

FORMAÇÃO DE FERRITA EXPANDIDA NA NITRETAÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO *

Carlos Eduardo Pinedo¹
Rodrigo Magnabosco²
Wanderson Rodrigues da Silva³

Resumo

A nitretação dos aços inoxidáveis tem sido objeto de diversos estudos nas últimas décadas. O objetivo primordial é promover o endurecimento superficial e com isso elevar a resistência ao desgaste, sem comprometer a resistência à corrosão. Em vista disto, a nitretação sob plasma a baixa temperatura, abaixo de 430°C, tem se mostrado um processo eficiente para inibir a precipitação de nitretos de cromo e promover o endurecimento superficial pela formação de fases expandidas pela supersaturação de nitrogênio. Este trabalho mostra a formação de ferrita expandida em um aço inoxidável ferrítico. Para isso foi utilizada o processo de nitretação sob Plasma-DC na temperatura de 400°C por 20 horas em mistura gasosa contendo 75%N₂ e 25%H₂. Os resultados de Difração de Raios-X mostraram que a nitretação em baixa temperatura é capaz de formar uma camada nitretada de ferrita expandida. Em Microscopia óptica observa-se uma camada homogênea com profundidade média de 32 microns de profundidade e dureza média de 1296 HV promovendo um endurecimento superficial do aço inoxidável ferrítico em mais de 5 vezes sem que ocorra a precipitação de nitretos de cromo e, com isso, preservado a resistência à corrosão.

Palavras-chave: Nitretação, ferrita expandida, endurecimento, aço inoxidável.

THE FORMATION OF EXPANDED FERRITE ON NITRIDING A FERRITIC STAINLESS STEEL

Abstract

The nitriding of stainless steels has been studied in the last decades. The primary objective is the increase on surface hardness and wear resistance without impairing corrosion resistance. Low temperature plasma nitriding, below 430°C, has been shown to be an efficient process to inhibit the precipitation of chromium nitrides and to promote surface hardening by the formation of expanded phases highly supersaturated in nitrogen. This work presents the formation of expanded ferrite in a ferritic stainless steel. DC-Plasma nitriding process was used at temperature of 400°C for 20 hours in a gas mixture containing 75%N₂ and 25%H₂. The results of X-ray diffraction showed the formation of expanded ferrite after low-temperature nitriding. Optical microscopy of cross section shows a homogeneous nitrided case with a depth of 32 microns and an average surface hardness of 1296 HV, increasing the surface hardness of ferritic stainless steel in more than 5 times, without precipitation of chromium nitrides and without impairing the corrosion resistance.

Keywords: nitriding, expanded ferrite, hardening, stainless steel.

¹ Engenheiro Metalurgista, Doutor em Ciências, Universidade de Mogi das Cruzes e Heat Tech Ltda, Mogi das Cruzes, SP, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Doutor em Engenharia, Professor, Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, SP, Brasil.

- ³ *Estudante de Iniciação Científica (2016-2017), Curso de Engenharia Mecânica, Universidade de Mogi das Cruzes, Mogi das Cruzes, SP, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis constituem uma família com uma ampla aplicação, tais como: indústria química, petroquímica, mecânica, alimentícia, farmacêutica, nas áreas de biotecnologia, bioengenharia e nuclear entre outras. Em todas estas aplicações, a excepcional resistência à corrosão é a principal propriedade requerida destes aços. Entretanto, em inúmeras aplicações, a resistência mecânica destes aços não é suficiente para promover uma ótima resistência ao desgaste. Uma forma de elevar a resistência ao desgaste é a elevação de sua dureza superficial por meio de uso de tratamentos de superfícies.

A nitretação é um tratamento termoquímico amplamente estudado para tratamento de superfície de aços inoxidáveis. As principais vantagens do processo são o aumento da resistência ao desgaste, à corrosão e à fadiga [1]. A nitretação sob plasma é o processo mais atual e versátil em uso industrial. A possibilidade de controle da microestrutura da camada nitretada é a vantagem mais importante para a nitretação sob plasma sobre o processo de nitretação convencional líquida ou gasosa [2-4]. Este controle microestrutural é realizado com a seleção correta dos principais parâmetros do processo, tais como a composição da mistura gasosa, temperatura e tempo. Particularmente, no caso dos aços inoxidáveis, o controle da microestrutura obtida no processo de nitretação é uma questão essencial para aumentar o desempenho. Nestes aços é preciso considerar o elevado teor de cromo e sua influência sobre a estabilidade dos nitretos, uma vez que este elemento tem uma influência decisiva sobre a morfologia, cinética, e endurecimento da camada nitretada [5,6].

