

Transformación de carburos ricos en niobio durante el envejecimiento de dos aleaciones resistentes al calor

Rosa Ortega Reyes,¹ Sergio Haro Rodríguez,²
Ileri Aide Sustaita Torres,² Francisco Aurelio Pérez González,¹
Rafael Colás¹

¹FIME-UANL

²Unidad Académica de Ingeniería, Universidad Autónoma de Zacatecas,
Zacatecas, México.
rosagetro@hotmail.com

RESUMEN

Se estudió la evolución microestructural en dos aleaciones resistentes al calor envejecidas a 750°C por periodos de hasta 1000 h mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. La transformación de NbC a Nb₃Ni₂Si se describe por medio de la técnica de electrones retrodispersados, así como análisis de la espectrometría de rayos X en el microscopio electrónico de barrido. La microestructura de las aleaciones en su condición de vaciado consiste en una matriz de austenita con una red de carburos primarios de los tipos NbC y M₇C₃. El envejecimiento promueve la precipitación de carburos secundarios M₂₃C₆ y la transformación de NbC a Nb₃Ni₂Si. Los resultados muestran que esta última transformación se inicia en los límites del carburo hacia su centro, enriqueciéndolo con silicio y níquel, a la vez que el carbono migra a la matriz promoviendo la precipitación de carburos ricos en cromo.

PALABRAS CLAVE

Aleaciones resistentes al calor, envejecimiento, evolución microestructural.

ABSTRACT

The microstructural evolution of two heat resistant alloys aged at 750°C for periods of up to 1000 h was studied by optical and electron scanning microscopy. The transformation of NbC to Nb₃Ni₂Si is described by means of backscattering electron mode, as well as X-ray spectra analyses in selected areas of the alloys in the scanning electron microscope. The microstructure of the alloys in their as-cast condition is made of an austenitic matrix and a network of NbC and M₇C₃ carbides. Aging promotes precipitation of secondary M₂₃C₆ carbides and the transformation of NbC to Nb₃Ni₂Si. The results show that this last transformation starts from the boundaries of the carbides to their centre, by enrichment of silicon and nickel, whereas carbon migrates into the matrix promoting precipitation of Cr-rich carbides.

KEYWORDS

Heat resistant alloys, aging, microstructural evolution.

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones resistentes al calor contienen diferentes niveles de hierro, níquel y cromo y son usadas en su condición de vaciado en condiciones de operación por encima de los 650°C en ambientes susceptibles a la corrosión y oxidación. Algunas de estas aleaciones contienen elementos como niobio, titanio, vanadio y circonio para mejorar su resistencia a la fluencia debido a la formación de partículas estables bajo las temperaturas de operación. Su resistencia a diferentes mecanismos de degradación puede ser mejorada mediante la adición de elementos como aluminio, silicio o manganeso. Estas aleaciones pueden ser usadas como barras, tubos, bridas, cabezales, así como bobinas en hornos, líneas de transferencia, etc., para su uso en la industria petroquímica, química y de tratamiento térmico.

La microestructura en la condición de vaciado de las aleaciones con alto contenido de cromo y níquel está compuesta por una matriz de austenita con carburos eutécticos primarios. El servicio a altas temperaturas de estas aleaciones promueve la incidencia de varios fenómenos metalúrgicos que afectan las propiedades mecánicas del material.¹⁻⁴ El niobio y el titanio se agregan para dar estabilidad a la estructura mientras se encuentran sometidos a severas condiciones de servicio. El niobio promueve la formación de carburos del tipo MC, los cuales no son tan gruesos como los carburos ricos en cromo del tipo M_7C_3 , las partículas secundarias $M_{23}C_6$ se forman conforme la aleación envejece.⁵⁻¹¹

La presente investigación se enfoca en los cambios microestructurales de dos aleaciones que se envejecieron a 750°C por periodos de tiempo de hasta 1000 h bajo condiciones de laboratorio, principalmente en lo que se refiere a la formación del siliciuro Nb_3Ni_2Si , conocido como fase G.^{6, 12-17} Estas aleaciones fueron obtenidas de vaciados con distinta composición química para comparar su comportamiento durante el envejecimiento. La temperatura de envejecimiento fue seleccionada en base a trabajos previos.^{8-11, 18}

El siliciuro con estequiometría Nb_3Ni_2Si también conocido como fase G^{6, 12-17} ha sido reportado con anterioridad por diferentes autores. Por ejemplo Shi¹⁹ en el 2008 mencionaba que la fase G aparecía después de 12 años de servicio. Estudios más recientes, como los realizados por Liu y coautores²⁰ en el 2011 y Guo y coautores²¹ en el 2017 muestran resultados donde se puede apreciar la presencia de la fase G después de 840 y 200 h respectivamente.

