



## XI CONFERENCIA CIENTÍFICA INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA

### XVIII SIMPOSIO DE SOLDADURA Y MATERIALES

#### **Análisis microestructural de tuberías de vapor mediante réplica metalográfica**

#### *Microstructure analysis of steam pipes by means of the metallographic replication*

**Rafael Fernández Fuentes<sup>1</sup>, Amado Cruz Crespo<sup>2</sup>, Alejandro Duffus Scott<sup>3</sup>, César  
Escalona Leyva<sup>4</sup>**

- 1- Rafael Fernández Fuentes. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Cuba. E-mail: [rfernandez@uclv.edu.cu](mailto:rfernandez@uclv.edu.cu)
- 2- Amado Cruz Crespo. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Cuba. E-mail: [acruz@uclv.edu.cu](mailto:acruz@uclv.edu.cu)
- 3- Alejandro Duffus Scott. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Cuba. E-mail: [aduffus@uclv.edu.cu](mailto:aduffus@uclv.edu.cu)
- 4- César Escalona Leyva. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Cuba. E-mail: [cael@nauta.cu](mailto:cael@nauta.cu)

#### **Resumen:**

- **Problemática:** La réplica metalográfica se ha convertido en un método efectivo en el estudio microestructural, hasta el punto en que se han elaborado documentos normativos de amplia aplicación a nivel internacional, como es la norma ASTM E1351-01. Dicha norma contempla el uso de la Microscopía Electrónica de Barrido, pero aún no tiene concebido el uso de la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), a pesar de resultar conveniente y factible desde el punto de vista práctico.
- **Objetivo(s):** Establecer el estado microestructural del material de una tubería de vapor de acero SA335 Grado P11 con más de 20 años de servicio a 480 °C, empleando la réplica metalográfica.



## XI CONFERENCIA CIENTÍFICA INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA

### XVIII SIMPOSIO DE SOLDADURA Y MATERIALES

- **Metodología:** Se aplicó la réplica de extracción directa, combinada con MET.
- **Resultados y discusión:** La microestructura en el acero fue del tipo ferrito-perlítica. La ferrita presentó precipitación intergranular e intragranular de forma regular y tamaño homogéneo (aproximadamente entre 50 y 100 nm). A la temperatura de servicio la ferrita habría alcanzado, con relación al  $M_2C$  (88% de Mo, 6% de Fe y 6% de Cr), una composición próxima a la de equilibrio, después de un proceso de nucleación y crecimiento de  $M_2C$ ).
- **Conclusiones:** El acero SA335 Grado P11, con 20 años en servicio a 480 oC, presentó una microestructura ferrito-perlítica con precipitación intergranular e intragranular ferrítica. Se evidenció la ocurrencia del fenómeno del crecimiento competitivo por efecto del tiempo y la temperatura de servicio. La réplica metalográfica, aplicando MET, constituye un método eficaz para evaluar la microestructura de tuberías de vapor.

#### **Abstract:**

- **Introduction:** *Metallographic replication has become an effective method in the study of residual life, to the point where normative documents of wide international application have been developed, such as the ASTM E1351-01 standard. Although this standard contemplates the use of scanning electron microscopy, it does not yet consider the use of transmission electron microscopy, despite it being convenient and feasible from a practical point of view.*
- **Objective:** *Establishing the microstructural condition of the material of a SA335 Grade P11 steel steam pipe with over 20 years of service at 480 °C, using metallographic replication.*
- **Materials and Methods:** *Direct extraction replication was applied, combined with TEM.*
- **Results and Discussion:** *The microstructure present in the steel was of the ferrite-perlite type. The ferrite exhibited regular and uniformly sized intergranular and intragranular precipitation (approximately between 50 and 100 nm). At the service temperature, the ferrite would have reached, with respect to  $M_2C$  (88% Mo, 6% Fe, and 6% Cr), a composition close to equilibrium after a process of nucleation and growth of  $M_2C$ .*



