

OTIMIZAÇÃO DE CAMADAS PRODUZIDAS POR NITRETAÇÃO IÔNICA EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX

* ¹ Gian Ricardo Corrêa Silva
² Luiz Carlos Casteletti
³ Antonio Maia de Oliveira

Title

Optimizing of the Hard Layers Produced by Ion Nitriding in Superduplex Stainless Steel

Abstract

The development of plasma-assisted technologies has made significant progress towards surface engineering of stainless steels. The improvement of the wear properties of steels by the surface modification using nitriding is especially attained by the increase of the hardness due to the formation of an interstitial solid solution and/or compound layer. Due to the relatively low treatment temperatures and times, plasma nitriding eliminates dimensional changes, grain growth and cracking associated with long thermal cycle, as observed in the conventional nitriding and other superficial treatments. In this work plasma nitriding treatments were done in a superduplex stainless steel ASTM A890/A890M degree 5A, for studies on the influence of time and temperature treatment in the obtaining of the hard layers. The characterization of the layers was made by microhardness tests, optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive spectrometry microanalysis, pin-on-disk and calowear types of wear tests, and resistance the corrosion. The treatments produced homogeneous layers with superficial hardness, in some cases, in the range of 1300 to 1400HV. The used nitriding treatments were very effective on the increase of wear and corrosion resistance.

Word keys: íon nitriding, plasma, stainless steel, corrosion, layer hardness, wear.

Introdução

O aço inoxidável super duplex é utilizado na indústria de fundição para a produção de bombas, válvulas de pressão, tubulações hidráulicas para extração e arraste de materiais abrasivos, na fabricação de anéis de compressão dos motores de combustão interna e em cilindros de laminação na indústria de papel e celulose, devido à combinação de suas propriedades mecânicas aliadas a boa resistência à corrosão¹⁻²⁻³.

A produção de superfícies endurecidas em componentes para obtenção de melhor resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão constitui-se num presente desafio tecnológico⁴.

As menores temperaturas de tratamento permitidas pelo processo a plasma, tornaram viáveis a nitretação dos aços inoxidáveis, uma vez que as temperaturas mais elevadas dos demais processos (líquido, gasoso) deterioram as resistências à

* 61º Congresso Anual da ABM – Internacional, 24-27 de julho de 2006, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

¹ Eng^o MSc. Aplicação e Desenvolvimento (cel. 11 7144-5577) - Air Products Brasil – São Paulo, SP.

² Prof. Ass. Dr. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

³ Prof. Dr. CEFET, São Luís, MA.

corrosão dos mesmos. A nitretação a plasma pode inclusive aumentar a resistência ao pite do material^{5,6}.

A nitretação por plasma em aços inoxidáveis é facilmente realizada devido ao bombardeio iônico sob o filme passivo de óxido de cromo (Cr_2O_3) da superfície, proveniente da reação do oxigênio do meio com o elevado teor de Cr existente na liga^{7,8,9}.

As camadas obtidas apresentam baixo coeficiente de atrito e durezas elevadas, que aumentam a resistência ao desgaste, ampliando a faixa de utilização e a vida útil dos componentes de aço inoxidável^{10,11}. É importante também destacar a ausência de problemas relacionados ao descolamento do revestimento, uma vez que a camada é homogênea formada pela difusão do nitrogênio da superfície para o interior da peça de forma contínua, que garante uma zona nitretada com as mesmas características metalúrgicas em qualquer parte da peça atingida pela atmosfera de ionização, praticamente independente de sua geometria.

O trabalho consistiu na determinação e caracterização microestrutural da camada nitretada por plasma mais resistentes ao desgaste e à corrosão, no aço inoxidável super duplex A890 Gr 5A.

Procedimento Experimental

As ligas foram produzidas em forno elétrico a indução e vazadas em moldes de areia conforme a norma ASTM A781/A781M - 95¹². A região útil dos blocos dos aços inoxidáveis estudados foi cortada e usinada na forma de cilindros, os quais foram adequadamente tratados termicamente em fornos elétricos do tipo mufla. O tratamento térmico recomendado consiste de uma solubilização acompanhada de resfriamento em água, segundo a norma ASTM A890/A 890M - 98¹³.

