

INGENIERIA METALURGICA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Estudio de ataque selectivos para la identificación de
carburos en el acero 2.25 Cr 1MO envejecidos en
servicio y artificialmente.

FERNANDA GAMBOA JAIME
INGENIERIA METALURGICA



**ESTUDIO DE ATAQUES SELECTIVOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE
CARBUROS EN EL ACERO 2.25 CR- 1MO ENVEJECIDO EN SERVICIO Y
ARTIFICIALMENTE POR MEDIO DE METALOGRAFÍA ÓPTICA”**

CLAUDIA FERNANDA GAMBOA JAIME

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA
2012**



ESTUDIO DE ATAQUES SELECTIVOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE CARBUROS EN EL ACERO 2.25 CR- 1MO ENVEJECIDO EN SERVICIO Y ARTIFICIALMENTE POR MEDIO DE METALOGRAFÍA ÓPTICA”

CLAUDIA FERNANDA GAMBOA JAIME

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero metalúrgico y ciencia de materiales**

Director

M.Sc. IVAN URIBE PEREZ



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA
2012**



AGRADECIMIENTOS

A DIOS por estar en cada momento de mi vida, brindarme todos los medios necesarios y las capacidades para lograr mis metas.

A mis padres Vitalia e Hidelbrando por apoyarme en todo lo que me propongo, por ser los seres mas especiales que Dios a puesto en mi camino y por qué por ellos soy lo que soy en este momento. Infinitas gracias. A mis tíos, a mi abuela por todos esos consejos tan hermosos que me daban en cada instante de mi vida y por qué sé que siempre van a estar a mi lado apoyándome y a mis hermanos por su gran amor paciencia en este caminar.

Al profesor IVAN URIBE por toda su colaboración, y consejos que me daba en este proceso, por todo lo que aprendí gracias a su apoyo y por haberme brindado la oportunidad de realizar este trabajo con el y creer en mi.

A todos mis amigos de la Universidad, Narcés, Andrés, Shar, Yulenny, Javier Ricardo, Roger y Jaime por todos esos bellos momentos que pasábamos mientras estudiábamos, la paciencia que me tenían con mis arrebatos, infinitas gracias y los llevare en mi corazón por siempre.

A una persona muy especial en mi vida que me acompañó en este camino, gracias por todos sus consejos, por todas las alegrías vividas y por todos esos momentos que compartidos en la universidad.



TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION.....	13
OBJETIVO.....	15
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	16
1.1 Evolución de la microestructura en los aceros Cromo Molibdeno.....	17
1.2 Microestructura de un acero 2.25 Cr-1 Mo.....	19
1.3 Evolución de los precipitados.....	21
1.3.1 Elementos Formadores de Carburos.....	22
1.3.2 Carburos presentes en el acero Cr-Mo.....	22
1.3.3 Evolución de los precipitados.....	26
2. MATERIALES Y EQUIPOS.....	28
2.1 Acero UIS.....	28
2.1.1 Composición Química.....	28
2.2 Acero UFRJ.....	29
3 METODOLOGIA.....	30
3.1 Tratamiento de Normalizado y revenido	31
3.2 Tratamiento de Envejecimiento Artificial.....	31
3.2.1. Tratamiento térmico de envejecimiento escalonado.....	32
3.3 Tratamientos térmicos de envejecimiento de Acero UFRJ-Brasil.....	33
3.4 Probeta en servicio.....	33
3.5 Análisis metalográfico.....	34
3.5.1 Fundamentos de la técnica ataque de colorado.....	34
3.5.2 Descripción de la técnica.....	36



4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	40
4.1 Acero UIS platinas.....	40
4.1.1 Acero UIS (12 Horas a 625°C).....	45
4.1.2 Acero UIS (24 Horas a 625°C)	47
4.1.3 Acero UIS (50 horas a 675°C).....	49
4.1.4 Acero UIS (100 Horas a 700°C).....	51
4.2 Acero UFRJ Brasil	53
4.2.1 Probeta de 500 horas UFRJ.....	54
4.2.2 Probeta de 1000 horas UFRJ Brasil.....	56
4.2.3 Probeta 2000 horas UFRJ Brasil.....	57
4.3. Acero UIS (tratamiento térmico de envejecimiento escalonado) y Acero UFRJ en servicio.....	58
4.4. Efecto de la temperatura en la microestructura del acero.....	60
4.5 Evolución de los precipitados.....	64
5. CONCLUSIONES.....	65
6. BIBLIOGRAFIA.....	67



FIGURAS.

Figura 1. Criterio elaborado por Toft y Marsden para aceros de estructura ferrita perlita. Se puede ver la esferoidización progresiva de la cementita (a) hasta una etapa completamente degradada (f). F -ferrita; P -perlita; C -carburos. [1].....	17
Figura 2: Variación de la resistencia a la fluencia a 550 °C de una acero Cr-Mo normalizado. (ASM METALS HANDBOOK, 1990). [3].....	19
Figura 3: A. Ferrita, Perlita y Bainita. (Fuente autor). (2000x Nital) B. Ferrita – Perlita (Fuente autor).(2000x Nital).....	20
Figura 4: diagrama de enfriamiento continuo (CCT) del acero 2.25 Cr-1Mo. Adaptado de [3].....	21
Figura 5: Descripción esquemática de la descomposición del carburo M ₂ C con la temperatura y tiempo. [20].....	24
Figura 6: evolución de los precipitados según Baker y Nuttinga. Adaptado[28]....	26
Figura 7: evolución de los precipitados según Yang. Adaptado de [29].....	27
Figura 8: diagrama isotérmico de la secuencia de la precipitación de los carburos de una acero 2.25Cr-1Mo. Adaptado de Bhadeshia [30].....	27
Figura 9: Condiciones de tiempo y temperatura utilizados en la tesis de grado....	31
Figura 10: Tratamiento Térmico de Envejecimiento escalonado utilizado en esta investigación. 47.....	32
Figura 11: Ferrita y Perlita. Nital 2%. 2000x (fuente autor).....	41
Figura 12: Ferrita preeutectoide y bainita. Nital 2%. 2000x (fuente autor).....	41
Figura 13: Evolución microestructural del acero ASTM A 385 Grado 22. Nital 2%. 2000x. (fuente autor).....	42
Figura 14: Evolución microestructural del acero ASTM 335 A Grado 22 sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento a 600°C.Nital 2%. 2000x.....	44
Figura 15: Acero Nuevo. Ataque Groesbeck 2000x. Fuente autor.....	45
Figura 16: Acero 12 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.....	45
Figura 17: Acero 12 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x.....	45



Figura 18: Acero 12 Horas. Ataque electrolítico CrO3. 2000x. Fuente Autor.....	46
Figura 19: Acero 12 Horas. Ataque Groesbeck 2000x. Fuente Autor.....	46
Figura 20: Acero 12 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.....	46
Figura 21: Acero 12 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.....	47
Figura 22: Acero 24 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x.....	47
Figura 23: Acero 24 Horas. Ataque Groesbeck Modificado. 2000x.....	48
Figura 24: Acero 24 Horas. Ataque electrolítico CrO3. 2000x.....	48
Figura 25: Acero 24 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.....	48
Figura 26: Acero 50 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.....	49
Figura 27: Acero 50 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.....	49
Figura 28: Acero 50 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.....	50
Figura 29: Acero 24 Horas. Ataque electrolítico CrO3. 2000x. Fuente Autor.....	50
Figura 30: Acero 100 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.....	51
Figura 31: Acero 100 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.....	52
Figura 32: Acero 100 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.....	52
Figura 33: Acero 100 Horas. Ataque electrolítico Acido Oxalico. 2000x. Fuente Autor.....	52
Figura 34: Acero 100 Horas. Ataque electrolítico CrO3. 2000x. Fuente Autor.....	53
Figura 35: Acero 50 Horas. Ataque Groesbeck Modificado. 2000x. Fuente Autor.....	53
Figura 36: Acero 500 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.....	54
Figura 37: Acero 500 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.....	54
Figura 38: Acero 500 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.....	55



Figura 39: Acero 1000 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.....	56
Figura 40: Acero 1000 Horas. Ataque electrolítico CrO3. 2000x. Fuente Autor.....	56
Figura 41: Acero 2000 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.....	57
Figura 42: Acero 2000 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.....	57
Figura 43: Acero 2000 Horas. Ataque electrolítico CrO3. 2000x. Fuente Autor.....	57
Figura 44: Acero 2000 Horas. Ataque electrolítico Acido Oxalico. 2000x. Fuente Autor.....	58
Figura 45: a) TTES b) Servicio. Reactivo Groesbeck Modificado. 2000x.Fuente Autor.....	59
Figura 46: a) TTES b) Servicio. Ataque electrolítico acido oxálico. 2000x.Fuente Autor.....	59
Figura 47: fuerza motriz para la estabilidad de los carburos presentes en un acero 2.25Cr -1Mo. Adaptado de [31].....	61
Figura48: Evolución de los carburos a diferentes tiempos. Fuente autor. 2000x.....	62
Figura 49: acero ASTM A 385 Grado 22. Ataque Pricato de sodio. Fuente autor. 2000x.....	63



RESUMEN

TITULO:

ESTUDIO DE ATAQUES SELECTIVOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE CARBUROS EN EL ACERO 2 ¼ Cr 1 Mo POR MEDIO DE LA METALOGRAFIA OPTICA UTILANZANDO ATAQUES SELECTIVOS EN ACEROS ENVEJECIDOS EN SERVICIO Y ARTIFICIALEMENTE*.

AUTOR:

Claudia Fernanda Gamboa Jaime.**

PALABRAS CLAVES: carburos, metalografía del color, ataque selectivo.

DESCRIPCIÓN:

La formación de diferentes carburos en los aceros, provoca la pérdida de las propiedades mecánicas necesarias para que los diferentes equipos que trabajan en refinerías, plantas de generación de energía tengan un buen funcionamiento mientras operan.

En este trabajo se presentan los principales fundamentos teóricos de la formación de estos carburos en los aceros y su identificación por medio de la metalografía del color siendo esta una técnica viable, económica y fácil de utilizar no solo en un laboratorio si no en campo en donde se encuentran los distintos componentes.

Se estudia la formación de carburos tipo M_2C , M_7C_3 , M_6C , M_3C y $M_{23}C$ en el acero 2 ¼ Cr 1 Mo, para tal efecto se tomó de base un material nuevo y una segunda condición obtenida a partir de un tratamiento térmico de envejecimiento. Para cada una de estas condiciones se realiza diferentes ataques selectivos por medio de reactivos que han sido reportados en la literatura los cuales delinear, colorean y atacan los carburos anteriormente mencionados, estos ataques revelan las diferentes fases presentes en el acero ya sea nuevo o envejecido por medio de colores que nos permite de manera fácil y sencilla diferenciar cada una de ellas y relacionarlos al grado de envejecimiento del material, siendo esta una técnica viable para el análisis microestructural de aceros que trabajan a temperaturas elevadas y largos tiempos de servicio.

Mediante la realización del presente trabajo se han estudiados aspectos fundamentales en el envejecimiento del material siendo estos identificados por medio de la metalografía del color utilizando ataques selectivos lo que permitió identificar el nacimientos de diferentes carburos presentes en el acero 2 ¼ Cr 1 Mo a lo largo del tiempo y la temperatura expuesta.

*Proyecto de pregado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Ingeniería metalúrgica. Director: Iván Uribe Pérez



ABSTRAC

STUDY OF TARGETED ATTACKS FOR IDENTIFICATION OR CARBIDES IN STEEL 2.25 - CR 1MO AGED IN SERVICE AND THROUGH ARTIFICIALLY OF OPTICAL METALLOGRAPHY

Author:

Claudia Fernanda Gamboa Jaime **.

KEYWORDS: carbides, color metallography, selective attack.

DESCRIPTION:

The formation of different carbides in the steel, causing the loss of mechanical properties needed for the different teams working in refineries, power generating plants have a good performance while operating.

This paper presents the main theoretical basis for the formation of these carbides in steels and their identification by color metallography this being a viable, economical and easy to use not only in a laboratory if field where are different components.

We study the formation of carbide type M_2C , M_7C_3 , M_6C , M_3C and $M_{23}C$ in steel 2 ¼ Cr 1 Mo, for this purpose was taken from a new material basis and a second condition obtained from an aging heat treatment. For each of these conditions is carried out targeted attacks using different reagents that have been reported in the literature which outline, color and attack the carbides mentioned above, these attacks show the different phases present in the steel either new or aged for half of colors that permits fast and easy way to differentiate each and relate to the degree of aging of the material, this being a viable technique for microstructural analysis working steels at high temperatures and long service times.

By undertaking this work we have studied aspects in the aging of the material being those identified by color metallography using targeted attacks which identified the births of different carbides present in the steel 2 ¼ Cr -1 Mo along time and temperature exposure.

*Proyecto de pregado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Ingeniería metalúrgica. Director: Iván Uribe Pérez



INTRODUCCIÓN

La metalografía del color ha sido usada por años para identificar carburos u otras fases presentes en los aceros, sin embargo muy pocos de esos reactivos han sido utilizados y en la mayoría de los casos los colores desarrollados en el empleo de esta técnica han sido escasamente interpretados. El análisis de visualización en microscopía óptica y su correlación con su evolución microestructural en los aceros no ha sido resuelto.

En la literatura se encuentran numerosos ataques que delinean, colorean y atacan diferentes tipos de carburos presentes en materiales que son utilizados en calderas, componentes a presión. Estos ataques han sido reportados en los primeros años del siglo XX pero no han sido estudiados como una técnica de análisis de microestructuras para la identificación de las distintas fases presentes en los aceros, la mayoría de estos ataques son de naturaleza selectiva por ello también ha sido llamados ataques selectivos, esta técnica de análisis microestructural es de naturaleza cualitativa.

La metalografía del color es una técnica, que tras el ataque, crea un película superficial que provoca un efecto de color en reflexión, los reactivos de ataque utilizados en esta técnica pueden colorear las fases anódicas o catódicas, a medida que la película se engruesa, se produce colores visibles al microscopio óptico, como amarillo, rojo, azul, marrón; estas tonalidades están en función, por un lado de la tendencia del sustrato a verse atacado por el reactivo, el tiempo de inmersión, selección de la duración del ataque es crítica a la hora de crear un contraste adecuado entre las fases. La técnica mas sencilla del ataque de



coloreado es el ataque por inmersión. Su uso comenzó a extenderse a raíz del desarrollo de reactivos de investigadores como Klemm^[48] y Beraha^[49].

La metalografía en color se ha venido empleando para facilitar el reconocimiento de la microestructura de un material y extraer aún mayor información de ella y se puede decir que en los últimos 15 años la metalografía en color ha logrado considerables avances, tanto en los campos de aplicación como en el desarrollo de nuevos métodos para dar color a la imagen metalográfica. Dentro de las diferentes técnicas que conforman la metalografía en color, una de las más interesantes por su sencillez y rapidez es, sin duda, la técnica de ataque coloreado.

En este trabajo de grado se identificaron diferentes carburos: M_3C , M_7C_3 , M_6C , $M_{23}C$ y el M_2C que se precipitan como consecuencia del tiempo y temperatura de ataque al cual han sido expuestos durante su funcionamiento en servicio. Para lograr la precipitación de estos carburos fue necesario simular sus condiciones de operación por medio de diferentes tratamientos térmicos de envejecimiento. Los reactivos utilizados en su identificación fueron Pricato de Sodio Alcalino, Groesbeck, Murakami, Ácido oxálico, Groesbeck Modificado, Ataque electrolítico con CrO_3 .



OBJETIVOS

1 Objetivo General.

Estudio de los cambios microestructurales del acero 2.25 Cr-1Mo por medio de metalografía óptica para conocer la influencia del envejecimiento en el deterioro de la microestructura.

2. Objetivos Específicos.

- I.*** Identificar los cambios microestructurales en el acero 21/4 Cr 1Mo envejecido en servicio y artificialmente utilizando ataques selectivos.
- II.*** Realizar un tratamiento térmico que simule el envejecimiento en servicio.
- III.*** Estudiar la influencia de la temperatura en el acero 2.25 Cr-1Mo.



CAPITULO 1.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

Los aceros utilizados en la industria petroquímica, en plantas de generación de energía o motores de aviones, son generalmente aceros de baja aleación con una microestructura ferrítica perlita, ferrítica bainítica o martensita revenida; estos aceros están sometidos a tiempos de exposición y temperaturas elevadas; por lo que la microestructura inicial sufre una serie de transformaciones asociadas al tiempo de servicio y temperatura de exposición. Estos cambios en la microestructura inicial representan pérdida de las propiedades mecánicas; Con referencia a lo anterior nace el hecho de analizar los cambios microestructurales que se presentan en los aceros como una medida de los daños acumulados en servicio y su relación con la pérdida de propiedades mecánicas

El criterio más utilizado que relaciona estos cambios microestructurales es el de Toft y Marsden [1]. Ellos estudiaron varios tubos de una caldera en acero 1Cr-0.5 Mo retirados en servicio que poseían una microestructura de ferrita perlita con diferentes tiempos y temperaturas de exposición, las muestras fueron sometidas a ensayos de fluencia para determinar la vida remanente y el grado de esferoidización de los carburos con la tensión de ruptura; por lo que se pudo observar que al estimar el cambio microestructural se determina la vida residual y la extensión del daño del material ocasionado por las condiciones en servicio. En la figura 1 se muestra el criterio establecido por Toft y Marsden que correlaciona estos cambios microestructurales.

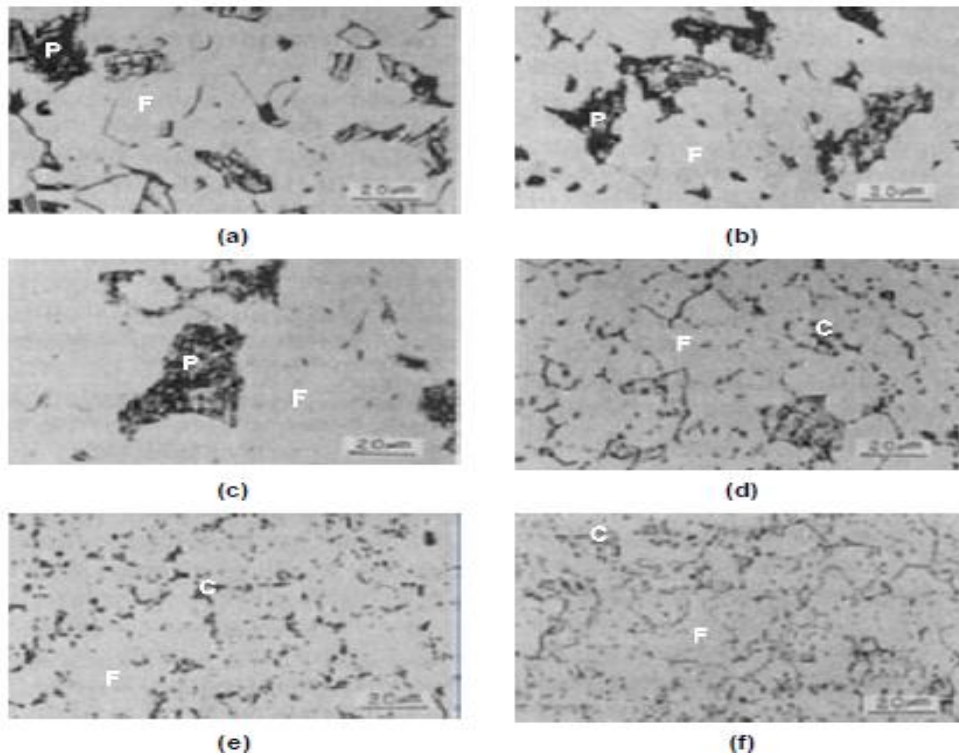


Figura 1. Criterio elaborado por Toft y Marsden para aceros de estructura ferrita perlita. Se puede ver la esferoidización progresiva de la cementita (a) hasta una etapa completamente degradada (f). F -ferrita; P -perlita; C -carburos. [1].

1.1 Evolución de la microestructura en los aceros cromo molibdeno.

Los aceros Cr-Mo son utilizados en varios componentes de plantas de la industria gracias a las excelentes propiedades mecánicas que tienen como lo son la resistencia a la fluencia, a la corrosión y elevada tenacidad. Los componentes en los que son utilizados generalmente operan a temperaturas entre los 370°C y 530°C, donde los efectos de la fluencia, la grafitización y el ataque por hidrógeno son perjudiciales para el desempeño del material; existe una gran variedad de los aceros Cr-Mo que operan a diferentes temperaturas lo cual permite una selección



adecuada para cada componente, como por ejemplo un recipiente a presión, una caldera o cualquier otra parte de las estructuras. [3].

Los aceros al carbono Cr-Mo se utilizan generalmente en estados recocido, normalizado y revenido, o, templado y revenido, de esta manera se obtienen diferentes microestructuras como ferrita perlita, ferrita bainita, bainita o martensita revenida; dependiendo de la microestructura varían las propiedades mecánicas del material, ejemplo, La resistencia y la tenacidad de los aceros Cr-Mo con microestructura totalmente bainítica es mayor comparada con una microestructura ferrítica-bainítica, aunque por efecto del envejecimiento la resistencia a la fluencia termina siendo igual; las microestructuras totalmente bainíticas sometidos a altos esfuerzos tienen mejor resistencia a la fluencia en tiempo corto comparada con una microestructura ferrítica bainítica, así mismo los materiales ferrítico- perlítico tienen mejor resistencia a la fluencia en prolongados tiempos de servicio pero a bajas tensiones. [2]

El efecto de la precipitación de los diferentes carburos es un factor microestructural importante a tener en cuenta; puesto que el tipo de microestructura influye en la precipitación de los carburos y los mecanismos de endurecimiento de los aceros cromo molibdeno. La tasa de esferoidización de los carburos más rápida se da en microestructuras totalmente bainíticas y martensíticas; así mismo, en estructuras perlíticas gruesas la esferoidización es más lenta. [3] además, el endurecimiento por solución sólida en la estructura bainítica se debe a la interacción entre el Cromo y el Carbono, mientras que en la estructura de ferrita la interacción es por el Carbono y Molibdeno.

La principal ventaja de los aceros Cr-Mo comparados con los aceros al carbono, es la mejor resistencia a la fluencia por la adición de Cr y Mo y la mejor resistencia a la corrosión por al adición de Cr. La Resistencia a la fluencia de los aceros Cr-Mo deriva de dos razones:



Endurecimiento por solución sólida de la matriz ferrítica por el C, Mo y Cr.
Endurecimiento por precipitación de los carburos.

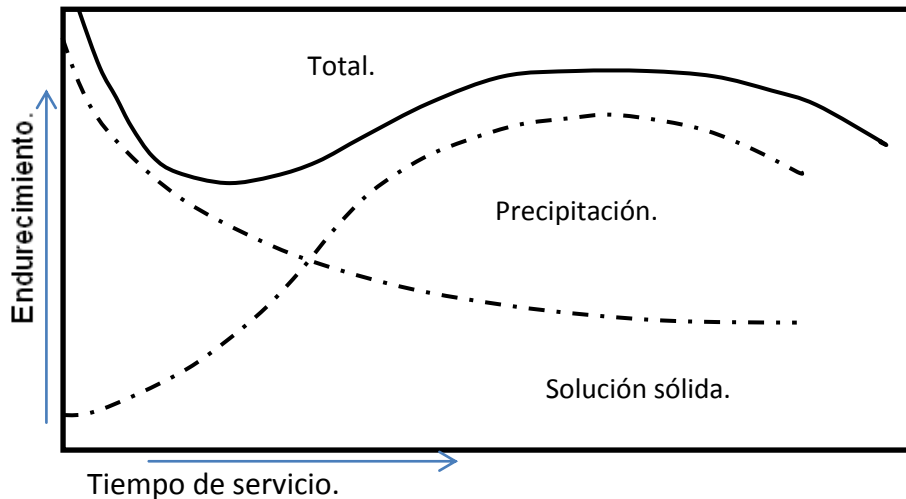


Figura 2: Variación de la resistencia a la fluencia a 550 °C de un acero Cr-Mo normalizado. (ASM METALS HANDBOOK, 1990). [3].

Como se ilustra en la figura 2 los mecanismos se estabilizan luego de cierto tiempo a elevadas temperaturas, al inicio el endurecimiento por solución sólida contribuye a aumentar la resistencia a la fluencia, con el pasar el endurecimiento por solución sólida disminuye a causa de la precipitación de los carburos la cual a su vez contribuye a mejorar la resistencia a la fluencia.

1.2 Microestructura de un acero 2.25 Cr-1Mo.

La microestructura y las propiedades de los aceros Cr-Mo dependen de la composición química y de los tratamientos térmicos tal como se explicó anteriormente. Las velocidades de enfriamiento más comunes implican la formación de ferrita y perlita, en cuanto que la bainita y martensita requieren mayores velocidades de enfriamiento. La temperatura de austenización de los aceros 2,25 Cr-1Mo está en el rango de 920°C a 1.016°C, y los tratamientos térmicos empleados para optimizar la microestructura de los aceros son:

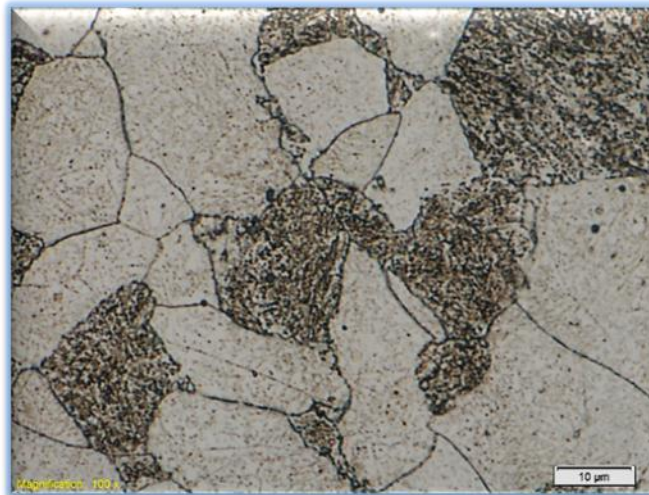


Figura 3: A. Ferrita, Perlita y Bainita. (Fuente autor). (2000x Nital)

- **Recocido:** la muestra es sometida a una austenización entre los 920°C a 1.016°C, seguido de un enfriamiento en el horno. De esta forma se obtiene ferrita y perlita.
- **Normalización y Revenido:** austenización entre 920°C a 1.016°C, seguido por un enfriamiento en aire. La microestructura resultante en ferrita y bainita, o totalmente bainita. Se realiza un revenido con un calentamiento entre 580 °C a 720°C.
- **Temple y revenido:** después de austenizar el material entre los 920°C a 1.016°C, se realiza un enfriamiento en aceite o petróleo; posteriormente se realiza un revenido con un calentamiento entre 570°C y 705°C. La microestructura resultante es martensita revenida y bainita.

De acuerdo con el diagrama de enfriamiento continuo del acero 2.25 Cr – 1Mo, existe un amplio rango de microestructuras que pueden ser obtenidas modificando la velocidad de enfriamiento partiendo de la temperatura de austenización.

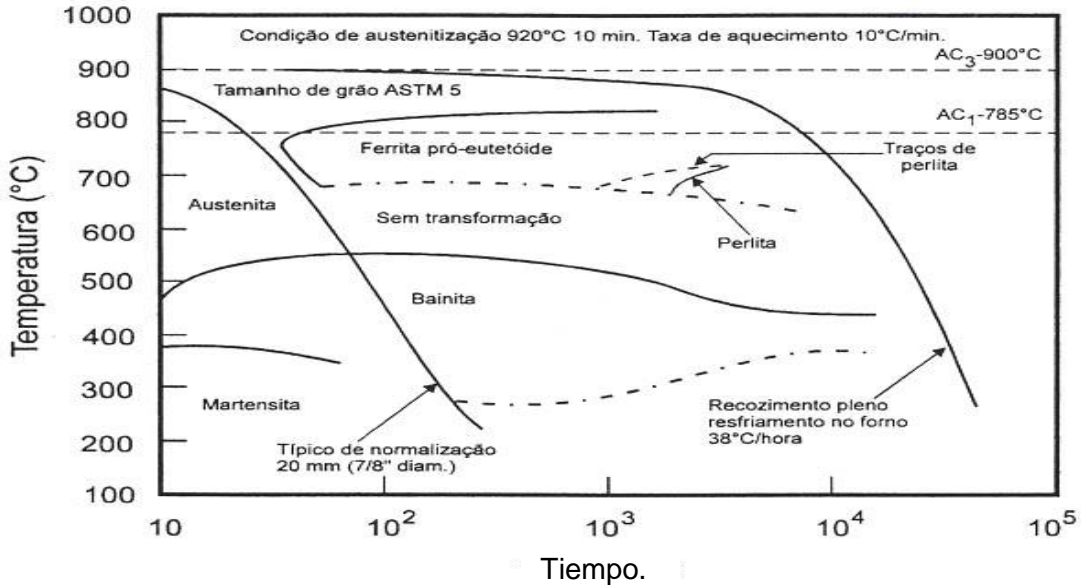


Figura 4: diagrama de enfriamiento continuo (CCT) del acero 2.25 Cr-1Mo. Adaptado de [3].

1.3. Evolución de los precipitados.

Los precipitados presentes en los aceros Cr-Mo en condiciones de partida de los equipos y la mayor parte de vida de ellos mismos, son termodinámicamente metaestables; por tal motivo, cambian su morfología y su composición química cuando son sometidos a altas temperaturas durante tiempos prolongados.

En los aceros Cr-Mo, en particular, los cambios microestructurales, especialmente la formación, nucleación de diferentes carburos y la evolución estequiometría de ellos mismos son indicadores que representa la disminución de la resistencia mecánica del material.

