

NITRETAÇÃO A PLASMA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304L E AISI 316L: EFEITO DO TEMPO NA FORMAÇÃO DA FASE S E DOS NITRETOS DE CROMO

D.A. de Souza^{1*}; G.C. Barbosa¹; G.P. Canal²; F.A.M. Pinto¹; A.G. Cunha²; L.C. Gontijo¹

¹ IFES, 29.040-780, Vitória, ES

² UFES, Departamento de Física, 29.075-910, Vitória, ES

Palavras-chave: Fase S, nitretação, aços inoxidáveis.

RESUMO

A nitretação a plasma permite aumentar a dureza e a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis austeníticos, sem prejudicar sua resistência à corrosão. Este fato está ligado à formação de fase S na camada nitretada à baixas temperaturas e à não precipitação de nitretos de cromo. Neste trabalho, estudou-se o efeito do tempo de nitretação sobre as fases formadas na camada nitretada em dois aços inoxidáveis: AISI 304L e AISI 316L. As amostras foram nitretadas a 420 °C, usando uma mistura de 60 % N₂ e 40% H₂, por 5, 7 e 9 horas. Observou-se a formação de nitretos de cromo nas amostras do aço AISI 304L nitretadas por 7 e 9 horas, enquanto que as amostras do aço AISI 316L apresentaram apenas fase S na camada nitretada. Caracterizaram-se as camadas por microscopia ótica e difração de raios X.

ABSTRACT

Plasma nitriding can improve hardness and wear resistance of austenitic stainless steels without losses in corrosion resistance. This fact relies on a nitrided layer constituted only by S phase, without chromium nitrides precipitation. In this work, the effect of nitriding time on phases formed on nitrided layer was investigated in two austenitic stainless steels: AISI 304L e AISI 316L. The samples were nitrided at 420 °C, using a mixture of 60 % N₂ and 40% H₂, during 5, 7 and 9 hours. It was noted that chromium nitrides were formed on samples of AISI 304L, nitrided for 7 e 9 hours, while all nitrided samples of AISI 316L showed only formation of S phase. The nitrided layers were characterized using optical microscope and x-ray diffraction.

1. INTRODUÇÃO

A nitretação a plasma teve início na década de 1930, surgindo como solução para os problemas encontrados nas técnicas de nitretação convencionais (líquida e gasosa); porém, devido às limitações tecnológicas existentes na época, foi somente por volta de 1960 que a nitretação a plasma atingiu o reconhecimento de sua eficácia como técnica de tratamento superficial. Essa técnica tem sido amplamente utilizada na indústria como ferramenta para promover o aumento da dureza superficial e da resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis austeníticos [1-4]. Quando realizada a baixas tempe-

raturas, a resistência à corrosão desses aços não é prejudicada, sendo, na verdade, aumentada com a formação da fase S, também conhecida como austenita expandida [1, 4]. A designação da fase S foi feita originalmente por Ichii e colaboradores [5] ao definir a fase formada pela saturação de nitrogênio no ferro.

A constituição da camada nitretada é dependente dos parâmetros de nitretação empregados. A temperatura exerce papel fundamental na formação da camada nitretada: a baixas temperaturas, forma-se apenas fase S na camada, ao passo que precipitam-se nitretos de cromo na camada quando a nitretação é realizada à altas temperaturas. Sob temperaturas intermediárias, a camada apresenta ambos constituintes (a fase S e os nitretos de cromo) [4, 6].

A presença dos nitretos de cromo na camada nitretada causa a redução da resistência à corrosão devido ao empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes [1, 6]. A temperatura máxima que pode ser empregada para evitar a precipitação dos prejudiciais nitretos de cromo depende do tipo de aço empregado [7], como evidenciado pelos resultados obtidos nesse trabalho através da nitretação dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L a 420 °C, variando-se o tempo de tratamento.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os experimentos foram conduzidos em um equipamento constituído, basicamente, por uma câmara de vácuo, uma fonte de alta-tensão DC, e um sistema de bombeamento utilizando uma bomba de vácuo mecânica conforme pode ser visto na Figura 1. O aquecimento das amostras para a nitretação foi realizado exclusivamente pela energia transferida do plasma para os eletrodos, através da colisão entre as partículas do plasma com o eletrodo. Assim, a potência fornecida ao plasma é responsável pelo aumento da temperatura das amostras. A temperatura foi monitorada através de um termopar inserido no catodo e o monitoramento da pressão foi efetuado utilizando um medidor de pressão conectado à base do reator.

