

INFLUÊNCIA DA NITRETAÇÃO GASOSA EM ALTA TEMPERATURA NO DESGASTE EROSIVO E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO UNS S30403. ⁽¹⁾

*Diana López²
Dairo Mesa³
Carlos Mario Garzón⁴
André Paulo Tschiptschin²*

Resumo

Amostras do aço inoxidável austenítico UNS S30403 foram submetidas a tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura, visando o desenvolvimento de um novo material para ser usado em sistemas que trabalham em meios altamente corrosivos e sujeitos à ação de partículas erosivas, como bombas centrifugas e tubulações de bombeamento de lamas. O efeito da adição de nitrogênio resultante do tratamento termoquímico nas propriedades de superfície das amostras, foi avaliada por meio de ensaios de erosão a seco e de ensaios eletroquímicos de corrosão em solução 0,5M H₂SO₄+3,5%NaCl. Após nitretação por 6 h a 1473 K foram obtidas amostras isentas de precipitados com teores de nitrogênio na superfície de até 0,5 %-massa e espessuras de camada nitretada da ordem de 1,5 mm. Tanto a resistência à erosão a seco quanto à resistência à corrosão em meio ácido contendo íons cloreto aumentaram com o aumento no teor de nitrogênio.

Palavras-chave: Aços com alto teor de nitrogênio; Nitretação gasosa em alta temperatura; desgaste erosivo; corrosão.

¹ 60º Congresso Anual Internacional da ABM 25 a 28 de julho de 2005
Belo Horizonte – Brasil

² Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. SP, Brasil

³ Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

1 INTRODUÇÃO

O interesse pelos efeitos da adição de nitrogênio nas propriedades químicas e mecânicas dos aços inoxidáveis tem-se renovado nos últimos anos, obtendo-se aços com teores de nitrogênio superiores aos normalmente encontrados em aços inoxidáveis convencionais. Dentro deste grupo de materiais, os aços inoxidáveis austeníticos de alto nitrogênio distinguem-se por reunir propriedades como: alta resistência à tração mantendo alta ductilidade e tenacidade à fratura, alto potencial para o encruamento, resistência à formação de martensita induzida por deformação, alta resistência à corrosão localizada, e baixo custo [1]. As pesquisas têm buscado novas rotas de obtenção para este tipo de aços, por meio das quais pode-se obter elevados teores de nitrogênio em solução sólida na austenita durante o processamento.

A metalurgia de pó, a fusão convencional, a fusão sob altas pressões e a difusão em estado sólido, são os principais processos usados para a obtenção de aços de alto nitrogênio [2]. Dentro deste último grupo, a nitretação gasosa em alta temperatura tem-se mostrado eficaz para obter camadas nitretadas em aços inoxidáveis. Neste processo, o material é recozido numa atmosfera gasosa rica em nitrogênio entre 1273 e 1473 K, ocorrendo a difusão deste elemento na superfície e a formação de camadas entre 0,5 a 2 mm de espessura, com teores de nitrogênio entre 0,5 e 1% em peso para tempos de tratamento entre 5 e 12 horas [3-5].

As propriedades atingidas com processos de nitretação como este último, permitem usar os aços inoxidáveis austeníticos em aplicações que requerem boa resistência ao desgaste, e excelente resistência à corrosão. As pesquisas indicam que o nitrogênio em solução sólida melhora a resistência ao desgaste destes materiais, sendo o endurecimento por solução sólida um dos principais mecanismos para a melhora no desempenho [1,3,6]. No entanto, não são muitos os trabalhos divulgados sobre desgaste erosivo deste tipo de aços. Gupta et al estudaram a resistência à erosão e à erosão-corrosão de aços inoxidáveis austeníticos com baixo teor de níquel e teores de nitrogênio entre 0,05 e 0,12; não encontrando nenhuma modificação considerável na resposta à erosão para estes teores de nitrogênio [7].

Por outro lado tem sido reportado que as adições de nitrogênio, têm um efeito benéfico na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis em meios ácidos contendo cloretos e em alguns casos também na densidade de corrente passiva. Vários mecanismos têm sido propostos para entender o papel do nitrogênio na passivação dos aços inoxidáveis, os quais têm a ver com uma mudança na natureza, espessura e composição das camadas passivas quando da presença de nitrogênio [8].

