

Aplicación de Thermo-Calc en las transformaciones de fase de un acero 2.25Cr-1Mo durante su tratamiento térmico y exposición isotérmica

Application of Thermo-Calc to the phase transformations of 2.25Cr-1Mo steel during heat treatment and thermal exposure

V.M. López-Hirata ^{a,*}, E. A. Hernández-Morales , M.L. Saucedo-Muñoz ^a, J.D. Villegas-Cárdenas ^a, A.D. Sigala-García ^a

^a ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, 07300, Zacatenco, CDMX, México

Resumen

En este trabajo se analizó las transformaciones de fases que ocurren en un acero 2.25Cr-1Mo durante su tratamiento térmico y vida en operación a 550 °C. Este acero se utiliza ampliamente para la fabricación de componentes industriales de plantas termoeléctricas y petroquímicas. El software Thermo-Calc permitió predecir las fases, ferrita y carburos $M_{23}C_6$ y M_6C , y microconstituyentes, ferrita y bainita, formados durante el tratamiento de normalizado y revenido. Los resultados calculados por Thermo-Calc, diagrama TTT concuerdan con los encontrados experimentalmente en el acero normalizado y revenido. Por otra parte, el módulo TC-Prisma se empleó para seguir la cinética de los carburos M_6C y $M_{23}C_6$ a 550 °C por tiempos de hasta de 1000 h. Los resultados calculados permitieron establecer la secuencia de precipitación y cinética de engrosamiento, los cuales concuerdan con lo observado experimentalmente en el acero envejecido. También se muestra el efecto de los cambios microestructurales sobre las propiedades mecánicas.

Palabras Clave: Acero 2.25Cr-1Mo, Transformaciones de fases, Tratamiento térmico, Exposición isotérmica, Propiedades mecánicas.

Abstract

This work analyzed the phase transformations that occur in the 2.25Cr-1Mo steel during their heat treatment and operation at 550 °C. This steel is widely applied to the manufacture of industrial components for petrochemical and power plants. The Thermo-Cal software enabled us to predict the formation of the following phases: ferrite and $M_{23}C_6$ and M_6C carbides, and the following microconstituents: ferrite and bainite during the normalizing and tempering treatments. The Thermo-Calc calculated results. TTT diagram agrees well with the experimental results of the as-received steel. On the other hand, the TC-Prisma module was used to follow the growth kinetics of M_6C and $M_{23}C_6$ carbides at 550 °C for times up to 1000 h. The calculated results permitted to establish the precipitation sequence and coarsening kinetics, which agree with the experimental results. Likewise, the effect of microstructure changes on the mechanical properties is also presented.

Keywords: 2.25Cr-1Mo steel, Phase transformations, Heat treatment, Thermal exposition, Mechanical properties.

1. Introducción

Los aceros ferríticos Cr-Mo son materiales importantes ampliamente utilizados en las industrias de generación de energía y petroquímica. Además, con este tipo de aceros se fabrican diferentes componentes industriales (Igwemezie et al., 2016), Dimitriu et al., 2007), (Liu et al., 2017), tales aplicaciones incluyen calderas, calentadores, intercambiadores de calor, recipientes a presión, hidrocraqueadores, etc.

Ejemplos de aceros al Cr-Mo están aleados con 0.5% Mo, 1% Cr-0.5% Mo, 2.25% Cr-1% Mo, 5% Cr-1% Mo, 9% Cr-1% Mo y 12% Cr-1% Mo. En general, los contenidos más altos de Cr y Mo para estos aceros, las mejores propiedades mecánicas. La adición de elementos de aleación, como V, W, Ni, Ti, Nb, B y/o N también produce mejores grados de acero (Badeshia, 2001). Por ejemplo, estos aceros deben tener una alta resistencia a la fluencia a temperaturas de hasta 700 °C, alta tenacidad, resistencia a la fragilización, resistencia a la

