso de energía interfacial debido a la curvatura interfacial de la interface [28].

El gradiente de concentración,  $\Delta C$ , alrededor del precipitado, es provocado por la diferencia de concentración en la matriz próxima a la interfaces ( $r$ ) y lejos de la interface ( $\alpha$ ), lo cual promueve una transferencia de soluto a través del gradiente. La ecuación (1.1) muestra que a una temperatura  $T$ , la concentración cambia debido al cambio en la forma interfacial de plana a esférica la cual es inversamente proporcional al radio,  $r$ .

$$\Delta c_r = c_r - c_\infty \cong \frac{2\sigma V_m c_\infty}{RT} \frac{l}{r} \quad (1.1)$$

Donde:  $\sigma$  es la energía superficial,  $V_m$  es el volumen molar de la partícula,  $R$  es la constante de los gases,  $2\sigma V_m c_\infty / (RT)$  es la longitud capilar. La ecuación (1.1) también describe el efecto interfacial sobre la estabilidad de las partículas.

La concentración de la superficie se incrementa por encima del valor de equilibrio debido a la curvatura superficial de las partículas. Y esta concentración superficial  $C_\alpha(r)$  está dada por la ecuación de G-T, la cual puede simplificarse de la siguiente manera:

$$C_\alpha(r) = C_\alpha(\infty) \left( 1 + \frac{2\sigma V_m}{RT_r} \right) \quad (1.2)$$

Donde:  $C_\alpha(\infty)$  es la concentración de equilibrio. La ecuación anterior indica que el exceso de concentración de soluto en las partículas pequeñas varía inversamente con el radio de las partículas [28].

### 1.8 Maduración de Ostwald o Engrosamiento

La maduración de Ostwald indica que las partículas grandes pueden engrosar por absorción de las partículas pequeñas cuya solubilidad depende de sus radios y es descrita por la ecuación G-T. Si consideramos que el proceso de engrosamiento está controlado por la difusión, significa que la concentración de soluto en la matriz para cada precipitado podría estar en equilibrio según la ecuación G-T [28,29]. Entonces, el contenido de soluto en equilibrio del precipitado pequeño con concentración  $C_{\alpha 1}$  podría ser mayor que en el precipitado grande con concentración  $C_{\alpha 2}$ , [30].

### 1.9 Teoría clásica de engrosamiento LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner)

En sistemas polidispersos y en ausencia de esfuerzos elásticos, la energía interfacial total del sistema debe disminuir con el tiempo hasta que el sistema alcance su equilibrio termodinámico. La energía interfacial se reduce principalmente mediante un

proceso de transferencia de masa difusional a través de la matriz de regiones de alta curvatura interfacial a regiones con baja curvatura interfacial. Esto se describe cualitativamente mediante la dependencia de la curvatura  $2/r$  del potencial químico  $\mu$ , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta\mu = \frac{2V_m\sigma}{r} \quad (1.3)$$

Donde:  $\Delta\mu$  es el gradiente de potencial químico,  $V_m$  el volumen molar,  $\sigma$  la energía interfacial y  $2/r$  la curvatura de una superficie esférica [28].

Este proceso de transferencia de masa interfacial puede alterar significativamente la morfología de las fases presentes y este cambio en la morfología ocurre como resultado de la disolución de las partículas pequeñas y la transferencia de su masa a las partículas grandes originando así un incremento en el tamaño promedio, como se muestra en la siguiente figura:

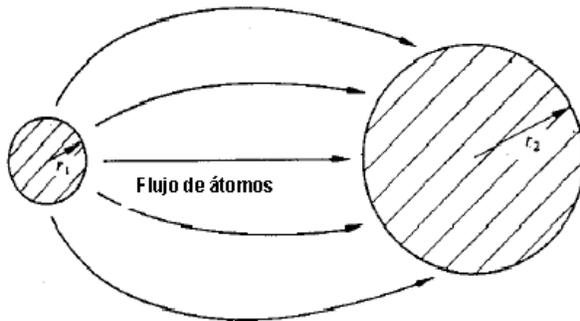


Figura 1.4 Dos precipitados de radios  $r_1$  y  $r_2$  en una matriz.

A este proceso de reducción de área interfacial es al que comúnmente se le llama engrosamiento o maduración de Ostwald, aplicable a partículas esféricas de segunda fase con una fracción volumétrica  $f_v$  infinitesimal, las cuales engrosan en un sistema libre de esfuerzos, o sea, que solamente es aplicable a sistemas diluidos y fluidos, donde  $f_v$  es muy cercana a cero [28].

### 1.10 Crecimiento controlado por la difusión

La teoría LSW, indica que el crecimiento de los precipitados coherentes está controlado por difusión. Es decir, que el flujo de los átomos de una partícula está controlado por la velocidad de transferencia de masa a través de la intercara matriz-precipitado o por la difusión desde la partícula hacia la matriz [31].

El flujo difusivo, en moles por segundo, a partir de una partícula de radio R es:

$$flujo = -4\pi R^2 D \frac{\partial C}{\partial R} = m^2 \frac{m^2 \text{ mol}}{s \text{ m}^4} = \frac{\text{mol}}{s} \quad (1.4)$$

Donde: D es el coeficiente de difusión de la matriz y  $\partial C/\partial R$  es el gradiente de concentración radial de los átomos del precipitado en la superficie matriz- precipitado.

### 1.11 Crecimiento controlado por la intercara

Las condiciones bajo las cuales el proceso de engrosamiento es más lento, es cuando la transferencia de átomos está controlada a través de la interface matriz-precipitado. En este caso, la difusión podría hacer que la concentración de soluto en la matriz alcance un valor casi constante cuando  $r \rightarrow \infty$ , que es  $C = C\alpha(\bar{r})$ . Entonces, la velocidad local de crecimiento del precipitado será determinada por la velocidad a la cual los átomos de soluto puedan moverse a través de la intercara, proceso conducido por la desviación local del equilibrio [31].

### 1.12 Efecto de la fracción volumétrica en el engrosamiento

La teoría de engrosamiento (LSW), trata principalmente casos donde las partículas se encuentran dispersas en una matriz de fase líquida interactuando escasamente entre ellas y su fracción volumétrica  $f_v$  es prácticamente igual a cero. Sin embargo, se debetomar en cuenta que una fracción volumétrica finita de partículas en sistemas sólidos influye en el proceso de engrosamiento, ya que la cinética es controlada por la difusión del soluto a través de la matriz. Conforme la  $f_v$  se incrementa la separación media entre las partículas disminuye y la trayectoria para la difusión de los átomos de

soluto se hace más corta. Por consiguiente, la velocidad de engrosamiento debe incrementar con el incremento de la fracción volumétrica.

Ardell modificó por primera vez la teoría LSW con respecto a la fracción volumétrica de las partículas. Esta teoría fue llamada "Teoría MLSW". Él presentó la relación entre  $\bar{r}$  y  $t$  de la siguiente forma:

$$r(t)^3 - r_0^3 = K f_v t \quad (1.5)$$

Puede notarse que la constante K está en función de la  $f_v$  y la ley temporal de  $t^{\frac{1}{3}}$  se mantiene. La cinética de engrosamiento depende por sí misma de la  $f_v$  a través de K, es decir, el engrosamiento se incrementa cuando se incrementa la  $f_v$ . La distribución de tamaño de partícula llega a ser rápidamente más amplia con el aumento de la  $f_v$  incluso cuando el valor de la  $f_v$  es pequeño.

Davis, Nash y Stevens (LSEM) consideraron el efecto de encuentro en la maduración de Ostwald. Su teoría es conocida como: la teoría Modificada de Encuentro Lifshitz-Slyozov (LSEM). Los procesos de formación de crecimiento competitivo fueron estudiados por Marqusee y Ross: ellos investigaron el efecto de la fracción volumétrica con base en un sistema estadístico. Durante el proceso de engrosamiento de una cantidad de partículas presentes, las interacciones entre los campos de difusión alrededor de dos partículas pueden atraer sus superficies causando así una coalescencia entre ambas partículas. Cuando se acerca una partícula grande a una pequeña, el campo de difusión de la partícula grande es mayor, como resultado hay una rápida disolución coalescencia de la partícula pequeña. Cuando la fracción volumétrica de las partículas se incrementa, la constante K se incrementa y por lo tanto la velocidad de engrosamiento es más rápida [31].

## Capítulo II: Materiales y métodos

### 2.1 Material

Se usaron secciones de 150 mm de longitud, pertenecientes a una tubería de la línea de salida de una caldera de vapor. Esta línea de vapor estuvo en funcionamiento durante aproximadamente 20 años a la temperatura de 480°C. La composición química del material de la tubería (con 300 mm de diámetro y 12 mm de espesor de pared) se corresponde a la del acero 1,25Cr0.5Mo clasificado como SA335 Grado P11, según la norma ASTM A387-79b [33].

