

COMPORTAMIENTO DE LAS ALEACIONES TERMORRESISTENTES AISI HH Y HK-40 ANTE LOS PROCESOS DE CARBURIZACIÓN Y NITRURACIÓN

BEHAVIOR OF AISI HH AND HK-40 HEAT-RESISTANT ALLOYS IN CARBURIZATION AND NITRIDING PROCESSES

ALBERTO VELÁZQUEZ DEL ROSARIO

MARITZA MARIÑO CALA

ELENO ALFONSO BRINDIS

MARIO FELIÚ ROSADO

E-mail: avelazquez@moa.minbas.cu

Instituto Superior Minero Metalúrgico Antonio Núñez Jiménez

Universidad de Matanzas Camilo Cienfuegos

Instituto Superior Minero Metalúrgico Antonio Núñez Jiménez

RESUMEN: Se evalúa el comportamiento de los aceros austeníticos fundidos AISI HH y HK- 40 (de producción nacional) ante los procesos de carburización y nitruración en los rangos de temperaturas desde 750 hasta 1 000 °C. Se estudia la cinética y la termodinámica de las posibles reacciones y los productos de las mismas se caracterizan mediante técnicas de Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis (MEB-EDAX). En el análisis microscópico se observó la formación de carburos de cromo después de la carburización, mientras que la nitruración dio lugar a la formación de nitruros de cromo. Se concluye que la aleación AISI HK-40 posee una elevada resistencia intrínseca a la carburización y a la nitruración, que hace factible su empleo en componentes de hornos de soleras múltiples para la reducción de minerales lateríticos .

Palabras claves: Carburización, nitruración, aceros austeníticos, fases de carburos.

ABSTRACT: Cast stainless steel AISI HH y HK- 40 were subjected to carburization and nitriding processes in order to evaluate their behavior in 750 to 1 000 °C temperature range. The kinetics and thermodynamic of the reactions was studied and the products were characterized using MEB-EDAX techniques. The microscopic analysis revealed the formation of chromium carbides after carburization. Nitriding processes led to the formation of CrN. It's concluded that the cast stainless steel AISI HK- 40 shows a high resistant to carburization and nitriding processes, which allow its use in mechanical elements for multiples hearth furnaces employed in lateritic ores roasting.

Key words: Carburization, Nitriding, Heat-resistant alloys, Carbides phases.

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones inoxidables austeníticas AISI HH y HK-40, de producción nacional, tienen amplia aplicación en la industria minero-metalúrgica de Cuba en la fabricación de componentes (tramos de ejes centrales, brazos agitadores y dientes rascadores) para hornos de reducción del mineral laterítico, donde se requiere una atmósfera totalmente reductora con alto contenido de CO, CO₂ y nitrógeno. Ambas aleaciones se sometieron a tratamientos isotérmicos de carburización y nitruración, a escala

de laboratorio, con el propósito de investigar el comportamiento de las mismas ante la posible ocurrencia de estos procesos durante la operación de los hornos.

Para el desarrollo de la investigación se tuvieron en cuenta los resultados del cálculo termodinámico de las reacciones químicas más probables que pudieran ocurrir en las soleras de los hornos, según los distintos perfiles de temperatura. Es conocido que a las temperaturas en que normalmente operan los hornos (650 – 850 °C y, en ocasiones, hasta 1 000 °C) puede ocurrir la disociación del carbono y el nitrógeno presente en los gases

(Hall y Jones, 1986). Este hecho deja entrever la posibilidad de la ocurrencia de la difusión de ambos elementos (C y N) en estado atómico a temperaturas elevadas hacia el interior de los brazos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se prepararon 52 probetas cilíndricas de cada aleación con las dimensiones siguientes: $d = 17$ mm; $h = 30$ mm y un peso aproximado de 53 g. La composición química (Tabla 1) se determinó con un ESPECTROLAB y se verificó según el ASM Metals Reference Handbook (1997).

Después del pesaje, las superficies de las muestras se sometieron a proceso de rectificado, pulido metalográfico, limpieza y desengrasado con tetracloruro de carbono y, finalmente, al ataque químico para la caracterización metalográfica. Las operaciones de corte se realizaron empleando refrigeración intensa para evitar que el calentamiento durante el corte y el pulido provocara transformaciones estructurales adicionales en las zonas objeto de análisis.

TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA (EN %) DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS

Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Σ Otros	Ni/Fe
HH	0,42	0,98	0,65	24,08	12,12	61	0,23	0,19
HK 40	0,39	1,5	0,72	23,39	23,03	50,81	0,26	0,45

La observación y caracterización de las estructuras se realizaron empleando un microscopio óptico OLYMPUS con cámara de video SONY DXC-107 y digitalizador de video SNAPPY HJZ acoplado, mientras que la identificación de las fases se estableció mediante MEB-EDAX (PHILIPS XL 30, detector de Si).

Proceso de carburización

La resistencia a la carburización se comprobó midiendo la profundidad de la zona interna de precipitación de carburos, según la metodología vigente expuesta por Avery (1976), teniendo en cuenta los espesores de capas obtenidos. Se aplicó el proceso de carburización en caja y como agente carburante se empleó una mezcla de carbón vegetal y BaCO_3 , según la metodología expuesta por Gordon y Martínez (1985). Las muestras se sometieron a tratamientos isotérmicos (Perkins, 1980; Schnaas y Grabke, 1998) a temperaturas de 750; 800; 850; 900; 950 y 1 000 °C con tiempos de exposición de 0,5; 2; 6; 12; 16 y 20 horas a cada una de las temperaturas. Después de limpiadas y pesadas, se maquinaron las caras a una profundidad de 10 mm para eliminar la zona difusa y realizar, transversalmente, la caracterización de la capa formada en la zona subyacente y en el interior de las probetas. Las secciones pulidas se atacaron con una solución saturada de cloruro de hierro en ácido clorhídrico más ácido nítrico (Greaves y Wrighton, 1996; Kehl, 1997).

Proceso de nitruración

Los parámetros para el estudio de la resistencia a la nitruración se determinaron mediante los análisis gravimétrico (ganancia de peso) y metalográfico de las aleaciones. Para este proceso se empleó como agente nitrurante el amoníaco. Las probetas se colocaron en un horno horizontal, suspendidas a una microbalanza con dispositivo registrador continuo. El calentamiento se realizó a razón de 150 °C/h en atmósfera de argón, para evitar la oxidación de las muestras durante el calentamiento. Una vez alcanzada la temperatura de tratamiento en el horno, se le suministró el amoníaco presecado en CaCl_2 , con un gasto de 80 ml/min a 1,1 atmósfera de presión aproximadamente.

Teniendo en cuenta los resultados del cálculo termodinámico, se escogieron temperaturas de nitruración por encima de 745 °C, ya que teóricamente por encima de ésta es que ocurre la disociación del nitrógeno en el interior de los hornos. Las muestras se nitruraron isotérmicamente a 750 y 1 000 °C manteniendo un adecuado control del grado de disociación del amoníaco con una exposición total de 15 y 20 horas a cada temperatura, respectivamente. Después de la limpieza de las probetas se prepararon las superficies según el procedimiento seguido en la carburización. Para el revelado se empleó como reactivo químico la gliceregia.

RESULTADOS

Carburización

El análisis EDAX reveló la presencia de carburos de cromo del tipo Cr_7C_3 en la superficie y Cr_{23}C_6 ramificados en las fronteras de los granos (Fig. 1). El espesor de las franjas de carburo disminuyó hacia el interior de las muestras hasta una zona intermedia, a partir de la cual se observaron precipitados de carburo de cromo del tipo Cr_{23}C_6 de menor ramificación, más finos y regulares. El análisis EDAX no reveló la presencia de óxidos, lo que demuestra la buena hermeticidad de la caja.

Figura 1. Micrografía de electrones retrodispersados que muestra fases de carburos en la superficie y frontera de los granos.

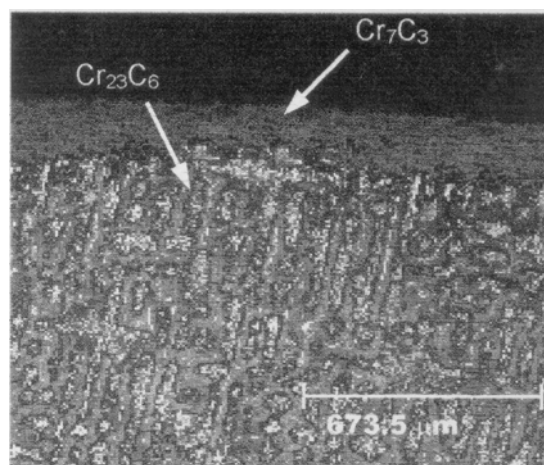


TABLA 2. VALORES DE K (x10⁴ μm.h^{-1/2}) PARA LAS ALEACIONES A DISTINTAS TEMPERATURAS DURANTE LA CARBURIZACIÓN

Temperatura	HH	HK40
750	1,2	0,8
800	2,3	1,5
850	5,5	3
900	11	6,8
950	21,4	9,1
1000	38,1	15,6

