ESTABILIDADE TÉRMICA DA FASE γ_N PRODUZIDA NA SUPERFÍCIE DE AÇOS SUPERDUPLEX POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA

Guilherme Moreira Valadão (PIBIC/CNPq/UEPG), Willian Rafael de Oliveira (Co-orientador), Gelson Biscaia de Souza (Orientador)

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Física.

1.05.07.00-0 Física da Matéria Condensada
1.05.07.02-7 Prop. mecânicas e acústicas da matéria condensada

Palavras-chave: plasma, aço superduplex, austenita expandida, superfícies.

Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento do nitrogênio na superfície do aço UNS S32750 (ou SD 2507) após ter sido submetido à nitretação em alta energia por implantação iônica por imersão em plasma (PIII, Plasma Immersion Ion Implantation) e baixa energia por descarga luminosa (GD, Glow Discharge). Em seguida, foi submetido a um tratamento térmico no qual foi exposto a uma temperatura de 400^{o}C durante 4 horas, com o objetivo de simular situações de trabalho do material. É observada a difusão do nitrogênio no substrato do material, levando à diminuição da quantidade de nitrogênio próximo à superfície do aço, o que pode fazer com que a resistência à corrosão seja reduzida. A amostra nitretada por GD apresentou uma maior formação de Cr_2N, enquanto a expansão da austenita devida ao nitrogênio diminuiu consideravelmente em ambas as amostras.

Introdução

Os aços inoxidáveis possuem inúmeras aplicabilidades, pois apresentam excelente dureza, resistência ao desgaste e à corrosão (LO; SHEK; LAI, 2009; DONG, 2010). Alguns dos aços utilizados em ambientes com altas taxas de corrosão são conhecidos como duplex e superduplex (SD). Esses aços são compostos por quantidades similares de ferrita e austenita, sendo frequentemente utilizados em tubulações e equipamentos designados à extração de petróleo e gás no ambiente marinho. A nitretação é uma técnica que que pode elevar ainda mais sua resistência à corrosão e suas propriedades mecânicas. Por esta razão, o nitrogênio é inserido no aço através da nitretação por plasma (LIPOLD, J. C., 2005, pg. 23).

Neste trabalho, foram investigadas amostras nitretadas por dois processos diferentes: PIII (Plasma Immersion Ion Implantation) e GD (Glow Discharge). Subsequentemente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, para simular condições extremas de trabalho, onde foi possível observar uma significativa variação nas condições de equilíbrio do nitrogênio inserido nas superfícies.

Materiais e Métodos

As amostras de aço inoxidável super duplex SD UNS S32750 (ou SD 2507), provenientes do mesmo bloco, foram cortadas perpendicularmente à superfície e então polidas. As condições de nitretação são descritas na tabela 1. Ambas as

amostras foram nitretadas sob atmosfera de 50% N_2 e 50% H_2, com tempo de tratamento de 3 horas. A nomenclatura das amostras (F3 e GD) faz referência às suas condições de tratamento, conforme detalhado em Oliveira (2016). Ainda na nomenclatura, AT se refere a "antes do tratamento térmico", para diferencia-las das peças analisadas após o aquecimento.

Tabela 1. Condições de nitretação das amostras em estudo.

	Método de implantação	Tensão (V)	Corrente (A)	Pressão (Pa)	Temperatura (°C)
F3 AT	PIII	9849 ± 60	0,74 ± 0,01	1,91 ± 0,03	351 ± 5
GD2 AT	GD	428 ± 7	0,127 ± 0,005	473 ± 20	352 ± 4

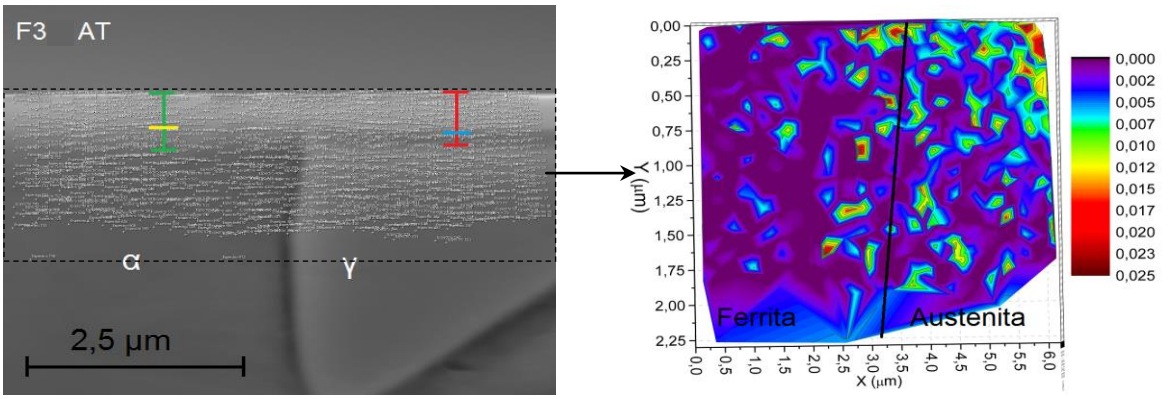
A difração de raios X (DRX) foi realizada pelo Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da UEPG com radiação CuKα (λ = 0,15406 nm), empregando-se a geometria Bragg-Brentano (θ-2θ) de 35° a 75°, com passo de 0,02° e tempo de 6 s para cada passo. A identificação das fases foi feita através de comparação com as fichas cristalográficas da base de dados ICSD (the inorganic crystal structure database), e através da comparação com difratogramas obtidos em trabalhos anteriores do grupo (OLIVEIRA, 2016; ASSMAN, 2011).