En cuanto a sus afectaciones en las propiedades mecánicas, las conclusiones también han ido cambiando, ya que algunos autores^{20, 21} mencionan que aparecen fracturas en la fase G y esto pudiera afectar principalmente a la resistencia a la termofluencia. Sin embargo, Sustaita-Torres y coautores²² en el 2016 hacen un comparativo de varios autores con aleaciones resistentes al calor, analizando sus propiedades mecánicas antes y después de envejecimiento y se puede observar cómo de éstas permanecen prácticamente constantes.

Con referencia a la adición de elementos para mejorar las propiedades de estas aleaciones, De Almeida y coautores¹⁵ en el 2002 analizaron dos aleaciones resistentes al calor, prácticamente con la misma composición química, con la diferencia de que una de ellas contenía titanio y la otra no, llegando a la conclusión que en la aleación que contenía titanio se inhibía la transformación de la fase G en los carburos primarios (NbTi)C durante el envejecimiento. En la tabla I²² se

muestra la coincidencia de algunos autores sobre las principales características de la fase G,^{6, 12-17} como son su estequiometría, parámetro de red y estructura.

Tabla I. Información relacionada a la Fase G.

Fase	Estequiometría	Parámetro de red (nm)	Estructura	Aleación	Autor
-	Nb ₃ Ni ₂ Si	1.12	FCC	35Cr-45Ni-0.15C	Sustaita <i>et al.</i> ²²
-	Nb ₃ Ni ₂ Si	1.13	FCC	35Cr-45Ni-0.49C	Sustaita <i>et al.</i> ²²
G	Nb ₃ Ni ₂ Si	1.065	Cúbica	25Cr-20Ni-0.4C-1.5Nb 25Cr-20Ni-0.4C	Barbabela <i>et al.</i> ⁶
G	Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	1.12	FCC	20Cr-25Ni-0.03C-0.68Nb- 0.6Si	Powell <i>et al.</i> ¹²
G	Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	1.11-1.12	FCC	25Cr-35Ni-0.4C-1Nb-2S	Molina ¹³
G	Ni ₁₆ Nb ₆ Si ₇	1.12	FCC	25Cr-35Ni-0.43C-1.34Nb 25Cr-35Ni-0.41C-0.78Nb- 0-04Ti	de Almeida <i>et al.</i> ^{15,17}
G	(Nb,Ti) ₆ Ni ₁₆ Si ₇	1.12	-	18Cr-30Ni-0.03C-1.75Nb- 0.83Ti 18Cr-30Ni-0.03C-1Ti 18Cr-30Ni-0.03C-1.75Nb- 0.05Ti	Piekarski ¹⁶

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Muestras de dos aleaciones resistentes al calor con la composición química que se muestra en la tabla II fueron segmentadas para su análisis. Las muestras de la aleación A fueron obtenidas de un tubo centrifugado de 1500 mm de longitud con diámetro interno y externo de 108 y 130 mm, respectivamente; las muestras de la aleación B fueron cortadas de una pieza sólida vaciada de 50x50x950 mm.

Tabla II. Composición química de las aleaciones (%peso).

Aleación	C	Si	Nb	Ni	Cr	Ti
A	0.15	1.53	1.31	48	34	0.08
B	0.35	1.8	1.39	37.8	18.7	0.01

Las muestras fueron tratadas a 750°C por periodos superiores a 1000 h en un horno de resistencia eléctrica en un medio al aire. Una vez terminado el tratamiento, las muestras fueron preparadas para su revisión metalográfica siguiendo los procedimientos estándares de pulido.

La microestructura de los especímenes en su condición de vaciado, así como las envejecidas a 500 y 1000h fueron examinadas en el microscopio óptico (LOM). El microscopio electrónico de barrido (SEM) fue usado para evaluar la microestructura usando el detector de electrones retrodispersados (BE). Se llevaron a cabo análisis de área cuantitativos en las imágenes obtenidas con el detector BE para la identificación de varios precipitados. Análisis de rayos X (EDX) de áreas seleccionadas fueron obtenidos.

