

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CEMENTAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI410

AUTORES:

Maressa Vilela Garcia

Rodrigo Perito Cardoso

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Paraná

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

CEMENTAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI410

Abstract

Industrial application of plasma assisted thermochemical treatment has shown considerable growth in recent years due to its excellent results obtained in surface modification of engineering materials. In the case of plasma assisted thermochemical treatment of stainless steels, a significant improvement of tribological behavior and corrosion resistance can be achieved, when treatment is performed at low temperatures, below 450 °C. This work has investigated the response of the martensitic stainless steel AISI410 to plasma carburizing conducted by 6 hours at 350 and 400, in a gas mixture containing of 99,5% (80% H₂ + 20% Ar) and 0,5% CH₄. The present work is focused on the study of the microstructural characteristics. All treatment cycles were performed at a constant pressure of 3 Torr and constant applied peak voltage of 700 V. The modified layers were characterized by optical microscopy, X-ray diffractometry and microhardness measurements. The results have shown that the surface modification of AISI 410 steel by plasma carburizing in the evaluated conditions lead to an increase in the material hardness, which is due to the interstitial carbon atoms saturation and precipitation of Fe₃C, as evidenced by XRD spectra and by the obtained micrographs, which confirm the presence of a modified layer. The results indicate a direct relationship between the temperature used in the plasma carburizing treatment and the obtained modified layer properties and thickness.

Keywords: Low-temperature carburizing; Plasma assisted carburizing; AISI 410 martensitic stainless steel.

Introdução

Com potencial elevado de aplicação, inovação e por se tratar de uma alternativa pouco poluente, as técnicas assistidas por plasma vêm ganhando espaço no setor de tratamento de superfície de materiais. Tal expansão também se deve a outros benefícios que sua adoção oferece, dentre os quais podem ser citados: qualidade nos tratamentos; vantagens econômicas (facilidade de automação do processo, possibilidade de obter superfícies com composições químicas e morfologias diferentes pela variação dos parâmetros de processamento, etc.); baixo consumo de energia; menor distorção das peças tratadas; reprodutividade dos resultados; versatilidade, etc. (SUCHENTRUNK *et al.*, 1997).

Os tratamentos de cementação e nitretação a baixa temperatura de aços inoxidáveis, se realizado com parâmetro de tratamento adequados, resultam num aumento da resistência a corrosão e das propriedades mecânicas dos materiais tratados. Dentre esses processos, a cementação tem apresentado bons resultados, conforme descrito por Edenhofer *et al.* (2001).

No entanto, o processo de cementação, quando realizado em elevadas temperaturas, provoca a deterioração da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis. Para aços inoxidáveis austeníticos, pesquisas demonstraram que a realização da cementação a baixa temperatura (abaixo de 450 °C) proporcionou propriedades mecânicas similares aos de elevada temperatura sem, no entanto, causar redução da resistência à corrosão do componente tratado (ERNST *et al.*, 2007; GOBBI *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2009; SUN, 2005; SUN, 2009; SUN e BELL, 2002; TSUJIKAMA *et al.*, 2008). De acordo com Li e Bell (2007) o tratamento de nitrocementação e de cementação a baixa temperatura

são vantajosos em relação à nitretação para aços inoxidáveis austeníticos, por exemplo, no aumento da espessura da camada e na redução do tempo de tratamento.

Estudos sobre a cementação a baixa temperatura de aços inoxidáveis martensítico são raros na literatura, mas os estudos encontrados apresentam elevado potencial para melhoria da resistência ao desgaste da superfície tratada e possivelmente de sua resistência a corrosão. Com isso, a presente pesquisa visa realizar o tratamento de cementação por plasma a baixa temperatura no aço AISI 410, de forma a avaliar a influência da temperatura de tratamento sobre os resultados obtidos.

Metodologia

Amostras em formato de disco com dimensões de duas polegadas de diâmetro e um centímetro de altura foram produzidas a partir de uma barra recozida do aço AISI 410.

As amostras foram lixadas na lixa 120 e 220 em ambas as faces do disco. Sofreram têmpera ao ar após tempo de austenitização de uma hora a $xxx^{\circ}\text{C}$, seguindo as indicações da ASTM para cada aço. Estas condições foram escolhidas buscando garantir máxima dissolução de carbonetos e homogeneização de composição da austenita e se mantendo dentro da faixa indicada.

Previamente à cementação, as amostras temperadas foram lixadas e polidas, para a eliminação da carepa de óxido resultante da têmpera e para uniformização do acabamento superficial. Isso foi feito usando lixas de carvão de silício (gramaturas de 220 a 1200) e para polimento foi utilizado uma suspensão abrasiva de um micrômetro de Al_2O_3 , até obter acabamento espelhado. O procedimento foi seguido de limpeza em banho de ultrassom com acetona, anteriormente ao tratamento de cementação. O revenimento foi realizado simultaneamente ao tratamento termoquímico de cementação por plasma. Com a finalidade de degasagem do reator, limpeza da superfície das amostras e remoção da camada de óxido, para que seja possível a difusão de carbono no substrato, anteriormente ao tratamento de cementação, foi realizado o procedimento de limpeza com pulverização catódica, em plasma, usando uma mistura gasosa de 80% H_2 + 20% Ar, sob fluxo de 200 sccm, a uma pressão de 400 Pa na temperatura de 300°C por 0,5 hora. Como esta etapa envolve aquecimento, o revenimento iniciou-se durante a limpeza. Considerando a mistura gasosa, foi utilizado argônio para aumentar a taxa de pulverização catódica, com o intuito de desestabilizar a camada passiva e pulverizá-la. O hidrogênio esteve presente para garantir uma atmosfera fortemente redutora, se combinando com o oxigênio residual e/ou proveniente da camada passiva e formando H_2O , que é retirado do sistema por fluxo de gás.

A cementação assistida por plasma foi realizada com uma mistura gasosa composta de 99,5 % de mistura gasosa de 80% H_2 + 20% Ar, e 0,5% de CH_4 (em volume), vazão de 200 sccm, pressão de 400 Pa. As temperaturas de tratamento escolhidas, foram de 350 e 400°C e o tempo de tratamento foi de 6h. O aquecimento da amostra (peça/substrato) foi obtido unicamente pelo bombardeamento das espécies no plasma (íons e espécies neutras aceleradas). Terminada a cementação, as amostras foram resfriadas na câmara sob fluxo gasoso para evitar a oxidação.

O reator utilizado consiste em uma câmara de vácuo cilíndrica com diâmetro de 350 mm e altura de 380 mm feita em aço inoxidável acoplada a pratos de aço e selados com anéis de silicone nas duas extremidades. O sistema é evacuado até uma pressão residual de 1,33 Pa (10^{-2} Torr), utilizando uma bomba mecânica de duplo estágio com capacidade de vazão de $33 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$. A pressão da câmara de vácuo é medida por meio de um manômetro com faixa de medição de 0 a $1,33 \times 10^4$ Pa (0 a 10 Torr). Seu controle é realizado por meio de uma válvula borboleta automatizada. A leitura da pressão e alimentação do manômetro capacitivo é efetuada através de um display digital. A tubulação de

alimentação de gases é construída em tubos de cobre, de 6,35 mm de diâmetro, e as conexões são de latão. O controle do fluxo dos gases é realizado por três fluxímetros mássicos. A alimentação de gás é realizada por meio de garrafas de Hidrogênio, Argônio e Metano ultrapuros (pureza de 99,999% para H₂ e Ar, e 99,996% para o CH₄), com os reguladores de pressão de ambas as garrafas ajustados em 3 kgfcm⁻² no manômetro de baixa pressão. Foi utilizada uma fonte de tensão pulsada (4,2 kHz), com período de pulso (t_{ON+OFF}) de 240 µs, e tempo de pulso ligado (t_{ON}) podendo variar no intervalo entre 10 e 230 µs, e tensão entre 400 e 700 V. A potência fornecida pela fonte é controlada pelo tempo do pulso ligado. Os parâmetros da descarga foram medidos por multímetros (medindo tensão e corrente). A temperatura foi medida utilizando-se um termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG) com proteção metálica de aço AISI 310 e isolamento cerâmico. O erro máximo destes termopares, na faixa de medição de 0 a 1260°C, é de ±0,75%. As leituras de temperatura do termopar serão tomadas através de um termômetro digital, marca Minipa, modelo MT600.

As amostras cementadas por plasma foram caracterizadas em termos de microdureza e microestrutura. O endurecimento superficial das amostras tratadas foi determinado através da realização de medidas de dureza Vickers por meio de um microdurômetro marca Shimadzu tipo HMV-2T. As medições de microdureza foram realizadas no topo (região exposta ao plasma), e na base (região mantida em contato com o suporte, não exposta a descarga luminescente). Para análise metalográfica, as amostras foram cortadas de modo a obter uma seção transversal da camada cementada, de forma a investigar sua microestrutura e medir sua espessura. Essa seção foi embutida em baquelite, sendo na sequência lixada com lixas de carbeto de silício (SiC) nas gramaturas entre 120 à 1200 e polidas mecanicamente utilizando um disco de feltro e uma suspensão abrasiva de Al₂O₃ com partículas de 1 µm (seguindo o procedimento descrito por Vander Voort e James (1992) e SCHEUER (2011). Posteriormente, as amostras foram limpas em banho de ultra-som com álcool etílico por 10 minutos.

As observações foram realizadas após submeter às amostras ao ataque químico utilizando o reagente Villela. O ataque foi realizado mergulhando as amostras na solução durante um período de 60 segundos. O Villela utilizado foi utilizando 5 ml de HCl, 1g de ácido pícrico e 100 ml de álcool absoluto. Após ataque as amostras foram examinadas por microscopia ótica. A evolução e determinação das fases presentes no material foram investigadas pela técnica de difratometria de raios-X (DRX). Para tanto, será utilizado um difratômetro, utilizando radiação CuKα. O intervalo de varredura foi entre 30 à 90°, e a velocidade de varredura será de 1 θ/min. As fases foram determinadas através da comparação dos espectros de difração obtidos com cartas do JCPDS - "*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*" através do software Seach

Resultados e Discussão

A média da dureza da barra recebida, sem tratamento foi de 84,5 Hockwell B e 12,06 Hockwell C.

A tabela 1, mostra a média microdureza da amostra antes e após o tratamento de cementação.

A microdureza foi medida em Vickers e em Hockwell C a cada 1mm em uma seção de 1cm da amostra 2, para verificar se havia efeito de borda, temperada e cementada a 400°C por 6h. A carga aplicada foi de 0,3 kgf e a força de 2,94N.

Superfície	Amostra 1 – cementada a 350°C	Amostra 2 – Cementada a 400°C	Amostra 4 – conforme recebida	Amostra 6 – Apenas com tratamento térmico de têmpera
Após o tratamento	435 HV	459 HV	Não foi cementada	Não foi cementada
Antes do tratamento	414 HV	350 HV	175 HV	409 HV

Percebe-se um aumento na dureza das camadas tratadas. Quanto as micrografias, confirma que a camada é muito fina para ser evidenciada. Contudo, os perfils de microdureza estão sendo realizados e devem revelar a camada de difusão.

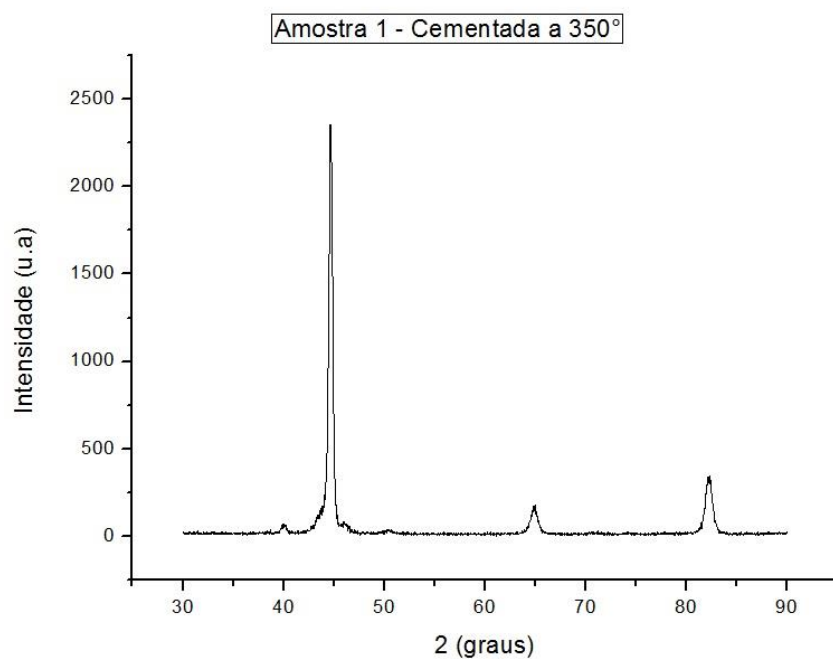


Figura 1- Espectros de DRX obtidos para a amostra cementada a 350°C

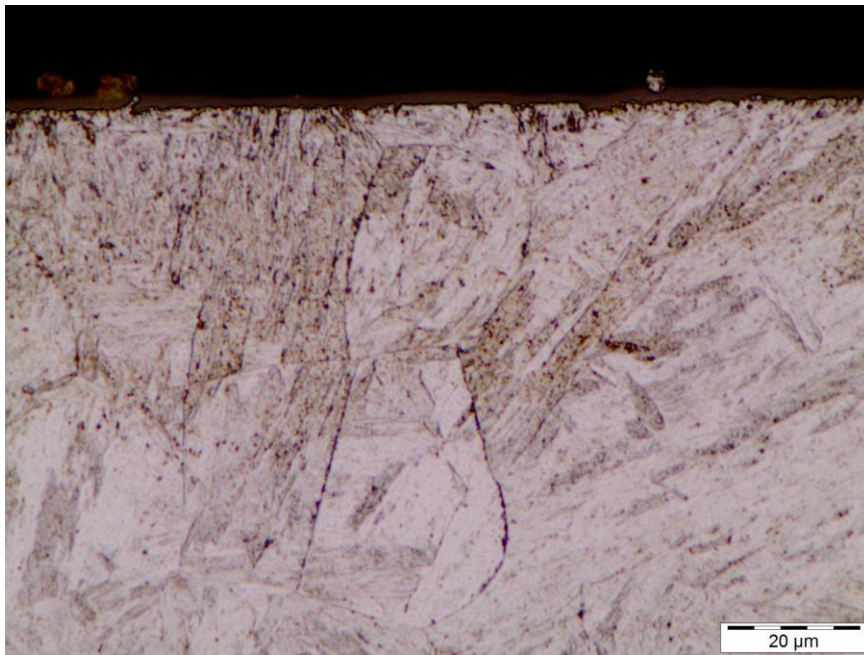


Figura 2 – Microestruturas do aço AISI 410 temperado após austenitização a 1010°C. Tempo de permanência no forno de 1 hora minutos com resfriamento ao ar..Amostra 1 cementada a 350°C.

A amostra 2 foi cementada à 400°C, a média de microdureza encontrada do topo foi de 459 HV e a média da face temperada e revenida (base) foi de 350 HV.

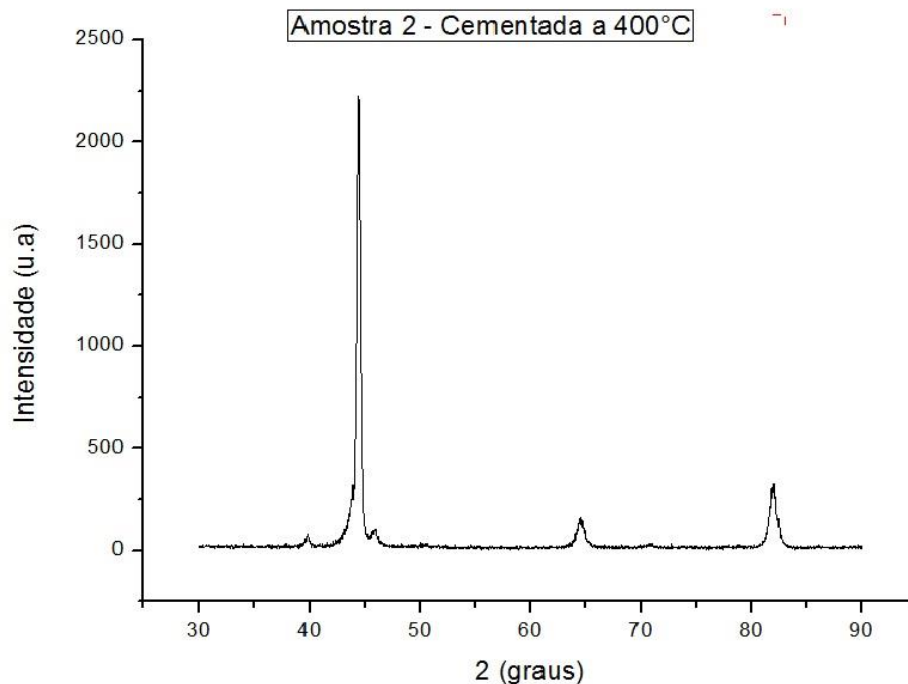


Figura 3- Espectros de DRX obtidos para amostra cementada a 400°C

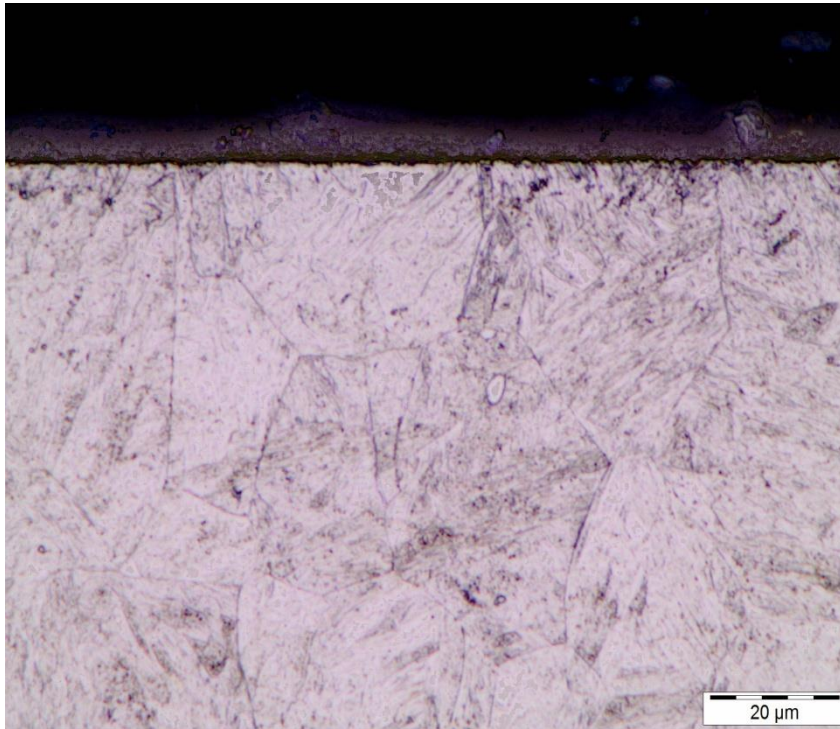


Figura 4- Microestruturas do aço AISI 410 temperado após austenitização a 1010°C. Tempo de permanência no forno de 1 hora minutos com resfriamento ao ar. Amostra 2 cementada a 400°C

A amostra 4 é a referência conforme recebida do lote industrial, não sofreu têmpera e não sofreu cementação. Sua média de microdureza foi 174HV.

A amostra 6 é a referencia. Foi apenas temperada e não passou pelo processo de cementação. Sua média de microdureza foi de 409 HV.

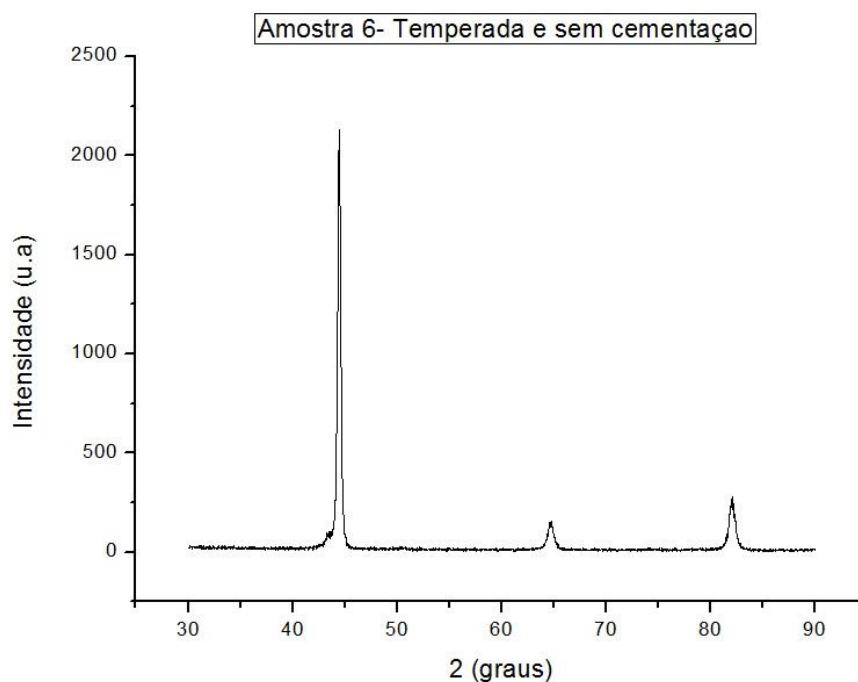


Figura 5- Espectros de DRX obtidos para a amostra temperada e sem cementação.

