

Aplicación del Software Thermo-Calc Prisma en el Análisis de la Precipitación de un Acero Ferrítico

RODRÍGUEZ, Mario*†, LÓPEZ, Víctor, MIRANDA, Valeria, ESCAMILLA, Cristobal, ÁVILA, Osiris

Recibido Abril 26 , 2016; Aceptado Octubre 03, 2016

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la evolución microestructural del acero 2.25Cr-1Mo tanto de material nuevo como envejecido por tratamiento de envejecido isotérmico a 550°C por hasta 1000 h. Todas las muestras se caracterizaron microestructuralmente por microscopía óptica, electrónica de barrido convencional y de alta resolución para analizar la evolución de los carburos. Los contenidos de cromo y molibdeno en los precipitados se analizaron por EDS. También se utilizaron los programas de simulación numérica Thermo-Calc y PRISMA para analizar numéricamente la precipitación de carburos. La caracterización mecánica se hizo mediante el ensayo de microdureza Vickers. Los resultados de caracterización microestructural mostraron que la ferrita y bainita en el material original transforman a ferrita equiaxial. La precipitación de carburos ocurrió de forma transgranular e intergranular durante el envejecido. La cinética de precipitación predicha numéricamente concuerda con la observada experimentalmente. La dureza disminuyó durante el envejecido como resultado del incremento en tamaño de los precipitados.

Aceros, Envejecido, Precipitación, PRISMA

Abstract

The present work studied the microstructural evolution of 2.25Cr -1Mo steel, both new material and aged for different times that simulated actual operating conditions. The aging was at for times upto 1000 h. All samples were microstructurally characterized by optical light microscope, conventional and high-resolution scanning electron microscope to analyze the evolution of the carbides. The contents of chromium and molybdenum in the precipitates were analyzed by EDS. Numerical simulation program Thermo-Calc and PRISMA were also used to predict the precipitation of carbides. The mechanical characterization was done by microhardness Vickers. The results of the microstructural characterization showed that bainite and acicular ferrite in the unaged material, transformed to equiaxed ferrite. Carbide precipitation occurred transgranular and intergranular during aging. The precipitation kinetics predicted by PRISMA showed good agreement with the experimental one. The steel hardness decreased with aging time due to the increase in precipitate size.

Steels; Aging, Precipitation, PRISMA

Citacion: RODRÍGUEZ, Mario, LÓPEZ, Víctor, MIRANDA, Valeria, ESCAMILLA, Cristobal y ÁVILA, Osiris. Aplicación del Software Thermo-Calc Prisma en el Análisis de la Precipitación de un Acero Ferrítico. Revista de Tecnología e Innovación 2016 3-9 : 20-27

*Correspondencia al Autor (osirisavila77@yahoo.com.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Los aceros ferríticos de baja aleación son los materiales predominantes en la fabricación de tubos para intercambiadores de calor y calentadores a fuego directo, debido a su bajo costo y buenas propiedades mecánicas. Los aceros ferríticos son los materiales empleados para ambientes no corrosivos en un intervalo de temperatura entre 30°C y 700°C en refinerías y plantas de generación de energía eléctrica [1-2]. El código ASME permite el uso de este tipo de aceros para temperaturas mayores de 425°C. Además de la variable de temperatura, también se debe considerar la exposición prolongada que puede resultar en el engrosamiento de los carburos presentes en la matriz de este tipo de materiales [2-3]. Este fenómeno es un proceso acumulativo que se presenta en materiales que se mantienen a una temperatura igual o mayor a 425°C. La disminución de propiedades mecánicas, como la dureza es el resultado de la exposición del acero 2.25Cr-1Mo a estas temperaturas por largos periodos de tiempo, que incluso pueden ser años [3]. Cuando los componentes que se fabrican de este acero están en operación, es común que estén sometidos a calentamientos cíclicos debido a los programas de mantenimiento. Es decir, que al hacer un paro del equipo, éste puede enfriarse hasta temperatura ambiente y una vez que reinicia su operación, llegar a temperaturas por arriba de los 550°C. Con esto, el material estaría sufriendo un sobrecalentamiento y por lo tanto una transformación de la microestructura, lo que conlleva a una aceleración en el deterioro de las propiedades mecánicas y en consecuencia llegar a la falla antes de cumplir su vida útil. Por tal razón es necesario estudiar el fenómeno de precipitación, no solo de manera continua, sino con calentamientos y enfriamientos cíclicos que simulen condiciones reales de operación. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es caracterizar microestructuralmente mediante las técnicas de EDS, MEB.