Em seguida, amostras com dimensões 3x3x1,5 cm, foram cortadas numa máquina do tipo CUT-OFF com refrigeração de óleo solúvel em água, com disco abrasivo de alta rotação. Depois lixadas até a lixa # 1000, e finalmente submetidas a um processo de limpeza por ultra-som em álcool etílico durante 12 minutos.

As amostras foram colocadas na câmara de nitretação, onde foi feito vácuo ($\sim 8 \times 10^{-2}$ mbar), e iniciou-se um pré-tratamento denominado "sputtering" com plasma de argônio em corrente alternada durante 1 hora a 350°C. Sucessivamente, o tratamento de nitretação foi realizado em corrente contínua, em uma atmosfera gasosa de 20% N_2 e 80% H_2 , nas condições apresentadas na tabela 01. Após o término do tratamento iônico, as amostras foram resfriadas lentamente dentro da própria câmara sob vácuo, para minimizar a oxidação superficial. O sistema de nitretação por plasma utilizado foi construído no Laboratório do Grupo de Tratamento Térmico e de Superfícies do Departamento de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da EESC-USP.

Tabela 01 – Condições do tratamento de nitretação iônica em corrente contínua, realizados no aço inoxidável estudado.

T (°C)	Pressão (mbar)	Tempo (horas)	Tensão (V)	Corrente (mA)
400 ± 5	5	5	420	320
450 ± 5	5	5	455	350
500 ± 5	5	5	462	460

Amostras dos aços nitretados foram preparadas metalograficamente e atacadas com o reagente químico Behara - II (25 ml HCl, 3 g de bifluoreto de amônia, 125 ml de água destilada, 0,1 a 0,4 g de metabissulfito de potássio) para revelar as camadas nitretadas que foram registradas em fotomicrografias por um microscópio Carl-Zeiss modelo Axiotech. Os ensaios de microdurezas Vickers foram realizados em um aparelho Micromet 2104 com carga de 10, 25 e 50gf¹⁴. Os testes de desgaste abrasivo foram realizados num abrasômetro a dois corpos tipo pino-sobre-disco com lixa de SiC de 600µm, e numa máquina do tipo caloteste em meio microabrasivo com partículas de diamante de 1µm. Para as análises de difração de raios-X, utilizou-se um difratômetro tipo Rigaku Gergenflex do laboratório de Cristalografia do IFSC-USP, com tubo selado de radiação de Cobre e filtro de Níquel, para uma tensão de 40kV e corrente de 40 mA, por meio da técnica de varredura contínua, com uma velocidade de varredura de 1º/min., e o ângulo de varredura 2θ variando de 30º a 120º. As fases e compostos presentes nas amostras foram identificados com o auxílio dos dados do JCPDC – “Joint Committee on Powder Diffraction Standards”. Na microanálise por dispersão de energia (EDX), utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura LEO – 440, acoplado com detector de EDX da marca OXFORD, operando com janela de SiLi modelo 7060 resolução 133eV, no laboratório Central de Análises Química Instrumental (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP). Nos ensaios de corrosão, utilizou-se um potenciostato modelo Autolab II com uma solução de NaCl (3,5%) em pH neutro, à temperatura ambiente. Os testes seguem a norma ASTM G 61 (1991), sendo as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas com varredura do potencial de –500 a 1200mV e velocidade de varredura de 1mV/seg. A célula utilizada no experimento foi a de 3 eletrodos, de acordo com a norma ASTM G5 (1991). As amostras foram imersas na célula eletroquímica e conectadas ao potenciostato por meio de fios de cobre e de aço inoxidável, juntamente com o eletrodo de referência (Calomelano Saturado) e o contra eletrodo (Eletrodo de Platina)¹⁵.

