

TRATAMENTO HÍBRIDO DE TÊMPERA E NITRETAÇÃO POR PLASMA NO CAMPO DA AUSTENITA METAESTÁVEL EM AÇO DE ALTA TEMPERABILIDADE: INFLUÊNCIA DO TEMPO DE NITRETAÇÃO NA OBTENÇÃO DE AUSTENITA ESTABILIZADA PELO NITROGÊNIO

Tarciana Dieb Toscano^a

Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC), Grupo de Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma e Metalurgia do Pó, 81531-990, Curitiba, PR, Brasil

Rodrigo Perito Cardoso^b

Silvio Francisco Brunatto

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica, Grupo de Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma e Metalurgia do Pó, 81531-990, Curitiba, PR, Brasil

tarcianadieb@gmail.com, rodrigo.perito@labmat.ufsc.br, brunatto@ufpr.br

Resumo. Amostras de aço inoxidável martensítico macio CA6NM foram submetidas ao tratamento híbrido de têmpera e nitretação por plasma no campo da austenita metaestável, proporcionando a obtenção de uma superfície tratada composta por austenita expandida/estabilizada por nitrogênio. Para estudar a cinética de formação da camada tratada e a formação de fase expandida/estabilizada foram realizados tratamentos híbridos utilizando temperatura de nitretação de 400 °C com diferentes tempos de tratamento, no caso 2, 4, 8 e 16 h. Todas as amostras foram caracterizadas por Microscopia Ótica (MO), Difração de Raio-X (DRX) e ensaios de Microdureza Vickers. Observou-se que a camada tratada apresenta crescimento condizente com um processo limitado por difusão e que as características estruturais da camada formada variam pouco com o tempo de tratamento para a faixa estudada.

Palavras chave: Aço inoxidável martensítico macio CA6NM; Austenita metaestável; Austenita expandida/estabilizada por nitrogênio; Nitretação por plasma.

1. INTRODUÇÃO

O aço CA6NM é classificado como um aço inoxidável martensítico macio. É especificado como macio devido ao baixo teor de carbono presente em sua composição química, que por norma não pode ultrapassar 0,06% C, em peso (CRAWFORD, 1974). Além do elemento carbono, outros elementos como Ni, Cr e Mo ganham destaque em sua composição. Os teores de Ni e C influenciam para a formação de martensita em formato de ripas finas (GOOCH, 1995) e o Mo é responsável por promover aumento considerável na temperabilidade do aço (SOUZA, 1989), importante no contexto deste trabalho. É válido ressaltar que este aço possui elevada temperabilidade devido sua composição química, de forma que o diagrama de resfriamento contínuo desse material informa que não há resquícios de transformações por difusão em sua microestrutura para período de até 30 h, o que leva a crer que nesse período não poderia haver transformações perlíticas, bainíticas e ferríticas (CRAWFORD, 1974).

Essa liga é comumente utilizada para aplicações hidroelétricas como: válvulas, bombas hidráulicas e pás de turbinas (CRAWFORD, 1982). Sabe-se que nestas aplicações os componentes são susceptíveis aos processos de erosão por cavitação e/ou desgaste. Portanto, a nitretação assistida por plasma surge, neste contexto, com o objetivo de aumentar a resistência mecânica da superfície do material sem redução da sua resistência à corrosão. Uma alternativa para este tipo de aplicação é realizar tratamentos para proporcionar a formação de fases expandidas. Espitia (2013) mostrou que a formação de fases expandidas pode ser obtida a partir de processos de nitretação por plasma a baixa temperatura, provocando aumento na dureza superficial. LI e BELL (2004) e XI et al., (2008) também estudaram o desempenho de superfícies formadas por fases expandidas por nitrogênio quanto às suas propriedades mecânicas e mostraram que após a formação dessas fases na superfície de algumas ligas metálicas houveram aumentos significativos na resistência ao desgaste e resistência a corrosão das ligas estudadas.