El programa de simulación numérica Thermo-Calc y PRISMA, la precipitación de carburos en el acero 2.25Cr-1Mo, y determinar el efecto sobre las propiedades mecánicas, como resultado de su exposición térmica en procesos isotérmicos continuos, cíclicos y con sobrecalentamientos

Métología Numérica

Thermo-Calc es un software flexible para todos los tipos de cálculos de propiedades termodinámicas, incorpora una interfaz de línea de comandos (Console Mode) así como un interfaz gráfica moderna (Graphical Mode), donde se puede escoger libremente el modo de operación que sea el más apropiado para lo que se desea realizar.

Existen módulos especiales para cálculos específicos, como simulación Scheil-Gulliver para la solidificación de aleaciones, cálculos de diagramas de Pourbaix, etc. Los cálculos de Thermo-Calc están basados en una base de datos termodinámica de alta calidad desarrollada por evaluaciones críticas y sistemáticas de diversos datos experimentales y de información teórica. El programa Thermo-Calc consta de una serie de módulos especiales y sub-módulos. Una interfaz de programación utiliza una rutina estructurada que está vinculada con varios módulos especiales para la inicialización del sistema, definiciones del sistema, manipulaciones de datos, realización de cálculos y tratamiento de resultados; y a través de una interfaz de programación una puede construir otros módulos especiales (los cuales son similares a los existentes en los módulos especiales) para cierto tipo de cálculos/simulaciones.

El módulo TDB permite seleccionar la base de datos correcta y la definición de un sistema químico y lee de la base de datos al área de datos global.

El módulo GES permite acceder a los modelos de forma interactiva y escribir o modificar datos. El módulo POLY permite establecer las condiciones de presión-temperatura-composición y realizar el cálculo de diagramas equilibrio y de fase.

El módulo POST puede calcular varios diagramas de equilibrio y diagramas de propiedades que resultan de cálculos de equilibrio. El módulo TAB permite la tabulación de propiedades termoquímicas para sustancias o reacciones químicas bajo ciertas condiciones.

El módulo PARROT puede ajustar parámetros termodinámicos disponibles de los datos experimentales.

El modulo ED-EXP puede ayudar a editar puntos de datos experimentales con el fin de hacer una optimización de confianza.

El módulo SYS se usa para interacciones con varios sistemas de operación y para la creación y ejecución de archivos MACRO.

La figura 1 muestra la forma en que los módulos están interconectados y como trabajan entre si.

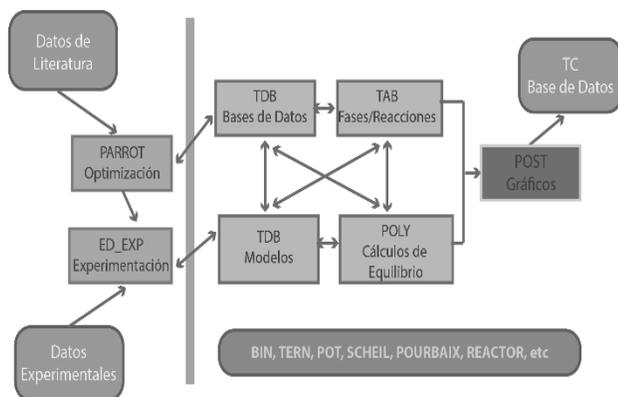


Figura 1 Interacción de los módulos de Thermo-Calc para el desarrollo de las simulaciones.

