

## Análisis termodinámico de la descarburación de aceros

T. GÓMEZ-ACEBO, F. CASTRO

CEIT y Escuela Superior de Ingenieros Industriales (Univ. Navarra)

E-20018-San Sebastián, ESPAÑA

El control del contenido en carbono en aceros pulvimetalúrgicos durante el tratamiento de sinterización requiere plantear el equilibrio y la cinética de la reacción del metal con la fase gaseosa. En este artículo se aborda el estudio termodinámico. En la práctica industrial se suelen emplear diferentes atmósferas, que pueden contener CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ó H<sub>2</sub>. Con ayuda de programas de cálculos termodinámicos como Thermo-Calc, es posible realizar estimaciones complejas de equilibrio. Se ha comprobado que la representación del diagrama de fases de un acero en el espacio de coordenadas potenciales actividad de carbono frente a 1/T facilita la selección de las atmósferas gaseosas de reacción. Se presenta también el modo de calcular analítica y gráficamente la actividad de carbono en función de la relación de presiones parciales  $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$  y  $p(\text{CH}_4)/p(\text{H}_2)$ .

Como ejemplo, se ha estudiado el control de la descarburación en el hierro puro y en las aleaciones Fe-Cu y Fe-Cr.

*Palabras clave:* Descarburación de aceros, reacción gas-sólido, termodinámica.

### Thermodynamic Analysis of the Decarburation of Steels

It is necessary to study both the equilibrium and the kinetics of gas-solid reaction in order to control the carbon content of powder metallurgy steels during sintering. In this paper a thermodynamic study is given. Several atmospheres are used in industrial practice, that can contain CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> or H<sub>2</sub>. With the aid of powerful software for thermodynamic calculations as Thermo-Calc, it is possible to do estimations of complex equilibria. It has been proved that representations of the phase diagram of a steel in the potentials space carbon activity vs. 1/T can help to select gas atmospheres. Here both a graphical and an analytical method are presented for calculating carbon activity as a function of the partial pressures ratios  $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$  and  $p(\text{CH}_4)/p(\text{H}_2)$ .

As an example, the decarburation control in pure iron and in certain Fe-Cu and Fe-Cr alloys is studied.

*KEYWORDS:* Decarburation of steels, gas-solid reactions, thermodynamics.

### 1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la descarburación de los aceros consiste en la pérdida de parte del carbono de su composición química durante un tratamiento a elevada temperatura, debido a su interacción con una atmósfera gaseosa. Esto suele conducir a un empeoramiento de sus propiedades mecánicas, sobre todo en las zonas próximas a la superficie del material. El grado de descarburación es función de la temperatura, de la composición química del acero y de la composición química de la fase gaseosa con la que reacciona. En estos procesos se requiere una buena predicción de las condiciones en que se verifican estas reacciones, y su extensión. Por tanto, el análisis termodinámico de las reacciones gas-sólido tiene un gran interés.

En sistemas en los que hay un flujo continuo de gas, el equilibrio viene determinado por las condiciones de la fase gaseosa, más que por la composición química del acero. Por tanto, el control de las reacciones de carburación o descarburación viene dado por el potencial de carbono en la fase gaseosa, es decir, por la actividad del carbono. Este parámetro es función de la composición química de la fase gaseosa y de la temperatura. En la práctica industrial se suelen emplear diferentes atmósferas, que contienen especies reductoras, oxidantes o carburantes tales como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ó H<sub>2</sub>.

En este artículo se presenta el modo de calcular analítica y gráficamente la actividad de carbono en función de la relación de presiones parciales  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  y  $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}$ . A continuación se plantea el uso de diagramas potenciales (temperatura frente a actividad de carbono) como ayuda al diseño de atmósferas gaseosas que inciden sobre el control del contenido final de carbón en el acero. Como casos particulares, se aplica este análisis a los sistemas Fe-C, Fe-Cu-C y Fe-Cr-C.

Los cálculos termodinámicos se han realizado empleando el programa Thermo-Calc (1) y las bases de datos del SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*) (2).

