

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



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DA AUSTENITA PROVENIENTE DO REVENIMENTO NA FORMAÇÃO DE FASES EXPANDIDAS POR NITROGÊNIO VIA NITRETAÇÃO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA DO AÇO ASTM CA6-NM

AUTORES:

Leonardo Luis Santos¹, Sílvio Francisco Brunatto².

INSTITUIÇÃO:

¹Bolsista PRH-24 ANP, Universidade Federal do Paraná; ²Departamento de Engenharia Mecânica, 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.

TÍTULO DO TRABALHO

Austenite influence from the tempering in phases expanded training for nitrogen in plasma nitriding via the steel of low temperature ASTM CA6-NM

Abstract (Tamanho: 11 – Fonte: verdana)

This work has as main objective to study the influence of austenite formed during tempering martensitic stainless steel CA-6 NM on phase formation expanded by nitrogen via plasma nitriding at low temperature, considering the use of an atmosphere of nitriding (5% N₂ + 95% H₂) at a temperature of 350°C, and time 24 hours. With respect to the nitriding process, it is intended to determine the role of nitrogen in martensitic transformation of the steel matrix under study, as well as the austenite obtained by heat treatment, since this, diffusing to the interior of the material, supersaturates the crystalline iron net. In this case, the influence of previous tempering heat treatment at austenite formation is studied time of 10 hours and temperatures of 555°C, 585°C, 620°C, 650°C and 680°C. The samples are identified after heat treatment of quenching and tempering, nitriding and plasma, using the techniques diffraction X-ray (XRD - in order to determine the phases present in the microstructure), and microhardness tests on the substrate and nitrided layer.

Keywords: CA6-NM martensitic stainless steel; Austenite; Austenite expanded by nitrogen.

Introdução (Tamanho: 11 – Fonte: verdana)

No início da década de 60 na Suíça foram desenvolvidos os aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM), com o intuito de melhorar a resistência mecânica e de corrosão desses materiais.

O aço inoxidável martensítico tipo CA-6NM é utilizado na fabricação de componentes de grandes seções como: bombas, compressores, componentes da indústria química e de petróleo, rotores de turbinas hidráulicas, e entre outros devido às suas excelentes propriedades mecânicas de resistência à deformação, resistência à erosão por cavitação, alta temperabilidade, tenacidade e soldabilidade.

Estudos realizados por [Zou De-Ning, Han Ying, Zhang Wei and Fang Xu-Dong., 2010; Yuanyuan Song et al., 2011] demonstram que a formação da austenita estável proporciona excelentes resultados nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono. O aço inoxidável martensítico CA6-NM foi estudado por [A.N.Allenstein et al., 2014; A.N.Allenstein et al., 2012] tendo sido demonstrado o aumento da resistência à cavitação após enriquecimento da superfície com nitrogênio, via técnica de nitretação por plasma. Tal resultado tem sido atribuído à formação de austenita expandida por nitrogênio na superfície do aço [A.N.Allenstein et al., 2012].

Neste presente trabalho, será analisado a viabilidade da aplicação de diferentes tratamentos térmicos no aço tipo CA6-NM para analisar a quantidade de austenita formada na microestrutura, e posteriormente verificar a influência desta austenita na formação de fases expandidas por nitrogênio quando da aplicação da técnica de nitretação assistida por plasma a baixa temperatura.

Metodologia (Tamanho: 11 – Fonte: verdana)

O material utilizado na pesquisa é o aço inoxidável martensítico CA6-NM, recebido da empresa Lactec que fazia parte de uma pá de turbina da usina hidrelétrica Salto Caxias. Após fundido, foi temperado à temperatura de 1000°C por 10 horas e, posteriormente, revenido a 600°C por 10 horas. A composição química do aço foi efetuado pela técnica de fluorescência de raios-X, no equipamento Panalytical, modelo Axios Max, que detecta todos os elementos mais pesados que o flúor e presentes acima de 0,1% no material.

Para realização dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, bem como posterior nitretação por plasma desse aço, foram confeccionados 6 corpos de prova. Cada amostra possui 30mm x 25mm x 10mm de comprimento, largura e espessura, respectivamente. A Tabela 1 fornece os tratamentos que o aço CA6-NM foi submetido:

Tabela 1. Têmpera, revenimento e nitretação por plasma.