Adicionalmente se utilizó el software TC PRISMA, que es una herramienta computacional para la simulación de la cinética del proceso de precipitación de múltiples partículas controlada por difusión en sistemas de multicomponentes. La precipitación, formación de partículas de una segunda fase, es un mecanismo de endurecimiento que se ha utilizado para mejorar la resistencia y tenacidad de varias aleaciones estructurales durante siglos. Este proceso es controlado completamente por la termodinámica y cinética (en el volumen y la interfaz). Por lo general, un proceso de precipitación tiene tres etapas distintas: nucleación, crecimiento y engrosamiento. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, podrían ocurrir de forma simultánea.

Con TC PRISMA, la cinética de nucleación concurrente, el crecimiento y engrosamiento se pueden simular mediante el cálculo de la evolución de la distribución de probabilidad de las densidades de número de partículas, generalmente llamados distribución de tamaño de partícula. Los resultados de la simulación se pueden utilizar para entender la obtención de precipitados deseables o para evitar precipitados indeseables durante los tratamientos térmicos de aleaciones tales como el envejecido y revenido. Un resumen de los datos de entrada y salida de TC- PRISMA se muestra en la figura 2.

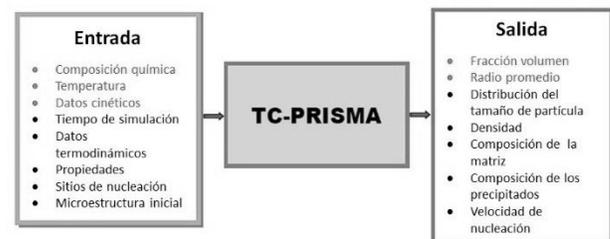


Figura 2 Datos de entrada y salida en el software TC Prisma.

Thermo-Calc y TC PRISMA son programas complementarios, donde casi todas las fases de equilibrio y transformación de fase, tales como fuerza motriz para la nucleación y crecimiento, alteración del equilibrio local en la interfaz debida a la fricción, movi­lidades atómicas o difusividad en la fase de matriz, etc., se pueden calcular sin aproximaciones innecesarias o inexactas.

Metodología Experimental

El material de estudio es un acero 2.25Cr-1Mo con designación de ASTM A-387. La composición química del acero en estudio se esquematiza en la tabla 1.

A partir de una placa, se cortaron 8 muestras de tamaño de 1 cm³ y fueron rectificadas para obtener superficies completamente planas. Posteriormente, las muestras se desbastaron de 2 caras con lijas de agua a partir del grado 80 hasta el 600. Las muestras se envejecieron a 550 °C por 10, 100, y 1000 horas.

Las muestras se prepararon metalográficamente y se atacaron con Nital 5 para su observación por microscopía electrónica de barrido (MEB JSM6300) y para microanálisis se utilizó (MEB JEOL 6701F Emisión de Campo Frio). Se midieron las durezas de los especímenes en escala Vickers para microdureza con 100 g y 12 s.

Tabla 1. Composición Química en % peso del acero 2.25Cr-1Mo

C	Cr	Mo	Mn	Si	Fe
0.133	2.408	0.911	0.522	0.078	Balance

Resultados y Discusión

En la figura 3 se muestran las microestructuras obtenidas por microscopía electrónica de barrido convencional para el tratamiento isotérmico continuo a 550°C por tiempos de 50 h, 100 h, 300 h, 500 h, 700 h y 1000 h. La muestra en condiciones iniciales se observa en la figura 3-a) y hay presencia de ferrita equiaxial con carburos finos en una forma casi esférica y dispersos homogéneamente sobre la matriz. A 100 h de envejecido, 3-c), comienza la precipitación en la matriz presentando tres morfologías distintas: placas, cubos y esferas. En 1000 h, 3-g), se observa un incremento en la precipitación cerca de los límites por lo que hay algunas zonas ausentes de precipitación dentro de los granos. En la figura 4 se muestran las microestructuras obtenidas por microscopía.