La difusión controlada en estado sólido tiene un comportamiento parabólico, descrito por la ecuación (1) (Jorochoilov y Gordon, 1972; Bokstein, 1980).

$$X = K\sqrt{t} \tag{1}$$

donde:

X = profundidad de penetración de la sustancia difundida, mm.

K = constante que depende de la sustancia difundida y otros factores, μm.h^{-1/2}.

t = tiempo de exposición, h.

Las curvas ajustadas que se muestran en la figura 2 reflejan el comportamiento de la profundidad de penetración del carbono para ambas aleaciones según la ecuación (1).

Es de destacar que en las muestras de acero HK- 40, sometidas a la carburización en el rango de temperaturas de 700 - 900 °C, se evidenció cierto período de incubación para tiempos de permanencia de 0,5 hora, donde prácticamente no hubo difusión. Los diagramas

TABLA 3. VALORES DE K (X10⁴ μM.H^{-1/2}) PARA LAS ALEACIONES A DISTINTAS TEMPERATURAS DURANTE LA NITRURACIÓN

Temperatura (°C)	HH	HK40
750	3,46	2,18
1000	2,64	1,24

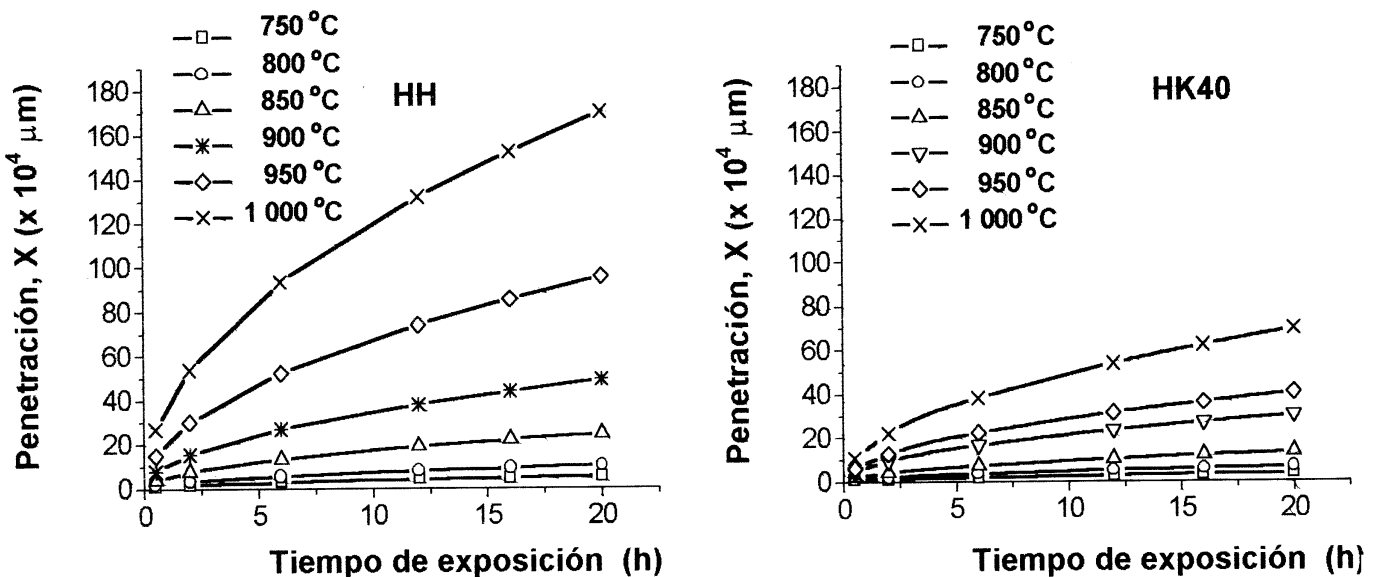
X vs. t se utilizaron para calcular los valores de la constante K para cada tipo de material (Tabla 2), referidos a las zonas de carburización masiva e intergranular.

