

# USO DA TÉCNICA DE RAIOS-X COM ÂNGULO RASANTE PARA A CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE CEMENTADA SOB PLASMA EM UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO TIPO 316L<sup>1</sup>

André Paulo Tschiptschin<sup>2</sup>

Rodrigo Magnabosco<sup>3</sup>

Carlos Eduardo Pinedo<sup>4</sup>

## Resumo

Este trabalho apresenta a utilização da técnica de Difração de Raios-X com ângulo rasante de incidência aplicada ao estudo de camada gerada durante a Cementação sob Plasma Pulsado-DC de um aço inoxidável austenítico tipo AISI 316L. A cementação foi realizada a 400°C utilizando CH<sub>4</sub> com gás condutor de carbono. Foi verificado um forte efeito endurecedor na camada cementada, atingindo cerca de 1000 HV<sub>0,025</sub>, decorrente da formação de uma camada de austenita expandida pelo carbono ( $\gamma_C$ ) cujo reticulado CFC se encontra em estado de elevada tensão residual de compressão. A camada cementada foi caracterizada por Microscopia Óptica e Difração de Raios-X convencional de Bragg-Brentano. Adicionalmente foi empregada a técnica de Difração de Raios-X por Ângulo rasante de 10°, 15° e 20° para analisar uma potencial melhora na caracterização destas finas camadas.

**Palavras-chave:** Cementação sob plasma; Difração de raios-X; Ângulo rasante.

## USE OF GRAZING ANGLE X-RAY TECHNIQUE FOR SURFACE CHARACTERIZATION OF PLASMA CARBURIZED AUSTENITIC STAINLESS STEEL TYPE 316L

## Abstract

This work presents grazing incidence X-Ray Diffraction technique by angle applied to the study of thin layer generated during DC-pulsed plasma carburizing on austenitic stainless steel type AISI 316L. Carburization was carried out at 400°C using CH<sub>4</sub> as carbon carrier gas. It was observed a strong hardening effect on the carburized layer, reaching about 1000 VH<sub>0.025</sub>, due to the formation of a layer composed of carbon expanded austenite ( $\gamma_C$ ) with CFC lattice in a high compression stress state. The carburized layer was characterized by optical microscopy and X-ray diffraction by conventional Bragg-Brentano technique. Additionally grazing incidence x-ray diffraction technique was used, with incident angles of 10°, 15° and 20° to analyze a potential improvement in characterization of such expanded austenite thin layers.

**Keywords:** Carburizing in plasma; X-ray diffraction; Grazing angle.

<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> Professor Doutor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. antschip@usp.br

<sup>3</sup> Professor Doutor do Departamento de Engenharia de Materiais. Centro Universitário da FEI. rodrmag@fei.edu.br

<sup>4</sup> Doutor em Ciências. Diretor Técnico da Heat Tech – Tecnologia em Tratamento Térmico e Engenharia de Superfície Ltda. pinedo@heattech.com.br

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos, em particular o aço AISI 316L, são amplamente utilizados nos principais segmentos industriais onde a resistência à corrosão é o critério determinante na seleção do material, em particular nas indústrias; química, petroquímica, alimentícia, farmacêutica e em aplicações como biomaterial. Apesar de sua excelente resistência à corrosão em diferentes meios o aço inoxidável austenítico possui baixa dureza e não pode ser endurecido por tratamento térmico, apenas por encruamento. Desta forma, para elevar sua resistência ao desgaste, os tratamentos de difusão sob plasma têm sido amplamente estudados com objetivo de elevar sobremaneira a dureza superficial, em níveis sempre superiores a 1000 HV.<sup>(1)</sup> A nitretação dos aços inoxidáveis foi amplamente utilizada em ampla faixa de temperaturas, sendo atualmente consagrado o tratamento superficial a baixa temperatura. Altas temperaturas de nitretação promovem a precipitação de nitretos de cromo, CrN e Cr<sub>2</sub>N, que empobrecem a matriz e diminuem a resistência à corrosão. Quando a nitretação é aplicada no aço inoxidável austenítico, em tratamentos a baixa temperatura, produz uma camada modificada com alta concentração de nitrogênio, supersaturada, conhecida como Fase-S ou austenita expandida pelo nitrogênio ( $\gamma_N$ ), que apresenta alta dureza e boa resistência à corrosão.<sup>(2-5)</sup> Atualmente, os tratamentos sob plasma têm se ampliado com a difusão intersticial de nitrogênio e/ou carbono a baixas temperaturas, em processos determinados de nitrocarburação e cementação sob plasma. Quando ocorre a difusão de carbono a camada cementada é formada de austenita expandida pelo carbono ( $\gamma_C$ ).<sup>(1,6)</sup>

