

TRATAMIENTO TÉRMICO DE PRECIPITACIÓN EN EL ACERO UNS S43000 ENTRE 500°C Y 700°C.

Heat treatment of precipitates in UNS S43000 steel between 500°C and 700°C

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue examinar la secuencia de precipitación en el acero UNS S43000 entre 500°C y 700°C desde 5 minutos a 16 horas. La evaluación microestructural fue realizada en los microscopios óptico y electrónico de barrido. Fue realizada difracción de rayos X sobre la superficie del acero y después de la extracción de precipitados. Fueron observadas diferentes morfologías de precipitados después de los tratamientos isotérmicos que involucran las formas inter e intragranular. Se propone como secuencia de precipitación etapas de disolución y reprecipitación de fases más estables hasta el coalescimiento y crecimiento para tiempos y temperaturas mayores.

PALABRAS CLAVES: acero inoxidable ferrítico, carburos, nitruros, precipitados, tratamiento térmico, UNS S43000.

ABSTRACT

The purpose of this work was to examine the precipitation sequence in UNS S43000 steel aged at 500°C and 700°C between 5 minutes and 16 hours. The microstructural examination were carried out in optical and scanning electron microscopy. X-ray diffraction on steel surface and extracted precipitates were also carried out. Different morphology of the precipitates were observed after isothermal treatment in the intergranular and intragranular form. The proposed precipitation sequence has dissolution and reprecipitation steps of stable chromium nitrides and/or carbides followed by its coalescence in higher times and/or temperatures.

KEYWORDS: ferritic stainless steel, carbides, nitrides, precipitates, heat treatment, UNS S43000.

1. INTRODUCCIÓN

La inmunidad a la corrosión bajo tensión, elevada conductividad térmica y baja expansión térmica, son algunas de las propiedades más importantes de los aceros inoxidables ferríticos (AIF), en relación a los aceros inoxidables austeníticos (AIA) [1]. Sin embargo, la susceptibilidad a la sensibilización, fragilidad y pobre soldabilidad, son algunas de las limitaciones para su utilización [2, 3].

Dentro de los AIF, el acero tipo UNS S43000 es de los más fabricados y utilizados. Este acero tiene entre 16 y 18%Cr. Dependiendo del contenido de elementos intersticiales, carbono y nitrógeno, puede transformarse parcialmente en austenita entre 900°C y 1200°C [4, 5]. A la temperatura ambiente su microestructura consiste generalmente de carburos de cromo precipitados en la matriz ferrítica [6].

Particularmente, los AIF se caracterizan por su rápida cinética de precipitación, cuando se compara con los AIA [7]. La presencia y composición de los precipitados depende tanto de la historia térmica como de la

composición química del acero, influyendo fuertemente sobre las propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión [8, 9]. El objetivo de este trabajo es estudiar la secuencia de precipitación que ocurre en el acero UNS S43000 después de los tratamientos isotérmicos realizados en el rango de temperaturas entre 500°C y 700°C.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La Tabla 1 presenta la composición química del acero utilizado en el presente trabajo.

%C	%Mn	%Si	%Ni	%Cr
0,040	0,37	0,32	0,23	16,0
%P	%S	%N	%Ti	%Nb
0,033	0,0065	0,032	0,08	0,01

Tabla 1. Composición química (% en masa) del acero UNS S43000 (balance hierro).

Las muestras fueron solubilizadas a 1200°C por 20 minutos y enfriadas en agua. Los tratamientos isotérmicos fueron realizados a 500°C, 550°C, 600°C, 650°C y 700°C por 5, 10, 20, 40, 90 minutos y 2, 3, 4, 8,

CARLOS AUGUSTO SERNA GIRALDO

Ingeniero Metalúrgico, Ph. D.
Investigador Universidad de São Paulo
caserna@usp.br

CLAUDIA PATRICIA SERNA GIRALDO

Ingeniera Mecánica, Ph. D.
Profesora Universidad de Antioquia.
claserna@udea.edu.co

NEUSA ALONSO-FALLEIROS

Ingeniera Metalúrgica, Ph. D.
Profesora Universidad de São Paulo.
neusa.alonso@poli.usp.br

16 horas y enfriadas nuevamente en agua. Tratamientos isotérmicos adicionales fueron realizados a 500°C por tiempos de 32 y 64 horas. Para proteger las muestras de la oxidación, todos los tratamientos fueron realizados al vacío.

