# ESTUDO DE HALOS EM AMOSTRAS DE AÇO INOXIDÁVEL 316L NITRETADAS A PLASMA

M. Campos<sup>1\*</sup>; M. Olzon-Dionysio<sup>1</sup>; S.D. de Souza<sup>1</sup>; S. de Souza<sup>2</sup>; M.S.V. Kapp<sup>1</sup> <sup>1</sup> UFSCar, Departamento de Física, 13565-905, São Carlos, SP <sup>2</sup>IPEN, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, 05508-000, São Paulo, SP

Recebido: 26 de julho, 2008; Revisado: 21 de setembro, 2008

Palavras-chave: halo, nitretação, aço inoxidável 316L, microdureza.

### RESUMO

A nitretação a plasma é uma técnica utilizada em tratamentos de superfície, proporcionando significativas modificações, como a melhoria à resistência mecânica, ao desgaste e à corrosão. Algumas amostras produzidas por tal processo apresentam a formação de halos nas bordas, que ocorrem devido ao efeito de ponta presente no processo, indicando não homogeneidade na nitretação. Para o estudo desses halos, foram confeccionadas amostras de Aço Inoxidável 316L em forma de disco, com e sem um anel extra à sua volta. Elas foram nitretadas por imersão em plasma, em atmosfera de 80% de H<sub>2</sub> e 20% de N<sub>2</sub>, pressão de 4,0 mbar, à temperatura de 400° C, durante 4 horas. As amostras com anel mostraram a formação do halo no anel e não no disco. Foram feitas medidas de Difração de Raios-X e Microdureza Vickers. Os resultados indicam que as amostras nitretadas tiveram aumento no valor de dureza em comparação com a amostra não nitretada. Os halos formados apresentaram um valor de dureza bem acima do que no restante da amostra, devendo ser constituidos de nitreto de cromo. Além disso, os halos formados no anel e no disco nitretado sem anel apresentaram praticamente as mesmas características, tanto do ponto de vista das dimensões, como da dureza

### ABSTRACT

Plasma nitriding is a useful technique in surface treatments, which introduces significant modifications as improvement of mechanical resistance, wear and corrosion. Some samples produced by this process show halo formation, what means not homogeneous nitriding. To study these halos, 316L stainless steel disc samples were produced with and without an extra surround metal ring. They were plasma nitrided under atmosphere of  $80\%H_2$  and  $20\%N_2$ , at 4.0 mbar pressure and  $400^\circ$  C temperature, during 4 hours. They were submitted to X-ray diffraction analysis and Vicker's microhardness tests. The nitrided samples show a higher hardness in comparison with untreated sample. The halos hardness show bigger values than that of the rest of the same sample. It seems that the halos are formed by CrN. Besides, from the point of view of its dimension or of its hardness, it can be said that the halos on the ring and in the disc without ring, showed similar characteristics.

# 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis apresentam boas propriedades para uma vasta aplicação industrial e biológica, que necessitem de uma boa resistência à corrosão. Esta ocorre porque um dos elementos de liga, o cromo em particular, forma um filme fino e aderente (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), conhecido como camada passiva, que protege o material de ataques corrosivos do meio. Porém, para algumas situações especiais, que requeiram materiais com alta dureza e resistência ao desgaste, seu uso fica limitado.

Nos últimos tempos tem-se observado um grande avanço em técnicas para modificação de superfície de materiais, para melhorar as suas propriedades tribológicas. Entre elas, temse a nitretação a plasma que apresenta várias características positivas, como utilizar equipamento de baixo custo e ser de uso relativamente fácil. Além disso, proporciona a produção de materiais com boas propriedades combinadas de resistência mecânica, ao desgate e à corrosão<sup>(1-3)</sup>, sendo também um processo ecologicamente favorável, pois não produz resíduos.

No entanto esse processo, em amostras com determinadas geometrias, produz a formação de um halo na superfície mais externa da amostra, devido ao efeito de ponta, o que compromete a sua homogeneidade.

# 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo estudar o halo formado em amostras nitretadas de aço inoxidável AISI 316L.

# 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

## 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O aço inoxidável AISI 316L utilizado foi fornecido pela empresa Villares Metals, com a seguinte composição: 0,03% C, 17,03% Cr, 10,16% Ni; 2,16% Mo e 70,62% Fe.

marcelo\_fisica@yahoo.com.br

Foram usinadas três amostras em forma de disco com 19,70(5) e 3,85(5) mm de diâmetro e espessura respectivamente, denominadas aqui de amostras *A*, *B* e *C*. Como os halos são formados nas bordas das amostras, foi feito um anel de mesmo material para que "vestisse" a amostra propriamente dita, para verificar qual mudança esse artifício provocaria. O anel, denominado de amostra *D*, tem mesma espessura que a amostra (3,85(5)) mm, diâmetro interno de 19,70(5) mm e diâmetro externo de 31,60(5) mm. As amostras foram então polidas em lixas d'água (100, 200, 320, 420, 600 e 1200 mesh) e alumina (1,0 e 0,5 µm) e depois, limpas em lavadora ultra-sônica.

