

# ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL DE UN ACERO DE LA SERIE HP

Alessio D., González G.<sup>1</sup>, Moro L.<sup>1</sup> y Picasso A.

*Departamento de Ingeniería – Universidad Nacional del Sur  
Av. Alem 1253 Bahía Blanca, Pcia. Buenos Aires, Argentina  
e-mail: dalessio@uns.edu.ar.*

<sup>1</sup> *Departamento de Ing. Mecánica, Univ. Tecnológica Nacional Regional Bahía Blanca,  
11 de Abril 461, Bahía Blanca, Prov. de Buenos Aires, Argentina.*

## RESUMEN

En industrias petroquímicas, plantas generadoras de energía y refinerías de petróleo se utilizan en los equipos recipientes, tuberías, intercambiadores de calor y reactores, fabricados con aceros termorresistentes, ya que en servicio son sometidos en forma simultánea a temperaturas elevadas y a esfuerzos mecánicos, que provocan una disminución de las propiedades mecánicas, induciendo la fragilización del material.

El objetivo de este trabajo es presentar un análisis de la modificación en la microestructura de un acero de la serie HP modificado con Nb (Fe-35Ni-25Cr-0.4C), evaluando las transformaciones de fase que suceden durante la vida en servicio de este material y su relación con la pérdida de la resistencia mecánica.

Para el estudio se realizaron envejecimientos isotérmicos a las temperaturas de 1123, 1173 y 1223 K por varias semanas, a muestras extraídas de tubos fabricados por fundición centrífuga, pertenecientes a un horno de pirólisis. Para evaluar la microestructura se utilizaron técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y microdureza Vickers. Las fases presentes fueron analizadas e identificadas mediante rayos X y utilizando electrones secundarios y de electrodispersión en áreas seleccionadas de las muestras.

Este acero exhibe en su condición as-cast una microestructura dendrítica, compuesta por una red de dos tipos de carburos eutécticos primarios, unos ricos en cromo y otros en niobio. En las muestras envejecidas se observan precipitados intragranular e intergranular de los carburos de cromo modificados; además de una nueva fase que se supone se forma a partir de la degradación de los carburos de niobio luego de un período prolongado de tiempo. La evolución de la microestructura se evalúa con las curvas de microdureza encontradas.

También, se propone para el análisis de la microestructura, un estudio experimental del comportamiento al creep del material. Se realizan ensayos de creep por torsión, donde se mide la deformación de la probeta por medio del desplazamiento angular de un punto sobre el extremo móvil de la probeta que tiene su otro extremo empotrado, en función del tiempo a temperatura y carga constante. Se presentan ensayos para un rango de temperaturas entre 1073 y 1273 K, y tensión efectiva aplicada de 50 MPa.

**Palabras Claves:** acero austenítico, serie HP, microestructura

## 1. INTRODUCCIÓN

Los procesos industriales actuales exigen que las diferentes operaciones realicen con éxito la misión encomendada, en condiciones de utilización precisa durante un tiempo determinado y cuando sea requerido.

Esta elevada fiabilidad impone la prescripción de aceros con máximas propiedades físicas. La industria funciona en base a planificación y presupuesto; planificar es prever y decidir por anticipado lo que se debe hacer y los medios para alcanzar los objetivos. Hoy, debido a la gran competencia, está obligada a transformar la relación beneficio/inversión en la relación eficacia/coste.

La tecnología presente requiere de materiales que admitan ser utilizados a altas temperaturas (entre 800 y 1150 °C) durante largos períodos de tiempo y posean una vida útil lo más amplia posible. Esta realidad se presenta en refinerías y plantas petroquímicas donde, el proceso industrial clásico para la producción de etileno se basa en el fraccionamiento térmico de una mezcla de hidrocarburos en presencia de vapor en hornos de pirólisis. Hoy en día, los aceros de la serie HP (Fe-35Ni-25Cr-0.4C) para alta presión, son una opción para la fabricación de los tubos de serpentín de estos hornos de craqueo. Estos materiales garantizan poseer la resistencia a la corrosión y al creep cuando están expuestos a temperaturas de servicio cercanas o superiores a 1000°C; temperaturas que son factibles en regiones específicas de los hornos de pirólisis. Con el agregado de microaleantes, por ejemplo, Nb o Ti, que promueven la formación de más carburos estables, estas aleaciones adquieren mejor resistencia al creep a alta temperatura [1-5].