*Autor para la correspondencia: vmlopezh@ipn.mx

Correo electrónico: vmlopezh@ipn.mx (Victor Manuel López-Hirata), msaucedom@ipn.mx (Maribel Leticia Saucedo-Muñoz), jdvc@yahoo.com.mx (José David Villegas-Cárdenas), dsigalag1100@alumno.ipn.mx, erikaa.abigail@gmail.com (Erika Abigail Morales-Hernández).

oxidación por vapor y corrosión, así como una mejor soldabilidad (Badeshia, 2001), (Viswanathan, 1993), (Abe, 2008). Las buenas propiedades mecánicas de estos aceros se atribuyen principalmente a dos mecanismos de refuerzo: la solución sólida de carbono y elemento de aleación en la matriz de ferrita y la precipitación de diferentes carburos estables ricos en Cr o ricos en Mo en matrices ferríticas, bainíticas y/o martensíticas. (Abe, 2008), (Davis, 1997). El tratamiento térmico habitual de estos aceros es la combinación de normalización y revenido. Esto promueve una microestructura, que permanece estable a la temperatura de servicio. La precipitación impide el movimiento de los límites de grano y evita el deslizamiento en los planos de deslizamiento para producir la resistencia a la fluencia deseada de estos aceros. Por tanto, la fracción de volumen, la distribución y la morfología de los precipitados son muy importantes para obtener buenas propiedades mecánicas tras el tratamiento térmico del acero. La secuencia de precipitación depende de los elementos y el contenido de la aleación, así como del tratamiento térmico. Se ha informado que varios precipitados, por ejemplo, M_3C , M_6C , M_2C , $M_{23}C_6$, M_7C_3 , fases de Laves, σ (Liu et al., 2017) están presentes en los aceros al Cr-Mo. La M representa un elemento metálico, como Fe, Cr, Mo, etc. El acero 2.25Cr-1Mo se suele utilizar a temperaturas superiores a 475 ° C durante tiempos muy prolongados y, por tanto, el deterioro de las propiedades mecánicas, como la tenacidad y la resistencia a la fluencia, se asocia a la larga exposición al calentamiento, que origina cambios microestructurales como la segregación de los límites del grano y el engrosamiento de los precipitados (Masuyama, 2001). Además, la operación de estos componentes puede interrumpirse debido a fallas o al servicio de mantenimiento, que requiere enfriamiento y calentamiento de esos componentes varias veces durante su vida útil. Por tanto, es importante analizar los cambios microestructurales no solo durante el calentamiento isotérmico, sino también durante los ciclos de calentamiento. Se ha demostrado (Davis, 1997) que el calentamiento cíclico de los aceros provoca el deterioro de las propiedades mecánicas. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es el análisis experimental y numérico por Thermo-Calc de las transformaciones de fase en un acero 2.25Cr-1Mo durante su tratamiento térmico y exposición a 550 °C.

2. Metodología Experimental

El acero 2.25Cr-1Mo es un acero ferrítico bajo en carbono, y su composición química se muestra en la Tabla 1. La placa de acero tiene un espesor de aproximadamente 12,7 mm. El acero tal como se recibió se austenizó a 950 ° C durante 8 min, luego se enfrió con aire, se normalizó y posteriormente se atemperó a 750 ° C durante 16 min y luego se enfrió con aire. Esta placa se seccionó para obtener probetas de aproximadamente 10 x 10 x 10 mm. Se realizó el envejecimiento isotérmico a 550 ° C por tiempos de hasta 1000 h. Ambas muestras tratadas térmicamente se prepararon metalográficamente con papel de lija y solución de alúmina, y posteriormente se grabaron con grabador Nital para ser observadas con un microscopio óptico (OM) y microscopio electrónico de barrido (MEB) con EDX microanálisis. Además, los precipitados de las muestras envejecidas se

extrajeron mediante disolución electroquímica de la matriz de ferrita con un electrolito compuesto por 2-4 vol. % de ácido nítrico en etanol usando un cátodo de grafito a temperatura ambiente y 2-5 V (c.d.). Los residuos extraídos se analizaron mediante difracción de rayos X con radiación de $Cu K\alpha$ monocromática. La dureza Vickers de las muestras envejecidas se determinó utilizando 100 gf y 12 s.

