

RESISTENCIA AL DESGASTE EROSIVO-CORROSIVO DE ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS CON ALTO CONTENIDO DE NITRÓGENO

RESUMEN

Los aceros inoxidables AISI 410 y 410S fueron nitrurados a 1100°C en atmósfera de N₂ puro, ambos templados y revenidos a 200°C y 450°C. La presión de N₂ usada, permitió obtener una composición superficial de nitrógeno más carbono, semejante al contenido de carbono del acero AISI 420 (tomado como material de comparación).

Ensayos de desgaste erosivo-corrosivo fueron realizados a diferentes temperaturas, usando un medio acuoso, compuesto por agua de mar sintética y partículas de cuarzo.

Los resultados mostraron, que el nitrógeno mejoró la resistencia al desgaste de los aceros inoxidables estudiados, ya que presentaron menores pérdidas de masa en las diferentes condiciones de ensayo.

PALABRAS CLAVES: Aceros inoxidables martensíticos, Desgaste erosivo-corrosivo, Nitrógeno en solución sólida, Temperatura de ensayo, Resistencia a la corrosión.

ABSTRACT

The AISI 410 and 410S stainless steel was superficially nitrided, in N₂ purity high nitrogen atmosphere at 1100°C, both quenched and tempered at temperatures of 200°C and 450°C. The nitrogen pressure used permitted a composition of nitrogen plus carbon on samples surface similar to AISI 420, which was used as comparison material.

Erosive wear tests were carried out in sand slurries made with substitute ocean water and quartz particles, at several temperatures.

The results showed, that nitrogen improved erosion resistance of the stainless steels studied, because mass losses were lesser at different test conditions

KEYWORDS: *Martensitic stainless steels, corrosion and erosion wear, nitrogen in solid solution, test temperature, corrosion resistance.*

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables martensíticos son usados en la fabricación de componentes con elevada resistencia mecánica y moderada resistencia a la corrosión, sea a altas o bajas temperaturas.

Por ser aleaciones endurecidas por tratamiento térmico, las propiedades adquiridas en estos aceros, han permitido su uso en aplicaciones como recipientes que contienen ácidos orgánicos o soluciones salinas; torres de destilación, plataformas de exploración en las industrias petrolífera y petroquímica, herramientas de corte, entre otras. En la obtención de aceros inoxidables con altos contenidos de nitrógeno, es necesario el uso de técnicas sofisticadas como fusión bajo altas presiones o procesos alternativos como la metalurgia de polvos, sin embargo, en la actualidad están siendo estudiados procesos como la nitruración gaseosa en altas temperaturas [1,2,3].

Fecha de Recibo: 8 abril de 2003

Fecha de Aceptación: 19 de mayo de 2003

M.SC DAIRO HERNÁN MESA GRAJALES

Profesor Transitorio T.C
Escuela de Tecnología Mecánica.
Universidad Tecnológica de Pereira
e-mail: dhmesa@utp.edu.co

DR. AMILTON SINATORA

Profesor Libre Docente del Depto. de Ingeniería Mecánica de la Escuela Politécnica - Universidad de São Paulo (Brasil)
asinatora@usp.br

PH.D. TORO. ALEJANDRO.

Escuela de Ingeniería de Materiales – U. Nacional de Colombia Sede Medellín, Colombia
aotoro@unalmed.edu.co

Estudios anteriores [1,4,5], permitieron revelar algunas limitaciones de los aceros inoxidables martensíticos convencionalmente usados, caso de los aceros AISI 410 y AISI 420 en ambientes altamente corrosivos. Por otra parte, [1,6,7], fue mostrado que cuando el nitrógeno es adicionado a aceros inoxidables martensíticos, es posible mejorar algunas de sus propiedades entre: mecánicas (dureza, fatiga, tenacidad, resistencia mecánica), y propiedades de resistencia al desgaste y a la corrosión. [4,7,8]. Igualmente se ha mostrado, que aceros con alto contenido de nitrógeno templados y revenidos en el intervalo de temperaturas entre 200°C y 450°C, presentan propiedades semejantes o mejores a las observadas en aceros comerciales con contenidos de cromo equivalentes, pero conteniendo carbono en lugar de nitrógeno como elemento intersticial [9].

