

MODIFICACIONES EN LA MICROESTRUCTURA DEL ACERO 1.25CR-1MO-0.25V PROVOCADAS POR LA CARBURIZACION

CHANGES IN THE MICROSTRUCTURE OF STEEL 1.25CR-1MO-0.25V CAUSED BY CARBURIZATION

Cesar A Lanz^a y Matías H Sosa Lisarrague^b

^a*Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avda. L.N. Alem 1253, B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina, clanz@uns.edu.ar, <http://www.uns.edu.ar>*

^b*Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avda. L.N. Alem 1253, B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina, matias.sosa@uns.edu.ar, <http://www.uns.edu.ar>*

Palabras clave: Carburización, fragilización, esferoidización de carburos, acero 1.25Cr-1Mo-0.25V, software YAeHMOP.

Resumen. En este trabajo se ha emprendido el estudio de los cambios a nivel de la microestructura en el material de la carcasa de una turbina de vapor empleada para la generación de energía eléctrica luego de 4000 horas de servicio a 600°C y 168 MPa. En primer lugar se analizó la microestructura del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V en estado virgen y en segundo lugar luego de haber estado en servicio en esas condiciones. Este servicio provoca la modificación de los carburos de tipo M_3C , M_6C y $M_{23}C_6$ (M representa una mezcla de átomos metálicos). En los aceros esta esferoidización de los carburos, debilita la estructura cristalina y se facilita de esa manera el movimiento de las dislocaciones, debilitando el anclaje intragranular. Se ha empleado el programa YAeHMOP de simulación computacional para un estudio comparativo de la microestructura del material, antes y después de la formación de los enlaces Fe-C. Se demostró que los enlaces metálicos vecinos al carbono son afectados luego de la localización del átomo de carbono. Se concluye que la anisotropía espacial resultante del enlace con los átomos de Fe vecinos es el factor clave que determina la fragilización relativa o el comportamiento de cohesión por parte del C.

Keywords: Carburization, embrittlement, spheroidization of carbides, 1.25Cr-1Mo-0.25V steel, YAeHMOP software.

Abstract. In this work, the study of the changes at the microstructure level in the material of the casing of a steam turbine used for the generation of electrical energy after 4000 hours of service at 600°C and 168 MPa has been undertaken. In the first place, the microstructure of the 1.25Cr-1Mo-0.25V steel was analyzed in its virgin state and it is second after having been in service in those conditions. This service causes the modification of the carbides of type M_3C , M_6C and $M_{23}C_6$ (M represents a mixture of metallic atoms). In steels, this spheroidization of carbides weakens the crystalline structure and thus facilitates the movement of dislocations, weakening the intragranular anchorage. The computational simulation program YAeHMOP has been used for a comparative study of the microstructure of the material, before and after the formation of the Fe-C bonds. It was shown that the metallic bonds neighboring carbon are affected after the location of the carbon atom. It is concluded that the spatial anisotropy resulting from bonding with neighboring Fe atoms is the key factor determining the relative embrittlement or cohesive behavior of C.

INTRODUCCIÓN

Los equipos industriales fabricados con aceros ferríticos o perlíticos, frecuentemente se degradan al ser expuestos a ambientes gaseosos complejos que contienen elementos reactivos, tales como CO, CO₂ o CH₄. Tales equipos pueden sufrir casos severos de carburización entre otros tipos de inconvenientes..

La severidad de la carburización esta gobernada por las concentraciones de carbono y de oxígeno presente en el medio gaseoso, la temperatura del proceso y la composición del acero. En primer lugar el carbono se deposita en el material y luego difunde al interior de la microestructura , donde puede permanecer en solución, o bien formar carburos. El hecho que se formen carburos, los cuales que poseen un parámetro de red (a) diferente al de la matriz, inducen esfuerzos que deforman la estructura y que afectan a las fronteras de grano. Finalmente los carburos se desprenden de la matriz, disminuyendo de esa manera el espesor del componente (adelgazamiento), hasta que este material presenta falla debido a que la magnitud del esquema de cargas presents, exceden su resistencia mecánica.