Resultados e Discussão

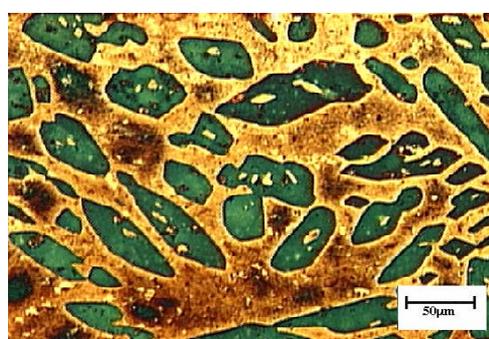
Os elementos constituintes e seus teores em peso no aço estudado foram analisados via espectrometria de emissão óptica, e os resultados são mostrados na tabela 2. Cada valor descrito na tabela corresponde à média de três queimas por amostra com referência de padrões internacionais, no laboratório de análises da indústria Sulzer do Brasil – Unidade Fundinox de Jundiá.

Tabela 2 - Composição química dos corpos de prova estudados (% em peso).

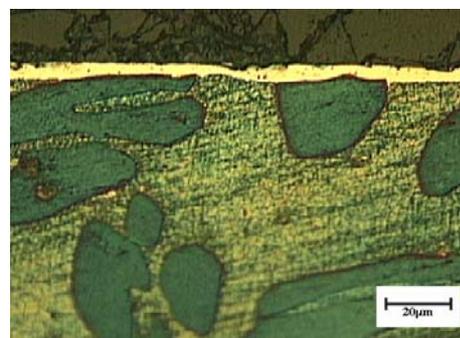
Aço inoxidável super-duplex Grau – 5A*										
C	Ni	Si	P	Cr	Cu	Mn	Mo	S	Nb	Fe
0,02	7,50	0,70	0,03	24,83	0,17	0,88	4,13	0,01	0,02	61,7

* 5A : Neste grau estão presentes os aços que apresentam elevada resistência equivalente a corrosão por pite ($PRE = \%Cr_{livre} + 3,3 [\%Mo + 0,5\%W] + 2[\%Cu] + 16[\%N] > 40$), onde o $\%Cr_{livre} = \%Cr - 14,5 (\%C)$ ¹⁶.

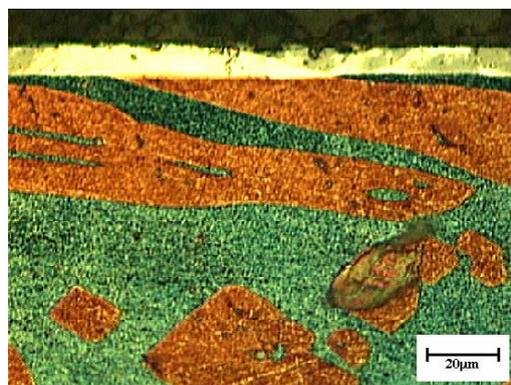
A figura 1(a), apresenta a morfologia da microestrutura observada na amostra do aço inoxidável sem o tratamento de nitretação. Ou seja, representa uma estrutura bifásica formada por ferrita na fase amarela clara e austenita na fase verde escura. Verifica-se que o tratamento de solubilização eliminou os carbonetos e as fases intermetálicas da estrutura bifásica austeno-ferrítica bruta de fundição (vide figura 2¹⁷), dissolvendo-os na matriz, o que deve favorecer as propriedades de resistência à corrosão intercrystalina e por pite, além do aumento nos limites de escoamento e de resistência¹². A microdureza média da estrutura duplex mediu cerca de 310 HV. As figuras 1(b), (c) e (d), mostram as camadas nitretadas a 400, 450 e 500°C. Observa-se que as camadas de nitretos tiveram suas espessuras aumentadas com a elevação da temperatura de tratamento devido a maior mobilidade atômica do nitrogênio na matriz, como consequência da temperatura de tratamento no aço¹⁴, uma vez que o crescimento da camada nitretada é decorrente do maior potencial de difusão de nitrogênio na matriz para temperaturas mais elevadas, aumentando consequentemente a espessura total da camada.