En estudios desarrollados a partir de ensayos de desgaste erosivo-corrosivo en medio acuoso, fueron encontrados diversos mecanismos de remoción de material; los cuales

dependen en gran parte de la naturaleza dúctil o frágil de los materiales ensayados [3,10,11,]. Estos mecanismos están relacionados, entre otros, con propiedades como dureza y resistencia a la corrosión. Los principales mecanismos que participan en este tipo de desgaste pueden ser resumidos en: (1). Formación de productos de corrosión que son removidos fácilmente. Esos productos son más importantes en el caso de impactos normales, para baja velocidad y angulosidad de las partículas erosivas. Se tiene además, la facilidad del material para formar capas de compuestos de alta estabilidad química, como es el caso de capas pasivas [12,13]. (2). Remoción de la matriz metálica, favorecida por las altas velocidades de impacto, alta angulosidad de las partículas, bajos ángulos de incidencia y baja dureza de la matriz. [14].

Con relación a la temperatura de ensayo, los materiales pasan por estados de fragilidad a bajas temperaturas, donde el mecanismo de desgaste está relacionado con la formación de micro-grietas superficiales, las cuales crecen y se unen provocando desprendimiento de material en forma de escamas [15,16]. A altas temperaturas, el mecanismo principal de remoción de material está asociado a la facilidad con que los productos de corrosión son desprendidos, además que la matriz se torna dúctil facilitando mecanismos como corte y deformación plástica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Material: Fueron usados los aceros inoxidables martensíticos AISI 410, AISI 410S y AISI 420, cuyas composiciones químicas son indicadas en la tabla (1).

Tabla 1. Composición química de los materiales usados en este trabajo. Medidas realizadas usando espectrometría óptica.

MATERIAL	%C	%Cr	%Mn	%Si	Mo	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	0,02
AISI 420	0,35	12,3	0,44	0,42	0,07	0,02

2.2. Proceso de nitruración gaseosa y tratamientos térmicos: El acero AISI 410 fue nitrurado bajo las siguientes condiciones: Temperatura de nitruración 1100°C, tiempo de sostenimiento 3 horas y presión de N₂ de 0,5 atm, en tanto que para el acero AISI 410S las condiciones fueron: temperatura de nitruración 1100°C, tiempo de sostenimiento 5 horas y presión de N₂ de 3.5 atm. Ambos materiales fueron calentados al vacío. Estas condiciones fueron definidas después de simulaciones con el software Thermocalc® y experiencias previas [17]. Después de la nitruración, el contenido de (N+C) intersticiales obtenido en la superficie de las probetas, fue semejante al contenido de carbono del acero AISI 420, el cual fue usado como material de comparación. Después de la nitruración, las probetas fueron templadas en aceite. Los “nuevos” materiales obtenidos después de

este procedimiento fueron llamados 410N y 410SN. Por otro parte, el acero AISI 420 fue austenizado a 1050°C durante 1 hora y templado en aceite. Todos los materiales (AISI 420, 410N e 410SN) fueron revenidos a las temperaturas de 200°C y 450°C durante 1 hora, con enfriamiento final en aceite.

2.3. Ensayos de Erosión-Corrosión: Estos ensayos fueron realizados a las temperaturas de 0°C, 25°C y 70°C, usando el montaje mostrado en la figura 1(a), donde un disco de polipropileno de alta densidad gira en el interior de un recipiente de acero inoxidable, movido por la acción de un motor eléctrico (1500rpm), acoplado a un eje vertical. La acción del disco genera un vórtice en el fluido, estableciéndose así un régimen de flujo estable. Las probetas fueron posicionadas por medio de soportes de acero inoxidable como los mostrados en la figura 1(b), en lugares fijos contra el flujo del vórtice y simétricamente distribuidos en una circunferencia imaginaria a una distancia de aproximadamente 15 cm del centro. En la fijación de las probetas se evitó el contacto metal-metal con los soportes; de esta forma se impidió la ocurrencia de fenómenos como la corrosión galvánica.