Aço Inoxidável martensítico CA6-NM			
Amostras	Têmpera	Revenimento	Nitretação
1	1000°C/30min (resfriamento ao ar)	-	350°C/24h
2		R.555°C(10h)-resfriamento ao ar	
3		R.585°C(10h)-resfriamento ao ar	
4		R.620°C(10h)-resfriamento ao ar	
5		R.650°C(10h)-resfriamento ao ar	
6		R.680°C(10h)-resfriamento ao ar	

Adaptado pelo autor.

Após tratamento térmico efetuado no forno à vácuo, da marca EDG, modelo 10P-S, sob pressão de 1,2 Torr, as amostras foram lixadas com as seguintes granulometrias: 120, 220, 320, 400, 600 e 1200; e posteriormente polidas com pano de polimento utilizando alumina (Al_2O_3) em suspensão com 1 μm .

Na etapa de nitretação por plasma o tratamento foi efetuado sob mistura gasosa de (5% N_2 + 95% H_2), fluxo gasoso de 300 sccm (standard centimeter cubic per minute) e duração de 24 horas, numa temperatura de 350°C.

Essas amostras foram caracterizadas após os tratamentos citados na Tabela 1. As técnicas empregadas foram a difratometria de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro Shimadzu XRD7000 com radiação Cu-K α no intervalo de 35-55° com velocidade de varredura de 0,10°/min; e microdureza no equipamento Shimadzu modelo HVM-2TE aplicando carga de 0,5Kg (0,5HV) com uma força de 4,903N nas amostras tratadas termicamente, e com o objetivo de determinar a dureza de topo apenas da camada nitretada após processamento por plasma foi aplicado uma carga de 25g (0,025HV) com força de 245,2mN no material em cada indentação realizada.

Resultados e Discussão (Tamanho: 11 – Fonte: verdana)

A Tabela 2 fornece os resultados quantitativos dos elementos presentes na microestrutura do aço CA6-NM, que está de acordo com a norma ASTM A743/A743M, de 1995.

Tabela 2. Composição química do aço como fornecido.

Elemento químico	Fe	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S
Percentual (em peso)	Bal.	-	0,90	0,30	12,2	4	0,4	0,04	0,03

Adaptado pelo autor.

Resultados obtidos através da técnica de difratometria de raios-X (DRX) confirmam a presença das fases austenita e martensita de acordo com as cartas de identificação (JCPDS 33-397) e (JCPDS 34-396), respectivamente, na microestrutura do aço à temperatura ambiente. Na Figura 1 é possível observar os picos de intensidade de 100% dessas fases, de acordo com o tratamento térmico realizado.

