

# **EFFECTOS COMBINADOS DE LA DIFUSIÓN... LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA Y EL ENVEJECIMIENTO DURANTE LA NITRURACIÓN DE ACEROS ESPECIALES \***

**Daniel Codorníu Pujals**  
Dpto Fís. de los Metales  
Universidad Central de las Villas

**Ma. J. Codorníu Pujals**  
Dpto Fís. General  
Universidad Central de las Villas

## **RESUMEN**

Se estudian los resultados obtenidos en la difusión superficial de nitrógeno por bombardeo iónico de tres aceros con alto contenido de níquel (entre 20 y 26% en peso), aleados además con Al, Ti y Nb. En el presente

\* Trabajo realizado con la colaboración del Centro Nacional de Investigaciones Científicas.

trabajo se le dedica especial atención al fenómeno del envejecimiento que tiene lugar por precipitación de compuestos intermetálicos a las temperaturas de nitruración, así como su interrelación con la formación de la capa nitrurada y con las temperaturas de transformación martensítica.

#### ABSTRACT

The results of surface diffusion of nitrogen by ionic bombardment in three steels with high nickel content (from 20-26% by weight) which are also alloyed with Al, Ti and Nb.

Special attention is here given to ageing which takes place by precipitation of intermetallic compounds in nitrating temperatures and its interrelation with the formation of nitrated layer and with the martensitic transformation temperatures.

#### INTRODUCCIÓN

Los aceros aleados con un alto por ciento de níquel y con elementos tales como Al, Ti y Nb; además de presentar la característica de la transformación martensítica inversa (1), sufren envejecimiento durante el calentamiento por la precipitación de compuestos intermetálicos, tales como  $\delta'$ -Ni<sub>3</sub>Ti,  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>3</sub>Al y otros (2,3). Tal proceso de envejecimiento debe influir sobre la posición de los puntos martensíticos, por cuanto estos precipitados alteran

la composición de elementos austenitizadores en la matriz.

Es de particular interés la circunstancia de que estos procesos de envejecimiento pueden ocurrir en el rango de temperaturas normales de nitruración (de 400 a 800°C) y en tiempos relativamente cortos. Kokorin, Gorbach y sus colaboradores han observado envejecimiento en la martensita de aceros de este tipo a 650°C en el transcurso de 30 min. (4) Si a esto se une el hecho de que la transformación martensítica inversa ocurre en el intervalo de 500 a 700°C (5), es evidente que durante la nitruración de estos aceros entre 500 y 600°C habrá una combinación de 3 importantes procesos:

- a) la difusión del nitrógeno con la correspondiente formación de nitruros de hierro y de los elementos aleados.
- b) la transformación martensítica inversa que puede variar el estado físico antes o durante el propio proceso de nitruración.
- c) la precipitación de elementos intermetálicos.

Todos estos elementos han de ser tenidos en cuenta al analizar las características obtenidas en la estructura de los aceros como resultado de la nitruración y el posterior enfriamiento.

El objetivo del presente trabajo es analizar precisamente el resultado de la nitruración iónica de un grupo de aceros del tipo señalado, a la luz de la consideración de

los diferentes procesos que tienen lugar simultáneamente.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La composición química de los aceros estudiados es la siguiente (en % en peso):

	Ni	Al	Nb	Ti	C
6534	26,6	0,03	0,17	2,65	≤0,04
6539	26,7	2,1	0,18	0,3	≤0,04
6540	26,4	2,24	0,33	2,95	≤0,04

Las aleaciones fueron homogeneizadas y laminadas, preparándose muestras planas alargadas de dimensiones 35 x 3 x 0,5 mm. Dichas muestras fueron recocidas durante 2 horas a 1100°C y enfriadas en agua para obtener un estado fundamentalmente austenítico. Una parte de las muestras, después del recocido, se enfrió en nitrógeno líquido con lo cual se obtuvo alrededor de un 80% de martensita.