RESULTADOS

Las imágenes obtenidas mediante el microscopio óptico de las muestras en su condición de vaciado indican que la microestructura de las aleaciones está compuesta de una matriz dendrítica de austenita y una red de carburos primarios eutécticos presentes en las regiones interdendríticas (figura 1). Para la identificación de los carburos se usó el microscopio electrónico de barrido.

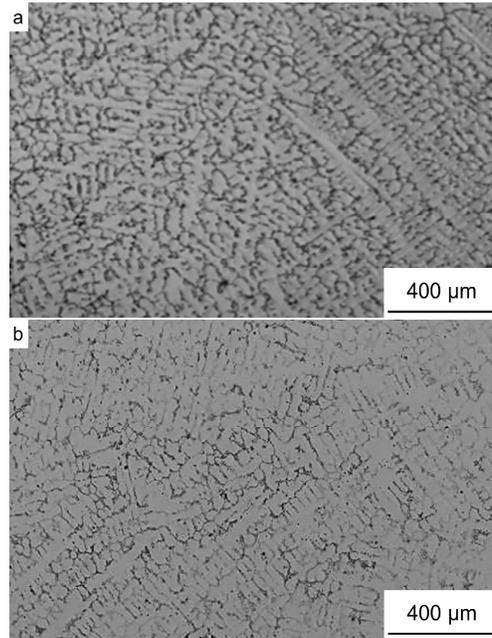


Fig. 1. Micrografías con microscopio óptico en su condición de vaciado (a) Aleación A y (b) aleación B.

La figura 2 muestra imágenes tomadas de ambas aleaciones usando el detector BE.

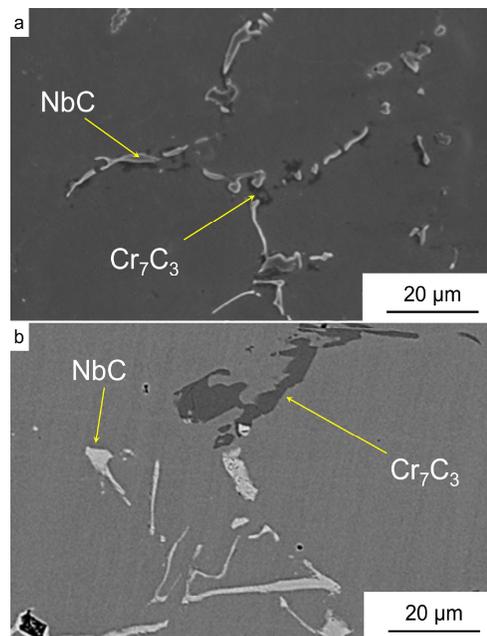


Fig. 2. Micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido en su condición de vaciado (a) aleación A y (b) aleación B.

En estas imágenes la diferencia en tonalidad en los dos tipos de carburos se puede apreciar, los elementos más pesados se muestran con tonos más claros. Análisis de EDX puntuales se llevaron a cabo en los carburos más claros, ya que son el objetivo de este estudio, mostrando que son ricos en niobio, del tipo NbC (figura 3).

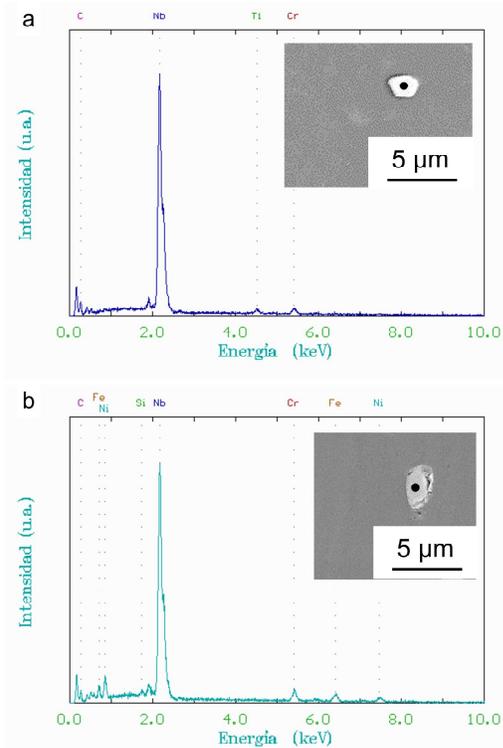


Fig. 3. Análisis EDX puntuales en su condición de vaciado para (a) aleación A y (b) aleación B.

Adicional a esto, se llevaron a cabo análisis de EDX lineales en partículas redondas para analizar la distribución de elementos (figura 4).