Tabla 1: Composición química del acero

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni
% peso	0.13	0.52	0.07	2.40	0.52	0.05

3. Metodología Numérica

Para la metodología numérica se utilizaron los programas comerciales Thermo-Calc y TC-Prisma con las bases de datos termodinámica y de difusión, TCFel1 y MobFe6, respectivamente. Los datos de entrada son composición química y temperatura para Thermo-Calc y adicionalmente tiempo, fase matriz, precipitado, morfología y tiempo para TC-Prisma.

4. Resultados y Discusión

4.1. Acero original

Las Figuras 1 (a y b) muestran las micrografías del microscopio óptico y del microscopio electrónico de barrido (MEB) del acero original, respectivamente. Estos precipitados se localizan en posiciones intergranulares e intragranulares. Se determinó que el tamaño de los granos equiaxiales de la ferrita era de aproximadamente 32 μm . La presencia del micronstituyente bainítico también se observa en la condición de normalizada. Estos microconstituyentes son consistentes con los reportados en la literatura para este tipo de acero (Badeshia, 2001). Asimismo, los microconstituyentes también son consistentes con la predicción del diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) durante el enfriamiento por aire de este acero, como se mostrará adelante. El difractograma de rayos X (DRX) de los residuos extraídos electrolíticamente del acero tal como se recibió se muestra en la Figura 2. Los picos principales de difracción corresponden a las siguientes fases: Cr_7C_3 (hexagonal con grupo espacial $P6_3/mc$), $Cr_{23}C_6$ (cúbico con grupo espacial $Fm\bar{3}m$) y Mo_2C (hexagonal con grupo espacial $P6_3/mmc$). Estas fases están presentes en aproximadamente 77,6, 21,3 y 1,1% en peso. %, respectivamente, según el análisis de intensidad de DRX con un software comercial. Es importante señalar que estos carburos mencionados anteriormente son carburos aleados, y se designan como M_7C_3 , $M_{23}C_6$ y M_2C , donde la M puede corresponder a Cr, Mo o Fe.

4.2. Acero envejecido

Las Figuras 3 (a y b) presentan las micrografías del MEB correspondientes al acero después de un envejecimiento isotérmico a 550 ° C durante 300 y 1000 h, respectivamente. Las micrografías indican precipitación tanto intergranular como intragranular; sin embargo, la precipitación más abundante para

el espécimen de 300 h de envejecido, mientras que el tamaño del precipitado es más grueso para el espécimen de 1000 h de envejecido.

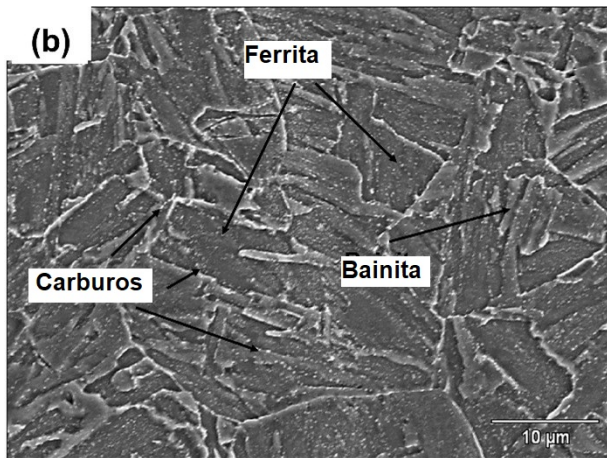
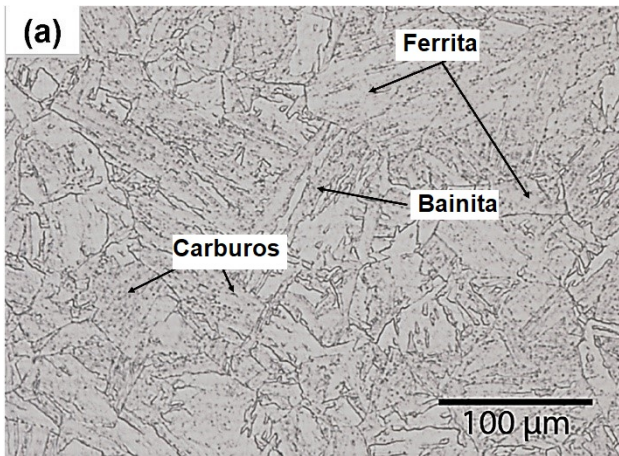