### 2.2 Secuencia experimental

Una parte de las secciones de la referida tubería fueron sometidas a tratamiento térmico, con régimen similar al empleado en el procedimiento de reparación por soldadura realizado en condiciones industriales; de esta manera quedan establecidas dos condiciones de estudio:

1-Material Envejecido en Servicio (ES). Se refiere al material directamente retirado de la tubería.

2- Material Envejecido en Servicio y Tratado Térmicamente (TT). Se refiere a la región afectada solamente por el tratamiento térmico posterior a la soldadura.

El tratamiento térmico se realizó en el horno mufla marca EDG FI-IS/5P, con velocidad de calentamiento de 200 °C /h y permanencia de 1,5 h a la temperatura de 700 °C.

A partir de ambas condiciones (ES y TT) se aplicaron ensayos de fluencia lenta. En los ensayos de fluencia lenta (con carga constante), se emplearon 5 máquinas del tipo STM (modelo MF-1000), las cuales permiten la ejecución de los ensayos de acuerdo con la norma ASTM E-139 [34].

La matriz de ensayos (conjunto de valores de temperatura y tensión nominal, Tabla 2.1) fue seleccionada de manera que garantizara tiempos de rotura entre 10 y 10000 h; con

valores mínimos de la tensión nominal y de la temperatura próximos a los de servicio (480°C y 94 MPa). Se usaron probetas cilíndricas con diámetro de 6 mm y longitud útil de 36 mm.

De las probetas del ensayo de fluencia lenta se tomaron las cabezas para el análisis metalográfico, considerando que las mismas son representativas del efecto de la temperatura y el tiempo resultantes del ensayo. La preparación de la superficie de las probetas para la adquisición de las imágenes de la microestructura, de acuerdo con las recomendaciones de la norma ASTM E3-01 [35], consistió en el desbaste con papel esmeril de granulometría entre 120 y 1000, seguido del pulido utilizando como abrasivo alúmina de 3 y 1  $\mu\text{m}$ ; se utilizó NITAL al 1 % como reactivo para el ataque químico por inmersión durante 10 s. Para la observación de la microestructura y la adquisición de las respectivas imágenes se utilizó el microscopio electrónico de barrido.

Tabla 2.1: Matriz de ensayos de fluencia lenta.

Condición del material	Condición del ensayo de fluencia lenta			
	Probeta	$\sigma$ (MPa)	T (°C)	$t_r$ (h)
ES	0	125	575	235,25
	N-9	150	600	21,8
	N-3	150	575	141,15
	S-3	150	550	1122,95
TT	T2	125	600	69,85
	T6	150	575	95,1
	T11	150	550	510,25
	T3	150	600	18

El procesamiento digital de las imágenes se realizó mediante el software ImageJ, mientras que para el procesamiento estadístico se emplearon los programas: Microcal Origin 8.0 y Statgraph 15.

## Capítulo III: Resultados y discusión

### 3.1 Estado microestructural de las diferentes condiciones analizadas

En la condición del material envejecido en servicio (ES) se aprecia una microestructura predominantemente ferrítica, con fina precipitación intra-granular y precipitación intergranular más gruesa, acompañada de perlita laminar (figura 3.1). Cualitativamente, este tipo de microestructura se conserva en la condición del material envejecido en servicio tratado térmicamente (TT); aunque en esta última se aprecian algunos precipitados intra-granulares de mayor tamaño en comparación con los observados en la condición ES (figura 3.2). Ambos tipos de precipitación también fueron observados en el acero 2¼Cr1Mo de una tubería de vapor de expuesta al servicio por largo período [36] y de una tubería de vapor nueva [37].

Generalmente, estos tipos de precipitación son característicos de largos períodos de servicio [38], prolongados tiempos de revenido [39, 40] o resultantes del ensayo de fluencia lenta [41]; en este último caso también se encuentra un grupo de 8 condiciones estudiadas en el presente trabajo (resultantes del ensayo de fluencia lenta desde la condición ES y TT), de las cuales en las figuras 3.3 y 3.4 se muestran imágenes representativas que evidencian un estado microestructural cualitativamente similar al encontrado en las condiciones ES y TT respectivamente.

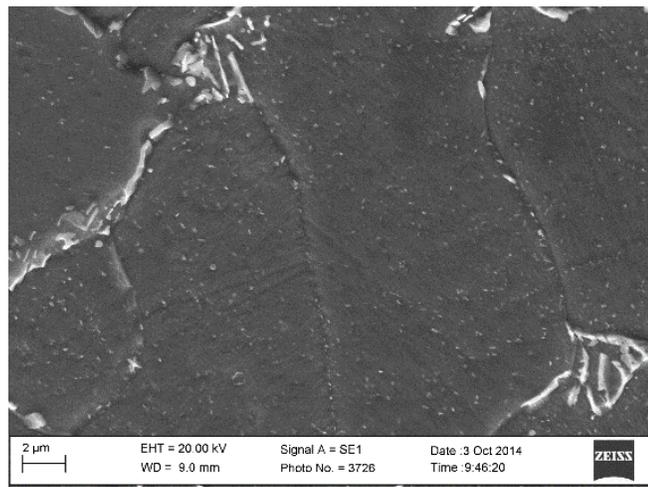


Figura 3.1 Microestructura de la condición ES, mostrando la ferita con fina precipitación intra-granular e inter-granular y la perlita laminar.

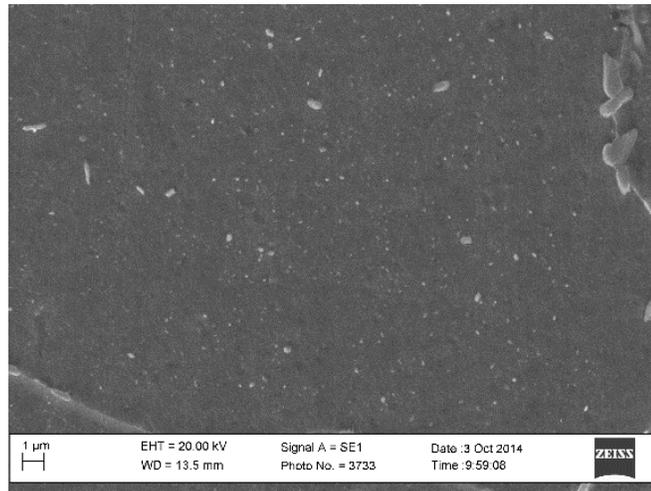


Figura 3.2 Microestructura de la condición TT, mostrando la aparición de algunos precipitados intra-granulares más gruesos que los de la condición ES.

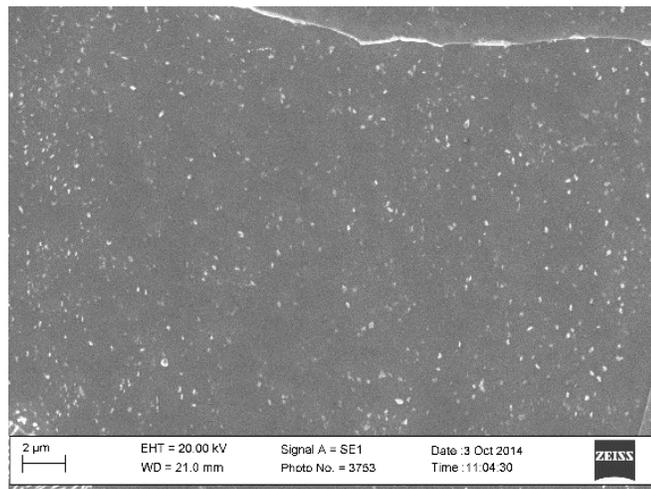


Figura 3.3 Microestructura de la condición O, mostrando la ferita con fina precipitación intra-granular similar a la de la condición ES.

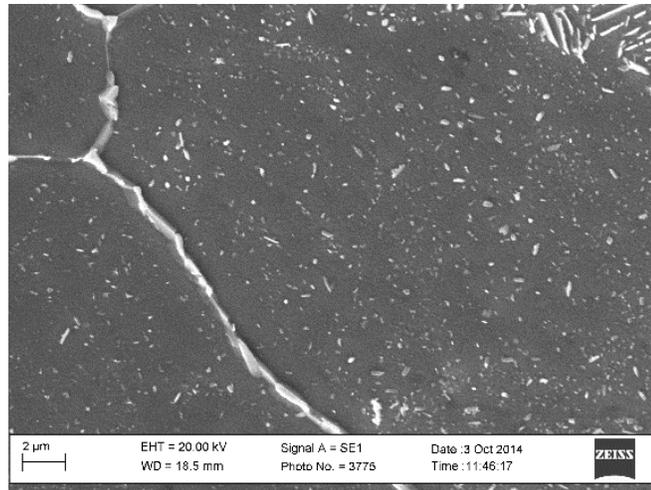


Figura 3.4 Microestructura de la condición T2, mostrando la perlita laminar y la ferita con la aparición de algunos precipitados intra-granulares más gruesos que los de la condición ES.