Diferentes autores han identificado los diversos precipitados que se caracterizan por la composición química, estructura cristalina y por distribución en la matriz



ferrítica. [15] y [16]. Las características de los principales carburos que precipitan en los aceros Cr –Mo durante servicio son discutidas a continuación.

1.3.1 Elementos Formadores de Carburos.

Los metales del grupo IV (Ti, Zr, Hf) y V (V, Nb, Ta), forman carburos del tipo MC con una estructura cubica simple, mientras los del grupo V forman carburos M_2C con una estructura ortorrómbica.

Los metales de transición de los grupos VI (Cr, Mo, W) y grupo VII (Mn) forman carburos de tipo $M_{23}C$ y M_7C donde M es Cr o Mn, mientras que en los metales pesados como el W forman carburos hexagonales MC y M_2C .

Los metales de transición del grupo VIII (Fe, Co, Ni) forman carburos de tipo M_3C .

El carácter metálico de la unión de estos compuestos está determinado principalmente por el número de electrones apareados. En cuanto a su estructura electrónica, los átomos del grupo VIIIb de los elementos de transición incluyendo el Hierro, Níquel y cobalto en su última capa electrónica d esta casi llena, y potencialmente pueden aceptar electrones para completarla. Por el contrario los átomos de los metales de los grupos IVb, Vb y VIb (Ti, V, Zr, Nb, Mo, W, Ta) actúan como donantes de electrones ya que en su última capa de electrónica contiene varios electrones no apareados. Por lo tanto numerosas fases intermetálicas se forman con los elementos del grupo VIII de los elementos de transición y los metales del grupo IV, V y VI. [18].

1.3.2 Carburos presentes en el acero Cr-Mo

Carburo MC.

Es un carburo con estructura cubica compacta similar a las del NaCl, precipita en los aceros cuando estos contienen V, Nb y Ti. [17]. Este carburo es muy estable



en una amplia gama de temperaturas. Generalmente tiene forma de plumillas (script), precipita como partículas discretas distribuidas heterogéneamente a través de la matriz dentro del grano o en el límite de grano. Son la principal fuente de carbono en el acero para utilizarse durante un tratamiento térmico o durante el servicio para la formación de nuevos carburos. Durante el servicio prolongado los carburos del tipo MC se descomponen en carburos ricos en cromo ($M_{23}C$). La descomposición del carburo MC ocurre por difusión del carbón hacia la matriz, de donde se combina y se forma el $M_{23}C$. [48]

Carburo M_2C .

De estructura hexagonal compacta, este carburo rico en Mo, es el responsable de la pérdida de la resistencia a la fluencia como se observa en la figura 2, en donde el endurecimiento por solución sólida disminuye a medida que el contenido de Mo que inicialmente se encontraba en la matriz precipita en formar de carburos mas estables pero menos resistentes. Nuclea en forma circular, cuando su forma es levemente globular esta ubicado en el contorno de grano y cuando aparece globular esta ubicado en el interior del grano. [17]. Los elementos como el Cr y el V poseen gran solubilidad en el M_2C con la exposición a temperaturas elevadas durante el envejecimiento, el M_2C pierde su estabilidad termodinámica y se enriquece de otros elementos presentes en la matriz ferrítica y su composición química evoluciona para formar carburos más estables tipo M_6C . [19].

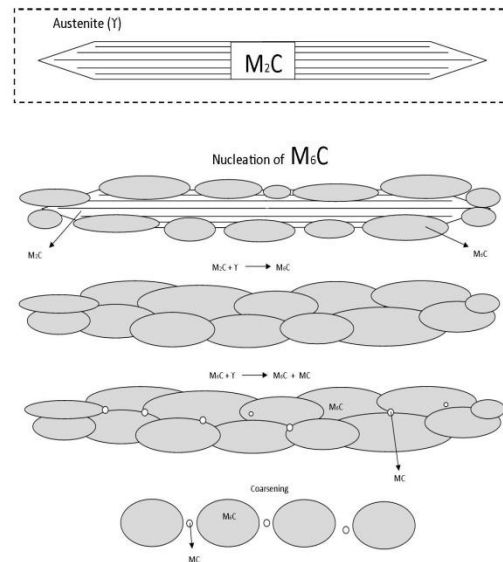


Figura 5: Descripción esquemática de la descomposición del carburo M_2C con la temperatura y tiempo. Adaptado de [20].

Carburo M_3C :

De forma similar a la cementita el carburo M_3C posee una estructura cristalina ortorrómbica, es rico en hierro, mientras que el cromo y el molibdeno tiene una solubilidad limitada antes del revenido. Son esencialmente carburos primarios ya que no hay precipitación adicional en la matriz después de su formación. [17]. La estabilidad termodinámica de este carburo disminuye con el tiempo y termina disolviéndose en la matriz. La disolución de este carburo aporta el carbono necesario para la precipitación de carburos más estables a temperaturas mayores. [19]. Este carburo precipita en toda la matriz en forma de partículas muy finas su disolución ocurre de manera rápida aumentando la cinética del endurecimiento secundario. Este mecanismo es evidente en estructuras martensíticas revenidas que posee carburos más finos que en estructuras ferríticas bainíticas cuyos carburos son mas gruesos. [21].

Carburo M_7C_3 :

El carburo M_7C_3 posee una estructura hexagonal, con alta solubilidad de hierro y manganeso, sin embargo el Mo y Va y limitan la formación de este precipitado



durante el tiempo que se encuentre en servicio. [17]. El M_7C_3 posee una forma acicular en la matriz y globular en el contorno de grano. Su nucleación sucede en la interface o en interior del carburo M_3C ya que durante la descomposición, el M_3C eleva su porcentaje de cromo hasta una saturación del 20% aproximadamente, lográndose la formación del M_7C_3 . [22]. [23]. [24].

Carburo $M_{23}C$

Este precipitado, es rico en Cr con una estructura cristalina cubica de cuerpo centrado, presenta altos contenidos de hierro y manganeso. Este precipitado se encuentra distribuido en toda la microestructura de los aceros CrMo en estado templado y revenido; y en la bainita en condición normalizada y revenida. Generalmente presenta una morfología globular tanto en el contorno de grano como en el interior, intergranularmente también se puede encontrar en forma de bastón. [17].

En los granos bainíticos el precipitado se forma en regiones donde exista la presencia de los carburos M_7C_3 , M_3C y M_2C nucleándose en la interface de los precipitados ricos en Fe que posteriormente crece en estos enriqueciéndose continuamente en cromo. [22] y [17].

Carburo M_6C

Este es el carburo más próximo al equilibrio con una estructura cristalina cubica de cuerpo centrado.[22]. Esencialmente es un carburo ternario, variando de Fe_3M_3C a Fe_4M_2C , compuesto principalmente por hierro con un porcentaje del 40%, de Mo y Cr.

El precipitado M_6C nuclea en los contornos de grano, especialmente en la interface de los carburos presentes de la matriz, o por la transformación del $M_{23}C$. [25]. También puede precipitarse por la transformación directa del M_2C siempre que el contenido de molibdeno sea mayor al 2% y que exista una proporción adecuada entre los porcentajes de C y Mo [17].



1.3.3 Evolución de los precipitados.

El estudio de la evolución de los precipitados en los aceros CrMo cuando están expuestos a altas temperaturas y largos tiempos de servicio, han sido estudiados por varios autores [26]. [27]. y [27]. Estos estudios muestran una amplia variación entre los resultados obtenidos durante unos ensayos de creep y el mismo material envejecido en servicio durante 30 años. La explicación para tal comportamiento, nos aclara que el proceso evolutivo de los precipitados está relacionado con la composición química, temperatura de envejecimiento, y los niveles de tensión. A continuación se presenta una breve revisión bibliográfica de la secuencia de los precipitados citado por diferentes autores:

Baker y Nutting [28]. Estudiaron la secuencia de la precipitación de los carburos a diferentes temperaturas y tiempo para una acero 2.25Cr-1Mo como se muestra a continuación:

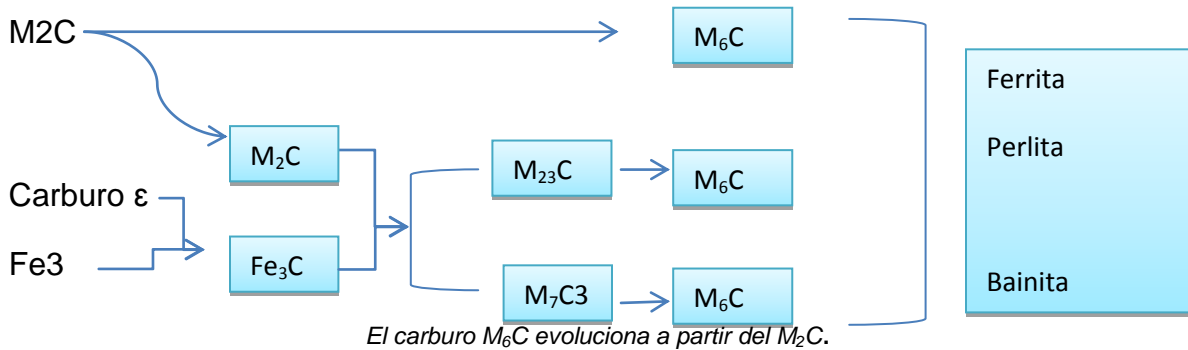


Figura 6: evolución de los precipitados según Baker y Nuttinga. Adaptado de [28].

Yang [29]. Investigó los cambio microestructurales de un acero 2.25Cr-1Mo envejecidos es servicio durante 5 a 18 años a una temperatura de 542°C con una presión interna de 17.4 MPa estableció la siguiente evolución de los carburos en áreas perlítica y ferrítica:

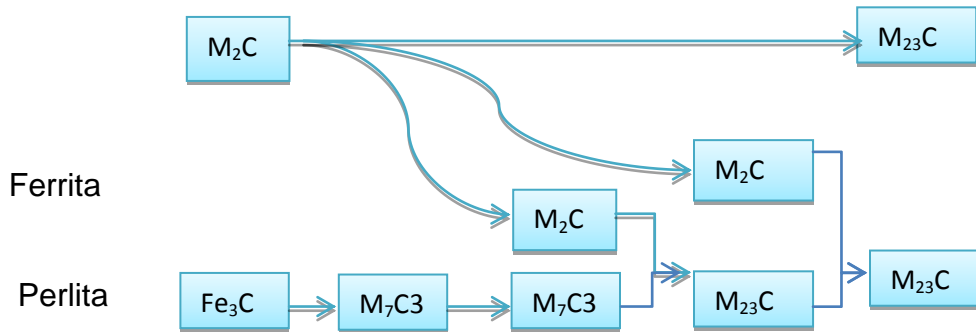


Figura 7: evolución de los precipitados según Yang. Adaptado de [29].

Bhadeshia [30], divide los carburos existentes durante largos tiempos de envejecimiento de un acero 2.25Cr-1Mo. Se observa que los autores tienen en común el mismo hecho de que el precipitado M_6C aparece solo en tiempos equivalentes al final de la vida operativa del material y no se presenta en tiempos cortos, lo cual es muy importante cuando se quiere evaluar la integridad de un equipo expuesto a altas temperaturas.

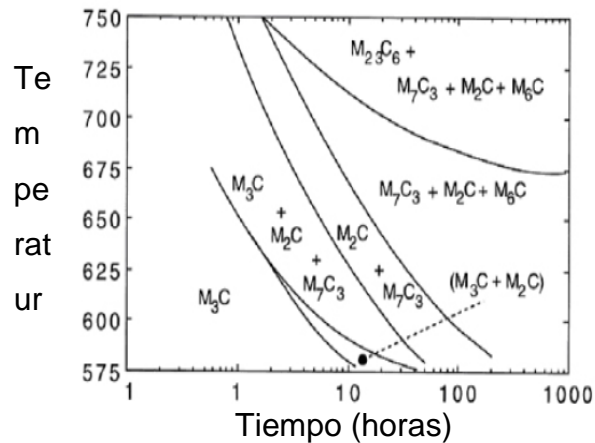


Figura 8: diagrama isotérmico de la secuencia de la precipitación de los carburos de un acero 2.25Cr-1Mo. Adaptado de Bhadeshia [30].



CAPITULO 2.

MATERIALES Y EQUIPOS.

2.1 Acero UIS.

Se utilizó un acero 2.25 Cr – 1Mo, este acero fue donado por el grupo de investigación GIC, se utilizaron 6 placas de acero, las cuales fueron envejecidas artificialmente con el fin de simular las condiciones de servicio.

2.1.1 Composición Química.

En la tabla 1, se presenta la composición química del acero. Los resultados de los análisis fueron comparados con la composición nominal del acero ASTM A 387 Grado 22 que se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero UIS 2 ¼ Cr 1 Mo

	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Cr	Mo
Acero UIS	0.112	0.187	0.539	0.017	0.013	0.034	0.146	2.50	0.997
ASTM	0,05-0,15	0,5	0.30.6	0.025	0.025	-	-	2.0-2.5	0.9-1.1

Por su composición química la muestra corresponde a un acero ASTM A 387 tipo (2 ¼ Cr-1 Mo).



2.2. Acero UFRJ Brasil.

Este acero 2.25 Cr-1Mo fue donado por la universidad UFRJ de Brasil, fueran entregadas 4 platinas circulares y poseían una microestructura totalmente Bainítica.

2.2.1 Composición Química.

En la tabla 1, se presenta la composición química del acero. Los resultados de los análisis fueron comparados con la composición nominal del acero ASTM A 335 Grado 22 que se presenta en la tabla 4.

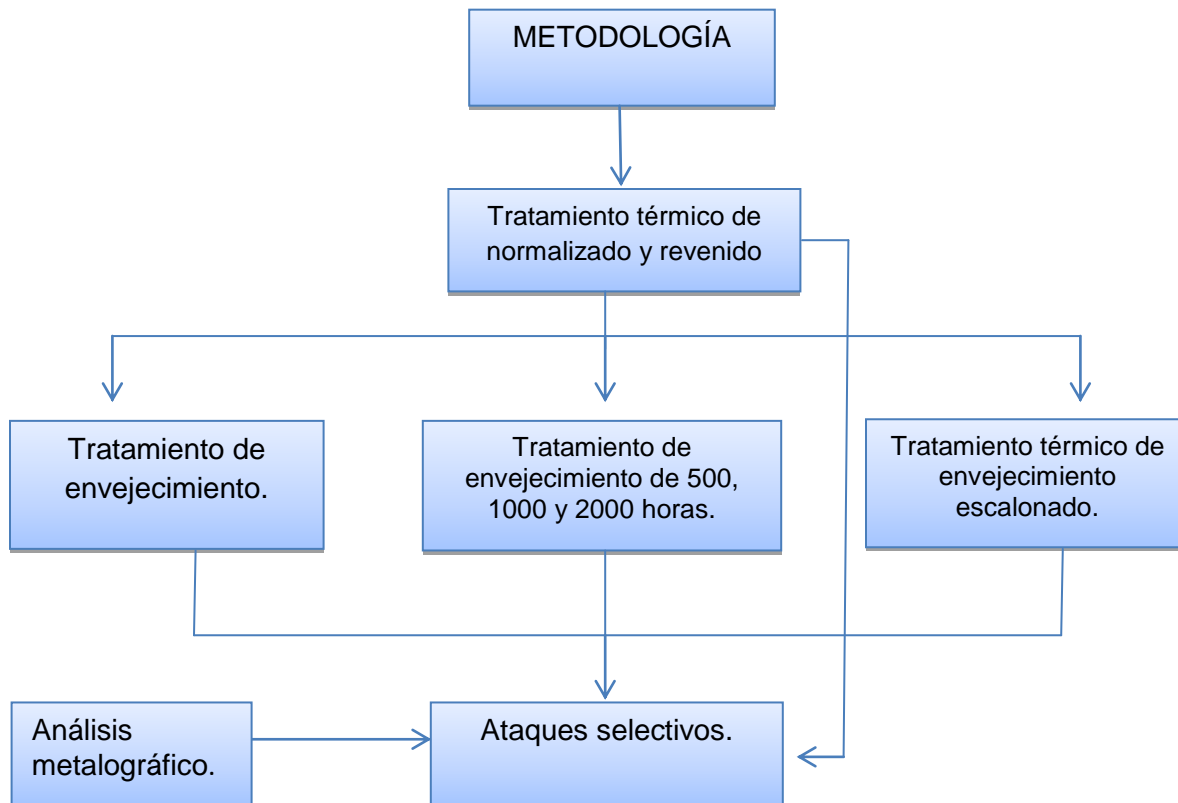
Tabla 2. Composición química del acero 2 ¼ Cr 1 Mo vs ASTM A 335 Gr 22

	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Cr	Mo
Acero UFRJ	0.121	0.232	0.005	0.001	0.009	0.0069	0.022	2.13	0.96
ASTM	0.04- 0.15	0.5	0.3- 0.6	0.035	0.035	-	-	1.88- 2.62	0.85- 1.15

Por su composición química la muestra corresponde a un acero ASTM A 335 tipo (2 ¼ Cr -1 Mo).



CAPITULO 3. METODOLOGÍA.



3.1 Tratamiento Térmico de normalizado y revenido.

Al acero UIS se le realizó un tratamiento térmico de normalizado y revenido para tener certeza de la microestructura de partida con la que se iba a trabajar en el desarrollo de la tesis, se tomó de base el diagrama de enfriamiento continuo (Figura 4) para definir la temperatura de austenización y el tiempo de enfriamiento. Es de notar que este tratamiento es recomendado por la norma API 959 para su uso en recipientes a presión.

Normalizado: Temperatura de austenización de 920 °C durante 3 horas, y con un enfriamiento con una velocidad de enfriamiento de 210°C/s para así lograr



alcanzar la curva de Ferrita Pro-eutectoide y la nariz Bainítica seguido de un enfriamiento al aire.

Revenido: Se sometió la probeta a 600°C durante 3 horas con el fin de aliviar esfuerzos internos, promover la formación de carburos como el Mo_2C .

La microestructura final obtenida fue Ferrita Bainita. Figura 12.

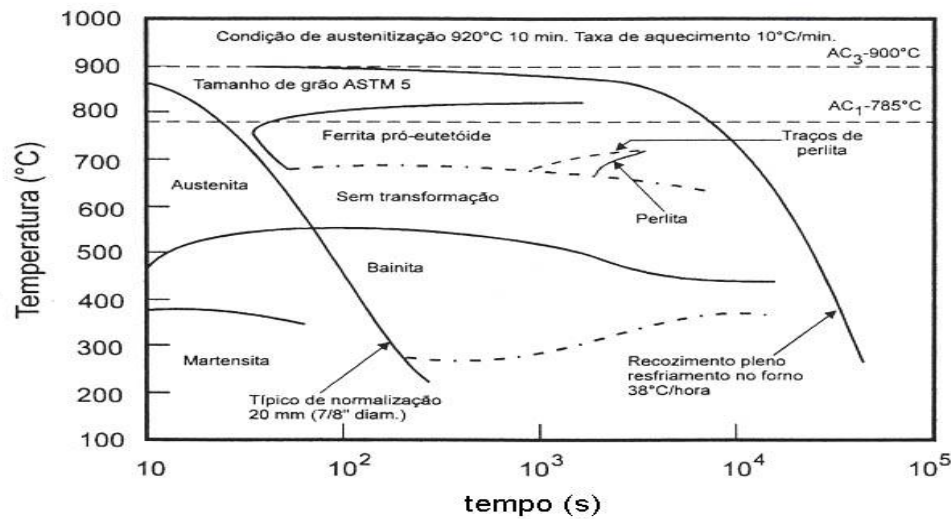


Figura 9: Condiciones de tiempo y temperatura utilizados en la tesis de grado.

3.2. Tratamiento térmico de envejecimiento artificial.

Para simular las condiciones de servicio se realizaron al acero UIS varios envejecimientos artificiales, tomando como referencia la figura 8, que relaciona el tiempo de envejecimiento, con la temperatura y la precipitación de los carburos. En la siguiente tabla 3 se muestra el tiempo y la temperatura de exposición de las distintas probetas para lograr la precipitación de los carburos que después serán identificados por medio de la metalografía óptica.



Tabla 3: Condiciones de Tiempo y Temperatura del material UIS.

Probeta	Tiempo de envejecimiento. (Horas)	Temperatura.(°C)
0-UIS	0	25
1-UIS	12	625
2-UIS	24	625
3-UIS	50	675
4-UIS	100	700

3.2.1. Tratamiento térmico de envejecimiento escalonado.

Se realizó un tratamiento térmico de envejecimiento artificial escalonado (TTEAE) de acuerdo a la norma API 959 a la probeta ACERO UIS, En la figura 10 se muestra el diagrama del TTEAE que se le realizo a la probeta, este consta de 233 horas divididas en 5 rampas a diferentes temperaturas y velocidades de enfriamiento logrando que se precipiten los carburos que se desean encontrar en esta tesis de grado.

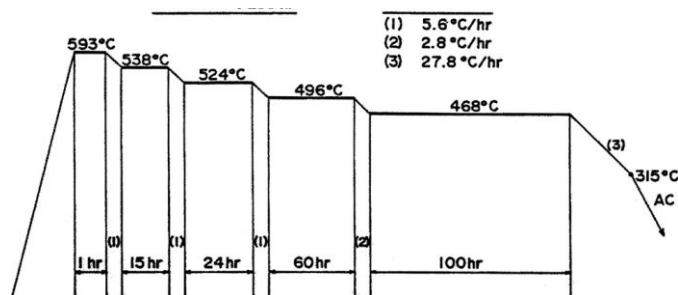




Figura 10: Tratamiento Térmico de Envejecimiento escalonado utilizado en esta investigación.[47].

3.3. Tratamientos térmicos de envejecimiento de Acero UFRJ-Brasil.

Las probetas donadas por la universidad de UFRJ de Brasil con tiempos de envejecimiento en atmósfera inerte de 500, 1000 y 2000 horas a una temperatura constante de 600°C y una microestructura compuesta por Bainita. (Figura 14)

En la siguiente tabla se muestra el tiempo y la temperatura de exposición de las distintas probetas para lograr la precipitación de los carburos que después serán identificados por medio de la metalografía óptica.

Probeta	Tiempo de envejecimiento (horas)	Temperatura (°C)
1 UFRJ	500	600
2 UFRJ	1000	
3 UFRJ	2000	

3.4. Probeta en servicio.

La universidad UFRJ-Brasil, donó una probeta envejecida en servicio durante 112000 horas a 550°C. Este acero 2.25 Cr 1Mo era parte de la cúpula de un reactor. Los resultados obtenidos metalográficamente serán comparados con la probeta a la cual se le realizó la TTEAS.



3.5 Analisis Metalografico.

Para la identificación de los carburos precipitados, por defecto del tratamiento térmico al que fue sometido el acero 2.25 Cr 1Mo, han sido reportados en la literatura reactivos que delinean, colorean, y atacan ciertos tipos de carburos presenten en los aceros. Esta técnica es llamada metalografía del color o ataques selectivos y son de naturaleza cualitativa. [38, 39, 40].

3.5.1 Fundamentos de la técnica de ataque coloreado

En estas técnicas, el color se forma por fenómenos de interferencia. Los rayos de luz que inciden sobre la superficie metálica recubierta de una película se reflejan desde ambas superficies (superficie del metal y superficie de la película), con ello se obtiene un efecto de interferencia que dependerá de la longitud de onda de la luz en el aire, del espesor, e , y del índice de refracción de la película. [39].

El color de la película de interferencia está relacionado con su espesor. Debido a ello, es posible obtener una amplia variedad de colores. Por ejemplo, cuando la película es muy delgada, la interferencia puede ocurrir en la región ultravioleta (aprox. 350 nm) y no se observará color alguno.

Incrementando progresivamente el espesor, la interferencia puede alcanzar la región del azul (450 nm), lo que significará que habrá un desfase preciso entre los rayos reflejados por la superficie metálica y por la película dentro del rango de longitudes de onda antes señalado. Ello dará lugar a que el color resultante sea el complementario del color interferido y la superficie se verá en este caso coloreada de amarillo.[47]. El ataque coloreado es, fundamentalmente, un proceso controlado de corrosión electroquímica a través del cual se forma una película estable en la superficie de la muestra. Esta es una primera diferencia respecto a



los procedimientos convencionales que emplean el ataque químico para revelar la microestructura de un material. En ellos, los productos de corrosión producidos durante el ataque se disuelven en la solución y no intervienen para nada en la posterior identificación metalográfica.[39]. En la microestructura de todos los metales y aleaciones existen zonas electroquímicamente más activas que otras, debido a que el metal a nivel microscópico presenta muchas heterogeneidades, tanto en su microestructura como en su composición química. Esto da lugar a la formación de micropilas galvánicas que crean diferencias de potencial entre los límites de grano y el interior de los mismos. De la misma forma, es posible tener diferencias en el comportamiento electroquímico entre dos granos adyacentes con diferentes orientaciones cristalográficas, o entre determinadas impurezas o compuestos intermetálicos y la matriz. Diferencias de composición química en una aleación monofásica, o presencia de varias fases en una aleación polifásica, son otras de las causas de la formación de estas diferencias de potencial electroquímico. Durante el ataque electroquímico de una aleación bifásica, la fase más activa (anódica) resulta atacada y disuelta selectivamente, mientras que la fase más noble (catódica) permanece prácticamente inalterada. Los reactivos de ataque coloreado son, en ese sentido, soluciones electrolíticas, normalmente de carácter ácido (disueltas en agua o alcohol), diseñadas químicamente para permitir el depósito de una fina capa (de 40 a 500 nm) de óxidos, sulfuros, molibdatos complejos, selenio elemental o carburos sobre la superficie a observar.[41]. La coloración se consigue por los fenómenos de interferencia anteriormente descritos y puede variarse fácilmente con el tiempo de ataque. La aplicación del reactivo sobre la superficie de la muestra se efectúa normalmente por inmersión. No se recomienda en estos procedimientos de ataque la aplicación del reactivo mediante algodón humedecido con la solución. [39, 38, 48]. En la tabla 3 se aprecian los reactivos utilizados y las variables a tener en cuenta en el momento de uso.



Tabla 4. Reactivos

Nombre	Composición Química.	Variable	Referencia
Pricato de sodio alcalino.	100 ml de agua, 2 gramos de ácido pícrico y 25 gramos de NaOH.	Tiempo: 120 s Temperatura: punto de ebullición.	39, 38, 48, 49
Murakami.	100 mL agua, 10 g NaOH, 10 g $K_3Fe(CN)_6$	Solución fresca. Tiempo: 120s	39, 41, 38,47
Ataque electrolítico.	1 gramo de Cr_2O_3 en 100 ml de agua.	Tiempo: 90s Voltios: 3.5	39, 41, 38, 49
Grosbeck.	100 mL agua, 4 g NaOH, 4 g $KMnO_4$.	Tiempo: 180 s Solución fresca.	39, 41, 38,47, 48
Grosbeck Modificado.	4 g NaOH en 100 mL de una solución acuosa saturada de $KMnO_4$	Tiempo: 3 minutos. Solución fresca	38, 48, 47.
Acido oxálico.	10 gramos de ácido oxálico en 100ml de agua.	Tiempo: depende de la geometría de la probeta. Voltios: 4.5.	38, 41.

3.5.2. Descripción de la técnica.

I. Preparación de la muestra.

El ataque coloreado requiere una preparación muy cuidadosa de la superficie metálica. Según la norma ASTM E 3. [49] En la etapa de pulido grueso se realizo con lijas de 180 hasta 2000 y posteriormente con alúmina de 1 y 0.5 μm . La mayor dificultad que presenta esta técnica es, sin duda alguna, el control de rayaduras



en la superficie pulida, pues con el ataque coloreado se pueden detectar toda una serie de defectos de pulido que no se logra detectar con otros procedimientos de ataque metalográfico.

II. *Técnica de ataque*

Después de una adecuada preparación superficial, basados en la norma ASTM E 407 [48], la muestra metalográfica debe ser limpiada cuidadosamente para evitar que queden partículas sobre la superficie que puedan interferir posteriormente en la deposición de la película. Se recomienda limpiar con alcohol la muestra secar con aire caliente e inmediatamente sumergirla en la solución de ataque coloreado. Cada reactivo tiene sus variables para ser utilizado en el laboratorio, siendo estas variables especificadas en la tabla 3. Es necesario cumplir a cabalidad estas variables para que el acero no presente picaduras que puedan interferir en el análisis metalográfico. Al respecto conviene decir que con algunos reactivos como el ácido oxálico, pricato de sodio alcalino y reactivo electrolítico es necesario la activación de la superficie, y esto logra con sumergiendo la muestra ya sea en Nital o en Prical 5 segundos (dependiendo del contenido de carbono que tenga la muestra) e inmediatamente realizar el ataque. [48].

Pricato de sodio alcalino: este reactivo debe ser cuidadosamente utilizado, una vez preparado es mejor utilizar y desechar, dado que es utilizado en el punto de ebullición y fácilmente se evapora el NaOH que contiene, también cabe resaltar que debe ser tapado hasta que hierva, una vez se logre esto sumergir la muestra rápidamente y enseguida tapar nuevamente hasta que culmine el tiempo de ataque, la muestra debe ser sumergida completamente evitando que el lado pulido hasta espejo este en contacto con el vaso precipitado, al finalizar lavar con agua limpiar suavemente con algodón y secar con aire caliente. Esta técnica se basa en la evaporación diferencial de las distintas fases que constituyen una aleación o



de las regiones de los límites de grano debido a que existe corrosión entre el las distintas fases y el reactivo. Por otro lado el teñido por el calor se fundamenta en la formación de películas de óxido cuando la muestra se calienta en una atmósfera oxidante. Los diferentes constituyentes tienen distintas características de oxidación según la atmósfera y temperatura. El espesor y composición de la capa de óxido es diferente sobre cada fase lo que permite diferenciar fases y granos [41].

