



*II CAIM 2010  
Segundo Congreso Argentino  
de Ingeniería Mecánica  
San Juan - Noviembre 2010*

## **CARBURIZACION DE UN ACERO: ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA**

Sandra I. Simonetti<sup>(1,2)</sup>, Cesar A. Lanz<sup>(1)</sup>, Graciela P. Brizuela<sup>(1)</sup> y Alfredo Juan<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>*Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina*

<sup>(2)</sup>*Universidad Tecnológica Nacional, 11 de Abril 461, 8000 Bahía Blanca, Argentina*  
*E-mail: ssimonet@uns.edu.ar*

### **RESUMEN**

En este trabajo estudiamos los cambios en la estructura del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V luego de haber estado en servicio durante 4000h a 600 °C y 168 MPa. Utilizamos técnicas experimentales de microanálisis para estudiar los carburos que se formaron. Realizamos además un estudio teórico complementario del enlace químico y la estructura electrónica de la interacción carbono-hierro. Los resultados contribuyen al entendimiento de los cambios que se producen en la microestructura del acero durante el fenómeno de carburización.

**Palabras Claves:** hierro, carburos, microestructura, SEM, computacional.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los componentes presentan una degradación corrosiva por estar expuestos a atmósferas complejas que contienen compuestos o elementos reactivos, como CO, CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>, y que pueden llegar a desarrollar casos severos de carburización. El grado de carburación es gobernado por los niveles de carbón y de oxígeno en el gas, la temperatura y la composición de acero. El carbono se deposita en el material y posteriormente difunde dentro de la muestra en donde puede permanecer en solución, o bien formar carburos. En el caso de la formación de carburos, éstos tienen un parámetro de red diferente al de la matriz, por lo que introducen esfuerzos que deforman a la estructura y que afectan a las fronteras de grano, y finalmente hacen que éstos se desprendan de la matriz disminuyendo el espesor del componente hasta que falla debido a que la carga excede su resistencia mecánica.

Los aceros ferríticos-perlíticos usados en componentes de equipo, antes del servicio tienen una estructura de Fe BCC (o ferrita) con perlita (o bainita) que contiene barras de ferrita y carburos de Fe (Fe<sub>3</sub>C) [1]. Después de servicio, la microestructura presenta transformaciones. Los carburos cambian su forma desde barras a forma esférica afectando las propiedades mecánicas de los aceros debido a que la esferoidización de los carburos debilita la estructura y contribuye al movimiento de las dislocaciones reduciendo el anclaje intragranular [2]. Varios autores describen a los carburos observados como M<sub>3</sub>C, M<sub>6</sub>C y M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, donde M representa una mezcla de átomos metálicos. Joarder y col. investigan la microestructura y las características mecánicas del acero 1Cr-1Mo-0.25V después de servicio y explican que la esferoidización de los carburos tiene un efecto notable en la resistencia y la ductilidad de este acero [3].

En el presente trabajo, estudiamos los carburos formados en el acero 1.25Cr-1Mo-0.25V, obtenido de la carcasa tubular de la turbina de una planta de generación de energía eléctrica, luego de 4000 h de servicio a 600 °C y 168 MPa. Analizamos los cambios en la microestructura utilizando las técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía de dispersión de rayos X (EDAX). Realizamos además un estudio teórico complementario donde estudiamos los cambios producidos en la microestructura luego de la formación del carburo. También consideramos un análisis del enlace químico para explicar algunas fallas observadas experimentalmente en aceros.

## 2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

El material estudiado en este trabajo es el acero ferrítico 1.25Cr-1Mo-0.25V que corresponde al 15 X1MI Φ en la denominación de la norma Rusa MRTU 14-4-21-67. En la Tabla 1 se muestra la composición química de este acero.