## XI CONFERENCIA CIENTÍFICA INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA

### XVIII SIMPOSIO DE SOLDADURA Y MATERIALES

- **Conclusions:** *The SA335 Grade P11 steel, after more than 20 years in service at 480 °C, exhibited a ferrite-perlite microstructure with intergranular and intragranular precipitation in the ferrite. The occurrence of competitive growth phenomenon due to the time and service temperature was evidenced. Metallographic replication, using MET, constitute an efficacious method to evaluate the microestructura of steam pipes.*

**Palabras Clave:** Acero SA335 Grado P11; Réplica de extracción; Tubería de vapor.

**Keywords:** SA335 Grade P11 steel; Metallographic extraction replication; Steam pipe.

#### 1. Introducción

En la industria relacionada con procesos químicos es frecuente encontrar elementos generadores de vapor que se caracterizan por tiempos de explotación próximos o superiores a la vida útil de diseño. Durante el proceso de mantenimiento de estos elementos se requiere del conocimiento del estado del material y su capacidad para continuar en servicio, incluso luego de algún tipo de reparación que se haya requerido.

La réplica metalográfica, desde su implementación a finales de la década de 1950, ha sido una herramienta fundamental en la evaluación del estado de los materiales metálicos (Smith y Nutting, 1959). Esta técnica tiene la ventaja de que no es destructiva y se puede aplicar in-situ, por lo que resulta sumamente atractiva e importante durante las operaciones de mantenimiento de generadores de vapor.

El empleo de esta técnica para la evaluación de la vida residual de componentes de generadores de vapor se hizo notorio en la década de 1980 y se incrementó en 1987, luego de la ocurrencia de accidentes catastróficos en tuberías de vapor de acero 1,25Cr0,5Mo (Strauss, 1989), lo que trajo como resultado la edición especial de la norma ASTM ES 12-87 (ASTM, 1987). Posterior a la publicación de trabajos clásicos sobre el tema (Neubauer, 1984), a partir de 1985 y hasta la fecha se desarrollaron múltiples investigaciones dirigidas a identificar los cambios fundamentales de la microestructura que ocurren en componentes de generadores de vapor durante el servicio y a correlacionar



## XI CONFERENCIA CIENTÍFICA INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA

### XVIII SIMPOSIO DE SOLDADURA Y MATERIALES

estos cambios con el tiempo de vida consumido (Weber y col., 2022; Monika y col., 2022; Pivdiablyk, 2023).

Los resultados de tales investigaciones hicieron más efectivo el alcance de la réplica metalográfica en el estudio de la vida residual, hasta el punto en que se han elaborado documentos normativos de amplia aplicación a nivel internacional, como es el caso de la norma ASTM E1351-01 (ASTM, 2020). Aunque dicha norma contempla el uso de la Microscopía Electrónica de Barrido, aún no tiene concebido el uso de la Microscopía Electrónica de Transmisión, a pesar de resultar conveniente y factible desde el punto de vista práctico.

En este sentido el presente trabajo tiene como objetivo establecer el estado microestructural del material de una tubería de vapor de acero SA335 Grado P11 con más de 20 años de servicio, para lo cual se aplica la técnica de la réplica metalográfica complementada por el análisis mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.

#### 2. Metodología

Se emplearon muestras tomadas de una tubería de vapor, fabricadas con acero clasificado por la norma ASTM A335 (ASTM, 2023) como SA335 Grado P11. Esta tubería estuvo en funcionamiento durante aproximadamente 20 años a 480 °C.

La superficie de las muestras se preparó por la técnica convencional, aplicando: desbaste con abrasivo 120 – 2000, pulido con abrasivo 3 – 1  $\mu\text{m}$  y ataque con NITAL 0,5 % de acuerdo con las normas ASTM E3 (ASTM, 2017) y ASTM E407 (ASTM, 2016), respectivamente.