### 3.2 Análisis de la distribución de tamaños de precipitados intra-granulares

Para el análisis comparativo de la distribución de tamaños de precipitados intra-granulares de las diferentes condiciones estudiadas, a partir de los tamaños de partículas, se confeccionan los histogramas de frecuencias relativas (empleando en todos los casos 15 clases de tamaño igual a  $0,04 \mu\text{m}$ ) y se determina la densidad de partículas en cada intervalo de clase (dividiendo las respectivas frecuencias relativas entre el tamaño de clase) [42].

Posteriormente se ajustan los valores experimentales de la densidad de partículas a un modelo de densidad de probabilidad tipo lognormal (ecuación 3.1) [43], determinándose los parámetros para la función de distribución (la moda y la media geométrica con su desviación estándar: tamaño para el cual la densidad de partículas es máxima y tamaño por encima del cual se encuentra el 50% de los tamaños de precipitados, respectivamente). Para establecer la calidad del ajuste se aplica el Análisis de Varianza y se definen los parámetros chi-cuadrado reducido  $\chi^2_r$ , coeficiente de correlación **R** y coeficiente de determinación **COD** [44, 45].

$$f D_i = \frac{1}{2\pi D \ln \sigma_g} \exp -\frac{1}{2} \frac{\ln D D_g}{\ln \sigma_g}^2 \quad (3.1)$$

Donde:

$D_i$ - diámetro, ( $\mu\text{m}$ )

$D_g$ - media geométrica del diámetro, ( $\mu\text{m}$ )

$\sigma_g$ - desviación geométrica estándar

### **3.2.1 Efecto del tratamiento térmico pos soldadura sobre la distribución de tamaños de precipitados intra-granulares**

El efecto del tratamiento térmico sobre la distribución de tamaño de precipitados intra-granulares se establece en base al análisis del comportamiento de los histogramas de frecuencia relativa y de la densidad de partículas en las condiciones ES y TT; lo que permite definir cómo se comporta, desde el punto de vista de la estabilidad microestructural de los precipitados intra-granulares, el material envejecido en servicio y sometido a tratamiento térmico posterior a la soldadura.

Se observa que el tratamiento térmico modifica el histograma de frecuencia relativa de la condición ES (figura 3,5); de manera que, disminuye considerablemente la frecuencia relativa de la segunda clase, mientras que la misma se incrementa en la tercera y cuarta clases respectivamente.

Con relación a la densidad de partículas para las condiciones ES y TT (figura 3,6) se obtiene un adecuado ajuste al modelo tipo lognormal, por cuanto las pruebas estadísticas aplicadas son satisfactorias a un nivel de confianza del 95% (anexo 1). En este caso se aprecia que el tratamiento térmico modifica la curva de densidad de probabilidad ajustada, trayendo como resultado un incremento de la moda (de 0,088 a 0,105) y de la media geométrica (de 0,101 a 0,117) de las condiciones ES y TT respectivamente.

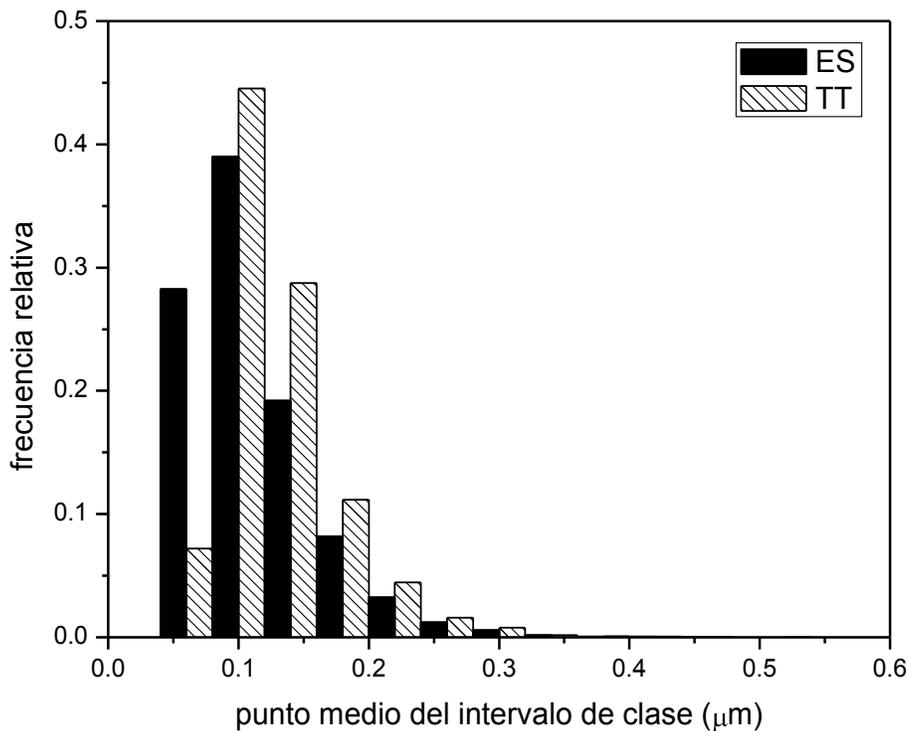


Figura 3,5 Histogramas de frecuencia relativa de las condiciones ES y TT, mostrando el efecto del tratamiento térmico sobre la distribución de tamaño de partículas.

Este efecto del tratamiento térmico sobre la distribución de tamaños - de precipitados de la condición TT con relación a la condición ES - es consistente con lo mostrado en las imágenes de la microestructura (figuras 3,1 y 3,2) y puede obedecer a dos tipos de comportamiento del material. Primero: precipitados metaestables (partículas pequeñas) que se disuelven a la vez que ocurre la nucleación y crecimiento de precipitados más estables (partículas mayores), caso descrito en la literatura para aceros al carbono de baja aleación al CrMo donde una fase de menor estabilidad (carburo tipo  $M_2C$ ) se disuelve, mientras que otra más estable precipita y crece (carburo tipo  $Fe_2MoC$ ) [46, 47]. Segundo: las partículas mayores crecen a expensas de la disolución de las más pequeñas en lo que es conocido como proceso de engrosamiento tipo Ostwald, reportado en la literatura para aceros al carbono de baja aleación al CrMo [48-50].

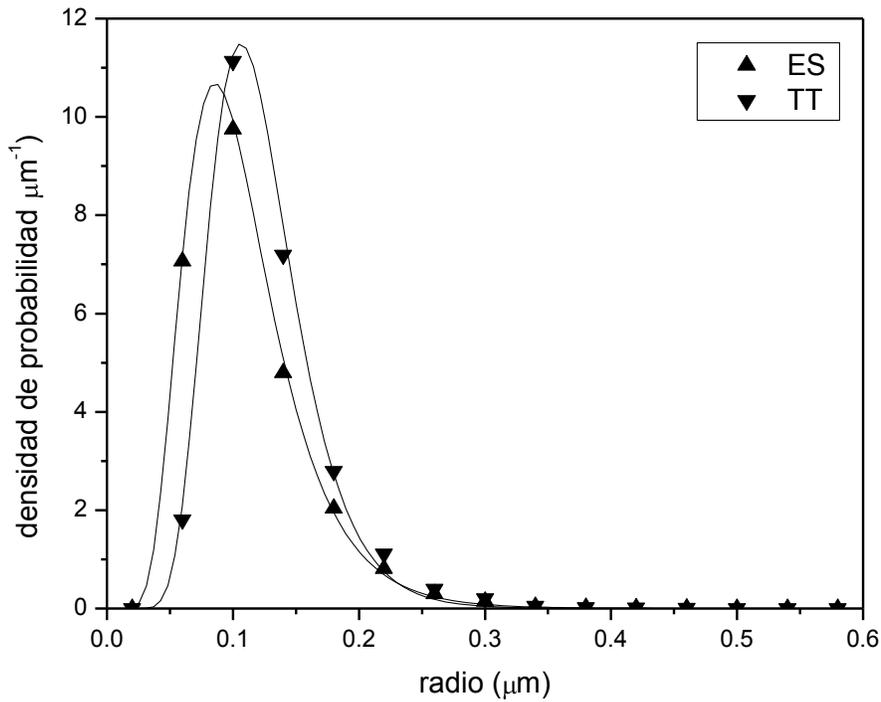


Figura 3,6 Densidad de partículas experimental y curvas ajustadas a los datos experimentales de las condiciones ES y TT, mostrando el efecto del tratamiento térmico sobre la moda y la media geométrica.