A nitretação sob plasma tem sido estudada de forma ampla para os aços inoxidáveis austeníticos e os mecanismos operantes na modificação da superfície em temperaturas baixas (menores que 430°C) já estão bem consolidados [7-11]. Quando o processo de nitretação é realizado a temperaturas superiores a 500°C a formação da camada nitretada é acompanhada por uma intensa formação de nitretos de cromo, decorrente da forte interação entre cromo e nitrogênio, causando um endurecimento por precipitação para valores próximos a 1200HV. Em contrapartida, a precipitação de nitretos na zona de difusão é seguida por uma diminuição da resistência à corrosão. Para suplantar essa deficiência, com relação à temperatura de processo e evitar a precipitação de nitretos de cromo, o processo de Nitretação sob Plasma é particularmente importante. Na Nitretação sob Plasma é possível introduzir nitrogênio no aço a baixa temperatura (próximo a 400°C) o suficiente para que seja suprimida a precipitação de nitretos, encontrada na nitretação sob plasma a alta temperatura, e a camada nitretada é constituída de uma solução sólida supersatura em nitrogênio denominada austenita expandida (“ γ_N ”), ou “Fase-S”. Nesta fase o reticulado CFC da austenita encontra-se expandido com relação ao seu estado original, em decorrência da introdução do intersticial, o que introduz tensões elevadas residuais de compressão associadas a elevação na densidade de falhas de empilhamento, que aumentam com o crescimento da concentração de nitrogênio, e promovem o endurecimento superficial sem a deterioração das propriedades de corrosão.

Para os aços inoxidáveis martensíticos os mecanismos de endurecimento envolvidos na nitretação sob plasma a alta temperatura também estão bem

estabelecidos na literatura [12-14]. No entanto, para estes aços, a possibilidade de usar baixas temperaturas ainda se encontra em fase de definição do mecanismo. Em trabalho recente [15] os autores verificaram que a utilização de baixa temperatura de nitretação mostra a possibilidade de se promover uma supersaturação do reticulado cristalino CCC da matriz com a formação de martensita expandida " α' N", em um mecanismo semelhante ao que ocorre nos aços inoxidáveis austeníticos, que permite elevar a dureza do aço para valores próximos de 1000 HV, o que equivale a um potencial de endurecimento de até quatro vezes.

A nitretação a baixa temperatura da ferrita tem sido abordada em poucos trabalhos, ainda assim, em aços inoxidáveis duplex [16-18] e não em aços inoxidáveis ferríticos. Por isso, é muito importante entender os mecanismos envolvidos na formação da ferrita expandida em uma microestrutura de partida exclusivamente ferrítica. O presente trabalho estuda as características de formação da camada nitretada sob plasma-DC em um aço inoxidável ferrítico tipo UNS S41003 na temperatura de 400°C para caracterizar os mecanismos envolvidos na formação da camada e seu potencial de endurecimento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi utilizado um aço inoxidável ferrítico tipo UNS S41003 recebido na forma de chapa laminada a frio e solubilizada, com espessura de 3,0 mm. A composição química do aço é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço UNS S41003 (% em massa)

C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S
0,004	0,66	0,57	11,10	0,32	0,026	0,002

Para nitretação foram cortadas amostras retangulares de dimensão: 3,0 x 20,0 x 100,0 mm. Uma das faces foi polida com pasta de diamante até 1 μ m. A nitretação sob plasma foi realizada em um reator com fonte DC-pulsada. A remoção do filme passivo de Cr₂O₃ foi realizada no reator por bombardeamento de plasma de hidrogênio antes da nitretação na temperatura de 380°C por 1,5 horas. A etapa de nitretação foi realizada a 400°C por 20 horas. A mistura gasosa da atmosfera nitretante foi fixa em 75%N₂:25%H₂. A temperatura foi controlada por um termopar embutido em uma das amostras. O resfriamento após nitretação foi efetuado com as amostras no interior da câmara sob vácuo até temperatura ambiente.

As microestruturas foram observadas por microscopia óptica (MO) e eletrônica de Varredura (MEV) após ataque com reagentes de Nital 2% e Villela. A identificação das fases presentes foi realizada por técnica de Difração de Raios-X (DRX) em um Difratômetro Shimadzu XRD-7000, em simetria de Bragg-Brentano, operando com radiação Cu-K α , λ = 1,5406 Å. Os espectros de difração foram obtidos usando velocidade de varredura angular 1°/min, com passo de 0,02°, e ângulo de varredura (2θ) de 20 a 120°. Medidas de microdureza Vickers foram realizadas em um aparelho Shimadzu Modelo HMV2 com carga de 500 mN para a dureza de topo e de 250 mN para determinação do perfil de endurecimento transversal.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a microestrutura do material de partida na condição solubilizada, constituída exclusivamente de ferrita equiaxial, como esperado para a condição solubilizada.