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da adição de nitrogênio na resistência à corrosão e à erosão de um aço UNS S30403. Os principais mecanismos de desgaste e de corrosão observados são discutidos usando os resultados de perda de massa, de polarização potenciodinâmica e a análise das superfícies desgastadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Nitretação Gasosa em Alta Temperatura

O aço UNS S30403, cuja composição química é apresentada na Tabela 1, foi submetido a tratamentos termoquímicos de nitretação gasosa a 1473 K por 6 h em misturas gasosas de nitrogênio e argônio. Três tratamentos diferentes usando pressões parciais de nitrogênio de 0,05, 0,1 e 0,17 MPa foram realizados visando obter amostras com teores de nitrogênio crescentes. Depois do tratamento as amostras foram temperadas em água. A espessura das camadas nitretadas foi de aproximadamente 1,5 mm, conforme resultados de perfis de microdureza realizados em seção transversal à superfície nitretada.

Para efeitos de comparação o aço UNS S30403 foi submetido, também, a tratamentos de solubilização em atmosfera de argônio, usando-se o mesmo ciclo térmico.

Tabela 1. Composição química do aço UNS S30403 (%-massa)

Cr	Ni	Mn	Si	Mo	C	Ti
18,1	8,5	1,3	0,5	0,04	0,025	0,0056

2.2 Ensaios de Erosão e Corrosão

Os ensaios de erosão foram feitos em dispositivo de jato de areia. A Figura 1 mostra um esquema do equipamento usado. Como material abrasivo foram usadas partículas de quartzo com tamanho médio entre 210 e 300 μm . As partículas foram projetadas sobre a superfície das amostras com uma taxa de 2,1 kg/h, ângulo de impacto de 20° e velocidade média de 20 ms^{-1} , a qual foi medida com um anemômetro de fio quente Dwyer 470-1. Após colidir com as amostras as partículas erosivas foram descartadas. Três amostras foram testadas para cada teor de nitrogênio.

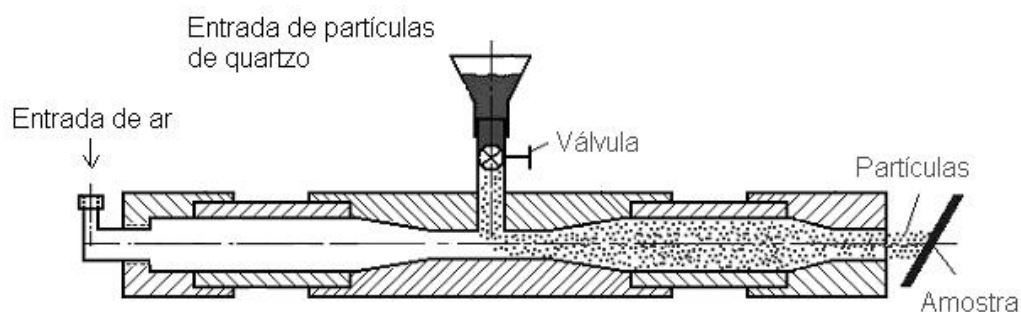


Figura 1. Esquema do equipamento usado nos ensaios de erosão a seco.

Os ensaios de corrosão consistiram em ensaios de polarização potenciodinâmica. Foi usada uma célula plana e um potenciostato Princeton Applied Research 273A usando uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} , contraeletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. A solução de ensaio foi $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 3,5\%\text{NaCl}$, a temperatura de ensaio $298^{\pm 1} \text{ K}$ e a área exposta à solução 1 cm^2 . Para cada condição de nitretação se obtiveram duas repetições.