Foram empregados dois eletrodos cilíndricos de aço inoxidável, com dimensões de 14 cm de diâmetro, 2 cm de altura separados por uma distância de 15 cm. As amostras dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L, cortadas no formato de 10 mm por 15 mm, com espessura de 3 mm, foram posicionadas sobre o catodo, após terem sido preparadas por lixa-

* disouzam@yahoo.com.br

mento, polimento e limpeza para remoção de possíveis manchas, gorduras e poeira da superfície. A composição química desses aços é apresentada na Tabela 1.

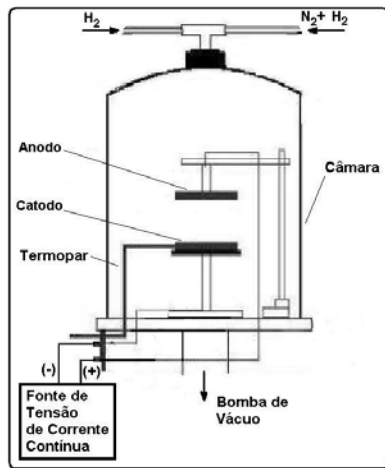


Figura 1 - Desenho esquemático do reator.

Tabela 1 - Composição química dos aços inoxidáveis austeníticos empregados (% em massa)

Elemento	AISI 304L	AISI 316L
C	0,025	0,022
Cr	18,50	16,90
Ni	8,96	10,40
Mo	0,04	1,90
Mn	1,24	1,34
Si	0,38	0,47
V	0,006	0,017

Ao redor das amostras dos dois aços foram posicionadas barras de aço inoxidável para evitar o aparecimento de efeito de borda sobre as superfícies das amostras, como é comum aparecer nesse arranjo experimental [8]. A Figura 2 mostra o posicionamento das amostras sobre o catodo.

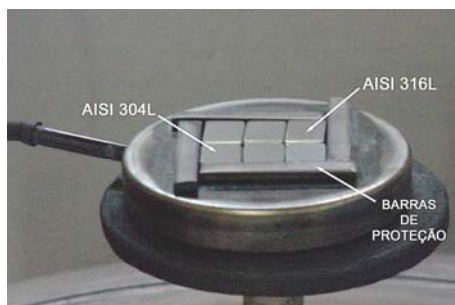


Figura 2 - Posicionamento das amostras e barras de proteção para prevenir a ocorrência de efeito de borda.

Após o posicionamento das amostras sobre o catodo, o reator foi fechado e a pressão foi reduzida. Inicialmente,

realizou-se a limpeza do reator para a remoção do oxigênio residual e então, o plasma foi criado para realizar a remoção da camada passiva da superfície das amostras através de *sputtering* com gás hidrogênio. Durante essa etapa de remoção da camada passiva, a temperatura foi mantida em cerca de 100 °C por 1 hora e a pressão foi ajustada para 0,50 torr. A seguir, as amostras foram aquecidas até 420 °C para a nitretação. Durante a nitretação, a voltagem média foi de 800 V, com uma corrente em torno de 160 mA. A pressão foi mantida entre 3,0 e 4,0 torr, sendo o valor médio próximo de 3,2 torr. Foi empregada uma mistura de 60 % N₂ e 40 % H₂. Investigaram-se nesse trabalho as características das camadas formadas por nitretação por 5, 7 e 9 horas.

As amostras nitretadas foram caracterizadas por microscopia ótica a fim de identificar os constituintes presentes e avaliar a espessura da camada obtida. A camada foi evidenciada através do ataque metalográfico com reativo de água-régia (75 % HCl e 25 % HNO₃). A análise detalhada dos constituintes presentes na camada foi realizada empregando a difração de raios X, usando radiação de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) na configuração Bragg-Brentano.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos na nitretação a plasma do aço inoxidável AISI 316L. A camada nitretada é constituída por uma fase denominada de austenita expandida ou fase S, identificada devido à sua coloração clara após ataque metalográfico. Nota-se que a espessura da camada cresce gradualmente com o aumento do tempo de nitretação e que não houve precipitação dos nitretos de cromo. Observa-se, porém, a presença de regiões escuras na camada nitretada: são trincas originadas no corte para a análise metalográfica e cujo espaço vazio foi preenchido pela resina de embutimento.