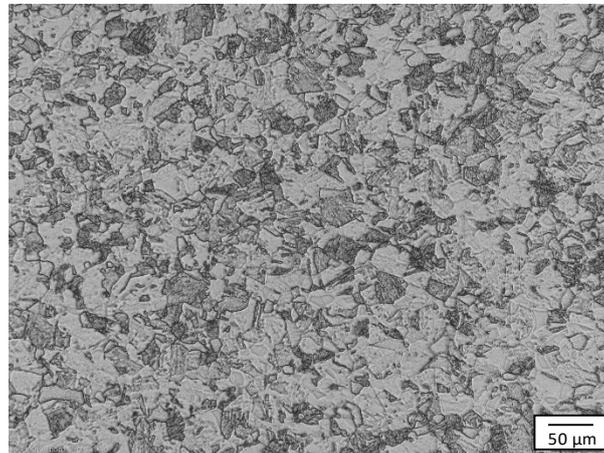


Figura 1. Microestrutura do aço UNS S41003 na condição como recebida. Solubilizada. Reagente de Vilella.

A Figura 2 apresenta os espectros de DRX para o substrato de aço UNS S41003, na condição solubilizada. Verifica-se apenas a presença dos picos da ferrita. O parâmetro do reticulado cristalino da ferrita, calculado pela média dos parâmetros de reticulado obtidos individualmente após a indexação de cada pico obtido no espectro de difração, utilizando a Lei de Bragg para o cálculo da distância interplanar, foi de 0,2866 nm. O valor obtido neste trabalho é próximo ao disponível no Cartão referência do ICDD, de 0,2870 nm, para a ferrita de uma liga do sistema Fe-Cr contendo 89,77%Fe-10,23%Cr [19].

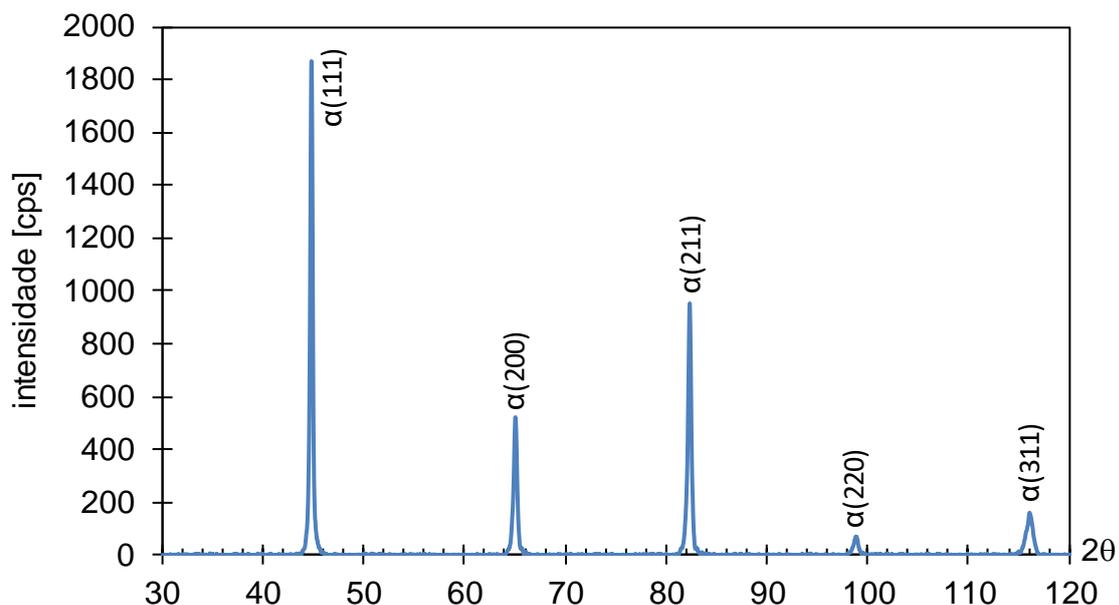


Figura 2. Espectro de DRX para a condição não nitretada.