Los aceros ferríticos operlíticos ,antes de someterlos al servicio, tienen una estructura de tipo Fe BCC (o ferrita) con perlita (o bainita), compuesta de laminas y carburos de Fe (Fe₃C) o cementita, ver [Parker \(1996\)](#). Al someterlos al servicio, la microestructura de estos aceros sufren transformaciones. Los carburos cambian su forma desde la forma de laminas (perlita) a la forma esférica (esferoidización) , afectandose de esa manera las propiedades mecánicas. La esferoidización de los carburos es un proceso prejudicial para los aceros, ya que se debilita la estructura cristalina y se ve facilitado el movimiento de las dislocaciones, reduciendo de esa manera el anclaje intragranular, ver [Woodhead et al. \(1965\)](#). Se sabe que varios autores han descripto a esos carburos e indicando que son del tipo M₃C, M₆C y M₂₃C₆, donde M representa una mezcla de átomos metálicos.

Joarder y sus colaboradores estudiaron el acero 1%Cr 1%Mo 0.25%V, que fue sometido al servicio y demostraron que la esferoidización de los carburos tiene un efecto prejudicial para la resistencia y la ductilidad del mismo, ver [Joarder et al. \(1991\)](#).

En este trabajo, se ha estudiado la transformación de los carburos en el acero 1.25%Cr 1%Mo 0.25%V. Las muestras de este acero fueron tomadas de tubos de acometida a la carcasa de turbina de vapor, instalada y en servicio en una planta de generación de energía eléctrica, luego de estar sometida durante 4000 horas a una temperatura de 600 °C y a una presión de 168 MPa. Se analizaron los cambios en la microestructura, utilizando microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y también espectroscopia de energía de dispersión de rayos X (EDAX). En simultáneamente se realizó un estudio teórico, complementario, donde se consideraron los cambios sufridos en la estructura electrónica luego de la formación de los carburos. También se analizaron los cambios en los enlaces químicos con el objeto de hallar indicios que aporten a la explicación de las fallas en servicio.

1 ESTUDIO EXPERIMENTAL

El material estudiado en este trabajo es el acero ferrítico 1.25Cr 1Mo 0.25V que responde a la especificación 15 X1MI Φ. En la [Tabla 1](#) se muestra la composición química de este acero. Con el propósito de analizar los cambios en la estructura, se han comparado dos muestras del acero, una, correspondiente al material virgen y otra muestra del material que ha estado en servicio. Las muestras estudiadas se prepararon según la norma ASTM 3, ver [Mc Call et al. \(1974\)](#), [Metals Handbook \(1985\)](#), [Vander Voort \(1984\)](#), [Bell et al. \(1976\)](#), [Petzow \(1978\)](#). Se aplicaron técnicas para la preparación metalográfica, tales como desbaste, pulido mecánico y seguido por el ataque con Nital al 2%. Las dos muestras en estudio fueron observadas mediante microscopía óptica , ver [Louthan, \(1985\)](#) and [Beeston \(1972\)](#).

C	Cr	Mo	V	Mn	Si	Fe
0.14	1.2	0.95	0.24	-----	-----	Balance ¹
0.1-	1.1-	0.9-	0.2-	0.4-	0.17-	Balance ²
0.16	1.4	1.1	0.35	0.7	0.37	