Las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso de craqueo, además de las características de los fluidos involucrados, conduce a la difusión del carbono dentro de las paredes del tubo desde la superficie interior hacia el exterior del mismo, resultando en la carburización del material. Como consecuencia de esto, los efectos perjudiciales son las alteraciones metalúrgicas y la fragilización, que afectan la fiabilidad de los tubos y reducen la vida útil de los mismos.

El proceso de carburización fue estudiado por varios autores. En el inicio de la operación se trabaja a temperaturas entre 850 y 1000°C, y se forma una capa protectora de óxido  $Cr_2O_3$  que actúa como barrera para la difusión del carbono; cuando el proceso se realiza a temperaturas mayores de 1000°C, esta barrera comienza a ser termodinámicamente inestable permitiendo el inicio de la carburización del material.

Inicialmente, el C depositado en la pared interna del tubo es absorbido por la superficie interna. En una segunda etapa, el C ingresado a la matriz austenítica, precipita como carburos del tipo  $M_7C_3$  y  $M_{23}C_6$ , provocando la disminución de la concentración del Cr en la matriz y reduciendo la resistencia a la tracción y al creep del material.

La microestructura típica de las aleaciones del tipo HP en su condición as-cast es una matriz austenítica con carburos primarios del tipo eutéctico, ricos en Cr (del tipo  $M_7C_3$  y/o  $M_{23}C_6$ ) y carburos de niobio del tipo MC. Por lo general, estas aleaciones que son utilizadas en la condición as-cast, luego de operar en servicio, a temperaturas entre 850 y 1050°C debido a la activación térmica, evidencian transformaciones de fase; de esta forma los carburos primarios de cromo, se transforman en  $M_{23}C_6$  en forma intragranular e intergranular como precipitado [6].

El objetivo de este trabajo es caracterizar la evolución microestructural, a fin de comprender la cinética de las transformaciones que ocurren a diferentes temperaturas de envejecimiento, dentro del rango de temperaturas de operación, a partir de la condición as-cast de un acero tipo HP, modificado con niobio.

También, la determinación de la energía de activación por termofluencia  $Q$  del acero HP, calculada a partir de ensayos de creep por torsión a distintas temperaturas y tensiones.

## 2. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

Se realizaron ensayos de fluencia por torsión, donde se aplica un momento torsor que se obtiene aplicando una carga a la polea de torsión y que es la única causa de rotación del eje. Se mide la deformación a partir del desplazamiento angular de un punto del extremo móvil de la probeta, manteniendo el otro extremo fijo. La tensión de corte  $\tau_c$ , que actúa en el borde de la probeta cilíndrica de radio  $r$ , se calcula a partir de la cupla aplicada  $C$ , que se relaciona con la carga aplicada, según la ecuación (1) [7]:

$$\tau_c = \frac{3C}{2\pi r^3} \quad (1)$$

Para poder comparar los resultados obtenidos mediante los ensayos de fluencia por torsión, con los más comúnmente empleados de fluencia por tracción uniaxial, se relaciona la tensión de corte y la deformación angular con la tensión y deformación equivalente respectivamente. Para lo cual se aplica el criterio de fluencia de Von Mises y considerando un estado de tensión de corte puro, Ecuación (2).

$$\sigma = \sqrt{3} \tau \quad (2)$$

La relación entre la rotación angular  $\theta$  de la probeta de radio  $r$  y la deformación angular  $\gamma$  en una longitud  $L$  de la zona calibrada de la probeta, está dada por la Ecuación (3):

$$\gamma L = \theta r \quad (3)$$

Se calcula entonces, la deformación equivalente  $\bar{\epsilon}$  a partir de la deformación angular  $\theta$ , como se observa en al Ecuación (4):

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{L} \theta \quad (4)$$

Durante el proceso de creep, el material en la etapa secundaria, se deforma con una velocidad constante que depende de la tensión y la temperatura aplicada. Esta relación se puede expresar con una ley de potencia expresada por la Ecuación (5):

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n e^{-Q/RT} \quad (5)$$

Siendo,  $\dot{\epsilon}$  la velocidad de deformación mínima por termofluencia,  $\sigma$  la tensión aplicada,  $n$  el exponente de tensión,  $Q$  la energía de activación por termofluencia,  $T$  la temperatura absoluta,  $R$  la constante universal de los gases y  $A$  una constante [8].

