

EFEITO DOS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO E CARBONITRETAÇÃO POR PLASMA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DESGASTE MICROABRASIVO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX¹

*Antonio Maia de Oliveira²
Rosamel Melita Muñoz Riofano³
Luiz Carlos Casteletti⁴*

Resumo

Os processos termoquímicos de nitretação e carbonitretação por plasma são as técnicas de engenharia de superfície mais promissoras para aumentar a dureza superficial e resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis, sem deteriorar sua resistência à corrosão. Neste trabalho os tratamentos de nitretação e carbonitretação por plasma do aço inoxidável super duplex foram realizados nas temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C e tempos de 5 e 10 horas. Os processos foram efetuados com misturas gasosas de 80%N₂ – 20%H₂ para o processo de nitretação e 78%H₂ - 20%N₂ – 2%CH₄ para o processo de carbonitretação. Utilizou-se para a caracterização das camadas as técnicas de microscopia óptica, medidas de microdureza, raio-X, desgaste microabrasivo e ensaio de corrosão potencioestático. Obtiveram-se aumentos nas microdurezas e resistências ao desgaste após o processo de nitretação e carbonitretação por plasma. Na amostra nitretada na temperatura de 400°C observou-se uma melhora na resistência à corrosão por pite, enquanto que a 450 e 500°C ocorreu uma diminuição na resistência à corrosão por pite. Entretanto, nas amostras carbonitretadas ocorreu um aumento na resistência ao desgaste sem deterioração da resistência à corrosão por pite da camada obtida nas diversas temperaturas utilizadas.

Palavras-chave: Nitretação; Carbonitretação por plasma; Resistência ao desgaste; Resistência à corrosão; Aço inoxidável super duplex.

¹ 60º Congresso Anual da ABM, de 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte-MG.

² Depto. de Mecânica e Materiais – CEFET – MA, Doutorando Interunidades CEM da EESC/IFSC/IQSC-USP-Brasil.

^{3,4} Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, EESC-USP-Brasil

INTRODUÇÃO

O rápido progresso da ciência e da tecnologia requer desenvolvimentos constantes de novos materiais e na engenharia de superfícies. A produção de superfícies endurecidas em componentes, para obtenção de melhor resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão, constitui-se num persistente desafio tecnológico.

O impulso para o desenvolvimento da engenharia de superfícies no início da década de 80 deveu-se à disponibilidade comercial de várias tecnologias de superfícies, tais como laser, feixes eletrônicos, técnicas termoquímicas por plasma e implantação iônica. A adoção destas novas tecnologias pela indústria manufatureira, juntamente com as inovações constantes em engenharia de superfícies, permitiu a prática de tratamentos térmicos modernos, de caráter não poluente e baixo custo do processo. Dentre estes tratamentos, destacaram-se a nitretação e a carbonitretação por plasma, pela efetividade, bem como pelo custo relativamente baixo e características não poluentes.

Os processos termoquímicos de nitretação e carbonitretação por plasma são as técnicas de engenharia de superfície mais promissoras para aumentar a dureza superficial e resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis, sem deteriorar sua resistência à corrosão. A nitretação ou carbonitretação convencional, líquida ou gasosa, desses aços é normalmente realizada em temperaturas superiores a 500°C. Neste caso, a formação de nitretos de cromo é inevitável, o que apesar de produzir endurecimento da camada nitretada ou carbonitretada, leva a um esgotamento do teor de cromo no substrato austenítico, assim reduzindo significativamente a resistência à corrosão da camada nitretada ^[1-4]. A nitretação por plasma dos aços inoxidáveis, que pode ser realizada em temperaturas mais baixas, não apresenta esse inconveniente, consistindo num grande incentivo comercial para as indústrias, reduzindo os custos da produção, produzindo menor distorção e promovendo a obtenção de uma camada superficial dura e resistente ao desgaste sem perda da resistência à corrosão do material ^[5, 6].

As determinações das variáveis adequadas de tratamentos de nitretação e carbonitretação por plasma (tais como, temperatura, pressão e composição da mistura gasosa), são fundamentais para a obtenção de camadas “otimizadas” sem o comprometimento da resistência à corrosão e ao desgaste dos aços inoxidáveis. No caso desses aços nitretados, ocorre na atualidade um grande esforço no sentido de caracterizar adequadamente as camadas e fases produzidas e, no caso da carbonitretação, praticamente inexistem trabalhos nesse sentido. No presente trabalho, foram produzidas e caracterizadas camadas nitretadas e carbonitretadas por plasma no aço inoxidável super duplex ASTM A890 Gr 5A.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado foi o aço inoxidável super duplex ASTM A890 Gr5A na condição solubilizada. A temperatura de solubilização foi de 1050°C durante 30 minutos com resfriamento em água. A Tabela 1 apresenta a composição química nominal do aço.

Tabela 1. Composição química do aço (% em peso)

AÇO	C	Cr	Ni	Mo	Mn	N	Cu	Fe
Inoxidável Super duplex	0,023	24,81	7,52	4,05	0,62	0,30	0,176	Balanc.