La nitruración fue realizada por el método de bombardeo iónico en el equipo construido para este fin por el Ing. Carlos Lariot en el Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Una descripción del fundamento y de las principales partes del equipo aparece en (6).

Las temperaturas de nitruración fueron de 500, 550 y 600°C y los tiempos oscilaron entre 1 y 2 horas. Estos tiempos, aunque resultan relativamente menores que los que

se utilizan normalmente, se escogieron así con el objetivo de analizar los primeros estadios del proceso, en los cuales la concentración del nitrógeno en las zonas interiores de la muestra tuviera aún valores bajos.

El medio saturante es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, cuya composición se regula mediante una válvula en el sistema. La presión en el recinto de nitruración se mantuvo en el orden de los 3 torr.

El enfriamiento de las muestras después de la nitruración se realizó relativamente rápido (~ 50°C/min.) mediante la inyección de hidrógeno al sistema.

Después de nitruradas las muestras fueron analizadas por Rayos-X en el difractor del equipo TUR-61M con radiación de hierro.

Para el análisis metalográfico, las muestras fueron cortadas por su parte media, puliéndose mecánicamente la sección transversal de las mismas, después de lo cual fueron atacadas con nital al 4%. Las microfotografías se tomaron con una cámara de 24x36mm en el microscopio metalográfico NEOPHOT-21.

Debido al pequeño poder de penetración de los Rayos-X en nuestras muestras (~ 20 $\mu$ ), a manera de comprobación de las fases indicadas por las microfotografías, se realizó el análisis de Rayos-X por capas. Para ello se rebajaron capas de la muestra mediante un cuidadoso pulido mecánico

y se tomaron los difractogramas a distintas profundidades de la superficie de la muestra.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se resumen los principales resultados obtenidos en el análisis metalográfico y roentgenográfico de los aceros nitrurados por bombardeo iónico.

El aspecto más significativo de dicha tabla es el hecho de que independientemente del estado inicial, el constituyente fundamental de las capas nitruradas en todos los casos es la austenita nitrogenada. Para la aleación 6534 nitrurada desde un estado puramente austenítico a 500°C, el resultado es la aparición de una capa que según se obtiene de los rayos-x es también austenítica, aunque la misma se puede definir bien en el microscopio óptico, posiblemente por los cambios que en ella produce la formación de nitruros de los elementos aleados (Fig. 1).

Un resultado aparentemente paradójico es el de ese propio acero nitrurado a 600°C. En el análisis microscópico (Fig. 2) puede apreciarse la aparición de martensita en los granos austeníticos. Sin embargo, el acero estaba inicialmente en estado austenítico. Si suponemos que el nitrógeno estimula la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$  en el enfriamiento, entonces prioritariamente debería aparecer martensita en la capa nitrurada, sin embargo el análisis de R-X arroja so-

lamente líneas de la fase  $\delta$  en este caso (aunque las mismas están ligeramente desdobladas, indicando una gran inhomogeneidad en esa capa). La explicación puede encontrarse si tenemos en cuenta que a 600°C los procesos difusivos están suficientemente activados como para que en 2 horas se produzca una precipitación apreciable de compuestos intermetálicos de los elementos aleados; es decir, que estamos en condiciones de envejecimiento de la austenita. Estos compuestos son fundamentalmente del tipo  $Ni_3Ti$ , lo cual implica un empobrecimiento en níquel de la austenita. Dicho empobrecimiento en níquel provoca el ascenso de la temperatura de inicio de la transformación martensítica y por consiguiente, la posibilidad de la reacción  $\gamma \rightarrow \alpha$  en el enfriamiento, incluso lento, desde la temperatura de nitruración hasta la temperatura ambiente. Sin embargo, dicha reacción no se produce en las capas superficiales, por cuanto se sabe que el titanio tiene una gran afinidad por el nitrógeno (7) y se formará el TiN con preferencia al  $Ni_3Ti$ , el cual no precipitará en aquellas capas más superficiales en las cuales el Ti se agote con la formación del nitruro correspondiente. Así pues, la capa que se forma, además de estar endurecida por la precipitación del TiN está estabilizada con respecto al envejecimiento, pues el níquel no tiene contraparte para formar el compuesto intermetálico.