### 2. ACTIVIDAD DE CARBONO EN LA FASE GASEOSA

La actividad del C en un sistema,  $a_{\text{C}}$  (sea gaseoso o sólido) se suele expresar empleando el grafito como estado de referencia, a partir de su potencial químico o energía de Gibbs molar parcial,

$$\mu_{\text{C}} - \mu_{\text{C,grafito}}^{\circ} = RT \ln a_{\text{C}} \quad [1]$$

donde  $\mu_{\text{C}}$  es el potencial químico del carbono en una fase o

energía de Gibbs molar parcial;  $\mu_{C, \text{grafito}}^{\circ}$  es el potencial químico del carbono puro en forma de grafito a la temperatura  $T$  (estado de referencia); y  $a_C$  es la actividad del carbono en la fase estudiada.

En una fase sólida, el carbono puede estar en solución sólida (p. ej. en austenita) o formando carburos (p. ej. cementita). En un gas, la actividad de carbono se puede relacionar con su composición química; los casos más habituales en procesos de sinterización de aceros son las mezclas  $\text{CO}/\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ .

### 2.1. Actividad de C en mezclas $\text{CO}/\text{CO}_2$

Considerando la reacción en equilibrio



se cumple la expresión

$$\Delta G_1^{\circ} = -RT \ln \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} a_C} \quad [3]$$

de donde se deduce

$$\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = a_C \exp\left(-\frac{\Delta G_1^{\circ}}{RT}\right) \quad [4]$$

$$\text{siendo } \Delta G_1^{\circ} = 2g_{\text{CO, gas}}^{\circ} - g_{\text{CO}_2, \text{gas}}^{\circ} - g_{\text{C, grafito}}^{\circ}$$

De la ec. [4] se deduce que el potencial de carbono está asociado de forma natural a la relación de presiones parciales  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ ; esta relación depende solamente de la temperatura y la actividad de carbono, pero no de la presión total del gas. Sin embargo, en la práctica suele emplearse la relación  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  que sí depende de la presión.

### 2.2. Actividad de C en mezclas $\text{CH}_4/\text{H}_2$

El potencial de C en mezclas  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  se asocia a la reacción



y en el equilibrio se deduce

$$\frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} = a_C \exp\left(-\frac{\Delta G_2^{\circ}}{RT}\right) \quad [6]$$

$$\text{siendo } \Delta G_2^{\circ} = g_{\text{CH}_4, \text{gas}}^{\circ} - g_{\text{C, grafito}}^{\circ} - 2g_{\text{H}_2, \text{gas}}^{\circ}$$

Análogamente a las mezclas  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , en gases con  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2$  la actividad de C está relacionada con la relación  $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2$  y la temperatura, pero no depende de la presión total.

### 2.3. Representación en diagramas potenciales

En las Figs. 1 y 2 se representan diagramas potenciales de actividad de carbono –en escala logarítmica– frente a la inversa de la temperatura absoluta, para diversos valores de la relación de presiones parciales  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  y  $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}$ , calculadas a partir de las ecuaciones [4] y [6]; en ambos casos se ha supuesto atmósfera de 1 bar formada exclusivamente por la pareja de gases mencionada en cada caso. Se pueden deducir diagramas semejantes para otros valores de la presión total (o

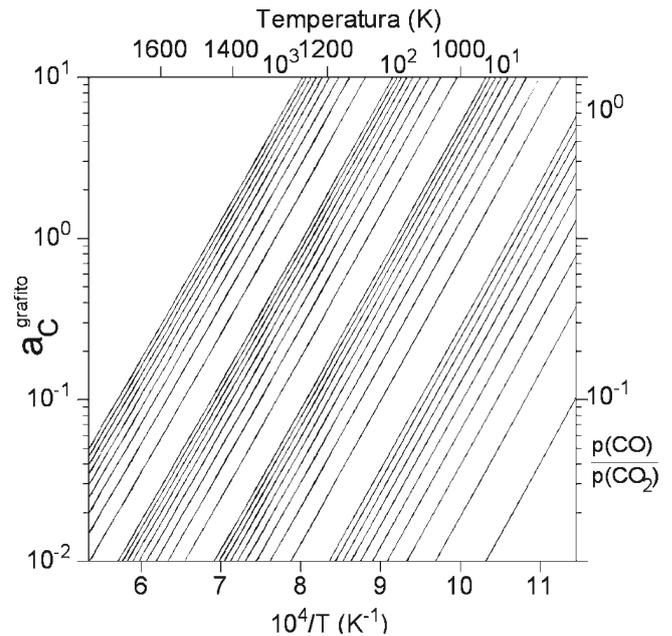


Fig. 1.- Actividad de carbono frente a la temperatura para diferentes valores de  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  en una atmósfera gaseosa formada exclusivamente por estas dos especies gaseosas. Nótese la escala inversa de temperatura, que va desde 600 °C hasta 1600 °C.