No entanto, na maioria dos tratamentos atuais que resultam em formação de austenita expandida por nitrogênio ocorre em substrato austenítico enquanto que em substrato martensítico há formação de martensita expandida. Porém com auxílio do tratamento híbrido no campo da austenita metaestável, recentemente desenvolvido pela equipe deste trabalho, é possível promover a formação de austenita expandida por nitrogênio em substrato martensítico. Ressaltando que o

tratamento híbrido adotado nesta pesquisa refere-se a patente depositada sob código BR 10 2018 015075 8. Ao considerar que a austenita expandida por nitrogênio pode promover ao material melhorias em sua resistência à corrosão, este tratamento torna-se de extrema importância pois dentre os aços inoxidáveis, os martensíticos são os que possuem menor resistência a corrosão (quando comparado aos aços ferríticos e austeníticos).

Por se tratar de um tratamento completamente novo, o conhecimento sobre a cinética de tratamento é bastante limitado. Assim, para avançar no entendimento deste tratamento inovador, este trabalho é dedicado ao estudo da cinética de tratamento ao se variar o tempo da etapa de nitretação no campo da austenita metaestável.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de aço inoxidável martensítico CA6NM foram cortadas nas dimensões de 30 x 25 x 10 mm. O material foi submetido a análise de composição química, a partir do ensaio de espectrometria de emissão ótica, realizada conforme a norma IT 20 – Ensaio de Espectrometria BAIRD – Rev 04 – Padrões BS88E/BS89E. A partir desta análise observa-se que o material atende as exigências descritas pela norma (ASTM A743/A743M, 1995). Todas as amostras passaram por tratamentos térmicos de têmpera ao ar após austenitização à 1000°C por 30 minutos. Logo após foram revenidas à 620 °C por 10 h. Cada corpo de prova possui um furo na base com diâmetro de 5 mm e profundidade de 12 mm, para que seja possível acoplar a amostra no cátodo do reator de plasma para realização do tratamento híbrido. As amostras passaram pelo processo de lixamento com lixas de SiC e polimento usando suspensão abrasiva de Al₂O₃.

Para os tratamento híbrido de têmpera e nitretação assistidos por plasma, foi utilizado um reator de plasma de aço inoxidável com 380 mm de altura por 350 mm de diâmetro. Para geração do plasma utilizou-se uma fonte de tensão pulsada e frequência de 4,2 kHz (período de pulso ($t_{on} + t_{off}$) é de 240 μ s) e o valor de t_{on} (tempo de pulso ligado) pode variar de 10 até 230 μ s, a tensão de pico (pulso) utilizada foi de 700V. O sistema é evacuado e alcança pressão da ordem de 10⁻² Torr. O controle do fluxo e composição da mistura gasosa foi realizado usando fluxímetros mássicos, sendo que todos os tratamentos foram realizados usando de fluxo total de 300 sccm (*standard cubic centimeter per minute*). Para medida da temperatura utilizou-se um termopar do tipo K (*chromel-alumel*) de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG) com proteção metálica de aço AISI 316 e isolamento cerâmico.

O tratamento híbrido consiste na completa austenitização do material e posterior nitretação, ambas etapas em ambiente de plasma. O procedimento contém 7 etapas: i) aquecimento inicial até 350 °C sob fluxo gasoso de H₂ e pressão de 3 Torr; ii) limpeza na temperatura de 350 °C por 10 min e pressão de 3 Torr; iii) Aquecimento até o sistema alcançar 1050 °C (temperatura adotada para austenitização das amostras) utilizando mistura gasosa de 80%Ar + 20% H₂ e aumento gradativo de pressão até o sistema alcançar 9 Torr; iv) austenitização sob plasma a 1050 °C com tempo de permanência nesta temperatura de 45 minutos; v) resfriamento sob descarga elétrica até a temperatura de tratamento de 400 °C, nesta etapa foi realizada a redução gradativa da pressão para 3 Torr, esta etapa possui tempo de duração de aproximadamente 20 min sendo assim a taxa média de resfriamento está em torno de 32,5°C/min; vi) nitretação por plasma sob atmosfera de tratamento constituída por 60% N₂ + 20% H₂ + 20% Ar, utilizando pressão de 3 Torr, temperatura de 400 °C (cabe ressaltar que seguindo o procedimento descrito, nesta etapa a nitretação é realizada no campo da austenita metaestável, dada a elevada temperabilidade do aço). Nesta etapa as amostras foram nitretadas por 2, 4, 8 e 16 h com objetivo de estudar a cinética de formação da camada tratada e de formação de fase expandida/estabilizada por nitrogênio; vii) resfriamento final do sistema até a temperatura ambiente, é válido ressaltar que esta etapa não é realizada sob descarga elétrica e o fluxo gasoso é de 80%Ar + 20% H₂.