2.3 Caracterização Microestrutural e Química

A microestrutura das amostras ensaiadas foi caracterizada por meio de microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). Adicionalmente foram feitas medidas de microdureza Vickers de topo com carga de 0,3 kg em equipamento Zwick 3202. A morfologia da superfície das amostras foi estudada por MEV antes e depois dos ensaios de desgaste e de corrosão, visando analisar os mecanismos de degradação operantes. O teor de nitrogênio na superfície das amostras foi medido por espectrometria de dispersão de comprimento de onda de raios-X, WDS, em microscópio eletrônico de varredura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após tratamento térmico foram obtidas amostras austeníticas sem nitrogênio (aço solubilizado) e após tratamentos termoquímicos foram obtidas amostras com três diferentes teores de nitrogênio na superfície (aço nitretado): $0,11 \pm 0,07$, $0,31 \pm 0,05$ e $0,50 \pm 0,07$ (%-massa). A Figura 2 mostra uma micrografia óptica da superfície do aço nitretado sob 0,05 MPa pressão parcial de nitrogênio. Tanto a microestrutura das amostras solubilizadas quanto das nitretadas consistiu de grãos austeníticos com grande proporção de maclas (aproximadamente 50% dos contornos). A figura 3 apresenta os valores de dureza médios na superfície dos aços.

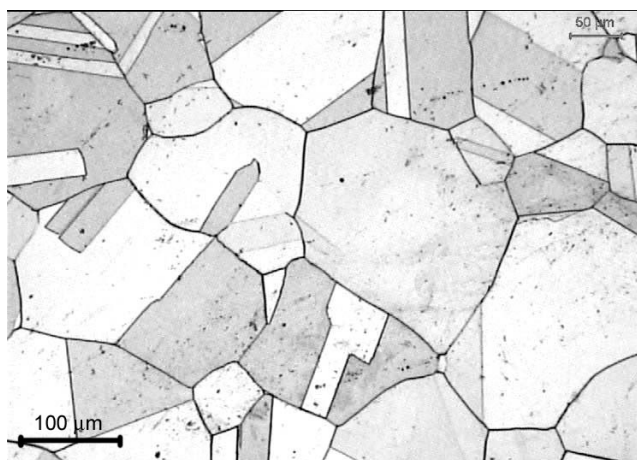


Figura 2. Microestrutura do aço UNS S30403 com 0,11 %-massa N na superfície. Imagem obtida por microscopia óptica. Ataque eletrolítico 60% ácido nítrico.

A Figura 4 apresenta as curvas de perda de massa acumulada em função do tempo no ensaio de desgaste erosivo. Observa-se que para os primeiros minutos de tratamento a perda de massa acumulada aumenta acentuadamente com o tempo de ensaio, sendo este aumento menor para os tempos de ensaio maiores.

Cabe salientar que este comportamento é comumente relatado para ensaios de desgaste erosivo de materiais dúcteis, onde após um período de incubação aparece um período de perda de massa estável [9].

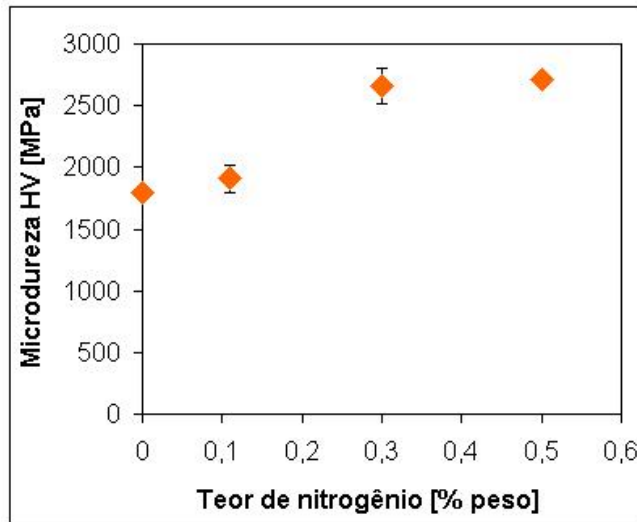


Figura 3. Efeito do nitrogênio na microdureza do aço. Ensaio feito em microdurometro com 0,3 kg de carga.

Observou-se que as amostras nitretadas contendo teores de nitrogênio de até 0,31 %-massa apresentaram perda de massa acumulada similar à apresentada pelo material solubilizado (aproximadamente $0,001 \text{ g/cm}^2$ para 30 min de ensaio), ao passo que as amostras com 0,50 %-massa de nitrogênio apresentaram só a metade deste valor.

