

AÇOS INOXIDÁVEIS COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO PRODUZIDOS POR METALURGIA DO PÓ^(*)

Daniel Rodrigues⁽¹⁾
Francisco Ambrósio Filho⁽²⁾
Neusa Alonso Falleiros⁽³⁾
André Paulo Tschiptschin⁽³⁾

RESUMO

Os aços inoxidáveis têm sido, utilizados em aplicações em que a resistência à corrosão é o requisito mais importante. Estes materiais podem apresentar, dependendo da composição química, elevada resistência ao desgaste quando nos estados martensítico ou austenítico.

Em geral a resistência ao desgaste aumenta com o aumento do teor de carbono, embora, ocorra simultaneamente queda de resistência à corrosão.

A utilização de aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio em componentes altamente solicitados em sistemas onde cavitação, erosão e/ou hidro-abrasão, associados a ambientes corrosivos, é uma tendência verificada em inúmeros trabalhos publicados internacionalmente.

A obtenção de aços inoxidáveis de elevado teor de nitrogênio não é trivial, devido à baixa solubilidade do nitrogênio no líquido e na ferrita à pressão atmosférica. A introdução de nitrogênio no estado líquido, em teores superiores a 0,2%, requer pressões elevadas, da ordem de 4 MPa. Pelo fato do nitrogênio apresentar elevada solubilidade na austenita a introdução deste elemento no estado sólido, em temperaturas acima de 1000°C, constitui uma rota viável para obtenção destes materiais. A entrada de nitrogênio em profundidades razoáveis em peças de maiores dimensões, é limitada pelo baixo coeficiente de difusão do nitrogênio na austenita de aços com elevado teor de cromo.

A nitretação de pós de aços inoxidáveis é muito mais rápida dadas as pequenas dimensões das partículas permitindo a entrada de nitrogênio até o núcleo de cada uma das partículas. Posteriormente compactadas e sinterizadas resultam em um produto de elevado teor de nitrogênio, uniformemente distribuído.

Os processos de introdução de nitrogênio, a) nitretação de pós em alta temperatura; b) moagem de alta energia sob atmosfera de nitrogênio, e c) atomização a gás (nitrogênio), são discutidos e relacionados com o processo de conformação por compactação isostática a quente que garante a estes materiais elevados graus de densificação.

Palavras chave: Nitrogênio em aços, Nitretação, Aços inoxidáveis martensíticos, Metalurgia do Pó

^(*) Trabalho a ser apresentado no 53^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais

⁽¹⁾ Pesquisador do Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos da Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

⁽²⁾ Pesquisador e Chefe do Departamento de Engenharia de Materiais do IPEN-CNEN

⁽³⁾ Prof. Doutor do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP

INTRODUÇÃO

O estudo e o desenvolvimento de novos aços de elevado teor de nitrogênio (maior que 0,08% em aços ferríticos, e maior que 0,4% em aços austeníticos) têm mobilizado equipes de pesquisadores em todo o mundo. Inúmeros trabalhos têm relatado melhorias de propriedades de resistência mecânica e de resistência à corrosão de aços inoxidáveis martensíticos ^{(1),(2)} e austeníticos ⁽³⁾. A melhoria destas propriedades tem sido atribuída à distribuição eletrônica característica de soluções sólidas Fe-Cr-N quando comparadas com soluções sólidas Fe-Cr-C ⁽⁴⁾. A substituição de carbono por nitrogênio muda o caráter das ligações químicas tornando-as mais metálicas e menos covalentes.

Os aços inoxidáveis martensíticos da série AISI 440 A, B, C (17%Cr) contêm de 0,60 a 0,75% C, 0,75 a 0,95%Cr e 0,95 a 1,20%Ni respectivamente e apresentam elevada dureza, tenacidade moderada e baixa resistência à corrosão. A substituição do carbono pelo nitrogênio, nas mesmas concentrações, possibilita a obtenção de aços inoxidáveis com microestruturas diferentes ⁽⁵⁾ e propriedades superiores ⁽⁶⁾.