Os processos de nitretação e carbonitretação por plasma foram realizados em corrente contínua. Anteriormente aos tratamentos por plasma as amostras foram lixadas, polidas e submetidas a uma limpeza ultrassônica com éter de petróleo durante 15 minutos. Para o tratamento de nitretação usou-se uma mistura gasosa de 20%N₂ – 80%H₂ e para o de carbonitretação uma mistura gasosa de 78%H₂ – 20%N₂ – 2%CH₄. As temperaturas utilizadas para nitretação e carbonitretação foram de 400, 450 e 500°C, durante 5 e 10 horas, respectivamente.

As microestruturas das amostras foram examinadas por meio de microscopia óptica e MEV acoplado com microanálise por dispersão de energia (EDX). Para a revelação das camadas utilizou-se o reagente Beraha II e para revelação da microestrutura do substrato utilizou-se o reagente químico Água Régia. Os ensaios de microdurezas foram realizados na superfície e ao longo do perfil da camada, com carga de 25gf. Os ensaios de desgastes foram realizados num abrasômetro do tipo “Calotest” utilizando uma carga de 38N. Os desgastes foram realizados em condição não lubrificada e a temperatura ambiente. Cada amostra foi ensaiada num total de 50 minutos e a cada 5, 10, 15 e 20 minutos, parava-se o ensaio e realizavam-se as medidas dos diâmetros das calotas obtidas para se determinar o volume do desgaste. Com os resultados obtidos, foram construídos gráficos relacionando a perda de massa (volume) em função da distância percorrida em metros. As análises de difração de raios X (DRX), foram realizadas para identificação das fases da camada nitretada e carbonitretada. Utilizou-se a técnica de varredura contínua e tubo de radiação de cobre com uma constante de tempo de 2 segundos, uma velocidade de varredura de 2°/min e 2θ variando de 20 a 120°. As amostras utilizadas para ensaios de corrosão foram limpas com álcool comercial e seco com ar quente. O meio condutor usado como eletrólito foi uma solução de cloreto de sódio 3,5% e com pH neutro. Estes testes foram realizados a temperatura ambiente. O equipamento utilizado para traçar as curvas de polarização anódica foi o potenciostato-galvanostato

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1(a), (b) e (c) são mostradas as micrografias óticas e na Figura 1(d) os perfis de durezas do aço nitretado nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. Verifica-se a presença do substrato austeno/ferrítico e, sobre o mesmo as camadas obtidas. Observam-se diferenças significativas nos comportamentos das duas fases quanto às camadas formadas sobre as fases ferrita e austenita. No tratamento realizado a 400°C formou-se uma camada homogênea sobre ambas as fases. Já no caso das temperaturas maiores, ocorreu sobre a ferrita a formação de camadas constituídas de nitretos de cromo a partir da temperatura de 450°C, devido provavelmente ao maior teor de cromo desses aços, bem como o particionamento preferencial de cromo para a ferrita, disponibilizando-o para a formação de nitretos.

Nas Figuras 1(a), (b) e (c), observa-se também o aumento da espessura da camada em função do aumento da temperatura de nitretação. A partir de 450°C inicia-se a formação de nitretos de cromo e, também, ocorre à decomposição da

austenita expandida (metaestável), em fases mais estáveis tais como os nitretos de ferro. Gemma e Kawakami [7], consideram que a diferença na cinética de nitretação está associada à formação e decomposição da austenita expandida ou fase "S". De acordo com seu modelo cinético, a decomposição da fase "S" de alto teor de nitrogênio em alta temperatura fornecerá nitrogênio livre para acelerar a difusão do mesmo no substrato. Essa formação e decomposição da fase "S" atingem uma condição de equilíbrio dinâmico, de forma que o nitrogênio livre em excesso é fornecido continuamente durante o processo de nitretação, favorecendo a formação de nitretos de cromo e de ferro.

No perfil de microdureza, Figura 1(d), verifica-se que a amostra nitretada a 500°C apresentou os maiores valores de durezas superficiais, devido à formação de nitretos de cromo e também da alta concentração de nitrogênio na fase "S". No caso da amostra nitretada a 400°C, não foi possível medir a dureza da camada produzida devido à sua pequena espessura (4µm).

