

TEMPERING OF MARTENSITIC 12% CHROMIUM STEELS HIGH TEMPERATURE GAS NITRIDED.

Carlos Mario Garzón Ospina¹; André Paulo Tschiptschin²; Nelson Batista de Lima³

¹MSc student, Metallurgical and Materials Engineering Department / EPUSP.

²PhD, Assistant Professor, Metallurgical and Materials Engineering / EPUSP.

³PhD, Assistant Professor, Energetical and Nuclear Research Institute / IPEN.

ABSTRACT

AISI 410 (11.5%Cr – 0.13%C) and AISI 410S (13,0%Cr – 0.07%C) steels were gas nitrided at 1200°C, in order to obtain surface nitrogen contents between 0.27 and 0.61%. The specimens were direct quenched and tempered, between 200-650°C for one hour. The AISI 420 steel (12,4%Cr-0.37%C) was quenched from 1100°C and tempered at the same temperatures used for nitrided steels, was employed as comparison material.

Microstructural evolution and tempering kinetics were studied by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, dilatometry and differential thermal analysis.

The tempering stages were shifted to higher temperatures and wider intervals in the nitrided steels, probably due to differences in bonding character of the solid solutions Fe-Cr-N-C and Fe-Cr-C. The nitrided steels showed a better tempering resistance probably due to M₂X precipitation.

Keywords. Gas Nitriding, High Nitrogen Steels, Tempering of Stainless Steels.

REVENIMENTO DE AÇOS MARTENSÍTICOS 12% Cr NITRETADOS EM ALTA TEMPERATURA.

Carlos Mario Garzón Ospina¹; André Paulo Tschiptschin²; Nelson Batista de Lima³

¹Mestrando do Depto. De Engenharia Metalúrgica e de Materiais / EPUSP. São Paulo – S.P.

²Professor Doutor do Depto. De Engenharia Metalúrgica e de Materiais / EPUSP. São Paulo – S.P.

³Professor Doutor do Instituto de Pesquisas Energéticas E Nucleares / IPEN. São Paulo – S.P.

RESUMO.

Aços AISI 410 (11,5%Cr – 0,13%C) e AISI 410S (13,0%Cr – 0,07%C) foram submetidos a tratamentos termoquímicos de nitretação gasosa a 1200°C, obtendo-se teores superficiais de nitrogênio entre 0,27 e 0,61%, seguidos de tratamentos de têmpera direta e revenimento no intervalo de temperaturas entre 200°C e 650°C. O aço AISI 420 (12,4%Cr-0,37%C), temperado de 1100°C e revenido na mesma faixa de temperaturas que os nitretados, foi usado como material de comparação.

Para o estudo da evolução microestrutural e da cinética de revenido destes materiais, foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, dilatométrica e análise térmica diferencial.

Nos materiais nitrogenados, as etapas do revenido foram deslocadas para temperaturas maiores e ocorreram em intervalos também maiores, fato provavelmente devido às diferenças no caráter das ligações das soluções sólidas Fe-Cr-N-C e Fe-Cr-C. Observou-se uma maior resistência ao revenido; que pode ser associada ao tipo de precipitado formado, M_2X .

Palavras-chave

Nitretação Gasosa, Aços Com Alto Nitrogênio, Revenido de Aços Inoxidáveis.

1. INTRODUÇÃO.

Uma rota para a obtenção de aços inoxidáveis martensíticos com altos teores de nitrogênio (teor de nitrogênio maior que 0,08%)¹ é a nitretação gasosa em alta temperatura –no campo austenítico- seguida de resfriamentos que permitam obter martensita com alto teor de nitrogênio em solução sólida. Este tratamento tem-se mostrado promissor, principalmente porque a adição de nitrogênio, ou a substituição de carbono por nitrogênio, leva a uma melhoria tanto da resistência à corrosão por pite quanto da resistência à erosão-corrosão, enquanto as propriedades mecânicas são mantidas ou melhoradas^{2,3}.