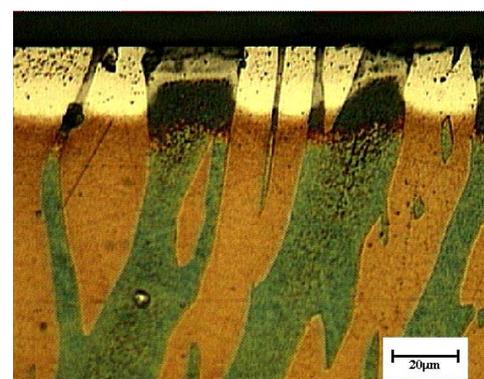
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1 – (a) Fotomicrografias por microscopia ótica com contraste de interferência diferencial (DIC), da matriz do aço inoxidável super duplex, e das seções transversais da camada nitretada à (b) 400°C; (c) 450°C e (d) 500°C.

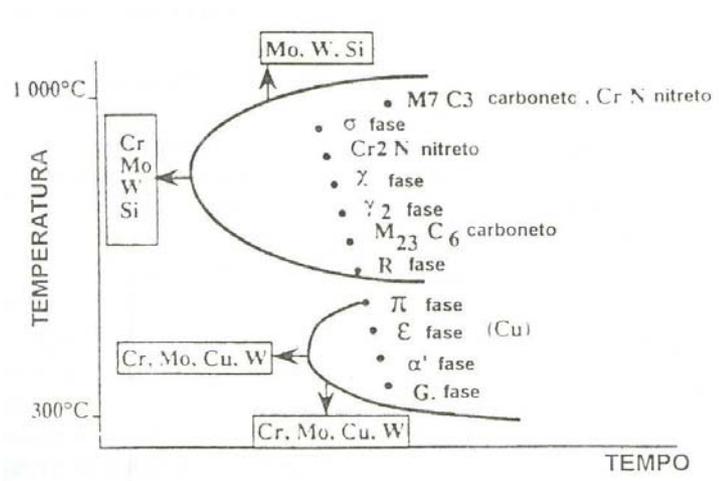


Figura 2 – Possíveis precipitações de fases em aços inoxidáveis duplex e a influência dos elementos de liga, na curva de transformação-tempo-temperatura¹⁷.

Na figura 3, nota-se que a maior dureza alcançada nos três perfis plotados, ocorreu na temperatura de 500°C com 1380 HV. Observa-se patamar com maior manutenção de durezas elevadas, devido provavelmente ao efeito de endurecimento por solução sólida e precipitação de nitretos dispersos em camadas mais profundas, decorrentes da maior difusão do nitrogênio nas temperaturas mais altas. Segundo Thaiwatthana et al. (2002), elevando a temperatura, aumenta-se a concentração e a profundidade de penetração de nitrogênio da superfície para o núcleo do substrato.

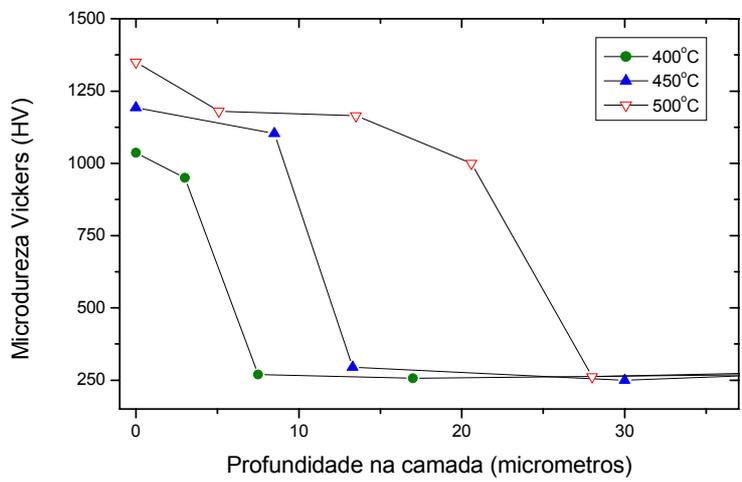


Figura 3 - Relação de microdurezas versus espessura das camadas nitretadas no aço super duplex.

Uma análise mais precisa foi realizada com uma microsonda por EDS, como mostrado na figura 4. Com os resultados desta análise pontual, plotou-se graficamente o perfil composicional do nitrogênio, para verificar seu efeitos diante do processo de endurecimento por nitretação à plasma.