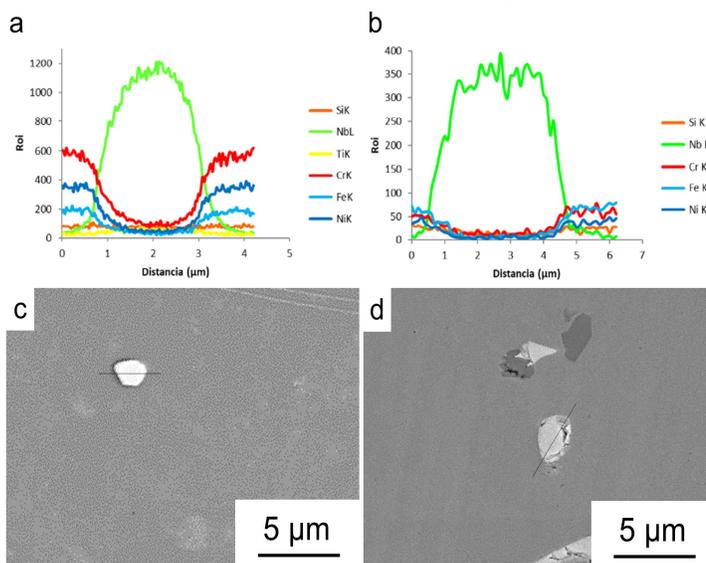


Fig. 4 Gráficos EDX lineales de (a) aleación A y (b) aleación b del carburo globular mostrado en la imagen (c) aleación A y (d) aleación B en su condición de vaciado.

El tratamiento térmico de envejecimiento promueve cambios en la morfología y en la composición química de la aleación. La figura 5 muestra las imágenes de SEM, con detector BE, de las muestras de ambas aleaciones después del envejecimiento a 500 y 1000h a 750°C. Lo más representativo de las muestras envejecidas es el crecimiento del siliciuro Nb_3Ni_2Si hacia la frontera de los carburos de niobio, los cuales se pueden observar con una tonalidad gris más clara que los carburos de niobio, pero menos oscura que los carburos de cromo.

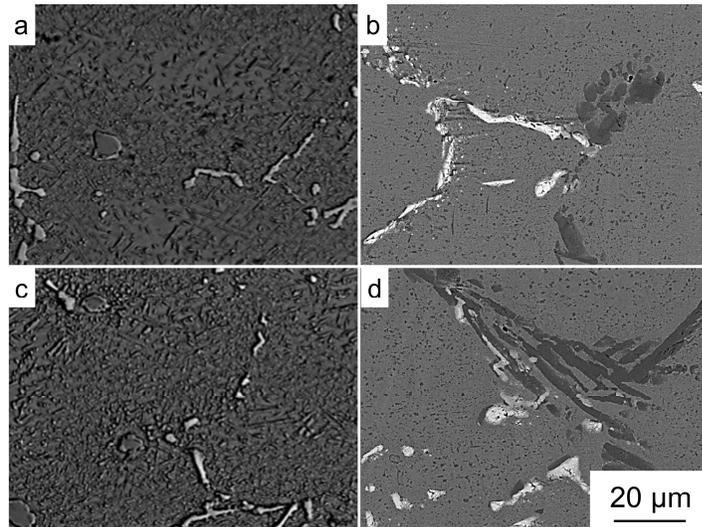


Fig. 5. Micrografías en microscopio electrónico de barrido de (a) (c) aleación A y (b) (d) aleación B envejecidas a 750°C después de [(a) (b) 500 y (c) (d) 1000h].

Se debe mencionar la presencia de partículas de una tonalidad gris oscura aledañas a las partículas más claras en la figura 6b. Análisis de EDX puntuales se llevaron a cabo en los carburos claros (figura 6), mostrando la presencia de níquel y silicio dentro del carburo de niobio. Para su comparativo con la condición de vaciado