A microestrutura da camada nitretada foi revelada na seção transversal das amostras com a aplicação do reagente Murakami a 80°C por ~60 s, a qual foi também analisada por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). Para esta caracterização foram realizadas análises pontuais semelhantes ao método empregado por Kurelo (2015). Desta forma, foram analisados 700 pontos próximos à superfície e na interface entre dois grãos de austenita e ferrita, onde era de interesse a quantidade de nitrogênio em relação ao ferro, N/Fe.

Por fim, realizou-se o tratamento térmico (revenimento) de ambas as amostras em atmosfera de argônio no interior de um tubo de quartzo por 4 horas a 400°C, criando as amostras F3 DT e GD2 DT (DT = depois do tratamento térmico). As amostras foram, novamente, submetidas à difração de raios X sob os mesmos parâmetros utilizados nas amostras AT.

Resultados e Discussão

A região da amostra F3 AT analisada por EDS é apresentada na figura 1 (a), que também permite estimar a espessura da camada nitretada nas duas fases, ferrita (α) e austenita (γ). A figura 1 (b) mostra o mapeamento da quantidade de nitrogênio em relação ao ferro, em porcentagem atômica (at%), indicada pela escala de cores. Nela, observa-se que a austenita apresentou maior retenção de nitrogênio que a ferrita, visto que na austenita o nitrogênio apresenta maior solubilidade (OLIVEIRA, 2016, pg. 85). No entanto, são observadas 'ilhas' de nitrogênio, o que deve ser investigado por outros métodos para verificar a possibilidade de imprecisão no método utilizado.

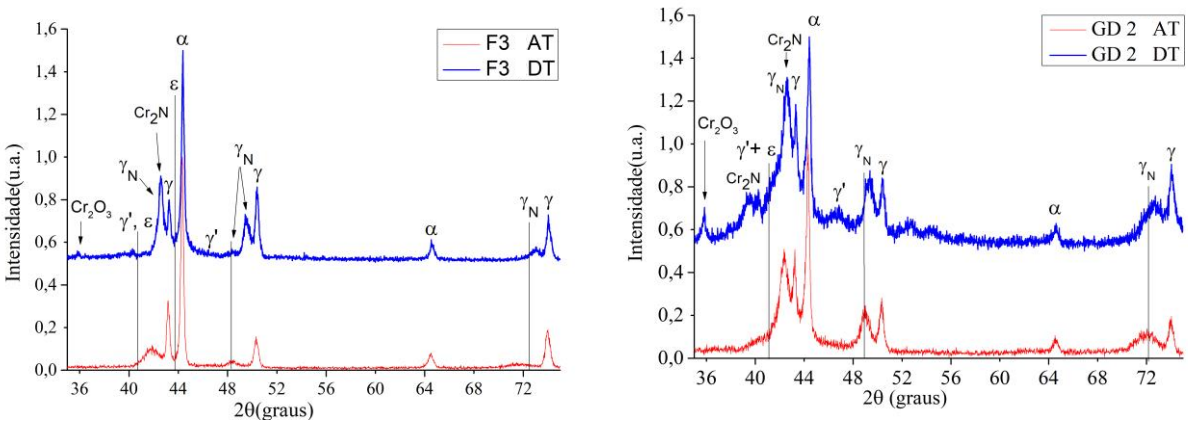


(a) (b)

Figura 1 - (a) Imagem de MEV com elétrons secundários da superfície da amostra F3 AT. As barras verticais indicam a camada nitretada, que apresentou cerca de 0,5 µm em ambas as fases. A região delimitada foi analisada por EDS. (b) Mapa EDS da amostra F3 AT. A barra de cores indica a quantidade N/Fe, em at%, sendo regiões roxas de menor quantidade e regiões avermelhadas de maior quantidade. Y = 0 é a posição da superfície e e X = 0 o lado esquerdo da figura 1 (a).