Perda de massa acumulada no tempo para diferentes teores de N2

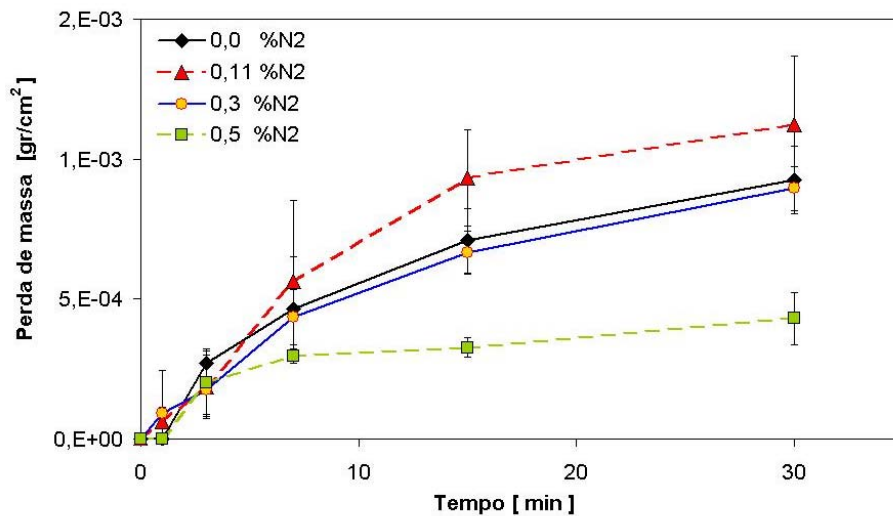


Figura 4. Perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio de desgaste erosivo a seco. Amostras ensaiadas com partículas de quartzo a 20 ms^{-1} com 20° de ângulo de impacto.

A Figura 5 apresenta a perda de massa acumulada após meia hora de ensaio em função do teor de nitrogênio superficial. Observa-se que, de maneira geral, o aumento no teor de nitrogênio, consequência do tratamento de nitretação, leva à diminuição da intensidade do desgaste erosivo.

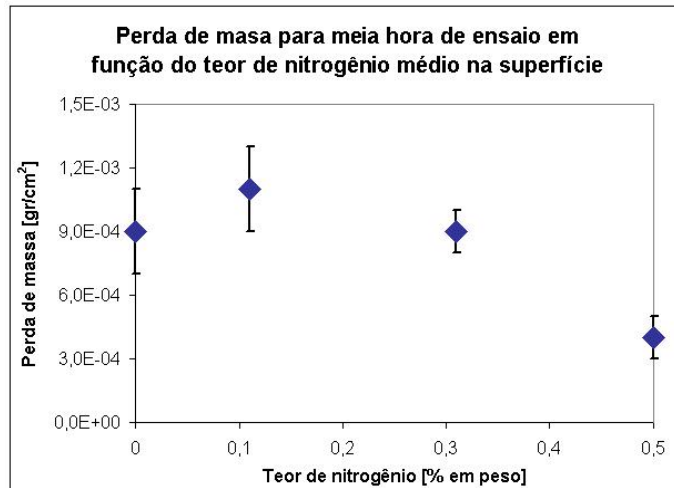


Figura 5. Perda de massa acumulada depois de uma hora de ensaio de desgaste erosivo para diferentes teores de nitrogênio na superfície.

A Figura 6 apresenta a aparência da superfície desgastada após um minuto de ensaio de erosão para uma amostra solubilizada (0,0 %-massa N) e para uma amostra nitretada contendo 0,5 %-massa de N. Observa-se tanto no material solubilizado quanto no nitretado que o dano da superfície ocorreu fundamentalmente por fratura dúctil, com expressiva deformação plástica. Observa-se, também, que o aumento no teor de nitrogênio levou a uma mudança significativa na quantidade de marcas e no nível de deformação plástica: para 0,5 %-massa de N a superfície exibe poucas marcas de desgaste enquanto para o aço sem nitrogênio a superfície apresentar abundante de material deslocado além de proas e escamas, características de mecanismos de microcorte e sulcamento.