Este trabalho tem por objetivo estudar a aplicação da técnica de Difração de Raios-X com ângulo rasante de incidência para melhor caracterizar as finas camadas de austenita expandida. Para este trabalho foi utilizada a austenita expandida pelo carbono ( $\gamma_C$ ) gerada em um aço inoxidável austenítico tipo AISI 316L.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado foi o aço inoxidável austenítico tipo AISI 316L, recebido na forma de barra solubilizada com diâmetro de 28,6 mm. A Tabela 1 apresenta a composição química do material utilizado. O segmento de barra foi torneado para 25 mm de diâmetro, do qual foram cortadas amostras com 5 mm de espessura. As amostras foram individualmente retificadas em ambas as faces, para garantir paralelismo, até a espessura de 3,0 mm. Para o tratamento superficial, uma das faces das amostras, foi lixada até acabamento superficial de grana 600 e na sequencia polida até pasta de diamante de 1  $\mu$ m. A limpeza das amostras foi efetuada com utilização de álcool etílico seguido de secagem em ar quente. Os ensaios de microdureza Vickers foram efetuados em um Microdurômetro Vickers Shimadzu modelo HVM2, realizadas medidas com cargas de 250 mN.

**Tabela 1.** Composição química do aço inoxidável austenítico Tipo AISI 316L. (% em massa)

<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Fe</b>
0,011	1,81	0,31	18,80	14,70	2,45	base

Os tratamentos de cementação sob plasma foram realizados em um reator de plasma pulsado-DC com parede quente. O filme passivo foi removido por um bombardeamento com plasma de hidrogênio de alta intensidade na temperatura de 350°C por um tempo de 1 hora. A cementação foi realizada a 400°C, durante 12 horas. A composição da mistura gasosa na etapa de cementação foi 18(l/h)H<sub>2</sub>:6(l/h) Ar:180(cl/h)CH<sub>4</sub>. Durante o tratamento a temperatura de cementação foi medida por dois termopares conectados diretamente nas amostras.

Para a análise microestrutural por Microscopia Óptica (MO), as amostras sofreram preparação metalográfica convencional até acabamento de diamante de 1 μm e então atacadas por técnica eletrolítica em solução 10% ácido oxálico, 6Vcc por 30s. A caracterização da camada de austenita expandida pelo carbono ( $\gamma_C$ ) é realizada tradicionalmente por técnica de Difração de Raios-X, pela qual é possível determinar o parâmetro do reticulado cristalino, o grau de supersaturação no intersticial pelo cálculo da concentração de intersticial e o grau de deformação do reticulado cristalino  $\Delta a/a$ .<sup>(5,6)</sup> Comumente a técnica convencional de Bragg-Brentano tem sido utilizada, mas o uso da técnica com ângulo rasante de incidência tem um potencial importante na melhor caracterização destas camadas, pois permite analisar camadas mais superficiais da austenita expandida sem grande interferência do substrato.

