



Instituto Politécnico Nacional

**Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales**

Estudio de la Precipitación de Carburos en un Acero Ferrítico de Baja Aleación 2.25Cr-1Mo con Tratamiento Isotérmico Continuo y Cíclico

Tesis

Que para obtener el Título de
Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Presenta:

**Felipe David Suárez López
Miguel Ángel Rebollo Nolasco**

Directora de tesis:

Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz

México D.F.

Enero del 2014





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-148-13

México, D. F., 02 de diciembre del 2013.

A los C. Pasantes:
FELIPE DAVID SUÁREZ LÓPEZ
MIGUEL ÁNGEL REBOLLO NOLASCO

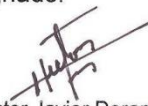
Boleta:	Carrera:	Generación:
2010320225	IMM	2009-2013
2009320878	IMM	2008-2013

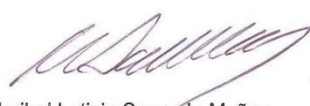
Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. **Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz** sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Colectiva**, con el título y contenido siguiente:


“Estudio de la precipitación de carburos en un Acero ferrítico de baja aleación 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo y cíclico”.


Resumen.
Introducción.
I.- Generalidades.
II.- Desarrollo experimental.
III.- Resultados.
IV.- Discusión de resultados.
Conclusiones.
Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales
Presidente de la Academia de
Metalurgia Física.


Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz
Directora de Tesis
Ced. Prof. 1411134


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado
Subdirector Académico Interino

c. c. p.- Control Escolar.
GATA/rcr



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-148-13

México, D. F., 13 de enero del 2014.

A los C. Pasantes:

FELIPE DAVID SUÁREZ LÓPEZ
MIGUEL ÁNGEL REBOLLO NOLASCO
PRESENTE

Boleta:
2010320225
2009320878

Carrera:
IMM
IMM

Generación:
2009-2013
2008-2013

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

"Estudio de la precipitación de carburos en un Acero ferrítico de baja aleación 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo y cíclico".

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Colectiva**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

Lopez Hirata Victor M.

Dr. Víctor Manuel López Hirata
Presidente

Sergio Javier García Núñez

M. en C. Sergio Javier García Núñez
Vocal

Maribel Leticia Saucedo Muñoz

Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz
Secretario

c.c.p.- Expediente
GATA/rcr

Agradecimientos

Primeramente quiero brindar mis más preciados agradecimientos a mi madre y padre ya que gracias a ellos estoy terminando una etapa muy importante de mi vida y que durante varios años de mi preparación académica han estado siempre conmigo apoyándome y dándome consejos para hacerme crecer como persona y profesionista.

A todos mis hermanos ya que de cada uno he recibido un apoyo y animo especial y de diferente manera en situaciones cuando lo es necesario; además de que siempre han hecho todo lo posible para que lleve a cabo todos mis proyectos por más simples que puedan ser.

Al Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales y sus excelentes profesores de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional por permitir en adquirir un gran conocimiento y hacer un criterio decente a todo lo que se presente día con día en cualquier circunstancia.

A la Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz y al Dr. Víctor Manuel López Hirata por toda su paciencia y dedicación a este proyecto así como todos sus consejos brindados para cada situación durante toda esta etapa de formación.

A mi compañero Miguel Ángel Rebollo Nolasco con quien lleve a cabo este trabajo, al ingeniero Rodrigo Gómez Martínez de la Sección de Posgrado y a Gerardo Gonzales Arena de microscopía electrónica de barrido de alta resolución trabajar con ellos de manera colectiva fue muy agradable ya que siempre hubo un gran entendimiento y comprensión por ambos lados lo cual hizo que se concluyera de manera satisfactoria para todos.

En general a todos mis compañeros que he conocido y conocí a través de este tiempo de estancia en el plantel con los cuales tuve una convivencia y una amistad muy grande.

Felipe David Suárez López

Primeramente me gustaría agradecerte a ti Dios por bendecirme para llegar hasta este momento tan importante en mi vida.

Le doy gracias a mis padres por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. Sobre todo por ser un excelente ejemplo de vida a seguir, a mis hermanos por ser parte importante de mi vida y representar la unidad familiar.

Al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de ingeniería Química e Industrias Extractivas por haberme dado la oportunidad de aprender y tener una formación como profesionista, agradecer también a mis profesores que durante todo este tiempo compartieron sus conocimientos conmigo y mis compañeros, y así enseñarnos el arte de la metalurgia y de los materiales.

También agradecer a la Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz y al Dr. Víctor Manuel López Hirata, por su gran apoyo, su paciencia y sobre todo por los conocimientos adquiridos durante las clases y en este trabajo.

Parte fundamental para la realización de este trabajo fue gracias a Gerardo González Arenas quien nos apoyo en la parte de microscopia electrónica de barrido de alta resolución, quien estuvo con nosotros todo el tiempo en que se utilizo gracias,

Son muchas las personas que han formado parte de mi vida profesional a las que me encantaría agradecerles su amistad, consejos, apoyo, ánimo y compañía en los momentos más difíciles de mi vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en mi corazón, sin importar en donde estén quiero darles las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

Miguel Ángel Rebollo Nolasco

Índice

Resumen	i
Lista de Figuras.....	ii
Lista de Tablas.....	v
Introducción.....	1
1 Generalidades	3
1.1 Clasificación de los aceros	3
1.1.1 Aceros baja aleación.....	4
1.1.2 Aceros cromo-molibdeno.....	4
1.2 Acero 2.25Cr-1Mo	4
1.2.1 Aplicaciones industriales del acero 2.25Cr-1Mo.....	5
1.2.2 Tratamientos térmicos del acero 2.25Cr-1Mo.....	5
1.2.3 Diagramas TTP para el acero 2.25Cr-1Mo.....	9
1.3 Propiedades mecánicas del acero 2.25Cr-1Mo.....	10
1.3.1 Factores que modifican las propiedades mecánicas.....	12
1.3.2 Mecanismos de endurecimiento en el acero 2.25Cr-1Mo.....	13
1.3.3 Endurecimiento por solución sólida.....	14
1.3.4 Endurecimiento por precipitación	15
1.4 Efecto de la microestructura sobre las propiedades mecánicas en el acero 2.25Cr-1Mo... 16	
1.5 Efectos de los elementos aleantes en el acero 2.25Cr-1Mo	17
1.6 Carburos presentes en el acero 2.25Cr-1Mo	19
1.7 Engrosamiento de los precipitados	22
2 Desarrollo Experimental	25
2.1 Corte de las probetas.....	26
2.1.1 Condición de la probeta original	27
2.2 Tratamientos térmicos	27
2.3 Preparación metalográfica.....	28
2.4 Microscopía óptica	29
2.5 Microscopía electrónica.....	30
2.5.1 Microscopía electrónica de barrido convencional	30
2.5.2 Microscopía electrónica de barrido de alta resolución.....	31
2.6 Medición de durezas	32
2.6.1 Prueba de dureza Rockwell B.....	32
2.6.2 Prueba de microdureza Vickers.....	33
3. Resultados.....	34
3.1 Microscopía Óptica.....	34
3.1.1 Material original	34

3.1.2 Tratamientos isotérmicos continuo y cíclico.....	34
3.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	37
3.2.1 Tratamiento isotérmico continuo y cíclico.....	37
3.3 Microscopia Electrónica de Barrido de Alta Resolución.....	40
3.3.1 Microestructura	40
3.3.2 Microanálisis químico de la matriz y carburos por EDS	43
3.4 Caracterización Mecánica por Dureza.....	46
3.4.1 Dureza Rockwell	46
3.4.2 Dureza MicroVickers	48
4. Discusión de Resultados	51
4.1 Comparación de la microestructura del tratamiento isotérmico continuo y cíclico.....	51
4.2 Engrosamiento de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo.....	53
4.3 Microanálisis químico de la matriz y carburos con respecto al tiempo de tratamiento	55
4.4 Comparación de la dureza del tratamiento isotérmico continuo y cíclico.....	58
Conclusiones	59
Bibliografía.....	60

Resumen

El acero 2.25Cr-1Mo es de gran utilidad en la industria de generación eléctrica y petroquímica debido a sus excelentes propiedades mecánicas, buena formabilidad, y soldabilidad, así como su resistencia a la corrosión a temperaturas en un rango de 500 a 700°C.

En este trabajo se presenta un estudio de la precipitación y su efecto sobre las propiedades mecánicas durante el calentamiento isotérmico continuo y cíclico de un acero 2.25Cr-1Mo.

El acero se sometió a un tratamiento térmico de envejecido continuo a la temperatura de 550 °C por tiempos de 10, 30, 50, 100, 300, 500, 700 y 1000, h. Igualmente a un tratamiento térmico de envejecido cíclico a 550 °C por tiempos de 5, 10, 20, 50, 100, 200 y 300 h. Las muestras envejecidas se caracterizaron microestructuralmente por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido; convencional y de alta resolución.

La caracterización mecánica de las muestras envejecidas se realizó midiendo la dureza de las mismas en escala macro y micro.

Los principales resultados indican que se forman mayormente carburos de cromo en los límites y dentro del grano ferrítico, ocurriendo de manera más rápido en el tratamiento de envejecido cíclico que en el continuo. La dureza disminuye con el tiempo de envejecido en ambos casos, ocurriendo en menor tiempo en el tratamiento cíclico. Esto se atribuye a la cinética de engrosamiento de los carburos que es más rápida en el tratamiento cíclico en comparación con el continuo.

Lista de Figuras

		Página
1	Diagrama TTT del acero 2.25Cr-1Mo austenizado a 1015°C por 45 minutos.	7
2	Diagrama CCT del acero 2.25Cr-1Mo en donde F= ferrita, P=bainita, M= martensita.	8
3	Cinética de precipitación a 550°C para el acero 2.25Cr-1Mo	9
4	Diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación para el acero 2.25Cr-1Mo.	10
5	Efectos de los tratamientos térmicos en el acero 2.25Cr-1Mo.	11
6	Efecto de la temperatura sobre el esfuerzo de ruptura del acero 2.25Cr-1Mo.	12
7	Cambios en los mecanismos de endurecimiento en el acero 2.25Cr-1Mo a 550°C condición (a) normalizado, (b) normalizado y revenido.	13
8	Efecto del cromo en la resistencia a la termofluencia a 550 °C.	18
9	Origen de la coagulación de precipitados.	23
10	Diagrama de flujo del desarrollo experimental	25
11	Probetas del acero 2.25Cr-1Mo.	26
12	Mufla marca Arsa modelo 1400.	28
13	Microscopio óptico marca Olympus modelo PMG 3 con equipo de fotografía.	29
14	Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 6300	30
15	Microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca JEOL modelo JSM-6700F.	31
16	Durómetro marca MITUTOYO modelo DUROTWIN 963-102R	32
17	Durómetro marca FUTURE TECH modelo F11-7.	33

18	Microestructura del acero 2.25Cr-1Mo obtenidas por MEB a 2000X con carburos finamente distribuidos.	34
19	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550 °C obtenidas por MO a 500X; a) original, b) 50 h, c) 100 h, d) 300 h, e) 500 h, f) 700 h y g) 1000 h.	35
20	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550 °C obtenidas por MO a 500X; a) original, b) 5 h, c) 10 h, d) 50 h, e) 100h, f) 200 h y g) 300 h.	36
21	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550 °C obtenidas por MEB a 2000X; a) original, b) 50 h, c) 100 h, d) 300 h, e) 500 h, f) 700 h y g) 1000 h.	38
22	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550 °C obtenidas por MEB a 2000X; a) original, b) 5 h, c) 10 h, d) 50 h, e) 100 h, f) 200 h y g) 300 h.	39
23	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550 °C obtenidas por MEB-AR a 20,000X; a) original, b) 100 h, c) 300 h, d) 500 h, e) 1000 h..	41
24	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550 °C obtenidas por MEB-AR a 20,000X; a) original, b) 50 h, c) 100 h, d) 200 h y e) 300 h.	42
25	Morfología de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo.	43
26	Gráficas de la composición química en la matriz y carburos para el acero 2.25Cr-1Mo envejecidas.	45
27	Dureza Rockwell B del Tratamiento isotérmico Continuo	47
28	Dureza Rockwell B del Tratamiento isotérmico Cíclico	48
29	Dureza Vickers del Tratamiento isotérmico Continuo	49
30	Dureza Vickers del Tratamiento isotérmico cíclico.	50
31	Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo obtenidas por MEB-AR a 10,000X, a) original, b) 100 h, c) 100 h, d) 500 h, e) 200 h, f) 1000 h y g) 300 h.	52
32	Gráfica de $r^3-r_0^3$ vs t para los precipitados en forma de placa, esfera y cubo presentes en el acero 2.25Cr-1Mo	54

33	Gráficas del % peso de la composición química en la matriz del a) tratamiento isotérmico continuo y b) tratamiento isotérmico cíclico	55
34	Gráficas de la composición química de los carburos para el tratamiento isotérmico continuo. y cíclico	57
35	Gráfica de dureza (HV) vs. Tiempo para el tratamiento continuo y para el tratamiento cíclico	58

Lista de Tablas

		Página
1	Clasificación de los aceros por su contenido de carbono.	3
2	Clasificación de los aceros por su contenido de elementos de aleación.	3
3	Composición química en % Peso del acero bajo carbono 2.25Cr-1Mo.	4
4	Descripción de las temperaturas de transformaciones de fases del acero 2.25Cr-1Mo.	6
5	Influencia de la velocidad de enfriamiento en la microestructura y dureza del acero 2.25Cr-1Mo.	8
6	Estructura y parámetro de red de los precipitados presentes en el acero 2.25Cr-1Mo.	20
7	Composición Química Nominal (% peso) del Acero 2.25Cr-1Mo	26
8	Contenidos promedio de cromo (% Peso).	44
9	Contenidos promedio de molibdeno (% Peso).	44
10	Mediciones de dureza Rockwell B de las muestras con tratamiento isotérmico continuo.	46
11	Mediciones de dureza Rockwell B de las muestras con tratamiento isotérmico cíclico.	47
12	Mediciones de microdureza Vickers de la muestra con tratamiento isotérmico continuo.	49
13	Mediciones de microdureza Vickers de la muestra con tratamiento isotérmico cíclico	50

Introducción

Los aceros ferríticos de baja aleación de la serie Cr-Mo son utilizados en la fabricación de reactores, calderas, tubos de hornos y supercalentadores que operan a temperaturas por encima de 500 °C, debido a que presentan excelentes propiedades de resistencia a la termofluencia, combinada con una buena tenacidad. Estas propiedades son controladas por la microestructura, que cambia por las condiciones de operación durante el servicio del componente.

Generalmente estos equipos permanecen en servicio por tiempos largos, lo cual puede ocasionar un fenómeno denominado como *termofluencia (creep)* que conduce a la disminución progresiva de sus propiedades mecánicas; en especial la tenacidad, dependiendo del tiempo y la temperatura de operación.

La resistencia de estos aceros radica en la estabilidad de los carburos presentes. Una vez que el material es expuesto a temperaturas en el rango de 500 °C a 700 °C durante tiempos prolongados, el acero presenta cambios microestructurales y por consiguiente también en sus propiedades mecánicas debido a la evolución en la morfología y el tamaño de los carburos. Lo anterior ocasiona que se reduzca la vida útil del componente y aumenta el riesgo para que ocurra una falla.

Debido a ciclos de paro-arranque, propios de las condiciones normales de operación, mantenimiento o falla de componentes industriales fabricados de este acero, hace que su microestructura y propiedades mecánicas tengan cambios drásticos.

Sin embargo, a pesar de este conocimiento a nivel práctico, no se conocen los efectos cuantitativos de estos cambios.

Por lo anterior, el objetivo del presente trabajo es estudiar la cinética de precipitación en el acero ferrítico de baja aleación 2.25Cr-1Mo, sometido a un tratamiento isotérmico de envejecido continuo y cíclico a 550 °C, y comparar los cambios microestructurales y de dureza en ambas condiciones.

1 Generalidades

1.1 Clasificación de los aceros

Los aceros son aleaciones base hierro, con un contenido menor al 2% de carbono y con elementos aleantes tales como el manganeso, silicio, fósforo, azufre, níquel, cromo, molibdeno y vanadio [1].

Los aceros más comunes se clasifican según el contenido de carbono: bajo, medio y alto carbono como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los aceros por su contenido de carbono

Tipo de acero	Contenido de carbono (% Peso)
Bajo carbono	Menor de 0.2
Medio carbono	0.2-0.5
Alto carbono	Mayor de 0.5

Además, en cada grupo existen subclases de acuerdo con el contenido de otros elementos aleantes. En los aceros los aleantes se añaden en concentraciones específicas y se dividen en dos clases como se presenta en la tabla 2 [2].

Tabla 2. Clasificación de los aceros por su contenido de elementos de aleación

Tipo de acero	Elementos de aleación (% Peso)
Aceros baja aleación	Menor a 8
Aceros alta aleación	Mayor a 8

1.1.1 Aceros baja aleación

Los aceros de baja aleación muestran propiedades mecánicas superiores a un acero al carbono como resultado del contenido de elementos de aleación como níquel, cromo y molibdeno. La función primaria de los elementos aleantes es incrementar la templabilidad para mejorar las propiedades mecánicas y la tenacidad después del tratamiento térmico [3].

1.1.2 Aceros cromo-molibdeno

Este tipo de aceros contienen entre 0.5 -9% Cr y 0.5-1.0% Mo y un contenido máximo de carbono de 0.2%.

La función del cromo es incrementar la resistencia a la corrosión y oxidación, y el molibdeno incrementa la resistencia a la termofluencia. Los aceros cromo molibdeno son ampliamente usados en transporte de vapor, recipientes a presión, en generadores y turbinas de vapor entre otras [3].