O espectro de difração para a condição nitretada a 400°C é mostrado na Figura 3. Comparando com as posições de reflexão da ferrita não nitretada, linhas vermelhas, verifica-se a presença de ferrita expandida " α_N " para as posições de reflexão em 43,38°, 64,18° e 81,32°. Estes picos encontram-se deslocados para menores valores de 2θ e alargados com relação aos picos da ferrita sem nitretação, solubilizada. O parâmetro de rede médio encontrado para estes picos é de 0,2914nm, superior ao encontrado para a condição não nitretada 0,2866nm, consequência da supersaturação em nitrogênio.

Além dos picos de ferrita expandida são detectados picos referentes ao nitreto de ferro ε -Fe₃N. Apesar da baixa temperatura de nitretação não é possível evitar a precipitação de nitretos. Entretanto, os nitretos formados correspondem apenas a nitretos de ferro e nenhum pico dos nitretos de cromo, CrN e/ou Cr₂N, foi encontrado. A não precipitação dos nitretos de cromo é consequência dos fatores cinéticos associados à nitretação do sistema Fe-Cr e discutido pelos autores em trabalho anterior [15]. Quando a nitretação é realizada a uma temperatura tão baixa quanto 400°C a cinética drasticamente reduzida e a precipitação dos nitretos de cromo é inibida. A não precipitação de nitretos de cromo é importante para preservar a resistência à corrosão do aço após a nitretação.

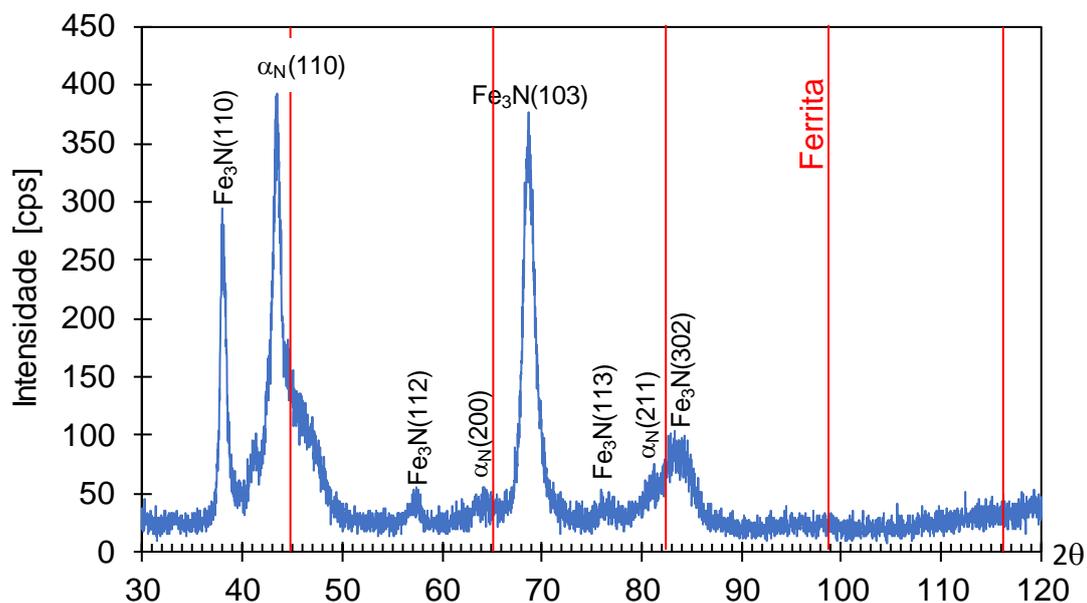


Figura 3. Espectros de DRX após nitretação sob plasma a 400°C.

Verifica-se ainda que o pico referente a posição de 43,38°, de maior intensidade de reflexão, para o pico de ferrita expandida $\alpha_N(110)$ tem formato assimétrico, com maior alargamento em sua base. A Figura 4 mostra um detalhe desse pico em comparação com o pico da ferrita não nitretada. Este fenômeno foi verificado anteriormente para a formação de martensita expandida " α'_N " em aço inoxidável martensítico tipo AISI 410 e está relacionado ao gradiente composicional de

nitrogênio, que diminui em direção do final da camada nitretada por consequência de fatores cinéticos [20].