Se aplicó la réplica de extracción directa, consistente en: aplicación sobre la superficie de la muestra de "acetato" humedecido en acetona, secado y separación de la réplica, deposición de una fina película de carbono (mediante evaporación en vacío) sobre la superficie de trabajo de la réplica, disolución de la resina y montaje de la película de carbono en rejillas de cobre, utilizadas para Microscopía Electrónica de Transmisión. Las réplicas se analizaron en un microscopio electrónico de transmisión PHILIPS CM120.



## XI CONFERENCIA CIENTÍFICA INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA

### XVIII SIMPOSIO DE SOLDADURA Y MATERIALES

#### 3. Resultados y discusión

En la muestra envejecida en servicio se observó una microestructura ferrito-perlítica. La ferrita presentó precipitación intergranular e intragranular de forma regular y tamaño homogéneo (aproximadamente entre 50 y 100 nm). Una representación de esta microestructura se puede apreciar en la figura 1. Estos tipos de precipitados también fueron observados en una tubería de acero 2¼Cr1Mo expuesta al servicio por un largo período (Norris y Parker, 1996) y en una tubería de acero 2¼Cr1Mo nueva (Yang y col., 1993).

Se destaca que, los autores antes mencionados coincidieron al identificar los precipitados intragranulares como una fase intermediaria, básicamente del tipo  $M_2C$ , que en condiciones satisfactorias se transforma en la fase estable  $M_6C$ . En correspondencia con los resultados encontrados en la literatura y de acuerdo con el análisis de Difracción de Electrones y el microanálisis de las partículas intragranulares presentes en las réplicas del material envejecido en servicio (Figura 2), éstas son precipitados del tipo  $M_2C$  con alto contenido de Mo.

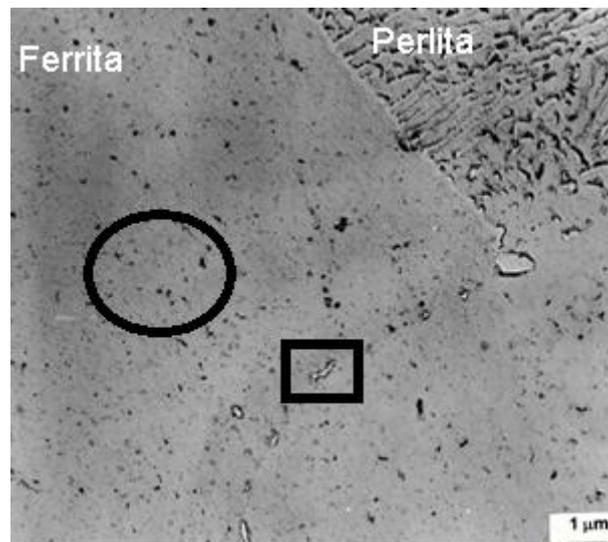


Figura 1. Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión tomada de la réplica, mostrando la ferrita, la perlita y la precipitación (intergranular dentro del cuadrado y transgranular dentro del círculo).

Las partículas intergranulares groseras generalmente son asociadas con precipitados más estables como por ejemplo  $M_6C$  o  $M_{23}C_6$  (Woodhead y Quarell, 1965). Esta diferencia de

## XI CONFERENCIA CIENTÍFICA INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA

### XVIII SIMPOSIO DE SOLDADURA Y MATERIALES

estabilidad termodinámica entre los precipitados intragranulares e intergranulares hace que generalmente sea dada mayor atención a la precipitación intragranular, responsable por la estabilidad microestructural durante el servicio.