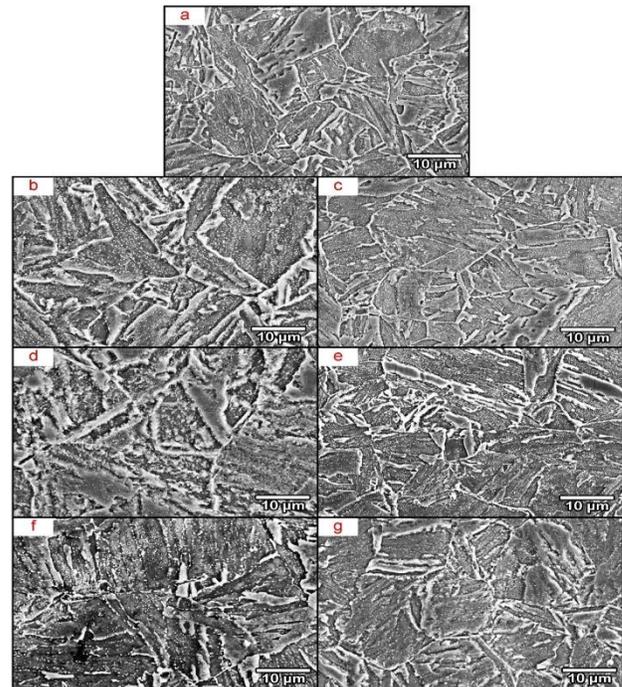


Figure 3 Micrografías del MEB para el acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550°C obtenidas por MEB a 2000X; a) original, b) 5 h, c) 10 h, d) 50 h, e) 100 h, f) 200 h y g) 300 h.

La electrónica de barrido de alta resolución para el tratamiento isotérmico continuo a 550 °C por tiempos de 100 h, 300 h, 500 h y 1000 h. La muestra inicial se observa en la figura 4-a) y principalmente hay carburos de forma de cubos y esferas. De acuerdo a la literatura los carburos en forma de cubos son M_6C y las esferas $M_{23}C_6$ [4-6]. A 100 h de envejecido, figura 4-b), comienza la precipitación en la matriz presentando tres morfologías distintas: placas, cubos y esferas. En 1000 h, figura 4-e), se observa un incremento en el tamaño evidente, siendo los carburos en forma de cubos y esferas los que más incrementaron su tamaño a expensas de los carburos más alargados presentes al inicio. La figura 5 muestra la variación de la dureza Vickers con el tiempo de envejecido. Aquí se observa como la dureza disminuye conforme avanza el tiempo de envejecido lo cual se atribuye principalmente al crecimiento o engrosamiento de los carburos [4].

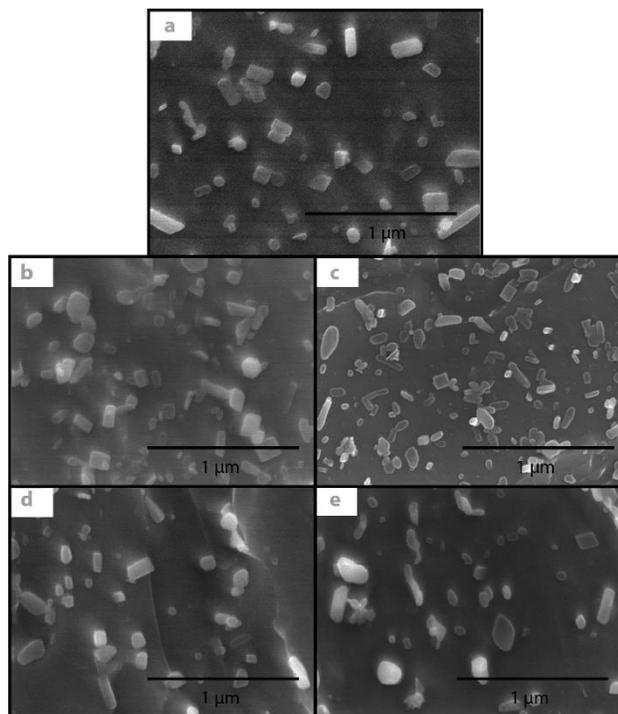


Figura 4 Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550 °C obtenidas por MEB-AR a 50,000X; a) original, b) 50 h, c) 100 h, d) 200 h y e) 300 h.