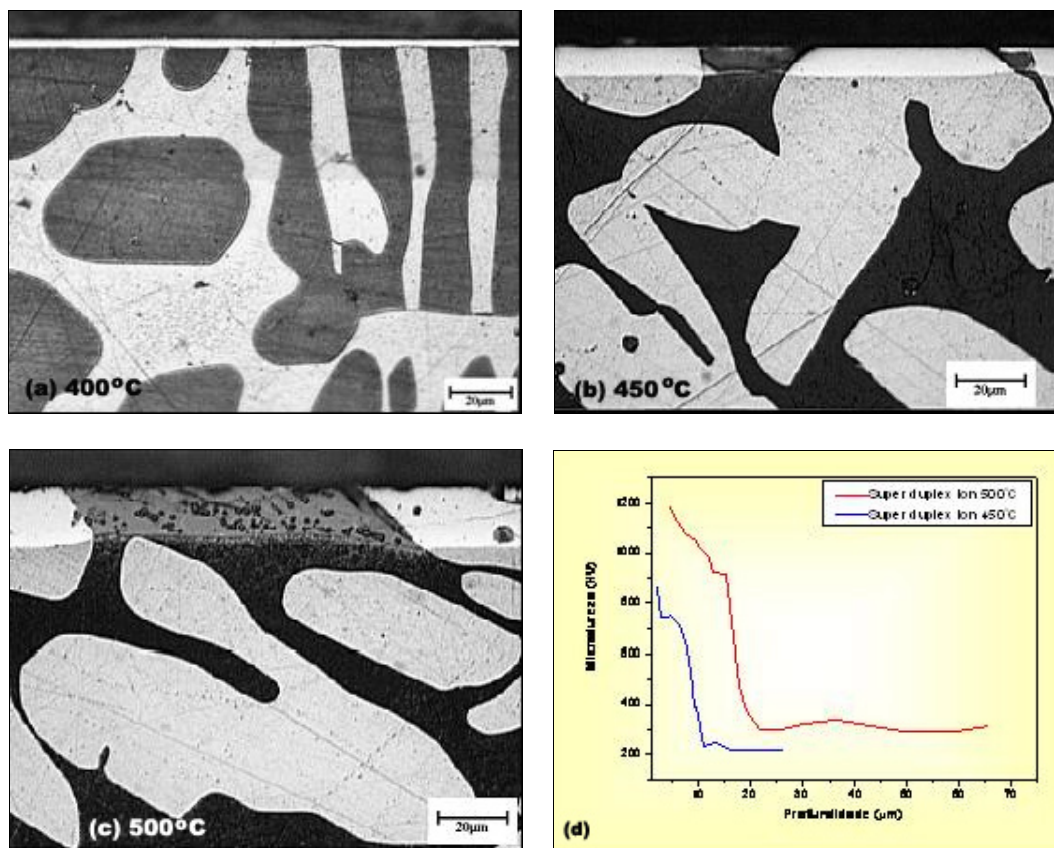


Figura 1. Micrografias óticas e curvas de microdurezas para o aço nitretado: (a) 400°C; (b) 450°C; (c) 500°C e (d) microdurezas.

As camadas carbonitretadas nas temperaturas de 400, 450 e 500°C são mostradas nas Figuras de 2(a), (b) e (c). Observa-se nas micrografias que as camadas formadas sobre a fase austenítica não sofreram ataque químico. Isto ocorre devido ao maior teor de níquel na fase gama que a estabiliza, dificultando a formação de nitretos e carbonitretos, enquanto que as camadas formadas na ferrita sofreram um ataque intenso, demonstrando a sua menor resistência à corrosão, devida provavelmente à formação de nitretos e carbonitretos de cromo, como pode ser verificado pela diferença de coloração na camada.

Verifica-se na figura 2(d) que com o aumento da temperatura de tratamento ocorreu um grande aumento nas durezas das amostras tratadas em temperaturas mais altas devido provavelmente à maior saturação da austenita com nitrogênio e/ou carbono e à formação de nitretos e carbonitretos de cromo. Observou-se que a espessura das camadas obtidas nos tratamentos a 500°C foi maior que aquelas obtidas a 400 e 450°C, fato este devido à decomposição da austenita expandida e formação de nitretos e carbonitretos.