Como valores de referência apresentam-se os dados existentes referentes a aços AISI 440 convencionais forjados temperados e revenidos a 315 °C ⁽⁷⁾: dureza de 51 a 57 HRC, tenacidade na faixa de 20 a 40 J e baixa resistência à corrosão em atmosferas industriais e marinhas, água do mar, meios oxidantes, redutores. Os aços convencionais de elevado teor de carbono não podem ser revenidos em temperaturas entre 350 e 600 °C devido à precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ com conseqüente diminuição de cromo na matriz e prejuízo da resistência à corrosão.

A introdução de nitrogênio, substituindo o carbono, possibilita realizar tratamentos térmicos de têmpera e revenimento em temperaturas em que ocorre endurecimento secundário com precipitação de partículas de nitretos coerentes ou semi-coerentes, de estequiometria favorável, que conferem melhor relação entre dureza, tenacidade e melhor resistência à corrosão ⁽¹⁾.

A utilização de aços inoxidáveis de alto teor de nitrogênio está se tornando usual podendo-se encontrar estes materiais em diferentes aplicações, tais como, em implantes ortopédicos, instrumentais cirúrgicos, bombas que operam com fluídos com alta concentração de particulados, indústria petroquímica e petrolífera, moldes para injeção de polímeros altamente corrosivos, esferas de rolamento para ambientes corrosivos, ferramentas para processamento de alimentos, etc.

O desenvolvimento destes materiais é de interesse dos segmentos industriais acima mencionados, em especial o setor de instrumental cirúrgico e materiais hospitalares, promovendo uma maior número de alternativas de ferramentas inoxidáveis.

A utilização de aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio em componentes altamente solicitados em sistemas onde cavitação, erosão e/ou hidro-abrasão, associados a ambientes corrosivos, é uma tendência verificada em inúmeros trabalhos publicados internacionalmente.

A obtenção destes materiais, entretanto, não é trivial, devido à baixa solubilidade do nitrogênio no aço líquido à pressão atmosférica, que é de 0,2% de nitrogênio. Ligas contendo

13% de Cr em solução apresentam solubilidade de somente 0,2% N no estado líquido e de 0,1% N na ferrita delta. Já na austenita o nitrogênio apresenta elevada solubilidade: 0,6% N a 1000°C em liga Fe-13% Cr, como mostra a Figura 1⁽⁸⁾.