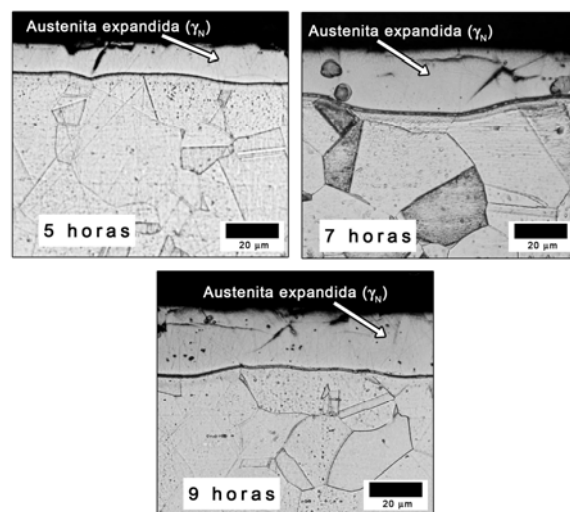


Figura 3 - Micrografias das camadas formadas sobre o aço inoxidável AISI 316L, nitretado por 5, 7 e 9 horas.

Os difratogramas das amostras nitretadas do aço AISI 316L, mostrados na Figura 4, apresentam os picos da austenita ex-

pandida. A ausência de nitretos de cromo é comprovada pelos difratogramas, pois, segundo Gontijo [9] a precipitação de nitretos de cromo no aço AISI 316L ocorre somente acima de 470-490 °C.

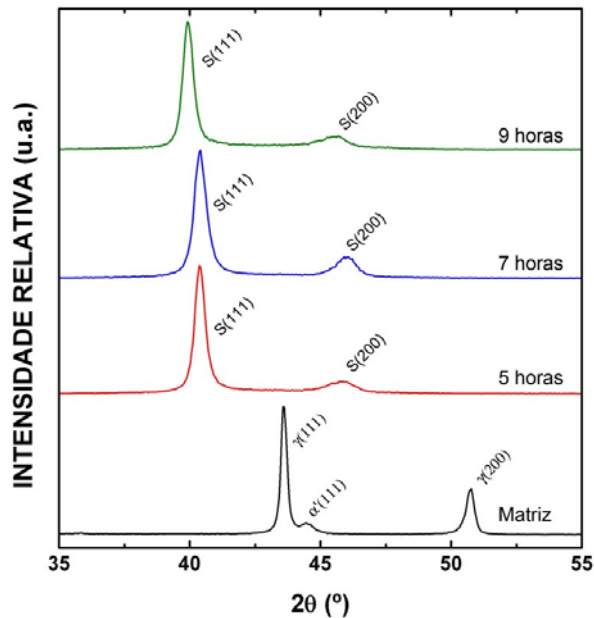


Figura 4 - Difratogramas das amostras nitretadas do aço inoxidável AISI 316L. (Cu K α).

A Figura 5 apresenta os resultados obtidos na nitretação a plasma do aço inoxidável AISI 304L. A camada formada após 5 horas de nitretação apresentou apenas a fase S. Porém as amostras nitretadas por 7 e 9 horas apresentaram, além da fase S, nitretos de cromo precipitados.

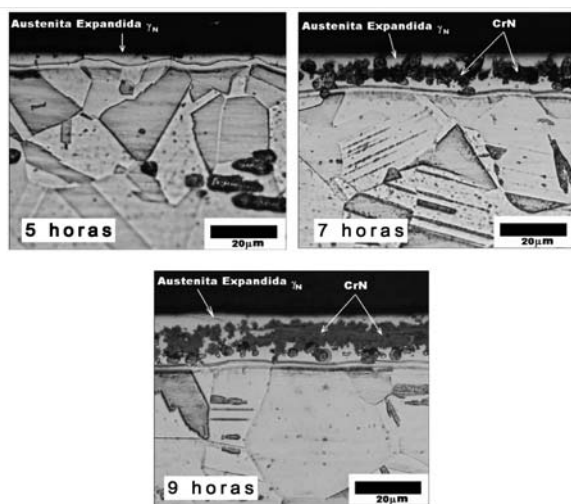


Figura 5 - Micrografias das camadas formadas sobre o aço inoxidável AISI 304L, nitretado por 5, 7 e 9 horas.

Segundo Gontijo [9], acima de 420 – 440 °C ocorre a precipitação de nitretos de cromo no aço AISI 304L, como confirmado pelos difratogramas das amostras nitretadas por 7 e por 9 horas, mostrados na figura 6 e, em detalhes, pela Figura 7.