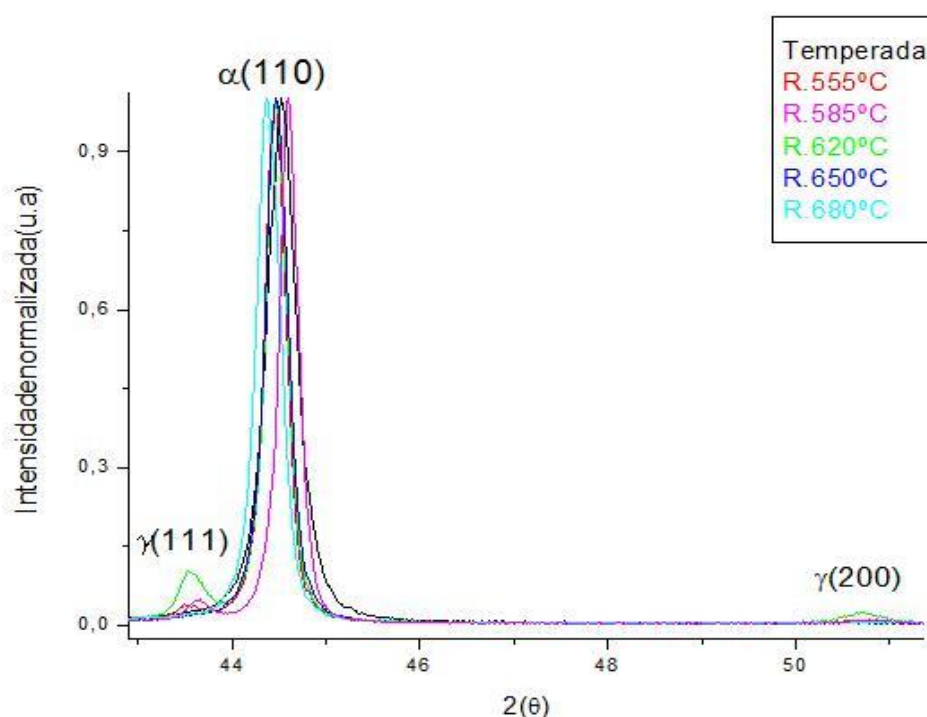


Figura 1. DRX efetuado após os diferentes tratamentos térmicos que o aço CA6-NM foi submetido.

Adaptado pelo autor.

Foi calculado a quantidade de austenita presente na microestrutura do aço através das equações abaixo [Dong-Seok Leem et al., 2001], que leva em conta a intensidade relativa dos picos de 100% das fases austenita(γ) e martensita(α).

$$V_{\gamma} + V_{\alpha} = 1 \quad (1)$$

$$V_{\gamma} = (1,4I_{\gamma}/I_{\alpha} + 1,4I_{\gamma}) \quad (2)$$

Onde V_{γ} e V_{α} são os volumes de frações das fases de austenita e martensita, respectivamente, e I_{γ} e I_{α} são as intensidades relativas de $(111)_{\gamma}$ e $(110)_{\alpha}$ dos picos, respectivamente.

A temperatura ideal de revenimento para obter a maior quantidade de austenita na microestrutura do aço em estudo foi de 620°C, na qual se obteve 10,7% de volume desta fase. Esta temperatura é próxima a linha (ACm) do diagrama de equilíbrio do aço inoxidável CA6-NM, onde durante o revenimento a fase austenítica formada é metaestável, e mesmo após o resfriamento deste processo térmico a austenita permanece na microestrutura, devido efeito dos elementos de liga de retardarem a transformação de início (MS) e fim (MF) de estrutura martensítica nos diagramas tempo, temperatura e transformação (TTT). Nas demais condições de tratamento ocorreu variação da quantidade de austenita no aço CA6-NM, devido a temperatura ativar o processo difusivo de elementos de liga substitucionais tais como, níquel e manganês que estabilizam a fase austenítica.

A Tabela 3 fornece as frações volumétricas de austenita e martensita na microestrutura do aço em estudo.

Tabela 3. Quantidade de austenita e martensita presente no CA6-NM após realização do tratamento térmico.

Trat.térmico	Volume- γ (%)	Volume- α (%)
Têmpera	0	100
R.555°C	5,4	94,6
R.585°C	7	93
R.620°C	10,7	89,3
R.650°C	1	99
R.680°C	0	100

Adaptado pelo autor.

A partir de temperaturas superiores a 620°C começa a ocorrer o fenômeno de austenitização da liga, onde a estabilização da austenita é proporcionada pela temperatura de equilíbrio desta fase e o efeito dos elementos austenitizantes é reduzido. Desta forma, quando ocorre o resfriamento do processo de revenimento é como se o aço CA6-NM seja submetido novamente a um tratamento de têmpera, que é observado pelo aumento do volume de martensita na Tabela 3.

Essas amostras foram posteriormente nitretadas para verificar o papel do elemento nitrogênio na superfície do material. Análises de DRX confirmam a formação de fases expandidas por nitrogênio, pelo fato do deslocamento para esquerda dos picos de ângulo de difração $2(\Theta)$ das fases obtidas via tratamento térmico deste aço. A Figura 2 fornece os picos obtidos após nitretação por plasma.

