

# Caracterização das propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas do aço superaustenítico ASTM A 744Gr.CN3Mn

Dra. Fabiana Cristina Nascimento Borges, Depto. de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR

Dr. Paulo Roberto Mei, Faculdade de Eng. Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, SP

## RESUMO

O aço superaustenítico ASTM A 744Gr.CN3Mn apresenta inúmeras aplicações tecnológicas principalmente em ambientes corrosivos. A precipitação de diferentes fases pode alterar algumas propriedades. Essas alterações afetam vários fatores, inclusive a vida útil do material quando submetidos a condições severas de trabalho. Nesse estudo, técnicas de Indentação Instrumentada, Tribologia e Difração de Raios X (DRX) foram utilizadas para avaliar alterações em regiões próximas à superfície. Foram analisadas a dureza e módulo de elasticidade (indentação instrumentada), coeficiente de atrito (tribologia) e alterações estruturais da célula unitária das fases identificadas (DRX - refinamento Rietveld). Todas as propriedades avaliadas nesse trabalho estão sendo comparadas com aços austeníticos convencionais do tipo AISI 304. Os resultados preliminares indicaram a presença das fases  $\sigma$  (grupo espacial P42mm) e  $\chi$  (grupo espacial I43SA) além da fase matriz austenita- $\gamma$  (grupo espacial Fm3m). Os dados iniciais indicaram uma alteração significativa em propriedades como dureza em regiões próximas a superfície, justificada pela presença das fases  $\sigma$  e  $\chi$ . Para regiões longe da superfície (profundidade maior que 200 nm) os dados podem ser comparados aos aços austeníticos convencionais.

**Palavras chave:** aço austenítico, aço superaustenítico, refinamento Rietveld, indentação instrumentada

## ABSTRACT

ASTM A 744Gr.CN3Mn superaustenitic stainless presents several technological applications principally in corrosive ambient. The precipitation of different phases can change some properties. These changes affect many factors, including the life of the material under severe conditions of work. In this study, instrumented indentation techniques, Tribology and X-Ray Diffraction (XRD) were used to evaluate changes in regions next the surface. We analyzed the hardness and elastic modulus (instrumented indentation), coefficient of friction (tribology) and structural changes on the unit cell of the phases identified (XRD-Rietveld refinement). All properties are being evaluated in this work are compared with conventional austenitic steels type AISI 304. Preliminary results indicated the presence of  $\sigma$  phase (space group P42mm) and  $\chi$  phase (space group I43SA) and the matrix- $\gamma$  phase austenite (space group Fm3m). Preliminary results indicated the significant changes in properties such hardness in near the surface, justified by presence of  $\sigma$  and  $\chi$  phases. To greater depths (bulk) of materials the results can be compared with conventional stainless steels.

**Key words:** stainless steel, superaustenitic steel, Rietveld refinement, nanoindentation

## 1. Introdução

Os aços superausteníticos (ASS) são comercialmente desenvolvidos a mais de vinte anos sendo utilizados em diversas aplicações. O nome superaustenítico representa uma alta quantidade de molibdênio, cromo, níquel, nitrogênio e manganês na composição química do aço melhorando principalmente as propriedades de corrosão. Comparado como os aços austeníticos, os aços superausteníticos apresentam a alta resistência a corrosão por pites devido à alta quantidade de Cr e Mo e número PREN equivalente a  $PREN = xx\%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$ . Os dados da literatura indicam que tais aços apresentam um número PREN entre 28,3 e 64,3 (FRANSON, 2000) e (DAVIS, 1994). A alta quantidade de Mo, Ni e Cr facilitam a precipitação de fases secundárias. Em termos de microestrutura, diferentes fases intermetálicas e carbonetos devem estar presentes. Devido à alta presença de carbono são formados carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ . As fases intermetálicas mais comuns são: fase sigma ( $\sigma$ ), fase Laves e Chi ( $\chi$ ) (PADILHA, 2007). As possíveis transformações de fase nessas ligas são estudadas a partir de um diagrama TTT (PLAUT, 2007). O estudo da precipitação de fases nos aços superausteníticos é importante, porque as propriedades mecânicas e tribológicas podem ser alteradas devido à presença dessas fases. Uma das maneiras de minimizar a precipitação de carbonetos e fases intermetálicas é o uso de tratamentos térmicos de solubilização, diluindo assim os precipitados formados durante o processo de solidificação (RITONI, 2010). Para estudar a influência dessas fases nas propriedades mecânicas e tribológicas em regiões próximas a superfície é necessária uma investigação em profundidades da ordem de nanômetros a partir da superfície do material. Nesse trabalho perfis de dureza, módulo de elasticidade e nano risco são estudados por indentação instrumentada em amostras submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico de solubilização. Ainda nessas condições, são analisadas as propriedades tribológicas (coeficiente de atrito) desses aços.

