

# Nitreção por plasma de aço inoxidável AISI 304: estudo da influência da atmosfera de tratamento na microestrutura da camada

## Plasma nitriding of AISI 304 stainless steel: Study of the treatment atmosphere influence in the layer microstructure

Abel André Cândido Recco<sup>1</sup>, Shenya Duarte de Oliveira Monsorens<sup>1</sup>, Murillo Felix Sachsida<sup>1</sup>

### RESUMO

Neste trabalho, amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304 foram nitretadas a uma pressão de 5,0 Torr, temperatura de 400°C, tempo de 4h e atmosferas de 80%N<sub>2</sub>:20%H<sub>2</sub>, 25%N<sub>2</sub>:75%H<sub>2</sub> e 10%N<sub>2</sub>:90%H<sub>2</sub>. Com o objetivo de estudar a influência da atmosfera na formação da estrutura e propriedades da camada nitretada, as amostras foram caracterizadas por microscopia óptica, difração de raios-X e microdureza. Em todas as amostras houve precipitação de nitretos de cromo. Acredita-se que esta precipitação ocorre devido à temperatura real na superfície bombardeada ser maior que a temperatura média. Na amostra nitretada em atmosfera de 10% N<sub>2</sub>:90% H<sub>2</sub> a fase metaestável austenita expandida não está presente, enquanto o surgimento desta fase ocorre em amostras tratadas com maior concentração de N<sub>2</sub> e sua presença é mais intensificada de acordo com o aumento do %N<sub>2</sub>, tornando a condição de tratamento com atmosfera de 80% N<sub>2</sub>: 20% H<sub>2</sub> mais favorável à sua formação.

**Palavras-chave:** Nitreção por plasma, Atmosfera de tratamento, Aço inoxidável austenítico.

### ABSTRACT

In this present study, samples of AISI 304 austenitic stainless steel were nitrided at a 5 Torr pressure, and temperature at 400°C, 4 hours duration period and atmospheres at 80%N<sub>2</sub>:20% H<sub>2</sub>, 25%N<sub>2</sub>:75%H<sub>2</sub> and 10%N<sub>2</sub>:90%H<sub>2</sub>. In order to study the influence of the atmosphere on the structure and properties of the nitrided layer, the samples were characterized by optical microscopy, X-ray diffraction and microhardness test. In all samples there was precipitation of chromium nitrides. This precipitation occurs because the actual temperature on the bombed surface is greater than the average temperature. Furthermore, in the sample nitrided in atmosphere at 10%N<sub>2</sub>:90%H<sub>2</sub> the metastable phase austenite expanded is not present. Whereas the appearance of this phase occurs in samples treated with higher concentration of N<sub>2</sub>, and its presence is more intensified according to the increase of %N<sub>2</sub>, so that, making the treatment condition with an atmosphere at 80% N<sub>2</sub>:20% H<sub>2</sub> more favorable.

**Keywords:** Plasma nitriding, Treatment atmosphere, Austenitic stainless steel.

<sup>1</sup>Universidade do Estado de Santa Catarina – Departamento de Física – Laboratório de Física de Plasma – Joinville (SC) – Brasil

**Autor correspondente:** Abel André Cândido Recco – Universidade do Estado de Santa Catarina – Departamento de Física – Laboratório de Física de Plasma – 89.223-100 – Joinville (SC) – Brasil  
Email: abel.recco@udesc.br

**Recebido:** 02/02/2017 **Aprovado:** 09/06/2017

## INTRODUÇÃO

A nitretação por plasma é um processo termoquímico que se iniciou na década de 30 com o objetivo de alterar as propriedades superficiais dos materiais através da difusão. Esta técnica tem sido utilizada para melhorar as propriedades tribológicas da superfície do aço inoxidável austenítico, aumentando a dureza superficial, resistência ao desgaste e à fadiga, sem que haja perdas consideráveis da resistência à corrosão<sup>(1-4)</sup>. Para preservar o caráter inoxidável do aço, o tratamento deve ser realizado em baixa temperatura. Neste caso, o nitrogênio se difunde na rede cristalina formando um solução sólida supersaturada de nitrogênio, que expande o parâmetro de rede da estrutura cristalina FCC, constituindo uma fase conhecida como austenita expandida ( $\gamma_N$ )<sup>(5-6)</sup>.

