



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

“Optimización de la resistencia a la fatiga térmica de un acero austenítico diseñado mediante simulación termodinámica”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestra en Metalurgia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

Ing. Blanca Amelia Martínez Carreón

Asesor:

Dr. Mitsuo Osvaldo Ramos Azpeitia

Co-asesor:

Dr. José Luis Hernández Rivera



San Luis Potosí, S. L. P.

Febrero de 2021

DEDICATORIA

Este trabajo de tesis está dedicado especialmente a mi difunta madre Amelia Carreón Sánchez quien me enseñó a ser fuerte, creer en mí y nunca rendirme con su ejemplo de vida y todo su amor. A la memoria y el recuerdo de mi padre José Luis Martínez García y a mis hermanos.

A mis amigos quienes confiaron en mí y me brindaron el apoyo que necesité, así como muchos momentos de alegría, especialmente a Elizabeth Acosta quien siempre sabe sacarme una sonrisa aún en los momentos más difíciles.

Y finalmente dedico este trabajo a mis profesores que me inspiraron y que marcaron mi vida académica y personal, en especial al Dr. Mitsuo Ramos Azpeitia por su comprensión, consejos, paciencia y motivación.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis fue posible gracias primeramente a mi asesor el Dr. Mitsuo Osvaldo Ramos Azpeitia quien me motivó e inspiró para continuar con mis estudios y me dio la oportunidad de desarrollar este proyecto permitiéndome un espacio y los recursos del CCIM. A mi coasesor el Dr. José Luis Hernández Rivera quien me orientó y me ayudó a resolver todas las dudas que surgieron a lo largo de estos dos años. Les agradezco enormemente el tiempo, los consejos y el apoyo brindado.

Al Dr. Jose de Jesus Cruz Rivera, al Dr. Christian Jesús García López y al Dr. Jorge Garcia Rocha por aceptar ser parte de mi comité y los aportes tan valiosos a lo largo de este año.

Un especial agradecimiento al Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo por permitirnos llevar acabo la fusión y el vaciado del acero austenítico modificado con Nb.

Agradezco el apoyo brindado a través del proyecto FAI-2019 convenio C19-FAI-05-75.75, también agradezco a los siguientes técnicos de laboratorio del Instituto de Metalurgia quienes me brindaron su tiempo y profesionalismo para realizar las distintas técnicas de caracterización, M. M. I. M Rosalina Tovar Tovar, Alfredo Ruiz Prado y Fernando Rodríguez Juárez.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE DE TABLAS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1: Aceros austeníticos fundidos resistentes al calor	3
1.1 Introducción	3
1.2 Aspectos generales	3
1.3 Fatiga térmica en AARAT	7
1.4 Agrietamiento en AARAT	9
1.5 Efecto de los elementos aleantes en la microestructura	12
1.6 Fases presentes	14
1.7 Simulación termodinámica	19
Capítulo 2: Metodología para el diseño de un acero austenítico resistente a fatiga térmica	22
2.1 Introducción	21
2.2 Elección del material de referencia	22
2.3 Evaluación del efecto de la adición de elementos de aleación mediante simulación termodinámica	22
2.4 Fundición del acero modificado	23
2.5 Ciclos térmicos	24
2.6 Composición química y caracterización microestructural	25
2.7 Evaluación de longitud y cantidad promedio de grietas	26
2.8 Evaluación de propiedades mecánicas	26
Capítulo 3: Discusión de los resultados de la simulación	27
3.1 Introducción	27
3.2 Efecto de la adición de Nb	28
3.3 Efecto de la adición de Mn	34
3.4 Efecto de la adición en conjunto de Nb y Mn	36
3.5 Diagramas de Fases Pseudo-binarios	38

**Capítulo 4: Discusión de los resultados de la caracterización y evaluación 42
de la fatiga térmica del acero modificado**

4.1	Introducción	42
4.2	Resultados de la caracterización microestructural	42
4.3	Cuantificación de carburos mediante Microscopia Óptica (MO) y Microscopia Electrónica de barrido (MEB)	58
4.4	Evaluación de longitud y cantidad promedio de grietas	61
4.5	Resultados de pruebas mecánicas	68
	Conclusiones	73
	Referencias	75

RESUMEN

El acero HT (ASTM 297) pertenece al grupo de los aceros austeníticos resistentes a altas temperaturas (AARAT) y es uno de los aceros más usados para fabricar componentes y herramientas para la aplicación de tratamientos térmicos de piezas automotrices. Estos componentes están sujetos a ciclos continuos de fatiga térmica que generan un deterioro paulatino en sus propiedades mecánicas. Para minimizar los gastos indirectos ocasionados por dichas fallas, se puede modificar la microestructura del acero HT mediante la adición de ciertos elementos aleantes que pueden contribuir a la estabilización de fases que favorecen el incremento de la resistencia a la fatiga térmica, el retraso del agrietamiento y de esta manera incrementen el tiempo de vida útil. En la actualidad el uso de software para el cálculo termodinámico representa una herramienta importante para el diseño de la composición química y por la tanto para el desarrollo de nuevas aleaciones.

En este trabajo se diseñó la composición de un acero austenítico utilizando el software Thermo-Calc con el que se calcularon diagramas de fases en equilibrio y de propiedades para evaluar el efecto de la adición de Mn y Nb sobre la estabilidad y cantidad de las fases presentes tomando como referencia la composición química de un acero tipo HT. Las simulaciones se realizaron para evaluar la adición de Nb en intervalos de 0.5% hasta 3.5% en masa y del Mn en intervalos de 1% en masa de manera individual y en forma conjunta. El análisis de las simulaciones termodinámicas mostró que la mejor propuesta química es la adición de solo 3.5% de Nb, ya que contribuye a disminuir la cantidad del carburo primario M_7C_3 , desplaza la temperatura de transformación del mismo a $M_{23}C_6$ hasta $1300^{\circ}C$ y ayuda a estabilizar la fase NbC.

Para validar las simulaciones termodinámicas, se fundió y vació un acero austenítico modificado con 3.2% en peso de Nb. Se maquinaron muestras de dicho acero y de un acero HT que se utilizaron para simular condiciones de fatiga térmica mediante la aplicación de 100 ciclos térmicos que consistieron en calentamientos a $1000^{\circ}C$ durante 1h con un posterior enfriamiento en agua corriente. Estas muestras junto con las correspondientes para un estado de colada fueron caracterizadas microestructuralmente y evaluadas mecánicamente mediante ensayos de compresión y dureza. La disminución en la magnitud de los cambios microestructurales en el acero austenítico modificado con Nb en comparación con el acero HT mostró que la adición de Nb promueve la presencia de la fase NbC, la disminución del carburo primario M_7C_3 y a su vez retarda la precipitación secundaria del carburo $M_{23}C_6$.

Estas modificaciones microestructurales hicieron que el acero austenítico modificado con Nb presentara una mayor resistencia a la fatiga térmica, ya que tanto los carburos M_7C_3 y el $M_{23}C_6$ representan sitios de nucleación de grietas, lo cual se ve reflejado en una menor cantidad de grietas y una velocidad de propagación de estas relativamente baja. La caracterización mecánica mostró que existe un menor incremento en los valores de dureza y esfuerzo de cedencia lo que sugiere que la adición de Nb estabiliza las propiedades mecánicas aún en condiciones de fatiga térmica. Además, se estimó una reducción en los coeficientes de expansión térmica por el efecto de la adición del Nb. Las características descritas podrían significar un mayor tiempo de vida útil del acero austenítico modificado con Nb por efecto de la adición 3.2% Nb.

ABSTRACT

HT steel (ASTM 297) belongs to the group of austenitic steels resistant to high temperatures (AARAT) and it is one of the most used steels to manufacture components and tools for the application of heat treatments to automotive parts. These components are subjected to continuous thermal fatigue cycles that generate a gradual degradation in their mechanical properties. To minimize the damage caused by such failures, the microstructure of HT steel can be modified by adding certain alloying elements that can contribute to the chemical and thermal stability of phases that promote the increase of thermal fatigue resistance, the delay of cracking and thus increase the service life. Currently, the use of software for thermodynamic calculation represents an important tool for the design of the chemical composition and therefore for the development of new alloys.

In this work the composition of an austenitic steel was designed using Thermo-Calc software with which equilibrium phase diagrams and properties were calculated to evaluate the effect of the addition of Mn and Nb on the stability and quantity of the phases, taking as a reference the chemical composition of a HT type steel. The simulations were performed to evaluate the addition of Nb at intervals of 0.5% to 3.5% wt and of Mn at intervals of 1% wt individually and together. The analysis of the thermodynamic simulations showed that the best chemical composition is the addition of only 3.5% Nb, as it contributes to decrease the amount of the primary carbide M_7C_3 , shifts the transformation temperature of the primary carbide to $M_{23}C_6$ to 1300°C and promotes the stability of the NbC phase.

To confirm the thermodynamic simulations, an austenitic steel modified with 3.2% wt Nb was produced at vacuum induction furnace. Samples of this modified and an HT steel were machined and used to simulate thermal fatigue conditions by applying 25, 50 y 100 thermal cycles consisting of heating at 1000°C for 1h with subsequent cooling in tap water. These samples along with the corresponding samples for the as cast state were microstructurally characterized and mechanically evaluated by compression and hardness tests in both steels.

The microstructural changes in the Nb-modified austenitic steel compared to HT steel showed that the addition of Nb promoted the presence of the NbC phase, the reduction of the primary carbide M_7C_3 and also retarded the secondary precipitation of the carbide $M_{23}C_6$.

These microstructural modifications made the Nb-modified austenitic steel to exhibit a higher resistance to thermal fatigue, since both M_7C_3 and $M_{23}C_6$ carbides represent crack nucleation sites, which is reflected in a lower amount of cracks and a relatively low crack propagation rate. The mechanical characterization showed that there was a minor increment in hardness and yield stress values suggesting that the addition of Nb stabilized the mechanical properties even under thermal fatigue conditions. In addition, a reduction in the coefficients of thermal expansion due to the effect of Nb addition was observed. The described characteristics could mean a longer service life of the Nb-modified austenitic steel due to the effect of the 3.2%wt Nb addition.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composiciones de los AARAT por las normas ACI, UNS, ASTM [1,2].....	3
Tabla 2. Relación entre condiciones de funcionamiento y propiedades para la selección de aleaciones [5].....	4
Tabla 3. Valores del coeficiente de conductividad térmica en función de la temperatura para el acero HT convencional [8].....	6
Tabla 4. Valores del coeficiente medio de expansión térmica en función de la temperatura para acero HT convencional [7].....	6
Tabla 5. Valores de coeficiente de expansión térmica, densidad y módulo de elasticidad para las fases presentes en AARAT [13 -14].....	8
Tabla 6. Ejemplos de modelos de crecimiento de grietas por fatiga basados en los conceptos de la mecánica de la fractura [16].....	11
Tabla 7. Ejemplos de modelos de crecimiento de grietas de fatiga basados en la mecánica de dislocaciones [16].....	12
Tabla 8. Composición química de un acero HT ASTM A297.....	22
Tabla 9. Composición química de acero HT y acero austenítico modificado con Nb.....	42
Tabla 10. Resultado del análisis (SEM-EDS) para acero HT convencional con 50 ciclos térmicos.....	52
Tabla 11. Resultado del análisis (SEM-EDS) para acero austenítico modificado con Nb a 50 ciclos térmicos.....	54
Tabla 12. Resultado de la cuantificación de los carburos en el acero HT convencional sometido a ciclos térmicos.....	58
Tabla 13. Resultado de la cuantificación de los carburos en el acero austenítico modificado con Nb sometido a ciclos térmicos.....	59
Tabla 14. Resultado de la cuantificación de los carburos en el acero HT convencional y en el acero austenítico modificado con Nb sometidos a ciclos térmicos.....	61
Tabla 15. Resultado de la cantidad y longitud promedio de las grietas del acero HT convencional y del acero austenítico modificado con Nb sometido a ciclos térmicos.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Efecto de la temperatura en las propiedades de los ensayos de tensión y Charpy del acero tipo HT [8].....	5
Figura 2. Efecto de la temperatura en el módulo de elasticidad del acero tipo HT [8].....	6
Figura 3. Regiones de deformación plástica alrededor de los carburos a) estado inicial, b) después de un tiempo prolongado a altas temperaturas [12].....	8
Figura 4. Evolución de grietas según el número de ciclos por fatiga en metales y aleaciones policristalinas [21].....	11
Figura 5. Efecto del tiempo y la temperatura en la transformación de los carburos M_7C_3 en carburos $M_{23}C_6$ para un acero en estado de colada 0.4C-25Cr-20Ni [36].....	16
Figura 6. Microestructura del AARAT a) en estado de colada 0.4C-17Cr-34Ni fundido y b) después tratamiento térmico a 900°C por 100 h [32].....	16
Figura 7. Efecto del tiempo y la temperatura en la precipitación de la fase sigma en acero en estado de colada 0.4C-25Cr-20Ni [32].....	17
Figura 8. Micrografía de un AARAT 30-Ni18-Cr-1Ti tratado térmicamente a 900°C por 300 h [32].....	18
Figura 9. Esquema de la metodología experimental general.....	21
Figura 10. Ejemplo de la Pantalla de inicio donde se indica la opción <i>Property Diagram</i> y de la secuencia predeterminada para realizar un diagrama de propiedades.....	22
Figura 11. Diagrama de flujo para la metodología de la simulación termodinámica.....	23
Figura 12. Horno de inducción de alta frecuencia al vacío marca <i>Consarc</i> , lingote de acero fundido austenítico modificado con Nb y probetas maquinadas.....	24
Figura 13. Esquema del ciclo térmico empleado para simular condiciones de fatiga térmica....	25
Figura 14. Esquema de la medición del promedio de longitud y cantidad de grietas para el acero HT y acero austenítico modificado con Nb	26
Figura 15. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa en escala \log_{10} de la cantidad de fases en función de la temperatura para acero HT.....	29
Figura 16. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa en escala \log_{10} de la cantidad de fases en función de la temperatura para adición	

de 0.5%.....	30
Figura 17. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa en escala \log_{10} la cantidad de fases en función de la temperatura para 2% Nb.....	31
Figura 18. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa en escala \log_{10} de la cantidad de fases en función de la temperatura para 2.5%Nb.....	32
Figura 19. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa en escala \log_{10} de la cantidad de fases en función de la temperatura para 3.5%Nb.....	33
Figura 20. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra la distribución del % en masa en escala \log_{10} de Nb en las fases en función de la temperatura para el acero HT modificado con 3.5%Nb.....	34
Figura 21. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa en escala \log_{10} de la cantidad de las fases en función de la temperatura para el acero HT modificado con 5% Mn.....	35
Figura 22. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra la distribución del % en masa de Mn en escala \log_{10} en las fases en función de la temperatura para el acero HT modificado con 5%Mn.....	36
Figura 23. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc que muestra el % en masa escala \log_{10} de la cantidad de fases en función de la temperatura para el acero HT modificado con 5% Mn, 30%Ni y 3.5%Nb.....	38
Figura 24. Diagrama de fases pseudobinario obtenido mediante el software Thermo-Calc® para el acero HT convencional.....	39
Figura 25. Diagrama de fases pseudobinario obtenido mediante el software Thermo-Calc® para el acero austenítico modificado con 3.5%Nb.....	40
Figura 26. Micrografías del acero HT a) y b) en estado de colada, b) y c) 25 ciclos térmicos obtenidas mediante microscopio óptico con una magnificación de 50X y 1000X respectivamente.....	44
Figura 27. Micrografías del acero HT a) y b) 50 ciclos térmicos, c) y d) 100 ciclos térmicos obtenidas mediante microscopio óptico con una magnificación de 50X y 1000X respectivamente	45
Figura 28. Micrografías de acero austenítico modificado con Nb a) y b) en estado de colada, c) y d) a 25 ciclos térmicos, obtenidas mediante microscopio óptico con una magnificación de 50X y 1000X respectivamente.....	47

Figura 29. Micrografías de acero austenítico modificado con Nb a) y b) con 50 ciclos térmicos, c) y d) con 100 ciclos térmicos, obtenidas mediante microscopio óptico con una magnificación de 50X y 1000X respectivamente.....	48
Figura 30. Difractograma de rayos X que muestra las fases presentes de un acero austenítico modificado con Nb en condición de colada, 25, 50 y 100 ciclos térmicos.....	49
Figura 31. Micrografías de acero HT convencional en estado de colada a), b), 0 ciclos térmicos c), d), 25 ciclos térmicos, obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido magnificación de 600x y 2000x respectivamente.....	49
Figura 32. Micrografías de acero HT convencional en estado de colada a), b), 0 ciclos térmicos c), d), 25 ciclos térmicos, obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido magnificación de 600x y 2000x, respectivamente.....	50
Figura 33. Micrografías de acero HT convencional en estado de colada a), b), 50 ciclos térmicos c), d), 100 ciclos térmicos, obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido magnificación de 500x y 2000x respectivamente.....	51
Figura 33. Micrografías de acero HT convencional en estado de colada a), b), 50 ciclos térmicos c), d), 100 ciclos térmicos, obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido magnificación de 500x y 2000x respectivamente.....	52
Figura 35. El análisis micro elemental por espectroscopía de rayos x de energía dispersa mediante microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS) del acero austenítico modificado, 50 ciclos térmicos.....	53
Figura 36. Micrografías de acero austenítico resistente a altas temperaturas modificado con Nb convencional en estado de colada a), b), 25 ciclos térmicos c), d), obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido magnificación de 500x y 2000x respectivamente.....	55
Figura 37. Micrografías de acero austenítico resistente a altas temperaturas modificado con Nb, 50 ciclos térmicos a), b), y 100 ciclos térmicos c), d), obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido magnificación de 500X y 2000X respectivamente.....	57
Figura 38. Resultado de la cuantificación del porcentaje en volumen de los carburos en el acero HT sometido a ciclos térmicos.....	59
Figura 39. Gráfico que muestra el resultado de la cuantificación de los carburos en el acero austenítico modificado con Nb sometido a ciclos térmicos.....	60
Figura 40. a) y b) Histograma y tabla de datos que muestra la frecuencia de la distribución de la medida de las grietas para ambos aceros, c) y d) micrografías del acero HT y del acero austenítico modificado con Nb con 25 ciclos térmicos y magnificación de 5X.....	62

Figura 41. a) y b) Histograma y tabla de datos que muestra la frecuencia de la distribución de la medida de las grietas para ambos aceros, c) y d) micrografías del acero HT y del acero austenítico modificado con Nb con 50 ciclos térmicos y magnificación de 5X.....	63
Figura 42. a) y b) Histograma y tabla de datos que muestra la frecuencia de la distribución de la medida de las grietas para ambos aceros, c) y d) micrografías del acero HT y del acero austenítico modificado con Nb con 100 ciclos térmicos y magnificación de 5X.....	64
Figura 43. Gráfico que muestra el resultado de la longitud promedio de las grietas del acero HT convencional y del acero austenítico modificado con Nb sometido a ciclos térmicos.....	66
Figura 44. Gráfico que muestra el resultado de la longitud promedio de las grietas del acero HT convencional y del acero austenítico modificado con Nb sometido a ciclos térmicos.....	66
Figura 45. Micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido que muestra el carburo Cr ₇ C ₃ como sitio de nucleación de grieta, a) acero HT, b) acero austenítico modificado con Nb en condición de 50 ciclos térmicos.....	68
Figura 46. Gráfico que muestra las curvas esfuerzo-deformación del acero HT sometido a 0, 25, 50 y 100 ciclos térmicos.....	69
Figura 47. Gráfico que muestra los resultados del ensayo de compresión del acero austenítico modificado con Nb sometido a 25, 50 y 100 ciclos térmicos.....	69
Figura 48. Gráfico que muestra la comparación entre los valores del esfuerzo de cedencia en el acero HT y el acero modificado con Nb en función de 0, 25, 50 y 100 ciclos térmicos.....	71
Figura 49. Dureza Vickers en función de los ciclos térmicos para un acero HT y acero austenítico modificado con Nb.....	72

INTRODUCCIÓN

Los tratamientos térmicos se llevan a cabo para conferir propiedades mecánicas específicas a piezas automotrices. La eficiencia de los hornos utilizados para estos tratamientos depende en gran medida de la calidad de sus componentes metálicos, los cuales requieren de aleaciones que presenten una buena resistencia a fatiga térmica [1]. Debido a su valor de resistencia al choque térmico, su resistencia a la oxidación, corrosión y resistencia mecánica a altas temperaturas, estos componentes son fabricados generalmente con aceros austeníticos resistentes a alta temperatura (AARAT) [2,3]. Alrededor de una séptima parte de la producción total de los AARAT es del tipo HT con contenidos de 15-19% de Cr y de 33-37 %Ni (ASTM 297), debido a su composición, este grupo de aceros poseen una microestructura preferentemente austenítica con algunas cantidades de carburos [1]. Estos aceros generalmente son usados en condición de colada, por lo que no es necesario aplicarles algún tratamiento térmico para ajustar propiedades. Lo anterior implica que, para componentes y herramientas fabricados en este tipo de acero, su microestructura y por lo tanto sus propiedades, dependerán enteramente de la composición química y del proceso de fundición y solidificación utilizado en su manufactura. Este acero se utiliza principalmente para la fabricación de accesorios funcionales como: herramientas, rejillas y canastas que se utilizan para colocar, organizar y transportar lotes de piezas de hornos de tratamiento térmico [2].

Los accesorios funcionales en hornos de tratamiento térmico en servicio generalmente se someten a calentamientos cíclicos, por lo que es importante considerar la resistencia a fatiga térmica. El fallo por fatiga térmica implica el agrietamiento causado por los ciclos de calentamiento y enfriamiento. Este tipo de falla es el resultado de una gran cantidad de esfuerzos térmicos (compresión y tensión) que se acumulan en la pieza, a diferencia de la falla por fatiga mecánica, la cual es causada por cargas o esfuerzos fluctuantes aplicados externamente [5,8]. Este tipo de fallo obliga al reemplazo periódico de los componentes y herramientas, lo cual implica paros programados y no programados que incrementan los consumos de energía y generan tiempos muertos, que a su vez se traducen en incrementos en los costos de producción. Una manera de contribuir a la disminución de estos costos de producción es incrementando la vida útil de los herramientas a través de la mejora de la Ingeniería del producto; la cual implica el diseño de su configuración geométrica, de su microestructura y procesos de solidificación, así como el de su composición química.

Para el diseño de una nueva composición química, se puede utilizar herramientas computacionales como el software Thermo-Calc® para evaluar el efecto de la adición de ciertos elementos aleantes en aleaciones de referencia como lo es el acero HT. Estos aleantes modifican la microestructura para favorecer termodinámicamente la presencia de fases más resistentes y estables que a su vez pueden incrementar la resistencia a fatiga térmica. Lo anterior puede permitir lograr ciclos de tratamiento térmico más cortos, al tener la posibilidad de elevar las temperaturas de operación por la relación tiempo/temperatura. Además, la adición de ciertos elementos aleantes puede generar microestructuras libres de precipitados intermetálicos y carburos específicos que fragilizan de la microestructura en los AARAT; y cuyos efectos se intensifican después de cierto número de ciclos térmicos continuos. Estas modificaciones de la microestructura podrían reflejarse en un retraso en el inicio de micro-fisuras en componentes y herramientas y en la cinética de crecimiento de estas. Esto último incrementaría en general la vida útil de los componentes y herramientas.

Hipótesis

La aplicación de la simulación termodinámica permitirá proponer una modificación a la composición química tomando como referencia un acero tipo HT comercial mediante la adición de elementos tales como el Niobio y/o el Manganeso, que resultará en el incremento de la cantidad de NbC, la reducción de la cantidad del carburo primario M_7C_3 y el retraso de la precipitación secundaria del carburo $M_{23}C_6$. Estas modificaciones promoverán un retraso en la aparición de grietas y mejorarán la resistencia a la fatiga térmica. Por lo tanto, esta modificación en la microestructura podría incrementar la vida útil de los componentes y herramientas fabricados a partir de este acero modificado durante su servicio.

Objetivo

Utilizar simulación termodinámica para diseñar la composición química de un acero fundido austenítico con elementos aleantes para incrementar su resistencia a la fatiga térmica y producirlo experimentalmente para verificar los resultados de la simulación.

Capítulo 1

Aceros austeníticos fundidos resistentes al calor.

1.1 Introducción

En este capítulo se presentan conceptos referentes a los aceros austeníticos resistentes a altas temperaturas (AARAT), aspectos tales como: relación de la composición química con las fases presentes en su microestructura, resistencia a la fatiga térmica y agrietamiento. El capítulo concluye con una breve descripción de la simulación termodinámica como herramienta para el diseño de nuevas aleaciones.

1.2 Aspectos generales

Los AARAT son aleaciones ternarias Fe-Cr-Ni que cuentan con una buena resistencia mecánica, ductilidad y resistencia a la corrosión en diversas atmósferas para ser utilizados en condiciones de servicio a temperaturas por encima de 650°C [1-4]. La clasificación y la composición química de estas aleaciones se presenta en la Tabla 1 según el ACI (Alloy Casting Institute), la ASTM (American Society for Testing and Materials) y el UNS (Unified Numbering System) [4]. Específicamente, las designaciones de ACI utiliza la letra "H" para indicar las aleaciones con aplicaciones donde la temperatura del metal supera los 650° C y una segunda letra que indica el contenido nominal de níquel [2].

Tabla 1. Composiciones de AARAT ACI, UNS, ASTM [1,2].

ACI	Número UNS	ASTM	%C	%Cr	%Ni	%Si (Max)
HA	...	A 217	0.20 max	8.- 10.0	...	1
HC	J92605	A 297, A608	0.50 max	26-30	4 max	2
HD	J93005	A 297, A 608	0.50 max	26-30	4-7	2
HE	J93403	A 297, A 608	0.20-0.50	26-30	8-11	2
HF	J92503	A 297, A 608	0.20-0.40	19-23	9-12	2
HH	J93603	A 297, A 608, A 447	0.20-0.50	24-28	11-14	2
HK	J94224	A 297, A 567, A 608	0.20-0.60	24-28	18-22	2
HL	J94604	A 297, A 608	0.20-0.60	28-32	18-22	2
HN	J94213	A 297, A 608	0.20-0.50	19-23	23-27	2
HP	...	A 297	0.35-0.75	24-28	33-37	2.5
HT	J94605	A 297, A 351, A 267, A 608	0.35-0.75	13-17	17-33	2.5
HT30	...	A 351	0.25-0.35	13-17	33-37	2.5
HU	...	A 297, A 608	0.35-0.75	17-21	37-41	2.5
HW	...	A 297, A 608	0.35-0.75	10-14	58-62	2.5

Cuando se elige una aleación de este tipo, se debe tomar en cuenta cuáles serán las condiciones de operación, para determinar si las propiedades mecánicas y físicas son adecuadas para su aplicación, como se muestra en la Tabla 2 [5]. Los AARAT tienen una buena resistencia a la corrosión y a la fatiga térmica [6,7], por lo que se utilizan ampliamente para aplicaciones a altas temperaturas por encima de 650°C y que están sujetas a calentamiento cíclico y gradientes de temperatura [5,6]. Debido a su valor de resistencia al choque térmico, su resistencia a la oxidación, a corrosión y resistencia mecánica a temperaturas relativamente altas, alrededor de una séptima parte de la producción total de los AARAT es del tipo HT [5].

Tabla 2. Relación entre condiciones de funcionamiento y propiedades para la selección de aleaciones [5].

Condiciones de funcionamiento	Propiedad relacionada
Tiempo de servicio y temperatura máxima de operación	<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades de tensión a corto plazo. • Resistencia al <i>creep</i>. • Propiedades de ruptura por estado de esfuerzos. • Ductilidad en caliente.
Tipo y tamaño de la carga máxima	<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades de tensión. • Resistencia al <i>creep</i>. • Propiedades esfuerzo máximo a tensión. • Ductilidad en caliente.
Ciclo térmico. a. Intervalo de temperatura del ciclo. b. Frecuencia de los ciclos térmicos. c. Velocidad de enfriamiento.	<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades de la fatiga térmica.
Condiciones corrosivas.	<ul style="list-style-type: none"> • Resistencia a la oxidación. • Resistencia a la carburación. • Resistencia a la sulfuración. • Estabilidad de la superficie.
El tamaño y geometría de la pieza	<ul style="list-style-type: none"> • Gradientes de temperatura
El procesamiento posterior, como la soldadura y el mecanizado	<ul style="list-style-type: none"> • Datos de fabricación
Condiciones abrasivas o de desgaste	
Costo	
Facilidad de reemplazo	

Este tipo de acero se utiliza principalmente para la fabricación de accesorios funcionales como: herramientas, rejillas y canastas que se utilizan para colocar, organizar y transportar lotes de piezas a hornos de tratamiento térmico [5,6,7].

En muchas aplicaciones, estos aceros se someten a calentamientos cíclicos, por lo que se deben considerar las condiciones de funcionamiento y evaluar las propiedades de fatiga térmica como se mencionó antes. Esta aleación que generalmente es usada en condición de colada presenta una microestructura dendrítica con matriz austenítica estabilizada a temperatura ambiente por su composición química (35Ni-17Cr), además presenta carburos primarios en los límites interdendriticos [8].

El efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas del acero HT se puede observar en las Figuras 1 y 2, mientras que en las Tablas 3 y 4, se presentan sus valores del coeficiente de conductividad térmica y de expansión térmica, respectivamente. El ensayo de tensión convencional, que se determina bajo carga constante a temperatura constante, es de gran utilidad para predecir la vida de la aleación (tiempo antes de la fractura) en condiciones específicas y también para comparar aleaciones que están sujetas a una carga que podría producir una falla en un tiempo relativamente corto [4]. Estos ensayos pueden ser de gran utilidad para evaluar la resistencia a las sobrecargas momentáneas y se incluyen en algunas especificaciones [4].

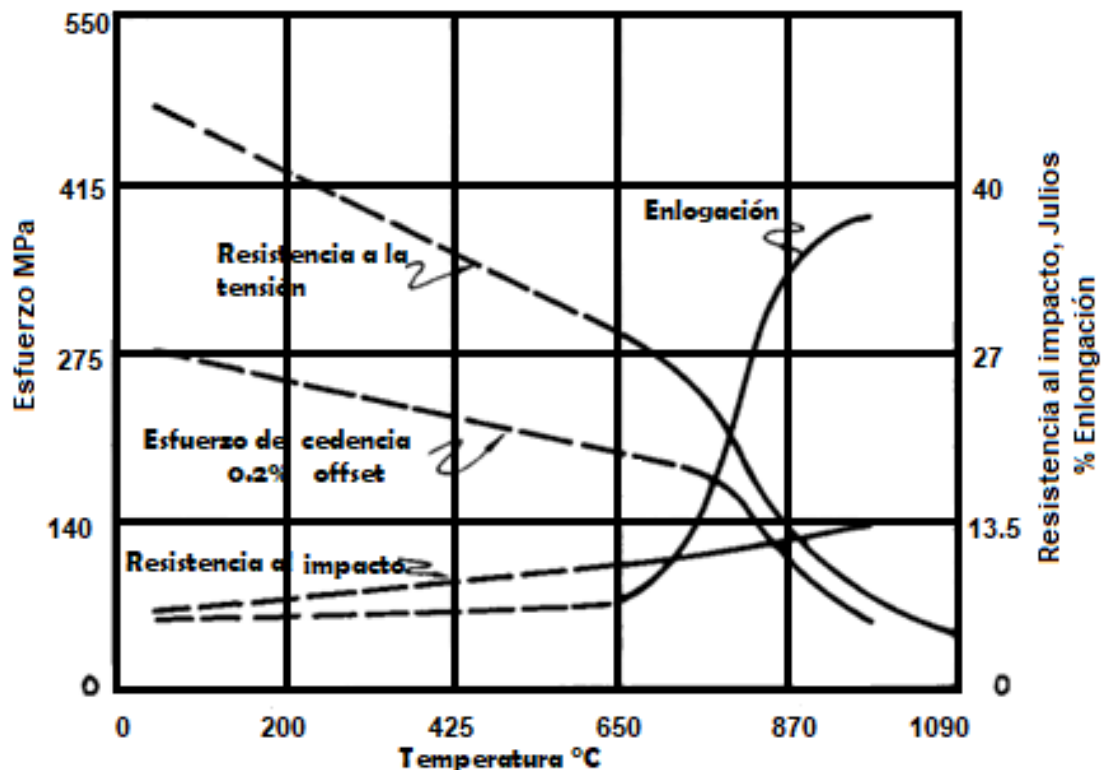


Figura 1. Efecto de la temperatura en las propiedades de los ensayos de tensión y Charpy del acero tipo HT [8].

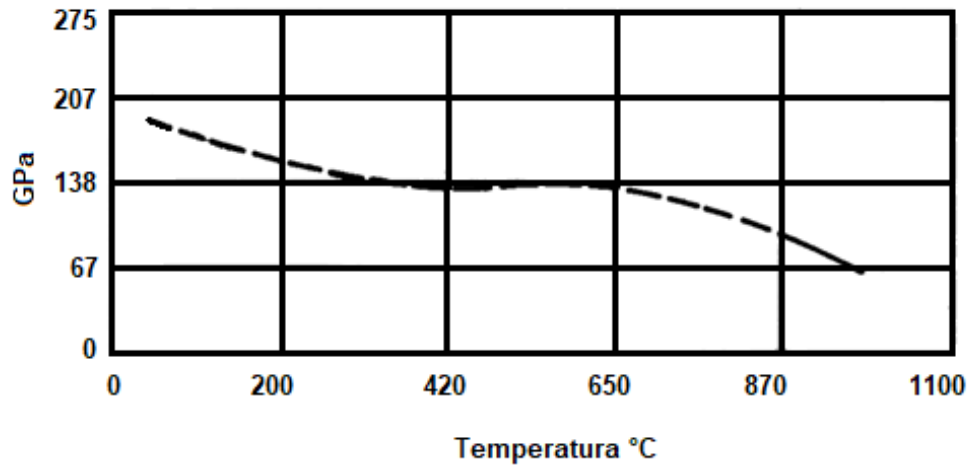


Figura 2. Efecto de la temperatura en el módulo de elasticidad del acero tipo HT [8].

Tabla 3. Valores del coeficiente de conductividad térmica en función de la temperatura para el acero HT convencional [8].

		Coeficiente de conductividad térmica		
°F	°C	Btu/(ft.h.°F)	kW/mk	W/mk
212	100	7	0.012	12.11
600	315.55	8.9	0.015	15.40
1000	537.77	10.8	0.018	18.69
1200	648.88	11.9	0.020	20.59
1400	760	12.9	0.022	22.32
1600	871.11	14	0.024	24.23
1800	982.22	234.09	0.405	405.14
2000	1093.33	265.69	0.459	459.83

Tabla 4. Valores del coeficiente medio de expansión térmica en función de la temperatura para acero HT convencional [7].

°F	°C	Coeficiente medio de expansión térmica lineal	
		μ in.(in.°F)	μ in.(in.°C)
	20 a		
68-200	20-93.33	7.9	14.22
68-400	204.44	8.14	14.65
68-600	315.55	8.37	15.066
68-800	426.66	8.61	15.498
68-1000	537.77	8.85	15.93
68-1200	648.88	9.09	16.362
68-1800	982.22	9.33	16.794
68-2000	1093.33	9.56	17.208
1200-1600	648.88-871.11	10.75	19.35
1200-1800	648.88-982.22	11	19.8

1.3 Fatiga térmica en AARAT

En muchas aplicaciones de alta temperatura, las aleaciones resistentes al calor en servicio se someten a ciclos térmicos, por lo que es importante considerar la resistencia a la fatiga térmica [9]. La fatiga térmica es el resultado de deformaciones y esfuerzos térmicos que se acumulan en el material debido a la aplicación de ciclos térmicos [10,11]. La relación para determinar el parámetro de resistencia a la fatiga térmica (ecuación 1), muestra que un valor elevado de conductividad térmica (κ) minimiza el gradiente de temperatura dentro del material y de esta manera disminuye la expansión térmica. Del mismo modo, un valor elevado para el esfuerzo de cedencia (σ_y) disminuirá la deformación plástica que se produce en el calentamiento y el enfriamiento. Entre menor sea el valor del módulo elástico (E) menor será la deformación producida por el esfuerzo térmico. El término $(1 - \nu)$ toma en cuenta un estado de esfuerzo de tensión biaxial. Por último, entre menor sea el valor del coeficiente de expansión térmica, será menor la acumulación de los esfuerzos térmicos. La mayoría de los metales tienen un coeficiente de Poisson (ν) de alrededor de 0.3, por lo que cuando se comparan diferentes materiales, este término puede ser ignorado [11].

$$Q = \frac{(\kappa)(\sigma_y)}{(E)(\alpha)(1 - \nu)} \quad (1)$$

Durante su aplicación como herramental, el acero es expuesto a ciclos que son acompañados por cambios abruptos de temperatura que generan esfuerzos térmicos. Estos esfuerzos se pueden clasificar en dos tipos [12]: microesfuerzos, causados por las diferentes propiedades físicas de los microconstituyentes (densidad, coeficiente de expansión térmica, módulo de elasticidad, etc) y por transformaciones de fase como la precipitación de carburos secundarios [13]; y macroesfuerzos, que son causados, por los gradientes de temperatura que se producen entre las diferentes secciones (longitudinal- transversal, núcleo-superficie) y por las restricciones de la libre expansión de los elementos [12,13]. Se ha encontrado que los macroesfuerzos no son lo suficientemente grandes para la iniciación de la grieta que conduciría a la fractura [13]. Por lo tanto, se sugiere que los microesfuerzos residuales, resultantes de las diferencias en los valores de los coeficientes de expansión térmica de las fases, son de mayor importancia en el comportamiento térmico [12,13].

Los carburos presentes en la matriz de estos aceros pueden generar regiones de deformación plástica, como se muestra en la Figura 3a. El proceso de precipitación por efecto de la temperatura promoverá un aumento en la cantidad y el tamaño de los carburos, lo cual a su vez incrementará los campos de deformación plástica a su alrededor [12].

Lo anterior puede generar que una región de deformación plástica originada por un precipitado individual pueda superponerse con el campo creado por otro precipitado, como se observa en la Figura 3b, y así superar el límite elástico o crear deformaciones plásticas mayores [12].

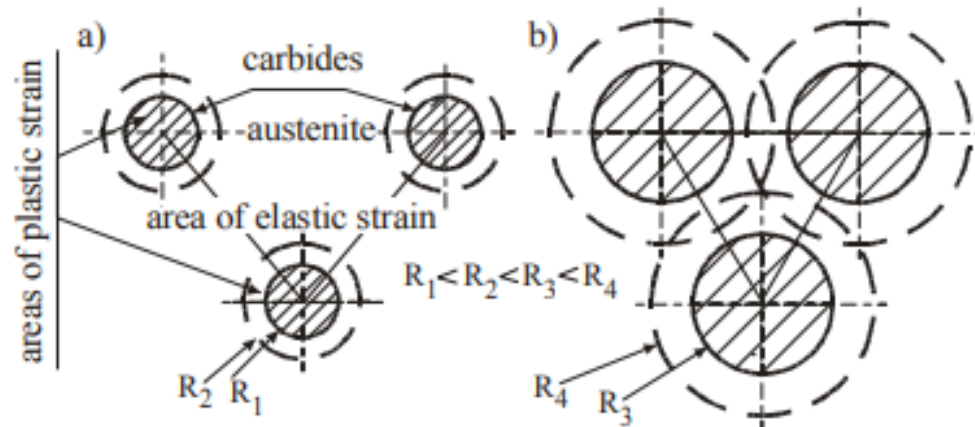


Figura 3. Regiones de deformación plástica alrededor de los carburos a) estado inicial, b) después de un tiempo prolongado a altas temperaturas [12].

La principal fuente de microesfuerzos son los esfuerzos térmicos que se forman como resultado de las diferencias entre los valores del coeficiente de expansión térmica α , densidad ρ y módulo elástico (E) de la matriz y los carburos, cuyos valores para las fases presentes en AARAT se pueden presentar en la Tabla 5 [12].

Tabla 5. Valores de coeficiente de expansión térmica, densidad y módulo de elasticidad para las fases presentes en AARAT [13 -14].

Fase	α , $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	ρ , g/cm^3	E , N/mm^2 ($\times 10^5$)
Austenita	15.1	7.8	1.730
M_{23}C_6	10.5	7	1.998
M_7C_3	10.9	6.9	2.94
NbC	6.7	7.6	4.38

La mejora de la resistencia a la fatiga térmica es importante para el desarrollo de AARAT en estado de colada que resistan las condiciones de alta temperatura [12-15]. Por lo tanto, para estos aceros es necesario mejorar dicha resistencia y disminuir el coeficiente de expansión térmica, por lo que es importante conocer el efecto de los elementos de aleación en dichas propiedades. Los elementos Ni, C, W, Cr y Nb disminuyen el coeficiente de expansión térmica como se puede observar en la ecuación 2 [15].

$$\alpha_{25-1000^{\circ}C} \times 10^{-6} (1/K) = 21.281 - 0.046Ni - 0.044Cr - 0.135W + 1.656Nb - 0.192[NbC] - 0.082[M_{23}C_6] \quad (2)$$

Una medida cuantitativa de la resistencia a la fatiga térmica en AARAT en estado de colada es la evaluación del número y la longitud de las grietas generadas durante la fatiga térmica. Ha sido reportado que existe una relación del contenido de carbono y cromo en el número de grietas (N_c) y en la velocidad de propagación del agrietamiento (S_c), como se muestra en las ecuaciones 3 y 4, respectivamente [12].

$$N_c = 43.72(\%C) + 0.27(\%Cr) \quad (3)$$

$$S_c = 31.673(\%C) - 0.349(Ni)(\%C) \quad (4)$$

1.4 Agrietamiento en los AARAT

La fatiga térmica a la cual se someten los AARAT en estado de colada conduce al deterioro por agrietamiento y con ello al reemplazo de componentes fabricados con estos aceros. Para su estudio, el fenómeno del agrietamiento puede dividirse en las etapas de nucleación y propagación de la grieta. La primera etapa se puede dividir a su vez en nucleación y el crecimiento a nivel microestructural, mientras que la propagación se lleva a cabo hasta que el tamaño de la grieta es lo suficientemente grande como para no ser influenciada directamente por la microestructura [16-20].

La nucleación de una grieta por fatiga térmica se desarrolla primero a nivel microestructural por la acumulación de los esfuerzos térmicos residuales [18]. Esta iniciación suele producirse en la superficie del acero y generalmente es causada por concentradores de esfuerzos, lo que da lugar a una deformación plástica local o al agrietamiento y desprendimiento de precipitados frágiles [13,19]. La concentración local de esfuerzo-deformación en sitios que impidan el deslizamiento y promuevan la acumulación de dislocaciones, puede atribuirse a que la microestructura no es homogénea y presenta defectos interfaciales debido a la anisotropía elástica y plástica de los materiales policristalinos, como lo son:

- Rugosidad de la superficie debido al proceso de solidificación.
- Inclusiones no metálicas.
- Segundas fases, precipitados o poros.
- Límites de grano y de fase [16-18].

Al formarse una grieta se logra una reducción de la energía interna y de la energía elástica almacenada [19]. Sin embargo, la energía térmica producida por el efecto de la alta temperatura en cada ciclo térmico impide el aumento de la densidad de dislocaciones, porque se llevan a cabo procesos de difusión térmicamente activados como el ascenso de dislocaciones (recuperación dinámica), donde dislocaciones de signo opuesto se aniquilan formando un arreglo en estado estable que da lugar a otro sitio de nucleación de grieta. Cabe destacar que este criterio se aplica en aceros que han sufrido de un proceso termomecánico donde la densidad de dislocaciones es mayor que la que presenta un acero obtenido directo de colada [19].

Estudios previos en aceros austeníticos reportan que los límites de maclas son el factor microestructural principal para la iniciación de grietas en fatiga de alto ciclo (número de ciclos antes del fallo mayor a 106) [20], mientras que la iniciación de grietas durante la fatiga de bajos ciclos (número de ciclos antes del fallo menor a 104) se debe a inclusiones [20]. Por lo anterior, es importante para aceros austeníticos sometidos a fatiga de bajos ciclos, realizar análisis cuantitativos de segundas fases, ya que los defectos interfaciales son responsables de la concentración local de esfuerzos, la deformación plástica y eventualmente de la iniciación y propagación de grietas cortas por fatiga. Los mecanismos de propagación temprana de grietas están fuertemente relacionados con las características microestructurales del material. Esencialmente, la naturaleza y la distribución de los defectos interfaciales dictaran el comportamiento y velocidad de propagación de las grietas [21]. La propagación de la grieta se lleva a cabo a lo largo del sistema de deslizamiento más compacto, con un máximo esfuerzo de corte resuelto, el cual difiere de un grano a otro, generando así la trayectoria característica de una grieta [16,18].

Es importante señalar que la velocidad de propagación de grietas no es constante con el criterio de la mecánica de fractura elástica-lineal, es decir, la ley de París (ecuación 5) [16,22,23].

$$\frac{da}{dN} \quad (5)$$

donde a es la longitud de grietas en micras y N corresponde al número de ciclos.

Por lo anterior con este criterio sólo es posible caracterizar la velocidad de avance de las grietas por ciclo cuando la magnitud de las grietas es mayor al tamaño de las características microestructurales antes mencionadas. En principio, la propagación de grietas comienza en la fase de iniciación también llamada etapa I, que es principalmente una propagación de grietas cortas; posteriormente la propagación continúa con la etapa II, en la que se supone que esta se mantiene en el régimen de la ley de París.

Finalmente, el proceso continua hasta la etapa III, llamada propagación de grietas rápidas, que conduce al fallo por fractura como se muestra esquemáticamente en la Figura 4 [21,22,23].

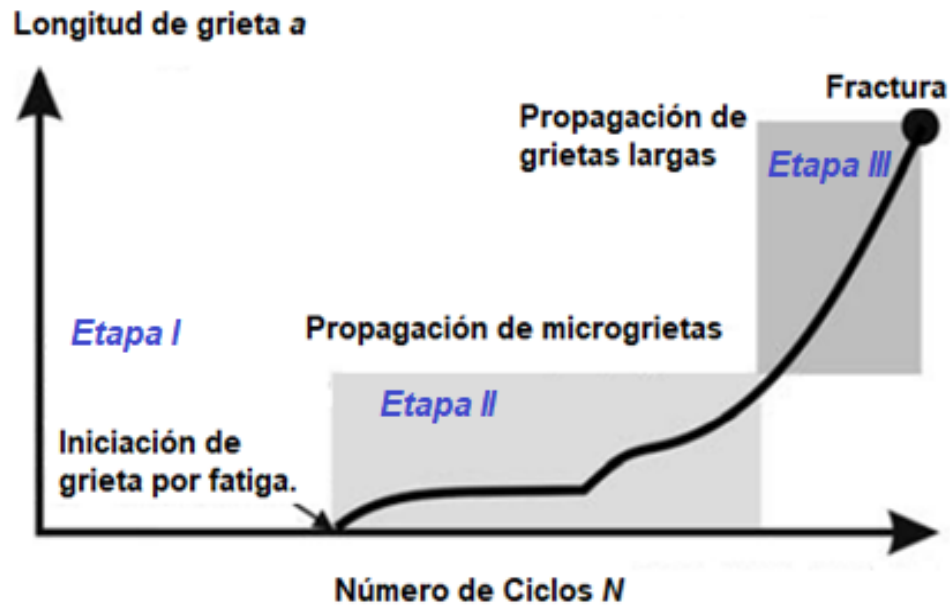


Figura 4. Evolución de grietas según el número de ciclos por fatiga en metales y aleaciones policristalinas [21].

A lo largo de los años se han propuesto modelos analíticos para entender y determinar el crecimiento de grieta por fatiga, los cuales se clasifican en dos categorías principales basados en: mecánica de la fractura del medio continuo y mecánica de la dislocación. En la Tabla 6 se presenta un resumen de los principales modelos de crecimiento de grietas por fatiga basados en la teoría de la mecánica de la fractura del medio continuo [16, 24-29], mientras que en la Tabla 7 se muestran los ejemplos de modelos basados en la teoría de mecánica de dislocaciones.

Tabla 6. Ejemplos de modelos de crecimiento de grietas por fatiga basados en los conceptos de la mecánica de la fractura [16].

Tipo	Bases del modelo
Elástico Linear	Comportamiento elástico cerca de la grieta del material. criterio empírico para la caracterización del crecimiento de grieta por fatiga.
Base geométrica	Etapas de crecimiento de grieta según su geometría. Deriva las constantes de la ley de París.
Acumulación plástica	Consideración elastoplástica del crecimiento de la grieta cíclica.

Como se puede observar en la Tabla 7, los aspectos microestructurales como los límites de granos, son sitios preferenciales para la nucleación y propagación de las grietas. En la fatiga térmica el principal mecanismo de degradación incluye los procesos de precipitación de las fases secundarias y los cambios en su morfología [16].

Tabla 7. Ejemplos de modelos de crecimiento de grietas de fatiga basados en la mecánica de dislocaciones [16].

Tipo de modelo	Bases del modelo
Inicio de deslizamiento	Basado en el criterio de emisión de deslizamiento formulado en la etapa II da/dN .
Bloqueo de deslizamiento	Bloqueo del deslizamiento emitido por los límites de los granos.
Irreversibilidad de deslizamiento	Consideración elastoplástica del crecimiento de la grieta. Papel de las interfases.

1.5 Efecto de los elementos aleantes en la microestructura.

Existe una relación estrecha entre la composición química, microestructura, procesamiento y propiedades. Dicha relación se debe de considerar para el diseño de una nueva aleación, para ello es necesario conocer el efecto de cada uno de los elementos presentes en los AARAT como se muestra a continuación.

Cromo

En los AARAT, este elemento está presente en un intervalo entre 17-38%, para garantizar una alta resistencia al calor de las estructuras que operan por encima de 650°C [1-4]. Al igual que los aceros inoxidable, un contenido de Cr mayor a 10.5% en peso, causa la formación espontánea de una película protectora, pasiva, estable y transparente que mejora la resistencia a la corrosión [8]. Este elemento confiere a los AARAT resistencia a la oxidación y promueve el endurecimiento por precipitación con la formación de carburos [1-7].

El cromo reacciona con el carbono para formar diferentes carburos del tipo $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , Cr_6C [15]. La presencia de estos carburos puede modificar las propiedades mecánicas iniciales y finales del acero [4]. El criterio principal en este tipo de aleaciones es la resistencia a la fatiga térmica, para ello se recomienda tener una relación cromo-carbono de 18/0.3% en peso [5].

Sin embargo, cuando el acero se expone a elevadas temperaturas se lleva a cabo la precipitación de carburo de cromo $M_{23}C_6$ en los límites de granos y el empobrecimiento de este elemento en la matriz, fenómeno denominado como sensitización, dando como resultado un pronunciado agrietamiento por corrosión intergranular bajo tensión y el fallo por fractura frágil [27].

Níquel

Además del cromo, el níquel es otro elemento esencial de los AARAT, porque estabiliza las propiedades mecánicas aún a temperaturas mayores de 650°C [4]. Este elemento está presente en aleaciones resistentes al calor en cantidades de hasta un 70% en peso [1-3]. Los principales efectos de este elemento en este tipo de aceros son: endurecimiento de la matriz, estabilización de la austenita, promoción de una alta resistencia a la corrosión, oxidación y a la nitruración a altas temperaturas e incremento de la resistencia a la fatiga térmica [1,8,30].

Carbono

El contenido de este elemento en los AARAT es del 0.20 al 0.75% en peso [1-7]: Los principales efectos de la adición de carbono son: favorecer al endurecimiento por precipitación a través de la formación de carburos y contribuir a la resistencia mecánica a las altas temperaturas y la resistencia a la termofluencia lenta (*creep*) [4,8,31,32]. Cuando el contenido de carbono es mayor a 0.2% precipitan carburos primarios en los límites de grano y precipitados secundarios más finos [4,31,32]. Es necesario un contenido de carbono alrededor del 0.4-0.5% cuando se espera que el acero austenítico fundido soporte altas cargas mecánicas y cuando sus superficies están expuestas a desgaste [4].

Silicio

El contenido de este elemento en AARAT es de 1 a 2.5% [1-4]. Es un elemento estabilizador de ferrita, este elemento incrementa la resistencia a la corrosión y carburización a altas temperaturas [4]. No se ha observado ningún efecto negativo en la resistencia a la fatiga térmica [8].

Manganeso

En los AARAT su contenido es de aproximadamente 1-2% [1-3]. Es un elemento gammageno, es decir, estabiliza a la fase austenita y tiene poco o ningún efecto sobre las propiedades mecánicas o la resistencia a la corrosión cuando está presente en cantidades moderadas [8]. Investigadores polacos reportaron la adición de Mn como sustituto de níquel en aceros austeníticos para piezas en hornos de tratamiento térmico [8,13]. La presencia de Mn favorece la formación de la fase sigma en aceros con alto contenido de Cr [31].

Niobio

La adición de este elemento es importante para el diseño de los aceros resistentes al calor, ya que puede evitar la oxidación y la corrosión intergranular formando NbC/Nb(C,N) en lugar del carburo $Cr_{23}C_6$, evitando de esta manera el empobrecimiento de Cr en la matriz [33,34]. Este elemento se utiliza para mejorar la resistencia al *creep* en los AARAT por que cambia el tipo y la morfología de los carburos [4] y evita el empobrecimiento de cromo en la matriz [8,31]. Específicamente la adición de 1- 2.5% Nb en un acero en estado de colada 24Cr-24Ni tuvo como efecto un incremento significativo en la vida útil del material al estar sometido a esfuerzo de tensión [35]. En el mismo estudio se señaló que el Nb proporcionaba tanto resistencia a la fluencia como ductilidad a un acero fundido de 26 %Cr resistente al calor [35]. Otros estudios demuestran también que la adición de Nb en AARAT temperaturas promueve la precipitación de Nb(C,N) y NbC [36]. Se demostró que este elemento disminuye el daño por choque térmico [37].

1.6 Fases presentes

Como se mencionó anteriormente, la exposición prolongada a altas temperaturas modificará la microestructura de los aceros austeníticos, como consecuencia de ello habrá un cambio en las propiedades mecánicas. El principal mecanismo de degradación incluye los procesos de precipitación de las fases secundarias y los cambios en su morfología [38]. A continuación, se presenta un resumen de las fases que pueden precipitar durante el servicio a altas temperaturas a largo plazo. Es importante mencionar que la cinética se verá afectada por la composición química y el tiempo en funcionamiento del acero [31,38].

Austenita

La matriz de los aceros austeníticos en estado de colada resistentes a altas temperaturas está compuesta por una matriz de austenita que es una solución sólida altamente sobresaturada C-Fe-Ni-Cr [31,38]. Esta fase ofrece un mayor grado de resistencia a altas temperaturas en comparación con la fase ferrítica, debido a que son menores las velocidades de difusión a través de la estructura FCC por su mayor factor de empaquetamiento atómico (74%). Los elementos gammagenos son expresados en la ecuación 6 como níquel equivalente [21,31].

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30(\%C) + 0.5(\%Mn) + 26(\%N - 0.02) + 2.77 \quad (6)$$

Carburos

Los carburos precipitan a partir de la fase matriz o en los límites de los granos durante el enfriamiento y el tratamiento térmico de los AARAT. Como este tipo de aceros tienen una mayor cantidad de elementos de aleación formadores de carburos como Cr, Mn, Ti y Nb, es posible la precipitación de varios carburos. A continuación, se describen los posibles carburos, los cuales se denotan químicamente como MC donde M puede ser cualquier metal de transición y parte del carbono (C) podría ser reemplazado por nitrógeno (N) [21,31].

Tipo M_7C_3

Este carburo contiene 9.0 % de C en peso ($a = 1.398\text{nm}$, $c = 0.4506\text{ nm}$), se encuentra comúnmente en los aceros inoxidable resistentes a altas temperaturas ACI [21,31,32]. Se forma durante la solidificación de estos aceros junto con la austenita en un intervalo de temperatura de 1000 a 1200°C [20]. El M_7C_3 se descompondrá en $M_{23}C_6$ durante el servicio a temperaturas más bajas entre 750 y 1000°C dando lugar a cambios microestructurales que modifican el desempeño del material [38-40].

Tipo $M_{23}C_6$

En este carburo, que es el más común en los aceros inoxidable, el metal M es mayormente Cr con pequeñas adiciones de Fe. Generalmente presenta una estructura cristalina FCC ($a=1.057\text{-}1.068$) [21, 31,32], aunque se ha reportado que el parámetro de red cambia durante el tratamiento térmico; lo que indica que el carburo no es termodinámicamente estable durante la formación inicial y libera hierro durante el tratamiento térmico [21].

Los sitios preferentes de precipitación del carburo $M_{23}C_6$ son los límites de los granos de ángulo alto, seguidos por los límites de maclas; además se ha reportado su precipitación en forma de carburos secundarios a lo largo de los defectos en los granos austeníticos [21,31,32,41]. Los carburos secundarios precipitan como cuboides o cilindros con una relación de orientación $\{100\}_\gamma // \{100\}_{M_{23}C_6} < 010 >_\gamma // < 010 >_{M_{23}C_6}$ [21,31].

La precipitación del carburo $M_{23}C_6$ a lo largo de los límites de los granos conduce al empobrecimiento de Cr en la matriz, lo cual se conoce comúnmente como sensitización al ataque intergranular, ya que reduce la resistencia a la corrosión del acero inoxidable [21,31]. Estos carburos finamente dispersos incrementan la resistencia a la termofluencia (*creep*) e inhiben la recristalización secundaria [42].

La transformación $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$

Esta transformación se lleva a cabo prácticamente en todos los AARAT. Se ha reportado que para un acero austenítico tipo HP (0.48C-25.4Cr-35.3Ni-1.72Nb) se llevó a cabo después de tratamiento térmico a 1150°C durante 2 h [40]. La cinética de esta transformación es relativamente rápida como se puede observar en la Figura 5 [36].

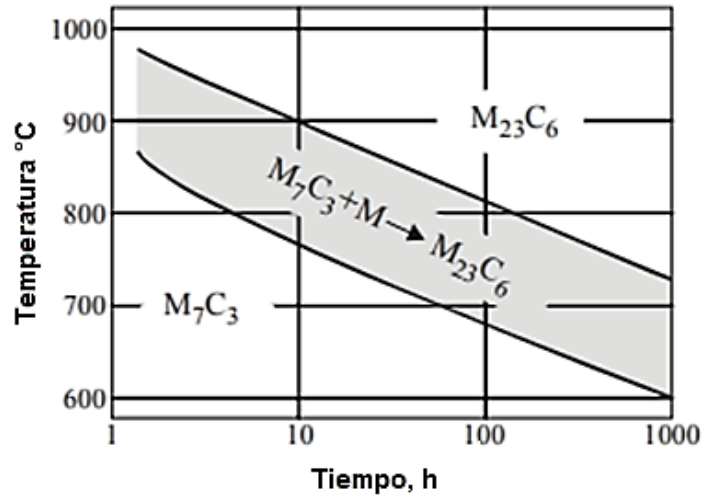


Figura 5. Efecto del tiempo y la temperatura en la transformación de los carburos M_7C_3 en carburos $M_{23}C_6$ para un acero en estado de colada 0.4C-25Cr-20Ni [36].

Los átomos de carbono que se encuentran en el carburo M_7C_3 migran a la intercara precipitado-matriz y luego estos átomos se disuelven en la fase austenítica. Los átomos de carbono que quedan libres son la fuente para la formación de los carburos secundarios $M_{23}C_6$ dispersos dentro de la matriz, principalmente alrededor de carburos primarios M_7C_3 [40] como se puede observar en la Figura 6.

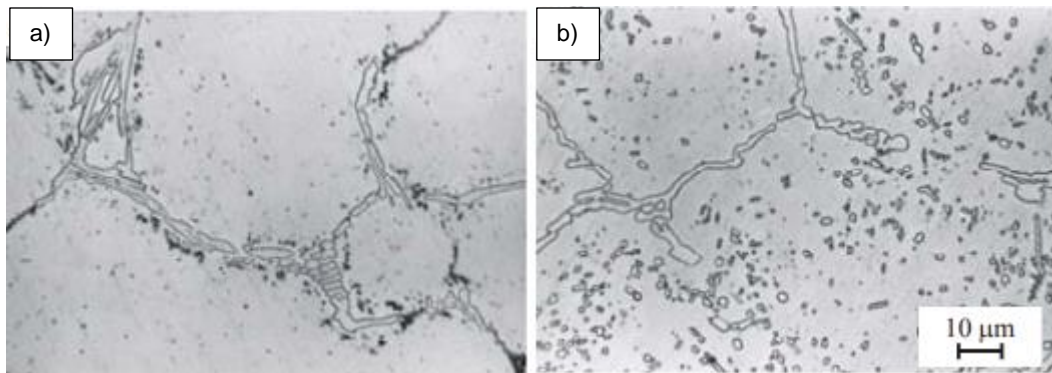


Figura 6. Microestructura del AARAT a) en estado de colada 0.4C-17Cr-34Ni fundido y b) después de tratamiento térmico a 900°C por 100 h [32].

Precipitado MX

Este tipo de precipitado presenta una estructura cristalina FCC con un parámetro de red reportado de 0.447nm [30]. Se forma en aleaciones con adiciones de elementos formadores de carburo como el Ti ó el Nb [43]. Las adiciones de estos elementos suprimen la precipitación perjudicial $M_{23}C_6$ a lo largo de los límites de grano y durante un tratamiento térmico de estabilización a 840-900°C pueden formarse carburos MX en el interior de los granos [41,42]. El carbonitruro MX tiene un parámetro de red ambiguo debido a la solución sólida entre el nitrógeno y el carbono [42].

Los precipitados del tipo MX forman barreras muy eficaces para el libre desplazamiento de las dislocaciones, fijando e inhibiendo el posible movimiento de ellas. Precipitan dentro de los granos preferentemente en las dislocaciones y límites de maclas [30,43]. Contribuyen con el endurecimiento por precipitación, aumentan las propiedades de dureza y resistencia a la tensión e incrementan la resistencia a la termofluencia [42]. Sin embargo, se ha reportado que en la intercara de la matriz/precipitado primario MX, puede ocurrir la nucleación y el crecimiento de agrietamiento por *creep* [41].

Fases intermedias

Fase Sigma σ

Una de las fases precipitadas más conocidas en los aceros inoxidables es la fase sigma, conduce a una mayor fragilidad de los aceros inoxidables cuando se exponen a temperaturas elevadas entre 600 y 1000°C [21,31]. La fase sigma es una fase rica en Cr-Fe con estructura tetragonal de 30 átomos, con diferentes composiciones de aleación dependiendo del material de origen [31].

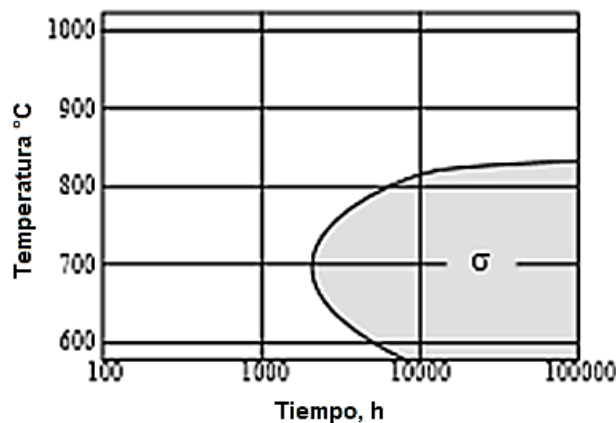


Figura 7. Efecto del tiempo y la temperatura en la precipitación de la fase sigma en acero en estado de colada 0.4C-25Cr-20Ni [32].

Sin embargo, se ha encontrado que en AARAT la cinética de formación de esta fase es lenta, como se puede observar en la Figura 7 [32]. La fase sigma precipita en límites de granos, límites de maclas incoherentes y dentro del grano [42]. Esta fase es estabilizada por elementos alfégenos y desestabilizada por elementos estabilizadores de austenita [21,41]. El Cr, que es un estabilizador de ferrita, promueve la precipitación de la fase sigma [21,31]. La presencia de esta fase deteriora las propiedades de resistencia a la tensión y reduce la resistencia a la termofluencia [38,40].

Fase Z.

Esta fase con composición reportada NbCrN con una estructura cristalina tetragonal ($a=0.3037$, $c=0.7391$ nm), se localiza en las dislocaciones dentro de los granos. Contribuye con el endurecimiento por precipitación, aumenta la dureza y la resistencia a la tensión e incrementa la resistencia a la termofluencia, sin embargo, promueve la desaparición los precipitados MX [31,38].

Fase G.

Es una fase rica en silicio $Ni_{16}(Nb,Ti)_6Si_7$ que precipita en los límites de grano y presenta una estructura cristalina FCC con un parámetro de red $a = 1.12$ nm [21,31]. La fase recibe su nombre porque precipita lo largo de los límites de los granos entre 500 y 850°C, [21,41]. El intervalo de temperatura de formación es de 750 - 800°C con un tiempo de 2 horas en recocido isotérmico [38].

La presencia de esta fase retrasa la recristalización secundaria, sin embargo, reduce la resistencia a la termofluencia y disminuye la resistencia a la corrosión [42]. En la Figura 8 se muestra un ejemplo de la presencia de esta fase en la microestructura de un acero 30-Ni18-Cr-1Ti [32].

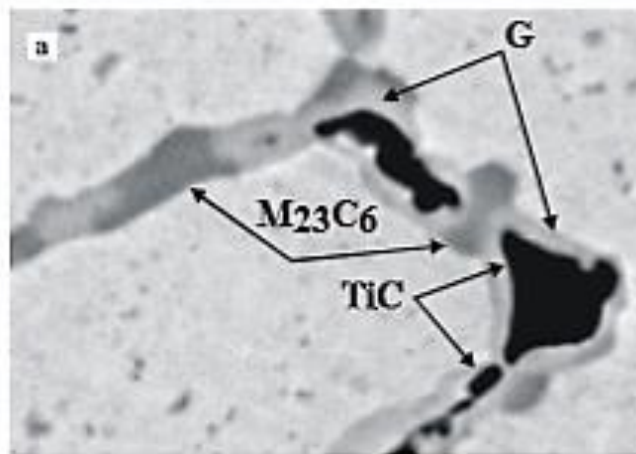


Figura 8. Micrografía de un AARAT 30-Ni18-Cr-1Ti tratado térmicamente a 900°C por 300 h [32].

Fase Laves

Presenta una estructura cristalina hexagonal $\text{Fe}_2(\text{Nb,Ti})$ ($a=0.473$, $c=0.772$) con una temperatura de formación entre $650\text{-}800^\circ\text{C}$ [31, 38, 42]. Precipita con morfología esférica a lo largo de los límites de los granos donde se ha demostrado que causan un endurecimiento significativo por precipitación [42]. Aumenta la resistencia a la termofluencia y la resistencia a la fatiga, sin embargo, se ha informado que reduce la ductilidad y su presencia significa un decremento en las propiedades de resistencia a la alta temperatura [42].

1.7 Simulación termodinámica

Los diagramas de fase se utilizan en la investigación e ingeniería de materiales para comprender la correlación de la composición, la microestructura y las condiciones de los procesos [44]. Métodos computacionales como CALPHAD (cálculo de diagramas de fase), se emplean para modelar las propiedades termodinámicas de cada fase y simular el comportamiento de las fases presentes en sistemas de múltiples componentes también llamados sistemas complejos [6,44,45].

Esta metodología nace a partir de combinar datos termodinámicos, diagramas de fase y propiedades atómicas como el magnetismo en un modelo unificado y consistente. El modelo de energía de Gibbs se utiliza para calcular propiedades y simular transformaciones de fases en materiales multicomponentes reales. Los valores de potencial químico y las segundas derivadas de la energía de Gibbs se utilizan en simulación de procesos de difusión. En las simulaciones de solidificación se utilizan las fracciones molares de las fases sólidas y la segregación de los componentes, así como las energías libres de Gibbs de los estados metaestables, observados experimentalmente [44,45].

Para identificar el tipo de estructura cristalina de las fases se utilizan varios sistemas de nomenclatura, los cuales son: prototipo es el nombre de la fase para la cual esta estructura cristalina fue determinada por primera vez, Strukturbericht utiliza letras para clasificar las estructuras cristalinas, Pearson es una breve descripción de la estructura que denota la red de Bravais por dos letras (ejemplo c para cúbico y P para primitivo) y el número de átomos en la celda unitaria. Aunque se debe mencionar que, en algunas bases de datos termodinámicas, los nombres de las fases utilizadas para varias estructuras cristalinas importantes no pertenecen a ninguno de los sistemas de nomenclatura mencionados [44].

Thermo-Calc®

La relación entre los datos experimentales y teóricos permitió la construcción de bases de datos que hoy en día se usan en diferentes programas de simulación termodinámica. Uno de estos es el Thermo-Calc®, el cual contiene una base de datos potente y flexible para todo tipo de cálculos de fases en equilibrio, diagrama de fase, transformaciones de fase y evaluaciones termodinámicas; con su interfaz orientada a aplicaciones [45].

Thermo-Calc® puede calcular innumerables tipos de diagramas ya que tiene la posibilidad de establecer por separado cada condición ó propiedad termodinámica para ser usada como variable en un eje. Thermo-Calc® se diseñó originalmente para sistemas de componentes múltiples y las bases de datos cuentan con más de 40 componentes [45,46]. Para la identificación de estructuras cristalinas este software utiliza el sistema de nomenclatura propuesto por Strukturbericht, en el cual se representa una breve descripción de la estructura cristalina de las fases [46,47].

Este *software* ha sido utilizado ampliamente en el diseño y desarrollo de nuevas aleaciones. Sin embargo, para aceros resistentes a altas temperaturas existen pocos trabajos, un ejemplo reciente, es una investigación donde se utilizó dicho software en la predicción las cantidades de diferentes precipitados en AARAT [36,39,43,48-51].

Capítulo 2

Metodología para el diseño de un acero austenítico resistente a fatiga térmica

2.1 Introducción

En este capítulo se describe la metodología realizada para el diseño de AARAT resistente a fatiga térmica incluyendo las etapas de simulación termodinámica, vaciado de aleaciones, tratamiento térmico, la caracterización microestructural y evaluación mecánica antes y después del proceso de fatiga térmica.

En la Figura 8 se muestra esquemáticamente la metodología experimental general para este trabajo. A continuación, se describe de manera más detallada cada una de las etapas.

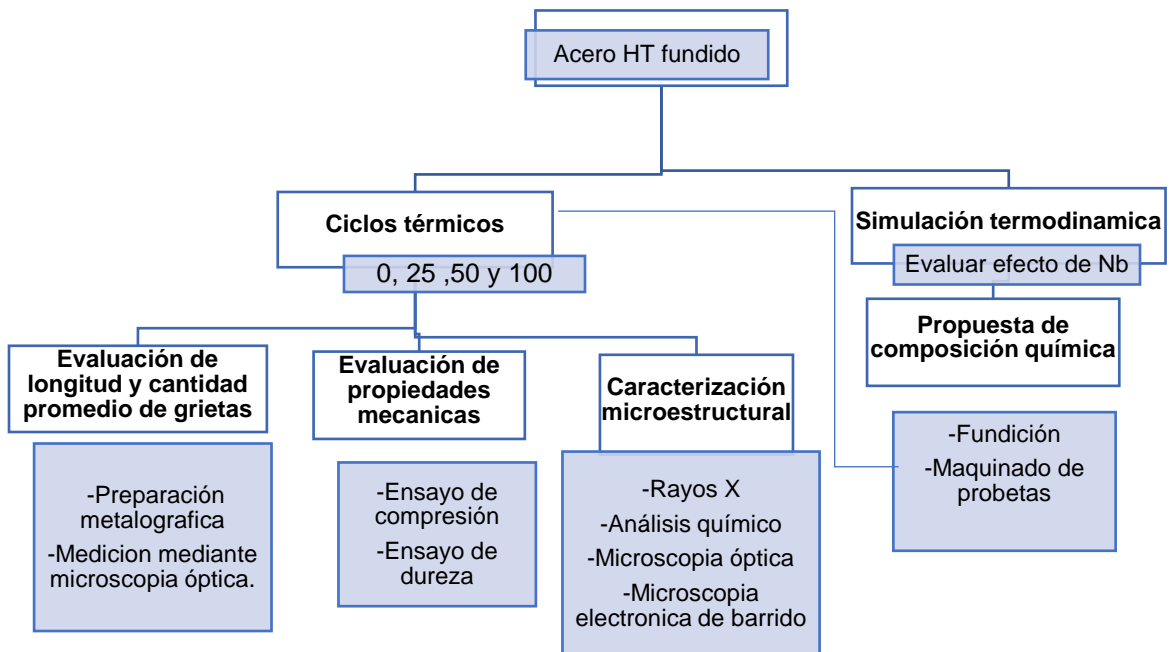


Figura 9. Esquema de la metodología experimental general.

2.2 Elección del material de referencia

El acero HT es uno de los aceros comerciales más utilizados para la fabricación de accesorios funcionales para hornos de tratamiento térmico, por lo que se utilizó como referencia para este trabajo. Se ingresó al software ThermoCalc® la composición química del acero HT tomando el promedio de los intervalos que indica la norma ASTM A297 la cual se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Composición química de un acero HT.

Composición química en % en peso				
Fe	C	Ni	Cr	Si
Ba	0.5	35	18	1.5

2.3 Evaluación del efecto de la adición de elementos de aleación mediante simulación termodinámica

Las simulaciones termodinámicas realizadas para el diseño químico de un acero austenítico fundido resistente a fatiga térmica se realizaron con la ayuda del software Thermo-Calc® y de la base de datos TCFE9-Steel/Fe-Alloying v9.0. Se utilizó el módulo *Property Diagram* para realizar los diagramas de propiedades termodinámicas (Figura 10).

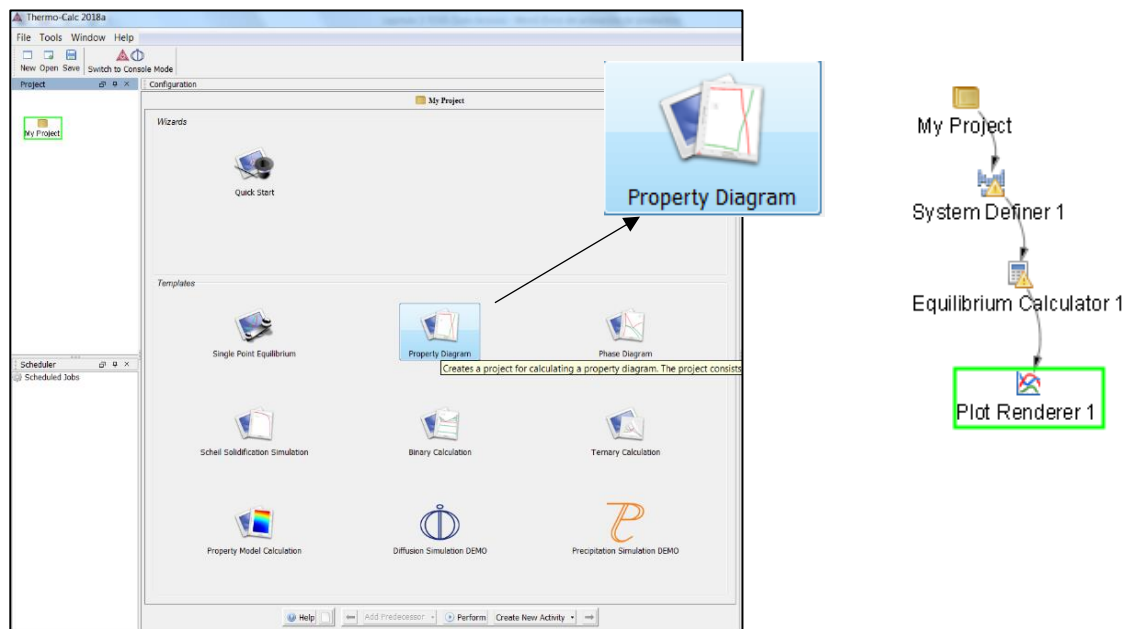


Figura 10. Ejemplo de la Pantalla de inicio donde se indica la opción *Property Diagram* y de la secuencia predeterminada para realizar un diagrama de propiedades.

Con el objetivo de evaluar el efecto de la adición de elementos aleantes (Nb, Mn) en la cantidad y estabilidad termodinámica de las fases presentes en el acero en función de la temperatura, se realizó un estudio de simulación termodinámica utilizando la metodología que se muestra en la Figura 11. Usando la composición química de referencia del acero HT (ver Tabla 8), se modificaron los contenidos de los elementos los elementos Nb y Mn de manera individual reduciendo proporcionalmente la cantidad de Ni, dejando los demás elementos fijos.

Los porcentajes de Nb a evaluar fueron: 0.25%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5% en peso y para Mn fueron: 1%, 2%, 3%, 4%, 5% en peso. Después del análisis efectuado de manera individual, se evaluó la adición en conjunto de diferentes cantidades de Nb y Mn.

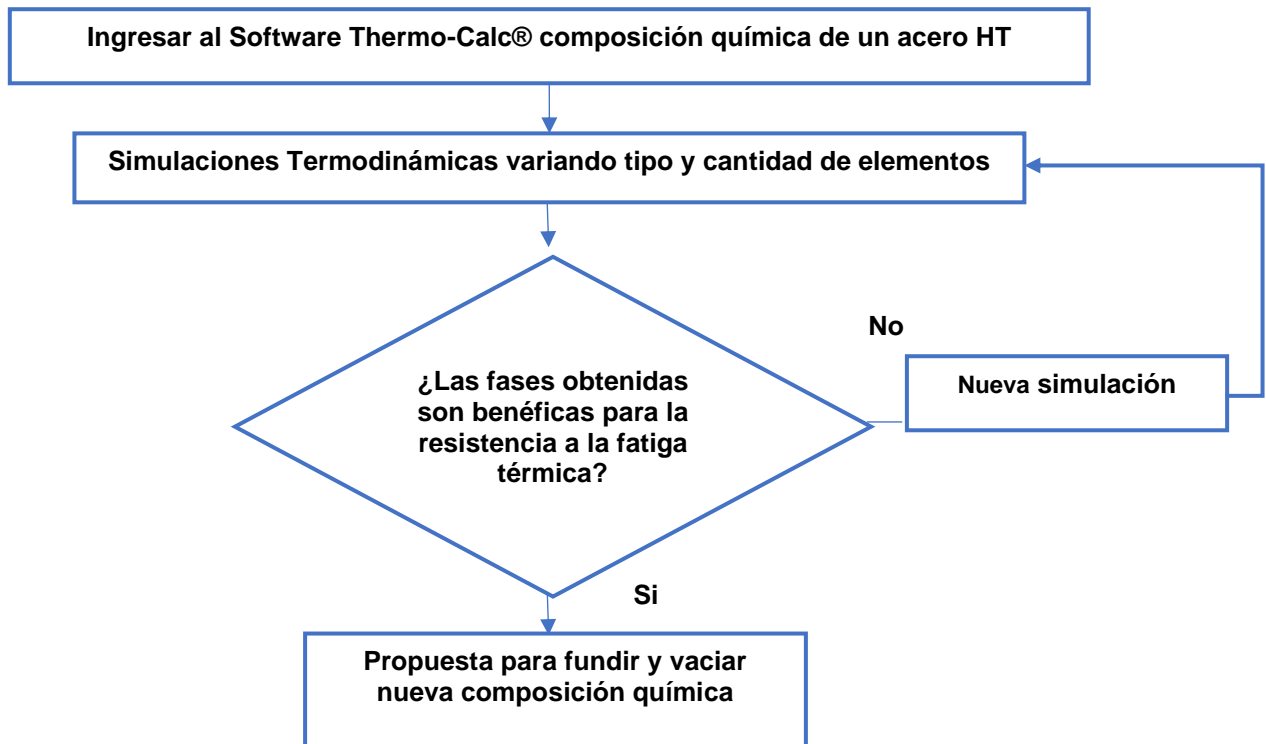


Figura 11. Diagrama de flujo para la metodología de la simulación termodinámica

2.4 Fusión y vaciado del acero modificado

Para corroborar el resultado de las simulaciones termodinámicas, se decidió fundir sólo el prototipo cuya composición representara en teoría la mejor opción para incrementar la resistencia a la fatiga térmica del acero.

Se procedió a fundir una nueva aleación partiendo de un acero HT convencional (como materia base) y añadiendo ferro-nobio (66.6Fe-33.3Nb) hasta llegar a una composición aproximada a la planteada. La fusión se realizó en un horno de inducción de alta frecuencia al vacío marca *Consarc* de 10 kg de capacidad (ver Figura 12). La finalidad de llevar a cabo la fusión en vacío es minimizar la formación de inclusiones no metálicas y minimizar la oxidación de los elementos aleantes. El acero líquido fue vaciado en un molde permanente para obtener una barra de 11.5x17x4cm, la cual fue posteriormente cortada en secciones transversales que fueron maquinadas para la obtención de probetas. Las probetas fueron utilizadas para la caracterización microestructural y para la evaluación mecánica de la aleación. El lingote obtenido y las probetas maquinadas se pueden observar también en la Figura 12.

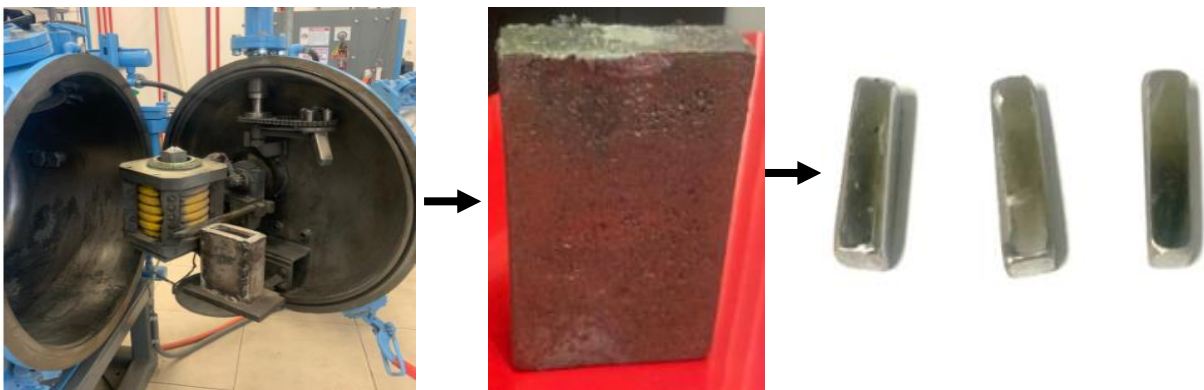


Figura 12. Horno de inducción de alta frecuencia al vacío marca *Consarc*, lingote de acero austenítico modificado con Nb y probetas maquinadas.

2.5 Ciclado térmico

Para simular las condiciones de fatiga térmica, se realizaron ciclos continuos de calentamiento y enfriamiento utilizando tanto probetas de un acero HT comercial como probetas del acero HT modificado. Para realizar los ciclos térmicos se utilizó una mufla marca *Thermo Scientific* modelo *Thermoline*. Cada ciclo térmico consistió en introducir las probetas con un termopar tipo K a la mufla y efectuar un calentamiento con una velocidad de calentamiento de 22.2°C/min a una temperatura de 1000°C. Después de un tiempo de permanencia de 1 hora a dicha temperatura, las probetas fueron enfriadas en agua corriente agitada a temperatura ambiente. Las probetas fueron sometidas de 25, 50 y 100 ciclos de tratamiento térmico. En la Figura 13 se muestra, esquemáticamente los ciclos térmicos.



Figura 13. Esquema del ciclo térmico empleado para simular condiciones de fatiga térmica.

2.6 Composición química y caracterización microestructural

La determinación de la composición química tanto de un acero HT y del acero austenítico modificado con Nb, fueron realizadas utilizando un Espectrofotómetro de Emisión Óptica por Chispa marca Espectrolab.

La caracterización microestructural se realizó al acero HT comercial y al acero austenítico modificado con Nb en estado de colada y después de la aplicación de 25, 50 y 100 ciclos térmicos. Para lo anterior, las muestras en dichas condiciones se prepararon metalográficamente, mediante etapas sucesivas de desbaste y pulido. Para el desbaste se utilizaron lijas de SiC número 120, 220, 320, 400, 600 y 1000 y posteriormente el pulido fue efectuado con pasta de diamante de 3 y 1 micras. Para revelar la microestructura las muestras fueron atacadas durante 30 segundos con el reactivo MARBEL (25 ml HCl + 25 ml H₂O desionizada+ 5g CuSO₄).

Para la caracterización microestructural se utilizó un microscopio óptico de la marca OLYMPUS modelo GX51 y un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6610LV, operado con un voltaje de aceleración de 20 KV, el cual cuenta con un Espectrómetro de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) para el análisis de la composición química. La cuantificación de los carburos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido siguiendo la norma ASTM E 562 [53].

Para identificar las fases presentes en ambos aceros en las condiciones de colada, y con 25, 50 y 100 ciclos térmicos se realizó la técnica de difracción de rayos X. El análisis se realizó en un difractómetro marca Rigaku, modelo D-Max 2200, con una fuente de Cu con una longitud de onda $K\alpha$ de 1.54059 nm. Las condiciones utilizadas para la difracción fueron las siguientes: ángulo de 2θ de 10 a 120, velocidad de barrido $3^\circ/\text{min}$, voltaje 40kV, corriente 36 mA y tiempo de barrido total de 50 minutos.

2.7 Determinación de daño por fatiga térmica

Para evaluar el daño por fatiga térmica se estimó un promedio de la longitud y cantidad de grietas en las muestras sometidas a 25, 50 y 100 ciclos térmicos del acero HT y del acero austenítico modificado con Nb, utilizando un microscopio óptico de la marca OLYMPUS modelo GX51. Se promedió la cantidad de grietas observadas en 30 campos de visión, cada campo con una magnificación de 5X y un área de 5.91 mm^2 , dando como resultado un área total de medición de 168 mm^2 así mismo, se midió y promedió la longitud en micras de las grietas observadas en cada campo para cada condición de ciclado térmico como se muestra en la Figura 14.

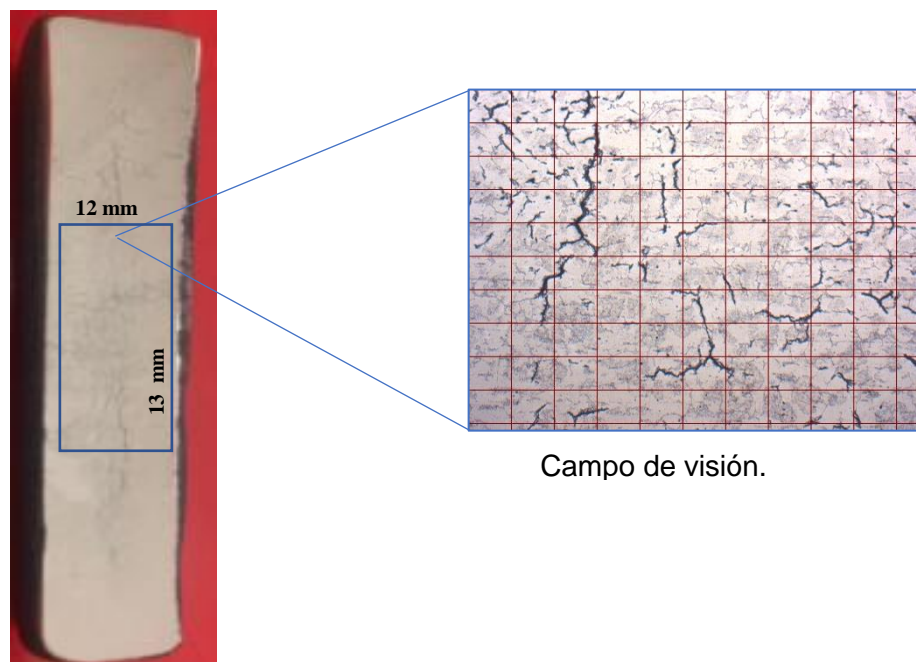


Figura 14. Esquema de la medición del promedio de longitud y cantidad de grietas para el acero HT y acero austenítico modificado con Nb

2.8 Evaluación de propiedades mecánicas

Se realizaron ensayos de compresión por duplicado utilizando probetas maquinadas según la norma ASTM E9 [53] para la evaluación del esfuerzo de cedencia en una máquina de ensayos universales Shimadzu modelo AG100 con capacidad de 100 kN usando una velocidad de 1 mm/min. El ensayo de dureza en escala Vickers se realizó utilizando un durómetro modelo Hoytom en muestras del acero HT y acero austenítico modificado con Nb en condiciones de 0, 25, 50 y 100 ciclos térmicos según la norma ASTM E384 [54].

Capítulo 3

Discusión de los resultados de la simulación

3.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de las simulaciones termodinámicas realizadas mediante el software Thermo-Calc® y la base de datos aceros y aleaciones de hierro TCFE9 v9.0, así como la discusión del efecto de la adición de Nb y Mn tomando como referencia el acero HT. Con base en este análisis se determinó y se propuso la composición química nominal de un acero austenítico modificado con Nb para fabricarse experimentalmente.

3.2 Efecto de la adición de Nb

En las Figuras 15 y 16 se muestran los diagramas de propiedades del acero HT y del acero austenítico modificado con 0.5%Nb. Los dos diagramas muestran un comportamiento termodinámico similar, ya que se puede observar como las fases austenita, el carburo primario $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ y el carburo NbC se forman a partir del líquido entre 1290°C y 1350°C.

En la Figura 15 se puede observar que el carburo eutéctico primario $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ precipita a 1300°C con una cantidad de 3% en masa e incrementa hasta 4.5% a 1000°C, donde ocurre la transformación $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ a Cr_{23}C_6 . Es evidente que el carburo primario no es estable termodinámicamente por lo que aún en equilibrio, éste desaparece para formar el carburo Cr_{23}C_6 . Esta transformación se lleva a cabo prácticamente en todos los AARAT durante la exposición a altas temperaturas y se le conoce como precipitación secundaria de carburo de cromo Cr_{23}C_6 [36,40,55,56].

La cantidad máxima del carburo Cr_{23}C_6 es de 8% en peso en un intervalo de temperatura de 950-300°C, siendo que por debajo de los 300°C decrece un 2%, sin embargo, este precipitado está asociado con la sensitización (proceso de precipitación de carburos ricos en cromo en los límites de granos en aceros inoxidable, haciendo que la aleación sea susceptible a la corrosión intergranular) y el decremento de la resistencia al choque térmico [31,37,55].

En la simulación se muestra que a una temperatura menor a 300°C precipita la fase sigma en cantidades de 1.3%, no obstante, como ya se mencionó en el capítulo 1, esta fase requiere de un tratamiento isotérmico de entre 600 a 1000°C con un tiempo de permanencia superior a 1000 h [32].

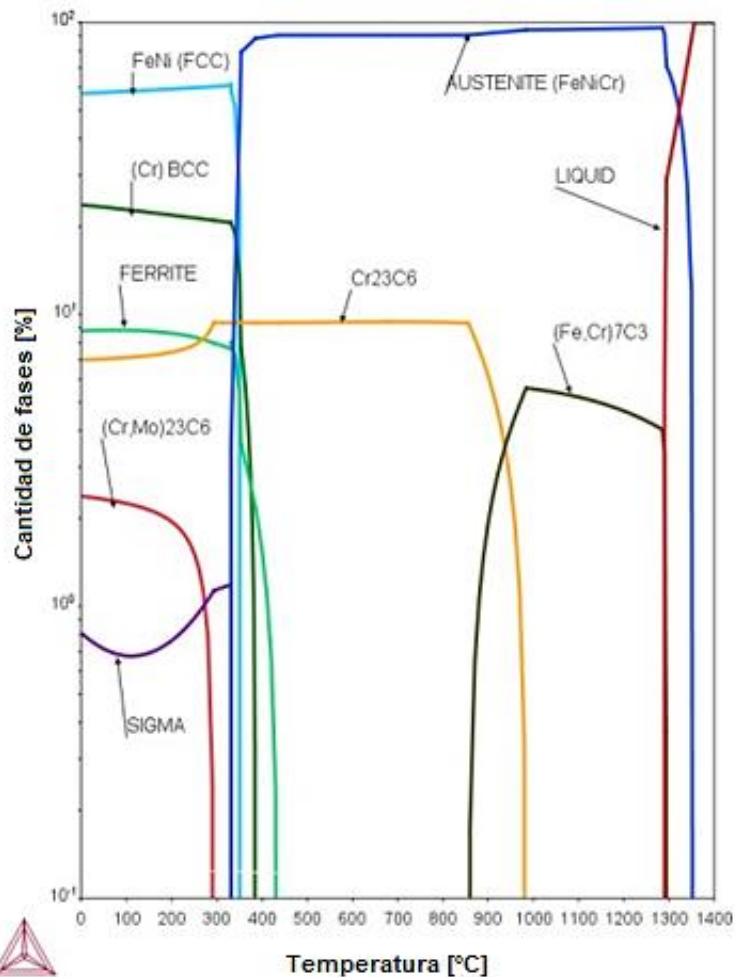


Figura 15. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa de la cantidad de fases escala \log_{10} en función de la temperatura para acero HT.

Se puede observar que, por debajo de 350°C , el software predice que en condiciones de equilibrio habrá una variante en composición química por lo que cambia la nomenclatura a FeNi (FCC), que es una austenita estabilizada únicamente con Ni. Este proceso donde elementos como Cr y Fe migran para formar 9% de ferrita a temperatura de 450°C , depende de la descomposición de la austenita [30,57].

En la Figura 16 se muestra la cantidad en porcentaje en peso de las diferentes fases en estado de equilibrio en función de la temperatura para el acero austenítico modificado con 0.5% Nb. Al añadir esta cantidad de Nb se observa como principal efecto la precipitación del NbC a 1300°C en una cantidad de 0.4%, que se mantiene hasta 600°C donde aumenta hasta 0.5%.

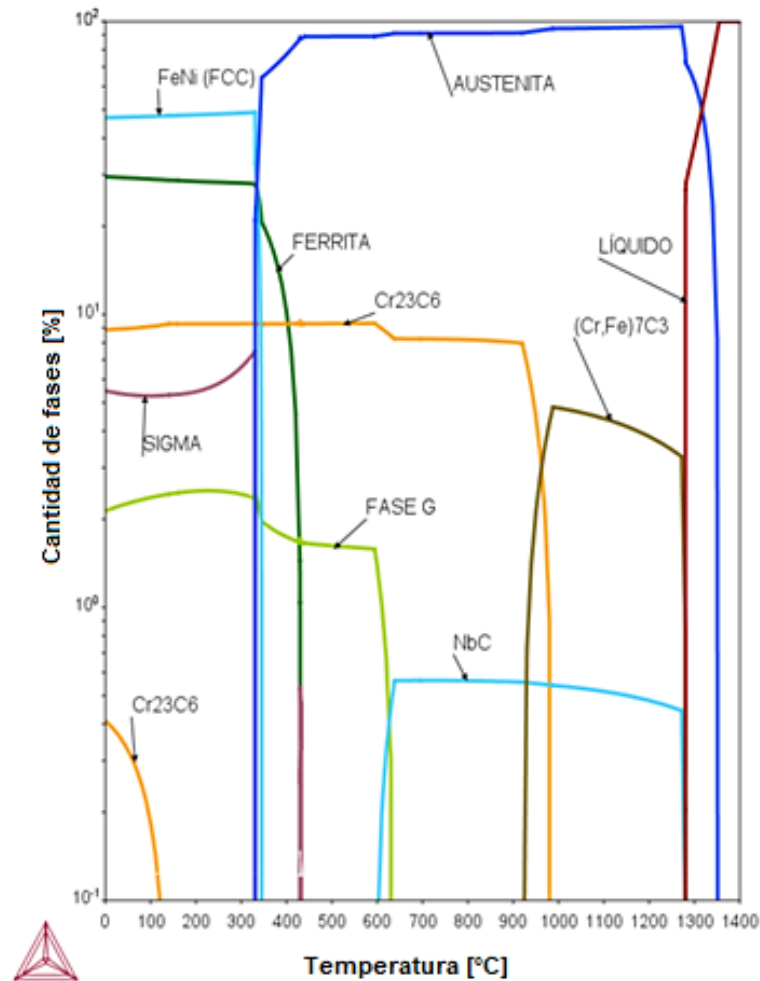


Figura 16. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa de fases escala log₁₀ en función de la temperatura para adición de 0.5%Nb.

En varias investigaciones se ha demostrado que este tipo de carburo incrementa las propiedades mecánicas de la aleación [37] y la resistencia al choque térmico que contribuye a disminuir el coeficiente de expansión térmica en AARAT, incrementando de esta forma la resistencia a la fatiga térmica [43]. Como consecuencia de esta adición, un 0.5% de la fase G ($Ni_{16}Nb_6Si_7$) precipita a 620°C y se incrementa a 1.1% hasta temperatura ambiente. La presencia de esta fase en aceros inoxidable es indeseable, ya que su formación contribuye a un deterioro en las propiedades mecánicas [32,34,58]. Otro efecto de esta adición es que el carburo $Cr_{23}C_6$ en el intervalo de temperatura de 1000 a 650°C disminuye un 7% en masa, mientras que a partir de 650°C y hasta 100°C, se incrementa a 8%. En la Figura 17 se puede observar que el principal efecto de la adición de 2% de Nb, es que el carburo NbC aumenta hasta un 2%, siendo estable en un intervalo de 1300-700°C.

A la temperatura de 550°C, inicia la transformación del NbC a la fase G, la cual concluye a 690°C con una cantidad de 6% de la fase G [55]. La fase intermetálica NbNi₃ precipita a 550°C en una cantidad de 0.7%, no obstante, se ha reportado que esta fase sólo se encuentra después de tratamientos de envejecido por encima de 100 h [31].

Por otro lado, la adición de 2%Nb modifica la cantidad de Cr₂₃C₆ hasta un 5% en un intervalo de 1000 a 700°C y para temperaturas inferiores se mantiene en una cantidad de 9%. El resto de las fases no presentan cambios significativos. Recientes investigaciones en AARAT reportan una adición menor a 2.16% en peso de Nb [36, 37], por lo que podría ser interesante observar la variación de las fases en equilibrio con mayores cantidades de Nb.

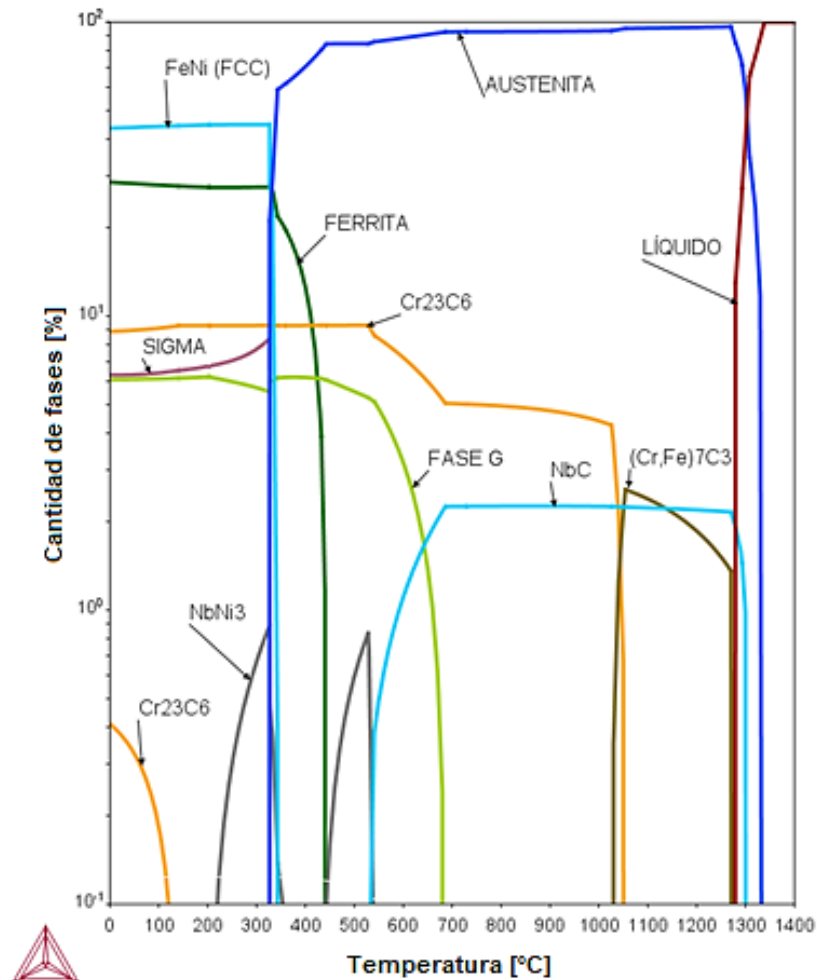


Figura 17. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa escala log₁₀ de fases en función de la temperatura para 2% Nb.

En la Figura 18 se puede observar que el efecto principal de la adición de 2.5% de Nb, es el aumento del NbC hasta un 2.5%, la modificación de la temperatura (1270°C) y cantidad de precipitación (1.5%) del carburo (Fe,Cr)₇C₃; así como la ocurrencia del carburo Cr₂₃C₆ en un intervalo de temperatura de 1050 a 700°C de 3% hasta 9 % en masa por debajo de 700°C, mientras que la fase intermetálica NbNi₃ incrementa de 0% a 2% en masa en el intervalo de temperatura de 0 a 570°C. Cabe mencionar que esta tendencia se mantiene con la adición de hasta 3% de Nb por lo que no se presentan los resultados para estos contenidos. Se ha reportado que en los AARAT en los que se ha añadido Nb, éste modifica el tipo y la morfología de los carburos [35,37,43,48] debido a una mayor afinidad por el carbono.

Para este trabajo no se considera el contenido de nitrógeno en la composición química, sin embargo, es importante mencionar que, en presencia 0.1% en peso de dicho elemento, es propenso a formar carbunitruros.

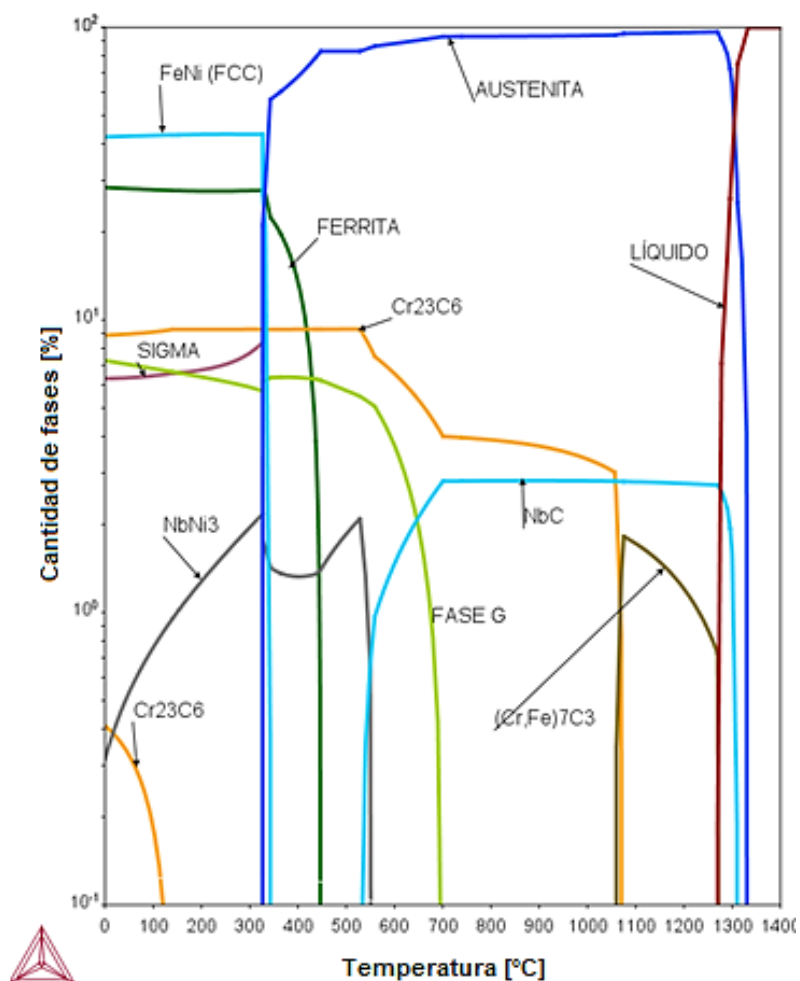


Figura 18. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa de la cantidad de fases escala log₁₀ en función de la temperatura para 2.5%Nb.

En la Figura 19 se observa el resultado de la simulación termodinámica, el efecto de añadir 3.5% de Nb. Es interesante observar la disminución de la fase $(Fe,Cr)_7C_3$ de 2% (acero HT) hasta un 0.2%, con ésta adición también se modifica la temperatura de precipitación de esta fase a 1160°C. Se puede observar que la transformación $(Fe,Cr)_7C_3$ a $Cr_{23}C_6$ ocurre a 1100°C e incrementa esta última fase hasta 1.5% a 700°C, para luego aumentar a 9% y mantenerse hasta temperatura ambiente.

El carburo NbC precipita a una temperatura de 1290°C y es estable en una cantidad de 3.5% hasta 800°C, donde comienza la precipitación de la fase G la cual llega a una cantidad de 7.5% y se mantiene hasta temperatura ambiente. Se han reportado varios estudios acerca de la precipitación de esta fase en AARAT con una estequiometria $Nb_6Ni_{16}Si_7$ [31,32,58].

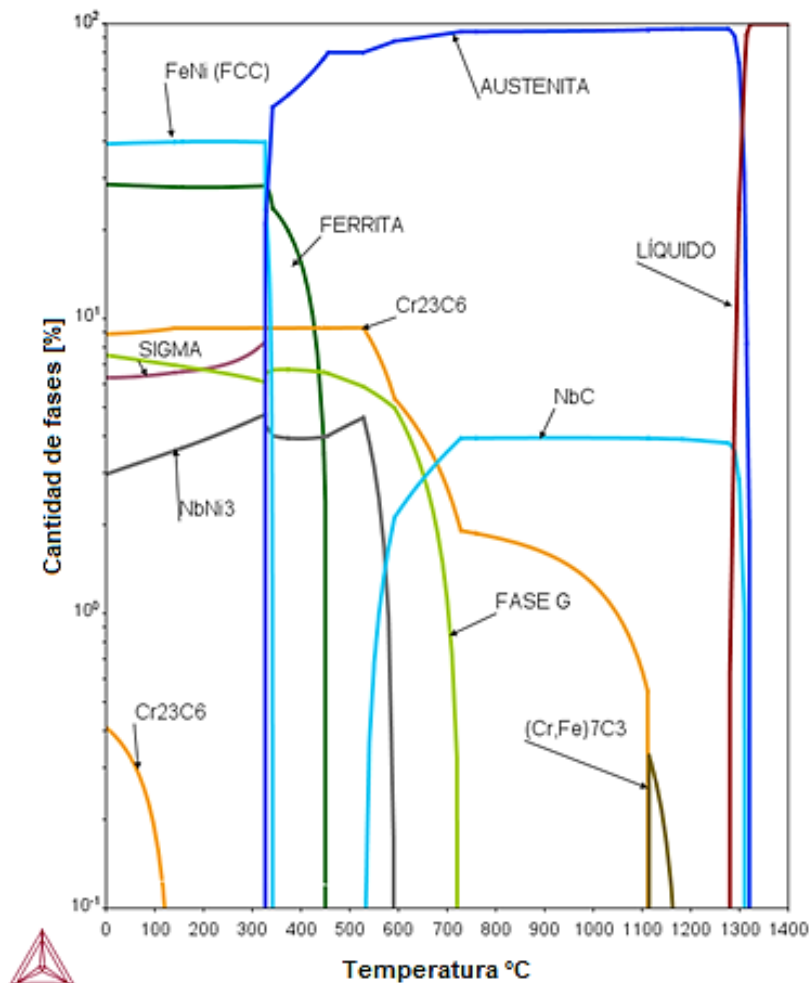


Figura 19. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa de la cantidad de fases escala \log_{10} en función de la temperatura para 3.5%Nb.

Es necesario mencionar que en la aplicación de estos aceros como accesorios funcionales para hornos de tratamientos térmicos, donde se requiere una alta resistencia a la fatiga térmica, este tipo de fases (fase sigma y fase G) no tendrían condiciones necesarias para precipitar, ya que como se mencionó anteriormente, su cinética de formación es lenta y los intervalos de temperatura en la que ambas se forman es evitada por la velocidad de enfriamiento tan alta con la que se llevan a cabo los tratamientos térmicos como el temple.

En la Figura 20 se muestra la distribución de 3.5% Nb en peso en las fases en función de la temperatura. Como se puede observar, todo el contenido de Nb está presente en el carburo NbC en un intervalo de temperatura de 800 a 1300°C, únicamente el 0.01% se encuentra en la austenita. A 750°C el Nb comienza a difundir a la fase G y por debajo de los 600°C interactúa con el Ni para formar el intermetálico NbNi₃, lo que corresponde con lo descrito en otro trabajo [59].

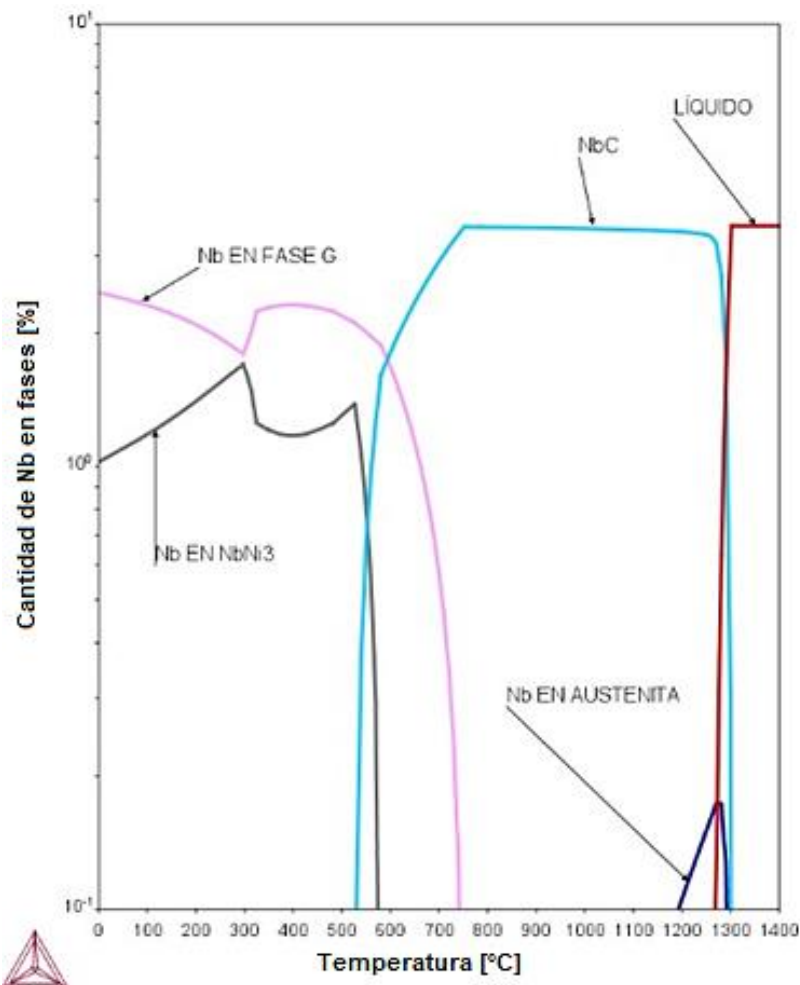


Figura 20. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra la distribución del % en masa de Nb en las fases escala log₁₀ en función de la temperatura para el acero HT modificado con 3.5%Nb.

3.3 Efecto de la adición de Mn

Se sabe que el Ni es un elemento gamágeno, es decir, que estabiliza la fase gamma (austenita) [60]. Como ya se mencionó anteriormente el Ni se añade a los aceros resistentes a altas temperaturas para mejorar la resistencia a la fatiga térmica, sin embargo, es uno de los elementos que más eleva el precio del acero. Por otro lado, el manganeso estabiliza la austenita y se ha utilizado como sustituto parcial de Ni con el fin de reducir costos [4,8,60]. Sin embargo, en el caso particular de aceros inoxidable convencionales modificados con Mn, se ha reportado que, aunque se consigue la estructura austenítica no exhiben la misma resistencia a la corrosión que un acero 18Cr-8Ni [4]. Por lo tanto, el siguiente grupo de simulaciones fueron realizadas pensando en reducir los costos de aleación del acero HT sustituyendo el Mn por el Ni. Para evaluar esta propuesta, se decidió evaluar adiciones de hasta 5% de Mn con una reducción correspondiente en el contenido de Ni de hasta un 30%.

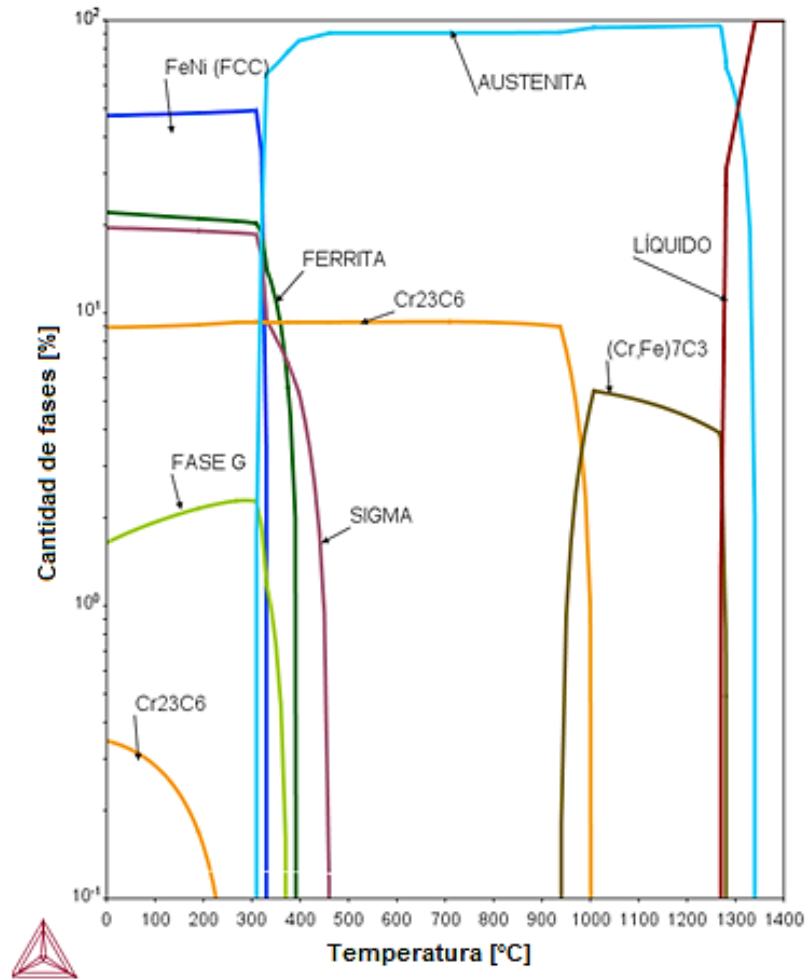


Figura 21. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra el % en masa de la cantidad de las fases escala log₁₀ en función de la temperatura para el acero HT modificado con 5% Mn.

Las simulaciones mostraron que sólo adiciones del orden de 5% de Mn generan un cambio significativo en las fases que se pueden presentar. Por lo anterior, a continuación, se presenta en la Figura 21 el resultado de la simulación con la propuesta de modificación del acero HT con 5% de Mn. El sustituir parcialmente el 5% en peso de Ni por Mn mejora las propiedades de resistencia a la tensión a alta temperatura en AARAT [30].

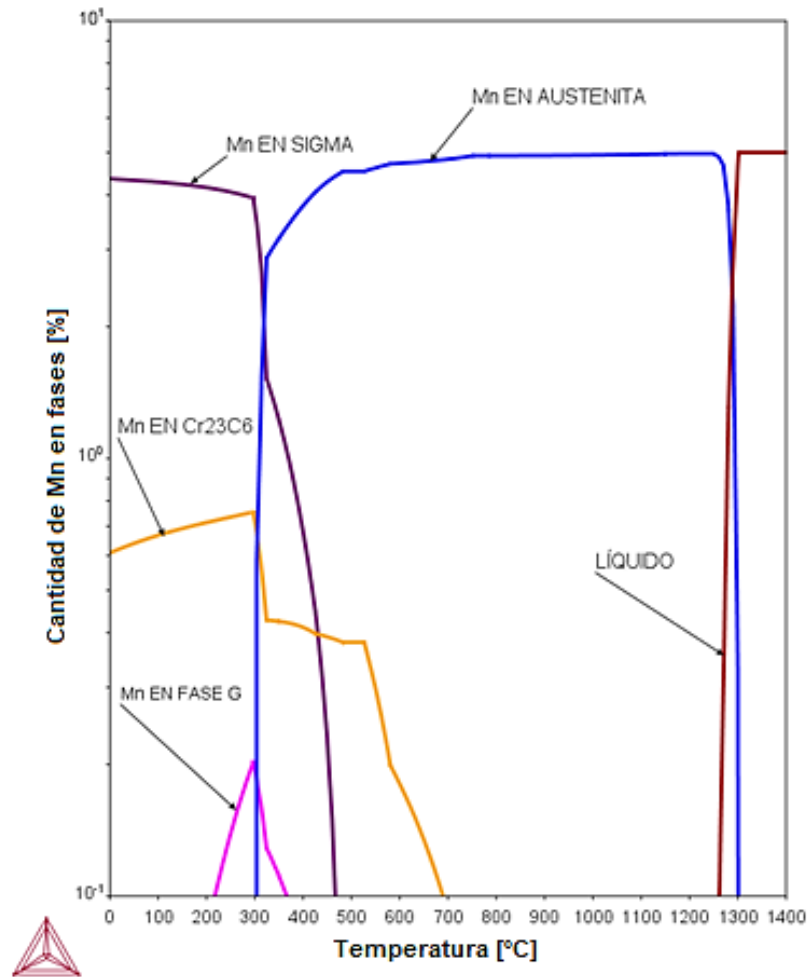


Figura 22. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc® que muestra la distribución del % en masa escala \log_{10} de Mn en las fases en función de la temperatura para el acero HT modificado con 5%Mn.

Sin embargo, en la Figura 22 se puede observar que la adición de Mn contribuye a estabilizar la fase sigma hasta 10% en el intervalo de temperatura de 0 a 450°C, ya que como se encontró en la literatura, este elemento promueve la formación de dicha fase en aceros con alto contenido de Cr [16]. Comparando con el acero HT presentado en la Figura 15, se puede observar que no hay un efecto importante en la cantidad de los carburos Cr_7C_3 y Cr_{23}C_6 .

Aunque la cantidad de ferrita estimada por la simulación es de 11.5% a temperatura ambiente, su presencia no se ha reportado en microestructuras de AARAT [30,61].

En la Figura 22 se muestra el efecto que tiene la distribución del 5% en peso de Mn en las fases en función de la temperatura. Se puede observar que a partir de 1300°C toda la cantidad de Mn se encuentra completamente en solución sólida dentro de la matriz austenítica, lo cual se mantiene hasta 690°C, donde debido a la disminución de la temperatura, una porción de este elemento migra de la matriz para contribuir a la formación del carburo Cr_{23}C_6 . Este proceso continúa hasta 480°C, donde el porcentaje restante de Mn contribuye a la formación de la fase sigma. En el intervalo de temperatura de 210 a 380°C, el Mn interviene en la formación de la fase G, sin embargo, este efecto no es tan significativo ya que la cantidad formada es menor a 0.1%.

3.4 Efecto de la adición en conjunto de Nb y Mn

El análisis por separado del efecto de la adición de Nb y Mn mostró tanto ventajas como desventajas en la estabilidad de las fases presentes en el sistema de aleación. Con base en dicho análisis, se realizaron simulaciones para evaluar el efecto de la adición en conjunto de ambos elementos.

En la Figura 23 se muestra el efecto de una propuesta de modificación de la composición química del acero HT, la cual consistió en una disminución de Ni del 35 al 30 % en peso, un incremento de Mn hasta un 5% y la adición de Nb hasta un 3.5%. Se puede observar en la Figura 23, que la temperatura de precipitación la fase NbC es 1290°C.

El comportamiento de los carburos $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ y Cr_{23}C_6 es similar al descrito para el acero HT mostrado en la Figura 17, además de que se observa una disminución de la fase G. Sin embargo, el contenido de NbC es de 1% en peso, este valor es menor al reportado en la Figura 19, donde se muestra que el efecto de la adición de solo 3.5%Nb es promover casi un 4% de esta fase. Lo anterior implica que la adición en conjunto de Nb y Mn podría no ser tan benéfica debida a la menor cantidad del NbC que se tendría en la microestructura.

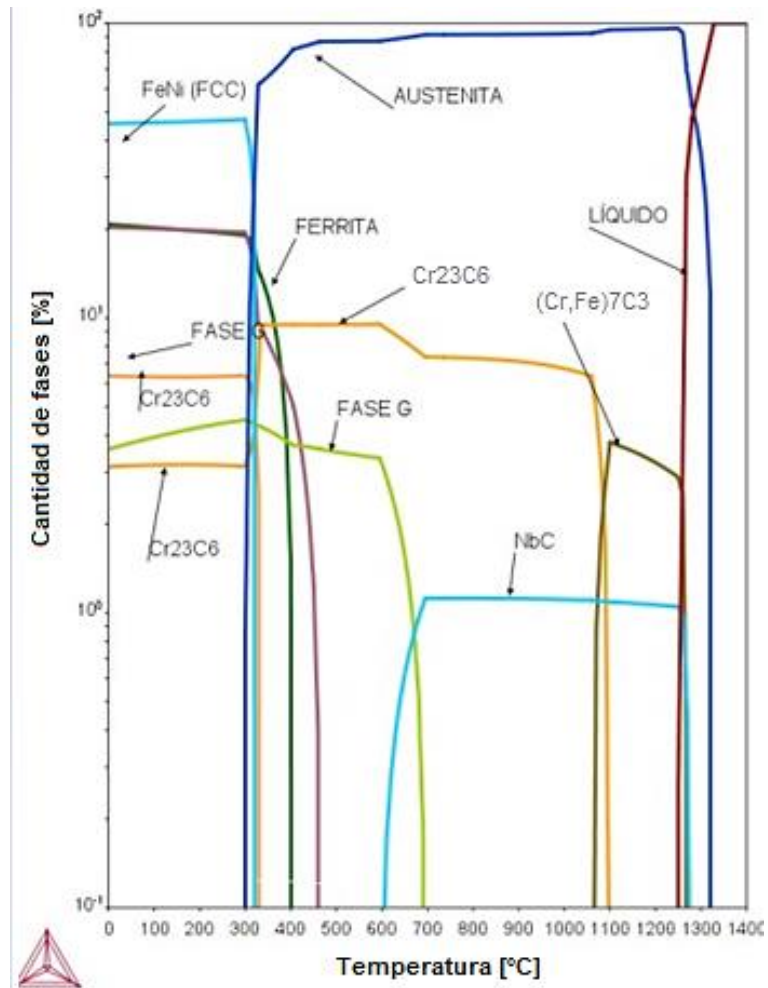


Figura 23. Diagrama de propiedades obtenido mediante el software Thermo-Calc que muestra el % en masa de la cantidad de fases escala \log_{10} en función de la temperatura para el acero HT modificado con 5% Mn, 30%Ni y 3.5%Nb.

3.5 Diagramas de Fases Pseudo-binarios

Los diagramas de fase en equilibrio no describen las microestructuras obtenidas de fundición porque la solidificación no ocurre en estado de equilibrio [43], sin embargo, son de utilidad para predecir la temperatura de fusión de la aleación y comprender las transformaciones de fases que podrían ocurrir en la misma [39,62].

Considerando que la propuesta de modificación de composición más viable será la que implique solo la adición de Nb, en las Figuras 24 y 25 se muestran los diagramas de fases pseudo binarios obtenidos de la simulación termodinámica para el acero HT y el acero austenítico modificado con Nb; las composiciones de las aleaciones (ver Tabla 9) son señaladas con una línea roja punteada.

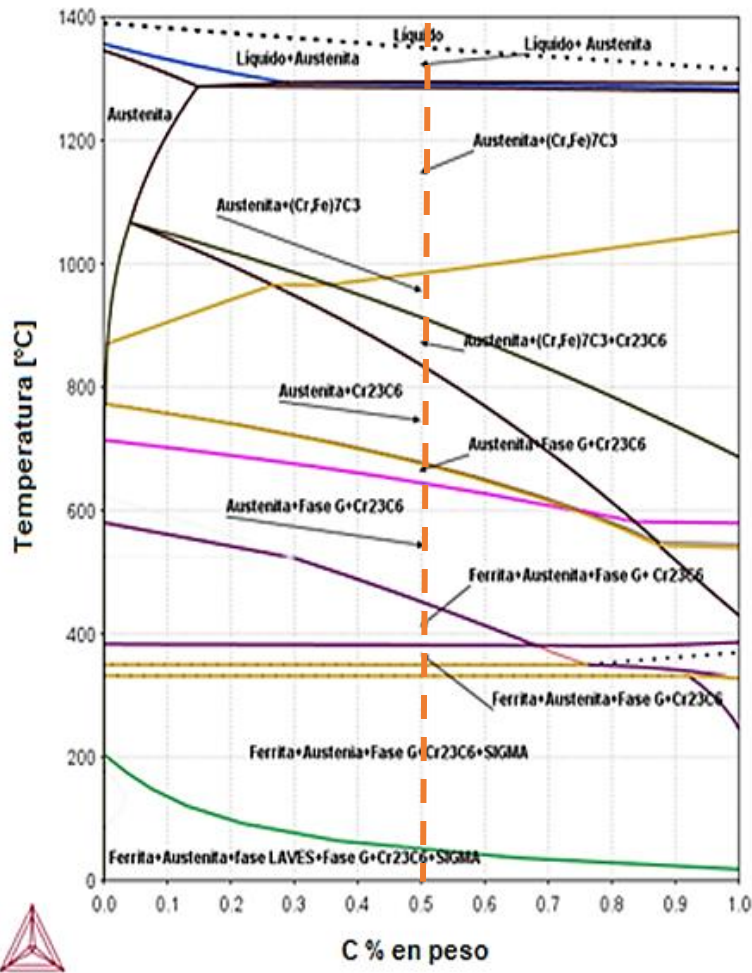


Figura 24. Diagrama de fases pseudobinario obtenido mediante el software Thermo-Calc® para el acero HT convencional.

El comportamiento termodinámico para el acero HT, como se puede observar en la Figura 24, muestra que durante la solidificación la austenita se forma a partir del líquido a 1300°C junto con la precipitación del carburo eutéctico primario $(Cr,Fe)_7C_3$ [32,41]. En equilibrio ocurre la transformación de fase Cr_7C_3 a $Cr_{23}C_6$ a 950°C, lo cual concuerda con lo reportado en este tipo de aceros en condiciones de operación, donde esta reacción se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 650 a 1000°C.

Es importante mencionar que debido a que el carburo Cr_7C_3 es inestable por bajo de esta temperatura, da lugar a la formación del carburo $Cr_{23}C_6$, el cual es estable [12,32]. A la temperatura de 650°C se precipita la fase G, la cual es una fase rica en silicio con estequiometría $Ni_{16}Nb_6Si_7$ que se precipita en la interfaz carburo/matriz.

Se ha reportado que en AARAT (0.4C-25Cr-20Ni), esta fase precipita en un intervalo de 750 a 800°C después de dos horas de recocido [31]. Por debajo de la temperatura de 375°C es estable la fase Sigma ($Fe_{50}Cr_{50}$), la cual es indeseable para cualquier acero austenítico, ya que lo fragiliza por el empobrecimiento de cromo y hierro en la matriz, sin embargo, es poco probable encontrar esta fase ya que su cinética es muy lenta (en un intervalo de temperatura de 600 a 800°C se forma en un tiempo mayor a 1000 horas de recocido) [17,18]. Finalmente, por debajo de 425°C precipita la fase ferrita, la cual también es indeseable para este tipo de aceros [4,31,38].

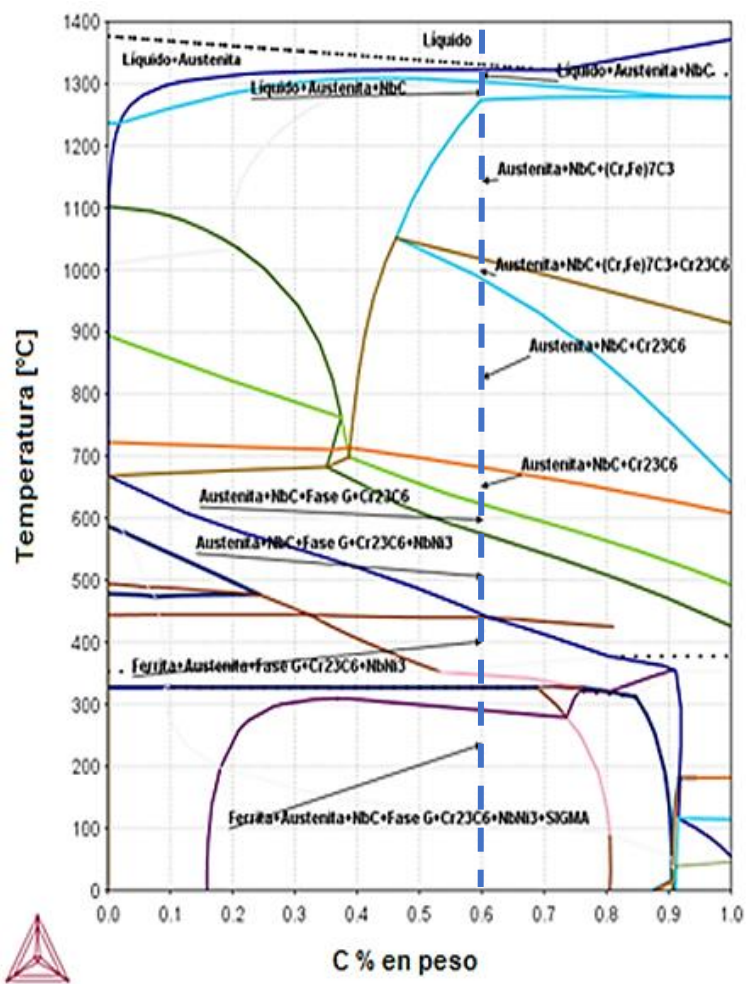


Figura 25. Diagrama de fases pseudobinario obtenido mediante el software Thermo-Calc® para el acero austenítico modificado con 3.5%Nb.

En la Figura 25 se puede observar el diagrama de fases pseudo binario para el acero austenítico modificado con 3.5%Nb. En estado de equilibrio a 1300°C se forma la austenita a partir del líquido durante la solidificación, mientras que el carburo NbC comienza a formarse por encima de los 1300°C debido al aumento de la cantidad de Nb, que es un fuerte formador del carburo primario NbC [43]. A 1250°C precipita el carburo primario (Cr,Fe)₇C₃ y en el intervalo de temperatura de 1050 a 950°C se lleva a cabo su transformación a Cr₂₃C₆.

Como se puede observar en este diagrama, las fases Austenita, NbC y Cr₂₃C₆ son estables termodinámicamente por debajo de 950°C. La formación de la fase G se da a partir de los 620°C, mientras que la fase NbNi₃ aparece por debajo de 580°C; este último es un compuesto intermetálico que se forma por envejecido a tiempos que van de 10 a 100 horas [31], aunque no se ha reportado en AARAT temperaturas [31,38]. Otra importante diferencia es que la adición de Nb desplaza las líneas de estabilidad de las fases G y sigma aproximadamente 100°C en comparación con el acero HT. Finalmente, la fase ferrita precipita a 400°C, mientras que la fase sigma es estable a partir de 300°C.

Capítulo 4

Discusión de los resultados de la caracterización y evaluación de la fatiga térmica del acero modificado

4.1 Introducción

Considerando el análisis de las simulaciones termodinámicas mostradas en el capítulo anterior se propuso la composición química de un acero austenítico modificado con Nb, con la cual se busca optimizar la resistencia a la fatiga térmica de la aleación. En este capítulo se presenta la discusión de los resultados de la caracterización microestructural, cuantificación de los carburos, evaluación de la longitud, así como la cantidad promedio de grietas y la evaluación de las propiedades mecánicas del acero HT y del acero modificado con Nb en condiciones de 0, 25, 50 y 100 ciclos térmicos para evaluar la resistencia a la fatiga térmica.

4.2 Resultados de la caracterización microestructural

En la Tabla 9 se muestran los resultados de la determinación de la composición química del acero HT y del acero austenítico modificado con Nb.

Tabla 9. Composición química de acero HT y acero austenítico modificado con Nb.

Elementos % en peso	Acero HT	Acero Austenítico mod Nb
Fe	41.67	47.85
C	0.51	0.63
Ni	35.6	32.32
Cr	18.2	13.61
Si	1.91	0.91
Mn	1.72	0.91
Mo	0.13	0.36
Nb	0.042	3.27
W	0.02	0.03
Al	0.011	0.05
Cu	0.16	0.02
Ti	0.0075	0.0392

Microscopia óptica

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización microestructural mediante microscopia óptica (MO) del acero HT y del acero austenítico modificado con Nb en las cuatro condiciones mencionadas anteriormente.

En las Figuras 26 y 27 se presentan las micrografías del acero HT en condiciones de estado de colada y después de la aplicación de 25, 50 y 100 ciclos térmicos. En los incisos a) y b) se observa una microestructura dendrítica con una matriz austenítica y segregaciones en los límites interdendríticos, los cuales podrían tratarse del carburo eutéctico primario $(Cr,Fe)_7C_3$. Esta microestructura es característica de los AARAT y se debe a que, durante la solidificación, primero se forma la austenita a partir del líquido, y posteriormente en las regiones interdendríticas queda un líquido remanente que reacciona con la fase austenita para formar carburos eutécticos primarios del tipo M_7C_3 [39,63]. A mayores aumentos se puede observar que estos carburos presentan una morfología tipo “escritura china o hueso de pescado” [60] y diferencias en el tamaño.

El efecto de los ciclos térmicos en la microestructura del acero HT convencional se puede observar en la Figura 26 c) y d), donde se presentan las micrografías de la muestra sometida a 25 ciclos térmicos. En estas figuras se observa que los ciclos térmicos causaron un refinamiento de la red dendrítica, debido a lo que podría ser la precipitación secundaria, ya que se observa la presencia de fases oscuras en el interior de las dendritas que podrían ser carburos secundarios del tipo $M_{23}C_6$ y debido a que los carburos primarios M_7C_3 no son estables en el intervalo de temperatura de 650 a 1000°C, que es, la temperatura a la cual se aplicaron los ciclos térmicos, por lo que existe la transformación de fase M_7C_3 a $M_{23}C_6$ siendo este último un carburo estable [32,64,65]. Esta transformación se ha descrito como una precipitación de carburos secundarios en este tipo de aceros [66-68]. A mayores aumentos (Figura 26 c)) se puede observar que los carburos secundarios ($Cr_{23}C_6$) están distribuidos de una manera homogénea en toda la matriz. Lo anterior podría traer como consecuencia un endurecimiento por precipitación de segunda fase y una mayor resistencia a la tensión [63].

Se ha demostrado que los carburos secundarios juegan un papel muy importante, ya que mejoran significativamente la resistencia al *creep* al dificultar el deslizamiento de las dislocaciones [39]. Sin embargo, este carburo secundario $Cr_{23}C_6$ también se encontró en las proximidades de microfisuras observadas en AARAT sometidos a choque térmico, siendo estos los principales responsables del daño por fatiga térmica [37].

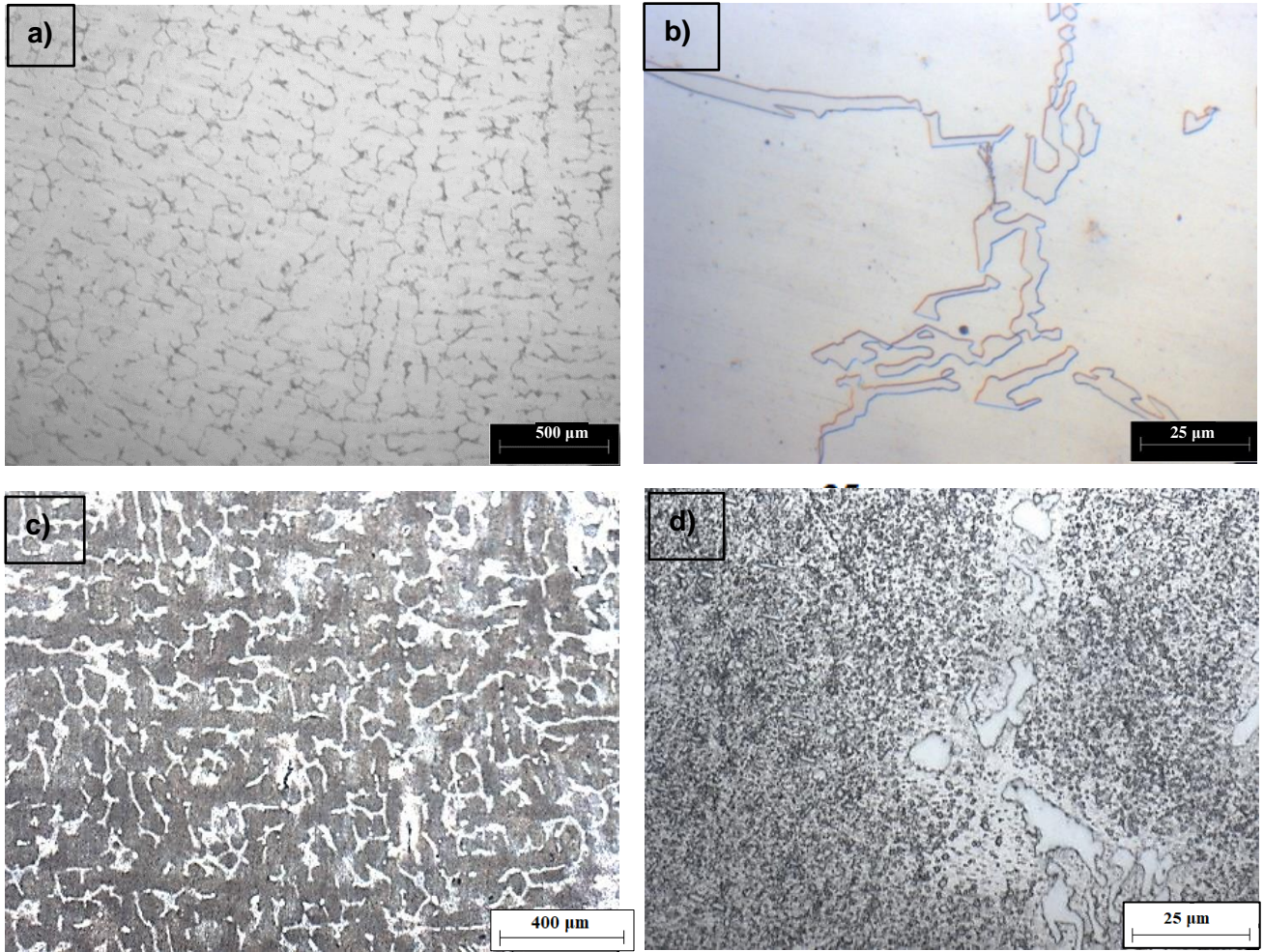


Figura 26. Micrografías del acero HT a) y b) en estado de colada, c) y d) 25 ciclos térmicos obtenidas mediante microscopio óptico con una magnificación de 50X y 1000X respectivamente.

Las micrografías mostradas en la Figura 27 a) y b) corresponden al acero HT sometido a 50 ciclos térmicos, se puede observar que la cantidad de los carburos secundarios aumenta con el incremento de los ciclos térmicos. En la Figura 27 c) y d) se muestra la microestructura del acero HT con a 100 ciclos térmicos, se puede observar que a medida que incrementan los ciclos térmicos, los carburos muestran un cambio en tamaño, morfología y cantidad.

Se puede observar que existe un incremento de tamaño debido a un engrosamiento de dichos carburos, los cuales tienden a presentar una morfología tipo rodillo [65], acompañado de un decremento en la cantidad, así mismo se puede notar que cerca de los carburos primarios M_7C_3 existe una zona libre de precipitados.

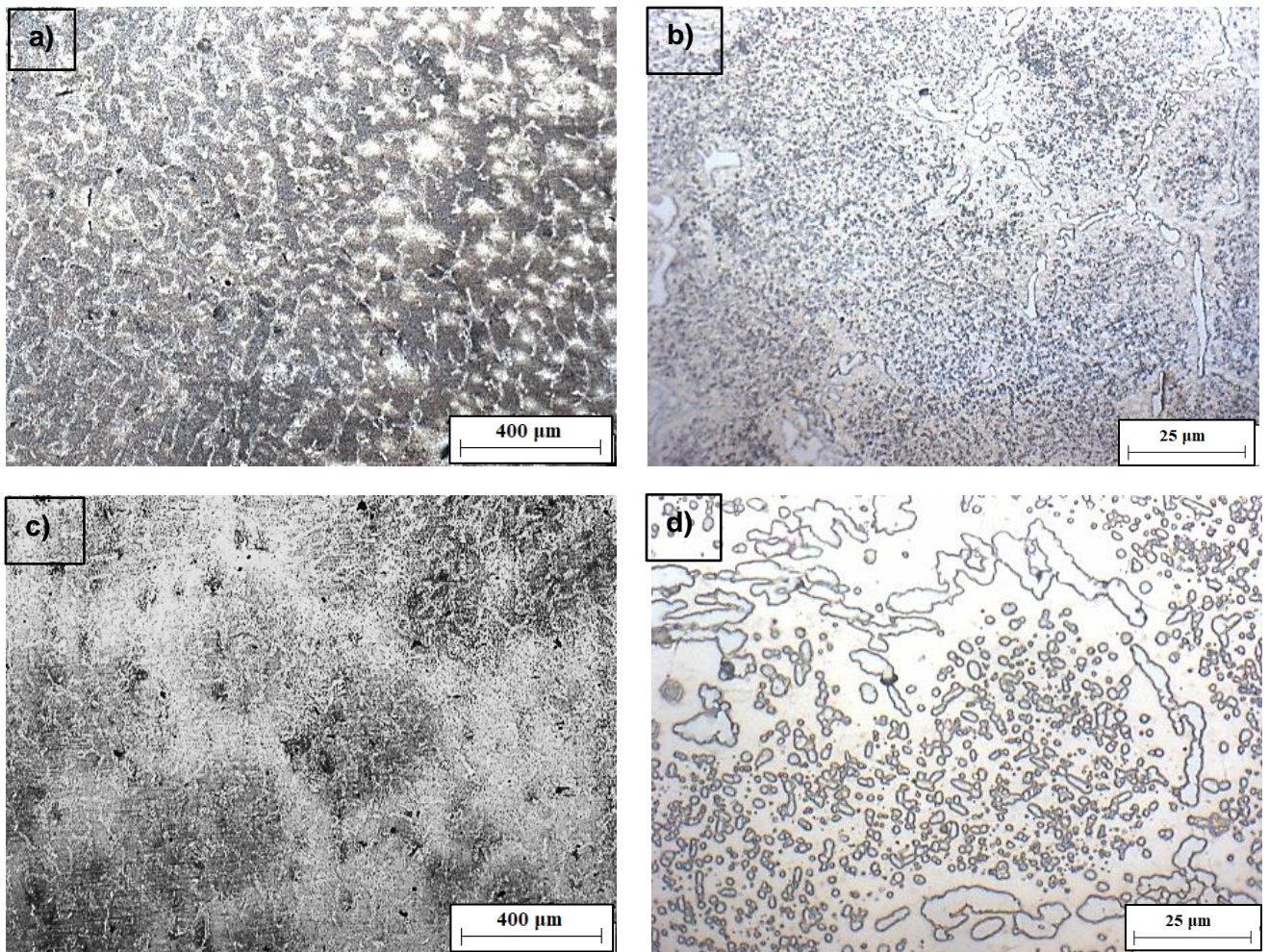


Figura 27. Micrografías del acero HT a) y b) 50 ciclos térmicos, c) y d) 100 ciclos térmicos obtenidas mediante microscopio óptico con una magnificación de 50X y 1000X respectivamente.

Estudios reportan que al incrementar el contenido de Nb en AARAT se pueden obtener precipitados para mejorar las propiedades a alta temperatura, y por lo tanto es posible incrementar la temperatura de servicio de la aleación [69]. En las Figuras 28 y 29 se presentan las micrografías obtenidas de la caracterización microestructural mediante microscopía óptica del acero austenítico modificado con Nb.

En la Figura 28 a) y b) se observa una microestructura dendrítica, con una matriz austenítica y fases intermetálicas tanto en los límites dendríticos como en el interior de las dendritas. A mayores aumentos se puede observar que estas fases podrían tratarse del carburo eutéctico primario $(Cr,Fe)_7C_3$, además se observan partículas poligonales equiaxiadas dispersas en la matriz, las cuales podrían tratarse del carburo NbC, ya que los elementos estabilizadores como el Nb reducen la solubilidad del carbono en la austenita y tienden a formar este tipo de precipitados [57, 59].

A medida que se incrementa la cantidad de los elementos aleantes, estos pueden volverse insolubles y formar precipitados. En los aceros, estos precipitados suelen ser carburos o nitruros. El producto de solubilidad $[M][X]$, es el principal parámetro que influye en la formación de carburos y nitruros en los aceros, donde típicamente M representa un elemento metálico y X representa un elemento no metálico. Se ha demostrado que la adición de M (Nb, Ti, V, W) y C por encima de sus límites de solubilidad, da como resultado un precipitado grueso del tipo MC en la matriz [31]. Para el acero austenítico modificado con Nb el producto de solubilidad calculado con la ecuación 7 es de 2.19, que es menor a 3.9 (suma de C más Nb) lo que garantiza la formación de NbC en todo el intervalo de temperaturas [57].

$$\log[Nb][C] = 2.26 - \frac{6770}{T} \quad (7)$$

En la Figura 28 a) se puede observar que la adición de 3.27% en peso de Nb tiene como consecuencia un refinamiento de la estructura dendrítica directo de colada. Investigaciones en AARAT con adiciones de Nb señalan que la adición de este elemento contribuye a una distribución más uniforme de los precipitados secundarios $Cr_{23}C_6$ y a la formación de una red menos continua de carburos eutécticos Cr_7C_3 , ya que la adición de Nb disminuye significativamente la precipitación de este carburo [12], como se puede observar en la Figura 28 b), la cual muestra la micrografía del acero modificado con Nb sin ciclos térmicos.

Estudios en AARAT (0.4C-25Cr-20Ni) han demostrado que la adición de Nb promueve la precipitación de carburos primarios NbC [41,58,60,70]. Además, debido al contenido de Nb y a la solubilidad extremadamente baja que este elemento presenta en la austenita, solo pueden precipitar dos fases, el NbC o Nb(C,N) y la fase Laves [39].

Estos precipitados suelen formarse en dislocaciones dentro de la matriz, en fallas de apilamiento, en límites de maclas y de grano [64]; y su morfología es cuboidal después de un tratamiento térmico de envejecido [31]. En varios estudios se ha evaluado la adición de elementos (Nb, W, V, Ti) para lograr la formación de carburos con la estequiometría MC, ya que este tipo de fase es benéfica para las propiedades mecánicas de la aleación [25].

En la Figura 28 c) y d) se puede observar el acero austenítico modificado con Nb sometido a 25 ciclos térmicos. La microestructura exhibe un mayor refinamiento de la red dendrítica y la dispersión de una fase oscura en la matriz que podría tratarse del carburo secundario $M_{23}C_6$.

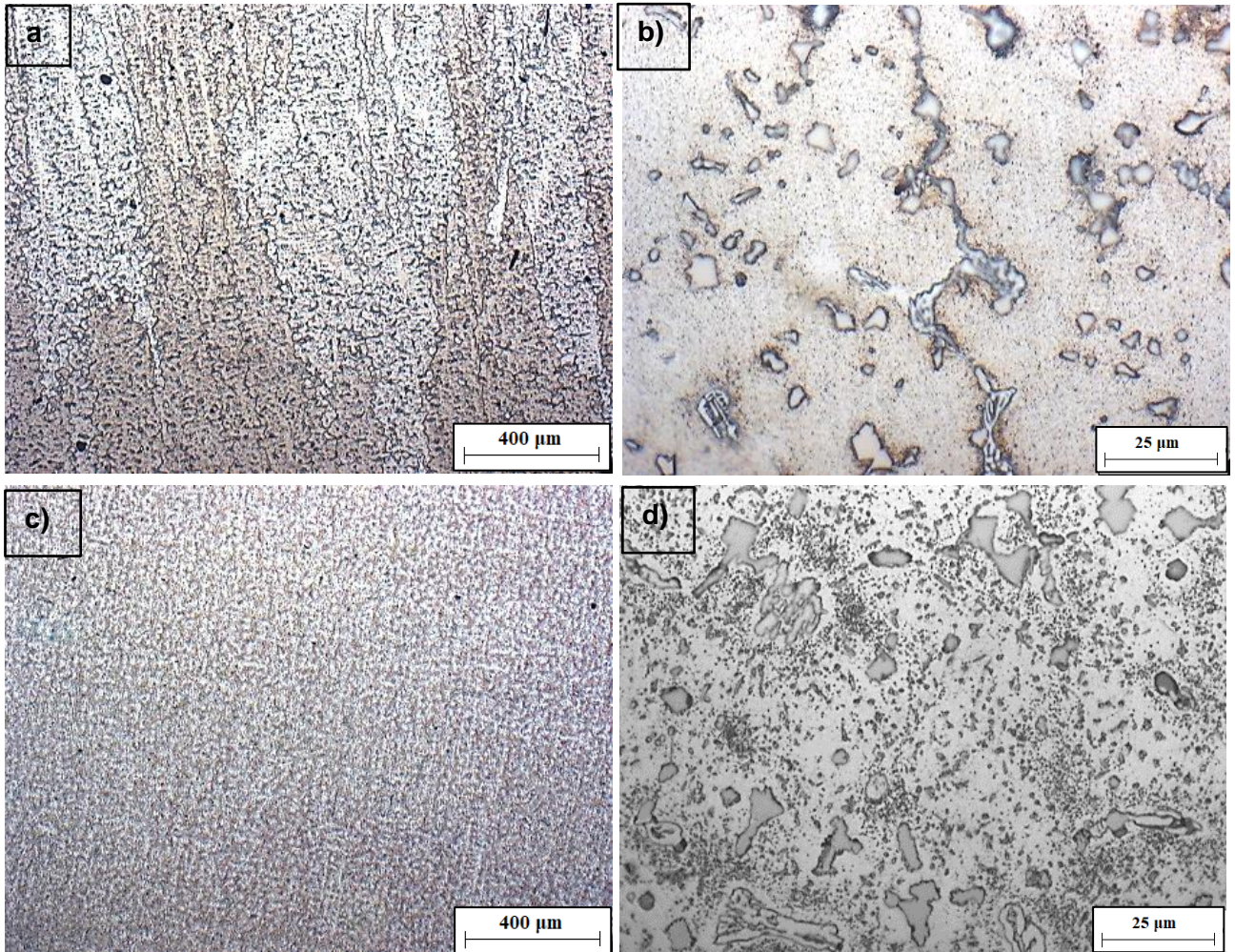


Figura 28. Micrografías de acero austenítico modificado con Nb a) y b) en estado de colada, c) y d) a 25 ciclos térmicos, obtenidas mediante microscopio óptico con una magnificación de 50X y 1000X respectivamente.

Este refinamiento de la microestructura parece mantenerse hasta los 50 ciclos térmicos, como se muestra en la Figura 28 a) y b). Después de los 100 ciclos térmicos existe una mayor precipitación secundaria de la fase $Cr_{23}C_6$ (ver Figura 29 c) y d). Estudios recientes han encontrado que la fase NbC es estable incluso en un entorno de choque térmico e impide temporalmente el desarrollo de las microfisuras [37].

En general el control de la densidad, la fracción en volumen y la distribución de tamaño de los carburos presentes en el AARAT es clave para mejorar las propiedades mecánicas, así como la resistencia a fatiga térmica en dichas condiciones [43, 71,72].

Sin embargo, se requiere de mayores aumentos y técnicas de análisis químico puntual para afirmar que se trata de los precipitados antes mencionados.

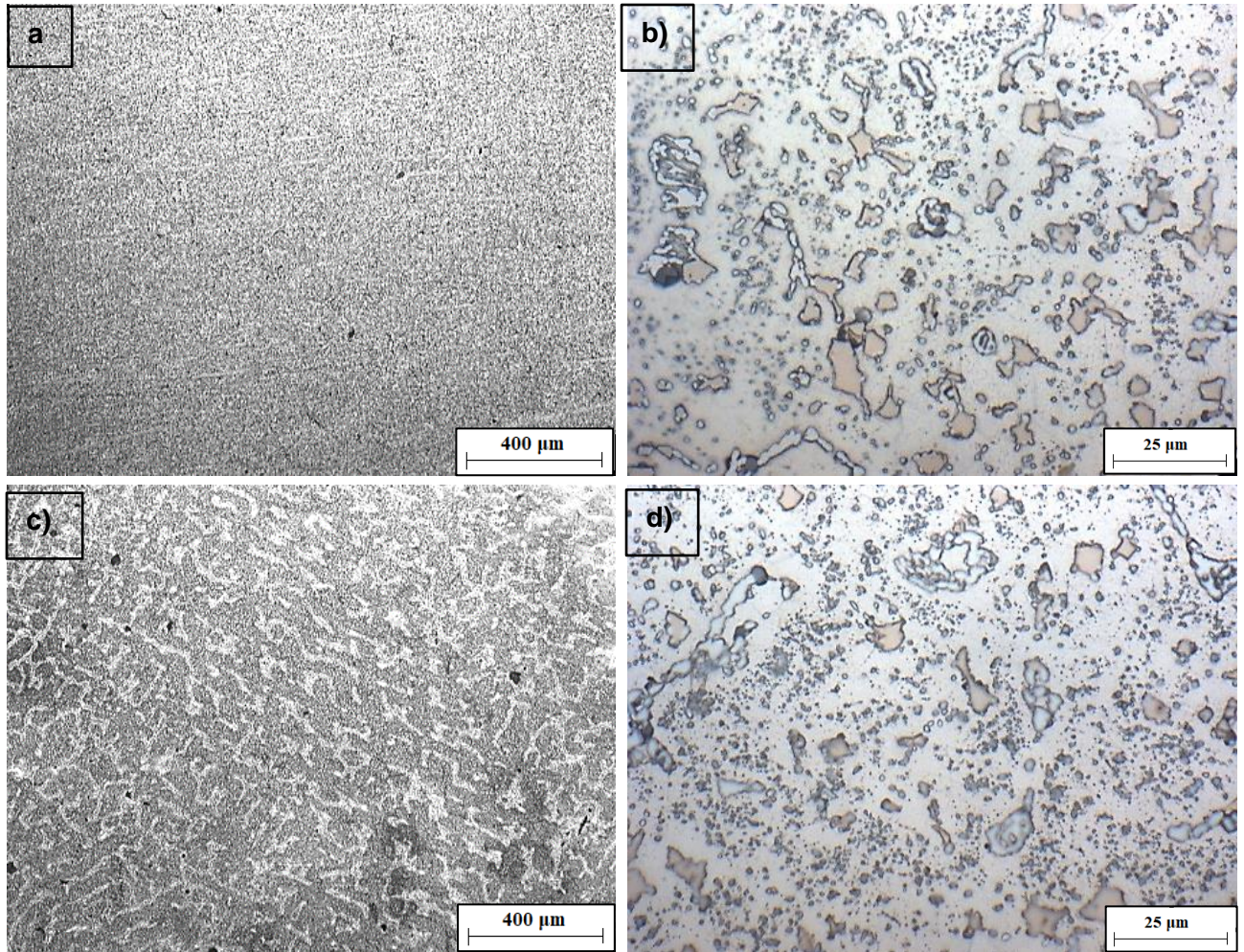


Figura 29. Micrografías de acero austenítico modificado con Nb a) y b) con 50 ciclos térmicos, c) y d) con 100 ciclos térmicos, obtenidas mediante microscopio óptico con una magnificación de 50X y 1000X respectivamente.

Difracción de Rayos X

En las Figuras 30 y 31 se presentan los resultados de la identificación de las fases presentes en el acero HT y en el acero austenítico modificado con Nb respectivamente, mediante la técnica de difracción de rayos X.

En la Figura 30 se puede observar la presencia de austenita, del carburo primario Cr_7C_3 y el carburo primario $Cr_{23}C_6$, mientras que Figura 31 corrobora que la adición de Nb promueve la precipitación del carburo primario NbC como se observó en las Figuras 25 a 29.

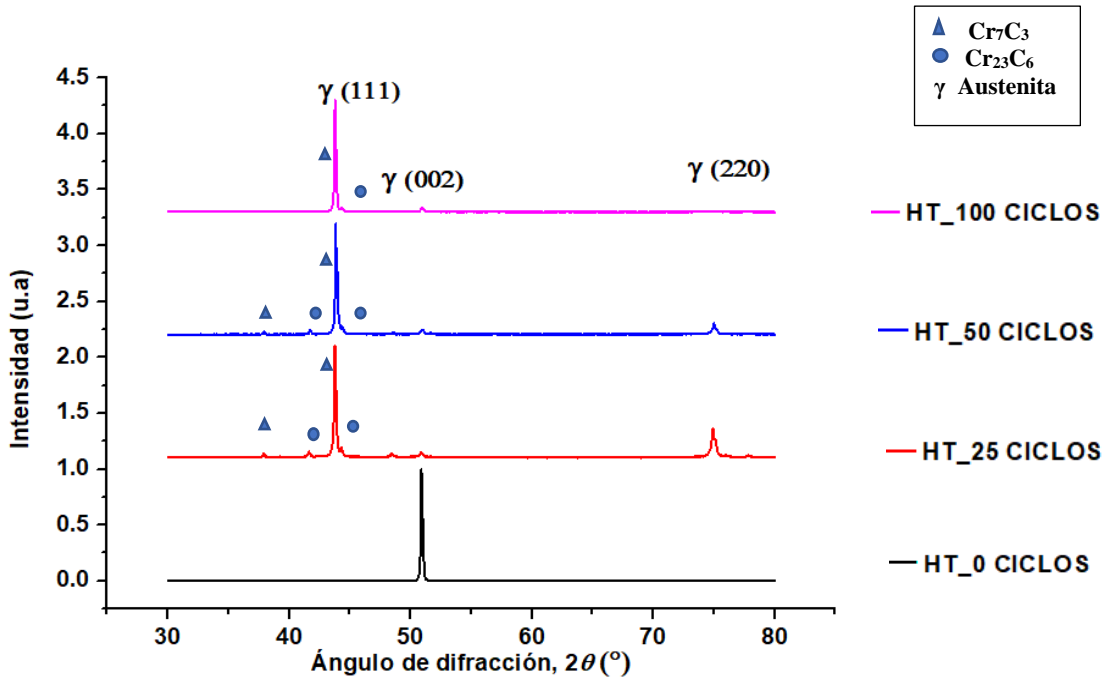


Figura 30. Difractograma de rayos X que muestra las fases presentes de un acero HT en condición de colada, 25, 50 y 100 ciclos térmicos.

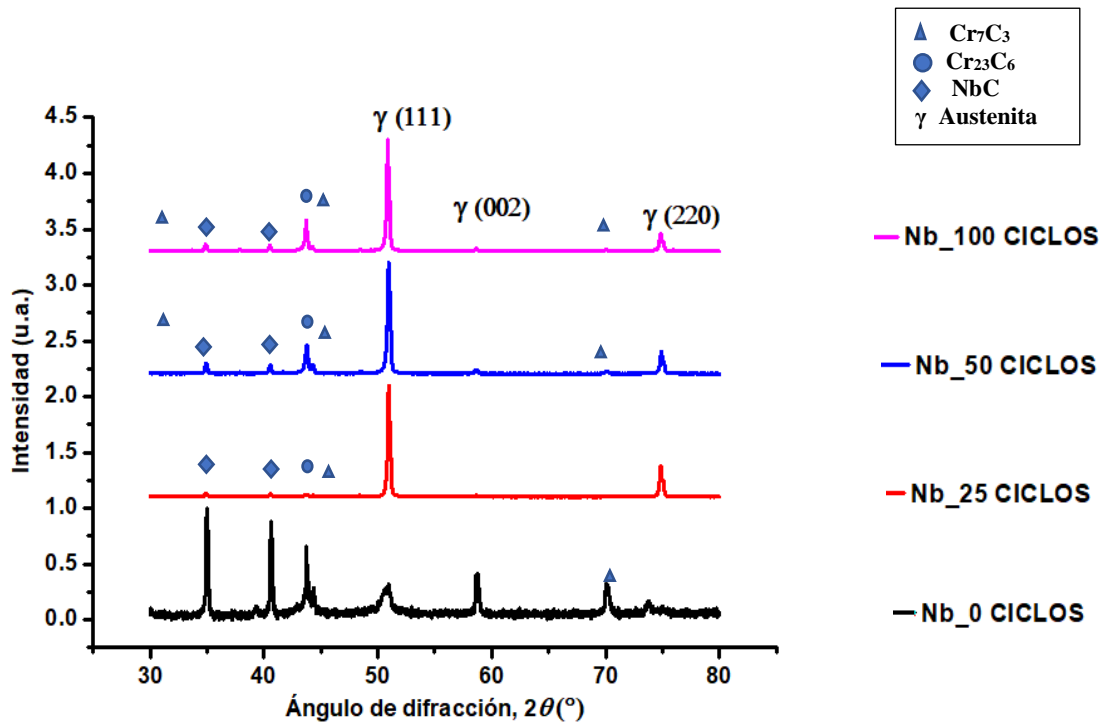


Figura 31. Difractograma de rayos X que muestra las fases presentes de un acero austenítico modificado con Nb en condición de colada, 25, 50 y 100 ciclos térmicos.

Microscopia electrónica de barrido.

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización microestructural mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) del acero HT y del acero austenítico modificado con Nb en estado de colada después de la aplicación de 25, 50 y 100 ciclos térmicos, así como los resultados del análisis micro elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) con la finalidad de identificar las fases presentes. En las Figuras 32 y 33 se muestran las micrografías obtenidas mediante la señal de electrones retrodispersados para el acero HT convencional en condiciones de 0, 25, 50, y 100 ciclos térmicos.

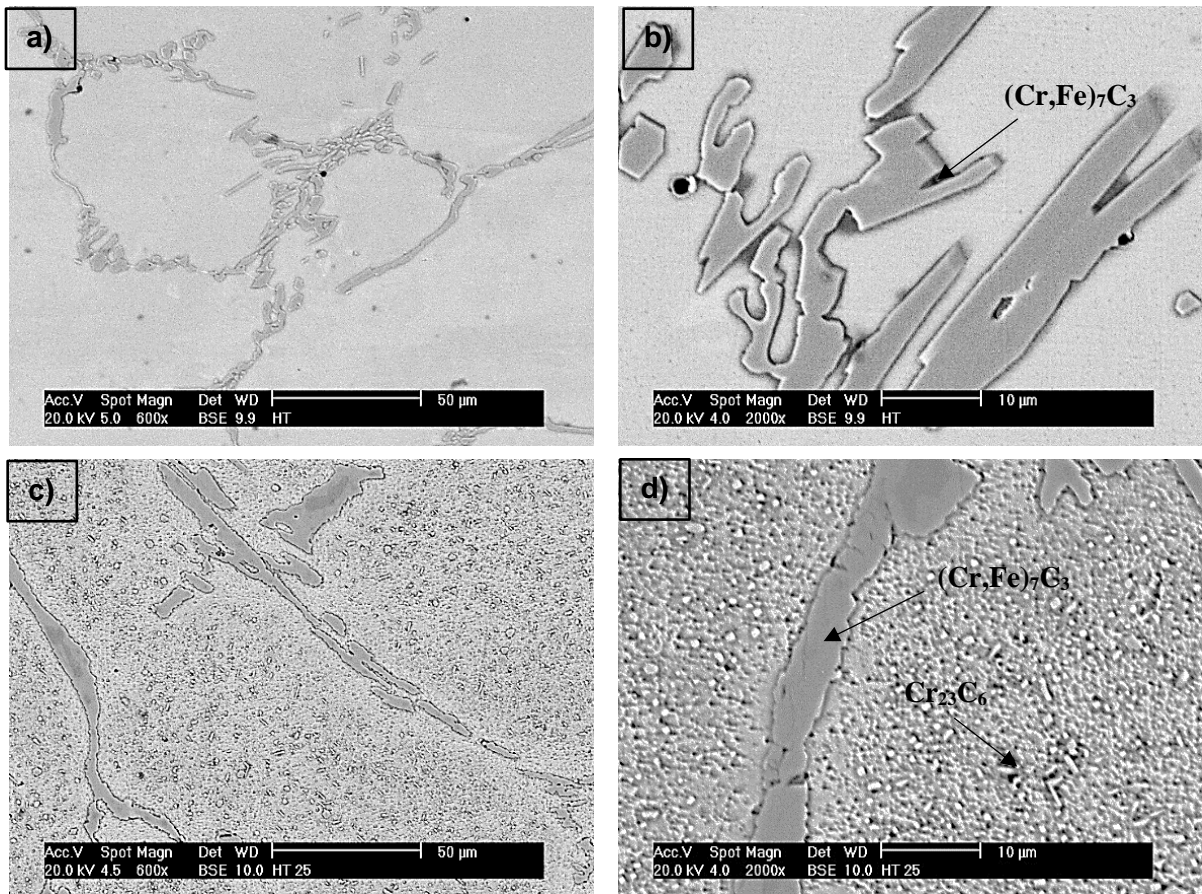


Figura 32. Micrografías de acero HT convencional en estado de colada a), b), 0 ciclos térmicos c), d), 25 ciclos térmicos, obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido magnificación de 600x y 2000x, respectivamente.

En la Figura 32 a) y b) se puede corroborar que la microestructura del acero HT convencional en estado de colada presenta una matriz austenítica con presencia de carburos primarios $(Cr,Fe)_7C_3$ en los límites dendríticos. En los incisos c) y d) para el acero HT sujeto a 25 ciclos térmicos, se observa la presencia de carburos secundarios $Cr_{23}C_6$ dispersos en toda la matriz, además de un decremento en la cantidad y el espesor del carburo primario $(Fe,Cr)_7C_3$.

En la Figura 33 a) y b) se puede observar una zona libre de precipitados alrededor de los carburos primarios después de 50 ciclos térmicos; además, se observa una zona de alta densidad de precipitados a pocos micrómetros de distancia de puntos triples de carburos primarios y por último una zona de baja densidad de precipitados secundarios del tipo Cr_{23}C_6 en el interior de las dendritas. Estas características son similares a las microestructuras descritas para AARAT que han sido envejecidos [39].

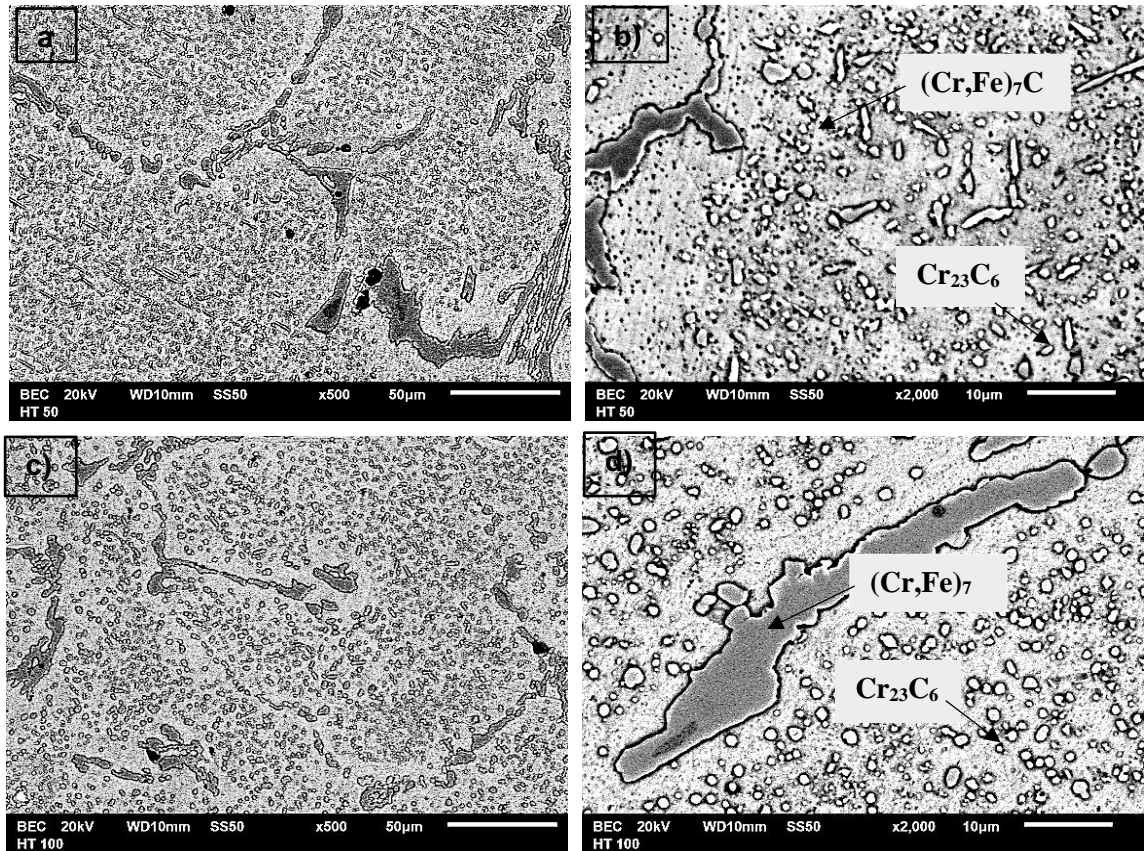


Figura 33. Micrografías de acero HT convencional en estado de colada a), b), 50 ciclos térmicos c), d), 100 ciclos térmicos, obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido magnificación de 500x y 2000x respectivamente.

En la Figura 34 y Tabla 10 se presentan los resultados de SEM-EDS para el acero HT convencional en la condición de 50 ciclos térmicos. Se puede diferenciar entre dos tipos de precipitados por composición química y morfología; el resultado del análisis 1 corresponde al precipitado primario $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ mientras que el análisis 2 al precipitado secundario Cr_{23}C_6 . La presencia de estos precipitados se ha reportado en investigaciones de aceros similares [39, 56, 62, 72].

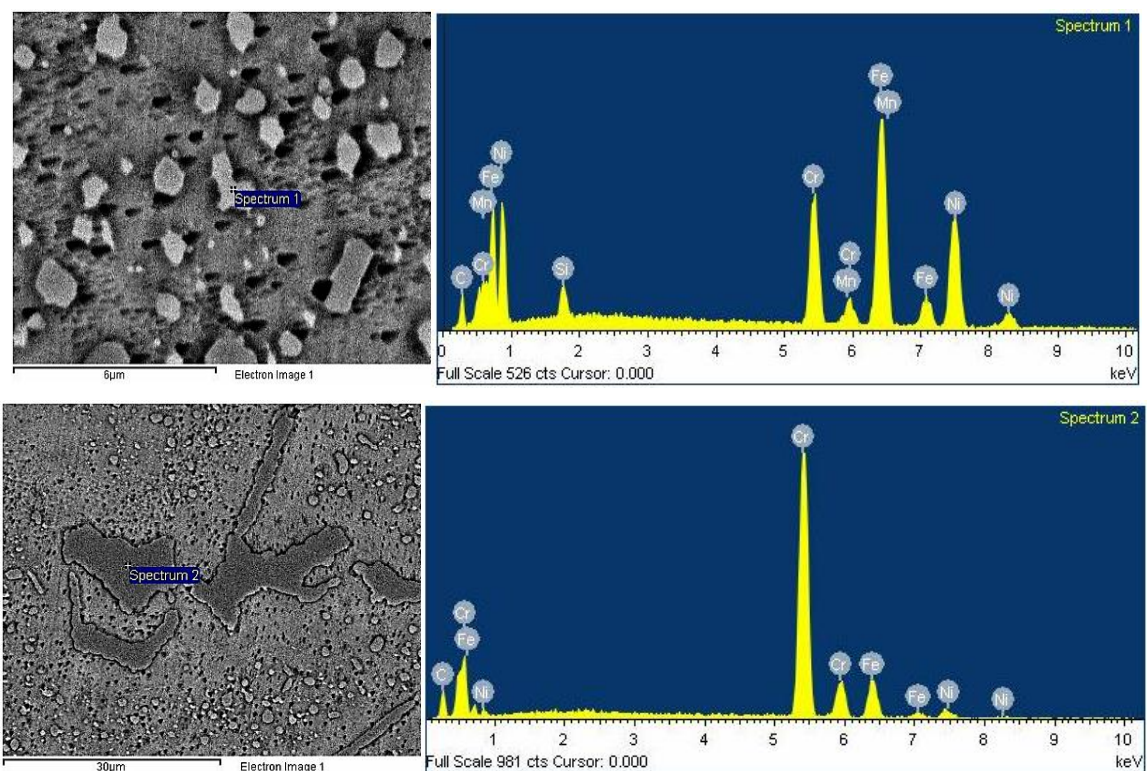


Figura 34. El análisis micro elemental por espectroscopía de rayos X de energía dispersa mediante microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS) del acero HT convencional con 50 ciclos térmicos.

Tabla 10. Resultado del análisis (SEM-EDS) para acero HT convencional con 50 ciclos térmicos.

Espectro	% en peso					
	C	Cr	Fe	Ni	Mn	Si
1	11.43	15.74	37.91	31.6	1.39	1.93
2	14.47	67.02	14.53	3.98		

Investigaciones en este tipo de aceros reportan que los carburos secundarios $Cr_{23}C_6$ comienzan a nuclearse a una corta distancia de los carburos primarios, dejando una zona libre de precipitados. Estos carburos secundarios nuclean en toda la matriz austenítica de forma homogénea, pero los que están cerca de los carburos primarios, es decir cerca de una fuente de carbono, crecen rápidamente y son los únicos visibles por microscopía electrónica de barrido para una temprana etapa de envejecimiento.

En este tipo de aleaciones en estado de colada, existen gradientes químicos dentro de la microestructura debido al agotamiento del Cr en las proximidades de los carburos primarios $(Fe,Cr)_7C_3$, estos gradientes minimizan la fuerza motriz local necesaria para la nucleación y dan lugar a las zonas libres de precipitados [38,65].

Estudios demuestran que en la precipitación secundaria del carburo $M_{23}C_6$, el exceso de carbono difunde hacia la matriz austenítica dando lugar a una nucleación homogénea y al crecimiento del carburo $M_{23}C_6$ [56,65]. Esto se debe a que los carburos $M_{23}C_6$ se caracterizan por una estabilidad térmica bastante baja, lo que da lugar al aumento de tamaño de estos precipitados y a la formación una red continua en los límites de dendritas durante el servicio [38,40,64]. Estos carburos exhiben una estructura cristalográfica con una súper red muy cercana a la estructura FCC de la matriz austenítica (con un desajuste reticular promedio de 1.3 % paralelo a los planos $\{111\}$ con una relación de orientación $\{100\}_\gamma // \{100\}_{M_{23}C_6} < 010 \rangle_\gamma // < 010 \rangle_{M_{23}C_6}$ [31,56].

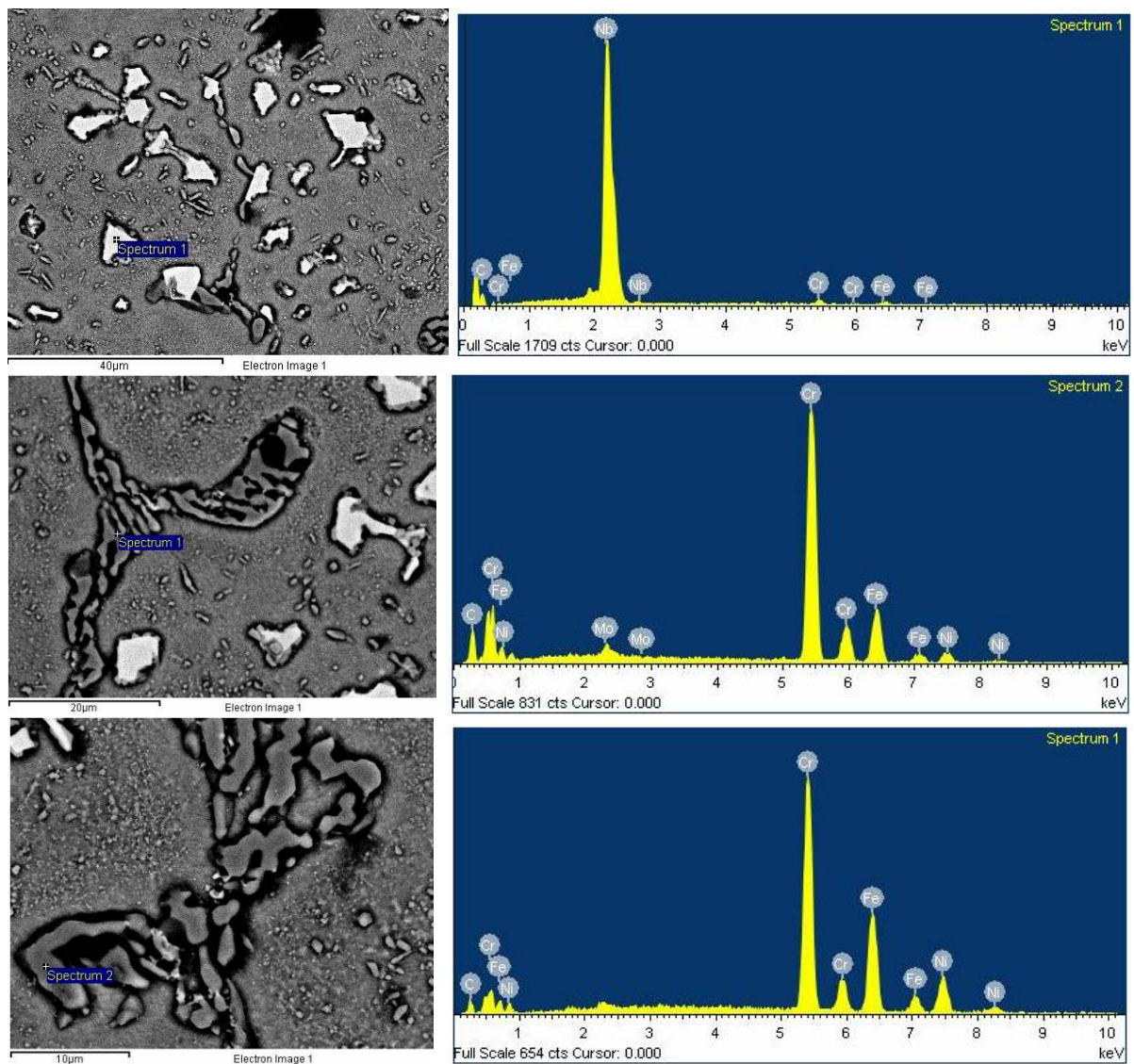


Figura 35. El análisis micro elemental por espectroscopía de rayos x de energía dispersa mediante microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS) del acero austenítico modificado, 50 ciclos térmicos.

Tabla 11. Resultado del análisis (SEM-EDS) para acero austenítico modificado con Nb a 50 ciclos térmicos.

Espectro	% en peso						
	C	Cr	Fe	Ni	Nb	Ti	Mo
1	21.44	1.16	0.89		74.1	0.89	
2	17.66	57.02	18.34	4.79			2.19
3	7.04	45.9	32.35	15.7			

Debido a las distorsiones elásticas resultantes de dicho desajuste, se ha demostrado que la barrera energética de nucleación podría reducirse en las proximidades de los carburos ya existentes, dando lugar a algunos arreglos típicos de los carburos del tipo $M_{23}C_6$ [39]. También se ha informado que la nucleación de los carburos $M_{23}C_6$ es factible a lo largo de las dislocaciones en las que se reduce la energía elástica asociada a la distorsión de la red [31, 56]. Estos carburos son sitios preferenciales para la nucleación de cavidades debido a la concentración de esfuerzos de tensión durante el ciclo de fatiga. Por lo tanto, la distribución de estos carburos y su morfología se consideran factores importantes para determinar la propiedad de resistencia a la fatiga térmica [65].

En la Figura 35 y Tabla 11 se presentan los resultados del análisis micro elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X mediante microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS) del acero austenítico modificado con Nb en condición de 50 ciclos térmicos. Se puede diferenciar entre tres tipos de precipitados por composición química y morfología.

El resultado del análisis 1 muestra la presencia de 0.89% Ti en el precipitado que podría corresponder al carburo primario NbC/ Nb(C,N), no obstante, para determinar si las partículas analizadas son Nb(C,N), es necesario estimar su fórmula química, lo cual no es posible debido a la poca precisión del análisis cuantitativo EDS, sin embargo, el análisis químico y la morfología poligonal es similar a las características de los precipitados de Nb(C,N) reportados en [31,42]. El análisis 2 corresponde al precipitado primario Cr_7C_3 y por último el análisis 3 al carburo secundario $Cr_{23}C_6$, ya que la morfología y composición química coincide con lo reportado previamente en otros estudios [28,32].

En las Figuras 36 y 37 se muestran las micrográficas obtenidas para el acero austenítico modificado con Nb en condiciones de 0, 25, 50, y 100 ciclos térmicos. En la Figura 36 a) y b) se puede observar una microestructura en estado de colada más refinada en comparación con el acero HT y a su vez carburos primarios del tipo Nb(C,N) dispuestos aleatoriamente dentro de la matriz, similar a lo reportado en otro trabajo [38].

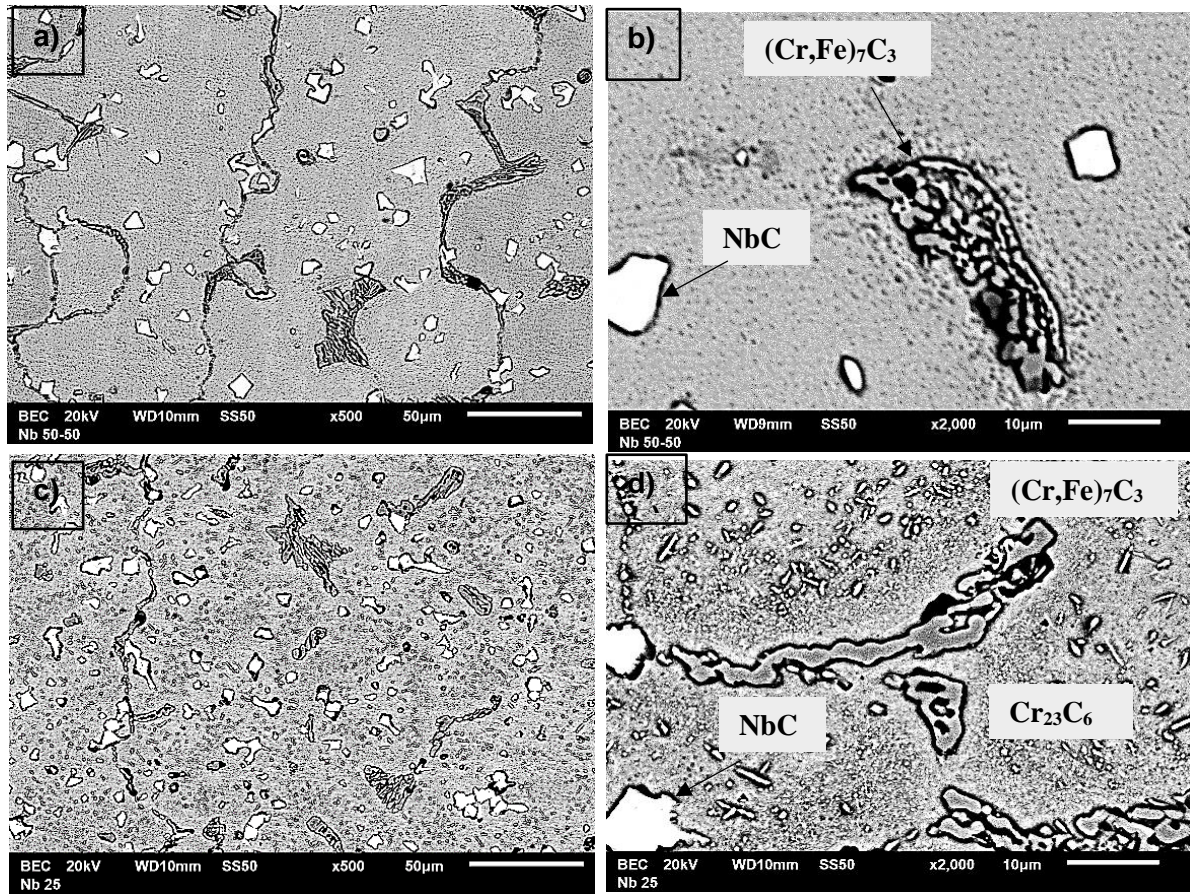


Figura 36. Micrografías de acero austenítico resistente a altas temperaturas modificado con Nb convencional en estado de colada a), b), 25 ciclos térmicos c), d), obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido magnificación de 500x y 2000x respectivamente.

Se reportó recientemente que la formación del carburo Nb(C,N) en AARAT contribuye a refinar la microestructura directo de colada, ya que al precipitar primero el NbC de manera homogénea por toda la matriz, existe una mayor cantidad de sitios de nucleación para los carburos primarios del tipo M_7C_3 [73]. A diferencia del acero HT, para el acero modificado con Nb, una cantidad parcial de los carburos de cromo complejos del tipo $(Cr,Fe)_7C_3$ y $Cr_{23}C_6$ es sustituida por carburos simples del tipo NbC lo cual coincide con lo reportado previamente [61].

Los aceros austeníticos modificados con adiciones no mayores al 3% de Nb reportan que el carburo primario NbC presenta una morfología del tipo "escritura china" [15,59,73] con sitios preferenciales de nucleación en los límites interdendríticos [41]. Sin embargo, estudios previos indican que el incremento de la cantidad de la adición de elementos estabilizadores en conjunto (en este caso Nb y Ti) ver Tabla 9, influye de manera significativa en el refinamiento de la microestructura y cambia la morfología de los carburos [35,42].

En la Figura 36 c) y d) se muestra que la morfología de los carburos Nb(C,N) en el acero austenítico modificado con Nb varía entre cuboidal y poligonal en lugar de laminar, esto podría deberse a un alto valor de la energía interfacial entre la austenita y los precipitados como se describe en estudios previos [35]. Es importante recordar que la morfología de los precipitados depende del estado de energía del sistema, la ecuación 8 expresa la energía total para un precipitado coherente etapa correspondiente en la etapa de nucleación del precipitado NbC [74,75].

$$E_{total} = E_{def} + E_{sup} + E_{elas} \quad (8)$$

donde E_{def} es la energía de deformación elástica producida por el desajuste de la red entre el precipitado y la matriz, E_{sup} es la energía interfacial (α/β) del precipitado y por último E_{elas} es la energía de interacción elástica entre los precipitados. La forma del precipitado individual se determina minimizando la suma de $E_{def} + E_{sup}$. Además, se ha demostrado que la forma de los precipitados varía con el grado de desajuste de la red: la forma cambia de una esfera a un cuboide, aguja y/o placa con un grado creciente de desajuste de la red, es decir, mientras que mayor sea el valor de desajuste de la red la morfología tiende a ser más parecido a una aguja [74].

En la Figura 36 c) y d) se presenta la micrografía del acero austenítico modificado con Nb después de 25 ciclos térmicos. Al igual que en el acero HT se observa la presencia del carburo secundario $Cr_{23}C_6$ debido a la transformación del carburo $(Cr,Fe)_7C_3$, sin embargo la cantidad del carburo secundario aparentemente es menor por el efecto de la adición de Nb. Después de la exposición a 25 ciclos térmicos, la morfología y la cantidad de los carburos del tipo NbC permaneció aproximadamente igual que en la microestructura directo de colada, lo cual concuerda con lo reportado en [42] donde se sometió un acero austenítico modificado con Nb y Ti a un envejecido de 500h a 700°C.

El aspecto más importante en los AARAT es la estabilidad de la microestructura durante la exposición a altas temperaturas, ya que la formación de partículas en la matriz podría modificar de manera negativa las propiedades de dichas aleaciones [76]. Este es el caso de los carburos $Cr_{23}C_6$ que precipitan en los límites de grano y pueden dar lugar a la susceptibilidad a la corrosión intergranular de los aceros austeníticos. Aunque se ha demostrado que en tamaños nanométricos la precipitación de este carburo también contribuye a mejorar la resistencia al *creep* porque promueve la resistencia al deslizamiento de los límites de grano [76].

Esto se debe a que los carburos $M_{23}C_6$ presentan baja estabilidad termodinámica que contribuye a un aumento tanto en cantidad como en tamaño, lo que da lugar a la pérdida de este impacto favorable. El engrosamiento de los carburos $M_{23}C_6$ es perjudicial para las propiedades de los aceros austeníticos ya que incrementa la fragilidad y decremента la dureza del material [77].

En la Figura 37 a) y b) se puede observar que el carburo $Cr_{23}C_6$ incrementa de tamaño, mientras que el carburo eutéctico $(Cr,Fe)_7C_3$ disminuye, así mismo el carburo NbC no presenta cambios significativos en su tamaño y morfología por efecto de 50 ciclos térmicos. Lo anterior coincide con lo reportado en [18] donde se realizó un estudio de los procesos de precipitación en los aceros austeníticos resistentes al *creep*. Las investigaciones señalan que los precipitados primarios de carburo de NbC inhiben eficazmente el crecimiento del grano durante el tratamiento termomecánico [38,48].

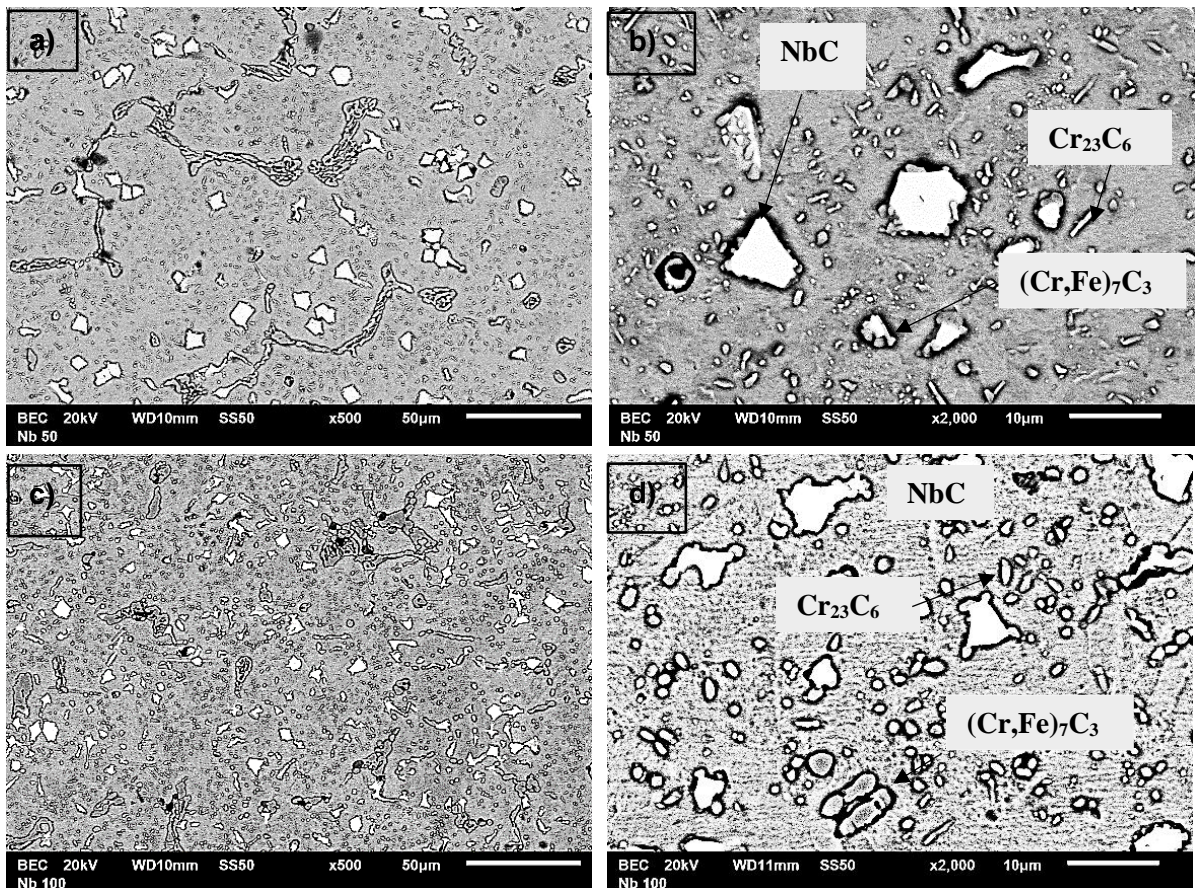


Figura 37. Micrografías de acero austenítico resistente a altas temperaturas modificado con Nb, 50 ciclos térmicos a), b), y 100 ciclos térmicos c), d), obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido magnificación de 500X y 2000X respectivamente.

Como se ha señalado previamente existe un incremento en la demanda de aceros austeníticos que contengan el carbonitruro de Nb(C,N), ya que mejora las propiedades de resistencia al *creep* y termo-fatiga [48]. En AARAT con adiciones de Nb hasta un 3% se reportó un incremento de la vida útil de la aleación fundida a 1311K por la presencia del carburo eutéctico NbC, sin embargo, con adiciones menores al 3% de Nb la resistencia a la tensión en alta temperatura disminuyó debido a la ausencia del carburo $Cr_{23}C_6$ [4].

En la Figuras 37 c) y d) las micrografías muestran que por efecto de los 100 ciclos térmicos los carburos $Cr_{23}C_6$ presentan una morfología del tipo cilindro y exhiben un engrosamiento menor en comparación con el acero HT bajo las mismas condiciones. Como se describió anteriormente el engrosamiento de los precipitados $Cr_{23}C_6$ es perjudicial para las propiedades de los materiales. Como alternativa para contrarrestar este efecto en los AARAT, se les han añadido elementos microaleantes como niobio y boro obteniendo buenos resultados [77].

4.3 Cuantificación de carburos mediante Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los resultados de la cuantificación de los carburos $(Cr,Fe)_7C_3$ y $Cr_{23}C_6$ presentes en el acero HT se muestran en la Tabla 12 y la Figura 38 mientras que para el acero austenítico modificado con Nb los resultados de la cantidad de los mismos además del carburo Nb se presentan en la Tabla 13 y Figura 39. Para ambos aceros se reporta la cantidad de los carburos en % masa y volumen para la condición de colada y con la aplicación de 25, 50 y 100 ciclos térmicos. Como se mencionó anteriormente la exposición a altas temperaturas involucra la generación de cambios microestructurales debido a transformaciones de fases y a la precipitación de carburos.

Tabla 12. Resultado de la cuantificación de los carburos en el acero HT convencional sometido a ciclos térmicos.

Acero HT convencional	% volumen		% en masa	
	$(Cr,Fe)_7C_3$	$Cr_{23}C_6$	$(Cr,Fe)_7C_3$	$Cr_{23}C_6$
0	12.5	0	11.2	0
25	7.0	9.7	6.3	8.8
50	4.8	12.6	4.3	11.5
100	4.5	15.1	4.0	13.8

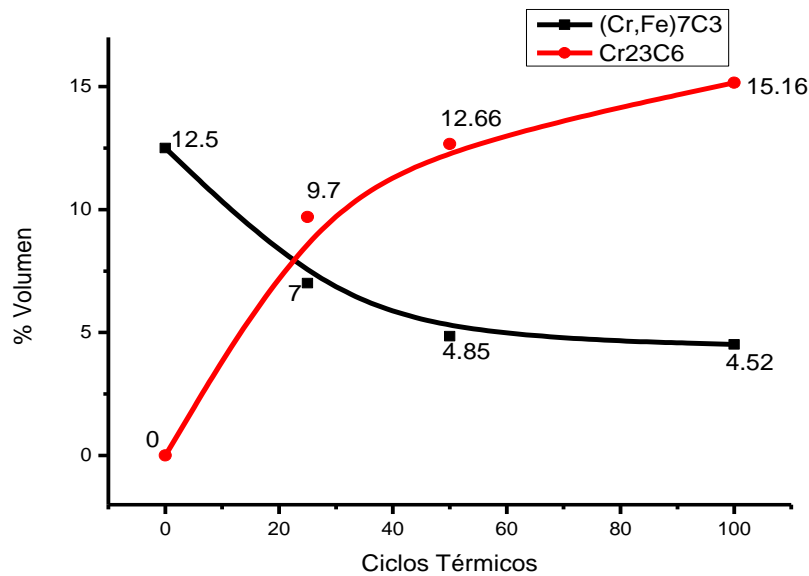


Figura 38. Resultado de la cuantificación del porcentaje en volumen de los carburos en el acero HT sometido a ciclos térmicos.

En la Figura 38 se muestra la gráfica de los resultados de la cuantificación del porcentaje en volumen de los carburos para el acero HT en función de los ciclos térmicos, es claro que existe un decremento de la cantidad del carburo primario $(Cr,Fe)_7C_3$ conforme incrementa la cantidad del carburo secundario $Cr_{23}C_6$, ya que con el incremento del número de los ciclos térmicos, el acero presenta el proceso de precipitación secundaria discutido anteriormente [23,56]. Sin embargo, se ha reportado que en aceros del tipo H13 sujetos a condiciones de fatiga térmica, los carburos ricos en Cr del tipo M_7C_3 o $M_{23}C_6$ son propensos al engrosamiento y con ello a la generación de grietas [80]. En la Figura 39 se grafican los resultados de los carburos presentes en el acero austenítico modificado con Nb en función de los ciclos térmicos. Se puede observar que la presencia de NbC inhibe parcialmente la precipitación del carburo primario $(Cr,Fe)_7C_3$ desde el estado de colada como se reportó en un trabajo previo [32].

Tabla 13. Resultado de la cuantificación de los carburos en el acero austenítico modificado con Nb sometido a ciclos térmicos.

Acero Austenítico modificado con Nb	% volumen			% en masa		
	NbC	Cr ₂₃ C ₆	(Cr,Fe) ₇ C ₃	NbC	Cr ₂₃ C ₆	(Cr,Fe) ₇ C ₃
Ciclos térmicos 0	10.8	0	1.4	10.569	0.000	1.244
25	7.34	2.57	1.41	7.196	2.321	1.255
50	7.3	2.56	1.5	7.157	2.321	1.335
100	4.79	5.76	1.61	4.710	5.216	1.437

Esto podría favorecer las propiedades mecánicas a alta temperatura, considerando que las microestructuras deseadas en los AARAT requieren una matriz austenítica, con una dispersión de precipitados NbC y Nb(C,N), eliminando al mismo tiempo las fases ricas en Cr, ya que estas afectan negativamente las propiedades de resistencia al creep porque actúan como sitios de nucleación de grietas y aceleran la propagación de éstas en dichas condiciones [43]. A diferencia del acero HT, en el acero modificado con Nb la cantidad del carburo primario $(Fe,Cr)_7C_3$ se mantiene estable conforme el acero se somete a los ciclos térmicos, pero como ya se mencionó en una cantidad muy baja.

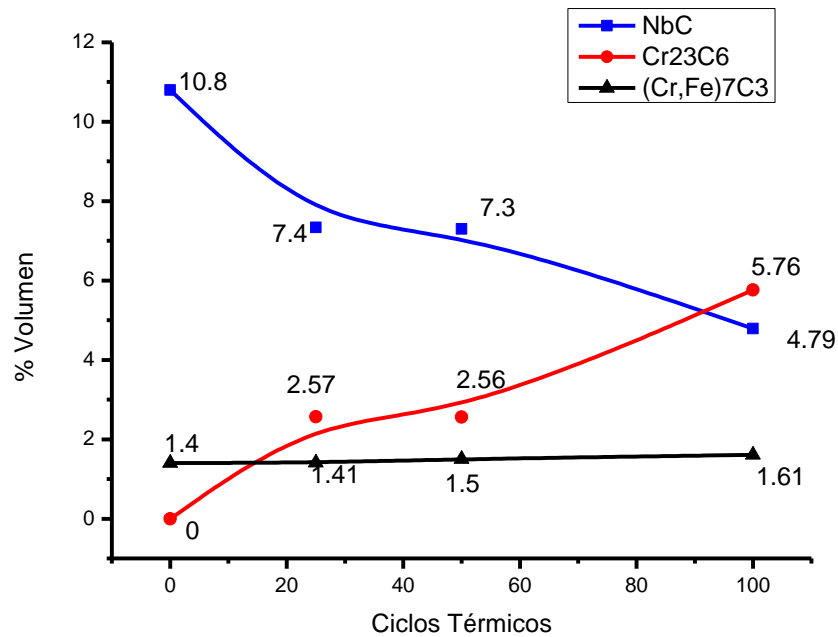


Figura 39. Gráfico que muestra el resultado de la cuantificación de los carburos en el acero austenítico modificado con Nb sometido a ciclos térmicos.

A continuación, se presentan los resultados de la cuantificación de las fases a 1000°C para ambos aceros obtenidos mediante la simulación termodinámica. Cabe destacar que dicha cuantificación considera condiciones de equilibrio, lo cual justifica la discrepancia con los valores reportados experimentalmente. Sin embargo, estos datos se utilizaron para la estimación de los valores del coeficiente de expansión térmica para el acero HT y el acero austenítico modificado con Nb que fueron calculados utilizando la ecuación 2 y los datos mostrados en la Tabla 8 junto con los datos del análisis químico de la matriz obtenidos con el software Thermo-Calc® y mediante EDS-SEM.

Se puede observar que en estado de equilibrio el coeficiente de expansión térmica para el acero modificado con Nb presenta un valor ligeramente menor que el acero HT convencional a 1000 ° C, ya que la adición de Nb es efectiva para la disminución de este coeficiente, como se reportó previamente [37]. El valor del coeficiente de expansión térmica es importante porque a medida que éste disminuya, se reducirá la deformación por esfuerzos térmicos en la matriz [11,13,78].

Los valores del resultado del cálculo del coeficiente de expansión térmica de manera experimental son similares a los valores predichos con la simulación termodinámica para ambos aceros. Cabe destacar que los valores de las diferencias determinadas para ambos aceros son menores al 5%, lo cual señala un buen nivel de predicción de la simulación termodinámica.

Tabla 14. Resultado de la cuantificación de los carburos en el acero HT convencional y en el acero austenítico modificado con Nb sometidos a ciclos térmicos.

Acero	Nombre	Cantidad en masa (%)	Cantidad en volumen (%)	Coeficiente de Expansión térmica ($\alpha, \times 10^{-6} 1/K$)		Diferencia
				ThermoCalc	Experimental	%
Acero HT convencional	Austenita	96	95.53	19.060	18.976	0.4420
	(Fe,Cr) ₇ C ₃	4	4.47			
	Cr ₂₃ C ₆	0	0			
Acero austenítico modificado con Nb	Austenita	96	95.82	19.157	18.386	4.1948
	(Fe,Cr) ₇ C ₃	0	0			
	Cr ₂₃ C ₆	0.9	1			
	NbC	3.1	3.18			

4.4 Evaluación del daño por fatiga térmica.

Como ya se mencionó, se dispone de poca información experimental sobre la fatiga térmica en la que pueda basarse la comparación de las diversas aleaciones, además de que no existe ninguna prueba estandarizada para evaluar únicamente el daño por esfuerzos térmicos [13]. En este estudio se evaluó el daño por fatiga térmica en el acero HT y acero austenítico modificado con Nb.

A continuación, en las Figuras 40, 41 y 42 se presentan los resultados de la medición y cuantificación de las grietas superficiales del acero HT y del acero austenítico modificado con Nb en condición de 25, 50 y 100 ciclos térmicos respectivamente. Las mediciones se realizaron en 30 campos de observación que representan un área total de 168mm². En la Figura 40 a) y b) se muestra la distribución y la tabla de los valores medidos de la longitud de las grietas ambos aceros.

Como se puede observar un 94% de la medida de las grietas para el acero HT con 25 ciclos térmicos se encuentra entre 0 y 604 micras, mientras que para el acero modificado con Nb un 95% de encuentra en un intervalo menor que va de 0 a 212 micras. Al comparar las micrografías de las Figuras 40 c) y d) se puede observar que para 25 ciclos térmicos el acero HT presenta grietas que se encuentran muy próximas entre sí, en comparación con el acero austenítico modificado con Nb donde la distancia entre las grietas es mayor. Cabe destacar que para el acero HT en esta condición sólo un 6% del tamaño de las grietas corresponde a la fase II del crecimiento de grietas por fatiga ya que la mayoría de los valores se encuentran por debajo de las 500 micras, en cambio en el acero austenítico modificado con Nb todo el tamaño de las grietas corresponde a la fase I [16].

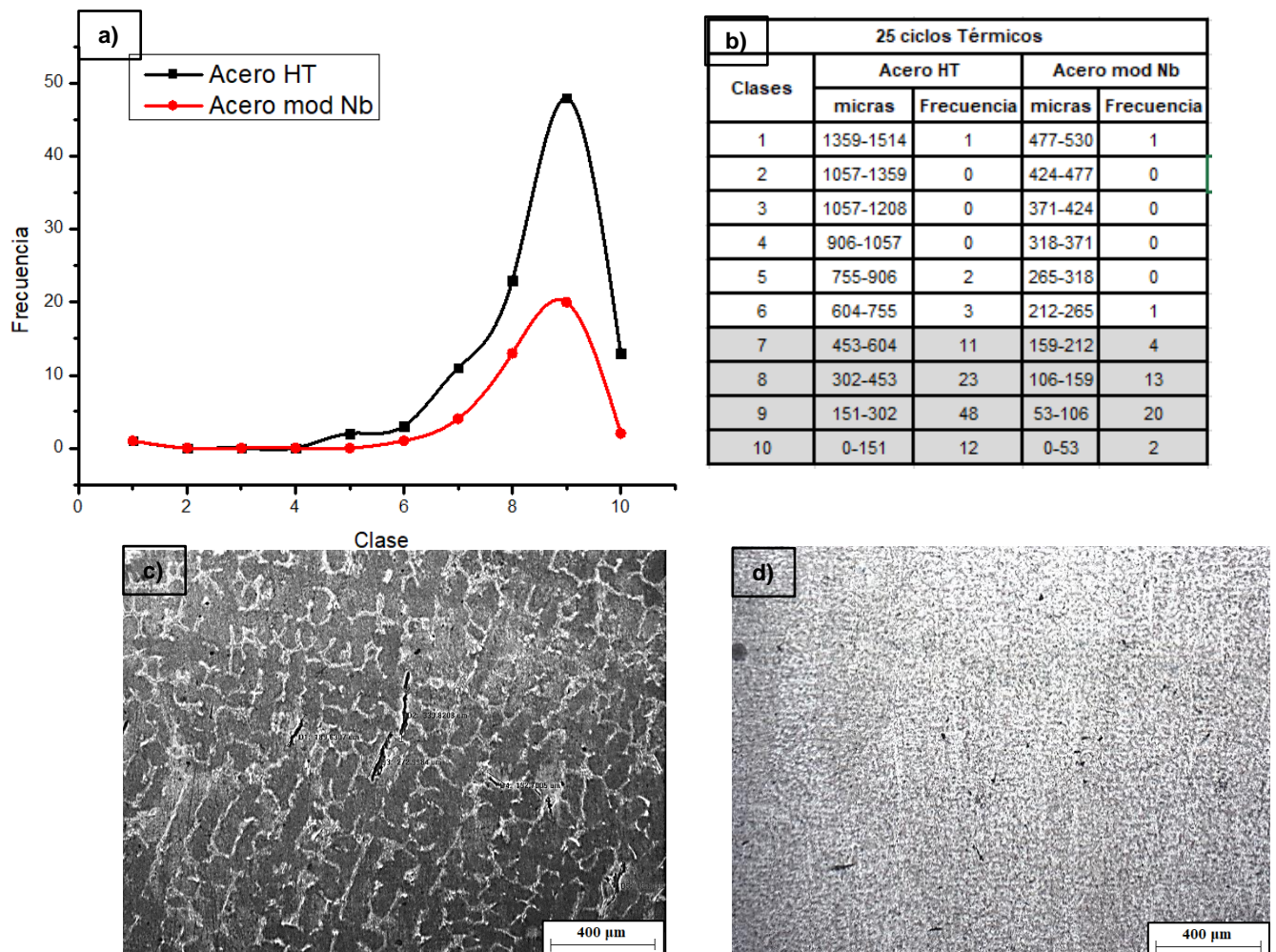
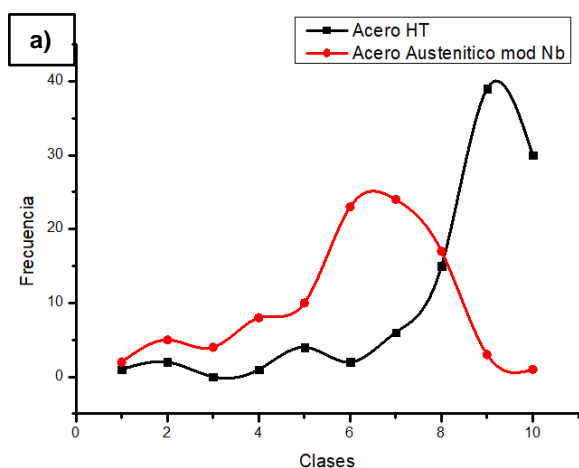


Figura 40. a) y b) Histograma y tabla de datos que muestra la frecuencia de la distribución de la medida de las grietas para ambos aceros, c) y d) micrografías del acero HT y del acero austenítico modificado con Nb con 25 ciclos térmicos y magnificación de 5X.

En las Figuras 41 a) y b) se puede observar que por efecto de los 50 ciclos térmicos incremento el tamaño de la longitud de las grietas en el acero HT ya que para esta condición se encuentra que un 84% de la longitud de las grietas está en un intervalo de 0 a 891 micras, mientras que para el acero modificado con Nb el 76% de las longitudes se encuentra en un intervalo de 148 a 444 micras lo cual indica que el crecimiento de las grietas es mayor para el acero HT. Es importante mencionar que considerando que la fase I se limita hasta 500 micras, para el acero HT el 31% son mayores a este valor y entran en la fase II de crecimiento de grietas, mientras que en el acero austenítico modificado con Nb solamente el 19 % corresponde a la fase II [16,78]. Para esta condición de 50 ciclos térmicos, se puede observar en la Figura 41 c) que en el acero HT las grietas continuaron propagándose hasta coalescer resultando en un incremento de su tamaño en comparación con el acero austenítico modificado con Nb (Figura 41 d)) como se describió anteriormente.



50 ciclos Térmicos				
Clases	Acero HT		Acero mod Nb	
	micras	Frecuencia	micras	Frecuencia
1	2673-2970	1	666.9-741	2
2	2376-2673	2	592.8-666.9	5
3	2079-2376	0	518.7- 592.8	4
4	1782-2079	1	444.6-518.7	8
5	1485-1782	4	370.5-444.6	10
6	1188-1485	2	296.4-370.5	23
7	891-1188	6	222.3-296.4	24
8	594-891	15	148.2-222.3	17
9	297- 594	39	74.1-148.2	3
10	0-297	30	0-74.1	1

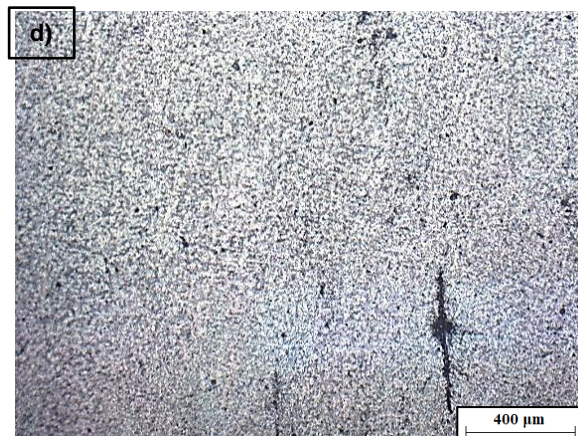
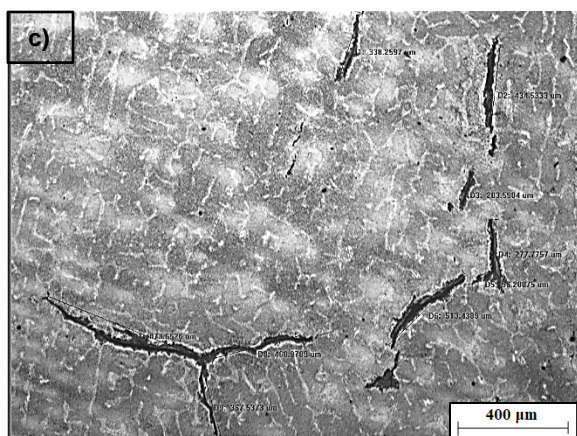
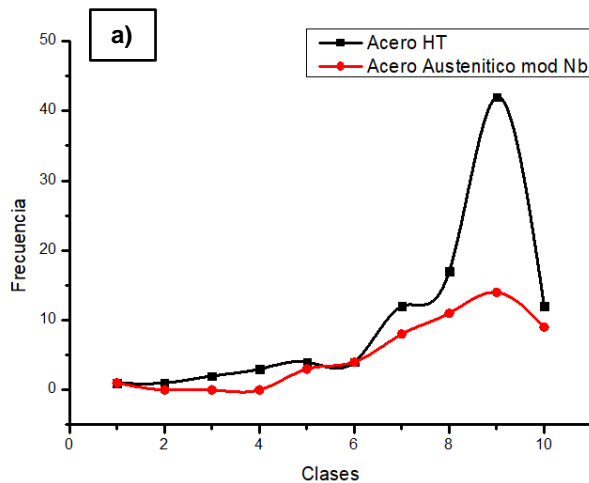


Figura 41. a) y b) Histograma y tabla de datos que muestra la frecuencia de la distribución de la medida de las grietas para ambos aceros, c) y d) micrografías del acero HT y del acero austenítico modificado con Nb con 50 ciclos térmicos y magnificación de 5X.

En las Figuras 42 a) y b) se presentan los resultados de las mediciones de la longitud de las grietas en el acero HT y acero austenítico modificado con Nb con 100 ciclos térmicos. Como se puede observar en la Figura 42 a) y b) para el acero HT el 84% de las mediciones de la longitud de las grietas se encuentran en un intervalo de 0 a 1360 micras, mientras que para el mismo porcentaje se encontró que la longitud de las grietas se encuentran un intervalo de 0 a 1099 micras para el acero modificado con Nb.

Es importante destacar que el 48% de las mediciones de la longitud de las grietas se encuentran en la fase II de crecimiento ya que son mayores a 500 micras para el acero HT, mientras que para el acero austenítico modificado con Nb es de 54% de la longitud de las grietas medidas se encuentra en la fase II del crecimiento de grieta por fatiga [16].



Clases	100 ciclos Térmicos			
	Acero HT		Acero mod Nb	
	micras	Frecuencia	micras	Frecuencia
1	3060-3401	1	2474-2749	1
2	2720-3060	1	2199-2474	0
3	2380-2720	2	1924-2199	0
4	2040-2380	3	1649-1924	0
5	1700-2040	4	1374-1649	3
6	1360-1700	4	1099-1374	4
7	1020-1360	12	824-1099	8
8	680-1020	17	549-824	11
9	340-680	42	274-549	14
10	0-340	12	0-274	9

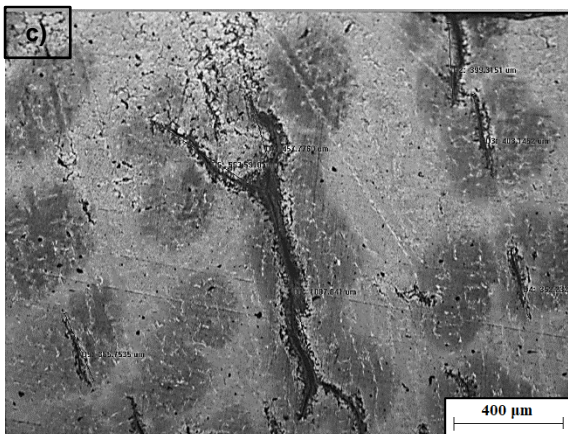


Figura 42. a) y b) Histograma y tabla de datos que muestra la frecuencia de la distribución de la medida de las grietas para ambos aceros, c) y d) micrografías del acero HT y del acero austenítico modificado con Nb con 100 ciclos térmicos y magnificación de 5X.

En la micrografía obtenida del acero HT en la condición de 100 ciclos térmicos mostrada en la Figura 42 c), se puede observar que las grietas continuaron creciendo longitudinal y transversalmente, a su vez presentan una coalescencia, así mismo el acero modificado con Nb se puede observar en la Figura 41 d) que las grietas continuaron creciendo y comenzaron a coalescer. Sin embargo, el acero modificado con Nb presenta un menor tamaño en las todas las condiciones antes mencionadas, lo cual podría indicar que la adición de Nb fue efectiva para contrarrestar el daño por fatiga térmica, ya que ambos aceros fueron sometidos a las mismas condiciones de ciclado térmico.

Los resultados muestran que la aplicación de los ciclos de tratamiento térmico, llevan al incremento de la longitud promedio de las grietas en ambos aceros, sin embargo, el acero con Nb mostro valores más bajos para todos los casos (de 25 a 37% de disminución con respecto al acero convencional). Aunque la cantidad de grietas también se incrementó es claro que el número de las grietas fue mucho menor en el acero modificado con Nb, en particular hasta 50 ciclos, donde la disminución fue de aproximadamente un 85%.

A continuación, en la Tabla 15, Figuras 42 y 43 se presentan los resultados de la cuantificación de las grietas encontradas en el acero HT y acero austenítico modificado con Nb a 25, 50 y 100 ciclos térmicos en 30 campos de observación dando como resultado un área total de 168mm^2 y el promedio de la longitud de las grietas encontradas en dicha área.

El efecto de la aplicación de 25 ciclos térmicos en el acero HT genero una cantidad de 201 grietas superficiales como se muestra en la Tabla 15 y Figura 43, las cuales presentan una longitud promedio de 323.39. Los resultados para el acero austenítico modificado con Nb con 25 ciclos térmicos son 32 grietas superficiales con un tamaño de longitud promedio de 120.65 micras. Mientras que para 50 ciclos térmicos ambos aceros tuvieron un incremento en la cantidad de las grietas, para el acero HT el valor reportado fue de 394 con un promedio de longitud de 564 micras, por otro lado, para el acero austenítico modificado con Nb solo se encontraron 60 grietas con un promedio de 326 micras. Finalmente, para la condición de 100 ciclos térmicos en el acero HT se encontró una cantidad de grietas de con un promedio de longitud de 952, a su vez para el acero austenítico modificado con Nb se contabilizaron 70 grietas con un promedio de longitud de 695 micras, como se reporta en la Tabla 15 y las Figuras 43 y 44. Es importante señalar que en el acero HT el decremento de la cantidad de grietas después de los 50 ciclos térmicos podría indicar un fenómeno de coalescencia, por otro lado el acero austenítico modificado con Nb continuó con el crecimiento de la cantidad de grietas lo que podría significar que aun no se presenta este fenómeno.

Tabla 15. Resultado de la cantidad y longitud promedio de las grietas del acero HT convencional y del acero austenítico modificado con Nb sometido a ciclos térmicos.

Ciclos Térmicos	Acero HT		Acero Austenítico modificado Nb	
	Cantidad de grietas en 168 mm ²	Longitud promedio (micras)	Cantidad de grietas en 168 mm ²	Longitud promedio (micras)
0	0	0	0	0
25	201	323.39	32	120.65
50	394	564.19	60	326.15
100	82	952.28	70	695.04

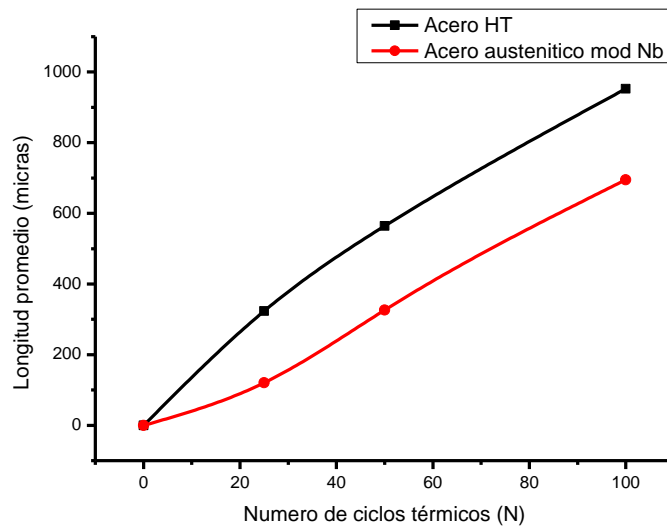


Figura 43. Gráfico que muestra el resultado de la longitud promedio de las grietas del acero HT convencional y del acero austenítico modificado con Nb sometido a ciclos térmicos.

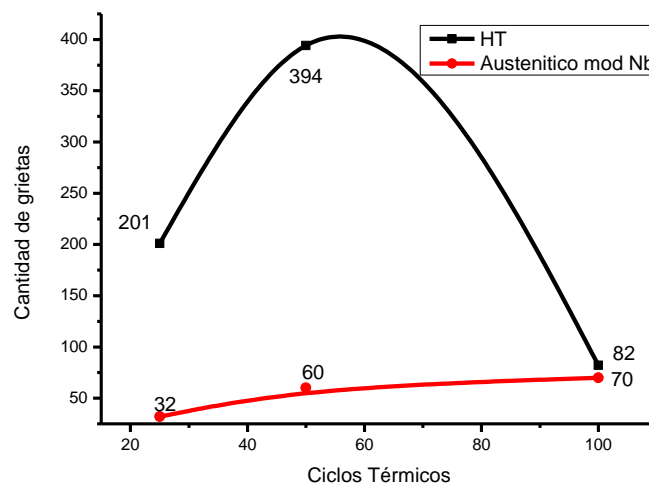


Figura 44. Gráfico que muestra el resultado de la cantidad de grietas del acero HT convencional y del acero austenítico modificado con Nb sometido a ciclos térmicos.

Los accesorios funcionales en hornos de tratamiento térmico están sujetos a choques térmicos continuos que dan lugar a microesfuerzos residuales. Cuando estos choques térmicos se repiten un cierto número de ciclos, puede inducirse la iniciación y propagación de una red de grietas en la superficie de los componentes [19,79]. La iniciación de una grieta comienza cuando se supera localmente las fuerzas cohesivas interatómicas, llevando así a la formación de una nueva superficie [19]. Generalmente, la propagación de grietas es causada por concentradores de esfuerzos que da lugar a una deformación plástica local.

Dicha concentración puede atribuirse a que la microestructura no es homogénea, ya que puede presentar segundas fases, precipitados, poros, límites de grano y límites de fase; generando así diferencias en las propiedades físicas [19]. Los mecanismos de propagación temprana de estas grietas están relacionados con las características microestructurales locales del material lo que corresponde a la fase I [16]. Aunque en el presente proyecto no hay una carga externa y solo intervienen los esfuerzos térmicos, para estimar la velocidad de propagación de grietas, se tomara como referencia la mecánica de fractura lineal-elástica (ley de París) [16,18] (da/dN), donde a es la longitud de grietas y N es el número de ciclos térmicos, aunque esta solo es válida en la fase II donde las grietas tienen un tamaño de varios milímetros [16].

Utilizando los datos obtenidos experimentalmente mostrados en la Tabla 15 y Figura 43, se estimó para el acero HT una velocidad de propagación de grieta entre 25-50 ciclos térmicos de 9.63 micras/ciclo térmico, mientras que para el intervalo de 50-100 ciclos térmicos el valor disminuyo a 7.76 micras/ciclo térmico. En el caso del acero austenítico modificado con Nb los valores estimados fueron 8.22 y 7.38 micras/ciclo térmico respectivamente. Se puede observar que para el acero austenítico modificado con Nb la velocidad de propagación de grieta es menor en ambos casos. Esto podría explicarse debido a los cambios en la microestructura por la adición de 3.2% de Nb.

A continuación, se presentan en la Figura 45 las micrografías del acero HT y acero austenítico modificado con Nb obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido, en condición de 50 ciclos térmicos. En la Figura 45 a) se puede observar que para el acero HT la nucleación de la grieta se llevó a cabo en la interfaz matriz-carburo primario Cr_7C_3 , al igual que para el acero modificado con Nb como se muestra en la Figura 45 b). En esta última figura también se observa como es que los carburo NbC no son sitios de nucleación de grieta. Considerando lo anterior, es claro que la adición de Nb promueve la formación del carburo NbC disminuyendo así la cantidad del carburo primario Cr_7C_3 lo cual explicaría el retardo en aparición, así como la disminución de la cantidad y la velocidad de propagación de las grietas.

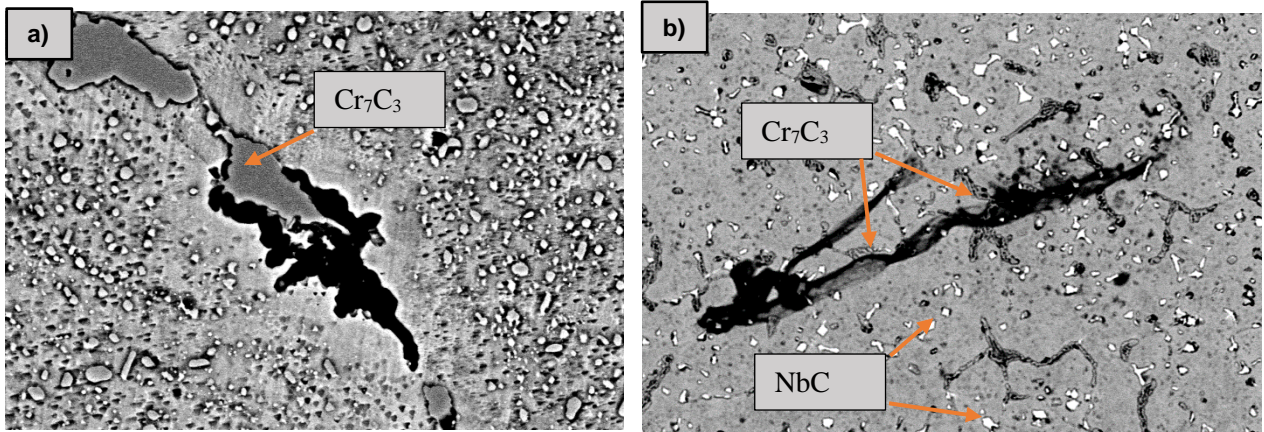


Figura 45. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido que muestra el carburo Cr_7C_3 como sitio de nucleación de grieta, a) acero HT, b) acero austenítico modificado con Nb en condición de 50 ciclos térmicos.

Esto concuerda con lo observado en estudios previos en aceros austeníticos modificados con Nb y sujetos a choque térmico, donde se concluyó que después del choque térmico, el carburo Cr_{23}C_6 y Cr_7C_3 actúan como un sitio de nucleación de microfisuras mientras que el carburo primario NbC es eficaz para suprimir el desarrollo de éstas, al disminuir la cantidad de carbono disponible para la formación de los otros carburos [37].

Por otro lado, se sabe que los elementos formadores de carburo como Nb modifican la microestructura de los AARAT debido a que el NbC sustituye parcialmente los carburos de cromo (M_7C_3 y M_{23}C_6) [35,37,43,48]. Una de las razones por las que el acero austenítico modificado con Nb presenta una menor cantidad y tamaño de grietas (ver Tabla 15) comparados con los valores determinados para el acero HT, es que la adición de niobio genera un fenómeno de fragmentación de la red del carburo primario M_7C_3 , como se puede observar en la Figura 35, y cuyo efecto aumenta con el incremento del contenido de niobio. Se ha informado que este fenómeno de fragmentación es responsable de minimizar el crecimiento de grietas en las interfaces de carburo/matriz por *creep* [81].

4.5 Resultados pruebas mecánicas

A continuación, se presentan los resultados de los ensayos de compresión y de micro dureza Vickers realizados a temperatura ambiente para el acero HT y el acero austenítico modificado con Nb en condición de 0, 25, 50 y 100 ciclos térmicos. En las Figuras 46 y 47 se presentan las curvas esfuerzo-deformación reales de ambos aceros.

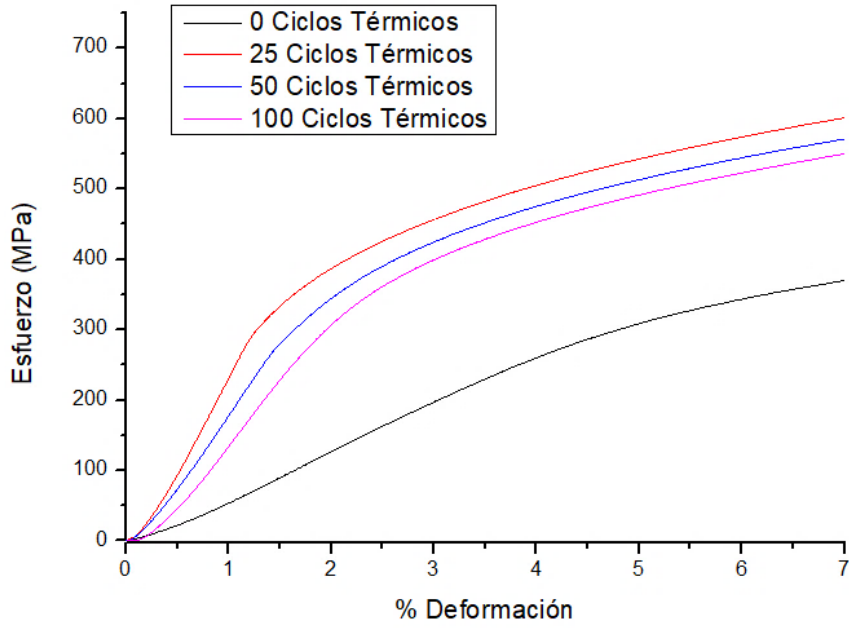


Figura 46. Gráfico que muestra las curvas esfuerzo-deformación del acero HT sometido a 0, 25, 50 y 100 ciclos térmicos.

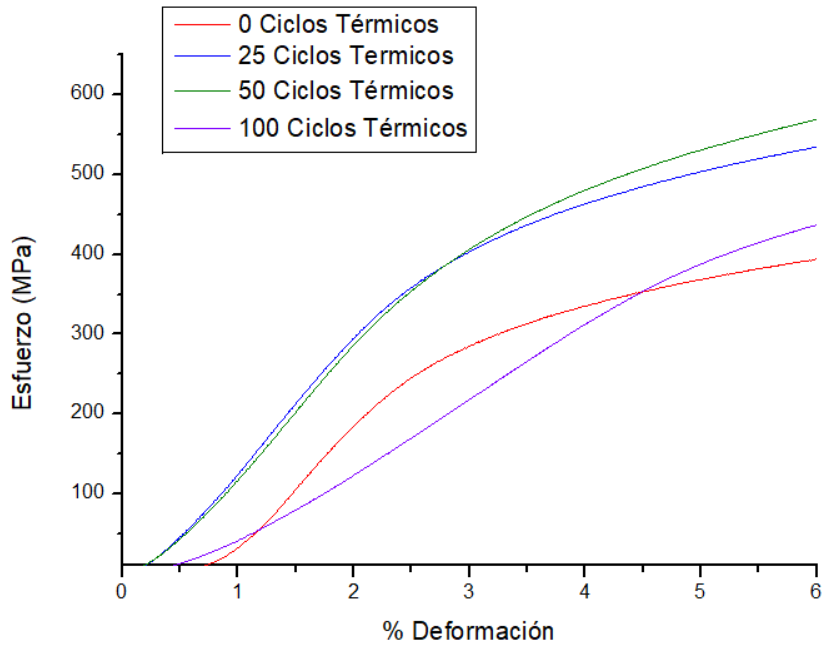


Figura 47. Gráfico que muestra los resultados del ensayo de compresión del acero austenítico modificado con Nb sometido a 25, 50 y 100 ciclos térmicos.

En la Figura 47 muestra que conforme incrementa el número de ciclos térmicos las curvas se modifican, esto se debe principalmente a los cambios microestructurales en los respectivos aceros, ya que al someter las probetas a compresión el efecto de las microgrietas no tiene una influencia relevante.

En la Figura 48 se presentan los valores del esfuerzo de cedencia en función de los ciclos térmicos para el acero HT y el acero austenítico modificado con Nb. El valor del esfuerzo de cedencia en el acero HT crece conforme se incrementan el ciclado térmico, aumentando de 202 MPa en estado de colada a 368 MPa con 100 ciclos térmicos. Es importante mencionar que, en condiciones de colada, el esfuerzo de cedencia del acero modificado con Nb es 48 unidades mayor que el correspondiente para el acero HT. En la condición de 25 ciclos térmicos el acero modificado con Nb presenta un esfuerzo de cedencia de 300 MPa y a medida que se incrementan los ciclos térmicos (hasta 100), se observa una ligera disminución en el esfuerzo de cedencia (290 MPa). A partir del comportamiento observado en la Figura 48 se puede inferir que el acero HT es un material más frágil ya que presenta una menor capacidad de deformación en comparación con el acero austenítico modificado con Nb.

Como se explicó anteriormente la exposición de los AARAT a altas temperaturas conduce a un fenómeno de precipitación secundaria, que a su vez puede conducir al incremento en las propiedades mecánicas [81], por lo que esto podría justificar el incremento en el esfuerzo de cedencia del acero HT.

Sin embargo, la adición de niobio retrasa el engrosamiento, así como la precipitación secundaria y los precipitados siguen siendo más finos y menos coalescentes [81] en comparación con los del acero HT, en otras palabras, los cambios microestructurales del acero austenítico modificado con Nb durante el ciclado térmico son menores por lo que el valor del esfuerzo de cedencia no se modifica significativamente a partir de 25 ciclos térmicos.

En la Figura 48 se presentan los resultados del ensayo de microdureza Vickers del acero HT y del acero modificado con Nb en condición de 0, 25, 50 y 100 ciclos térmicos. La variación en las propiedades mecánicas se asocia con el cambio en la cantidad y morfología de los precipitados interdendríticos presentes en la microestructura por efecto de la exposición prolongada a alta temperatura.

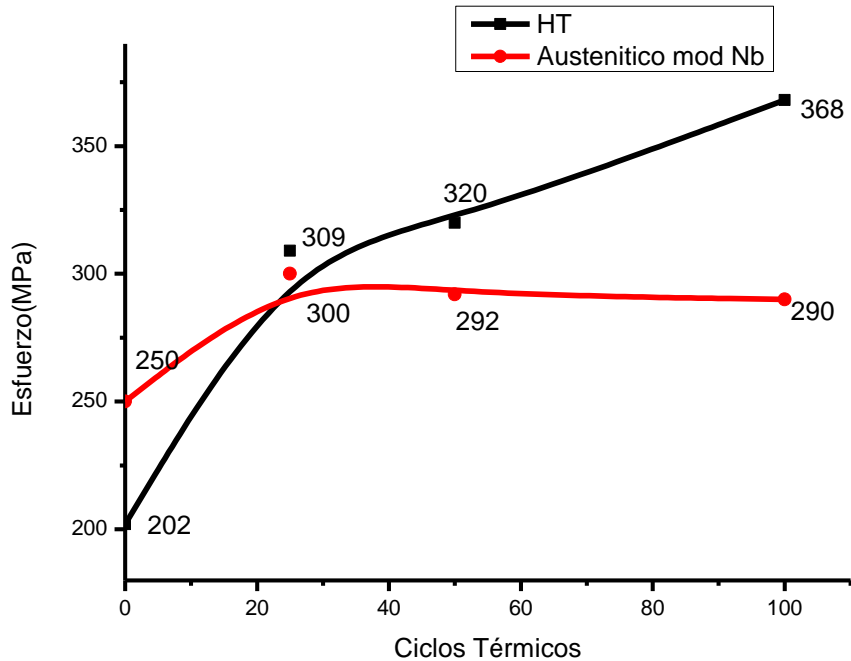


Figura 48. Gráfico que muestra la comparación entre los valores del esfuerzo de cedencia en el acero HT y el acero modificado con Nb en función de 0, 25, 50 y 100 ciclos térmicos.

Como se muestra en dicha figura el valor de la dureza Vickers del acero HT se incrementa al aumentar los ciclos térmicos, lo cual podría deberse al efecto del endurecimiento por la precipitación secundaria de los carburos $Cr_{23}C_6$.

El comportamiento de la microdureza en función de los ciclos térmicos en el acero austenítico modificado con Nb es diferente, ya que a partir de 25 y 50 ciclos térmicos el acero exhibe un decremento en el valor de la dureza, lo cual podría atribuirse a la disminución de la fracción volumétrica de la precipitación secundaria por efecto de la adición de 3.27 %Nb. Sin embargo, a 100 ciclos térmicos se observa un incremento en el valor de la dureza que puede estar asociado al aumento en la fracción en volumen del precipitado $Cr_{23}C_6$ por efecto de la precipitación secundaria como se observa en la Figura 37.

Se puede observar que el acero modificado con Nb presenta un incremento de 112 unidades en el valor de la dureza en comparación con el acero HT en estado de colada. Lo anterior podría deberse la formación preferente del NbC en lugar de la formación del carburo de cromo, cuyo efecto endurecedor es menor en comparación con el NbC, llevando así al incremento de las propiedades mecánicas observadas [59, 81].

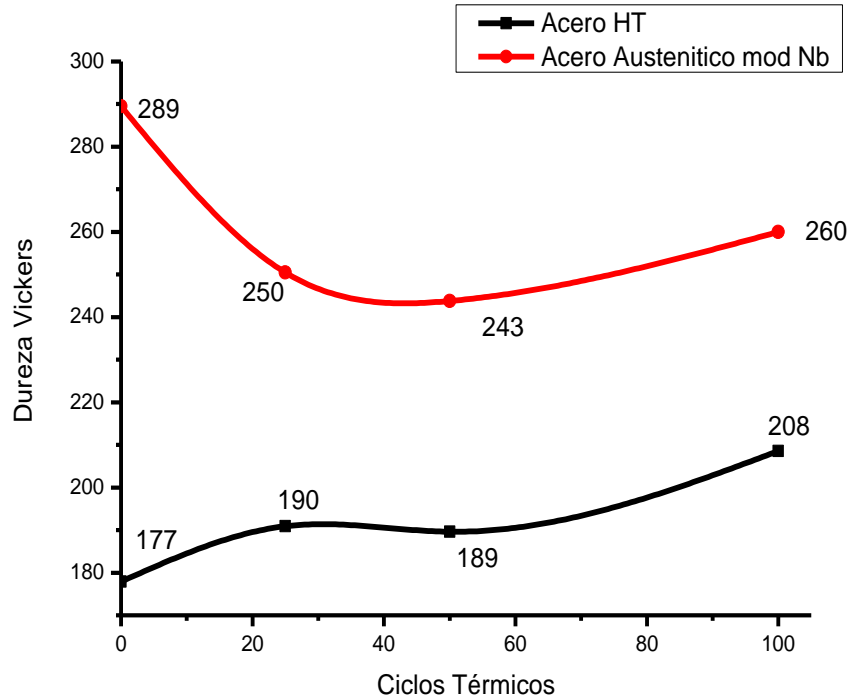


Figura 49. Dureza Vickers en función de los ciclos térmicos para un acero HT y acero austenítico modificado con Nb.

Por lo tanto, la exposición a diferentes números de ciclos térmicos modifica las propiedades mecánicas de ambos aceros, especialmente la dureza y el esfuerzo de cedencia.

Las variaciones en las propiedades mecánicas se deben los cambios microestructurales que se producen durante los ciclos térmicos como se describió previamente. Este tipo de comportamiento concuerda con lo reportado para otros aceros austeníticos donde las variaciones mecánicas se atribuyen a cambios microestructurales que incluyen la disolución del carburo de cromo primario, el cambio en la morfología del carburo de cromo primario $Cr_{23}C_6$ y la formación de la fase G (condicionada por el contenido de Ti y por el tiempo de exposición a elevada temperatura) [59]. Adicionalmente en el caso particular de este estudio, la precipitación en estado de colada del NbC y su posterior disolución parcial también son dos fenómenos que modifican de manera significativa las propiedades mecánicas, cambios microestructurales y desempeño del acero en aplicaciones de alta temperatura.

CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó mediante simulación termodinámica, el efecto de la adición de Nb y Mn sobre la cantidad y estabilidad de fases de un acero HT para diseñar una aleación con una microestructura que promueva una mayor resistencia a la fatiga térmica en comparación con el acero HT convencional. El análisis de las simulaciones permitió proponer una composición que después de ser vaciada, fue caracterizada microestructuralmente y evaluada mecánicamente en estado de colada y después de sufrir un proceso de fatiga térmica mediante la aplicación de ciclos sucesivos de calentamiento-enfriamiento. El análisis de los resultados obtenidos para el acero modificado, que fueron comparados con los generados para el acero convencional, permitió concluir lo siguiente:

1. El análisis de las simulaciones termodinámicas mostró que la adición de solo 3.5% en masa de Nb promueve a elevada temperatura la disminución del carburo primario Cr_7C_3 de 2 a 0.25 % y el aumento del carburo secundario Cr_{23}C_6 de 0 a 5 %. La adición de Nb también favorece la formación de 3% de NbC, el cual, junto con la austenita, son estables de 0 °C a 1300°C.

2. La adición de 5%Mn no modifica la cantidad de los carburos Cr_{23}C_6 y $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ y disminuye la cantidad de la fase austenita un 2% con respecto al acero HT convencional. Además, comparada con el acero modificado con solo Nb, el Mn disminuye la temperatura de la transformación de Cr_7C_3 a Cr_{23}C_6 , lo cual podría repercutir en la resistencia a la fatiga térmica. Al agregar un 3.5% de Nb a esta propuesta solo se formó adicionalmente 1% de NbC. Por lo anterior se seleccionó la propuesta con adición de solo Nb como la más viable para ser vaciada y evaluada.

3. La caracterización microestructural del acero modificado con Nb mostró que, en condición de colada, la adición de 3.2% Nb refinó la microestructura dendrítica y promovió la precipitación de la fase NbC, el cual se observa disperso en toda la matriz y presenta una morfología equiaxiada, a diferencia del acero HT donde este carburo no fue observado. Además, la presencia del NbC suprime parcialmente la precipitación del carburo $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, que se observó principalmente en los límites interdendríticos y que disminuyó de 11.2 a 1.2%.

4. La aplicación de hasta 25 ciclos térmicos promovió la precipitación secundaria del carburo Cr_{23}C_6 para ambos aceros. En el acero HT convencional se observa un engrosamiento de dichos carburos a partir de 50 y hasta 100 ciclos térmicos. Para el acero modificado con Nb, estos cambios se observan hasta los 100 ciclos térmicos. Lo anterior indica que el acero modificado con Nb presenta una microestructura más estable con respecto al acero HT convencional.

5. La aplicación de hasta 100 ciclos térmicos en el acero HT disminuyó la cantidad del carburo primario $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ de 12.5 a 4.52% en volumen e incrementó el carburo secundario Cr_{23}C_6 de 0 a 15.16%. Para el acero modificado con Nb la cantidad del carburo primario $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ se mantuvo estable en un 1.5% y el carburo secundario Cr_{23}C_6 se incrementó de 0 a 5.76%; mientras que el carburo primario NbC, que exhibió una morfología equiaxiada disminuyó de 10.8 a 4.79 %.

6. La cantidad y longitud promedio de las grietas medidas en función del incremento de los ciclos térmicos fue menor en el acero modificado con 3.2 % de Nb debido a que se suprimió parcialmente la formación del carburo Cr_{23}C_6 , el cual sirve como sitio de nucleación preferente de grietas. La adición de Nb también redujo en un 15% la velocidad de propagación de grietas estimada teóricamente entre 0-50 ciclos térmicos y un 5% entre 50-100 ciclos térmicos.

7. Los valores del coeficiente de expansión térmica (α) calculados tanto experimentalmente (18.386×10^{-6} y 18.976×10^{-6} 1/K) como a partir de la información obtenida por el Software Thermo-Calc (19.060 y 19.157×10^{-6} 1/K) para el acero austenítico modificado y el acero HT convencional respectivamente, mostraron la eficiencia de la adición del 3.2% de Nb en la reducción de este coeficiente.

8. La adición de 3.2%Nb en estado de colada incremento los valores de microdureza y del esfuerzo de cedencia en comparación con el acero HT. Sin embargo, estos valores se modificaron en función de la cantidad de ciclos térmicos lo cual se relacionó con los cambios microestructurales descritos. El acero modificado con Nb exhibió una estabilización en el valor del esfuerzo de cedencia a partir de 25 ciclos térmicos, mientras que el acero HT convencional mostro un incremento continuo de este valor con el incremento de los ciclos.

9. En general, la adición de 3.2% de Nb en un acero HT convencional promovió cambios en la microestructura del acero, que incluyeron la disminución de fases que promueven la nucleación de grietas y el incremento de fases estables que incrementan la resistencia mecánica del acero en alta temperatura; además de promover la disminución del número, longitud y velocidad de propagación de grietas y de los coeficientes de expansión térmica. Por lo anterior, se puede establecer que el acero austenítico modificado con Nb es más resistente a la fatiga térmica en comparación con el acero HT convencional.

Referencias

- [1] Handbook, Properties and Selection: Irons Steels and High-Performance Alloys, ASM International, Vol 1, pp 2223-2244, 1993.
- [2] Handbook, Casting of stainless steels, ASM International, Vol 1, pp 230, 2005.
- [3] ASM Specialty Handbook, Heat-Resistant Materials, ASM International, pp 199-202, 1993.
- [4] A. Drotlew, M. Garbiak, B. Piekarski, Cast Steels for Creep-Resistant Parts Used in Heat Treatment Plants, Archives of Foundry Engineering, Vol 12 pp 31-38, 2012.
- [5] Bogdan Piekarski, Damage of Heat-Resistant Castings in A Carburizing Furnace, Engineering Failure Analysis, Vol 17, pp 143-149, 2010.
- [6] B. Piekarski, A. Drotlew, Cast Functional Accessories for Heat Treatment Furnaces, Archives of Foundry Engineering, Vol 10, pp 183-190, 2010.
- [7] Steel Castings Handbook Supplement 9, High Alloy Data Sheets Heat Series, Steel Founders Society of America, 2004.
- [8] J. Van der Geer, J. A. J. Hanraads, R. A. Lupton, Heat and Corrosion Resistant Castings: Their Engineering Properties and Applications, Publication No 266, Heat-Resistant Alloy Castings, Journal of Science Communication, vol.51, 2000.
- [9] A. D. Gianfrancesco, Austenitic Steel Grades for Boilers in Ultra-Supercritical Power Plants, P. Barnard, Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants, Chapter 4, Ed. Elsevier, pp 99-119, 2017.
- [10] S. Ueta, S. Hamano, T. Noda, Thermal Fatigue Resistant Cast Steel, United States Patent, pp 307-326, 2008.
- [11] Thermal Fatigue and Thermal Shock, Materion Performance Alloys, ISSUE 113, 2018.
- [12] B. Piekarski, The Thermal Fatigue Behaviour of Creep-Resistant Ni-Cr Cast Steel, Archives of Foundry Engineering, Vol. 7 pp 155-158, 2007.
- [13] J. Tuleja, Fracture formation in austenitic cast steel during thermal fatigue, Archives of Foundry Engineering, Vol 8, pp 139-142, 2008.
- [14] M. G. Di Vernieri Cuppari and S. F. Santos, Physical Properties of the NbC Carbide, Metals, Vol 6, pp 250-267, 2016
- [15] S. Ueta, S. Hamano, T. Noda, M. Okabe, et al. Development of Thermal Fatigue Resistant Austenitic Cast Alloys for High Temperature Engine Exhaust Gas Systems. SAE Technical Paper, pp1-10, 2003.
- [16] P. Chowdhury And H. Sehitoglu, Mechanisms of Fatigue Crack Growth - A Critical Digest of Theoretical Developments, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, Vol 39 (6), pp 652- 674, 2016.
- [17] M. Srinivasan and S. Seetharamu, Fracture Toughness of Metal Castings, Science and Technology of Casting Processes, InTech, Chapter 10, 2012.
- [18] U. Krupp, Fatigue Crack Propagation in Metals and Alloys, Microstructural Aspects and Modelling Concepts, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [19] Y. Yao, E. M. Fine and L. M. Keer, An Energy Approach to Predict Fatigue Crack Propagation in Metals and Alloys, International Journal of Fracture, Vol 146 (3), pp149-158, 2007.

- [20] J. W. Pegues, M. D. Roach, N. Shamsaei, Influence of Microstructure on Fatigue Crack Nucleation and Microstructurally Short Crack Growth of an Austenitic Stainless Steel. *Materials Science and Engineering*, Vol. 707,7 pp 657-667, 2017.
- [21] E. A. A. Nilsson, Degradation Mechanisms of Heat Resistant Steel at Elevated Temperatures in and Iron Ore Pelletizing Industry, *Engineering Materials*, Chapter 2, Castable Stainless Steels, Luleå University of Technology, PhD Thesis, pp 9-15, 2017.
- [22] N. Pugnoa, M. Ciavarellab, P. Cornettia, A. Carpinteria, A generalized Paris law for fatigue crack growth *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol 54, pp 1333-1349, 2006.
- [23] P. C. Paris, M. P. Gomez and W. E. Anderson, A Rational Analytic Theory of Fatigue. *The Trend in Engineering*, Vol 13, pp 9–14, 1961.
- [24] S. Suresh, Crack Deflection: Implications for The Growth of Long and Short Fatigue Cracks. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol A, 14, pp 2375–2385, 1983.
- [25] S. Suresh, Fatigue Crack Deflection and Fracture Surface Contact: Micromechanical Models, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 16, pp 249 - 260, 1985.
- [26] S. Suresh. and R. A. Ritchie, Geometric Model for Fatigue Crack Closure Induced by Fracture Surface Roughness, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 13, pp 1627-1631, 1982.
- [27] R. Ritchie, Influence of Microstructure on Nearthreshold Fatigue-Crack Propagation in Ultra-High Strength Steel. *Metal Science.*, Vol 11, pp 368–381, 1977.
- [28] D. Lal, and V. A Weiss, Notch Analysis of Fracture Approach to Fatigue Crack Propagation. A, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 9, pp 413-426, 1978.
- [29] T. Fujii, K. Tohgo, Y. Mori, & Y. Shimamura, Crystallography of Intergranular Corrosion in Sensitized Austenitic Stainless Steel. *Materials Characterization*, Vol 144, pp 219-226, 2018.
- [30] S. Jung, Effects of Mn And Mo Addition on High-Temperature Tensile Properties in High-Ni Containing Austenitic Cast Steels Used for Turbo-Charger Application, *Materials Science & Engineering: A*, Vol 682, pp 147–155, 2017.
- [31] T. Sourmail, Precipitation in Creep Resistant Austenitic Stainless, *Materials Science and Technology*, Vol 17 pp1-17, 2001.
- [32] B. Piekarski, J. Kubicki, Creep-Resistant Austenitic Cast Steel, *Archives of Foundry Engineering*, Vol 8, pp 115 - 120, 2008.
- [33] S.J. Zhu D. J. Li Y. Wang W. Q. Tian S.G.Xu F. G. Wang, Effect of Niobium on Creep And Creep Crack Grovpth Of Cast Ni-Cr Austenitic Steel, *Materials Science And Technology* December, Vol. 6, pp 1193-1198, 1990.
- [34] Y. Zhang, J. Yang, CALPHAD-Based Alloy Design of Cast Austenitic Heat-Resistant Steels with Enhanced Strength At 1000°C, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Vol 67, pp 01-11, 2019.
- [35] B. Piekarski, Effect of Nb And Ti Additions on Microstructure, And Identification of Precipitates in Stabilized Ni-Cr Cast Austenitic Steels, *Materials Characterization*, Vol 47, pp 181 - 186, 2001.
- [36] Y. H. Zhang *et al*, Effective Design of New Austenitic Cast Steels for Ultra-High Temperature Automotive Exhaust Components Through Combined CALPHAD And Experimental Approaches, *Materials Science & Engineering A*, Vol 683, pp 195–206, 2017.
- [37] T. Okuyama, T. Higashizono, N. Huynh Kinh Luan And M. Kudo, Effect of Nb on Thermal-Shock Resistance of Austenitic Heat Resistant Cast Steel, *Materials Transactions*, Vol. 61, No. 9, pp 1711 - 1716, 2020.

- [38] B. Wojciech, T. Tomasz, B. Zbigniew, Precipitation Processes in Creep-Resistant Austenitic Steels. Austenitic Stainless Steels - New Aspects. Cap 5, pp 93-112, 2017.
- [39] M. Roussel et al, Influence of Solidification Induced Composition Gradients on Carbide Precipitation in FeNiCr Heat Resistant Steels, Materialia, Vol 4, pp 331-339, 2018.
- [40] S. Yu. Kondrat, V. S. Kraposhin B, G. P. Anastasiadi and A. L. Talis, Experimental Observation and Crystallographic Description of M_7C_3 Carbide Transformation in Fe–Cr–Ni–C HP Type Alloy, Acta Materialia, Vol 100, pp 275-281, 2015.
- [41] M. Garbiaka, B. Piekarskib, Phases in Austenitic Cast Steel, Defect and Diffusion Forum, Vols. 326-328, pp 215-220, 2012.
- [42] A. Gharehbaghi, Precipitation Study in A High Temperature Austenitic Stainless Steel Using Low Voltage Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, Posgraduate Thesis, Royal Institute of Technology, pp 10-15, 2012.
- [43] S. Jung et al, Effects of Cr and Nb Addition on High-Temperature Tensile Properties in Austenitic Cast Steels Used for Turbo-Charger Application, Materials Science & Engineering, Vol. 677, pp 316-324, 2016.
- [44] H. L. Lukas, Suzana G. Fries and B. Sundman, Computational Thermodynamics, The Calphad Method, Ed. Cambridge University Press, pp 1-5, 2007.
- [45] J.O. Andersson, T. Helander, L. Hdghmd, P. Shi, B. Sundman, Thermo-Calc & Dictra, Computational Tools for Materials Science, Calphad, Vol. 26, No. 2, pp 273-312, 2002.
- [46] B. Jansson, B. Jönsson, B. Sundman, J. Ågren, The Thermo Calc Project. Vol 214 (1), Pp 93–96, 1993.
- [47] S. Pinfang, E. Anders; H. Lars, B. Sundman, Å. John, Thermo-Calc and DICTRA Enhance Materials Design And Processing. Materials Science Forum, pp 475-479, Vol 3339–3346, 2005.
- [48] Y. Zhang, & J. Yang, Formation of Nb(C,N) Carbonitride In Cast Austenitic Heat-Resistant Steel During Directional Solidification Under Different Withdraw Rates. Materials, Vol 11(12), 2397, 2018.
- [49] C. Oberg, B. Zhu, S. Jonsson, Creep Behaviour Creep Damage and Precipitation in The Austenitic Cast Steel HK30 at 750 °C, Materials Science & Engineering A, Vol A 797, pp 1-12, 2020.
- [50] M. L. Saucedo-Muñoz *at el*, Precipitation Analysis of As-Cast HK40 Steel After Isothermal Aging, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol 24, pp 1125, 2017.
- [51] ASTM E 562, Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count.
- [52] ASTM A297 Standard Specification for Steel Castings with Cr, Ni Alloy, Heat Resistant Alloy Grade HT.
- [53] ASTM E9, Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature.
- [54] ASTM E384, Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials.
- [55] J. Laigo, F. Tancret, R. L. Gall, F. Christien, J. Furtado, The Influence of Phase Transformations on Creep Resistance In Fe-Ni-Cr Alloys For Reformer Tube Applications, ASME Pressure Vessels and Piping Conference - San Antonio, Texas, USA, Eighth International Conference on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures, Vol 9, pp 43–49, 2007.
- [56] H.U. Hong, B.S and Rho, S.W. Nam, Correlation of the $M_{23}C_6$ precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel, Materials Science and Engineering, Vol A318, pp 285-292, 2001.

- [57] B.C. De Cooman and J.G. Speer, Fundamentals of Steel Product Physical Metallurgy, Chapter 4, Austenite Decomposition in Fe-C-X Alloy Systems, AIST, pp135- 191, 2011.
- [58] X. F. Guo et al, Formation of G-phase in 20Cr32Ni1Nb Stainless Steel and its Effect on Mechanical Properties, Acta Metallurgica Sinica, Vol 30, 2017.
- [59] V. Javaheri, F. Shahri, M. Mohammadnezhad, M. Tamizifar, & M. Naseri, The Effect of Nb and Ti on Structure and Mechanical Properties of 12Ni-25Cr-0.4C Austenitic Heat-Resistant Steel after Aging at 900 °C for 1000 h. Journal of Materials Engineering and Performance, Vol 23 pp 3558 - 3566, 2014.
- [60] S. Jung, Replacement of Ni by Mn in High-Ni Containing Austenitic Cast Steels used for Turbo-Charger Application, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.48a, 568-574, 2017.
- [61] M. Garbiak and R. Chylińska, Precipitation kinetics in austenitic 18Cr-30Ni-Nb cast steel, Archives of Foundry Engineering, Vol 8, pp 27-30, 2008.
- [62] J.O. Andersson, T. Helander, L. Hdghmd, P. Shi, B. Sundman, Thermo-calc & Dictra, computational tools for materials science, Calphad, Vol. 26, No. 2, pp 273-312, 2002.
- [63] M. L. Muñoz, A. O. Mariscal, V. M. L. Hirata, J. D. V. Cardenas and A. M. P. Mercado, Microstructure Characterization of Aged Heat Resistant Steels, The Minerals, Metals & Materials Society, TMS 2018 147th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings, Chapter 76, pp 803-810, 2018.
- [64] R. Petri and P. Schwaab, High-temperature steels, Atlas of Precipitates in Steels, Committee of Electron Microscopy, pp 226-229, 1983.
- [65] K. Wiczerzak et al., The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and M_7C_3 → $M_{23}C_6$ carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 698, pp 673-684, 2017.
- [66] T. L. da Silveira et al, Phase Characterization in Two Centrifugally Cast HK Stainless Steel Tubes, Materials Characterization, Vol 26, pp 1-7, 1991.
- [67] I. L. May et al, Effects of Si Content on the Microstructure of Modified-HP Austenitic Steels, Materials Characterization, Vol 30, pp 243-249, 1993.
- [68] J. Barcik, Mechanism of Sigma-Phase Precipitation in Cr-Ni Austenitic Steels, Materials Science and Technology January, Vol. 4, pp5-15, 1988.
- [69] J. Bai, Y. Yuana, P. Zhanga, J. Yana and C. Youb, Precipitation behavior of high-Nb containing modified HR3C heat-resistant steels during isothermal aging, Materials Science and Technology, Vol 28, pp 1-10, 2019.
- [70] P. Liu et al, Microstructures and Mechanical Properties of a Newly Developed Austenitic Heat Resistant Steel, Acta Metallurgica Sinica, pp1-9, 2018.
- [71] J. Yoo, Effects of V or Cu Addition on High-Temperature Tensile Properties of High-Ni-Containing Austenitic Cast Steels Used for High-Performance Turbo-Charger Housings, Metals and Materials International, 2018.
- [72] J. Yoo et al, Effects of Cr Reduction on High-Temperature Strength of High-Ni Austenitic Cast Steels Used for High-Performance Turbo-chargers, Metallurgical And Materials Transactions A, Volume 49a, pp 4604-4614, 2018.
- [73] Y. Zhang, R. Song, Y. Pei, E. Wen, Z. Zhao, The formation of TiC–NbC core-shell structure in hypereutectic high chromium cast iron leads to significant refinement of primary M_7C_3 . Journal Pre-proof-Journal of Alloys and Compounds, 2020.

- [74] T. Thorvaldsson and G. L. Dunlop, The Effect of Elastic Interaction Energy on the Morphology of γ' Precipitates in Nickel-based Alloys, *Metal Science* Vol. 16, pp 184-190, 1982.
- [75] D. A. Porter and K.E Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Second Edition, London; New York: Chapman and Hall, pp 279-283, 1992.
- [76] Y. Zhou et al, Precipitation behavior of type 347H heat-resistant austenitic steel during long-term high-temperature aging, *J. Mater. Res*, Vol. 30, No. 23, pp 3642-3652, 2015.
- [77] G. Golanski, A. Zielinski, M. Sroka and J. Ślania, The Effect of Service on Microstructure and Mechanical Properties of HR3C Heat-Resistant Austenitic Stainless Steel, *Materials*, Vol 13, 1297-1304, 2020.
- [78] R. Ebner and S. Marsoner, Thermal fatigue behaviour of hot-work tool steels: heat check nucleation and growth, *International Journal. Microstructure and Materials Properties*, Vol. 3, Nos. 2/3, pp183-194, 2008.
- [79] Y. Wang, A. Charbal, F. Hild, S. Roux and L. Vincent, Crack initiation and propagation under thermal fatigue of austenitic stainless steel, *International Journal of Fatigue*, 124, pp.149-166, 2019.
- [80] X. Hu, L. Li, X. Wu and M. Zhang, Coarsening behavior of $M_{23}C_6$ carbides after ageing or thermal fatigue in AISI H13 steel with niobium, *International Journal of Fatigue*, Vol 28, pp 175-182, 2006.
- [81] 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, *Materials Characterization*, Vol 29, pp 387-396, 1992