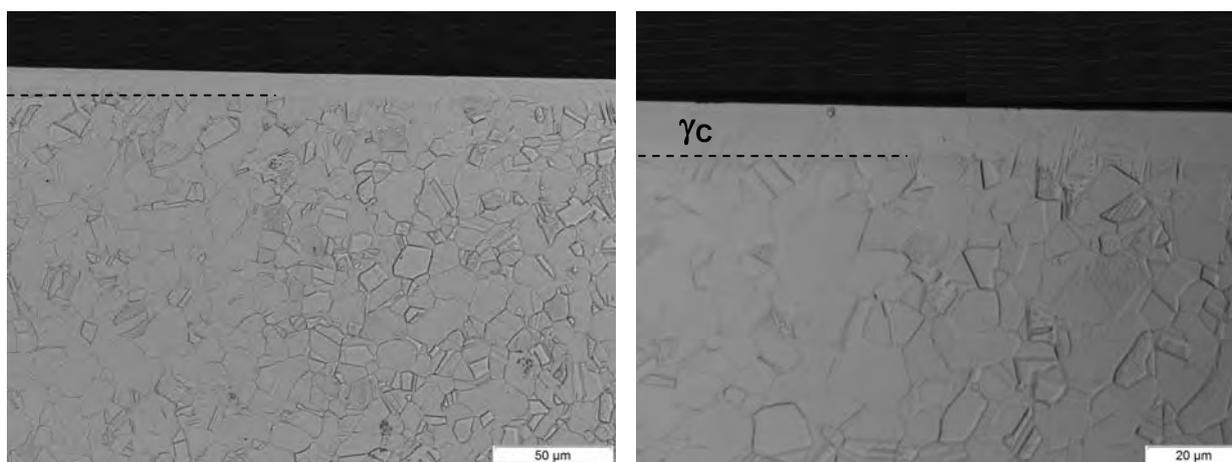
A identificação de fases antes e após a cementação sob plasma foi realizada por Difração de Raios-X (DRX). O DRX foi realizado em um equipamento Shimadzu XRD-7000, em simetria convencional  $\theta/2\theta$  de Bragg-Brentano, operando com radiação Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,15406$  nm. Os diagramas de difração foram obtidos usando velocidade de varredura angular de 0,02°/minuto e ângulo de varredura ( $2\theta$ ) de 20 a 120°. Adicionalmente, foram realizadas análises pelo método de ângulo rasante de incidência, em inclinação de 10°, 15° e 20° utilizando também radiação Cu-K $\alpha$ , velocidade de varredura angular de 0,02°/minuto e ângulo de varredura ( $2\theta$ ) de 20 a 80°. A identificação dos picos foi feita com base em informações disponíveis na literatura e banco de dados do "The International Centre for Diffraction Data<sup>®</sup> (ICDD<sup>®</sup>)".

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra uma amostra do aço após o tratamento de cementação sob plasma e a microestrutura obtida na superfície do aço AISI 316L após a cementação sob plasma é mostrada na Figura 2. Verifica-se que a camada de austenita expandida pelo carbono ( $\gamma_C$ ) formada após a cementação se apresenta de forma homogênea e contínua com espessura média de 11,2 μm. Como é característico, a camada de austenita expandida é menos susceptível ao ataque com reagente metalográfico, o que denota sua resistência à corrosão superior à da matriz.<sup>(7)</sup> Com aumento maior é possível observar que na austenita expandida há uma continuidade do delineamento dos grãos da matriz, mas de forma mais tênue.



**Figura 1.** Amostra em aço AISI 316L após a cementação sob plasma.



**Figura 2.** Microestrutura na superfície cementada mostrando a camada de austenita expandida pelo carbono ( $\gamma_c$ ).

A dureza superficial medida no topo da camada após a cementação foi de 1020HV<sub>0,0025</sub>, um aumento superior a três vezes quando comparado ao valor de 288HV<sub>0,0025</sub> determinado para o substrato sem cementação. Este forte endurecimento superficial é decorrente da elevada supersaturação em carbono na austenita, que expande o reticulado cristalino CFC e gera de um elevado nível de tensão residual de compressão na camada cementada.<sup>(8,9)</sup> Em termos comparativos, a dureza da austenita expandida, 1020HV, convertida, é equivalente a 70 HRC sendo assim evidente a melhoria na resistência ao desgaste a ser esperada deste tratamento.