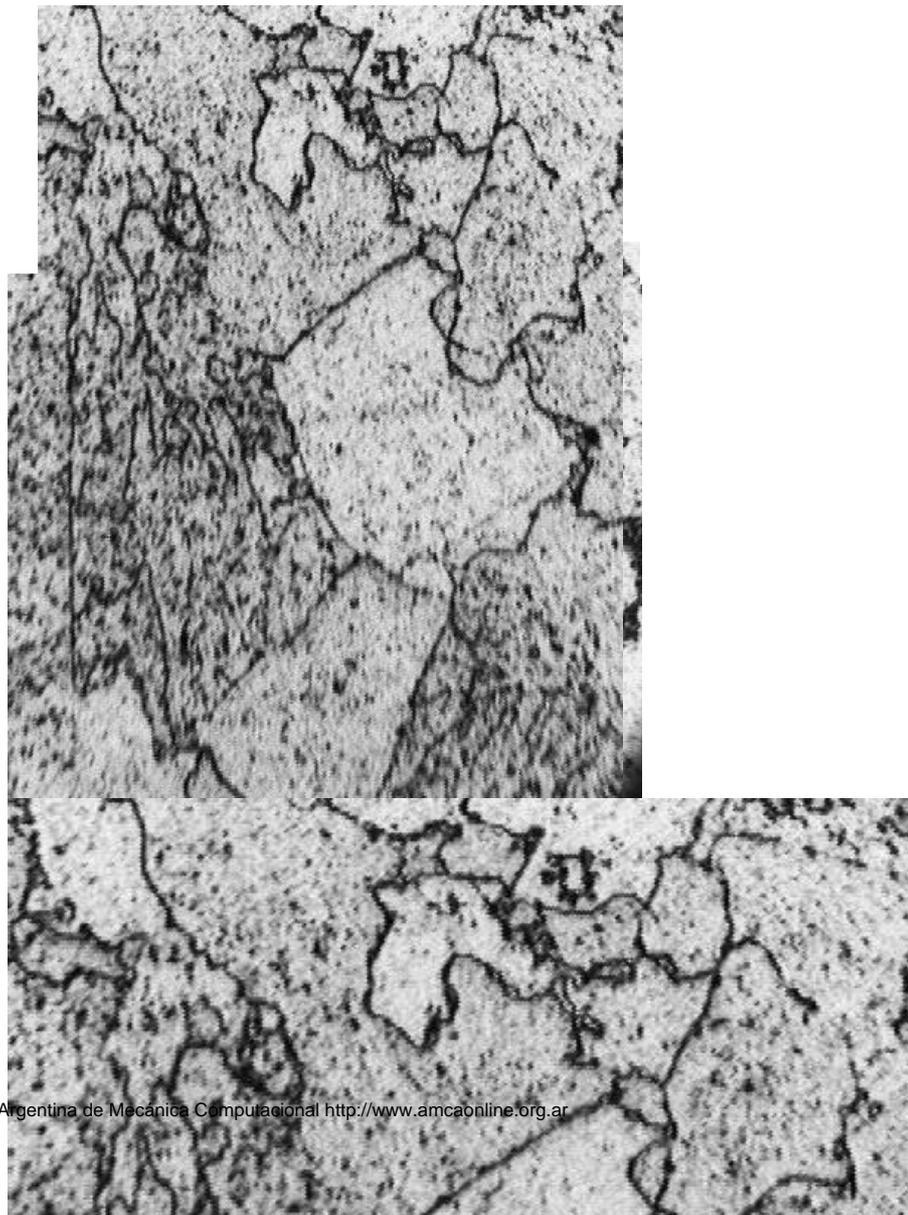
¹Análisis spectromax para el espécimen utilizado

²De acuerdo a la norma MRTU 14-4-21-67.

Tabla 1. Composición química del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V (% en peso).

En el acero expuesto al servicio, se observó una fina precipitación de carburos, tanto en el interior como en el borde de grano, ver Figura 1 (b). El examen metalográfico se obtuvo mediante el uso de un microscopio óptico marca LEICA, con analizador de imágenes QWIN. Se observó que la microestructura del acero virgen, estaba formada por granos equiaxiales de ferrita con colonias de vainitas, ver Figura 1 (a).

(a)

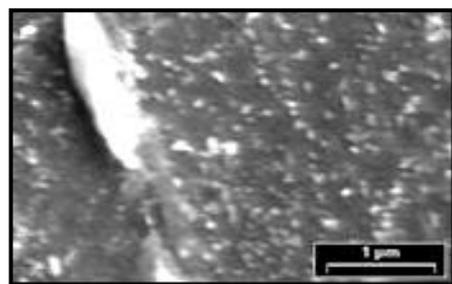
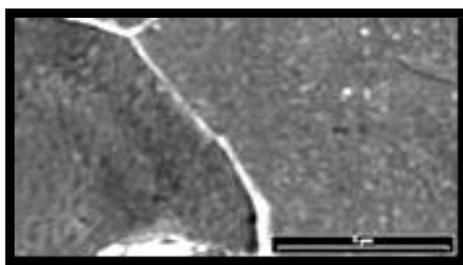