Con el propósito de analizar los cambios en la estructura, comparamos dos muestras del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V, el material virgen y el material obtenido de la carcasa tubular de la turbina de una planta de generación de energía eléctrica después de haber estado en servicio durante 4000 horas a 600 °C y 168 MPa. Las muestras fueron preparadas según la norma ASTM 3 [4-8]. Se aplicaron las técnicas estándar de preparación metalográfica como desbaste y pulido mecánico, seguido por el ataque con Nital al 2%.

Las muestras fueron observadas mediante microscopía óptica [9,10]. El examen metalográfico fue obtenido mediante el uso de un microscopio óptico marca LEICA, con analizador de imágenes QWIN. Observamos que la microestructura de la aleación virgen está formada por granos equiaxiales de ferrita con colonias de bainitas (Figura 1 (a)). En la aleación expuesta en servicio, observamos una precipitación fina de carburos en el interior y en el borde de grano (ver Figura 1 (b)).

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

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

<sup>1</sup>Análisis spectromax para el specimen utilizado.

<sup>2</sup>De acuerdo a la norma MRTU 14-4-21-67.

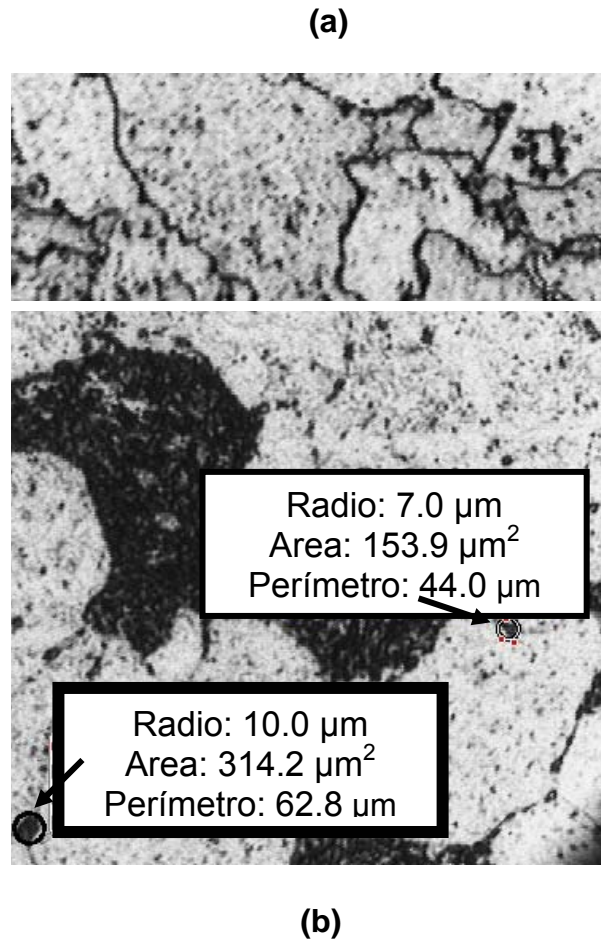
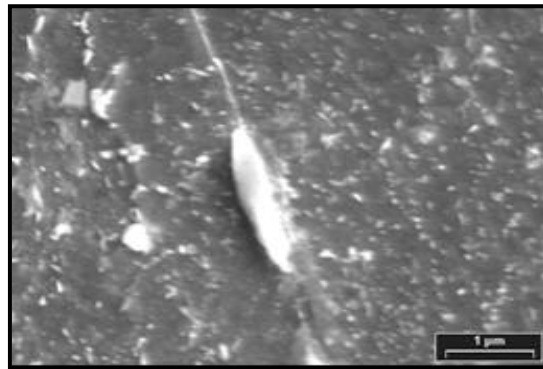
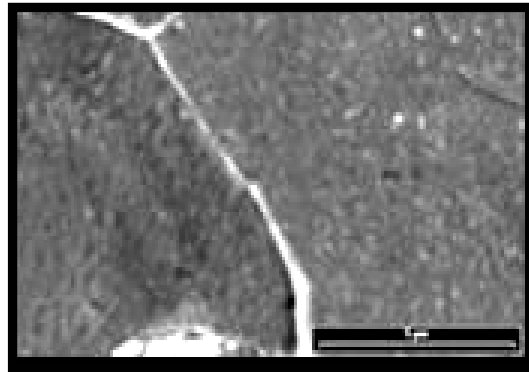


Figura 1. Micrografía óptica (a) acero virgen 1.25Cr-1Mo-0.25 V (b) acero 1.25Cr-1Mo-0.25V en servicio a 600 °C y 168 MPa durante 4000 h.