Após tratamento as amostras foram submetidas à análise da seção transversal por Microscopia Ótica. As fases formadas na superfície tratada foram estudadas por difratometria de Raio-X, na configuração Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$), intervalo de varredura entre 30-120° com velocidade de varredura de 1°/min, com radiação CuK α e comprimento de onda $\lambda = 1,5406$ Å. As fases foram determinadas através da comparação dos espectros de difração obtidos com cartas do ICCD. Para determinar o endurecimento superficial das amostras tratadas, realizou-se medidas de microdureza. A carga empregada nas indentações foi de 25 gf com tempo de aplicação da carga de 15 s. Para apresentação dos resultados das medidas de dureza foram realizadas quatro medidas e é apresentada a média aritmética dos valores para cada condição de tratamento, juntamente com o desvio padrão das medidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As micrografias da seção transversal das amostras tratadas a 400 °C, em períodos de 2, 4, 8 e 16 h, estão apresentadas na Fig.1. Nota-se que houve aumento na espessura da camada com o aumento do tempo de tratamento, conforme esperado, uma vez que espera-se que este processo seja controlado por difusão e tal informação será apresentada da Fig.2 mostrada logo a seguir. Ainda da Fig.1, fica perceptível que não ocorreu sensitização das amostras tratadas, uma vez que, não é possível observar formações de regiões escuras no substrato ou na camada nitretada, nem quaisquer outros indícios de precipitação de nitretos de cromo. A partir da análise da Fig.1, foram realizadas medidas de espessuras das camadas tratadas e que estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Espessura das camadas tratadas obtidas a partir da Fig. 01.

Tempo de tratamento (h)	Espessura média da camada (μm)	Desvio padrão
2	2,1	0,1
4	3,3	0,1
8	5,1	0,2
16	7,2	0,2