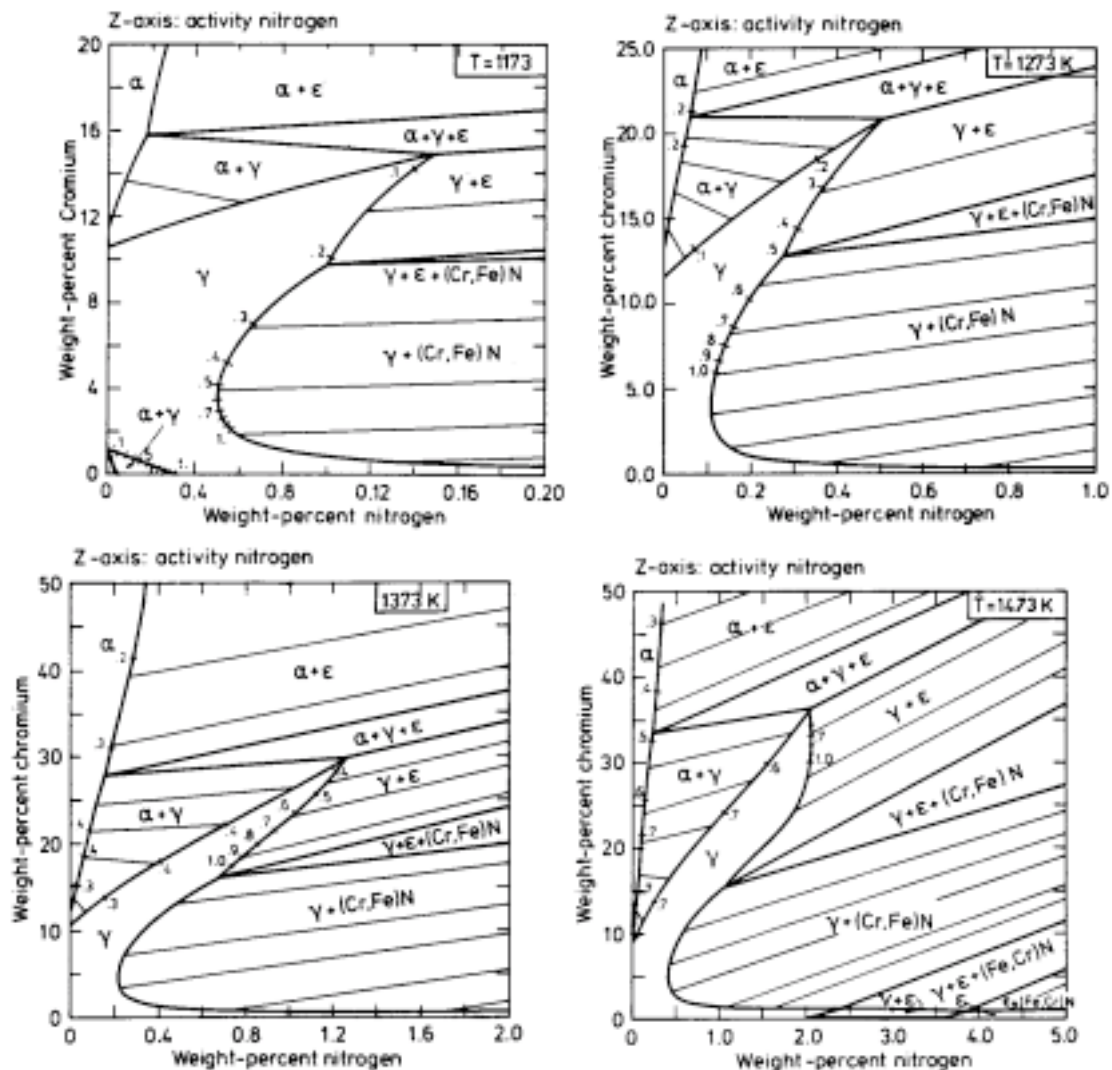


Figura 1 – Seções isotérmicas do diagrama ternário Fe-Cr-N nas temperaturas de 1173K, 1273K, 1373K e 1473K⁽⁸⁾

OBTENÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS NITROGENADOS

Os processos de fabricação de materiais com alto teor de nitrogênio, que envolvem fusão e solidificação, requerem pressões extremamente elevadas (4MPa) e equipamentos especialmente projetados de elevado custo. Podem ser citados:

- refusão sob escória eletro-condutora com altas pressões (PESR).
- fusão em forno de indução e vazamento pelo método da contra-pressão.

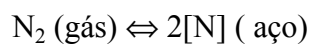
Rotas de obtenção de aços nitrogenados via estado sólido, que se valem da elevada solubilidade do nitrogênio na austenita, foram desenvolvidas nos últimos anos, podendo-se destacar:

1. nitretação em fornos rotativos, para evitar sinterização durante o tratamento, com posterior compactação isostática a quente, ou por forjamento em matriz fechada ou extrusão.
2. nitretação em leito fluidizado em que o gás nitretante é ao mesmo tempo utilizado como agente fluidizante

NITRETAÇÃO

A nitretação gasosa no campo ferrítico é dificultada pela baixa solubilidade do nitrogênio, inversamente do que ocorre no campo austenítico. Por outro lado, o coeficiente de difusão do nitrogênio na austenita é também baixo. Uma solução para se obter elevados teores de nitrogênio é nitretar materiais particulados no campo austenítico, pois as distâncias para difusão são menores, e a solubilidade elevada.

O teor de nitrogênio em equilíbrio no aço exposto à uma atmosfera nitretante pode ser representado por:



e em condições de equilíbrio o teor de nitrogênio em equilíbrio na superfície é dado pela Lei de Sievert:

$$[\% \text{N}] = K \cdot [p] \quad [1]$$

sendo K uma constante de equilíbrio dependente da temperatura e da composição química⁽⁹⁾.