A transição de uma camada sem precipitados para uma camada com intensa precipitação de nitretos de cromo é fortemente dependente da temperatura, com sustentam Bell e Li [7]. Ainda segundo esses autores, o tempo de processamento e a composição do material base influem na determinação das condições de transição e, para certa duração da nitretação, existe uma temperatura crítica correspondente.

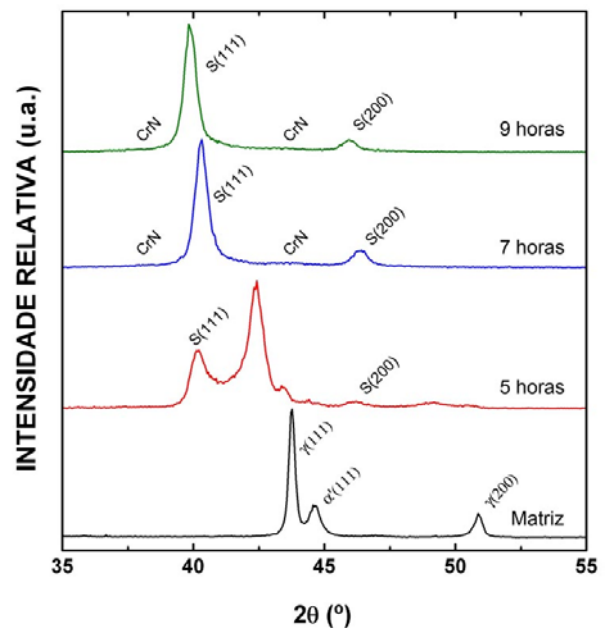


Figura 6 - Difratogramas das amostras nitretadas do aço inoxidável AISI 304L. (Cu K α).

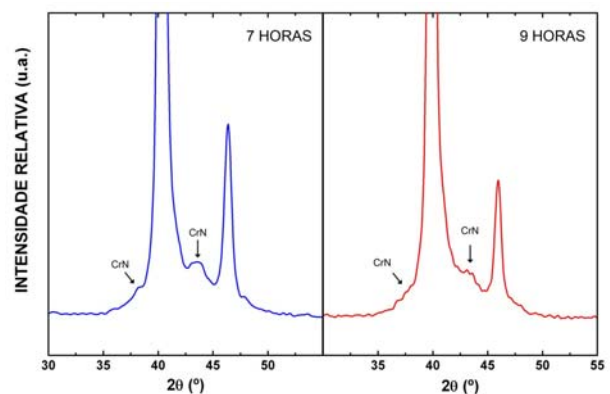


Figura 7 - Detalhe dos difratogramas das amostras do aço AISI 304L nitretadas por 7 e 9 horas, mostrando os picos do nitreto de cromo (Cu K α).

A precipitação dos nitretos de cromo ocorreu somente no aço AISI 304L. A precipitação de nitretos de cromo em

apenas um dos aços está ligada às diferenças de composição química entre eles, que implica em diferentes temperaturas-limite para a precipitação, como indicado na Figura 8.

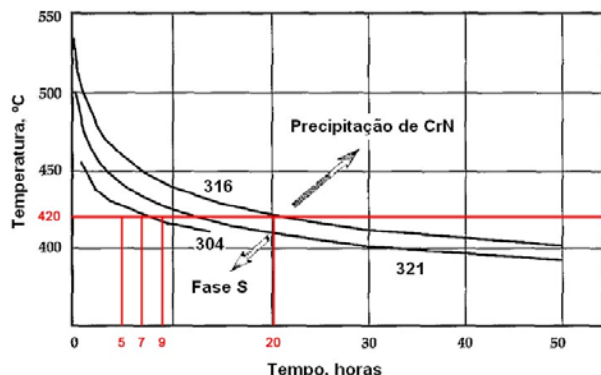


Figura 8 - Curvas-limite temperatura-tempo para três aços inoxidáveis austeníticos. Fonte: BELL; LI, 2002, p. 50, adaptada.

A Figura 8 confirma os resultados obtidos na nitretação dos dois aços. Essas curvas, determinadas experimentalmente por Bell e Li [7], ilustram o comportamento de três aços quanto à precipitação de nitretos. Além da temperatura de nitretação, o tempo também é determinante para o aparecimento de nitretos de cromo na camada, pois a difusão do cromo é lenta, quando comparada com a difusão do nitrogênio, e requer maior tempo para a formação dos nitretos [10]. A Figura 8 permite prever também que a precipitação no aço AISI 316L só irá ocorrer na temperatura empregada nesse trabalho para tempos de tratamento superiores a 20 horas. Isso significa que, para os tempos de tratamentos avaliados nesse trabalho, a temperatura de 420 °C não é crítica para a precipitação de nitretos de cromo nesse aço.