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material utilizado en el presente estudio fue obtenido de tubos de 93 mm de diámetro externo y 73 mm de diámetro interno, de acero HP modificado con Nb, fabricado mediante el proceso de colado por centrifugado. La composición química del acero, se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1 Composición química nominal del acero HP modificado con Nb (% en peso)

Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Mo	Fe
HP – mod.	0.60	1.8	2.0	25	35	1.34	0.5	Bal.

Se extrajeron muestras de 14 mm de ancho y 12 mm de profundidad, con un espesor de 20 mm, que es propio del tubo para efectuar el envejecimiento.

Los ensayos de creep por torsión se realizaron con una tensión efectiva de 50 MPa y a temperaturas de 1073, 1123, 1143, 1173, 1193 y 1273 K. A partir de los ensayos realizados a una misma tensión  $\sigma$  y diferentes temperaturas se determinó la energía de activación  $Q$ .

La caracterización microestructural se realizó en muestras as cast, en aquellas envejecidas artificialmente a las temperaturas de 1023, 1123 y 1223 K. Las probetas envejecidas fueron extraídas a diferentes tiempos y enfriadas al aire. Posteriormente, todas ellas fueron pulidas mecánicamente con diferentes papeles abrasivos y, a continuación, un pulido con diamante fino. En particular, a las muestras envejecidas, se les efectuó el pulido mecánico para eliminar los óxidos que se formaron durante el tratamiento térmico. Bajo estas condiciones, se realizó la determinación de microdureza Vickers con un microdurómetro marca Mitutoyo HVK, modelo H11, con carga de 200 g.

La microestructura fue revelada mediante un ataque químico utilizando como reactivo una solución de 45% HNO<sub>3</sub>, 40% HCl y 15% de Glicerina y ulteriormente, observadas mediante Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido. Se utilizó un Microscopio Óptico montado en un banco metalográfico marca Reichert Mef-2 y un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), marca Jeol modelo (JSM-35CF) con microsonda EDAX incorporada.

Todas las observaciones y las determinaciones de microdureza, fueron realizadas sobre la superficie transversal del tubo; esto es, en la dirección longitudinal del mismo.

Para realizar los ensayos de creep se utilizó una máquina de torsión que tiene un horno eléctrico anexo. El control de la temperatura se efectuó por medio de una termocupla de cromel – alumel cuyo extremo caliente se ubicó en contacto con la superficie de la zona calibrada de la probeta. Las probetas ensayadas tienen una longitud calibrada de 7 mm y un radio de 3,5 mm (Figura 1).

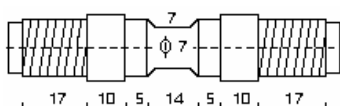


Figura 1 Esquema de la probeta empleada para el ensayo de creep por torsión

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Análisis de la microestructura

Se puede apreciar que en la condición as-cast la microestructura es dendrítica constituida por una red de carburos eutécticos primarios sobre una matriz austenítica (Figura 2).

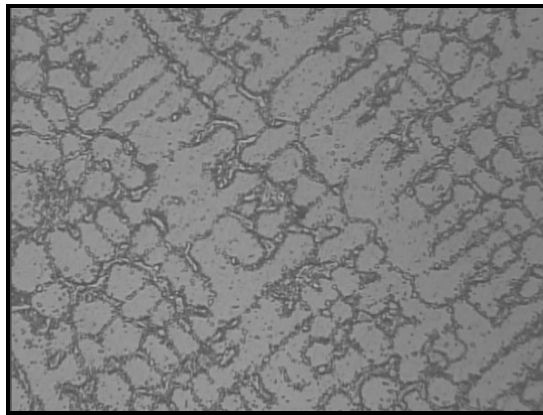


Figura 2 Microestructura del acero tipo HP, en la condición as-cast (aumento 160x)

Los carburos primarios típicos de la condición as-cast son de dos tipos: carburos ricos en Cr y ricos en Nb (Figura 3, a y b), evidenciados por los espectros EDS de los mismos (Figura 4).