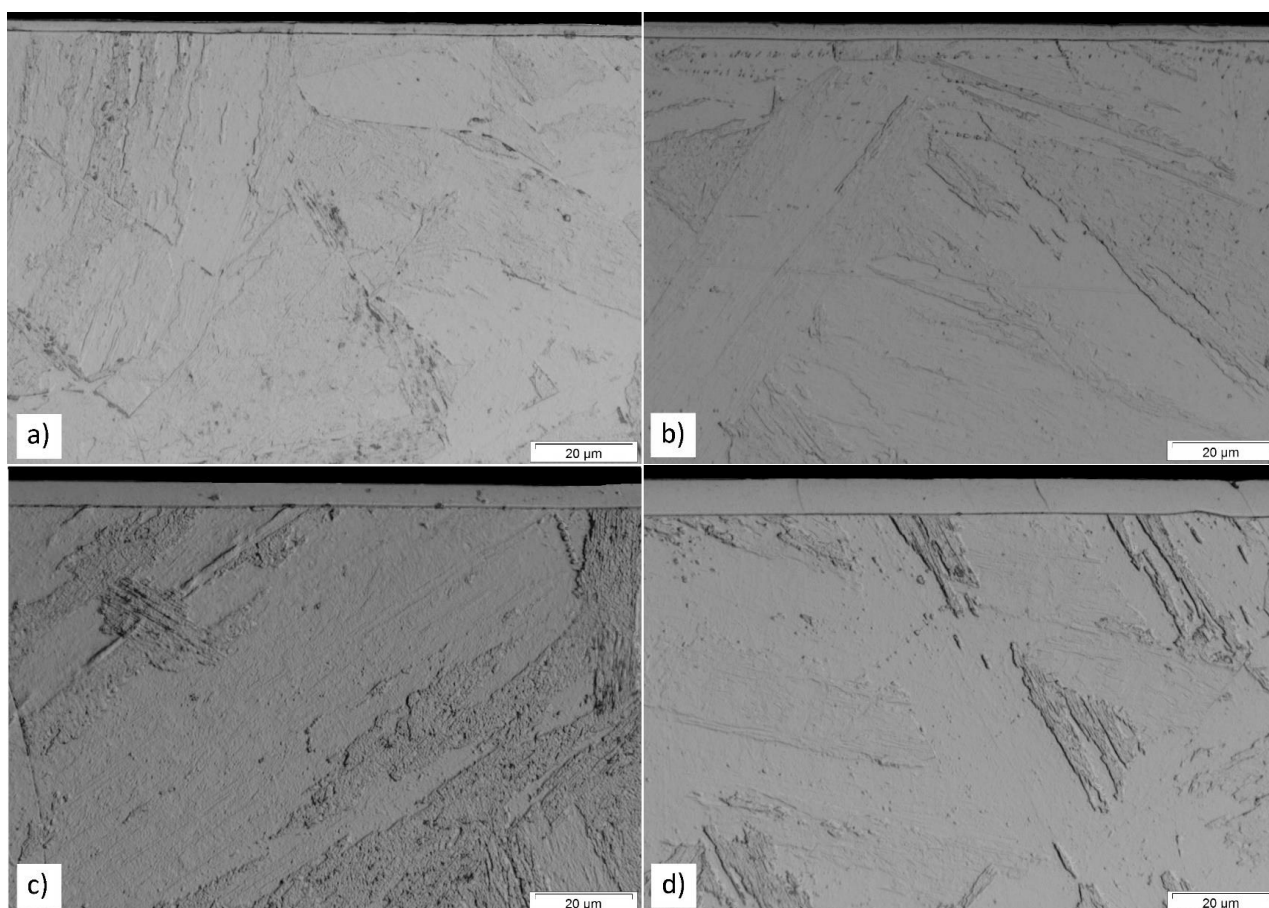


Fig. 1- Microscopia da seção transversal das amostras nitretadas a 400°C: a) 2 ; b) 4; c) 8 e d) 16 h. Mistura gasosa de 60% N_2 + 20% H_2 + 20% Ar, fluxo de $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ e pressão de 3 Torr. Reagente: Vilella.

Os valores de espessuras foram similares aos obtidos por Mendes *et al.* (2014) quando estes autores realizaram nitretação por plasma no AISI 316L. É notório que a espessura da camada aumentou de acordo com o aumento no tempo de tratamento, tal fator pode ser explicado considerando a física da difusão do nitrogênio no material. Sabe-se que para tratamentos controlados por difusão, com temperatura fixa, a espessura da camada cresce de acordo com o mostrado na Eq. (1), onde d é a espessura da camada, t representa o tempo de tratamento, D representa o coeficiente de difusão, α é uma constante e K é um fator proporcional a α e D .

$$d \propto \alpha(Dt)^{1/2} = Kt^{1/2} \quad (1)$$

Na Fig.2 é apresentada a espessura das camadas tratada em função da raiz quadrada do tempo de nitretação, para os tempos de nitretação aqui estudados. Considerando que as nitretações foram controladas por difusão, onde o crescimento da camada tratada pode ser descrito pela Eq. (1), o comportamento linear é um indício que a cinética de crescimento da camada seja realmente limitada pela difusão de N. A extrapolação da linearização (linha tracejada) sugere que esses tratamentos apresentam um período de incubação para formação da camada e isto é observado pelo fato da reta não cruzar a interseção (0;0), no gráfico. Há indícios que esse comportamento está associado ao período necessário para iniciar a supersaturação da austenita pelo nitrogênio, para valores acima da sua solubilidade nesta fase. Ainda assim, tal

período de incubação apresenta um valor muito baixo, indicando um processo bastante limpo, já que Mendes *et al.* (2014) sugerem que períodos de incubação muito elevados (da ordem de 90 minutos) ocorrem devido à não eliminação da camada de óxido durante a pulverização catódica. Sendo assim, para os primeiros momentos do tratamento não haveria crescimento da camada.