As características da camada nitretada dependem dos parâmetros de tratamento, como pressão, temperatura, tempo, atmosfera de gases e tipo de fonte de alimentação utilizada. A camada nitretada em temperaturas abaixo de 350°C é formada apenas pela fase austenita expandida ( $\gamma_N$ ), enquanto tratamentos acima desta temperatura proporcionam o surgimento de nitretos de ferro e de cromo na camada, havendo um aumento significativo em temperaturas acima de 400°C. A precipitação do nitreto de cromo (CrN) causa o empobrecimento do cromo em solução sólida, o que reduz a resistência à corrosão<sup>(6-8)</sup>.

A concentração dos gases presentes na atmosfera também pode influenciar na espessura, dureza e fases presentes na camada nitretada<sup>(9)</sup>. Este trabalho apresenta resultados obtidos através da nitretação do aço inoxidável AISI 304 a 400°C, pressão de 5,0 Torr e tempo de 4h, variando-se a concentração dos gases na atmosfera de tratamento.

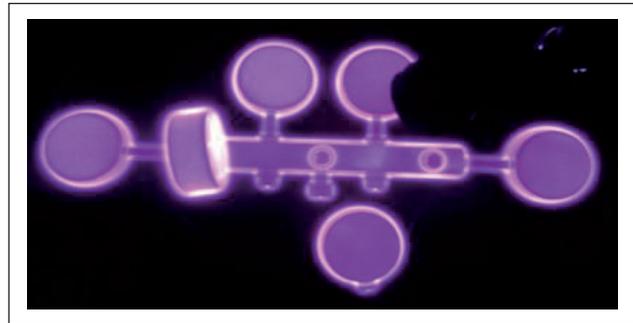
## MATERIAIS E MÉTODOS

Os tratamentos por plasma foram feitos em um reator cilíndrico de aço inoxidável constituído por uma bomba de vácuo, fluxímetro para controle dos gases, fonte de alimentação DC de alta tensão, medidores de temperatura, pressão, tensão e corrente.

Vinte amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304 foram cortadas com diâmetro de 25,4 mm e espessura de 10 mm. Posteriormente, foram lixadas, polidas em uma solução de alumina (1,0  $\mu\text{m}$ ) e limpas sob ultrassom mergulhadas em percloroetileno ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ).

Para cada condição de tratamento, seis amostras foram fixadas em um porta-amostra de aço inoxidável (catodo). Um dos corpos de prova possui um furo central (paralelo à superfície) até 0,20 mm da outra extremidade para acomodação em um termopar tipo K.

Dessa forma, foi possível determinar como a temperatura da superfície variava em função do tempo e, através de ajustes na tensão e corrente, a temperatura pôde ser controlada e mantida constante durante cada etapa da nitretação. A Fig. 1 mostra o interior da câmara do reator durante o tratamento de nitretação por plasma.



**Figura 1:** Imagem das amostras durante o tratamento de nitretação por plasma.

Após a fixação das amostras no porta amostra, o procedimento inicial de cada tratamento foi o de realizar vácuo na câmara até uma pressão base de  $10^{-2}$  Torr. Em seguida, uma mistura gasosa de hidrogênio e argônio (12 sccm de  $\text{H}_2$  para 56 sccm de Ar) foi introduzida e a pressão ajustada manualmente por válvulas até que se atingisse uma pressão absoluta de 5,0 Torr, que foi mantida constante durante todo o tratamento. O plasma então foi obtido pela aplicação da tensão, por fonte de tensão contínua, e após as amostras atingirem 300°C aguardou-se um período de 30 minutos, necessário para remover a camada passiva por processo de *sputtering*.

Para o início da nitretação, efetuou-se vácuo na câmara novamente e então se liberou a mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio na proporção de cada tratamento. As nitretações foram todas realizadas na pressão de 5,0 Torr por um período de 4 horas e uma temperatura de 400°C. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de nitretação utilizados nos tratamentos.

**Tabela 1:** Parâmetros usados no tratamento de nitretação a plasma do aço ABNT 304.

Atmosfera de tratamento	Temperatura	Pressão absoluta	Tempo de tratamento
80% $\text{N}_2$ : 20% $\text{H}_2$	400°C	5 Torr	4 horas
25% $\text{N}_2$ : 75% $\text{H}_2$			
10% $\text{N}_2$ : 90% $\text{H}_2$			

Após cada nitretação, os corpos de prova foram resfriados lentamente sob vácuo até a temperatura ambiente.

