

Estabilidade térmica da camada nitretada em aço AISI 304 sob bombardeamento iônico

Effect of ion bombardment in the layer thermal stability during plasma nitriding of AISI 304 stainless steel

Arcésio Cristiano Schultz¹, Luís César Fontana¹, Abel André Cândido Recco¹

RESUMO

Amostras de aço inoxidável AISI 304 foram nitretadas por plasma de corrente contínua, em ciclos, alternando-se a presença (ou ausência) de nitrogênio na atmosfera de tratamento. As condições experimentais para a nitretação foram: tempo de tratamento de 20 h, temperatura de 400 °C, pressão de 2,0 torr, atmosfera de 44 % Ar + 66 % H₂ (Atmosfera A, sem nitrogênio) e 75% N₂ + 25% H₂ (Atmosfera N, com nitrogênio). As amostras foram caracterizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica, difração de raios-X e medidas de microdureza. Os resultados de difração de raios x mostraram que houve a precipitação de nitretos de cromo e de ferro em todas as amostras tratadas e que o aumento no número de vezes que a atmosfera A foi utilizada favorece a decomposição da austenita expandida em nitretos de cromo e ferro. A mudança entre as atmosferas A e N cria interfaces no interior da camada endurecida. Os resultados de microdureza em função da distância abaixo da superfície; mostraram que a camada nitretada apresenta um patamar para o valor de dureza em torno de 1100 HV, para as três condições experimentais utilizadas neste trabalho.

Palavras-chave: Nitretação; Fase S; Austenita Expandida; AISI 304.

ABSTRACT

In this work, samples of stainless steel AISI 304 were treated by plasma nitriding (DC plasma) in different cycles by alternating the presence (or absence) of nitrogen in the working gas. The experimental conditions for the nitriding were: treatment time of 20 h, sample temperature of 400 °C, working gas pressure of 2.0 torr, working gas composition of 44% Ar + 66% H₂ ("A" - atmosphere without nitrogen) and 75% N₂ + 25% H₂ ("N" - atmosphere containing nitrogen). The samples were characterized by using scanning electron microscopy, optical microscopy, X-ray diffraction and microhardness measurements. The X-ray diffraction results showed some precipitation of chromium nitrides and iron nitrides for all samples treated. For highest frequency of cycling the working gas "A" and "N", it was not observed any peak of the metastable phase. "expanded austenite", but it was observed the formation of multilayer in the nitrided zone. The Vickers hardness profile showed values about 1100 HV in the nitrided layer for all experimental conditions used in this work.

Keywords: Nitration; Fase S, Expanded austenite, AISI 304.

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

Autor correspondente: Abel André Cândido Recco Centro de Ciências Tecnológicas - Universidade do Estado de Santa Catarina - Rua Paulo Malschitzki, s/n, Campus Universitário Prof. Avelino Marcante, Zona Industrial Norte - CEP 89219-710 Joinville (SC) - Brasil
E-mail: abel.recco@udesc.br

Recebido: 11/12/2013 **Aprovado:** 08/06/2015

INTRODUÇÃO

A nitretação por plasma e a nitretação por imersão iônica realizados em temperaturas inferiores a 450 °C, podem ser usados para melhorar a dureza e o desempenho tribológico sem alterar a resistência à corrosão do aço inoxidável. Nestas condições é possível obter uma fase metaestável chamada austenita expandida com alto valor de dureza, bom desempenho tribológico e sem perda considerável de resistência à corrosão^(1,2). Essa fase é caracterizada pela grande concentração de nitrogênio na estrutura cristalina; muito acima do limite de solubilidade máximo do nitrogênio na austenita (8,7 % atômico), provocando um incremento nas tensões internas na camada.

