Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 25, n. 3, 183-187, 2006. © 2006

NITRETAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L A ALTAS TEMPERATURAS: INFLUÊNCIA NA CAMADA NITRETADA

R.F. Reis[1*]; W.H. Schreiner[2]; P.C. Borges[1]
[1] *Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Laboratório de Plasma, 80230-901, Curitiba, PR*
[2] *Universidade Federal do Paraná, Depto. de Física, 80600-000, Curitiba, PR*

Recebido: 25 de Julho, 2005; Revisado: 25 de Setembro, 2006

Palavras-chave: Nitretação, plasma, camada nitretada.

RESUMO

A nitretação a plasma vem sendo empregada com o objetivo de melhorar as características superficiais dos aços inoxidáveis austeníticos. As temperaturas usuais de nitretação estão compreendidas na faixa de 375 a 570ºC. No presente artigo discute-se a influência da temperatura de processamento da nitretação a plasma, nas características mecânicas e microestruturais da camada formada. Foram avaliadas temperaturas abaixo e acima do eutetóide do diagrama Fe-N (470, 650, 750, 850 e 1150ºC).

ABSTRACT

Plasma nitriding has been used with the objective of improving the surface characteristics of the austenitic stainless steels. The usual operating temperatures of plasma nitriding are in the range from 375 to 570ºC. In this article, it is discussed the influence of the processing temperature of the plasma nitriding in the mechanical characteristics and microstructures of the modified layer. Conditions for temperatures below and above the eutectoid point of the diagram Fe-N (470, 650, 750, 850 and 1150ºC) were evaluated.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma vasta aplicação industrial, graças a sua excelente resistência a corrosão. Em algumas situações, porém, sua baixa dureza e características tribológicas comprometem sua aplicação [1].
Várias técnicas vêm sendo empregadas com o objetivo de melhorar as características superficiais dos aços inoxidáveis austeníticos, dentre elas, a nitretação a plasma [1].
A nitretação é um processo de introdução do elemento nitrogênio na superfície dos metais. Normalmente a nitretação é efetuada com o objetivo de alterar as propriedades superficiais dos aços. Estas propriedades são determinantes para a sua aplicação. As características superficiais estão diretamente relacionadas com a resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão [1-3].
O tratamento de nitretação a plasma usualmente é realizado a temperaturas que se encontram na faixa de 375 a 570ºC [1-2,4-5], ou seja, temperaturas abaixo do eutetóide do diagrama Fe-N. Trabalhos como o de Souza [5] e Borgioli [1], mostram que a temperatura tem influência não somente na profundidade da camada, mas também, nos compostos formados.
Na nitretação a composição química, a estrutura e a espessura da camada dependem de uma série de parâmetros [1,4,6-8] como:

1. tempo de tratamento;
2. temperatura de tratamento;
3. atmosfera;
4. geometria da amostra;
5. pressão;
6. vazão;
7. parâmetros do plasma: tensão, densidade de corrente e densidade de potência do plasma;
8. pré-tratamentos como: usinagem, limpeza, polimento;
9. taxa de resfriamento;
10. composição inicial da amostra.

No presente artigo discute-se a influência da temperatura de processamento da nitretação a plasma, nas características mecânicas e microestruturais da camada formada. Foram avaliadas temperaturas abaixo e acima do eutetóide do diagrama Fe-N.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Corpos de prova prismáticos (13x13x3 mm) foram obtidos a partir de uma chapa de aço inoxidável AISI 316L. Depois de cortados os corpos de prova foram preparados com emprego de lixas (até grana 1000) e polidos com uso de diamante em suspensão (1 μm).
A caracterização química inicial do material foi realizada em um espectrômetro de emissão ótica pela técnica de queima.
O tratamento foi realizado em um reator, provido de fonte de tensão pulsada, pertencente ao Laboratório de Plasma da UTFPR. O processamento foi conduzido a uma pressão de 10 Torr (13,3 x 10^2 Pa) durante um período de 5 horas, utilizando-se uma atmosfera de 90% vol. N_2 e 10% vol. H_2. Foram utilizadas cinco temperaturas diferentes para o processamento: 470, 650, 750, 850 e 1150ºC. Antes de alcançar