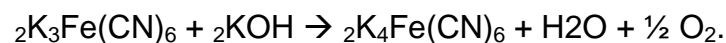
Acido oxálico: Al utilizar este reactivo se debe tener en cuenta la forma y el grosor de la probeta, estas variables son proporcionales al tiempo de ataque, es decir a menor grosor menor es el tiempo de exposición con el reactivo, al finalizar el ataque en la muestra se forma una película de color blanca por lo cual es necesario lavar la muestra con agua, limpiar con algodón y secar. En un ataque electrolítico, el potencial eléctrico es aplicado a la muestra usando un circuito externo. La muestra es introducida a una disolución electrolítica, que contienen un reactivo en disolución acuosa. Un extremo o varilla se pone en contacto con la muestra y el otro extremo se sumerge. El ánodo es la muestra y el cátodo será el otro extremo que en este caso el cátodo fue de acero inoxidable. Durante el ataque electrolítico parte de los iones metálicos positivos de la muestra se desprenden de la superficie de la muestra y se disuelven dentro del electrolito y un número equivalente de iones se depositan sobre la muestra. Los ataques electrolíticos son empleados comúnmente para grabar fases específicas o bordes de grano. Son sencillos de usar, son generalmente seguros y generalmente producen mejores resultados que los ataques por inmersión. [38].

Ataque electrolítico: El uso de este ataque es similar al ataque realizado con ácido oxálico, es un ataque electrolítico como su nombre lo dice, el tiempo y la corriente de uso en el laboratorio están especificados en la tabla 3, fue realizado con un cátodo de acero inoxidable [48]. Y se debe tener cuidado al momento de dado que puede picar la muestra. Al finalizar el ataque se lava la muestra con agua y posteriormente se seca con aire caliente.



Groesbeck y Groesbeck modificado: Estos reactivos forman una película en la superficie de las probetas lo que produce que se observen los carburos en diferentes tonalidades. El color es un indicador de la composición, fases o elementos de una aleación; puesto que la película es el producto de una reacción química controlada entre la superficie de la muestra y el reactivo, y como se ha visto anteriormente la película produce una luz incidente que está en función del espesor de la película protectora. [41]. Para el uso de estos reactivos es necesario poner la muestra con la superficie pulida hacia arriba aplicar el reactivo para que tenga contacto con el oxígeno de la atmósfera con una duración de 2.5 minutos, es importante que estos reactivos en el momento de realizar el ataque no tenga contacto con ninguna otra sustancia ya que al reaccionar como por ejemplo con el agua se torna verde y corroe el material.

Murakami: Este ataque forma una película en la superficie del material y es basado en un mecanismo de contraste óptico sin alteración química o morfológica de la superficie de la muestra. Este ataque se basa en el reactivo Hexacianoferrato de potasio. El Hexacianoferrato de potasio reacciona con el Hidróxido de potasio y produce ferrocianuro de potasio [41].



Fue usado por inmersión durante 2 minutos, al finalizar el ataque lavar con agua y secar al aire.

III. Observación microscópica.

Las muestras coloreadas pueden observarse tanto en microscopios ópticos normales como de platina invertida. Las muestras se examinan empleando normalmente iluminación normal (campo claro) y filtros neutros para regular la brillantez de la imagen. También se puede emplear luz polarizada y contraste



interferencial para intensificar el contraste entre fases. El registro fotográfico fue tomado a 2000x aumentos en el microscopio.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

A continuación se presentaran las metalografías obtenidas con los diferentes ataques selectivos realizados, ya que para la identificación de los carburos precipitados después del tratamiento térmico de envejecimiento se utilizaron distintos reactivos que fueron mencionados anteriormente, también se realizó un estudio al acero UFRJ Brasil en donde se identificaron los mismos carburos pero con difracción de rayos x los cuales se representan en el anexo 1.

4.1 Acero- UIS platinas.

El material se recibió con una microestructura compuesta con ferrita y perlita (figura 11), por lo cual se realizo un tratamiento térmico de normalizado y revenido para obtener Bainita y Ferrita. Una vez realizado el tratamiento térmico se atacó la muestra con Nital al 2% durante 120 segundos. La microestructuras se observan en las figuras 11 y 12.

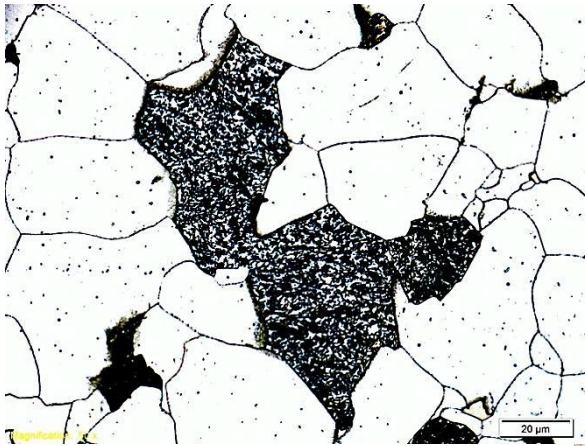


Figura 11: Ferrita y Perlita. Nital 2%. 2000x



Figura 12: Ferrita, Perlita y bainita. Nital 2%. 2000x

Para revelar los cambios microestructurales de las muestras de Acero-UIS, (efecto de la temperatura y tiempo a las que fueron expuestas) se atacaron con Nital al 2%. Estas presentaron la evolución de diferentes carburos precipitados en el contorno de grano.

En la figura 13 se muestran las microestructuras obtenidas después del tratamiento térmico de envejecimiento artificial atacadas con Nital al 2%. En la siguiente tabla se explican cada una de las microestructuras obtenidas.

Tabla 5: Tratamiento y Microestructura de la figura 13.

MICROESTRUCTURA	DESCRIPCIÓN
A: tratamiento térmico de normalizado y revenido.	<i>Ferrita y Bainita.</i>
B: 12 horas a 625°C.	<i>Ferrita y Bainita.</i>
C: 24 horas a 625°C.	<i>Ferrita y carburos dispersos por la matriz producto de la degradación microestructural.</i>
D: 50 horas a 625°C	<i>Ferrita y carburos dispersos por la matriz producto de la degradación microestructural.</i>
E: 100 horas a 700°C	<i>Ferrita y mayor precipitación de carburos globulizados, ubicados la mayoría en el límite de grano.</i>

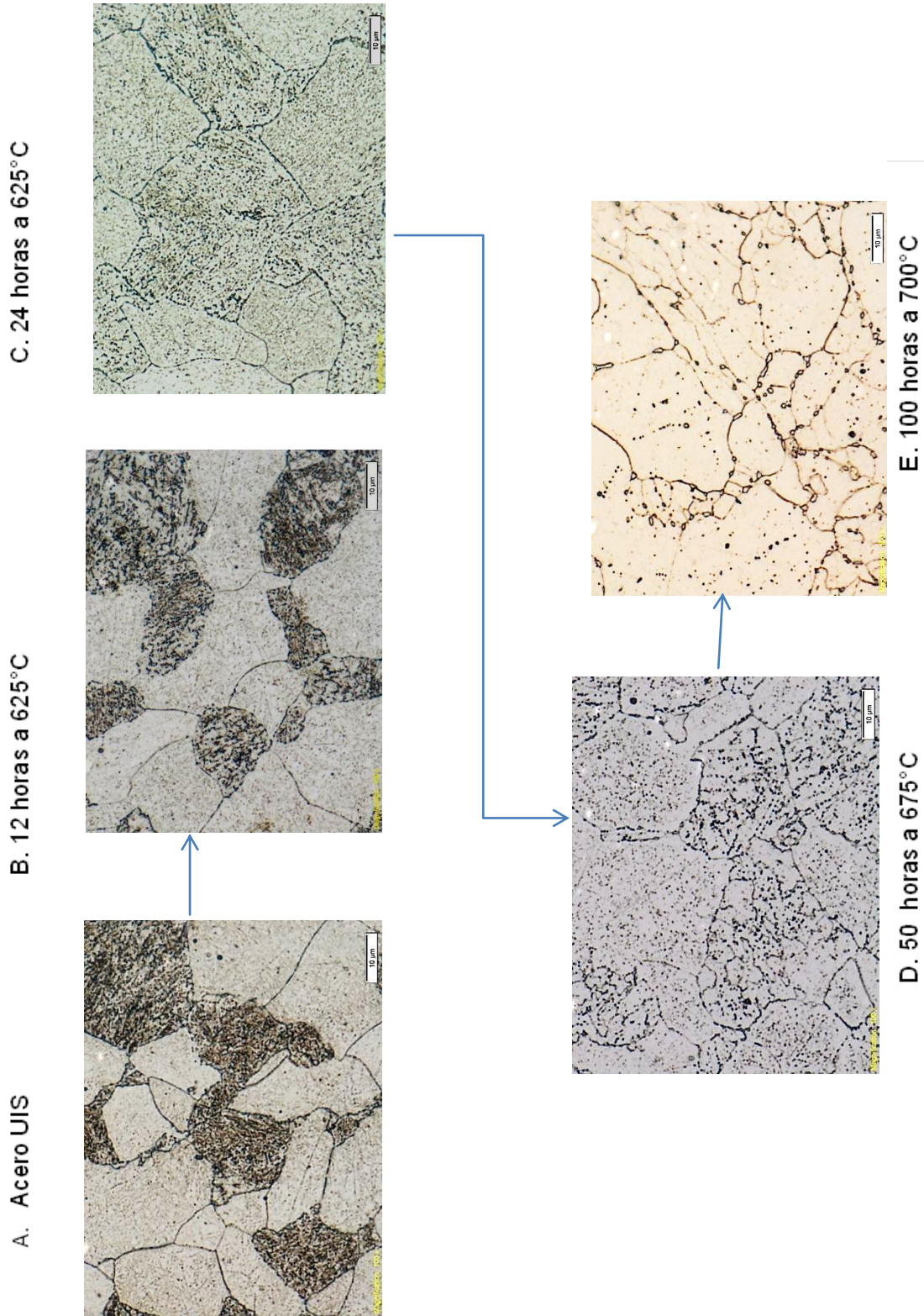


Figura 13: Evolución microestructural del acero ASTM A 385 Grado 22. Nital al 2%. 2000X



La caracterización del material UIS Y UFRJ por medio de la metalografía óptica utilizando Nital 2% como ataque, revela que el acero 2.25 Cr 1Mo sufrió una degradación microestructural, esta degradación fue producto del tratamiento térmico de envejecimiento al que fue sometido. A mayor temperatura aumenta notoriamente la degradación de la microestructura, y esto se puede comprobar en la figura 13 E (100 a 700°C) en donde se puede apreciar la formación de carburos ubicados en el límite de grano, por lo que la Bainita que se formó después del tratamiento térmico de Normalizado y Revenido fue completamente desintegrada, y como se menciona anteriormente la tasa de esferoidización de los carburos en esta microestructura se hace más rápida. [3].

La microestructura bainítica del material UFRJ acero ASTM A 335 Grado 22 (figura 14 A), poseía una matriz rica de precipitados finos dispersos en la matriz y en los contornos de grano, producto del tratamiento térmico previo de normalizado y revenido, con el transcurrir del tratamiento térmico de envejecimiento fue observado un aumento de los precipitados entre los tiempos de 500, 1000 y finalmente 2000 horas, en donde fue más evidente la degradación microestructural y la formación de carburos.

Comparando las microestructuras de los dos tratamientos térmicos (Acero UIS vs Acero UFRJ) realizados, se puede deducir que en el acero UIS (100 horas a 700°C, Figura 13E) se formaron más carburos, ubicados en el límite de grano de tendencia más globular debido a que este acero fue sometido a una temperatura más alta (700°C) aunque por menos tiempo que las probetas del Acero UFRJ-BRASIL de 500, 1000 y 2000 horas.



Figura 16: Evolución microestructural del acero ASTM 335 A Grado 22 sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento a 600°C. Nital 2%. 2000x.



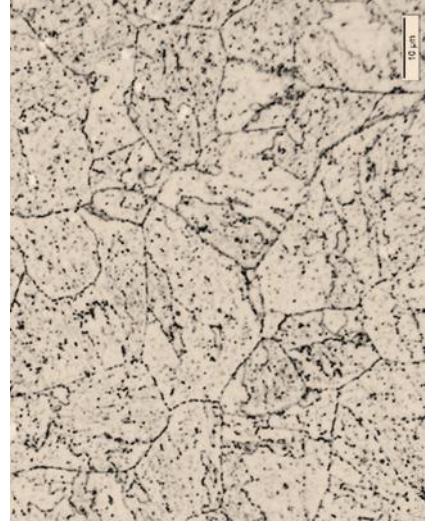
A: Material Nuevo



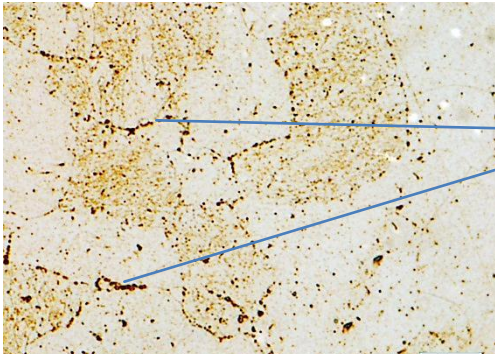
B. 500 horas



C. 1000 horas.



D. 2000 horas.



Mo₂C

En la microestructura podemos observar los carburos de Mo₂C precipitados en la matriz del acero. El ataque se realizó con el reactivo Groesbeck.

Figura 15: Acero UIS nuevo. Ataque Groesbeck 2000x. Fuente autor.

Por medio del ataque con el reactivo Groesbeck que se le realizó al Acero UIS nuevo se observan carburos Mo₂C (figura 15), siendo este carburo característico del acero una vez realizado el tratamiento de térmico de normalizado y revenido.

4.1.1 Acero UIS (12 Horas 625°C).

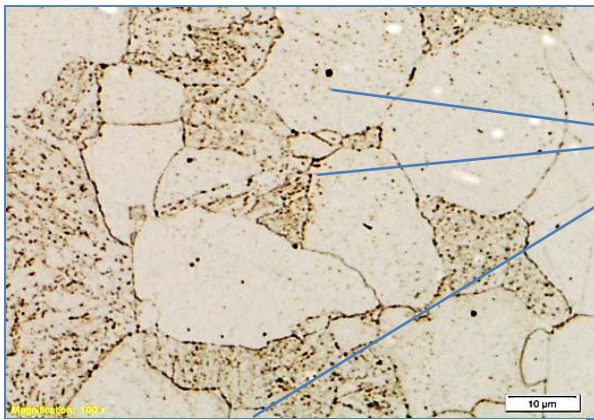


Figura 16: Acero UIS 12 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.

El Pricato de sodio alcalino, oscurece la cementita y el carburo Fe₄W₂C, pero en la composición química del acero no se encuentra el elemento W, por lo tanto el carburo oscurecido es Fe₃C. En la microestructura se observa claramente carburo de hierro ubicados en dentro y en contorno del limite de grano y este es oscurecido.

Este ataque fue realizado con Murakami, el cual revela los carburos de cromo que se encuentran en el acero, sin diferenciar su estequiometría, por lo que es necesario realizar otro ataque selectivo para identificar que clase de carburo se encuentra a este tiempo.

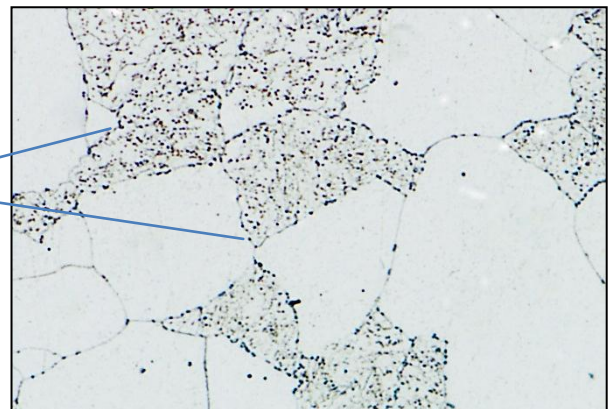
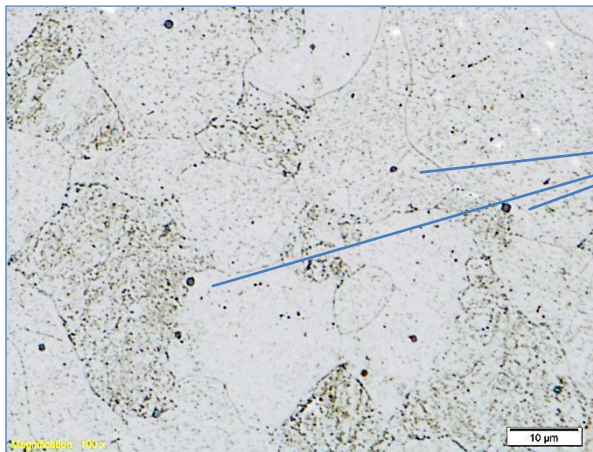
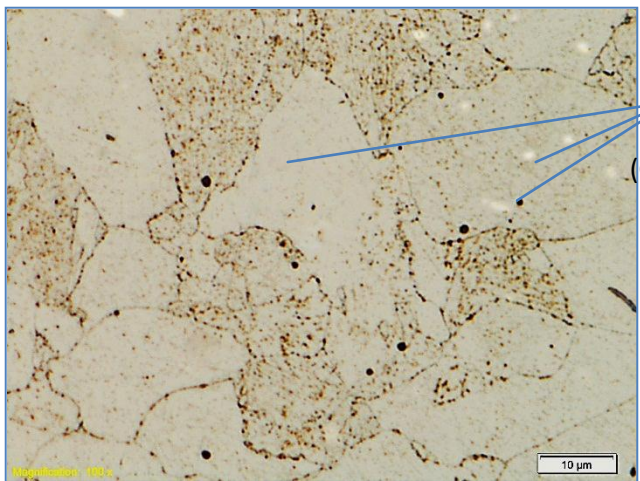


Figura 17: Acero UIS 12 Horas. Ataque Prichard de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.



El ataque electrolítico fue usado para revelar el carburo M_7C_3 . Este carburo es oscurecido de un tono grisáceo y se pueden observar claramente en la microestructura; algunos carburos M_7C_3 (Cr_7C_3) están ubicados en el límite de grano y otros carburos en el interior del grano.

Figura 18: Acero UIS 12 Horas. Ataque electrolítico CrO_3 . 2000x. Fuente Autor.



Con el reactivo Groesbeck Modificado se puede revelar carburos M_6C y M_7C_3 , en este caso se revelaron los carburos M_7C_3 (Cr_7C_3) que han sido oscurecidos, ya que para que se precipite el carburo M_6C debe haber pasado mas tiempo de envejecimiento como se puede analizar en la figura 10 propuesta Bhadeshia. [30].

Figura 19: Acero UIS 12 Horas. Ataque Groesbeck Modificado. 2000x. Fuente Autor.

Para identificar el carburo M_3C (Fe_2MoC) fue utilizado el reactivo Groesbeck. Este ataque revela el carburo delineándolo y coloreándolo azul como se puede ver en la microestructura.

M_3C
(Fe_2MoC)

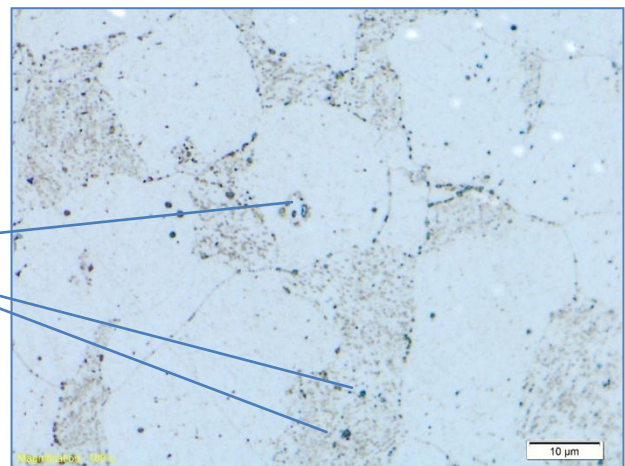


Figura 20: Acero UIS 12 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.



En la probeta de 12 horas a 625°C se puede observar la precipitación de carburos dispersos en toda la matriz ferrítica, producto del tratamiento térmico de envejecimiento al que fue expuesto. Estos carburos se identificarán con una serie de ataques selectivos, se encontró gran precipitación del carburo M_7C_3 de tipo Cr_7C_3 que fue revelado gracias a los reactivos electrolíticos y Groesbeck modificado; también se encontró gran cantidad del carburo M_3C de tipo Fe_2CrC utilizando el ataque Groesbeck y por último se pudo apreciar la cementita que todavía no se había desintegrado utilizando el reactivo Pricato de sodio alcalino. Estos carburos encontrados concuerdan con el diagrama de Bhadeshia expuesto en el marco teórico. [30].

4.1.2 Material UIS (24 Horas- 625°C).

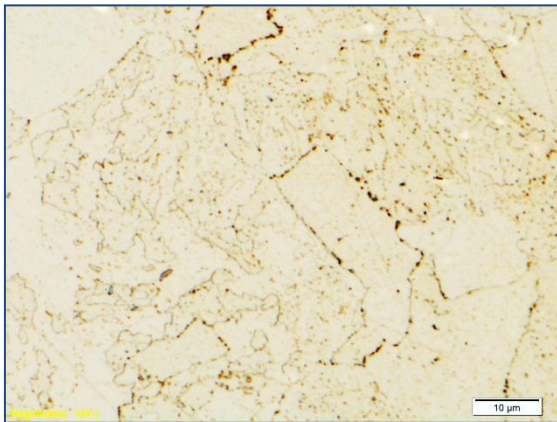


Figura 21: Acero UIS 24 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.

En esta metalografía se reveló la cementita que tiene el acero después del tratamiento térmico de envejecimiento, se logró con el reactivo Pricato de sodio alcalino; que comparada con la probeta de 12 horas se observa en esta una menor cantidad de Fe_3C , esta disminución del carburo fue provocado por envejecimiento al que fue sometido anteriormente el acero.

Se puede observar en la microestructura que hay precipitación de los carburos de cromo, estos están ubicados en gran parte en el límite de grano. El reactivo utilizado fue el Murakami.

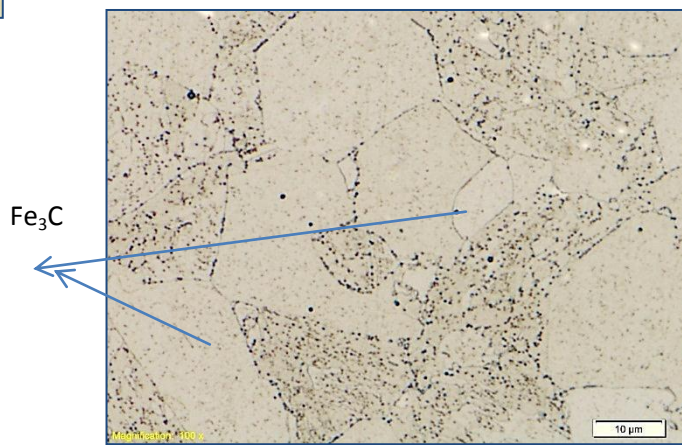


Figura 22: Acero UIS 24 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.

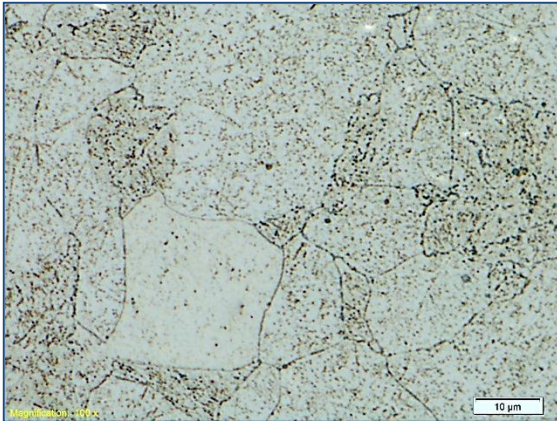


Figura 23: Acero UIS 24 Horas. Ataque Groesbeck Modificado. 2000x. Fuente Autor.

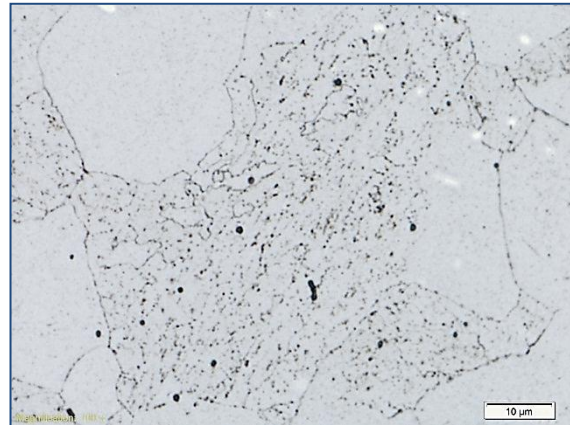
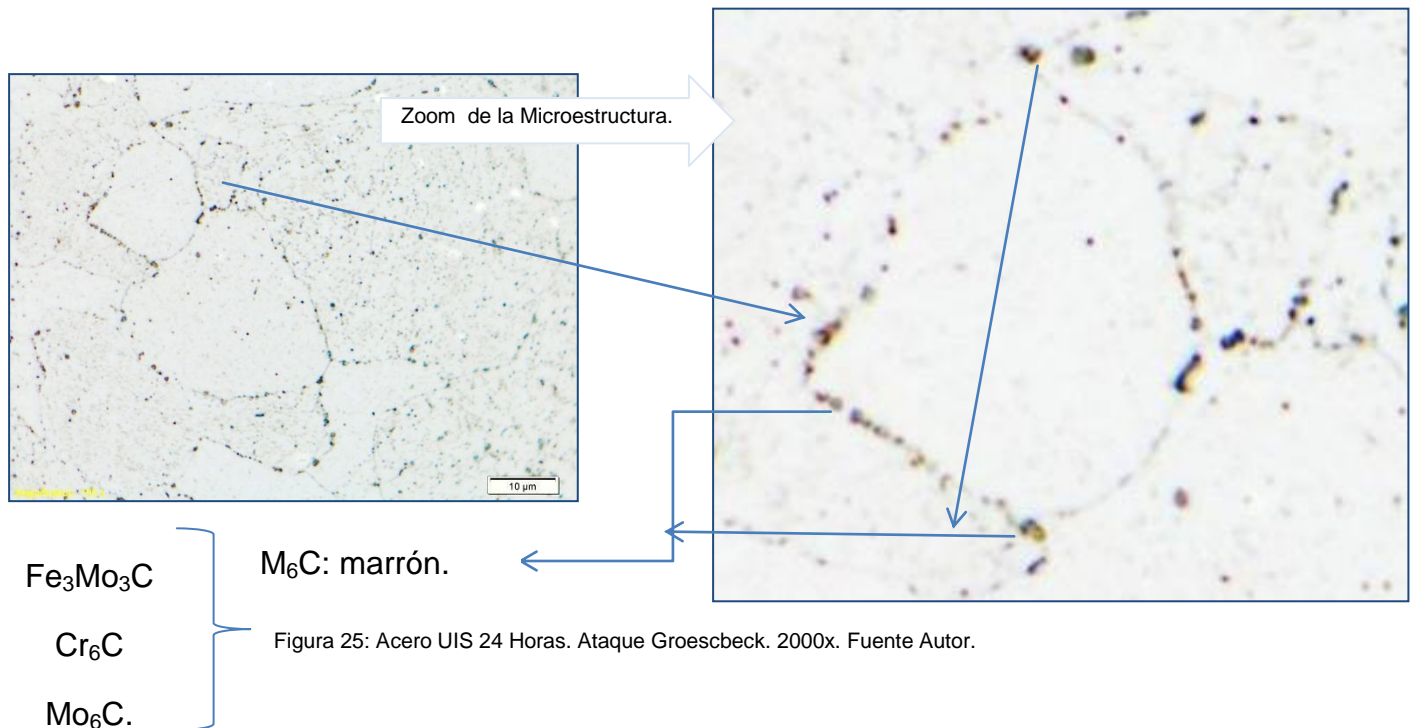


Figura 24: Acero UIS 24 Horas. Ataque electrolítico CrO₃. 2000x. Fuente Autor.

En las figuras 23 y 24 se observa la precipitación del carburo M_7C_3 de tipo Cr_7C_3 , este carburo fue revelado utilizando el reactivo electrolítico de CrO_3 y Goresbeck modificado, este carburo es oscurecido por los reactivos para poder lograr así su visibilidad al microscopio.

A este tiempo se alcanza a revelar gracias al reactivo Groesbeck la precipitación de carburos M_6C que son delineados y coloreados (marrón). La mayoría de estos están ubicados en el límite de grano, (ver figura 25).





4.1.3 Material UIS (50 horas a 675°C).

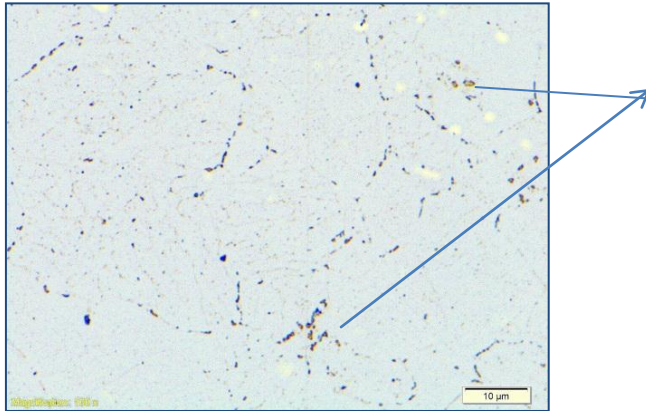


Figura 26: Acero UIS 50 Horas. Ataque Murakami. 2000x.
Fuente Autor.