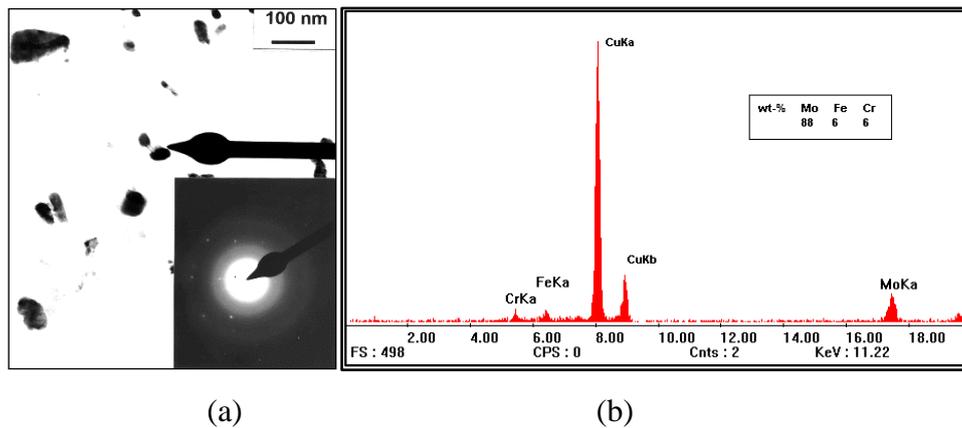
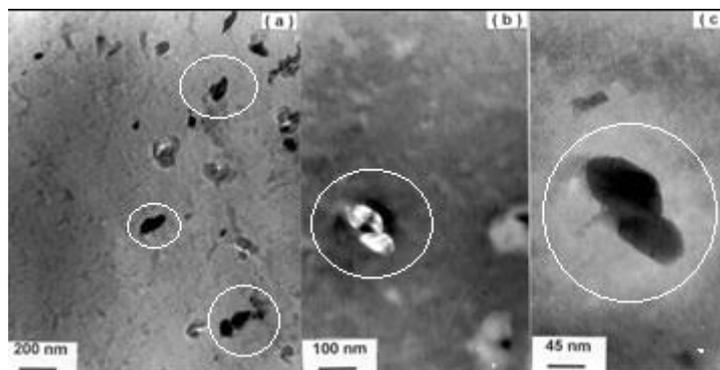


Figura 2. (a) Diagrama de difracción de electrones y (b) espectro de composición química de los precipitados intragranulares.

A pesar de no tenerse conocimiento de la microestructura inicial de la tubería analizada, el hecho de haberse observado partículas intragranulares en parejas (Figura 3) permite suponer que durante el servicio ocurrió una precipitación adicional de  $M_2C$  sobre partículas inicialmente existentes. Además, el hecho de que estas partículas presenten tamaños aproximadamente iguales, es considerado como indicativo de haber ocurrido, posteriormente, el crecimiento del tipo Ostwald (Novikov, 1994), para sistemas donde aparecen fases intermedias, como se supone en el presente caso.





## XI CONFERENCIA CIENTÍFICA INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA

### XVIII SIMPOSIO DE SOLDADURA Y MATERIALES

Figura 3. Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión tomada de la réplica con diferentes aumentos (a/c – campo claro y b – campo oscuro), mostrando partículas intragranulares en parejas (dentro de los círculos).

En hipótesis, lo anteriormente explicado significa que a la temperatura de servicio la ferrita habría alcanzado, con relación al  $M_2C$ , una composición próxima a la de equilibrio, después de un proceso de nucleación y crecimiento de  $M_2C$ , seguido del crecimiento competitivo. Este resultado puede ser interpretado como una característica del envejecimiento escalonado, con una primera etapa a una temperatura alta y tiempo corto (durante la fabricación) y una segunda etapa a una temperatura menor y tiempo prolongado (durante el servicio).

