

Efecto del nitrógeno en la atmósfera de sinterización del acero inoxidable ferrítico AISI 430L P/M (*)

F.A. Corpas*, J.M. Ruiz-Román**, S. Codina* y F.J. Iglesias*

Resumen En el presente artículo, se ha estudiado el efecto del nitrógeno presente en las diferentes atmósferas de sinterización (nitrógeno-hidrógeno y amoníaco disociado) en los aceros inoxidables ferríticos (430L), fabricados mediante procedimientos pulvimetalúrgicos. Por lo cual, se ha tomado como referencia la sinterización en vacío. Se han estudiado las propiedades físicas (densidad, porosidad y variación dimensional) y las propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la tracción y alargamiento) de los aceros inoxidables ferríticos sinterizados en las diferentes atmósferas, así como su comportamiento a la corrosión por picaduras. Del mismo modo, se ha estudiado la microestructura de los aceros dependiendo de la atmósfera utilizada en la sinterización.

Palabras clave Aceros inoxidables sinterizados. Aceros inoxidables ferríticos. Pulvimetalurgia. Microestructura.

The effect of nitrogen in sintered atmosphere of the ferritic stainless steels AISI 430L P/M

Abstract In this paper, we have studied the nitrogen effects different sintering atmospheres (nitrogen-hydrogen, and dissociate ammonia) on ferritic stainless steels (430L), fabricated by powder metallurgy process. We have carried out a study of the physical (density, porosity and dimensional variation) and mechanical properties (hardness, tensile strength, and lengthening) of the ferritic stainless steels sintered in the afore-mentioned atmospheres, as well as of their behaviour in pitting corrosion. We have studied, also the microstructure of the steels, which depends on the atmosphere used for sintering.

Keywords Sintered stainless steels. Ferritic stainless steels. Pulvimetallurgy. Microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable 430L es el acero ferrítico más utilizado dentro de este grupo de aceros inoxidables. Su utilización se debe a que presenta unas buenas características de resistencia a la corrosión a distintas temperaturas y gran resistencia a los gases sulfurados. Pero presenta una serie de problemas importantes como son: la formación de fase σ , carburos y nitruros que producen fenómenos de fragilización y de sensibilización^[1 y 2].

Por otro lado, para este tipo de acero inoxidable pulvimetalúrgico, al margen de la geometría y la porosidad, los parámetros del proceso productivo mar-

can las características finales del producto^[3]. Cuanto más elevado sea, tanto el tiempo como la temperatura de sinterización, mejores propiedades mecánicas y químicas presentaran los componentes pulvimetalúrgicos^[4]. La temperatura recomendada para la sinterización de los aceros inoxidables se encuentra comprendida entre los 1.150-1.250 °C, ya que con esta temperatura se reduce la absorción de nitrógeno y los efectos producidos por la existencia de hierro libre^[5].

La microestructura del acero inoxidable sinterizado se ve muy influenciada por la atmósfera utilizada en la sinterización, utilizándose aquellas que previenen la oxidación de la superficie de las piezas o bien el vacío.

(*) Trabajo recibido el día 9 de marzo de 2004 y aceptado en su forma final el día 30 de septiembre de 2004.

(*) E.P.S. Linares. Universidad de Jaén. C/Alfonso X el Sabio, 28. Linares 23700 (Jaén). e-mail; facorpas@ujaen.es

(**) T.S.I. de Minas de Madrid. C/Ríos Rosa, 23. Madrid 28003.

Cuando se utilizan atmósferas que contienen nitrógeno, éste se difunde rápidamente a las altas temperaturas (> 1.000 °C) en que se encuentran las piezas, por lo que se encontrarán saturadas de este elemento, sobre todo en su superficie. Cuando empieza a disminuir la temperatura lentamente, la solubilidad del nitrógeno aumenta aún más^[6 y 7] y, al seguir enfriando (< 500 °C), la solubilidad disminuye y, si la velocidad de enfriamiento no es lo suficientemente rápida, se produce la precipitación de los nitruros y carburos metálicos.

Actualmente, el nitrógeno se agrega comercialmente a las aleaciones de hierro con estructura austenítica, con el fin de producir un aumento, tanto de la resistencia mecánica^[8] como de la resistencia a la corrosión por picaduras, presentando las mayores resistencias cuanto mayor sea la concentración de nitrógeno^[9].

La solubilidad del nitrógeno presente en la atmósfera de sinterización, en aleaciones de hierro, depende de los siguientes factores^[10]:

- Composición de la aleación.
- Estructura cristalina de la aleación.
- Temperatura del horno.
- Presión.

El nitrógeno posee un fuerte efecto endurecedor cuando se encuentra en forma de solución sólida en la austenita y en la ferrita; pero, cuando la cantidad de nitrógeno sobrepasa su límite de solubilidad en la estructura ferrítica (siendo ésta muy baja, de 0,04 % a temperatura ambiente), se produce la precipitación de nitruros de cromo, siempre que las velocidades de enfriamiento no sean elevadas (del orden de <200 °C/min).

Los nitruros que pueden aparecer en los aceros inoxidables ferríticos son los siguientes^[11]:

- Nitruros secundarios del tipo M₂N (M= Cr, Fe)
- Nitruro π, nitruro complejo que precipita intergranularmente (Cr₁₃Ni₇N₄) y que se forma a temperaturas superiores a 1.000 °C, por una re-

acción peritectoride entre la austenita y los nitruros secundarios.

- En este trabajo, los autores han estudiado los efectos que se producen en las propiedades y la microestructura del acero inoxidable ferrítico 430L P/M cuando se utilizan atmósferas que contienen nitrógeno en diferentes proporciones, para lo cual, se tomó como referencia la sinterización en vacío.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los polvos de los aceros inoxidables ferríticos que se utilizaron para este estudio, se obtuvieron por atomización en agua, por la empresa Coldstream SA (Bélgica).

Las características y composición de los polvos utilizados en la presente investigación quedan reflejadas en la tabla I.

La compactación de los polvos se realizó de forma uniaxial en matriz flotante, con lubricación en la interfase molde/matriz, utilizando como lubricante estereato de cinc y realizando un control de la velocidad de aplicación de la carga.

Los polvos se compactaron a una presión de compactación de 700 MPa, obteniéndose probetas normalizadas de tracción MPIF Standard 10 (ASTM E-69) y para los correspondientes ensayos de corrosión se realizaron, además probetas cilíndricas normalizadas MPIF Standard 45 (ASTM B331), que fueron compactadas a la misma presión.

La sinterización se realizó sin etapa previa de presinterización para la eliminación del lubricante. Las piezas se sinterizaron a 1.250 °C, durante 30 min, a una velocidad de 5 °C/min, en tres atmósferas diferentes:

- Vacío.
- N₂-H₂, en proporción 90%-10%, respectivamente.
- Amoniaco disociado.

Tabla I. Característica y composición de los polvos

Table I. Characteristics and composition of the powders

Tipo de Acero	COMPOSICIÓN (5 % EN PESO)							Densidad aparente, g/cm ³	Velocidad de flujo, s/50g	Tamaño de partícula, μm
	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C			
430L	Base	16,9	0,10	-	0,18	1,16	0,018	2,88	27,4	<150

A la temperatura de sinterización (1.250 °C) el amoniaco se encuentra totalmente dissociado en nitrógeno (25 %) e hidrógeno (75 %) [12].

Las propiedades evaluadas fueron: densidad, variación dimensional, porosidad, resistencia a la tracción, alargamiento, dureza. Para estos ensayos se siguieron las Normas publicadas por Metal Powder Industries Federation, de EE.UU.

Los ensayos de corrosión se efectuaron mediante ensayos de inmersión, sin aireación y a temperatura ambiente. La inmersión se efectuó en un matraz abierto y con un volumen aproximado de disolución de 500 ml. Las probetas se suspendieron en el interior del matraz mediante un hilo de teflón, para dejar libre las dos caras de las probetas.

Una vez finalizados los ensayos, se sacaron las muestras de la disolución y se enjuagaron. Posteriormente, se lavaron con jabón y enjuagaron con abundante agua, para evitar que el reactivo quedara retenido en los poros del material; a continuación, se desecaron en una estufa, a 40 °C. Por último, las probetas se pesaron hasta obtener tres pesadas constantes.

Para la microscopía óptica se utilizó un microscopio Nikon Epiphot 200 y para la realización de la microscopía electrónica de barrido se un microscopio Jeol JSM-5800, con sistema de microanálisis de rayos X de dispersión de energía (EDX) marca Oxford.

Para la cuantificación porcentual de los elementos presentes en las distintas fases, se aplicó un potencial de aceleración de 20 KV, para que los electrones incidentes poseyeran una energía suficiente para poder excitar los átomos de los elementos y producir, así, las emisiones características que permiten su identificación.

La porosidad superficial se determinó mediante el análisis de imágenes que se realizó a las microestructuras obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido sobre la superficie del acero sinterizado en las diferentes atmósferas y se utilizó el programa de análisis de imágenes Dev-Visilog-Unix para la determinación de las mismas y con un nivel de confianza de $\pm 0,1$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 1-4 se observan las propiedades físicas del acero ferrítico sinterizado en las diferentes atmósferas

De los resultados indicados en las figuras se observa que las propiedades físicas del acero 430L se ven muy influenciadas por el contenido de nitró-

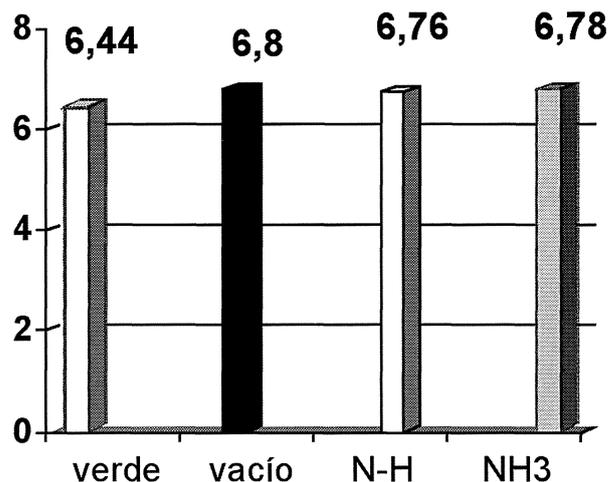


Figura 1. Densidad, g/cm³.

Figure 1. Density, g/cm³.

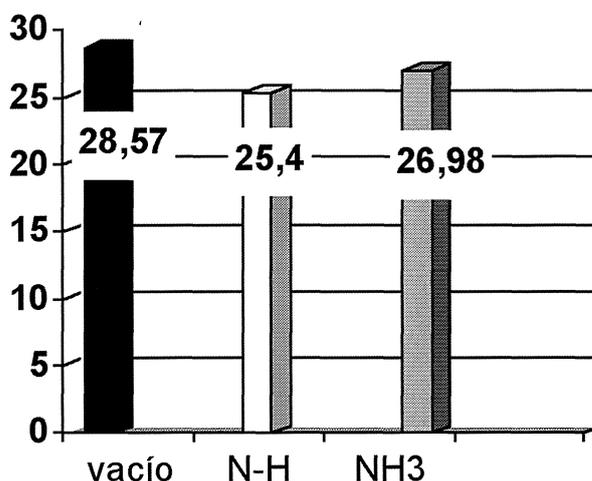


Figura 2. Densificación.

Figure 2. Densification.

geno presente en la atmósfera de sinterización. Los valores obtenidos en los parámetros de densificación, variación dimensional y porosidad total indican que, a mayor contenido de nitrógeno presente en la atmósfera de sinterización menor eficacia del proceso de sinterización.

Un dato relevante es el obtenido en los valores de la porosidad superficial que reflejan menores valores de porosidad para la sinterización en atmósfera de amoniaco dissociado y esto es debido al mayor porcentaje de hidrógeno (75 %) en esta atmósfera, lo que produce un aumento de la eficacia de la sinterización superficial, ya que el hidrógeno cumple la función de limpieza superficial de acero, pues contribuye a la eliminación de parte del oxígeno que se encuentra formando óxidos. Este dato

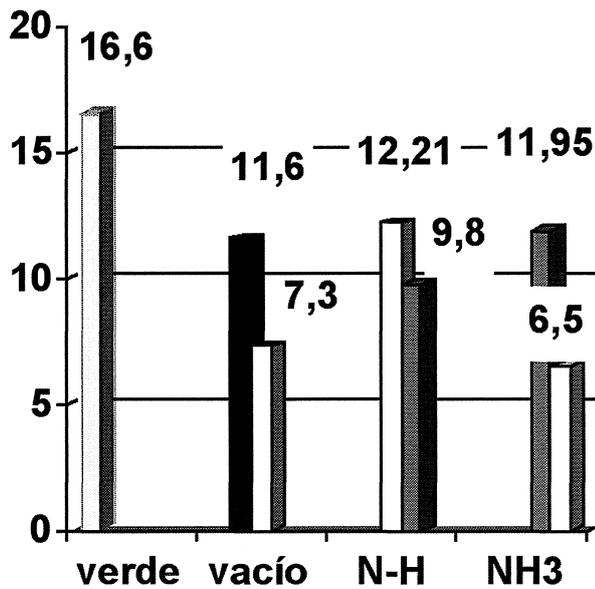


Figura 3. Porosidad total y porosidad superficial.

Figure 3. Total porosity and superficial porosity

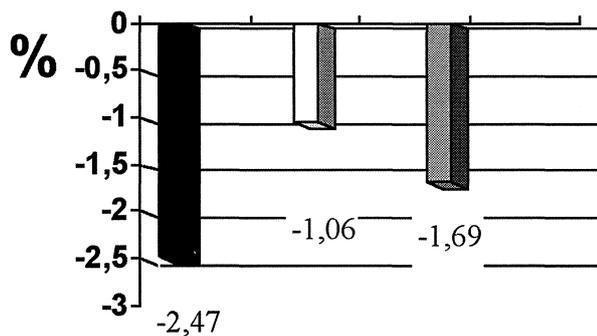


Figura 4. Cambio dimensional.

Figure 4. Dimensional change.

se verificó al analizar las superficies mediante EDX. Los valores obtenidos indican que, para la sinterización en amoníaco se obtienen valores del contenido de oxígeno menores (3,22 %) que para la sinterización en nitrógeno-hidrógeno (6,37 %).

En la figuras 5-7 se pueden ver las propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de tracción y dureza Vickers.

En la resistencia a la tracción se produce un aumento de la misma frente al acero 430L sinterizado en vacío, del 14 % cuando se sinteriza en N_2-H_2 y del 9 % cuando se sinteriza en amoníaco disociado. Pero, este aumento de la resistencia a la tracción se ve contrarrestado con un fuerte descenso en el alargamiento, hasta valores insignificantes, por lo cual, el nitrógeno produce un drástico descenso de la ductilidad de los aceros.

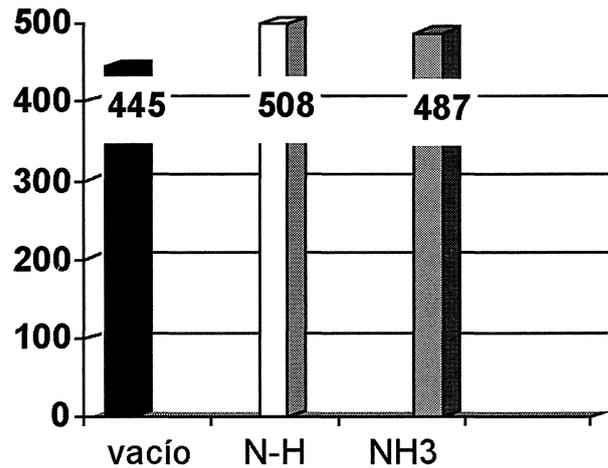


Figura 5. Resistencia a la tracción, MPa.

Figure 5. Tensile strength, MPa.

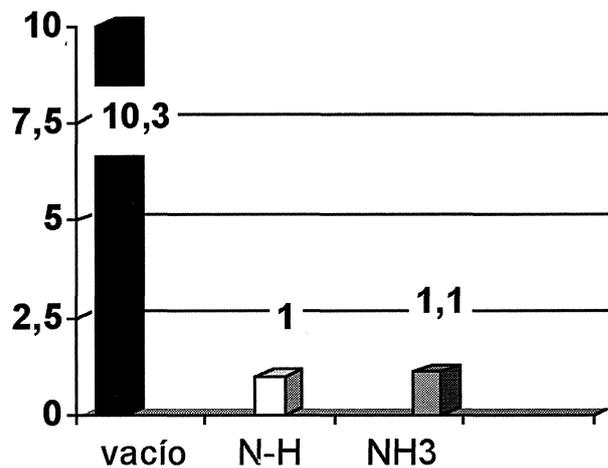


Figura 6. Alargamiento.

Figure 6. Elongation.

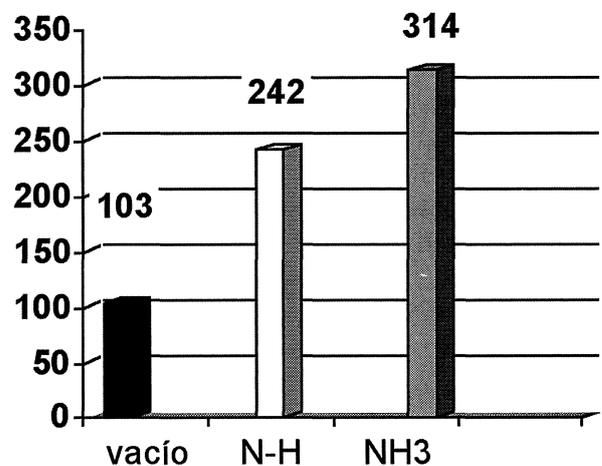


Figura 7. Dureza Vicker.

Figure 7. Vickers hardness.

En cuanto a la dureza, se produce un fuerte aumento de la misma, tanto por la nitruración superficial de los aceros (como se refleja en los datos obtenidos en la misma) como por los menores valores de la porosidad superficial. Otro dato importante es que, a mayor porcentaje de hidrógeno en la atmósfera se obtiene mayor dureza. Esto es debido a que el hidrógeno produce una reducción de los óxidos de hierro superficiales y, estos sufren, posteriormente, una nitruración.

En las figuras 8 y 9 se indica el comportamiento del acero ferrítico frente a la corrosión por picaduras (ensayo ASTM -G-48 y agua de mar).

El ataque que se presentó en los aceros fue de tipo generalizado o uniforme, por lo que no se ha

podido examinar el tamaño y la densidad de las picaduras, por lo que la evaluación de la velocidad de corrosión se realizó mediante la medida de la pérdida de peso por unidad de área y tiempo ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{día}$).

La mayor resistencia a la corrosión por picaduras se presentó en los aceros sinterizados en atmósfera de amoníaco disociado y, en cambio, los valores más bajos se presentaron en los aceros sinterizados en $\text{N}_2\text{-H}_2$. Los valores obtenidos en la resistencia a la corrosión por picaduras son coherentes con los valores obtenidos para la porosidad superficial, pues la porosidad superficial influye de manera drástica en la resistencia a la corrosión por picaduras.

Como se observa en las microestructuras de las figuras 10 y 11 de acero 430L sinterizado en atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$ y amoníaco disociado, aparecen gran cantidad de nitruros y carburos de hierro y cromo, identificados en el microanálisis realizado en la microestructura de la figura 11 a), que queda reflejado en el resultado de dicho microanálisis en la figura 12.

En la figura 13 se representa el mapa composicional referente a la distribución del nitrógeno en la microestructura. En la figura se observa que la distribución del nitrógeno en la microestructura es muy homogénea.

Los nitruros y carburos suelen precipitar en los bordes de grano cercanos a los poros, porque se produce una reducción termodinámica en estas zonas de la microestructura^[13], como ha quedado reflejado en las microestructuras 11 c) y d). Los nitruros y carburos presentan una morfología tipo eutéctico, similar a la perlita.

$\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{D}$.

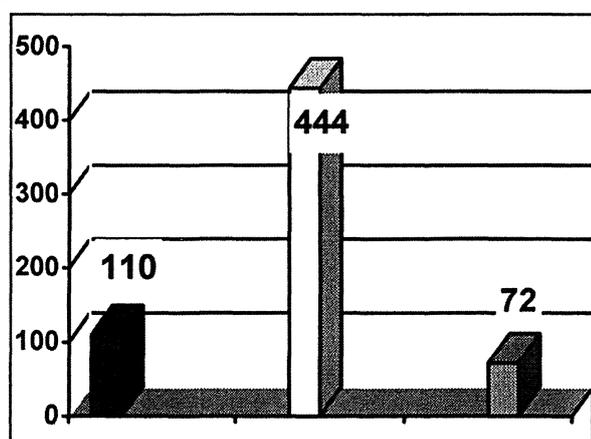


Figura 8. Ensayo de corrosión por picaduras ASTM G-48.

Figure 8. Test pitting corrosion ASTM G-48.

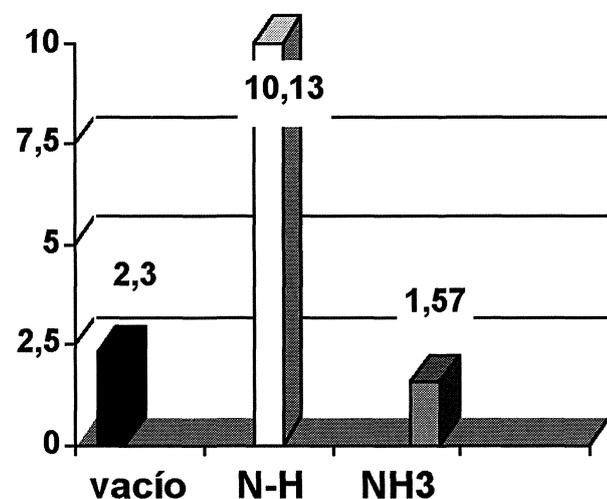


Figura 9. Ensayo de inmersión en agua de mar.

Figure 9. Test seawater

Rev. Metal. Madrid 41 (2005) 83-89

4. CONCLUSIONES

De lo anteriormente expuesto, se ha llegado a las siguientes conclusiones principales, respecto a la existencia de nitrógeno en la atmósfera de sinterización de los aceros inoxidables estudiados:

- El nitrógeno influye sobre las propiedades físicas del acero inoxidable ferrítico, debido a la menor eficacia que produce en el proceso de sinterización.
- Produce un aumento de la resistencia a la tracción, a expensas de un descenso drástico de la tenacidad.
- Produce un fuerte aumento de la dureza.
- El nitrógeno produce un descenso de la resistencia a la corrosión por picaduras debido al

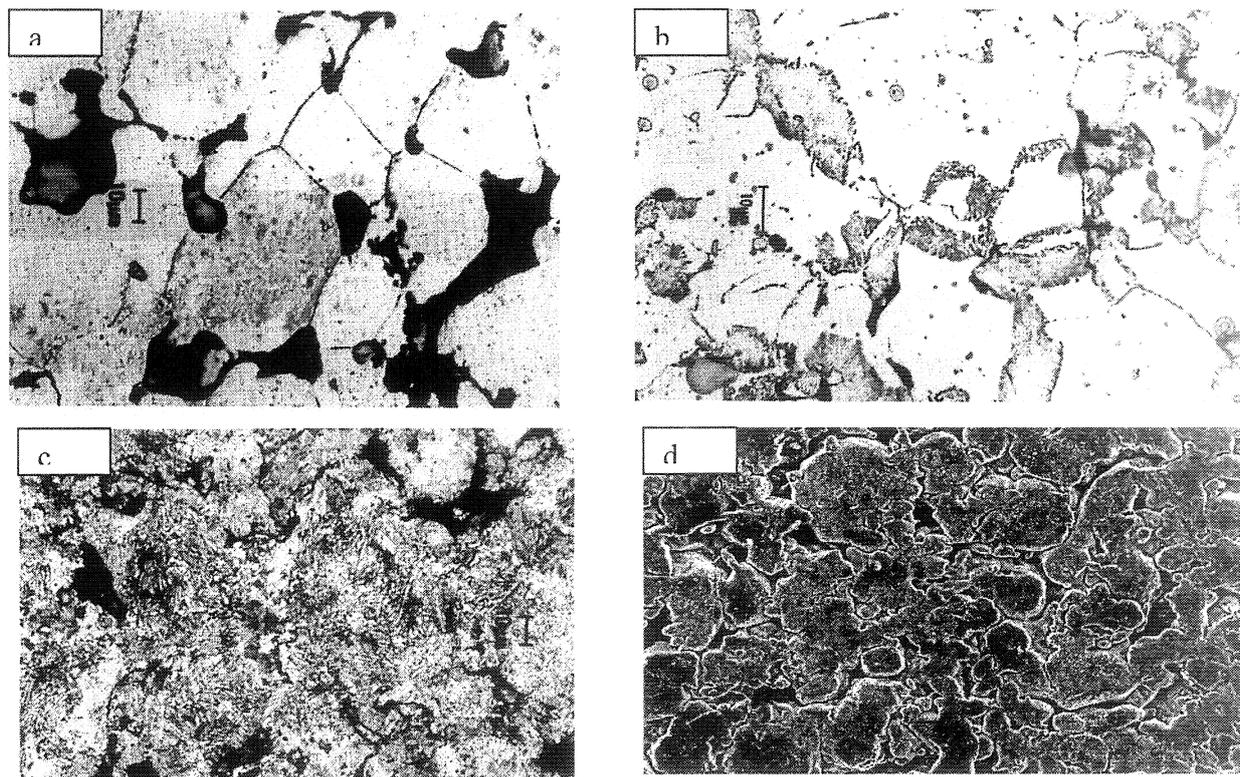


Figura 10. Micrografía óptica, sinterización en vacío; b) Micrografía óptica, sinterización en amoníaco disociado; c) Micrografía óptica, sinterización en N_2-H_2 ; d) Micrografía MEB sobre la superficie.

Figure 10. Optical micrograph, sintering in vacuum; b) Optical micrograph, sintering in dissociated ammonia; c) Optical micrograph, sintering in N_2-H_2 ; d) SEM micrograph on the surface.

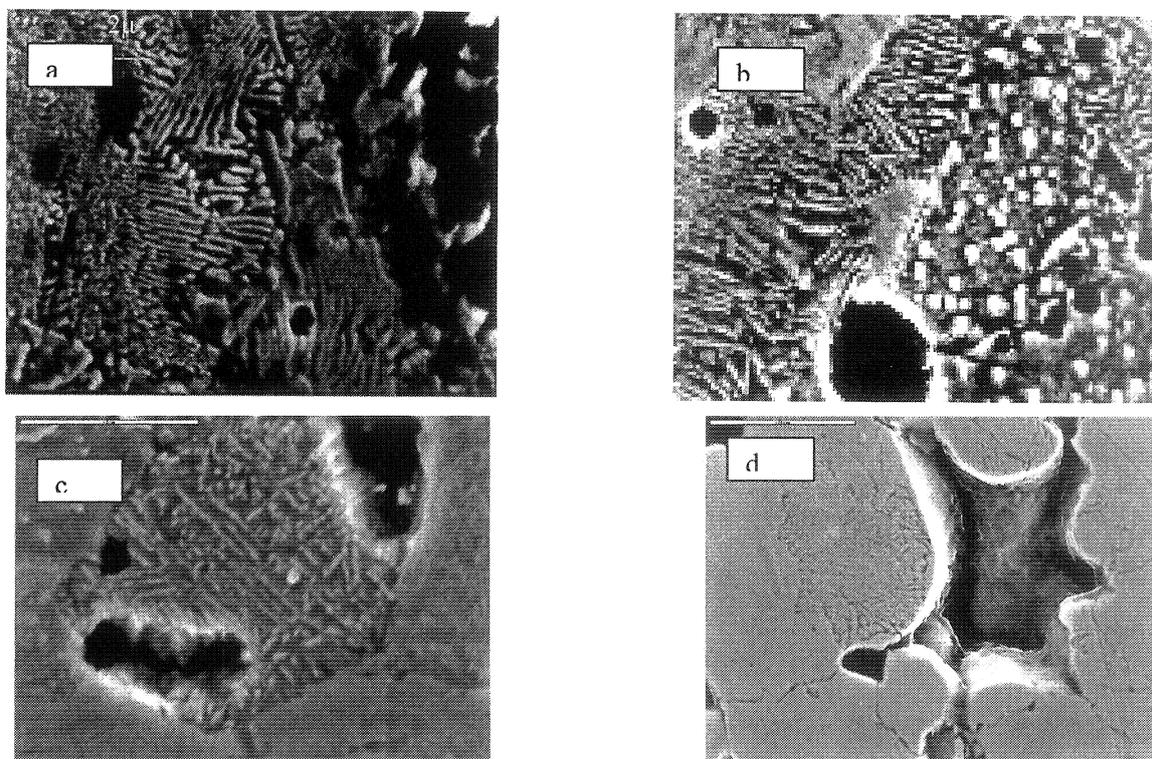


Figura 11. a). Micrografía MEB, sinterización en N_2-H_2 ; b) Micrografía MEB, sinterización en amoníaco disociado; c) Micrografía MEB, sinterización en N_2-H_2 ; d) Micrografía MEB en amoníaco disociado.

Figure 11. a) SEM micrograph, sintering in N_2-H_2 ; b) SEM micrograph, sintering in dissociated ammonia; c) SEM micrograph, sintering in N_2-H_2 ; d) SEM micrograph, in dissociated ammonia.

Elmt	Spect.	Inten.	Std	Element	Sigma	Atomic	
	Type	Corrn.	Corrn.				
C	K	ED	0.598	1.25	23.57	0.68	45.84
N	K	ED	0.194	0.56	17.29	1.12	28.83
Si	K	ED	0.758	1.01	0.66	0.12	0.55
S	K	ED	0.942	1.00	0.00*	0.10	0.00*
Cr	K	ED	1.077	1.00	10.52	0.42	4.73
Fe	K	ED	0.918	1.00	47.81	0.94	20.00
Ni	K	ED	0.870	1.00	0.14*	0.32	0.06*
Total				100.00			100.00

Figura 12. Microanálisis de la figura 11a).

Figure 12. Microanalysis of the figure 11a).

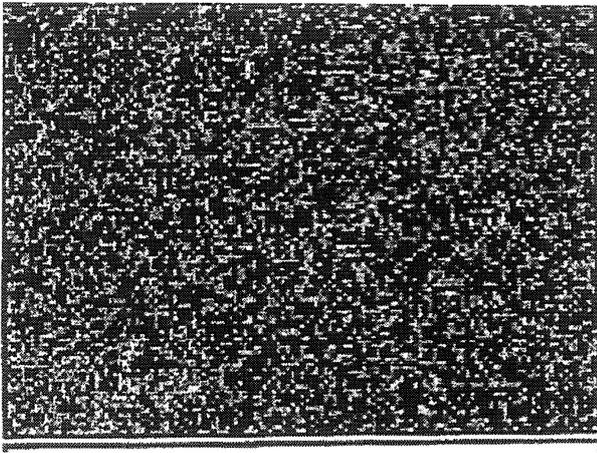


Figura 13. Distribución del nitrógeno en la figura 11a).

Figure 13. Nitrogen distribution from the figure 11a).

aumento de la porosidad superficial; pero, cuando en la atmósfera hay un mayor porcentaje de hidrógeno, se produce un descenso de la porosidad superficial y, por lo tanto, el aumento de la resistencia a la corrosión por picaduras.

- En cuanto a la microestructura hay que indicar que la precipitación de los nitruros y carburos

se produce preferentemente en la interfase ferrita/matriz.

AGRADECIMIENTOS

A la memoria de Francisco Aguirre miembro de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Jaén, por su ayuda en la realización del estudio microestructural.

REFERENCIAS

- [1] F.A. CORPAS, F.J. IGLESIAS, J.M. RUIZ, S. CODINA, J.M. RUIZ Y V. GARCÍA., *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 43 (2004) 163-165.
- [2] L. SORIA CONDE, F. GÓMEZ CUEVAS, J.M. GALLARDO FUENTES y E. HERRERA LUQUE, *Rev. Metal. Madrid* 34 (1998) 137-140.
- [3] F.A.C. IGLESIAS, J.M. RUIZ-ROMÁN, J.M. RUIZ-PRIETO, L.E. GARCÍA-CAMBRONERO Y F.J. IGLESIAS, *Powder Metall.* 46 (2003) 39-42.
- [4] F. GÓMEZ CUEVAS, J.M. GALLARDO FUENTE y E. HERRERA LUQUE, *Rev. Metal. Madrid* 34 (1998) 267-270.
- [5] R.M. GERMÁN, *Powder Metall. Wiley-Interscience* (1998) 13-14
- [6] A.J. RAMÍREZ, J.C. LIPPOLD y S.D. BRANDI, *Metall. Mater. Trans.* 34A (2003) 1.575-1.597.
- [7] P.J. UGGOWITZ, W.F. BÄHRE, H. WOHLFROMM y M.O. SPEIDEL, *High nitrogen steels, NHS98Trans. Tech. Publ.* (1998) 663.
- [8] S.L. LEE y A. HENDY, *ISIJ Int.* 36 (1996) 932-937.
- [9] J.C. RAWER, *Mater. Sci. Eng.* 276 (2000) 91-98
- [10] J.C. RAWER, H. WHITE, R. DOAN, *ISIJ Int.* 36 (1996) 746-749.
- [11] P. COBELLI, Diss, Technische Wissenschaften ETH Zürich 15025. 111-112.
- [12] R.M. GERMÁN, *Powder Metallurgy, Wiley-Interscience* (1998) 234-235.
- [13] A.H. ADVANI, L.E. MURR, D.G. ATTERIDGE y R. CHELAKARA, *Metall. Mater. Trans. A.* 22 (1991) 2.917-2.934.