Figura 1: (a) Micrografía del microscopio óptico y (b) del microscopio electrónico de barrido para el acero original.

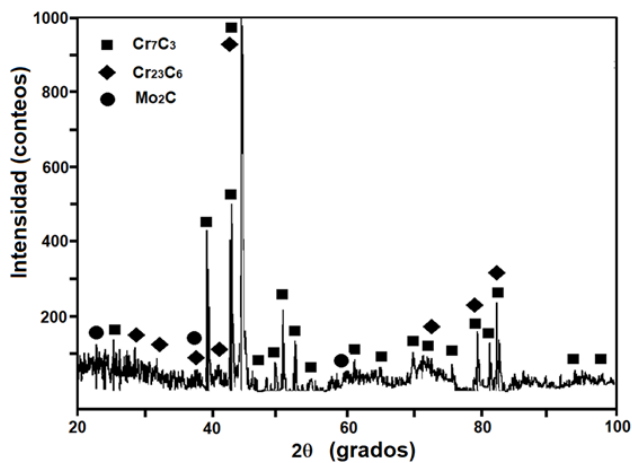


Figura 2: Patrón de difracción de rayos X para el acero original.

Es interesante notar que la fracción de volumen de los precipitados intragranulares disminuye con el tiempo de envejecimiento. Asimismo, el tamaño del precipitado, en general, se vuelve más grueso. Las observaciones del MEB muestran que la morfología predominante de los precipitados corresponde a cuboides y agujas para el mayor tiempo de envejecimiento, mientras que pequeños cuboides y agujas están presentes además

de los elipsoides gruesos para 300 h de envejecimiento. Es importante señalar que el microconstituyente bainita desaparece con el aumento del tiempo de envejecimiento. Además, el tamaño de la ferrita equiaxial aumentó ligeramente de 32 a 45 μm después del envejecimiento isotérmico durante 1000 h. El mapeo elemental por microanálisis mostró que los precipitados cuboides presentan un mayor contenido de Cr, mientras que los correspondientes a la aguja o prepuestos facetados presentan un contenido de Mo ligeramente superior. Este comportamiento puede sugerir que los precipitados cuboides son M₂₃C₆ ricos en Cr, mientras que las otras formas pueden corresponder a M₂C o M₆C ricos en Mo.

Por otra parte, la Figura 4 presenta el patrón de difracción de rayos X del acero envejecido por 1000 h, el cual indica que las fases presentes son M₂₃C₆ y M₆C.