En el acero expuesto al servicio, se observó una fina precipitación de carburos, tanto en el interior como en el borde de grano (ver Figura 1 (b)). Observamos que la bainita forma la fase dispersa (Ver Figura 1). Los granos de ferrita tienen una longitud de 140 μm . Los carburos tienen entre 7-10 μm de radio promedio, un perímetro de 44-65 μm y una superficie comprendidas entre 150-350 μm^2 . Observamos de esta manera la esferiodización de los carburos. Para las aleaciones (aceros) 600 y 690, en solución cáustica, se han reportados carburos intergranulares con una longitud de 0.28-0.57 μm , carburos intergranulares con espesores entre 0.15-0.29 μm y una cobertura de carburo intergranular del borde de grano de entre 28-96 % ,ver Pyo et al. (2001). Las muestras en estudio fueron también analizadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), ver ASTM Standards (1984), Russ (1970), Lee (1984), Harle (1972). Mc Gannon, (1971), utilizando un microscopio JEOL JSM-35CF. Dicho equipo opera con niveles de voltajes de entre 1.000 Volts y 50.000 Volts, la corriente de electrones incidentes a la muestra con valores superiores a los 10^{-7} Amper, con lo que puede obtenerse una magnificación máxima de la muestra de 180000X.

Del análisis por microscopía electrónica de barrido SEM se observó que el material virgen presentaba granos de ferrita (zonas blancas) mezclados con una pequeña porción de colonias de bainita (zona oscura), ver Figura 2 (a).

Posteriormente a la exposición al servicio, el material presentó carburos que han coalescido, y que han precipitado tanto en el límite como en el interior del grano, ver la Figura. 2 (b). Se detectaron colonias de bainita, se observó la presencia de grupos de carburos y una fina dispersión de carburos en la matriz.

(a)



(b)

Figura 2. Micrografías SEM (a) acero virgen,(b) acero en servicio a 600 °C y 168 MPa durante 4000 h.

Se logró observar, además, que las dos microestructuras, la del material virgen y la del

material en servicio, son muy diferentes, lo cual es predecible, después de tan prolongado periodo de envejecimiento a esas condiciones de temperatura y presión.

Mediante la técnica EDAX se determinó la composición de las muestras utilizadas en este trabajo. Se observaron que elementos tales como el carbono, cromo y molibdeno están en una proporción más elevada en los carburos que en la matriz, y que el vanadio está presente solamente en la composición de los carburos. En Tabla 2 se muestra la composición química obtenida por espectrometría EDAX, de la matriz y de los carburos del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V, después del servicio durante 4000 horas a 600 °C y 168 MPa.

En la literatura consultada se encontraron trabajos de investigación sobre la formación de carburos en aceros de aplicación industrial, en relación a nuestro trabajo consideramos relevante citar lo que siguen a continuación. En el acero 2.25Cr-1Mo, los carburos son abundantes y tienen una estructura ortorrómbica de cementita (Fe_3C). El cromo es soluble en el M_3C , mientras que el manganeso y el molibdeno son solubles en menor proporción, ver [Parker \(1996\)](#), [Peddle et al. \(2001\)](#).

	Composición	
	acero (% en peso)	carburo (% en peso)
C	1.0	2.9
Mo	4.0	10.1
Cr	1.5	7.3
V	0.0	0.9
Fe	93.5	78.8

Tabla 2. Composición química de los carburos en comparación con la composición de la matriz del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V luego de servicio (4000 h a 600 °C y 168 MPa), obtenida por espectrometría EDAX.

Las micrografías electrónicas de transmisión (TEM) sobre probetas revenidas entre 100 h - 200 h, a diversas temperaturas, para los aceros 2.25Cr 1 Mo y 3Cr 1.5Mo, muestran precipitados en forma de agujas dentro de las bandas de martensita, ver [Fujita et al. \(2002\)](#).

Es posible encontrar precipitados esféricos, en pequeños bloques en los bordes de grano. El M_3C se puede encontrarse durante la primera etapa del templado, con forma de discos o barras, tanto en el interior como en los bordes de grano. Los carburos del tipo M_2C son fácilmente identificables debido a su forma del tipo aguja (acicular).

Toh predijo mediante cálculos de equilibrio, la formación de carburos del tipo M_3C en la superficie de la aleación Fe-25Cr. Reportó procesos de carburización localizados, observando carburos del tipo Fe_3C , ver [Toh et al.\(2002\)](#).