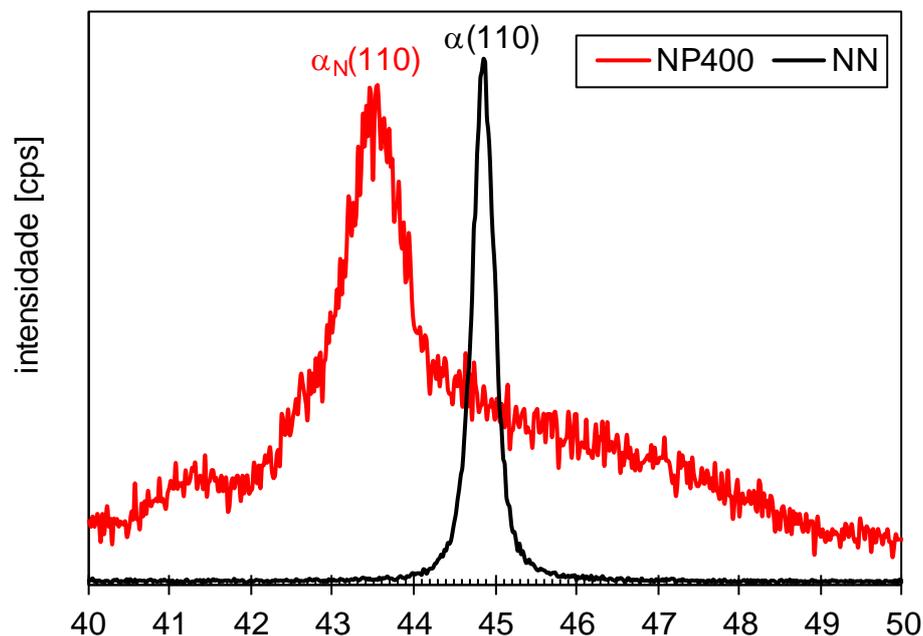


Figura 4. Detalhe dos espectros de DRX para a condição nitretada (NP400) e não nitretada (NN).

Estas características observadas pro difração de raios-X, o deslocamento de 2θ para ângulos menores, com o aumento do parâmetro de rede, associado a um aumento da largura à meia altura (FWHM), são evidências que permitem aos autores considerarem a formação de "ferrita expandida pelo nitrogênio" ou " α_N ", semelhante ao proposto para a formação de austenita expandida em nitretação, cementação ou nitrocarburação de aço inoxidável austenítico AISI 316L após a nitretação a baixa temperatura [7-11], como consequência da supersaturação nos elementos intersticiais, nitrogênio e/ou carbono. Apesar da formação de austenita expandida ser amplamente discutida, a discussão dos mecanismos para os aços inoxidáveis ferríticos não está definido na literatura. Alguns estudos existentes referem-se à formação de "martensita expandida" [20-24].

A observação direta da superfície nitretada, em microscópio óptico, mostra que uma estrutura de grãos é revelada, Figura 5(b) em comparação com a condição polida de partida da Figura 5(a). A formação desta microestrutura ocorre por um "efeito de relevo" e é resultante da formação de ferrita expandida na superfície nitretada.

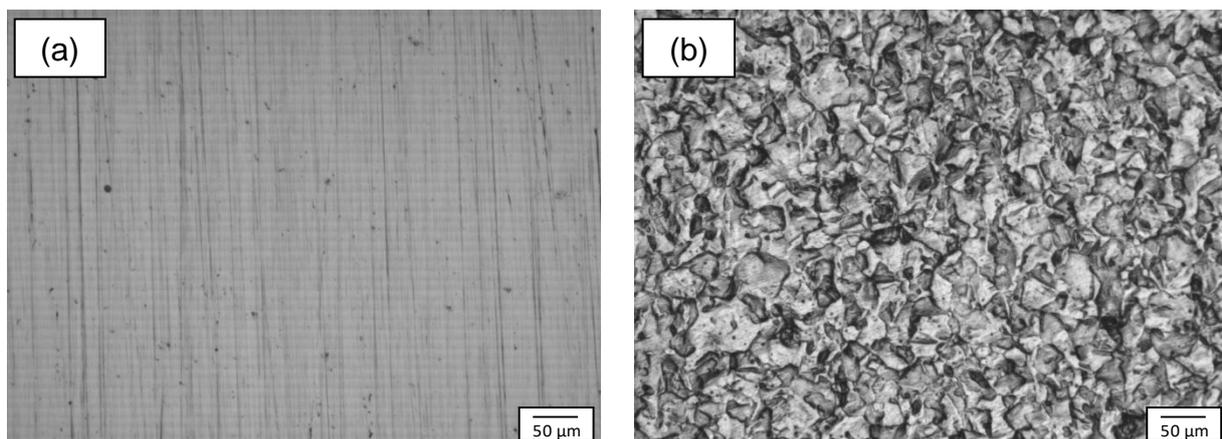


Figura 5. Microestrutura de topo nas amostras antes da nitretação (a) e após a nitretação (b). Após a nitretação a 400°C observa-se que a camada nitretada é formada por uma zona de difusão na qual se observa grãos de ferrita com precipitação de nitretos ao longo dos contornos de grão, Figura 6. A camada nitretada, medida até o final da precipitação de nitretos, linha tracejada, possui uma profundidade de cerca de 30 μm . A microestrutura mostra que além da difusão volumétrica de nitrogênio ocorre simultaneamente uma intensa difusão em contorno de grão. Como os contornos de grão possuem maior capacidade de difusão e regiões são sítios preferenciais para a nucleação heterogênea, ocorre a precipitação de nitretos de ferro. A precipitação de nitretos de cromo é inibida pela questão cinética da necessidade de difusão do elemento substitucional na baixa temperatura de processo, 400°C, precipitando apenas nitretos de ferro como verificado no resultado de DRX.