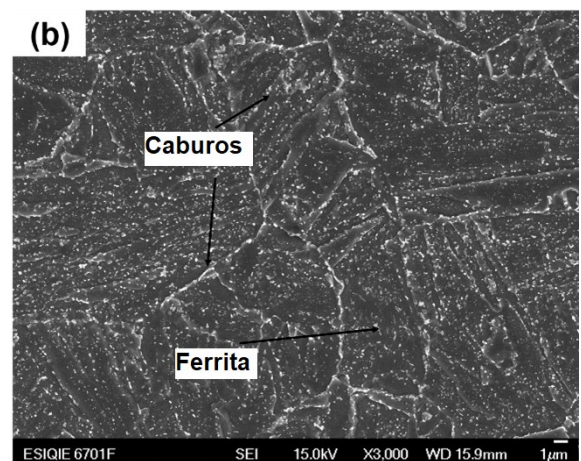
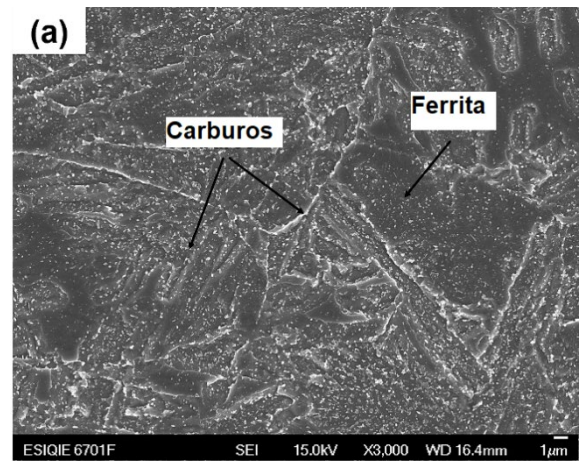


Figura 3: Micrografía del microscopio electrónico de barrido para el acero envejecido (a) 300 h y (b) 1000 h.

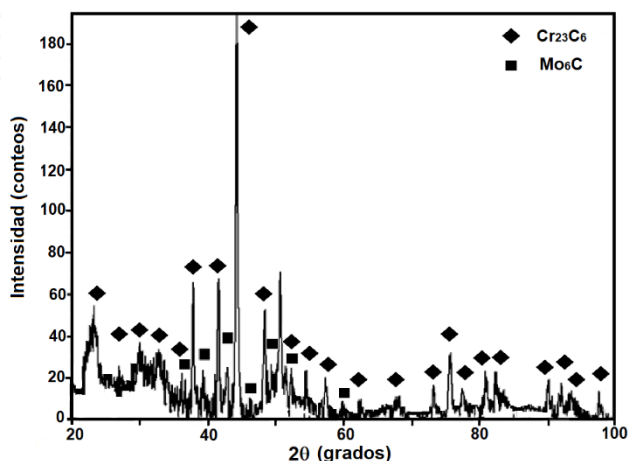


Figura 4: Patrón de difracción de rayos X para el acero envejecido a 550 °C por 1000 h.

4.3 Simulación numérica

La Figura 5 presenta la gráfica de la fracción de fases en equilibrio contra la temperatura calculada por Thermo-Calc. Esta figura indica que después del líquido se forma el hierro delta y a continuación la austenita. La temperatura crítica A₃ está a aproximadamente a 843 °C donde inicia la precipitación de la ferrita. Aquí también se observa que los carburos M₂₃C₆ y M₆C pueden precipitar a temperaturas menores de 800 °C. Las fases en equilibrio a bajas temperaturas serían la ferrita y estos carburos.

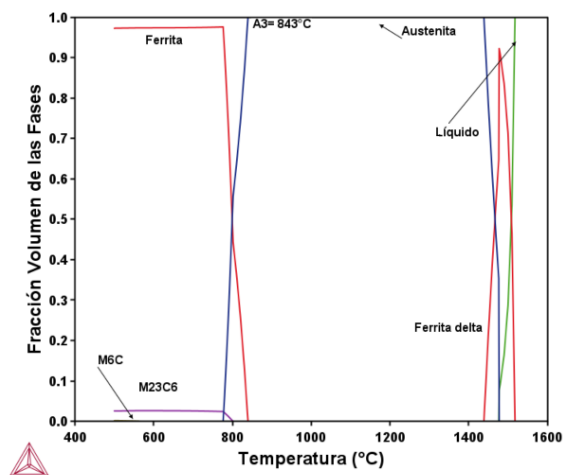


Figura 5: Gráfica calculada de la fracción volumen de las fases en equilibrio en función de la temperatura para el acero.