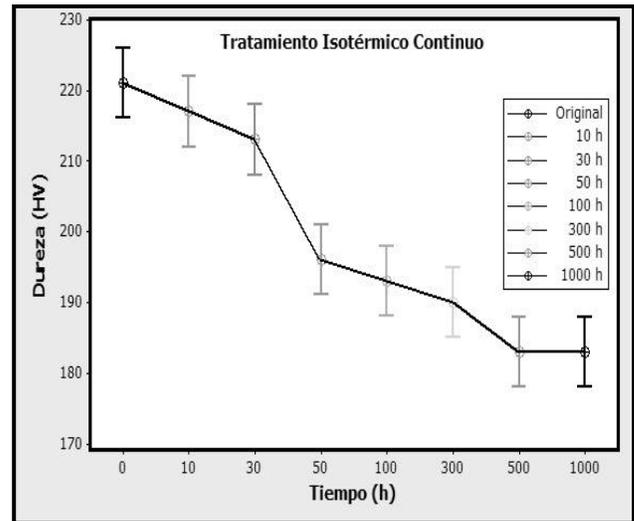


Figura 5 Gráfica de dureza Vickers versus tiempo de envejecido.

Por otra parte, la figura 6 ilustra el diagrama pseudobinario Fe-C calculado con el programa Thermo-Calc para el acero 2.25Cr-1Mo. Este muestra que para un contenido de carbono de 0.133 % C, las fases en equilibrio que se formarán serán ferrita, BCC_A2, y carburos $M_{23}C_6$ y M_6C .

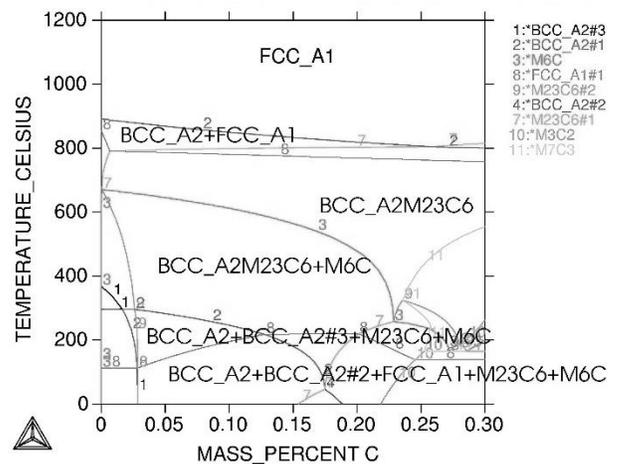


Figura 6 Diagrama pseudobinario Fe-C del acero 2.25Cr-1Mo simulado con Thermo-Calc.

El primero es rico en cromo y el segundo en molibdeno. Esto concuerda con la microestructura observada en las figuras 3 y 4, las cuales muestran la matriz ferrítica con dos tipos de carburos esferas y cubos que corresponden a $M_{23}C_6$ y M_6C . El microanálisis del MEB indicó que el contenido de molibdeno es mayor en el M_6C y el de cromo es mayor para el $M_{23}C_6$.

Para el análisis de la precipitación por PRISMA se consideró que esta ocurre por nucleación heterogénea sobre el límite de grano y que los precipitados que se forman de acuerdo a la literatura son Fe_3C , $M_{23}C_6$ y M_6C con las siguientes energías interfaciales con la matriz ferrítica 0.334, 0.370 y 0.270 J/mol, respectivamente, determinados mediante Thermo-Calc. Asimismo, se considero un tamaño de grano promedio de 30 μm . La figura 6 ilustra el ciclo térmico aplicado para la simulación de la precipitación, el cual corresponde al tratamiento térmico real; es decir, normalizado al aire desde 950 °C, revenido a 700 °C por 16 min y entonces envejecido a 550 °C por 2000 h.