1.2 Acero 2.25Cr-1Mo

Dentro de la clasificación de los aceros cromo-molibdeno se encuentra el acero 2.25Cr-1Mo cuya composición química se muestra en la tabla 3[4].

Tabla 3. Composición química en % Peso del acero bajo carbono 2.25Cr-1Mo

Elemento	C	Cr	Mo	Mn	Si	P	S
Composición (% peso)	0.05-0.15	1.9-2.60	0.87-1.13	0.30-0.60	0.5	0.025	0.025

1.2.1 Aplicaciones industriales del acero 2.25Cr-1Mo

El acero 2.25Cr-1Mo se puede encontrar en forma de tubos, piezas de forja, barras, placas y láminas; se utiliza en las plantas de energía eléctrica que queman combustibles fósiles, producción de hidrocarburos y en la producción de energía nuclear.

Entre las principales aplicaciones están las calderas de alta presión, calentadores a fuego directo, hornos de secado, precalentadores de aire, incineradores, intercambiadores de calor, y otros componentes que requieren resistencia a la termofluencia y resistencia a la corrosión y oxidación [4].

1.2.2 Tratamientos térmicos del acero 2.25Cr-1Mo

La microestructura original presente depende de la composición y el historial térmico al que es sometido el material, rangos de enfriamiento más lentos, cercanos al equilibrio, dan como resultado la formación de ferrita, con un contenido de bainita o martensita si las condiciones son más severas.

Las temperaturas de transformación son aquellas en las que ocurren las transformaciones de fases. Las siguientes temperaturas han sido determinadas en diferentes estudios del comportamiento del acero 2.25Cr-1Mo que se muestran en la tabla 4 [5].

La temperatura de austenización para el acero 2.25Cr-1Mo es alrededor de 900°C los tratamientos térmicos comúnmente empleados para este acero son:

- Normalizado y revenido: austenizado a 910-940 °C, enfriado al aire y revenido a 580-720 °C.

- Temple y revenido: austenizado a 940-980 °C, templado en aceite y revenido a 570-705 °C.

Tabla 4. Descripción de las temperaturas de transformaciones de fases del acero 2.25Cr-1Mo

Curva	Transformaciones de fase	Temperatura (°C)
AC₁	La temperatura a la cual comienza a formarse austenita durante el calentamiento	799-821
AC₃	La temperatura a la cual la transformación de ferrita a austenita se completa durante el calentamiento	871
AR₁	La temperatura a la cual la transformación de austenita a ferrita o ferrita más cementita es completada durante el enfriamiento	721
AR₃	La temperatura a la cual la austenita comienza la transformación a ferrita durante el enfriamiento	821
AR₄	La temperatura a la cual la ferrita delta se transforma a austenita durante el enfriamiento	1450
M_s	La temperatura a la cual comienza la transformación de austenita a martensita durante el enfriamiento	393
M_F	La temperatura a la cual finaliza la formación de martensita durante el enfriamiento	204

La microestructura particular que se alcanza puede ser identificada usando el diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT por sus siglas en ingles), figura 1, que son gráficos que nos permiten seguir las transformaciones de fase cuando se calienta y enfría el acero de forma isotérmica [6]

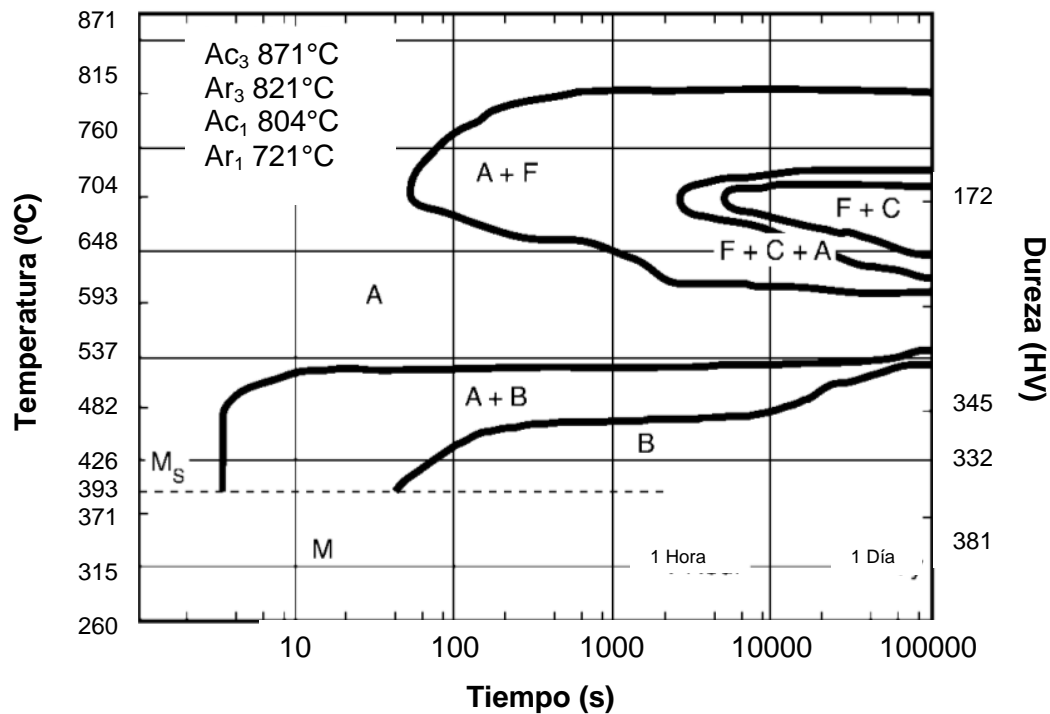


Figura 1. Diagrama TTT del acero 2.25Cr-1Mo austenizado a 1015°C por 45 minutos.

De manera similar, los diagramas de Enfriamiento Continuo y Transformación (CCT por sus siglas en inglés) se utilizan para desarrollar ciertas microestructuras específicas a través del control de los ciclos térmicos aplicados en diferentes procesos de fabricación. Las microestructuras esperadas para el acero 2.25Cr-1Mo siguiendo un enfriamiento desde los 954°C pueden estimarse a partir del diagrama CCT de la figura 2 [5].

En tratamientos de temple muy severos se producen estructuras predominantemente martensíticas, pero para velocidades de enfriamiento asociadas a componentes de calentadores, se formará predominantemente bainita a un ritmo relativamente rápido con predominio de ferrita que se forma durante el enfriamiento lento, tabla 5.

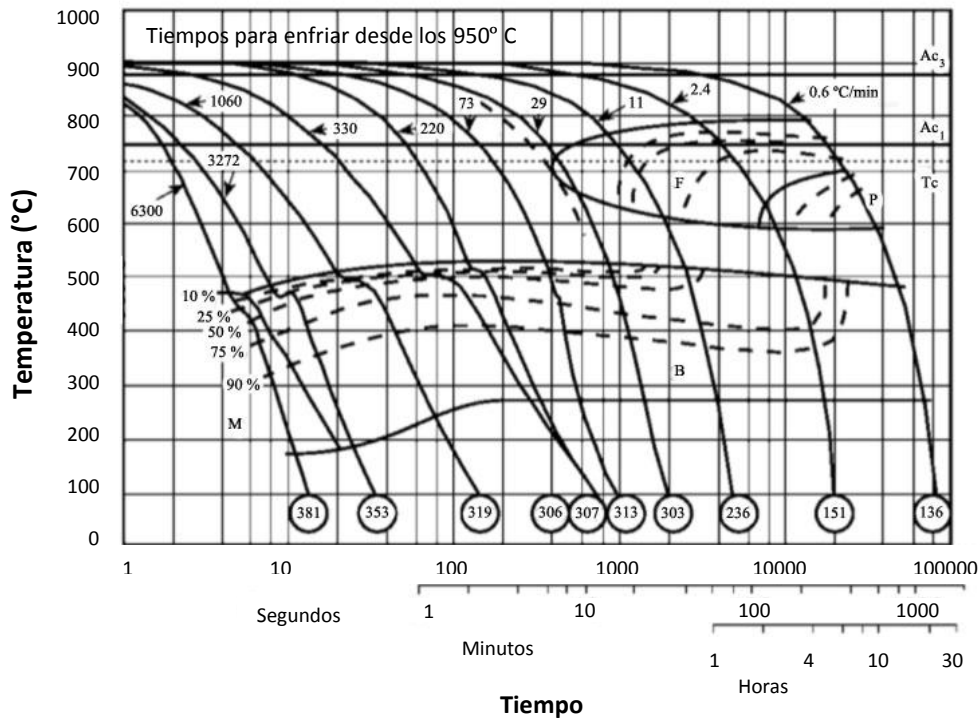


Figura 2. Diagrama CCT del acero 2.25Cr-1Mo en dónde F= ferrita, P=bainita, M= martensita.

Tabla 5. Influencia de la velocidad de enfriamiento en la microestructura y dureza del acero 2.25Cr-1Mo

Velocidad de enfriamiento (°C/hora)	Microestructura		Dureza Vickers
	Bainita	Ferrita	
8871	99%	1%	305
816	55%	45%	215
71	30%	70%	160
66	20%*	80%	150

*En el caso de un enfriamiento lento el producto de la transformación puede ser una mezcla de bainita y perlita.

1.2.3 Diagramas TTP para el acero 2.25Cr-1Mo

Los diagramas Tiempo-Temperatura-Precipitación (TTP) al igual que los diagramas TTT representan las fenómenos de transformaciones que ocurren durante un tiempo y una temperatura determinada, los diagramas TTP representan la aparición de precipitados tales como carburos y nitruros, estos precipitados pueden variar dependiendo de los elementos de aleación del acero y a la temperatura y tiempo al que son expuestos durante el periodo de trabajo. Estos diagramas se obtienen calentando experimentalmente varias muestras sometidas a temperatura, esfuerzo y tiempo, hasta ocurrir la precipitación y su engrosamiento que fue observado microscópicamente.

Por ejemplo, la variación de la fracción de volumen de cada precipitado como una función del tiempo a 550 °C se muestra en la figura 3 para el acero estudiado, la cinética de precipitación del carburo $M_{23}C_6$ es muy lenta en el acero 2.25Cr-1Mo y hay disolución del carburo M_3C .

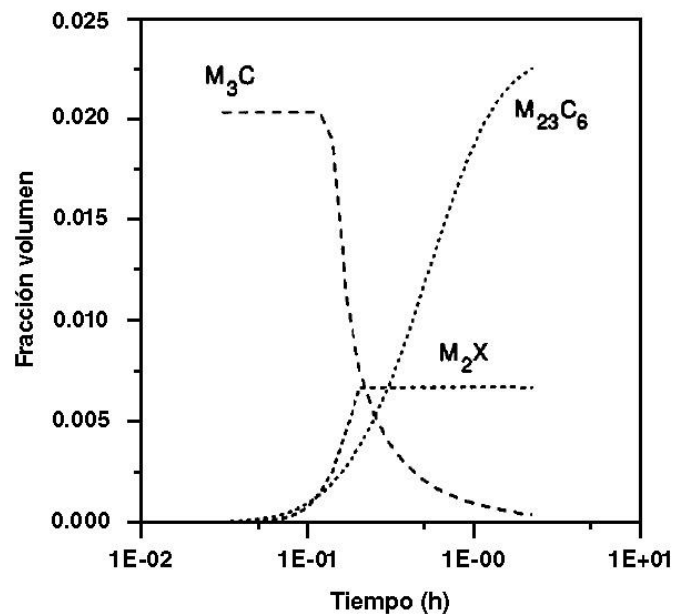


Figura 3. Cinética de precipitación a 550°C para el acero 2.25Cr-1Mo

Diversos estudios han determinado de manera experimental los diagramas TTP en aceros ferríticos [7]. La figura 4 muestra el diagrama Tiempo-Temperatura-Precipitación para el acero 2.25Cr-1Mo.

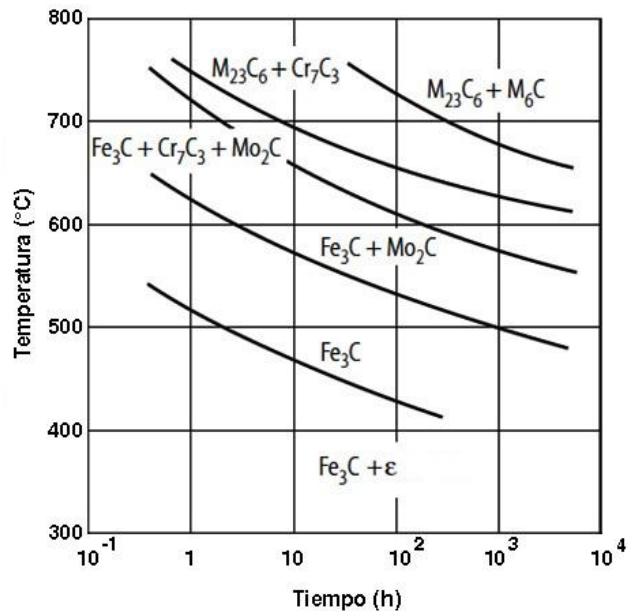


Figura 4. Diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación para el acero 2.25Cr-1Mo.

1.3 Propiedades mecánicas del acero 2.25Cr-1Mo

Las propiedades mecánicas dependen de la microestructura que se tiene después del tratamiento térmico. La condición de templado y revenido es la más deseable para este acero.

En la figura 5 se muestra el comportamiento de la termofluencia y del esfuerzo de ruptura. Las curvas ilustran que el mejor comportamiento de velocidad de termofluencia y de vida antes de la ruptura son mejores para la condición templada y revenida que en la condición de recocido [3].

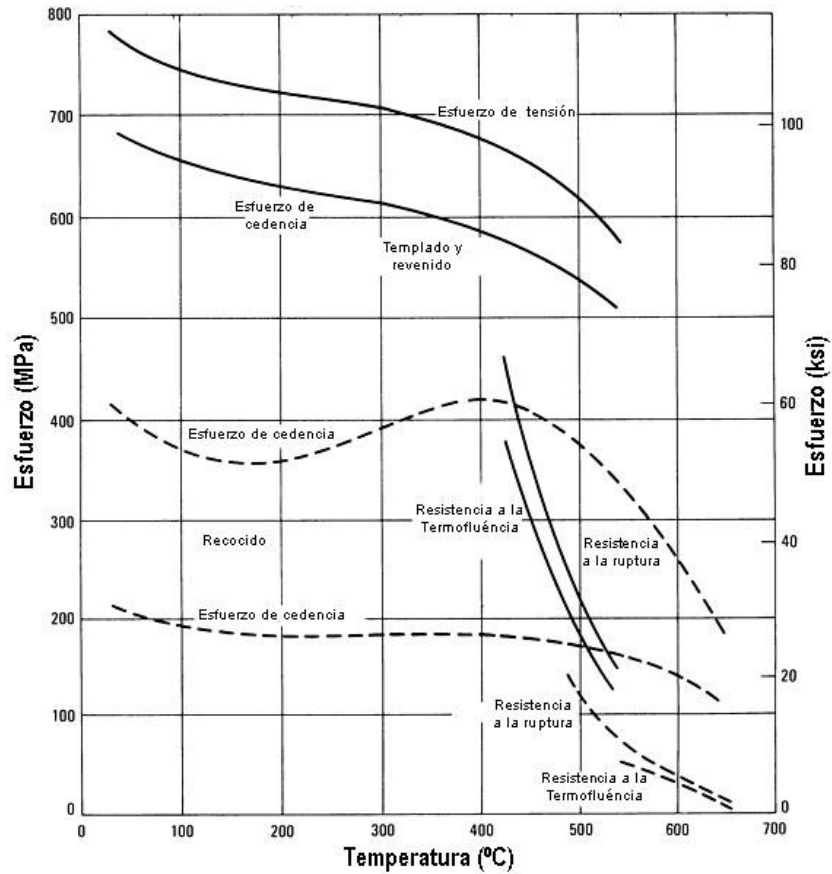


Figura 5. Efectos de los tratamientos térmicos en el acero 2.25Cr-1Mo.

La exposición por largos periodos de tiempo a temperaturas por encima de los 700 °C puede disminuir las propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión o el esfuerzo de cedencia, figura 6, y así reducir el tiempo de vida.

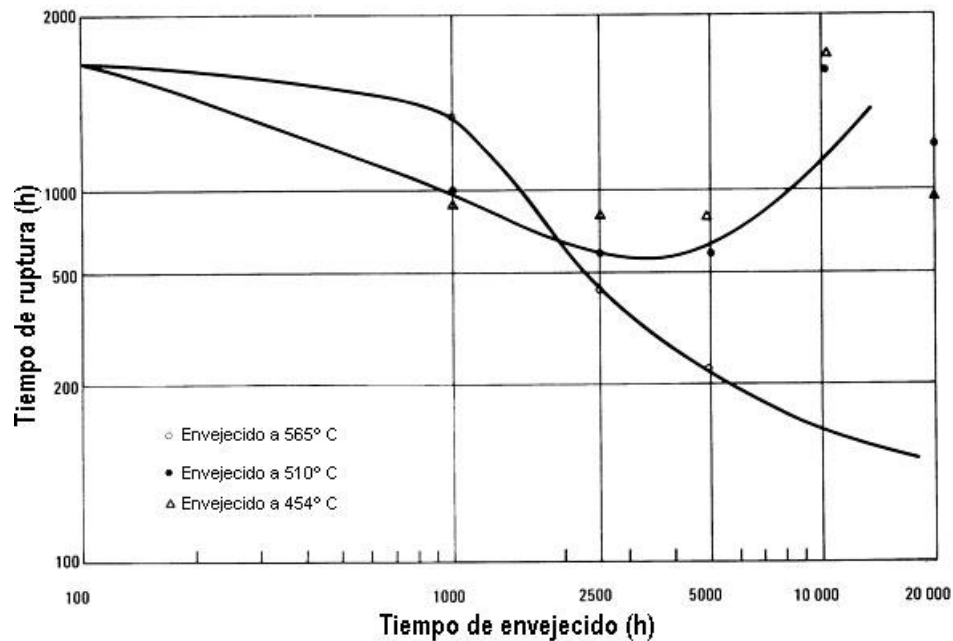


Figura 6. Efecto de la temperatura sobre el esfuerzo de ruptura del acero 2.25Cr-1Mo.