Las muestras fueron lijadas hasta lija #600 y embutidas en baquelita. Para la realización de la práctica W fue realizado un orificio roscado con el fin de proporcionar contacto eléctrico. Para los ensayos metalográficos fueron utilizadas las muestras embutidas en baquelita.

La práctica W fue realizada según los procedimientos de la norma ASTM A763 [10]. Las muestras fueron pulidas hasta diamante 1µm y atacadas con solución acuosa de 10% ácido oxálico, aplicando una densidad de corriente de 1A/cm², durante 90 segundos. En la ausencia de precipitados la microestructura tipo escalón es revelada, mientras que en la presencia de estos aparece la microestructura tipo surco. La microestructura dúplex es una combinación de ambos tipos (escalón y surco).

La caracterización microestructural del material fue realizada utilizando el reactivo Vilella (1g ácido pícrico, 5 mL HCl y 100 mL etanol).

La observación de las muestras fue realizada en el microscopio óptico (MO) marca *OLYMPUS* y el microscopio electrónico de barrido (SEM) marca *PHILIPS XL-30* y microsonda *EDAX* para análisis espectrométrica de rayos-X.

La difracción de rayos-X fue realizada en el difractómetro marca *PHILIPS MPD 1880* utilizando la radiación CuKα, con tensión de 40kV, corriente 20 mA, barrido paso a paso cada 0,02° por segundo.

La extracción de precipitados fue realizada utilizándose el reactivo Berzelius [11] (320 g CuCl₂·2H₂O, 280 g KCl, 20 g ácido tartárico, 150 mL HCl y 1,85 mL agua destilada). Las muestras, previamente lijadas y secas, fueron inmersas en aproximadamente 300 mL de solución Berzelius durante 12 horas aproximadamente, a la temperatura ambiente (25°C), con agitación magnética. Después de la disolución de las muestras, el electrolito fue filtrado en un sistema al vacío, con filtro de membrana *PTFE* de 45 mm de diámetro y tamaño de poro de 0,2 µm. Después de completado el filtrado, los precipitados fueron lavados con agua destilada y el conjunto precipitados y papel filtro, fue secado a 100°C por 24 horas y enviado para análisis por difracción de rayos-X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra la microestructura del acero tal como recibido y después del tratamiento térmico a 1200°C. El acero presenta estructura completamente ferrítica. En la condición como recibido, son observados precipitados dispersos en la matriz ferrítica (figura 1a). El tratamiento térmico a 1200°C permite la completa disolución de esos

precipitados, sin embargo, debido al elevado contenido de elementos intersticiales, junto a sus elevados coeficientes de difusión, el enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente no impide la precipitación, de esta vez, en los límites de grano, donde se observan precipitados finos y continuos (figura 1b). También fue observado acentuado crecimiento de grano y ausencia de transformación austenítica.

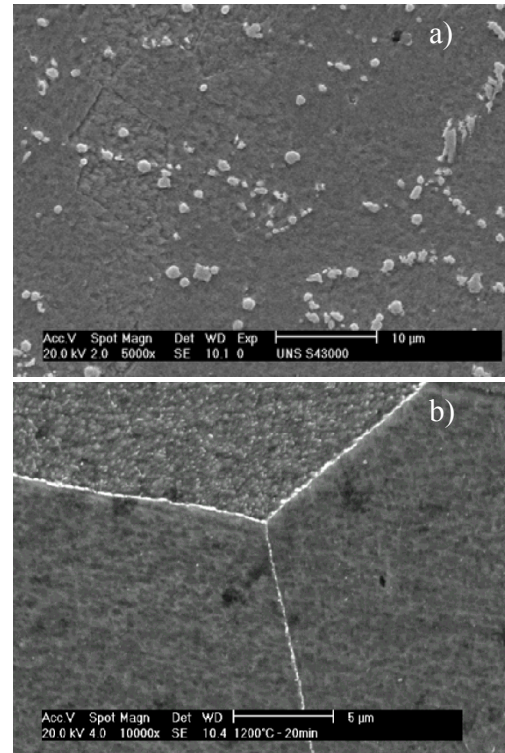


Figura 1. Micrografía del acero tal como recibido (a) y después de solubilizado a 1200°C por 20 minutos con enfriamiento en agua (b) después del ataque metalográfico con reactivo Vilella. Observase en a) precipitados dispersos en la matriz ferrítica y en b) precipitados finos y continuos en los límites de grano ferríticos (imagen SEM).