## 2. Procedimento experimental

O aço superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN analisado nesse trabalho apresenta a seguinte composição química (porcentagem em peso %): 0,019 C, 0,88 Mn, 0,69 Si, 0,02 P, 0,006 S, 21,98 Cr, 24,84, Ni, 6,35 Mo, 0,010 C, 0,23 N e Fe. As amostras com dimensões 3 cm x 3 cm x 1 cm foram submetidas à tratamento térmico de solubilização nas temperaturas 1200°C (amostra A) e 1240°C (amostra B) com resfriamento em água. O objetivo do tratamento térmico, realizado por Ritoni e co-autores (RITONI, 2010), foi diluir os precipitados formados durante o processo de solidificação. A superfície das amostras foi preparada com polimento mecânico até ¼ de pasta de diamante.

As propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) foram analisadas em profundidades próximas a superfície usando indentação instrumentada com uma ponta de diamante do tipo Berkovich. Foram analisados perfis de dureza e módulo de elasticidade em função da temperatura de solubilização usando o método de Oliver e Pharr (OLIVER, 1992). Os ensaios de indentação instrumentada foram realizados com cargas da ordem de 400 mN. Os ensaios de nanorisco foram realizados usando cargas crescentes de 0 a 400 mN e o comprimento dos riscos foi programado para 1 mm.

Durante os ensaios, foi monitorado o perfil de penetração indentador-superfície antes, durante e depois do risco.

Os ensaios de tribologia foram realizados com as amostras em temperatura ambiente com aproximadamente 50% de umidade. Os riscos foram feitos usando uma esfera WC (Co) com diâmetro de 6 mm, carga de 5,0 N e uma distância de 9,0 m correspondendo a  $2,25 \times 10^3$  ciclos.

A análise estrutural foi realizada usando difração de raios X (DRX). Os dados foram coletados no intervalo  $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) com 5 s de contagem. Os planos cristalinos correspondentes às fases analisadas foram indexados usando o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). As variações estruturais foram avaliadas usando refinamento Rietveld a partir dos dados de DRX.

### 3. Resultados

#### 3.1 Caracterização estrutural

A Fig. 1 apresenta o difratograma de raios X no intervalo  $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  para as amostras submetidas a tratamentos térmicos de  $1200^\circ\text{C}$  (amostra A) e  $1240^\circ\text{C}$  (amostra B). Em ambos os casos foram detectadas uma estrutura austenítica típica identificada pela ficha JCPDS 33-0397. As reflexões  $(111)_\gamma$ ,  $(200)_\gamma$ ,  $(220)_\gamma$ ,  $(311)_\gamma$ , e  $(222)_\gamma$  foram identificadas em ambas as amostras. A simetria cúbica com grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  da fase austenítica foi confirmada usando refinamento Rietveld. Os parâmetros de rede encontrados nas amostras A e B foram respectivamente:  $a_A = 3,5912 (2) \text{ \AA}$  e  $a_B = 3,5918 (4) \text{ \AA}$ .