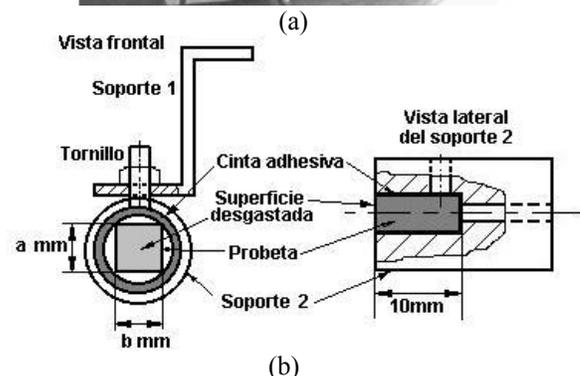


Figura 1. (a) Equipo usado en los ensayos de erosión-corrosión-. (b) Esquema de los soportes para posicionamiento de las probetas.

Para una velocidad de rotación del disco de 1200 rpm, la velocidad media de choque de las partículas contra la superficie de desgaste fue estimada en aproximadamente 3,5 m/s, a partir de modelaje de las condiciones de flujo usando la ecuación de *Navier-Stokes*, [14].

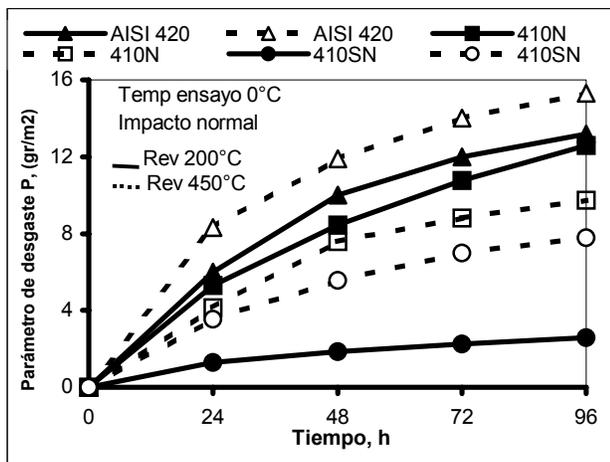
La forma y tamaño de las probetas y de los soportes son mostrados en la figura (1b). Las superficies a ser desgastadas fueron pulidas metalográficamente hasta acabado final en paño con partículas de 1µm. El medio acuoso usado en los ensayos de erosión fue constituido por agua de mar sintética según norma ASTM D1141/ 90 y partículas de cuarzo con diámetro medio entre 300 y 500 µm. El ángulo de impacto de las partículas fue de 90°. La duración máxima de los ensayos fue de 96 horas, sin embargo, cada 24 horas fue medida la pérdida de masa usando una balanza electrónica con resolución de 0,0001g. El pH fue controlado entre 8,25 y 8,30. La temperatura del medio acuoso fue monitoreada periódicamente a lo largo de todos los ensayos y controlada usando el baño termostático mostrado en la figura 1(a), el cual tiene una temperatura de trabajo entre -20 y 120°C

La cuantificación del desgaste fue realizada por mediciones de pérdida de masa, usando el coeficiente de desgaste P, el cual es definido como la pérdida de masa ΔM en gramos, dividido por el área aparente A, expuesta al impacto de las partículas en el medio acuoso y expresada en metros cuadrados. La expresión que define P es:

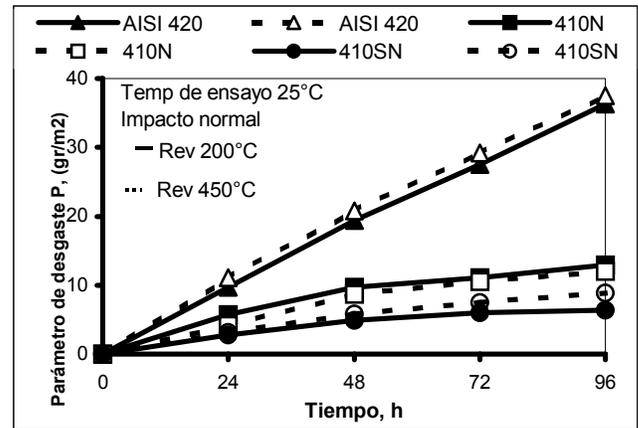
$$P = \Delta M / A \quad \text{Ec. [1]}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

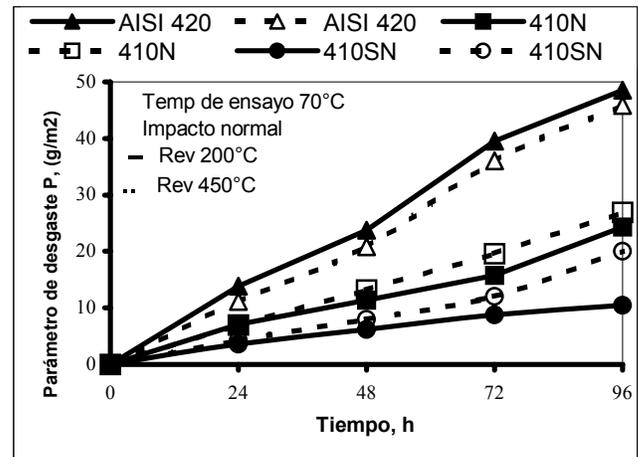
La figura 2 presenta la variación del parámetro de desgaste P en función del tiempo de ensayo erosivo-corrosivo para los tres materiales ensayados (AISI 420, 410N y 410SN), en las condiciones de revenido a 200°C y 450°C y a las temperaturas de ensayo de 0, 25 y 70°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Variación del coeficiente de desgaste P en función del tiempo y de la temperatura de ensayo: (a) en 0°C, (b) en 25°C e (c) en 70°C

3.1. Efecto de la temperatura de Ensayo

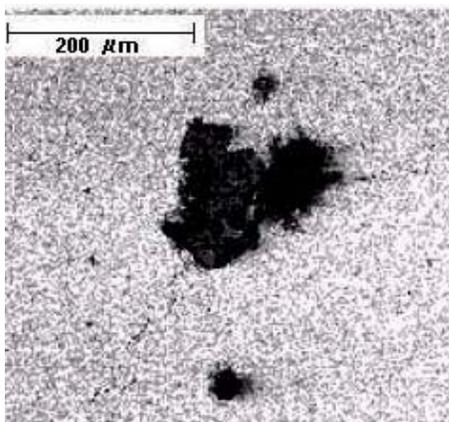
En las figuras 2 (a) (b) y (c), se observa que la resistencia a la erosión-corrosión de los aceros nitrurados, es mayor que la del acero AISI 420 para todas las temperaturas de ensayo utilizadas. Se observa también, que la pérdida de masa es mayor en la medida que la temperatura de ensayo aumenta. Este hecho es atribuido a la existencia de un mayor número de mecanismos de remoción de material para altas temperaturas, especialmente aquellos relacionados con fenómenos corrosivos.

En los ensayos realizados a 0°C, el efecto de la corrosión fue considerablemente reducido, lo que puede ser verificado en los bajos valores del coeficiente de desgaste P obtenidos al final de los ensayos. El análisis de la variación de la tasa de desgaste (dP/dt), indica también que en estas condiciones de baja temperatura de ensayo, efectos como la degradación del abrasivo y el posible endurecimiento por deformación de la superficie son los

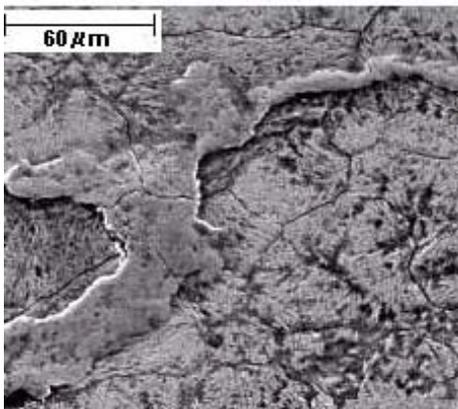
fenómenos más importantes asociados a la pérdida de masa.