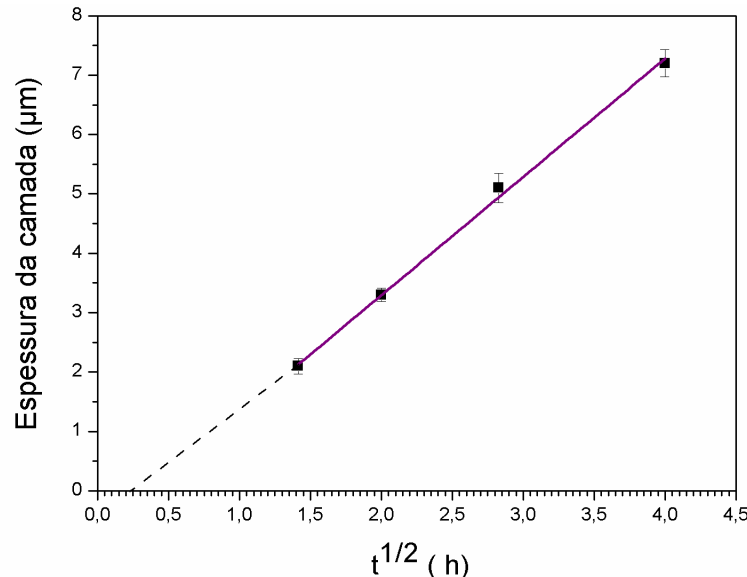


Fig. 2 - Espessura da camada para as amostras nitretada a 400°C por 2, 4,8 e 16 h.

Na Fig.3 são apresentados os difratogramas de Raio X. A partir da sua interpretação nota-se que há presença da fase austenita expandida por nitrogênio, aqui representadas pelo símbolo γ_N . É possível também observar indícios da presença de uma possível dupla camada de austenita expandida por nitrogênio, picos γ_{N1} e γ_{N2} indicados na Fig. 3, que representam austenitas expandidas com diferentes teores de N. A Fig. 4 apresenta o detalhe dos resultados de DRX para a região dos picos de difração de maior intensidade. Comparando os difratogramas das amostras tratadas em diferentes tempos e a amostra não tratada, observa-se que houve "movimentação" para esquerda dos picos de austenita referente aos ângulos de 43,5° e 50,8°. O início da formação da dupla camada de austenita expandida se dá no tratamento com duração de 2 h. Com o aumento no tempo de nitretação fica mais evidenciada a presença da dupla camada devido a divisão mais notória destes picos.

Observando os difratogramas apresentados na Fig. 3 e 4, não há evidências que mostrem a precipitação de nitretos de cromo, resultado este que corrobora o apresentado na Fig.1, onde não foi observada a presença de regiões escuras. Por outro lado, fica evidenciado aqui a formação de nitreto de ferro Fe_{2-3}N , com picos nos ângulos 2θ de 43,71°; 47,09° e 57,49°. Em resumo, as camadas tratadas são constituídas de austenita expandida por nitrogênio, de dois tipos, e nitreto de ferro. Para o primeiro difratograma referente a amostra tratada a 400 °C por 2 h, apresentado na cor vermelha, temos ainda a presença de picos de martensita, isso ocorreu porque a espessura da camada nitretada para esta composição é muito pequena se compara à profundidade sondada nas medidas de DRX e, portanto, picos referentes ao substrato não tratado podem ainda ser observados. No entanto, à medida em que a espessura da camada tratada aumenta, os picos referentes a martensita (α') vão ficando menos intensos, até desaparecer por completo, mostrando que as camadas tratadas são constituídas unicamente por fases expandidas e nitreto de ferro.

