

## CARBURIZACION INTERNA DE UNA ALEACION INDUSTRIAL HK40

### INTERNAL CARBURIZATION OF AN INDUSTRIAL ALLOY HK 40

Cesar A. Lanz<sup>a</sup> y Matías H. Sosa Lissarrague<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avda. L.N. Alem 1253, B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina, [clanz@uns.edu.ar](mailto:clanz@uns.edu.ar), <http://www.uns.edu.ar>*

<sup>b</sup>*Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avda. L.N. Alem 1253, B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina, [matias.sosa@uns.edu.ar](mailto:matias.sosa@uns.edu.ar), <http://www.uns.edu.ar>*

**Palabras clave:** Carburización, fragilización, precipitación secundaria, aleación HK40.

**Resumen.** En este trabajo se estudiará mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica la estructura de la aleación HK-40. Se emplearán los datos obtenidos de muestras de este material, las que han estado sometidas a un rango de temperaturas entre 800 y 1150°C, después de estar sometidas un periodo de tiempo importante en servicio, en el orden de las 30.000 horas. Por otro lado, complementariamente se realizará un estudio teórico utilizando el método de Superposición Atómica y de Localización Electrónica, del enlace químico y las interacciones electrónicas en la aleación-carbono. Los resultados que puedan obtenerse podrían contribuir a comprender los cambios que se verifican en la microestructura, causados por el fenómeno de carburización.

**Keywords:** Carburization, embrittlement, secondary precipitation, HK40 alloy.

**Abstract.** In this work, the structure of the HK-40 alloy will be studied using optical and electronic microscopy techniques. The data obtained from samples of this material will be used, which have been subjected to a temperature range between 800 and 1150 °C, after being subjected to an important period of time in service, in the order of 30.000 hours. On the other hand, a theoretical study will be carried out using the method of Atomic Superposition and Electronic Location, of the chemical bond and the electronic interactions in the alloy-carbon. The results that can be obtained could contribute to a better understanding of the changes that take place in the microstructure, caused by the phenomenon of carburization.

## 1 INTRODUCCIÓN

La corrosión a alta temperatura es conocida generalmente como un proceso de degradación de los materiales de uso en ingeniería, fenómeno que ocurre en general en la superficie de estos. En el caso de la corrosión interna, el carbono penetra en el interior del material por el mecanismo de difusión en estado sólido y promueve la formación interna de precipitados, por ejemplo, óxidos (oxidación interna), nitruros (nitruración interna), y carburos (carburación). Se conocen numerosas publicaciones detallando casos de fallas técnicas que son el resultado de la corrosión interna, con una fuerte degradación de las propiedades de un material. El mecanismo y cinética de los procesos de corrosión interna son determinados por la temperatura, la composición química del material, la solubilidad y difusión de las especies corrosivas, así como las condiciones mecánicas de carga, tal como se encuentra en el trabajo de [Krupp y Christ, 2005](#). Se ha estudiado mediante la dinámica molecular químico-cuántica molecular el inicio de la corrosión bajo tensión a 288°C en aleaciones ternarias Fe-Cr-Ni de estructura FCC. Este estudio demostró que en la superficie los átomos de hierro y cromo segregaron más rápidamente que los átomos de níquel ([Das et al. 2009](#)). Mediante la utilización de técnicas ab-initio se analizó la información de la cinética de la difusión en aleaciones Ni-Cr y Ni-Fe diluidas, demostrando que la difusión rápida del cromo esté relacionada probablemente con el agotamiento del cromo en los bordes de grano bajo irradiación, según [Tucker et al. 2007](#) y [Tucker et al. 2010](#).

Cuando los aceros ferríticos se llevan a temperaturas del orden de los 950°C y posteriormente se enfrían, sufren la precipitación de los carburos, esto causa una disminución tanto de la dureza como de la resistencia a la corrosión. Los carburos identificados fueron  $M_3C$ ,  $M_6C$  y  $M_{23}C_6$  donde M representa una mezcla de átomos metálicos, lo cual fue estudiado por [Toft y Marsden, 1961](#).