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X en el acero Fe Mo C (con más del 2.5% Mo), se estudiaron los mecanismos y la cinética de las transformaciones durante el revenido a 700°C, ver [Shtansky et al. \(1997\)](#). La secuencia de la formación de carburos observada es $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} \rightarrow (\text{Fe}_2\text{Mo C}, \text{M}_{23}\text{C}_6)$.

Ray investigó muestras del acero 25Cr 1Mo, obtenidas de tubos de la zona de sobrecalentadores y recalentadores de caldera, de una planta de generación de energía después de 17 años en servicio, generando vapor a 537 °C y 40 MPa. Se observó una estructura de ferrita-bainita, donde los carburos se encontraban en los granos de ferrita y de esta manera, se verifica una disminución en la resistencia del acero a temperaturas superiores a 600 °C, ver [Ray et al.\(2007\)](#).

2 ESTUDIO COMPUTACIONAL

Se desarrolló un estudio teórico complementario de la estructura electrónica y del enlace químico de la interacción carbono-hierro, mediante simulación computacional utilizando el programa YAeHMOP, ver Landrum et al. (2004). Se realizaron cálculos con el objeto de comparar la estructura del hierro, antes y después de la formación de los enlaces Fe-C. Con el objetivo de simular la estructura del Fe (BCC) o cubico centrado en el cuerpo, se construyó un clúster de 126 átomos de Fe distribuidos en siete planos (110), con un parámetro de red de 2.861 Å y distancia a los primeros vecinos de 2.48 Å, ver Wyckoff (1963).

Se localizó al átomo de C en el clúster Fe aislado, encontrando su posición de mínima energía (ver inserto en la Fig. 3). Pudo observarse que el átomo de C se localiza cerca de tres átomos de Fe, a distancias de 1.68 Å, 1.75 Å y 1.77 Å, respectivamente. Utilizando cálculos ab initio, Tzeli y Mauridis reportaron una distancia C-Fe de 1.581 Å, que está en acuerdo con resultados experimentales, ver Tzeli, et al.(2001). Shein y sus colaboradores, utilizando cálculos de primeros principios reportaron para compuestos del tipo M_3X ($M = Fe, Co, Ni$; $X = C$ o B), una distancia del enlace $M-X$ en el orden de 1.92–2.00 Angstrom, para los carburos así formados, ver Shein et al. (2006).

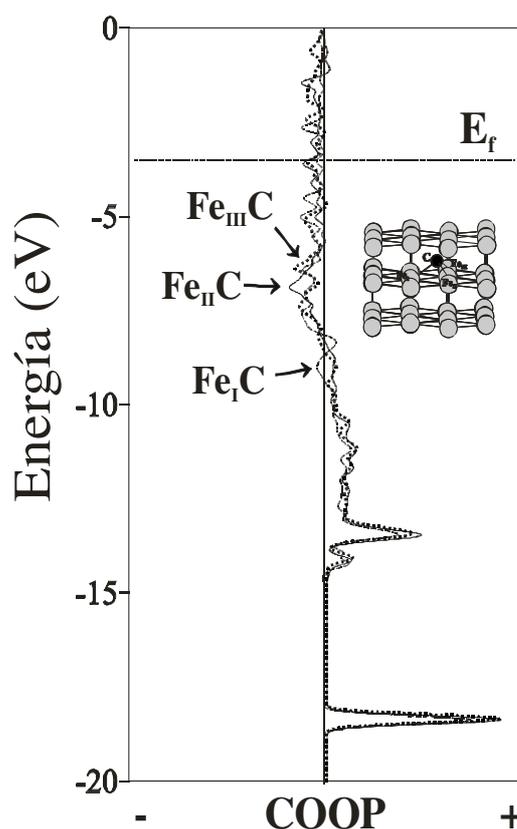


Figura 3. Curvas COOP para las interacciones Fe-C.

Vista esquemática de la absorción del C en el cluster de hierro.