Por otra parte, el diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) se presenta en la Figura 6. Este diagrama muestra 4 transformaciones de fase para este acero a partir de la austenita: precipitación de ferrita, y La formación de perlita, bainita y martensita conforme decrece la temperatura. Esto es, la formación de bainita durante el tratamiento térmico de normalizado es factible ya que un enfriamiento al aire causaría la precipitación de ferrita en austenita, y la austenita remanente puede formar bainita.

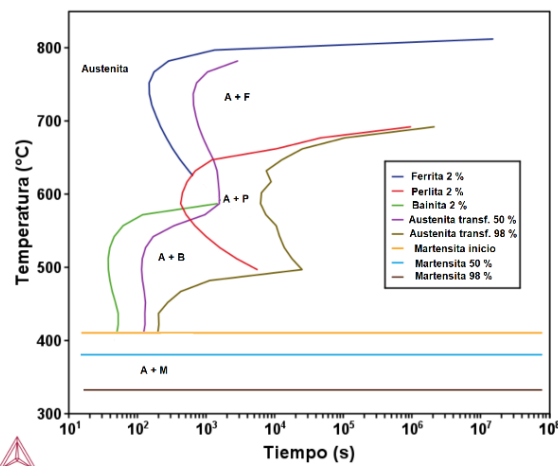
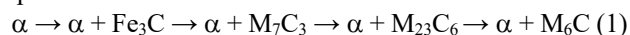


Figura 6: Diagrama TTT calculado del acero.

Asimismo, se observa que un temple rápido podría formar martensita.

Las Figuras 7 y 8 corresponden a la fracción volumen contra tiempo para la precipitación intergranular e intragranular de los carburos durante el envejecido a 550 °C. Para ambos casos se observa la siguiente secuencia de precipitación:



Esta secuencia de precipitación sugiere que las fases de equilibrio para el envejecido a 550 °C son los carburos M₂₃C₆ rico en Cr y M₆C rico en Mo. Estas fases concuerdan con las fases detectadas en el patrón de DRX de la figura 4. Es importante señalar que las figuras 6 y 7 indican que la fracción de precipitados intragranulares es mayor a los de las intergranulares lo que concuerda con las micrografías del MEB de las figuras 3 (a y b). Asimismo, la cinética de precipitación intragranular es más rápida que la intergranular.

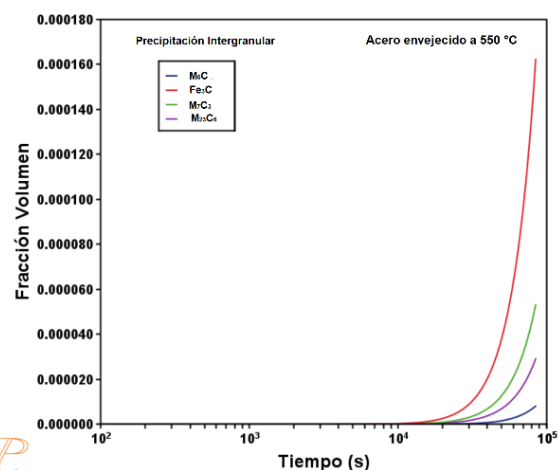


Figura 7: Gráfica de fracción volumen de precipitados intergranulares contra tiempo de envejecido a 550 °C.

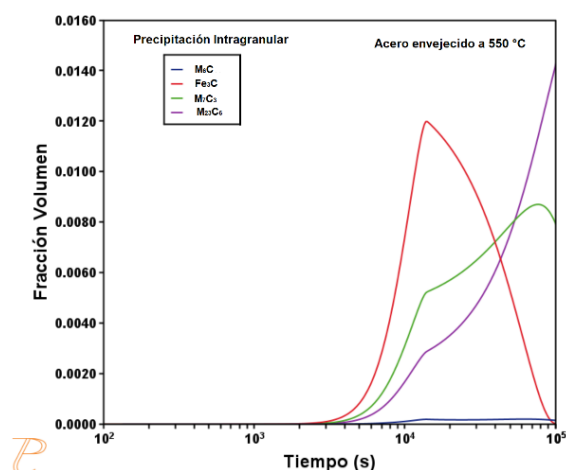


Figura 8: Gráfica de fracción volumen de precipitados intragranulares contra tiempo de envejecido a 550 °C.