Os espectros de DRX obtidos na análise convencional de Bragg-Brentano para a condição não tratada e cementada sob plasma são mostrados na Figura 3. Comparativamente a condição sem tratamento, é evidente que a cementação promove um deslocamento dos picos referentes à austenita expandida para menores valores e um simultâneo alargamento. Estas são características fundamentais dos tratamentos de difusão de intersticial a baixa temperatura, ou seja, induz-se uma supersaturação colossal em carbono de modo a gerar tensões residuais de compressão que modificam as características do espectro de difração. Entretanto, a baixa temperatura do processo, neste trabalho 400°C, não propicia condições cinéticas suficientes para a precipitação de carbonetos, confirmado pela ausência de picos indexáveis como Fe<sub>3</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> e/ou M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, típicos para este sistema.

A análise dos espectros da Figura 3 permitem calcular o parâmetro do reticulado do substrato sem tratamento, austenita virgem, com sendo  $a_{\gamma} = 3,580 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , de acordo com os valores de referência fornecidos pelos cartões da ICDD<sup>(10)</sup>,  $a_{\gamma} = 3,600 \text{ \AA}$ . O parâmetro de reticulado da austenita expandida pelo carbono foi:  $a_{\gamma_C} = 3,646 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Estes resultados mostram o aumento no parâmetro do reticulado CFC após a cementação e provocado pela supersaturação em carbono.

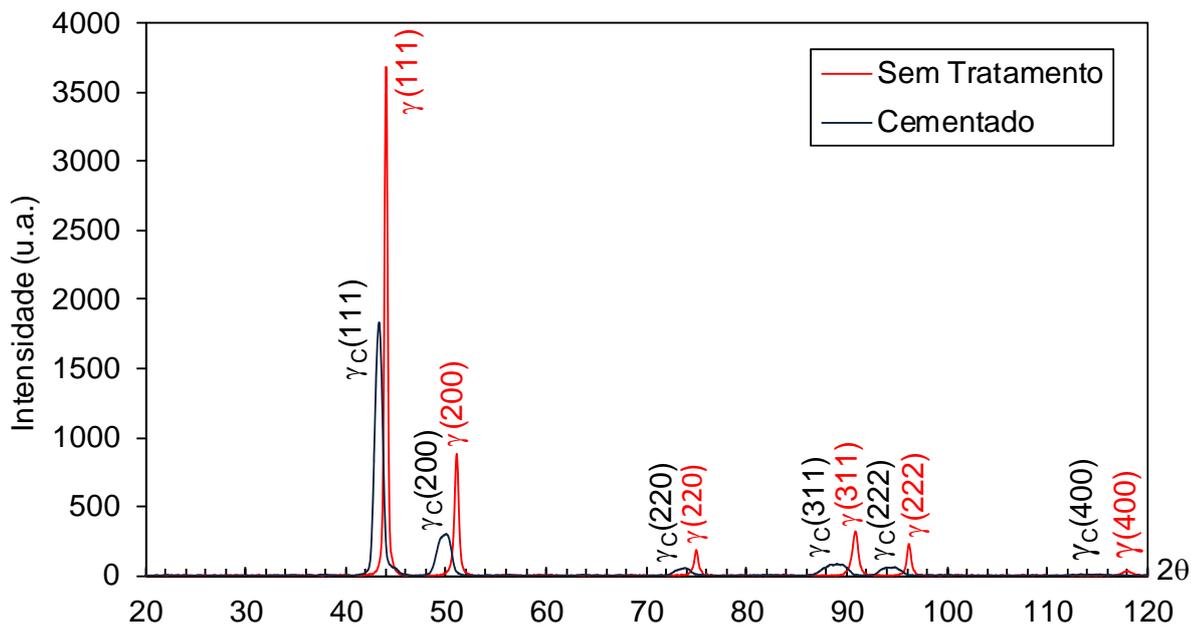


Figura 3. Espectros de DRX obtidos pelo método convencional  $\theta/2\theta$ .