La bainita forma la fase dispersa. Los granos de ferrita tienen una longitud de 140 µm y los carburos tienen un radio promedio entre 7-10 µm, un perímetro de 44-65 µm y áreas de 150-350 µm<sup>2</sup>. Observamos la esferoidización de los carburos. Para la aleación 600 y la aleación 690 en solución cáustica han sido 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 % [11].

Las muestras fueron además analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) [12-16] utilizando un microscopio JEOL JSM-35CF, el cual opera a voltajes entre 1,000 V - 50,000 V, corriente por encima de los 10<sup>-7</sup>A y puede obtenerse una magnificación máxima de la muestra de 180000X. Del análisis por SEM,

(a)



(b)

Figura 2. Micrografías SEM (a) acero virgen 1.25Cr-1 Mo-0.25 V (b) acero 1.25Cr-1Mo-0.25V en servicio a 600 °C y 168 MPa durante 4000 h.

observamos que el material virgen presenta granos de ferrita (zonas blancas) mezclados con una pequeña porción de colonias de bainita (zona oscura) (Figura 2 (a)). Luego que ha sido expuesto en servicio, el material presenta carburos que han coalescido y precipitado en el límite y en el interior del borde de grano (ver Fig. 2 (b)). Detectamos colonias de bainita y observamos la presencia de grupos de carburos y una fina dispersión de carburos en la matriz. Pudimos observar, además, que las dos finas microestructuras, la del material virgen y la del material en servicio, son muy diferentes: esto es de esperar después de tan prolongado envejecimiento.

Utilizamos espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (EDAX) para determinar la composición de las muestras. El sistema de microanálisis EDAX (USA, 1994) utilizado, determina cualitativamente el análisis químico de micro-áreas desde el Boro al Uranio. El software de análisis contiene un sistema de digitalización de imágenes (USA, 1994) y procesamiento estadístico de imágenes que complementa el equipamiento.

En la 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 h a 600 °C y 168 MPa.

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.

|           | Composición          |                        |
|-----------|----------------------|------------------------|
|           | acero<br>(% en peso) | carburo<br>(% en peso) |
| <b>C</b>  | 1.0                  | 2.9                    |
| <b>Mo</b> | 4.0                  | 10.1                   |
| <b>Cr</b> | 1.5                  | 7.3                    |
| <b>V</b>  | 0.0                  | 0.9                    |
| <b>Fe</b> | 93.5                 | 78.8                   |

Observamos que los elementos C, Cr y Mo están en una proporción más elevada en los carburos que en la matriz, y que el V está presente solamente en la composición de los carburos.

En la literatura encontramos trabajos de investigación sobre formación de carburos en aceros, en relación a nuestros estudios consideramos relevante citar los que siguen a continuación.

En el acero 2.25Cr-1Mo, los carburos son abundantes y tienen una estructura ortorrómbica de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). El Cr es soluble en el  $\text{M}_3\text{C}$ , mientras que el Mn y el Mo son solubles en menor proporción [1,17].

Micrografías electrónica de transmisión sobre probetas revenidas entre 100 h - 200 h a una variedad de temperaturas para los aceros 2.25Cr-1 Mo y 3CR-1.5Mo, muestran precipitados en forma de agujas dentro de las bandas de martensita [18]. Se pueden encontrar precipitados esféricos en pequeños bloques en los bordes de grano. El  $\text{M}_3\text{C}$  se puede encontrar en la primera etapa de templado con forma de discos o barras en el interior y en los bordes de grano. Los carburos del tipo  $\text{M}_2\text{C}$  son fácilmente identificados por su forma de aguja.