Pela equação 1 pode-se prever que para uma mesma temperatura a pressão de nitrogênio na câmara altera o teor de nitrogênio em equilíbrio no aço o que permite o controle do teor de nitrogênio na superfície através do controle da temperatura e da pressão na câmara de nitretação.

Outras duas possibilidades de introdução do nitrogênio são: a moagem de alta energia (mechanical alloying) e a atomização com gás (nitrogênio) ⁽²⁾. Nestes dois casos os produtos apresentam-se na forma particulada, e também podem ser conformados por sinterização ou compactação isostática a quente.

No processamento em moinhos de alta energia pós elementares ou pré ligados são submetidos a uma série de impactos, com soldagem e fratura repetidas. Ao mesmo tempo ocorre deformação plástica dos pós e conseqüente alteração de sua forma e tamanho. As velocidades de impacto entre as bolas do moinho são bem maiores do que nos moinhos de bolas convencionais. São vários os materiais que podem ser obtidos por moagem de alta energia, podendo-se citar soluções sólidas supersaturadas, materiais nanocristalinos e amorfos, compostos intermetálicos, ligas endurecidas por dispersão, compostos de metais com C, N, O e H, materiais magnéticos e catalisadores. A utilização de atmosfera durante a moagem possibilita a absorção de grandes quantidades de O ou N, podendo atingir valores elevados destes elementos. Desta maneira, os valores de nitrogênio introduzidos como elementos de liga em aços podem ser significativos (maiores que 1,0% em peso).

A atomização a gás é um processo tradicional para obtenção pós de metais elementares ou ligas metálicas, sendo normalmente finos e esféricos. A utilização de nitrogênio como fluido de atomização pode possibilitar a introdução de nitrogênio. A literatura não apresenta números quanto às concentrações de nitrogênio que se pode obter em aços inoxidáveis não fortemente ligados. Já para aços com elevados teores de cromo, manganês e molibdênio, chamados super-austeníticos, pode-se atingir teores de nitrogênio típicos de 0,9% em peso⁽¹⁰⁾.

Na sinterização convencional, o pó deve apresentar uma compressibilidade mínima de modo que possa ser compactado uniaxialmente, obtendo-se uma amostra a verde que é então sinterizada. Pode-se atingir, dependendo principalmente das características do pó e das condições de sinterização, densidades entre 90 e 96% da densidade teórica.

A prensagem isostática a quente envolve a aplicação simultânea de pressão e temperatura, sendo realizada normalmente com gás inerte, no interior de um vaso de pressão. A pressão é aplicada isostaticamente através do gás, e nestas condições os poros internos são eliminados tanto em corpos sólidos como em pós encapsulado. Nas altas temperaturas envolvidas durante a compactação isostática a quente, atuam todos os mecanismos de sinterização, no caso de metais a deformação plástica em altas temperaturas aumenta muito a capacidade de densificação, podendo-se chegar a 100% da densidade teórica. Para encapsulamento de pós podem ser utilizados revestimentos de metal (aço de baixo carbono ou inoxidável) ou vidro. Quando se utiliza encapsulamento metálico, efetua-se vácuo de 10^{-2} a 10^{-4} Torr, selando-se por soldagem. O vidro é usado para temperaturas maiores, ou seja para materiais cerâmicos. Para compactação isostática de metais ferrosos, normalmente utiliza-se uma pressão de 100MPa e temperaturas variando entre 1000 °C e 1200 °C.

EXPERIMENTAL

No âmbito de um programa inter-institucional estabelecido entre a EPUSP o IPT e o IPEN e financiado pelo CNPQ, dentro do programa PADCT III / CEMAT intitulado “Nitrox – Aços inoxidáveis ao nitrogênio – Metalurgia do Pó”, estão sendo estudadas rotas alternativas de obtenção de aços inoxidáveis martensíticos de alto nitrogênio. Os aços de alto nitrogênio são comparados quanto a suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão com seus congêneres ao carbono.