4.4 Relación entre microestructura y dureza

La curva de envejecimiento, gráfico de dureza Vickers contra el tiempo, para las muestras de acero envejecidas se muestran en la Figura 9. La rápida disminución inicial de la dureza se puede atribuir a la desaparición de la bainita. La posterior disminución lenta de la dureza para ambos casos puede estar relacionada con los siguientes fenómenos: (i) la pérdida de soluto en la ferrita, (ii) el engrosamiento de los precipitados y (iii) el aumento de tamaño de grano de ferrita. Todos estos factores originan el proceso de ablandamiento.

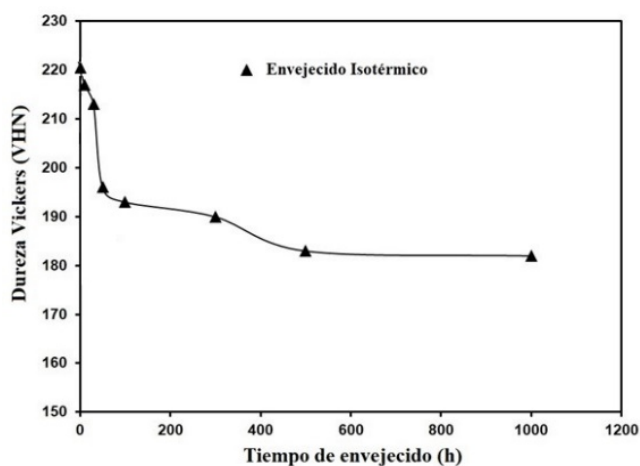


Figura 9: Gráfica de dureza Vickers contra tiempo de envejecido a 550 °C.

5 Conclusiones

De acuerdo con el objetivo planteado y del análisis de resultados obtenidos en este trabajo se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Los cálculos de Thermo-Calc confirman los microconstituyentes observados experimental en el acero en condición original: ferrita y bainita.
2. El proceso de envejecido causa la disminución primero por la transformación de la bainita y luego por el engrosamiento de precipitados.
3. La cinética de crecimiento de precipitación intragranular es más lenta que la intergranular
4. Los carburos M₂₃C₆ y M₆C son estables a 550°C de acuerdo con el tratamiento isotérmico y los cálculos de TC-Prisma.

Agradecimientos

Los autores agraden el apoyo por parte de los proyectos Conacyt A1-S-9682, SIP-IPN y Beifi-IPN.

Referencias

- Abe, F., Ulf-Kern, T., Viswanathan, R. Creep Resistant Steels, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2008, pp. 3-5.
- Bhadeshia H. K. D. H., (2001) Design of ferritic creep resistant steels. ISIJ Inter. 41, 626-640.
- Davis, J. R. ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1997, pp. 50-75.
- Dimitriu, R. C., Bhadeshia. H.K.D.H., (2007). Hot strength of creep resistant ferritic steels and relationship to creep rupture data. Mater. Sci. Tech. 23, 1127-1131.
- Igwemezie, V. C., Ugwuegbu, C. C., Mark, U., (2016). Review of Physical Metallurgy of Creep Steel for the Design of Modern Steam Power Plants -Fundamental Theories and Parametric Models. J. Metall. 2016, 1-19.
- Liu, Z., Liu, C., Miao, L., Guo, X., Ding J., Zhang, H (2019). The evolution of complex carbide precipitate in a low alloy Cr-Mo-V alloy steel after long-term aging treatment. Materials 12,1724-1741.
- Masuyama, F. (2001). History of power plants and progress in heat-resistant steels. ISIJ Inter. 41 (2001) 612-625.
- Viswanathan, R., 1993. Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components, ASM International, Ohio, USA, pp. 59-100