1.3.1 Factores que modifican las propiedades mecánicas

Los factores que modifican las propiedades mecánicas de los aceros ferríticos, especialmente el acero 2.25Cr-1Mo, son: el mecanismo de endurecimiento, la microestructura, el tratamiento térmico y la composición química [3].

Además diversos factores tales como la exposición térmica en servicio y condiciones ambientales pueden inducir cambios metalúrgicos, como la esferoidización, grafitización, engrosamiento de precipitados, descarburación y carburación. Dependiendo de la temperatura y la exposición ambiental, los aceros ferríticos usados a temperaturas por encima de 700 °C pueden ser susceptibles a fenómenos de fragilización tales como: fragilización por revenido, fragilización por martensita revenida, fragilización por termofluencia y fragilización por hidrogeno.

1.3.2 Mecanismos de endurecimiento en el acero 2.25Cr-1Mo

La resistencia a la termofluencia en un acero es modificada por los mecanismos de endurecimiento presentes tales como, refinamiento de los granos, endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por precipitación, endurecimiento por segundas fases y endurecimiento por deformación.

En los aceros cromo-molibdeno la resistencia a la termofluencia se debe a una compleja combinación de la solución sólida y los efectos de la precipitación de carburos. Para tiempos cortos de operación a alta temperatura, la solución sólida es la más importante, pero cuando la operación es por tiempos prolongados, la precipitación de carburos es la que contribuye a la resistencia a la termofluencia, como se presenta en la figura 7.

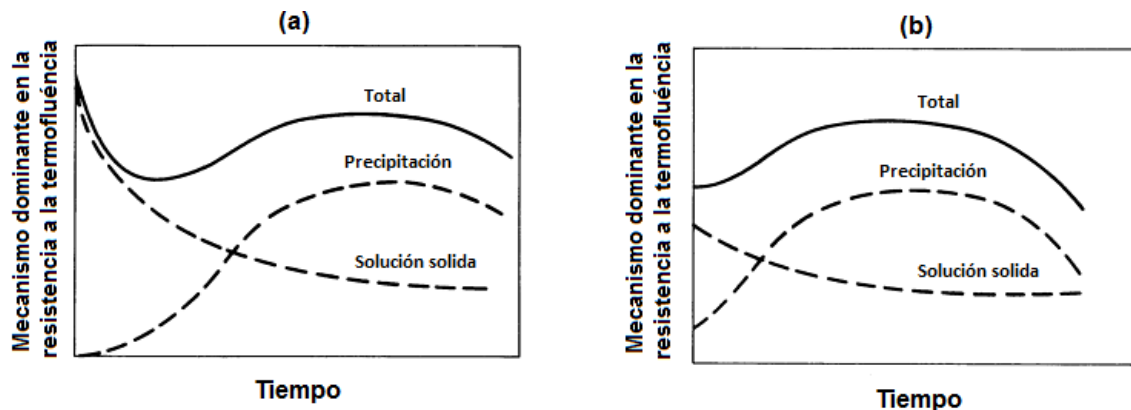


Figura 7. Cambios en los mecanismos de endurecimiento en el acero 2.25Cr-1Mo a 550°C condición (a) normalizado, (b) normalizado y revenido.

Cuando la exposición a temperaturas elevadas es por largos periodos de tiempo, ambos mecanismos de endurecimiento son inestables.

En el endurecimiento por solución sólida, un incremento en la temperatura aumenta la velocidad de difusión de los átomos de soluto y al mismo tiempo los dispersa. La contribución de los carburos se reduce a medida que estos crecen y se difunden en estructuras estables pero más débiles. Ambos efectos permiten que las dislocaciones se muevan fácilmente.

El calentamiento del acero 2.25Cr-1Mo a temperaturas por arriba de 700 °C puede ocasionar la solubilización de los precipitados, mientras que a temperaturas de 550 °C los precipitados pueden engrosar y convertirse en mecanismos menos efectivos para el movimiento de las dislocaciones [8].

1.3.3 Endurecimiento por solución solida

Este mecanismo involucra la interacción de solutos intersticiales y sustitucionales. Dicho proceso ocurre en aceros ferríticos que contienen elementos con alta afinidad. Como resultado de esta fuerte atracción hay pares de átomos o clusters que pueden formar atmósferas de dislocaciones que impiden el movimiento de las dislocaciones, endureciendo el acero.

En los aceros, un elemento sustitucional por sí mismo, como el cromo, molibdeno o manganeso, no incrementa significativamente la resistencia a la termofluencia.

La adición de un soluto intersticial en la matriz de hierro, como el carbono o el nitrógeno, tampoco tiene un efecto significativo en la resistencia del material.

Cuando existen ciertas combinaciones de solutos intersticiales y sustitucionales, por ejemplo manganeso-nitrógeno, molibdeno-carbono o molibdeno-nitrógeno, si hay un incremento substancial en la resistencia a la termofluencia [9].

1.3.4 Endurecimiento por precipitación

En los aceros ferrítico que contienen cromo-molibdeno los precipitados que los endurecen son principalmente carburos.

La estabilidad de los carburos incrementa en el siguiente orden de los elementos de aleación: cromo, molibdeno, vanadio y niobio. Inicialmente los carburos son finos y están estrechamente dispersos.

Las propiedades mecánicas bajo condiciones de revenido necesitan ser mantenidas por largos periodos de tiempo. Una forma de incrementar la resistencia es con formadores de carburos como el cromo, molibdeno y vanadio. Estos formadores de carburos inducen un efecto conocido como endurecimiento secundario.

La disminución en las propiedades mecánicas se debe al rápido engrosamiento de la cementita con el incremento en la temperatura de revenido dicho proceso de la difusión de carbono y hierro.

Si los elementos formadores de carburos están en una cantidad suficiente, no solo retardaran la disminución de las propiedades mecánicas sino que también forman carburos finos que producen un incremento en la dureza a altas temperaturas.

El endurecimiento secundario solo se presenta a mayor temperatura, ya que la formación de carburos depende de la difusión de los elementos que los forman.

Una vez formados los carburos se caracterizan por su estabilidad en el tiempo.

El efecto del endurecimiento por precipitación se puede incrementar de las siguientes formas: intensificando el endurecimiento secundario, disminuyendo la velocidad del sobre envejecido de los carburos o incrementando la temperatura de endurecimiento secundario.

Para intensificar el endurecimiento secundario, se puede aumentar el desajuste entre los precipitados y la matriz. Aunque el sobre envejecimiento es más rápido, el efecto final puede ser benéfico, ya que se consigue una mayor resistencia después del revenido.

El aumento del desajuste se produce:

- Aumentando el parámetro de red de los precipitados.
- Disminuyendo el parámetro de red de la matriz [10].

1.4 Efecto de la microestructura sobre las propiedades mecánicas en el acero 2.25Cr-1Mo

En los aceros cromo-molibdeno la microestructura bainítica presenta mejores propiedades mecánicas, resistencia y tenacidad, que los aceros con microestructura ferrita-bainita. La estructura bainítica presenta mejor resistencia a la termofluencia en combinación con altos esfuerzos, sin embargo solo para cortos periodos de tiempo.

Cuando se requiere que los componentes operen por periodos de tiempo más largos, la microestructura deseada es ferrita-perlita [11].

Otro factor importante para mejorar la resistencia a la termofluencia es la interacción de los precipitados con la microestructura.

La difusión ocurre más rápido en la bainita que en la ferrita pro-eutectoide. Se ha reportado que en microestructuras bainíticas el endurecimiento por solución sólida se debe a las

interacciones cromo-carbono; mientras que en microestructuras de ferrita pro-eutectoide se debe a la interacción carbono-molibdeno [12].

1.5 Efectos de los elementos aleantes en el acero 2.25Cr-1Mo

Las propiedades mecánicas de los aceros de baja aleación son determinadas principalmente por la composición y el tratamiento térmico. A continuación se presenta el efecto que tiene cada elemento en el acero 2.25Cr-1Mo

Carbono

Aumenta la resistencia y la templabilidad del acero a temperatura ambiente, pero disminuye la soldabilidad y la tenacidad. En aceros al carbono y aceros de carbono-molibdeno destinados a servicio a temperatura elevada, el contenido de carbono se limita aproximadamente al 0.20%. Para aceros cromo-carbono, el contenido de carbono se limita al 0.15%. El carbono aumenta la resistencia a la tensión a corto plazo, pero no aumenta la resistencia a la termofluencia a temperaturas superiores a 540 °C ya que los carburos engrosan a tales temperaturas.

Cromo

En pequeñas cantidades menores a 0.5% es un formador de carburos. En cantidades mayores, hasta 9% o más, aumenta la resistencia a la corrosión de los aceros. El cromo también influye en la templabilidad. Por sí mismo, da una cierta mejora en la resistencia a la termofluencia. En los aceros con bajo carbono, a pesar de aumentar el contenido de cromo no se mejora la resistencia a la deformación a temperaturas elevadas [15].

Generalmente cuando el cromo se añade en aceros al molibdeno, produce una reducción en la resistencia a la termofluencia. Para los aceros con contenidos de 1.0% Mo, la resistencia a la termofluencia óptima ocurre con 2.25% Cr tal como se muestra en la figura 8.

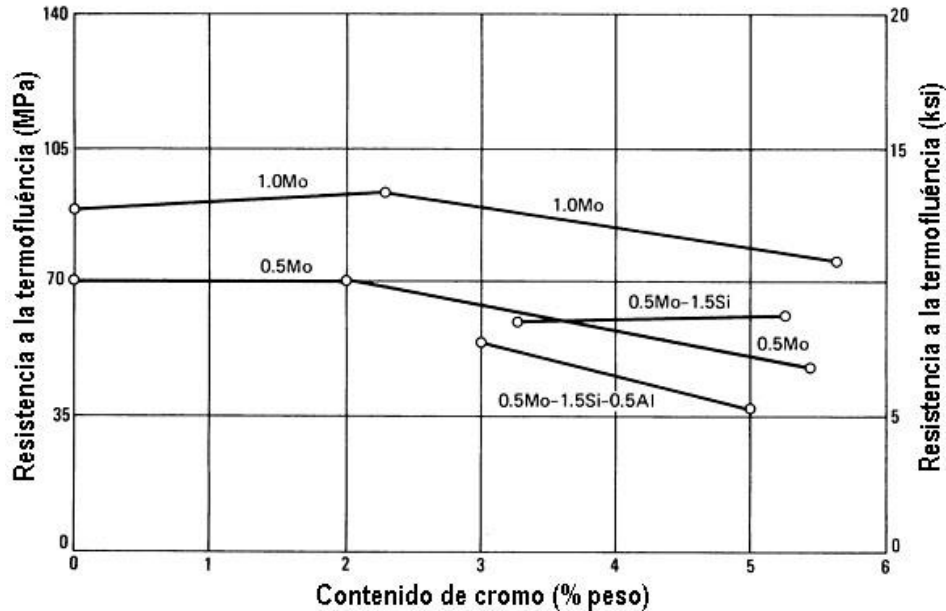


Figura 8. Efecto del cromo en la resistencia a la termofluencia a 550 °C.

Molibdeno

El molibdeno es un elemento de aleación esencial en aceros ferríticos donde se requiere una buena resistencia a la termofluencia por arriba de los 450 °C. Incluso en pequeñas cantidades 0.1 a 0.5%, el molibdeno aumenta la resistencia a la deformación de estos aceros a temperaturas elevadas. Para obtener una mayor resistencia a la termofluencia se puede obtener mediante el incrementar el contenido de molibdeno a 1%, pero a expensas de reducir la ductilidad [16].

El molibdeno es un estabilizador y formador de carburos y evita grafitización.

1.6 Carburos presentes en el acero 2.25Cr-1Mo

El acero 2.25Cr-1Mo es endurecido por precipitados en la microestructura. El tipo de precipitados que se formen depende de la composición del acero, así como del historial termomecánico durante su fabricación, el tiempo y temperatura a la que se exponga durante su servicio. Por tal motivo, a pesar de que los precipitados que se forman de manera predominante son carburos, se puede tener presencia de nitruros y carbonitruros.

Además de los cambios en cuanto a tipos de carburos presentes, la exposición a altas temperaturas puede promover el crecimiento de carburos en zonas preferenciales, tal como lo son los límites de grano.

Cuando ocurre el crecimiento de los carburos en los límites de grano, este fenómeno es controlado por una reducción en la energía superficial, debido a que hay un cambio de un gran número de carburos pequeños a tener pocos carburos pero de mayor tamaño.

Dicho cambio es gobernado por el proceso de difusión, y debido a que la difusión en los límites de grano se lleva a cabo a mayor velocidad que la difusión a través de los granos, los precipitados crecen mayormente en los límites de grano en lugar de mantenerse dentro de los mismos.

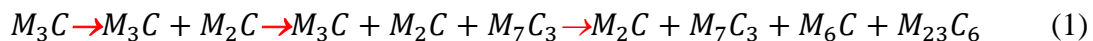
Derivado de esta situación, se tienen precipitados de gran tamaño en los límites y zonas pobres de precipitados adyacentes a las mismas zonas, esto es porque los precipitados más próximos a los límites tienden a disolverse y formar nuevos precipitados de mayor tamaño, por lo que existirán zonas libres de precipitados y una distribución heterogénea en el material, que permite el movimiento de dislocaciones y por lo tanto hay una reducción significativa en la resistencia del material.

Este acero contiene los elementos cromo y molibdeno, mismos que son formadores de los carburos que le dan las propiedades y principales características.

Por un lado el cromo forma carburos resistentes a la corrosión y por otro lado el molibdeno, proporciona una mayor resistencia. En un inicio dichos carburos se presentan distribuidos de manera fina y coherente o semicoherente con la matriz ferrítica. Los carburos pueden nuclear desde un inicio, a pesar de no ser estables desde el punto de vista termodinámico.

Esto lleva a una secuencia de reacciones de precipitación hasta que se alcanza el equilibrio, la secuencia para el acero 2.25Cr-1Mo se muestra en la figura 4.

Fujita determinó la secuencia de precipitación para este tipo de aceros, misma que se presenta a continuación [13]:



En la tabla 6 se muestran algunas características principales de los carburos presentes en este acero, en la fórmula química que se presenta siempre se sustituye el elemento metálico por una letra M en cada carburo.

Tabla 6. Estructura y parámetro de red de los precipitados presentes en el acero 2.25Cr-1Mo

Precipitado	Estructura atómica	Parámetro de red (Å)
M_3C	Ortorrónica	a=4.524, b=5.088, c=6.741
M_7C_3	Pirámide trigonal	a=13.982, c=4.506
M_2C	Hexagonal	a=3.002, c=4.724
$M_{23}C_6$	Cúbica	a=10.638
M_6C	Cúbica	a=11.082

Carburo M_3C

En este carburo la letra M representa el hierro, quedando como Fe_3C , este es el carburo es conocido como cementita, de estructura hexagonal, en la que los átomos de carbono están rodeados por 6 átomos de hierro. En la estructura del precipitado M_3C pueden tomar parte otros elementos de aleación, Woodhead y Quarrel [14] reportaron que los elementos cromo y manganeso pueden ser solubles en este precipitado.

Este carburo se forma por un mecanismo de equilibrio, en el que los átomos intersticiales pueden alcanzar el equilibrio pero los átomos sustitucionales no lo lograrán. Por lo que los elementos de aleación estarán atrapados en la cementita en misma proporción que el hierro en la matriz.

Carburo M_2C

Este precipitado es rico en molibdeno y tiene estructura hexagonal. Normalmente precipita en forma de finas agujas paralelas a la dirección $\langle 110 \rangle$ de la ferrita.

Carburo M_7C_3

Este carburo es rico en cromo con una estructura de pirámide trigonal. El hierro se puede disolver en este tipo de precipitado, y en menor medida el manganeso, vanadio o molibdeno. Este precipitado tiende a nuclear cercano a la cementita o en la interfase entre cementita y ferrita.

Carburo $M_{23}C_6$

Esta fase también es rica en cromo, se trata de un carburo con estructura cúbica centrada en las caras. Además del cromo, el hierro, molibdeno o tungsteno pueden disolver en este precipitado. Este carburo es la fase de equilibrio que se observa en el revenido a temperaturas elevadas. La nucleación de este carburo puede ocurrir en los límites de granos de austenita o en los límites de las agujas de martensita así como de manera adyacente al precipitado M_7C_3 . La morfología de este precipitado no varía durante el envejecido.

Carburo M_6C

Este precipitado es rico en molibdeno y posee una estructura cúbica centrada en las caras, puede contener hierro pero no cromo. Este precipitado es una fase de equilibrio a altas temperaturas para este tipo de aceros, nuclea entre los precipitados M_2C y $M_{23}C_6$ así como en los límites de agujas de martensita o granos de austenita. Este precipitado es de mayor tamaño y su formación provoca que los carburos de menores tamaños e inestables se disuelvan provocando una disminución en la resistencia del material.

1.7 Engrosamiento de los precipitados

La microestructura de una aleación será siempre inestable si la energía libre total no está en un valor mínimo. Por lo tanto cuando existe una alta densidad de precipitados pequeños tenderán a engrosar y habrá una menor densidad de partículas de menor tamaño con una menor energía interfacial total.