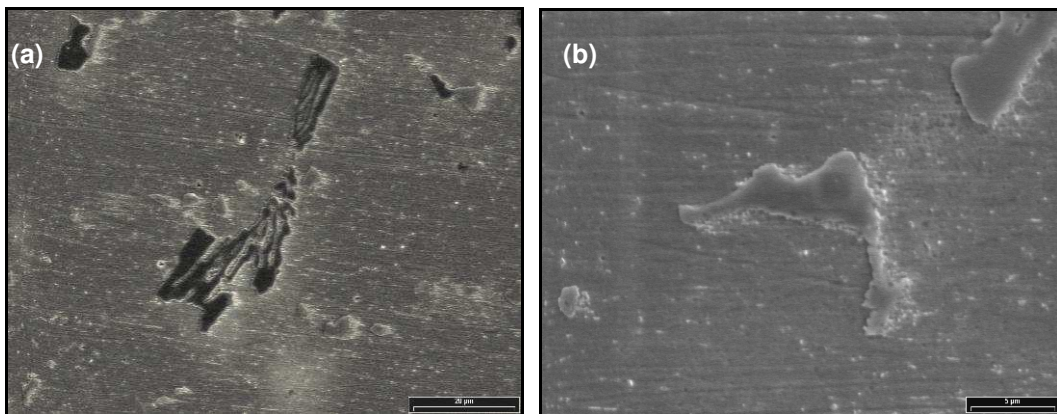


Figura 3 Carburos primarios en la condición as-cast; a) rico en Cr (barra de referencia 20µm) y b) rico en Nb (barra de referencia 5µm)

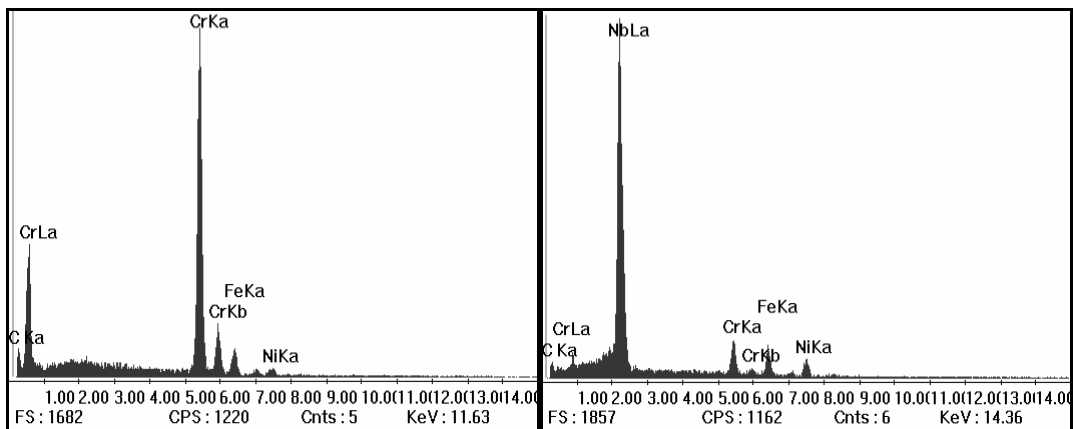


Figura 4 Espectros EDS característicos de los carburos primarios en el acero HP (as-cast).

Se presentan los valores de microdureza Vickers en función del tiempo de envejecimiento, obtenidos para las tres temperaturas señaladas (Figura 5).