Figura 4 - Varredura por EDS dos elementos da camada nitretada pertencentes à liga superduplex.

Na figura 5, que correlaciona a concentração de nitrogênio com a dureza em função da profundidade, os teores de 40%Cr e 6%Mo próximo à superfície da camada analisada, confere a esses elementos a responsabilidade da elevada dureza superficial medida (~1400 HV). Porém, a 30µm da superfície os teores destes elementos voltam a aproximar-se da composição da liga (25%Cr e 4%Mo). Nesta profundidade, o teor de nitrogênio difundido reduz-se bruscamente e a dureza decai do patamar de 1200 HV para valores encontrados no substrato (~300 HV).

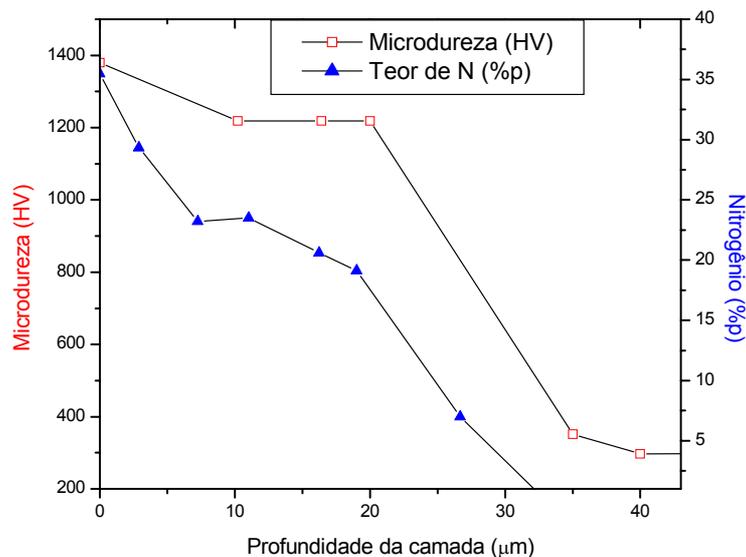
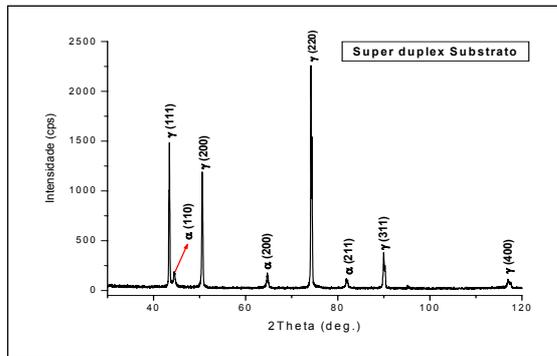


Figura 5 - Perfil da concentração de nitrogênio e da microdureza em função da profundidade na camada de nitretos no aço superduplex 5A.

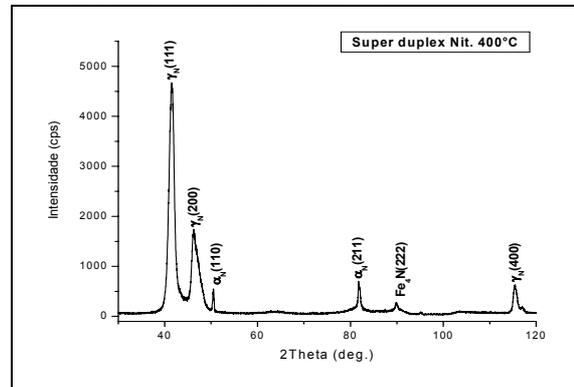
No difratograma (a) da figura 6, no aço super duplex 5A não nitretado encontram-se as fases ferrita e austenita formadas na matriz bifásica. No difratograma (b) do aço nitretado a 400°C, as fases ferrita e austenita foram substituídas pelas estruturas de ferrita e austenita expandidas, além do nitreto de ferro precipitado do tipo Fe₄N. Na condição de nitretação de 450°C, fig.6 (c), começam a aparecer nitretos do tipo Fe₂N, Cr₂N e Fe₃N, além das fases expandidas (α'_N e γ'_N). E a partir de 500°C, fig.6 (d), as fases ferrita e austenita expandidas desaparecem da camada nitretada, e são substituídas por nitretos do tipo CrN, MoN, Fe₂N, Cr₂N e Fe₄N. Com a elevação da

temperatura de tratamento, ocorreram as condições adequadas à formação dos nitretos primários de cromo e molibdênio, devido ao favorecimento da difusão do cromo e do molibdênio na temperatura de 500°C.

