

CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS EN ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS NITRURADOS EN ALTA TEMPERATURA

RESUMEN

Los aceros inoxidables martensíticos AISI 410 y AISI 410S fueron nitrurados con gas N_2 en alta temperatura ($\cong 1100^\circ C$), usando presiones que permitieran la formación de martensita con nitrógeno en solución sólida, y cuyo contenido de intersticiales (C+N) fuera próximo al contenido de carbono del acero AISI 420 (0,35%C), usado como material de comparación. Posteriormente todos los materiales fueron ensayados a tracción, al impacto y dureza con el fin de evaluar algunas de sus propiedades mecánicas.

Los aceros nitrurados AISI 410 y AISI 410S (llamados ahora 410N y 410SN respectivamente), fueron revenidos entre 400 y 600°C, después de ser realizado un doble refinado de grano, presentando valores de límite de resistencia, límite de fluencia y dureza, semejantes a los del acero AISI 420, y alta energía de impacto solamente en la condición de revenido a 600°C.

PALABRAS CLAVES: Nitruración gaseosa, Propiedades mecánicas, Aceros inoxidables martensíticos, Refinado de grano.

ABSTRACT

Martensitic stainless steels AISI 410 and AISI 410S were nitrided with gas N_2 in high temperature ($\cong 1100^\circ C$). The pressure used allowed martensite formation with nitrogen in solid solution. The interstitial content (C+N) of the nitrided steel was close to the carbon content of steel AISI 420 (0,35%C), that was used as comparison material. The samples were assessing in traction, impact and hardness test in order to evaluate some mechanical properties.

Nitrided steels AISI 410 and AISI 410S (denominated 410N and 410SN respectively), were subjected to double grain refining process and after that the samples were tempered between 400 and 600°C. The values of ultimate resistance, yield point and hardness are similar to AISI 420 steel. High impact energy was obtained only in the condition of tempering to 600°C.

KEYWORDS: Gas nitriding, Mechanical properties, Martensitic stainless steels, grain refining.

1. INTRODUCCIÓN

El nitrógeno es utilizado como elemento de aleación en aceros inoxidables, tales como los martensíticos, debido a que amplía la región austenítica y mejora algunas propiedades mecánicas como dureza, tenacidad, resistencia mecánica y propiedades de resistencia al desgaste y a la corrosión. [1,2,3].

El nitrógeno puede estar tanto en solución sólida intersticial, como en forma de precipitados (nitruros o carbonitruros), y aunque puede ser adicionado al acero por varias vías, la nitruración gaseosa en alta temperatura permite la formación de capas martensíticas duras, con el nitrógeno en solución sólida intersticial.

La sustitución parcial de carbono por nitrógeno, en los aceros inoxidables, mejora la resistencia a la corrosión y

DAIRO H. MESA

Ingeniero Mecánico, M.Sc en Ing. Metalúrgica y de Materiales. Estudiante de Doctorado en Ing. Metalúrgica y de Materiales, Universidad de São Paulo-Brasil. Profesor Asistente Universidad Tecnológica de Pereira - Colombia.
dhmesa@utp.edu.co

ANDRÉ P. TSCHIPTSCHIN

Profesor Titular del Depto. De Ingeniería Metalúrgica y de Materiales Universidad de São Paulo-Brasil.
antchip@usp.br

posibilita la obtención de materiales de elevado límite de fluencia y a la vez tenaces.

Las excelentes propiedades mecánicas presentadas por los aceros inoxidables aleados con nitrógeno, están asociadas a las diferencias en la configuración electrónica de la red cristalina, a la distribución y movilidad de las dislocaciones y a la distribución atómica en la solución sólida [4], además que el nitrógeno promueve un ordenamiento de corto alcance de los átomos intersticiales y sustitucionales, aumentando el carácter metálico de las uniones atómicas, llevando a obtener una distribución plana de las dislocaciones[4].

Entre las muchas aplicaciones que encuentran los aceros inoxidables martensíticos están: piezas de equipos para exploración submarina, rodets de bombas, ruedas de turbinas para generación de energía hidráulica, etc. Siendo que al más utilizado para estas aplicaciones es el

acero AISI 420, por sus altos valores de propiedades mecánicas y su moderada resistencia a la corrosión.