Después de la práctica W, para la condición solubilizada fueron observados límites de grano no atacados (escalón) y otros límites con acentuado ataque (surcos). A medida que se realizaron los tratamientos isotérmicos entre 500°C y 700°C fueron observados dos morfologías de ataque en función del tiempo: una intergranular y otra generalizada. Para todos los tiempos a 500°C fueron observadas predominantemente morfologías dúplex, similares a las de la condición solubilizada y ausencia de ataque en la matriz ferrítica. El mismo resultado fue obtenido a 550°C para tiempos de hasta 40 minutos. A partir de 90 minutos de tratamiento isotérmico, en esta temperatura, predominó la morfología tipo surco y solo para 16 horas ocurrió el ataque generalizado de la matriz ferrítica. A 600°C fue observada morfología dúplex en 5 minutos e a partir de 10 minutos surcos. El ataque generalizado ocurrió a partir de 20 minutos. Los

tratamientos térmicos realizados a 650°C y 700°C, en todos los tiempos, mostraron tanto surcos como ataque generalizado en la matriz ferrítica. La figura 2 muestra dos microestructuras típicas, observadas en SEM después del ataque en ácido oxálico para muestras con diferentes condiciones de tratamiento isotérmico. La figura 2a. presenta para la muestra tratada a 500°C-64 horas, microestructuras tipo surco y un límite de grano donde el ataque no ocurrió de forma continua. En la figura 2b. son observados surcos en los límites de grano e intenso ataque generalizado en la matriz ferrítica de la muestra tratada a 600°C-16 h. Tanto la microestructura tipo surco como el ataque generalizado de la matriz ferrítica solo es posible debido a intensa precipitación de carburos y/o nitruros ricos en cromo, los cuales son disueltos por el ácido oxálico. Micrografías similares a la de la figura 2b. también han sido reportadas para el acero UNS S43000 [12, 13], tratados isotérmicamente en temperaturas superiores a 700°C.

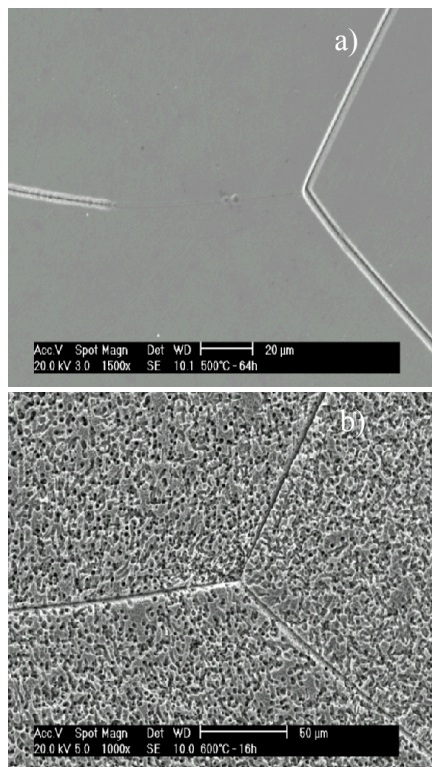


Figura 2. Micrografías después de la práctica W observadas en el SEM (a) 500°C-64h: surcos y límites de grano sin ataque. (b) 600°C-16h: surcos y ataque generalizado en la matriz ferrítica.

A través de los resultados obtenidos después de la práctica W fue posible determinar que el acero presenta, inicialmente, precipitación intergranular. La precipitación intragranular ocurre para temperaturas mayores que 600°C, o en bajas temperaturas para tiempo de tratamiento térmico relativamente prolongados (500°C por 16 horas).

Para revelar la forma y distribución de esos precipitados, las muestras fueron atacadas metalográficamente con reactivo Vilella, y posteriormente observadas en SEM. Para los primeros tiempos de tratamiento isotérmico a 500°C (hasta 8 horas) y 550°C (hasta 40 minutos) no fue observada alteración significativa de la morfología de los precipitados, en relación a la condición solubilizada (figura 1b). En la medida que se aumentó el tiempo de tratamiento isotérmico fue observada una fina precipitación alrededor de las regiones próximas de los límites de grano, envolviendo los precipitados originalmente formados en el enfriamiento de la condición solubilizada. Eso sucedió a 500°C a partir de 16 horas y en 550°C a partir de 2 horas. La figura 3 muestra dos micrografías típicas para algunas de esas condiciones de tratamiento, donde se observa tanto la morfología como la distribución de los precipitados. La presencia de tales precipitados se debe al alivio de la matriz ferrítica supersaturada de los elementos intersticiales, carbono y nitrógeno.

En 500°C fue observada modificación de la morfología de los precipitados para los tiempos de 32 y 64 horas. Semejante a lo que está descrito a seguir para tratamientos a partir de 20 minutos a 600°C.

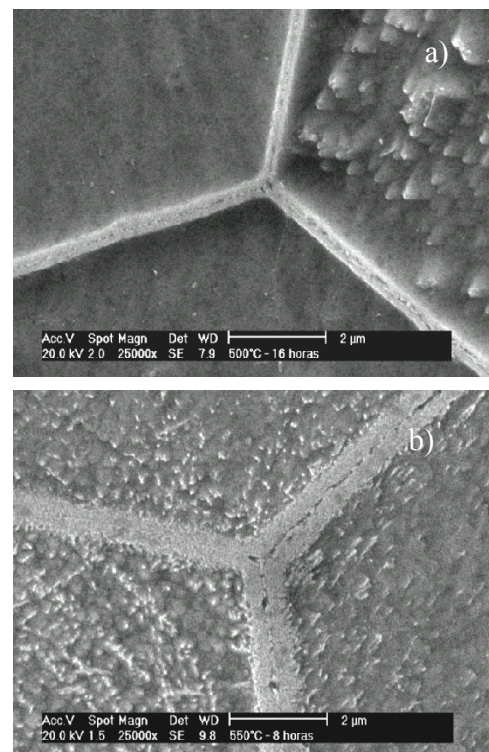


Figura 3. Micrografías mostrando precipitados en los límites de grano después de los tratamientos isotérmicos (a) 500°C-16h y (b) 550°C-8h. Se observan precipitados en las regiones próximas a los límites de grano (a y b) y precipitados intragranulares (b).

En la temperatura de 600°C fue observada alteración de los precipitados formados en los límites de grano. La figura 4 muestra micrografías típicas de algunas condiciones de tratamiento isotérmico realizados a 600°C. En 10 minutos (figura 4a) fue observada fina precipitación alrededor de los límites de grano, similares a los presentados en la figura 3. Tiempos entre 20 y 40 minutos (figura 4b) muestra apenas precipitados en los límites de grano, semejante a los observados para la condición solubilizada. Entre 90 minutos e 2 horas fue observada nuevamente fina precipitación alrededor de los límites de grano, la cual aumenta hasta 4 horas (figura 4c). En tiempos mayores a 8 horas fue observada alteración de la morfología de esos precipitados. La figura 4d muestra precipitados no continuos y mayores, comparativamente a los observados en los menores tiempos de tratamiento isotérmico.

El aspecto más importante de la figura 4 es la forma como ocurre la precipitación en los límites de grano. En esa temperatura, como en 500°C y 550°C, el aumento en el tiempo de tratamiento isotérmico permite el alivio de la matriz ferrítica supersaturada de elementos intersticiales, propiciando precipitación de carburos y/o nitruros de cromo. En ese sentido, con el aumento del tiempo de tratamiento isotérmico, se esperaba que los precipitados formados en el acero, preferencialmente en los límites de grano, coalescieran y crecieran. Sin embargo, en esta temperatura, las figura 4a e 4c, que corresponden a 10 minutos y 4 horas, respectivamente, muestran intensa precipitación en las regiones próximas a los límites de grano, mientras que en la figura 4b, que corresponde a un tiempo intermedio, muestra ausencia de esos precipitados. Ese resultado sugiere una disolución parcial de los precipitados entre 20 y 40 minutos. Se supone que tales precipitados sean metaestables en relación a los presentados para los mayores tiempos de tratamiento isotérmico.

Con el aumento de la temperatura de tratamiento isotérmicos para 650°C, fueron observados, en 5 minutos, precipitados continuos en los límites de grano, y fina precipitación al lado de esas regiones. La figura 5a muestra el aspecto microestructural de esos precipitados. El aumento en el tiempo de tratamiento isotérmico propicia coalescimiento y crecimiento de los precipitados formados en los límites de grano, los cuales se caracterizan por ser no continuos y de mayor tamaño. A 700°C, para todos los tiempos, fueron observados precipitados no continuos y de mayor tamaño en los límites de grano (figura 5b).

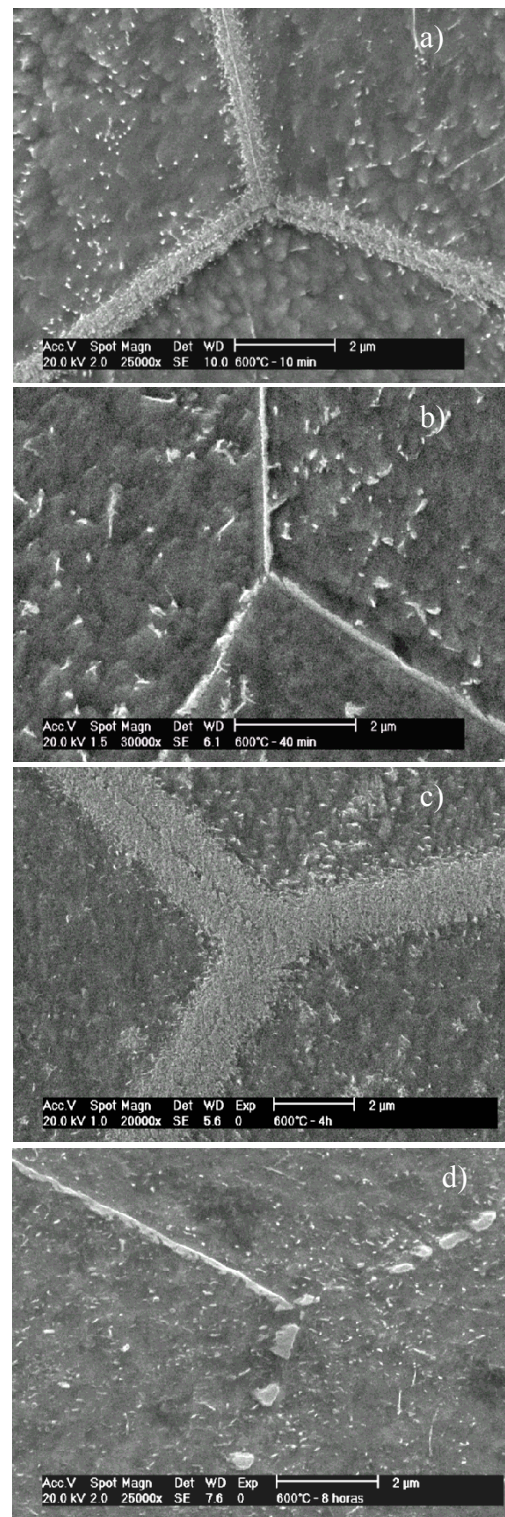


Figura 4. Micrografía mostrando precipitados en los límites de grano después de los tratamientos isotérmicos a 600°C por tiempos de: (a) 10 minutos. (b) 40 minutos. (c) 4 horas. (d) 8 horas. Se observa alteración de la morfología de los precipitados con el aumento en el tiempo de tratamiento isotérmico.

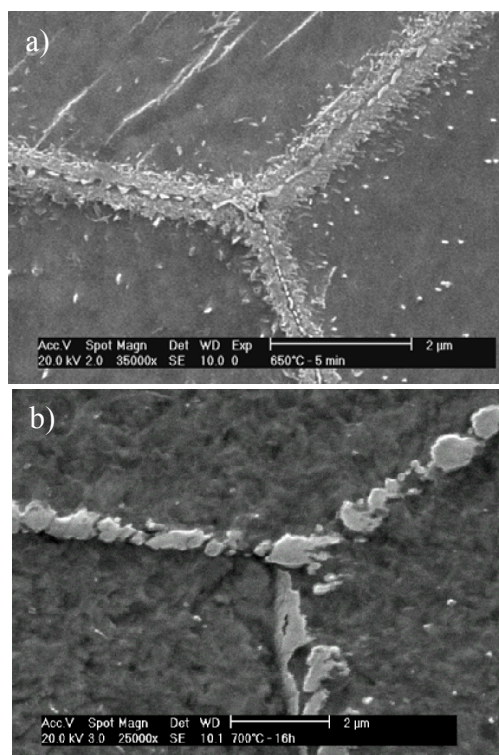


Figura 5. Micrografías mostrando precipitados no continuos sobre los límites de grano (a) 650°C-5 minutos. (b) 700°C-16 horas. Se observa en (a) fina precipitación alrededor de los precipitados más gruesos y en (b) precipitados coalescidos.