En la zona difusa se diferencian perfectamente dos subzonas: la primera, por lo común llamada zona de carburización masiva, aparece inmediatamente debajo de la superficie exterior del acero y se presenta como una franja continua en la muestra atacada (ver Fig. 1). La segunda, llamada zona de carburización intergranular, es una zona más profunda de carburos ramificados y gruesos situados a lo largo de los límites de los granos. Más al interior se encuentra la zona no afectada por la difusión, con fases de carburos intergranulares cuya presencia se debe a la susceptibilidad del material a la formación de estos compuestos durante el calentamiento en los rangos de temperatura aplicados, donde las condiciones termodinámicas son favorables para su precipitación.

Nitruración

En el análisis gravimétrico se evidenció ganancia de peso en las probetas, con un incremento parabólico en relación con el tiempo de nitruración, lo que se muestra en la figura 3. Los resultados del análisis de la regresión lineal de los valores ploteados de (ΔP/A) vs. t se utilizaron para determinar los valores de la constante K (Tabla 3).

Figura 2. Resultados de los ensayos de carburación de las aleaciones a las distintas temperaturas.



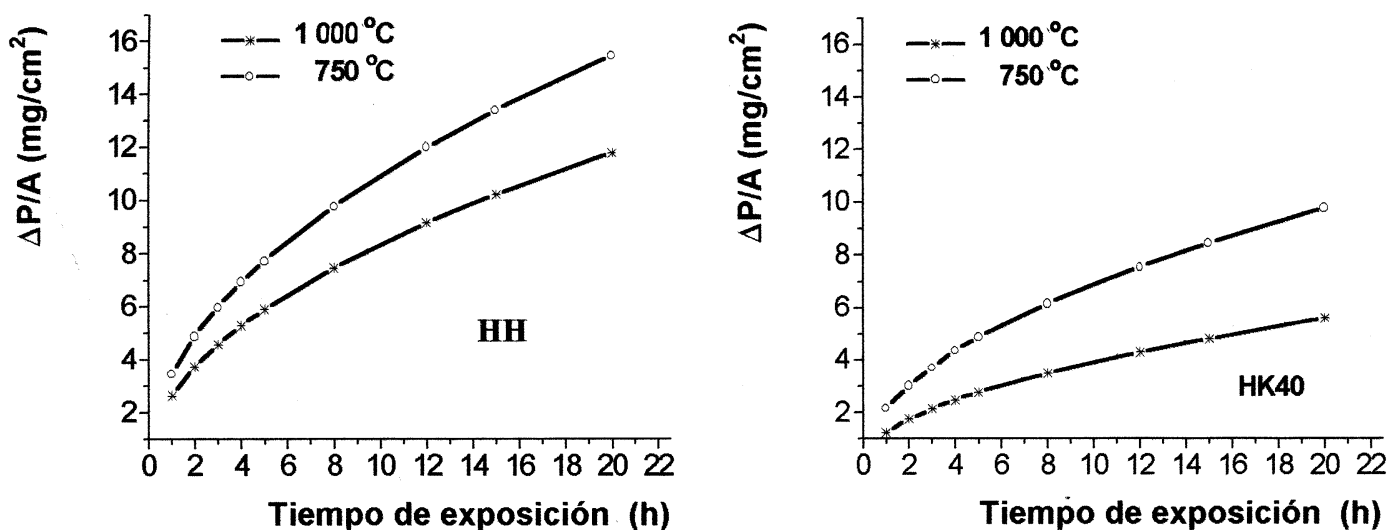


Figura 3. Resultados de los ensayos de nitruración de las aleaciones a las distintas temperaturas.

Después de atacadas las muestras, en la observación microscópica se pudo constatar la presencia de una franja clara correspondiente a la zona difundida (Fig. 4). El análisis EDAX mostró la presencia de picos de nitruros de cromo (CrN) pertenecientes a la capa nitrurada con trazas ocasionales de las fases γ' (Fe_4N) y ϵ (Fe_2N). Se obtuvieron precipitados más gruesos en las muestras tratadas a 750 °C que en las tratadas a 1 000 °C.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

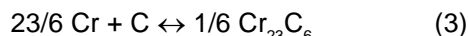
Carburización

La aleación HH mostró una zona de carburización más profunda que la HK-40, y exhibe un comportamiento parabólico, según la ecuación (1). En el caso de las muestras de HK-40 expuestas durante 0,5 hora a temperaturas entre 700 y 900 °C, el período de incubación puede estar originado por la presencia ocasional de películas de óxido Cr_2O_3 y/o SiO_2 que tuvieron que ser reducidas (Johansson *et al.*, 1990). Atendiendo a los resultados de la Tabla 2, la duración del período de incubación depende de la temperatura a la que se ejecute el proceso.