Al atacar la probeta de 50 horas a 675°C con Murakami, se observa en la microestructura la precipitación de finos carburos en el contorno de grano. En este ataque los carburos son coloreados de diferentes formas ya sea marrón o azul, pero aun así solo podemos asegurar que son carburos que contienen cromo sin saber su estequiometría.

En esta microestructura se puede observar la cementita que ha quedado después del tratamiento térmico, y se puede concluir que se ha ido degradando al ir aumentando la temperatura y el tiempo. Este ataque fue realizado con Pricato de sodio alcalino.

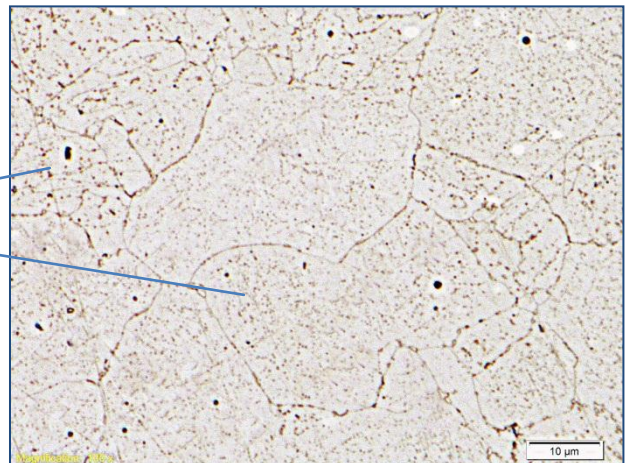


Figura 27: Acero UIS 50 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.



El reactivo Groesbeck es útil para atacar carburos M_6C de tipo Fe_3Mo_3C , Cr_6C , Mo_6C , y M_3C de tipo Fe_2MoC son delineados de color marrón y azul respectivamente (observar Figura 31, 32).^[38 y 39] Este ataque selectivo es muy fácil de usar y efectivo. A este tiempo de envejecimiento es posible observar la fina precipitación de los carburos nombrados, cabe resaltar que el carburo M_6C es uno de los carburos que mas influyen negativamente en las propiedades del acero.^[22 y 25]

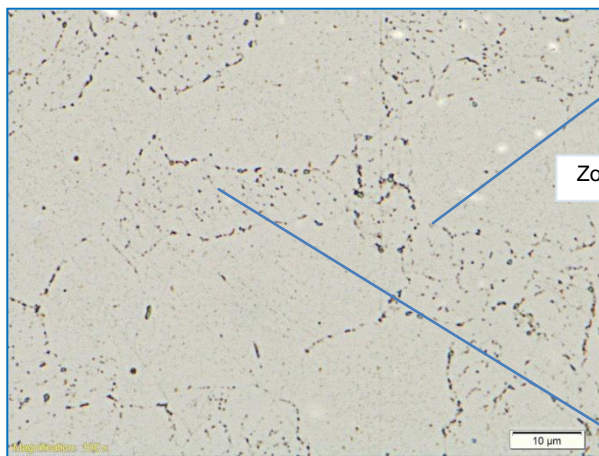
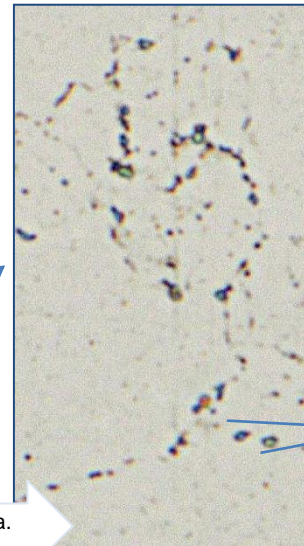


Figura 28: Acero UIS 50 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.

M_6C
(Fe_3Mo_3C , Cr_6C ,
 Mo_6C)

Zoom de la Microestructura.



M_3C
 Fe_2MoC

Figura 28: a) Carburo M_3C Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.

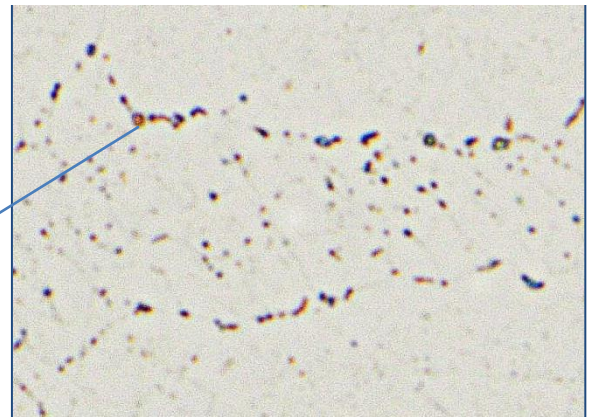


Figura 28: b) Carburo M_6C . Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.

Y por último se puede observar la precipitación del carburo M_7C_3 de tipo Cr_7C_3 con el reactivo electrolítico CrO_3 .

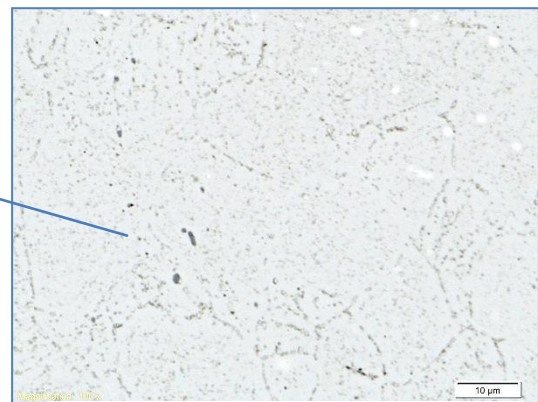


Figura 29: Acero UIS 24 Horas. Ataque electrolítico CrO_3 . 2000x. Fuente Autor.



En la siguiente tabla se resumirá el reactivo utilizado y el carburo que ha de revelar este ataque.

Tabla 6: Ataques y Carburos.

Reactivo	Carburo
Pricato de Sodio Alcalino Murakami	Cementita la oscurece. Carburos de Cromo (no diferencia la estequiometría)
Groesbeck	M ₆ C: Delineado y coloreado Marrón M ₃ C: Delineado y coloreado Azul
Reactivo Electrolítico CrO₃ Groesbeck Modificado	M ₇ C ₃ lo oscurece M ₇ C ₃ es oscurecido y revela el M ₆ C ₃ Marrón

4.1.4 Material UIS (100 Horas a 700°C).

A este tiempo el acero Cr-Mo, la microestructura inicial esta totalmente desintegrada, se van a observar carburos ubicados en el contorno de grano, la cementita se ha desintegrado casi por completo.

Con el reactivo Murakami se observa la precipitación de los carburos de cromo presentes en la matriz del acero, como se dijo anteriormente no es posible diferenciar la estequiometría de los carburos.

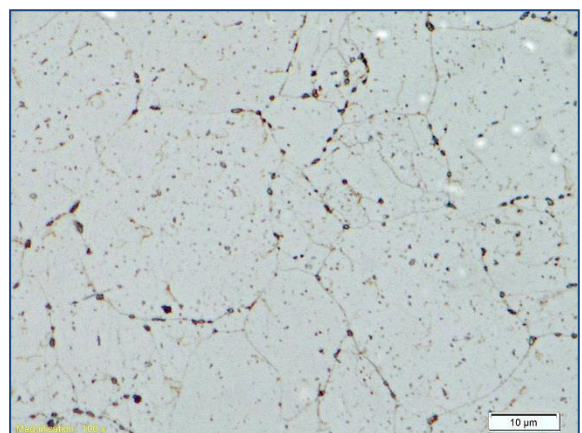
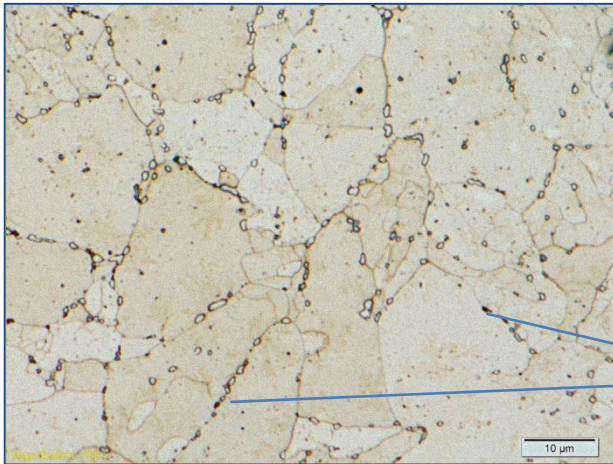


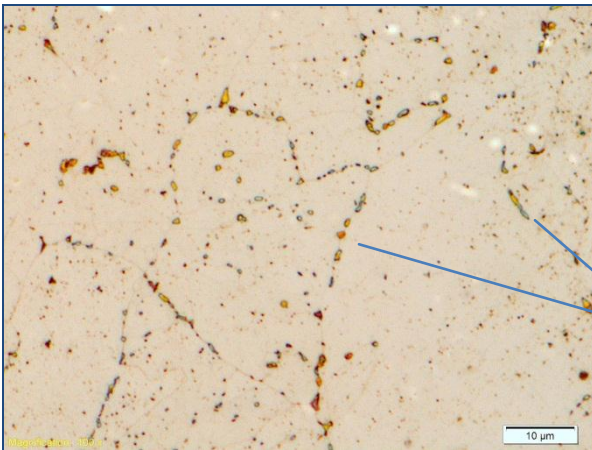
Figura 30: Acero UIS 100 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.



Se observa que la cementita esta completamente desintegrada a esta temperatura y aparecen glóbulos de Fe_3C , fue utilizado el reactivo de Prichard de Sodio Alcalino, este carburo es oscurecido y son delineados otros carburos como consecuencia de la activación de la superficie que se realiza antes de

Cementita

Figura 31: Acero UIS 100 Horas. Ataque Prichard de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.



Se observa claramente la precipitación del carburo M_6C , este ataque fue logrado utilizando el reactivo Groesbeck, el M_6C es delineado y coloreado Marrón, también se pueden ver carburos azules que corresponden al carburo M_3C [41, 38,39].

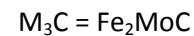
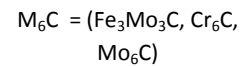


Figura 32: Acero UIS 100 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.

Para la identificación del carburo $M_{23}C_6$ de tipo $Cr_6Fe_5Mo_2C_6$, $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$, fue utilizado el Ácido Oxálico para el ataque, este es un ataque electrolítico el cual oscurece el carburo.

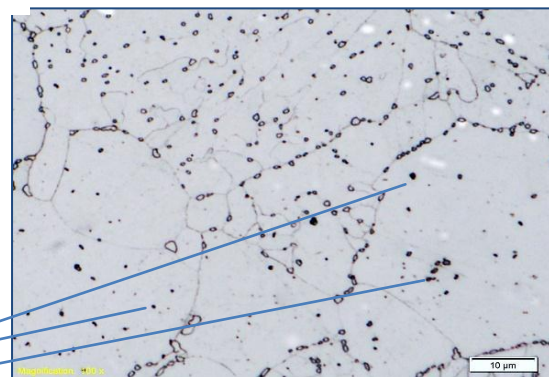
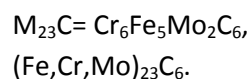
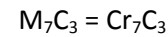
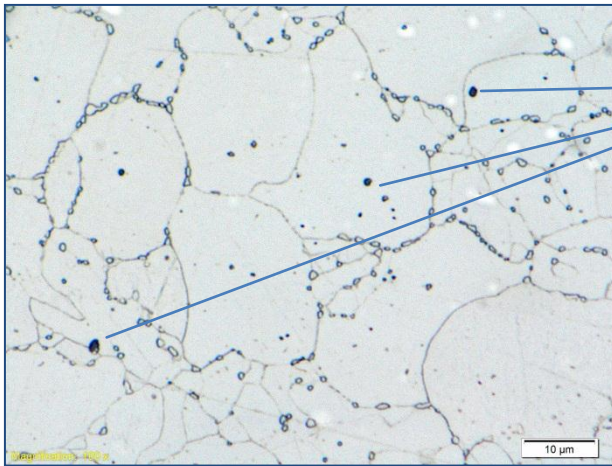


Figura 33: Acero UIS 100 Horas. Ataque electrolítico con Ácido Oxálico. 2000x. Fuente Autor.



En la microestructura se encuentra precipitado el M_7C_3 , es oscurecido por el reactivo electrolítico CrO_3 .

Figura 34: Acero UIS 100 Horas. Ataque electrolítico CrO_3 . 2000x. Fuente Autor.

La microestructura fue atacada con el reactivo Groesbeck modificado, en donde se puede apreciar los carburos M_6C (marrones) precipitados y los carburos M_7C_3 (oscurecidos)

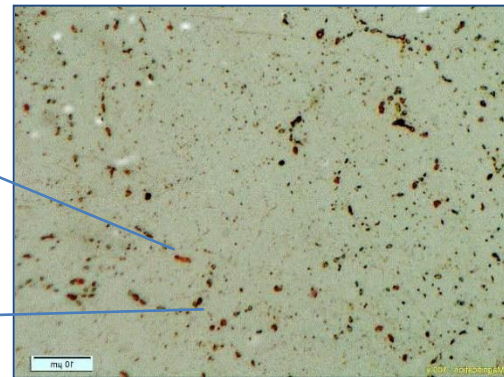
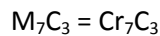
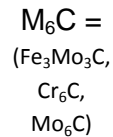


Figura 35: Acero UIS 100 Horas. Ataque Groesbeck Modificado. 2000x. Fuente Autor.

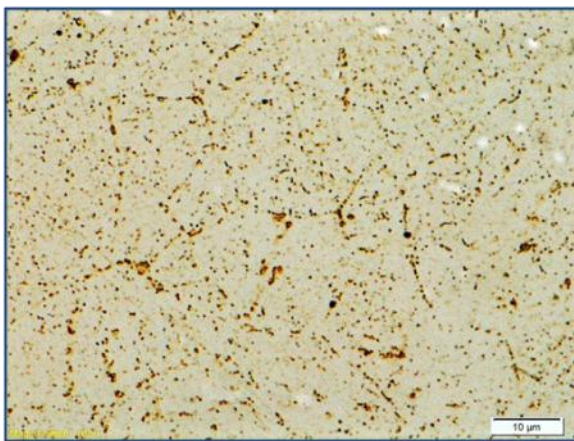
4.2. Material UFRJ Brasil.

Este acero fue sometido a 500, 1000 y 2000 horas de envejecimiento, a una temperatura constante de $600^\circ C$, estas muestras al igual que a las anteriores se le realizaron ataques selectivos para observar y comprobar la eficiencia de los ataques utilizados, para esto, a las muestras anteriormente se les realizó una difracción de rayos X en la Universidad Federal de Rio de Janeiro De Brasil y los resultados están expuestos en el Anexo 1, en donde se observan los carburos estudiados en esta tesis de grado siendo este otro método para la identificación de carburos pero más costosa, por lo cual podemos decir que esta técnica de



ataques selectivos no muy conocida en el medio resulta fácil y económica a la hora de identificar mas fases existente en los aceros, algunos de estos se pueden realizar en campo sin ningún inconveniente, proporcionándonos información útil y veras en el estado del acero.

4.2.1 Acero UFRJ (600°C de 500 horas).



Esta probeta primero fue atacada con Murakami y se identificaron los carburos de Cromo que se encontraban en la matriz después de las 500 Horas a 600°C.

Figura 36: Acero 500 Horas. Ataque Murakami. 2000x.
Fuente Autor.

Se atacó con Pricato de sodio alcalino para observar en la metalografía la cementita que todavía existe después del tratamiento térmico de envejecimiento, los puntos negros corresponden a Fe_3C .

Cementita

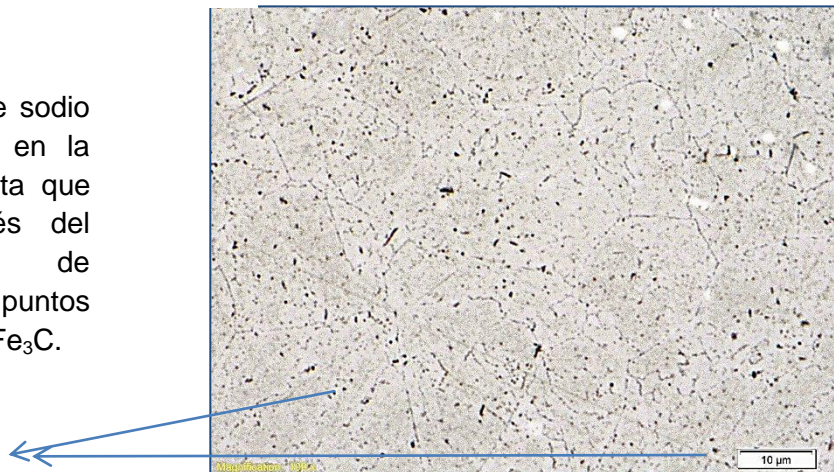


Figura 37: Acero 500 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.

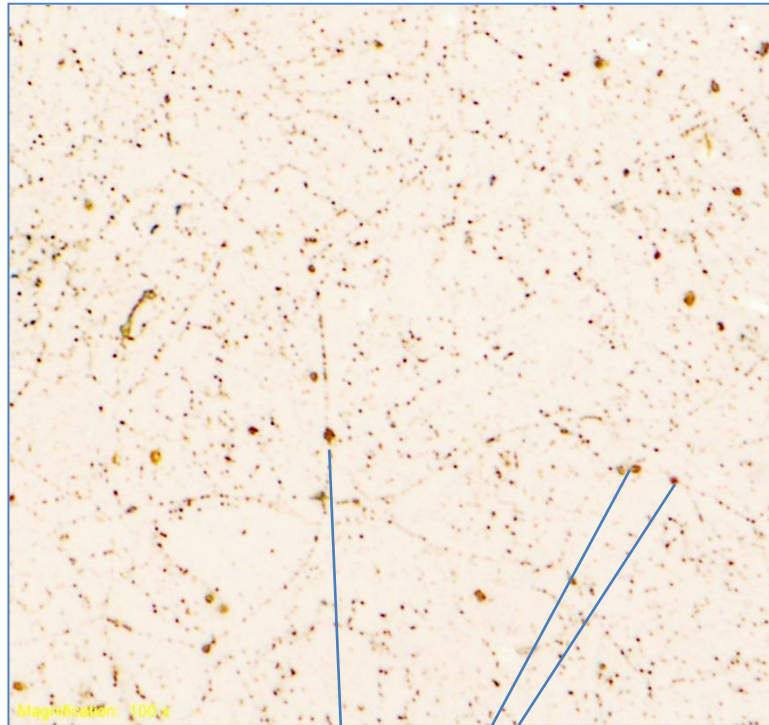
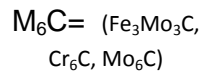
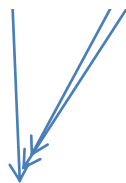


Figura 38: Acero 500 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.

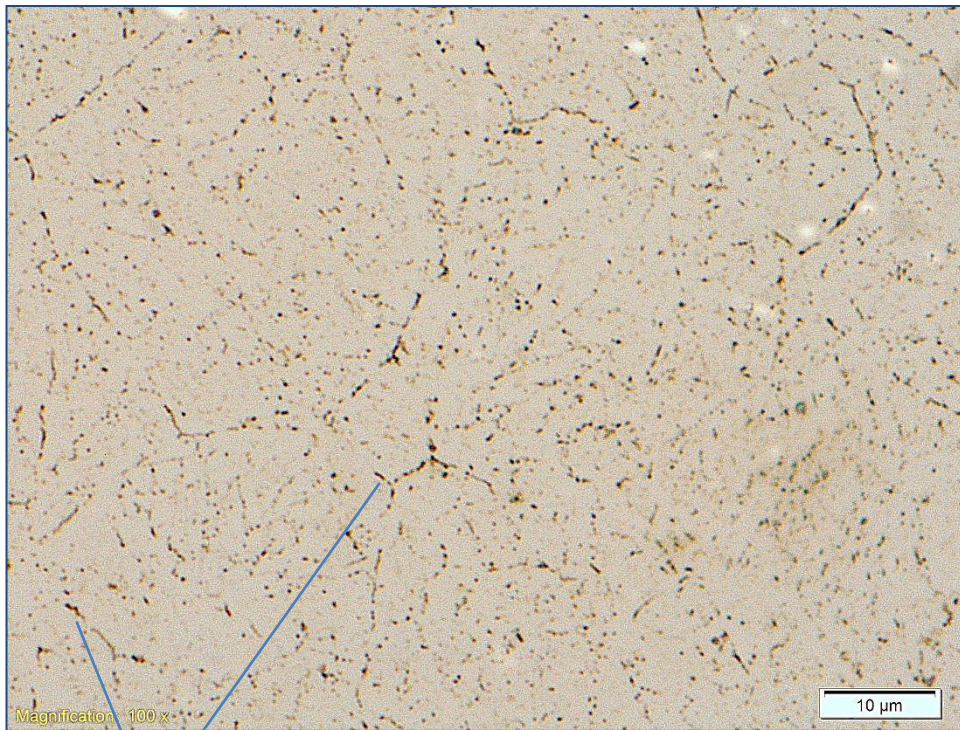


Podemos observar en la figura 40 la identificación del carburo M_6C con el reactivo Groesbeck, son identificados por su color Marrón.

En la probeta de 500 horas se pudo observar la precipitación de carburos M_6C (Fe_3Mo_3C , Cr_6C , Mo_6C), Fe_3C y carburos de cromo precipitados en toda la matriz Bainítica del acero, estos carburos se identificaron con Reactivos llamados Groesbeck, Pricato de sodio alcalino y Murakami.



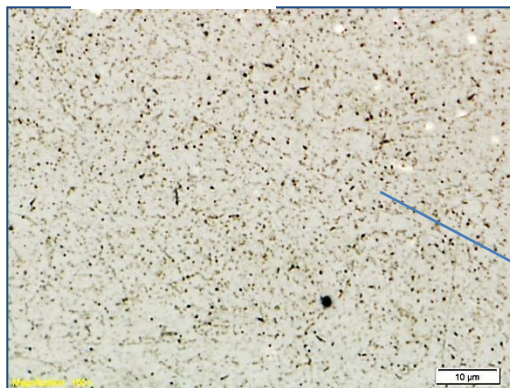
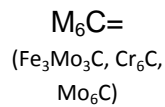
4.2.2. Probeta de 1000 horas UFRJ Brasil



En la metalografía se observa la precipitación del carburo M_6C Marrón, fue revelado gracias al reactivo Groesbeck.

Figura 39: Acero 1000 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.

M_6C



Con el reactivo electrolítico CrO_3 se observa la precipitación de carburos M_7C_3 en la matriz.

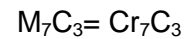


Figura 40: Acero 1000 Horas. Ataque electrolítico CrO_3 . 2000x. Fuente Autor.



4.2.3. Probeta 2000 horas UFRJ Brasil.

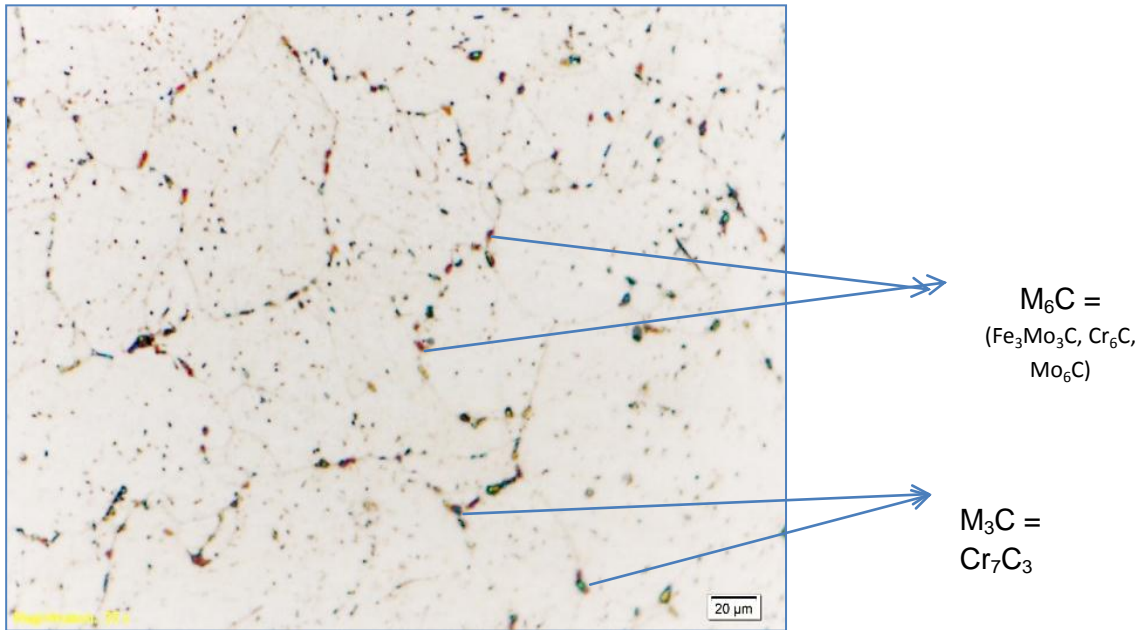


Figura 41: Acero 2000 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.

En la figura 41 se observa la precipitación de carburos M_6C y M_3C (Marrón y Azul respectivamente), para esto fue utilizado el reactivo Groesbeck con lo que nos demuestra su eficiencia y fácil modo de ser usado.

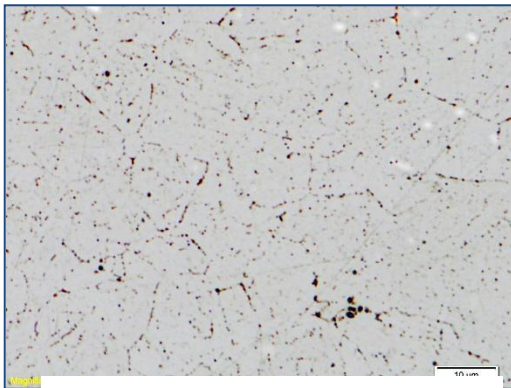


Figura 42: Acero 2000 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.

El carburo M_7C_3 de tipo Cr_7C_3 fue identificado con el ataque electrolítico CrO_3 , se observa el precipitado en la matriz gracias a que oscurecido por el reactivo utilizado.

Utilizando el reactivo Murakami se logra apreciar la precipitación de carburos de cromo en la matriz o en los límites de grano.

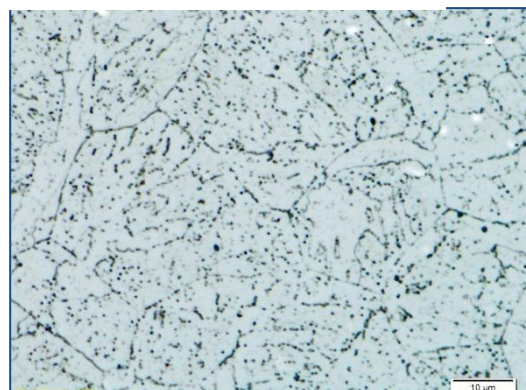


Figura 43: Acero 2000 Horas. Ataque electrolítico CrO_3 . 2000x. Fuente Autor.

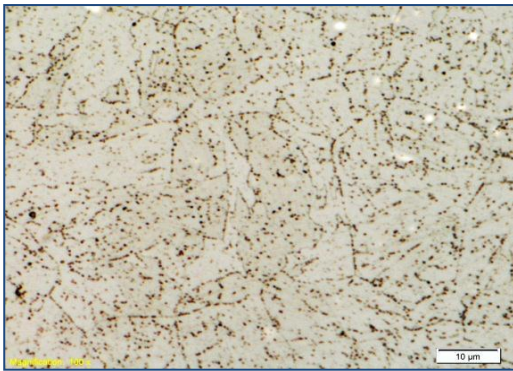


Figura 44: Acero 2000 Horas. Ataque electrolítico Ácido Oxálico. 2000x. Fuente Autor.

Y por ultimo se utilizo el ataque electrolítico de acido oxálico para observar si el carburo $M_{23}C_6$ de tipo $Cr_6Fe_5Mo_2C_6$, $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$, estaba presente en el acero, por ello se aprecia puntos negros en la matriz bainítica los cuales corresponden a este carburo.

4.3. Acero UIS (tratamiento térmico de envejecimiento escalonado) y Acero UFRJ en servicio.

El tratamiento térmico de envejecimiento escalonado se realizó para comparar las microestructuras resultantes con el acero que se encontraba en servicio, en las diferentes microestructuras se observa una degradación del grano bainítico y la formación de diferentes carburos precipitados en la matriz, el carburo que más se identifico fue el carburo M_7C_3 (Cr_7C_3) y el $M_{23}C_6$ ($Cr_6Fe_5Mo_2C_6$, $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$), el carburo M_6C no fue posible observarlo por microscopia óptica. Este tratamiento térmico consta de 5 rampas con diferentes velocidades de enfriamiento siendo estas muy lentas para poder provocar la formación de los carburos en el acero. Este tratamiento térmico de envejecimiento es muy usado para comprobar si el acero que va a ser utilizado en servicio sufre fragilización por revenido. Comparando las microestructuras de este material con la probeta de servicio se puede apreciar en los acero la degradación de la matriz bainítica, sin embargo al realizar los diferentes ataques para identificar los precipitados en las probeta de servicio se encuentran más aglomerados y ubicados en el límite de grano resultante, para ilustrar esto observemos la figura 48 en donde se atacó las



probetas con el reactivo Groesbeck Modificado en donde se observa en el acero el cual fue sometido al tratamiento térmico escalonado los carburos M_7C_3 .