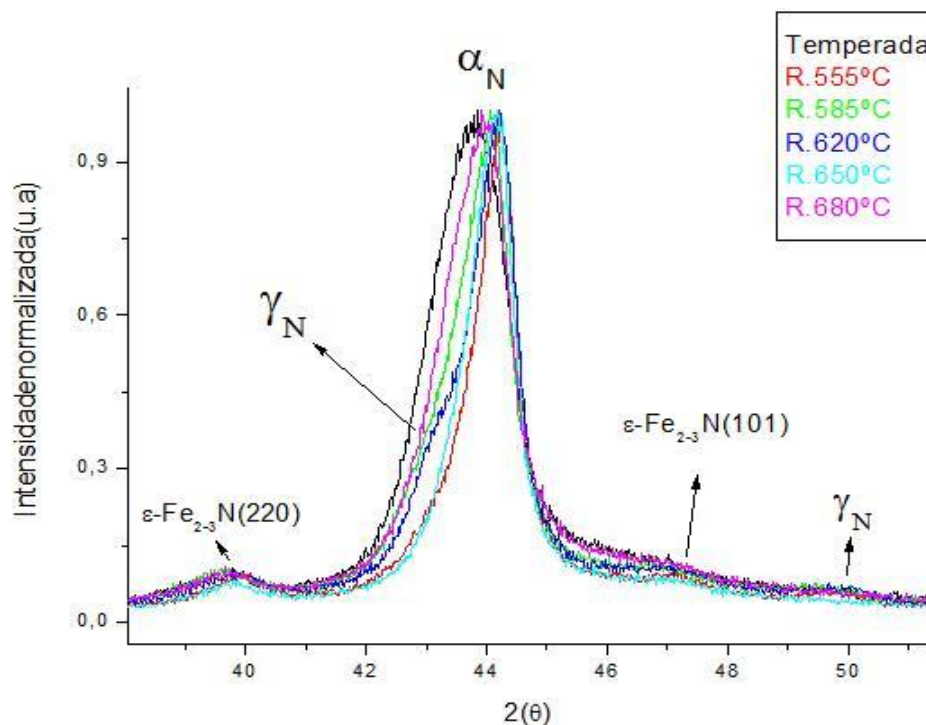


Figura 2. DRX das amostras nitretadas por plasma.

Adaptado pelo autor.

Ao comparar os resultados obtidos nas Figuras 1 e 2 com relação aos picos $2(\Theta)$ de difração das fases presentes no material, foi observado um pequeno deslocamento deste ângulo de difração com relação a fase martensítica $\alpha(110)$ após a nitretação por plasma, que indica a obtenção de uma estrutura cúbica martensítica expandida por nitrogênio (α_N). Foi observado também a presença de austenita expandida por nitrogênio (γ_N), de acordo trabalho realizado em aço inoxidável austenítico por [Yang Li, Zhuo Wang and Liang Wang., 2014], devido deslocamento acentuado do ângulo de difração $2(\Theta)$ da austenita- $\gamma(111)$ de acordo com o aumento do tempo de tratamento por plasma.

Na Figura 2, foi observado a presença de mais dois picos com ângulo de difração $2(\Theta)$ que indicam a presença das fases de nitreto de ferro ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$) e austenita expandida por nitrogênio, de acordo com o trabalho elaborado por [A.N.Allenstein et al., 2012] e das cartas de identificação JCPDS (1-1236; 73-2103 e 49-1664).

Ensaio de microdureza instrumentado realizados em algumas amostras antes e depois do processo de nitretação assistida por plasma confirmaram uma dureza de topo elevada do material tratado, devido à formação das fases expandidas e dos nitretos na superfície do aço inoxidável. A Tabela 4 apresenta estes valores.

Tabela 4. Microdureza das amostras temperada e revenida (620°C) antes e depois do processamento por plasma.

	Microdureza(HV)			
	Sem plasma		Com plasma	
	Temperada	R.620°C	Temperada	R.620°C
HV(0,5)-500g	376,6	300,7	-	-
HV(0,025)-25g	-	-	877	721,7

Adaptado pelo autor.

Esses resultados de microdureza obtidos nas amostras sem aplicação do processo de plasma confirmam a presença da austenita na microestrutura do material, devido característica desta fase de aumentar a tenacidade do aço CA6-NM e consequentemente diminuir sua dureza. Após realização do processo de nitretação, a dureza superficial das amostras aumentou mais de 100%, e este fato é atribuído a formação de fases na superfície do material que diferem do substrato do aço.

As fases expandidas formadas (γ_N) e (α_N) apresentam uma tensão de tração na rede cristalina devido elemento químico nitrogênio estar em solução sólida, proporcionando este aumento de dureza. Por outro lado, os nitretos de ferro são compostos formados por ligações químicas fortes (iônicas e/ou covalentes) entre um metal e um ametal sendo caracterizados por uma elevada dureza, de tal forma que isto é observado nas medições de microdureza realizados.