Toh predice mediante cálculos de equilibrio, la formación de carburos del tipo  $\text{M}_3\text{C}$  en la superficie de la aleación Fe-25Cr. Reporta procesos de carburización localizados, observando carburos del tipo  $\text{Fe}_3\text{C}$  [19].

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X en el acero Fe-Mo-C (con mas del 2.5% Mo), se estudian los mecanismos y la cinética de las transformaciones durante el revenido a 700°C [20]. La secuencia de la formación de carburos observada es  $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} \rightarrow (\text{Fe}_2\text{MoC}, \text{M}_{23}\text{C}_6)$ .

Ray investiga el acero 25Cr-1Mo obtenido de tubos de la caldera de los sobrecalentadores y recalentadores de una planta de energía térmica después de 17 años de servicio a 537 °C y 40 MPa. Observa una estructura de ferrita-bainita, donde los carburos se encuentran en los granos de ferrita y corrobora una disminución en la resistencia a temperaturas superiores a 600 °C [21].

### 3. ESTUDIO COMPUTACIONAL

Desarrollamos un estudio teórico complementario de la estructura electrónica y del enlace químico de la interacción carbono-hierro. Mediante simulación computacional utilizando el programa YAEHMOP [22], realizamos cálculos para comparar la estructura del hierro, antes y después de la formación de los enlaces Fe-C. Para simular la estructura del Fe BCC construimos un cluster 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 [23].

Localizamos al átomo de C en el cluster aislado de Fe, encontrando su posición de mínima energía. Pudimos observar 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 reportan una distancia C-Fe de 1.581 Å, que está en acuerdo con resultados experimentales [24]. Shein y col. utilizando cálculos de

primeros principios reportan para compuestos  $M_3X$  ( $M= Fe, Co, Ni$ ;  $X= C$  or  $B$ ) una distancia  $M-X$  de 1.92–2.00 Å para los carburos formados [25].

La ocupación orbital de los átomos metálicos vecinos al C se modifican luego de la localización del carbono. La población del orbital Fe 4s decrece cerca del 16% cuando el C está presente (ver Tabla 3). La población de los orbitales Fe 3d decrece un 11% mientras que la de los orbitales Fe 4p se incrementa un 6 %. Esto indica una participación mayoritaria de los orbitales Fe 4s y Fe 3d en la formación de los enlaces Fe-C. Observamos que la carga y la estructura electrónica de los átomos de Fe más distantes no son afectadas por la presencia del C. Las densidades electrónicas de los átomos involucrados en las interacciones se resumen en la Tabla 3.

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.

| Átomo     | Población del orbital |       |                           | Enlace                    | Distancia (Å)                            | OP    |
|-----------|-----------------------|-------|---------------------------|---------------------------|--|-------|
|           | s                     | p     | d                         |                           |  |       |
| <b>C</b>  | 1.482                 | 4.068 |                           |                           |  |       |
| <b>Fe</b> | 0.599                 | 0.370 | 5.543 <sup>a</sup>        |                           |  |       |
|           | 0.714                 | 0.347 | 6.243 <sup>b</sup>        | <b>C-Fe<sub>I</sub></b>   | 1.68                                     | 0.774 |
|           |                       |       |                           | <b>C-Fe<sub>II</sub></b>  | 1.75                                     | 0.751 |
|           |                       |       |                           | <b>C-Fe<sub>III</sub></b> | 1.77                                     | 0.748 |
|           |                       |       | <b>Fe-Fe<sub>nn</sub></b> | 2.48                      | 0.158 <sup>a</sup><br>0.275 <sup>b</sup> |       |

<sup>a</sup> Luego de la adsorción del C.