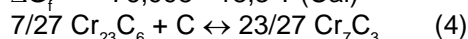
Es importante destacar que el cromo, el níquel y el silicio son elementos que desempeñan un papel importante en la reducción de los valores de las profundidades de capas durante la carburización. La efectividad del cromo es válida para cantidades no menores del 20 % del contenido de aleación (Tjoro *et al.*, 1991). Al aumentar el contenido de níquel se reducen los valores de la carburización, y alcanza el valor óptimo para la relación $\text{Fe}/\text{Ni} = 4$. Cuando la cantidad de silicio aumenta, los valores de la carburización disminuyen debido a que la presencia de elementos disueltos (Ni y Si) es mayor y, por consiguiente, existen menos espacios vacantes en la matriz austenítica que faciliten la disolución del carbono.

La carburización del acero HK-40 fue significativamente más lenta que la del HH, lo que lo hace más resistente en los rangos de temperatura analizados.

El análisis por EDAX posibilitó la identificación de carburos del tipo Cr_7C_3 en la superficie y Cr_{23}C_6 en el borde de los granos, lo que permite plantear que el mecanismo de carburización de las aleaciones estudiadas ocurre según la hipótesis planteada por Tjoro *et al.* (1991). Como en el límite de los granos no se verifica la presencia del compuesto Cr_7C_3 , se puede afirmar que en estos aceros el coeficiente de difusión del cromo es mayor que el del carbono. De lo contrario, el Cr_{23}C_6 reaccionaría con el carbono que se difunde para formar el precipitado Cr_7C_3 , lo que no ha sido demostrado en los análisis EDAX de las fases. La actividad de equilibrio del carbono en las regiones Cr_7C_3 - Cr_{23}C_6 y Cr_{23}C_6 -Cr se puede establecer según las reacciones 3 y 4:



$$\Delta G_f^\circ = -76,998 - 18,3 T \text{ (Cal)}$$



$$\Delta G_f^\circ = -29,985 - 7,41 T \text{ (Cal)}$$

Asumiendo la actividad del cromo $a_{\text{Cr}} = a_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} = a_{\text{Cr}_7\text{C}_3} = 1$, entonces la actividad del carbono calculada para la región Cr_7C_3 - Cr_{23}C_6 sería:

$$a_{\text{C}} = 1,007 \times 10^{-7} \text{ a } 950 \text{ °C};$$

$$a_{\text{C}} = 2,603 \times 10^{-7} \text{ a } 1000 \text{ °C};$$

Para la región Cr_{23}C_6 -Cr, sería:

$$a_{\text{C}} = 1,745 \times 10^{-18} \text{ a } 950 \text{ °C}$$

$$a_{\text{C}} = 1,811 \times 10^{-17} \text{ a } 1000 \text{ °C}.$$

De aquí, es fácil deducir que el gradiente de la actividad del carbono entre las dos regiones inducirá un flujo de carbono desde la zona más externa (Cr_7C_3 - Cr_{23}C_6) hacia el interior del metal (región Cr_{23}C_6 -Cr).