Para la temperatura de ensayo de 25°C, efectos corrosivos se suman, aumentando el número de mecanismos de remoción de material, los cuales actúan conjuntamente llevando a un aumento de la pérdida de masa.

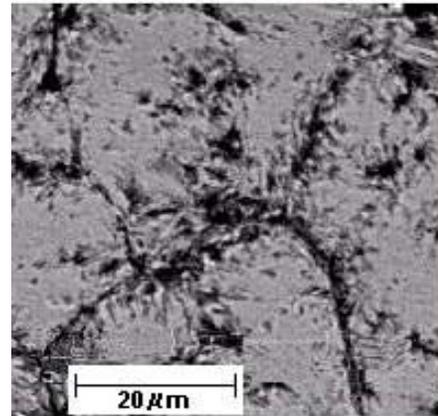
En temperaturas de ensayo de 25°C y 70°C, se observa (figuras 2(b) y (c)), una variación casi lineal del parámetro de desgaste **P** con el tiempo. Ese comportamiento es influenciado por los mismos factores que actúan a bajas temperaturas, y también por fenómenos como la corrosión por picado e intergranular, los cuales causan grandes pérdidas de masa. En una situación en que la variación de la pérdida de masa está determinada fundamentalmente por la corrosión, se espera una tasa de desgaste aproximadamente estable con el tiempo (dP/dt constante). Evidencias de fenómenos corrosivos en algunos aceros ensayados a 70°C pueden ser verificadas en las micrografías presentadas en la figura 3 a), b) y c).



(a) AISI 420 Rev 450°C



(b) AISI 420 Rev 200°C



(c) AISI 420 Rev 450°C

Figura 3. Evidencias de corrosión en ensayos de erosión-corrosión después de 96 horas de ensayo a 70°C; (a) corrosión por picado (microscopía óptica M.O) (b) y (c) corrosión generalizada (microscopía electrónica de barrido M.E.B).

La figura 4 presenta la variación del parámetro de desgaste **P** después de 96 horas de ensayo en función de la temperatura y en la tabla 2 son presentados los valores de los coeficientes de desgaste, después de 96 horas de ensayo, para los mismos materiales en las mismas condiciones descritas inmediatamente arriba.

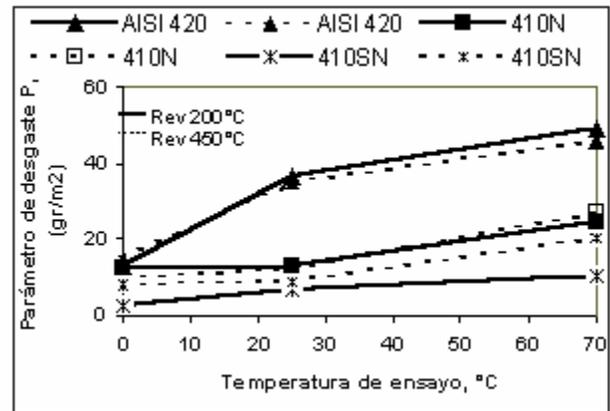


Figura 4. Variación del parámetro de desgaste **P**, en función de la temperatura de ensayo.

Tabla 2. Coeficiente de desgaste **P** (gr/m^2) después de 96 horas de ensayo erosivo-corrosivo, en función de la temperatura de ensayo y de la temperatura de revenido.