Este artículo pretende mostrar las ventajas que tienen los aceros inoxidables martensíticos nitrurados en alta temperatura, con respecto los aceros sin nitrógeno, ya que este elemento, dependiendo de su cantidad, permite el mejoramiento de propiedades, aunque por otro lado, un refinamiento de grano es necesario para alcanzar valores de tenacidad apropiados.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Nitruración gaseosa en alta temperatura

Los aceros AISI 410 y AISI 410S, cuya composición química es mostrada en la tabla 1, fueron nitrurados en alta temperatura (1100°C) (calentamiento al vacío) usando atmósfera gaseosa de N₂ de alta pureza (99,99%), y presión de 0,5 atm y 3,5 atm respectivamente, por un tiempo total de 12 horas. Los aceros AISI 410 y AISI 410S nitrurados pasaron a ser identificados como 410N y 410SN respectivamente.

Acero	C	Cr	Mn	Si	Mo	Ti	P
AISI 410	0,15	12,1	0,31	0,41	0,10	---	0,03
AISI 410S	0,02	12,0	0,56	0,74	0,04	0,08	0,02
AISI 420	0,35	12,3	0,44	0,42	0,072	---	0,02

Tabla 1. Composición química de los aceros inoxidables martensíticos estudiados en este trabajo.

Las condiciones de temperatura, tiempo y presión fueron calculadas permitiendo obtener un contenido de intersticiales de carbono más nitrógeno (C+N) semejante al contenido de intersticiales del acero AISI 420, usado como material de comparación y cuya composición química es mostrada en la tabla 1. Estas condiciones fueron definidas con ayuda de simulación usando el programa *Thermocalc*® y de experiencias previas [5,6]. La figura 1 presenta el diagrama calculado en *Thermocalc*® para el acero AISI 410.

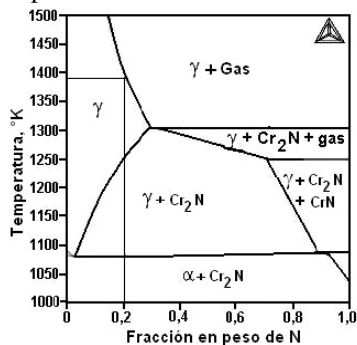


Figura 1. Diagrama de fases del acero AISI 410, incluyendo la zona del gas N₂, calculado en el programa *Thermocalc*®, a una presión de 0,5 atm.

De la figura 1 es posible ver como para una temperatura de 1100°C (1373°K), se obtiene cerca de 0,2% de N.

La figura 2 muestra el equipo usado tanto en la nitruración como en los tratamientos convencionales de solubilización, temple y revenido y está localizado en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la Escuela Politécnica de la USP, (São Paulo).



Figura 2. Equipo utilizado en la realización de los diferentes tratamientos térmicos e termoquímicos (nitruración).

2.2. Tratamientos térmicos después de la nitruración.

2.2.1. Temple y revenido

Los aceros sin nitrurar fueron templados desde una temperatura de austenización de 1050°C, después de sostenimiento en el horno por una hora. La temperatura de austenización fue escogida con base en la literatura consultada [7], buscando obtener la mayor dureza posible después del temple. Ya los aceros nitrurados sufrieron temple directo desde la temperatura de nitruración.

Antes de medir las propiedades de tracción, resistencia al impacto y dureza, los diferentes materiales fueron revenidos entre 200°C y 600°C.

2.3. Determinación del antiguo tamaño de grano austenítico

El antiguo tamaño de grano austenítico, a partir del cual son formadas las diferentes estructuras durante los tratamientos térmicos realizados, fue medido en algunas probetas enfriadas al aire, con el fin de oxidar los límites de grano, después de la austenización o nitruración. Un leve pulimento metalográfico permite observarlos en un microscopio óptico. La observación fue realizada en un microscopio óptico *Olympus BX60M* a 100X. Las diferentes micrografías fueron comparadas con cartas ASTM para medición del tamaño de grano austenítico.