[Yin, 2004](#), estudió las aleaciones base hierro en una mezcla de gases  $CH_4/H_2$  fueron estudiadas. A una temperatura de 800°C la aleación sufrió en la superficie exterior una carburación y oxidación. En la capa externa, la cual es rica en cromo se formaron carburos y óxidos. Este autor determinó que la resistencia a la carburización dependía de la protección que le ofrece una capa externa que sea continua. A una temperatura de 1100°C, se verificó una carburización extensa y las capas externas se transformaron en discontinuas, las mismas estaban formadas por carburos de Cr/Fe o fases de CrFe metálico.

Los cálculos de equilibrio termodinámico realizados por [Nishiyama et al. 2001](#) con el objetivo de comprender el proceso de carburización en hornos de pirólisis de etileno de industrias petroquímicas, determinaron que el equilibrio está en el rango de 10 a 101 atm para las condiciones de operación. En este ambiente, el óxido de cromo se presenta estable por encima de 1030°C. Sin embargo, por encima de los 1030°C el cromo precipita en carburos del tipo  $Cr_7C_3$  y el  $Cr_2C_3$ . Más del 25% en masa de Cr fue necesario para proporcionar a las aleaciones austeníticas protección contra la carburización en los ambientes a una temperatura de 1000°C. Entre las temperaturas de 1100°C a 1150°C, la capa de Cr no es capaz de proporcionar protección. Las aleaciones 25Cr-38Ni-1,8Si-1,5Mo-Fe, tuvieron excelente resistencia a la carburización, similar a las aleaciones 23Cr-43Ni-1,7Si-Fe en ensayos de laboratorio.

[Kaya et al. 2002](#), investigaron la propagación de las fisuras y los fenómenos de oxidación a altas temperaturas de servicio (por encima de 25.000 h) en tubos hechos de la aleación HK40. El servicio al que está sujeto el material condiciona para la formación oxidación y carburización de las superficies, promoviendo estructuras complejas de óxidos, capas de óxidos internos y externos; y zonas libres de carburos en regiones internas a la superficie. Los eventos que condujeron a la falla de un tubo de aleación HP-Nb de un horno de pirólisis de etileno fueron

examinados por [Chauhan et al. 2006](#). El mapeo con rayos X indicó que durante el servicio se inhibe la difusión del carbono por la formación de revestimiento complejo de óxido en un lado de la tubería. Los estudios de la fase de equilibrio predicen que, los carburos metálicos se precipitaran fuera de la matriz cúbica de cara centrada FCC incluso sin el proceso de difusión. Estos autores estimaron que un tubo de 6 mm de espesor operando a 1100°C podría carburizarse por completo en dos años, si fuera dañada la capa protectora.

El proceso de pirólisis del etileno en las industrias petroquímicas se considera que es el proceso más importante para la producción de productos químicos. Los tubos de los reformadores se hacen generalmente de aleaciones fundidas de acero austenítico resistente al creep grado HK. A pesar de que los tubos están diseñados usualmente para una vida normal de 100.000 h (11,4 años), su vida útil varía desde 30.000 a 180.000 h dependiendo de las condiciones de servicio. Debido a la prolongada exposición a las altas temperaturas, la microestructura del material está sujeta a la degradación.

En este trabajo, se realizó un estudio a una muestra de HK40, obtenida de los tubos del horno de craqueo de una planta petroquímica (PBB Polisor) después de 30.000 h de servicio entre 800 y 1150°C. Se analizaron los cambios en la microestructura de la muestra utilizando microscopía óptica y electrónica de barrido. También, se llevó a cabo un estudio teórico complementario, analizando los cambios en la estructura electrónica y en los enlaces químicos, con el fin de explicar las causas posibles para las fallas observadas en las aleaciones en condiciones de servicio.

## 2 ESTUDIO EXPERIMENTAL

El material estudiado en este capítulo es la aleación de HK-40, cuya composición química se muestra en la [Tabla 1](#). Con el propósito de analizar los cambios en la estructura, se compararon dos muestras de HK-40, una del material virgen y otra del material obtenido de los tubos del horno de craqueo de una planta petroquímica después de 30.000 h de servicio a 800-1150°C.