A melhoria de certas propriedades mecânicas pode prejudicar outras propriedades: por exemplo, o aumento na dureza do material pode torná-lo frágil. No caso de nitretação de aços inoxidáveis por plasma, alguns parâmetros do tratamento podem alterar significativamente a microestrutura e as propriedades físicas da camada nitretada obtida. Por exemplo, a formação da fase metaestável “austenita expandida” só é possível quando a nitretação por plasma é feita em temperatura relativamente baixa. Pesquisadores observaram que o limiar de temperatura para a decomposição da austenita expandida é de 350 °C⁽³⁾. Foerster e colaboradores verificaram que o tipo de processo (Corrente contínua-DC, Implantação iônica-II e Plasma por imersão iônica-PI³) modifica as propriedades da camada nitretada. Os tratamentos realizados com fontes DC favorecem a formação de nitretos de cromo⁽⁴⁾. A duração do tratamento em temperaturas superiores a 400 °C favorece a decomposição da austenita expandida^(5,6). A mudança na atmosfera dos gases de tratamento (N₂ + H₂) modifica os tipos de nitretos que se formam na camada e consequentemente seu valor de dureza⁽⁷⁾.

Neste trabalho foram realizados tratamentos alternando-se a composição química das atmosferas de tratamento e sua duração. O objetivo é verificar a influência destes parâmetros na propriedade plástica e na estabilidade térmica da austenita expandida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de aço inoxidável AISI 304 foram preparadas a partir de uma barra cilíndrica adquirida do fornecedor Indek. A composição química do aço é apresentada na Tabela 1.

As amostras foram cortadas com 1 cm de altura e 1 cm de diâmetro e em seguida foram solubilizadas em um forno a 1200 °C

e resfriadas em água. Posteriormente, as amostras foram lixadas e preparadas metalograficamente até alumina de 1 µm. Antes dos tratamentos a amostras foram limpas sob ultrassom durante 15 minutos.

O equipamento utilizado para os tratamentos utiliza uma fonte de corrente contínua. Antes do tratamento de nitretação as superfícies das amostras foram submetidas a um plasma contendo argônio e hidrogênio (10% Ar + 90% H₂), a 320 °C e pressão de 2,0 torr, com o objetivo de remover a camada de óxido nativo existente na superfície do aço. Foram realizados três tratamentos com duração de 20 h, temperatura de 400 °C e pressão de 2,0 torr, alternando-se composição química das atmosferas de trabalho. A composição química da atmosfera A contém 75% N₂ + 25% H₂ e a atmosfera B com 44% Ar + 66% H₂. A Tabela 2 apresenta a nomenclatura e o número de ciclos realizados em cada tratamento.

A letra N refere-se ao tratamento de nitretação, e a letra A refere-se ao tratamento realizado com 44% Ar + 66% H₂, o algarismo refere-se ao número de repetições que a atmosfera foi utilizada. Durante os tratamentos, os seguintes procedimentos experimentais foram adotados durante as trocas de composição química da atmosfera de tratamento, como esquematizado na Fig. 1. Durante

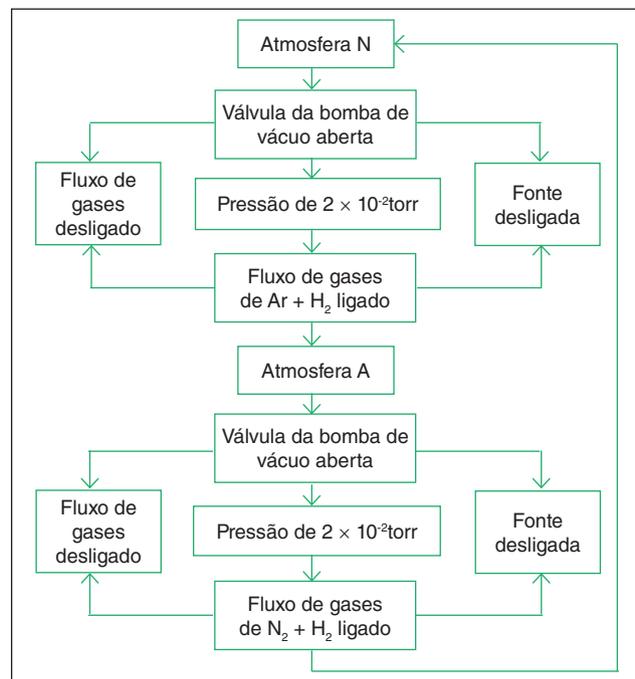


Figura 1: Organograma dos procedimentos experimentais dos tratamentos.