2.3.1. Refino de grano

El hecho de que el tratamiento de nitruración sea realizado en alta temperatura ($\cong 1100^{\circ}\text{C}$), y utilizar tiempos largos (3, 5 o 12 horas), lleva a un aumento

considerable del tamaño de grano de los materiales nitrurados, razón por la cual fue necesario desarrollar un procedimiento para refinar el grano de esos materiales. El procedimiento empleado se basó en la teoría de la reacción del límite de grano [8], en la que el material es envejecido por una hora a 750°C después de nitrurar, luego es enfriado al aire; posteriormente el material es calentado rápidamente y mantenido a una temperatura de 1200°C por cuatro minutos, terminando nuevamente con enfriamiento al aire.

El refinamiento de grano fue realizado dos veces buscando que el tamaño de grano de los aceros nitrurados fuera semejante al tamaño de grano de los aceros templados.

2.4. Medición de propiedades mecánicas

2.4.1. Resistencia al impacto

Fueron utilizadas probetas de tamaño pequeño (“*subsize specimens*”), de 55mm x 10mm x 2.5mm, según la norma *ASTM E23-91*. Este tipo de probeta fue escogido por la limitación de obtener grandes capas homogéneas de intersticiales (C+N) después del tratamiento de nitruración.

Las probetas rectificadas, fueron pulidas hasta lija tamaño 600 antes y después de los diferentes tratamientos térmicos y termoquímicos, garantizando que estuvieran libres de defectos superficiales.

Para los ensayos de impacto se usaron péndulos de Impacto Charpy, *Heckert SSP-IC*, con capacidad de 300 Joules, y *Heckert WPM* (PSd 50/15), con capacidad 50 Joules. Ambos localizados en el Laboratorio de Ensayos Mecánicos, del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, de la USP, (São Paulo).

El intervalo de temperaturas de ensayo utilizado fue de 25°C a -115°C, usando un baño de alcohol etílico y nitrógeno líquido, siendo realizados ensayos a cada 25°C. La temperatura fue medida con termopar Tipo K. La dependencia entre energía de impacto y temperatura de revenido sólo fue realizada a temperatura ambiente. Los valores obtenidos son la media de tres mediciones realizadas.

2.4.2. Propiedades de tracción

Fueron utilizadas probetas de tamaño pequeño (“*subsize specimens*”), con longitud calibrada de 11,4mm y diámetro inicial de 2,87mm, según norma *ASTM E8-90a*. Además de revenidos, los diferentes materiales fueron ensayados en la condición de sólo templado y sólo nitrurado (en 410N y 410SN). Este tipo de probeta fue seleccionado con el propósito de obtener un porcentaje homogéneo de intersticiales (C+N) después del tratamiento de nitruración en alta temperatura.

Las probetas sin nitrurar (templadas y revenidas) fueron pulidas hasta lija 600 para garantizar una superficie libre de defectos, y las probetas nitruradas fueron pulidas hasta lija 1200, después del refinamiento de grano, por su alta sensibilidad a la entalla.

Los ensayos fueron realizados en máquinas de tracción *INSTRON 4400R* e *INSTRON TT-DM-L*, ambas con capacidad de 10 toneladas. La primera se encuentra localizada en el laboratorio de ensayos mecánicos y nucleares (*IPEN*), São Paulo y la segunda en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la USP, (São Paulo).

Con los datos obtenidos fueron levantadas curvas de: Límite de resistencia (σ_r), Límite de fluencia (σ_y) y alargamiento (δ), en función de la temperatura de revenido (200°C a 600°C). Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente. Cada valor obtenido fue el resultado de la media de tres mediciones en cada condición.

2.4.3. Dureza

Fueron levantadas curvas de dureza en función de la temperatura de revenido para todos los materiales estudiados. Los ensayos fueron realizados en un durómetro *TESTOR HT 1a SUSSEN-Wolpert* en la escala *Rockwell C (HRC)*. La microdureza fue medida con un microdurómetro *Zwick & Co. KG, Modelo 3202*, en la escala Vickers HV con carga de 0,5Kg (HV0,5Kg). Estos equipos están localizados en el Departamento Ing. Metalúrgica y de Materiales de la USP, (São Paulo).