Acorde a lo hallado en la bibliografía y en concordancia con lo realizado en estudios similares como [Louthan, 1986](#) y [Beeston, 1972](#), se aplicaron a las muestras técnicas de preparación metalográfica, esmerilado mecánico, pulido electroquímico con butil cellosolve a 30-40 V seguido por un ataque químico con solución de gliceregia (60% HCl, 20% HNO<sub>3</sub>, 40% glicerol). Las muestras fueron también analizadas por microscopía óptica.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
HK-40	0,40	1,70	1,40	24,60	20,40	<0,50	Balance

Tabla 1: Composición química de la aleación as-cast HK-40 (% peso).

El examen metalográfico se realizó utilizando un microscopio óptico LEICA, con analizador de imágenes marca QWIN. Se observó en la microestructura de la aleación virgen, compuesta por una matriz austenítica, donde están presentes carburos largos de tipo M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (M = metal). Los carburos se encuentran preferentemente en los bordes de grano dendríticos en forma de “collar”, rodeando a la fase austenítica y en los bordes de grano se observó una precipitación parcial (véase la [Figura 1a](#)). Mientras que, en la aleación expuesta en servicio, se observó una gran coalescencia de carburos de mayor tamaño decorando la matriz austenítica (ver la [Figura 1b](#)).

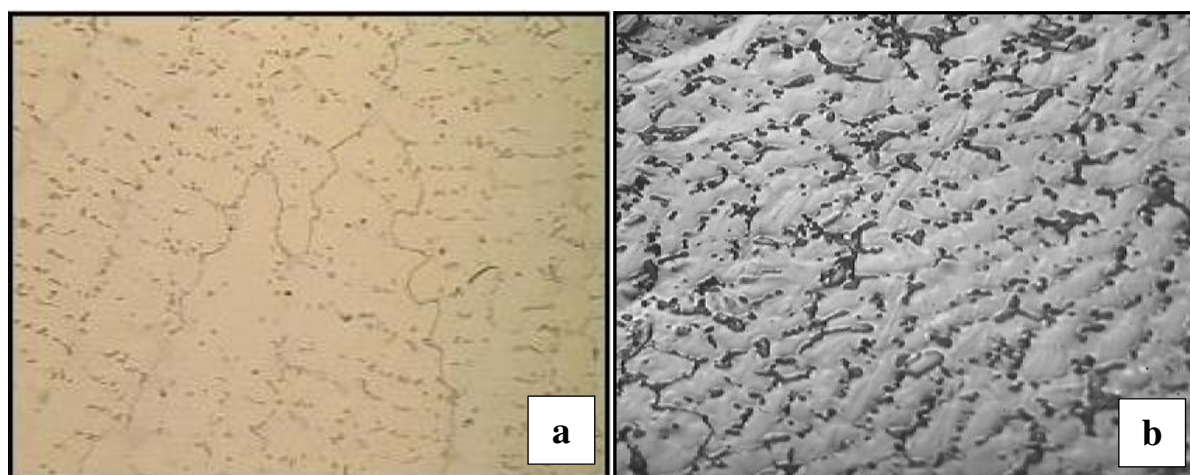


Figura 1: Micrografía óptica de la aleación HK-40: a) as-cast (160X), b) envejecida a 800-1150°C durante 30.000 horas (200X).

Podemos observar que las dos microestructuras finas son muy diferentes, la del estado virgen y en el estado luego de estar sometida al servicio: esto era esperable después de las horas de servicio bajo condiciones severas de funcionamiento. En este tipo de aleaciones, tal como se indica en el análisis de [Armengol González, 2006](#), el carbono está presente en proporciones de 0.5% a 2%. Los elementos que se encontraron en la matriz normalmente reaccionan con el carbono y forman diferente tipo de carburos, los cuales se pueden clasificar frecuentemente en: carburos del tipo MC,  $M_6C$  y  $M_{23}C_6$  presentándose desde temperaturas cercanas a 815°C, y en carburos menos regulares del tipo  $M_7C_3$ ,  $M_3C$  y  $M_{13}C$ . Los carburos MC tienen una estructura FCC altamente estable y están distribuidos heterogéneamente a través de la aleación en forma de precipitados extendidos. Estos tipos de carburos tienden a desaparecer después de muchas horas de funcionamiento (>5000 horas), degradándose de tal manera de formar, en los bordes de grano, los carburos del tipo  $M_{23}C_6$  cuando las temperaturas oscilen entre 815°C y los 980°C.