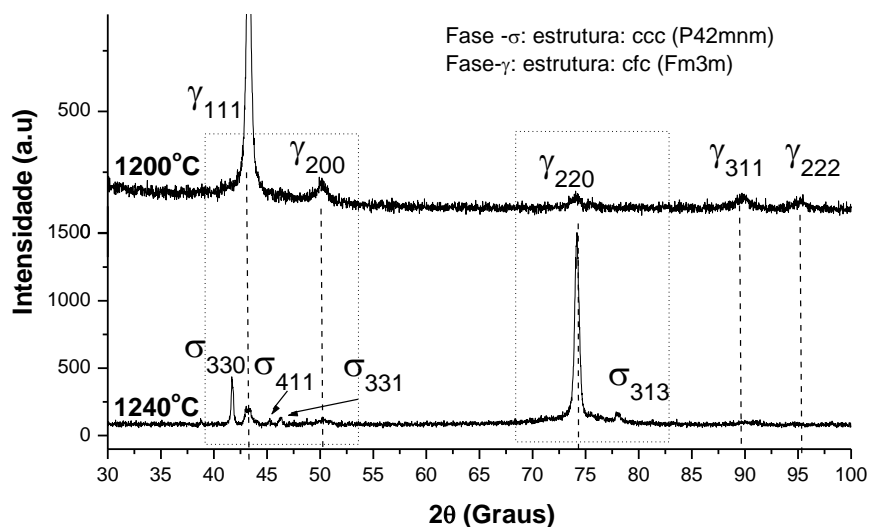


Figura 1. Identificação das fases formadas nas amostras tratadas em diferentes temperaturas de solubilização.

As reflexões  $(330)_\sigma$ ,  $(411)_\sigma$ ,  $(311)_\sigma$  e  $(313)_\sigma$  correspondentes a fase intermetálica  $\sigma$ , grupo espacial  $P4_2/mnm$  também foram identificadas apresentando os seguintes parâmetros de rede:  $a = 8,721(3) \text{ \AA}$  e  $c = 4,553(1) \text{ \AA}$ . A fase  $\chi$  e os carbonetos  $M_6C$  foram detectados em trabalhos anteriores usando imagens SEM, pois a baixa fração volumétrica dessas fases ( $\sim 2\%$ ) dificulta a indexação por DRX. Em geral essas fases podem apresentar as seguintes composições químicas  $\sigma_{(bct)} - (Fe, Ni)_x(Cr, Mo)_y$ ;  $\chi_{(bcc)} - Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$  or  $(Fe, Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$ ; and  $M_6C - (Fe, Mo, Nb, Cr, Si)_6C$  (PADILHA, 2002, 2007) e (PLAUT, 2007). Análises químicas realizadas em trabalho anterior (RITONI, 2010) indicaram que as amostras analisadas nesse trabalho apresentaram composições similares às previstas pela literatura (PLAUT, 2007).

### 3.2 Indentação instrumentada

A Fig. 2 apresenta o perfil de dureza para ambas as condições analisadas comparadas com o aço austenítico AISI 304 (NASCIMENTO, 2009). O Aço superaustenítico apresentou dureza em torno de 5,8 GPa em regiões próximas a superfície (profundidade de contato  $< 500 \text{ nm}$ ). A dureza para profundidade maiores que 2000 nm foram de aproximadamente 2,8 GPa. Os valores de dureza observados no aço austenítico AISI 304 ( $\sim 3,5 \text{ GPa}$ ) foram atribuídos à presença da fase martensítica induzida mecanicamente (NASCIMENTO, 2009). O módulo de elasticidade para os aços superausteníticos foi aproximadamente 210 GPa não apresentando alterações significativas devido a presença da fase  $\sigma$ . Esse valor é próximo ao módulo de elasticidade para os aços austeníticos (ASM-HANDBOOK, 1995).