Materiales → T. Revenido → T. Ensayo ↓.	AISI 410N		410SN		AISI 420	
	200°C	450°C	200°C	450°C	200°C	450°C
0°C	12,6	9,8	2,6	7,8	13,2	15,3
25°C	12,9	12,1	6,4	8,9	36,3	34,9
70°C	24,3	27	10,5	20	49	45,8

Los fenómenos corrosivos observados en el ensayo con agua de mar sintética, fueron más evidentes en el acero

AISI 420 a alta temperatura. Sin embargo, la corrosión tuvo también algún efecto nocivo en el acero 410N y no influyó de forma tan drástica en el valor del coeficiente de desgaste medido para el acero 410SN.

3.2. Efecto de las temperaturas de revenido y de ensayo

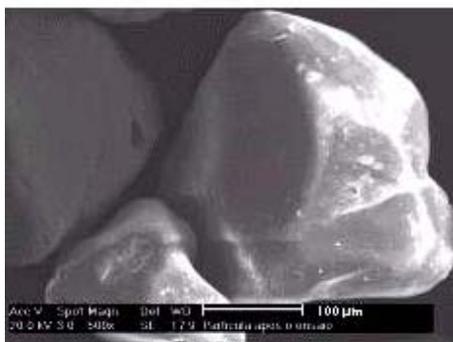
El acero 410SN presentó la mejor resistencia al desgaste en la condición de revenido a 200°C para todas las temperaturas de ensayo. El acero 410N presentó la mejor resistencia al desgaste en la condición de revenido a 450°C para las temperaturas de ensayo de 0°C y 25°C y el peor comportamiento a 70°C. El acero AISI 420 fue el que presentó el peor comportamiento en desgaste tanto revenido a 200°C como a 450°C.

3.3. Efecto de la rugosidad del abrasivo

En las figuras 5 (a) y (b) se observa una variación en la rugosidad del abrasivo debido a los impactos (entre las propias partículas y contra la superficie blanco) sufridos durante el ensayo de erosión-corrosión.



(a)



(b)

Figura 5. Aspecto superficial de las partículas de cuarzo (SiO_2) usadas como abrasivo, antes (a) e después (b) de 96 horas de ensayo erosivo-corrosivo en agua de mar sintética. M.E.B. (800X) y (600X) respectivamente.

La rugosidad inicial es una de las razones por las cuales la tasa de desgaste es alta al inicio de los ensayos. En los ensayos realizados a 0°C esta tasa disminuye con el

aumento del tiempo de ensayo en la medida en que la superficie de las partículas quedó más lisa. El efecto de la pérdida de rugosidad de las partículas fue menos importante para temperaturas de ensayo mayores, ya que en esos casos los fenómenos corrosivos dominan el proceso de pérdida de masa.

4. CONCLUSIONES

- Los aceros nitrurados 410N y 410SN presentaron mayor resistencia al desgaste erosivo-corrosivo que el acero comercial 420, ensayados bajo las mismas condiciones de revenido y de temperatura de ensayo.

- El acero 410SN presentó la mayor resistencia al desgaste erosivo-corrosivo independientemente de la temperatura de ensayo utilizada, en cuanto que el acero AISI 420 presentó la peor resistencia.

- A medida que la temperatura de ensayo fue aumentada, los mecanismos de remoción de material fueron mas influenciados por fenómenos corrosivos, los cuales favorecieron un marcado aumento en la pérdida de masa específica en todos los materiales ensayados.

- La resistencia a la corrosión por picado de los aceros utilizados en este trabajo, fue la propiedad que tuvo mayor influencia sobre el comportamiento de los mismos en ensayos de desgaste erosivo-corrosivo a 25°C y 70 °C.

- La tasa de pérdida específica de masa disminuyó con el tiempo en los ensayos realizados a 0°C y 25°C. La observación de la morfología del abrasivo antes y después de los ensayos indicó, que la pérdida de rugosidad de las partículas de cuarzo fue responsable en gran parte de este comportamiento. En los ensayos a 70°C, además de la rugosidad del abrasivo, los fenómenos corrosivos fueron más importantes, y la tasa de pérdida de masa se mantuvo aproximadamente constante.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] BERNIS, H, LUEG. J, 1989, "Corrosion Behaviour and Mechanical Properties of Martensitic stainless steels Containing Nitrogen" In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF HIGH NITROGEN STEELS "HNS 88" Lille, 1989. Proceedings... London: The institute of Metals, p. 288 – 292.
- [2] NAKAMURA, N.; TAKAKI, S. "Structural Control of Stainless Steels by Nitrogen Absorption in Solid State. ISIJ International, Vol. 36, No 7. 1996. Pp. 922-926.
- [3] TORO, A; MESA D.; SINATORA, A.; TANAHA, D. K.; TSCHIPTSCHIN, A. P. "Resistência ao Desgaste Erosivo Corrosivo de Aços Inoxidáveis

- Martensíticos Nitretados Superficialmente” Anais do 55º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, Julho de 2000.
- [4] ONO, A. A., ALONSO, N., TSCHIPTSCHIN, A.P, 1996, “The corrosion Resistance of Nitrogen bearing martensitic stainless steels”, ISIJ International, Vol. 36, n. 7, pp. 813-817.
- [5] SPEIDEL M. O, 1989, “Properties and Applications of High Nitrogen Steels”. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF HIGH NITROGEN STEELS “HNS 88” Lille, 1988. Proceedings, London: The institute of Metals, pp. 96 – 96.
- [6] GUMPEL, P.; LADWEIN, T, 1989 “effect of Nitrogen of Mechanical – Technological and Corrosion Properties of Stainless steels” In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF HIGH NITROGEN STEELS “HNS 88” Lille, 1988. Proceedings, London: The institute of Metals, pp. 272 – 279.
- [7] GRABKE, H.J, 1995, ”The role of Nitrogen in the Corrosion of Steels” - Proceedings of the 4th International Conference on High Nitrogen Steel, Kyoto, Japan, pp. 28
- [8] HANNINEN, H. “Corrosion properties of HNS. Proceedings of the 5th International Conference on High Nitrogen Steels, Finland-Sweden. Materials Science Forum Vols. 318-320, 1999. Pp. 479-488.
- [9] LIU CHENG, MITTEMEIJER E.J et al, 1992. “Tempering of Iron – nitrogen Martensites”, In Metallurgical Transaction, V 23A, pp 1129 – 1144.
- [10] WANG, Q.L.; XU, P.E, 1985, “Wear of alloy steels in silica sand slurry”. Proceedings of the annual symposium of Wear of Materials, pp. 671-676.
- [11] MADSEN, B.W, 1983, “A study of parameters using a new constant-wear-rate slurry test”. In: Proceedings of The Int. Conf. on Wear Of Materials, pp. 345-354.
- [12] WRAIGHT, I. G.; SETHI, V. K.; MARKWORTH, A. J. “A Generalized description of the Simultaneous processes of Scale Growth by High-temperature Oxidation and Removal by Erosive Impact. WEAR 186-187, 1995, Pp. 230-237.
- [13] SUNDARARAJAN, G. “The Solid particle erosion of Metallic Materials at elevated Temperatures” In: A.V Levi (ed), Proceedings corrosion – erosion – Wear of Materials at elevated temperature, NACE, Houston. TX, 1991, Paper 11.
- [14] TORO A. 2001, “Microestrutura y propiedades de superficie de aços inoxidáveis martensíticos de alto nitrogênio”, Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, engenharia Metalúrgica e de Materiais.
- [15] TILLY, G.P, 1973, “A two stage mechanism of ductile erosion”. In: WEAR, 23.
- [16] BITTER, J. G. A, 1963, “A study of erosion phenomena”, Parts I and II. In: WEAR.
- [17] GARZÓN C.M, 2001, “Efeito dos parâmetros de nitretação na microestrutura de tempera de aços 12% Cr nitretados sob atmosfera de N₂ em alta temperatura”, Trabalho apresentado no 56º congresso anual da ABM, Belo Horizonte M.G – Brasil.