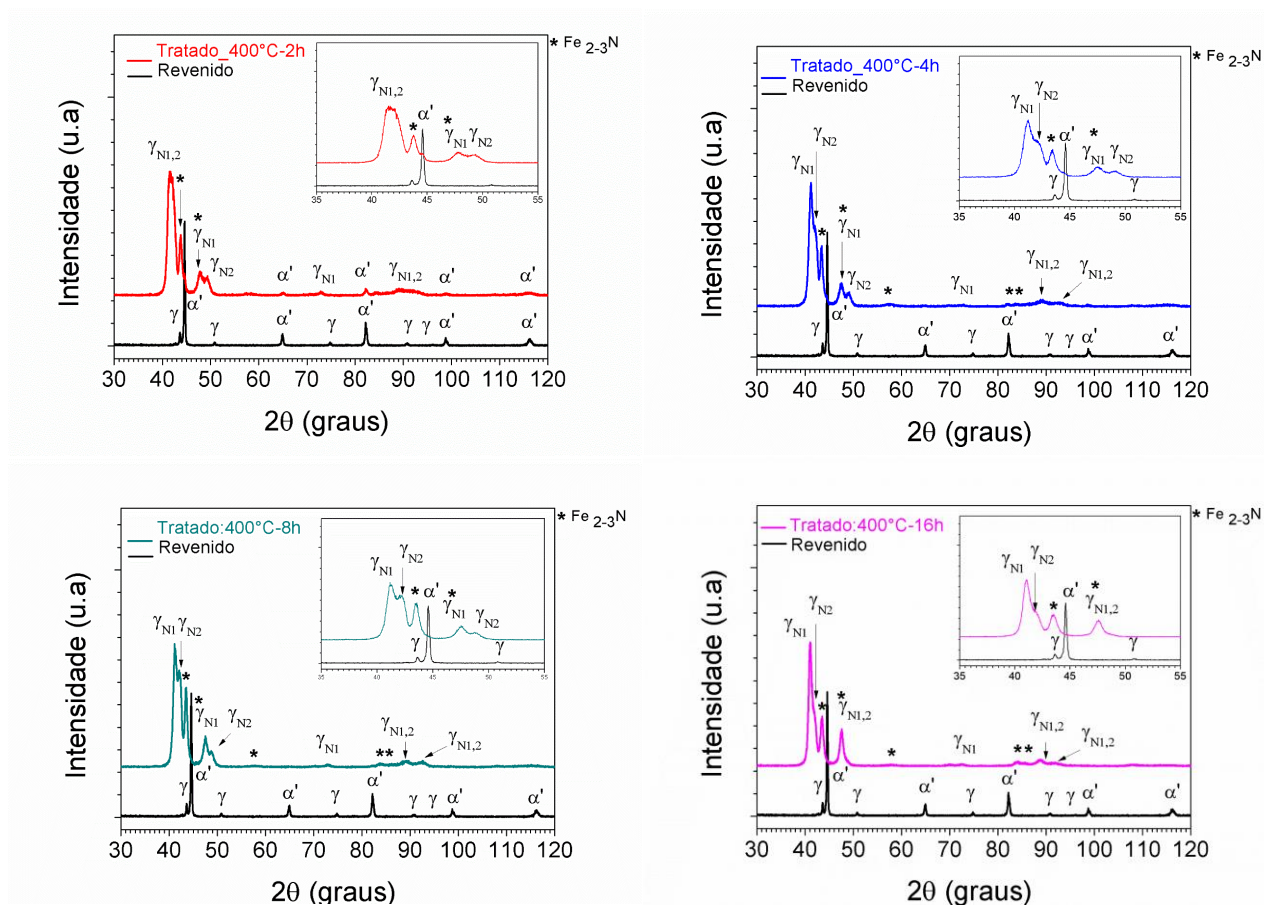


Fig. 3 - Difratoigramas de raio X (30°-120°) para amostras nitretadas a 400 °C com diferentes tempo de tratamento (2, 4, 8 e 16 h) e para a amostra revenida a 620 °C por 10 h.