Sin embargo, este engrosamiento produce una degradación de las propiedades, tales como pérdida de resistencia a la termofluencia. Al igual que con el tamaño de grano, la velocidad de engrosamiento incrementa con la temperatura y es de interés particular en el diseño de materiales para aplicaciones en altas temperaturas.

En cualquier aleación endurecida por precipitación existirá un intervalo de tamaño de partículas debido a las diferencias en el tiempo de nucleación y la velocidad de crecimiento. Si tenemos dos precipitados esféricos adyacentes con diámetros diferentes, como se presenta en la figura 9, debido al efecto Gibbs-Thomson, la concentración del soluto en la matriz adyacente a la partícula aumentará conforme el radio de curvatura disminuye. Por lo tanto, existirá un gradiente de concentración en la matriz, el cual causará al soluto difundir en la dirección de las partículas pequeñas a las más grandes, de tal forma de que las partículas pequeñas desaparecen y las grandes engrosan.

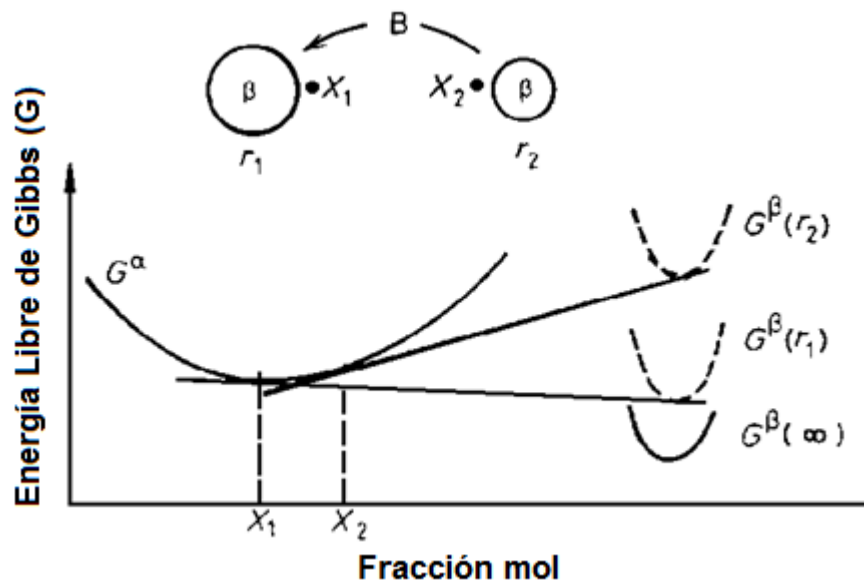


Figura 9. Origen de la coagulación de precipitados.

El resultado global es que el número total de partículas disminuye y el radio medio (r) aumenta con el tiempo. Cuando el engrosamiento es controlado por la difusión de volumen, Lifshitz, Slyozov y Wagner (LSW) encontraron la siguiente relación: [17-20]

$$r^3 - r_0^3 = kt \quad (2)$$

Donde

$$k \propto D_\gamma X_\epsilon \quad (3)$$

r_0 es el promedio del radio en tiempo $t=0$, D es el coeficiente de difusión, γ es la energía interfacial y X_ϵ es la solubilidad de equilibrio de las partículas de gran tamaño.

Ya que D y X_ϵ incrementan exponencialmente con la temperatura, la velocidad de engrosamiento incrementara rápidamente con el aumento de esta.

2 Desarrollo Experimental

El diagrama de flujo del trabajo experimental se muestra en la figura 10. Se parte de un acero ferrítico de baja aleación 2.25Cr-1Mo.

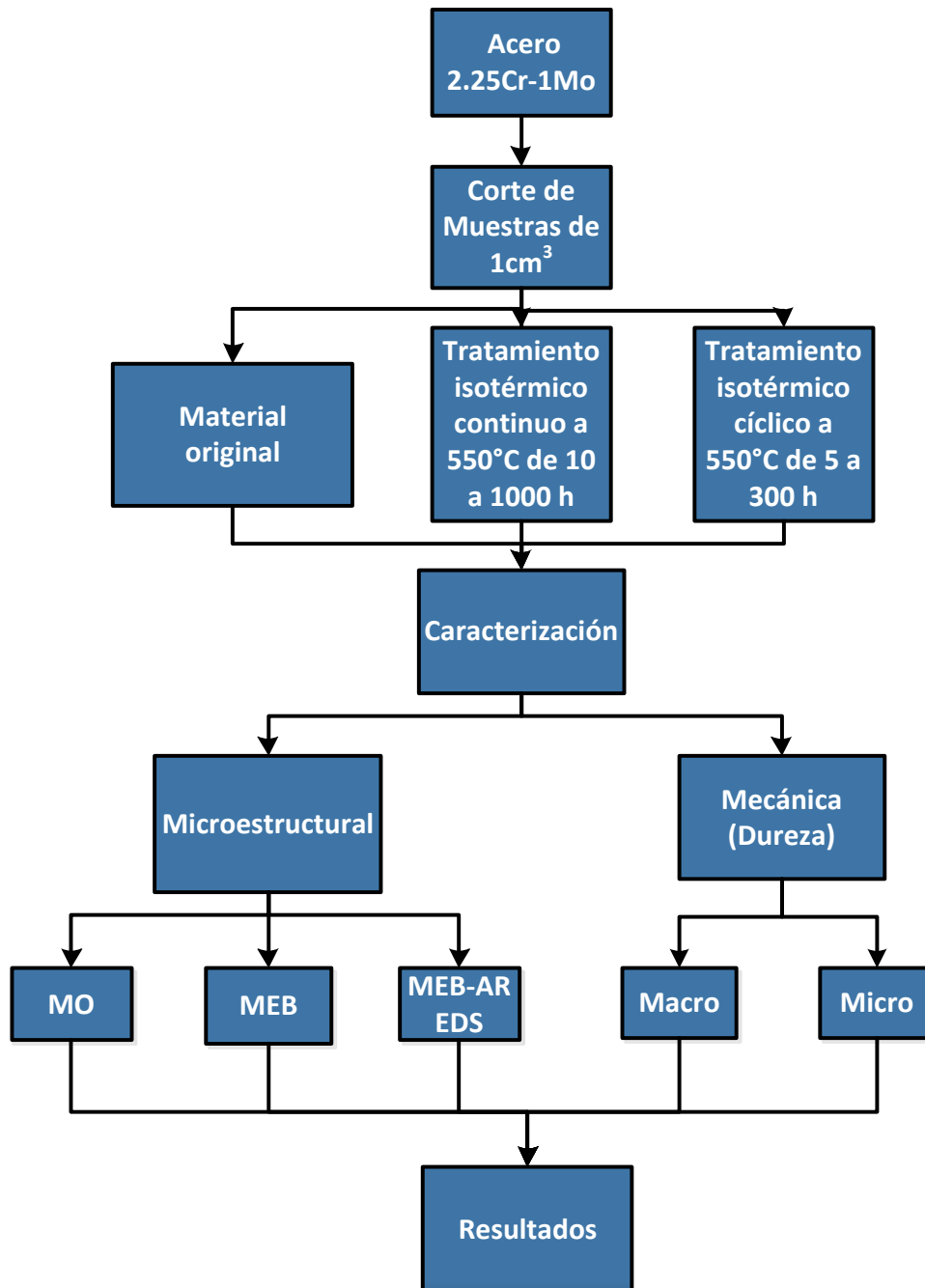


Figura 10. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

La composición química se presenta en la tabla 7. Las muestras de este acero se cortaron, desbastaron, pulieron y atacaron para posteriormente su caracterización por microscopía óptica y electrónica, así como realizar pruebas de macrodureza y microdureza.

Tabla 7. Composición Química Nominal (%peso) del Acero 2.25Cr-1Mo

Composición Química (% Peso)												
C	Cr	Mo	Mn	S	Si	Cu	Ni	P	Sn	Nb	V	Ti
0.133	2.408	0.911	0.522	0.009	0.07	0.041	0.053	0.005	0.007	0.002	0.005	0.01

2.1 Corte de las probetas

El material original se recibió en forma de placa con dimensiones 30.80 cm por 27.00 cm por 1.27 cm. De la placa se cortaron dos barras de 1.1 cm de ancho, que posteriormente se rectificaron para tener caras paralelas, finalmente se cortaron en probetas de 1 cm³ ver figura 11.

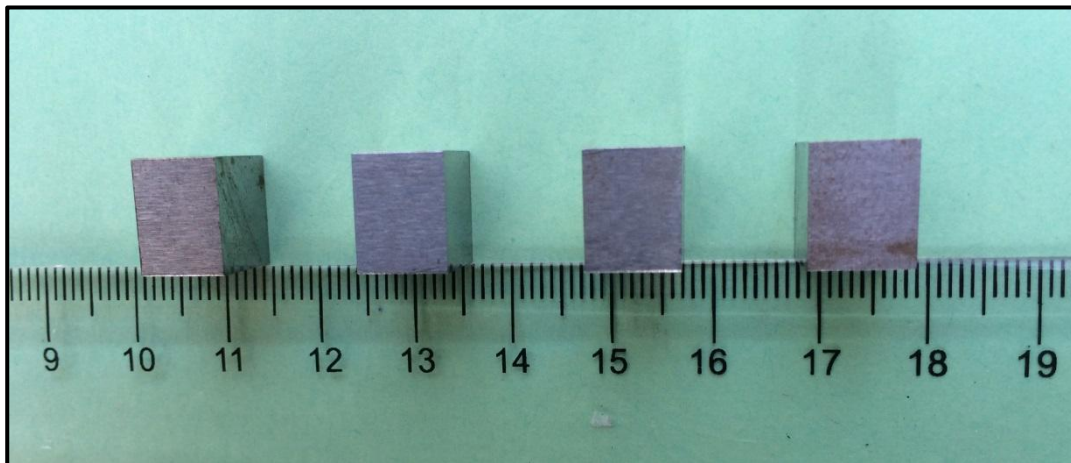


Figura 11. Probetas del acero 2.25Cr-1Mo.

2.1.1 Condición de la probeta original

En la ficha técnica del material se reporta una condición inicial de tratamiento térmico de normalizado a una temperatura de 950 °C por 1 min, por cada mm. Se realizó un tratamiento térmico de revenido a 750 °C por 2 min por cada mm, y de dejó enfriar al aire. Bajo estas condiciones se realizó una metalografía para conocer la microestructura original del material.

2.2 Tratamientos térmicos

Las probetas se colocaron en el horno de manera individual con el objetivo de observar los avances de manera progresiva. Para igualar las condiciones de operación en campo la temperatura del tratamiento térmico fue de 550 °C \pm 10°C.

Los tiempos se determinaron de acuerdo al diagrama TTP y se determinó un tiempo máximo en el tratamiento isotérmico de 1000 horas y un tiempo máximo de 300 horas para el tratamiento cíclico.

Para observar la evolución microestructural, se obtuvieron probetas a tiempos intermedios de 10, 30, 50, 100, 300, 500, 700 y 1000 horas en forma continua y enfriadas en agua con hielo; y para el tratamiento cíclico las muestras fueron calentadas a 550 °C durante una hora y posteriormente enfriadas al aire correspondiendo a un ciclo, el tratamiento se realizó durante 5, 10, 20, 50, 100, 200 y 300 horas,

El horno de tratamiento fue una mufla marca Arsa modelo 1400 con un rango de temperatura de 20°C a 1200°C como se muestra en la figura 12, el cual se encuentra en el Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.



Figura 12. Mufla marca Arsa modelo 1400

Para un mayor control de la temperatura durante el tratamiento, se utilizó un termopar y un multímetro marca FLUKE.

2.3 Preparación metalográfica

Las muestras se desbastaron con papel abrasivo de carburo de silicio del número 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 y 1500, después se pulieron con alúmina de 1,0.3 y 0.005 micras, hasta obtener una superficie acabado espejo. Las muestras se atacaron con el reactivo Nital al 5%, el cual se identifica en la norma ASTM E407 con el número 74 [21] y su composición es: 5mL de HNO_3 y 95mL de alcohol etílico.

El ataque de la muestras fue por inmersión durante 25 segundos.

2.4 Microscopia óptica

Para observar las microestructuras antes y después de tratamiento se empleó un Microscopio Óptico (MO) Olympus, ver figura 13. Se tomaron 3 fotografías de cada una de las muestras a 200X, 500X y 1000X para poder comparar la evolución microestructural presente en cada muestra. Este microscopio está ubicado en el Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

La finalidad de observar las muestras en este equipo fue apreciar la evolución microestructural en comparación de la muestra original con las ya tratadas térmicamente, para un previo análisis a la microscopia electrónica de barrido.



Figura 13. Microscopio óptico marca Olympus modelo PMG 3 con equipo de fotografía.

2.5 Microscopia electrónica

2.5.1 Microscopia electrónica de barrido convencional

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 6300 (MEB), ver figura 14. Las condiciones de trabajo para la toma de fotografías a 500X, 1000X, 2000X, 3000X y 5000X fue con un voltaje de 20 kV, una distancia de trabajo de 15 mm y una lente condensadora de 10, esto con la finalidad de ver la evolución del tamaño de grano y el crecimiento de los carburos. Este microscopio electrónico está ubicado en el Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.



Figura 14. Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 6300.

2.5.2 Microscopia electrónica de barrido de alta resolución

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca JEOL modelo JSM-6701F (MEB AR), figura 15. Este microscopio permite realizar análisis químicos cuantitativos y cualitativos, así como la distribución superficial simultánea de elementos químicos (hasta 32 elementos). Este microscopio electrónico se encuentra en el Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Se tomaron fotografías a 3000X, 5000X, 10.000X y 20.000X, también se hizo uso de la técnica de EDS para el microanálisis de los carburos y la matriz.



Figura 15. Microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca JEOL modelo JSM-6700F.

2.6 Medición de durezas

2.6.1 Prueba de dureza Rockwell B

Para la realización de esta prueba se utilizó la norma ASTM E18-08b, métodos de prueba para dureza Rockwell de Materiales Metálicos.

Se utilizó un durómetro marca MITUTOYO modelo DUROTWIN 963-102R, figura 16. El durómetro se encuentra en el Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

El indentador es un balín de carburo de tungsteno de 1/16 de pulgada y se aplica una fuerza preliminar de 10 kgf (29.42 N) y específicamente para la escala B se utiliza una fuerza de prueba de 100 kgf (980.7 N) con un tiempo de permanencia del indentador de 6 s.

Se realizaron 3 identaciones para cada muestra, y se obtuvo el valor promedio para cada una de las probetas

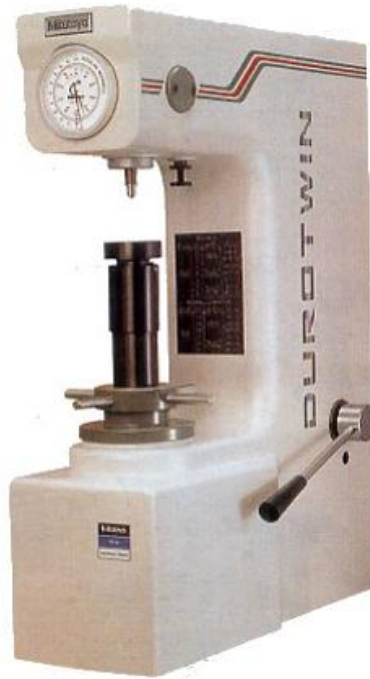


Figura 16. Durómetro marca MITUTOYO modelo DUROTWIN 963-102R

2.6.2 Prueba de microdureza Vickers

Se empleó la norma ASTM E384-11 de método de prueba para dureza Knoop y Vickers de materiales, se realizaron 5 indentaciones en diferentes zonas de las muestras, se eliminaron los valores de dureza más alto y el más bajo para posteriormente obtener un promedio de cada muestra. Para el tipo de material en cuestión, acero 2.25 Cr-1Mo, se aplica una fuerza de 100 gf y un tiempo de indentación de 12 s.

Se utilizó un durómetro marca FUTURE TECH modelo F11-7, figura 17. El durómetro se encuentra en el Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.



Figura 17. Durómetro marca FUTURE TECH modelo F11-7.

3. Resultados

3.1 Microscopia Óptica

3.1.1 Material original

El acero 2.25Cr-1Mo por fabricación tiene un tratamiento térmico de normalizado y revenido. En la figura 18 se ilustra la micrografía obtenida por MEB a 2000X con la muestra atacada con el reactivo Nital 5%. Aquí se observa la presencia de ferrita equiaxial y acicular con carburos.

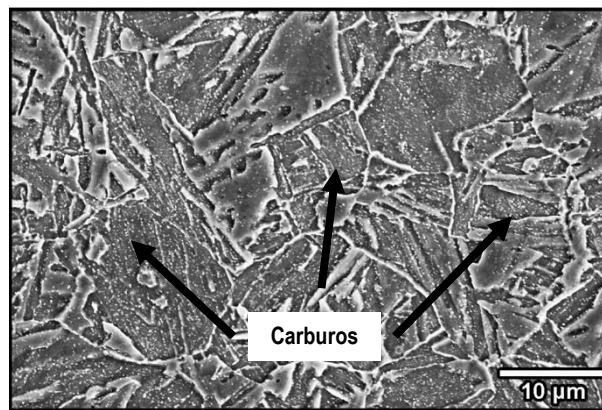


Figura 18. Microestructura del acero 2.25Cr-1Mo obtenidas por MEB a 2000X. con carburos finamente distribuidos.

3.1.2 Tratamientos isotérmicos continuo y cíclico

En la figura 19 se muestran imágenes de las microestructuras de las muestras con tratamiento isotérmico continuo y en la figura 20 se observan las imágenes con tratamiento isotérmico cíclico a diferentes tiempos y podemos compararlas con la muestra original para

observar cambios en la microestructura del material. En todas ellas la matriz es ferrítica con carburos.