Os aços estudados são obtidos a partir de aço comercial AISI 434L de composição química dada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do aço AISI 434L

	Cr (%)	Mo (%)	Si (%)	Mn (%)	C,N,P (%)
AISI - 434L	17	1,0	0,9	0,2	< 0,01

A obtenção dos aços 440 A, B, C convencionais é conseguida através da mistura de pó de aço AISI 434L com pó de grafita que é posteriormente compactada na forma de corpos de prova de 31,7 mm X 12,7 mm X 6,35 mm para realização de ensaios de resistência à ruptura transversal ou na forma de cilindros de 10 mm de diâmetro por 20 mm de altura, para realização de medidas de dureza, avaliações metalográficas, medidas de densidade e ensaios de corrosão. Os corpos de prova compactados são sinterizados:

1. por metalurgia do pó convencional
2. por compressão isostática a quente

Os aços inoxidáveis experimentais de elevado teor de nitrogênio 440NA, 440NB, 440NC são obtidos a partir de pó 434L sendo a introdução do nitrogênio feita

1. através de atomização a gás utilizando N₂.
2. por nitretação gasosa em alta temperatura.
3. por processo de moagem de alta energia.

A moagem de alta energia do aço AISI 434L é realizada em atmosfera de nitrogênio. As variáveis investigadas são: a) tempo; b) rotação do moinho; c) relação de massa de bola/massa de pó; d) tamanho e distribuição de bolas.

O pó assim obtido é também compactado de forma semelhante à descrita anteriormente e os corpos de prova são:

1. sinterizados por metalurgia do pó convencional.
2. sinterizados por compressão isostática a quente.

A sinterização convencional é realizada em forno tubular, em atmosfera de hidrogênio ou sob vácuo. Está sendo investigado, também, o processo de nitretação simultâneo à sinterização em atmosfera de nitrogênio de alta pureza.

A sinterização por compressão isostática a quente é feita por meio de encapsulamento, em molde metálico, dos pós produzidos nas atividades anteriores, desgaseificação, e compactação isostática a quente, utilizando-se pressões da ordem de 100MPa e temperaturas entre 1.000 e 1.200 °C.

Obtidos os sinterizados como descrito acima são realizados:

1. tratamentos térmicos de têmpera e revenimento.
2. caracterização das microestruturas obtidas.
3. determinação das propriedades mecânicas (dureza e impacto)
4. determinação da resistência à corrosão dos aços obtidos.

As amostras são temperadas e revenidas em forno tubular, sob atmosfera de argônio, utilizando-se temperaturas de austenitização entre 950 e 1150 °C e temperaturas de revenimento entre 200 e 600 °C.

A caracterização microestrutural é feita utilizando técnicas de microscopia ótica e eletrônica, difração de raios X e espectroscopia Mossbauer. O objetivo é diferenciar a distribuição de átomos de carbono e nitrogênio, e os precipitados formados em cada um dos sistemas de ligas estudados.

As amostras produzidas são submetidas a ensaios de dureza e de resistência à ruptura transversal.

Para a caracterização da resistência à corrosão generalizada são realizados ensaios de

polarização eletroquímica em solução de ácido sulfúrico e, para a corrosão por pite, em meios contendo íons cloreto. Estes ensaios são realizados utilizando-se um potenciostato PAR modelo 273. As técnicas eletroquímicas de avaliação de resistência à corrosão são normalmente empregadas para materiais trabalhados e fundidos. Materiais produzidos por metalurgia do pó apresentam um certo grau de porosidade, o qual pode interferir não só na resistência à corrosão do material como também na técnica eletroquímica empregada. Para testar a técnica eletroquímica escolhida (polarização potenciodinâmica) foram ensaiadas amostras de aço AISI 434L produzidas por metalurgia do pó em diferentes condições, com diferentes densidades. Os resultados são comparados com um aço AISI 434L fundido e outro trabalhado. Os resultados preliminares indicaram, que a técnica eletroquímica é compatível com a presença de poros (para o caso de corrosão generalizada em ácido sulfúrico).