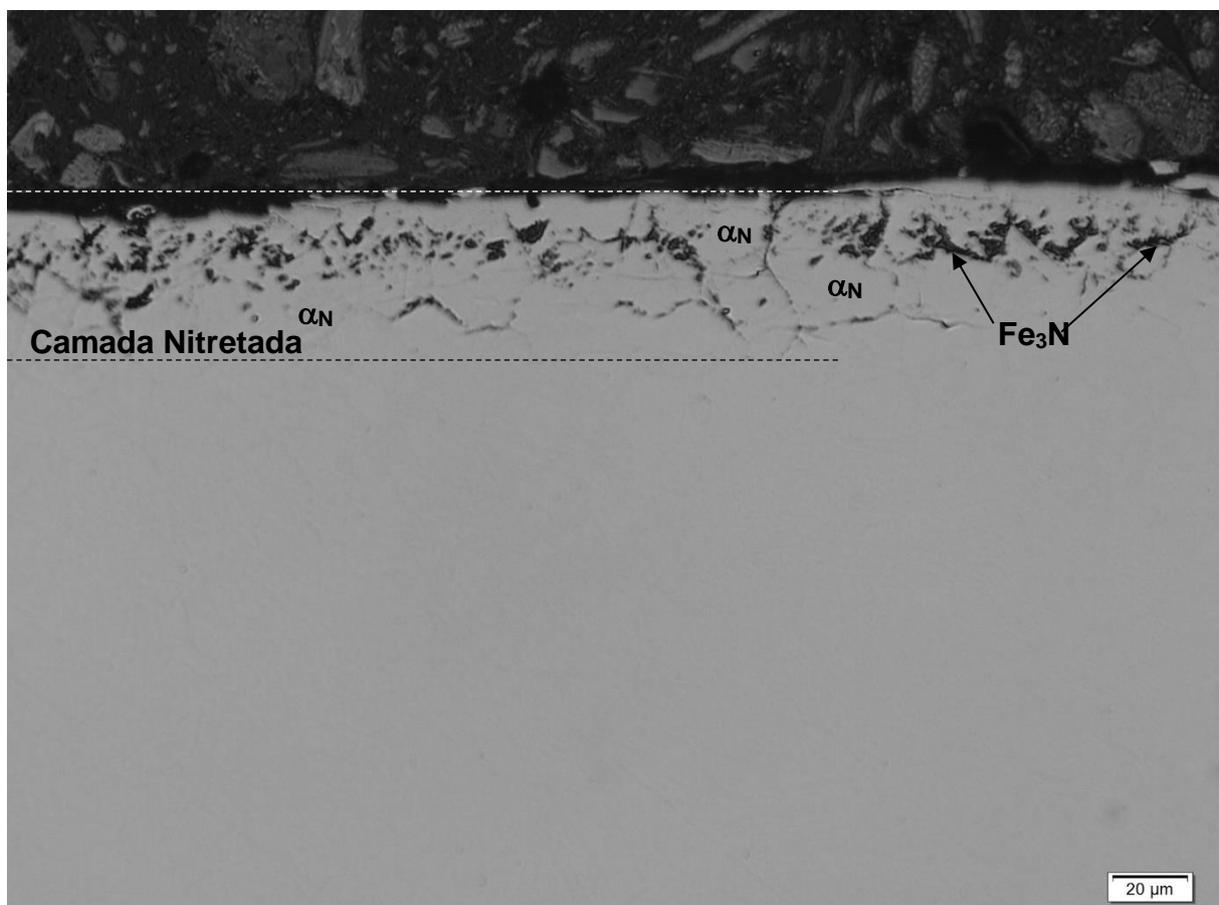


Figura 6. Microestrutura transversal da superfície nitretada. Nital 4%.