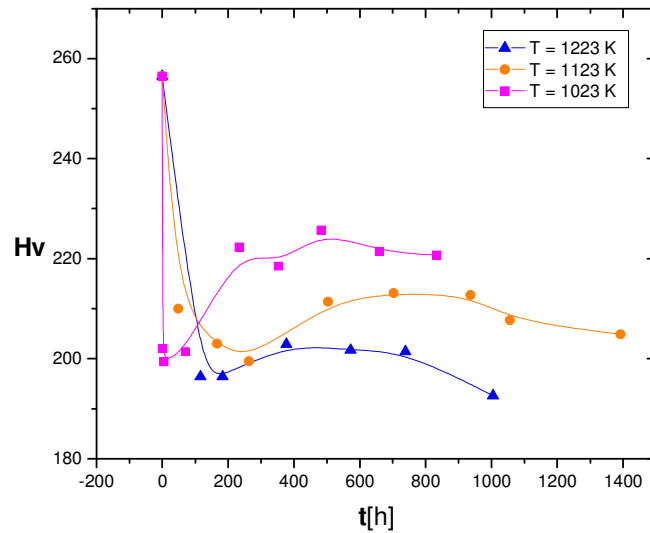


Figura 5 Microdureza Vickers en función del tiempo de envejecimiento, para tres temperaturas.

En todos los casos y antes de proceder a la determinación de microdureza, se realizaron observaciones mediante microscopía óptica; sin embargo, no se pudieron determinar, fehacientemente, cambios relevantes en la microestructura, lo cual revela la estabilidad de la misma dentro de las condiciones a las que fueron sometidas las muestras.

Paralelamente, algunas muestras envejecidas a la temperatura de 1223 K, fueron preparadas para su observación mediante SEM y sus fases componentes, analizadas a través de EDAX (Figura 5: a, b, c y d).

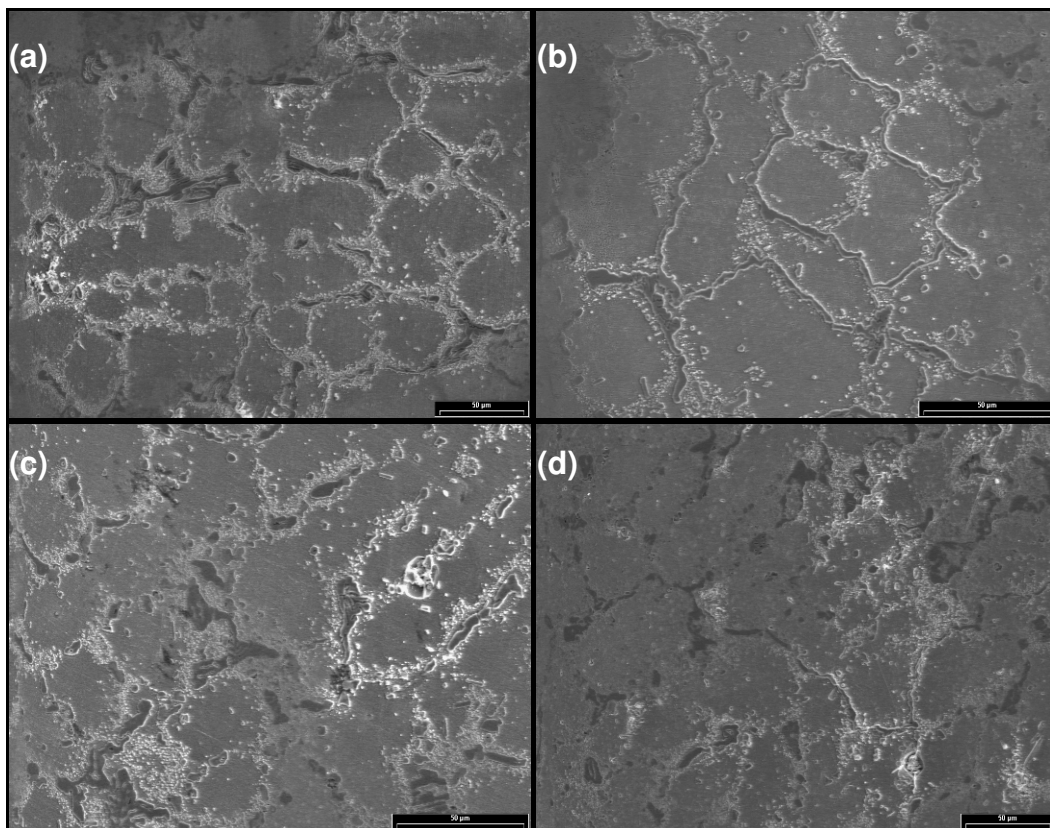


Figura 6 Imágenes SEM, obtenidas para muestras envejecidas a  $T = 1223$  K y tiempos; (a) 116 h, (b) 377 h, (c) 937 h y (d) 1005 h (barra de referencia =  $50 \mu\text{m}$ )