Tabela 1: Composição química do aço inoxidável AISI 304 (% em peso).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
0.058	0.437	1.06	0.004	< 0.002	18.10	8.10	bal

Tabela 2: Nomenclatura das amostras tratadas com 20h.

Amostra	Duração do ciclo com atmosfera N (h)	Duração do ciclo com atmosfera A(h)
1N_1A	10	10
10N_10A	1	1
1N_0A	20	0

o processo de mudança da composição química do gás de trabalho a temperatura da amostra decaia aproximadamente 20 °C.

Para realizar a análise por microscopia ótica da seção transversal, uma amostra de cada tratamento foi cortada com uma serra ISOMET 1000 e embutida em baquelite a uma pressão de 150 kgf.cm², durante 15 min. O ataque químico utilizando para revelar a microestrutura do aço e da camada foi com água (100 ml HCl + 3ml HNO₃ + 100 ml Álcool Etilico) durante 1 min.

Para a análise das fases que compõe a estrutura das amostras, foi utilizado um difratômetro Shimadzu, utilizando radiação de Cobre K_α de comprimento de onda 1,5406 Å. A tensão, velocidade de varredura e corrente utilizadas foram de 40 kV, 2° por minuto e 30 mA respectivamente.

Para medir a perfil de dureza das amostras, foi utilizado um micrôdurometro Shimadzu HMV-2T. Os perfis de microdureza foram obtidos utilizando-se a carga de 0,942 mN durante 10 s. A primeira indentação de cada amostra foi feita a 20 μm abaixo da superfície e as medidas seguintes foram realizadas com incremento de 10 μm a partir da medida anterior. Esse procedimento foi repetido três vezes para cada amostra.

DISCUSSÃO E RESULTADOS

As micrografias óticas (MO) da seção transversal das amostras nitretadas durante 20 h de tratamento são mostradas nas Figs. 2 e 3. A Fig. 2 apresenta as micrografias das amostras atacadas com água régia. Em todas as amostras pode-se observar

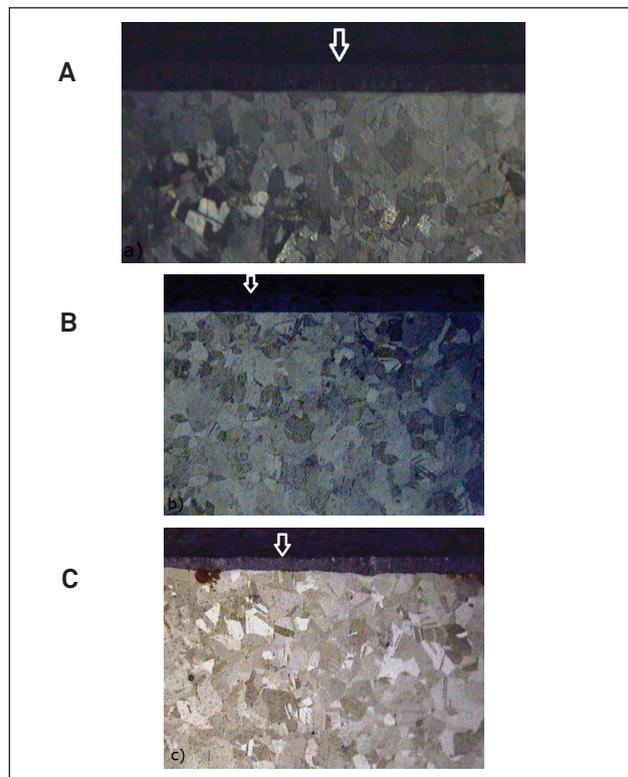


Figura 2: Microscopia ótica da seção transversal das amostras: (A) 1N_0A, (B) 10N_10A e (C) 1N_1A.

a estrutura austenítica do substrato, composta de grãos com aspecto poligonal e alguns deles contém maclas de recozimento. Na parte superior da imagem de MO é indicado com seta o início da camada nitretada.