A Figura 4 mostra os espectros de DRX obtidos para a condição sem tratamento pelo método do ângulo rasante de incidência. Observa-se claramente que os picos nos diferentes ângulos de análise são coincidentes. Os valores do parâmetro de reticulado calculados para esta condição foram muito próximos;  $3,6065 \text{ \AA}$ ,  $3,6061 \text{ \AA}$  e  $3,6080 \text{ \AA}$  para  $10^\circ$ ,  $15^\circ$  e  $20^\circ$  de inclinação respectivamente. Estes resultados mostram que na condição não tratada, ou seja, sem supersaturação em carbono e sem deformação cristalina o uso do método rasante tem importância menor. O valor do parâmetro de reticulado é também muito próximo ao obtido pelo método convencional de  $3,580 \text{ \AA}$ . Em todos os casos o valor do parâmetro de rede CFC da austenita é coincidente com o apresentado no cartão ICDD.<sup>(10)</sup>

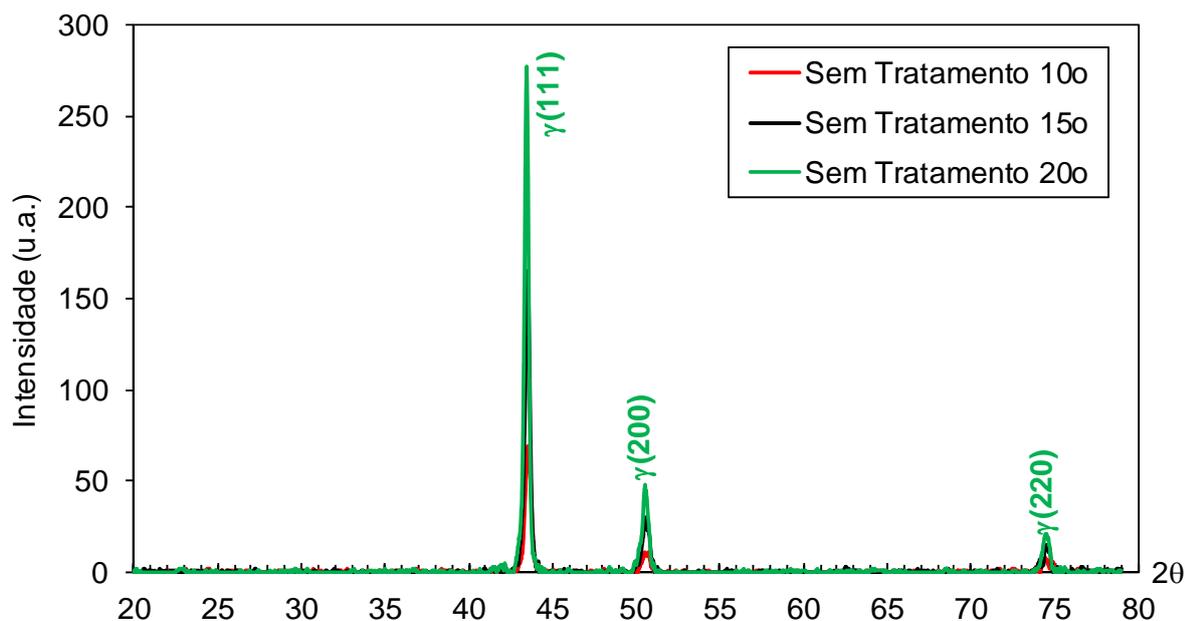


Figura 4. Espectros de DRX obtidos por ângulo rasante.

Para a condição cementada, o uso da técnica de DRX com ângulo rasante mostra resultados bastante interessantes e promissores. A Figura 5 mostra os espectros de DRX determinados para os diferentes ângulos utilizados. Em primeiro lugar é visível o maior deslocamento dos picos para menores valores de  $2\theta$  e um maior alargamento. Este resultado é consequente da análise ser realizada em camadas mais superficiais da austenita expandida, sem interferência do substrato, e por isso em maior condição de supersaturação e deformação. Ainda, existe um deslocamento dos picos para a esquerda à medida que se aumenta o ângulo de análise.