* ricardo@utfpr.edu.br

os parâmetros previstos as amostras foram submetidas a um sputtering de H_2 realizado a 400ºC, 6 Torr (8 x 10^2 Pa), durante 1 hora, de modo a promover a limpeza das amostras e a remoção da camada passiva, característica dos aços inoxidáveis.
Após o processamento as amostras foram preparadas metalograficamente e avaliadas por microscopia ótica de modo a verificar o aspecto das camadas formadas. A quantidade de nitrogênio superficial nas amostras processadas foi avaliada através da técnica XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy)*. Esta técnica permite a avaliação de todos os elementos, exceto hidrogênio e hélio, presentes na superfície da amostra (dez camadas atômicas). As espessuras das camadas foram medidas em cinco pontos diferentes ao longo da mesma.
Medidas de microdureza (Vickers, 0,25N) foram realizadas no corte transversal de modo a se obter o perfil de dureza das camadas. Foram avaliadas cinco posições distintas. Para cada uma delas procedeu-se a medição variando-se a distância a partir da superfície da amostra. Realizaram-se medições suficientes para se alcançar a estabilização do valor da dureza (dureza do substrato). Os valores apresentados na Figura 5 correspondem às médias obtidas para as diferentes distâncias à superfície.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE QUÍMICA

A avaliação por espectrometria de emissão ótica pelo método da queima indicou que o material encontrava-se dentro da composição esperada pela norma ABNT [9].
A avaliação pela técnica XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy)* indicou picos característicos correspondentes a presença de oxigênio (531 eV), cromo (576,9 eV), ferro (710,9 eV), níquel (853,8 eV), nitrogênio (398 eV) [10].
A partir dos espectros XPS foi possível realizar uma análise da quantidade de nitrogênio superficial nas amostras estudadas. Para tanto foram escolhidos alguns elementos presentes em maior quantidade nos espectros (oxigênio, ferro e cromo), além do nitrogênio e feito um estudo das quantidades relativas presentes nas amostras. Esta análise foi realizada objetivando um comparativo da eficiência de cada temperatura empregada no processamento. A Tabela A sumariza os resultados obtidos.

Tabela A – Análise comparativa do teor de nitrogênio nas amostras nitretadas.

Amostra	% at O_2	%at Fe	%at Cr	%at N
N 470	56,991	12,414	15,065	**15,530**
N 650	52,282	16,034	15,091	**16,592**
N 750	64,792	10,842	17,201	**7,165**
N 850	66,413	18,095	9,467	**6,025**
N 1150	87,287	9,194	3,095	**0,425**

A avaliação isolada dos resultados obtidos na análise do XPS permite observar que o teor de nitrogênio na superfície das amostras nitretadas é aproximadamente constante até a temperatura de 650ºC. Para temperaturas superiores ocorre uma diminuição significativa dos teores deste elemento na superfície das amostras analisadas.
Tal fato poderá ser melhor interpretado analisando-se esses resultados em conjunto com os demais, apresentados adiante.

3.2 MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA

As Figuras 1 a 4 apresentam as micrografias das amostras processadas a 470, 650, 750 e 850ºC. A amostra processada a 1150ºC apresentou formação de camada de compostos com espessura de ≈ 13µm, sua micrografia não foi apresentada.

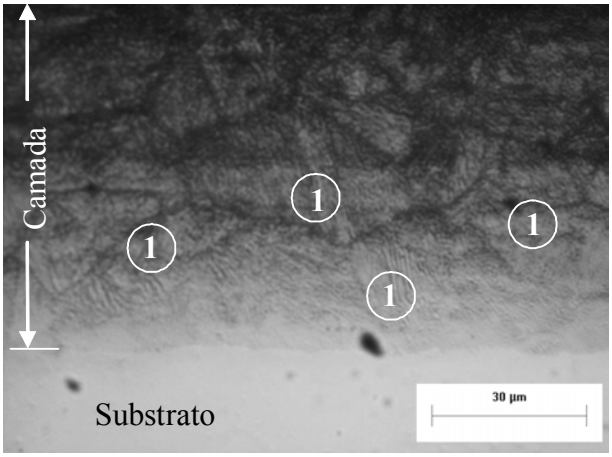

Figura 1 – Amostra nitretada a 470ºC. Sem ataque.

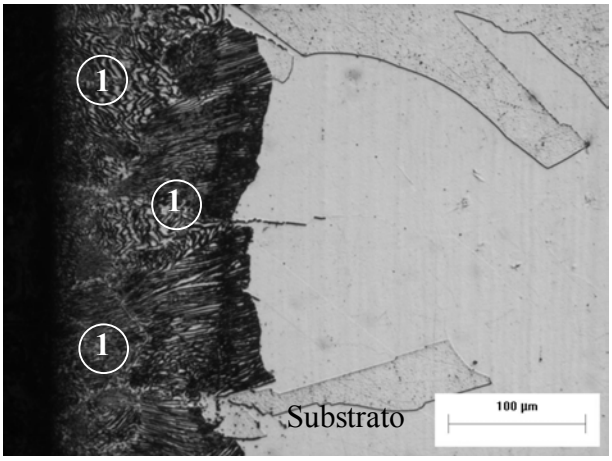

Figura 2 – Amostra nitretada a 650ºC. Ataque: ácido oxálico.