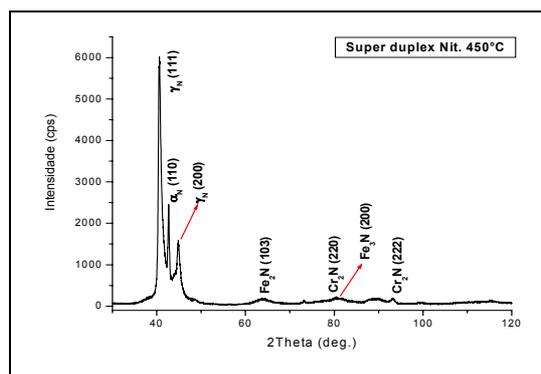
A precipitação de fases primárias como o MoN e o CrN no aço superduplex 5A, vistas nos difratogramas da figura 6 (c), apontam a elevada afinidade do Mo e do Cr da liga com o nitrogênio difundido para dentro da amostra durante o tratamento auxiliado por plasma. Estes elementos influem no sentido de diminuir a camada nitretada, devido ao estágio de aprisionamento do nitrogênio combinado com esses elementos.



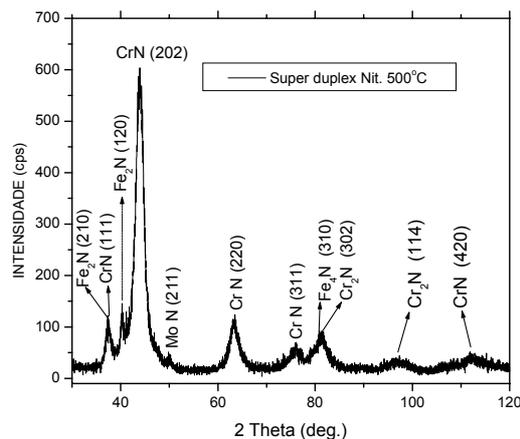
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6 - Difratogramas de Raio-X do substrato do aço superduplex (a), e das camadas de compostos do aço superduplex 5A nitretados a (b) 400°C, (c) 450°C, e (d) 500°C.

A figura 6 mostra os resultados dos ensaios de corrosão realizados no aço inoxidável Super duplex. O substrato apresentou elevado potencial de repassivação (laço da curva 7), devido ao seu elevado PREN=41,75. Verifica-se que a amostra nitretada 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, deveu-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 se verifica 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.

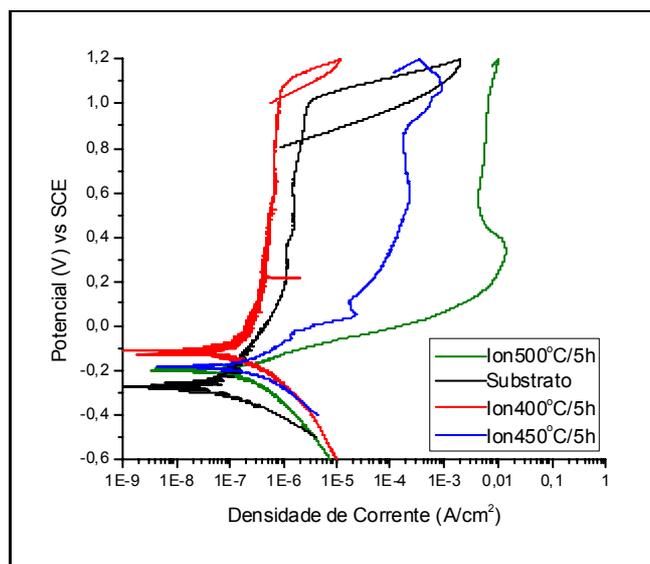


Figura 7 - Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas do aço inoxidável superduplex ASTM A890 Gr 5A solubilizado e nitretado por plasma nas temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C, obtidas em solução de cloreto 3,5% a temperatura ambiente e pH igual a 7.