A formação da ferrita expandida, deforma o reticulado cristalino CCC da ferrita e gera nesta região elevadas tensões residuais de compressão. Estas tensões, como na austenita expandida e na martensita expandida, promove intenso endurecimento superficial atingindo um valor médio de $1.296,4 \pm 148 \text{ HV}_{0,05}$ após a nitretação, Figura 7, ou seja, um aumento em mais de cinco vezes na dureza original do substrato solubilizado. Este resultado é comparável aos observados na formação da austenita expandida [7] e da martensita expandida [15].

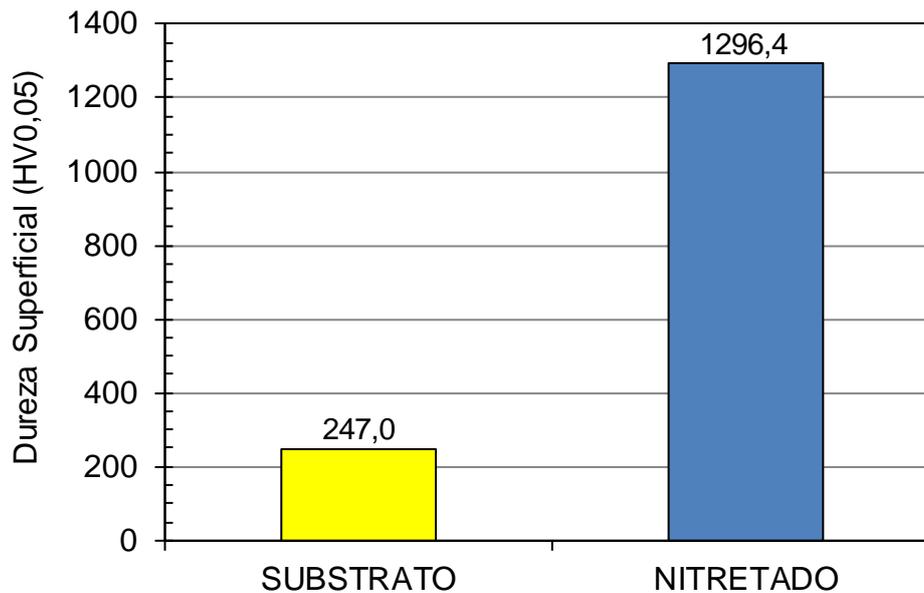


Figura 7. Endurecimento após a nitretação. Medida de topo.

A difusão de nitrogênio na nitretação, em direção ao núcleo, promove um endurecimento transversal típico deste tratamento superficial, Figura 8. O perfil de dureza transversal é do tipo difuso. Este tipo de perfil é típico de sistemas Fe-Cr nitretados a baixa temperatura onde o endurecimento ocorre pela formação de fases expandidas, com ou sem a precipitação de nitretos de ferro, mas sem a precipitação de nitretos de cromo [15]. A profundidade efetiva de nitretação de acordo com a Norma DIN [25], correspondente a um endurecimento 50 HV superior à dureza do núcleo, é de aproximadamente 75 μm .

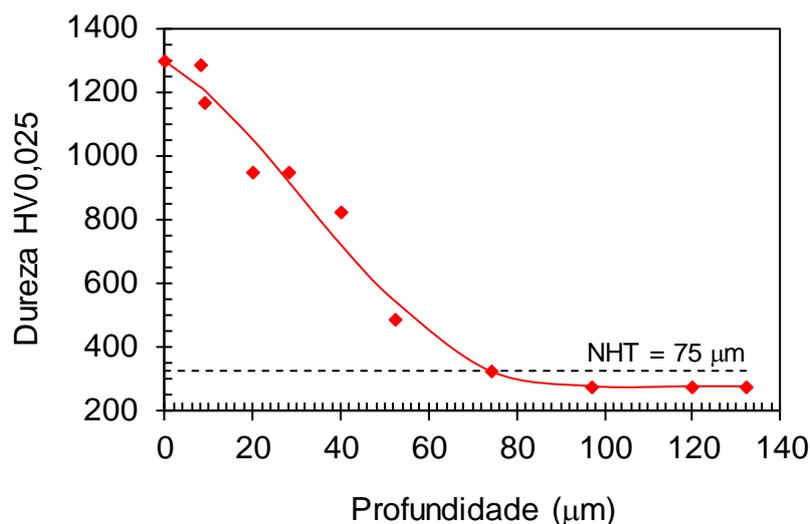


Figura 8. Perfil de endurecimento transversal após a nitretação.