De ocurrir, predominantemente, el segundo caso se debe observar una modificación de la curva de densidad de partículas de manera que se conserve el valor de la moda y aumente el valor de la media geométrica, con lo que no se corresponde el resultado mostrado anteriormente. Se puede inferir, entonces, que por efecto del tratamiento térmico se desarrolla un proceso complejo de evolución de los precipitados intragranulares que probablemente incluye una combinación de la nucleación y crecimiento de una nueva fase a expensas de la disolución de una fase metaestable con el engrosamiento tipo Ostwald.

### **3.2.2 Efecto del ensayo de fluencia lenta sobre la distribución de tamaños de precipitados**

El efecto del ensayo de fluencia lenta sobre la distribución de tamaños de precipitados intra-granulares se establece sobre la base del análisis comparativo de los histogramas de frecuencia relativa y de la densidad de partículas de las condiciones N4, N9, O y S3 con relación a la condición inicial ES y de las condiciones T2, T11, T3 y T6 con relación a la condición TT; lo que permite definir cómo se comporta, desde el punto de vista de la estabilidad microestructural de los precipitados intra-granulares, el material envejecido en servicio sometido al ensayo de fluencia lenta; así como establecer el efecto del tratamiento térmico sobre este comportamiento.

#### **3.2.2.1 Efecto del ensayo de fluencia lenta sobre la distribución de tamaños de precipitados de la condición ES**

Por efecto de la temperatura y el tiempo del ensayo de fluencia lenta desarrollada en diferentes condiciones – de acuerdo con las figuras 3.5 y 3.7 - se modifica el histograma de frecuencia relativa de la condición ES; de manera que, disminuye considerablemente la frecuencia relativa de la segunda clase, mientras que se incrementa en la tercera y quinta clases, respectivamente.

Con relación a la densidad de partículas (figura 3,8), se obtiene un adecuado ajuste al modelo planteado (distribución lognormal), por cuanto las pruebas estadísticas aplicadas (anexo 2) son satisfactorias a un nivel de confianza del 95%. En este caso la fluencia lenta también modifica el comportamiento observado en la condición ES, expresado por un incremento de la moda a un mismo valor (de 0,08788 a 0,10485 en todas las condiciones por igual) y de la media geométrica (de 0,1008 a 0,1132, 0,1143, 0,1154 y 0,1158 para las condiciones S3, N3, N9 y O respectivamente).

El aumento de la moda con relación al valor obtenido para la condición Es se puede considerar como indicativo de que por efecto del ensayo de fluencia lenta ha ocurrido un proceso de disolución de partículas menos estables, acompañada de la nucleación y crecimiento de una fase más estable, similar al observado por efecto del tratamiento

térmico; sin embargo, el hecho de mantenerse el mismo valor de la moda, mientras que la media geométrica varía para cada condición, indica que la nucleación y crecimiento es seguida de un proceso de crecimiento de tipo Ostwald dependiente de las condiciones de fluencia lenta.

Mediante el análisis de regresión lineal múltiple se obtiene un modelo estadístico ajustado a los datos experimentales que permite definir la variación de la media geométrica del tamaño de partícula en función de las variables del ensayo de fluencia lenta modificadas: inverso de temperatura y logaritmo del tiempo del ensayo de fluencia lenta. Dicho modelo se representa por la ecuación 3.2 y la calidad de su ajuste a los datos experimentales se verifica por valores de p menores o iguales a 0,05, tanto para la prueba t-Student de los coeficientes del modelo, como la prueba F-Fisher del análisis de varianza (anexo 3).

$$D_g = 0,341 - 205,32 * \frac{1}{T} + 0,007 * \log t_r \quad (3.2)$$

Donde:

$D_g$  – media geométrica del diámetro ( $\mu\text{m}$ )

T – temperatura (K)

$t_r$  – tiempo (h)

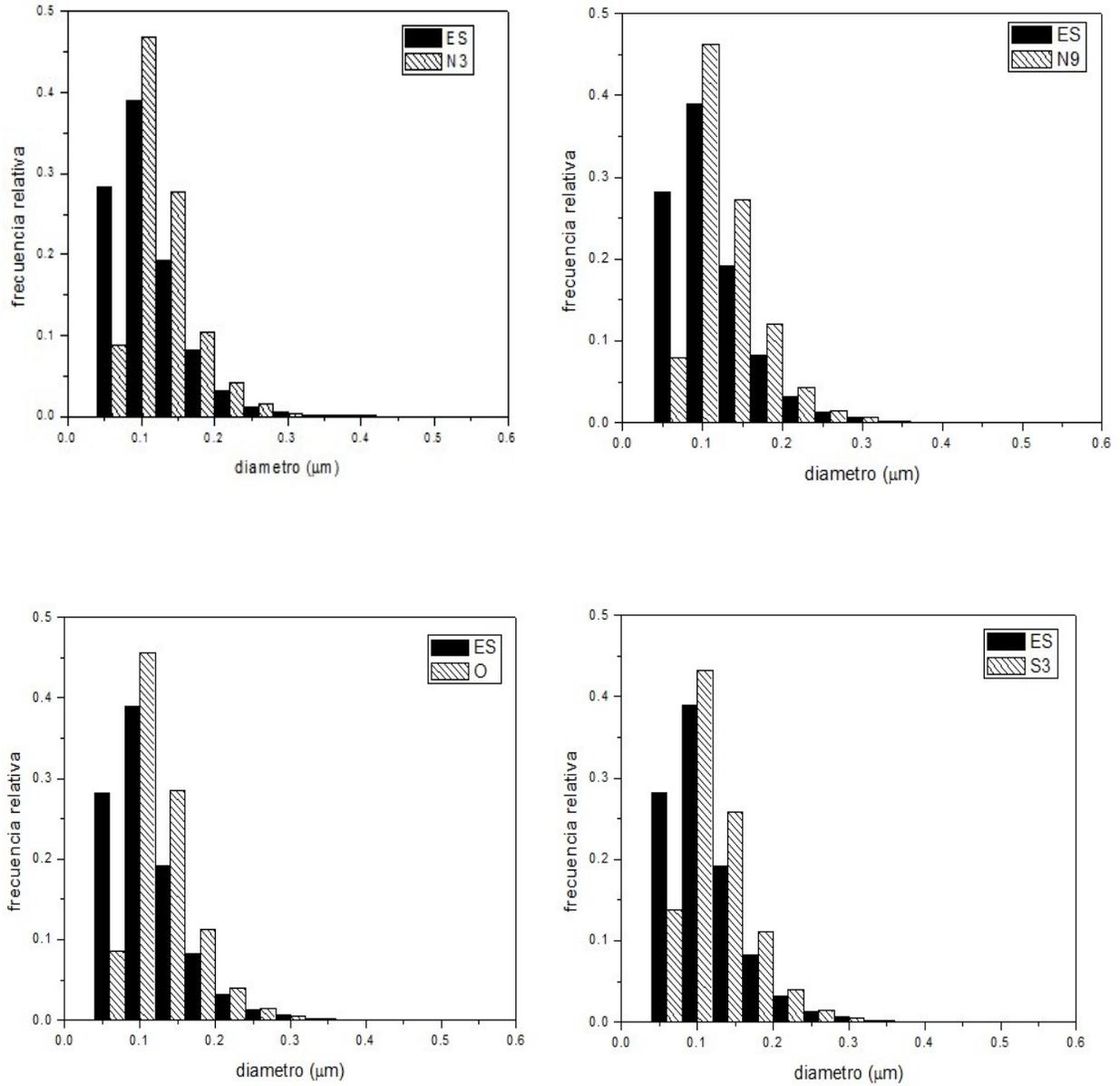


Figura 3.7 Histogramas de frecuencia relativa de las condiciones resultantes de la fluencia lenta de la condición ES.