Do ponto de vista do desgaste abrasivo, vide figura 8, no aço superduplex a camada que melhor resistiu foi obtida à 500°C, fortalecida com precipitados do tipo: MoN, CrN, ξ -Fe₂N, γ' -Fe₄N e Cr₂N.

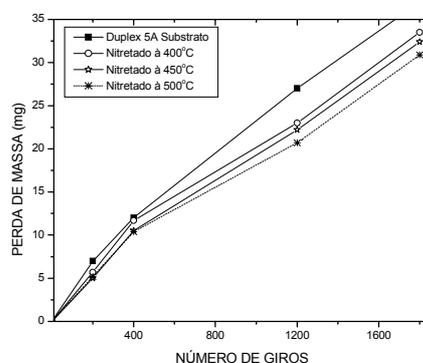
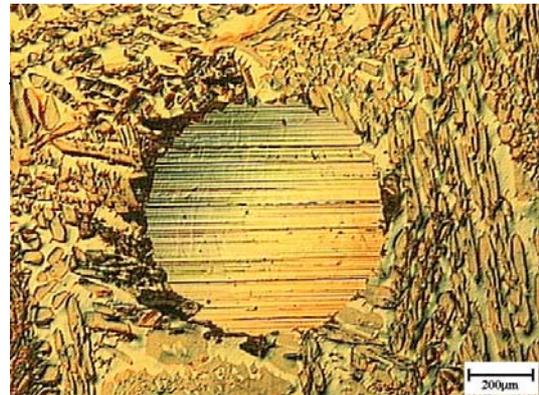
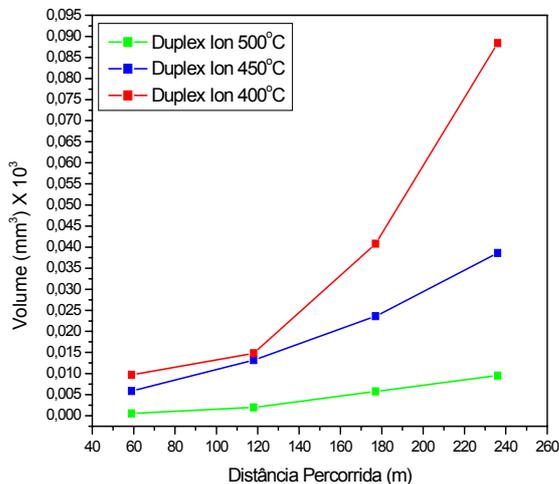


Figura 8 - Perda de massa em função do número de giros nas amostras de aço Super duplex 5A.

Na figura 9(a) e (b) são apresentados os resultados das perdas volumétricas das amostras tratadas nas diferentes temperaturas. Neste teste, verifica-se que a resistência ao desgaste também cresceu com o aumento da temperatura de nitretação. No caso da amostra tratada a 400°C, a mudança abrupta no padrão de desgaste deveu-se ao rompimento da camada, que apresenta uma pequena espessura de aproximadamente 8µm (tabela 07)¹⁸.



(a)

(b)

Figura 9 – (a) Perda de massa em função da distância percorrida, e (b) Calota obtida no aço Super duplex ASTM A890 Gr 5A Nit. 500°C.