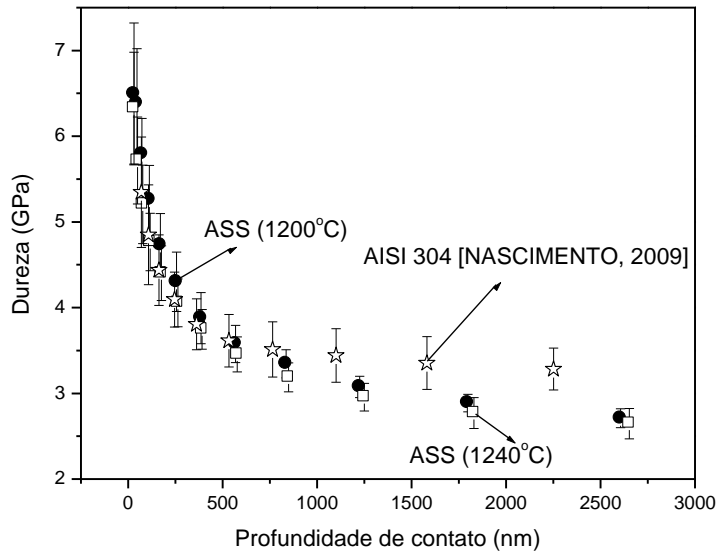


Figura 2. Comparação dos perfis de dureza para o aço superaustenítico (ASS) tratado a  $1200^\circ\text{C}$  e  $1240^\circ\text{C}$  e o aço austenítico AISI 304.

A comparação do perfil de nano risco entre a amostra de aço superaustenítico tratada a  $1240^\circ\text{C}$  (Fig. 3a) e a amostra de aço austenítico AISI 304 (Fig. 3b) apresentou comportamento similar no que se refere a superfície original das amostras. Observou-se

uma maior flutuação nas curvas durante e depois do risco na amostra de referência, (Fig. 3b). Esse comportamento, típico em aços, indica uma superfície irregular não estando, nesse caso, diretamente relacionada à presença de outras fases, visto que não houve alterações significativas no coeficiente de atrito.

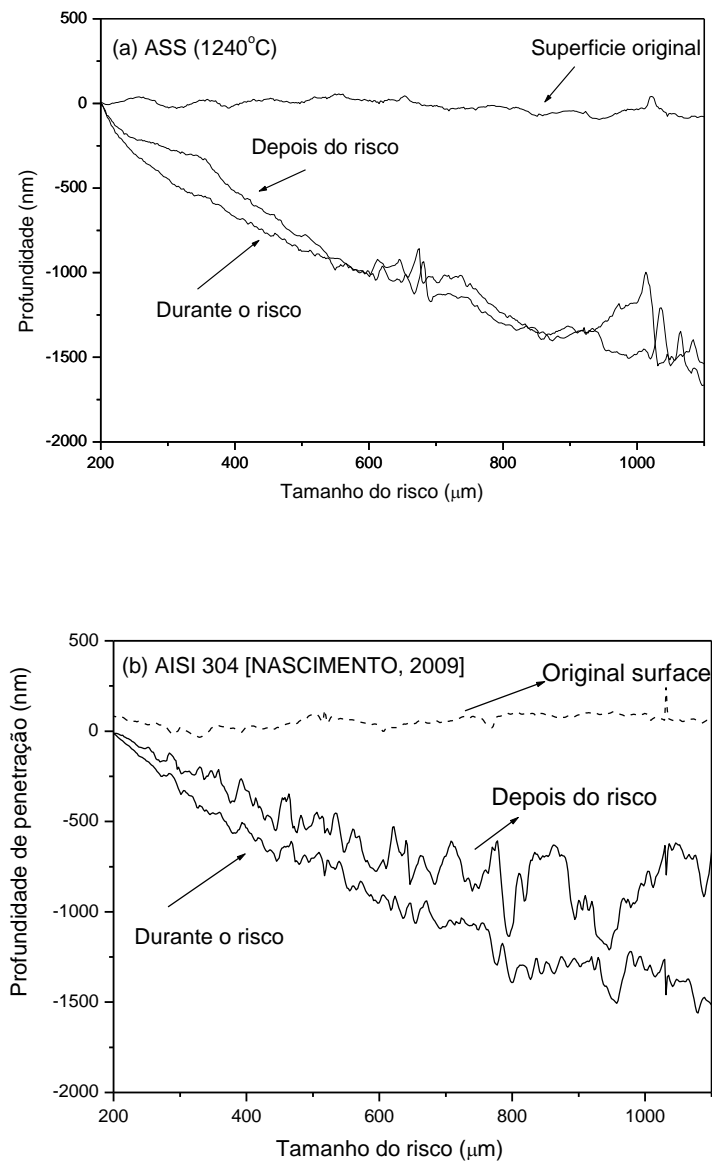


Figura 3. (a) Análise de nano risco para a amostra de aço superaustenítico tratada a 1240°C e (b) análise para amostra de aço austenítico AISI 304

Na Fig. 4 é apresentada uma comparação das curvas do coeficiente de atrito para as amostras A, B e de referência. Observa-se uma maior flutuação dos dados para as amostras A e B apontando os efeitos das fases presentes. Em torno da média, pode-se dizer que ambas apresentam valores de coeficientes próximos. Os resultados comparativos estão apresentados na Tab. 1.