As amostras **B** e C+D, esta "soma" significando amostra **C** inserida dentro do anel ou amostra **D**, foram então nitretadas simultaneamente numa atmosfera de 20% N<sub>2</sub> e 80% H<sub>2</sub> a pressão de 4,0 mbar, temperatura de 400°C e tempo de 4 horas. A amostra **A** não foi nitretada para servir como padrão de comparação.

## **3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS:**

As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X, realizada em um difratômetro RIGAKU, para a identificação das fases presentes nas amostras e submetidas a ensaios de Microdureza Vickers para estudo da superfície da amostra, realizados com o microdurômetro LEICA modelo VMHT-MOT utilizando uma carga de 50 g.

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Figura 1 apresenta uma foto das amostras B,  $C \in D$ , após a nitretação.



Figura 1 - Foto das amostras nitretadas C, D e B.

Uma primeira análise visual pode ser feita, classificando as regiões segundo a cor nelas observada. Assim, as bordas das amostras B e D apresentam uma região cinza clara, que são os halos, indicados pelos números 1 e 4, respectivamente. Indo em direção ao centro, observa-se uma região em tons de azul e marrom, indicadas por 2 e 5. A região central da amostra B apresenta um tom amarelo claro, indicada pelo número 3. A amostra C, que foi nitretada dentro do anel D, apresenta apenas esse mesmo tom amarelado, indicado pelo número 6.

#### 4.1 MICRODUREZA VICKERS

O valor médio de dez medidas de dureza, igualmente espaçadas ao longo do diâmetro da amostra A, sem nitretação, foi de 183(27) HV.

A Figura 2 apresenta os valores de dureza na superfície das amostras nitretadas, *B*, *C*, e *D*, de sua borda até ao centro. A numeração adotada nas regiões assinaladas nesta figura 2 é a mesma da figura 1.



Figura 2 - Valores de dureza das regiões 1 a 6 das amostras *B*, *C* e *D*.

Vê-se que a nitretação a plasma melhorou a dureza superficial das amostras, uma vez que as amostras nitretadas apresentaram um aumento do valor da dureza em relação à da amostra A, sendo que para o conjunto de amostras C+D, com maior diâmetro, o aumento foi mais expressivo. A dureza apresenta um valor máximo na borda, regiões 1 e 4, decrescendo bruscamente nas regiões 2 e 5 seguintes. Tal decréscimo foi observado por Souza e outros <sup>(4)</sup>, e pode ser explicado pelo mecanismo seguinte: os átomos ejetados por "sputtering" nas regiões 1 e 4 formam uma nuvem sobre as regiões 2 e 5, dificultando uma interação do plasma com a amostra nestas regiões. Continuando em direção ao centro da amostra, a seguir vem uma pequena região de interface até que a dureza cresce novamente e tende a se estabilizar nas regiões 3 e 6.

A Tabela 1 apresenta as larguras aproximadas das regiões assinaladas na figura 1, bem como os valores médios de dureza dos intervalos assinalados na figura 2.

Comparando as medidas das regiões equivalentes das amostras  $\boldsymbol{B} \in \boldsymbol{D}$ , vê-se que, apesar da diferença entre seus diâmetros, existe uma concordância melhor que 98 % entre elas.

A Tabela 2 apresenta, para as regiões equivalentes das amostras  $A, B \in C$ , as razões entre os respectivos valores medidos de dureza.

Apesar da grande imprecisão nas medidas, pode-se observar uma boa concordância entre as razões apresentadas na Tabela 2, para as duas situações: amostra B e conjunto C+D. Esta razão deve depender das fases formadas durante a nitretação. Uma vez que os halos formados nas amostras B e D apresentam praticamente as mesmas características, como mostram as tabelas 1 e 2, é possível afirmar que eles não devem depender muito da geometria, pelo menos nas dimensões estudadas.

Tabela1 - Valores medidos de dureza para as diferentes regiõesdas amostras B, C e D.

Posição	Amostra	Região	Largura da região (mm)	Dureza média aproximada (HV)
Borda	В	1	1,31 (6)	652 (70)
	D	4	1,33 (5)	1244 (90)
Interme- diária	В	2	4,72 (8)	206 (20)
	D	5	4,63 (7)	360 (30)
Central	В	3	3,82 (9)	431 (40)
	С	6	9,85 (8)	775 (80)

**Tabela 2 -** Razões entre valores medidos de dureza para as regiões equivalentes das amostras **B**. **C** e **D**.

Regiões						
equivalentes das	1 e 2	4 e 5	1 e 3	4 e 6		
amostras <b>B</b> , <b>D</b> e C						
Valor da Razão						
entre os valores de	3,2 (6)	3,5 (5)	1,5 (3)	1,6 (3)		
dureza medidos						

#### 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 3 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras A, B,  $C \in D$ .