En el intento de identificar esos precipitados fue realizado análisis de difracción por rayos-X sobre las superficies pulida de las muestras del acero en las condiciones: tal como recibido, solubilizado y algunas condiciones de tratamiento isotérmico. Sin embargo, solo fueron difractados los picos característicos de la ferrita. Fue entonces realizada extracción química de precipitados y posterior difracción de rayos-X. La figura 6 muestra los difractogramas obtenidos. Se observa que a 600°C, con el aumento en el tiempo de tratamiento (5 minutos para 40 minutos), comienzan a ser difractados los picos característicos del nitruro de cromo (Cr_2N) y posteriormente para 2 horas de tratamiento surgen los picos característicos del carburo de cromo (Cr_{23}C_6). El aumento del tiempo de tratamiento isotérmico y/o de la temperatura, aumenta la intensidad de los picos difractados. Residuos extraídos del acero en la condición solubilizada y de algunas condiciones de tratamiento isotérmico a 500°C no mostraron picos de difracción de precipitado alguno.

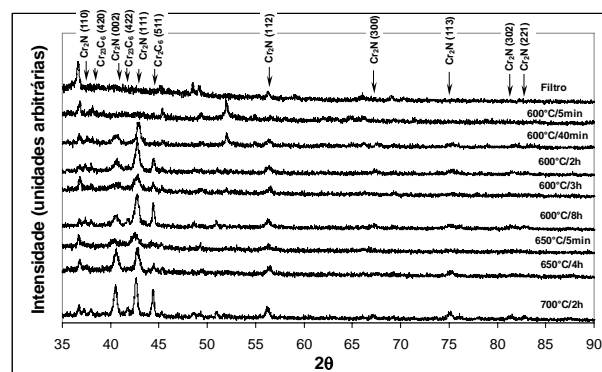


Figura 6. Espectros de difracción de rayos-X del papel filtro y de los residuos extraídos químicamente de las muestras sometidas a tratamientos isotérmicos a 600°C, 650°C y 700°C. Se observan los picos característicos del nitruro de cromo (Cr_2N) y con el aumento en el tiempo de tratamiento son observados los picos correspondientes al carburo de cromo (Cr_{23}C_6).

Secuencia de precipitación en el acero UNS S43000

A partir de los resultados mostrados, se puede proponer una secuencia de precipitación en el acero UNS S43000. El calentamiento a 1200°C permite la disolución de los precipitados en la matriz ferrítica, permaneciendo el carbono y el nitrógeno en solución sólida. Las altas velocidades de difusión del carbono y del nitrógeno proporcionan la formación de finos precipitados ricos en cromo en los límites de grano (confirmado por los surcos presentes en esa condición después de la práctica W), durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Los tratamientos entre 500°C y 700°C permiten la precipitación en las regiones próximas a los límites de grano. A 16 horas en 500°C se observa fina precipitación de fases (metaestables) en las proximidades de los límites de grano, además de eso, el hecho de ser precipitados muy finos le atribuye elevada energía interfacial, acentuando el carácter metaestable. El aumento de la temperatura aumenta la cinética de precipitación. En 500°C son observados para 2 horas de tratamiento, precipitados relativamente gruesos en los límites de grano. Para 3 horas esa fina precipitación desaparece, permaneciendo apenas los precipitados más gruesos en los límites de grano. Por su vez, después de 8 horas los precipitados surgen nuevamente con una morfología semejante a la observada para 2 horas y permanecen así, hasta 16 horas de tratamiento isotérmico. La alteración de la morfología de los precipitados para 3 horas de tratamiento, sugieren una disolución parcial de los precipitados, seguida de nueva precipitación, de esta vez estable, en los tiempos mayores de tratamiento isotérmico.

El aumento de la temperatura de tratamiento isotérmico acelera la cinética de las reacciones de precipitación,

disolución y nueva precipitación (evidente a 600°C). A 600°C, tiempos mayores a 8 horas alteran significativamente la morfología de los precipitados, sugiriendo crecimiento y coalescencia de tales precipitados. Tal apreciación es confirmada por las micrografías mostradas para 650°C y 700°C (figuras 5a y 5b).

De esa forma, los resultados mostrados en la figura 6 sugieren que inicialmente ocurre la precipitación de nitruro de cromo Cr₂N, el cual disuelve parcialmente y posteriormente, ocurre tanto la precipitación de nitruro de cromo Cr₂N, como la de carburo de cromo Cr₂₃C₆, en estequiometrias más estables.