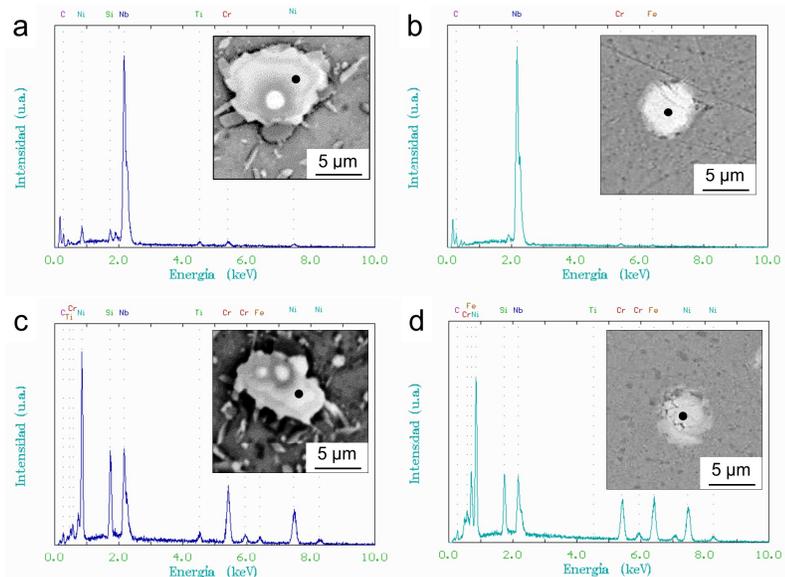


Fig. 6. Análisis EDX puntuales en carburos claros para (a) (c) aleación A y (b) (d) aleación B envejecidas a 750°C después de (a) (b) 500 y (c) (d) 1000h.

se llevaron a cabo análisis lineales de EDX en la cual se puede observar más claramente esta difusión mediante el comparativo de la condición de vaciado (figura 4), 500 (figura 7) y a 1000h (figura 8).

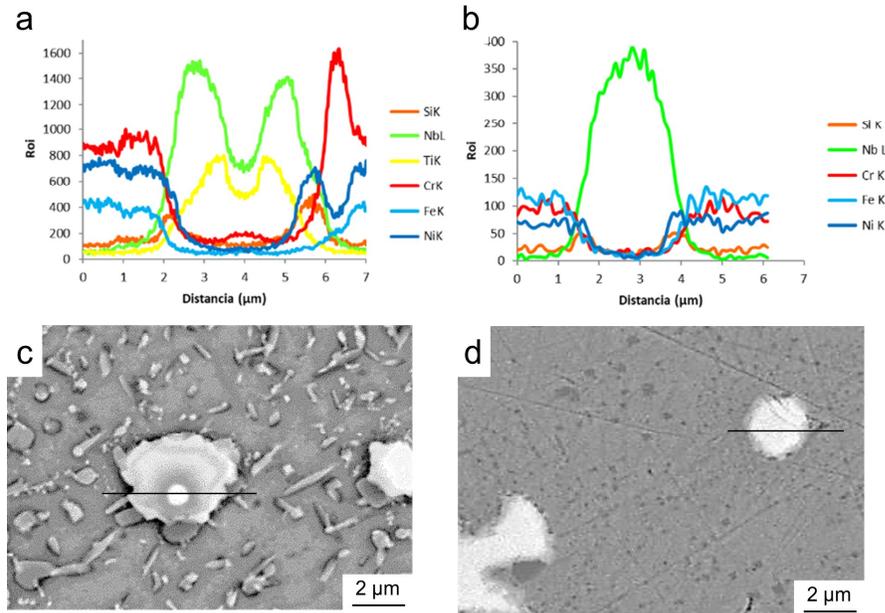


Fig. 7. Gráficos EDX lineales de [(a) aleación A y (b) aleación B] del carburo globular mostrado en la imagen (c) aleación A y (d) aleación B envejecida a 750 °C después de 500h.