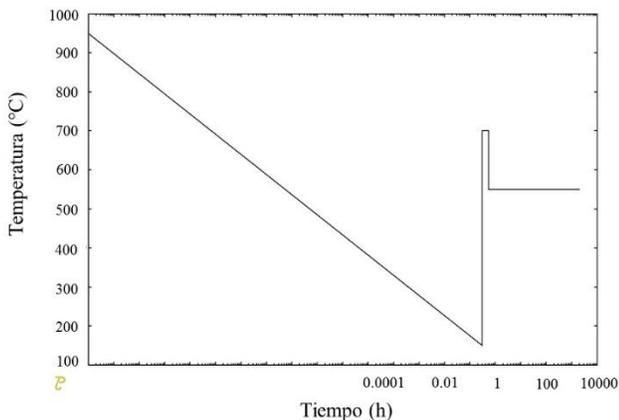


Figura 6 Ciclo térmico de simulación.

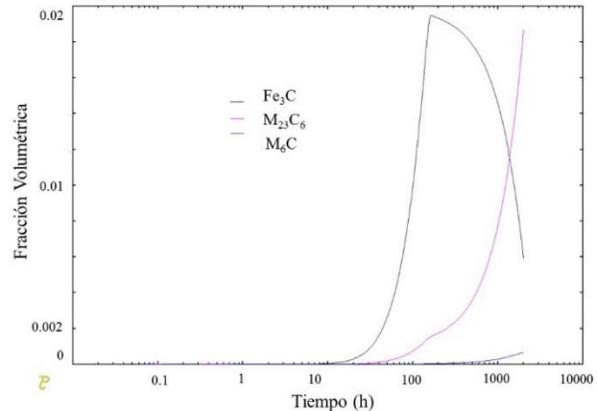


Figura 7 Gráfica de fracción volumétrica de precipitados contra tiempo.

La figura 7 muestra la gráfica de la fracción volumétrica de cada una de las fases precipitadas se observa que la primera fase que se forma es la Fe_3C y posteriormente la de $M_{23}C_6$. La última que se forma es el carburo M_6C . También se observa que la presencia de la cementita Fe_3C disminuye con el tiempo. Por lo anterior, la reacción de precipitación es como sigue:



Esta reacción de precipitación ha sido reportada en la literatura por diferentes autores [6-8]. La variación del radio medio de los precipitados como una función del tiempo se muestra en la figura 8. Aquí también se muestran los datos experimentales del carburo $M_{23}C_6$. Se observa que los radios calculados son menores, pero el orden numérico es similar entre los valores calculados y el real. Otra concordancia es que el tamaño real y fracción volumétrica reales de M_6C es menor a la de $M_{23}C_6$. El programa PRISMA permite la simulación simultánea de los tres procesos más importantes para la formación de precipitados; es decir, nucleación, crecimiento y engrosamiento y siempre inicia con la etapa de nucleación.

Es importante resaltar que de acuerdo al análisis de densidad de partículas calculadas por prisma, que muestra que ésta todavía no disminuye con el tiempo, no mostrada aquí. El aumento de tamaño mostrado en la figura 8 corresponde a la etapa de crecimiento y no a la de engrosamiento. Asimismo, la figura 8 muestra que los precipitados se forman durante el normalizado e incrementan su tamaño, pero el incremento es mayor en el revenido. En ambos ciclos térmicos el tamaño de los precipitados se incrementa y luego disminuye. Esto sugiere que después del envejecido la precipitación se encuentra presente y se formó durante el enfriamiento al igual que durante el revenido.