<sup>b</sup> Antes de la adsorción del C.

nn: Primer vecino (nearest neighbor)

Un fuerte enlace entre el C y el cluster de Fe se produce debido a la cercanía del nivel de valencia del C a la banda s-d del Fe y a la posibilidad de 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  $Fe_3C$  se reporta hibridización 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 sugiere la existencia de un enlace covalente entre el C y los átomos de Fe [25].

En la Figura 3 se muestra la interacción Fe-Fe, antes y después de la formación del carburo. La OP Fe-Fe<sub>nn</sub> (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 la Figura 4. 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, encontramos valores de OP Fe-C de 0.774, 0.751 y 0.748, respectivamente.

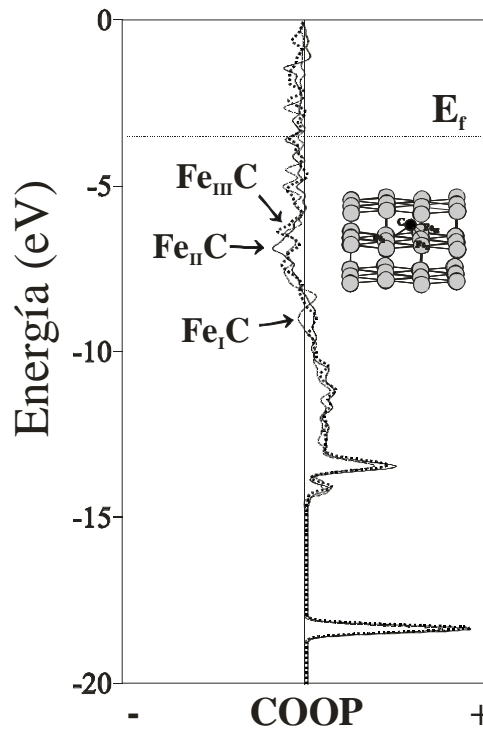


Figura 3 Curvas COOP para las interacciones Fe-C. Vista esquemática de la adsorción del C en el cluster de hierro.

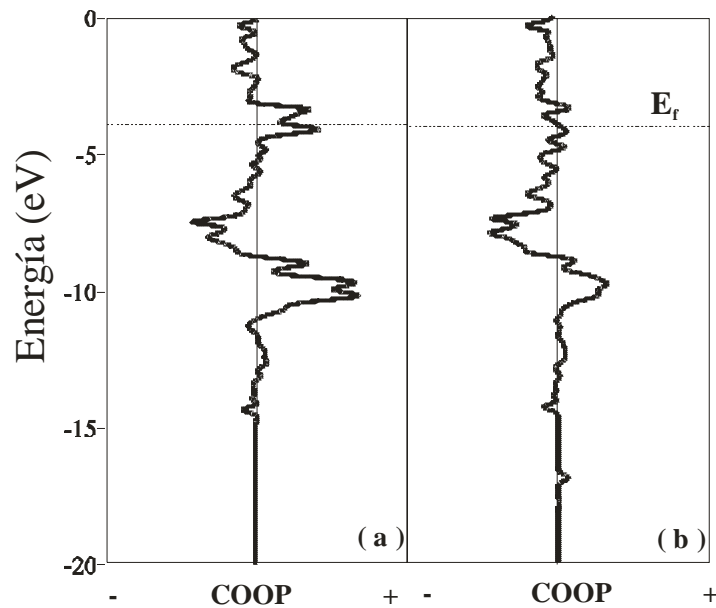


Figura 4 Curvas COOP para la interacción Fe-Fe (a) antes y (b) después, de la adsorción del C.

#### 4. CONCLUSIONES

Analizamos los cambios producidos en la estructura luego de un proceso de carburización. Comparamos dos muestras del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V, el material virgen y el mismo material obtenido de la carcasa tubular de la turbina de una planta de generación de energía eléctrica luego de 4000h de servicio a 600 °C y 168 MPa.

