

# ESTUDO COMPARATIVO DOS EFEITOS DO POTENCIAL SUSPENSO OU NÃO EM GAIOLA CATÓDICA NA NITRETAÇÃO A PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L<sup>1</sup>

Joelma Krugel Brites<sup>2</sup>  
Leonardo Cabral Gontijo<sup>3</sup>

## Resumo

Estudo dos efeitos do potencial suspenso e não suspenso com uso de gaiola catódica sob a influência da variação da atmosfera na nitretação a plasma do aço inoxidável AISI 316L. As amostras foram preparadas para a nitretação, onde foram separadas em dois grupos dentro da gaiola: um em potencial suspenso – amostra fica sobre um material isolante e outro em contato direto com o catodo. Após a nitretação foram feitas difração de raios-X, microdureza Vickers e ensaios de corrosão. A nitretação das amostras foi feita durante cinco horas na temperatura de 430°C e atmosferas de 100% N<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> e 80% H<sub>2</sub>, 70% N<sub>2</sub> e 30% H<sub>2</sub>, 30% N<sub>2</sub> e 70% H<sub>2</sub>. Como resultado se obteve a formação de uma solução solida supersaturada de nitrogenio em austenita expandida (fase S) bastante diferenciadas. Os melhores resultados de dureza foram obtidos para as atmosferas de 20%N<sub>2</sub> em potencial suspenso e em 70% N<sub>2</sub> para a amostra posta diretamente sobre o catodo. A melhor susceptibilidade ao pite foi a amostra de 70%N<sub>2</sub> em contato com o catodo.

**Palavras-chave:** Nitretação a plasma; Gaiola catódica; Microdureza; Corrosão.

## COMPARATIVE RESEARCH OF THE EFFECT FROM SUSPENDED AND NON SUSPENDED POTENTIAL USING CATHODIC CAGE IN PLASMA NITRIDING OF STAINLESS STEEL AISI 316L

### Abstract

Research about the effect of suspended and non suspended potential using the cathodic cage technique under influence of variation of the atmosphere in plasma nitriding process of the stainless steel AISI 316L. The samples were prepared for nitriding process, where they were separated in two groups: suspended potential - sample stays above an insulating material and other in direct contact with cathode. After nitriding, x-ray diffraction, Vickers' microhardness and corrosion tests were made. The nitriding of the samples was performed for five hours at a temperature of 430°C and atmospheres of 100% N<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> and 80% H<sub>2</sub>, 70% N<sub>2</sub> and 30% H<sub>2</sub>, 30% N<sub>2</sub> and 70% H<sub>2</sub>. As a result was obtained different supersaturated solid solution of nitrogen in expanded austenite (S phase). Best results of hardness were obtained for the sample nitrated in the atmosphere of 20% N<sub>2</sub> at suspended potential and 70% N<sub>2</sub> for the sample in direct contact with the cathode. The best susceptibility to pitting was found in the sample nitrated in 70%N<sub>2</sub> at suspended potential.

**Key words:** Plasma nitriding; Cathodic cage; Microhardness; Corrosion.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando de Engenharia Metalúrgica, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup> Graduado em Licenciatura Plena em Física, Prof. Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A aplicação do aço inoxidável na indústria tem se destacado, sobretudo quando seu uso está relacionado à ambientes corrosivos (cita-se como exemplo a indústria farmacêutica, química, de celulose, entre outros). Como objeto de estudo, usou-se o aço inoxidável austenítico AISI 316L. A presença de 2 a 3% de molibdênio em peso torna esse material com propriedades adequadas para serem utilizados em situações onde há banhos clorados, de ácido sulfúrico e/ou ácido sulfídrico. Objetivando a melhoria em algumas de suas propriedades superficiais, como o aumento da resistência à corrosão, resistência ao desgaste e dureza, foram feitos tratamentos por plasma – nitretação a plasma (ou nitretação iônica) – com o uso da Gaiola Catódica. A nitretação é um tratamento termoquímico onde se busca a transformação superficial por meio da difusão de átomos de nitrogênio. Conforme Cleugh e Georges<sup>(1)</sup> descrevem, no processo de nitretação a plasma uma alta voltagem é aplicada entre o substrato e a parede do reator com o intuito de formar o plasma. Nos tratamentos por plasma a superfície apresenta uma camada branca mais uniforme, com uma maior dureza e um menor tempo de tratamento em comparação com outras formas de nitretação. Segundo Alves Júnior<sup>(2)</sup> pode-se observar um menor custo, maior controle do processo e um decréscimo ou eliminação de impactos ambientais.