Se verificó que la ocupación orbital de los átomos metálicos vecinos al carbono se modifican luego de la localización del carbono. La población del orbital Fe 4s sufre un decrecimiento de cerca del 16% cuando el carbono está presente, ver Tabla 3. La población de los orbitales Fe 3d también decrece un 11%, mientras que la de los orbitales Fe 4p se ha incrementado en un 6%. Este hecho indicó una participación mayoritaria de los orbitales Fe 4s y Fe 3d en la formación de los enlaces Fe-C. Se observó que la carga y la estructura electrónica de los átomos de Fe más distantes no son

afectadas por la presencia del carbono. Las densidades electrónicas de los átomos involucrados en las interacciones se resumen en la Tabla 3. Se verificó la creación de un enlace fuerte entre el C y el clúster de Fe, el cual se produce debido a la cercanía del nivel de valencia del C a la banda *s-d* del Fe y a la posibilidad que tienen los orbitales C *2p*, de realizar interacciones con los orbitales *d* del Fe. La anisotropía espacial resultante del enlace con los átomos de Fe vecinos es el factor clave que determina la fragilización relativa o el comportamiento de cohesión por parte del C. Para carburos del tipo Fe₃C se reportó hibridación de los estados C *2p* y Fe *3d* dentro del intervalo de energía -8 a -4 eV por debajo del nivel de Fermi, lo que ha sugerido la existencia de un enlace covalente entre el C y los átomos de Fe.

Átomo	Población del orbital			Enlace	Distancia (Å)	OP
	s	p	d			
C	1.482	4.068				
Fe	0.599	0.370	5.543 ^a			
	0.714	0.347	6.243 ^b	C-Fe _I	1.68	0.774
				C-Fe _{II}	1.75	0.751
				C-Fe _{III}	1.77	0.748
			Fe-Fe _{mn}	2.48	0.158 ^a 0.275 ^b	

^a Luego de la adsorción del C.

^b Antes de la adsorción del C.

_{mn}: Primer vecino (nearest neighbor)

Tabla 3. Población orbital para el átomo de C y sus primeros vecinos metálicos. Las distancias Fe-C y Fe-Fe, y las correspondientes poblaciones de solapamiento (OP) son indicadas.

En Figura 4 se muestra la interacción Fe-Fe, antes y después de la formación del carburo. La OP Fe-Fe_{mn} (enlace metálico vecino al C) decrece un 43 % cuando el C está presente. Este debilitamiento se produce como consecuencia de la formación del enlace Fe-C.

Las curvas COOP para la interacción Fe-C pueden observarse en Figura 3. Como puede apreciarse, las interacciones Fe-C son enlazantes. Para las tres interacciones Fe-C, correspondientes a las distancias 1.68 Å, 1.75 Å y 1.77 Å, encontrándose valores de OP Fe-C de 0.774, 0.751 y 0.748, respectivamente.

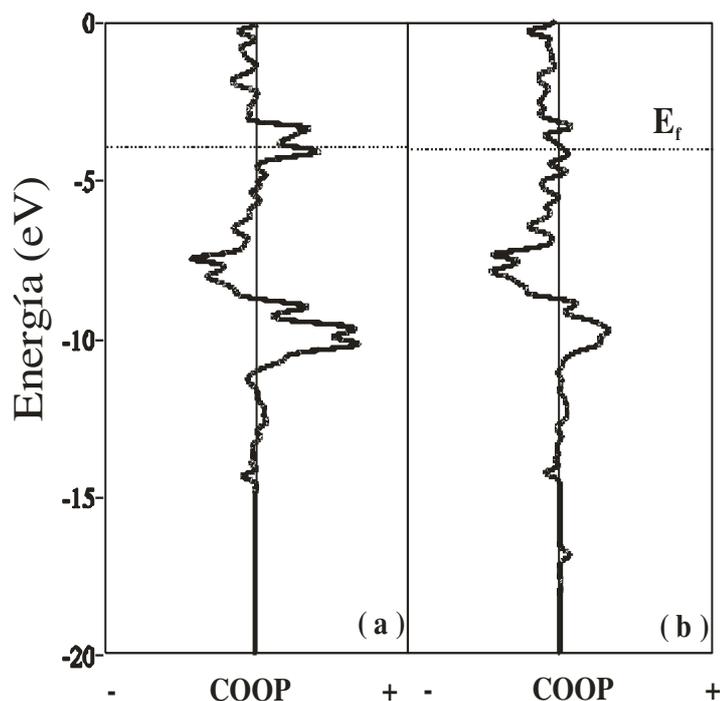


Figura 4. Curvas COOP para la interacción Fe-Fe (a) antes y (b) después, de la absorción del C.