Nos gráficos de DRX das figuras 2 (a) e (b) é possível observar os picos de austenita (γ), ferrita (α), austenita expandida (γ_N) e dos precipitados ε ($Fe_{2-3}N$) e γ' (Fe_4N), mas sem evidências suficientes para a formação de ferrita expandida. Esses picos apresentam proporções diferentes para a mesma temperatura de nitretação para ambos os processos estudados. Isso ocorre devido aos parâmetros do equipamento utilizado que acarretam em uma diferença na energia com que os íons atingem a superfície. No caso do PIII, há maior probabilidade de haver implantação (a camada formada é razoavelmente uniforme), enquanto no GD há maior difusão (a camada gerada é mais espessa), o que justifica as diferenças no DRX entre as figuras 2 (a) e (b).

É possível observar um pico adicional próximo a 36° em ambos difratogramas das amostras DT (depois do tratamento térmico), podendo representar óxido de ferro ou óxido de cromo. Este composto pode ser consequência da presença de oxigênio residual durante o revenimento, apesar do emprego de atmosfera inerte de argônio no processo. Há também dois picos entre 52° e 56°, especialmente aparentes na amostra GD2 DT, que podem indicar a presença de Cr_2O_3 e Fe_2O_3.



(a) (b)

Figura 2 - (a) Difratograma de raios X da amostra F3 antes e depois do revenimento. (b) Gráfico DRX da amostra GD2 antes e depois do tratamento. Nomenclatura: austenita (γ), ferrita (α), austenita expandida (γ_N) e dos precipitados ε ($Fe_{2-3}N$) e γ' (Fe_4N).

Percebe-se que os picos referentes à fase γ_N mostraram um aumento de intensidade e deslocaram-se para ângulos maiores, aproximando-se da austenita. Segundo Öztürk (2002), essa alteração indica uma diminuição da expansão da rede cristalina por uma maior difusão do nitrogênio no substrato, diminuindo sua concentração na superfície e aumentando a espessura da camada de austenita expandida, o que compromete a resistência à corrosão do aço (MANOVA, et. al, 2017).

Quando o suprimento de nitrogênio que atinge a superfície é muito alto, como ocorre no caso do tratamento por GD, o transporte do nitrogênio no substrato é diminuido pela difusão do material limitada pela temperatura (MANOVA, et. al, 2017), o que acaba supersaturando a superfície do aço com nitrogênio e acelerando a formação de CrN e Cr_2N.

Conclusões

A partir do gráfico de EDS, verificou-se que a amostra apresentou maior quantidade de nitrogênio na austenita em comparação com a ferrita, como é encontrado em diversos estudos. É observada uma maior formação de Cr_2N na amostra GD2 após o tratamento térmico do que a observada na amostra F3 devido à maior quantidade de nitrogênio em sua superfície, o que acelera a formação dos precipitados citados. Com base na análise de DRX, observou-se que o tratamento térmico promoveu a difusão do nitrogênio para regiões mais profundas no substrato.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao C-LABMU/UEPG pelas análises de DRX e EDS, e ao CNPq (Proc. n^o 310819/2015-6) pelo auxílio financeiro. G. Valadão agradece ao CNPq pela bolsa PIBIC.

Referências

ASSMAN, A. et al. Mechanical and Tribological Properties of LDX2101 Duplex Stainless Steel Submitted to Glow Discharge Ion Nitriding. IEEE Transactions On Plasma Science, v. 39, n. 11, p. 3108-3114, nov. 2011.

DONG, H. “S-phase surface engineering of Fe – Cr , Co – Cr and Ni – Cr alloys”, International Materials Review, v. 55:2, p. 65-98, 2010.

KURELO, B.C.E.S. et al. Plasma nitriding of HP13Cr supermartensitic stainless steel. Appl. Surf. Sci., v. 349, p. 403–414, 2015.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J; Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Hoboken: John Wiley, 2005.

LO, H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L., Materials science and engineering R, v. 65, p. 39-104, 2009.

MANOVA, D.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H.; RAUSCHENBACH, B., Surf. & Coat. Tech. v. 312, p. 81-90, 2017.

OLIVEIRA, W. R. de. Influência dos parâmetros de implantação iônica por imersão em plasma na eficiência da nitretação do aço inoxidável super duplex/ Willian Rafael de Oliveira. Ponta Grossa, 2016.

ÖZTÜRK, O.; WILLIAMSON, D. L., Surf. & Coat. Tech. v. 158-159, p. 288-294, 2002.