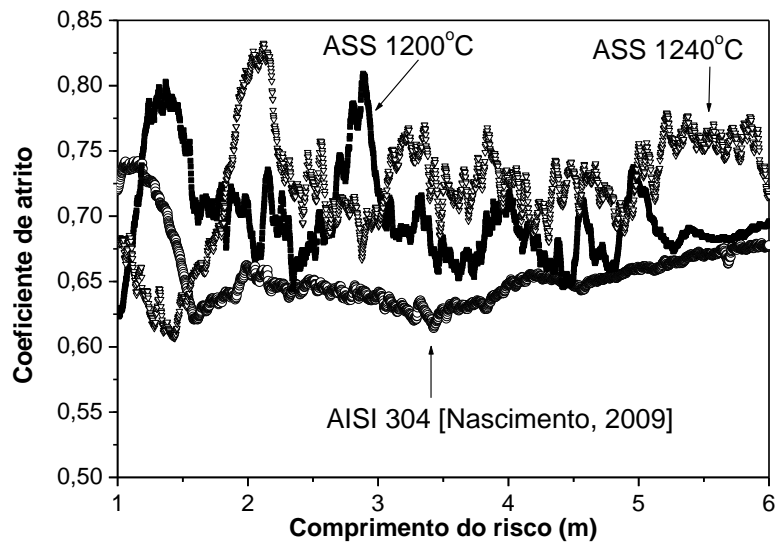


Fig. 4 Coeficiente de atrito para o aço austenítico AISI 304, e o aço superaustenítico tratado a 1200°C e 1240°C.

Tab. 1 Comparação das propriedades mecânicas e estruturais

Propriedades mecânicas e tribológicas					
Aço		Dureza (GPa) ( $h_c \cong 115 \text{ nm}$ )	Módulo de elasticidade (GPa)	Coeficiente de atrito	Ref.
AISI 304		5,0	~ 200	0,60	(LEPIENSKI, 2008)
AISI 316		4,0	~ 200	0,60	---
AISI 304L		4,2	~ 200	0,60	---
AISI 316L		4,0	~ 200	---	(NASCIMENTO, 2009) (TSCHIPTSCHIN, 2010)
*ASTM A (1200°C)		5,3	~ 210	0,68	---
*ASTM B (1240°C)		4,8	~ 210	0,72	---
Propriedades estruturais					
Aço	Fase	Parâmetros de rede (Å)	Grupo espacial	JCPDS	Ref.
AISI 304	$\gamma_{fcc}$	$a = b = c = 3,5918(1)$	Fm-3m	33-0397	(LEPIENSKI, 2008)
AISI 316	$\gamma_{fcc}$	$a = b = c = 3,5935(1)$	Fm-3m	33-0397	---
AISI 304L	$\gamma_{fcc}$	$a = b = c = 3,5822(4)$	Fm-3m	33-0397	---
AISI 316L	$\gamma_{fcc}$	$a = b = c = 3,5822(2)$	Fm-3m	33-03b 97	(NASCIMENTO, 2009)
*ASTM A (1200°C)	$\gamma_{fcc}$ $\chi_{bcc}$ $\sigma_{bct}$	$a = b = c = 3,5720(3)$	Fm-3m I43mSA P42mm	33-0397	---
*ASTM B (1240°C)	$\gamma_{fcc}$ $\chi_{bcc}$ $\sigma_{bct}$	$a = b = c = 3,5526(8)$	Fm-3m I43mSA P42mm	33-0397	---

As imagens apresentadas nas Fig. 5(a-f) mostram a impressão dos ensaios tribológicos realizados na superfície do aço superaustenítico para as amostras A e B. Foram observadas as mesmas características na amostra B e na amostra de referência (AISI 304). Durante os ensaios foram realizados três riscos, como mostra a microscopia ótica apresentada na Fig. 5a (amostra A). Dos três riscos apresentados nessa imagem, o primeiro risco (de cima para baixo, região tracejada) foi escolhido para discutir alguns detalhes interessantes.