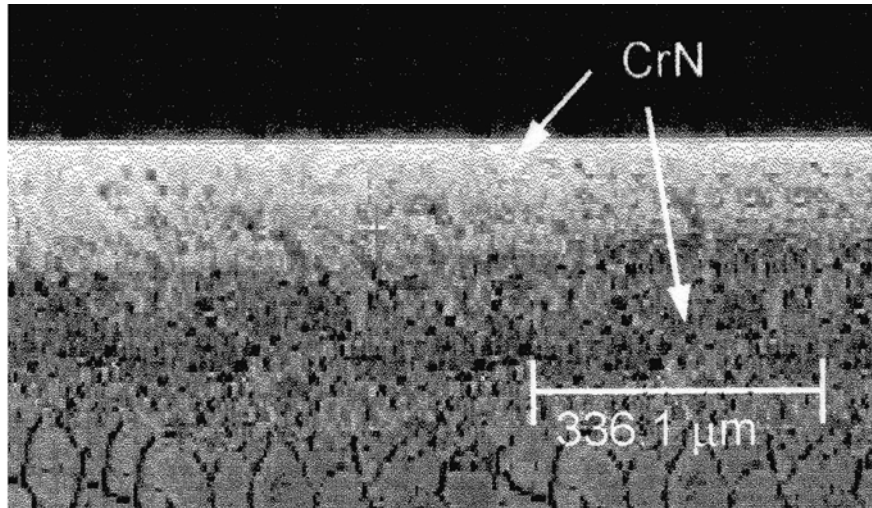


Figura 4. Imagen de electrones retrodispersados que muestra la formación de capas de nitruros superficiales y subyacentes en muestras nitruradas.

Nitruración

La aleación HK-40 mostró la mejor resistencia a la nitruración en los rangos de temperatura analizados. Según Johansson *et al.* (1990), la solubilidad del nitrógeno en la matriz metálica disminuye con el incremento del contenido de níquel, lo que ha sido corroborado en estos experimentos.

En las capas más externas de todas las muestras se formaron precipitados de CrN, mientras que en las internas aparecieron carbonitruros de cromo. Ello presupone que a las temperaturas analizadas los coeficientes de difusión del nitrógeno y del cromo presentan valores similares.

El hecho de que los precipitados observados fueran más gruesos en las muestras nitruradas a 1 000 °C que en las nitruradas a 750 °C se debe al incremento de los valores de coalescencia, los que son función de la difusividad y de la temperatura, debido a que la solubilidad del nitrógeno en la matriz metálica se incrementa con el aumento de la temperatura; por lo tanto, el espesor de las fases de nitruros (en este caso CrN) debe disminuir.

CONCLUSIONES

- El aumento del contenido de níquel incrementa la resistencia a la carburización y a la nitruración al disminuir los valores de los coeficientes de difusión del carbono y el nitrógeno en la matriz austenítica.
- La aleación HK-40 mostró mejor resistencia a la carburización y a la nitruración, lo que la hace ser superior a la HH ante las condiciones de temperatura y composición de los gases presentes en los hornos de reducción de minerales lateríticos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean dejar constancia de agradecimiento a la Empresa Mecánica del Níquel y al Departamento de Metalurgia de la Universidad de Gante, por el financiamiento aportado para los ensayos.

BIBLIOGRAFÍA

- ASM Metals Reference Handbook, Second Edition. Ohio: American Society for Metals, 1997.
- AVERY, H. S.: "Carburization of Cast Heat Resistant Alloys", *Corrosion* 3 (4): 79-85, 1976.
- BOKSTEIN, B. S.: *Difusión en metales*, Moscú, Ed. Mir, 1980.
- GREAVES, R. H. AND H. WRIGHTON: *Metalografía microscópica práctica*, 6. ed., Ediciones URMO, Bilbao, 1996.
- HALL, D. J. AND J. J. JONES: "High Temperature Alloys Their Exploitable Potential", *Applied Science* 54 (3):113-124, 1986.
- JOHANSSON, R., J. HAMER, J. D. REDMOND AND R. M. DAVISON: "Oxidation and High Temperature Corrosion Resistance of REM-Treated Austenitic Stainless Steels", *Corrosion* 15 (4): 234-239, 1990.
- JOROCHAILOV, V. Y J. GORDON: *Teoría y tecnología del tratamiento superficial del acero*, Instituto Cubano del Libro, La Habana, 1972.
- KEHL, G. L.: *Fundamentos de la práctica metalográfica*, 6. ed., Aguilar, Madrid, 1997.
- MARTÍNEZ, F. Y J. GORDON: *Teoría y tecnología del tratamiento térmico*, Ed. Pueblo y Educación, La Habana, 1985.
- PERKINS, R. A.: "Carburization of High Temperature Alloys", en: J. KIRMAN Y J. B. ELLIOT: *Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments*, pp. 617-647, The Metal Society, London, 1980.
- SCHNAAS, A. Y H. J. GRABKE: "Behavior of AISI 309 in carburising processes", *Oxidation of Metals* 12 (5): 478-486, 1998.
- TJORO, K., D. J. YOUNG AND J. D. REDMOND: "High Temperature Corrosion of Heat Resistant Alloys", *Avesta Corrosion Management* 3 (1): 1-7, 1991.