En el sistema Ni-Cr-Al-Ti el envejecimiento escalonado - de mayor temperatura (850 oC) para menor (750 oC) - se caracteriza por la nucleación y crecimiento en la primera etapa y apenas el crecimiento de las partículas en la segunda (Novikov, 1994). Sin embargo, en el sistema Fe-Cr-Mo-C ocurre la precipitación adicional en la segunda etapa, lo que soporta la suposición de la precipitación adicional en servicio de la tubería analizada (Klueh, 1978). Si se considera la existencia previa de precipitados, entonces, desde el punto de vista termodinámico, la precipitación adicional durante el servicio sería más probable en la superficie matriz-precipitado, o sea, en las partículas ya existentes.

La fase  $M_2C$  durante la nucleación y crecimiento adopta una forma alargada con relación de orientación del tipo  $(001)M_2C // (110)Fe_\alpha$  (Bhadeshia y Honeykombe, 2017; Tanino y col., 1967), esta forma característica se debe al hecho de que apenas en la dirección  $(110)M_2C // (001)Fe_\alpha$  se alcanza un valor mínimo del "misfit" (4-5 %) con relación a otras direcciones ("misfit" de aproximadamente 20 %), haciendo que el crecimiento de la fase  $M_2C$  sea preferencial, dando lugar a partículas alargadas en esta dirección (Tanino y col., 1967). De acuerdo con este punto de vista, las partículas de  $M_2C$  con forma regular y tamaños homogéneos (como se observó en el material envejecido en servicio), serían resultado del fenómeno de crecimiento competitivo y no de la precipitación, lo que permite confirmar la hipótesis anteriormente planteada.



## XI CONFERENCIA CIENTÍFICA INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA

### XVIII SIMPOSIO DE SOLDADURA Y MATERIALES

Este resultado está de acuerdo con el de otros autores (Cane y col., 1987), quienes concluyeron que el daño fundamental durante el servicio de los componentes de acero 1Cr $\frac{1}{2}$ Mo en las calderas de vapor se debe a la pérdida de soluto por la matriz y al crecimiento competitivo. Ha sido propuesto que este criterio puede ser extendido a toda la familia de aceros de baja aleación al CrMo (Chaudhuri, 1993). (Los gráficos, tablas e ilustraciones deben ser mencionados en el cuerpo del texto. Se debe colocar un pie de gráficos, tablas e ilustraciones para cada uno y mencionar la fuente de la que proceden. Si los gráficos, tablas e ilustraciones son elaboradas por los autores se pondrá de fuente: elaboración propia).

#### 4. Conclusiones

En el acero SA335 Grado P11, luego de más de 20 años en servicio a 480 oC, se observó una microestructura ferrito-perlítica con precipitación grosera intergranular y fina precipitación intragranular en la ferrita. La aplicación de la réplica de extracción combinada con la Microscopía Electrónica de Transmisión permitió identificar los precipitados intragranulares como del tipo M $_2$ C, con una composición metálica de 88% de Mo, 6% de Fe y 6% de Cr; así como la ocurrencia del fenómeno del crecimiento competitivo de los mismos por efecto del tiempo y la temperatura de servicio.

En este sentido, como se ha demostrado, el empleo de la réplica metalográfica juega un papel importantísimo en la obtención de los resultados mostrados, y resulta fácil comprender cómo, también, es de gran importancia en la obtención "in situ" de resultados de este tipo para un análisis de campo durante la inspección de tuberías de vapor, asociada con el proceso de mantenimiento de generadores de vapor.

#### 5. Referencias bibliográficas

ASTM A335/A335M-23, Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service, ASTM International, 2023. p-8. [www.astm.org](http://www.astm.org)

ASTM E1351-01, Standard practice for production and evaluation of field metallographic replicas, ASTM International, 2020, p-6. [www.astm.org](http://www.astm.org)



## XI CONFERENCIA CIENTÍFICA INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA

### XVIII SIMPOSIO DE SOLDADURA Y MATERIALES

ASTM E3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International, 2017, p-8. [www.astm.org](http://www.astm.org)

ASTM E407-07, Standard Practice for microetching metals and alloys, ASTM International, 2016, p-12. [www.astm.org](http://www.astm.org)