Conclusões

- Todas as temperaturas de tratamento utilizadas no aço estudado produziram camadas com grande regularidade, que tiveram suas espessuras e durezas aumentadas com os aumentos das temperaturas de tratamento.
- O aço inoxidável Super duplex tratado a 400°C ocorreu à formação de ferrita e austenita expandidas e nitreto Fe₄N. Na temperatura de 450°C formaram-se a ferrita e austenita expandidas e os nitretos de Fe₂N, Fe₃N, e Cr₂N. A 500°C a ferrita e a austenita expandida foram substituídas pelos nitretos de Fe₂N, Fe₄N, CrN, MoN e Cr₂N.
- Verificou-se por meio de difração de raios X, a variação que ocorre nos picos da austenita ou ferrita para a formação da fase “S”, responsável pelo excelente desempenho da camada formada à 400°C em relação à dureza, desgaste e corrosão.
- Em todos os casos, ocorreu um grande aumento nas resistências ao desgaste microabrasivo das amostras nitretadas, se comparado 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.
- De acordo com os resultados gerais obtidos no aço Super duplex, conclui-se que o tratamento de nitretação a 400°C, foi altamente efetivo quanto ao melhoramento da resistência ao desgaste e à corrosão.

Referências Bibliográficas

1. DILLON P. C. Corrosion Resistance of Stainless Steels - Corrosion Technology, Ed. Marcel Decker, New York, 1995.
2. RENGES, W. & BUSTER, R.G. - Ion Nitriding Application Growth for Automotive Components - Metallurgia, v.58 (5), p. 177-178, 1991.
3. VATAVUK J., ALVES JR. C., RODRIGUES J.A. - Nitretação Iônica Aplicada a Aços Inoxidáveis Martensíticos - 11º CBECIMAT, Anais Vol.1, p.47-49, Águas de São Pedro, SP, 1994.
4. Bell, T. and Li, C. X.: Low temperature nitriding and carborizing stainless steel. Advanced Materials & Progress, junho de 2002.
5. FIAUD, C. et al. - Improvement of the Corrosion Resistance of a Low Carbon Steel using a Two Step Plasma Treatment - Corrosion Science 44, p.2089-2099, 2002.
6. KLIAUGA, M.A. & POHL M. - Effect of Plasma Nitriding on Wear and Pitting Corrosion Resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 Duplex Stainless Steel - Surface and Coatings Technology 98, p.1205-1210, 1998.
7. O'BRIEN J.M. - Plasma (Ion) Nitriding - Metals Handbook ASM, v.4, p.420-424, 1991.
8. ALPHONSA, I. et al. - A Study of Martensitic Stainless Steel AISI 420 Modified using Plasma Nitriding - Surface and Coatings Technology 150, p.263-268, 2002.
9. MARCHEV, K. et al. - Surface and Coatings Technology 99, p.229-233, 1998.
10. EYRE, T. S. - Wear Characteristic of Metals, Source Book on Wear Control Technology, ASM, Metal Park, Ohio - USA, 1978.
11. YILBAS, B.S. et al. - Investigation into some Tribological Properties of Plasma Nitrided Hot-worked Tool Steel AISI H11 - Journal of Materials Engineering and Performance, v.5, n.2, p.220-224, 1996.
12. American Society for Testing and Materials ASTM A 781/A781M - 91 - Standard Practice for Casting, Steel and Alloy, Common Requirements, for General Industrial Use- Annual Book of ASTM Standards, Ferrous Castings; Ferroalloys, 1995.
13. American National Standard ASTM A890/A890M - 1998 - "Standard Specification for Casting, Iron-Chromium-Nickel-Molybdenum Corrosion-Resistant, Duplex (Austenitic/Ferritic) for General Application" - Annual Book of ASTM Standards.
14. American Society for Testing and Materials. E384-99e1: Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, 2003, vol. 03.01.
15. American Society for Testing and Materials. G 5: Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements, 1991, vol. 03.02, p. 73-79.
16. HAGEN, M.; BOLLIGER, W.; SCHOFFLER, W. - Influence of Fluoride in Chloride-Containing FGD-Suspension on the Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel - (Technical report), Bruchsal, Sulzer Weise Gmbh, 1997.
17. CHARLES, J. - Super-Duplex Stainless Steels: Structure and Properties - In: Duplex Stainless Steel, Ed. Physique, p. 3-48, France, 1991.
18. Adachi, K.; Hutchings, I. M.: Sensitivity of wear rates in the micro-scale abrasion test to test conditions and materials hardness. Wear, Artigo in press, pp. 1-4, 2004.