Las muestras también fueron analizadas con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) ([Metallography Nondestructive Testing, 1984](#), [Russ, 1970](#), [Lee et al. 1984](#) y [Haerle, 1972](#)). A partir del análisis SEM del material expuesto en servicio, se observó que los carburos se hacen visibles en el borde de grano ([Figura 2](#)), esta situación genera un estado de tensión interna debido al tamaño de estos. Se originan cavidades orientadas entre los granos y algunas microfisuras en borde de grano. Esto podría indicar que el material presenta daños por “creep”.

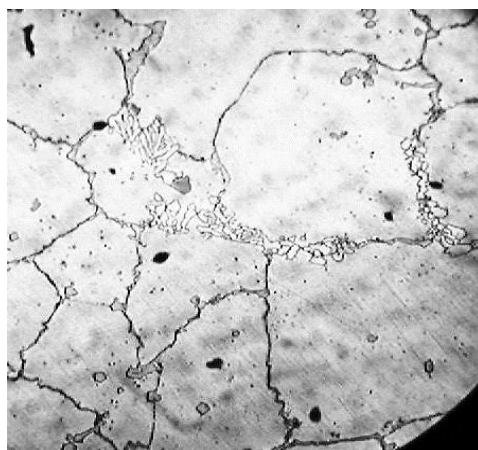


Figura 2: Micrografía SEM de la aleación HK-40 luego del servicio a 800-1150°C durante 30.000 h (1000X).

La existencia intrínseca de porosidades y grietas contribuye a reducir el esfuerzo de propagación hacia el sustrato, ya que actúan como puntos de nucleación y propagación de las grietas.

El efecto principal de la fatiga térmica se caracteriza por la formación de grietas que se propagan, debido al cambio en los esfuerzos generados por el ciclado térmico, las cuales pueden aparecer cuando las deformaciones son generadas por el crecimiento de los carburos y la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica.

### 3 MODELADO QUÍMICO – CUÁNTICO COMPUTACIONAL

Se analizaron los cambios en la estructura electrónica y el enlace químico de la interacción carbono-aleación durante el proceso de carburización. Para simular la estructura sólida de la austenita en la aleación HK-40 se utilizó, un cluster que contiene 99 átomos de hierro, 45 átomos de Cr y 36 átomos de Ni, distribuidos en cinco capas correspondientes al plano (111). Los cálculos se realizaron mediante el método ASED (Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica), al igual que lo realizado por varios investigadores como Landrum y Glassey, 2004, Hoffmann y Lipscom, 1962, Hoffmann, 1963, Whangbo y Hoffmann, 1978 y Anderson, 1975. Además, comparó la estructura de la aleación base Fe-Ni-Cr, antes y después de la localización del C. De acuerdo con esto, una vez localizado el átomo de C en la matriz, se buscó su posición de mínima energía. La Figura 3a muestra el DOS correspondiente al sistema aislado FeNiCr. Los estados *d* de la aleación forman una banda a partir de -14 eV y con un ancho de banda de 8 eV, mientras que los estados *p* y *s* se encuentran dispersos y penetran en la banda *d*. En la Figura 3b se aprecia el sistema FeNiCr después de la colocación del C, se puede observar la posición de los estados del C después de la absorción. La pequeña contribución del C en la DOS es debida a su baja concentración. En la Figura 3c se observa una imagen ampliada de los estados de la impureza C. El gráfico de los DOS proyectados del C muestra cierta profundidad en los estados *s-p*, centrados en los valores más bajos de energía, mostrando que está favorecido el proceso de adsorción del C. El valor de la Energía de Fermi ( $E_f$ ) es -8,22 eV. No se encontró un cambio significativo de los niveles de  $E_f$ , debido a que la DOS total está dominada por la matriz de la aleación FeNiCr, de modo que los cambios son pequeños.

El átomo de C se localiza cerca de los átomos de Ni, Fe y Cr, a una distancia de 1,38 Å, 1,41 Å y 1,73 Å, respectivamente. Como consecuencia, surgen interacciones Ni-C, Fe-C y Cr-C. En la Figura 4 se muestran las curvas COOP para las interacciones C-metal y una vista esquemática de la zona de absorción del C. Como puede observarse, los enlaces C-metal son principalmente interacciones enlazantes y la más mayor población de solapamiento (OP) corresponde a la interacción C-Ni (C-Ni > C-Fe > C-Cr).