As etapas do revenido em aços ao carbono têm sido estudadas extensivamente⁴⁻⁶, identificando-se a seguinte seqüência: segregação dos átomos de carbono para as discordâncias e interfaces; reordenação e agrupamento dos átomos de carbono; precipitação de carbonetos de transição; decomposição da austenita retida; substituição dos carbonetos de transição por cementita; e recuperação da subestrutura martensítica. As etapas do revenido em aços Fe-Cr-C também tem sido estudadas^{7,8}, e os resultados mostram varias seqüências de precipitação com relação à temperatura de revenido, observando-se precipitação de uma variedade de carbonetos de elementos de liga com baixa metaestabilidade, posteriormente substituídos por carbonetos mais estáveis em temperaturas mais elevadas (500-700⁰C). Já em ligas Fe-Cr-C-N, a resposta ao revenido é diferente da de ligas Fe-Cr-C^{3,9}. Gavriljuk e Berns^{3,9,10} têm feito estudos sobre as reações de precipitação durante o revenido de aços 15%Cr-1%Mo- 0,6%C ou 0,62%N ou 0,64%(C+N) utilizando a técnica de dilatomia complementada com microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons e espectroscopia Mossbäuer. Na **Tabela 1** é apresentado um resumo dos precipitados identificados por eles, para diferentes revenidos isotérmicos com durações de duas horas em temperaturas entre 200-650⁰C.

A consequência importante desta seqüência de reações é que, em aços com substituição parcial de carbono por nitrogênio não foi detectada precipitação de carbonetos tipo M₇C₃, grosseiros. Esses carbonetos não contribuem para o endurecimento do material e possuem mais cromo que os nitretos, favorecendo a sensitização do material, razão pela qual são indesejados. O fato de os carbonetos M₇C₃ não precipitarem em aços contendo nitrogênio, pode-ser devido aos fenômenos de ordenação de átomos de cromo, carbono e nitrogênio no reticulado da martensita^{3,11}. Essa ordenação dificulta de uma maneira geral as reações de revenido. Além disso, tem-se observado que o tamanho dos nitretos precipitados durante o revenido é bem menor que o dos carbonetos equivalentes, o que é provavelmente explicado

por uma maior compatibilidade entre a estrutura cristalina da matriz e os nitretos, e uma menor energia superficial na interface¹⁰.

Tabela 1. Precipitados em revenidos isotérmicos de aços ~15%Cr, ~1%Mo, ~0,62%N ou 0,60%C ou 0,64%(N+C). em temperaturas entre 200-650°C durante duas horas¹⁰.

Martensita com C		
200 °C Carboneto ϵ →	300°C θ -(Fe,Cr) ₃ C	600°C → θ -(Fe,Cr) ₃ C + ϵ -(Fe,Cr) ₇ C ₃
Martensita com N		
200 °C Nitreto ϵ →	300 – 600 °C ξ -(Fe,Cr) ₂ N	650°C → ξ -(Fe,Cr) ₂ N + ϵ -(Cr,Fe) ₂ N
Martensita com N+C		
200 – 400 °C Nitreto/carboneto ϵ →	500 – 600 °C θ -(Fe,Cr) ₃ C + ϵ -(Cr,Fe) ₂ N	650°C → θ -(Fe,Cr) ₃ C + ϵ -(Cr,Fe) ₂ N

Os resultados experimentais no uso da dilatométrica para a identificação das etapas do revenido em aços contendo nitrogênio, não são conclusivos; posto que algumas reações não geram mudanças dimensionais significativas. Cheng et al¹² combinaram com êxito dilatométrica e calorimetria para este tipo de estudos em ligas Fe-C e Fe-N, observando que as reações de revenido que levaram a pequenas variações dilatométricas, foram em geral acompanhadas de uma considerável produção de calor.

Embora o revenido seja um tratamento crítico, uma vez que determina o desempenho de peças obtidas por nitretação em alta temperatura, ainda não foram publicados trabalhos que identifiquem as etapas do revenido destes materiais, nem que comparem a resposta ao revenido de tais materiais com a de aços martensíticos convencionais.

No presente trabalho pretende-se estudar a resposta ao revenido de aços nitrogenados superficialmente em alta temperatura, contendo teores superficiais de nitrogênio variáveis, e comparar estes com o aço AISI 420.

2. MATERIAIS E MÉTODOS.

2.1. Materiais. Foram utilizados o aço inoxidável ferrítico-martensítico AISI 410S (13%Cr–0,07%C) no formato de chapa laminada a quente com 9 mm de espessura e os aços inoxidáveis martensíticos AISI 410 (11,5%Cr–0,13%C) e AISI 420 (12,4%Cr–0,37%C) no estado recozido, no formato de barra com diâmetro de 12,7mm.

Os aços AISI 410S e AISI 410 foram submetidos a tratamentos termoquímicos de nitretação gasosa a 1200°C, obtendo-se teores superficiais de nitrogênio entre 0,27 e 0,61%, seguidos de tratamentos de têmpera e revenimento. Estes materiais serão chamados de 410S-NS e 410-

NS, indicando o sufixo –NS que o nitrogênio está em camadas superficiais. O aço AISI 420 foi usado como material de comparação. Na **Tabela 2** encontra-se a composição química dos aços usados nas experiências.

As composições químicas dos aços foram determinadas pelos métodos de fusão sob gás inerte, usando equipamento HORIBA-5210 com fluxo de argônio de alta pureza e por espectroscopia óptica, usando um espectrômetro ARL 3460. Em cada material foram realizadas três medições por cada método.

Tabela 2. Composições químicas dos aços usados nas experiências.

MATERIAL	%Cr ^a	%C ^a	%N	%Ni ^b	%Mn ^b	%Si ^b	%P ^b	%S ^b
AISI 410S	13,0	0,07	-	0,10	0,40	0,25	0,02	0,005
AISI 410	11,5	0,13	-	0,21	0,60	0,36	0,03	0,005
AISI 420	12,4	0,37	-	-	1,0 ^d	1,0 ^d	0,04 ^d	0,03 ^d
410S-NS	13,0	0,07	0,30-0,61 ^c	0,10	0,40	0,25	0,02	0,005
410-NS	11,5	0,13	0,27-0,51 ^c	0,21	0,60	0,36	0,03	0,005

^a Medido mediante fusão sob gás inerte.

^b Medido mediante espectroscopia óptica.

^c Intervalo de teores superficiais.

^d Teor nominal.

2.2. Tratamentos térmicos e termoquímicos. As nitretações foram feitas a 1200°C em atmosfera controlada, consistindo de nitrogênio de alta pureza¹, sob pressões parciais de nitrogênio entre 0,6 e 3,8atm². As amostras foram aquecidas sob vácuo de 6,5x10⁻⁵atm aproximadamente, a uma taxa de aquecimento média de 0,5°C/s. Após a nitretação as peças foram resfriadas em água agitada, impondo-se uma taxa de resfriamento média de 200°C/s aproximadamente. Os parâmetros de nitretação encontram-se indicados na **Tabela 3**.

O aço AISI 420 foi temperado a 1100°C durante 1h, e resfriado em água.

Após a têmpera, os aços estudados foram revenidos em temperaturas entre 200-650°C durante 1h, e resfriados em água agitada. Estes tratamentos foram realizados sob atmosfera de argônio de alta pureza com pressão de 1,5atm.³

Tabela 3. Parâmetros dos tratamentos de nitretação.

¹ Nitrogênio: H₂O<2ppm; CO + CO₂<0,5 ppm; O₂<1 ppm; THC<0,5 ppm;

² As nitretações nas quais a pressão parcial de nitrogênio foi menor que 1atm, foram feitas com misturas de nitrogênio e argônio de alta pureza, de forma que a pressão total foi de 1,05 atm.

Material	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Pressão parcial de N ₂ (atm)	%N ^a
410S-NS-A	6	1200	3,80	0,61
410S-NS-B	6	1200	2,50	0,51
410S-NS-C	6	1200	1,60	0,40
410S-NS-D	6	1200	1,25	0,35
410S-NS-E	6	1200	0,89	0,30
410-NS-A	6	1200	3,80	0,51
410-NS-B	6	1200	2,50	0,42
410-NS-C	6	1200	1,28	0,34
410-NS-D	6	1200	0,60	0,27

^a Teor superficial de nitrogênio, medido mediante espectroscopia óptica.

2.3. Caracterização microestrutural. O estudo morfológico das microestruturas obtidas foi realizado usando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) *Cambridge Instruments Stereoscan 240*, equipado com microsonda EDS para análise química, e Microscópio Óptico *Olympus*.

A técnica de difração de Raios X (DRX) foi utilizada para a identificação dos componentes microestruturais. Usou-se um difratômetro *Rigaku* modelo *Dmax 2000*, tubo de molibdênio, passo de 0,02° e tempo de 2,6s por passo. A varredura de $15^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ foi escolhida a partir das referências bibliográficas ¹³

2.4. Dureza. Foi medida a microdureza Vickers dos materiais, num durômetro *Zwick Z3.2A* usando uma carga de 500 grf. Cada valor relatado corresponde ao valor médio de cinco leituras.

2.5. Calorimetria. Foram submetidas a testes de Análise Térmica Diferencial (DTA) amostras temperadas dos aços AISI 410 e AISI 420 e fatias dos aços 410S-NS-B e 410-NS-B, cortadas com uma espessura igual ao tamanho da camada nitretada (2,0mm para o 410-NS-B e 2,2mm para o 410-NS-B). A massa das amostras esteve entre 0,090 e 0,100g. O equipamento utilizado foi um calorímetro *Netzch*. O ciclo térmico aplicado consistiu num aquecimento a 10°C/min desde a temperatura ambiente até 650°C, seguido por um patamar de 5min a 650°C e um resfriamento a 50°C/s até a temperatura ambiente.

2.6. Dilatometria. Amostras cilíndricas de 2mm de diâmetro e 12mm de comprimento foram submetidas a ensaios dilatométricos dos aços 410S-NS, 410-NS, AISI 410 e AISI 420. As amostras dos aços 410S-NS e 410-NS foram nitretadas a 1200°C durante 1,5h sob 2,5atm de nitrogênio, e submetidas a têmpera direta em água. O tempo de nitreção das amostras cilíndricas foi escolhido após ensaios prévios, tendo como objetivo produzir amostras

³ Argônio: Pureza >= 99,999%

representativas duma camada nitretada equivalentes às usadas nos ensaios de DTA. Esta equivalência foi corroborada comparando qualitativamente os perfis de microdureza como função da distância à superfície nitretada de ambos tipos de amostras. As amostras dos aços AISI 410 e AISI 420 foram temperadas em água após ser austenitizadas a 1100°C por 1h. O equipamento utilizado foi um dilatometro *Adamel-Lhomargy* modelo DT1000. O ciclo térmico aplicado foi: (i) aquecimento a 10°C/min desde temperatura ambiente até 650°C; (ii) patamar de 5min a 650°C; (iii) resfriamento a 10°C/min até temperatura ambiente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Na **Figura 1** são mostradas as micrografias dos materiais temperados. Através dos estudos com MEV e DRX não foram detectados precipitados nas amostras em estado de têmpera, tanto nas nitretadas quanto no aço AISI 420. Isto leva a supor que os átomos intersticiais se encontram em solução sólida nas diferentes fases presentes, hipótese que concorda com informações obtidas para o aço 410S-NS usando a técnica de extração de precipitados¹⁴. Os microconstituintes do aço AISI 420 são, martensita escorregada e austenita retida. No aço 410-NS podem ser distinguidas duas regiões, o núcleo e a camada nitretada, ambas compostas de martensita mais austenita retida. Na camada nitretada os pacotes de martensita escorregada aumentam de tamanho com a distância à superfície nitretada e a quantidade de austenita retida diminui. Já no aço 410S-NS o núcleo não nitretado é martensítico-ferrítico e a camada nitretada é dividida em duas regiões; uma região martensítica subjacente à superfície nitretada, e uma região martensítico-ferrítica entre a região martensítica e o núcleo não nitretado, a qual chamaremos de região de transição. A região martensítica do aço 410S-NS apresenta as mesmas particularidades relatadas para a camada nitretada do aço 410-NS.

Ao comparar os perfis de microdureza dos aços 410S-NS e 410-NS temperados, **Figura 2a**, e a dureza superficial, **Figura 2.b**, se observa que o aço 410-NS é mais duro, tanto para condições iguais de nitretação (2,5atm) quanto para teores superficiais de intersticiais (C+N) aproximadamente iguais. Isto mostra que, no estado temperado, a substituição de carbono por nitrogênio, leva a uma diminuição da dureza.

Na **Figura 3** mostra-se a variação da microdureza em função da temperatura de revenido dos aços 410-NS e 410S-NS. Observa-se que, a adição de nitrogênio aumenta a dureza, a resistência ao revenido e a magnitude do endurecimento secundário.

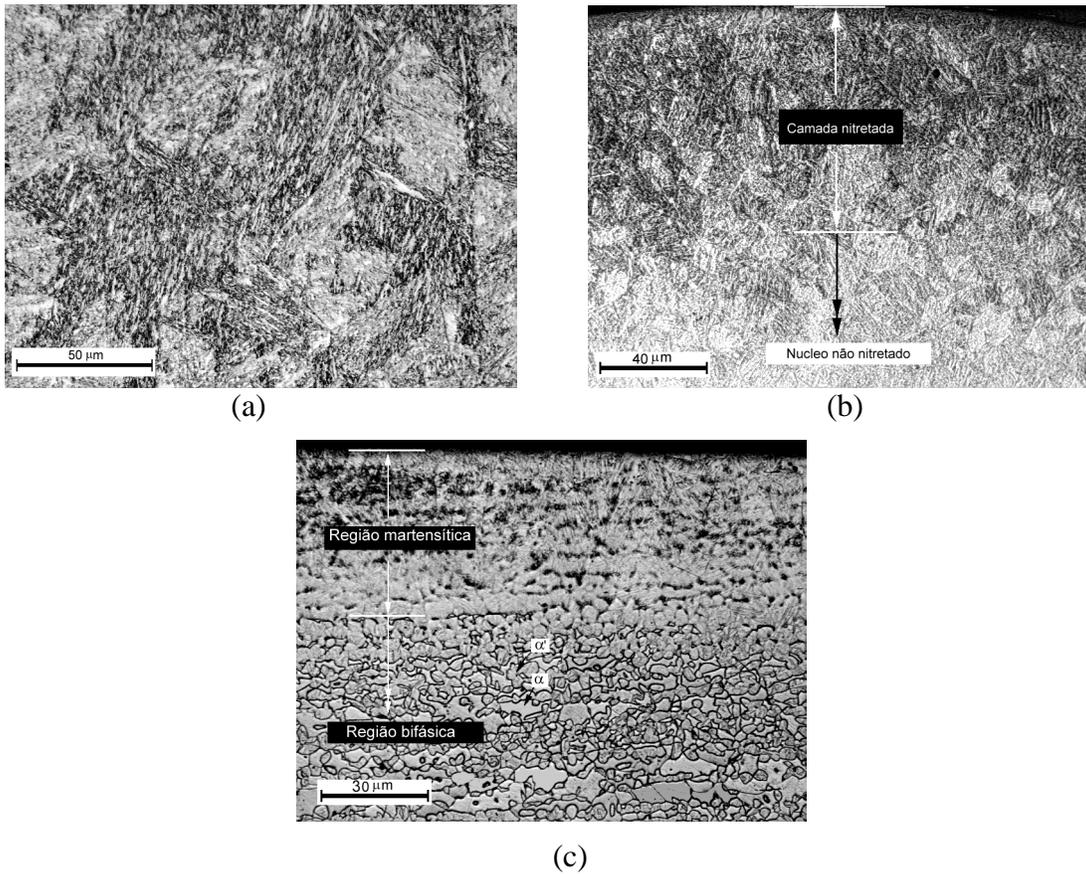


Figura 1. Micrografias dos materiais têmperados. (a) AISI 420, (b) 410-NS, (c) 410S-NS. Reagente: Kalling1.

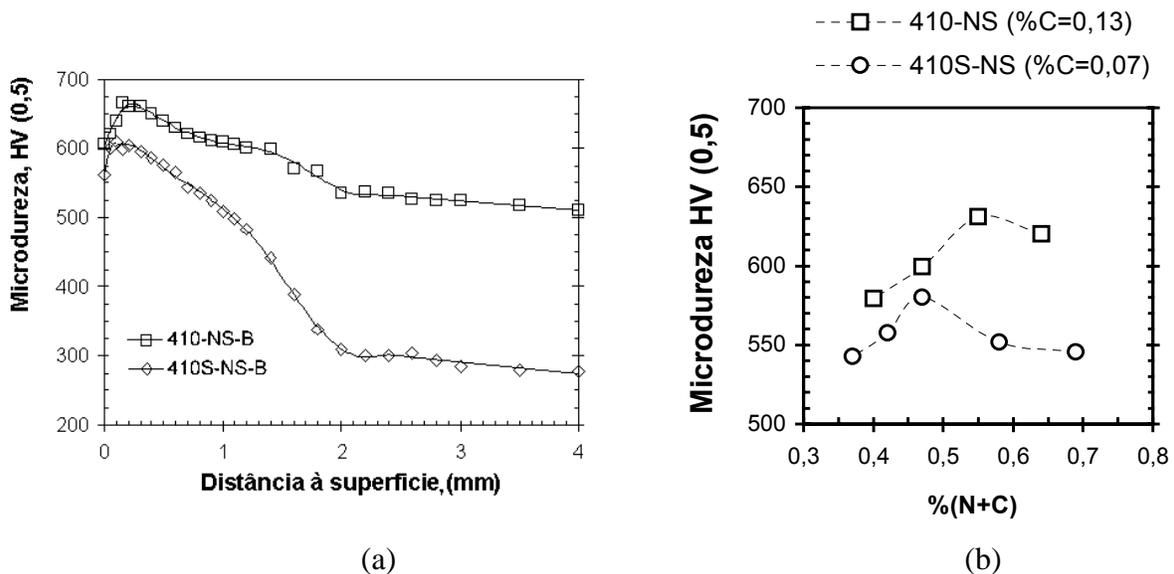
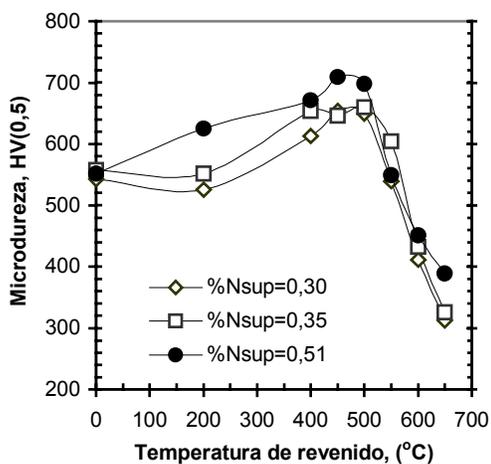
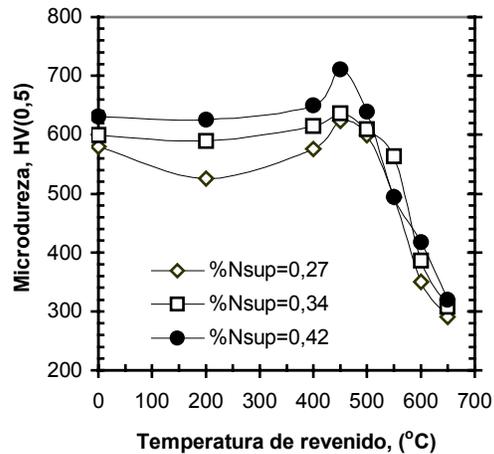


Figura 2. Dureza dos materiais nitretados - temperados. (a) Perfis de microdureza dos aços 410-NS e 410S-NS nitretados sob 2,5atm; (b) dureza superficial em função do teor de intersticiais.



(a) 410S-NS



(b) 410-NS

Figura 3. Variação da microdureza superficial dos aços 410S-NS e 410-NS em função da temperatura de revenido.

Na **Figura 4.a** é feita a comparação da microdureza após revenido dos aços 410-NS e 410S-NS nitretados em iguais condições -2,5atm-, e na **Figura 4.b** da microdureza após revenido dos aços 410-NS, 410S-NS e AISI 420 com teores de intersticiais aproximadamente iguais. Observa-se que, embora no estado temperado o material mais duro seja o aço com maior teor de carbono, após revenido o mais duro é o que tem maior teor de nitrogênio. Além disso o endurecimento secundário deste último é maior. Existe, então, um efeito benéfico da substituição do carbono por nitrogênio para revenidos em alta temperatura, sobretudo, para a faixa de temperaturas de revenido entre 400-600°C.

Na **Figura 5** são mostradas as curvas de dilatométrica e análise térmica diferencial. Em temperaturas entre 100-200°C aproximadamente, todas as curvas dilatométricas apresentam uma contração correspondente aos precipitados de transição, carboneto ϵ ou nitreto ϵ (primeira etapa do revenido). Esta reação foi detectada também nas curvas de DTA. Observa-se que nos materiais nitretados o início desta reação se desloca levemente para temperaturas maiores. Na curva de DTA da amostra 410S-NS além da primeira etapa do revenido, uma reação adicional é detectada entre 260-300°C; na curva de dilatométrica, tal reação gera expansão, o que sugere decomposição de austenita retida (segunda etapa do revenido). Com exceção do aço AISI 420, foi possível identificar a decomposição do carboneto ou nitreto metaestável (terceira etapa do revenido) correspondente a uma contração nas curvas dilatométricas. A não identificação desta

etapa no aço AISI 420, provavelmente deva-se a uma superposição com uma reação de expansão entre 220-280°C, a qual não foi possível caracterizar. Nos materiais nitretados, a terceira etapa do revenido se desloca marcadamente para temperaturas maiores. Com exceção do aço 410-NS foi detectada decomposição de austenita retida em temperaturas ao redor de 600°C. Em todos os materiais estudados apresentou-se uma reação de contração em temperaturas próximas aos 650°C, reação correspondente à precipitação dos carbonetos ou nitretos de maior estabilidade, com teores de Cr maiores que os presentes em precipitados formados na terceira etapa¹¹. As curvas de análise térmica diferencial não registraram as transformações de temperaturas maiores.

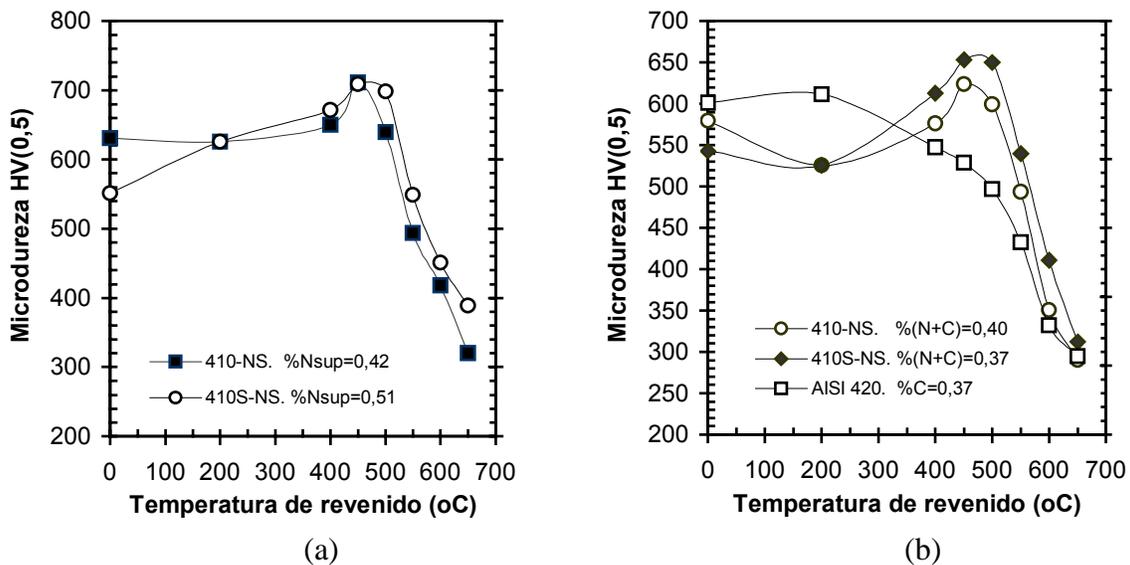


Figura 4. Comparação da dureza superficial após revenido dos diferentes materiais em estudo. (a) 410S-NS e 410-NS nitretados sob 2,5atm, (b) 410-NS, 410S-NS e AISI 420 com aproximadamente igual teor de intersticiais.

Nos materiais nitretados, a terceira etapa do revenido ocorre entre 500-600° aproximadamente, reação esta que corresponde a uma queda acentuada da dureza. O fato desta etapa estar deslocada para temperaturas maiores em relação aos aços sem nitrogênio é responsável pela maior resistência ao revenido observada.

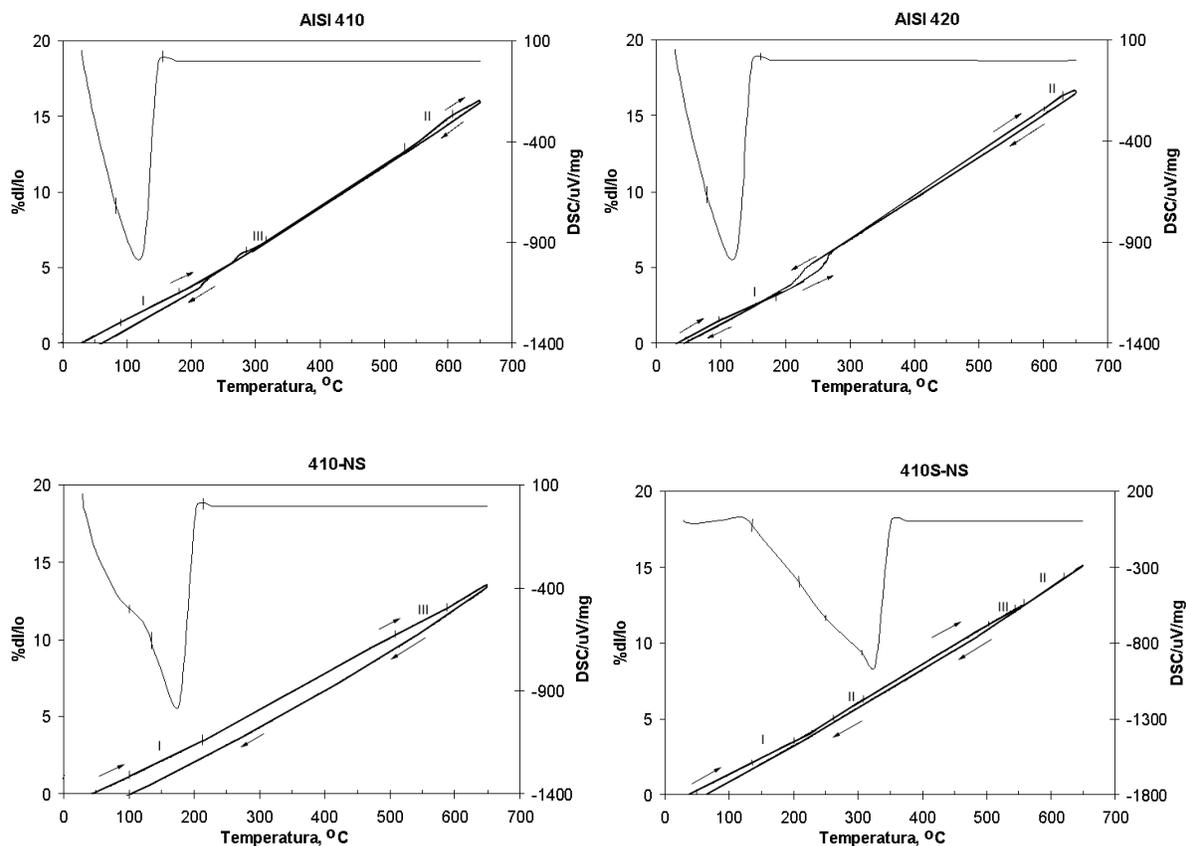


Figura 6. Curvas de dilatometria e de análise térmica diferencial. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10°C/s .

4. CONCLUSÕES.

4.1. A substituição de carbono por nitrogênio leva a uma diminuição da dureza dos materiais temperados.

4.2. A adição de nitrogênio aumenta a resistência ao revenido e a magnitude do endurecimento secundário.

4.3. Para temperaturas de revenido entre $400 - 650^{\circ}\text{C}$, a substituição de carbono por nitrogênio aumenta a dureza.

4.4. Nos materiais nitretados a terceira etapa de revenido se desloca marcadamente para temperaturas maiores quando comparados com os aços convencionais sem nitrogênio.

5. AGRADECIMENTOS.

Os autores agradecem o apoio da FAPESP pela concessão do projeto de auxílio a pesquisa N° 98/15758-4. O autor Carlos Garzón agradece à FAPESP pela bolsa de mestrado processo N° 99/03416-4.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1 **SPEIDEL, M. O.** Proceedings of the 1st. International Conference on High Nitrogen Steels-HNS 88, Lille, France, 1988. Pp. 92-96.
2. **GUPTA, M.K.; CHAKRABARTI, A.K.; BASAK, A.** WEAR, 1996, **199**, Pp. 33-35.
3. **GAVRILJUK, V.G.; BERNS, H.** “High Nitrogen Steels : Structure, Properties, Manufacture, Applications”. Springer-Verlag. Berling 1999. 377 p.
4. **SPEICH, G.R.; LESLIE, W.C.** Metallurgical Transactions A, 1972, **3A**, Pp. 1043-1053
5. **JACK, K.H.**, Journal of Iron and Steel Institute, 1951, **169**, Pp. 26-36
6. **HONEYCOMBE, R.W.K.**, “Steels, Microstructure and properties”. Edward Arnold and American Society for Metals, Metals Park, OH, 1981. 348 p.
7. **IRVINE, K.J.; CROWE, D.J.; PICKERING, F.B.**, Journal of Iron and Steel Institute, 1960, **195**, Pp. 386-405.
8. **SHTANSKY, D.V; NAKAI, K.; OHMORI, Y.**, Acta Materialia, 2000, **48**, Pp 969-983.
9. **BERNS, H.; BUGAJCHUK, S.N; DUZ, V.A.; EHRHARDT, R.; GAVRILJUK, V.G.; PETROV, Y.N.; YAKUBZOV, I.A.** Steel Research, 1994, **65**, Pp. 444-450.
10. **GAVRILJUK, V. G.; BERNS, H.** Proceedings of the 5th International Conference on High Nitrogen Steels, Finland-Sweden. Materials Science Forum Vols. **318-320**, 1999. Pp.71-80.
11. **BERNS, H.; EHRHARDT, R.; DUZ, V.A.; GAVRILJUK, V.G; TARASENKO, A.V. TARASENKO.** Met. Phys. Adv. Tech., 1995, **15**. Pp 561-570.
12. **CHENG, L.; MITTEMEIJER, E.J.** Metallurgical Transactions A, 1990, **21A**, Pp13-26.
13. **CULLITY, B.** “Elements of X-Ray Diffraction”, Segunda edição. Addison – Wesley Publ. Comp. EUA 1978. Pp 397.
14. **GARZON, C.M.; TORO, A.; TSCHIPTSCHIN, A.P.** “Identificação de precipitados em aços inoxidáveis martensíticos de alto nitrogênio através da técnica de difração de raios X”. Trabalho apresentado no **55° congresso anual da ABM**, Rio de Janeiro, Julho de 2000.