Se encuentran en la literatura [14, 15] mecanismos que confirman la ocurrencia de etapas de: precipitación metaestable-disolución-precipitación estable, para otras aleaciones ferrosas. La confirmación de este mecanismo depende de más investigación utilizando otras técnicas como la microscopía electrónica de transmisión.

CONCLUSIONES

- El acero UNS S43000 presenta fina precipitación de fases ricas en cromo en los límites de grano después de la solubilización a 1200°C y tratamientos isotérmicos entre 500°C y 700°C.
- Los tratamientos isotérmicos permiten la precipitación de fases metaestables entre 500°C y 600°C, las cuales con el aumento del tiempo disuelven favoreciendo la precipitación de fases más estables, siendo observado finalmente crecimiento y coalescencia de los precipitados.
- La forma y distribución de los precipitados varían con la temperatura y/o el tiempo de tratamiento isotérmico, siendo que las fases estables son los nitruros de cromo Cr₂N y los carburos de cromo Cr₂₃C₆.

AGRADECIMENTOS

A CAPES por la beca de doctorado concedida. A ACESITA S.A. por la donación del material. A Clarice Kunioshi y a Vinicius Freire Elias por la ayuda en el análisis de las muestras en el microscopio electrónico de barrido. A Antonio Livio da Silva Nunes por su colaboración en la preparación de las muestras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Tomari, K. Fujiwara, K. Shimogori, T. Fukuzuka and M. Kanda. "Intergranular stress corrosion cracking of 13%Cr and 18%Cr ferritic stainless steels in high temperature high purity water," *Corrosion*, vol. 38, n.5, pp. 283-294, May. 1982.
- [2] A. J. Sedriks. *Corrosion of Stainless Steel*. Princeton. New Jersey, 1996. p 35-47, 238-242, 254-257.
- [3] A. C. T. M. Van Zwieten and J. H. Bulloch. "Some considerations on the toughness properties of ferritic stainless steel-a brief review," *Int. J. Pres. Ves. & Piping*, vol. 56, pp. 1-31, 1993.
- [4] T. Takeshita, J. Harase and H. Yada. "Effect of $\alpha \leftrightarrow \gamma$ partial transformation on recrystallization after hot deformation in 17%Cr stainless steel," *Transaction ISIJ*, vol. 27, pp. 432-438, 1987.
- [5] M. Sephton and P. C. Pistorius. "Strengthening of a cold worked 17%Cr ferritic stainless steel (type 430) by heat treatment," *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 185-191, 1997.
- [6] R. D. Campbell. "Ferritic stainless steel welding metallurgy," *Key Engineering Materials*, vol. 69&70, pp. 167-216, 1992.
- [7] H. Arai, S. Takeda and Y. Arata. "Theoretical analysis of susceptibility of ferritic stainless steel to intergranular corrosion caused by welding," *Transactions of JWRI*, vol. 16, n. 1, pp. 131-137, 1987.
- [8] J. B. Lee, J. F. Smith, A. L. Geiger and D. H. Kah. "An analytical electron microscope examination of sensitized AISI 430 stainless steel," *Corrosion*, vol. 41, n. 2, pp. 76-80, Feb. 1985.
- [9] C. A. Serna-Giraldo, "Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização," Ph.D., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, EPUSP, São Paulo. 2006.
- [10] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). "Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in ferritic stainless steels. A763-93", Philadelphia, 1999.
- [11] K. Burke, "Chemical extraction of refractory inclusions from iron-and-nikel base alloys," *Metallography*, vol. 8, pp. 473-488, 1975.
- [12] J. B. Lee, "Etching method for determining susceptibility to intergranular attack in ferritic stainless steels," *Corrosion*, vol. 40, n. 4, pp. 163-169, Apr. 1984.
- [13] A. S. M. Paroni, N. Alonso-Falleiros and R. Magnabosco, "Sensitization and pitting corrosion resistance of ferritic stainless steel aged at 800°C," *Corrosion*, vol 62, n 11, pp. 1039-1046, Nov. 2006.
- [14] D. H. Jack and K. H. Jack, "Invited review: carbides and nitrides in steel," *Materials Science and Engineering*, vol. 11, pp. 1-27, 1973.
- [15] N. Fujita, H. K. D. H. Bhadeshia and M. Kikuchi, "Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steel," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 12, pp. 243-284, 2004.