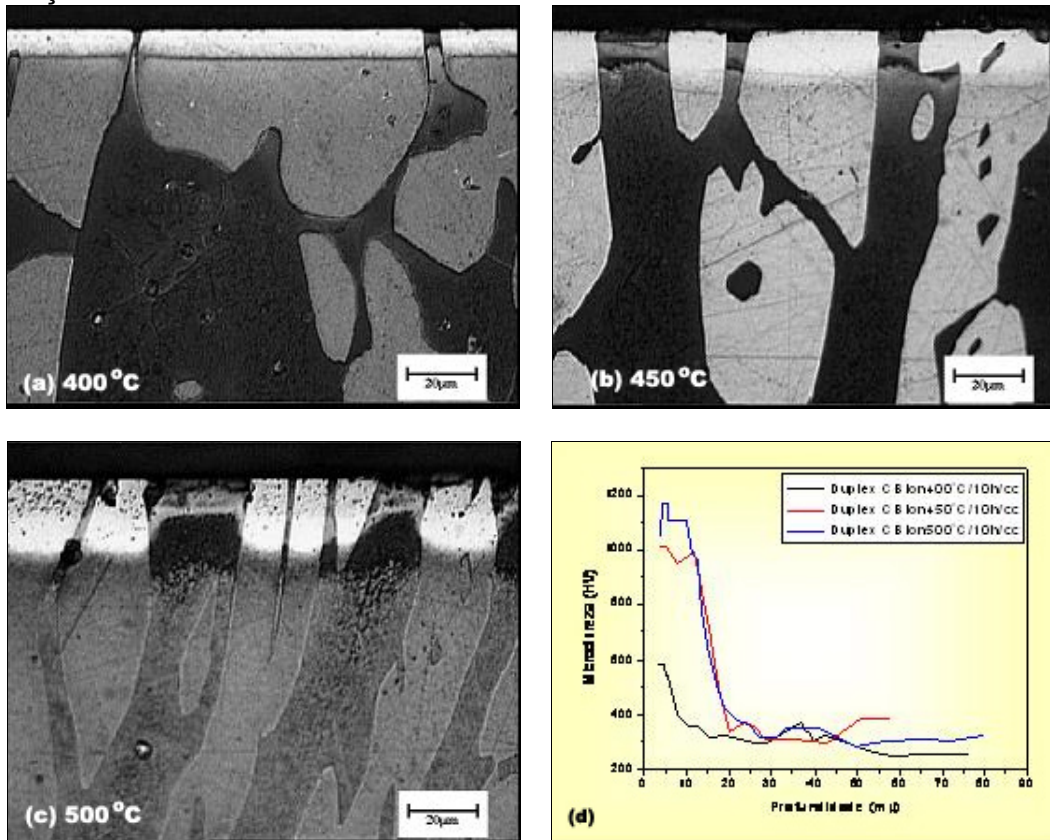


Figura 2. Micrografias óticas e curvas de microdurezas do aço carbonitretado: (a) 400°C; (b) 450°C; (c) 500°C e (d) microdurezas.

Na Figura 3 são apresentados os resultados da varredura em linha por EDX, dos elementos nitrogênio, cromo e ferro, da amostra nitretada e carbonitretada na temperatura de 500°C. Na amostra nitretada observa-se que a concentração de nitrogênio e do cromo é superior à do ferro, devido à formação de nitretos de cromo e de ferro e da supersaturação da camada pelo nitrogênio e formação da ferrita expandida, conforme resultados mostrados na análise por raios X, Figura 4d.

Na Figura 3(b) mostra-se a amostra carbonitretada durante 10 horas. Verifica-se a presença de carbono e nitrogênio em teores mais elevados nas regiões superficiais das camadas e o seu rápido decréscimo posterior devido à difusão competitiva entre o nitrogênio e o carbono.

Na Figura 4 são apresentados os resultados de difração de raios-X do substrato e das camadas nitretadas durante 5 horas nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. Na Figura 4(a), são mostradas as linhas de difração do substrato indicando apenas a presença de fases austenítica e ferrítica características do substrato e, na figura 4(b), aparecem linhas de difração referentes à austenita ou ferrita expandidas (fase clara) mostradas na Figura 1(a). Verifica-se o deslocamento dos picos, tanto

da austenita como da ferrita para ângulos menores e com alargamento desses picos, o que indica a presença dessas fases. Nas Figuras 4(c) e 4(d), são indicadas as linhas de difração dos nitretos de cromo (ver região escura nas Figuras 1(b) e 1(c)), nitretos de ferro e da austenita e ferrita expandidas ou fase “S”. A presença dos nitretos de ferro é decorrente da decomposição da ferrita expandida.