Observa-se que a camada nitretada sofreu um maior ataque pela água régia. Isto ocorre devido a decomposição da austenita em ferrita, nitretos de cromo e ferro^(8,9). Segundo Li⁽⁸⁾, a temperatura limiar para início da decomposição da austenita expandida é de 350 °C, com um significativo aumento para temperaturas superiores à 400 °C e tempos de nitretação superiores à 5 horas⁽⁹⁾. Esses dois fatores em conjunto contribuem para a decomposição da austenita expandida observada na Fig. 2. Outro ponto a ser considerado é que a composição da atmosfera de trabalho utilizada neste trabalho foi de 75% N₂ + 25% H₂. Li⁽⁸⁾ em seu trabalho⁽⁸⁾ utilizou 25% N₂ + 75% H₂, os resultados reportados pelo autor mostram que durante as 20 horas de tratamento de nitretação houve a formação da austenita expandida sem a precipitação de nitretos para a atmosfera com 25% N₂ + 75% H₂. Os demais parâmetros de tratamento são os mesmos utilizados no presente trabalho para a amostra 20N_0N. A composição química da atmosfera do gás de trabalho altera significativamente as fases formadas no interior da camada. Os difratogramas de raios X da Fig. 4 mostram que o houve a formação de nitretos de cromo e ferro e ferrita. A temperatura de nitretação, o teor de cromo, a composição da atmosfera do gás de trabalho são importantes parâmetros que governam a difusão do nitrogênio e a estabilidade da austenita expandida. Podemos resaltar que a

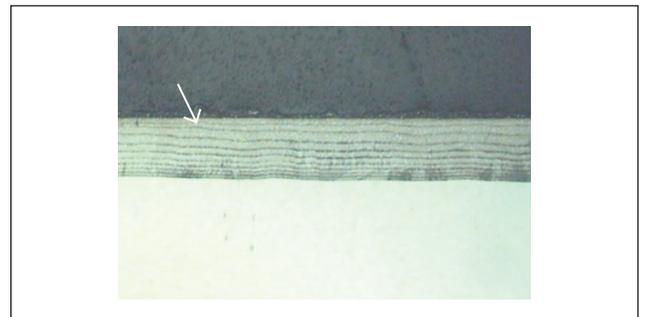


Figura 3: Microscopia ótica da amostra 10N_10A-Ataque nital 1%.

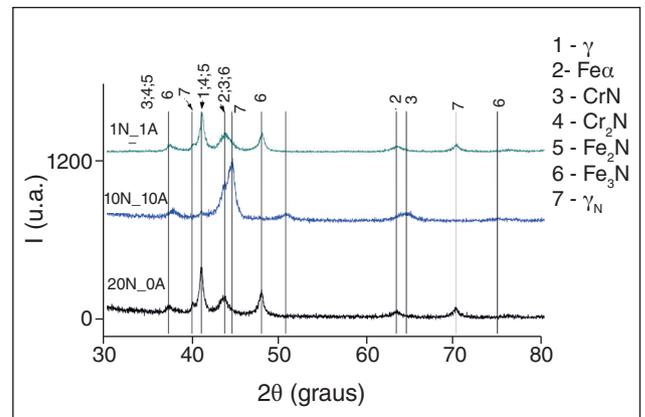


Figura 4: Difração de Raio-X das amostras.

composição da atmosfera de tratamento influência fortemente as fases formadas na camada.

A Fig. 3 mostra a microscopia ótica da amostra 10N_10A. É possível visualizar as interfaces dentro da camada. O número de ciclos que atmosfera N foi utilizada durante o tratamento corresponde ao número de interfaces dentro da camada nitretada. Na Fig. 3 observa-se que a camada é composta em dez subcamadas.