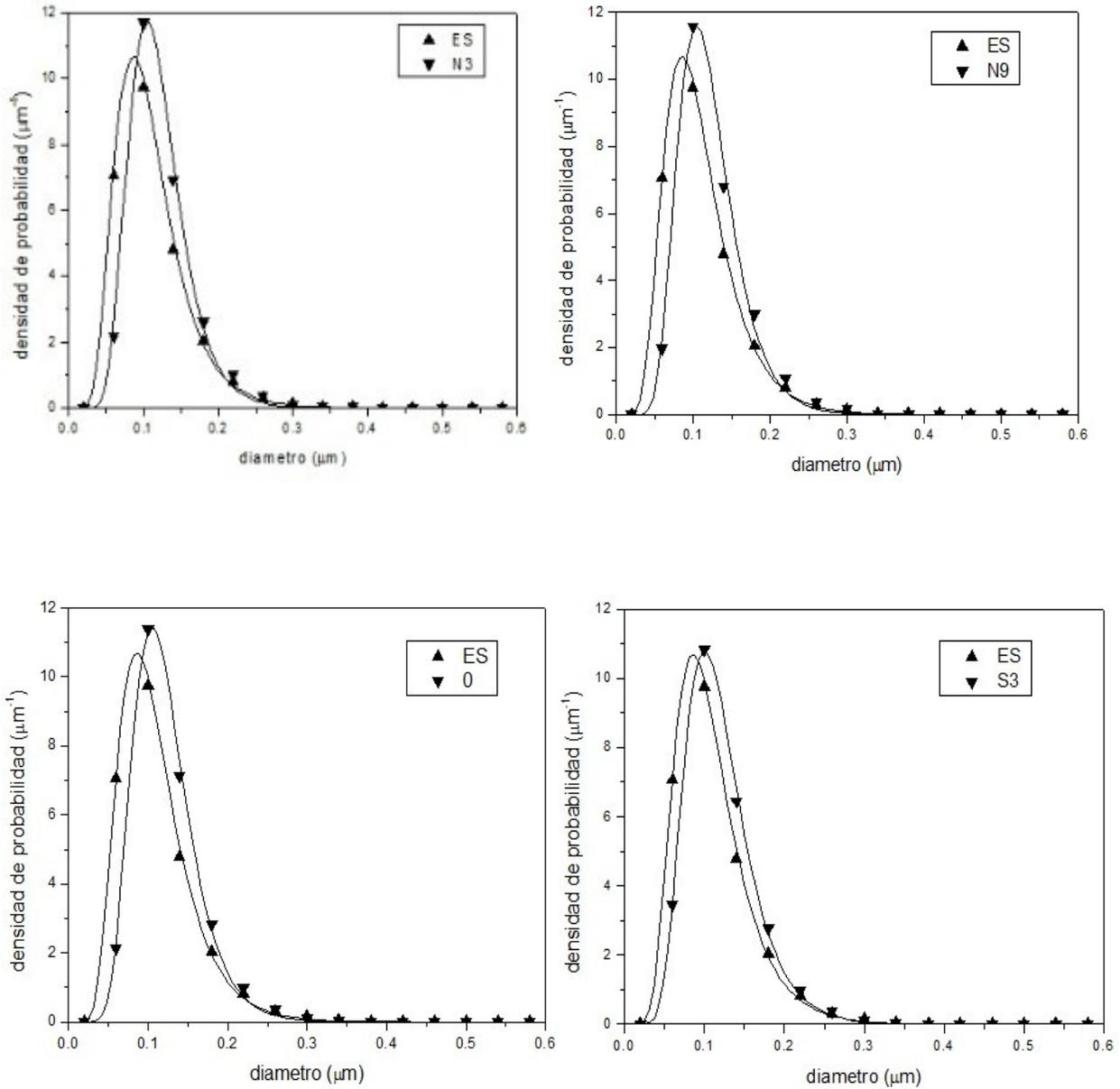


Figura 3.8 Densidad de partículas y curvas ajustadas a los datos experimentales de las condiciones S3, N3, N9 y O, mostrando el efecto del ensayo de fluencia sobre la condición ES.

### **3.2.2.2 Efecto del ensayo de fluencia lenta sobre la distribución de tamaños de precipitados de la condición TT**

Como resultado de la fluencia lenta desarrollada en diferentes condiciones, no se aprecia una variación significativa del histograma de frecuencia relativa (figura 3,9). Con relación a la densidad de partículas (figura 3,10), se obtiene un adecuado ajuste al modelo planteado (distribución lognormal), por cuanto las pruebas estadísticas aplicadas (anexo 4) son satisfactorias a un nivel de confianza del 95%. En este caso la fluencia lenta no modifica el comportamiento observado en la condición TT manteniéndose el valor de la moda y de la media geométrica aproximadamente igual en todas las condiciones (0,10485 y 0,117, respectivamente). De acuerdo con el comportamiento anterior se puede asumir que el tratamiento térmico conduce a un estado de estabilidad microestructural de la precipitación intra-granular, propiciando la ocurrencia a plenitud tanto de la nucleación y crecimiento de precipitados más estables como del crecimiento tipo Ostwald de los procesos.

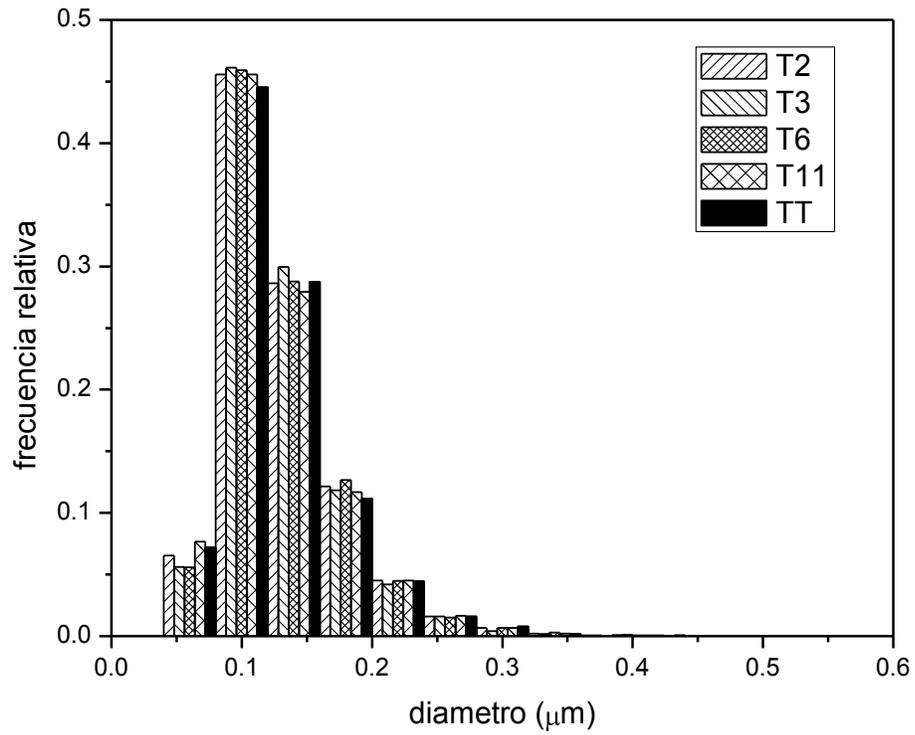


Figura 3.9 Histogramas de frecuencia relativa de las condiciones resultantes de la fluencia lenta de la condición TT.