O uso da Gaiola Catódica é um processo novo onde o *sputtering* ocorre na superfície da gaiola catódica ao invés de formar o plasma diretamente sobre o substrato, fazendo com que a gaiola irradie o calor necessário para o tratamento térmico, de forma semelhante ao estudo da Tela Ativa (ASPN) por Taherkhani et al.<sup>(3)</sup> Com o uso da gaiola catódica os defeitos de borda e os provocados por catodo oco, causados por irregularidades das peças, são totalmente eliminados.

## 2 METODOLOGIA

Foi utilizado o aço inoxidável AISI 316L para a nitretação, cuja composição química, em peso, é mostrada na Tabela 1. Os corpos de prova apresentam 0,5 cm de espessura e de área superficial variável, compreendidas entre 0,20 cm<sup>2</sup> e 0,36 cm<sup>2</sup> em formato de semicírculo, pois o formato inicial das amostras era circular.

**Tabela 1.** Composição química do aço AISI 316L

Elemento	Fe	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo
Wt %	Saldo	0,03	1,0	0,03	0,04	2,0	17,00	12,00	2,20
máx									

Essas amostras foram colocadas dentro da gaiola catódica em dois grupos: o primeiro grupo em potencial suspenso sobre um material isolante. Já o segundo grupo permaneceu em contato direto com o catodo do reator. Anteriormente ao processo as amostras foram lixadas até 600 mesh e polidas com alumina em suspensão (1µm). As amostras foram analisadas por difração de raios-X, microdureza Vickers e por ensaios de corrosão por voltametria cíclica (VC).

A dureza Vickers foi medida em um microdurômetro Shimadzu aplicando uma carga de 200 gf durante 15 segundos. As difrações de raios X foram feitas em um difratômetro de raios-X da marca Bruker, enquanto a análise da composição da matriz foi feita em um espectrômetro de emissão ótica com fonte de excitação por

arco, da marca Oxford Instruments. Os ensaios de corrosão foram realizados em um potenciostato da marca Ivium em solução de NaCl 3,5%.

Para o estudo da influência da variação da atmosfera na nitretação, com gaiola catódica, as misturas gasosas foram de 20% N<sub>2</sub> e 80% H<sub>2</sub>, 70% N<sub>2</sub> e 30% H<sub>2</sub>, 30% N<sub>2</sub> e 70% H<sub>2</sub> e 100% N<sub>2</sub>. Todos os tratamentos foram realizados a uma pressão de 4,0 Torr durante 5 horas na temperatura de 430°C.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizaram-se medidas superficiais de microdureza Vickers das amostras com e sem tratamento.

**Tabela 2.** Ensaio de Microdureza Vickers feita na superfície da amostra

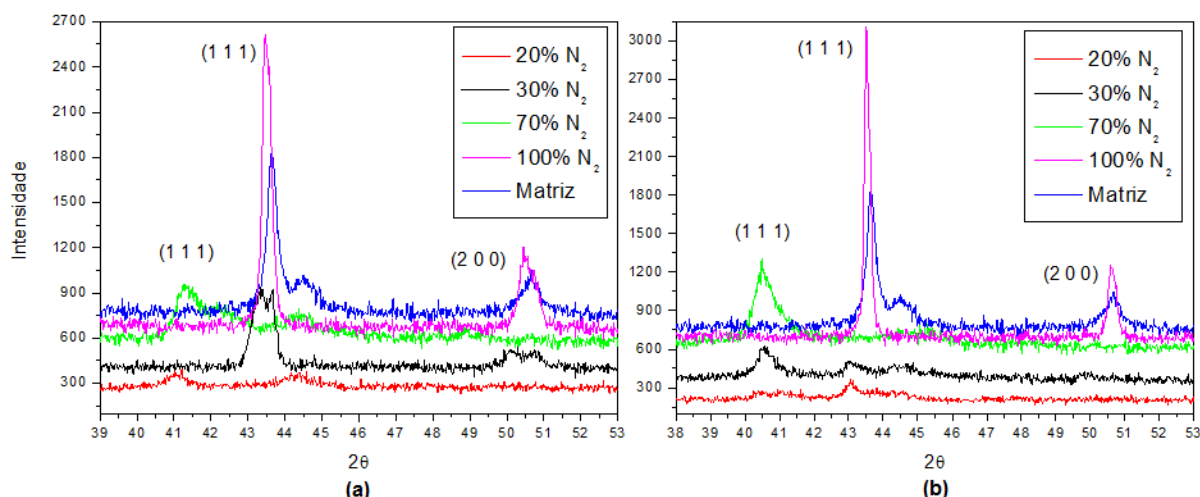
Amostra	Posição no Reator	Microdureza Vickers Média (HV)
<b>Matriz</b>	-	255
<b>A</b> (20% N <sub>2</sub> / 80% H <sub>2</sub> )	Suspensão	1367
	Catodo	294
<b>B</b> (70% N <sub>2</sub> / 30% H <sub>2</sub> )	Suspensão	428
	Catodo	1125
<b>C</b> (100% N <sub>2</sub> )	Suspensão	292
	Catodo	268
<b>D</b> (30% N <sub>2</sub> / 70% H <sub>2</sub> )	Suspensão	308
	Catodo	331