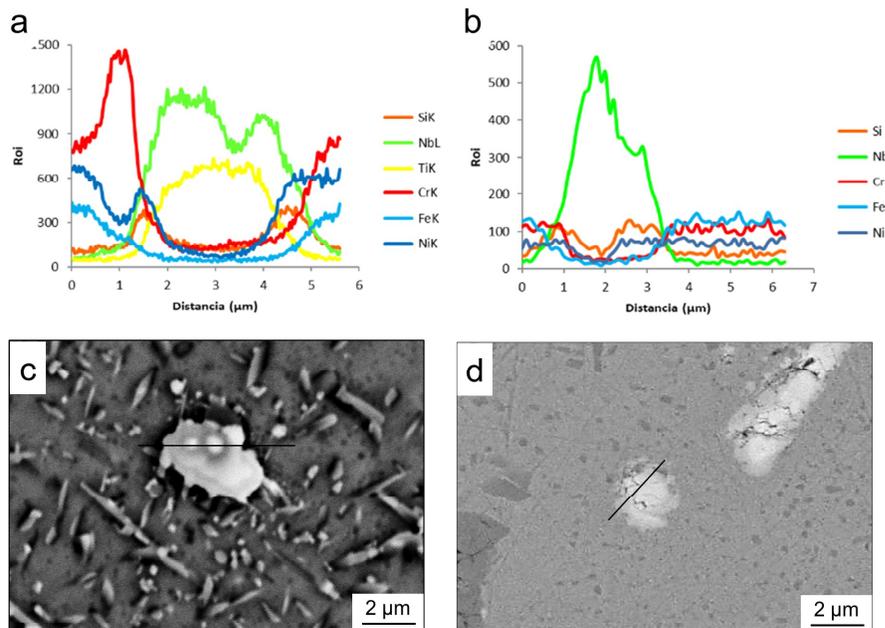


Fig. 8. Gráficos EDX lineales de [(a) aleación A y (b) aleación B] del carburo globular mostrado en la imagen (c) aleación A y (d) aleación B envejecida a 750 °C después de 1000h.

DISCUSIÓN

En las micrografías de las figuras 2 y 5 se puede observar principalmente el incremento en la precipitación de carburos secundarios del tipo $M_{23}C_6$ en la matriz de ambas aleaciones, los cuales se incrementan conforme se aumenta el tiempo de envejecimiento, así como los cambios en las tonalidades de los límites de los carburos de niobio, por un gris claro a uno más oscuro. En la figura 5b se aprecia la presencia de partículas gris oscuro junto a las partículas más claras, lo que es un indicio de la formación de carburos ricos en cromo, producto de la difusión de carbono hacia la matriz.

De los análisis puntuales de las figuras 3 y 6 se aprecia la permanencia de niobio al centro del carburo de tonalidad clara en ambas aleaciones. El niobio se mantiene al centro de la partícula permanece conforme aumenta el tratamiento térmico de envejecimiento, en tanto que se aprecia una tonalidad más oscura hacia sus orillas, resaltando la presencia de níquel y silicio, lo que confirma la transformación siliciuro Nb_3Ni_2Si . Otro dato importante a observar es la presencia de titanio en el centro del carburo de niobio para la aleación A, y el cual permanece aún con el incremento del tiempo de envejecimiento, incluso pudiera decirse que rodea al niobio en las imágenes que aparecen en la figura 6a y b.

El crecimiento del siliciuro conforme aumenta el tiempo de envejecimiento se puede confirmar de mejor manera con los análisis lineales EDX, por lo que, con referencia en las gráficas de las figuras 4, 7 y 8, se hizo el comparativo de ambas aleaciones en la figura 9, eliminando elementos como cromo y niobio, con el objetivo de revisar el comportamiento del siliciuro Nb_3Ni_2Si , así como del titanio,

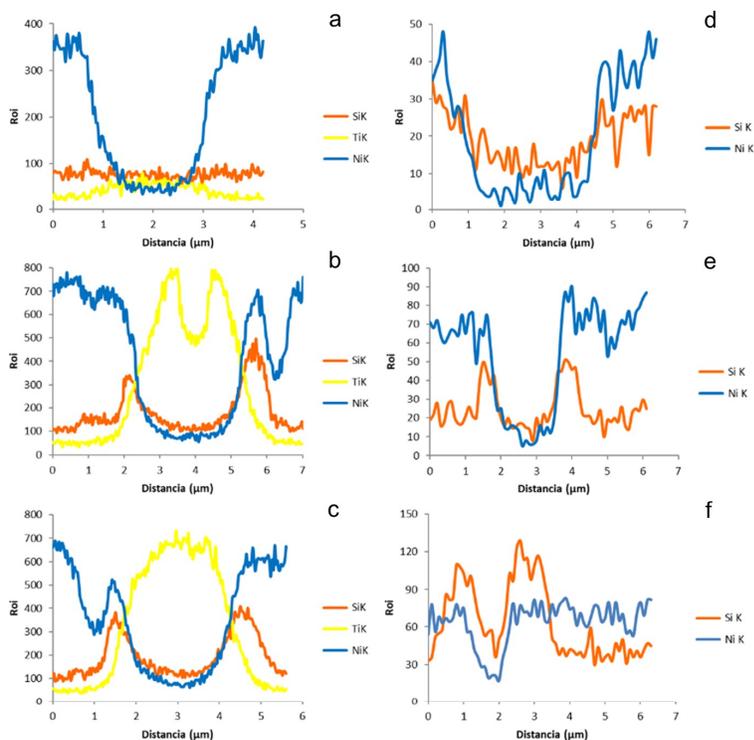


Fig. 9. Comparativo de siliciuro Nb_3Ni_2Si en lineales EDX de (a) (d) condición de vaciado, (b) (e) después de 500h y (c) (f) después de 1000h, de la aleación A (a) (b) (c) y de la aleación B (d) (e) (f).