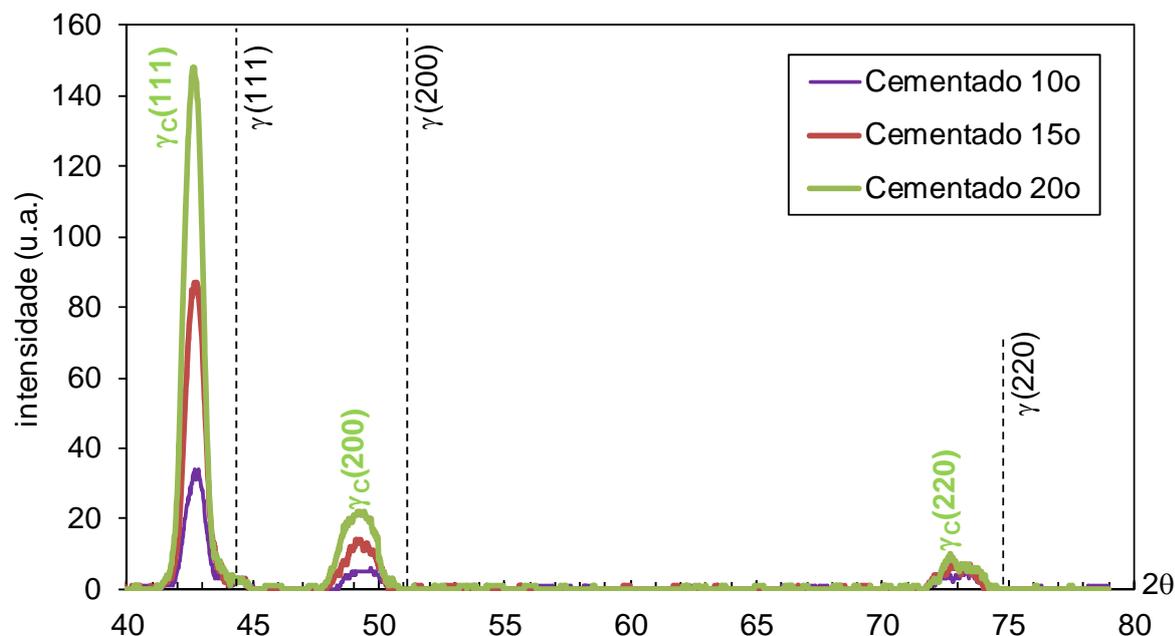


Figura 5. Espectros de DRX obtidos pelo método de ângulo rasante.

É importante observar que se comparando os espectros de DRX na condição cementada quando se usa técnica de  $\theta/2\theta$  e ângulo rasante os picos com

interferência construtiva em ângulo rasante também apresentam deslocamento e alargamento superior. Considerando que estas características são determinantes para a deformação da rede cristalina, para a geração de tensões residuais de compressão e conseqüentemente para o endurecimento, a Tabela 2 apresenta uma análise comparativa entre as duas técnicas de DRX e os principais resultados obtidos. É notável o aumento do parâmetro do reticulado CFC com a cementação e, mais importante, com a mudança na técnica de DRX. Somers<sup>(11)</sup>, mostra que na cementação a baixa temperatura de aços inoxidáveis austeníticos o parâmetro do reticulado da austenita expandida pode atingir um valor máximo de 3,7Å correspondendo a taxa de ocupação máxima de carbono nos sítios intersticiais. Com ângulo rasante, em camadas mais superficiais, o valor do parâmetro de reticulado aumenta e com isto ocorre um maior grau de deformação,  $\Delta a/a$ , claramente observado na Figura 6. Souza e colaboradores<sup>(6)</sup> reportam, após a cementação a 480°C, um valor de 2,8% obtido após análises pelo método convencional  $\theta/2\theta$ .