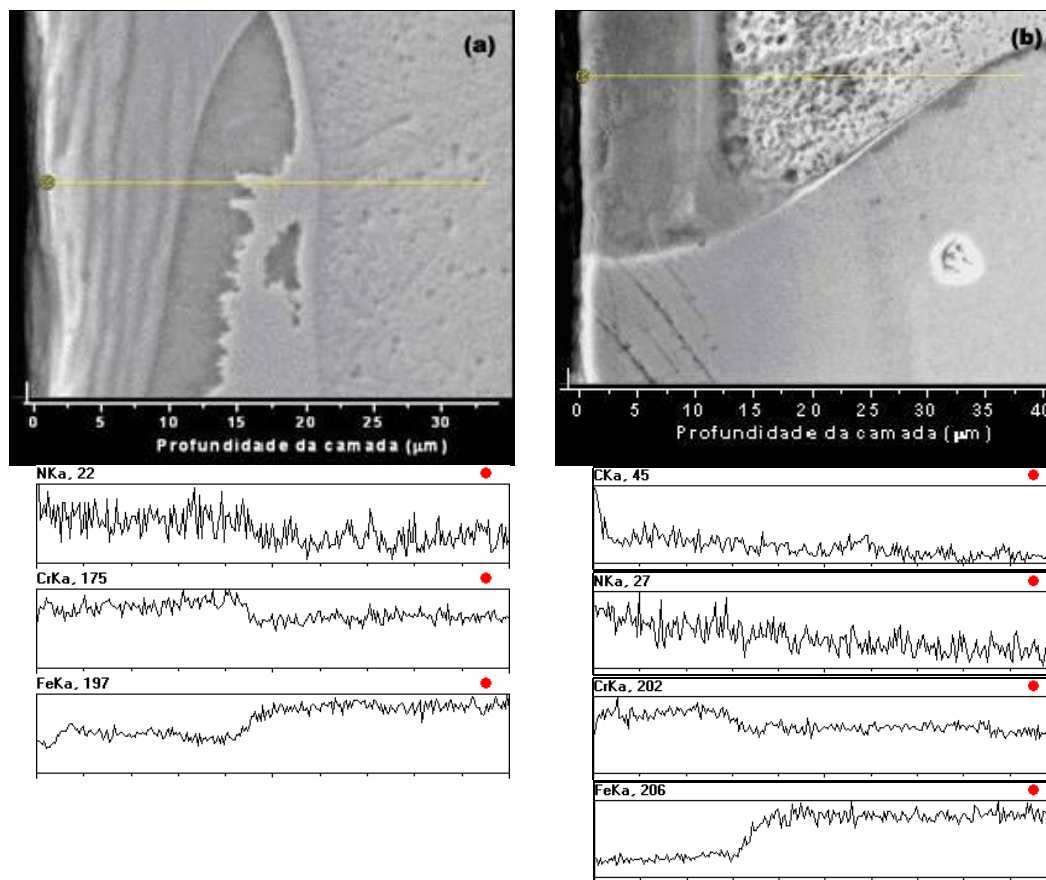


Figura 3. Varredura em linha da amostra: (a) nitretada a 500°C, (b) carbonitretada a 500°C durante 10 horas.

Na Figura 5, são apresentados os picos de difração de raios-X das amostras carbonitretadas. Verificam-se a presença das fases ferrita e austenita, constituintes do substrato (Figura 5a). No caso da camada obtida a 400°C, observa-se a presença de ferrita e austenita expandidas, bem como parte da ferrita se transformou em austenita expandida, Figura 5b. No tratamento realizado a 450°C observa-se a formação de nitretos de cromo (Figura 5c). Na camada produzida a 500°C já ocorreu uma intensa transformação (Figura 5d), com decomposição da ferrita e austenita em nitretos e carbonitretos de cromo e ferro.

Os ensaios de corrosão foram realizados á temperatura ambiente em solução de cloreto de sódio em concentração de 3,5%, com pH neutro, para determinação do potencial de pites dos substratos e das camadas. As Figuras 6(a) e (b) apresentam as curvas de polarização potenciodinâmicas.

A Figura 6(a) apresenta os resultados dos ensaios de corrosão realizados na amostra nitretada. Verifica-se que a tratada a 400°C apresenta tanto uma resistência à corrosão por pite (E_{pite}) quanto um potencial de repassivação superior ao do substrato, indicando que o tratamento aumentou a resistência à corrosão por pite,

em comparação com o substrato. Tal fato deve-se às presenças da austenita e ferrita expandidas, comprovando a efetividade das mesmas quanto a essa propriedade. No caso das amostras nitretadas a 450°C e 500°C ocorreu uma queda na resistência à corrosão em comparação com a do substrato, embora verifique-se tendências à passivação na camada produzida a 450°C. Tal queda deve-se à formação de nitretos de cromo, o que empobrece o substrato em cromo e nitrogênio em solução sólida.

A Figura 6(b) apresenta as curvas de polarização anódicas realizadas na amostra carbonitretada. As amostras tratadas a 400 e 500°C apresentaram comportamentos semelhantes ao do substrato, quanto à corrosão. No caso da tratada a 400°C, a resistência à corrosão por pite foi superior.