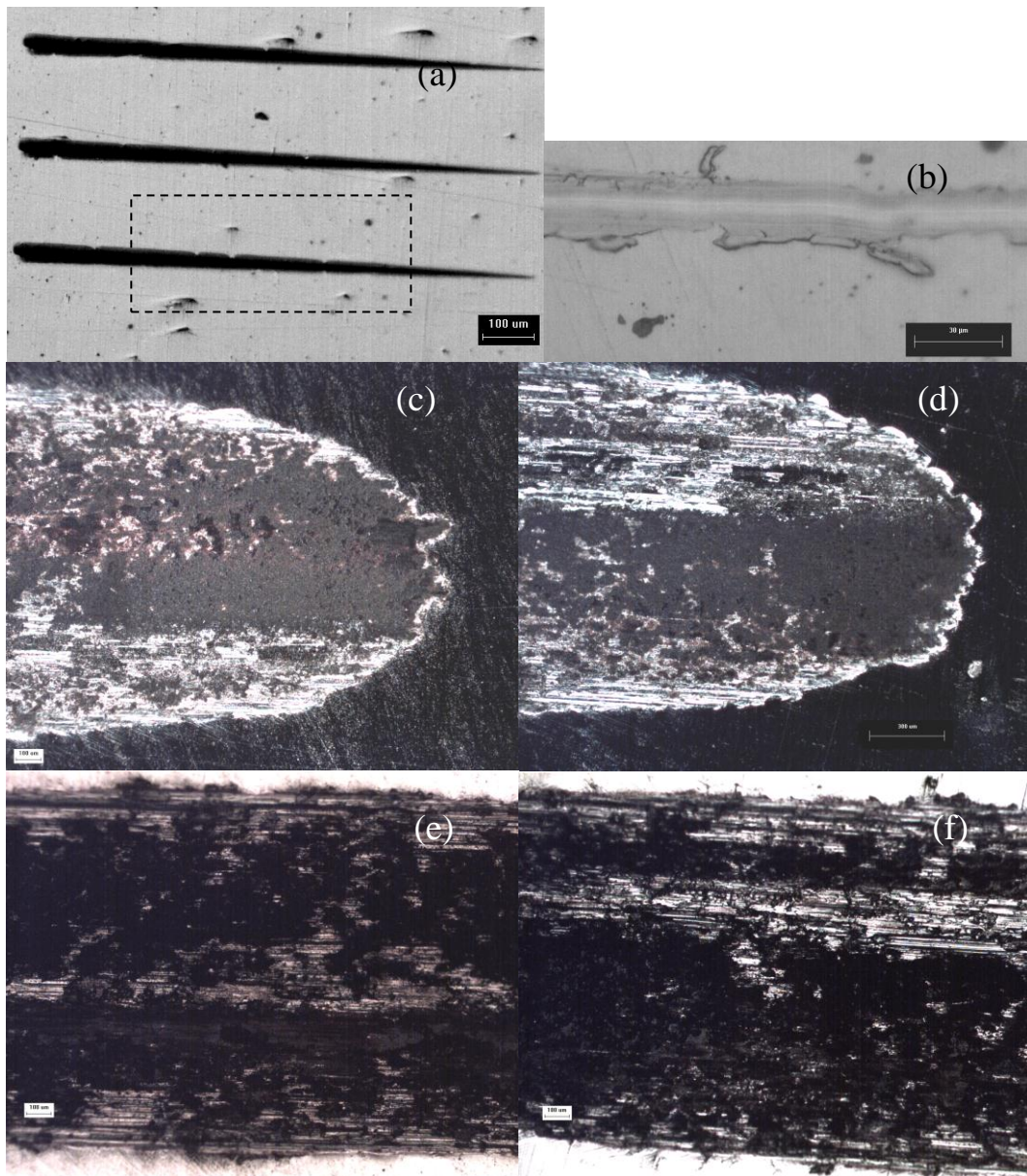


Figura 5. Ensaio de tribologia: (a) microscopia ótica- amostra A, visão geral dos riscos, (b) região ampliada – centro do risco - amostra A (c) MEV – região da ponta- amostra A, (d) MEV – amostra B, (e) MEV – região central – amostra A, (f) MEV – região central – amostra B.

