

CINÉTICA DE LA EVOLUCIÓN DE LA TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DURANTE LA NITRURACIÓN GASEOSA EN ALTA TEMPERATURA –HTGN- DE ACEROS INOXIDABLES

Carlos M. Garzón^{1*}, *André P. Tschiptschin*²

1: PhD, Profesor, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.

2: PhD, Profesor, Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil.

* Contacto: cmgarzono@unal.edu.co

RESUMEN

Se presentan los resultados de estudio cristalográfico por difracción de electrones retrodispersados de capas nitruradas de aceros inoxidables procesados termoquímicamente por nitruración gaseosa en temperaturas entre 1100 y 1200 °C. Fueron analizadas tanto muestras con capas austeníticas como muestras con capas martensíticas. Se observó que la textura de las muestras fue fuertemente dependiente de los parámetros de proceso termoquímico y dicha textura observada se pudo explicar con base en la cinética de texturas heredadas por la transformaciones de fase α - γ & γ - α , como también por la textura de crecimiento de grano.

Palabras Clave: *Difracción de electrones retrodispersados, Microtextura, Nitruración gaseosa*

ABSTRACT

An experimental work is depicted regarding electron backscatter diffraction characterization of nitrided layers obtained by gas nitriding conventional stainless steels under N₂ atmospheres at 1100 to 1200 °C. Both of them nitride cases, martensitic as well as austenitic, were studied. Identified textures strongly varied as nitriding cycle variations took place. Observed textures were explained with both phase transformation texture (α -to- γ & γ -to- α) and grain growth texture as a basis.

Keywords: *Electron backscatter diffraction, Microtexture, Gas nitriding*

1 INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables se usan extensivamente en aplicaciones en las cuales se requiere elevado desempeño tribomecánico (por ejemplo, elevadas resistencia a la tracción, tenacidad, resistencia al desgaste, entre otras propiedades) unido a niveles elevados de resistencia a la corrosión (por ejemplo, corrosión por picadura, corrosión generalizada, corrosión sobre tensión, entre otros). La nitruración en atmósfera gaseosa de aceros inoxidables en elevadas temperaturas (típicamente entre 1000 y 1200 °C) permite la mejoría significativa de las propiedades de superficie de dichos aceros al mismo tiempo que permite el aumento de su resistencia a la tracción sin deteriorar apreciablemente la resistencia al impacto [1]. La textura, tanto a nivel del interior de los granos cristalográficos como a nivel de los límites entre los granos, tiene fuerte influencia en las propiedades de superficie de los aceros inoxidables [2-3].

La textura cristalográfica de los aceros inoxidables es altamente dependiente de su estado de proceso termomecánico y composición química. En el caso de los aceros inoxidables austeníticos (FCC, cúbico centrado en las caras) la textura de deformación en frío tiene predominancia del componente $\{110\}\langle 112\rangle$ (tipo latón), con presencia de los siguientes componentes en menor proporción, $\{110\}\langle 001\rangle$, $\{135\}\langle 211\rangle$ y $\{211\}\langle 011\rangle$ [2,4]. La textura de recristalización se ha reportado como constituida principalmente de la componente $\{113\}\langle 211\rangle$ [2,4]. En el caso de los aceros inoxidables ferríticos (BCC, cúbico centrado en el cuerpo), la textura de deformación en frío tiene predominancia del componente $\{111\}\langle 110\rangle$ para pequeños grados de deformación y del componente $\{111\}\langle 110\rangle$ para grados elevados de deformación [5]. Se ha reportado que en estos aceros BCC la textura de recristalización puede tener predominancia de los componentes $\{111\}\langle 110\rangle$ y $\{111\}\langle 112\rangle$ en algunos casos, mientras que en otros predomina el componente $\{100\}\langle 001\rangle$ o el componente $\{110\}\langle 001\rangle$ [2]. En el caso de los aceros inoxidables dúplex (fracciones aproximadamente iguales de las fases ferrita y austenita, BCC y FCC respectivamente), se ha reportado la presencia de los siguientes componentes de textura: $\{100\}\langle 011\rangle$ BCC - $\{110\}\langle 112\rangle$ FCC, $\{211\}\langle 011\rangle$ BCC - $\{112\}\langle 111\rangle$ FCC y $\{011\}\langle 110\rangle$ BCC - $\{110\}\langle 112\rangle$ FCC [6-7].

Este trabajo tiene como objetivo caracterizar, a través de análisis cristalográfico por EBSD, la textura de dos aceros inoxidables (dúplex UNS S31803 y bifásico UNS S41003) procesados termoquímicamente por nitruración gaseosa en elevada temperatura (1100 – 1200 °C) en atmosfera de N₂.

2 MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Dos aceros inoxidables, bifásico UNS S41003 y dúplex UNS S31803, en el estado de trabajado en caliente fueron los materiales de partida. La composición química de dichos materiales, determinada por espectroscopia óptica, fue como relatado a seguir. El acero UNS S41003 presentó una estructura inicial de ferrita y carburos de revenido, con composición química de (%-masa), 13 Cr, 0.07 C, Bal. Fe. El acero UNS S31803 presentó una estructura inicial de ferrita y austenita, con composición química de (%-masa), 22.5 Cr, 5.4 Ni, 3.0 Mo, 0.16 N, Bal. Fe.

2.2 Procesamiento térmico y termoquímico

Muestras prismáticas (aproximadamente cubos de 10 mm de lado) de los materiales en estudio se sometieron a pulido en lija SiC, hasta 600 mesh, y se lavaron en abundante agua y jabón. Luego se sometieron a lavado en acetona en dispositivo para limpieza ultrasónica, se lavaron con abundante agua y se secaron en chorro de aire caliente. Posteriormente se colocaron al interior de cámara de vacío, de construcción artesanal, la cual estaba al interior de horno de resistencias eléctricas. El sistema fue evacuado con bomba mecánica y luego calentado hasta 1200 °C (acero dúplex) o 1100 °C (acero bifásico). Luego la cámara de tratamiento fue presurizada con 0.65 atm presión parcial de N₂ (acero dúplex) o 2.5 atm presión parcial de N₂ (acero bifásico) por diferentes tiempos de análisis de hasta 8 h. Finalmente la cámara fue presurizada a una presión total de 1 atm (cero presión manométrica), para ser así abierta y las muestras sometidas a temple directo en agua.

2.3 Caracterización de las muestras de ensayo

Las muestras fueron preparadas metalográficamente siguiendo procedimientos convencionales (se prepararon tanto muestras para el examen de la superficie como también muestras para examen de la sección transversal), con una etapa final de pulido en sílice coloidal, con duración de entre 30 minutos y 1 hora. La microestructura de las muestras se examinó tanto en microscopio electrónico de barrido (Philips XL30) como microscopio óptico (Olympus CX21), para lo cual las muestras fueron atacadas químicamente con los reactivos agua regia (acero S31803) y Kalling (acero S41003). Muestras sin ataque químico fueron analizadas por EBSD en detector (TSL-EBSD) acoplado al microscopio electrónico de barrido ya referido, con la finalidad de estudiar su textura cristalográfica.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

La Figura 1 muestra las micrográficas de la sección transversal de muestras obtenidas después de nitruración de los aceros estudiados por tiempos convencionales. En el caso del acero dúplex (UNS S31803), desde la superficie de la muestra, hacia el interior no nitrurado, se puede observar (i) una región superficial completamente austenítica, (ii) una región de transición ferrítico-austenítica, en la cual la fracción de ferrita aumenta con el aumento de la distancia a la superficie, y (iii) un núcleo no nitrurado con aproximadamente igual fracción relativa de ferrita y austenita.

En el caso del acero bifásico (UNS S41003), desde la superficie de la muestra, hacia el interior no nitrurado, se puede observar (i) una región superficial martensítica, (ii) una región de transición con variables proporciones de martensita y ferrita y (iii) un núcleo no nitrurado con aproximadamente igual proporción de ferrita y martensita. La disolución de la fase ferrita cerca de la superficie de las muestras se debe a la absorción de nitrógeno, lo cual en alta temperatura estabiliza la fase FCC a expensas de la fase BCC.

Un análisis detallado por microscopía electrónica de barrido permitió (micrografías no mostradas por simplificación) concluir que las muestras fueron libres de precipitación de nitruros de hierro o de cromo. La elevada temperatura de nitruración, unida a la presencia de una capa superficial austenítica, permitieron el intenso crecimiento de los granos austeníticos durante la nitruración. Este crecimiento fue monomodal en el acero UNS S31803 y bimodal (i.e. recristalización secundaria) en el acero UNS S41003 (micrográficas no mostradas por simplificación).

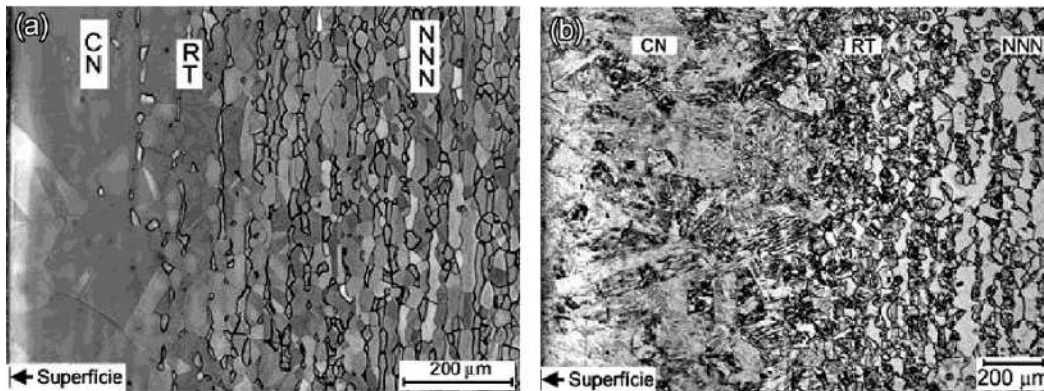


Figura 1. Micrográficas ópticas de la sección transversal de los aceros nitrurados. (a) UNS S31803, 0,65 atm, 8 h, reactivo agua regia, (b) UNS S41003, 2,5 atm, 6 h, reactivo Kalling. CN, capa nitrurada; RT, región de transición; NNN, núcleo no nitrurado.

La Figura 2 muestra secciones de la ODF (función de distribución de orientaciones) para la superficie del acero UNS S31803 para tres instantes clave en el proceso de nitruración: (a) después de calentamiento en vacío hasta 1200 °C, (b) después de ser expuesto a la atmosfera nitrurante por 3 minutos, y (c) después de ser nitrurado por un tiempo convencional (8 h), para el acero nitrurado a 1200 °C sobre 0.65 atm de presión parcial de N₂. El acero calentado sobre vacío se transforma superficialmente en BCC, con una fuerte textura {011} <100> y {001} <110>. El calentamiento sobre vacío provocó la evolución hacia la atmosfera gaseosa del nitrógeno disuelto en el acero (0.16 %-masa), desestabilizando así la fase FCC a expensas del crecimiento de la fase BCC. Esta fase ferrítica sufrió intenso crecimiento de grano, por causa de la elevada temperatura, generando la intensa textura observada. Luego de exponer la superficie de la muestra a la atmosfera nitrurante, la misma se transforma a la fase FCC, por la absorción de nitrógeno; con intensa textura del tipo {001} <100> y {011} <211>, la cual guarda una relación de orientación muy cercana al tipo Kurdjumov-Sachs [8] con la ferrita previa. Así, durante las primeras fases de la nitruración la textura de las capas austeníticas se puede asociar con una textura heredada de la transformación de fases alpha-a-gamma. Dicha textura inicial se debilita a la medida que el tiempo de nitruración aumenta, tendiendo hacia una textura con los componentes {001}<100>, {011}<211>, {011}<322>, {111}<110>, {111}<221> y {221}<110>. Esto se puede interpretar como un debilitamiento de la textura heredada de la transformación de fases a expensas de una textura generada por el crecimiento de grano austenítico.

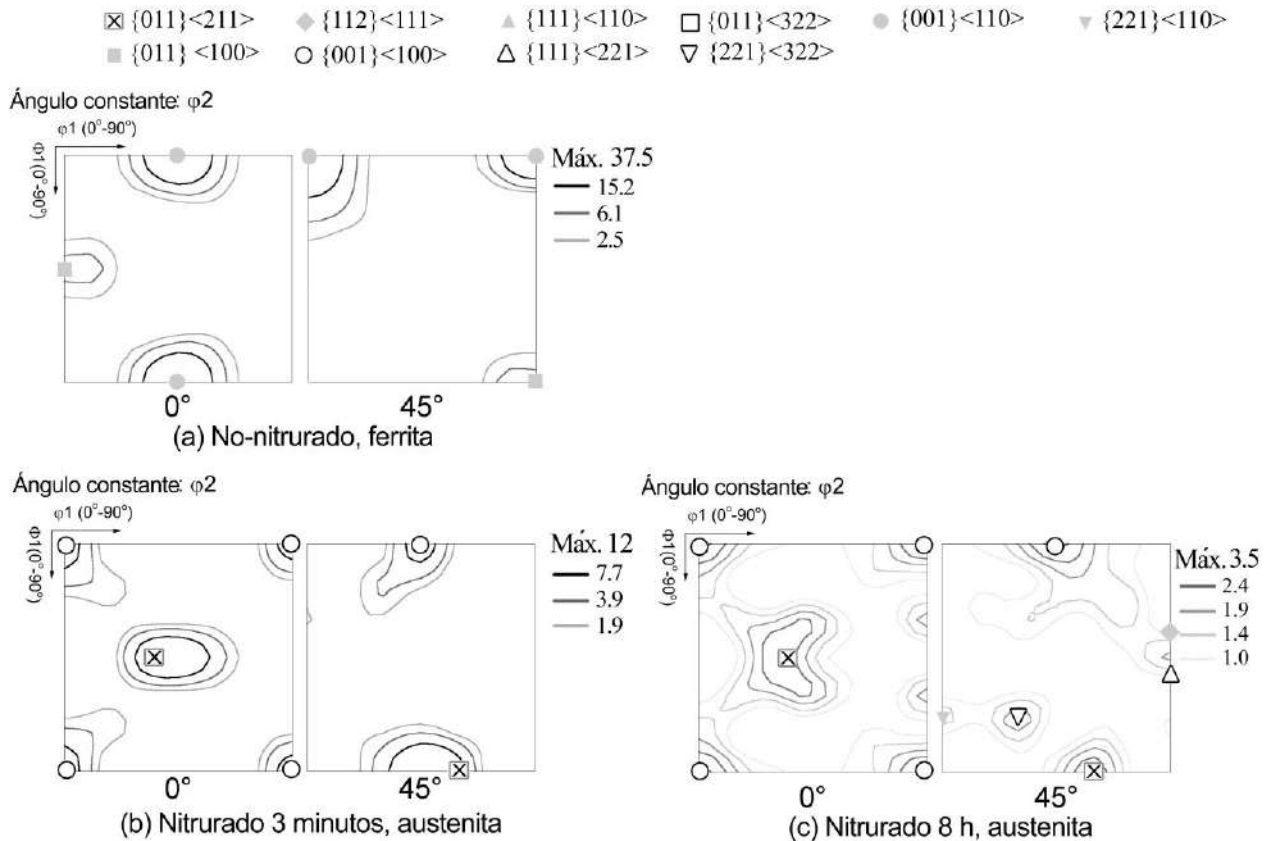


Figura 2. Secciones (en $\phi_2=0^\circ$ $\phi_2=45^\circ$) de la función de distribución de orientaciones (ODF), para el acero UNS S31803 (a) calentado sobre vacío y (b), (c) nitrurado sobre 0.65 atm a 1200 °C. La notación de Bunge es utilizada. Nótese que la figura (a) corresponde a granos ferríticos, mientras que las figuras (b) y (c) corresponden a granos austeníticos.

La Figura 3 muestra secciones de la ODF para la superficie del acero UNS S31803 para 6 h de nitruración a presión parcial de N_2 de 2.5 atm. La textura en dichas superficies es débil, con los principales componentes siendo las direcciones $\langle 111\rangle$ o $\langle 100\rangle$ paralelas a la dirección normal a las muestras, con máximos de intensidad cercanos a las texturas $\{111\}\langle 110\rangle$ y $\{100\}\langle 001\rangle$. Con relaciones de orientación próximas a la de Kurdjumov-Sachs entre los cristales de la austenita y la martensita (aproximadamente BCC), la componente BCC $\{111\} \parallel$ superficie se puede explicar cómo heredada de la componente FCC $\{011\} \parallel$ superficie, mientras que la componente BCC $\{100\} \parallel$ superficie se atribuir a la componente FCC $\{001\} \parallel$ superficie. Así, la textura de los cristales martensíticos (aproximados durante la indexación EBSD como cristales BCC) obtenidos después de nitruración se puede atribuir a la textura en elevada temperatura de la fase FCC, heredada por la fase BCC a través de relaciones de orientación próximas a la de Kurdjumov-Sachs. La débil textura de las capas martensíticas se puede atribuir entonces, tanto a la baja textura de los granos matriz FCC (debilitada por causa del crecimiento de grano) y a la multiplicidad de las posibles variantes en la textura de transformación de fases (24 en el caso de la relación de orientación de Kurdjumov-Sachs).

Las capas austeníticas presentaron fracciones de límites de grano CSL (coincidence site lattice) cercanas a 0.65, mientras que las capas martensíticas presentaron fracciones de límites de grano CSL cercanas a 0.35. La elevada fracción de límites CSL en las capas austeníticas se puede asociar al proceso de crecimiento de grano, durante el cual los límites CSL son más estables que los no-CSL. La relativamente baja fracción de límites de grano CSL en las capas martensíticas se puede asociar a la no ocurrencia de crecimiento de grano después de que la transformación γ - α tiene lugar durante el temple.

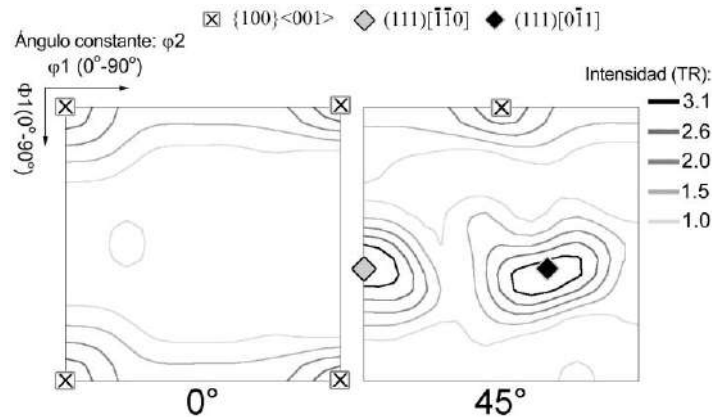


Figura 3. Secciones (en $\phi_2=0^\circ$ $\phi_2=45^\circ$) de la función de distribución de orientaciones (ODF), para el acero UNS S41003 nitrado sobre 2.5 atm a 1100 °C por 6 h. La notación de Bunge es utilizada. Nótese que la figura se refiere a granos martensíticos (simplificados como cristales BCC durante la indexación por EBSD).

3 CONCLUSIONES

La microtextura y la distribución de límites de grano CSL de los aceros inoxidables sometidos a nitruración gaseosa por tiempos de tratamiento convencionales (varias horas) se puede describir como a seguir.

Las capas nitruradas austeníticas presentan elevadas fracciones de límites CSL (alrededor de 0.65) y texturas de intensidad moderada, con sus cristales principalmente texturados según las componentes $\{001\}\langle 100\rangle$, $\{011\}\langle 211\rangle$, $\{221\}\langle 110\rangle$ y $\{111\}\langle 110\rangle$. las capas nitruradas martensíticas presentan moderadas fracciones de límites CSL (alrededor de 0.35) y texturas de baja intensidad, con sus cristales orientados de tal manera que las direcciones $\langle 111\rangle$ o $\langle 100\rangle$ estén paralelas a la dirección normal a las muestras, con máximos de intensidad cercanos a las texturas $\{111\}\langle 110\rangle$ y $\{100\}\langle 001\rangle$.

La textura de las muestras varió acentuadamente durante el proceso termoquímico y dicha variación se puede explicar con base en la cinética de texturas heredadas por la transformaciones de fase α - γ & γ - α , como también por la textura de crecimiento de grano.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Garzón, C.M. y Tschiptschin, A.P., “Nitretação Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis”, Revista Matéria, Vol. 10, 502-525, 2005.
2. Gourgues-Lorenzon, A.F., “Application of electron backscatter diffraction to the study of phase transformations”, International Materials Reviews, Vol. 52, 65-128, 2007.
3. Mesa, D.H., Garzón, C.M. y Tschiptschin, A.P., “Mesoscale plasticity anisotropy at the earliest stages of cavitation-erosion damage of a high nitrogen austenitic stainless steel”, Wear, Vol. 267, 99-103, 2009.
4. Dickson, M.J. y Green, D., “The cold-rolling and primary-recrystallisation textures of 18% chromium steels containing 10%, 12% and 14 % Nickel”, Materials Science and Engineering, Vol. 4, 304-312, 1969.
5. Lewis, D.B., Pickering, F.B., “Development of recrystallization textures in ferritic stainless steels and their relationship to formability”, Metals Technology, Vol. 10, 264-273, 1983.
6. Hutchinson, B., Ushida, K. y Runnsyo, G., “Anisotropy of tensile behavior in a duplex stainless steel sheet”, Materials Science Technology, Vol. 1, 728-731, 1985.
7. Ul-Haq, A., Weiland, H. y Bunge, H.J., “Textures and microstructures in duplex stainless steel”, Materials Science and Technology, Vol. 10, 289-298, 1994.
8. Ameyama, K., Maki, T. y Tamura I., “Morphology and crystallography of the precipitation of austenite at ferrite grain boundaries in two-phase stainless steels”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, 602-611, 1986.