A Fig. 4 apresenta os resultados de difração de raios-X das três amostras tratadas durante 20 horas. Observa-se em todos os difratogramas que houve a precipitação de nitretos de cromo e de nitretos de ferro. As amostras 20N_0A e 1N_1A (Fig. 4) apresentaram também picos característicos da difração da austenita expandida. Os picos da γ_N são mais largos e estão ligeiramente deslocados para ângulos mais baixos em relação aos picos da austenita. Nos espectros de difração (20N_0A e 1N_1A) pode-se observar 3 picos, localizados próximo de $41,0^\circ$, $47,9^\circ$ e $70,0^\circ$ referentes aos planos (111), (200) e (220) da austenita expandida para as duas amostras.

A formação de ferro alfa ocorre na amostra 10N_10A, como mostra os resultados de difração de raios X da Fig. 4. Além disto, não foi detectada a presença de austenita expandida nesta amostra. Alguns trabalhos mostram que a austenita expandida começa a se decompor primeiramente em nitretos de cromo e ferro e posteriormente decompõe-se em ferrita^(10,11).

Nas amostras tratadas com ciclos utilizando a atmosfera A houve maior decomposição da austenita expandida em fases mais estáveis como nitreto de cromo e ferro. Li⁽⁸⁾ discutiu a decomposição da austenita expandida através de tratamentos de recozimento. Observou que a austenita expandida se decompõe em fases mais estáveis conforme o tempo de recozimento aumenta. No presente trabalho o incremento número de ciclos que a atmosfera A foi utilizada ao longo do tratamento favorece a decomposição da austenita expandida em fases mais estáveis.

O valor da microdureza de topo da camada nitretada das amostras e do tamanho da diagonal são apresentados na Tabela 3.

Através de microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica e dos gráficos de perfil de dureza (segundo a norma DIN 50.190), mediu-se a espessura da camada nitretada. Os valores são mostrados na Tabela 4. As amostras 1N-1A e 10N-10A possuem a mesma espessuras de 60 μm , que quando comparada com 1N-0A é 20 μm menor. Os tratamentos que utilizaram a atmosfera A (Ar e H₂)

Tabela 3: Espessura da camada nitretada.

	Dureza (HV)	Diagonal _{1,9N} (μm)
1N_1A	1411 \pm 66	16,2 \pm 2,2
10N_10A	1400 \pm 109	16,4 \pm 2,2
1N_0A	1508 \pm 169	15,5 \pm 2,1

Tabela 4: Espessura da camada nitretada

	MEV (μm)	MO (μm)	DIN (μm)	Espessura média (μm)
1N_1A	66	60	66	64 \pm 3
10N_10A	63	55	62	60 \pm 4
1N_0A	83	80	90	84 \pm 5

resultaram em espessuras mais finas da camada. A ausência do N₂ nesta atmosfera altera a concentração superficial de nitrogênio atômico que modifica a cinética de crescimento da camada.

A Fig. 5 mostra os resultados das medidas de microdureza em função da distância abaixo da superfície. A dureza no interior da camada nitretada apresenta uma patamar com um valor médio igual a 1100 HV para as amostras 20N_0A, 1N_1A e 10N_10A.

CONCLUSÕES

O aumento no número de ciclos que as atmosferas A e N foram utilizadas durante as 20 horas de tratamento favorece a decomposição da austenita expandida em nitretos de cromo e ferro. Esta mudança da composição química da atmosfera de trabalho altera a cinética de crescimento e cria interfaces dentro da camada nitretada. No entanto, não foi possível observar por medidas de microdureza alterações no valor da propriedade plástica ao longo da espessura da camada nitreta entre as amostras.