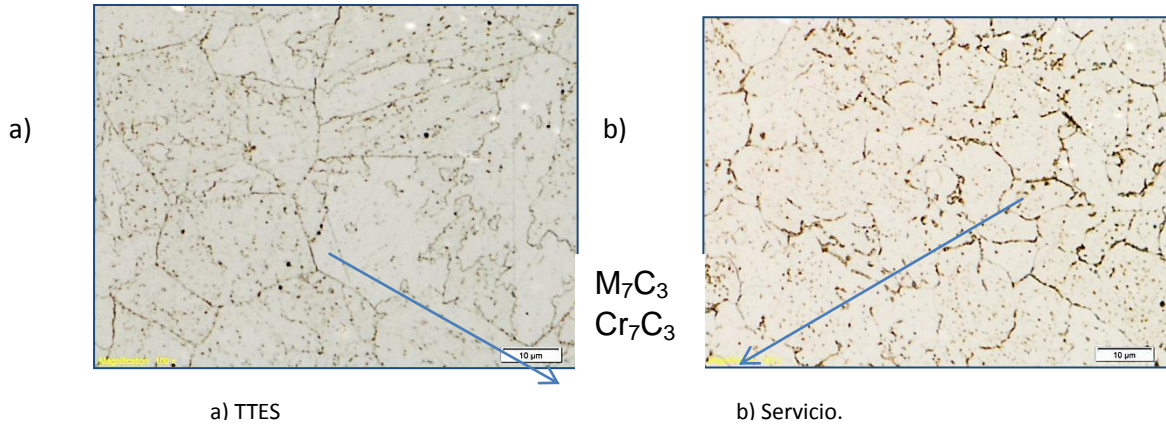


Figura 45: Reactivo Groesbeck Modificado. 2000x. Fuente Autor.

En la figura 45 se observa la precipitación de los carburos M_7C_3 (Cr_7C_3), fue utilizado el reactivo de Groesbeck Modificado

Para la identificación del carburo $M_{23}C_6$ de tipo $Cr_6Fe_5Mo_2C_6$, $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$, se atacaron las probetas con el reactivo electrolítico de ácido oxálico. Se observan la distribución de los carburos en el contorno del grano.

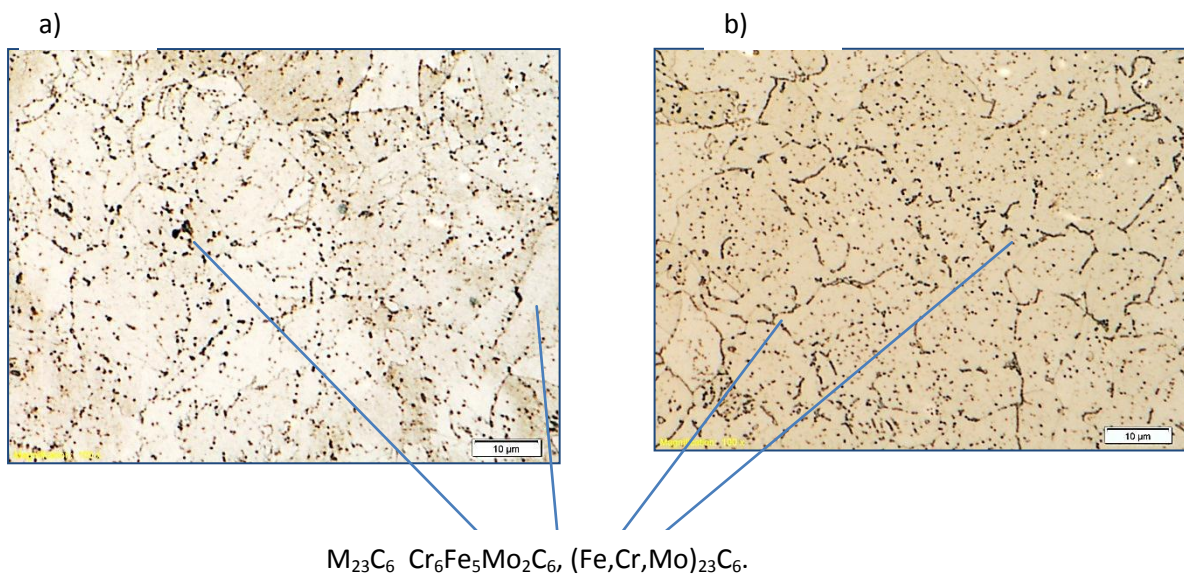


Figura 46: a) TTES Reactivo b) Servicio. Ataque electrolítico ácido oxálico. 2000x. Fuente Autor.



4.4 Efecto de la temperatura en la microestructura del acero.

La caracterización del material envejecido a temperatura constante en atmósfera inerte, revela que el acero 2.25 Cr 1Mo sufre una degradación microestructural y según se ha citado en las referencias bibliográficas lo cual lleva a una transformación de los carburos

La temperatura y los cambios que ocurren en la microestructura son directamente proporcionales, como se puede apreciar en las figuras 13 y 14 a medida que va aumentando la temperatura la tasa de esferoidización de los carburos se hace más rápida, ubicándose los carburos precipitados preferiblemente en el límite de grano, y en efecto, resulta una matriz ferrítica completamente descarburada debido a la disolución de los carburos y la evolución estequiometría de ellos mismos disminuyendo con el tiempo las propiedades mecánicas necesarias para el funcionamiento en servicio.

La microestructura bainítica del material nuevo del acero Cr-Mo poseía una matriz rica de precipitados finos dispersos en la matriz y en los contornos de grano, producto del tratamiento térmico previo de normalizado y revenido, con el transcurrir del tratamiento térmico de envejecimiento fue observado un aumento de en la precipitación de carburos en toda la matriz que finalmente se ubicaron en el límite de grano. Esto puede explicarse con los estudios realizados por Marinkovic, b. a., de Avillez, r. r., Barros, s. k., [31], en donde fue estudiada la evaluación termodinámica de la precipitación de carburos en un acero 2.25Cr-1Mo para la desintegración en servicio, en la figura 47 se relaciona la fuerza impulsora para la estabilización de los carburos en la matriz de un acero 2.25 Cr - 1Mo en función de la temperatura. Nótese que a temperaturas superiores de los 600°C los carburos M_7C_3 (Cr_7C_3) y $M_{23}C_6$ ($Cr_6Fe_5Mo_2C_6$, $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$), presentan una alta estabilidad en la matriz ferrítica, y al mismo tiempo el carburo Mo_2C disminuye su estabilidad siendo este precipitado uno de los responsables del endurecimiento por precipitación para aumentar la resistencia a la fluencia.

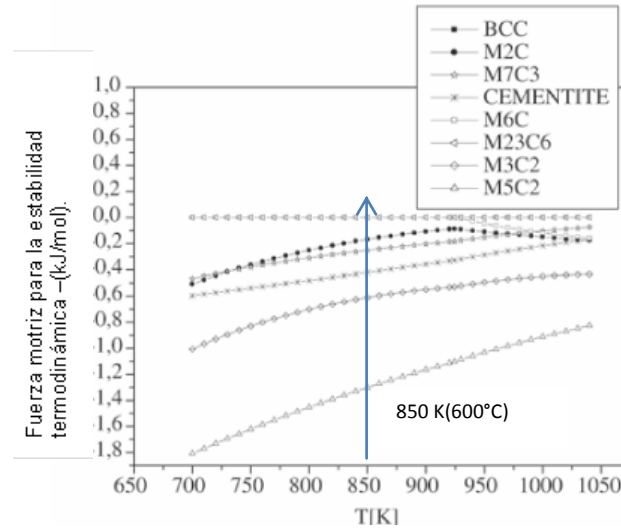
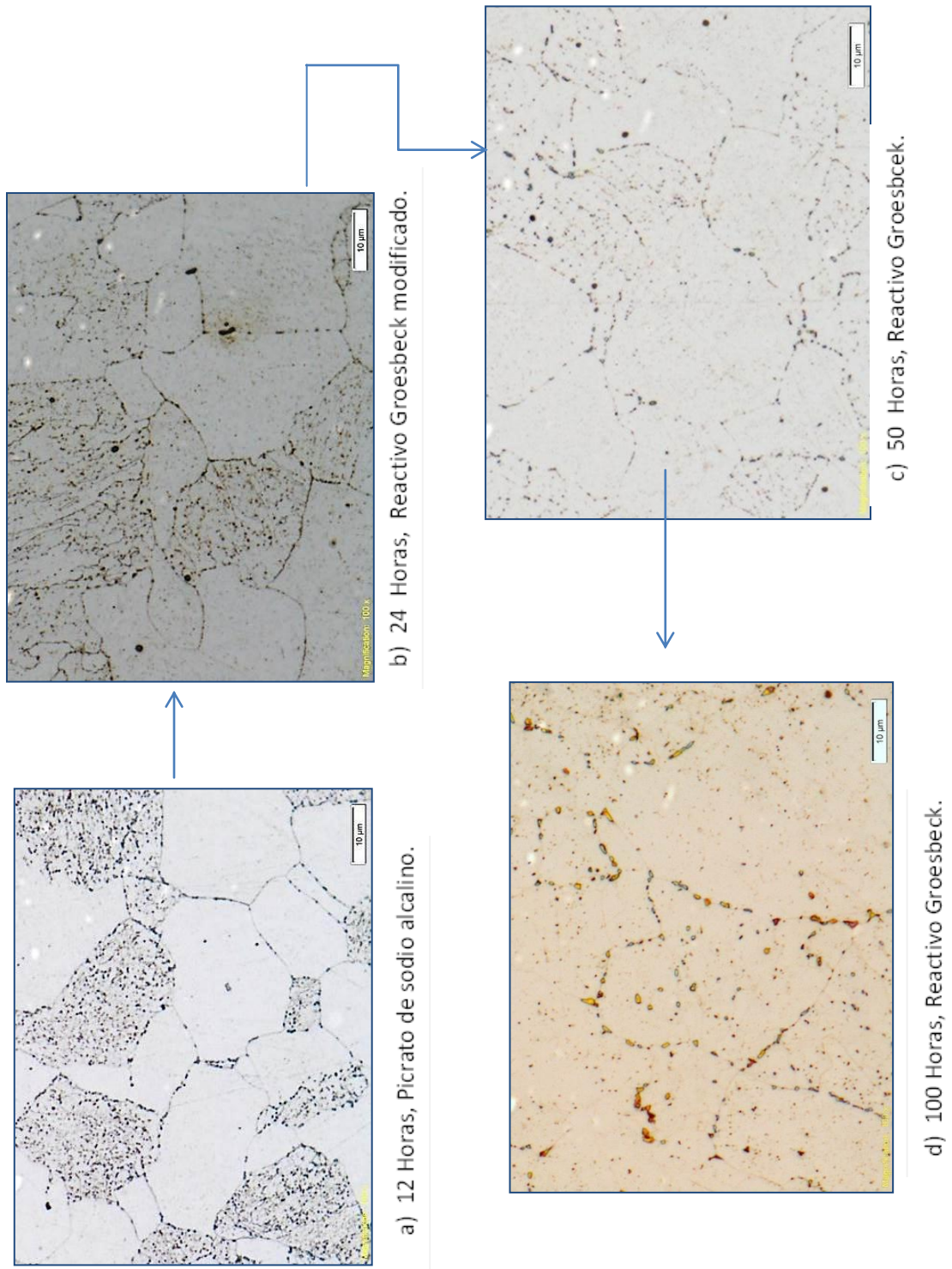


Figura 47: fuerza motriz para la estabilidad de los carburos presentes en un acero 2.25Cr -1Mo. Adaptado de [31].

Para observar la degradación de la cementita presente en la microestructura del acero, fue utilizado el reactivo Pricato de Sodio Alcalino, como se puede apreciar en la figura 31 en donde la microestructura del acero a las 100 horas a 700°C se ha desintegrado completamente presentando el colapsamiento de diferentes carburos en el límite de grano.



Figur48: Evolución de los carburos a diferentes tiempos. Fuente autor. 2000x

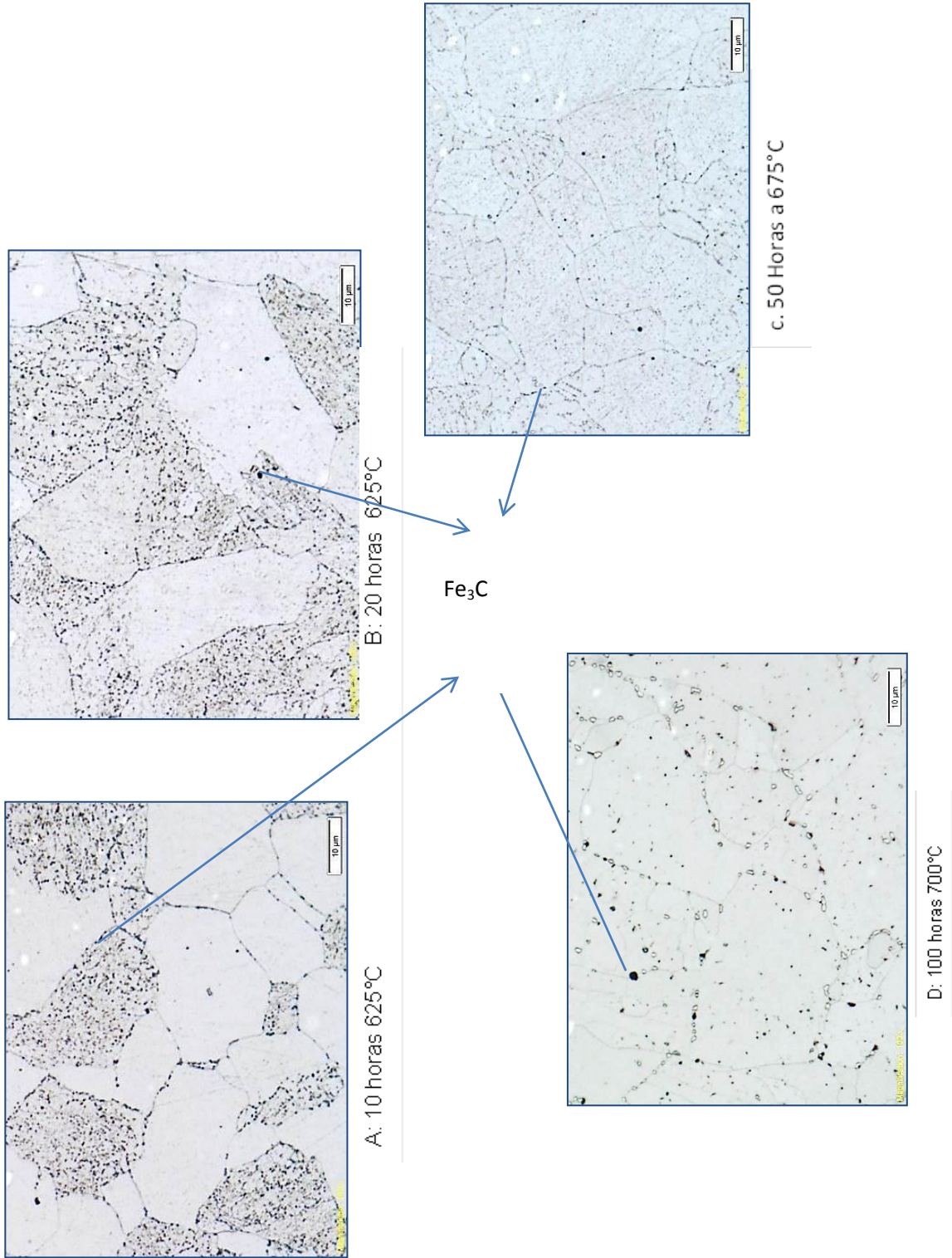


Figura 49: acero ASTM A 385 Grado 22. Ataque Pricato de sodio Alcalino. Fuente autor 2000x.



4.4. Evolución de los precipitados.

Analizando las metalografías obtenidas por los diferentes ataques realizados, se observa en las probetas de 100 horas una mayor precipitación del carburo M_6C ubicado en el límite de grano, en la revisión bibliográfica podemos encontrar que este precipitado se forma por la evolución directa del M_2C según Baker e Nuttinga. [28], Debido a que existe una competencia por el molibdeno entre los precipitados M_2C ubicados en el interior del grano y en límite de grano, los que están en el interior del grano tienen mayor estabilidad que los presentes en el contorno de grano y de esto deriva que el límite de grano es un sitio de preferencia para la nucleación del M_6C , este precipitado no encuentra mayor competencia por el molibdeno circundante dándole mayor estabilidad a la microestructura. [32, 33, 34 y 43], el M_6C consigue ser más estable que el M_2C que está formado en el interior del grano, y este último se disuelve, quedando molibdeno libre y una matriz rica en este elemento, al pasar el tiempo el molibdeno se difunde hacia los límites de grano para disminuir su energía libre por lo que existiría una disminución local del contenido de molibdeno que pasara a ser parte del M_6C . El mecanismo de competencia del Mo registrado en la literatura da una continua precipitación del carburo M_6C en los contornos de grano disminuyendo la cantidad de carburos M_2C en la matriz.



4. CONCLUSIONES.

- I. Los aceros Cr-Mo sufren por efecto de la temperatura y tiempo en su microestructura una degradación, formando carburos más estables ubicados en los límites de grano, lo que por ende ocasiona la pérdida de las propiedades mecánicas necesarias para estar en servicio de acuerdo a la literatura estudiada.
- II. El método de la metalografía del color demostró que es una solución fiable para identificar carburos, cuando no se cuenta con instrumentos de laboratorios tan sofisticados.
- III. Los resultados obtenidos en el laboratorio fueron los esperados de acuerdo a la literatura estudiada, como por ejemplo el reactivo Grosbeck coloreo y delineó carburos M_3C y M_6C .
- IV. Con este trabajo se demuestra la factibilidad del método de la metalografía del color para la determinación del grado de envejecimiento del acero 2.25 Cr-1Mo, que se produce por el tiempo y la temperatura al que estuvo expuesto.
- V. El método de la metalografía del color no es útil para una medida cuantitativa por unidad de fracción de volumen de la cantidad de carburos presentes por unidad de área y su tamaño, para saber este dato es necesario realizar otras pruebas como por ejemplo difracción de rayos X.
- VI. La metalografía utilizando ataques selectivos es un método fácil y económico de utilizar que se puede llevar a practicar en campo en donde no es posible



extraer una parte del acero que se encuentra en los equipos de una planta en funcionamiento.

- VII. El acero 2.25 Cr 1 Mo se debe utilizar en una planta en donde la temperatura no exceda los 600°C, ya que el acero al principio presenta en su matriz carburos metaestables que con la temperatura y el tiempo cambia su estequiometría lo que produce carburos más estables los cuales degradan la microestructura del material necesaria para estar en operación.

- VIII. El tratamiento térmico de envejecimiento escalonado es útil para comprobar si el material sufrirá fragilización durante su tiempo en servicio ya que por medio de la metalografía del color se observa la degradación de la microestructura inicial del material la cual provoca la pérdida de las propiedades mecánicas necesarias para estar en funcionamiento de cualquier estructura, reactor, caldera etc.

- IX. En la microestructura del tratamiento térmico de envejecimiento escalonado se observa la precipitación de carburos M_7C_3 y $M_{23}C$ en la matriz, estos carburos producen pérdida de las propiedades mecánicas iniciales del material.

- X. Los reactivos que por inmersión forman una película en la superficie de material son más didácticos comparados con los electrolíticos ya que colorean cada clase de carburo debido a que la película que se forma en la superficie está en función de la composición química del elemento a revelar.



6. BIBLIOGRAFIA.

[1] TOFT, L.H, MARSDEN, R.A., "Structural processes in creep: special report no. 70", Iron & Steel Institute, pp. 238-244, London, 1961.

[2] BEERE, W., "Theoretical treatment of creep cavity growth and nucleation", Cavities and Cracks in Creep and Fatigue, Applied Science, J. Gittus ed., pp. 1-27, London, 1981.

[3] ASM, "Properties and selection: irons, steels, and high performance alloys", Metals Handbook, v.1, Metals Park, Ohio, 1990.

[4] KLUEH, R. and SWINDEMAN, R. Mechanical properties of a Modified 2¼Cr-1Mo steel for pressure vessel applications : ORLN-5995. Tennessee : Oak Ridge National Laboratory, December 1993. 35 p.

[5] PICKERING, F. B., "Physical metallurgy and design of steels", Applied Science, London, 1978.

[6] FURTADO, H.C., Tese de D.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, Dezembro de 2003.

[7] REED-HILL, Robert E., "Princípios de metalurgia física", Guanabara dois, 2a edição, Rio de Janeiro, 1983.

[8] LE MAY, I., "Principles of mechanical metallurgy", Elsevier Science Publishing Co, 1983.

[9] HULL, D., BACON, D. J., "Introduction to dislocations", International Series on Materials Science and Technology, v. 37, BPC Wheatons, 1984.

[10] SKLENCKA, V., KUCHAROVÁ, K., SVOBODA, M., KLOC, L., BURSÍK, J., KROUPA, A., "Long term creep behavior of 9-12%Cr power plant steel". 2003, Cape Town, South Africa, 2003.



[11] C.C. Viafara, M.I. Castro, J.M. Velez y A Toro. UNlubricated Sliding Wear of Pearlitic and Bainitic Steels, (2005).

[12] H.K.D.H. Bhadeshia. Bainite in Steel: transformations, Microstructure and Properties, The Institute of Materials, (1992).

[13] G.R. Speich, Growth Kinetics of Bainitics in a 3% Cr steel. Decomposition of diffusional process, Ed. V,F, Zackay (1962).

[14] H. Sierra. Aceros de Construcción Mecánica de Herramientas e Inoxidables y Pautas para su Selección. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. 2000.

[15] SMITH, E., NUTTING, J. “The tempering of low alloy creep resistance steels containing choriu, molybdenum, and vanadium” Journal of the Iron and Steel Institute.

[16] L.H. Toft, L.I.M. Marsden, The structure and properties of 1Cr-0.5Mo steel after service in CEGB power stations, Iron and Steel Institute, N° 70.

[17] SIQUEIRA, M.H.S., Caracterização de juntas soldadas de tubos de aço 5Cr-1/2Mo novas e envelhecidas em serviço. Tese de Msc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 1997.

[18] Hirotsu Y, Nagakura S. Crystal structure and morphology of the carbide precipitation from martensite high carbon steel during the first stage of tempering.

[19] FURTADO, H. C. Avaliação de danos em aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluência. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2004.

[20]. Solidification Microstructure and M₂C Carbide Decomposition in a Spray-Formed High-Speed Steel. EON-SIK LEE, WOO-JIN PARK, J.Y. JUNG, and S. AHN

[21]. SIQUARA, P. C. Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio. Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2006.



- [22] BAKER, R., NUTTING, J. \The tempering of 2.25Cr{1Mo steel after quenching and normalising", Journal of the Iron and Steel Institute, 1959.
- [23] THOMSON, R., BAHADESHIA, H. \Changes in chemical composition carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel - part 2 mixed Microstructure", Materials Science and Technology, v. 10,1994.
- [24] THOMSON, R., BAHADESHIA, H. \Changes in chemical composition carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel - part 1 Bainitic microstructure", Materials Science and Technology, v. 10,1994.
- [25] INOUE, A., MASUMOTO, T. \Carbide reactions (M₃C - M₇C₃ - M₂₃C₆- M₆C) during tempering of rapidly solidified high carbon Cr-W and Cr-Mo steels", Metallurgical and Materials Transactions A, v. 11, n. 5 maio 1980.
Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02661203>>.
- [26] ARROUZ, A., COLLINS, M., PILKINGTON, R. \Microstructural examination of 1Cr-0.5Mo steel during creep", Metals Technology, v. 10, n. 12, 1983.
- [27] ANDREWS, K., HUGHES, H. \Hexagonal carbide and nitride phases and their occurrence in some alloy steels", ISIJ International, v. 202, pp. 304{311, 1959.
- [27] YANG, J., HUANG, C., YANG, C., et al. \Microstructural examination of 2.25Cr|1Mo Steel Steam pipes after extended service", Materials Characterization, v. 30, n. 2, mar. 1993. ISSN: 1044-5803.
- [28] BAKER, R. G., NUTTING, J., "The tempering of 2¼-1Mo steel after quenching and normalizing", Journal of the Iron and Steel Institute, v. 192, pp. 257-268, July, 1959.
- [29] YANG, J. R., HUANG, C. N., HORNG, J. L. "Microstructural examination of 2.25Cr-1Mo steel pipes after extended service", Materials Characterization, v.30, 1993.
- [30] BHADESHIA, H. K. D. H., "Bainite in steels", The University Press, Cambridge,2001
- [32] SCHLOGL, S. M., SVOBODA, J., VAN DER GIESSEN, E. \Evolution of the methane pressure in a standard 2.25Cr-1Mo steel during hydrogen attack", Acta Materialia.
- [33] SHEWMON, P. \Hydrogen attack of pressure vessel steels", Materials Science and Technology.



- [34] SHEWMON, P. \Synergism between creep ductility and grain boundary bubbles", Acta Metallurgica,
- [35] BOLLINGER, E; DURET-THUAL. C; MANOLATOS, P; Influence of microstructure on difusión and trapping of hydrogen in low carbon steel heat affected zones. The material properties council. pp. 390-393. 1993.
- [36] ELIAZ, N., SHACHAR, A., TAL, B., ELIEZER, D., "Characteristics of Hydrogen Embrittlement, Stress Corrosion Cracking and Tempered Martensite Embrittlement in High-Strength Steels", Engineering Failure Analysis, v. 9, pp.167-184, 2002.
- [37] LUPPO, M.; OVEJERO J. Application of the hydrogen permeation Methaod to the Study of Carbide Precipitation Kinetics in Low-carbon Martensite. Materials Characterization. 40:189-196. 1998.
- [38] Study of Selective Etching of Carbides in Steel Buehler Ltd, Lake Bluff, Illinois, Polzunov Central Boiler and Turbine Institute, St. Petersburg, Sandia National Laboratory, Albuquerque, New Mexico
- [39] ASM, "Metallography and Microstructures ",Metals Handbook, v.9, Metals Park, Ohio, 1992.
- [40] Crystallography and metallography of carbides in highalloy steels Dennis W. Hetznera,, William Van Geertruyden, Senior Materials Specialist, The Timken Co., Canton, Ohio, United States, General Manager, EMV Technologies, Bethlehem, Pennsylvania, United States.
- [41] ANÁLISIS DE IMAGEN SOBRE ACEROS AUSTENITICOSCARBURIZADOS. losu Mutilva Martínez de Morentin, Javier Fernández Carrasquilla. Pamplona. 2011.
- [42] Bainite in Steels (Transformations, Micostructure and Poperties) - 2nd Edition H. K. D. H. Bhadeshia Published by the Institute of Materials Publication Date March 2001
- [43] SHIMOMURA, J., IMANAKA, T. \Decomposition of carbides ion 2.25Cr-1Mo steels during hydrogen attack", Scripta Metallurgica, v. 19, pp. 1507, 1511, 1985.
- [44] SCHLOGL, S., LEEUWEN, Y. V., GIESSEN, E. V. D. \On methane generation and decarburization in low-alloy Cr|Mo steels during hydrogen attack", Metallurgical and Meterials Transactions A, v. 31A, pp. 125,136, 2000



[45] OSTWALD, W. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, v. 2. 1896.

[46] YAMASAKI, S., BHADSHIA, H. K. D. H. \precipitation and cementite dissolution during tempering of Fe- C-Mo martensitic steel", Materials Science and Technology, v. 19, pp. 723{731, 2003.

[47] API Publication Standard No. 959, (1982).

[48] ASTM E 407 "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys"

[49] Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens1.



ANEXO 1.

En la figura 1 se observan los análisis de resultado de microscopía electrónica de transmisión que se le realizarón a la probeta de 500 horas en atmosfera inerte en la universidad UFRJ de Brasil. Se observa que la probeta presenta los carburos identificados por medio de metalografía óptica utilizando ataques selectivos.

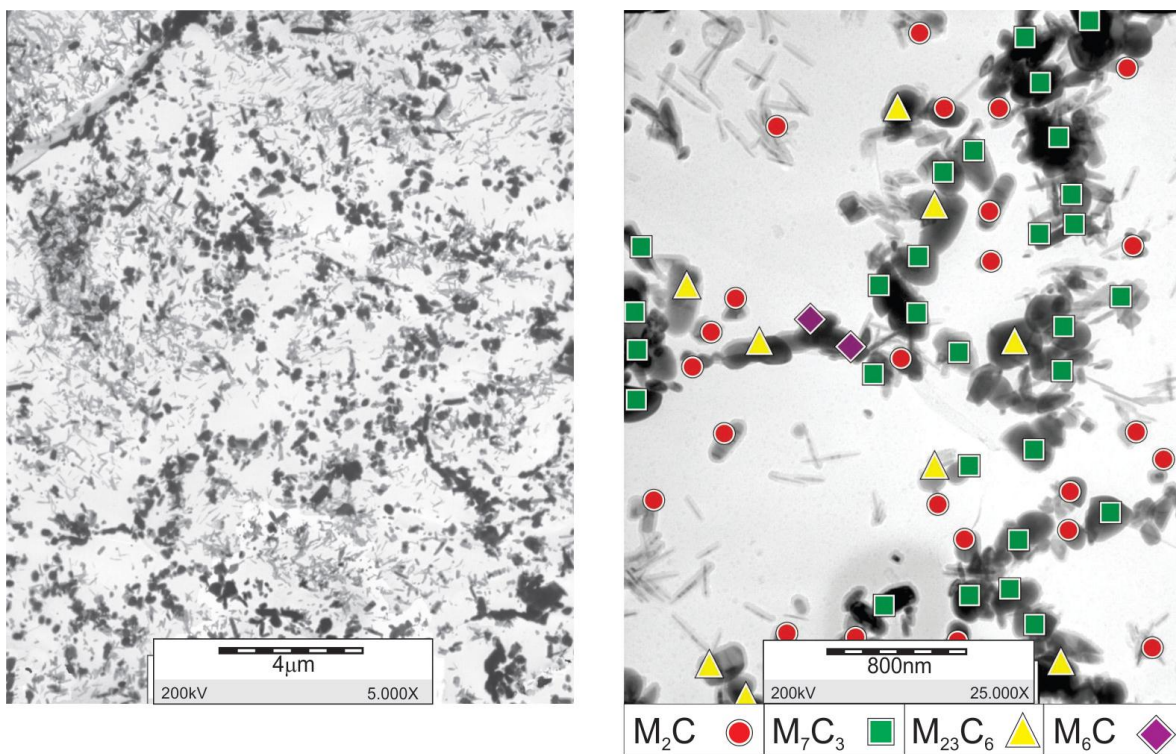


Figura 1: Microscopía electrónica de transmisión en el acero 2.25 Cr 1Mo 500 horas en el horno. (a) campo seleccionado (b) Detalle de los carburos identificados por EDS.