ASTM ES 12-87, Emergency Standard ES 12-87, Production and Evaluation of Field Metallographic Replicas ASTM International, 1987, p-6. [www.astm.org](http://www.astm.org)

Bhadeshia, H. & Honeycombe, R., Steels: Microstructure and properties, 4th edition, 2017, p-490 p. ISBN: 978-0-08-100270-4

Cane, B., Askins, M. & Shamma, M., Report on phase 1, task 1 – Examination of CEGB header samples – Estimating the remanent life of boiler pressure parts, EPRI Contract: 2253-1, 1987. <https://www.epri.com/research/programs/056606/results>

Chaudhuri, S., Roy, N., & Ghosh, R., Modeling high temperature creep of CrMo steel. Acta Metallurgica, v. 41, n. 1, p. 273-278, 1993. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(93\)90358-Y](https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90358-Y)

Klueh, L., Interaction solid solution hardening in 2.25Cr1Mo steel, Materials Science and Engineering, v. 35, p. 239-253, 1978. ISSN: 0921-5093

Monika, R., Fredrik, G. & Peter, H., Revisiting the applications of the extraction replica sample preparation technique for analysis of precipitates in engineering alloys, Materials Characterization, v. 189, Jul., 2022, pp. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111978>

Neubauer, B., Remaining-life for high temperature materials under creep load by replicas, Nuclear technology, v. 66 (8), 1984. <http://www.tandfonline.com/loi/unct20>

Norris, D. & Parker, J., The effect of microstructure on fracture mechanism of 2,25Cr1Mo low alloy steel. Part B: The influence of carbides. Journal of Pressure Vessels and Piping, v. 67, n. 11, p. 329 -337, 1996. [https://doi.org/10.1016/0308-0161\(95\)00057-7](https://doi.org/10.1016/0308-0161(95)00057-7)

Novikov, I., Teoria dos Tratamentos dos Metais, Rio de Janeiro, Editora: UFRJ, 1994, p. 550. <https://doceru.com/doc/scxn5se>

Pivdiablyk, I., Zhu, D., Kok, L., Shandro, R. & Lefebvre, F., Residual creep life assessment of high-temperature components in power industry, Sensors, 23, 2163, 2023. <https://doi.org/10.3390/s23042163>

Smith, E. & Nutting, J. Direct carbon replicas from metal surfaces. British Journal of Applied Physic. 7, 1956, p. 214-217. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/7/6/304>



## XI CONFERENCIA CIENTÍFICA INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA

### XVIII SIMPOSIO DE SOLDADURA Y MATERIALES

Strauss, B., Use replication to evaluate high temperature creep, *Hydrocarbon Processing*, v. 68 (10), 1989, p. 77-88. [www.hydrocarbonprocessing.com](http://www.hydrocarbonprocessing.com)

Tanino, M., Nishida, T. & Aoki, K., Orientation relationship and coherency between Mo<sub>2</sub>C and the ferritic matrix, *Journal of the Iron and Steel Institute*, August, p. 874-875, 1967. ISSN: 0021-1567.

Weber, L., Johannes, W., Frank, M., & Kraus, T., Precipitate number density determination in microalloyed steels by complementary atom probe tomography and matrix dissolution, *Journal of Materials Science*, V.57, 2022, p. 12585–12599. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07398-z>

Woodhead, J. & Quarell, A. Role of carbides in low alloy creep resisting steels, *Journal of The Iron and Steel Institute*, June, p. 605-620, 1965. ISSN: 0021-1567.

Yang, R., Huan, C., Yang, C. & Horng, J., Microstructural examination of 2.25Cr1Mo steel pipes after extended service, *Materials Characterization*, v. 30 (2), p. 75-88, 1993. [https://doi.org/10.1016/1044-5803\(93\)90011-j](https://doi.org/10.1016/1044-5803(93)90011-j)