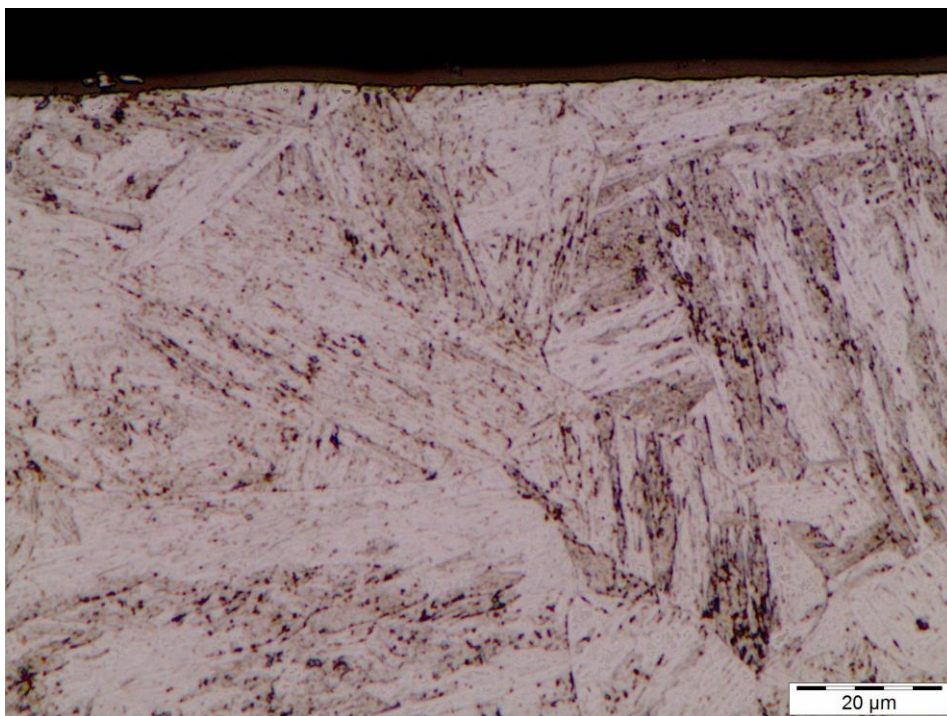


Figura 6- Microestruturas do aço AISI 410 temperado após austenitização a 1010°C. Tempo de permanência no forno de 1 hora minutos com resfriamento ao ar.

Conclusões

Foi observado o endurecimento superficial sem sensitização. Estes estudos estão em andamento para aprofundar o entendimento do processo de cementação do aço AISI 410 e seu impacto na resistência a corrosão das superfícies tratadas.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao LORXI pela disponibilização do equipamento de DRX e ao PRH pelo financiamento das pesquisas, incluindo a bolsa de mestrado do primeiro autor.

Referências Bibliográficas

EDENHOFER, B.; GRÄFEN, MÜLLER-ZILLER, W. J. Plasma-carburising – a surface heat treatment process for the new century. **Surface and Coatings Technology**, v. 142 p. 225-234, 2001.

ERNST F.; CAO, Y.; MICHAL, G.M.; HEUER, A.H. Carbide precipitation in austenitic stainless steel carburized at low temperature. **Acta Materialia**, v. 55, p. 1895–1906, 2007.

GOBBI, S.J.; SANTOS, C.B.; JACQUES, R.; TEISCHMANN, L.; STROHECKER, T.R.; ZOPPAS

FERREIRA, J. Endurecimentos superficial dos aços AISI 316L e AISI 304 por cementação a plasma em baixas temperaturas. In: 17º CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

LI, C.X., BELL, T. A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 355-361, 2007.

SCHEUER, C.J. Cementação a Baixa Temperatura do Aço Inoxidável Martensítico Aisi 420 Assistida por Plasma. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SOUZA, R.M.; IGNAT, M.; PINEDO C.E.; TSCHIPTSCHIN A.P. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p.1102-1105, 2009.

SUCHENTRUNK, R.; STAUDIGL, G.; JONKE, D.; FUESSER, H.J. Industrial applications for plasma processes-examples and trends. **Surface and Coatings Technology**, v. 97, p. 1-9, 1997.

SUN, Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v.168, p. 189-194, 2005.

SUN, Y. Response of cast austenitic stainless steel to low temperature plasma carburizing. **Materials and Design**, v. 30, p. 1377-1380, 2009.

SUN Y.; BELL, T. Effect of layer thickness on the rolling-sliding wear behavior of low-temperature plasma-carburized austenitic stainless steel. **Tribology Letters**, v. 13, p. 29, 2002.

TSUJIKAWA, M.; EGAWA, M.; UEDA, N.; OKAMOTO, A.; SONE T.; NAKATA, K. Effect of molybdenum and copper on S-phase layer thickness of low-temperature carburized austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 202 p. 5888-5492, 2008.

VANDER VOORT, G. F.; JAMES, H. M. Wrought Stainless Steels, in ASM Handbook – Metallography and Microstructures, Ed. ASM International, pp.: 279-296, 1992.