À baixas temperaturas, o tempo requerido para a precipitação se iniciar é maior devido à estabilidade da solução sólida saturada em nitrogênio, conferida pelo alto teor de cromo e pela sua forte ligação com o nitrogênio, e à baixa mobilidade do cromo nestas temperaturas [10].

O deslocamento dos picos das amostras nitretadas em relação aos difratogramas das amostras não nitretadas está associado à presença do nitrogênio na rede cristalina do aço. O nitrogênio, de raio atômico igual a 0,72 Å, ocupa preferencialmente os interstícios octaédricos da rede cristalina do aço inoxidável, representado na Figura 9, uma vez que o nitrogênio é bem menor que o átomo de ferro. A ocupação do interstício octaédrico pelo nitrogênio é sustentada por Li [10] com base em resultados de difração de elétrons. No entanto, o interstício octaédrico é 27 % menor que o átomo de nitrogênio, o que resulta em expansão e/ou distorção da rede cristalina cúbica de faces centradas quando da ocupação dos interstícios.

Embora os picos S(111) e S(200) da fase S apresentem-se deslocados em relação aos picos da austenita, uma observação mais detalhada revelou que houve crescimento desigual da célula unitária, indicando que a presença e saturação do nitrogênio na rede cristalina causaram uma distorção da célula unitária. As Figuras 10 e 11 mostram os parâmetros de

rede da fase S, calculados considerando a rede cristalina como sendo cúbica de faces centradas. Assim $a_{\{111\}}$ representa o parâmetro calculado a partir do pico S(111). Notou-se que o parâmetro $a_{\{200\}}$ apresentou maior crescimento que $a_{\{111\}}$, válido para os dois aços inoxidáveis estudados.

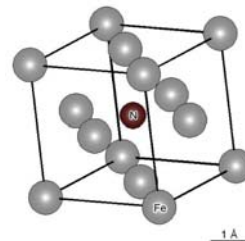


Figura 9 - Célula unitária da rede cúbica de faces centradas ilustrando a posição do nitrogênio no interstício octaédrico.

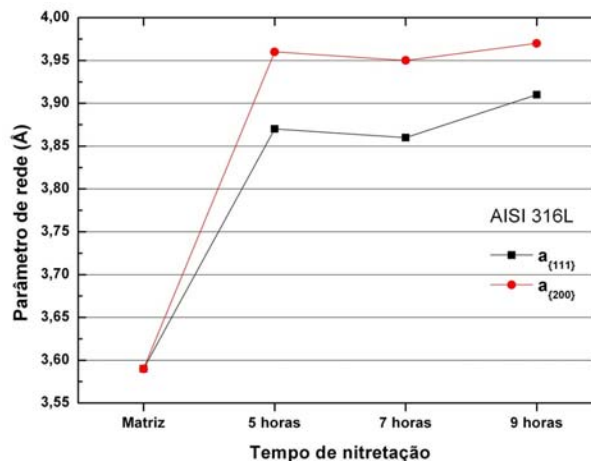


Figura 10 - Expansão da rede cristalina do aço AISI 316L em função do tempo de nitretação.

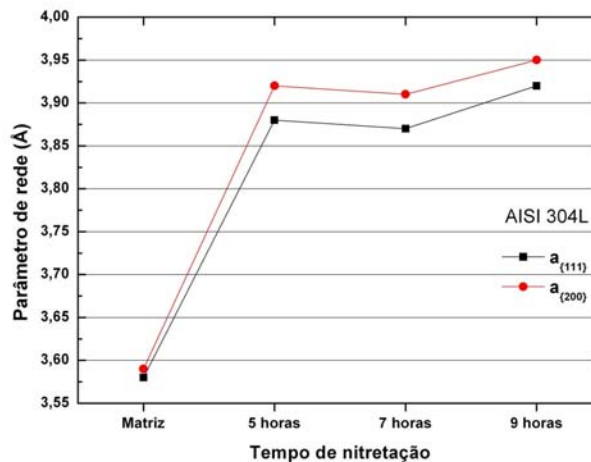


Figura 11 - Expansão da rede cristalina do aço AISI 304L em função do tempo de nitretação.