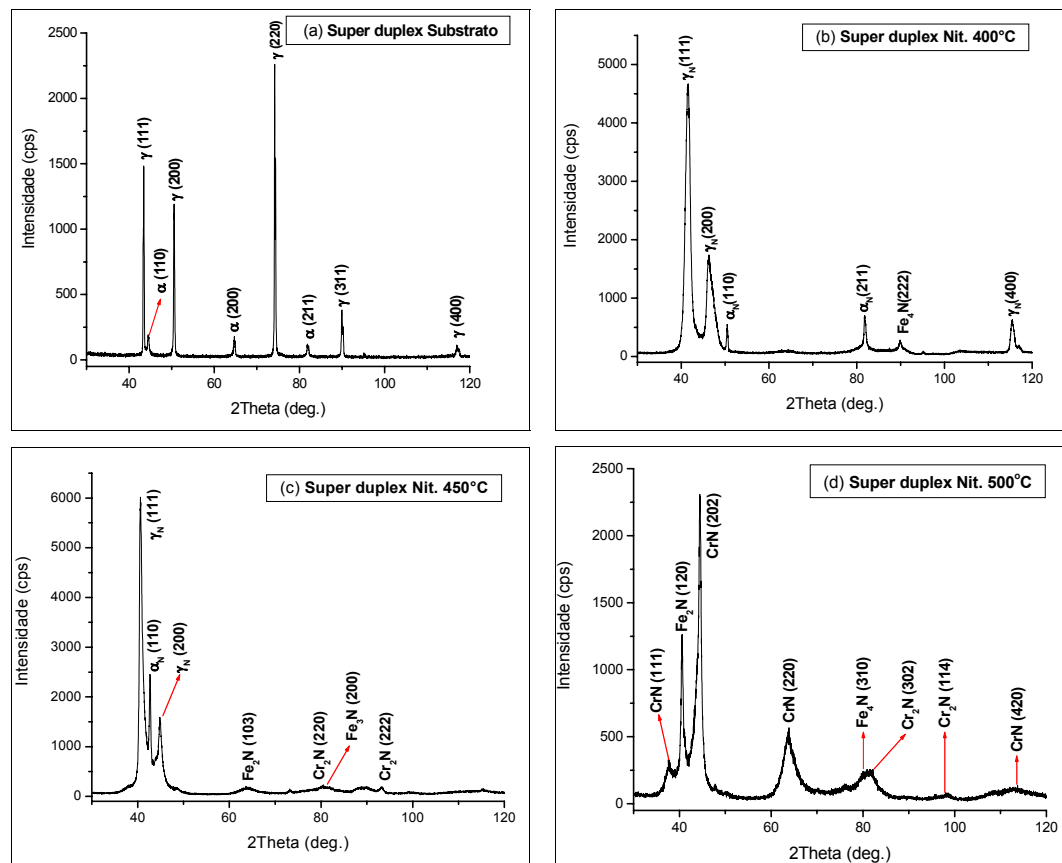


Figura 4. Difratogramas de raios X. (a) substrato; (b) Nit. 400°C, (c) Nit. 450°C e (d) Nit. 500°C durante 5 horas.

Nas Figuras 7(a) e (b) são mostrados os resultados dos ensaios de desgaste das amostras nitretadas e carbonitretadas e as respectivas calotas produzidas nos ensaios que tiveram duração de 20 minutos. Em todos os casos ocorreu um aumento significativo da resistência ao desgaste em relação às amostras não nitretadas e carbonitretadas, comprovando a eficácia dos tratamentos quanto a essa propriedade. Em todos os casos ocorreu um aumento da resistência ao desgaste com o aumento da temperatura, uma vez que temperaturas maiores de tratamento proporcionam a formação de camadas mais espessas e com maiores durezas.

A resistência ao desgaste das camadas carbonitretadas se deve à presença da fase “S” ou austenita expandida, com alto teor de nitrogênio e/ou carbono em solução sólida ou a formação dos carbonitretos de cromo, presentes nas camadas obtidas, como pode ser verificado nas difratogramas de raios X (Figuras 4 e 5). aumento abrupto do desgaste das amostras tratadas, principalmente em temperaturas mais baixas, deve-se ao rompimento da camada e o conseqüente alcance do substrato de menor dureza.

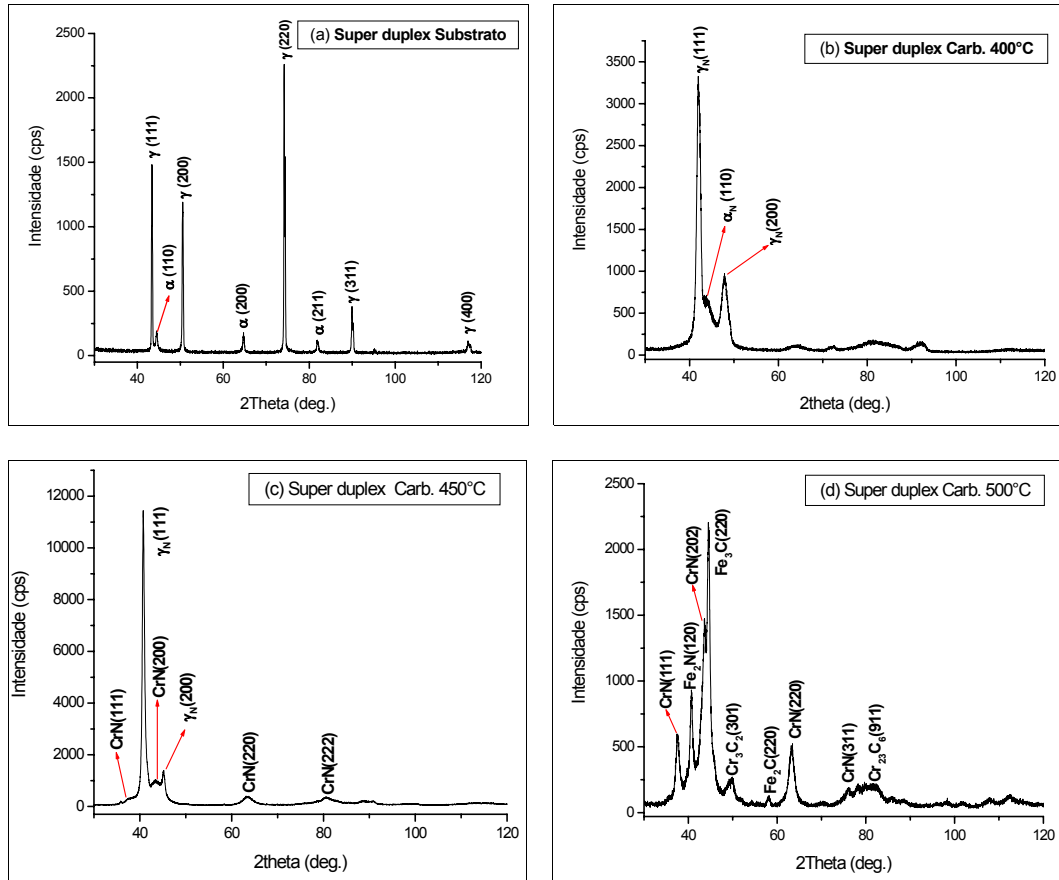


Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras: (a) substrato; (b) Carb. 400°C, (c) Carb. 450°C e (d) Carb. 500°C durante 10 horas.

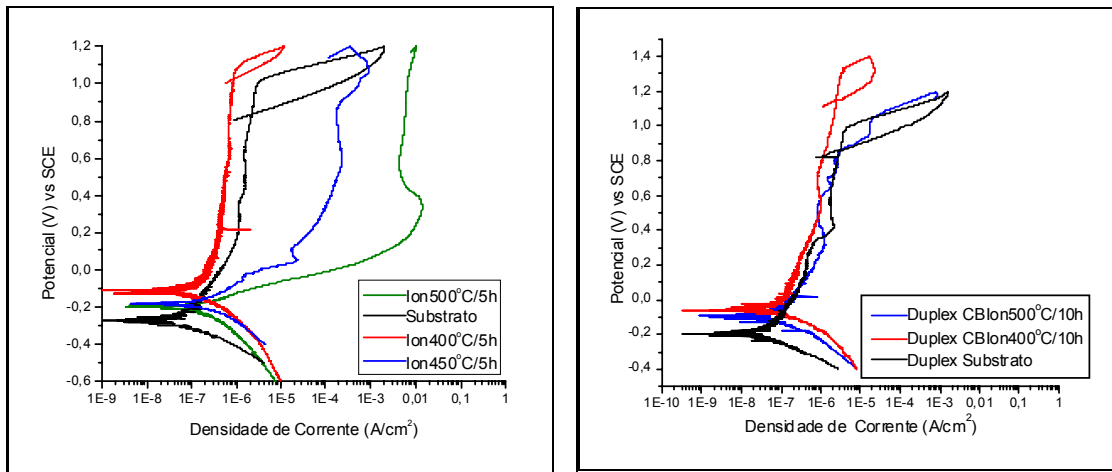


Figura 6. Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas do aço inoxidável superduplex ASTM A890 Gr 5A. Obtidas em solução de cloreto 3,5% a temperatura ambiente e pH igual a 7. (a) solubilizado e nitretado por plasma nas temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C; (b) solubilizado e carbonitretado por plasma nas temperaturas de 400°C e 500°C.

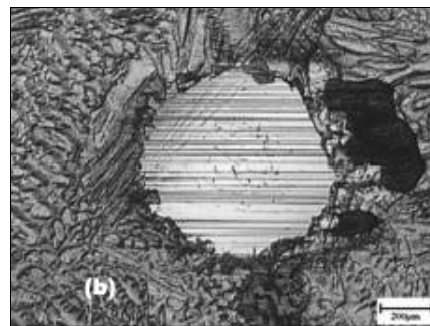
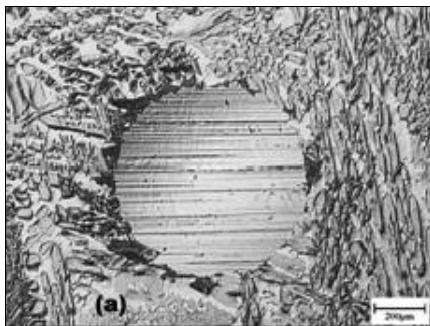
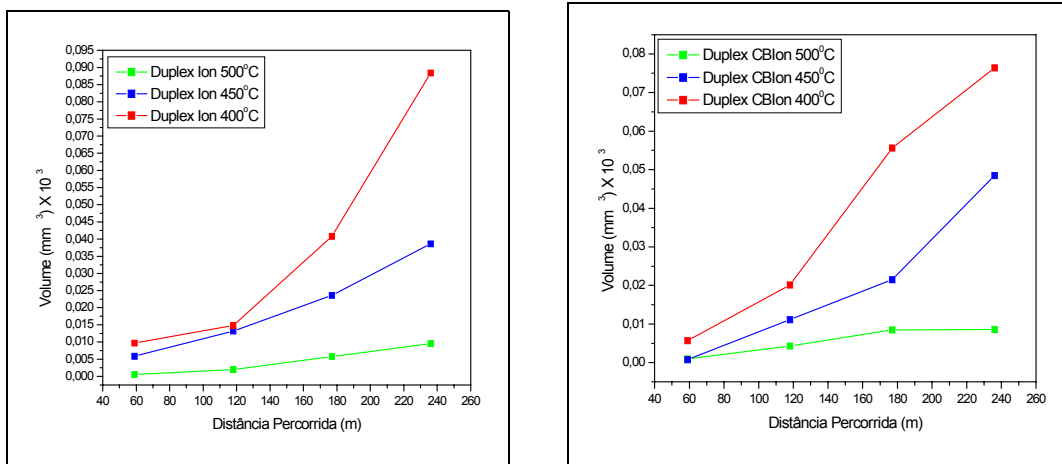