A avaliação das camadas obtidas permite verificar que além de sua espessura, o aspecto morfológico variou em função da temperatura de nitretação.
As espessuras das camadas obtidas e os respectivos desvios são apresentados na Tabela B. A espessura da camada obtida a 470ºC, temperatura usual de nitretação, está concordante com trabalhos já realizados utilizando parâmetros próximos aos desta pesquisa [1,11].
A espessura da camada nitretada aumentou em função da temperatura de processamento até 750ºC. A partir desta temperatura observou-se uma tendência de redução na camada formada.

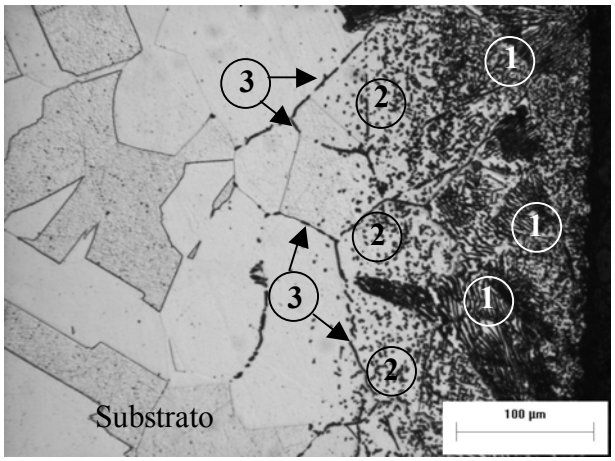

Figura 3 - Amostra nitretada a 750ºC. Ataque: ácido oxálico.

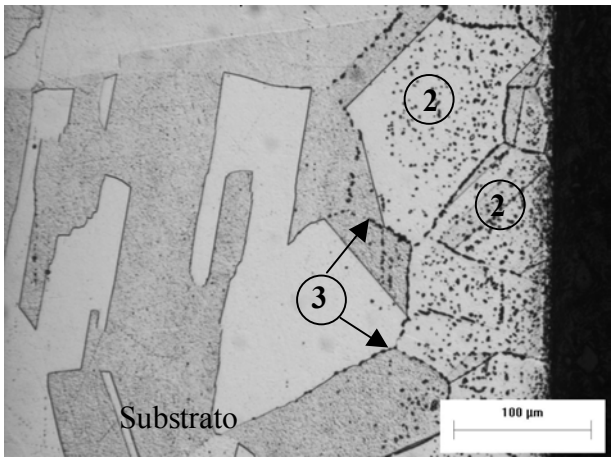

Figura 4 - Amostra nitretada a 850ºC. Ataque: ácido oxálico.

Tabela B – Espessuras das camadas nitretadas.

Amostra		Espessura [µm]	Desvio Padão [µm]
N470		70,6	1,14
N650		142,6	15,29
N750	Descontínua	165,4	45,68
	Total	264,2	26,11
N850		181,6	12,74
N1150		12,8	1,30

Para as temperaturas de 470 e 650ºC (Figuras 1 e 2 respectivamente) o aspecto morfológico condiz com a precipitação de nitretos $(Cr, Fe)_2N$ de maneira descontínua [12]. A identificação do nitreto $(Cr, Fe)_2N$ na microestrutura foi facilitada pela sua morfologia característica (Regiões 1). Os primeiros trabalhos publicados sobre os efeitos do nitrogênio em aços inoxidáveis relatam este tipo de constituinte lamelar (semelhante morfologicamente a perlita dos aços carbono) como sendo o produto de uma reação eutetóide, sendo comparada a perlita dos aços carbono. Entretanto trabalhos mais recentes mostram que este constituinte é resultado da precipitação descontinua [12,13].

Para a temperatura de 750ºC (Figura 3) verifica-se, além da precipitação descontínua (Regiões 1), a presença de outro tipo de precipitação. Este segundo tipo ocorre tanto dentro do grão (Regiões 2) quanto em contorno de grão (Regiões 3). O aspecto presente na região de contorno de grão assemelha-se a precipitação de nitretos de maneira contínua. Esses nitretos formam uma camada quase contínua nos contornos de grão austeníticos. Machado também observou este aspecto em amostras de aço inoxidável com elevados teores de nitrogênio [12].