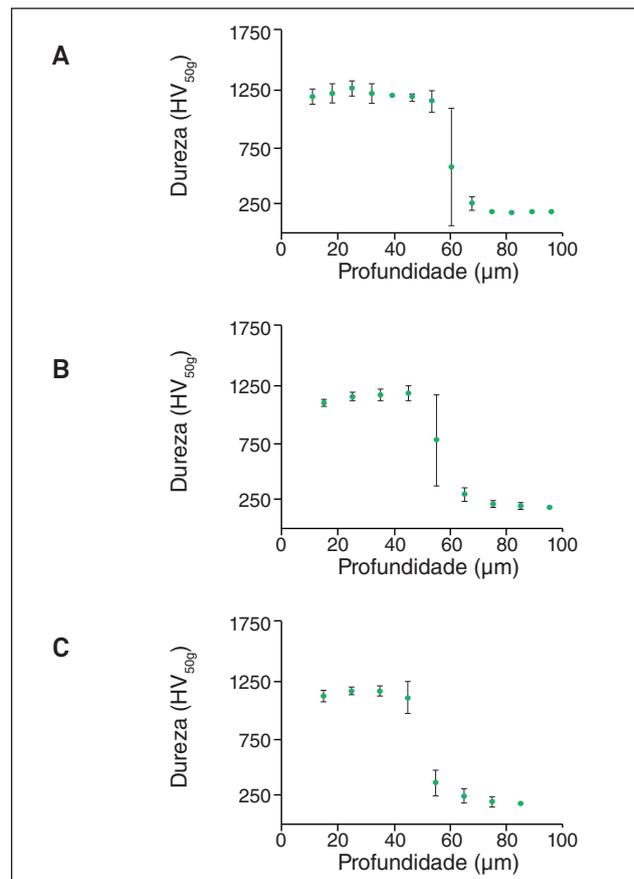


Figura 5: Perfil de dureza das amostras: (A) 20N_0R, (B) 1N_1R, (C) 10N_10R.

REFERÊNCIAS

1. RIVIÈRE, J. P.; TEMPLIER, C.; DECLÉMY, A.; REDJDAL, O.; CHUMLYAKOV, Y., Microstructure of expanded austenite in ion-nitrided AISI 316L single crystals. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, 2007, pp 8210-8214.
2. ASGARIA, M.; BARNOUSHB, A.; JOHNSENA, R.; HOELC, R., Microstructural characterization of pulsed plasma nitrided 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: v529*, 2011. pp 425-434
3. LI, X-Y.; SUN, Y.; BELL, T., The Stability of the Nitrogen S-phase in Austenitic Stainless Steel, *Z. Metallkd*, v.90, 1999. pp 901-907
4. FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; DA SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M.; SIQUEIRA, C. J. M.; UEDA, M., Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 257, 2007. pp 732-736
5. NOSEI, L.; AVALOS, M. GÓMEZ, B. J.; NACHEZ, L.; FEUGEAS, J., Stability under temperature of expanded austenite developed on stainless steel AISI 316L by ion nitriding. *Thin Solid Films*, v. 468, 2004. pp 134-141
6. FOSSATI, A.; BORGIOLI, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T., Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, 2006. pp 3511-3517
7. LEPINSKI, C.M.; NASCIMENTO, F.C.; FOERSTER, C.E.; DA SILVA, S.L.R.; SIQUEIRA, C.J. M.; ALVES JR, C., Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen-hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties. *Materials Science and Engineering: A*, v. 489, 2008. pp 201-206.
8. LI, X. Y., Low Temperature Plasma Nitriding of 316 Stainless Steel – Nature of S Phase and its Thermal Stability. *Surface Engineering*, v.11, 2001. pp 147-152.
9. FERNANDES, A. P. F.; PEREIRA, R. G.; CASTELETTI, L. C. GALLEGO, J., Análise Cristalográfica da Austenita Expandida em Aços Inoxidáveis. *ABM*, 2011. pp 565-575.
10. MITCHEL, D. R. G.; ATTARD, D. J.; COLLINS, G. A.; SHORT, K.T., Characterisation of PI3 and RF plasma nitrided austenitic stainless steels using plan and cross-sectional TEM techniques. *Surface and Coatings Technology*, v. 165, 2003. pp. 107-118
11. XU, X.L.; WANG, L.; YU, Z. W.; HEI, Z. K., Microstructural characterization of plasma nitrided austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 132, 2000. pp. 270-274.