Na Fig 5b (amostra A) observam-se algumas falhas que correspondem a uma pequena porção de material arrancada durante os ensaios. Essa característica, na proporção apresentada nessa figura é comum em aços, não alterando os valores de coeficiente de atrito do material. Nas Fig. 5c (amostra A) e 5d (amostra B) detalhes da ponta mais larga do risco (maiores cargas) são observadas. Comparando-se essas figuras observa-se que a Fig.5d apresentou um risco mais largo na ponta, provavelmente devido ao menor valor de dureza (Tab. 1). Todos os riscos apresentaram características similares. A diferença de coloração se refere à interação entre a superfície e regiões mais profundas da amostra, não indicando a interação com outras fases nessa região. Nas Fig. 5d (amostra A) e 5f (amostra B) a região central dos riscos é observada.

#### 4. Conclusões

As amostras analisadas por DRX – refinamento Rietveld, indicaram que a presença da fase  $\sigma$  na amostra tratada a 1240°C provocou uma pequena alteração na dureza superficial quando comparada a um aço austenítico comercial AISI 304. Para profundidades maiores de penetração as amostras apresentaram valores de dureza muito próximos. Os ensaios de nanorisco não detectaram alterações significativas. As mesmas conclusões são válidas para o coeficiente de atrito, avaliados por ensaios de tribologia. Pequenas diferenças na morfologia do material foram observadas por MEV, não influenciando nas propriedades tribológicas.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao Prof. Dr. Carlos M. Lepienski- UFPR, Depto. de Física-UFPR, pelas medidas de indentação instrumentada e ao Prof. Dr. Carlos J. de M. Siqueira, Depto. de Eng. Mecânica-UFPR pelas ensaios de tribologia.

#### 5. Referências

ASM-HANDBOOK , Alloy phase diagrams, v. 3, 1995.

C. M. Lepienski, F. C. Nascimento, C. E. Foerster, S. L. R. da Silva, C. J. de M. Siqueira, C. Alves, Jr. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen-hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties. **Materials Science and Engineering A**, v. 489, pp. 201-206, 2008.

DAVIS J. R. **ASM Specialty Handbook Stainless Steels**, ASM International, Materials, Park, OH, USA, 1994.

FRANSON I. A., GRUBB J. F. Superaustenitic stainless steels, **Practical Handbook of stainless steels & nickel alloys**, ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, 243-285.

NASCIMENTO F.C., LEPIENSKI C. M., FOERSTER C. E., ASSAMANN A., da SILVA S. L. R., SIQUEIRA, C. J. de M., CHINELATTO A. L. Structural, mechanical



and tribological of AISI 304 and AISI 316L steels submitted to nitrogen-carbon glow discharge. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 1045-1053, 2009.

OLIVER W. C., PHAR G. M. J. *Materials Research*, v. 7, p. 1564, 1992.

PADILHA A. F., PLAUT R. L., RIOS P. R. In: Totten GE (editor). *Stainless steels heat treatment* (chapter 12). **Steel heat treatment handbook**. 2 ed. Boca Raton (FL, USA): CRC Press; 2007. p. 695-739.

PLAUT R. L., HERRENA C., ESCRIBA, D. M., RIOS P. R., PADILHA A. F. (2007) *Materials Research* 10:453.

RITONI M., MARTINS M., MEI P. R. Efeito do tratamento térmico de solubilização na microestrutura e propriedades de impacto do aço inoxidável superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN. **Revista Escola de Minas, REM**, v. 63, n. 1, p. 13-20. 2010.

TSCHIPTSCHIN, A. Paulo., PINEDO C. E. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura, **Revista Escola de Minas, REM**, v. 63 n., p.137-141, 2010.

WALLEN B., LILJAS M., STENVALL P. A new high-molybdenum, high-nitrogen stainless steel. **Materials & Design**, v. 13, n. 6, p. 329-333, 1992.