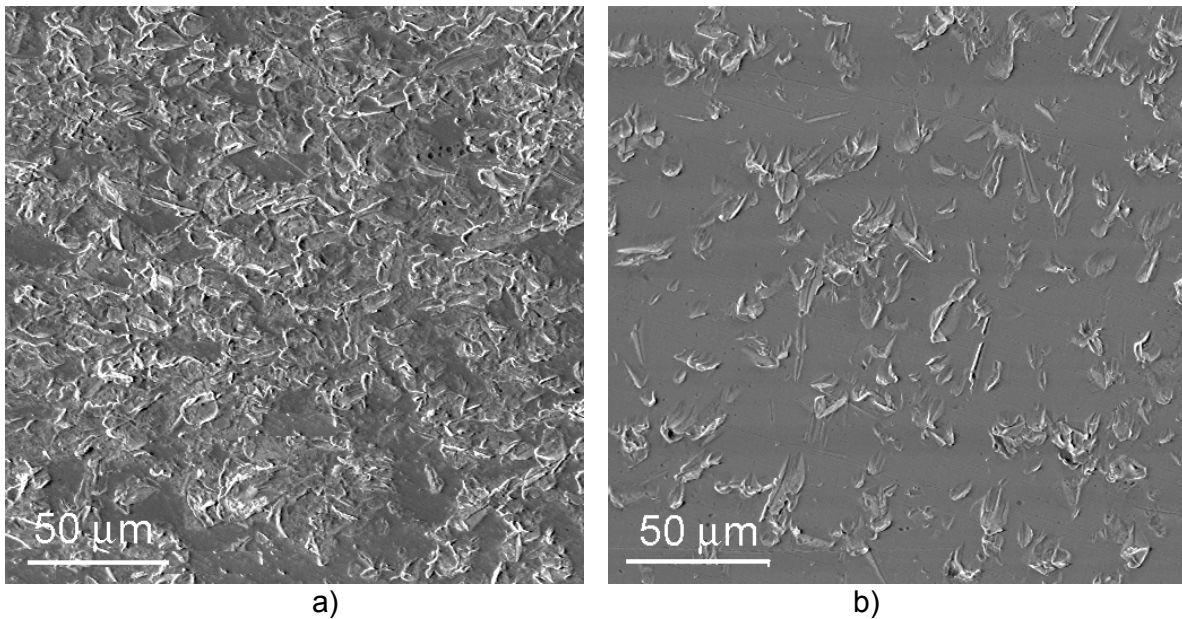


Figura 6. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do aço após um minuto de ensaio de erosão sob impacto rasante. a) Aço UNS S30403 solubilizado b) Aço UNS S30403 nitretado (com 0,5 %-massa N na superfície)

A Figura 7 apresenta uma proa de material deslocado, e que pode facilmente se desprender da superfície com posteriores impactos; marcas como estas foram encontradas em todos os materiais. Esta imagem apóia a idéia de que o desgaste erosivo de materiais dúcteis resulta do efeito acumulativo de um grande número de impactos de partículas, que geram uma pequena camada de material encruado, que é removida quando é atingido um valor crítico de deformação e aparece uma condição de falha por fadiga [10].

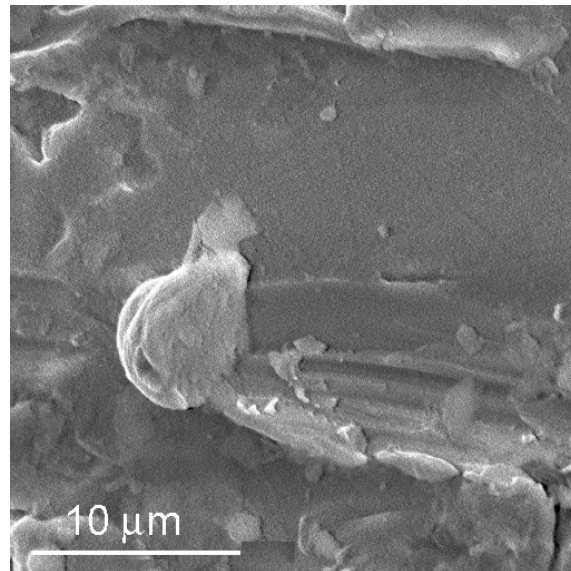


Figura 7. Proa formada pelo impacto de uma partícula no aço UNS S30403, velocidade de 20 ms^{-1} e ângulo de impacto de 20° .