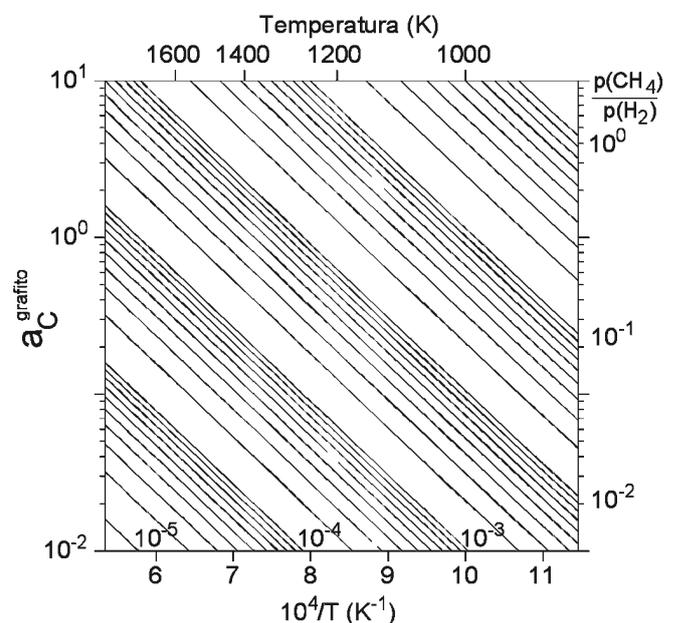


Fig. 2.- Actividad de carbono frente a la temperatura para diferentes valores de  $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}$  en una atmósfera gaseosa formada exclusivamente por estas dos especies gaseosas. Mismas escalas que en la Fig. 1.

suponiendo la presencia de un gas inerte), en los que las líneas se desplazan respecto a las Figs. 1 y 2.

Estos cálculos suponen una atmósfera en la que los gases indicados (CO y CO<sub>2</sub>, o CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>) son estables en todo el rango de temperaturas. Esta suposición es válida para las mezclas CO/CO<sub>2</sub>, aunque no para las de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, en las que a partir de 900 °C es apreciable la formación de acetileno. En la Fig. 3 se muestra un diagrama potencial (actividad de carbono – temperatura) para mezclas CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-Ar, con un 90 % del gas inerte y para diversos valores de la relación  $p_{CH_4}/p_{H_2}$  en el que se ha tenido en cuenta la presencia de un inerte y la disociación del metano. Las líneas dibujadas se distorsionan solamente para valores elevados de la actividad de carbono, por encima de 1.

### 3. DIAGRAMAS POTENCIALES EN ACEROS

En sistemas en los que la fase gaseosa regula el equilibrio, los potenciales termodinámicos en la fase sólida (actividad o potencial químico de cada componente) serán los mismos que en el gas. De este modo, es posible tratar de forma independiente la atmósfera gaseosa y la fase sólida, y prever qué fases se formarán en el sólido en contacto con un cierto gas. Para ello es necesario calcular los diagramas de fases del acero estudiado y representarlo con las mismas coordenadas que el gas.

Este es el caso de la sinterización de aceros pulvimetalúrgicos en el seno de una fase gaseosa en circulación.

#### 3.1. Diagramas potenciales de aleaciones Fe-C, Fe-Cu-C y Fe-Cr-C

En la Fig. 4 se representa el diagrama de áreas de predominancia del sistema binario Fe-C, utilizando los mismos ejes y escalas que para las Figs. 1-3. Se indican también las fases estables en cada región del diagrama, y algunas líneas de contenido en carbono constante que atraviesan la región de la austenita.

A modo de ejemplo, en las Figs. 5 y 6 se muestran dos diagramas potenciales (actividad de carbono frente a temperatura) para aceros con un tercer elemento de aleación: Cu y Cr.