Com os dados da Tabela 2, verifica-se que a maior microdureza obtida foi na amostra A, realizada em potencial suspensão, de forma contrária aos resultados obtidos por Sousa et al.<sup>(4)</sup> A fim de explorar o comportamento em faixas de mistura gasosa próximas à amostra A, fez-se uma nova nitretação, com atmosfera mantida à 30%N<sub>2</sub> e 70%H<sub>2</sub>, com microdureza representada na Tabela 2. Com os resultados obtidos, constata-se que o comportamento da Amostra D foi contrário à expectativa da manutenção de um padrão de comportamento, comparando à amostra A.

A maior microdureza obtida, em potencial suspensão, corresponde à amostra B. Embora a amostra em contato direto com o catodo tenha obtido um alto valor de microdureza (1125 HV), houve a presença de efeito de borda em sua superfície.

#### 3.1 Difratoograma de Raios-X

Após as nitretações foram feitos ensaios de difração de Raios-X. Como resultado se tem a Figura 1.



**Figura 1.** Difratoograma de Raios-X (a) Potencial Suspenso (b) Contato direto com o Catodo.

Previamente ao se analisar os difratogramas se diz que, para uma maior largura do pico mais fases da austenita expandida haverá. Essa fase se caracteriza por ligações Fe-N serem geradas ( $\epsilon$  e/ou  $\gamma'$ ). Quanto maior o teor de nitrogênio difundido, maior o deslocamento do pico se dará para a esquerda.

Pela Figura 1a se observa que o comportamento da amostra nitretada a 20% N<sub>2</sub>, em potencial suspenso, possui um maior achatamento do pico (111), além de um deslocamento considerável. Analisando a mesma amostra, seu pico relativo à (200) foi extinto. Esse maior deslocamento do pico demonstra que a amostra possui um alto percentual de nitrogênio na fase formada, explicando a maior dureza obtida (Tabela 1).

Ao observar o comportamento da amostra nitretada a 30% N<sub>2</sub> é possível ser visto que, em potencial suspenso, a amostra possui o pico relativo à (111) mais largo, porém com menor deslocamento que em contato direto com o catodo, tomando a matriz como referência. É observado que, apesar dos difratogramas possuírem diferentes comportamentos, a microdureza Vickers não aumenta exponencialmente.

Para a amostra nitretada a 70% N<sub>2</sub>, verifica-se que há uma maior semelhança entre os resultados obtidos, porém a amostra suspensa possui um pico de difração (111) possui um menor deslocamento, havendo a extinção do pico (200) para ambas. A amostra nitretada sobre o catodo na atmosfera de 70% N<sub>2</sub> apresenta uma dureza superior e bastante parecida com a amostra em potencial suspenso na atmosfera de 20% N<sub>2</sub>.

Para a amostra de 100% N<sub>2</sub>, se baseando no difratograma de raios-X, se verifica que a nitretação ocorreu, mesmo que de baixa intensidade ao se comparar às outras atmosferas. Essa conclusão se chega devido ao leve deslocamento dos picos em relação à matriz e pelo aumento da dureza da amostra em potencial suspenso. Já para a amostra no catodo, a dureza teve um menor aumento no seu valor, comportamento confirmado pela difração de raios-X.

Ao se analisar mais a fundo o comportamento da amostra de 100% N<sub>2</sub>, pode-se concluir que sua nitretação se deve a pouca difusão de nitrogênio através do substrato, que levou à formação de pouca austenita expandida, acarretando à pouca alteração da dureza.

### 3.2 Curvas de Polarização Anódica

Para se obter um perfil do comportamento eletroquímico das amostras nitretadas, ensaios de polarização cíclica foram empregados, utilizando uma solução de NaCl 3,5% a fim de se representar, artificialmente, o comportamento de ambientes marinhos.