La caracterización metalográfica realizada mediante la aplicación de microscopía óptica, SEM y EDAX y la determinación de la microdureza Vickers, ha permitido identificar parcialmente los cambios microestructurales producidos en el acero tipo HP modificado con Nb, dentro del rango de temperaturas de envejecimiento y tiempos de tratamiento seleccionados.

En la condición as-cast, los carburos primarios ricos en cromo presentaron un espectro de composición, con características similares a aquellas encontradas por Almeida et al [8], quienes además de haber obtenido dichos espectros, determinaron el parámetro de red de estos compuestos. Estos autores confirmaron una composición estequiométrica  $M_{23}C_6$  (con  $M=Cr$ ).

Igualmente, fueron identificados los carburos ricos en niobio precipitados a lo largo de los límites de granos o en las zonas interdendríticas en la condición as-cast. Es sabido que el Nb es agregado con la intención de brindar una mayor estabilidad a los carburos ricos en Cr, de modo que la red eutéctica sea lo más estable posible para el rango de temperaturas y tiempos de servicio de estos materiales. Varios investigadores indican que su composición estequiométrica sería MC (Figura 2 y 4). También reportan que, durante el servicio, estos carburos primarios evolucionan a la fase G ( $Ni_{16}Nb_6Si_7$ ), depreciando las características del material [8-11]. Esta afirmación no ha podido ser comprobada.

Con referencia a la determinación de microdureza, obtenida en muestras envejecidas a diferentes temperaturas (Figura 5), podemos destacar que la misma decrece en forma pronunciada inicialmente y a continuación, crece lenta y monótonamente hasta un valor muy inferior a la dureza inicial para luego disminuir nuevamente. Esto ocurre para las tres temperaturas de envejecimiento. Este comportamiento, puede ser comprendido con mayor claridad si tomamos como referencia el diagrama TTT de la Figura 7 de un acero DIN 1.4857, de composición química similar al analizado en el presente estudio.

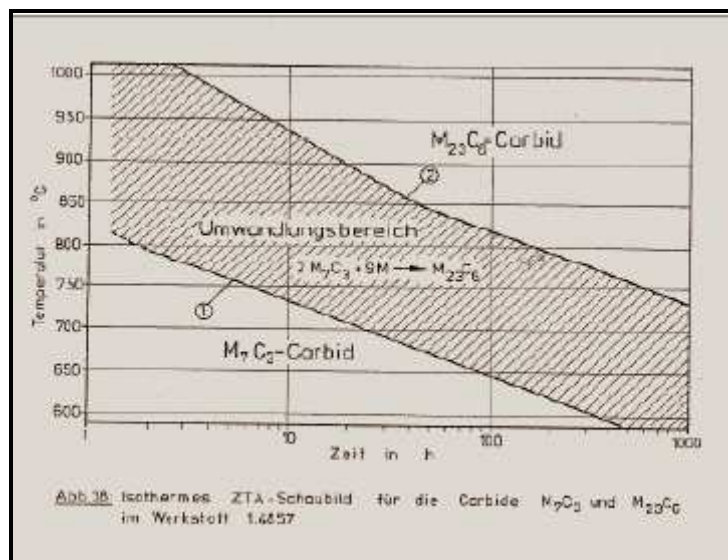


Figura 7 Diagrama TTT del acero DIN 1.4857 (G-X40 NiCrSi 35 25) de composición química similar al analizado en el presente estudio