el cual está presente en la aleación A. Como se puede observar en la condición de vaciado en los límites del carburo NbC, para ambas aleaciones, solo se detecta la presencia del níquel; en cuanto al silicio, es similar su contenido tanto dentro como fuera del carburo. Conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento, se puede observar cómo se incrementa el contenido del silicio en los límites del carburo y el niobio se limita al centro de la partícula.

En cuanto al titanio presente en la aleación A, su comportamiento es muy similar al del silicio, ya que conforme incrementa el envejecimiento éste difunde hacia el centro del carburo NbC. La diferencia con la aleación B, que no contiene titanio, radica en que después de las 1000h de envejecimiento, se puede observar en el centro del carburo contenido de silicio mientras que en la aleación A, éste se ve inhibido por la presencia del titanio confirmando lo postulado por Almeida.¹⁵

Debido al incremento del silicio en los límites del carburo NbC se puede inferir que existe una difusión de la matriz hacia el centro del carburo, conforme se incrementa el tratamiento envejecimiento, mientras que el carbono se difunde del centro del carburo hacia la matriz. Esto se representa en el diagrama de la figura 10. La difusión del carbono hacia la matriz provoca la precipitación de carburos ricos en cromo, tal y como se aprecia en la figura 5b.

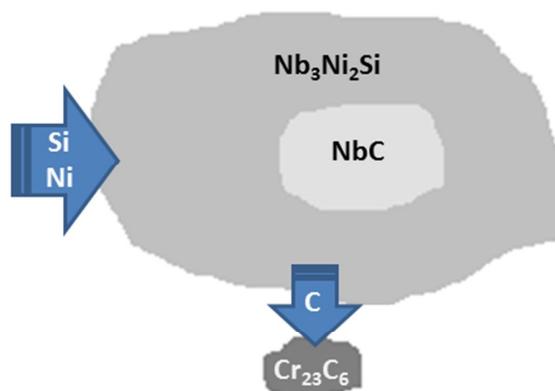


Fig. 10. Diagrama que muestra la difusión del carburo NbC hacia el siliciuro Nb₃Ni₂Si.

CONCLUSIONES

La microestructura de la aleación en su condición de metal base está compuesta de una matriz dendrítica de austenita y una red de carburos primarios presentes en las áreas interdendríticas. Las imágenes del microscopio electrónico de barrido en el modo de electrones retrodispersados revelan que los carburos son de dos tipos. Los microanálisis de EDX muestran que los carburos ricos en niobio, del tipo NbC, aparecen con una tonalidad más clara, mientras que los carburos ricos en cromo, del tipo Cr₇C₃, aparecen más oscuros.

Una vez concluido el tratamiento térmico de envejecimiento a 750°C por 1000 h, se presentaron cambios en la morfología y composición química de los carburos ricos en niobio:

- La transformación al siliciuro Nb₃Ni₂Si tiene lugar mediante un proceso de difusión desde el inicio del tratamiento térmico y esta transformación no concluye aun después de las 1000 h de tratamiento.

- En ambas aleaciones, el niobio permanece en el centro del carburo conforme aumenta el tiempo de envejecimiento y tiende a reducirse en las fronteras del carburo.
- El silicio y el níquel difunden del centro de la matriz hacia los bordes del carburo rico en niobio.
- El carbono difunde del carburo NbC hacia la matriz para la formación de los carburos secundarios del tipo $M_{23}C_6$.
- En la aleación A con contenido de 0.08 de titanio, este tiende a permanecer en el centro del carburo, de manera similar al niobio.

Aun cuando existen diferencias en las composiciones químicas de ambas aleaciones, existe un comportamiento de transformación muy similar debido a la presencia de niobio, silicio y níquel en ambas aleaciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL).