Importante notar o efeito do nitrogênio como elemento austenitizante, no qual após a aplicação do processo de plasma a dureza superficial da amostra R.620°C foi cerca de 150HV menor que da amostra temperada, que fortemente sugere a difusão do nitrogênio primeiro para as fases austenita e martensita, e depois que ocorre a saturação dessas redes cristalinas começa a ser formado o composto denominado nitreto de ferro.

Outro detalhe importante analisado após a etapa de nitretação, é que independente da presença de austenita $\gamma(111)$ formada durante as diferentes temperaturas de revenimento, a fase expandida por nitrogênio (γ_N) foi verificada em todas as condições. Este fenômeno é um forte indicativo que durante as 24h de tratamento por plasma o aço de estudo estava sendo simultaneamente revenido, de tal forma que os elementos austenitizantes presentes na liga bem como o efeito do nitrogênio presente na atmosfera de tratamento determinaram a presença da fase (γ_N) na microestrutura.

Conclusões (Tamanho: 11 – Fonte: verdana)

A quantidade de austenita no aço CA6-NM pode ser alterada de acordo com o tratamento térmico de têmpera e revenimento aplicado. O processo de revenimento é essencial para estabilizar essa fase austenítica, pelo fato de envolver tempo e temperatura para ocorrer a difusão na microestrutura dos elementos austenitizantes (Ni, Mn e C);

Quando realizado a etapa de nitretação das amostras, foi observado a formação de fases expandidas por nitrogênio e nitretos de ferro. O papel do nitrogênio na microestrutura do aço foi de

permanecer em solução sólida nas fases expandidas, e quando da saturação dessas redes cristalinas começou a ocorrer a formação dos nitretos de ferro.

Ensaio de microdureza confirmam alteração da superfície do material devido a presença dessas fases de significativa dureza. O interessante foi obter neste aço CA6-NM um equilíbrio entre dureza e tenacidade devido sua finalidade de aplicação, através do tratamento térmico e da técnica de nitretação, já que a superfície apresenta elevada dureza e o substrato permanece inalterado proporcionando maior tenacidade ao material.

Agradecimentos (Tamanho: 11 – Fonte: verdana)

Este trabalho teve suporte financeiro do Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural (PRH-24), do Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), dos laboratórios de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI), do lab. de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP), do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e do lab. de Materiais e Tratamentos Superficiais (LAMATS) que estão presentes na UFPR.

Referências Bibliográficas

- [1] Zou De-Ning, Han Ying, Zhang Wei and Fang Xu-Dong. Influence of tempering process on mechanical properties of Cr13Ni4Mo supermartensitic stainless steels. Journal of Iron and Steel Research, International. 2010, 17(8): 50-54.
- [2] Yuanyuan Song, Xiuyan Li, Lijian Rong and Yiyi Li. The influence of tempering temperature on the reversed austenite formation and tensile properties in Fe-13%Cr 4%Ni-Mo low carbon martensite stainless steels. Materials Science and Engineering A 528 (2011) 4075-4079.
- [3] A.N.Allenstein, C.M.Lepienski, A.J.A.Buschinelli, S.F.Brunatto. Improvement of the cavitation erosion resistance for low-temperature plasma nitrided Ca-6NM martensitic stainless steel. Wear 309(2014) p.159–165.
- [4] A.N. Allenstein, R.P. Cardoso, K.D. Machado, S. Weber, K.M.P. Pereira, C.A.L. dos Santos, Z. Panossian, A.J.A. Buschinelli, S.F. Brunatto. Strong evidences of tempered martensite-to-nitrogen-expanded austenite transformation in CA-6NM steel. Materials Science and Engineering A 552 (2012) p.569– 572.
- [5] ASTM A743/A743M/95: Standard Specification for Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application.
- [6] Dong-Seok Leem, Yong-Deuk Lee, Joong-Hwan Jun and Chong-Sool Choi. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensitic to austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si martensitic stainless steel. Scripta Materialia 45(2001) 767-772.
- [7] Yang Li, Zhuo Wang and Liang Wang. Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time. Applied Surface Science 298(2014) 243-250.