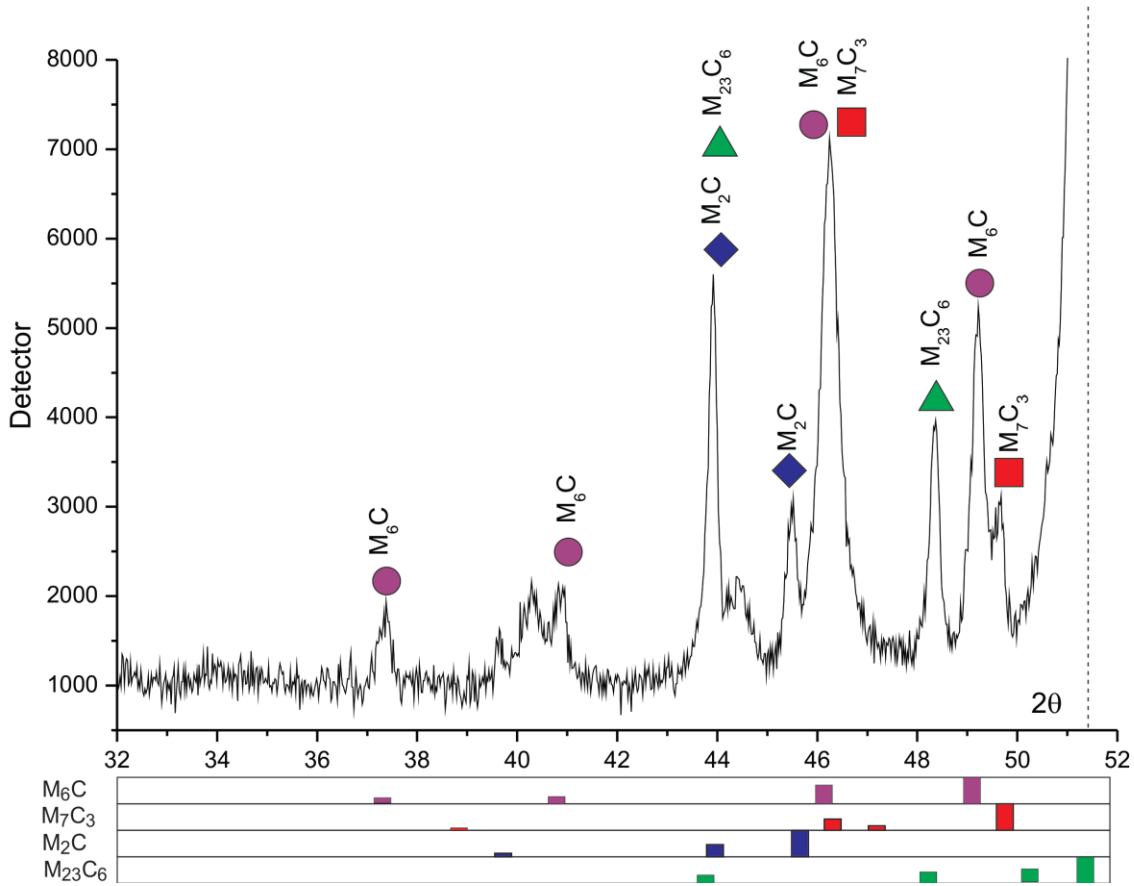
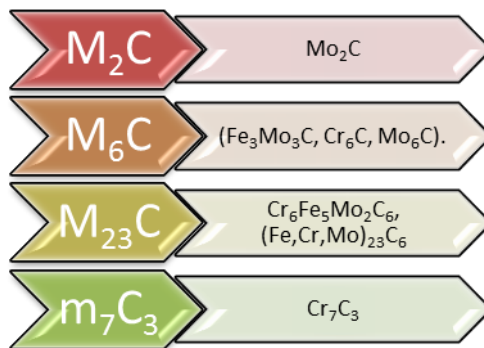


Figura 2: Difractograma 2,25Cr-1Mo envejecido por 500 h).

En el siguiente diagrama se presenta la composicion de los carburos encontrados en el acero.





En la figura 2 se observan los análisis de resultado de microscopia electronica de transmisión que se le realizarón a la probeta de 1000 horas en atmosfera inerte en la universidad UFRJ de Brasil. Se observa que la probeta presenta los carburos identificados por medio de metalografía óptica utilizando ataques selectivos.

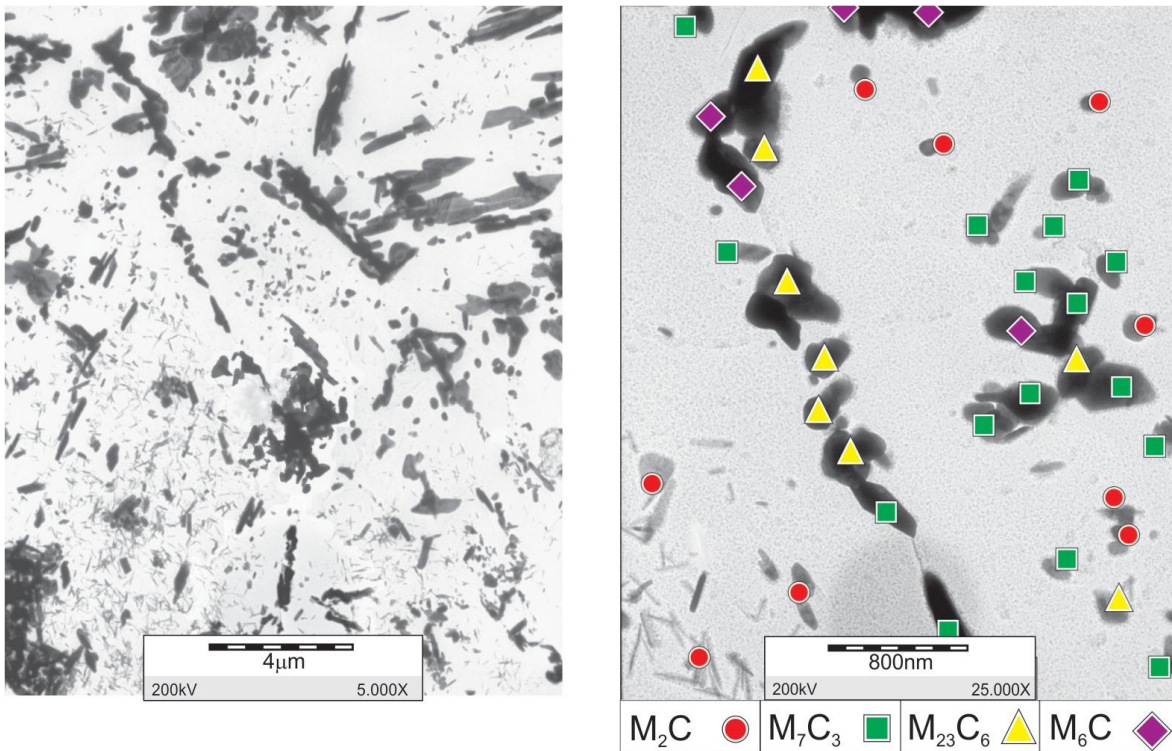


Figura 3: Microscopia electronica de transmisión en el acero 2.25 Cr 1Mo 1000 horas en el horno. (a) campo seleccionado (b) Detalle de los carburos identificados por EDS.

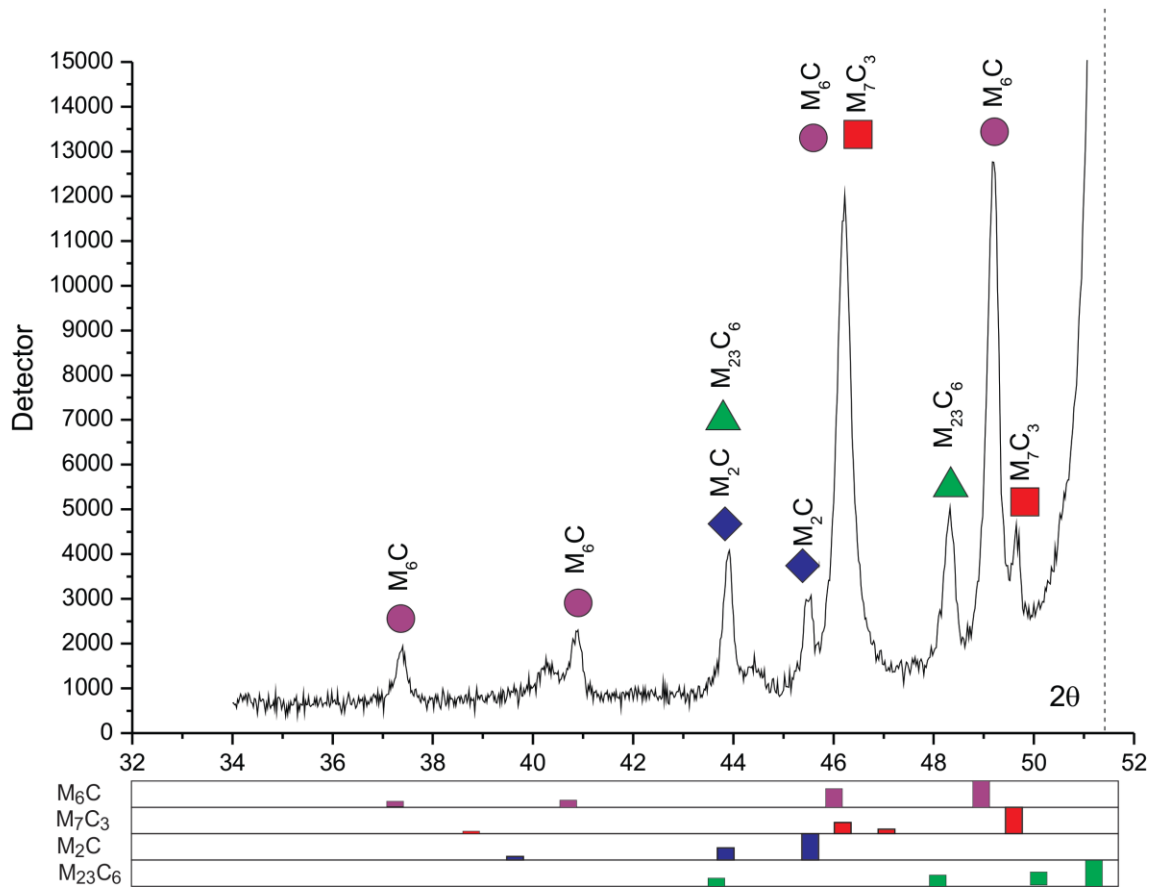
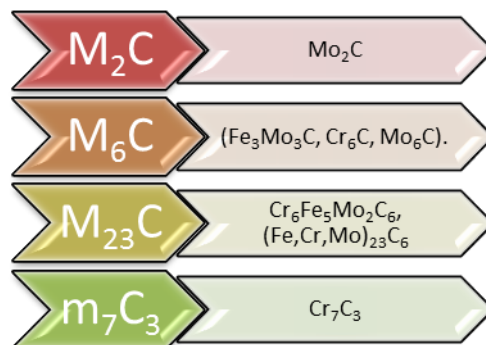


Figura 4: Difractograma 2,25Cr-1Mo envejecido por 1000 h.

En el siguiente diagrama se presenta la composición de los carburos encontrados en el acero.





En la figura 3 se observan los análisis de resultado de microscopia electronica de transmisión que se le realizarón a la probeta de 2000 horas en atmosfera inerte en la universidad UFRJ de Brasi. Se observa que la probeta presenta los carburos identificados por medio de metalografía optica utilizando ataques selectivos.

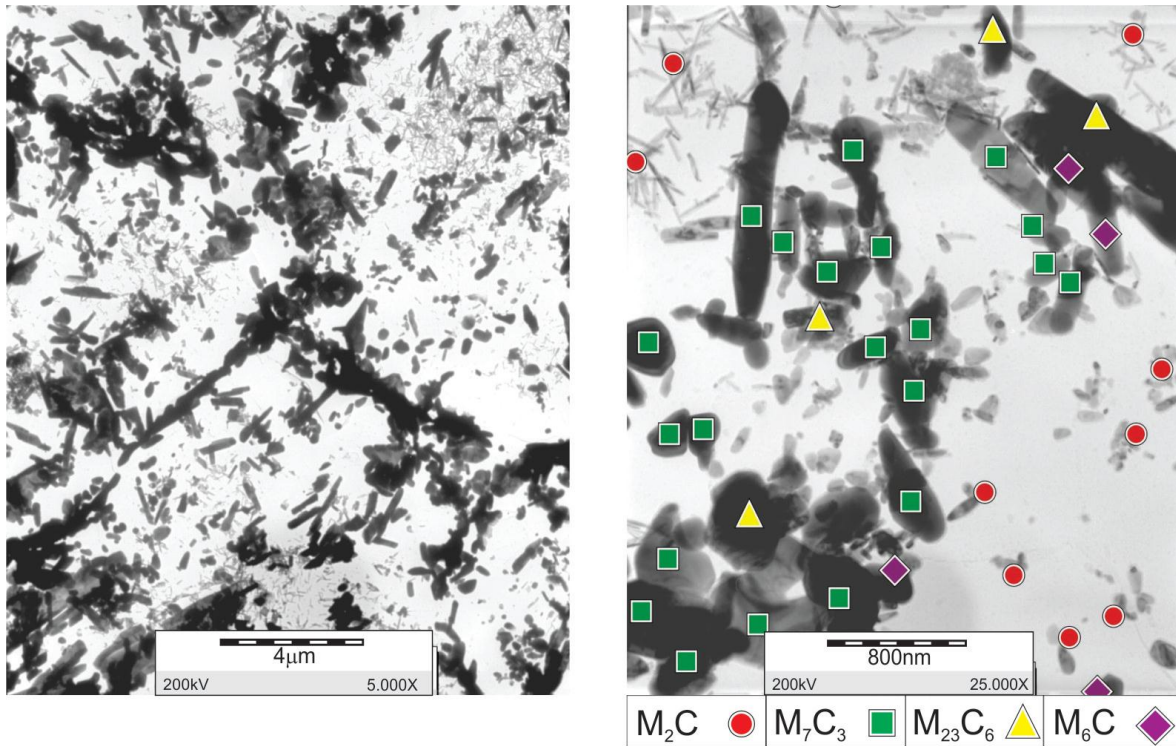


Figura 5: Microscopia electronica de transmisión en el acero 2.25 Cr 1Mo 1000 horas en el horno. (a) campo seleccionado (b) Detalle de los carburos identificados por EDS.

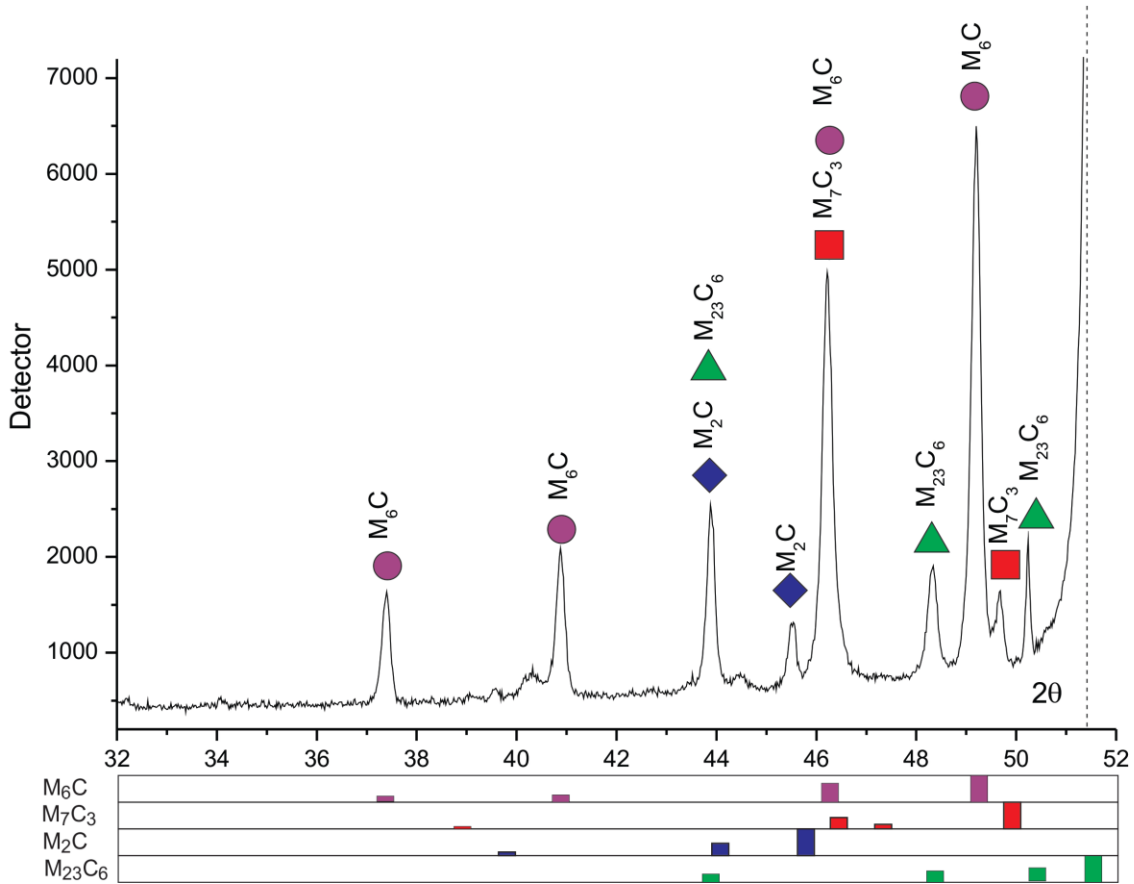
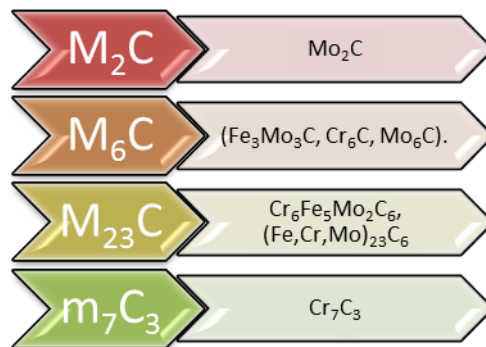


Figura 6: Difractograma 2,25Cr-1Mo envejecido por 2000 h.

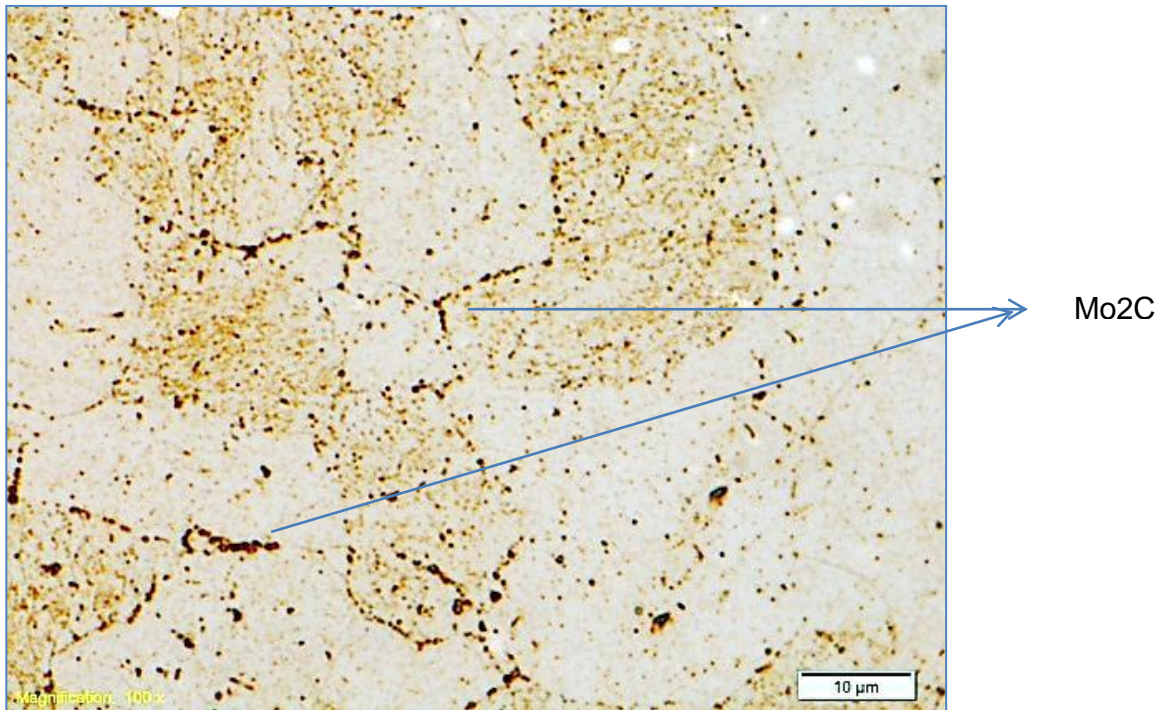
En el siguiente diagrama se presenta la composición de los carburos encontrados en el acero.



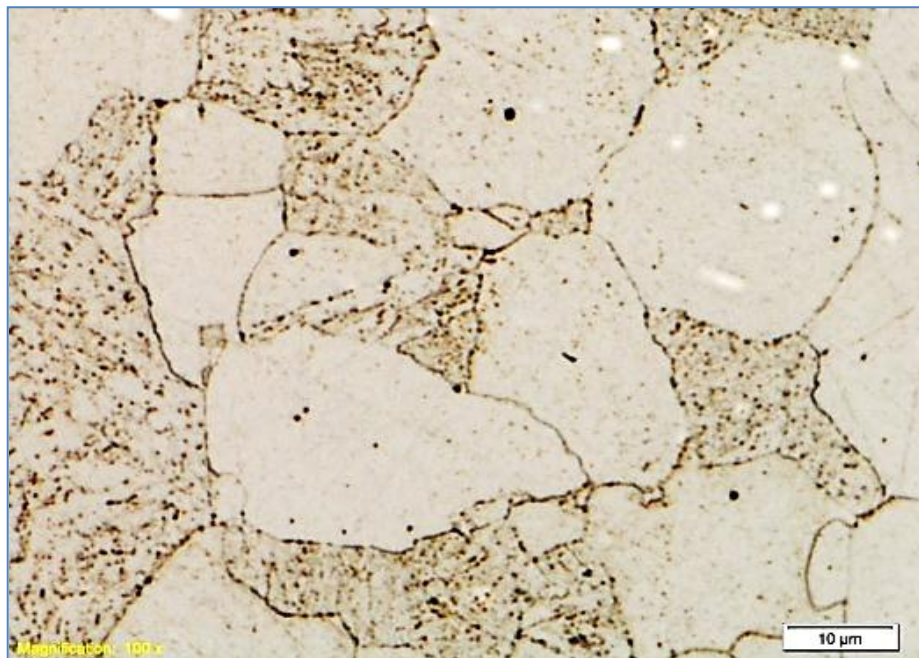


Anexo 2.

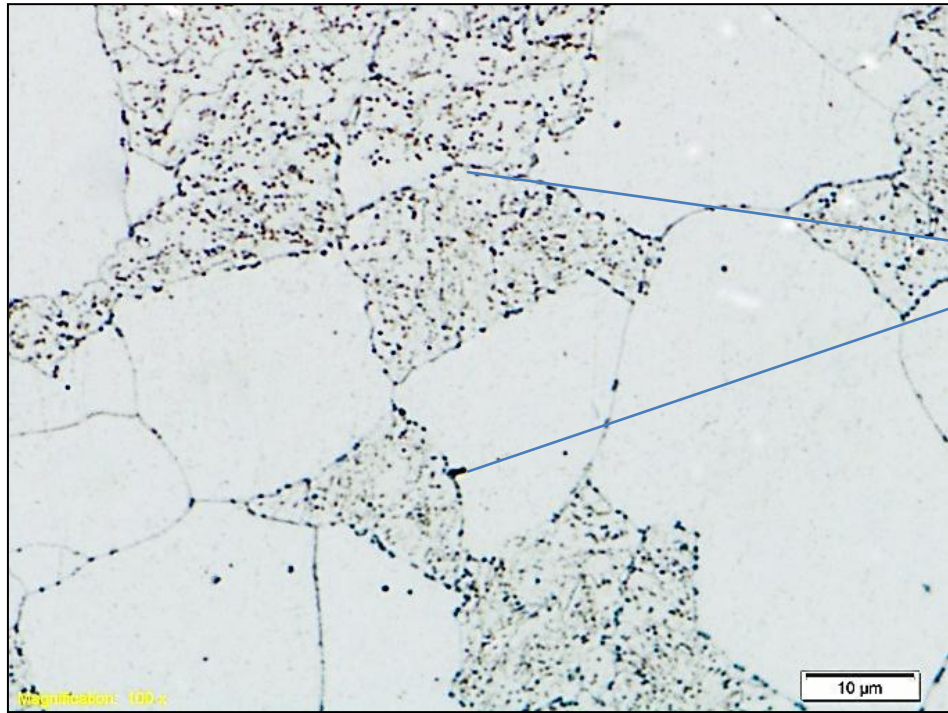
En este anexo se muestran las microestructuras realizadas en esta tesis de grado con el fin de tener más visualización de las microestructuras obtenidas al realizar los diferentes ataques selectivos.



Acero UIS nuevo. Ataque Groesbeck 2000x. Fuente autor.

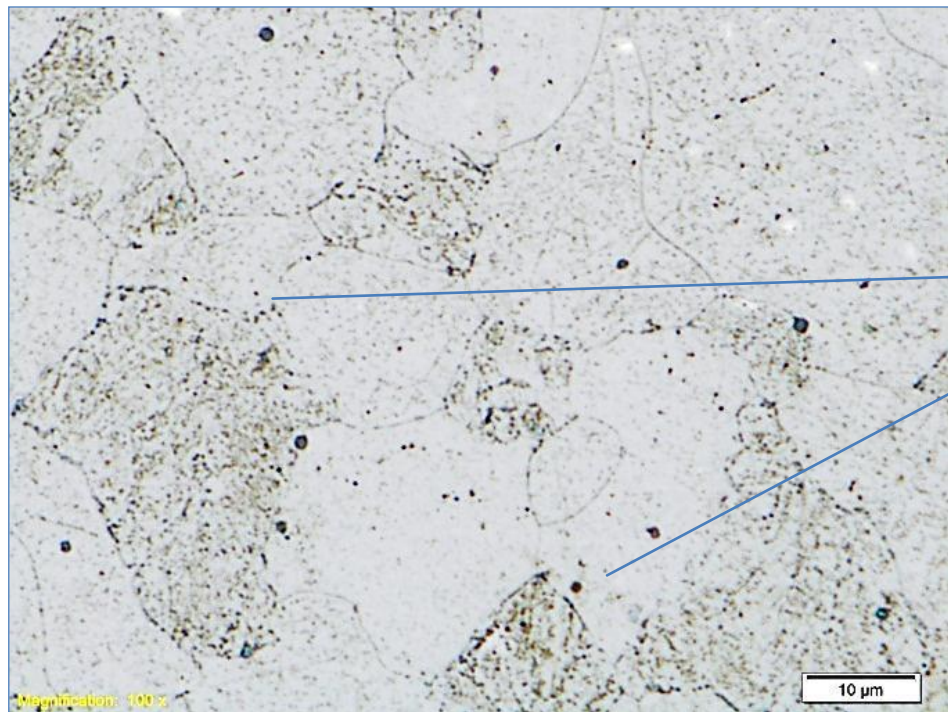


Acero UIS 12 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.