Las ocupaciones orbitales electrónicas de los átomos metálicos vecinos al C, se modificaron después de la localización del C (ver Tabla 2). La población Ni 4s disminuye aproximadamente un 18% cuando el C está presente. La población de Ni 4p disminuyó un 4%, mientras que la población Ni 3d disminuyó aproximadamente un 2%. Esto indica una participación mayoritaria del orbital Ni 4s en el enlace C-Ni. Por otro lado, la población Fe 4s disminuyó aproximadamente en un 17% cuando el C está presente. La población Fe 4p disminuye aproximadamente en 40%, siendo los orbitales  $p_x$  y  $p_z$  los más afectados. La población del orbital Fe 3d disminuyó alrededor del 11%. Esto indica una participación mayoritaria del orbital Fe 4p en el enlace C-Fe. En el caso del átomo de Cr vecino más cercano al C, la población de Cr 4s disminuyó aproximadamente un 14% y la contribución de la población Cr 4p disminuye 25%, presentando el orbital Cr 4p<sub>y</sub> la mayor participación en el enlace C-Cr, mientras que la población de Cr 3d disminuyó aproximadamente 5%.

Atomo	s	p <sub>x</sub>	p <sub>y</sub>	p <sub>z</sub>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	d <sub>z<sup>2</sup></sub>	d <sub>xy</sub>	d <sub>xz</sub>	d <sub>yz</sub>
Ni	0.7783	0.3375	0.3562	0.3924	1.8784	1.7612	1.8789	1.8187	1.8065 <sup>a</sup>
	0.9482	0.3793	0.3785	0.3751	1.8824	1.8659	1.8803	1.9064	1.9007 <sup>b</sup>
Fe	0.5322	0.0295	0.0510	0.0353	1.1682	1.0740	1.0791	1.2523	1.1983 <sup>a</sup>
	0.6459	0.0601	0.0698	0.0623	1.3508	1.3382	1.3421	1.2143	1.2656 <sup>b</sup>
Cr	0.4739	0.0531	0.0240	0.0424	0.5106	0.6140	0.6483	0.5649	0.5541 <sup>a</sup>
	0.5497	0.0622	0.0406	0.0564	0.5473	0.6838	0.6781	0.5652	0.5567 <sup>b</sup>
C	1.3539	1.2067	1.1269	1.2272 <sup>a</sup>	-----	-----	-----	-----	-----

Tabla 2: Ocupación Orbital electrónica para el C y sus átomos vecinos más cercanos (<sup>a</sup>En el cluster Fe-Ni-Cr-C y <sup>b</sup>En el cluster aislado Fe-Ni-Cr).