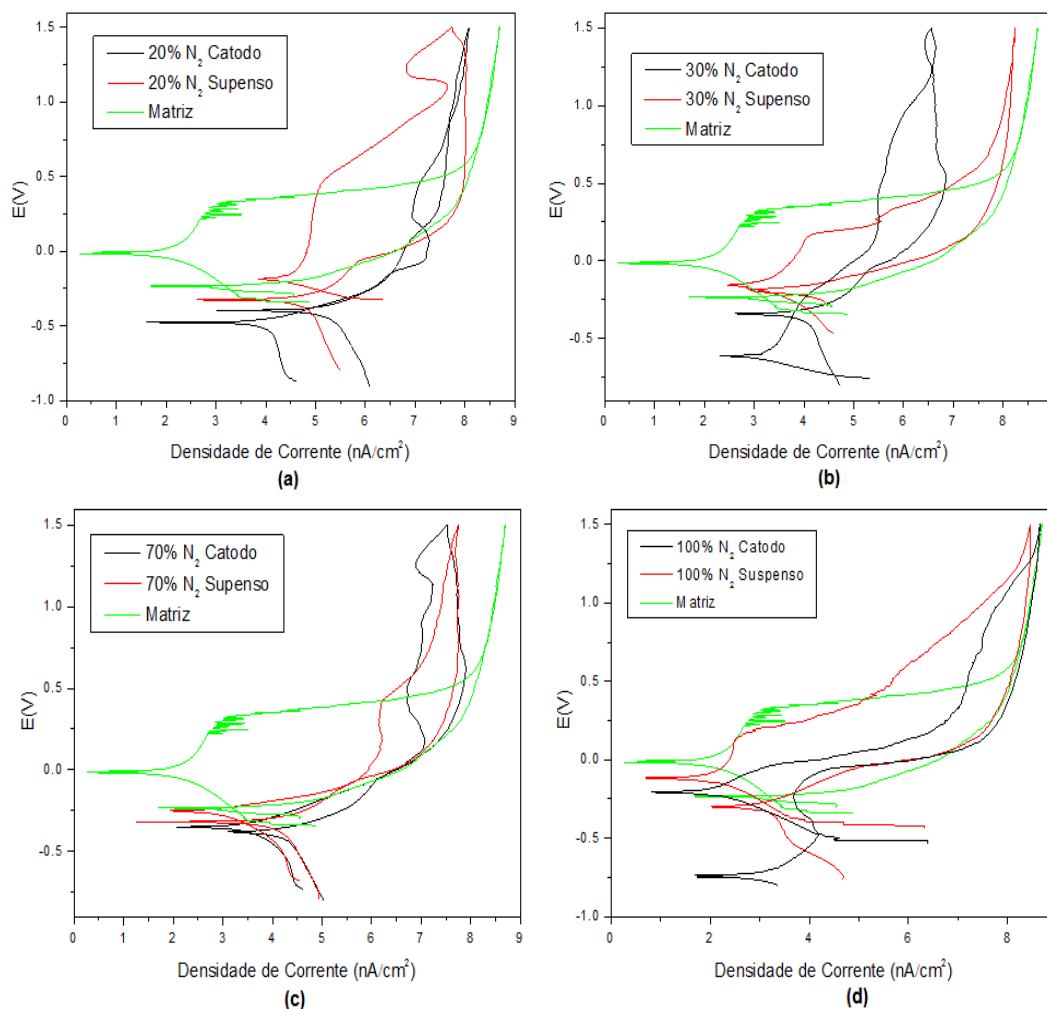


Figura 2. Voltmetria cíclica do aço AISI 316L nitretado a (a) 20% N<sub>2</sub> (b) 30% N<sub>2</sub> (c) 70% N<sub>2</sub> e (d) 100% N<sub>2</sub>.

Tabela 3. Parâmetros obtidos com a polarização cíclica

Amostra	Localização no Reator	Potencial de Pite	$\Delta i_{\text{inversão}}$	$E_{\text{proteção}}$
Matriz	-	0,326	8,6908	0,902
A (20% N <sub>2</sub> /80% H <sub>2</sub> )	Suspenso	0,088	7,7300	-0,266
	Catodo	-0,131	8,0785	0,861
B(70% N <sub>2</sub> /30% H <sub>2</sub> )	Suspenso	0,416	7,7592	-0,064
	Catodo	-0,053	7,5286	-0,032
C (100% N <sub>2</sub> )	Suspenso	0,140	8,4530	-0,271
	Catodo	-0,021	8,6493	-0,475
D (30% N <sub>2</sub> / 70% H <sub>2</sub> )	Suspenso	0,175	8,2380	1,369
	Catodo	-0,026	6,5574	1,238

Segundo Magnabosco,<sup>(5)</sup> o potencial de pite dá início à formação de pites, portanto quanto maior o seu valor, melhor será a resistência do material. Já para a corrente de inversão ( $\Delta i_{\text{inversão}}$ ), quanto maior o valor, maior penetração ou alargamento dos pites ou ainda a há um maior número de pites que são formados. Para o potencial de proteção ( $E_{\text{proteção}}$ ), abaixo desse valor não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material imune a ocorrência de pites.