Un procedimiento desarrollado permitió correlacionar la dureza HV 0,5 Kg y el contenido de nitrógeno de los aceros nitrurados. Los valores de dureza fueron usados indirectamente para estimar el contenido de nitrógeno en el acero, después de un proceso de lijado. Usando estos datos, fueron levantadas curvas de contenido de nitrógeno, N en función de la dureza para cada temperatura de revenido. El contenido de nitrógeno después de la nitruración y después de los procesos de lijado, fue medido usando un espectrómetro *ARL* localizado en la Industria *INA - Brasil* (Sorocaba). La dureza HV en las probetas nitruradas fue medida en un microdurómetro *LECO AMH-2000*, equipo localizado en la misma empresa.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Nitruración de los aceros

La tabla 2 presenta el contenido final de intersticiales (C+N) en los aceros AISI 410 y 410S después del tratamiento de nitruración y el contenido de carbono, intersticial, para el acero AISI 420.

	%C	%N	%(C+N)
410N	0,15	0,2	0,35
410SN	0,025	0,35	0,375
420	0,35	----	0,35

Tabla 2. Contenido de (C+N) de los aceros 410N y 410SN después de la nitruración y del acero AISI 420,.

Los datos de la tabla 2 permiten verificar que el tratamiento de nitruración permitió alcanzar de forma aproximada en la superficie, los valores de intersticiales deseados en los aceros AISI 410 y AISI 410S.

3.2. Refino de grano

La figura 3 muestra micrografías de los antiguos límites de grano austeníticos del acero 410SN, después de dos ciclos de refino de grano, y una foto de la carta ASTM de tamaño de grano austenítico usada para comparación.

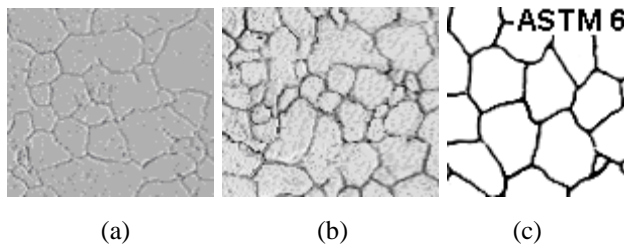


Figura 3. Microestructuras del acero 410SN después de la nitruración a 1100°C por 12h y ser sometido a dos ciclos de refino de grano (a) a 750°C por 1 hora, (b) a 1200°C por 4 minutos y (c) carta ASTM para comparación.

La primera parte del proceso de refino permitió la formación de precipitados groseros en virtud de la alta temperatura utilizada, principalmente en el límite de grano, y algunos en el interior. La rápida resolubilización a 1200°C permitió la disolución de esos precipitados, quedando solamente austenita que transformó en martensita en el enfriamiento. Resultados similares fueron alcanzados en el acero 410N.

3.3- Relación entre contenido de nitrógeno y dureza

La relación entre %N y dureza puede ser observada en la figura 4 para el acero 410SN. El máximo valor de dureza de cada curva corresponde a la dureza en la superficie del material después del tratamiento de nitruración y revenido correspondiente. Los demás puntos fueron obtenidos después de remover material por lijado de la superficie de las probetas y la subsiguiente medición de dureza y contenido de nitrógeno en la “nueva” superficie.

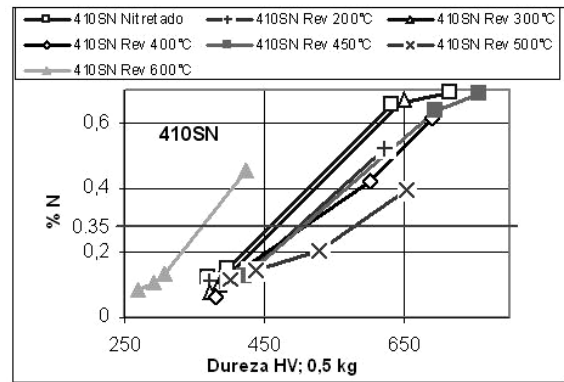


Figura 4. Variación del contenido de nitrógeno en función de la dureza HV 0.5Kg, para el acero inoxidable martensítico 410SN, en varias condiciones de revenido.