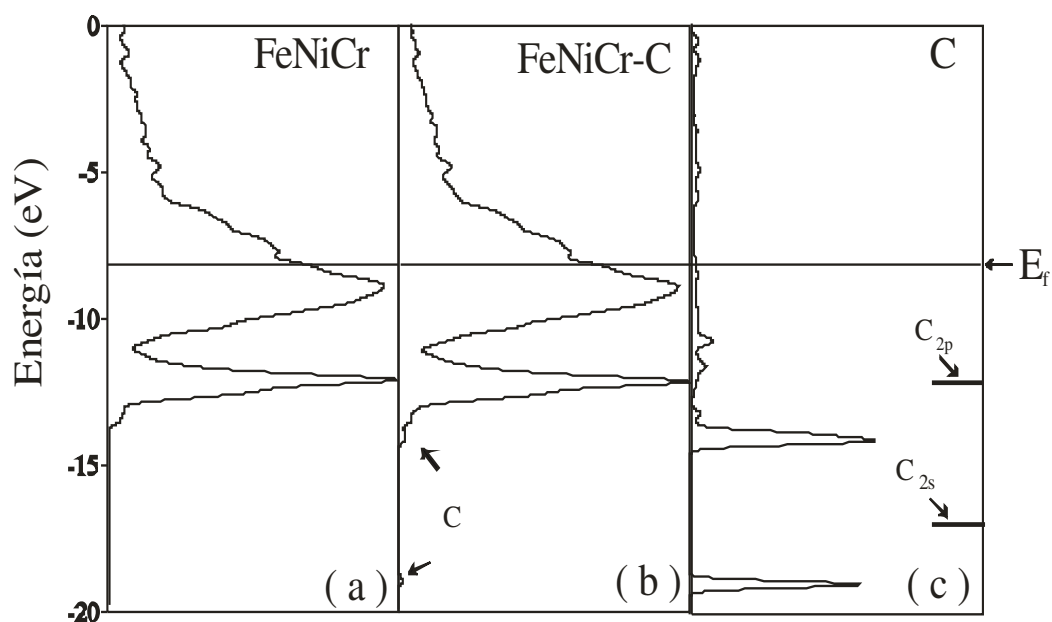


Figura 3: a) DOS total para cluster FeCrNi aislado, b) DOS total para cluster FeCrNi-C y c) DOS proyectada para el átomo de C en el cluster FeCrNi-C (las líneas horizontales corresponden a los estados previos a la adsorción).

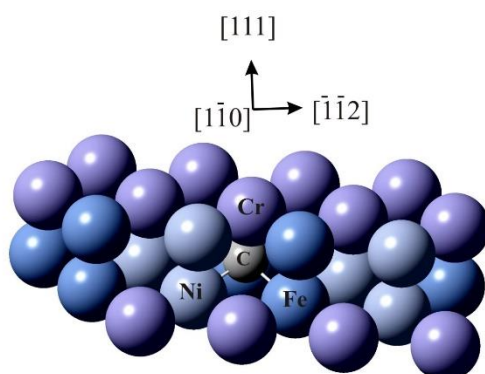
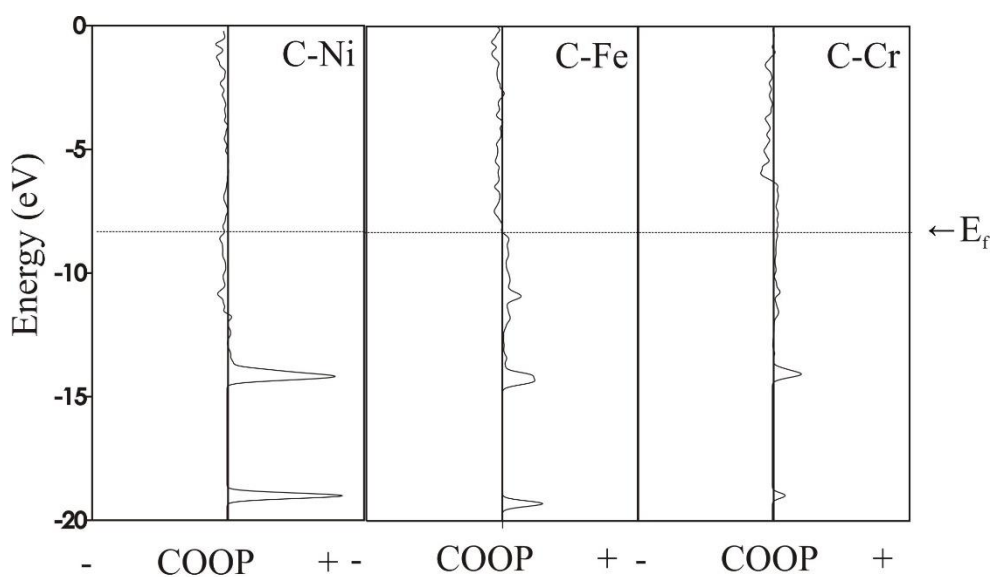


Figura 4: Curvas COOP para las interacciones C-Ni, C-Fe y C-Cr en el cluster FeNiCr-C y vista esquemática de la zona de adsorción del C.