A partir de la figura anterior podemos observar que, dependiendo del rango de temperaturas, los carburos ricos en cromo que constituyen inicialmente la red eutéctica pueden ser del tipo  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  o estar presentes ambos. Para una temperatura de 1023 K ( $750^\circ\text{C}$ ) por ejemplo, vemos que dentro de las primeras 7 horas de envejecimiento, tendremos carburos del primer tipo; mientras que, por encima de los 1073 K ( $800^\circ\text{C}$ ) comienza a ser estable el segundo tipo de carburo; es decir, el  $M_{23}C_6$ . Básicamente, vemos que

dentro del rango de temperaturas de envejecimiento seleccionadas para el presente estudio, uno esperaría la presencia de un tipo de carburo u otro, dependiendo de la temperatura y su fracción en volumen, dada por el tiempo de envejecimiento, respectivo. Desde este punto de vista, es razonable pensar que el comportamiento observado en las curvas de microdureza esté íntimamente relacionado con la estabilidad y transformación de las fases presentes, a esas temperaturas y tiempo de envejecimiento.

### 3.2. Cálculo de la energía de activación

Los datos procedentes de los ensayos de creep por torsión se trasladaron a una gráfica deformación específica  $\epsilon$  en función del tiempo (Figura 8).

De acuerdo a la ley de potencia (Ecuación 5), se puede calcular la energía de activación, a partir de ensayos de creep realizados a una misma tensión y graficando la velocidad de deformación en función de la inversa de la temperatura (Figura 9). Los resultados son ajustados en forma muy precisa por medio de una línea recta, de cuya pendiente podemos obtener la energía de activación. Observamos dos valores para la energía de activación. Para las temperaturas de ensayo por debajo de los 1193 K, se obtiene un valor de la energía de activación de 299.67 KJ/mol. Mientras que, para valores superiores a esta temperatura de quiebre, la energía de activación se ve incrementada a un valor de 518.60 KJ/mol.

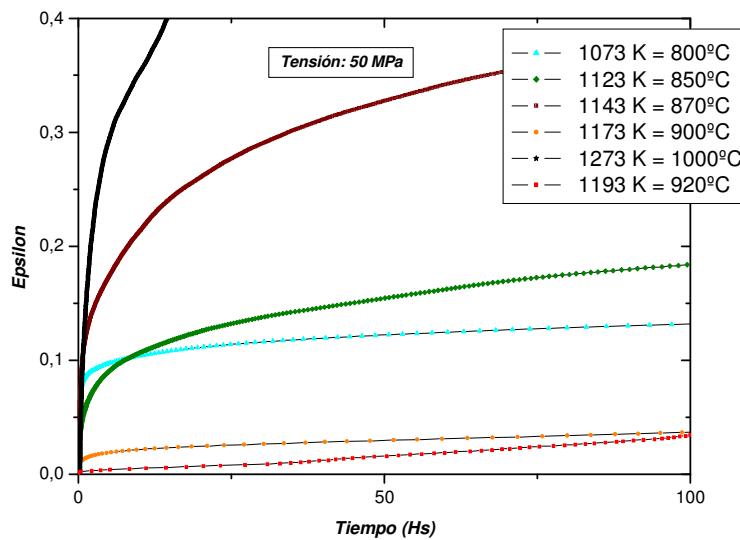


Figura 8 Gráfico de la deformación específica  $\epsilon$  versus tiempo para una tensión efectiva de 50MPa a las distintas temperaturas de ensayo