NITRETAÇÃO E SINTERIZAÇÃO SIMULTÂNEAS

Outra rota explorada é a de sinterização com nitretação simultâneas. Inicialmente foi nitretado pó solto de aço AISI 434L a 1050°C por 1 hora. O teor de nitrogênio obtido foi próximo de 3% em peso. É certo que sobre o pó metálico devem ter se formado nitretos de cromo de forma a aumentar consideravelmente o teor de nitrogênio na amostra. A compressibilidade deste pó de levado teor de nitrogênio não é alta.

Amostras cilíndricas de aço 434L, compactadas, com 75% da densidade teórica tratadas em forno tubular, previamente evacuado em atmosfera de nitrogênio de alta pureza a 1150 °C sofreram nitretação e sinterização simultâneas: após 2 horas de tratamento absorveram nitrogênio, sendo o teor de nitrogênio conseguido de 0,8% em peso. Este teor foi obtido por medida de diferença de pesos antes e depois do tratamento, além de análise química por combustão. A densidade obtida após este tratamento foi de 81 % da densidade teórica. A avaliação da porcentagem de poros na estrutura por metalografia quantitativa resultou em aproximadamente 20%. A nitretação do compactado foi possível devido a estrutura de poros abertos intercomunicantes. Caso os poros estivessem fechados o tempo de nitretação seria muito maior, controlado pela difusão de nitrogênio no aço, da ordem de $1,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Após seis horas de tratamento, o teor de nitrogênio se manteve e a densidade passou para 88% da densidade teórica. Medidas de dureza realizadas nestas amostras resultaram em valores em torno de 400HV. A Figura 2 mostra a microestrutura desta amostra após sinterização e resfriamento no forno. O material é constituído de grãos de ferrita e precipitados de nitretos de cromo. Em resfriamento rápido atinge-se valores de dureza bem superiores da ordem de 730 HV.

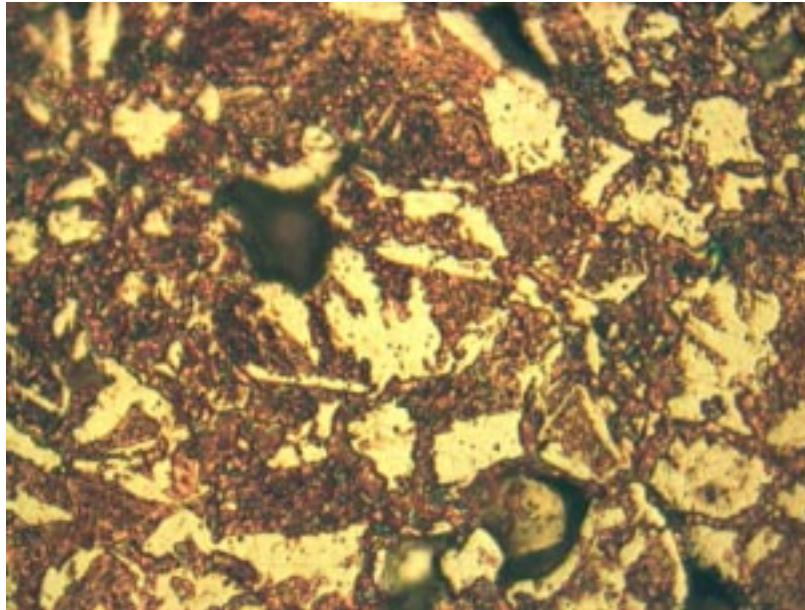


Figura 2 – Aço 440NB. Microestrutura de amostra nitretada e sinterizada em atmosfera de nitrogênio a 1150°C por 6 horas. Resfriada no forno. Matriz ferrítica e nitretos de cromo precipitados. Ataque: Villela. Aumento: 500X.

Este material foi posteriormente submetido a compressão isostática a quente tendo sido conseguido um grau de densificação de 92% da densidade teórica. A densificação no processo de compressão isostática é bem sucedida quando o pré-formado apresenta estrutura de poros fechada: ao se submeter o pré-formado a pressões elevadas os poros se fecham sob ação de um diferencial de pressão existente entre a pressão da câmara e a pressão reinante no interior dos poros.