Como se puede prever, debido a las diferencias de electronegatividad el análisis de la población de Mulliken, se obtiene una carga parcial negativa sobre el átomo de C, mientras se cargan positivamente en los átomos vecinos de Ni, Fe y Cr, lo cual indicó una transferencia de electrones al átomo de C desde los átomos metálicos vecinos más cercanos. Observamos que la transferencia de electrones más importante corresponde al Fe. La fuerza del enlace metálico se modifica después de la localización del C. Las uniones Fe-Ni, Cr-Ni, Ni-Ni y Cr-Fe vecinas más cercanas al átomo de C son las más afectadas, y sus OPs disminuyen un 85%, 75%, 69% y 64% respectivamente. Las fuerzas de los enlaces Fe-Fe y Cr-Cr disminuyeron 9% y 1% respectivamente. La [Figura 5](#), muestra las interacciones metal-metal, antes y después de la colocación del C. Podemos asociar la disminución del OP con el debilitamiento del enlace metálico, principalmente, como una consecuencia de las nuevas interacciones C-metal.

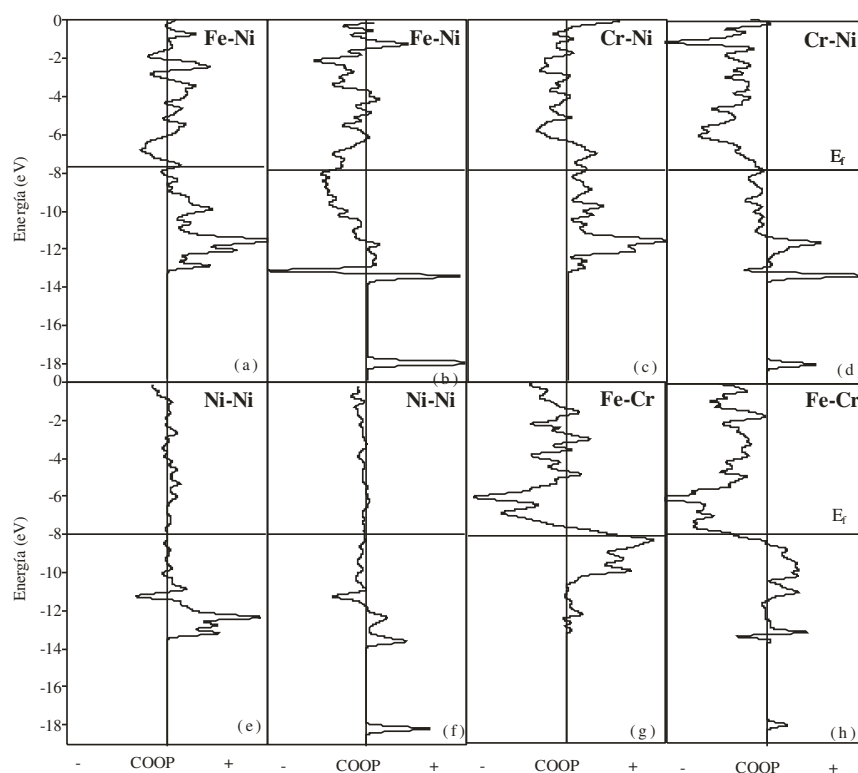


Figura 5: Curvas COOP para enlace Fe-Ni (a) antes y (b) después de la localización del C. Curvas COOP para enlace Cr-Ni (c) antes y (d) después de la localización del C. Curvas COOP para enlace Ni-Ni (e) antes y (f) después de la localización del C. Curvas COOP para enlace Fe-Cr (g) antes y (h) después de la localización del C.

#### 4 CONCLUSIONES

El trabajo realizado sobre la aleación refractaria HK-40, incluye la combinación del análisis de caracterización microestructural y la modelización atómica para contribuir al entendimiento del mecanismo de corrosión bajo tensión de aleaciones de hierro-níquel-cromo expuestas a altas temperaturas.

Se compararon dos muestras de acero HK-40, el material virgen con una muestra obtenida de los tubos del horno de craqueo de una planta petroquímica después de 30.000 h de servicio a 800-1150°C. En el material expuesto al servicio, se observaron carburos más grandes en la matriz austenítica comparado con los del material virgen, y se observaron las cavidades entre los granos y algunas microfisuras en los bordes de grano. Esto es indicativo de que el material puede presentar daño por *creep*.

Los cálculos teóricos colaboran a interpretar los cambios en la estructura electrónica de la aleación y el enlace químico, después del fenómeno de carburización. Se vieron afectadas las ocupaciones de los orbitales atómicos de los enlaces metálicos cercanos al átomo de C. Se presentaron cambios principalmente en los orbitales Ni 4s, Fe 4p y Cr 4p. Se observó una transferencia de electrones al átomo de C desde los átomos de Ni, Fe y Cr más cercanos, siendo las fuerzas del enlace Fe-Ni, Cr-Ni, Ni-Ni y Cr-Fe de los vecinos más cercanos al átomo de C las más afectadas.