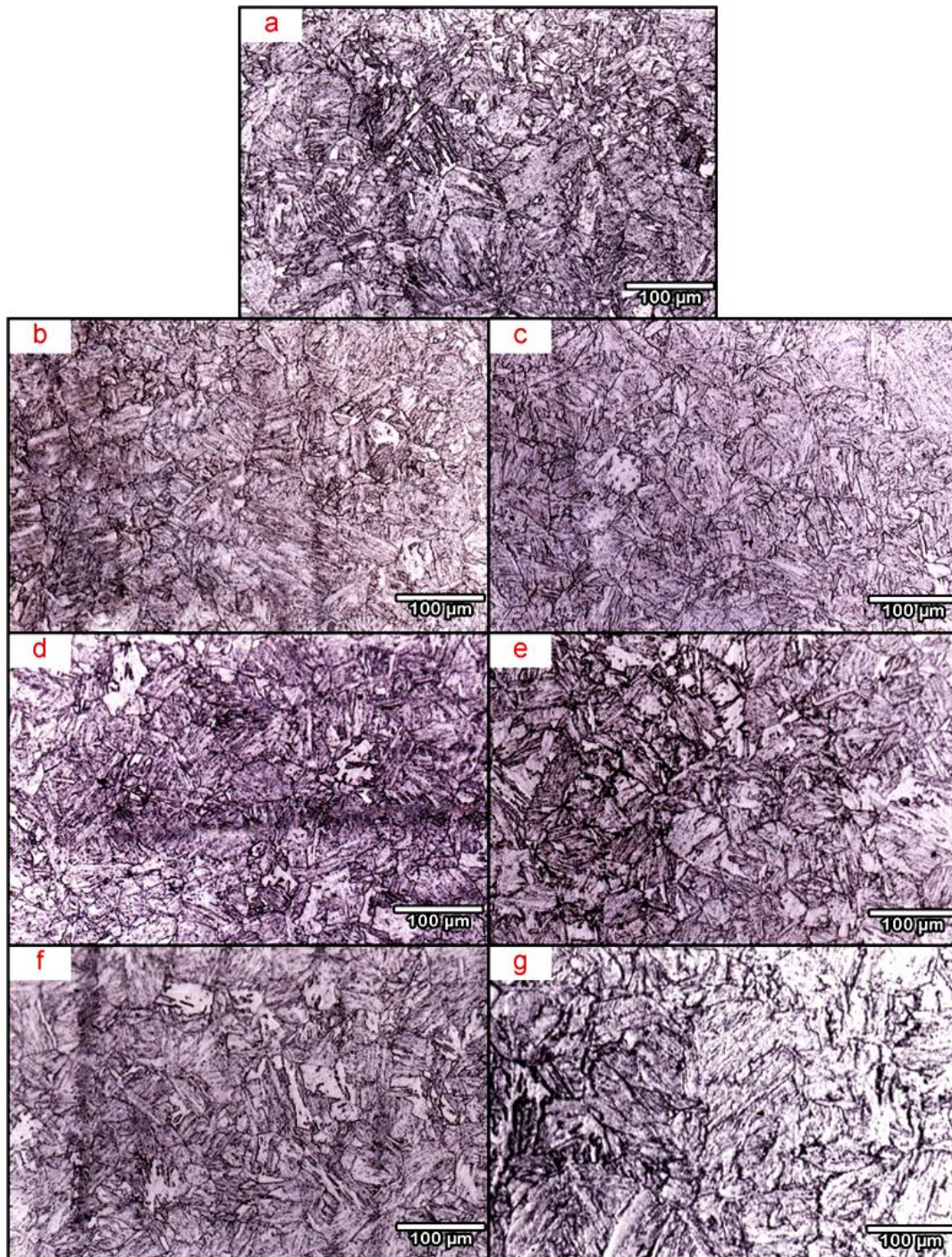


Figura 19. Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550 °C obtenidas por MO a 500X; a) original, b) 50 h, c) 100 h, d) 300 h, e) 500 h, f) 700 h y g) 1000 h.

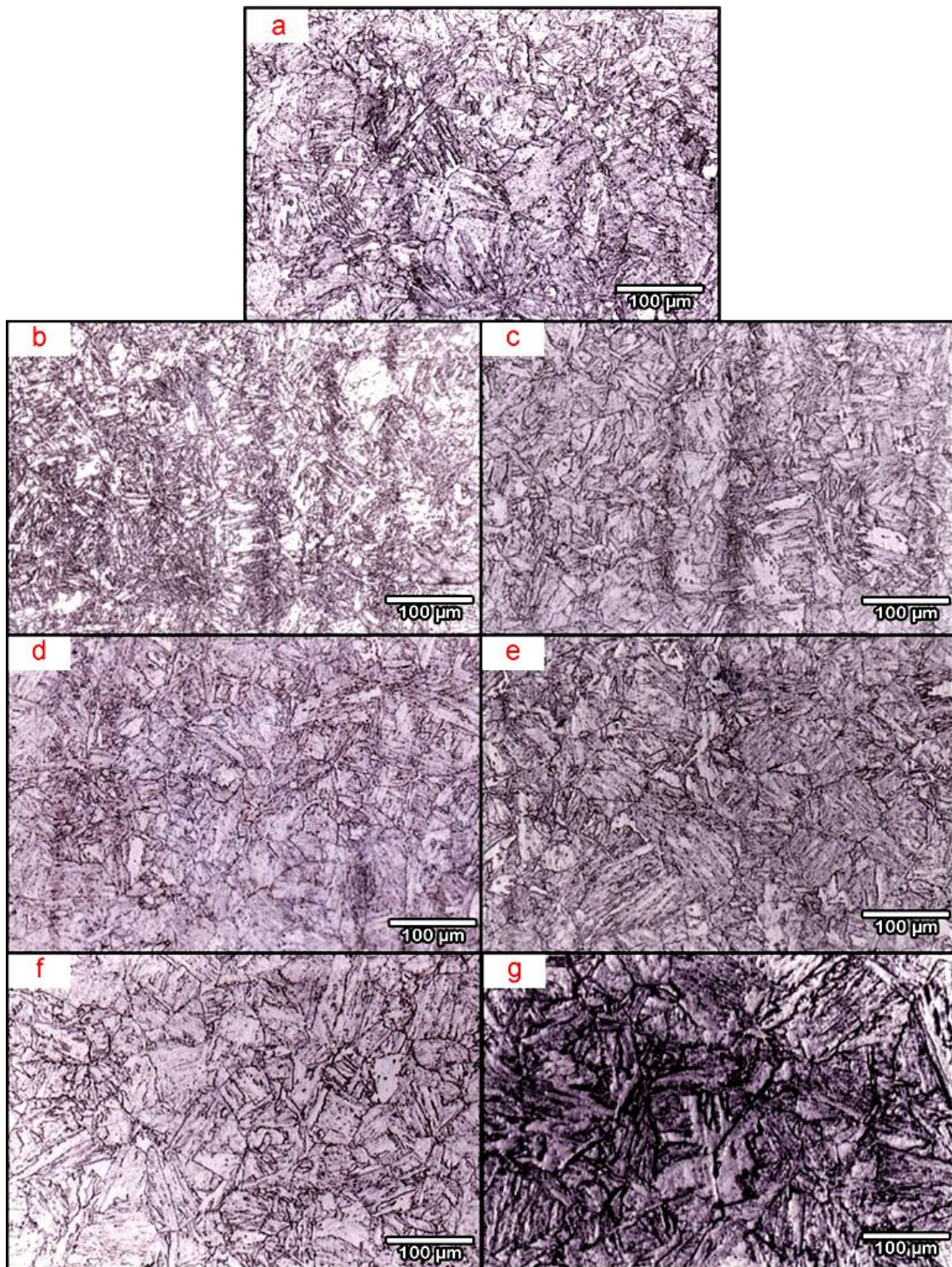


Figura 20. Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550 °C obtenidas por MO a 500X; a) original, b) 5 h, c) 10 h, d) 50 h, e) 100h, f) 200 h y g) 300 h.

3.2 Microscopia Electrónica de Barrido.

3.2.1 Tratamiento isotérmico continuo y cíclico

De los resultados de microscopia óptica se observó, como ya se dijo, ferrita equiaxial y acicular y se alcanzó a distinguir pequeños carburos distribuidos homogéneamente. Por esta razón las probetas se lavaron con mucho cuidado para eliminar todo residuo de material de pulido y poder ser observadas por microscopia electrónica de barrido convencional y de alta resolución. En las figuras 21 y 22 se muestran las microestructuras obtenidas por microscopia electrónica de barrido convencional para el tratamiento isotérmico continuo e isotérmico cíclico a diferentes tiempos. En la muestra original se observa la presencia de ferrita equiaxial y debido a la magnificación se pudo observar bainita con precipitados de carburos finos en una forma casi esférica y dispersos homogéneamente sobre la matriz.

De la comparación de las figuras 21 y 22, se puede decir de manera general, que conforme aumenta el tiempo de envejecido, los precipitados tienden a engrosar y por lo tanto hay un crecimiento de los mismos; esto ocurre debido a la disolución de los precipitados de menor tamaño. Lo anterior conlleva a una disminución en la cantidad de carburos para el tratamiento isotérmico continuo y cíclico. Sin embargo es claro que el engrosamiento de precipitados ocurrió más rápido en el tratamiento isotérmico cíclico.

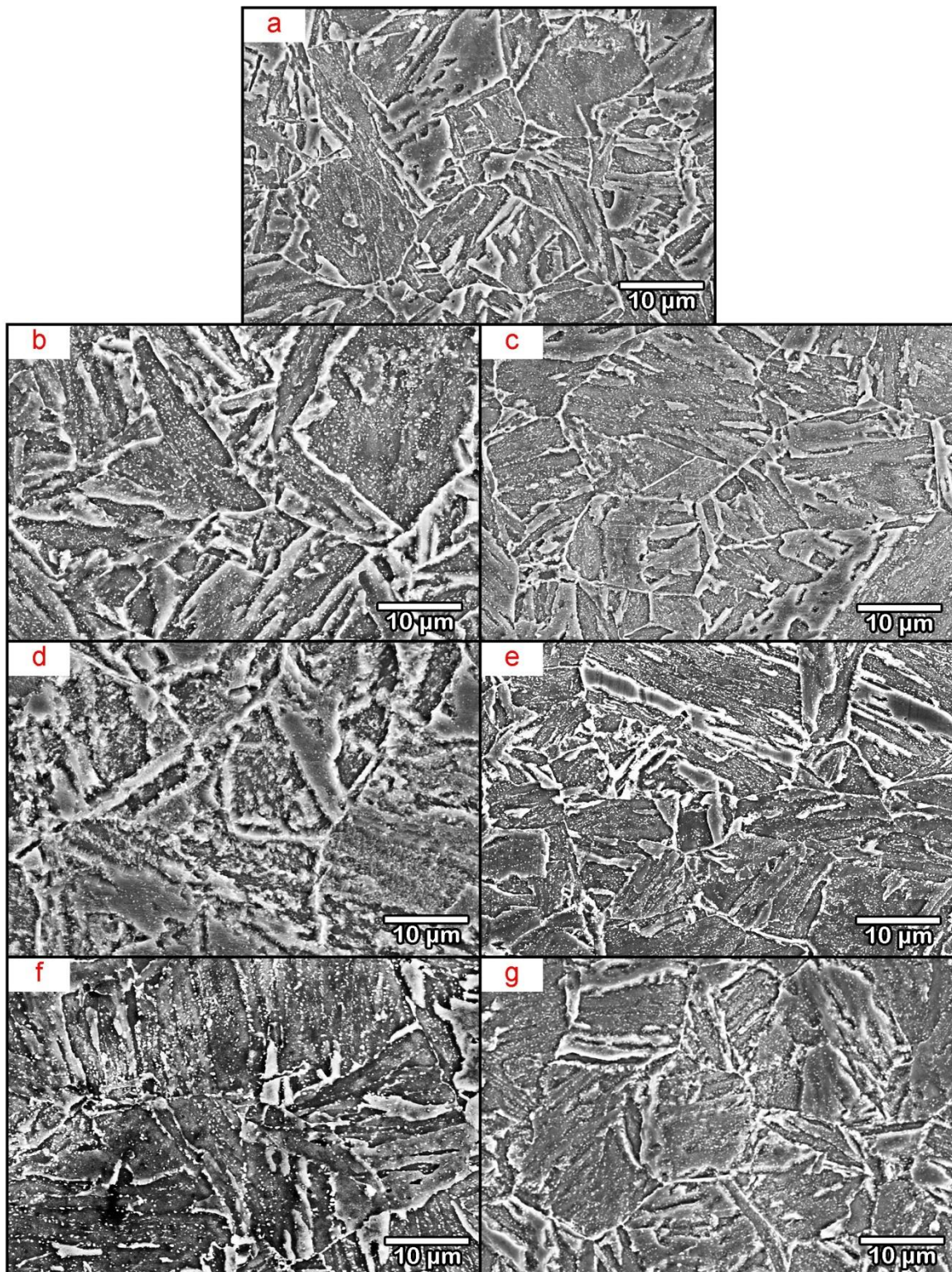


Figura 21. Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550 °C obtenidas por MEB a 2000X; a) original, b) 50 h, c) 100 h, d) 300 h, e) 500 h, f) 700 h y g) 1000 h.

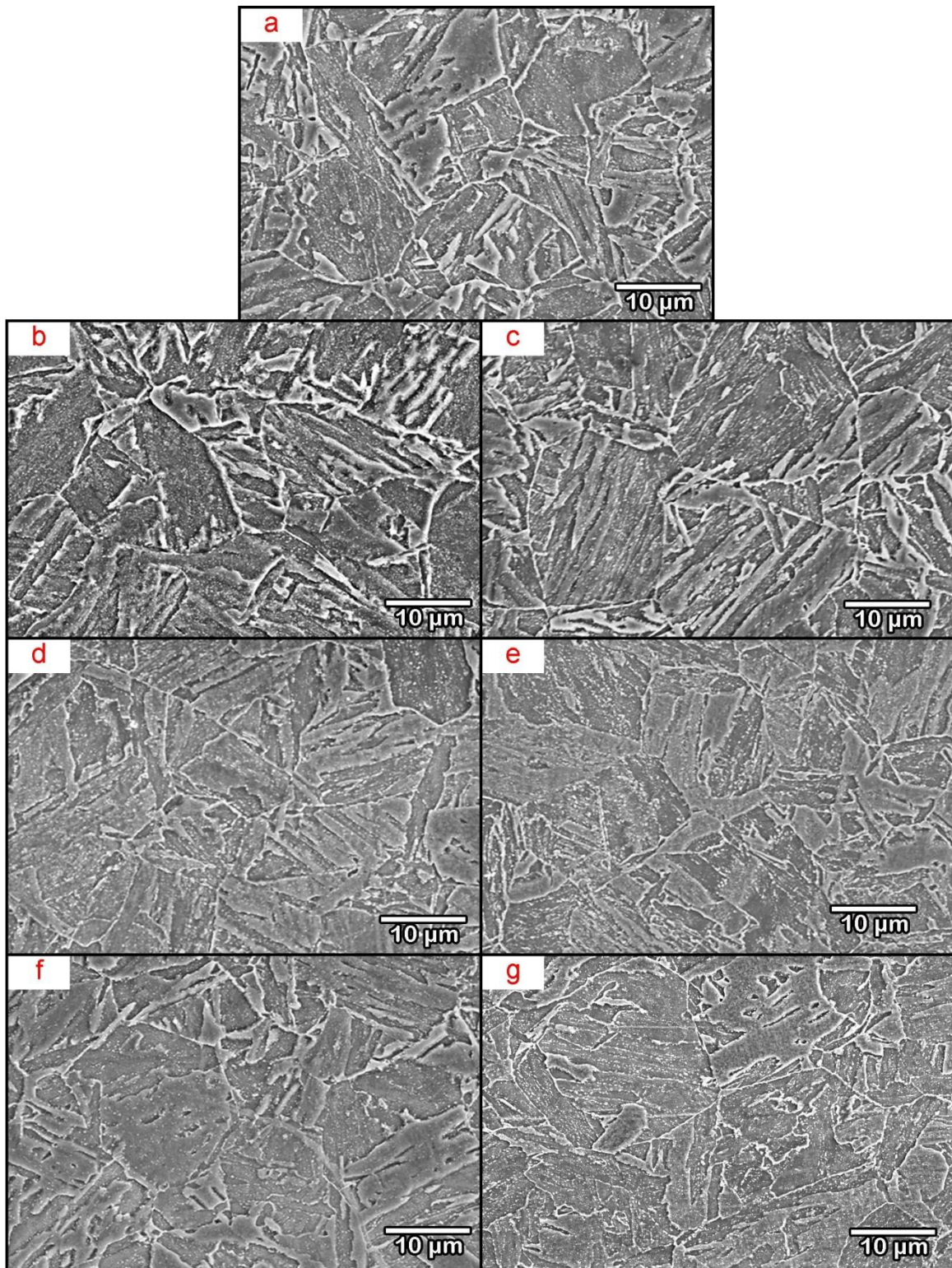


Figura 22. Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550 °C obtenidas por MEB a 2000X; a) original, b) 5 h, c) 10 h, d) 50 h, e) 100 h, f) 200 h y g) 300 h.