A Figura 8 apresenta a influência do teor de nitrogênio na resistência de polarização, R_p , em solução $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3,5\% \text{ NaCl}$. A resistência de polarização é definida como a inclinação da curva de potencial de corrosão em função da densidade de corrente, no potencial de corrosão e pode ser relacionado com a corrente de corrosão por meio da equação de Stern-Geary [11]:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{(\Delta E)}{(\Delta i)_{\Delta E \rightarrow 0}}$$

Equação 1

onde R_p é a resistência de polarização, i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão, B é uma constante de proporcionalidade e ΔE é a diferença de potencial aplicado para um fluxo de corrente Δi . Observa-se na Figura 7 que com o aumento no teor de nitrogênio até 0,5 %-massa a resistência à polarização aumentou de aproximadamente 80 Ohms para 140 Ohms, aumento especialmente significativo para um aço que inicialmente já é de elevada resistência à corrosão. Por outro lado, o aumento no teor de nitrogênio não levou a mudanças significativas no potencial de corrosão, mantendo-se ao redor de -550 mV .

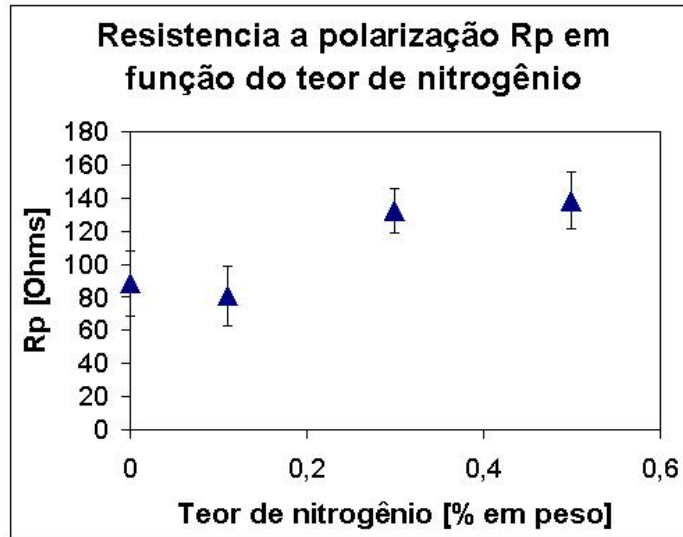


Figura 8. Resistência de polarização em função do teor de nitrogênio. Amostras ensaiadas a 298 K em solução 0,5M H₂SO₄+3,5%NaCl.

A Figura 9 mostra a influência do teor de nitrogênio na densidade de corrente passiva. A adição de nitrogênio gerou uma diminuição acentuada na densidade de corrente. Com o aumento em até 0,5 %-massa no teor de nitrogênio a densidade de corrente passiva caiu de aproximadamente 1×10^{-4} Acm⁻² para aproximadamente $2,5 \times 10^{-5}$ A.cm⁻².

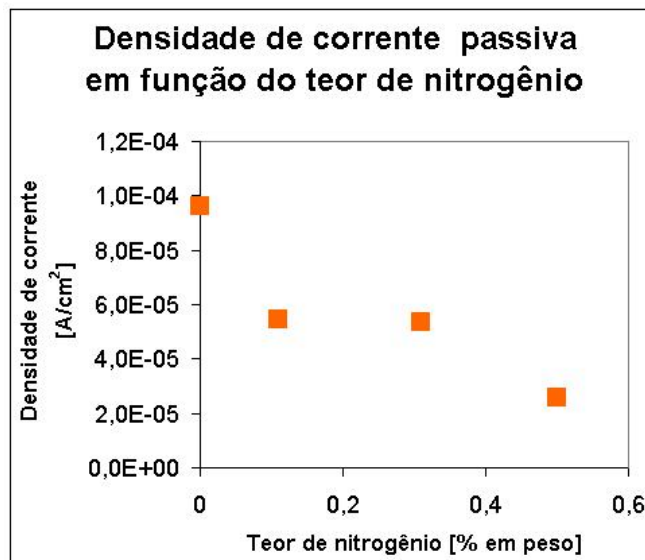


Figura 9. Densidade de corrente passiva em função do teor de nitrogênio. Amostras ensaiadas a 298 K em solução 0,5M H₂SO₄+3,5%NaCl.