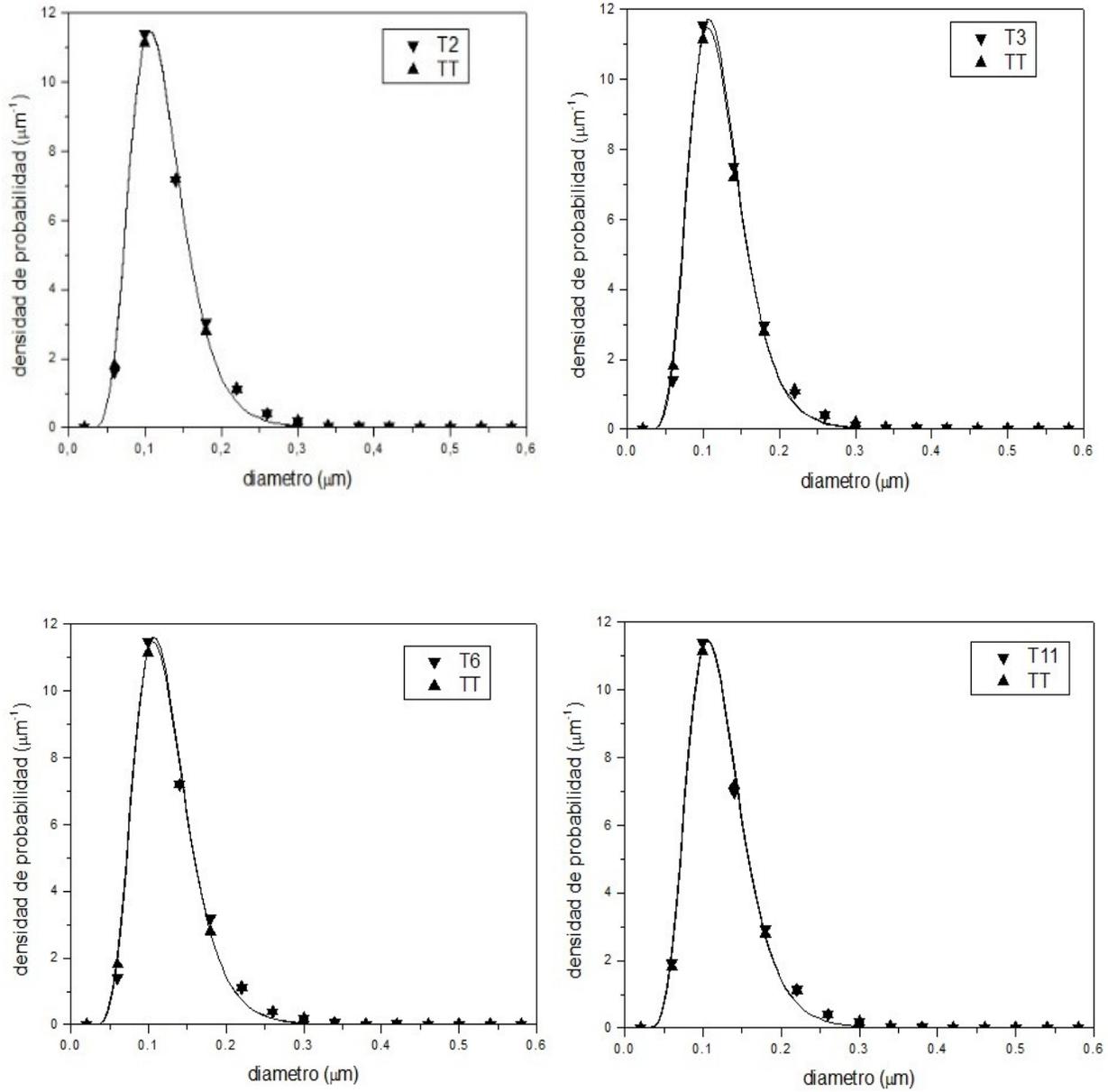


Figura 3.10 Densidad de partículas y curvas ajustadas a los datos experimentales de las condiciones T2, T3, T6 y T11.

## Conclusiones

El tratamiento térmico pos soldadura modifica el histograma de frecuencia relativa de tamaños de precipitados intra-granulares del material envejecido en servicio y modifica la curva de densidad de probabilidad ajustada, trayendo como resultado un incremento de la moda (de 0,088 a 0,105) y de la media geométrica (de 0,101 a 0,117) de las condiciones ES y TT respectivamente; lo que se asocia con un proceso complejo de evolución de los precipitados intra-granulares que incluye una combinación de la nucleación y crecimiento de una nueva fase a expensas de la disolución de una fase metaestable con el engrosamiento tipo Ostwald.

Por efecto de la temperatura y el tiempo del ensayo de fluencia lenta, desarrollada en diferentes condiciones de temperatura y tiempo, se modifica el histograma de frecuencia relativa de tamaños de precipitados del material envejecido en servicio y se modifica la curva de densidad de probabilidad ajustada, trayendo como resultado un incremento de la moda a un mismo valor (independiente de la condición de ensayo) con diferentes valores de la media; lo que se relaciona con un proceso de disolución de partículas menos estables, acompañada de la nucleación y crecimiento de una fase más estable, similar al observado por efecto del tratamiento térmico; mientras que el hecho de mantenerse el mismo valor de la moda, mientras que la media geométrica varía para cada condición, indica que la nucleación y crecimiento es seguida de un proceso de crecimiento de tipo Ostwald dependiente de las condiciones de fluencia lenta.

Mediante el análisis de regresión lineal múltiple se obtiene un modelo estadístico ajustado a los datos experimentales que permite definir la variación de la media geométrica del tamaño de partícula en función de las variables del ensayo de fluencia lenta modificadas: inverso de temperatura y logaritmo del tiempo del ensayo de fluencia lenta.

El tratamiento térmico pos soldadura repercute en una considerable estabilidad microestructural, desde el punto de vista de la distribución de tamaños de precipitados intra-granulares, de manera que por efecto del ensayo de fluencia

lenta posterior no se observan modificaciones del histograma de tamaños de precipitados ni en la curva de densidad de probabilidad de partículas.

## **Recomendaciones**

Realizar un estudio detallado de otros fenómenos que también influyen en la estabilidad microestructural de los aceros termoresistentes como son, la grafitización y la esferoidización de las regiones perlíticas, ya que su análisis también sirve como base predictiva de la vida residual de los mismos.

Ampliar el estudio a un conjunto mayor de muestras; bajo condiciones de ensayos de fluencia lenta con intervalos de temperatura y tiempo que permitan realizar un análisis más detallado de la evolución de los precipitados en la matriz.

## Referências bibliográficas

1. Furtado, H. C. Avaliação de danos em aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluência. Ph. D. These. UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil. 2004.
2. Baird JD, al. e. Strengthening mechanisms in ferritic creep resistant steel. Proceeding on creep strength in steel and high temperature alloys. 1972.
3. Viswanathan R. Damage Mechanisms and Life Assessment of High Temperature Components. ASM International. 1989.
4. Wells C, Viswanathan R. Life assessment of high-energy piping. Technology for the '90s ASME. 1993.
5. Silva M, Payão J. Caracterização de juntas soldadas acros Cr – Mo em tubos novos e envelhecidos em serviço. XXII Encontro Nacional de Tecnologia de solda; ABS Blumenau, Brasil 1996.
6. Shiga C. State of the art review on the effect of PWHT on properties of Steel weld metal. Welding in the World. 4, (R 37). 1994.
7. David W, al. e. Performance of weld repairs on service aged 2.25Cr 1Mo girth weldments utilizing conventional post weld heat treatment and temper bead repair techniques. Welding research Council Bulletin. N 412. 1996.
8. Fernández A, Alcántara N. Analysis of the creep behavior and microstructure of PWHT steam piping exposed to service. Materials Science and engineering. A 371. 127-134. 2004.
9. Williams K R. and Wilshire B. Effects of Microstructural Instability on the Creep and Fracture Behaviour of Ferritic Steels. Materials Science and Engineering. 28, 289 – 296. 1977.
10. G. Eggeler, "Microstructural parameters for creep damage quantification", Acta Metallurgica et Materialia. 39, 221-231. 1991.
11. Y. Kadoya, B. E. Dyson, and M. McLean, "Microstructural stability during creep of Moor W-bearing 12Cr steels", Metallurgical and Materials Transactions. A, 33, 2549-2557. 2002.
12. Lima C R; Pinto A L; Almeida L H. Microstructural evolution of Cr-Mo ferritic steel (2,25Cr-1Mo) on long term high temperature operation - precipitates fraction calculation. 5th Brazilian MRS Meeting. Oct, Florianópolis. 2006.

13. Yu X, Babu S, Terasaki H, Komizo Y, Yamamoto Y, Santella M. Correlation of precipitate stability to increased creep resistance of Cr–Mo steel welds *Acta Materialia*. 61, 2194–2206. 2013
14. Toft L H and Mardsen R A. The structure and properties of 1%Cr-0,5%Mo steel after service in CEGB power station. Conference on structural processes in creep. JISI/JIM, London, 1963.
15. S.L. Hoyt et al., Summary Report on the Joint E.E.I.-A.E.I.C. Investigation of Graphitization in Piping, *Trans. ASME*, Vol 68, 571-580. 1946.
16. Di Nuncio P E. Modelling of particle growth and application to the carbide evolution in special steels for high temperature service. *Technical steel research*. European Communities, Luxembourg. 1999.
17. Danijela A. Skobir Balanti, Monika Jenko, Franc Vodopivec, Roman Celin. Effect of change of carbide particles spacing and distribution on creep rate of martensite creep resistant steels. *Materiali in tehnologije / Materials and technology* 45, 6, 555–559. 2011.
18. Lima, C et al.. Quantitative observations of precipitation in 2.25Cr–1Mo steel exposed to different creep conditions in a power station. *Engineering Failure Analysis*. 16, 1493–1500. 2009.
19. Ilschner B. Mechanisms Controlling Creep of Single Phase Metals and Alloys, *Strength of Metals and Alloys*. In: Nix WD, editor. New York Pergamon Press. 1980. p. 1503–30.
20. Nix WD, Gibeling JC. *Mechanisms of Time-Dependent Flow and Fracture of Metals, Flow and Fracture at Elevated Temperatures*. American Society for Metals. 1985:1–63.
21. Earthman JC. *Introduction to Creep and Stress-Relaxation Testing*. Irvine, California: University of California at Irvine.
22. Mukherjee AK, Bird JE, Dorn DE, . *Experimental Correlations for High Temperature Creep*,. *ASM Trans Quart.*,. 1969;62:155–79.