#### 3.2. Diseño de atmósferas gaseosas

El empleo simultáneo de diagramas potenciales como los representados en las Figs. 1-3 (potencial de C en la fase gaseosa) y 4-6 (potencial de C en el acero) permite determinar qué fase se formará en una reacción gas-sólido donde la fase gaseosa regula el equilibrio. Concretamente, las Figs. 1-3 superpuestas sobre las Figs. 4-6 indican qué fase se forma a cada temperatura en equilibrio con una determinada atmósfera gaseosa, y el contenido en carbono alcanzado en el acero, para el caso de las fases donde el C entra en aleación (austenita). O dicho de otro modo, es posible diseñar una atmósfera que dé lugar a una cierta cantidad de carbono (líneas de trazos de las Figs. 4-6), una vez fijada la temperatura del tratamiento térmico.

El análisis aquí expuesto supone condiciones de equilibrio entre el metal y el gas, y no tiene en cuenta los efectos difusivos. En todo caso, es válido para sistemas con gran área de contacto gas-sólido, como es el caso de la sinterización de aceros pulvimetalúrgicos; también es válido para plantear las reacciones en la superficie del metal.

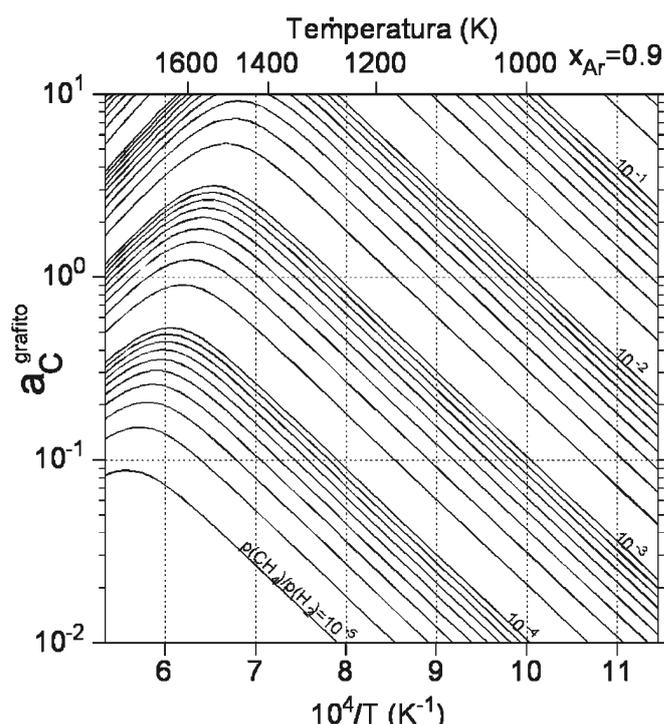


Fig. 3.- Actividad de carbono frente a la temperatura para diferentes valores de  $p_{CH_4}/p_{H_2}$  en una atmósfera gaseosa con 90 % de inerte, teniendo en cuenta la disociación del metano a temperaturas elevadas. Mismas escalas que en la Fig. 1.

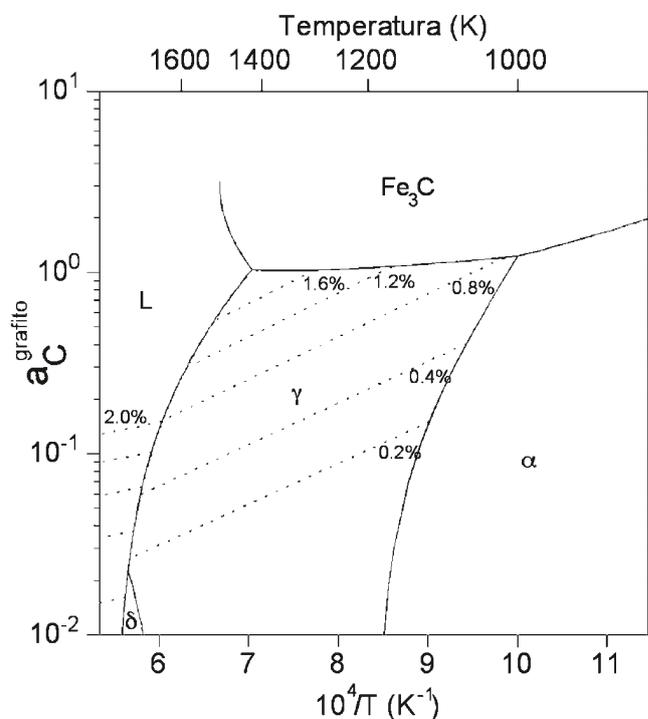


Fig. 4.- Diagrama potencial del sistema binario Fe-C. Se indican las fases estables en cada región y las líneas de contenido en carbono constante. Mismas escalas que las Figs. 1-3.