Ainda que os efeitos positivos do nitrogênio na resistência à corrosão têm sido reportados por vários autores [12,13], não há consenso ainda sobre os mecanismos atuantes na melhora da passividade gerada pela adição de nitrogênio [2]. Alguns autores explicam que a diminuição na densidade de corrente passiva resulta de um

aumento na espessura da camada passiva e de um acúmulo de nitrogênio abaixo dela, promovendo processos de repassivação [8,14].

Finalmente, a figura 10 apresenta o efeito de nitrogênio no potencial de pite. Observa-se que para adições de nitrogênio de 0,5 %-massa, o potencial de pite aumentou de 200 mV para 400 mV, o que é um aumento considerável para o meio usado no teste.

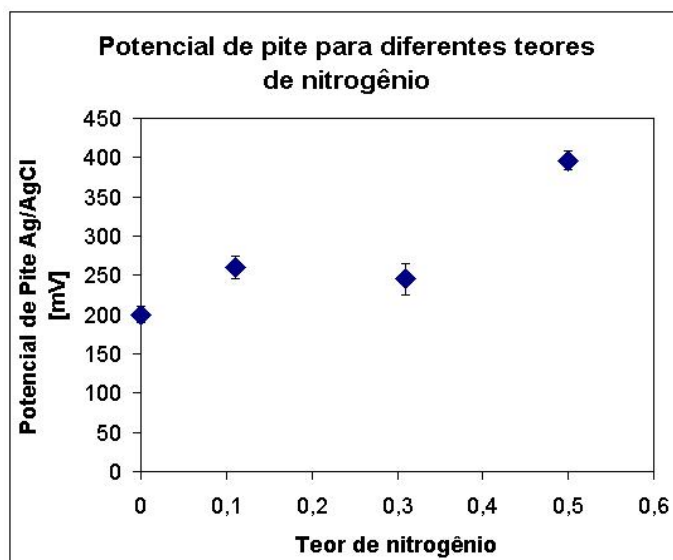


Figura 10. Influência do teor de nitrogênio no potencial de pite do aço UNS S30403 em solução 0,5M H_2SO_4 + 3,5% NaCl.

Dos resultados apresentados observa-se claramente que adições de até 0,5 %-massa de nitrogênio em solução sólida ao aço inoxidável austenítico UNS S30403 levam tanto ao aumento da resistência à erosão quanto da resistência à corrosão. A melhora na resistência ao desgaste foi fraca para a adição de teores de nitrogênio de até 0,3 %-massa, sendo significativa para a adição de 0,5 %-massa de N. Já a melhora na resistência à corrosão foi significativa mesmo para pequenas adições de nitrogênio.

4 CONCLUSÕES

Após nitretação por 6 h a 1473 K do aço inoxidável austenítico UNS S30403 foram obtidas amostras com teores de nitrogênio na superfície de até 0,5 %-massa e espessuras de camada nitretada da ordem de 1,5 mm.

O tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura do aço UNS S30403 mostrou-se adequado para melhorar tanto a resistência à erosão a seco quanto a resistência à corrosão em solução 0,5M H_2SO_4 +3,5%NaCl.