Curvas como las presentadas en la figura 4, fueron obtenidas en condiciones semejantes para los dos aceros nitrurados, permitiendo determinar el valor de la dureza correspondiente al contenido de nitrógeno requerido en esos materiales (0,2%N para el acero 410N y 0,35%N para el acero 410SN). Recordando que el contenido de intersticiales debe ser semejante al del acero AISI 420, para efectos de comparación. El método por tanto, permite correlacionar la dureza HV con el contenido de nitrógeno en la martensita, pudiendo solamente ser aplicado cuando la microestructura se encuentra libre de precipitados, garantizando así que todo el nitrógeno se encuentra en solución sólida.

3.4. Propiedades mecánicas

3.4.1. Dureza

La figura 5 presenta la variación de dureza (HRC), con la temperatura de revenido, para los aceros inoxidables martensíticos AISI 410, AISI 410S, AISI 420, 410N y 410SN.

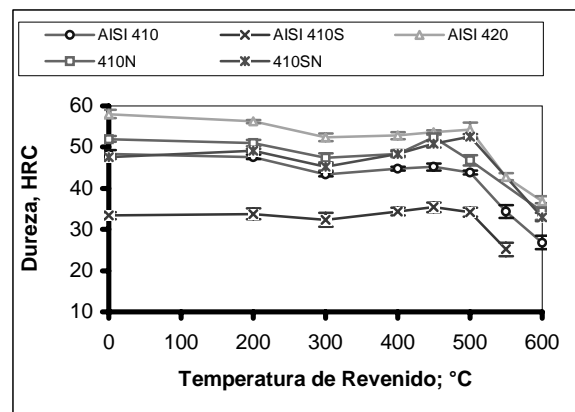
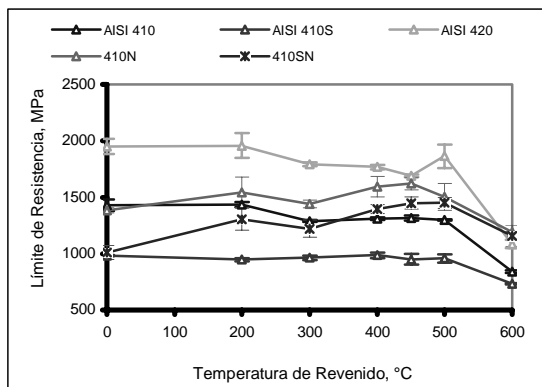


Figura 5. Dureza (HRC) en función de la temperatura de revenido para aceros inoxidables martensíticos con y sin nitrógeno.

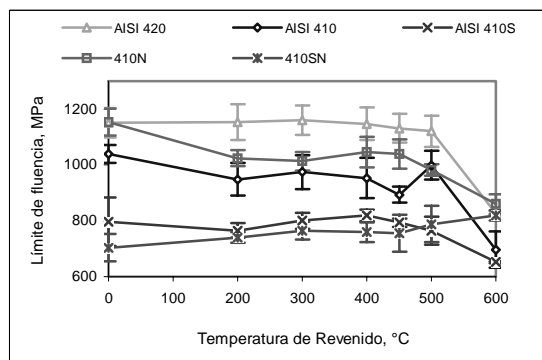
En la figura 5 se observa que en los aceros sin nitrurar (AISI 420, AISI 410 e AISI 410S), los mayores valores de dureza corresponden con los mayores contenidos de carbono. Ya para los aceros nitrurados, se observa que para bajas temperaturas de revenido (<400°C), el comportamiento de la dureza es parecido con el observado para el acero AISI 410. Sin embargo, para temperaturas de revenido altas (>400°C), el endurecimiento secundario es suficientemente acentuado para alcanzar valores de dureza próximos a los del acero AISI 420 (450°C para el acero AISI 410N y 500°C para el acero 410SN). El mayor pico de endurecimiento secundario presentado por el acero 410SN a temperaturas de revenido mayores, se debe a la precipitación de nitruros coherentes finamente dispersos, conforme se relata en la literatura [9].