4 CONCLUSÕES

- O uso da nitretação sob plasma a baixa temperatura, 400°C, do aço inoxidável ferrítico tipo UNS S41003, promove a formação de uma camada nitretada composta de "ferrita expandida por nitrogênio" (α_N), com parâmetro de rede 0,2914 nm, superior ao do substrato que é de 0,2866 nm. Além disso, ocorre a precipitação de nitretos de ferro tipo ϵ -Fe₃N na região dos contornos de grão sem precipitação de nitretos de cromo.
- A expansão do reticulado cristalino da ferrita é responsável pela formação de um efeito de relevo na estrutura de grãos policristalinos que permite sua visualização à luz do microscópio óptico sem a necessidade de ataque com reagentes metalográficos.
- O potencial máximo de endurecimento atinge uma dureza máxima próxima de 1.300 HV, cinco vezes o valor da dureza do aço no estado solubilizado. O endurecimento é causado pela geração de tensões residuais de compressão na formação de "ferrita expandida pelo nitrogênio" (α_N) e pela precipitação de nitretos de ferro.
- O perfil de endurecimento transversal é do tipo difuso, por consequência do mecanismo de nitretação operante a baixa temperatura, formação de ferrita expandida. A profundidade efetiva de endurecimento é de aproximadamente 75 μ m.

REFERÊNCIAS

1. Sun T, Bell T, Plasma surface engineering. Materials Science and Engineering. 1991; 140:419-439.
2. Edenhofer B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding. Heat Treatment of Metals, 1974;1:23-28.
3. Pye D, Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing. Materials Park: ASM International, 2003.
4. Yang M. Nitriding – Fundamentals, Modeling and Process Optimization [PhD Theses], Worcester: Worcester Polytechnic Institute; 2012.
5. JACK, D. H. Nitriding. Heat Treatment'73, London, p. 39-50, 1973.
6. Lightfoot J, Jack D H. Kinetics of nitriding with and without compound layer formation. Heat Treatment'73, London, p. 59-65, 1973.
7. Mingolo N, Tschiptschin AP, Pinedo CE. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. Surface and Coatings Technology, 2006;20:4215-4218.
8. Souza, RM, Ignat M, Pinedo CE, Tschiptschin AP. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels. Surface and Coatings Technology, 2009;204:1102-1105.
9. Tschiptschin A P, Pinedo CE. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura. REM: Revista Escola de Minas, 2013;63:209-214.
10. Dong H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. International Materials Review, 2010;55:1-34.
11. Pinedo CE, Tschiptschin AP. Low temperature nitriding, nitrocarburizing and carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel. International Heat Treatment and Surface Engineering, 2011;5:73-77.

12. Pinedo CE. The use of selective plasma nitriding on piston rings for performance improvement. *Materials & Design*, 2003;24:131-135.
13. Pinedo CE, Monteiro WA. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. *Surface and Coatings Technology*, 2004;179:119-123.
14. Pinedo CE, Monteiro WA. Tratamento térmico e nitretação sob plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420. *Tecn. Metal. Mater. Miner.*, 2011;8:1-5.
15. Pinedo CE, Magnabosco R. Mecanismos de nitretação sob plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420 nitretado a alta e baixa temperatura *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, 2015;12:257-264.
16. Bielawski J, Baranowska J. Formation of nitrided layers on duplex steel - influence of multiphase substrate. *Surface Engineering*, 2010;26:299-304.
17. C.E. Pinedo, A.P. Tschiptschin, Low temperature plasma carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel and AISI F51 duplex stainless steel, *Rev. Esc. Minas*, 2013;66:209-214.
18. Pinedo CE, Varela LB, Tschiptschin AP. Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel, *Surface & Coatings Technology*, 2013;232:839-843
19. Card 00-054-0331, 410L – Stainless Steel, Ferrite, The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®).
20. Espitia LA, Dong H, Li X-Y, Pinedo CE, Tschiptschin AP. Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI410 martensitic stainless steel, *Wear*, 2015;332-333:1070-1079.
21. Kim SK, Yooa JS, Priest JM, Fewell MP. Characteristics of martensitic stainless steel nitriding a low-pressure RF plasma, *Surface and Coatings Technology*, 2003;163-164:380-385.
22. Xi Y-T, Liu D-X, Dong H. Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature, *Acta Metallurgica Sinica, Engl. Letter*, 2008;21:21-29.
23. Xi Y-T, Liu D-X, Dong H. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. *Surface and Coatings Technology*, 2008;202:2577-2583.
24. Wu K, Liu GQ, Wang L, Xu BF. Research on new rapid and deep plasma nitriding techniques of AISI 420 martensitic stainless steel, *Vacuum*, 2010;84:870-875.
25. DIN 50190-3, Hardness depth of heat-treated parts; determination of the effective depth of hardening after nitriding, *Deutsches Institut Fur Normung E.V.* (German National Standard), 1979.