Aunque no exactamente para 600°C-2h, nosotros habíamos detectado el efecto de subida del punto  $M_s$  por envejecimiento a 500°C-6h, 650°C-4h y a 750°C-3h. Obsérvese el efecto encontrado para el 1er. caso (Fig. 3).

La hipótesis arriba expresada da explicación a una serie de resultados que se obtuvieron anteriormente por otros métodos de nitruración. Así por ejemplo, obsérvese en la fig. 4 la aparición de martensita en el interior de la muestra (y no en la capa) del acero 6534 nitrurado 1h a 600°C por el método eléctrico en la cámara de altas temperaturas.

Pasemos ahora a analizar la presencia de  $\gamma'$  como fase mayoritaria en las capas de los aceros en estado inicial martensítico. Esto implica la suposición de que baja la influencia del nitrógeno que difunde tiene lugar la reacción inversa  $\alpha \rightarrow \delta$  en las zonas más superficiales y que en las zonas interiores, menos ricas en nitrógeno, tal reacción no se produce.

Ante esto hay que retomar la idea de la posibilidad de que en este último caso, a las temperaturas de nitruración, el nitrógeno baje el punto  $A_s$ , es decir, active el inicio de la transformación martensítica inversa. Esto quiere decir que  $\delta'$  no se formará a partir de  $\alpha$  directamente, sino como resultado de la transformación  $\delta \rightarrow \delta'$  (como ocurre en el sistema Fe-N entre 590 y 680°C). Ahora

bien, está claro que tal reacción sólo se producirá para contenidos apreciables de nitrógeno, lo que equivale a decir tiempos largos o temperaturas elevadas de saturación.

En este caso por ser tiempos cortos (2 horas) y temperaturas no mayores de 600°C no se observan  $\delta'$  ni  $\epsilon$  que han sido encontrados en estos mismos aceros para tiempos mayores y temperaturas más elevadas (8).

El análisis de rayos-X no arrojó la presencia de otras fases en la capa diferentes de  $\delta$ . El ejemplo de las figuras 5 y 6 muestra que la capa superficial es austenítica y el interior martensítico, estando ausentes las capas de nitruro de hierro.

De la tabla 1 se puede observar que los mayores espesores de capa se obtienen para el acero 6539, el cual contiene siempre martensita al inicio del proceso en más o menos cantidad.

#### CONCLUSIONES

1. Se demuestra que en los aceros estudiados para tiempos cortos de nitruración, el constituyente fundamental de la capa de difusión es la austenita nitrogenada.
2. Se plantea un posible mecanismo de formación de dicha capa teniendo en cuenta el envejecimiento y la

activación de la transformación martensítica inversa.

#### RECONOCIMIENTOS

Deseamos expresar nuestra gratitud al Ing. Carlos Lariot que nos orientó y nos brindó todas las facilidades para el desarrollo de este trabajo, así como a todos los técnicos e investigadores del Laboratorio de Metalografía y Microscopía Electrónica del CENIC por su solidaria colaboración.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Gorbach V.G., Informe de Investigación. Instituto de Metalofísica. Academia de Ciencias de Ucrania, URSS (1972).
2. Gunko L.P., Kokorin V.V., Fizika metalovi metaloviedienie, URSS, 46,6 1310-1312 (1978).
3. Zemtsova N.D., Malishev K.A., Memorias de la Conferencia Internacional de transformación martensítica - 77 pág. 238-242, URSS (1977).
4. Kokorin V.V., Gorbacha V.G., Samsonov Yu.I., Gunko L.P. Metaloviedienie i termicheskaya obrabotka metalov, No. 11, 32 (1979)
5. Codorniu D, Belotsky A.V., Memorias de la I Conferencia de Ciencias Técnicas. Universidad Central de las Villas (1980).
6. Lariot C., Tesis de especialidad, Universidad de Nancy Francia (1974).