3.3 Microscopia Electrónica de Barrido de Alta Resolución

3.3.1 Microestructura

De los resultados que se obtuvieron por microscopia electrónica de barrido convencional, se observó que los precipitados engrosan conforme se aumenta el tiempo de envejecido siendo más rápido en el tratamiento isotérmico cíclico. Debido a esto se realizó un análisis más detallado acerca de la distribución así como de la apariencia de los precipitados, se analizaron las muestras en el microscopio electrónico de barrido de alta resolución. En las figuras 23 y 24 se muestran las microestructuras obtenidas en esta caracterización para el tratamiento isotérmico continuo e isotérmico cíclico.

Se identifica de manera general una gran cantidad de precipitados de diferente tamaño y morfología tanto en el límite grano como dentro del mismo. Conforme aumenta el tiempo de envejecido en ambos tratamientos, estos carburos van cambiando de tamaño y de forma, siendo más rápido esta evolución en el tratamiento isotérmico cíclico y consecuentemente debido a la disolución de los precipitados de menor tamaño un cambio en la composición química de la matriz y de los carburos.

Para tener una clara identificación de las diferentes formas de los carburos, las muestras fueron caracterizadas por microscopia electrónica de barrido de alta resolución a 20,000X. Así mismo conocer se realizaron microanálisis de cada una de las diferentes formas de precipitados y de la matriz para conocer su composición química.

De estos resultados se confirma lo que se observó tanto en MO como en MEB convencional; la precipitación ocurre más rápido en el tratamiento isotérmico cíclico.

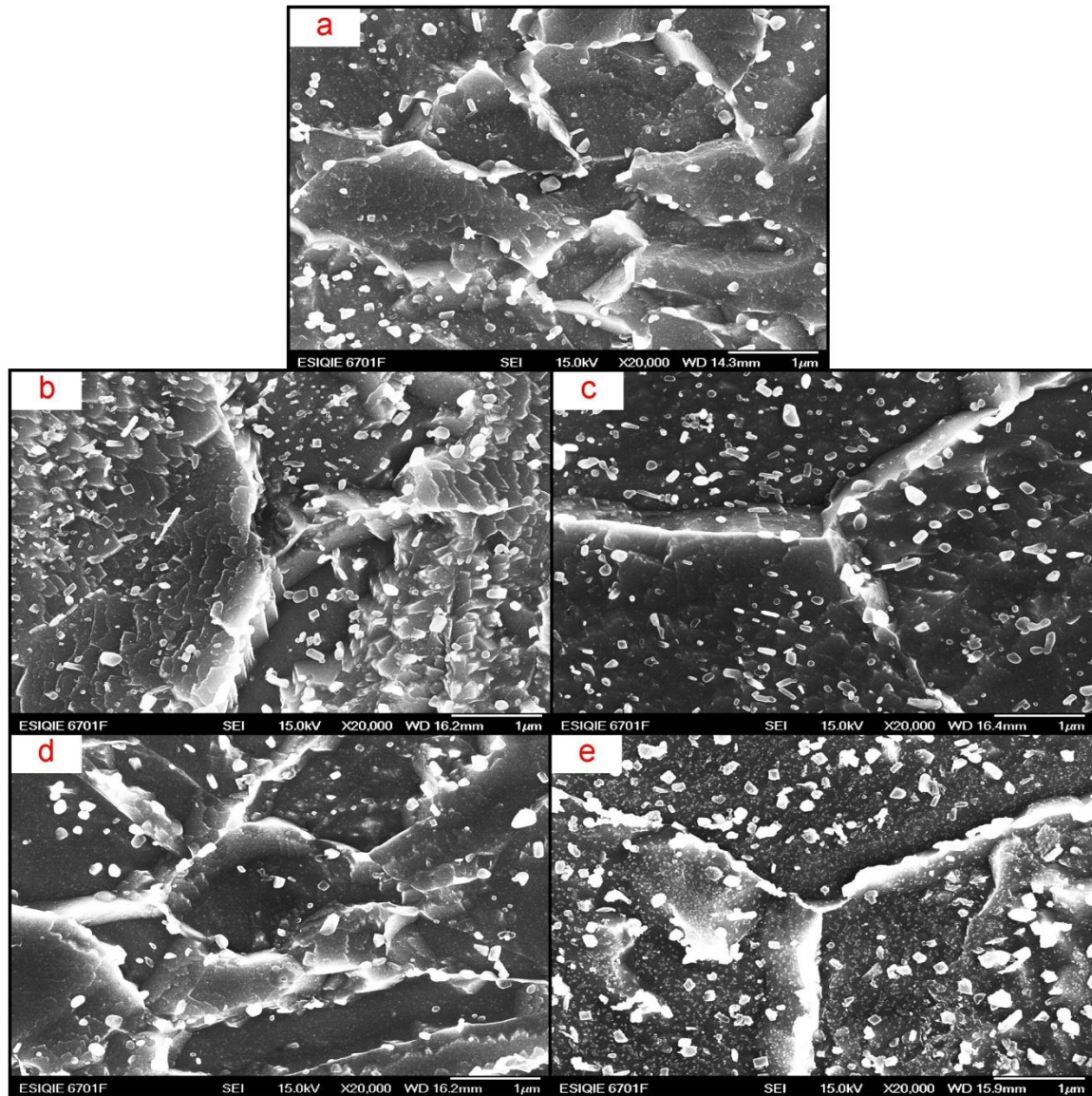


Figura 23. Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico continuo a 550 °C obtenidas por MEB-AR a 20,000X; a) original, b) 100 h, c) 300 h, d) 500 h y e) 1000 h.

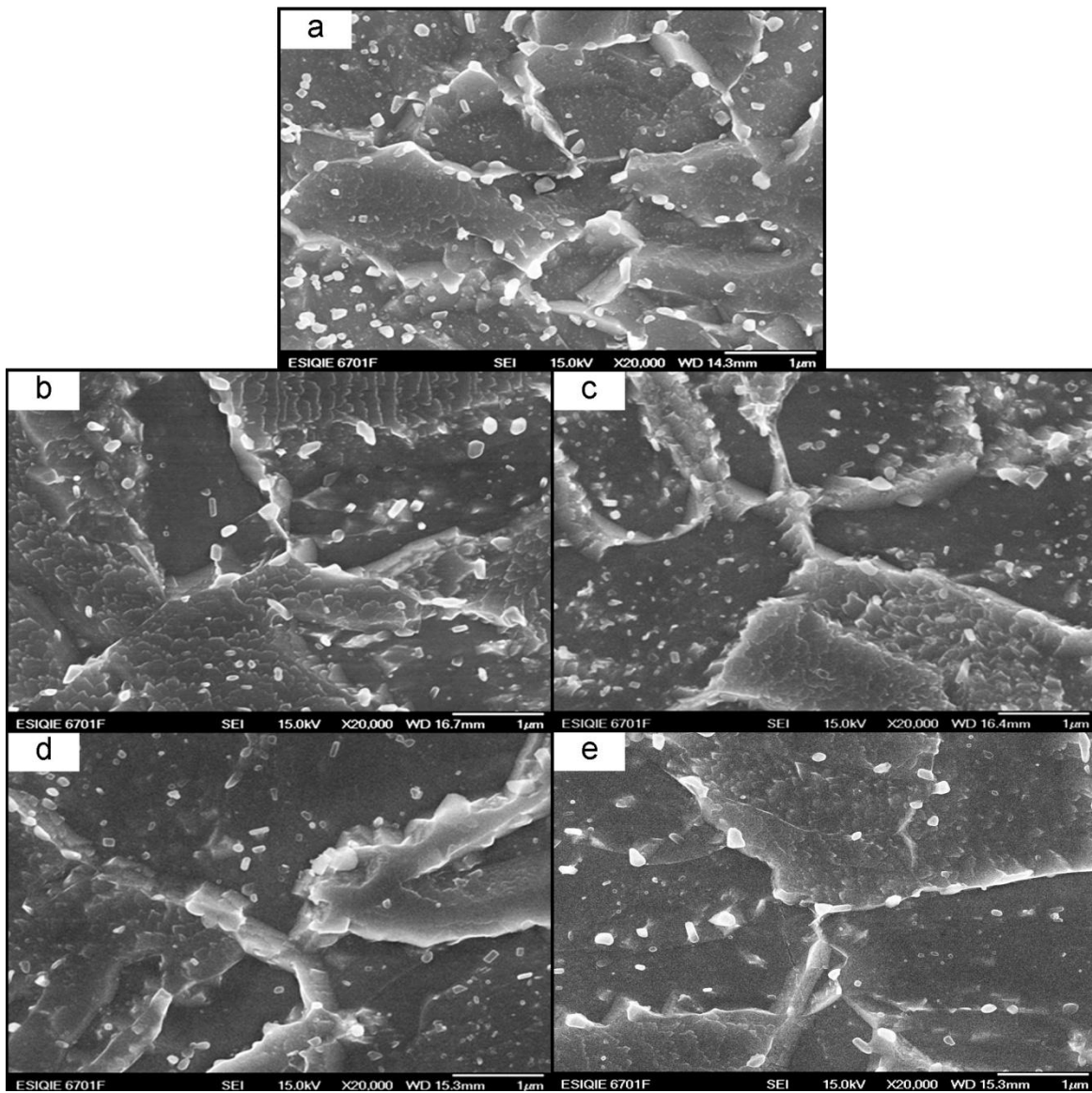


Figura 24. Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo con tratamiento isotérmico cíclico a 550 °C obtenidas por MEB-AR a 20,000X; a) original, b) 50 h, c) 100 h, d) 200 h y e) 300 h.

3.3.2 Microanálisis químico de la matriz y carburos por EDS

Los microanálisis se realizaron a 50,000X, figura 25, por la técnica de EDS. Se obtuvieron las concentraciones relativas de los elementos químicos presentes en un punto, línea o área determinada. En la tabla 8 y 9 se presentan los análisis cuantitativos de tres morfologías de interés: precipitados con forma de cubos, placas y esferas.

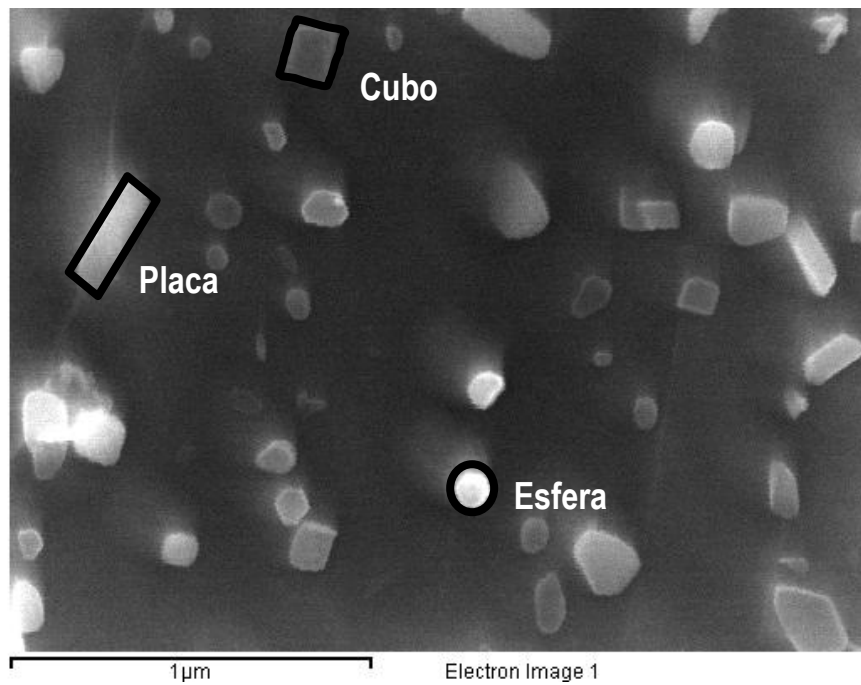


Figura 25. Morfología de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo.

El análisis también se llevó a cabo en la matriz para conocer los cambios en el contenido de los elementos cromo y molibdeno respectivamente, que son los principales formadores de carburos y en la figura 26 se muestran de forma grafica los cambios en composición química en la matriz y carburos para el tratamiento isotérmico continuo y cíclico.

Tabla 8. Contenidos promedio de cromo (% Peso)

Zona	Original.	100 h Isotérmico	300 h Isotérmico	500 h Isotérmico	1000 h Isotérmico	50 h Cíclico	100 h Cíclico	200 h Cíclico	300 h Cíclico
Matriz	3.216	3.612	3.382	2.52	2.606	2.72	2.776	3.38	2.54
Placa	4.823	4.553	4.538	5.764	3.505	3.105	4.456	5.84	7.36
Cubo	4.726	6.645	5.448	5.245	5.03	4.09	5.135	5.65	5.7
Esfera	3.647	4.805	5.77	6.791	3.292	3.719	4.045	7.81	7.37

Tabla 9. Contenidos promedio de molibdeno (% Peso)

Zona	Original.	100 h Isotérmico	300 h Isotérmico	500 h Isotérmico	1000 h Isotérmico	50 h Cíclico	100 h Cíclico	200 h Cíclico	300 h Cíclico
Matriz	1.226	1.215	1.377	1.078	1.048	1.151	1.36	1.35	1.21
Placa	1.361	1.456	1.581	1.736	1.53	1.497	0.888	1.53	2.16
Cubo	1.314	1.837	1.698	1.559	1.448	1.718	1.324	1.64	1.7
Esfera	1.145	1.57	1.812	1.966	1.143	1.526	1.393	2.15	2.07

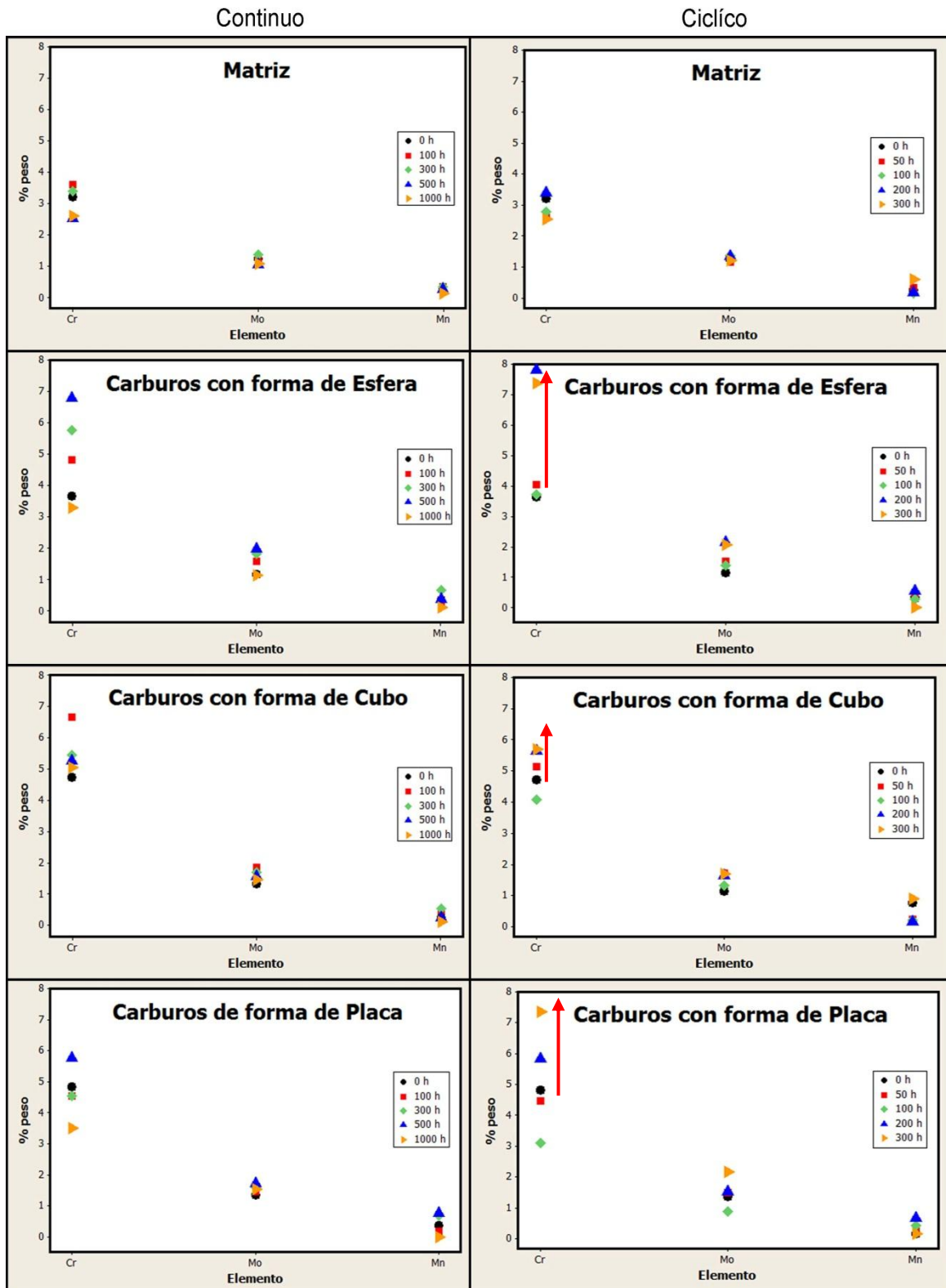


Figura 26. Gráficas de la composición química en la matriz y carburos para el acero 2.25Cr-1Mo envejecidas.

3.4 Caracterización Mecánica por Dureza

3.4.1 Dureza Rockwell

En la tabla 10 se presentan los resultados de dureza Rockwell B del material en su condición original y tratamiento térmico continuo a 10, 30, 50,100,300,500 y 1000 h. El decremento en la dureza es apreciable de la muestra original a la de 1000 horas de tratamiento térmico.

Se presenta una gráfica, figura 27, la dureza graficada contra el tiempo, observando la evolución de esta propiedad conforme el tiempo de envejecido se incrementa.