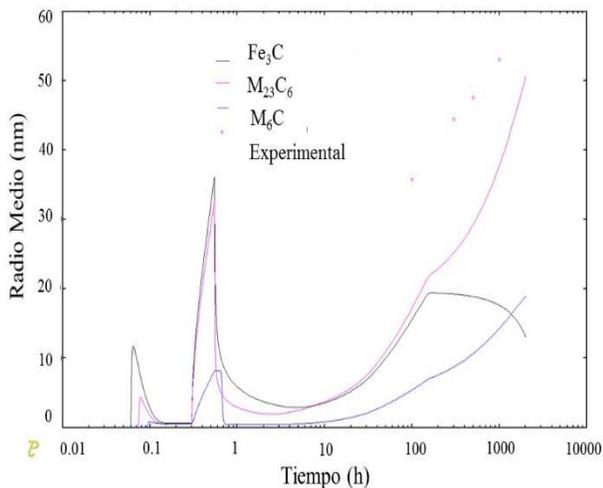


Figura 8 Gráfica de radio medio de precipitados contra tiempo.

La figura 9 muestra la variación de la composición química con el tiempo de los precipitados $M_{23}C_6$. Esta figura indica claramente que este carburo tiene cromo y molibdeno, pero el cromo domina lo que concuerda con las observaciones experimentales descritas anteriormente. Asimismo, se observa que la composición de estos elementos disminuye con el tiempo hasta llegar a un valor estable.

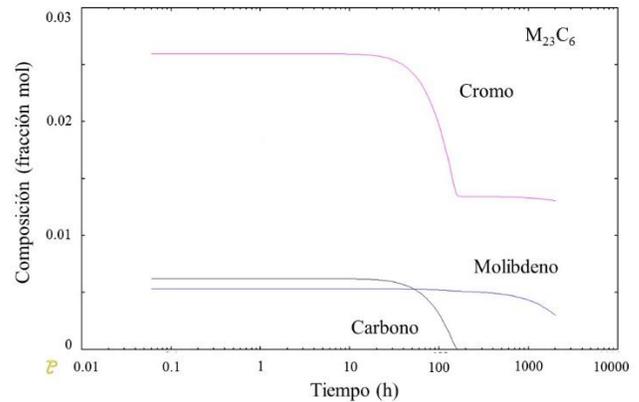


Figura 9 Variación con el tiempo de la composición química del precipitado $M_{23}C_6$.

Conclusiones

Este trabajo mostró que los programas Thermo-Calc y PRISMA permiten analizar el proceso de la precipitación de carburos en aceros ferríticos de baja aleación. La secuencia de precipitación indica que el primer precipitado es la cementita Fe_3C y posteriormente se forman los precipitados $M_{23}C_6$ y M_6C . El crecimiento de tamaño de los precipitados se demostró numérica y experimentalmente y que éste provoca la disminución de la dureza del acero por su exposición isotérmica a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de SIP-BEIFI-Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE) y Conacyt.

Referencias

Torsten, U. & Viswanathan, R. (2008). Creep Resistant Steels. England: Woodhead Publishing. pp. 18-64.

Viswanathan, R. (1993). Damage mechanisms and life assessment of high-temperature components. Ohio: ASM International. pp 233-237.

Tan, J., Chao, Y. (2005). Effect of service exposure on the mechanical properties of 2.25Cr–1Mo pressure vessel steel in a hot-wall hydrofining reactor. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 405A. pp. 214-220.

Kostorz, G. (2001). *Phase transformation in Materials*. Wiley-VHC. pp. 311-402.

Krauss, g. (2005). *Steels: Processing, Structure, and Performance*. Ohio: ASM International. pp. 554.

Baltušnikas, G., Lukošiušė, I., (2010). *Transformation Kinetics of M23C6 Carbide*

Lattice Parameters in Low Alloyed Steel. *Materials Science*. Vol. 16, No. 4. pp. 320-323.

Andersson, J-O., Helander, T., Höglund, L., Shi P. & Sundman, B. (2002). *Thermo-Calc & Dictra, Computational Tools For Materials Science*. *Thermo-Calc Software*. *Calphad*, Vol. 26, No. 2, pp. 273-312.

Costa, A. Silva, a., Nakamura, L., & Rizzo, F. (2012). *Application of Computational Modeling to the Kinetics of Precipitation of Aluminum Nitride in Steels*. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. Vol.48, No. 3, pp. 471-476.