7. Lajtin Yu M., Kogen Ya D., Azotirovanie stali.

Mashinostroenie, URSS (1976)

8. Codorniu D., Belotsky A.V., Memoria científica de la facultad de Química y Física. Universidad Central de las Villas (1981).

TABLA I

RESULTADOS DE LA NITRURACION IONICA

ALEACION	ESTADO INICIAL	TEMPERATURA DE NITRURACION (°C)	TIEMPO DE NITRURACION (hs)	ESPOSOR DE CAPA (μm)	FASES PRESENTES (1)	FASES PRESENTES (2)
6534	Austenítico	500	2	30	$\gamma$	$\gamma$
6534	Austenítico	600	2	20	$\gamma^*$	$\gamma + \alpha_m$
6539	Austenítico-Martensítico	500	2	96	$\gamma$	$\alpha_m + \gamma_{res}$
6534	Martensítico	500	2	13	$\gamma + \alpha_m$	$\alpha_m$
6534	Martensítico	600	2	40	$\gamma$	$\alpha_m$
6539	Martensítico	550	1	180	$\gamma$	$\alpha_m$
6540	Martensítico	500	2		$\gamma + \alpha_m$	$\gamma + \alpha_m$
6540	Martensítico	550	1	70	$\gamma$	$\alpha_m + \gamma_{res}$
6540	Austenítico	550	1	No se observa	$\gamma$	$\gamma$

(1) en una capa de 20 μm a partir de la superficie.

(2) en el metal base

(\*) Las líneas de la fase  $\gamma$  en el patrón de R-X están ligeramente desdobladas, lo que indica una gran heterogeneidad en la composición.



Fig.1 6534 2h 500°C NI ( $m_p = 75X$ )



Fig.2 6534 2h 600°C NI ( $m_n = 75X$ )