Tabla 10. Mediciones de dureza Rockwell B de las muestras con tratamiento isotérmico continuo

Prueba Muestra	1	2	3	Promedio
Original	98	96	96	96.6
10 h	97	96	95	96
30 h	96	95	95	95.3
50 h	91	93	91	91.6
100 h	92	91	91	91.3
300 h	90	90	92	90.6
500 h	89	90	89	89.3
1000 h	90	89	89	89.3

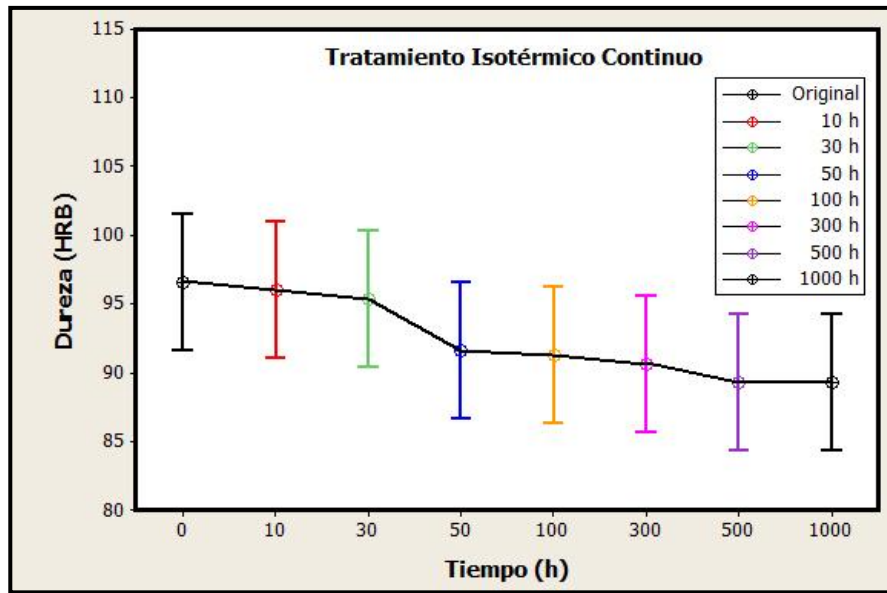


Figura 27. Dureza Rockwell B del tratamiento isotérmico continuo.

De igual manera, se desarrollaron pruebas de dureza Rockwell B para las muestras con tratamiento cíclico de 5, 10, 20, 50, 100, y 200 los resultados se muestran en la tabla 11 su respectiva grafica en la figura 28.

Tabla 11. Mediciones de dureza Rockwell B de las muestras con tratamiento isotérmico cíclico

Prueba / Muestra	1	2	3	Promedio
Original	98	96	96	96.6
5 h	94	93	95	94
10 h	94	92	94	93.3
20 h	91	90	92	91
50 h	89	91	91	90.3
100 h	89	89	90	89.3
200 h	89	89	88	88.6
300 h	90	89	89	88.3

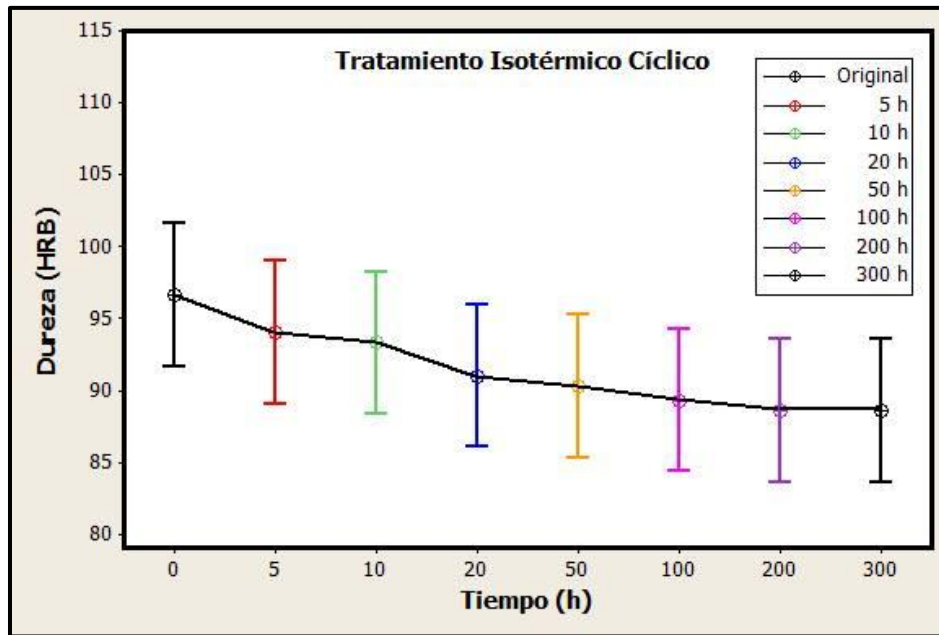


Figura 28. Dureza Rockwell B del tratamiento isotérmico cíclico

3.4.2 Dureza MicroVickers

También se desarrollaron pruebas de microdureza Vickers para las muestras con tratamiento isotérmico continuo y cíclico, se realizaron con una carga de 100 g. y tiempo de permanencia de 12 s. se tomaron cinco indentaciones a cada probeta y se descartó la más alta y la más baja, de las restantes se obtuvo un promedio.

En la tabla 12 y 13 se muestran los valores de microdureza Vickers obtenidos para el tratamiento isotérmico continuo y cíclico, mientras que en las figuras 29 y 30 se ve el cambio de la dureza con respecto al tiempo para cada tratamiento de envejecido.

Tabla 12. Mediciones de microdureza Vickers de la muestra con tratamiento isotérmico continuo

Prueba Muestra	1	2	3	4	5	Promedio
Original	231	231	216	218	209	221
10 h	218	220	218	216	217	217
30 h	216	212	212	219	203	213
50 h	194	189	193	203	202	196
100 h	192	192	197	196	189	193
300 h	186	180	206	189	195	190
500 h	181	191	178	185	183	183
1000 h	186	189	183	180	176	183

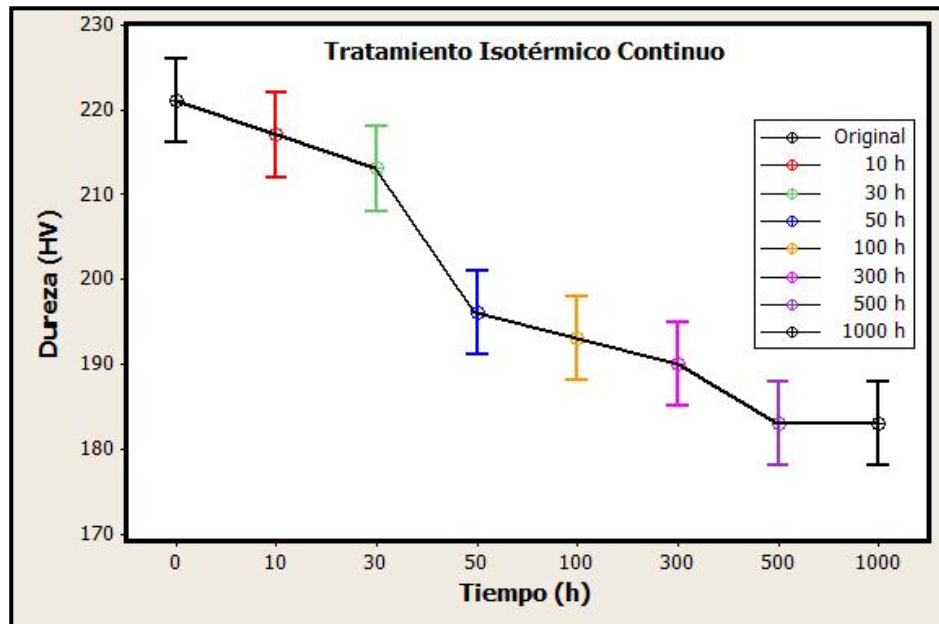


Figura 29. Dureza Vickers del tratamiento isotérmico continuo.

Tabla 13. Mediciones de microdureza Vickers de la muestra con tratamiento isotérmico cíclico

Prueba Muestra	1	2	3	4	5	Promedio
Original	231	231	216	218	209	221
5 h	206	201	212	216	201	206
10 h	182	208	209	198	205	203
20 h	196	190	185	195	195	190
50 h	184	184	192	196	191	189
100 h	183	182	185	180	196	183
200 h	184	181	181	186	183	183
300 h	187	181	189	181	179	181

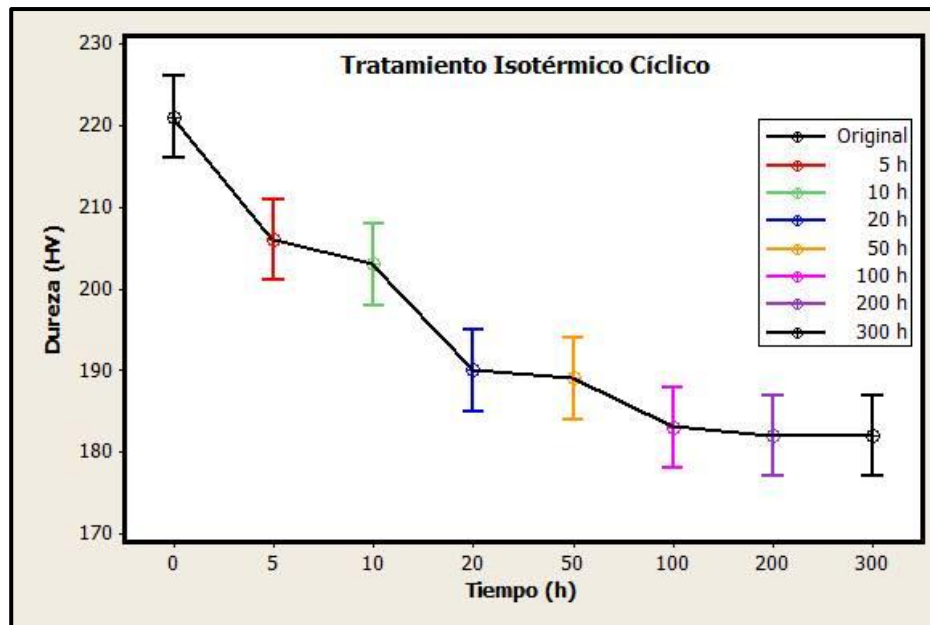


Figura 30. Dureza Vickers del tratamiento isotérmico cíclico.

4. Discusión de Resultados

4.1 Comparación de la microestructura del tratamiento isotérmico continuo y cíclico.

De acuerdo al objetivo planteado en este trabajo, se hace una comparación de la microestructura obtenida después del tratamiento isotérmico continuo y cíclico para establecer como fue la cinética de precipitación en cada uno de estos. En la figura 31 se presentan una selección de microestructuras a tres diferentes tiempos tanto para el tratamiento isotérmico continuo y cíclico. Comparando con la microestructura original, en el tratamiento continuo a 100 horas de envejecido, no se tiene un gran cambio en el tamaño y distribución de precipitados, mientras que para las mismas 100 horas para el cíclico se tiene un incremento en el tamaño de los precipitados. Conforme aumenta el tiempo de envejecido en el continuo el cambio en forma y tamaño de precipitados es más lenta y a 200 horas en el cíclico los precipitados son de mayor tamaño aunque en menor cantidad. Finalmente a 1000 horas en el continuo se observan precipitados pequeños y también de mayor tamaño tanto sobre el límite de grano como dentro del mismo. En el cíclico a 300 horas la densidad de precipitados es mucho menor pero el tamaño de los mismos es mayor. Para ambos tratamientos la ferrita se incrementa mientras que la bainita disminuye, se tiene además un aumento en el tamaño de grano ferrítico. La cinética de precipitación de los carburos es más rápida en el tratamiento cíclico mostrando una menor densidad de carburos y de gran tamaño en los límites de grano.

Esto se atribuye al cambio de la sobresaturación en cada ciclo, lo que renueva la fuerza motriz para la precipitación [7].

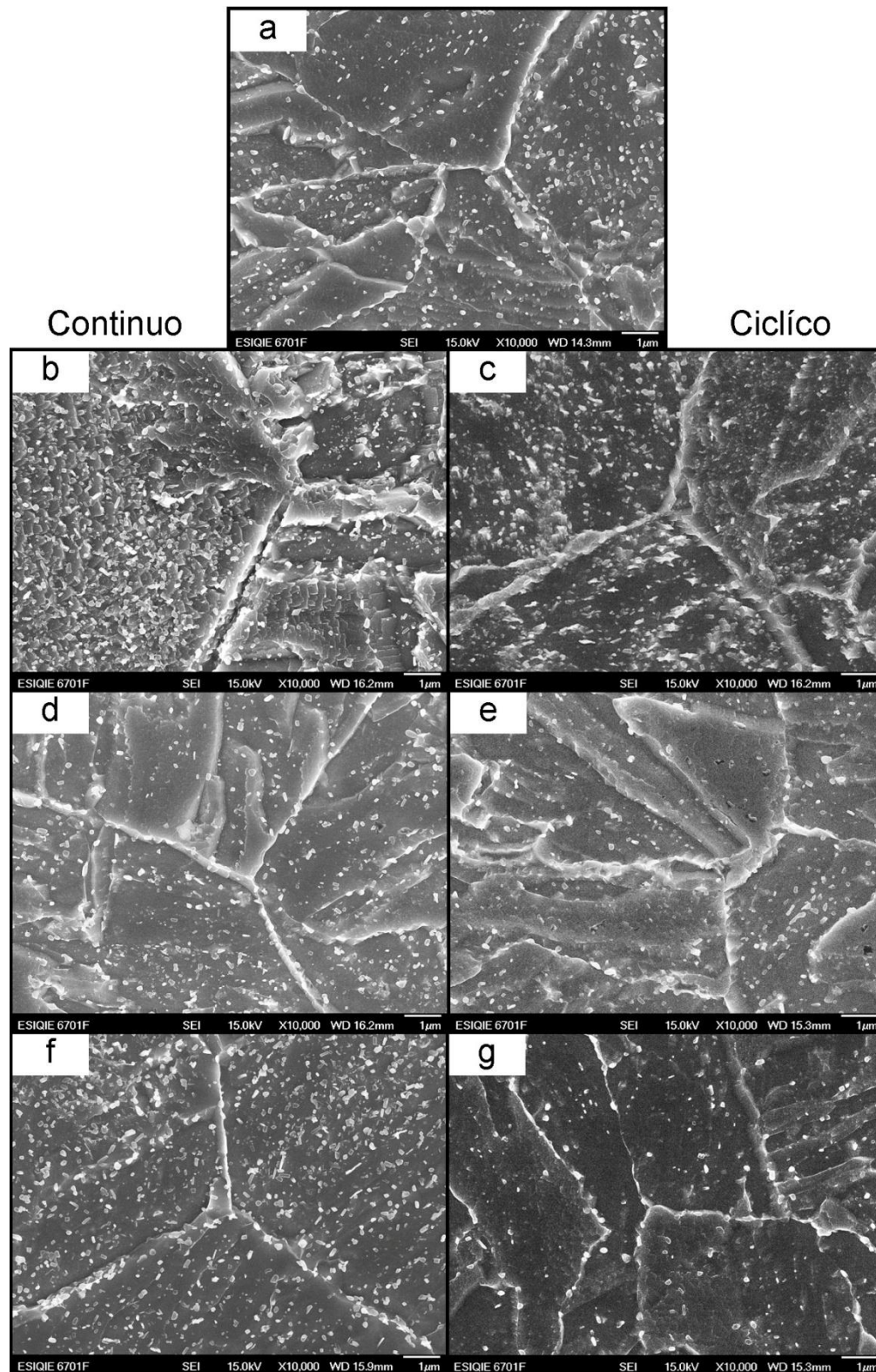


Figura 31. Microestructuras del acero 2.25Cr-1Mo obtenidas por MEB-AR a 10,000X, a) original, b) 100 h, c) 100 h, d) 500 h, e) 200 h, f) 1000 h y g) 300 h.

4.2 Engrosamiento de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo

La microestructura de una aleación es inestable si la energía libre total no es mínima, así que cuando existe una alta densidad de precipitados pequeños, estos tienden a engrosar.

Para corroborar el engrosamiento de los carburos en el acero 2.25Cr-1Mo se utilizó el software ImageJ para calcular el área de los precipitados con tres morfologías diferentes, y después se obtuvo el radio equivalente para aplicar la ecuación (2) tanto para el tratamiento isotérmico continuo como para el isotérmico cíclico y los resultados se presentan en la figura 32.

El comportamiento de las gráficas se ajusta a una línea recta, y de acuerdo a la teoría Lifshitz-Slyozov-Wagner [17], el engrosamiento es controlado por difusión.

El engrosamiento produce una degradación de las propiedades mecánicas del acero, como la dureza, por ejemplo.

Se observa que hay un intervalo en el tamaño de partículas y esto es debido a las diferencias en el tiempo de nucleación y la velocidad de crecimiento. Si tenemos dos precipitados adyacentes con diámetros diferentes, debido al efecto Gibbs-Thomson, la concentración del soluto en la matriz adyacente a la partícula aumenta conforme el radio de curvatura disminuye. Un gradiente de concentración en la matriz causa que el soluto difunda en la dirección de las partículas pequeñas a las más grandes, de tal forma de que las partículas pequeñas desaparecen y las grandes engrosan.