Uma amostra de cada condição de tratamento foi cortada perpendicular à superfície nitretada e sua seção transversal foi embutida, lixada até lixa #600 e polida com alumina de 1,0  $\mu\text{m}$ . Para evidenciar a microestrutura do material e a camada nitretada foi feito ataque metalográfico com solução de 500mL de álcool etílico, 1mL de ácido nítrico e 3mL de ácido clorídrico. Essas amostras foram caracterizadas por microscopia óptica a fim de identificar a homogeneidade e espessura da camada obtida.

Com o objetivo de identificar os constituintes presentes na camada nitretada, outras amostras de cada condição de tratamento foram submetidas à difração de raios X, usando radiação de cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e intervalo de varredura  $2\theta$  entre 5° e 90°.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 apresenta imagens obtidas por microscopia óptica da camada nitretada para os três diferentes parâmetros de tratamento. Observa-se que a condição com menor concentração de nitrogênio na atmosfera de tratamento foi a que gerou uma camada nitretada mais espessa e uniforme. Entretanto, Singh<sup>(9)</sup> obteve resultados opostos, no qual maior concentração de nitrogênio aumenta a espessura da camada nitretada. Acredita-se que outros fatores, como temperatura acima de 500°C, fonte DC pulsada e elevado tempo de tratamento, tenham tornado a progressão do crescimento da camada diferente do resultado obtido neste trabalho, proporcionando maior difusão em amostras tratadas com maiores concentrações de nitrogênio.

Observa-se também em todas as imagens da Fig. 2 que a camada nitretada sofreu um ataque químico superior ao do núcleo do material, o que pode ter ocorrido devido à precipitação do nitreto de cromo e, conseqüentemente, o empobrecimento do cromo em solução sólida, reduzindo a resistência à corrosão na camada. Na condição de tratamento com 10% de nitrogênio e 90% de hidrogênio (Fig. 2) a camada está completamente escura, o que sugere a ausência da austenita expandida.

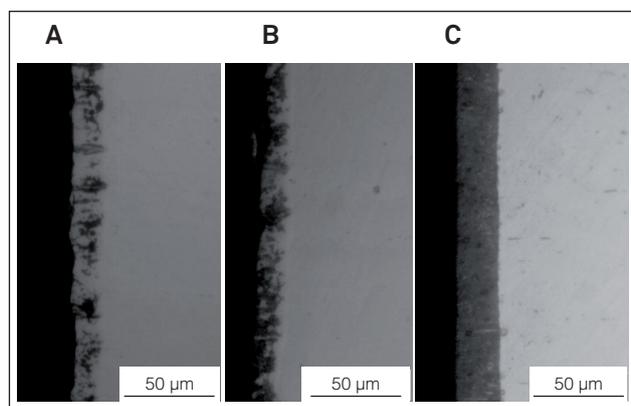
Conforme observado na condição de tratamento com 25% de nitrogênio e 75% de hidrogênio (Fig. 2) não houve uniformidade na camada nitretada como nas condições com maior e menor quantidade de nitrogênio na atmosfera de tratamento. Dessa forma, acredita-se que o processo de limpeza da superfície feito antes da nitretação não foi eficiente para garantir total remoção dos óxidos, e isso serviu como uma barreira para difusão do nitrogênio pela superfície.

Os resultados de difração de raios-x para as amostras nas diferentes condições de nitretação são mostrados na Fig. 3. Pelos difratogramas obtidos (Fig. 3), pode-se observar que na condição com menor quantidade de nitrogênio na atmosfera de tratamento (10% de N<sub>2</sub> e 90% de H<sub>2</sub>) há a precipitação de nitretos de cromo e de ferro na camada nitretada. Assim como apresentado nos estudos de Lepiński<sup>(10)</sup>, o CrN aparece como fase principal no tratamento realizado com elevada concentração

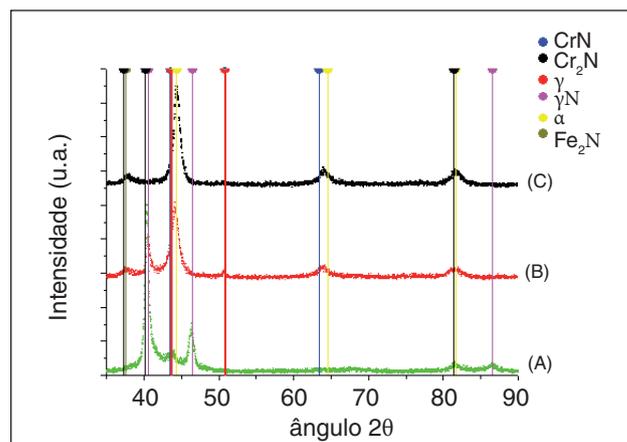
de H<sub>2</sub> na atmosfera e elevadas temperaturas. O pico referente à austenita expandida ( $\gamma_N$ ) não pode ser observado nessa condição de tratamento, o que é confirmado pela micrografia óptica (Fig. 2) devido a toda faixa escura que representa uma quantidade significativa de nitreto de cromo e ausência de austenita expandida.

Nos difratogramas de raios-X das amostras tratadas com 25% de N<sub>2</sub> e 80% de H<sub>2</sub> detectou-se picos da fase de austenita expandida, nitretos de cromo e ferro alfa. Portanto, nenhuma das condições foi suficiente para inibir a formação de nitretos, assim como revelaram as imagens obtidas por microscopia óptica. A precipitação de nitretos causa empobrecimento do cromo em solução sólida, o que reduz a resistência à corrosão. Isto ocorre porque o empobrecimento do cromo dificulta a formação da camada passiva<sup>(6,7,10)</sup>. Acredita-se que a precipitação de nitretos ocorreu em todas as camadas nitretadas em diferentes atmosferas devido a maior temperatura na superfície da amostra em relação a posição do termopar, conforme discutido por Lima<sup>(11)</sup>. Considerando que a condutividade térmica do aço inoxidável austenítico é aproximadamente três vezes menor que a do aço carbono, a diferença de temperatura entre a superfície e o termopar pode ser ainda maior em materiais de aço inoxidável austenítico, dependendo da distância entre o termopar e a superfície bombardeada. Sendo assim, a temperatura da superfície no presente estudo é seguramente maior que 400°C. Está maior temperatura na superfície favorece a precipitação de nitretos o que compromete a resistência à corrosão do material.

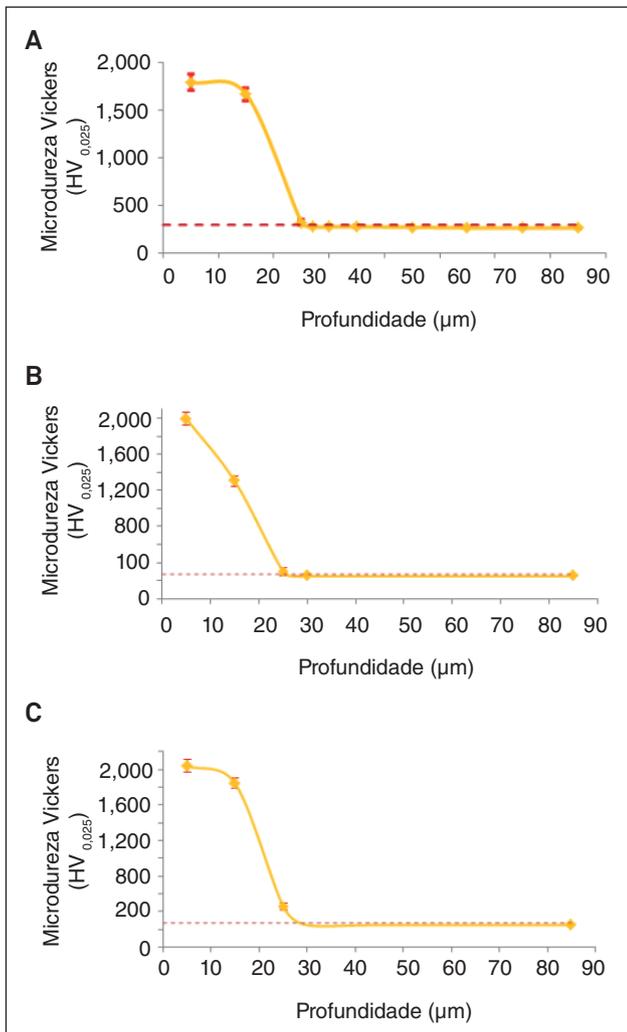
Os perfis de microdureza Vickers para as amostras nas diferentes condições de nitretação são mostrados na Fig. 4. Estes resultados mostram que para a condição com 10% de N<sub>2</sub> na atmosfera de tratamento resultou em uma região endurecida com 28  $\mu$ m um pouco maior que as outras duas condições de tratamento utilizadas neste trabalho.