23. Sherby OD, Burke PM. Mechanical Behavior of Crystalline Solids at Elevated Temperature. *Prog Mater Sci.* 1967; 13 (No. 7): 325–90.
24. StandardsABoA. Standard practice for creep, creep-rupture, and stress-rupture tests of metallic materials. E-139. United States: ASTM; 1990.
25. Evans RW, Wilshire B. A New Theoretical and Practical Approach to Creep and Creep Fracture,. In: H.J. McQueen J-PB, J.I.Dickson, J.J. Jonas, and M.G. Akben, editor. *Proc Seventh International Conf Strength of Metals and Alloys.* Oxford: Pergamon Press; 1986. p. 1807–30.
26. Guliaev AP. *Metalografia.* Moscu1983.
27. Richard CW. *Engineering Materials Science.*
28. Cayetano Castro N. *Cinetica de Engrosamiento de Precipitados Coherentes en Aleaciones Base Hierro.* Mexico D.F: Instituto Politecnico Nacional. Escuela Superior de IngenieriaQuimica e Industrias Extractivas; 2008.
29. P.W. Voorhees, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 22 (1992) 197-215.
30. W. F. Hosford, "Physical Metallurgy", Ed Taylor & Francis Group, USA, 2005.
31. C. A. Johnson, "Generalization of the Gibbs-Thomson Equation", *Surface Science*, 3 (1965) 429-444. A. J Ardell y V. Azolins, " Trans-InterfaseDifusión-Controlled Coarsening", *Nature Materials*, 4 (2005) 309-316.
32. M. Doi. "Coarsening Behaviour of Coherent Precipitates in Elasticall y Constrained System" *Mater. Trans.*
33. Anual book of ASTM standars. Standard specification for pressure vessel plates, alloy steel, chromium – molybdenum. A387-79b. United States: ASTM; 1982.
34. Anual book of ASTM standars. Standard practice for creep, creep-rupture, and stress-rupture tests of metallic materials. ASTM E-139, 309 -319, 1990.
35. Anual book of ASTM standars. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. E 3 – 01. United States: ASTM Committee E04 on Metallography and Subcommittee E04.01 on Sampling, Specimen Preparation, and Photography;. p. 1-12. 2001.

36. Parker, J., Stratford, G. Effect of heat treatment on creep and fracture behavior of 1,25Cr0,5Mo steel. *Materials Science and Technology*. v. 11, n. 12, p. 1267-1273, 1995.
37. Yang, R., et al. Microstructural examination of 2.25Cr1Mo steel pipes after extended service. *Materials Characterization*. v. 30, p. 75-88, 1993.
38. Toft, L., MArdsen, L. The structure and properties of 1%Cr-0.5%Mo steel after service in CEGB power stations. In: Conference on structural processes in creep. *Proceedings... JISI / JIM*. London. p. 276-293. 1963
39. Baker, R., Nutting, M. The tempering of 2¼%Cr-1%Mo steel after quenching and normalizing. *Journal of the Iron and Steel Institute*. July, p. 257-268, 1959.
40. Miche, J., Buršák, M., Vojtko, M. Microstructure and mechanical properties degradation of CrMo creep resistant steel operating under creep conditions. *Materials Engineering - Materiálové inžinierstvo* 18, 57-62. 2011.
41. Afrouz, A., Collins, J., Pilkington, R. Microstructural examination of 1Cr0,5Mo steel during creep. *Metals Technology*. v. 10, n. 12, p. 461-463, 1983.
42. Smith, J. and Jordan, M. Mathematical and graphical interpretation of the log-normal law for particle size distribution analysis. *Journal of colloid science*. V. 19, 549-559. 1964.
43. Endo, Y. Estimate of confidence intervals for geometric mean diameter and geometric standard deviation of lognormal size distribution. *Power Technology*. V. 193. 154-161. 2009.
44. Sultan, R. and Ahmad, S. Comparison of Parameters of Lognormal Distribution Based On the Classical and Posterior Estimates *Journal of Modern Applied Statistical*. Vol.12, 2013.
45. Krishnamoorthy, K. and Mathew, T. Inferences on the means of lognormal distributions using generalized p-values and generalized confidence intervals. *Journal of Statistical Planning and Inference* 115, 2003.
46. Robson, J., Badheshia, K. Modeling precipitation sequences in power plant steels. Part 1. Kinetic Theory. *Materials Science and Technology*. v. 13, n. 8, p. 631-639, 1997.

47. Dyson, D., Andrews, K. The structure and metallurgical significance of the iron – molybdenum carbide  $Fe_2MoC$  (  $MaCb$  ). Journal of the Iron and Steel Institute. April, p. 325-329, 1964.
48. Chilukuru, H. et al. Coarsening of precipitates and degradation of creep resistance in tempered martensite steels. Materials Science and Engineering A 510–511, 81–87. 2009
49. Gustafson , A., Hattestrand, M. Coarsening of precipitates in an advanced creep resistant 9% chromium steel—quantitative microscopy and simulations. Materials Science and Engineering. A333, 279–286. 2002.
50. Baldan, T. Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys. Review Part I: Ostwald ripening theories Journal of materials science. 37, 2171 – 2202. 2002.

## ANEXO 1

### Resultados de la determinación de la densidad de probabilidad y su ajuste al modelo lognormal, para las condiciones ES y TT.

Tabla A1.1 Tabla de densidad de probabilidad experimental para las condiciones ES y TT.

Punto medio del intervalo $\mu\text{m}$	Densidad de probabilidad por condición	
	ES	TT
0,02	0	0
0,06	7,06543	1.80347
0,1	9,75201	11.13322
0,14	4,79802	7.18687
0,18	2,0432	2.78764
0,22	0,81104	1.1105
0,26	0,30024	0.39663
0,3	0,14817	0.19845
0,34	0,04289	0.04639
0,38	0,01755	0.01846
0,42	0,0117	0.01132
0,46	0,0078	0.0057
0,5	0	0
0,54	0,00195	0
0,58	0	0

Tabla A1.2 Parámetros del modelo lognormal ajustado para las condiciones ES y TT.

Condiciones	Parámetros del modelo ajustado			
	$D_g$		$\ln(D_g)$	
	Value	Error	Value	Error
ES	0.10077	5.1052E-4	0.40184	0.00402
TT	0.11703	8.8514E-4	0.3114	0.00586

Tabla A1.3 Criterios estadísticos para evaluar la calidad del ajuste del modelo lognormal para las condiciones ES y TT.

Criterios estadísticos	Condiciones	
	ES	TT
No de puntos experimentales, <b>N</b>	15	15
Grados de libertad, <b>g.l</b>	13	13
chi-cuadrado reducido, $\chi^2_r$	0.0122	0.0016
coeficiente de correlación, <b>R</b>	0,99921	0,99992
coeficiente de determinación, <b>COD</b>	0,99841	0,99983

Tabla A1.4 Análisis de varianza para evaluar la calidad del ajuste del modelo lognormal para las condiciones ES y TT.

		g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F Valor	Prob>F
ES	Regresión	2	179,13812	89,56906	5333,33931	0
	Residuo	13	0,21832	0,01679		
	Total no corregido	15	179,35644			
	Total corregido	14	137,68977			

		g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F Valor	Prob>F
TT	Regresión	2	168,39941	84,1997	51077,27752	0
	Residuo	13	0,02143	0,00165		
	Total no corregido	15	168,42084			
	Total corregido	14	126,75417			

## ANEXO 2

**Resultados de la determinación de la densidad de probabilidad y su ajuste al modelo lognormal, para las condiciones N3, N9, O y S3.**

Tabla A2.1 Tabla de densidad de probabilidad experimental para las condiciones N3, N9, O y S3, resultantes del ensayo de fluencia lenta de la condición ES.

Punto medio del intervalo $\mu\text{m}$	Densidad de probabilidad por condición				
	ES	N3	N9	O	S3
0,02	0	0	0	0	0
0,06	7,06543	2,17747	1,97345	2,12853	3,44117
0,1	9,75201	11,70016	11,56069	11,3993	10,81963
0,14	4,79802	6,92911	6,80094	7,11438	6,44964
0,18	2,0432	2,61944	2,99404	2,80803	2,78306
0,22	0,81104	1,02406	1,08382	0,99031	0,98206
0,26	0,30024	0,38375	0,36127	0,37512	0,35454
0,3	0,14817	0,10133	0,16709	0,12218	0,12686
0,34	0,04289	0,04312	0,0271	0,04287	0,02832
0,38	0,01755	0,0194	0,01806	0,00857	0,01133
0,42	0,0117	0	0,00452	0,00857	0,0034

0,46	0,0078	0,00216	0,00903	0	0
0,5	0	0	0	0	0
0,54	0,00195	0	0	0	0
0,58	0	0	0	0,00214	0

Tabla A2.2 Parámetros del modelo lognormal ajustado para las condiciones N3, N9, O y S3, resultantes del ensayo de fluencia lenta de la condición ES.

Condiciones	Parámetros del modelo ajustado			
	$D_g$		$\ln(D_g)$	
	Value	Error	Value	Error
ES	0.10077	5.1052E-4	0.40184	0.00402
S3	0,11318	5,8151E-4	0,31174	0,00358
N3	0,11431	8,0538E-4	0,3112	0,00519
N9	0,11542	0,00113	0,31327	0,00733
0	0,1158	6,9558E-4	0,31121	0,0045

Tabla A2.3 Criterios estadísticos para evaluar la calidad del ajuste del modelo lognormal para las condiciones N3, N9, O y S3, resultantes del ensayo de fluencia lenta de la condición ES.

Criterios estadísticos	Condiciones				
	ES	S3	N3	N9	O
No de puntos experimentales, <b>N</b>	15	15	15	15	15
Grados de libertad, <b>g.l</b>	13	13	13	13	13
chi-cuadrado reducido, $\chi^2_r$	0.0122	0,04375	0,08308	0,03053	0,01679
coeficiente de correlación, <b>R</b>	0,99921	0,56878	1,08006	0,39688	0,21832
coeficiente de determinación, <b>COD</b>	0,99841	0,99818	0,99645	0,9987	0,99921

Tabla A2.4 Análisis de varianza para evaluar la calidad del ajuste del modelo lognormal para las condiciones N3, N9, O y S3, resultantes del ensayo de fluencia lenta de la condición ES.

		g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F Valor	Prob>F
N3	Regresión	2	197,14	98,5744	2253,02	5,55E-16
	Residuo	13	0,568	0,04375		
	Total no corregido	15	197,717			
	Total corregido	14	156,05			

		g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F Valor	Prob>F
N4	Regresión	2	155,72179	77,8609	13666,35778	0
	Residuo	13	0,07406	0,0057		
	Total no corregido	15	155,79585			
	Total corregido	14	114,12919			

		g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F Valor	Prob>F
N6	Regresión	2	152,11223	76,05611	3593,10493	0
	Residuo	13	0,27517	0,02117		

	Total no corregido	15	152,3874			
	Total corregido	14	110,72074			

		g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F Valor	Prob>F
N9	Regresión	2	2	193,01537	96,50769	1161,60655
	Residuo	13	13	1,08006	0,08308	
	Total no corregido	15	15	194,09543		
	Total corregido	14	14	152,42876		

		g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F Valor	Prob>F
O	Regresión	2	193,71546	96,85773	3172,64379	1,11022E-16
	Residuo	13	0,39688	0,03053		
	Total no corregido	15	194,11233			
	Total corregido	14	152,44567			

S3		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
----	--	----	----------------	-------------	---------	--------

densidad de probabilidad	Regression	2	179,13812	89,56906	5333,33931	0
densidad de probabilidad	Residual	13	0,21832	0,01679		
densidad de probabilidad	Uncorrected Total	15	179,35644			
densidad de probabilidad	Corrected Total	14	137,68977			

### ANEXO 3

**Resultados del análisis de regresión lineal múltiple para establecer el modelo que relaciona el valor de la media geométrica del diámetro con la temperatura y el tiempo resultantes del ensayo de fluencia lenta a partir de la condición ES.**

Variable dependiente:  $D_g$

Variables independientes:  $1/T$  y  $\log(t_r)$

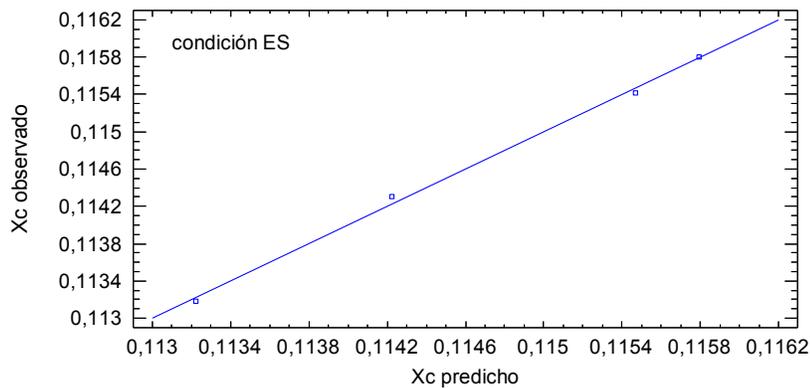
Tabla 3.1 Parámetros del modelo lognormal ajustado.

		Error	Estadístico	
Parámetro	Estimación	Estándar	t	Valor-P
CONSTANTE	0,341187	0,0160855	21,2108	0,0300
$1/T$	-205,32	14,7453	-13,9244	0,0456
$\log(t_r)$	0,00705433	0,000595243	11,8512	0,0436

Tabla 3.2 Análisis de Varianza del ajuste del modelo lognormal.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	CuadradoMedio	Razón-F	Valor-P
Modelo	0,00000417734	2	0,00000208867	181,13	0,047
Residuo	1,15311E-8	1	1,15311E-8		
Total (Corr.)	0,00000418887	3			

R-cuadrada = 99,7247 por ciento R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99,1742 por ciento



#### ANEXO 4

**Resultados de la determinación de la densidad de probabilidad y su ajuste al modelo lognormal, para las condiciones T2, T3, T6, T11.**

Tabla A2.1 Tabla de densidad de probabilidad experimental para las condiciones T2, T3, T6, T11, resultantes del ensayo de fluencia lenta de la condición TT.

Punto medio del intervalo $\mu\text{m}$	Densidad de probabilidad por condición				
	TT	T2	T3	T6	T11
0,02	0	0	0	0	0
0,06	1.80347	1.63537	1.40347	1.39677	1.91836
0,1	11.13322	11.3968	11.53322	11.48024	11.39179

0,14	7.18687	7.16008	7.48687	7.19533	6.98537
0,18	2.78764	3.03756	2.95588	3.16917	2.91929
0,22	1.1105	1.12778	1.05008	1.11853	1.12988
0,26	0.39663	0.39813	0.39883	0.37841	0.40904
0,3	0.19845	0.16814	0.09845	0.16973	0.16488
0,34	0.04639	0.04759	0.04039	0.07234	0.04756
0,38	0.01846	0.01269	0.01767	0.00556	0.02008
0,42	0.01132	0.01269	0.01262	0.01113	0.00528
0,46	0.0057	0.00317	0	0.00278	0.00423
0,5	0	0	0.00252	0	0.00317
0,54	0	0	0	0	0.00106
0,58	0	0	0	0	0

Tabla A2.2 Parámetros del modelo lognormal ajustado para las condiciones T2, T3, T6, T11, resultantes del ensayo de fluencia lenta de la condición TT.

Condiciones	Parámetros del modelo ajustado			
	$D_g$		$\ln(D_g)$	
	Value	Error	Value	Error
TT	0,10226	2,0628E-4	0,42199	0,00163
T2	0,11715	0,00104	0,31066	0,00691
T3	0,1176	8,65438E-4	0,30255	0,00596
T6	0,11759	0,00117	0,30592	0,00797
T11	0,11616	0,001	0,31454	0,00653

Tabla A2.3 Criterios estadísticos para evaluar la calidad del ajuste del modelo lognormal para las condiciones T2, T3, T6, T11, resultantes del ensayo de fluencia lenta de la condición TT.

Criterios estadísticos	Condiciones				
	TT	T2	T3	T6	T11

No de puntos experimentales, <b>N</b>	15	15	15	15	15
Grados de libertad, <b>g.l</b>	13	13	13	13	13
chi-cuadrado reducido, $\chi^2_r$	0,00165	0,07043	0,05307	0,09402	0,00631
coeficiente de correlación, <b>R</b>	0,99992	0,997	0,99783	0,99606	0,99968
coeficiente de determinación, <b>COD</b>	0,99983	0,99401	0,99567	0,99213	0,99935

Tabla A2.4 Análisis de varianza para evaluar la calidad del ajuste del modelo lognormal para las condiciones T2, T3, T6, T11, resultantes del ensayo de fluencia lenta de la condición TT.

		g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F Valor	Prob>F
T2	Regresión	2	193,60072	96,80036	1374,43316	1,43219E-14
	Residuo	13	0,91558	0,07043		
	Total no corregido	15	194,5163			
	Total corregido	14	152,84963			

		g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F Valor	Prob>F
T3	Regresión	2	200,359	100,1795	1887,70988	1,88738E-15
	Residuo	13	0,6899	0,05307		

	Total no corregido	15	201,0489			
	Total corregido	14	159,38223			

		g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F Valor	Prob>F
T6	Regresión	2	195,76965	97,88482	1041,14933	8,52651E-14
	Residuo	13	1,22221	0,09402		
	Total no corregido	15	196,99186			
	Total corregido	14	155,32519			
		g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F Valor	Prob>F
T11	Regresión	2	2	191,41258	95,70629	1495,53403
	Residuo	13	13	0,83193	0,06399	
	Total no corregido	15	15	192,24451		
	Total corregido	14	14	150,57784		