El debilitamiento del enlace metálico es una consecuencia principalmente de las nuevas interacciones C-Ni, Fe-C y C-Cr. Esto podría relacionarse con la formación de carburos observada experimentalmente y la generación de microfisuras por debilitamiento del enlace metálico.



**REFERENCIAS**

- Anderson, A.B., Derivation of the extended Hückel method with corrections: One electron molecular orbital theory for energy level and structure determinations. *The Journal of Chemical Physics*, 62:1187-1188, 1975.
- Armengol González, S., Caracterización microestructural y mecánica de barreras térmicas por APS y EB-PVD degradadas por fatiga térmica y por contacto. Proyecto de fin de carrera, Universidad Politécnica de Cataluña, 2006.
- ASTM Standards, Annual Book, *Metallography, Nondestructive Testing*, volume 03.03, 1984.
- Beeston, B., *Electron diffraction and optical diffraction techniques*. Elsevier Science Ltd, 1972.
- Chauhan, A., Anwar, M., Montero, K., White, H., and Si, W., Internal carburization and carbide precipitation in Fe-Ni-Cr alloy tubing retired from ethylene pyrolysis service. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27:684-690, 2006.
- Das, N.K., Suzuki, K., Ogawa, K., and Shoji, T., Early-stage SCC initiation analysis of FCC Fe-Cr-Ni ternary alloy at 288°C: A quantum chemical molecular dynamics approach. *Corrosion Science*, 51:908-913, 2009.
- Hearle, J.W.S., *The use of the scanning electron microscope*. Pergamon Press, 1972.
- Hoffmann, R., and Lipscom, W.N., Theory of Polyhedral Molecules. I. Physical Factorizations of the Secular Equation. *The Journal of Chemical Physics*, 36:2179-2189, 1962.
- Hoffmann, R., An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 39:1391-1412, 1963.
- Kaya, A.A., Krauklis, P., and Young, D.J., Microstructure of HK-40 alloy after high temperature service in oxidizing/carburizing environment: I. Oxidation phenomena and propagation of a crack. *Materials Characterization*, 49:11-21, 2002.
- Krupp, U., and Christ, H.J., Internal corrosion of engineering alloys: Experiment and computer simulation. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26:487-493, 2005.
- Landrum, G., and Glassey, W., Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package (YAeHMOP) Version 3.0 User Manual, 2004.
- Lee, R.L., Spitzig, W.A., Kelly, J.F and Fisher, R.M., Quantitative metallography by computer-controlled scanning electron microscopy. *Practical Metallography*, 21, 1984.
- Louthan, M.R., *ASM Handbook*, volume X. ASM International, 1986.
- Mc Gannon, H., *The making and treating of steel*. United States Steel, 1971.
- Nishiyama, Y., Sawaragi, Y., and Otsuka, N., Carburization resistance of Fe-25mass%Cr-38%Ni-1.8Si-1.5%Mo alloy in laboratory CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gas environments at 1000-1150°C. *Corrosion 2001*, 2001.
- Russ, J.C., *Uses of the Electron Microscope in the Materials Science*. ASTM, 1970.
- Toft, L.H., and Marsden, R.A., Structural Processes in Creep. *Iron and Steel Institute*, 70:276-294, 1961.
- Tucker, J.D., Allen, T.R., and Morgan, D., Ab Initio Defect Properties for Modeling Radiation-Induced Segregation in Fe-Ni-Cr Alloys. *Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Canada, 2007.
- Tucker, J.D., Najafabadi, R., Allen, T.R., and Morgan, D., Ab initio-based diffusion theory and tracer diffusion in Ni-Cr and Ni-Fe alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 405:216-234, 2010.
- Whangbo, M.H., and Hoffmann, R., The band structure of the tetracyanoplatinate chain. *Journal of the American Chemical Society*, 100:6093-6098, 1978.
- Yin, R., Fe-base alloys in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> carburizing gas mixtures. *Materials at High Temperature*, 21:205-211, 2004.