Observamos en el material en servicio, un fino precipitado de carburos en el interior y en los bordes de grano de la ferrita. Determinamos los radios, perímetros y áreas de los carburos presentes. Se detectó

esferoidización de los carburos. Pudimos observar que los elementos C, Cr y Mo están presentes en una mayor proporción en los carburos, mientras que el V está presente solo en la composición de los carburos. Los cálculos teóricos nos ayudaron a interpretar los cambios en la estructura electrónica y el enlace químico. Los enlaces metálicos vecinos al carbono son afectados luego de la localización de la impureza. Observamos una participación mayoritaria de los orbitales Fe 4s y Fe 3d en el enlace Fe-C. El enlace Fe-Fe se debilita 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.

### Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer el apoyo financiero de SECyT UNS, PIP-CONICET 0103, y PICT ANPCyT 560, 1186 y R656. A. Juan, G. Brizuela y S. Simonetti son miembros de CONICET.

### REFERENCIAS

- [1] J. D. Parker, Proceeding of Ninth International Symposium, p 122, 1996.
- [2] J. H. Woodhead, A. G. Quarrell, J. of the Iron and Steel Institute, 203, p. 605, 1965.
- [3] A. Joarder, D. S. Sarma, N. S. Cheruvu, Metallurgical Transactions A, 22, p. 1811, 1991.
- [4] J. Mc Call, M. Mueller, Metallographic Specimen Preparation, Plenum Press, 1974.
- [5] Metals Handbook, Metallography and Microstructures, Vol 9, ASM, 1985.
- [6] Vander Voort, Metallography: Principles and Practice, Mc Graw-Hill, 1984.
- [7] F. Bell, D.E. Sonon, Improve Metallographic Etching, Vol 9, 1976.
- [8] G. Petzow, Metallographic Etching, American Society for Metals ASM, 1978.
- [9] M. Louthan, Optical Metallography, Departament of Materials, U Virginia Polytechnics Institute, 1985.
- [10] B. Beeston, Electron Doffraction and optical diffraction techniques, North Holland Publishing Co, 1972.
- [11] Kim Hong Pyo, Park Jung Kyu, Lim Yun Soo, Kim Joung Soo, 16<sup>th</sup> International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Transactions SMiRT 16, paper 1095, 2001.
- [12] ASTM Standards, Annual Book, Metallograpy Nondestructive Testing, Vol 03.03, Philadelphia, 1984.
- [13] J. C. Russ, Uses of the Electron Microscope in the Materials Science, ASTM, STP 480, Philadelphia, 1970, p 214.
- [14] R. L. Lee, J. F. Kelly, Pract. Metallogr., 21, p. 27, 1984.
- [15] J. W. Harle, The Use of the Scanning Electron Microscope, Pergamon Press, 1972.
- [16] H. Mc Gannon, The Making and Treating of Steel, ASTM, 9 Ed. United Steel, p.1220, 1971.
- [17] B. E. Peddle, C. A. Pickles, Canadian Metallurgical Quarterly, 40, p. 105, 2001.
- [18] N. Fujita, H. K. D. H. Bhadeshia, ISIJ International, 42, p. 760, 2002.
- [19] C. Toh, P. Munroe, D. Young, Oxid. Met., 58, p. 1, 2002.
- [20] D.V. Shtansky, G. Inden, Acta Materialia, 45, p. 2861, 1997.
- [21] A. K. Ray, Y. Tiwari, K. Roy, S. Chaudhuri, S. Bose, R. Ghosh, J. Whittenberger, Mater Sci Eng. A, 454-455, p. 679, 2007.
- [22] G. Landrum, W. Glassey, Yet Another Extended HuckelMolecular Orbital Package (YAeHMOP) Cornell University, Ithaca, NY, 2004.
- [23] R. Wyckoff, Crystal Structures, New York: Interscience, New York, second edition, 1963.
- [24] D. Tzeli, A. Mavridis, J. Chem. Phys., 116, p. 4901, 2001.
- [25] I. Shein, N. Medvedeva, A. Ivanovskii, Physica B, 371, p. 126, 2006.