Para a temperatura de 850ºC (Figura 4) nota-se o desaparecimento da precipitação descontínua, permanecendo apenas a morfologia correspondente à precipitação contínua, tanto no interior do grão (Regiões 2) quanto em contorno (Regiões 3). Para a temperatura de 1150ºC foi detectada a presença de uma camada muito fina e, segundo a análise via XPS, com baixa concentração de nitrogênio.

Segundo Machado [12] para ocorrência de precipitação descontínua a existência de uma elevada supersaturação de nitrogênio na austenita é condição necessária e é característica de regiões onde os teores deste elemento variam de 0,7 a 0,5% em peso. Já a ocorrência de precipitação continua ocorre em regiões a onde o teor de nitrogênio é menor, porém, acima de 0,3% em peso.

A avaliação conjunta da morfologia da camada nitretada e sua espessura permitem supor que a entrada de nitrogênio na amostra varia em função da temperatura, sendo crescente até 750ºC e para temperaturas maiores decrescente. Tal fato pode ser melhor compreendido se associado ao modelo de Kölbel [14], a energia livre de formação de nitretos (ΔG^o) em função da temperatura (ver Tabela C), e a solubilidade de nitrogênio na liga.

Tabela C – Energia livre de formação do nitreto Fe_4N em função da temperatura [15].

Temperatura [ºC]	ΔG^o [kcal]
400	13
500	16
600	18
680	24
700	instável

À medida que o valor de ΔG^o aumenta a estabilidade do nitreto diminui, ou seja, para temperaturas maiores a probabilidade de que o nitreto ocorra é menor. Os valores da Tabela C foram baseados em um processamento a 1 atm de nitrogênio. Para o processamento a plasma ocorre um deslocamento do equilíbrio químico para a região de maior temperatura [16], o que justifica a presença de camadas em temperaturas maiores do que 700ºC.

O aumento da espessura de camada nitretada de 470 até 750ºC é justificada, pois para o mesmo tempo e saturação de superfície (condensação dos nitretos na superfície do cátodo) a difusão é função da temperatura. A redução da concentração superficial de nitrogênio, está relacionada com o aumento do coeficiente de difusão do nitrogênio.

Para as temperaturas de 850 e 1150ºC, devido à instabilidade dos nitretos formados por condensação na superfície do cátodo, a saturação de nitrogênio na superfície fica menor. Isso que justifica as menores espessuras obtidas e a menor concentração superficial de nitrogênio, além do fato de a so-

lubilidade de nitrogênio diminuir, dentro desta faixa, com o aumento da temperatura.

3.3 MICRODUREZA

A Figura 5 apresenta os perfis de dureza obtidos nas amostras nitretadas nas temperaturas de 470, 650 e 750. As amostras processadas a 850 e 1150ºC não apresentaram elevação significativa de dureza na camada, a 850ºC chegou-se a 260 HV e a 1150ºC a 210HV, sendo que a dureza do material na condição inicial foi de 200HV.

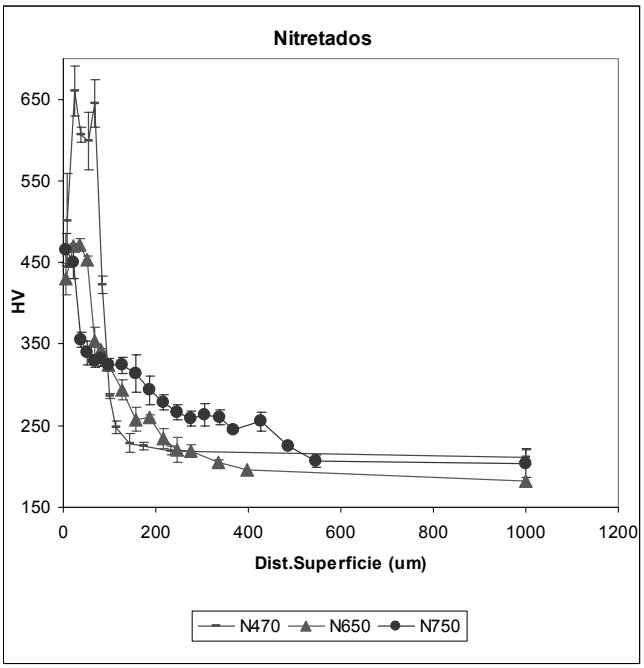

Figura 5 – Perfil de dureza das amostras nitretadas.

A amostra nitretada a 470ºC (N470) apresentou os maiores valores de dureza superficiais. As amostras N650 e N750 apresentaram valores intermediários e as amostras N850 e N1150 valores mais baixos para a medida de dureza.