3.4.2. Propiedades de tracción

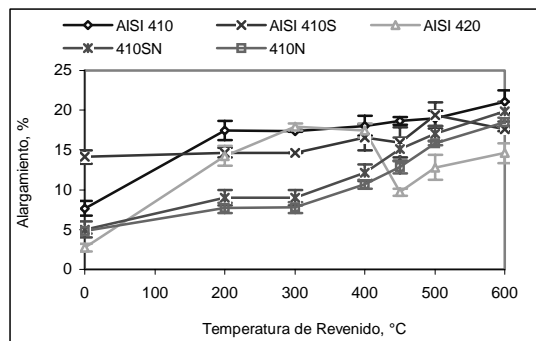
En las figuras 6 (a) a (c) son presentados los resultados de límite de resistencia (σ_T), límite de fluencia (σ_y) y alargamiento (δ), en función de la temperatura de revenido, para los aceros AISI 410, AISI 410S, AISI 420, 410N y 410SN,



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Propiedades de tracción de los aceros estudiados: (a) límite de resistencia (σ_T), (b) límite de fluencia (σ_y) y (c) alargamiento (δ).

De las Figuras 6 (a) y (b), se observa que a mayor contenido de carbono de los aceros sin nitrurar, mayores son los valores de σ_T y de σ_y . Con respecto a los materiales nitrurados, se observa de la figura 6 (a), que para temperaturas de revenido entre 400°C y 500°C, esos materiales tienen un valor de límite de resistencia próximo a los valores del acero AISI 420.

Para temperaturas mayores de 100°C para el acero 410N y mayores de 300°C para el acero 410SN, se observa que el límite de resistencia de los aceros nitrurados es mayor que el obtenido en esos mismos aceros solamente templados y revenidos.

En la figura 6 (c) se observa que el alargamiento de los aceros AISI 410 y AISI 410S es mayor que el alargamiento del acero AISI 420, en todo el intervalo de temperaturas de revenido, como se relaciona en la literatura [10]. Se observa también, que el acero AISI 420 presenta una fuerte disminución de ductilidad, a temperaturas de revenido arriba de 400°C, hecho que no ocurre en los aceros nitrurados.

Los elevados dispersión en los datos de alargamiento para los aceros nitrurados puede ser debido a la diferencia de contenido de intersticiales (C+N) entre los aceros 410N (0,35) y 410SN (0,375).

3.4.3. Resistencia al Impacto

La figura 7 presenta la variación de energía de impacto en función de la temperatura de revenido, para los aceros inoxidables martensíticos AISI 410, AISI 410S, AISI 420, 410N y 410SN.

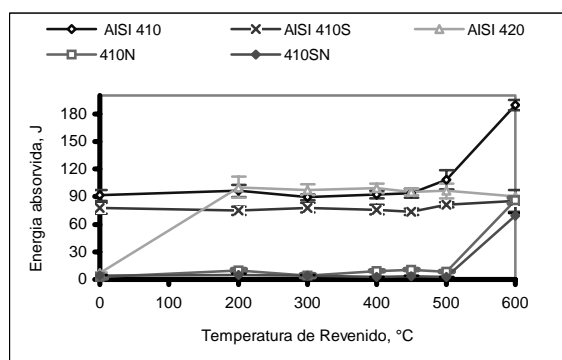


Figura 7. Energía de impacto en función de la temperatura de revenido de aceros inoxidables martensíticos.

De la figura 7 se observa que para los materiales sin nitrurar, la energía de impacto se mantiene prácticamente constante cuando el revenido es realizado entre 200°C-500°C, y sólo para el acero AISI 410 se observa un aumento arriba de 450°C, posiblemente por una mayor cantidad de precipitados redissueltos y una mayor cantidad de ferrita formada (característica de la cuarta etapa de revenido).

Abajo de 200°C, los valores de energía de impacto del acero AISI 420 es menor que en los aceros sin nitrurar. Esto se atribuye a la mayor dureza y fragilidad de la martensita. Para el acero AISI 410, el aumento de la energía de impacto a temperaturas de revenido arriba de 450°C, se debe al ablandamiento de la microestructura por la transformación de austenita retenida en ferrita y a la precipitación de carburos del tipo M_7C_3 y $M_{23}C_6$.

En los dos aceros nitrurados, la energía de impacto es prácticamente nula para temperaturas de revenido diferentes de 600°C. Este resultado sugiere una fragilización provocada por la precipitación de carburos, nitruros, fases frágiles o segregación de impurezas fragilizadoras. La mayor fragilidad del acero 410SN, cuando se compara con la del acero 410N, puede estar relacionada con el mayor contenido de intersticiales, y solamente para temperaturas arriba de 500°C, el efecto de ablandamiento de la microestructura permitió alcanzar valores de energía de impacto próximos a los del acero AISI 420.

4- CONCLUSIONES

- Mediante la nitruración gaseosa en alta temperatura ($\cong 1100^\circ\text{C}$) fue posible obtener aceros inoxidables martensíticos con contenido de intersticiales equivalente al del acero comercial AISI 420 (0,35% C).
- El doble refinado de grano realizado a los materiales nitrurados no fue suficiente para alcanzar el tamaño de grano observado en los materiales no nitrurados.

- En los aceros comerciales AISI 410, AISI 410S y AISI 420, la dureza, límite de resistencia y límite de fluencia aumentó con el aumento del contenido de carbono para todas las temperaturas de revenido estudiadas. En los materiales nitrurados, esas propiedades mejoraron en el acero 410N para temperaturas de revenido de 200°C y 400°C, y en el acero 410SN para temperaturas de revenido de 450°C y 500°C.

- La ductilidad y la tenacidad de los aceros nitrurados es menor que la de los aceros comerciales para temperaturas de revenido bajas; y sólo para revenido a 600°C, la valores energía de impacto es mayor que para los aceros comerciales.

- De los cinco aceros ensayados, sólo el acero AISI 420 presentó claramente transición dúctil-frágil, en el intervalo de temperaturas entre -50°C y -75°C .

5. AGRADECIMIENTOS

- A la CAPES por el apoyo económico con la bolsa de doctorado

- Al Grupo de Investigación en Materiales de Ingeniería - GIMI-UTP, del programa de Tecnología Mecánica, Universidad Tecnológica de Pereira - Colombia.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1]. SPEIDEL, M. O. "Properties and Applications of High Nitrogen Steels". In: "HNS 88" Lille, 1988. Pp 96 – 96.
- [2]. GUMPEL, P.; LADWEIN, T. "effect of Nitrogen of Mechanical, Technological and Corrosion Properties of Stainless steels. "HNS 88" Lille, 1988. Pp 272 – 279.
- [3]. BERNIS, H.; LUEG, J. "Corrosion Behavior and Mechanical Properties of Martensitic Stainless Steels Containing Nitrogen" "HNS 88" Lille, 1989. Pp 288 – 292.
- [4]. GAVRILJUK, V.G., BERNIS, H., High Nitrogen Steels, Berlin, Springer-Verlag, 1999.
- [5]. GARZON, C. M, "Caracterização Microestrutural de Aços Inoxidáveis Martensíticos de Alto Teor de Nitrogênio" Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2001.
- [6]. TORO, A. "Microestrutura e Propriedades de Superfície de Aços Inoxidáveis Martensíticos de alto teor de Nitrogênio". Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2001
- [7]. LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G. "Stainless steels". Scientific Editors, 1993. Pp 479-504
- [8]. TANAKA, M. "Grain Refinement by Thermal Cycling High- Nitrogen Austenitic Heat- Resistant Steels". Em Z. Metallkd, No 85, 1994, Pp 446-452
- [9]. HOROVITZ, M. B.; ALONSO, N.; BENDUCE NETO, F.; TSCHIPTSCHIN, A. P. "Nitrogen Bearing Martensitic Stainless Steels: Microstructure and Properties. In ISIJ International, V 36, No 7, 1996, Pp 840 – 845.
- [10]. HONEYCOMBE, R. W. K. "Aços Microestrutura e Propriedades" Lisboa. Ed Fundação Calouste Gulbenkian. 1985..