REFERENCIAS

1. D.V. Roach, J.A. Vanecho, Comparison of the properties of the HK-40 and HP-45 cast heat-resistant alloys, *Stainless Steel Castings*, ASTM STP 756, West Conshohocken, PA, ASTM International, 1982, 275-312.
2. H. Wen-Tai, R.W.K. Honeycombe, Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels. Part 1. HK 40 as cast and after creep between 750 and 1000°C, *Mater. Sci. Technol.*, 1, (1985) 385-389.
3. H. Wen-Tai, R.W.K. Honeycombe, Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels: Part 2. Effects of Nb, Ti and Zr, *Mater. Sci. Technol.*, 1, (1985) 390-397.
4. S.J. Zhu, J. Zhao, F.G. Wang, Creep crack growth of HK40 steel, *Metall. Trans. A.*, 21, (1990) 2237-2241.
5. C.W. Thomas, M. Borshevsky, A.N. Marshal, Assessment of thermal history of niobium modified HP50 reformer tubes by microstructural methods, *Mater. Sci. Technol.*, 8, (1992) 855-861.
6. G.D. Barbarela, L.H. de Almeida, T.L. Siveira, I.L. May, Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel, *Mater. Charact.*, 26 (1991) 193-197.
7. 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, *Mater. Charact.*, 29, (1992) 387-396.
8. J. Rodríguez, S. Haro, A. Velasco, R. Colás, A metallographic study of aging in a cast heat resisting alloy, *Mater. Charact.*, 45 (2000) 25-32.
9. J. Rodríguez, S. Haro, A. Velasco, R. Colás, Aging of cast Ni-base heat resisting alloy, *Int. J. Cast Met. Res.*, 17, (2004) 188-192, 2004.
10. S. Haro R., D. López L., A. Velasco T., R. Viramontes B., Microstructural factors that determine the weldability of a high Cr-high Si HK 40 alloy, *Mater.*

- Chem. Phys., 66, (2000) 90-96.
11. I.A. Sustaita-Torres, S. Haro-Rodríguez, M.P. Guerrero-Mata, M. de la Garza, E. Valdés, F. Deschaux-Beaume, R. Colás, Aging of a cast 35Cr–45Ni heat resistant alloy. *Mat. Chem. Phys.*, 133 (2012) 1018-1023.
 12. D.J. Powell, R. Pilkington, D.A. Miller, The precipitation characteristics of 20 % Cr/25 % Ni-Nb stabilized stainless steel, *Acta Metall.*, 36, (1998) 713-724.
 13. J. Molina, Evolución Microestructural del Acero Refractario HR40+Nb, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, 1992.
 14. K. Shinozaki, H. Kuroki, Y. Nakao, K. Nishimoto, M. Inui, M. Takahashi, Deterioration of weldability of long-term aged HP heat-resistant cast steel containing Nb, Mo and W, *Weld. Int.*, 13 (1) (1999) 39-48.
 15. L.H. de Almeida, A.F. Ribeiro, I. Le May, Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes, *Mater. Charact.*, 49 (2002) 219-229.
 16. B. Piekarski, Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels, *Mater. Charact.*, 47, (2001) 181-186.
 17. L.H. de Almeida, P.R. Emygdio, I. Le May, F.C. Ferraz, Microstructural characterization and geometrical analysis of welded joints of high temperature stainless steel tubes, *Understanding Microstructure: Key to Advances In Materials*, Vol. 24, M.G. Burke, E.A. Clark, E.J. Palmiere (Eds.), ASM, Materials Park, 1996, 193-198.
 18. I.A. Sustaita Torres, S. Haro Rodríguez, R. Colás, aging of cast heat resisting alloys 35Cr–45Ni–0.1C (MORE40X) and 40Cr–45Ni–0.2C (UCX), *Materials Characterization*, R. Pérez Campos, A. Contreras Cuevas, R. Esparza Muñoz (eds.), Springer Int. Pub. Switzerland, 2015, 79-87.
 19. S. Shi, J.C. Lippold, Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels - HP-Nb modified and 20-32Nb, *Mater. Charact.*, 59, (2008) 1029-1040.
 20. C.J. Liu, Y. Chen, Variations of the microstructure and mechanical properties of HP40Nb hydrogen reformer tube with time at elevated temperature, *Mater. Des.*, 32 (2011) 2507-2512.
 21. X. Guo, X. Jia, J. Gong, L. Geng, J. Tang, Y. Jiang, Y. Ni, X. Yang, Effect of long term aging on microstructural stabilization and mechanical properties of 20Cr32Ni1Nb steel, *Mater. Sci. Eng. A*, 690, (2017) 62-70.
 22. I.A. Sustaita-Torres, S. Haro-Rodríguez, R. Colás, Aging of a cast 35Cr-45Ni heat resistant alloys with different carbon content, *Mater. Perform. Charact.*, 5, (2016) 675-688.