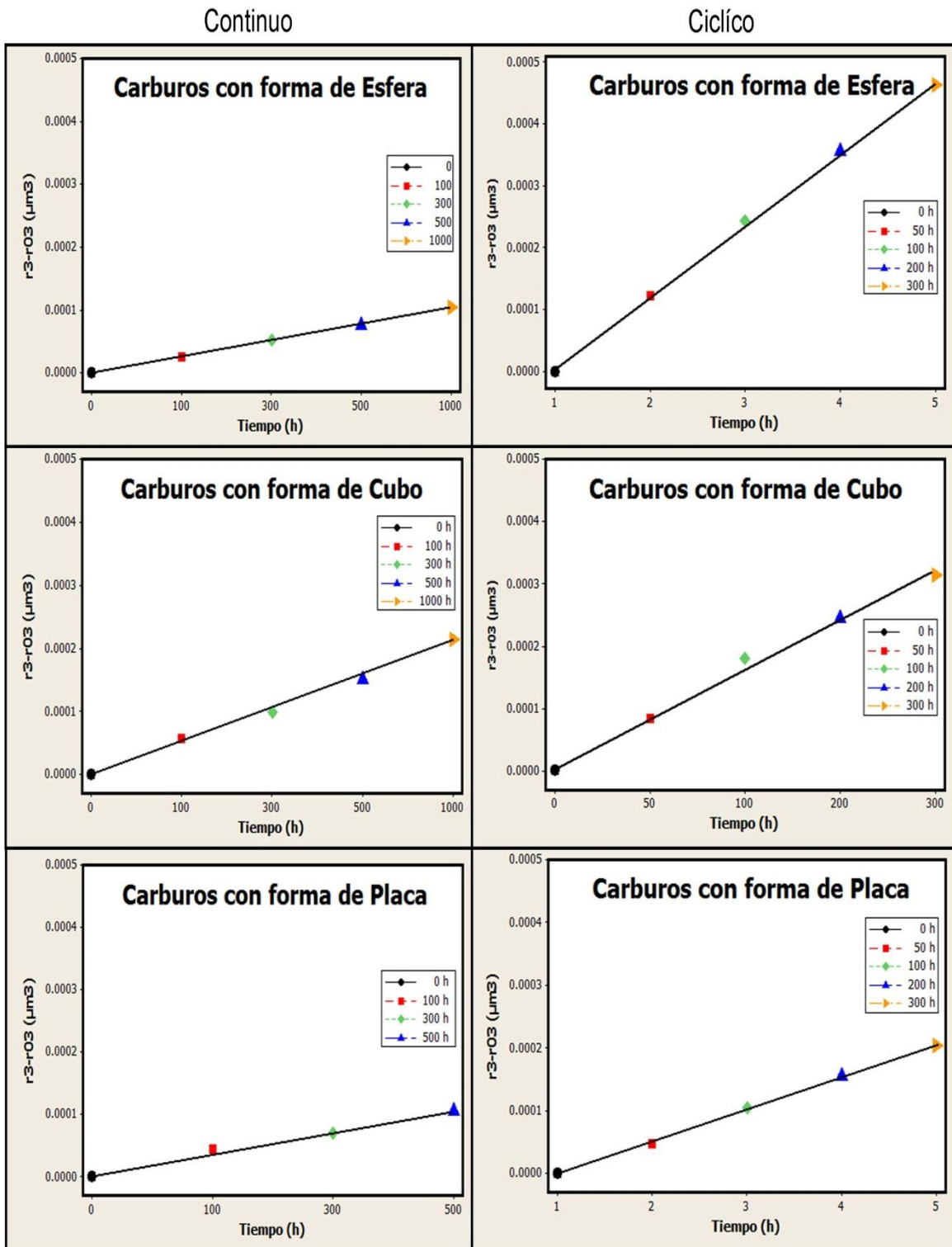


Figura 32. Gráfica de $r^3 - r_0^3$ vs. t para los precipitados placa, esfera y cubo presentes en el acero 2.25Cr-1Mo.

El tamaño máximo del r^3 es alcanzado en los carburos con forma de cubo y su tamaño es de $0.000215 \mu\text{m}^3$ en el tratamiento isotérmico continuo.

Para el tratamiento isotérmico cíclico tenemos el mismo tipo de gráficas y observamos el mismo comportamiento. Sin embargo, se observa que el engrosamiento de precipitados en el cíclico es mayor que en el continuo ya que aquí se alcanzaron tamaños de radio de $0.000464 \mu\text{m}^3$ para el carburo con morfología de esfera y $0,000314 \mu\text{m}^3$ para el carburo con morfología de cubo.

4.3 Microanálisis químico de la matriz y carburos con respecto al tiempo de tratamiento

La figura 33 son graficas del porciento en peso de los elementos cromo, molibdeno y manganeso obtenidos del microanálisis químico por MEB-AR de la matriz para; a) tratamiento isotérmico continuo y b) tratamiento isotérmico cíclico.

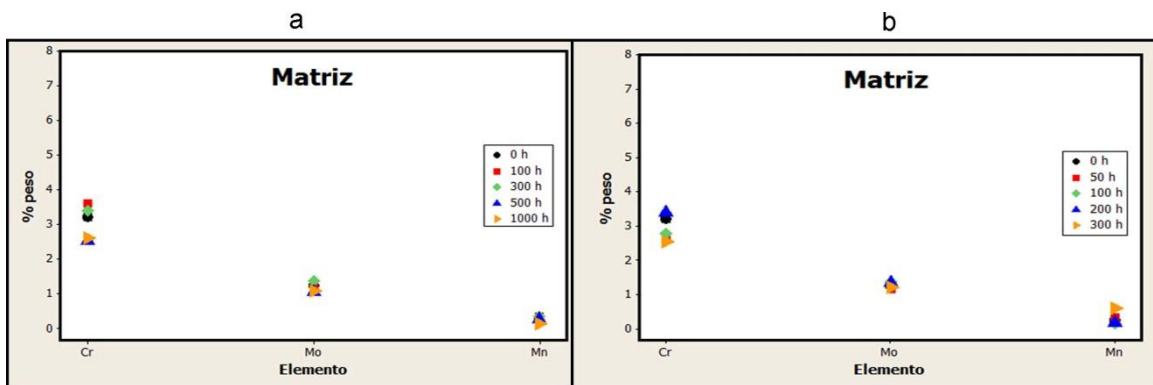


Figura 33. Gráficas del % peso de la composición química en la matriz del a) tratamiento isotérmico continuo y b) tratamiento isotérmico cíclico

Para el tratamiento isotérmico continuo, en la matriz observamos que el contenido de Cr aumenta ligeramente para después disminuir, mientras que el Mo y Mn se mantienen constantes conforme pasa el tiempo. Para el tratamiento isotérmico cíclico no hay una tendencia clara en la matriz, lo que se atribuye al cambio en la sobresaturación por los calentamientos y enfriamientos cíclicos.

En la figura 34 se presentan los cambios en por ciento peso de los elementos Cr, Mo y Mn en el tratamiento isotérmico continuo y cíclico, en los precipitados con forma de: placas, esferas y cubos.

Para el tratamiento isotérmico continuo el Mn no cambia, pero el Cr tiende a aumentar y después disminuir: esta disminución sugiere que se están formando carburos del tipo $M_{23}C_6$ y M_6C , ya que el contenido de cromo disminuye.

Por otro lado, en el tratamiento isotérmico cíclico es de resaltar que el contenido de cromo aumenta en comparación con el isotérmico continuo: esto sugiere que se están formando carburos ricos en cromo del tipo $M_{23}C_6$.

El cambio de saturación en el tratamiento isotérmico cíclico parece que igualmente afecta el tipo de precipitados formados.

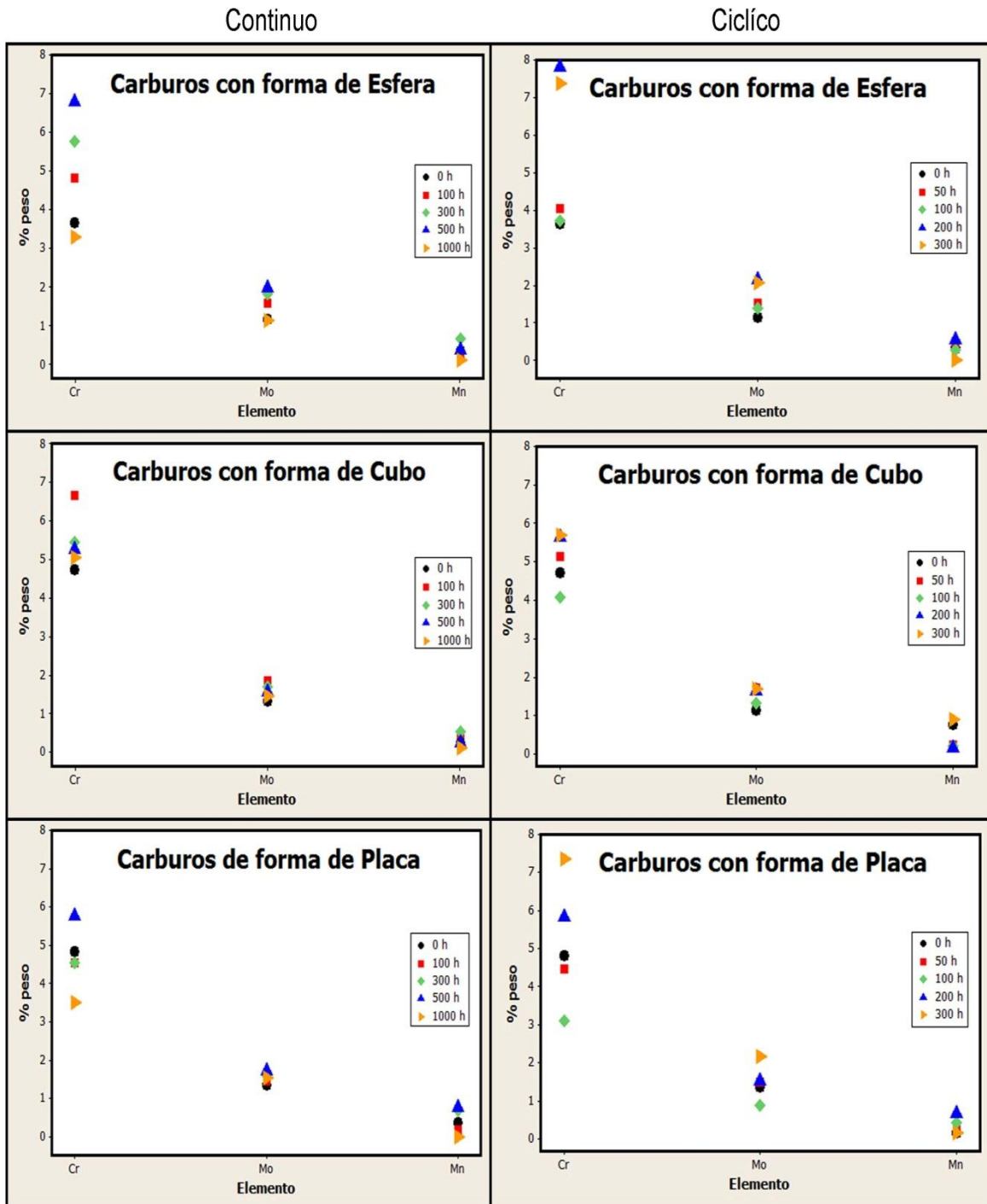


Figura 34. Gráficas de la composición química de los carburos para el tratamiento isotérmico continuo y cíclico

4.4 Comparación de la dureza del tratamiento isotérmico continuo y cíclico

En la figura 35 se muestra la variación de la dureza Vickers con respecto al tiempo de envejecido en el tratamiento isotérmico continuo y cíclico. La dureza disminuye hasta 180 HV en ambos casos, pero ocurre en menor tiempo en el caso cíclico. Esto se atribuye a la cinética de engrosamiento de los carburos, que es más rápida en el tratamiento cíclico que en el continuo debido, a la alteración en la sobresaturación de la composición de soluto en la matriz al estar variando constantemente la temperatura de 550°C a temperatura ambiente lo que favoreció el proceso difusivo durante el engrosamiento [7].

El cambio de la microestructura se observa mediante la disminución drástica de la dureza durante las primeras horas de envejecido, y posteriormente se debe al engrosamiento de los carburos.

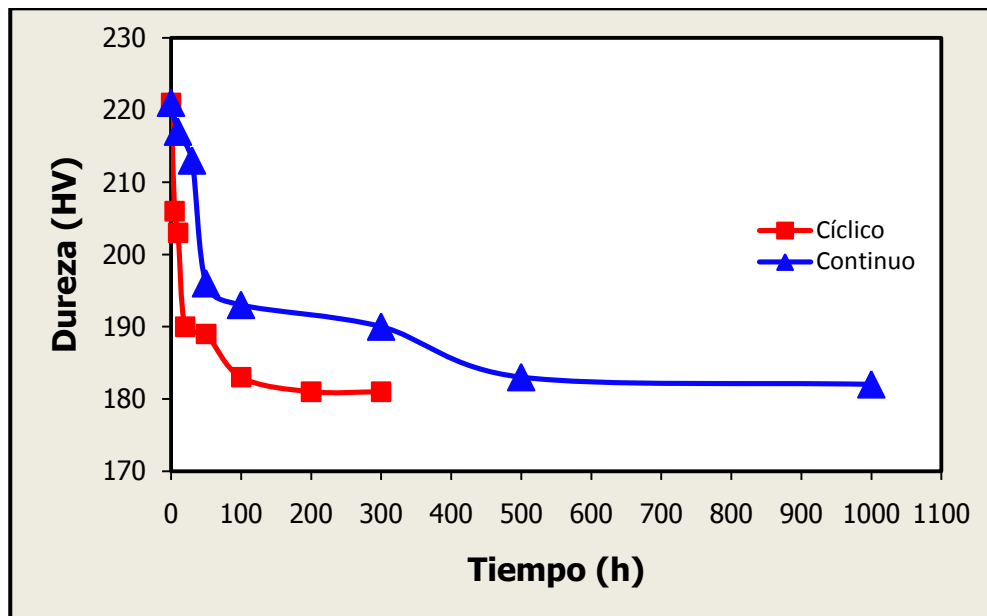


Figura 35. Gráfica de dureza (HV) vs. Tiempo para el tratamiento continuo y para el tratamiento cíclico.

Conclusiones

En este trabajo se realizó el estudio de la precipitación en un acero ferrítico de baja aleación 2.25Cr-1Mo sujeto a un envejecido a 550 °C de forma continua y cíclica llegándose a las siguientes conclusiones:

1. La precipitación y el engrosamiento de carburos se dio más rápido en el tratamiento isotérmico cíclico que en el continuo. Esto se debió a la alteración en la sobresaturación de soluto en la matriz por la variación cíclica de las temperaturas.
2. Para el tratamiento isotérmico continuo el tipo de carburos corresponden al tipo $M_{23}C_6$ y M_6C y concuerda con lo reportado en la literatura.
3. Para el tratamiento isotérmico cíclico, únicamente se encontraron precipitados del tipo $M_{23}C_6$ desde las primeras etapas.
4. La morfología de la ferrita cambia de agujas, bainita, a ferrita equiaxial durante el envejecido, lo que también contribuye a la disminución de la dureza, tanto en el tratamiento isotérmico continuo y como en el cíclico.
5. Se confirmó que la cinética de precipitación es mayor en el tratamiento isotérmico cíclico que en el continuo ya que la dureza de 180 HV se alcanzó a las 300 h mientras que en el continuo fue a las 1000 h.

Bibliografía

1. Callister, W.D., "Fundamentals of Materials Science and Engineering"
2. Bramfitt, B.L., "Metallographer's Guide", ASM International, 2002, pp 6-10.
3. ASM International. Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys. ASM Handbook 1. The Materials Information Society.
4. Yongtao Z. Comportamiento de la Evolución de los Carburos de Acero 2.25Cr-1Mo. Materials Transactions. Vol. 50. 2009. China. pp. 2507-2511.
5. Fu R.D. Caracterización en un Acero 2.25Cr-1Mo para Producción a Gran Escala de Productos Fundidos-Forjados. Materials Characterization. Vol. 58. 2007. China.
6. J. Araujo Osorio, apuntes de Tratamientos Térmicos, ESQIE IPN, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Academia de Metalurgia Física, 2012
7. Porter DA, Phase Transformations in Metals and Alloys. De. Chapman-Hall. 1990.
8. J.D. Baird et al., Strengthening Mechanisms in Ferritic Creep Resistant Steels, in Creep Strength in Steel and High Temperature Alloys, The Metals Society, in 1974
9. J.D. Baird and A. Jamieson, J. Iron Steel Inst., Vol 210, 1972
10. F.B. Pickering, Physical Metallurgy and the Design of Steels, Applied Science, 1978
11. R.W. Swindeman, Cyclic Stress-Strain-Time Response of a 9Cr-1Mo-V-Nb Pressure Vessel Steel at High Temperature, in Low Cycle Fatigue, STP 942, American Society for Testing and Materials, 1987.
12. S. Kim and J.R. Weertman, Investigation of Microstructural Changes in a Ferritic Steel Caused by High Temperature Fatigue, Metall. Trans. A, Vol 19A, 1988.

13. ASM Specialty Handbook. Heat-Resistant Materials. pp 1-90.
14. ASM International. Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys. ASM Handbook 1. The Materials Information Society. pp. 211-263.
15. J.D. Baird and A. Jamieson, J. Iron Steel Inst., Vol 210, 1972
16. J.D. Baird, Jernkontorets Ann., Vol 151, 1971
17. López, VM. Apuntes de Transformaciones de Fase. México. ESQIE-IPN. 2009.
18. Shewmon PG. Transformations in Metals. Ed. McGraw-Hill. 1969.
19. Verhoeven JD. Fundamentos de Metalurgia Física. Ed. Limusa. 1987.
20. Nishizawa, T. Thermodynamics of Microstructures. ASM International. 2008. pp. 221-281.
21. ASTM, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, E407-07