

EFECTO DEL NITRÓGENO EN EL DESGASTE EROSIVO Y CORROSIVO DEL ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO UNS S30403 (AISI-SAE 304L)

RESUMEN

En este trabajo se estudio el efecto de la adición de nitrógeno en la resistencia al desgaste erosivo en seco y a la corrosión de un acero inoxidable UNS S30403. La nitruración se realizó a 1200°C en atmósfera controlada (N₂+Argón), durante 6 horas, obteniéndose capas de aproximadamente 1,5 mm de espesor con contenidos de nitrógeno de hasta 0,5% en solución sólida.

En los ensayos de erosión se usaron partículas de sílice (AFS 70/50), ángulo de impacto de 20° y velocidad media de 20 m/s. La resistencia a la erosión se midió por pérdida de masa. Para la corrosión se realizaron curvas de polarización en una solución 0,5M H₂SO₄. Las superficies antes y después del ensayo fueron caracterizadas usando microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM).

Los resultados mostraron que la resistencia a la erosión en seco y a la corrosión, del acero estudiado aumenta con la adición de nitrógeno.

PALABRAS CLAVES: Aceros de alto nitrógeno, desgaste erosivo, corrosión.

ABSTRACT

In this work the effect of the nitrogen addition in the resistance to erosive wear in dry and the corrosion of a stainless steel UNS S30403 was studied. The nitriding was made to 1200°C in controlled atmosphere (N₂+Argon), during 6 hours, having obtained itself layers of approximately 1.5 mm of thickness with nitrogen contents up to 0.5% in solid solution.

In the erosion tests were used silica particles (AFS 70/50), impact angle of 20° and average speed of 20 m/s. The resistance to the erosion was evaluated by loss of mass. For the corrosion, the curves of polarization in a solution 0,5M H₂SO₄ were made. The surfaces before and after the test were characterized using optical and SEM microscopy.

The results showed that the resistance to the erosion in dry and the corrosion, of the studied steel increase with the nitrogen addition.

KEYWORDS: High nitrogen steel, Wear erosive, corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables de alto contenido de nitrógeno presentan mejor resistencia al desgaste y a la corrosión que aceros equivalentes libres de nitrógeno, lo que hace de estos materiales una alternativa interesante para ser usados en sistemas que sufren acciones combinadas de estos fenómenos, como bombas centrífugas y líneas de transporte de lodos.

Dentro de este grupo de materiales, los aceros inoxidables austeníticos de alto nitrógeno se distinguen por reunir propiedades como: alta resistencia a la tracción, manteniendo alta ductilidad y tenacidad a la fractura, alto coeficiente de endurecimiento, resistencia a la formación de martensita inducida por deformación,

alta resistencia a la corrosión localizada, y relativo bajo costo [1].

La metalurgia de polvos, la fusión convencional, la fusión bajo altas presiones y la difusión en estado sólido, son los principales procesos usados para la obtención de aceros de alto nitrógeno [2]. Dentro de este último grupo, la nitruración gaseosa en alta temperatura ha mostrado eficacia para obtener capas nitruradas en aceros inoxidables. En este proceso, el material sometido a una atmósfera gaseosa rica en nitrógeno entre 1000°C y 1200°C, permitiendo la difusión de este elemento a través de la superficie, permitiendo formar capas entre 0,5 a 2 mm de espesor, con porcentajes de nitrógeno entre 0,5 a 1% en peso para tiempos de tratamiento entre 5 y 12 horas [3-5].

DIANA LÓPEZ

Ingeniera Mecánica, Estudiante de Doctorado en Ing. Metalúrgica y de Materiales, Universidad de São Paulo-Brasil
diana.ochoa@poli.usp.br

DAIRO H. MESA

Ingeniero Mecánico, M.Sc en Ing. Metalúrgica y de Materiales. Estudiante de Doctorado en Ing. Metalúrgica y de Materiales, Universidad de São Paulo-Brasil
Profesor Asistente
Universidad Tecnológica de Pereira
dhmesa@utp.edu.co

ANDRÉ P. TSCHIPTSCHIN

Profesor Doctor del Depto. de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales Universidad de São Paulo-Brasil.
antchip@usp.br

Investigaciones han mostrado que el nitrógeno en solución sólida mejora la resistencia al desgaste de estos materiales, siendo el endurecimiento por solución sólida uno de los principales mecanismos para la mejora en su desempeño [1,3,6]. Así, las propiedades alcanzadas con este tratamiento permiten usar estos aceros en aplicaciones que requieren buena resistencia al desgaste y excelente resistencia a la corrosión. Gupta et al estudiaron la resistencia a la erosión y a la erosión-corrosión de aceros inoxidables austeníticos con bajo contenido de níquel y contenidos de nitrógeno entre 0,05 y 0,12; sin encontrar modificaciones considerables en la respuesta a la erosión para estos contenidos de nitrógeno [7].

Otros resultados reportados indican, que adiciones de nitrógeno tienen un efecto benéfico en la resistencia a la corrosión por picadura de aceros inoxidables en medios ácidos conteniendo cloruros, y en algunos casos también en la densidad de corriente pasiva. Varios mecanismos han sido propuestos para entender el papel del nitrógeno en la pasivación de los aceros inoxidables, los cuales tienen que ver con el cambio en la naturaleza, espesor y composición de las capas pasivas con la presencia de nitrógeno [8].

El objeto de este trabajo, por tanto, consiste en identificar el efecto de la adición de nitrógeno en la resistencia a la corrosión y a la erosión en seco de un acero UNS S30403. Donde los principales mecanismos de desgaste y de corrosión observados, son discutidos usando los resultados de pérdida de masa, de polarización potenciodinámica y análisis de las superficies desgastadas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Nitruración gaseosa en alta temperatura

Cuatro grupos de muestras del acero UNS S30403 (cuya composición es presentada en la tabla 1), fueron nitruradas a 1200°C, en atmósfera controlada de nitrógeno y argón, durante 6 horas. La presión del gas en la cámara de tratamiento fue variada, usando 0,05, 0,1 y 0,17 MPa, con el fin de alcanzar diferentes porcentajes de nitrógeno en la superficie del acero. Después del tratamiento, las muestras fueron templadas en agua, obteniéndose capas nitruradas de hasta 1,5 mm de espesor. El mismo acero sin nitrógeno fue usado como material de comparación en los diferentes ensayos realizados.

| Cr | Ni | Mn | Si | Mo | C | Ti |
|------|-----|-----|-----|------|-------|--------|
| 18.1 | 8.5 | 1.3 | 0.5 | 0.04 | 0.025 | 0.0056 |

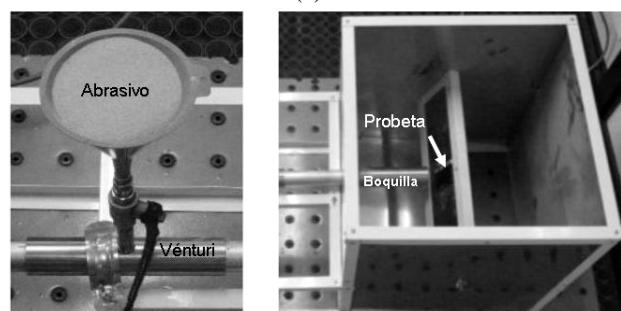
Tabla 1. Composición química do acero UNS S30403

2.2 Ensayos de erosión y corrosión

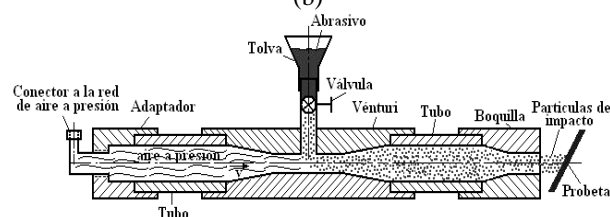
Los ensayos de erosión se realizaron con un dispositivo tipo chorro de arena, ilustrado en la figura 1a), b) y c). Como material abrasivo fueron usadas partículas de sílice con tamaño medio entre 212 y 300 μm (AFS 30/70), a una tasa de 2,1 kg/h, un ángulo de impacto de 20° y una velocidad media de 20 ms^{-1} , medida con anemómetro de hilo caliente Dwyer 470-1, en la franja de medición de 0 a 30 ms^{-1} . Las partículas usadas en los ensayos no fueron reutilizadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Esquema del equipo para ensayos de erosión en seco. a) Montaje general, b) sistema de erosión y c) principio de funcionamiento [9].

Los ensayos de corrosión fueron realizados en una celda plana, en solución 0,5M H_2SO_4 , donde fueron obtenidas curvas de polarización potenciodinámica en un potencióstato Princeton Applied Research 273A, a una tasa de barrido de 1 mV s^{-1} . El contra-electrodo usado fue de platino y el electrodo de referencia de Ag/AgCl . El área expuesta a la solución fue de 1 cm^2 . La temperatura medida durante los ensayos, fue de 25 ± 1 °C.

2.3 Caracterización de los materiales y las superficies

La composición química del acero fue analizada por espectrometría de dispersión con longitud de onda de rayos-X, WDS y las superficies antes y después del ensayo fueron caracterizadas mediante análisis por microscopía óptica y electrónica de barrido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los contenidos de nitrógeno alcanzados en las superficies de las muestras son presentados en tabla 2 en función de la presión del gas utilizada. La microestructura de los aceros está compuesta fundamentalmente de granos austeníticos y algunas maclas, como puede ser observado en la figura 2 para el acero austenítico con 0,11% de nitrógeno en la superficie.

| Presión de N ₂ (MPa) | Contenido de Nitrógeno (% en peso) |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 0.0 | 0.0 |
| 0.05 | 0.11 ±0.07 |
| 0.10 | 0.31 ±0.05 |
| 0.17 | 0.5 ±0.07 |

Tabla 2. Presiones usadas en la cámara durante o tratamiento termoquímico de las muestras y porcentajes de nitrógeno obtenidos en la superficie después del tratamiento.



Figura 2. Microestructura del acero UNS S30403 con 0,11 % N₂ en la superficie.

3.1. Erosión

La figura 3 presenta las curvas de pérdida de masa en función del tiempo de ensayo obtenidas por erosión en seco de los diferentes materiales ensayados. Como se observa, todas las curvas tienen un comportamiento semejante, donde en los primeros momentos de ensayo la pérdida de masa es casi nula, pero aumentando rápidamente después de unos pocos minutos de ensayo., alcanzando un valor aproximadamente constante a unos treinta minutos. Este comportamiento es uno de los tipos más comúnmente encontrados en ensayos de desgaste erosivo en función del tiempo [9,10].

De las curvas se observan dos grupos de materiales definidos, uno con baja pérdida de masa para los materiales con 0.31 y 0,5% % de nitrógeno y otro donde la pérdida de masa casi se duplica y donde están los otros dos materiales, indicando un valor crítico a partir del cual el nitrógeno aumenta la resistencia al desgaste erosivo del acero UNS S30403 en las condiciones de ensayo usadas.

Estas mismas curvas se evidencian diferentes comportamientos durante el proceso de desgaste sufrido por los materiales y lo cual puede ser verificado por microscopía electrónica como se verá en las micrografías más adelante.

El comportamiento observado en las curvas puede ser explicado de la siguiente manera: para los primeros tiempos de ensayo se verifica una leve o casi nula pérdida de masa en los diferentes materiales, lo que indica que estos están únicamente siendo deformados por los múltiples impactos. Para tiempos posteriores, el desgaste se acelera, donde el mecanismo de corte de las partículas sobre la superficie entra en acción. Posteriormente llega un comportamiento de estabilidad del desgaste, lo que se debe al endurecimiento sufrido por la superficie (que es alto en este acero), y que aumenta con el contenido de nitrógeno. Con los múltiples impactos y una superficie endurecida, el material cambia nuevamente de mecanismo de desgaste, pasando a actuar la fatiga superficial y el material comienza nuevamente a ser desgastado. Finalmente se llega a otro período de estabilidad del desgaste, donde después de que las partículas han removido el material superficial fatigado, se continúa con el proceso de endurecimiento y seguido por la formación de nuevas microgrietas de fatiga, donde se espera que para tiempos mayores, se reactive la pérdida de masa de los materiales ensayados.

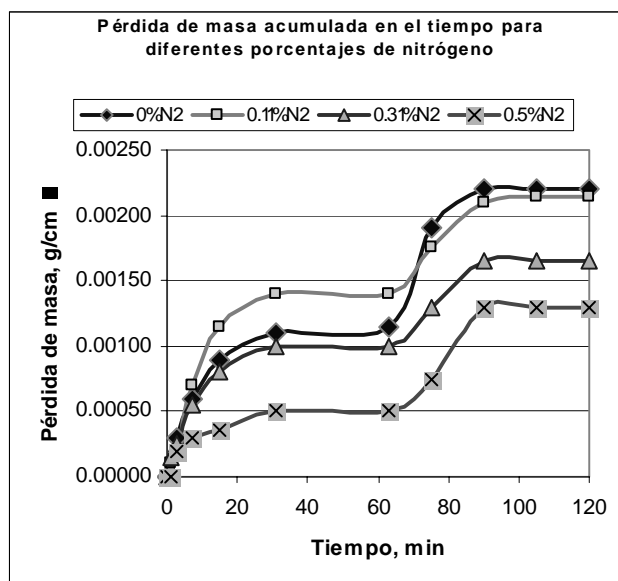


Figura 3. Pérdida de masa acumulada en el tiempo de ensayo en desgaste erosivo en seco para los materiales utilizados.

En la figura 4 se presenta la pérdida de masa acumulada después de una hora de ensayo. En ella se observa que para contenidos de nitrógeno crecientes se tiene una disminución de la pérdida de masa. Esto se puede explicar en el hecho que el nitrógeno lleva a un aumento de dureza por solución sólida, pero ese aumento puede ocurrir sin cambiar considerablemente la tenacidad del material, que ya en los aceros inoxidable austeníticos es alta; por tanto, se puede pensar que la dureza y la microtenacidad se combinaron positivamente con el aumento del nitrógeno para estas condiciones de ensayo.

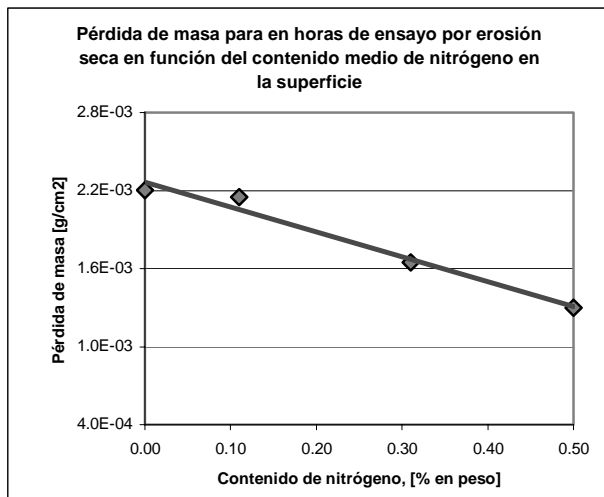
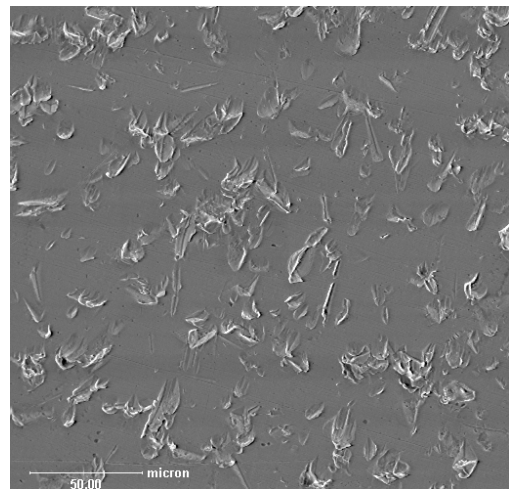


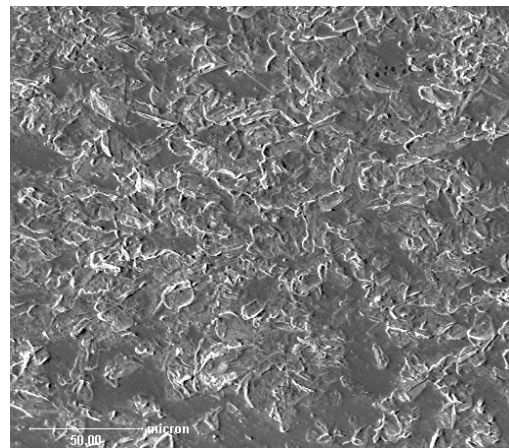
Figura 4. Pérdida de masa acumulada después de una hora de ensayo de desgaste erosivo para diferentes contenidos de nitrógeno en la superficie.

En las figuras 5 a), b), se presenta el daño producido en las muestras con 0,5 % y 0 % en peso de N₂ después de un minuto de exposición al impacto de las partículas. De las micrografías se observa que la erosión ocurre fundamentalmente al inicio por fractura dúctil, con extensiva deformación plástica, sin embargo, se observa que el aumento del contenido de nitrógeno lleva a un cambio importante en la cantidad de marcas y en el nivel de deformación plástica para 0,5% de nitrógeno, donde la superficie revela una leve acción mecánica (algunas marcas de desgaste, figura 5a), mientras para el acero sin nitrógeno, figura 5b), se presentan evidencias de abundante material dislocado, proas y escamas, característicos de mecanismos de microcorte y surcado acentuado.

La presencia de proas de material dislocado (figura 6), hace prever que el arranque de material con los impactos posteriores será inminente. Esta imagen apoya la idea de que el desgaste erosivo de materiales dúctiles resulta del efecto acumulativo de un gran número de impactos de partículas, que originan una pequeña capa de material endurecido, que es removida cuando es alcanzado un valor crítico de deformación y aparece una condición de falla por fatiga, con el subsiguiente reinicio del incremento en la pérdida de masa [11].



(a)



(b)

Figura 5. Imágenes de las superficies del acero después de los ensayos de erosión bajo impacto rasante con partículas de sílice para velocidades de 20 m/s. a) Acero UNS S30403 con 0,5% de nitrógeno en la superficie b) Acero. UNS S30403 sin nitrógeno

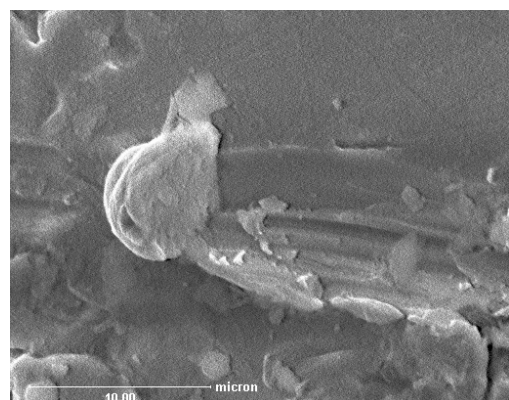


Figura 6. Proa formada por el impacto de una partícula en el acero UNS S30403, velocidad de 20 ms⁻¹ y ángulo de impacto de 20°.

3.2. Corrosión

Datos experimentales obtenidos en investigaciones sobre el efecto de la adición de nitrógeno en la corrosión

uniforme de aceros inoxidable, son motivo de debate; puesto que se han encontrado resultados que demostraron un efecto benéfico del nitrógeno y otros que indican un efecto perjudicial. Esto resulta del hecho en que los resultados son altamente sensibles a pequeñas alteraciones en la composición química de los materiales, el tipo y la concentración de las soluciones usadas en los ensayos y la temperatura, entre otros factores [8, 12, 13]. En este trabajo se encontró un aumento en la resistencia a la corrosión uniforme como se presenta en las figuras 7 y 8.

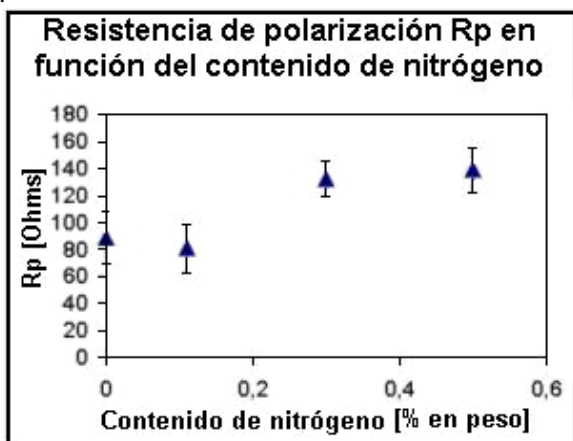


Figura 7. Valores de la resistencia a la polarización para el acero UNS S30403 con diferentes contenidos de nitrógeno en solución 0.5M H₂SO₄.

La figura 7 presenta la influencia del contenido de nitrógeno en el valor de la resistencia a la polarización en solución 0,5 M H₂SO₄. La resistencia de polarización de un material se define como el declive, en el potencial de corrosión, de la tangente a la curva de potencial vs densidad de corriente, y se puede relacionar con la corriente de corrosión por la ecuación de Stern-Geary [14]:

$$R_p = \frac{B}{i_{Corr}} = \frac{(\Delta E)}{(\Delta i)_{\Delta E \rightarrow 0}} \quad (1)$$

Donde R_p es la resistencia de polarización, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión y B es una constante de proporcionalidad.

Por tanto, según los resultados presentados en la figura 7 y la ecuación de Stern-Geary, cantidades crecientes de nitrógeno en la franja estudiada, llevan a una disminución de la tasa de corrosión uniforme en el acero UNS S30403. Por otro lado, el aumento en el contenido de nitrógeno no llevó a variaciones significativas en el potencial de corrosión, manteniéndose al rededor de -550 mV; pero sí provocando una notable disminución de la densidad de corriente pasiva como se presenta en la figura 8.

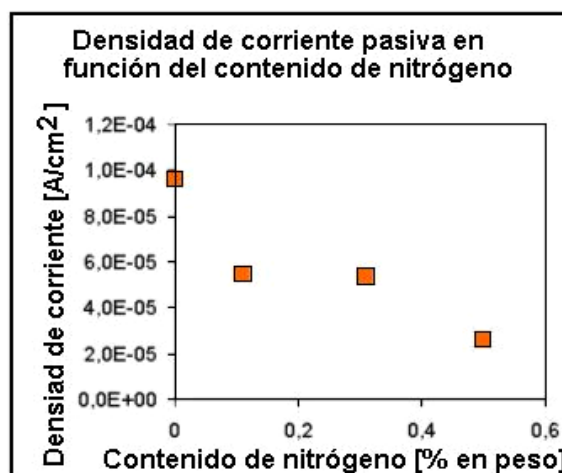


Figura 8. Influencia del contenido de nitrógeno en la densidad de corriente pasiva del acero UNS S30403 en solución 0.5M H₂SO₄.

Aunque los efectos positivos del nitrógeno en la resistencia a la corrosión han sido reportados por varios autores, los mecanismos por los cuales el nitrógeno mejora la pasividad no son conocidos exactamente [15]. Algunos autores explican que la disminución en la densidad de corriente pasiva resulta en un aumento en el espesor de la capa pasiva y una acumulación de nitrógeno debajo de ella, promoviendo procesos de repasivación, si la capa fuera dañada [8,16].

4. CONCLUSIONES

La nitruración gaseosa en alta temperatura no tuvo un efecto significativo sobre la resistencia a la erosión para porcentajes de nitrógeno hasta de 0,11 e en peso.

Los aceros con 0,3% y 0,5% de nitrógeno presentaron baja pérdida de masa y una disminución notable en la cantidad de marcas de desgaste, lo cual se predice que se debe a una combinación de tenacidad y dureza.

La variación de la pérdida de masa (lenta al inicio de los ensayos, acelerada para tiempos medios, casi constante para tiempos mayores y aumentada nuevamente para los últimos tiempos de ensayo), se debe principalmente a la variación de los mecanismos de desgaste operantes en el material.

Los principales mecanismos de desgaste encontrados fueron la deformación plástica y la fractura dúctil en proas e labios formados en la superficie, además de fatiga de bajos ciclos.

La respuesta electroquímica de los materiales mejora con a adición de nitrógeno, fundamentalmente en la capacidad de pasivación de los materiales.

5. AGRADECIMENTOS

- Al CNPQ proceso 475956/03-6.

- Al Grupo de Investigación en Materiales de Ingeniería - GIMI-UTP, del programa de Tecnología Mecánica, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] SPEIDEL, M. Applications and services. In High nitrogen steels and stainless steels. Ed Mudali, U.K., Raj, B. ASM, 2004.
- [2] GAVRILJUK, V. BERNIS, G.; H., "High Nitrogen Steels" (Springer-Verlag, Berlin, 1999)
- [3] TORO, A., SINATORA, A., TANAKA, D.K., TSCHIPTSCHIN, A.P. Corrosion-erosion of nitrogen bearing martensitic stainless steels in seawater-quartz slurry. *Wear* 251 (2001) 1257-1264
- [4] GARZÓN, C. M., TSCHIPTSCHIN, A.P. New high temperature gas nitriding cycle that enhances the wear resistance of duplex stainless steels. *Journal of materials science* 39 (2 004)7101 - 7105
- [5] BERNIS, H., Manufacture and application of high nitrogen steels *ISIJ International* 36 (1996).
- [6] TERVO, Wear properties High Nitrogens steels, Proceedings of the 5th International Conference on High Nitrogen Steels. 1998. Ed. Trans tech publications.
- [7] GUPTA, M.K., CHAKRABARTI, A.K. A., BASAK. Erosive and erosive--corrosive wear behaviour of cast nitrogenated stainless steels. *Wear* 199 (1996) 33-35.
- [8] MUDALI, U.K., NINGSHEN, S. Corrosion properties of nitrogen bearing stainless steels. In High nitrogen steels and stainless steels. Ed. Mudali, U.K., Raj, B. ASM, 2004.
- [9] MEJÍA Edgar, MESA Dairo, GARCÍA Jonny. Construcción de dispositivo para evaluación del desgaste erosivo en seco de materiales, *Scientia et Technica*, Revista UTP, No 26, Diciembre de 2004.
- [10] ZUM GAHR, K. H. Microstructure and wear of materials. Elsevier, 1987
- [11] HUTCHINGS, I. M. Tribology, Edward Arnold ed, 1992.
- [12] TRUMAN, J. Effects of nitrogen alloying on corrosion behaviour of high alloy steels. Proceedings of the International Conference on High Nitrogen Steels. Lille, France, 1988. Institute of metals.
- [13] KENDAL, A., Truman, J., Lomax, K. Properties of AISI 304 and AISI 316 stainless steels with addition of 0,2% nitrogen.
- [14] WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosión. Edusp, 2003
- [15] BERNIS, H., LUEG, J. corrosion behaviour and mechanical properties of martensitic steels containing nitrogen HNS 88.
- [16] HANNINEN, H. Corrosion properties of HNS. Proceedings of the 5th International Conference on High Nitrogen Steels. 1998. Ed. Trans tech publications