**Figura 2:** Micrografia das amostras de aço inoxidável AISI 304 nitretadas com as seguintes atmosferas de tratamento: (A) 80%N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>, (B) 25%N<sub>2</sub>+75%H<sub>2</sub> e (C) 10%N<sub>2</sub>+90%H<sub>2</sub>.



**Figura 3:** Difração de raios-x das amostras de aço inoxidável AISI 304 nitretadas com as seguintes atmosferas de tratamento: (A) 80%N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>, (B) 25%N<sub>2</sub>+75%H<sub>2</sub> e (C) 10%N<sub>2</sub>+90%H<sub>2</sub>.



**Figura 4:** Perfis de microdureza Vickers das amostras de aço inoxidável AISI 304 nitretadas com as seguintes atmosferas de tratamento: (A) 80%N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>, (B) 25%N<sub>2</sub>+75%H<sub>2</sub> e (C) 10%N<sub>2</sub>+90%H<sub>2</sub>.

## CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados conclui-se que as camadas nitretadas de todas as amostras sofreram um ataque químico superior ao do núcleo do material, que ocorre devido à precipitação do nitreto de cromo e, conseqüentemente, o empobrecimento do cromo em solução sólida, reduzindo a resistência à corrosão na camada. Não há presença de austenita expandida nas amostras nitretadas com 10%N<sub>2</sub> e 85%N<sub>2</sub>, nestas duas condições houve uma maior precipitação de CrN. Para as amostras tratadas com 25%N<sub>2</sub> e 80% de H<sub>2</sub> também houve a precipitação de nitretos de cromo e de ferro juntamente com

a austenita expandida; isto possivelmente ocorreu porque a temperatura na superfície sob bombardeamento iônico é maior que a temperatura média informada pelo termopar. Neste estudo, observa-se que a proporção de gases na atmosfera de tratamento por plasma, influencia na precipitação de nitretos de cromo e ferro dentro camada nitretada. As caracterizações dessas camadas mostraram que o tratamento com atmosfera contendo 80% de N<sub>2</sub> são mais favorável a formação da fase austenita expandida.

## REFERENCES

1. CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos. ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materias, São Paulo, 7a edição, 2008.
2. EGAN, J. J.; Nitriding. US1923814, 11 ago. 1931, 22 ago. 1933.
3. Gontijo, L. C. et al. Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L nitretados a plasma. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 26, p. 145-150, 2007.
4. Santos, C. A. Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, 61 p, 1984.
5. Dudognon, J. et al. Grazing incidence x-ray diffraction spectra analysis of expanded austenite for implanted stainless steel. Surface and Coatings Technology, v. 202; p. 5048-5054, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.015>
6. Stinville, J. C et al. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution. Surface & Coating Technology, v. 204, p. 1947-1951, 2010.
7. Li, X. Y. Low Temperature Plasma Nitriding of 316 Stainless Steel – Nature of S Phase and its Thermal Stability. Surface Engineering, v. 6, p. 147-152, 2001. <https://doi.org/10.1179/026708401101517746>
8. Fernandes, A. P. F.; Pereira, R. G.; Casteletti, L. C. GALLEGO, J. Análise Cristalográfica da Austenita Expandida em Aços Inoxidáveis. ABM, p. 565-575, 2011.
9. Singh, G. P. Effect of surface roughness on the properties of the layer formed on AISI 304 stainless steel after plasma nitriding. Surface & Coating Technology, v. 200, p. 5807-5811, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.149>
10. Lepienski, C. M. et al. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen-hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties. Materials Science and Engineering A, v. 489, p. 201-206, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.012>
11. Lima, J. A.; Alves jr, C.; Dos Santos, C. A. Estudo do gradiente térmico no processo de nitretação a plasma. Sulmat2004: Congresso em Ciência de Materiais do Mercossul, p. 1-11, 2004.