Após estudar adições de nitrogênio de 0,11, 0,31 e 0,5 %-massa observou-se que a melhora na resistência à erosão foi significativa só para 0,5 %-massa de N, ao passo que houve melhora na resposta eletroquímica mesmo para adições de 0,11 %-massa

de N. Ao comparar o material simplesmente solubilizado com o material nitretado contendo 0,5 %-massa de N observou-se que a perda de massa acumulada após 30 min de ensaio de erosão diminuiu de aproximadamente 0,001 para 0,0005 g/cm², a resistência à polarização aumentou de 80 para 140 Ohms, a densidade de corrente passiva caiu de aproximadamente 1x10⁻⁴ para aproximadamente 2,5x10⁻⁵ Acm⁻² e o potencial de pite aumento de 200 mV para 400 mV.

Agradecimentos

Ao CNPq (processo 475956/03-6) pelo apoio financeiro e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP e ao *Grupo de Investigación en Materiales de Ingeniería -GIMI-* da *Universidad Tecnológica de Pereira*, Colômbia, onde foram realizados os ensaios de erosão.

6. Referências

- 1 Speidel, M. Applications and services. In High nitrogen steels and stainless steels. Ed Mudali, U.K., Raj, B. ASM, 2004.
- 2 V. G. Gavriljuk; H. Berns, "High Nitrogen Steels" (Springer-Verlag, Berlin, 1999)
- 3 Toro, A., Sinatora, A., Tanaka, D.K., Tschiptschin, A.P. Corrosion-erosion of nitrogen bearing martensitic stainless steels in seawater-quartz slurry. *Wear* 251 (2001) 1257-1264
- 4 Garzón, C. M., Tschiptschin, A.P. New high temperature gas nitriding cycle that enhances the wear resistance of duplex stainless steels. *Journal of materials science* 39 (2 004)7101 - 7105
- 5 H. Berns, Manufacture and application of high nitrogen steels *ISIJ International* 36 (1996).
- 6 Tervo, Wear properties High Nitrogens steels, Proceedings of the 5th International Conference on High Nitrogen Steels. 1998. Ed. Trans tech publications.
- 7 M.K. Gupta, A.K. Chakrabarti, A. Basak. Erosive and erosive--corrosive wear behaviour of cast nitrogenated stainless steels. *Wear* 199 (1996) 33-35
- 8 Mudali, U.K., Ningshen, S. Corrosion properties of nitrogen bearing stainless steels. In High nitrogen steels and stainless steels. Ed Mudali, U.K., Raj, B. ASM, 2004.
- 9 Zum Gahr, K. H. Microstructure and wear of materials. Elsevier, 1987
- 10 Hutchings, I. M. Tribology, Edward Arnold ed, 1992.
- 11 Wolyneec, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. Edusp, 2003
- 12 Truman, J. Effects of nitrogen alloying on corrosion behaviour of high alloy steels. Proceedings of the International Conference on High Nitrogen Steels. Lille, France, 1988. Institute of metals.
- 13 Kendal, A., Truman, J., Lomax, K. Properties of AISI 304 and AISI 316 stainless steels with addition of 0,2% nitrogen.
- 14 Hanninen, H. Corrosion properties of HNS. Proceedings of the 5th International Conference on High Nitrogen Steels. 1998. Ed. Trans tech publications

HIGH TEMPERATURE GAS NITRIDING INFLUENCE ON EROSIVE WEAR AND CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL UNS S30403. ⁽¹⁾

Diana López²
Dairo Mesa³
Carlos Mario Garzón⁴
André Paulo Tschiptschin²

Abstract

Samples of AISI 304L austenitic stainless steel were high temperature gas nitrided, searching for a material to be used in components that work under combined corrosive and erosive effects, like pumps and piping for handling slurries. The effect of nitrogen additions on the surface properties of the samples was evaluated through dry erosive wear tests and electrochemical test in 0.5M H₂SO₄+3.5%NaCl solution. After nitriding at 1423 K for 6 h, free-precipitates samples with nitrogen contents up to 0.5 wt.% at the surface and case depths up to 1.5 mm were obtained. Both, the erosive wear resistance and the corrosion resistance in acid medium with chloride ions improved with the increasing of nitrogen contents in the steel surfaces.

Key-words: High nitrogen stainless steels; High temperature gas nitriding; Erosive wear; Corrosion.

¹ 60º Congresso Anual Internacional da ABM 25 a 28 de julho de 2005
Belo Horizonte – Brasil

² Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. SP, Brasil

³ Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia