

AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS ALTO NITROGÊNIO PRODUZIDOS POR METALURGIA DO PÓ – DENSIFICAÇÃO POR CONFORMAÇÃO À FRIO

N. Karsokas Filho¹, D. Rodrigues¹, A. P. Tschiptschin², F. Ambrósio Filho³
Rua Professor Almeida Prado, 532 – prédio 3, Cid. Universitária, São Paulo/SP, Cep.: 01064-970

nelson@ipt.br

¹ Instituto de Pesquisas Tecnológica do Estado de São Paulo – IPT

² Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – USP

³ Departamento de Engenharia de Materiais – IPEN-CNEN

RESUMO

Os aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio conjugam alta resistência mecânica com elevada resistência à corrosão. Como a Metalurgia do Pó é um processo de conformação em estado sólido, tem papel importante na obtenção dessa classe de aços, visto que a solubilidade do nitrogênio é maior no estado sólido. Um problema na adoção desta rota é a existência de porosidade no produto final sinterizado, o que acarreta uma diminuição da resistência a corrosão, comprometendo o desempenho. Es te trabalho tem como objetivo avaliar a possibilidade de reduzir a porosidade através de conformação a frio posterior à sinterização. Para isto, pré-misturas de ferro com nitreto de cromo foram compactadas e sinterizadas em condições ajustadas para manter um teor de nitrogênio superior a 0,4%. As amostras assim confeccionadas foram submetidas a conformação por laminação a frio, onde foram observados vários problemas que serão aqui discutidos. Além disto, discute-se também a evolução da microestrutura durante o processamento.

Palavras-Chaves: Aços Inoxidáveis Martensíticos, Aços Nitrogenados, Metalurgia do Pó

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos são utilizados por combinarem bom desempenho mecânico com elevada resistência à corrosão, em especial, a atmosférica. Esta combinação pode ainda ser melhorada com a introdução de nitrogênio na liga, podendo ou não substituir o carbono, tendo em vista que o nitrogênio promove, através do mesmo mecanismo, o endurecimento do material e ainda agrega a vantagem de melhorar a resistência à corrosão [1,2].

O meio tradicional para introduzir nitrogênio, em grande escala, é a injeção de nitrogênio sob alta pressão no banho metálico, porém esta forma requer equipamentos especiais e o teor de nitrogênio absorvido é pequeno, devido à baixa solubilidade do nitrogênio no líquido.

Alguns autores [3,4] constataram que o maior problema na obtenção do aço inoxidável martensítico alto nitrogênio por metalurgia do pó é a densificação, o que por consequência reflete de forma negativa na resistência à corrosão. Uma maneira de promover essa densificação seria a utilização de compactação isostática a quente, que, no entanto não é uma rota de processamento muito acessível. Uma alternativa, investigada aqui, é a conformação a frio após a sinterização.

J. W. Simmons [5], em experimentos feitos com aços inoxidáveis austeníticos com alto nitrogênio constataram a influência da quantidade de nitretos precipitados (Cr_2N) na deformação plástica e concluíram que sua presença é prejudicial, diminuindo todos os parâmetros que dizem respeito à plasticidade do material.

Este trabalho tem como objetivo a análise dos parâmetros necessários para que a conformação se processe, usando como matéria prima uma pré-mistura de pó de ferro com nitreto de cromo (portador de nitrogênio). Os parâmetros a serem analisados são: granulometria, pressão de compactação, e

ciclo de sinterização, todos eles afetando o teor de nitrogênio final, que está relacionado com a quantidade de nitretos presentes.

A opção por pré-misturas reside na possibilidade de se obter um produto sinterizado onde apenas parte do cromo e nitrogênio teria se difundido para o ferro o que facilitaria a conformação por laminação, já que poderíamos contar com a plasticidade do ferro. A homogeneização se daria num tratamento térmico posterior.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A pré-mistura utilizada é composta de pó de cromo eletrolítico nitretado e pó de ferro atomizado comercial, possuindo uma composição nominal de 18% de cromo e 3,35% de nitrogênio. O pó de cromo foi nitretado a 1000°C, 2,5 atmosferas de nitrogênio, por 1 hora. Este pó nitretado foi classificado em 2 faixas: -325# e +325#. Corpos de prova retangulares (10 x 55 x 10 mm) foram compactados, tendo-se variado a granulometria do cromo nitretado e a pressão de compactação, conforme apresentado na tabela 1. As amostras da tabela 1 foram sinterizadas em forno tubular, que foi evacuado antes da introdução da atmosfera de nitrogênio na condição estática, e as amostras da tabela 2 foram sinterizadas em forno tubular tipo dilatômetro com atmosfera dinâmica de argônio ou mistura especial (90%N₂ e 10%H₂). A tabela 1 também resume as condições de sinterização, com patamar de 2 horas.

Tabela 1 - Condições de compactação e sinterização em forno tubular sob nitrogênio. Tempo de sinterização de 2 horas. Teores de nitrogênio após a sinterização

Amostra	Granulometria	P _{comp.} (MPa)	T _{sint.} (°C)	Pressão (atm)	N ₂ (%)
L11	+325	600	1100	0,5	4,40
L12	+325	600	1100	0,1	3,38
L13	+325	500	1100	0,1	3,24
L14	-325	600	1100	0,1	3,86

A tabela 2 apresenta condições de processamento onde se procurou avaliar o efeito da atmosfera e da temperatura de sinterização no teor de nitrogênio final.

Tabela 2 - Condições de compactação e sinterização em forno tipo dilatômetro considerando diferentes temperaturas e atmosferas.

Amostra	Granulometria	P _{comp.} (MPa)	T _{sint.} (°C)	Atm _{sint.}	N ₂ (%)
L21	+325	400	1000	Ar	2,07
L22	+325	400	1350	Ar	0,023
L23	+325	400	1150	Ar	0,02
L24	+325	400	1150	N ₂ /H ₂	1,49
L25	+325	400	900	Ar	2,57
L26	+325	400	900	N ₂ /H ₂	4,21

Para efeito de comparação, confeccionou-se amostra de ferro puro, compactada com 500 MPa. Essa amostra foi sinterizada a 900°C em forno tubular, sob atmosfera estática de N₂ a 0,1 atm.

As amostras sinterizadas foram então laminadas a frio em laminador duo reversível.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de ferro puro sinterizado, na laminação apresentou excelente deformação plástica (fig. 1), alcançando, por indicação da ausência de poros, densidade próxima a 100% (fig. 2), provando que o processo de densificação por conformação a frio é possível.

A análise do primeiro conjunto de resultados (tabela 1) permite concluir que a granulometria do cromo nitretado (superior ou inferior a 44 micra) e a pressão de compactação (nos níveis investigados) tiveram pouca influência no teor de nitrogênio final. No entanto a utilização de uma pressão de N_2 de 0,5 atm, ao invés de 0,1atm, elevou o teor de nitrogênio de 3,38 para 4,40%. Cabe ressaltar aqui uma grande dificuldade na compactação, já que com baixas pressões a resistência a verde era muito baixa e com altas pressões ocorre o defeito superficial denominado de “delaminação” como decorrência da relaxação elástica do compactado (spring back).

Todas as amostras foram para o ensaio de laminação onde apresentaram, defeitos como estrias transversais, e “crocodilling”. Acredita-se que o efeito “crocodilo” é causado pelo fato de existir “linha neutra”, gerada por um gradiente de densidade durante a compactação. Este problema foi minimizado reduzindo a pressão de compactação e, portanto, reduzindo-se esse gradiente.

No segundo conjunto de resultados (tabela 2), foi fixada a faixa granulométrica em +325#, com a finalidade de ter uma menor dissolução de cromo e nitrogênio. Fixou-se também a pressão de compactação, esperando evitar ou diminuir as marcas de delaminação e o efeito “crocodilo”. (Outro parâmetro fixado foi a condição da atmosfera, que passou a ser dinâmica, no intuito de que com teores de nitrogênio menores seja possível uma deformação plástica maior).

Os resultados apresentados mostram que pela mudança de condição atmosférica, de estática para dinâmica, ocorreu um alto impacto no teor de N_2 , reduzindo-o. Outro ponto, que por comparação foi mostrado, é o tipo de atmosfera onde as amostras com mistura especial ($N_2 - 10H_2$) mantiveram teores maiores de N_2 . E por último, o aumento da temperatura de sinterização reduz o teor de nitrogênio final.

As amostras do segundo conjunto de resultados foram submetidas ao ensaio de laminação, onde foi constatado que nenhuma das amostras apresentou o efeito “crocodilo”, porém as amostras com teores de nitrogênio superiores a 1,49% ainda apresentaram estrias. Quanto menor o teor de nitrogênio final mais intensa foi a deformação plástica das amostras, com exceção das amostras L25 e L26, onde não ocorreu o coalescimento dos grãos, ficando as amostras extremamente friáveis.



Fig. 1: Aspecto da barra de ferro puro laminada

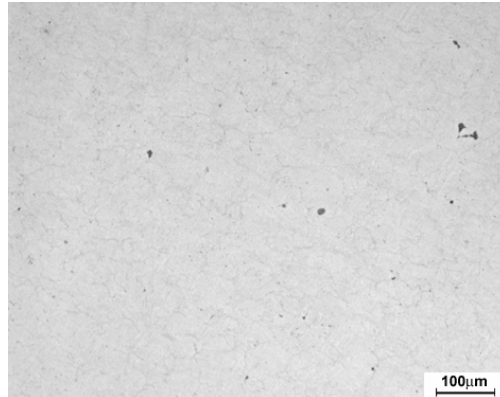


Fig. 2: Micrografia óptica da barra de ferro puro laminada

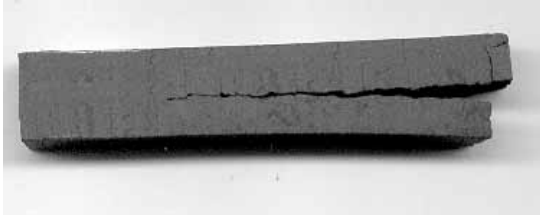


Fig. 3: Aspecto da amostra L11 laminada - Ilustração do efeito "crocodilo".

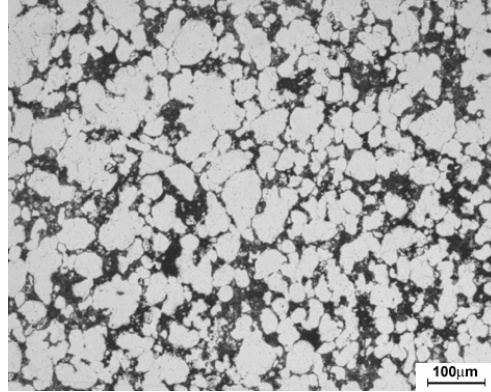


Fig. 4: Micrografia óptica da amostra L11.



Fig. 5: Aspecto da amostra L21 laminada - Ilustração das estrias.

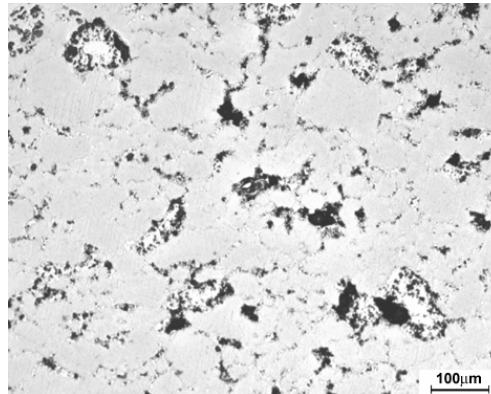


Fig. 6: Micrografia óptica da amostra L21.



Fig. 7: Aspecto da amostra L22 laminada.

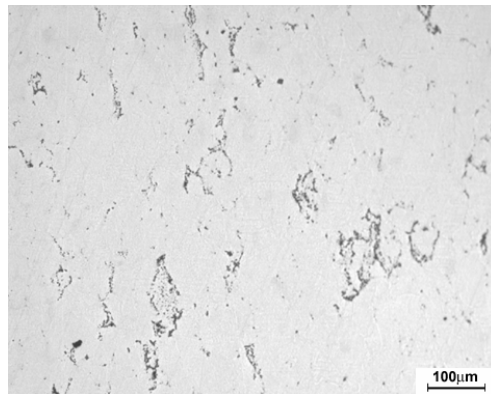


Fig. 8: Micrografia óptica da amostra L22 .

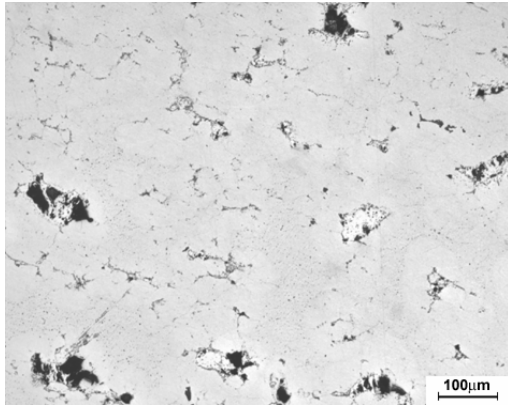


Fig. 9: Micrografia óptica da amostra L23.

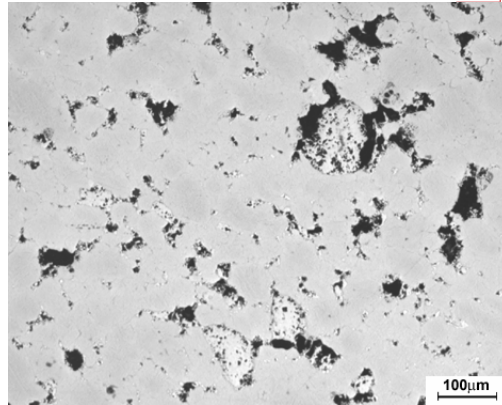


Fig. 10: Micrografia óptica da amostra L24

CONCLUSÕES

Granulometrias grosseiras, maiores que 325# (44 micra) permitem maior estabilidade do nitreto na sinterização.

Com a redução da pressão de compactação há a diminuição do gradiente de densidades na peça, diminuindo a região da linha neutra, que por sua vez elimina o efeito "crocodilo".

As marcas de estrias não foram eliminadas com a redução da pressão de compactação, mostrando não ter relação com esse fator, mas sim com o teor de nitrogênio do material, visto que as amostras com baixo teor de nitrogênio não apresentaram tais marcas.

O teor de nitrogênio, na forma de nitreto, influi na conformação a frio. Amostras com baixo teor de nitrogênio foram densificadas por laminação a frio.

O teor de nitrogênio final é intensamente influenciado pela atmosfera de sinterização.

Pelos teores de nitrogênio finais, há a indicação que para temperaturas de sinterização próximas de 1350°C o nitrogênio não permanecerá na amostra, e, que para temperaturas abaixo de 900°C não ocorrerá o coalescimento das partículas.

BIBLIOGRAFIA

1. J. W. Simmons, *Materials Science and Engineering A207* (1996) 159-169
2. N. Karsokas Filho, D. Rodrigues, F. Ambrósio Filho, A. Toro, A. P. Tschiptschin, *Sintered High Nitrogen Stainless Steel Obtained Through Pre-Mixed Powders*, *Proceedings of Powder Technology 2001 – Florianópolis, Brazil*.
3. D. Rodrigues, A. P. Tschiptschin, F. Ambrósio Filho, *High Nitrogen Stainless Steel Produced by Powder Metallurgy*, 1998 PM World Congress – Granada, Spain.
4. A. Toro, F. Ambrósio Filho, D. Rodrigues, A. P. Tschiptschin, N. Alonso-Falleiros, *Influencia de la Porosidad sobre la Resistencia a Corrosión de Aceros Inoxidables Ferríticos Elaborados por Metalurgia de Polvos*, In: V Congresso Colombiano de Corrosión y Protección - Cartagena de Indias, Colombia, 1999.
5. J. W. Simmons, *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol 32, nº 2, pp. 265-270 (1995)

**POWDER METALLURGY PRODUCED HIGH NITROGEN MARTENSITIC STAINLESS STEEL -
DENSIFICATION BY COLD FORMING**

N. Karsokas Filho¹, D. Rodrigues¹, A. P. Tschiptschin², F. Ambrósio Filho³
Rua Professor Almeida Prado, 532 – prédio 3, Cid. Universitária, São Paulo/SP, Cep.: 01064-970
nelson@ipt.br

¹ *Instituto de Pesquisas Tecnológica do Estado de São Paulo – IPT*

² *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – USP*

³ *Departamento de Engenharia de Materiais – IPEN-CNEN*

ABSTRACT

Nitrogen alloying martensitic stainless steel has been considered an alternative way to improve mechanical properties and corrosion resistance of conventional stainless steels. Powder Metallurgy is an important solid-state process, which allows obtaining this class of material, as the nitrogen solubility is higher in the austenitic phase than in the liquid. The main problem of the P/M route is the presence of porosity in the sintered material, which decreases the corrosion resistance. The objective of this paper is to evaluate the possibility of decreasing the porosity of the sintered material by cold forming after sintering. Pre-mixtures of iron and nitrided chromium were pressed and sintered under conditions adjusted to obtain nitrogen contents higher than 0.4 wt %. The specimens were cold rolled after sintering. The results are discussed in terms of the evolution of densification and microstructure after processing.