As variações de dureza encontradas para as diferentes temperaturas podem ser explicadas pela morfologia dos nitretos formados na camada. Com respeito à diferença de dureza da amostra N470 em relação às amostras N650 eN750, visto que apresentam a mesma morfologia de nitretos, está associada à dispersão dos nitretos. Devemos lembrar que o endurecimento superficial por nitretação a plasma é o resultado da interação do ferro e dos elementos de liga substitucionais com o nitrogênio em solução sólida intersticial, e a formação de nitretos finamente dispersos e carbonitretos que distorcem a rede ferrítica [6]. Embora o material de estudo não se enquadre perfeitamente dentro desta explanação, a mesma justifica a variação encontrada.

Conforme podemos observar nas Figuras 1, 2 e 3, os nitretos formados a 470ºC são mais finamente dispersos do que os formados a 650ºC que por sua vez são mais refinados do que os formados a 750ºC. Isto pode ser visualizado pela variação do espaçamento interlamelar presente na precipitação descontínua dos nitretos nas camadas das referidas amostras. O aumento do espaçamento interlamelar com a elevação da temperatura também foi observado no trabalho de Machado [12].

A diferença na dispersão dos nitretos é o que justifica as variações nos valores de dureza encontrados.

A proximidade dos valores de dureza das amostras processadas a 1150ºC com os do estado de fornecimento, indicam não haver efetividade no processo de nitretação. Havendo incorporação de nitrogênio, mesmo que em solução sólida, ocorreria uma elevação de dureza em relação à condição inicial, devido à característica de endurecedor por solução sólida do nitrogênio.

4. CONCLUSÕES

A espessura da camada nitretada aumenta com a temperatura de nitretação para temperaturas de até 750ºC, passando de aproximadamente 71µm a 470ºC para 264µm a 750ºC.

O aspecto morfológico dos nitretos formados varia em função da temperatura. Para temperaturas de até 650ºC o aspecto condiz com a precipitação de nitretos de maneira descontínua. Para a temperatura de 750ºC verifica-se a existência tanto de precipitação descontínua quanto de contínua em contorno de grão e no interior dos mesmos. Para temperatura de 850ºC nota-se o desaparecimento da precipitação descontínua, permanecendo apenas a morfologia correspondente a precipitação contínua. A dureza da camada é função tanto da morfologia dos nitretos quanto da espessura das lamelas das fases, no caso da precipitação descontínua.

Para temperaturas acima de 750ºC o processo de nitretação por plasma não obedece aos princípios de difusão. Formam-se camadas mais delgadas e a incorporação de nitrogênio na amostra diminui. Acredita-se que este fato esteja associado à instabilidade dos nitretos formados na região catódica durante a nitretação.

REFERÊNCIAS

1. BORGIOLI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T., *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2474.
2. MENTHE, E.; BULAK, A.; OLFE, J.; ZIMMERMANN, A.; RIE, K.T., *Surface and Coatings Technology* 133 (2000) 1134.
3. LIANG, W., *Applied Surface Science*.211 (2003) 308.
4. ATAÍDE, A.R.P.; ALVES JÚNIOR, C.; HAJEK, V.; LEITE, J. P., *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 52.
5. SOUZA, S.D.; DIONYSIO, M.O.; MIOLA, E.J.; SANTOS, C.O.P., *Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 176.
6. MALISKA, A. M. *Influência de elementos de liga e do oxigênio no processo de nitretação por plasma em aços sinterizados*. Tese de doutorado (1995), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (SC).
7. MENTHE, E.; RIE, K.T., *Surface and Coatings Technology* 116 (1999) 199.
8. FOSSATI, A.; BORGIOLI, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T., *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 3511.
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Aços inoxidáveis classificação por composição química:* NBR - 5601, Rio de Janeiro, 1981. 7p.

10. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy Handbook,* Minnesota: Physical Electronics Inc., 1995.
11. PINEDO C.E.; VATAVUK J.; OLIVEIRA S.D.; TSCHIPTSCHIN A.P., *Materials Science Forum* 318-320 (1999) 233.
12. MACHADO I.F., *Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos-austeníticos (dúplex) contendo altos teores de nitrogênio*. Tese de doutorado (1999), EPUSP, USP, São Paulo (SP).
13. MACHADO, I.F.; PADILHA, A.F., *Núcleo Inox* (1996) 2.
14. EDENHOFER, B., *Heat Treatment of Metals* 1 (1974) 23.
15. SWALIN, R.A,. *Thermodynamics of solids,* John Wiley & Sons, Inc., 1962.
16. SANTOS, A.S., *Introdução de nitrogênio em ligas sinterizadas de Fe-Cr, submetidas a uma descarga luminescente anormal.* Tese de doutorado (2003), UFSC, Florianópolis (SC).