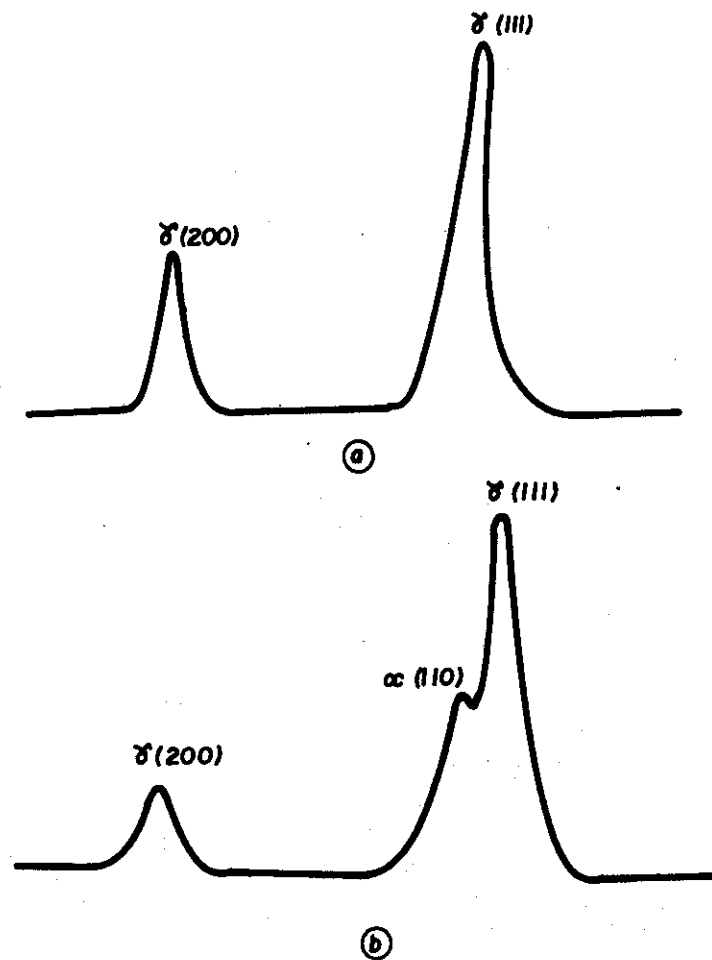


Fig.3 - COMPARACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE LA ALEACIÓN 6534 CALENTADA A 1100°C - 2 H Y **(a)** ENFRIADA EN AGUA Y CALENTADA POSTERIORMENTE A 550°C - 6 H Y ENFRIADA EN AGUA **(b)**

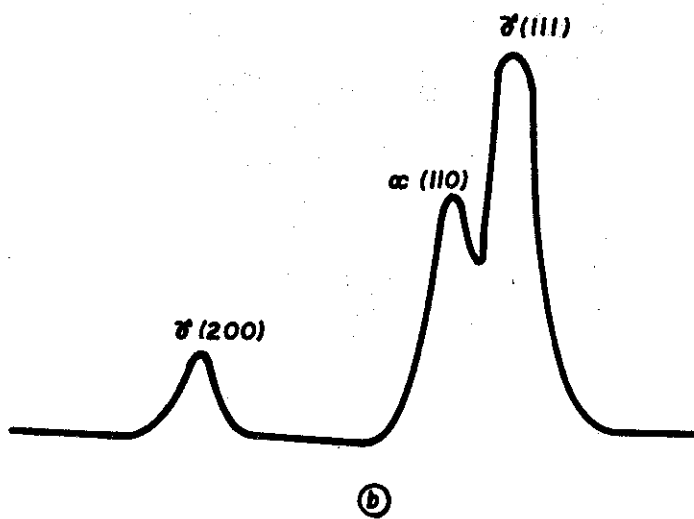
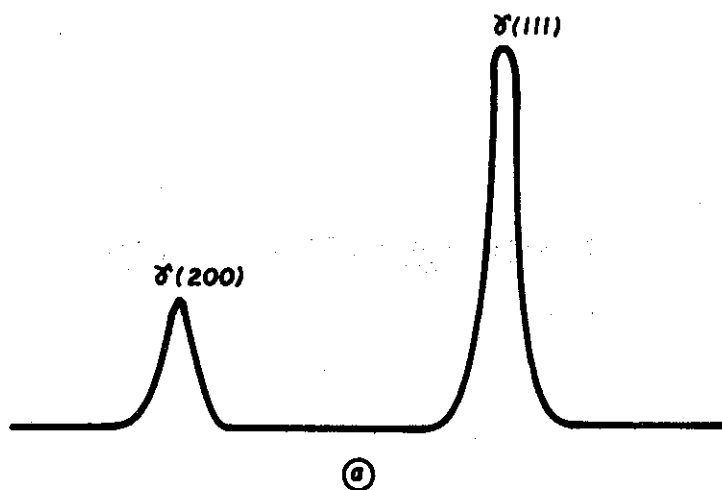




Fig.4 6534 1h 600°C ( $m_n = 63X$ )



Fig.5 6534(X) 2h 600°C NI ( $m_H = 80X$ )



**Fig.6\_ COMPARACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE LA MUESTRA DEL ACERO 6534 NITRURADA A 600°C - 2 h., DESDE EL ESTADO MARTENSÍTICO.-**

**a\_ TOMADO SOBRE LA SUPERFICIE NITRURADA**

**b\_ TOMADO DESPUÉS DE REBAJAR LA MITAD DE LA CAPA NITRURADA ( $\sim 10 \mu\text{m}$ )**