Apesar de ser conhecida e estudada há pelo menos 23 anos, ainda existem muitas controvérsias sobre a estrutura cristalográfica da fase S. A explicação mais comum para a fase S a identifica como uma estrutura cúbica de faces centradas, expandida em relação à matriz austenítica do aço nitretado. Essa explicação é baseada na observação do deslocamento dos picos de difração principais da austenita, que indica aumento das dimensões da célula unitária. Entretanto, como mostrado nas figuras 10 e 11, o aumento das dimensões da célula unitária não é homogêneo, sustentando que a estrutura da fase S apresenta distorção em relação à estrutura cúbica de faces centradas. Sun, Li e Bell [6] apontaram que a distorção é resultante de defeitos de empilhamento e tensões residuais compressivas existentes na camada nitretada e descartaram a possibilidade de associar os picos largos encontrados nas amostras nitretadas a uma mistura de fases. Existem ainda outras explicações para a estrutura da fase S, como a associação a uma estrutura tetragonal ou à estrutura cúbica de corpo centrado, similar à da martensita. Entretanto, em um trabalho recente, Fewel e Priest [11], após uma análise detalhada da difração usando luz síncrotron, indicaram que a fase S não pode ser elucidada com o uso de apenas uma estrutura cristalina. Para chegar a essa conclusão, eles analisaram dez possíveis estruturas para a fase S, de forma que a distância interplanar do plano {200} fosse maior que a distância para o plano {111}, mas nenhuma estrutura foi capaz de explicar todo o espectro de difração de raios X

4. CONCLUSÃO

A nitretação a plasma permite aumentar a dureza e a resistência ao desgaste sem deteriorar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Entretanto os parâmetros de processo, como duração e temperatura de tratamento, influenciam a formação das camadas nitretadas. Na temperatura investigada, não houve formação de nitretos de cromo nas amostras do aço AISI 316L para todos os tempos de tratamento. Por outro lado, devido às diferenças de composição química, houve a precipitação de nitretos de cromo nas amostras nitretadas por 7 e 9 horas do aço inoxidável AISI 304L. As amostras nitretadas do aço AISI 316L e a amostra nitretada por 5 horas do aço AISI 304L apresentaram apenas a presença da fase S ou austenita expandida, conhecida por aumentar a resistência à corrosão. Com base no trabalho de Bell e Li [7], previu-se que, na temperatura empregada, a precipitação de nitretos de cromo ocorrerá após 20 horas de nitretação para o aço AISI 316L.

A presença do nitrogênio na estrutura cristalina dos aços causa expansão e distorção da rede, sendo verificada pelo deslocamento dos picos nos difratogramas. A austenita expandida ou fase S formada têm sua estrutura comumente associada à rede cúbica de faces centradas da austenita que a origina, embora ainda não exista uma explicação totalmente satisfatória para sua estrutura e composição.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro dado pelo Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES) e pela Fundação de Apoio à Educação, Pesquisa e ao Desenvolvimento Tecnológico e Científico do IFES (FUNCEFETES) por intermédio do Programa Institucional de Iniciação Científica e Tecnológica do IFES (PIBICT). Agradecem também o suporte material dado pelo Laboratório de Plasma Térmico da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) e pelo Laboratório de Metalografia do IFES para a realização das atividades experimentais.

REFERÊNCIAS

1. FOSSATI, A.; BORGIOI, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T., *Corrosion Science* 48 (2005) 1513-1527.
2. WANG, L.; JI, S.; SUN, J. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5067-5070.
3. OLIVEIRA, A.M.; MUÑOZ-RIOFANO, R.M.; CASTELETTI, L.C.; TREMILOSI, G.F.; BENTO, C.A.S., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 22 (2003) 63-66.
4. GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; CASTELETTI, L.C.; KURI, S.E.; NASCENTE, P.A.P., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 26 (2007) 145-150.
5. ICHII, K.; FUJIMURA, K.; TAKASE, T., *Technol. Rep. Kansai Uni.*, 27 (1986) 135-144.
6. SUN, Y.; LI, X.Y.; BELL, T. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 4793-4802.
7. BELL, T.; LI, C.X. *Advanced Materials & Processes* (2002) (June), pp. 49-51.
8. LI, C.X.; GEORGES, J.; LI, X.Y. *Surface Engineering* 18 (2002) 453-458.
9. GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; MIOLA, E.J.; CASTELETTI, L.C.; ALCÂNTARA, N.G.; NASCENTE, P.A.P., *Materials Science and Engineering A* 431 (2006) 315-321.
10. LI, X.Y., *Surface Engineering* 17 (2001) 147-152.
11. FEWELL, M.P.; PRIEST, J.M., *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 1802-1815.