Figura 7. Resultados de perda de massa em função da distância percorrida e calota obtida após o desgaste. (a) amostra nitretada a 500°C/20min, (b) amostra carbonitretada a 500°C/20min.

CONCLUSÕES

Todas as temperaturas de tratamento, utilizadas no aço super duplex produziram camadas com grande regularidade, que tiveram suas espessuras e durezas aumentadas com os aumentos das temperaturas de tratamento.

Ocorreu um grande aumento nas resistências ao desgaste microabrasivo das amostras nitretadas ou carbonitretadas, em comparação com o substrato, comprovando a efetividade da fase "S", produzida nas temperaturas mais baixas, no aumento das durezas e resistências ao desgaste. No caso das amostras tratadas em temperaturas mais elevadas, o nitreto de cromo foi o responsável principal pelo aumento dessa resistência.

Verificou-se por meio dos resultados dos ensaios de corrosão potenciodinâmicos das camadas nitretadas e carbonitretadas a 400°C, que tais camadas apresentaram comportamentos semelhantes ou superiores aos dos substratos. No caso das temperaturas de tratamentos de 450 e 500°C, as amostras carbonitretadas apresentaram desempenhos superiores aos das nitretadas e, próximos aos dos substratos, não tendo ocorrido degradação dessa propriedade mesmo com essas temperaturas mais elevadas de tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Edenhofer, B.. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding, **Heat Treatment of Metals**, vol. 1 p. 59-67, 1974.
- [2] Sun, Y.; Bell, T.;Colosvary, Z.;Flis, J.. The Response of Austenitic Stainless Steels to Low-temperature Plasma Nitriding. **Heat Treatment of Metals**. vol. 01, p. 9-16 1999.
- [3] Zhu, X.; Huang, H.; Xu, K.; He, J.. Structure and properties of plasma nitrided austenitic stainless steel. In: **20th ASM Heat Treating Society Conference Proceedings**, 9-12 October, p. 217-221, 2000.
- [4] Li, X. Y.. Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel-nature of "S" phase and its thermal stability. **Surface Engineering**, vol. 17, n°. 2, p. 147-152, 2001.
- [5] Edenhofer B.. Production ionitriding. **Metals Progress**, vol. 109, n°. 3, p. 38-42, 1976.
- [6] Fewell. M. P; Priest, J. M.; Baldwin, M. J.; Collins, G. A.; Short, K. T.. Nitriding at low temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 284-290, 2000-(a).
- [7] Gemma, K. and Kawakami, M.. Enhancement of nitriding rate in SUS304 austenitic stainless steel under gas nitriding. **High Temp. Mater. Processes**. Vol. 8, n°. 4, p205-216, 1989.

EFFECT OF PLASMA NITRIDING AND CARBONITRIDING TREATMENTS IN THE CORROSION RESISTANCE AND MICROABRASIVE WEAR OF THE SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL

*Antonio Maia de Oliveira
Rosamel Melita Muñoz Riofano
Luiz Carlos Casteletti*

Abstract

The thermochemical processes of plasma nitriding and carbonitriding are the techniques of surface engineering more promising to increase the surface hardness and resistance to the wear of the stainless steels, without deteriorating your resistance to the corrosion. In this work, the plasma nitriding and carbonitriding of the super duplex stainless steel were carried out in the temperatures of 400, 450 and 500°C and treatments times of 5 and 10 hours. The processes were made with gaseous mixtures of 20%N₂ – 80%H₂ for the nitriding process and 78%H₂-20%N₂-2%CH₄ for the carbonitriding process. For the characterization of the layers it were used the techniques of optical microscopy, Microhardness, X-ray, microabrasive and corrosion tests. Increases were obtained in the Microhardness and wear resistance after the plasma nitriding and carbonitriding processes. The sample nitrided at 400°C presented a improvement in the pitting resistance formation, while in 450°C and 500°C it happened a decrease in that property. However, in the carbonitriding samples, in all treatment temperatures, occurred an increase in the wear resistance without deterioration of the pitting resistance formation.

Key-words: Plasma nitriding and carbonitriding; wear resistance; corrosion resistance; super duplex stainless steel.