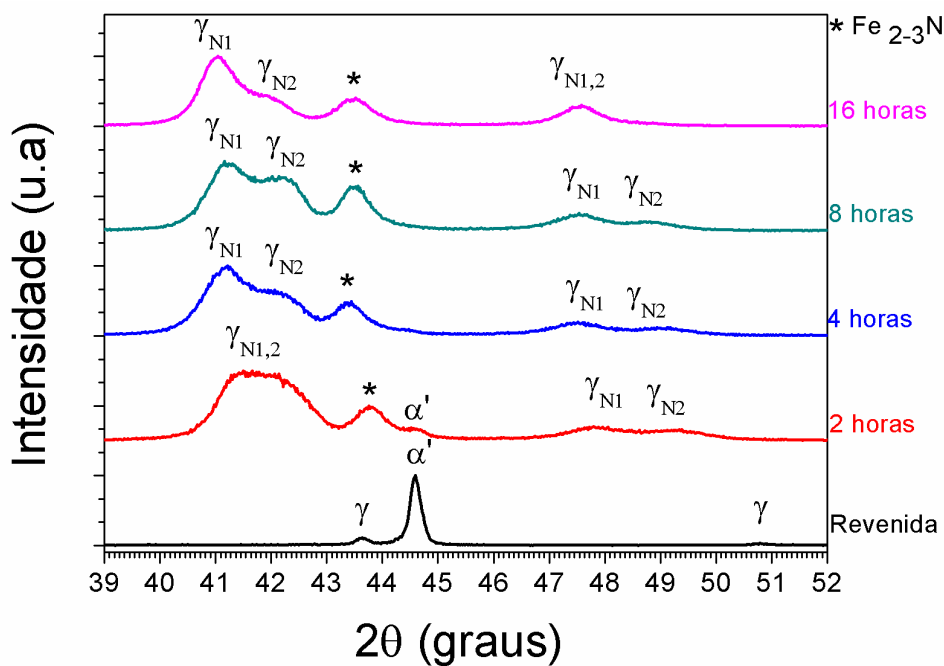


Fig.4 - Ampliação dos difratogramas apresentados na Fig.3 para amostras nitretadas a 400 °C com diferentes tempo de tratamento (2, 4, 8 e 16 h) e para a amostra revenida a 620 °C por 10 h.

Para finalizar, o ensaio de dureza, utilizando microdurometro Vickers, foi realizado no topo das amostras tratadas a 400 °C por 2, 4, 8 e 16 h. Verifica-se que a dureza, na superfície das amostras nitretadas, aumenta de acordo com o tempo de tratamento. Foram obtidos valores médios de 495, 550, 710 e 745 HV_{0,025} para os tempos de 2, 4, 8 e 16 h, respectivamente. A amostra temperada e revenida (condição antes do tratamento) possui dureza 295 ± 5 HV_{0,025}. Realizando o comparativo entre os valores de dureza antes e após a nitretação fica nítido que houve aumento de dureza na superfície, ocasionado pelo tratamento. Para as nitretações de 2 e 4 h, foram obtidos valores de dureza abaixo do esperado e isto pode ter ocorrido devido a espessura da camada ser pequena e dessa forma os valores de dureza apresentados podem conter forte influencia da dureza do núcleo das amostras.

4. CONCLUSÕES

A cinética de crescimento das camadas nitretadas está de acordo com o esperado para uma camada cujo crescimento é limitado por difusão do nitrogênio. Verificou-se que a camada formada é constituída por uma dupla camada de austenita expandida e contém nitretos de ferro. A camada dupla pode apresentar teores diferentes de nitrogênio, sendo a camada mais externa mais rica deste elemento. A presença da fase expandida e do nitreto de ferro, ocasiona o aumento na dureza superficial do material, uma vez que, estas fases possuem dureza superior à dureza do substrato.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES (Código 001), CNPq (Universal Processo N. 482380/2012-8), MCTI-CNPq-Aquaviário (Processo N. 456347/2013-5), Fundação Araucária (Projeto PRONEX-NESAP N. 46744), Laboratório de Ótica de Raio X e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná (FINEP CT-INFRA 793/2004 e 3080/2011).