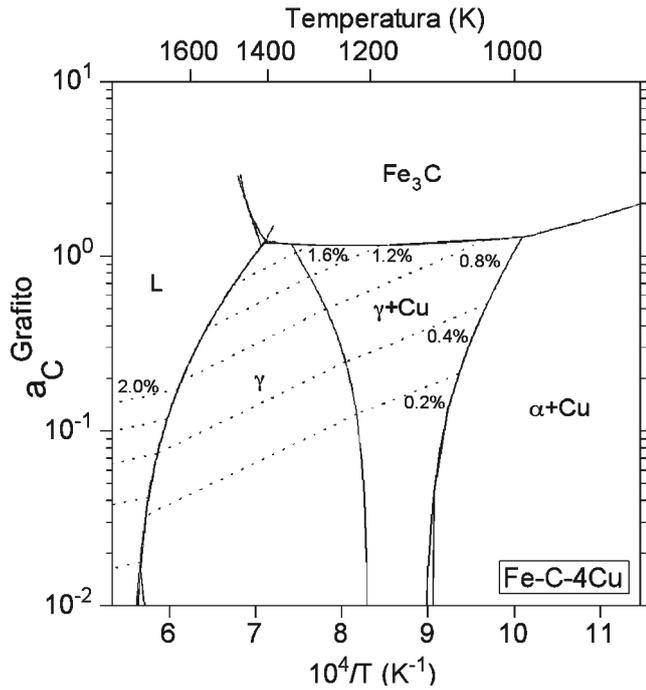


Fig. 5.- Diagrama potencial del sistema ternario Fe-4%Cu-C. Se indican las fases estables en cada región y las líneas de contenido en carbono constante.

#### 4. CONCLUSIONES

La representación del diagrama de fases de los aceros en forma de diagrama potencial (actividad de carbono frente a temperatura) puede emplearse para estudiar el equilibrio de descarburización en los aceros.

La suposición de equilibrio en rigor es solamente válida para la superficie del metal, pues no se consideran efectos cinéticos tales como la difusión del C. Sin embargo, este análisis termodinámico sí indica las fases que se pueden formar.

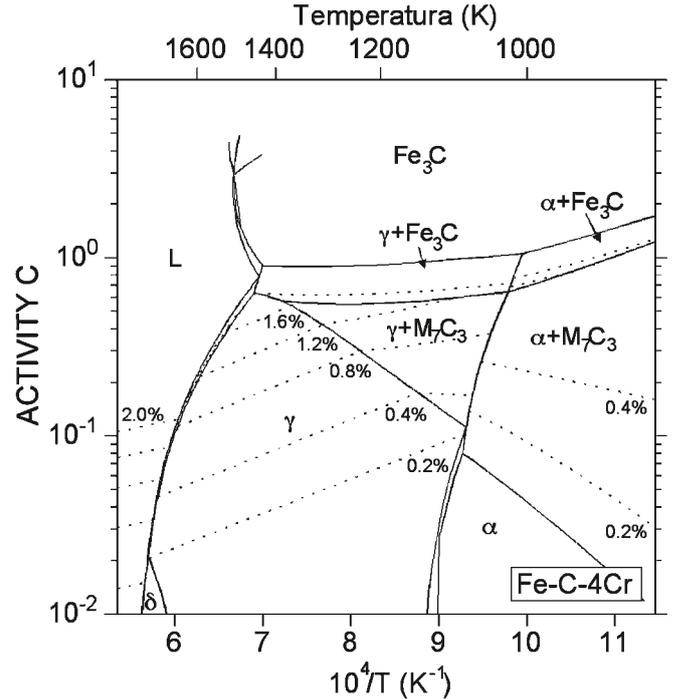


Fig. 6.- Diagrama potencial del sistema ternario Fe-4%Cr-C. Se indican las fases estables en cada región y las líneas de contenido en carbono constante.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson, "The Thermo-Calc databank system", *Calphad* 2, 153-190 (1985).
2. I. Ansara, B. Sundman, "The Scientific Group ThermoData Europe, Calphad". En: *Computer Handling and Dissemination of Data. Proc. Xth CODATA Conf. Ottawa July 1986*, Elsevier Sci. Publ. (1986).