CONCLUSÃO

A nitretação e sinterização simultâneas de pó de aço AISI 434L a 1150°C por 6 horas resulta em um sinterizado de alto teor de nitrogênio (0,8% em peso) e com 88% da densidade teórica deste material. Esta pré-forma é adequada para a realização de processo de compressão isostática a quente que aumenta ainda mais o grau de densificação. Através deste tratamento evita-se os problemas relativos ao baixo grau de compressibilidade de pós nitretados e submetidos a compactação convencional posterior.

BIBLIOGRAFIA

- 1) HOROVITZ, M.B.; BENEDUCE NETO, F.; GARBOGINI, A.A.; TSCHIPTSCHIN, A.P. - "Nitrogen Bearing Martensitic Stainless Steels - Microstructure and Properties" - **ISIJ - International** - The Iron and Steel Institute of Japan, vol. 36 n. 7, pag. 840-845, 1996.
- 2) BERNS, H. - "High Nitrogen Martensitic Stainless Steels" - **Steel Research**, vol. 63, n. 8 pag. 343, 1992.
- 3) UGGOWITZER, P.J.; SPEIDEL, M.O. - "Ultra-High Strength Austenitic Steels" - **Proceedings of the HNS 88** - pag.156.

- 4) GAVRILJUK, V.G. - "Nitrogen in Iron and Steel" - **ISIJ International** - The Iron and Steel Institute of Japan, vol. 36, n. 7, pag. 738, 1996
- 5) USTINOVSHIKOV, Y.; RUTS, A.; BANNYKH, O.; BLINOV, V. - The microstructure of Fe-18%Cr Alloys with high N Content - **Acta Materialia** - vol. 44, n. 3, p. 1119-1125, 1996.
- 6) GRABKE, H.J. - "The role of Nitrogen in the Corrosion of Steels" - **Proceedings of the 4th International Conference on High Nitrogen Steel**, Kyoto, Japan, pag. 28, 1995.
- 7) ASM - **Metals Handbook**, volume 1, 10^a edição.
- 8) HERTZMAN, S.; JARL, M. - "A Thermodynamic Analysis of the Fe-Cr-N System" - **Metallurgical Transactions A**, vol 18A, p. 1745, oct. 1987.
- 9) TAKAKI, S. ; NAKAMURA, N. - "Metallurgy of Nitrogen Absorption Process in High Chromium Steels" - a ser publicado em **5th International Conference on High Nitrogen Steels** - HNS - Helsinki - Stockholm - maio 1998.
- 10) BIANCANELLO, F. S., JIGGETTS, R.D., RICKER, R.E., RIDDER, S. D. - "Powder Metallurgy High Nitrogen Steel" - a ser publicado em **5th International Conference on High Nitrogen Steels** - HNS - Helsinki - Stockholm - maio 1998.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio concedido pelo Programa PADCT III / CEMAT - CNPQ - Processo n° 62.0133/98.8.

ABSTRACT

Increasing carbon content of stainless steels increases wear resistance, although corrosion resistance is impaired. Nitrogen plays an important role in increasing cavitation-erosion and hydro-abrasion resistance of austenitic and martensitic stainless steels. High nitrogen martensitic and austenitic stainless steels have been used in applications where both wear and corrosion resistance are needed. Due to low nitrogen solubility in liquid steel and delta ferrite it is practically impossible to produce high nitrogen steels by melting processes under atmospheric pressure. These steels can only be processed under very high pressures, around 4MPa. Nitrogen solubility in austenite is high and elevated temperature solid state nitriding of stainless steels is feasible. When nitriding of stainless steels parts is performed nitrogen input is controlled by rather low nitrogen diffusion coefficients in high chromium austenites. Stainless steels powder can be easily nitrided due to small particle sizes and a homogeneous nitrogen content can be achieved inside the particle. Such a powder can be pressed and sintered resulting in highly homogeneous stainless steel. High temperature powder nitriding, mechanical alloying, nitrogen atomization and sintering are discussed and related to hot isostatic pressing which ensures high densities to these steels.