3 CONCLUSIONES

Se analizaron los cambios producidos en la estructura luego de un proceso de carburización. Se compararon dos muestras del acero 1.25%Cr 1%Mo 0.25%V, el material virgen y el mismo material obtenido de la acometida tubular de carcasa de una turbina de vapor, emplazada en una planta de generación de energía eléctrica, luego de 4000 horas de servicio a 600 °C y 168 MPa.

Se observó en el material en servicio, un fino precipitado de carburos, tanto en el interior como en los bordes de grano de la ferrita. Se determinaron los radios, perímetros y áreas de los carburos presentes. Se detectó el fenómeno de la esferoidización de los carburos.

Se logró observar que los elementos C, Cr y Mo están presentes en una proporción mayor en los carburos, mientras que el V está presente solo en la composición de los carburos.

Los cálculos teóricos realizados nos ayudaron a interpretar los cambios en la estructura electrónica y el enlace químico. Se concluyó que los enlaces metálicos vecinos al carbono son afectados luego de la localización de la impureza.

Observamos además una participación mayoritaria de los orbitales Fe 4s y Fe 3d en el enlace Fe-C.

El enlace Fe-Fe se debilitó en un 43 % cuando el carbono está presente. Este debilitamiento podría estar relacionado con el proceso de fragilización reportado en aceros luego de producido el fenómeno de carburización.

REFERENCIAS

ASTM Standards, Annual Book, Metallography Nondestructive Testing, Vol 03.03, Philadelphia, 1984.

Beeston, B, Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques, North Holland

Bell, F, Sonon, D.E, Improve Metallographic Etching, Vol 9, 1976.

Fujita, N and Bhadeshia K.D, *ISIJ International*, 42, 760, 2002.

- Harle, J.W, The Use of the Scanning Electron Microscope, Pergamon Press, 1972.
- Joarder, A, Sarma, D.S, Cheruvu, N.S, *Metallurgical Transactions A*,22, 1811, 1991.
- Landrum,G, Glassey,W,Yet Another Extended Huckel Molecular Orbital Package (YAeHMOP,) Cornell University, Ithaca, NY,2004.
- Lee,R.L, and Kelly,J.F , *Pract. Metallography*. 21, 27, 1984.
- Louthan,M, *Optical Metallography*, Departament of Materials, Univ. of Virginia
- Mc Call, J, Mueller, M, *Metallographic Specimen Preparation*, Plenum Press, 1974.
- Mc Gannon, H, *The Making and Treating of Steel*, ASTM, 9 Ed. United Steel, 1220, 1971.
- Metals Handbook, *Metallography and Microstructures*, Vol 9, ASM, 1985.
- Parker, J.D, *Proceeding of Ninth International Symposium*,22, 1996.
- Peddle,B.E and Pickles,C.A, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40, 105,2001.
- Petzow,G, *Metallographic Etching*, Amer. Soc. Met., ASM,1978.
- Polytechnics Institute, 1985.Publishing Co, 1972.
- Pyo,K.H .Kyu,P.J,Soo, L.Y and Joung S.K, *16th, International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology*, Transactions SMiRT 16, paper 1095, 2001.
- Ray, A.K,Tiwari,Y,Roy,K Chaudhuri,S, Bose, S,Ghosh,R, and Whittenberger,J, *Mater. Sci. Eng. A*, 454-455, 679, 2007.
- Russ,J.C, *Uses of the Electron Microscope in the Materials Science*, ASTM, STP 480, Philadelphia, 214,1970.
- Shein,I, Medvedeva,N and Ivanovskii, A, *Physica B*, 371, 126,2006.
- Shtansky,D.V and Inden, G, *Acta Materialia* 45, 2861,1997.
- Toh, C, Munroe,P and Young,D, *Oxid. Met.*, 58,1,2002.
- Tzeli,D and Mavridis,A, *J. Chem. Phys.*, 116, 4901,2001.
- Van der Voort, *Metallography: Principles and Practice*, Mc Graw-Hill, 1984.
- Woodhead, J.H, and Quarrell, A.G, *J. of the Iron and Steel Institute*, 203, 605, 1965.
- Wyckoff,R, *Crystal Structures*, NY.Interscience, New York,2nd edition,1963.