Fe_3C

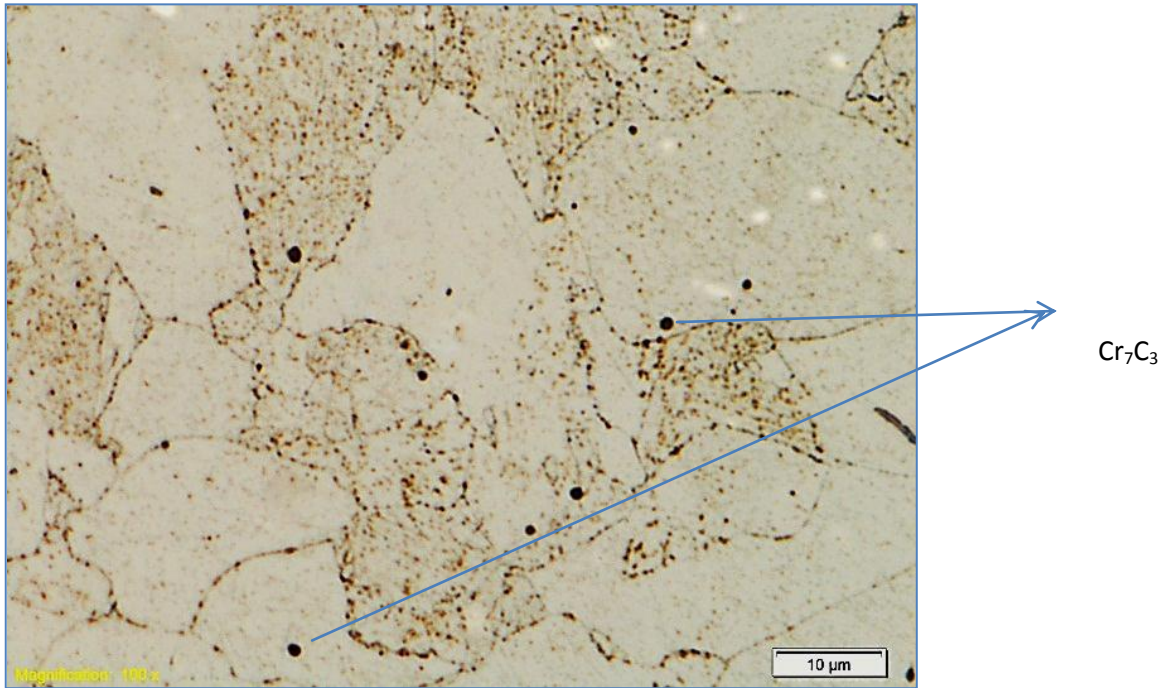
Acero UIS 12 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor



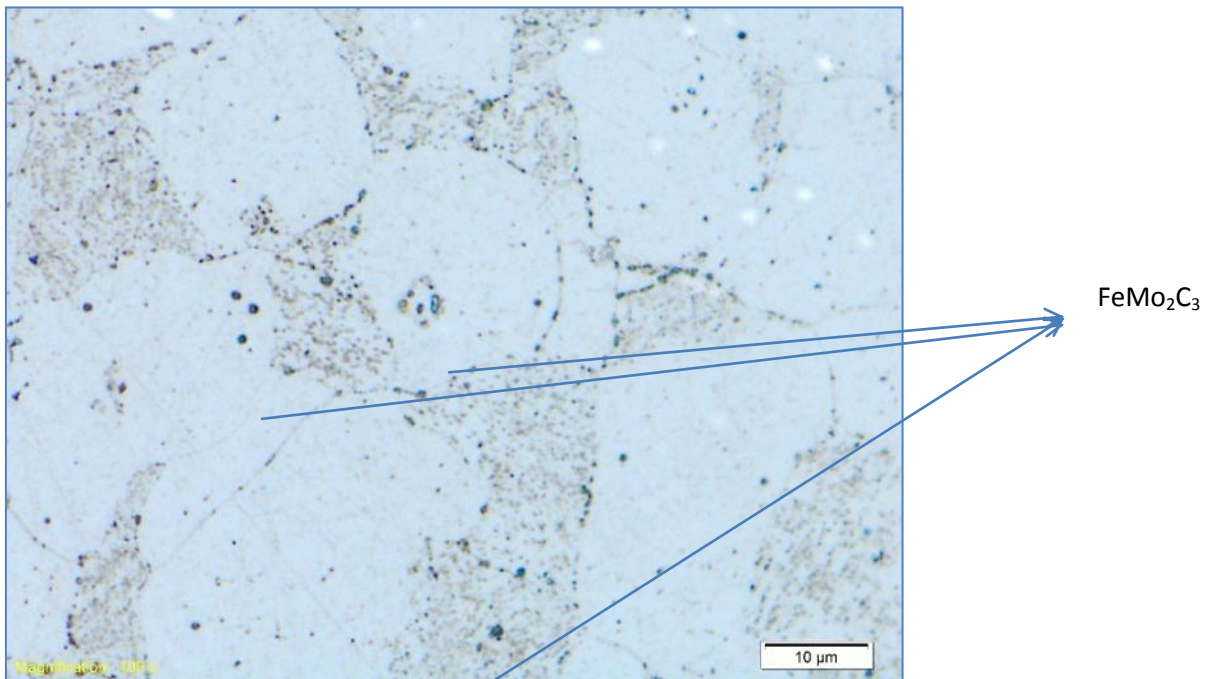
Cr_7C_3



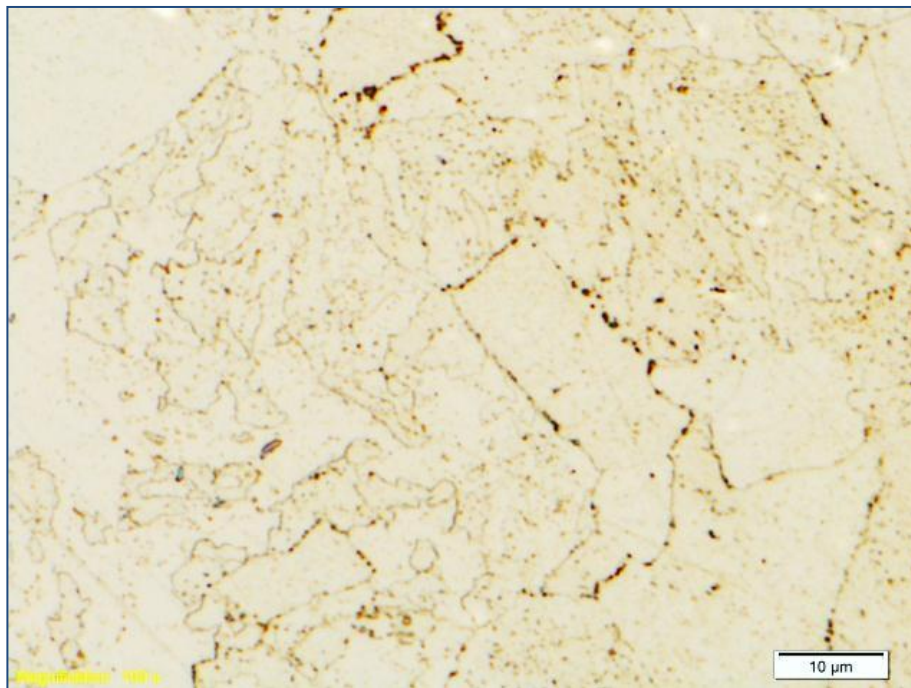
Acero UIS 12 Horas. Ataque electrolítico CrO_3 . 2000x. Fuente Autor.



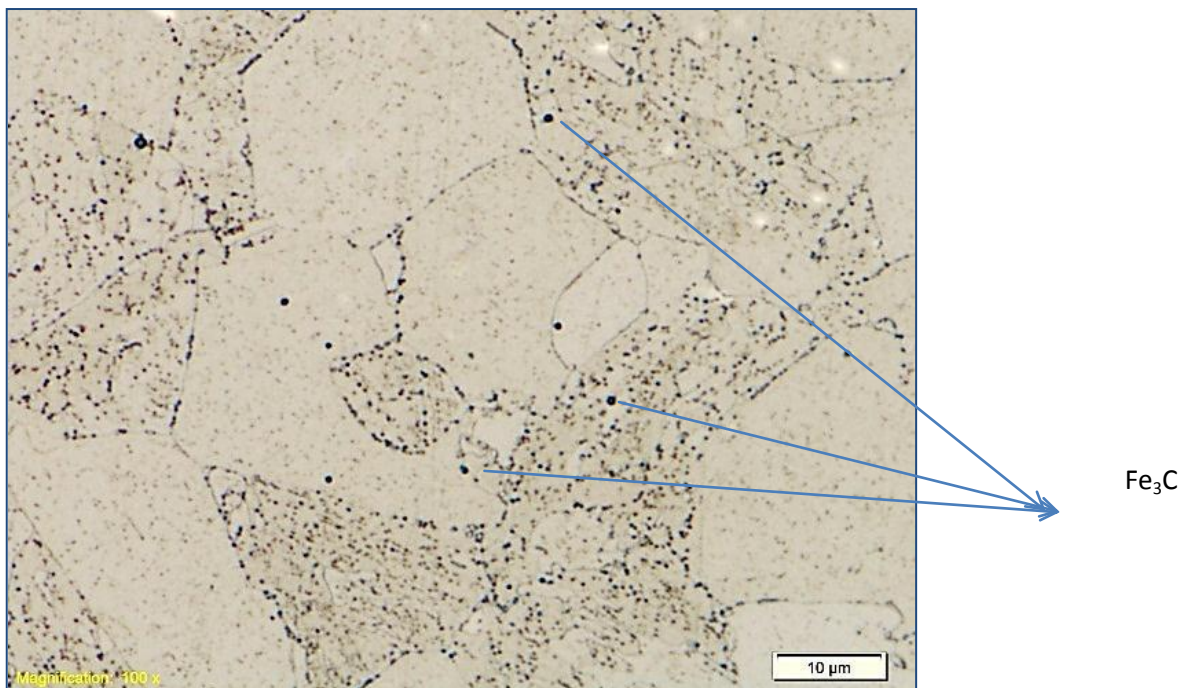
Acero 12 Horas. Ataque Groesbeck Modificado. 2000x. Fuente Autor.



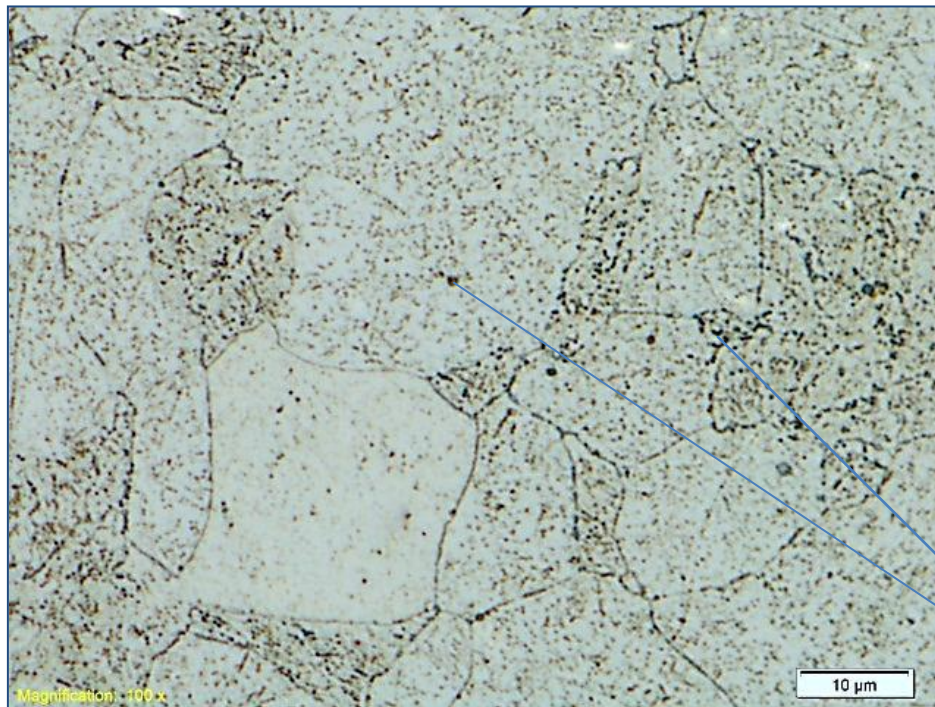
Acero 12 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.



Acero UIS 24 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.

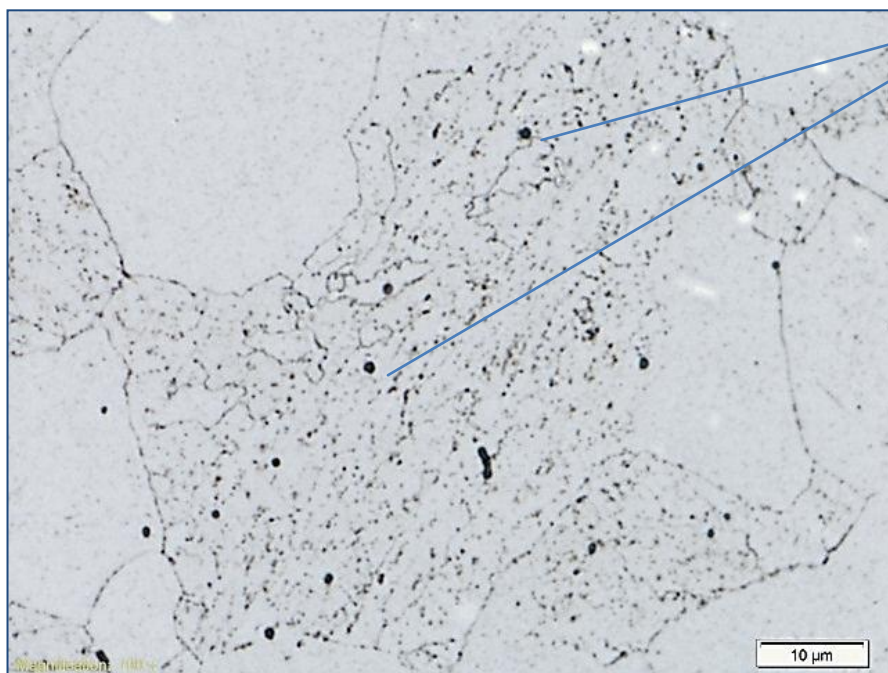


Acero UIS 24 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.



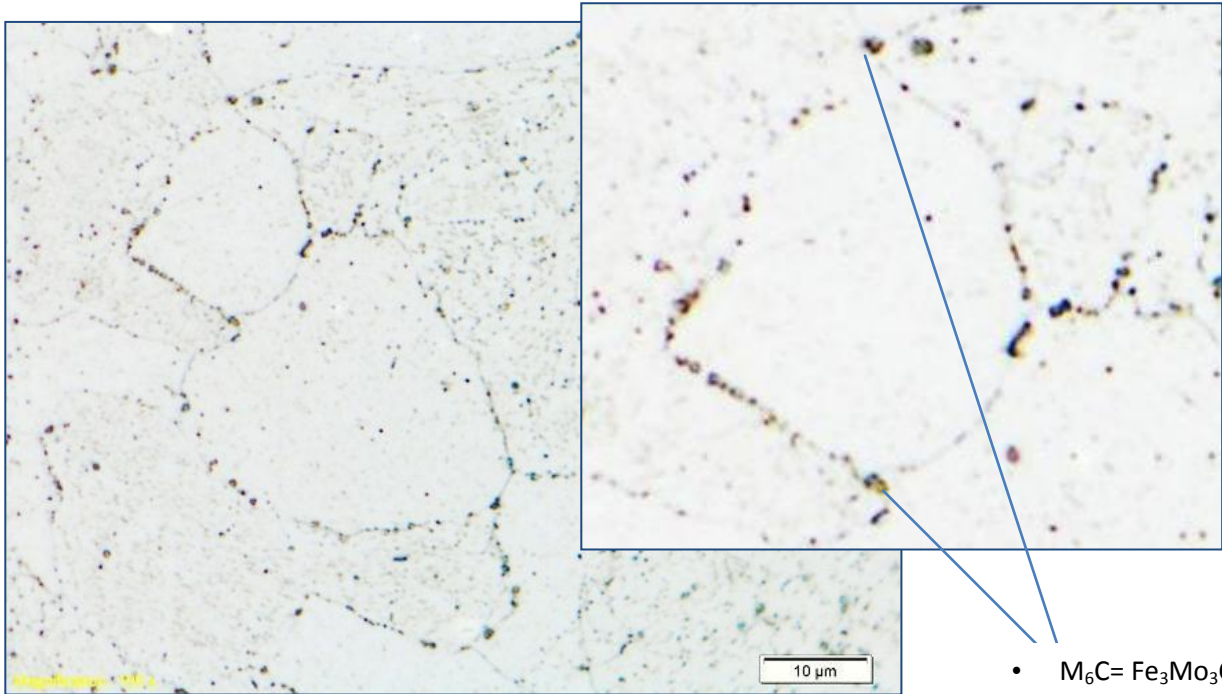
Acero UIS 24 Horas. Ataque Groesbeck Modificado. 2000x. Fuente Autor.

Cr_7C_3



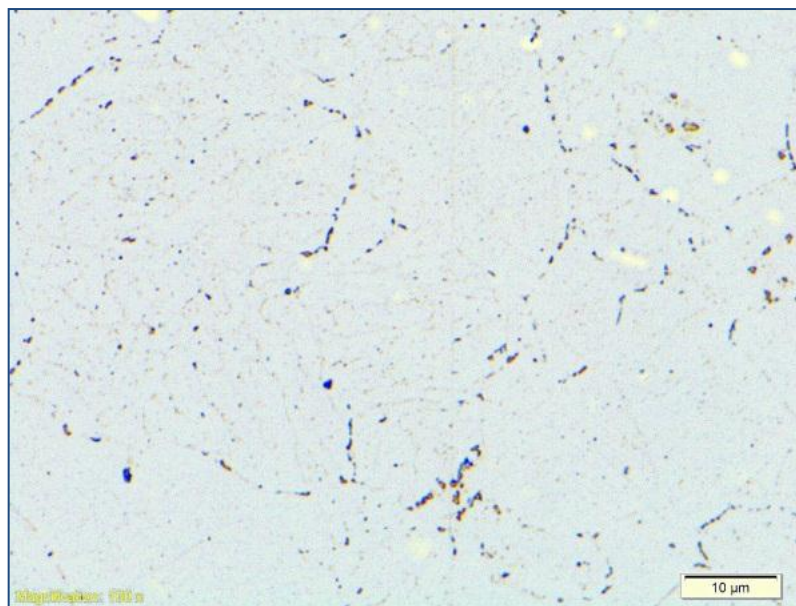


Acero UIS 24 Horas. Ataque electrolítico CrO_3 . 2000x. Fuente Autor.

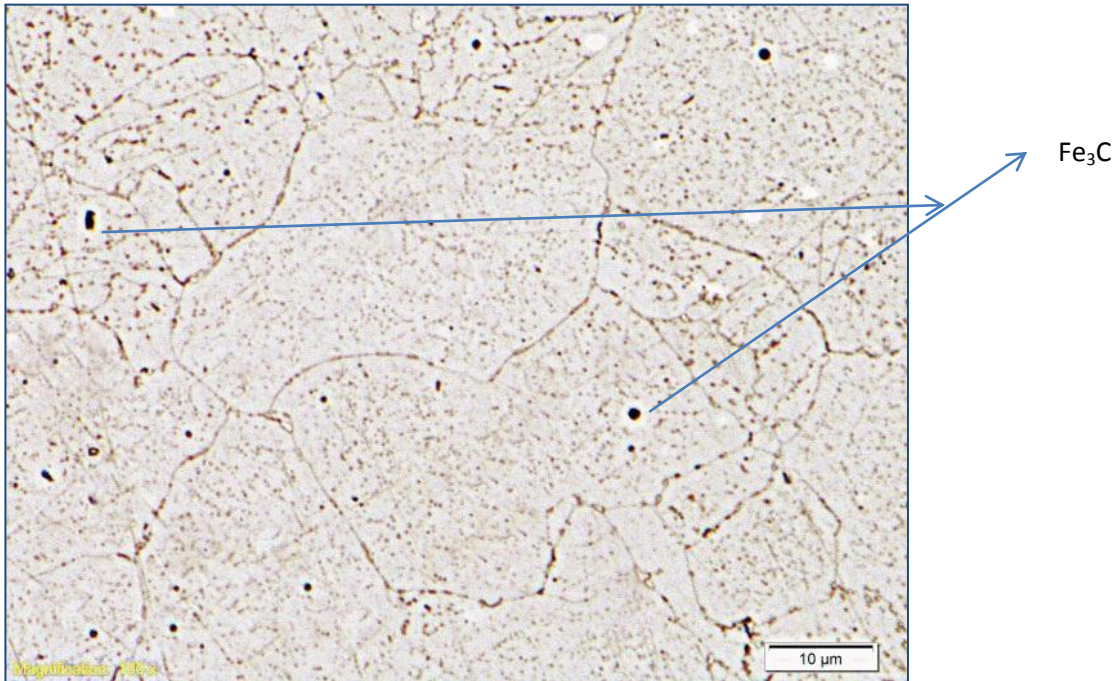


Acero UIS 24 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.

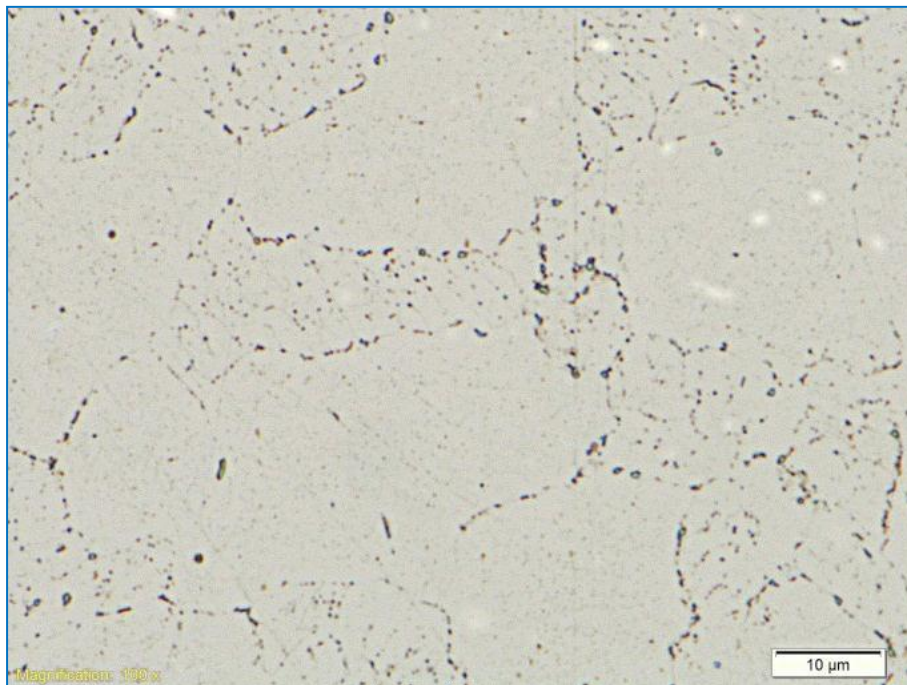
- $\text{M}_6\text{C} = \text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}, \text{Cr}_6\text{C}, \text{Mo}_6\text{C}$.



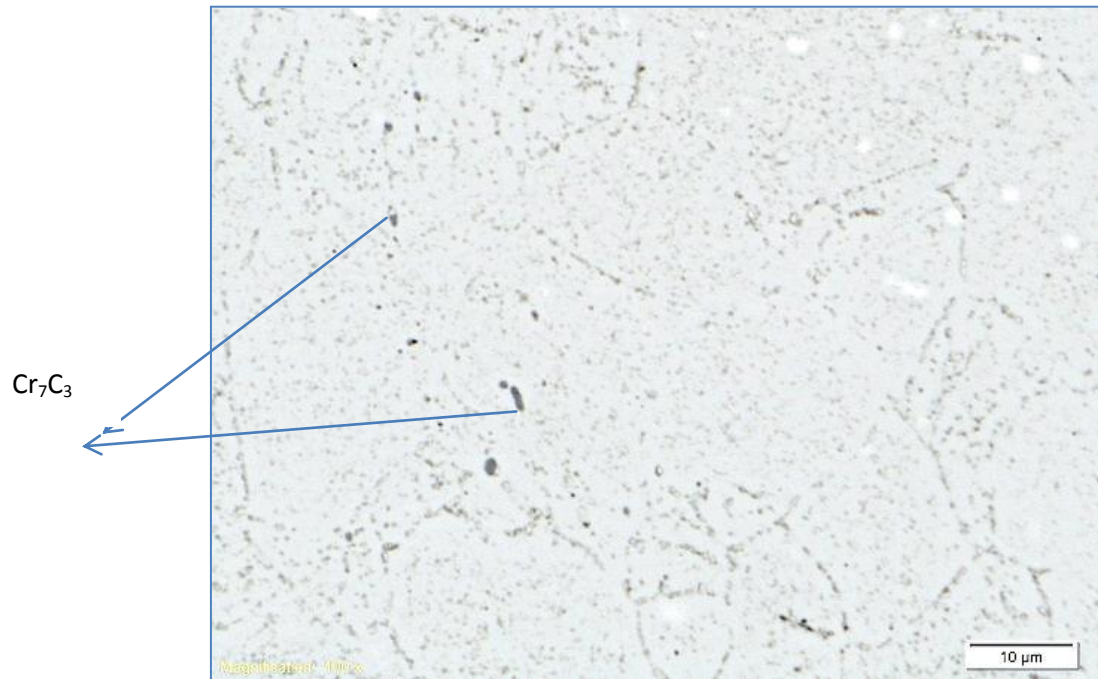
Acero UIS 50 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.



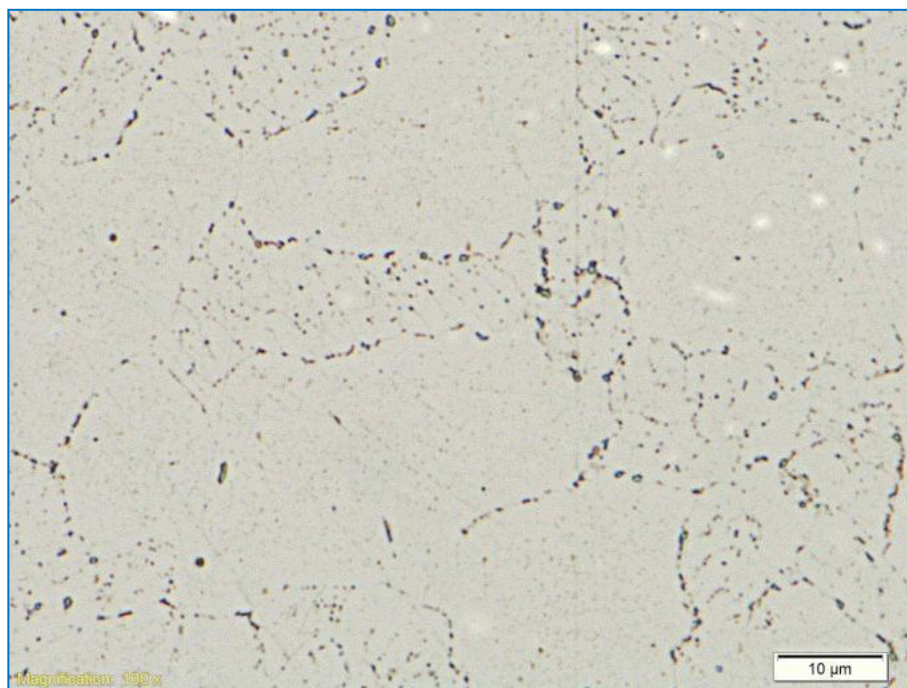
Acero 50 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.



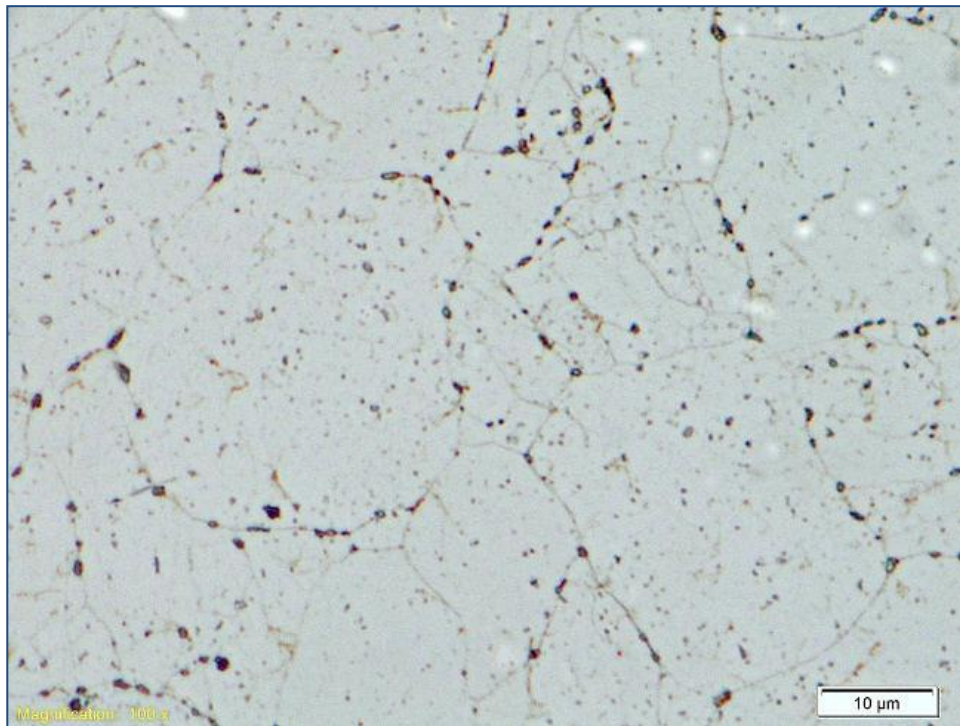
Acero UIS 50 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.