Portanto, ao se fazer a análise dos resultados, o material que terá o maior potencial de pite será a amostra submetida à nitretação em 70% N<sub>2</sub> suspensa. Tendo esse resultado, o início do pite no AISI 316L nitretado a essa atmosfera se dará de forma mais tardia quando comparado às outras amostras, visto que deverá se alcançar um potencial maior para que produza o pite. Ela possui também uma boa corrente de inversão, portanto ela também não propagará o pite ou formará pites tão rapidamente.

A amostra com melhor potencial de proteção é a tratada a 30%N<sub>2</sub> em potencial suspenso, seguida da amostra em contato direto no catodo à mesma atmosfera. Isso demonstra que uma amostra do aço tratada com essa mesma atmosfera ajudará na formação de filme passivo, protegendo o material a danos pela corrosão.

Em contrapartida às melhorias, a nitretação a 100% N<sub>2</sub> se demonstra capaz de prejudicar o material, atrapalhando na formação do filme passivo e não auxiliando de forma significativa em nenhum parâmetro aqui posto, entretanto reafirma que sob determinadas condições, mesmo com 100% de N<sub>2</sub> a nitretação ocorre.

Ao se comparar os valores de dureza com o ensaio de polarização se vê que, os que tiveram melhor desempenho à corrosão, possuíam dureza menor que 500 HV e maior que 300HV. Portanto, para melhores propriedades de resistência à corrosão, necessita-se de um filme formado de dureza nessa faixa.

Camadas nitretadas de maiores durezas também não colaboram tão significativamente para a resistência à corrosão, atuando melhor ao evitar que o pite se espalhe pela peça, mas não fornece auxílio na passivação ou no início do pite. Isso pode ser explicado pela grande presença da fase Epsilon( $\epsilon$ ) que é bastante frágil.

#### 4 CONCLUSÃO

Nitretação a plasma de aço inoxidável aisi 316L na temperatura 430°C, por 5 horas nas diferentes atmosferas de nitrogênio e hidrogênio, utilizando de gaiola catódica e colocando as amostras em potencial suspensos e sob o próprio catodo, resultou na formação de uma solução sólida supersaturada de nitrogênio em austenita expandida (fase S) bastante diferenciadas. Enquanto que a nitretação em potencial suspenso apresentou seu melhor resultado de dureza para a amostra à atmosfera de 20% N<sub>2</sub>, a amostra posta diretamente sobre o catodo teve sua maior dureza quando a atmosfera era de 70%N<sub>2</sub>. Por outro lado o comportamento anódico dessas amostras também apresenta-se bastante distintos, pois a amostra que apresentou a melhor susceptibilidade ao pite foi amostra B (70% N<sub>2</sub> em contato com o catodo).

## **Agradecimentos**

Agradecemos a Deus e à Fapes e CNPq, que financiaram o projeto, assim como o IFES – Campus Vitória, onde o estudo foi realizado. Agradecemos também a todos que ajudaram na realização do mesmo.

## **REFERÊNCIAS**

- 1 CLEUGH, D., GEORGES, J. N., Towards a Fundamental Explanation of Plasma Nitriding by Combined OES Diagnostics Analysis and Metallurgical Characterization of the Active Screen Process. Wolfson Institute for Surface Engineering, Birmingham, UK.
- 2 ALVES Jr., Clodomiro. Nitretação a Plasma – Fundamentos e Aplicações, Editora UFRN, 2001
- 3 TAHERKHANI, F. et al. Surface Characterization of Through Cage Plasma Nitriding on the Surface Properties of Low Alloy Steel. Scientia Iranica: Transaction B, Mechanical Engineering. v. 17, No. 4, pp. 253-263, 2010.
- 4 SOUSA, R.M et al. Nitretação iônica em gaiola catódica do aço inoxidável martensítico AISI 420. Revista Matéria, v. 13, n. 1, pp. 104 – 109, 2008
- 5 MAGNABOSCO, RODRIGO. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF. 2205). São Paulo, 2001.
- 6 R.R.M. de Sousa et al. Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) on the nitrided layers properties. Revista Vacuum, v. 86, pp 2048 -2053, 2012.
- 7 LI, C. X. et al. A Study of Active Screen Plasma Nitriding. Engineering, v. 18, no. 3, pp. 174-181, 2002.