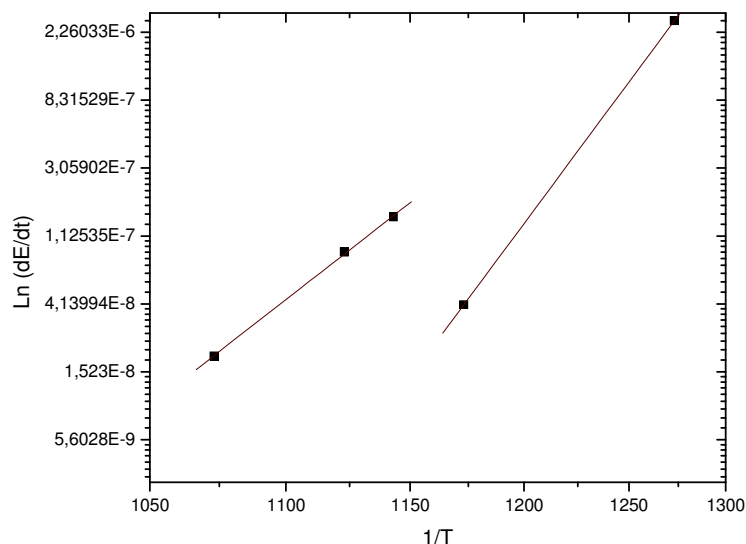


Figura 9 Gráfico de la velocidad de deformación por creep en función de la inversa de la temperatura para una tensión aplicada de 50 MPa

#### 4. CONCLUSIONES

La caracterización microestructural del acero HP modificado con Nb, bajo las condiciones de envejecimiento dadas precedentemente, ha permitido arribar a las siguientes conclusiones.

La microestructura del material en la condición as-cast, presenta una red de carburos eutécticos formada por dos tipos de carburos; unos ricos en Cr (del tipo  $M_{23}C_6$ ) y en menor fracción, carburos ricos en Nb.

Para las temperaturas de envejecimiento seleccionadas, vemos que la evolución en la microdureza podría estar señalando una transformación de fase, de carburos  $M_7C_3$  a  $M_{23}C_6$ .

Un análisis EDS en las muestras envejecidas a  $T= 1223$  K y tiempos de alrededor de 1000 h, no comprueba la presencia de la fase G, fase que tendería formarse a partir de los carburos ricos en Nb del tipo MC.

Del análisis de los valores recogidos de la energía de activación inferimos, por el momento, una relación directa con el daño microestructural acaecido en el material y del mecanismo de creep particular actuante.

#### REFERENCIAS

- [1] ASM Metals Handbook. Properties and selection: irons, steels and high-performance alloys, 10th. Ed. USA: ASM Internacional, 1990.
- [2] I.L. May, T.L.D. Silveira, C.H. Vianna, "Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes", Int. J. of Press. Vessels and Piping, Vol. 66, p. 233-241, 1996.
- [3] A.K. Ray, K.S. Samarendra, N.T. Yogendra, J. Swaminathan, G. Das, S. Chaudhuri, R. Singh, "Analysis of failed reformer tubes"; Eng. Failure Anal., Vol. 10, p. 351-362, 2003.
- [4] M.H. Shariat, A.H. Faraji, A. Ashraf-Riahy, M.M. Alipour, "In advanced creep failure of HP modified reformer tubes in an ammonia plant"; J. of Corrosion Science & Engineering, Vol. 6, H012, 2003.
- [5] G.D. De Almeida Soares, L.H. De Almeida, T.L. Da Silveira, I Le May, "Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels"; Mat. Charact., Vol. 29, p. 387-396, 1992.
- [6] D.B. Roach, J.A. Van Echo, "Stainless steel castings - STP 756, ASTM Int., Behal, A.S. Melilli, 1982.
- [7] Bailey J., Sheikh-Ahmad J. , "Fundamental Aspects of Torsional Loading", ASM Metal Handbook, Vol. 8, Mechanical Testing, Metals Park, Ohio, 1998.
- [8] Evans R. W. and Wilshire B., Introduction to Creep. The Institute of Metals, London, 1993.
- [9] G.D. Barbabela, L.H. de Almeida, T.L. da Silveira, I. Le May, "Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel"; Mat. Charact., Vol. 26, p. 193-197, 1991.
- [10] J. Rodríguez, S. Haro, A. Velasco, R. Colás, " A metallographic study of aging in a cast heat-resisting alloy"; Mat. Charact, Vol. 45, p. 25- 32, 2000.
- [11] E.A. Kenik, P.J. Maziasz, R.W. Swindeman, J. Cervenka, D. May, "Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing"; Scripta Materialia 49, p. 117-122, 2003.
- [12] M. Vach, T. Kuníková, M. Dománková, P. Sevc, L. Caplovic, P.Gogola, J. Janovec, "Evolution of secondary phases in austenitic stainless steels during long-term exposures at 600, 650 and 800 °C"; Mat. Charact., Vol. 59, p. 1792-1798, 2008.