6. REFERÊNCIAS

- ASTM A743/A743M/95: Standard Specification for Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application.
- CRAWFORD, J D. CA6NM - An Update. Paper presented at the 29th Annual Steel Founders' Society of America. Technical and Operating Conference (November, 1974).
- CRAWFORD, J D. ROHRIG, K. BECHET, S. "High-strength cast stainless steels with enhanced corrosion resistance," stainless steel. ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli, p355-368(1982).
- ESPITIA, L. A., DONG, H., LI, X. Y., PINEDO, C. E., TSCHIPTSCHIN, A. P. Scratch test of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. Wear, 376, 30-36 (2017).
- GOOCH, T G. Heat treatment of welding 13%Cr-4%Ni martensitic stainless steel for sour service. Welding Research Supplement.p 213-222(1995).
- LI, C.,X. BELL, T. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. Corrosion Science 46 1527-1547(2004).
- MENDES, A. F., SCHEUER, C. J., JOANIDIS, I. L., CARDOSO, R. P., MAFRA, M., KLEIN, A. N., BRUNATTO, S. F. Low-temperature plasma nitriding of sintered PIM 316L austenitic stainless steel. Materials Research, 17, 100-109. (2014)
- R. P. CARDOSO, S. F. BRUNATTO, C. J. SCHEUER, F. I. ZANETTI, I. G. ZANELLA, L. L. SANTOS, F. DA S. SEVERO, T. D. TOSCANO, (UFPR) BR1020180150758 (INPI Patente Depositada), 2018.
- SOUZA, S. A., Composição Química dos Aços, São Paulo, Edgard Blucher. (1989)
- TOSCANO, T.D., Tratamento termoquímico inovativo de baixa temperatura para aços de alta temperabilidade: formação da camada de austenita expandida por nitrogênio em substrato martensítico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba. (2019)
- XI, Y T. LIU, D X. HAN, D. HAN, Z F. Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature. Acta Metall. Sin (Engl. Lett.) V01.21 No.1 pp21-29.(2008)

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

HYBRID HARDENING AND PARAEQUILIBRIUM NITRIDING TREATMENT IN THE METASTABLE AUSTENITE FIELD FOR HIGH HARDENABILITY STEEL: INFLUENCE OF THE NITRIDING TIME ON THE OBTAINMENT OF NITROGEN-STABILIZED AUSTENITE

Tarciana Dieb Toscano

Federal University of Parana, Postgraduate Program in Mechanical Engineering, Plasma and Powder Metallurgy Assisted Fabrication Technology Group, 81531-990, Curitiba, PR, Brazil.

Rodrigo Perito Cardoso

Silvio Francisco Brunatto

Federal University of Parana, Department of Mechanical Engineering, Plasma and Powder Metallurgy Assisted Fabrication Technology Group, 81531-990, Curitiba, PR, Brazil.

tarcianadieb@gmail.com, rodrigo.perito@labmat.ufsc.br, brunatto@ufpr.br

Abstract. CA6NM soft martensitic stainless steel samples were subjected to heat treatment and thermochemical treatment in the field of metastable austenite, both by plasma, providing the obtainment of a treated surface composed of nitrogen-stabilized/expanded austenite. To study the kinetics of treated layer formation and expanded/stabilized phase formation, hybrid treatments were performed using nitriding temperature of 400°C for different treatment times (2h, 4h, 8h, and 16h). All samples were characterized by Ótical microscopy, X-ray diffraction and Vickers microhardness tests. It was found that the treated layer shows a growth behavior consistent with a diffusion-limited process and that the structural characteristics of the formed layer do not changes significantly with the treatment time for the studied time range.

Keywords: CA6NM soft martensitic stainless steel; Meta-stable austenite, nitrogen-stabilized/expanded austenite, Plasma nitriding;

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.