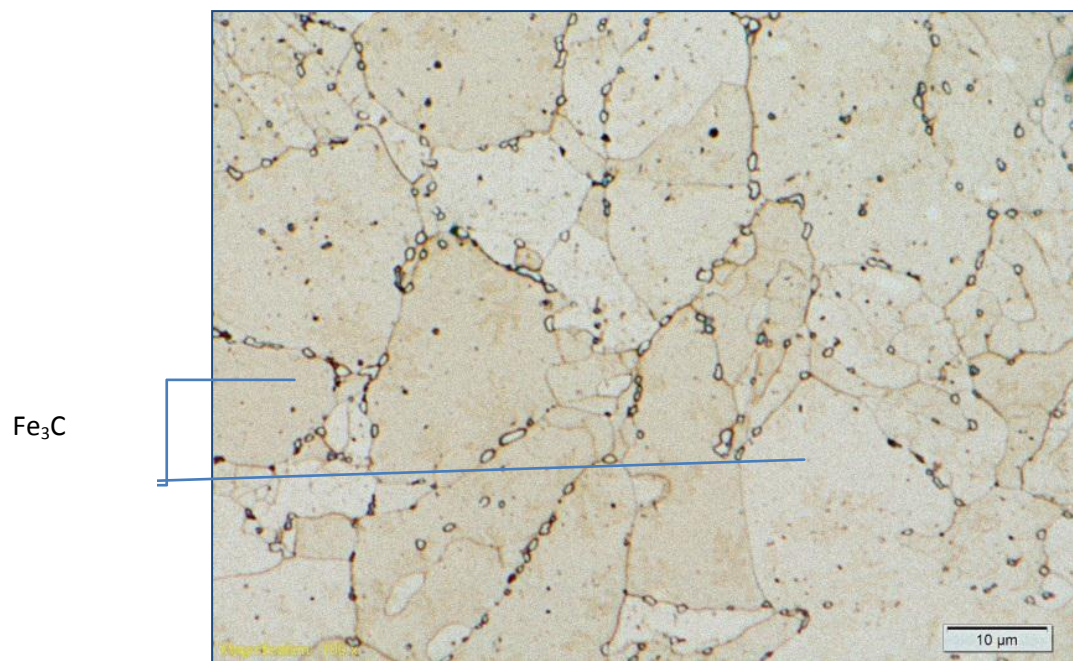
Acero 24 Horas. Ataque electrolítico CrO3. 2000x. Fuente Autor.



Acero UIS 50 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.



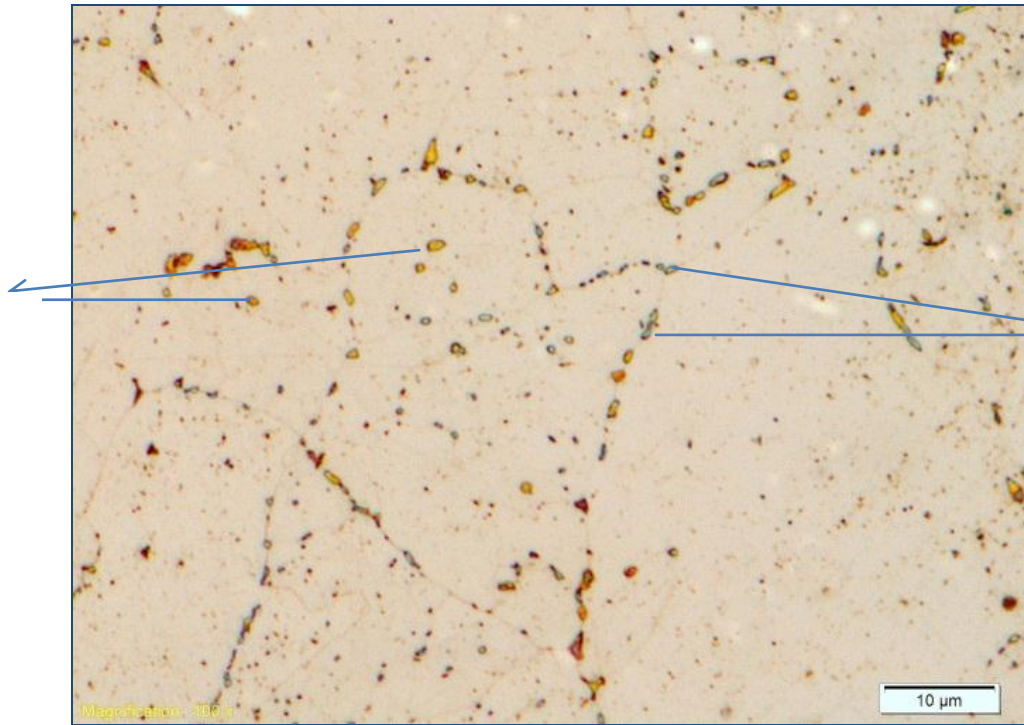
Acero UIS 100 Horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.



Acero UIS 100 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.

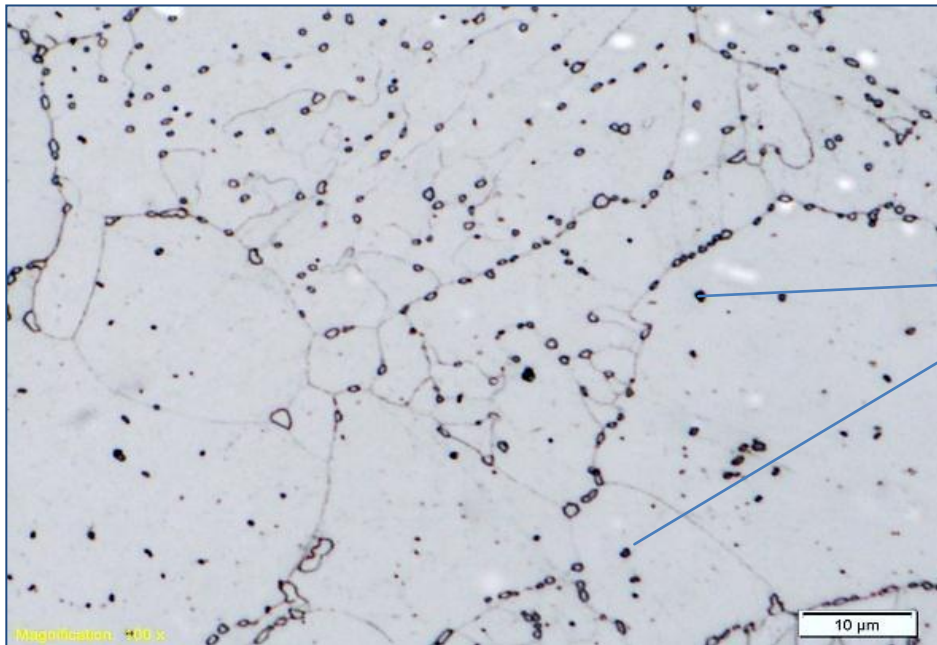


$M_6C = Fe_3Mo_3C,$
 $Cr_6C, Mo_6C.$



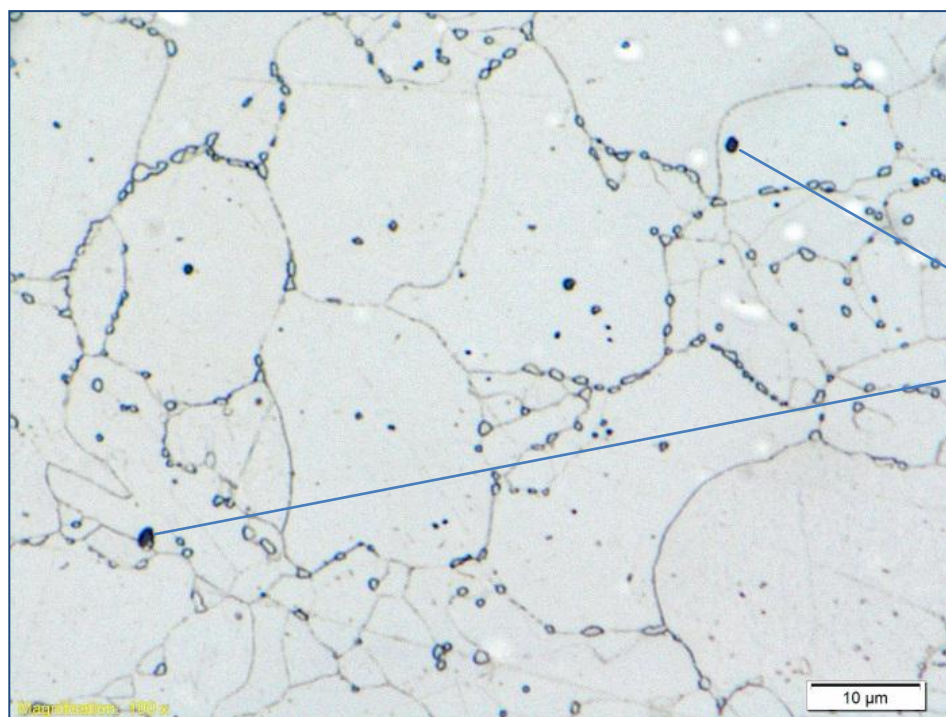
$M_3C =$
 $FeMo_2C_3$

Acero UIS 100 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.



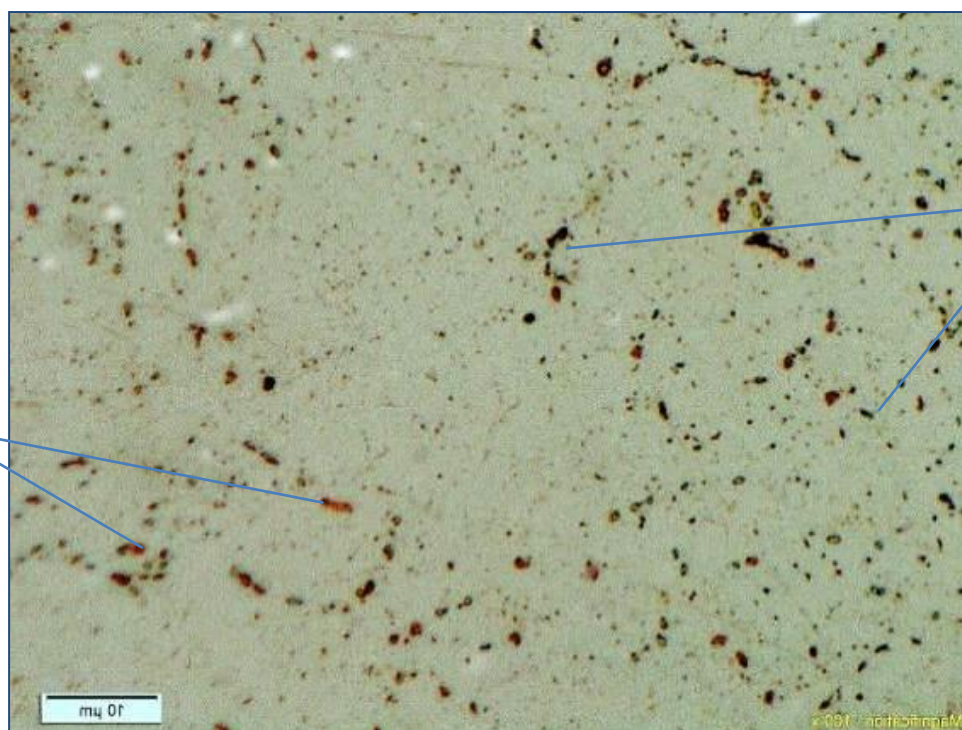
• $M_{23}C_6 =$
 $Cr_6Fe_5Mo_2C_6,$
 $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$

Acero UIS 100 Horas. Ataque electrolítico Acido Oxalico. 2000x. Fuente Autor.



Cr_7C_3

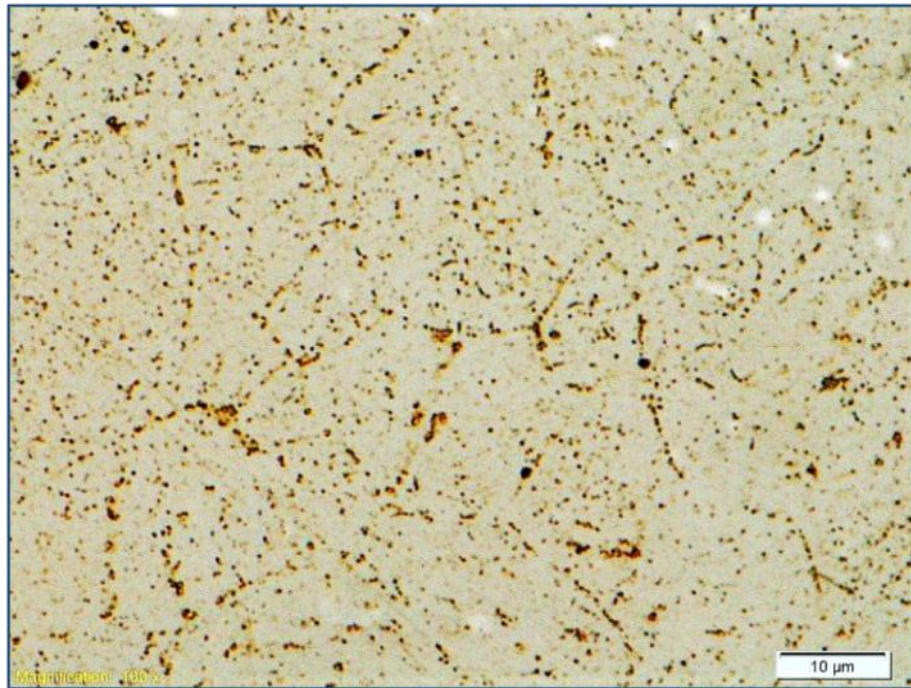
Acero UIS 100 Horas. Ataque electrolítico CrO_3 . 2000x. Fuente Autor.



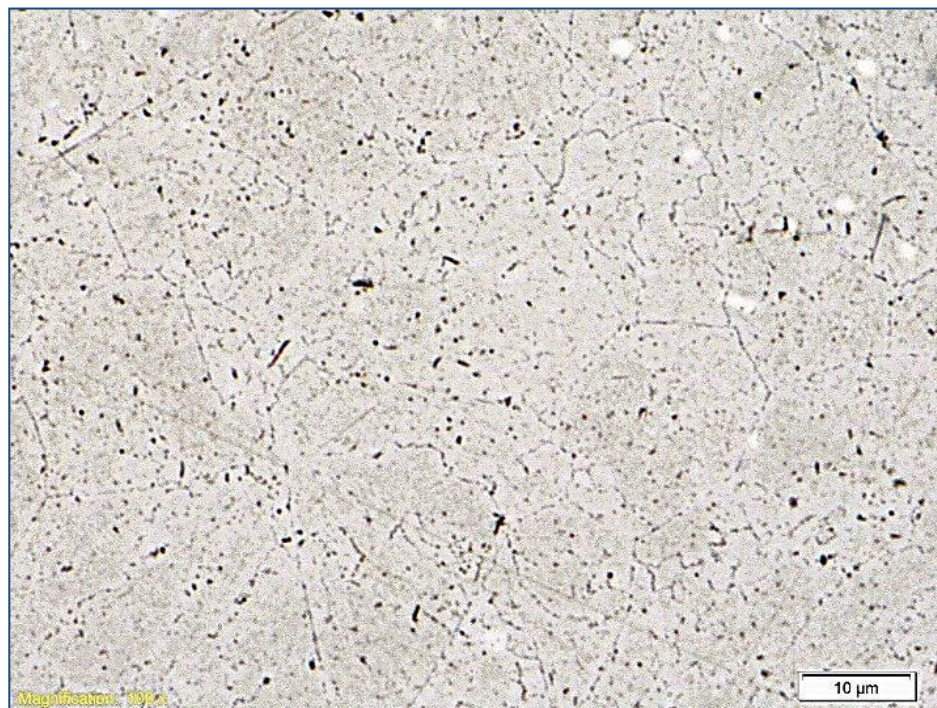
Cr_7C_3

$M_6C = Fe_3Mo_3C,$
 $Cr_6C, Mo_6C.$

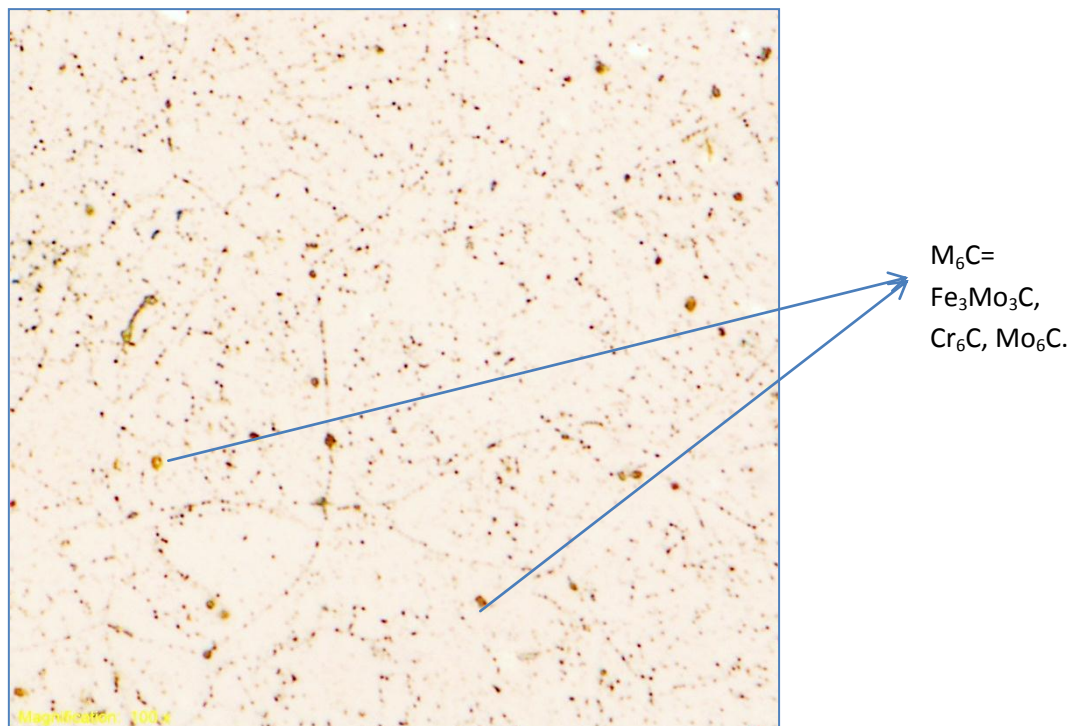
Acero UIS 100 Horas. Ataque Groesbeck Modificado. 2000x. Fuente Autor.



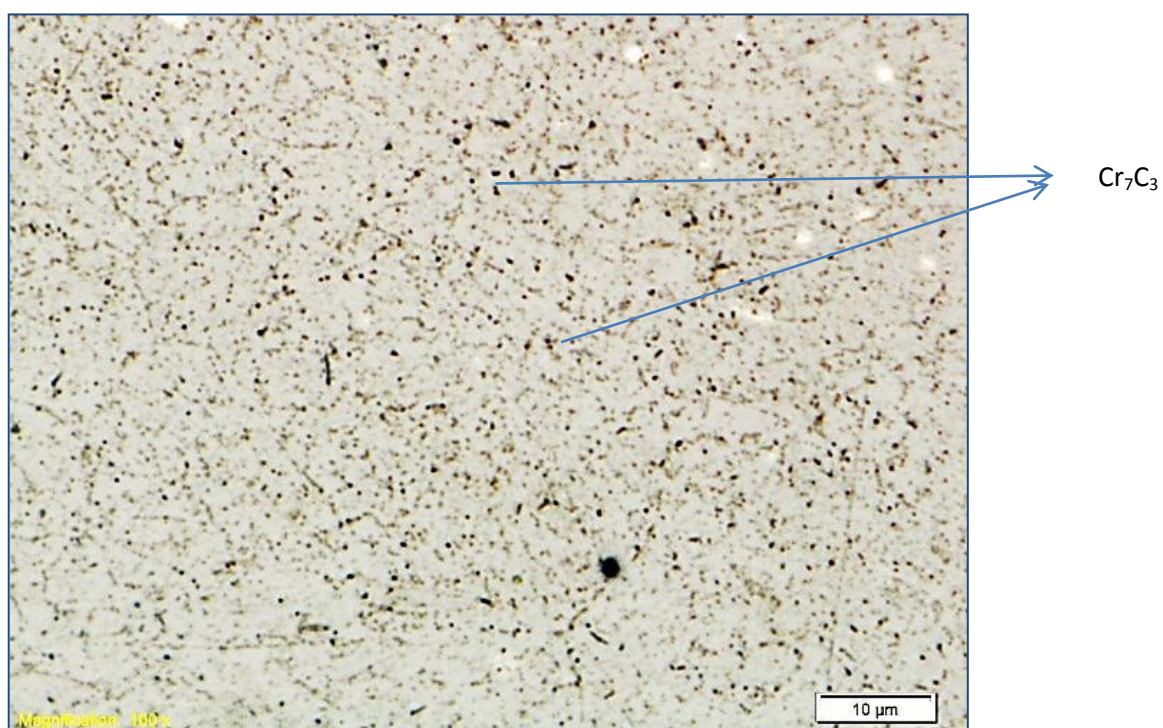
Acero UFRJ 500 H Acero 500 Horas. Ataque Pricato de sodio alcalino. 2000x. Fuente Autor.



Acero UFRJ 500 horas. Ataque Murakami. 2000x. Fuente Autor.



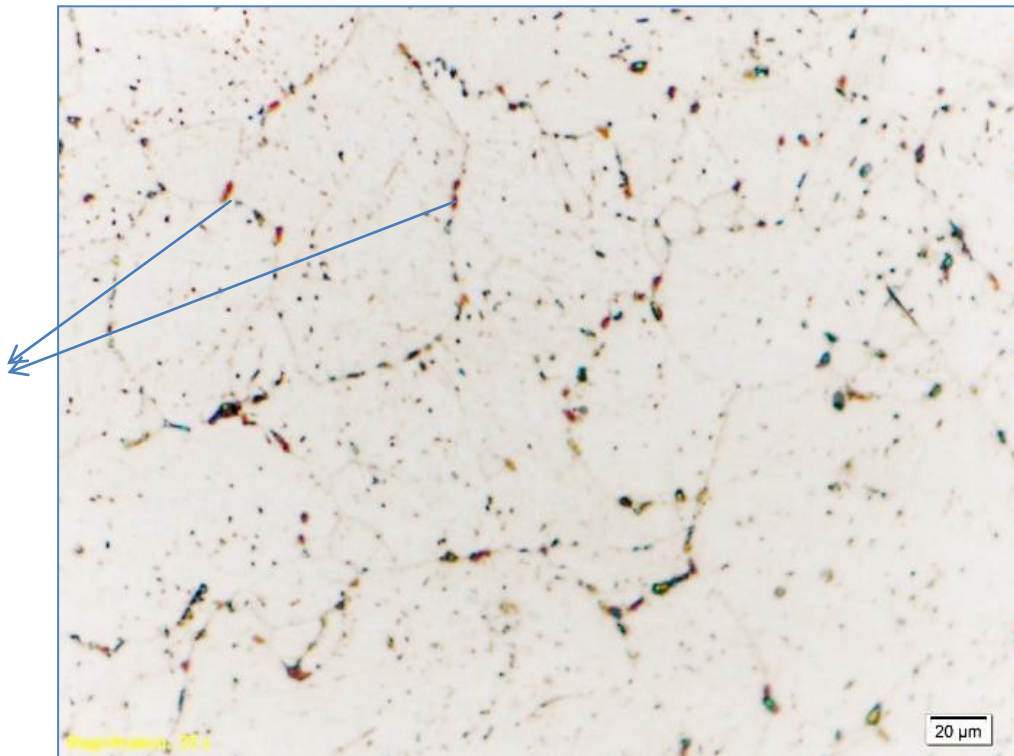
Acero 1000 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.



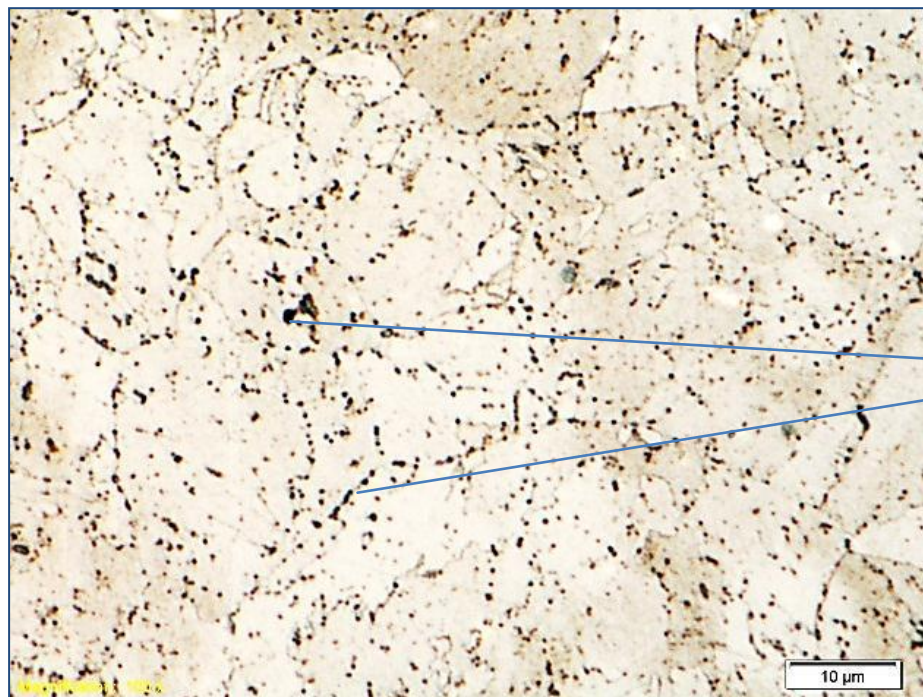
Acero UFRJ 1000 Horas. Ataque electrolítico CrO₃. 2000x. Fuente Autor.



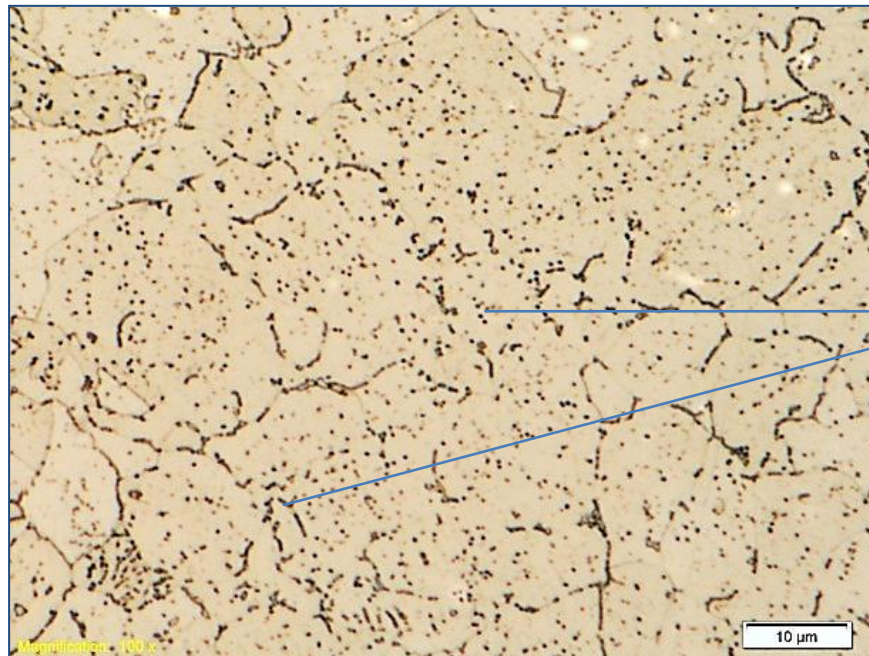
$M_6C = Fe_3Mo_3C,$
 $Cr_6C, Mo_6C.$



Acero UFRJ 2000 Horas. Ataque Groesbeck. 2000x. Fuente Autor.

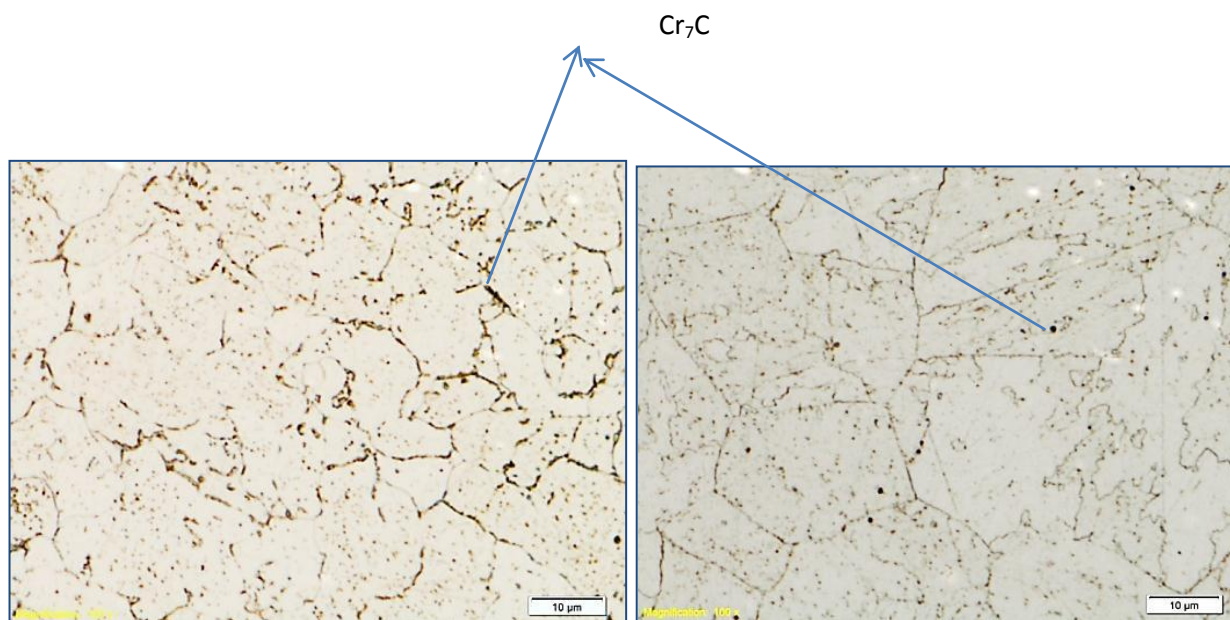


TTES Reactivo Ataque electrolítico ácido oxálico. 2000x. Fuente Autor.



$M_{23}C_6 =$
 $Cr_6Fe_5Mo_2C_6,$
 $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$

Servicio. Reactivo Ataque electrolítico ácido oxálico. 2000x.Fuente Autor.



a) TTES Reactivo b) Servicio. Reactivo Groesbeck Modificado. 2000x.Fuente Autor