Figura 3 – Difratogramas das amostras *A*, *B*, *C* e *D* e as posições dos picos referentes ao nitretos de cromo e ferro.

A amostra sem nitretação, ou seja, a amostra A, apresenta os picos da fase  $\gamma$ , que é uma fase cúbica de face centrada. Do lado esquerdo desta fase, as amostras nitretadas, B,  $C \in D$ , apresentam picos alargados, devidos à presença da fase austenita expandida<sup>(5)</sup>,  $\gamma_N$ . Esta é uma fase metaestável supersaturada de Nitrogênio e tem um papel muito importante na melhoria das propriedades tribológicas dos aços nitretados, como dureza e proteção à corrosão<sup>(1)</sup>. A sua presença acentuada na amostra C é a responsável pelo aumento da dureza na região 6, de um fator aproximado de 4 vezes, como se vê na tabela1. Esta fase deve estar presente na região 3, que também apresentou aumento da dureza, como se vê na mesma tabela.

Como as regiões 1 e 4 da borda possuem valores de dureza entre 50% e 60% acima das regiões centrais 3 e 6, respectivamente, alguma outra fase localizada nas bordas deve ser a responsável por esse aumento.

As posições dos picos das fases que mais comumente são produzidas no processo de nitretação, que são os nitretos de cromo, a fase hexagonal Fe<sub>3</sub>N e a cúbica Fe<sub>4</sub>N (ou  $\gamma$ ')<sup>(2,6)</sup>, estão apresentadas abaixo dos difratogramas. Por causa da proximidade destas posições com as das fases mencionadas, não se pode afirmar a partir dos difratogramas, que elas estejam presentes nas amostras estudadas.

Por outro lado, Borgioli e outros <sup>(7)</sup> sugeriram que o nitreto de cromo tende a se concentrar nas bordas mais externas das amostras nitretadas e como esse composto possui um valor de dureza de aproximadamente 1750 HV <sup>(8)</sup>, nossos resultados de dureza indicam que ele deve ser um dos principais constituinte do halo. A presença do N nesta fase tem como conseqüência uma diminuição da fase  $\gamma_N$  no halo, o que de fato se observa nos difratogramas das amostras *B* e *D*, em relação à amostra *C*, indicando consistências nos dois conjuntos de resultados.

A formação do nitreto de Cromo pode parecer estranha, na temperatura usada, uma vez que a maioria dos autores afirma que ele se forma a partir de 450°C<sup>(9)</sup>. No entanto, no processo de nitretação usado ocorre o de borda, efeito de ponta que provoca uma densidade de corrente maior nas bordas das amostras, fazendo com que a temperatura local seja maior que em outras regiões da amostra, o que explica a formação de tal nitreto.

# 5. CONCLUSÃO

Os estudos realizados indicam que as amostras nitretadas tiveram aumento no valor de dureza em comparação com a amostra não nitretada. Os halos formados apresentaram um valor de dureza bem acima do que no restante da amostra, devendo ser constituídos de nitreto de cromo. Além disso, os halos formados no anel e no disco nitretado sem anel, apresentaram praticamente as mesmas características, tanto do ponto de vista das dimensões, como da dureza.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos financiadores CAPES e FAPESP pelo apoio na pesquisa.

# REFERÊNCIAS

- FOSSATI, A.; BORGIOLI,F; GALVANETTO, E.; BACCI, T., Surface and Coatings Technology 200 (2006) 3511.
- OLZON-DIONYSIO, M.; de SOUZA, S.D.; BASSO, R.L.O.; de SOUZA, S., Surface and Coatings Technology 202 (2008) 3607.
- 3. FOSSATI, A.; BORGIOLI,F; GALVANETTO, E.; BACCI, T., *Corrosion Science* 48 (2006) 1513.

- SOUZA, R.M.; DE ARAÚJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B; DE SOUZA, R.S.; BARBOSA, J.C.P.; ALVES JÚNIOR, C., *Revista Matéria* 13 (2008) 104.
- KURNEY, A.S.W.; MOHAN, R.M.; MALLYA, R.M. *Nitriding of Steels-an overview*. In: GUPTON. P.S., ed. The Heat Treating Souce Book, Metals Park, ASM, 1986. p. 127-33.
- MINGOLO, N.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C.E., Surface and Coatings Technology 201 (2006) 4215.
- BORGIOLI,F; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T., Surface and Coatings Technology 200 (2005) 2474
- VETTER, J.; KNAUP, R.; DWULETZKI, H.; SCHNEIDER, E.; VOGLER, S., Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 739
- GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; CASTELETTI, L.C.; KURI, S.E.; NASCENTE, P.A.P., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 26 (2007) 145.