**Tabela 2.** Análise dos espectros de DRX obtidos pelo método convencional  $\theta/2\theta$  e por ângulo rasante

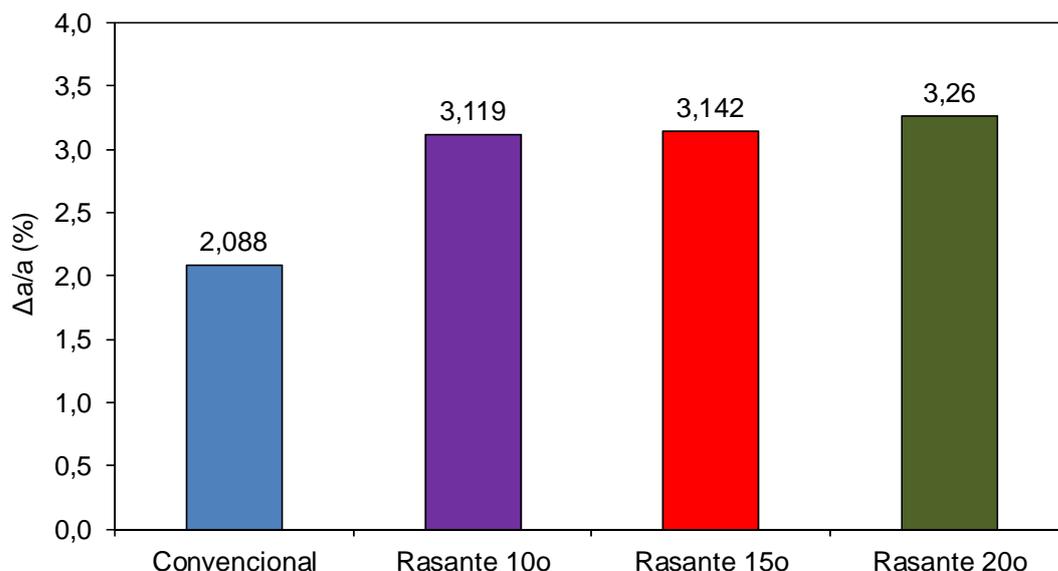
Sem Tratamento - $\theta/2\theta$	2 $\theta$	d (Å)	h	k	l	a (Å)	a (Å)	$\Delta a/a$ (%)
	44,02	2,0554	1	1	1	3,560		
	51,08	1,7867	2	0	0	3,573		
	74,98	1,2656	2	2	0	3,580	3,571	
Cementado - $\theta/2\theta$	2 $\theta$	d (Å)	h	k	l	a		
	43,32	2,0870	1	1	1	3,615		
	49,50	1,8399	2	0	0	3,680		
	73,48	1,2877	2	2	0	3,642	3,646	2,088
Cementado - 10°	2 $\theta$	d (Å)	h	k	l	a		
	42,69	2,1162	1	1	1	3,665		
	49,30	1,8469	2	0	0	3,694		
	72,42	1,3039	2	2	0	3,688	3,682	3,119
Cementado - 15°	2 $\theta$	d (Å)	h	k	l	a		
	42,68	2,1170	1	1	1	3,667		
	49,07	1,8552	2	0	0	3,710		
	72,77	1,2985	2	2	0	3,673	3,683	3,142
Cementado - 20°	2 $\theta$	d (Å)	h	k	l	a		
	42,56	2,1225	1	1	1	3,676		
	48,98	1,8581	2	0	0	3,716		
	72,84	1,2975	2	2	0	3,670	3,687	3,260

Ainda, com os resultados obtidos pelas análises dos difratogramas de DRX é possível calcular a concentração de carbono na austenita expandida utilizando a equação de Picard<sup>(12)</sup>, Equação (1), onde: " $a_{\gamma C}$ " é o parâmetro do reticulado da austenita expandida, " $a_{\gamma}$ " é o parâmetro do reticulado da austenita sem tratamento, " $A$ " é a constante de Vegard (0.0078 Å) e " $C_C$ " é a concentração atômica de carbono no reticulado.

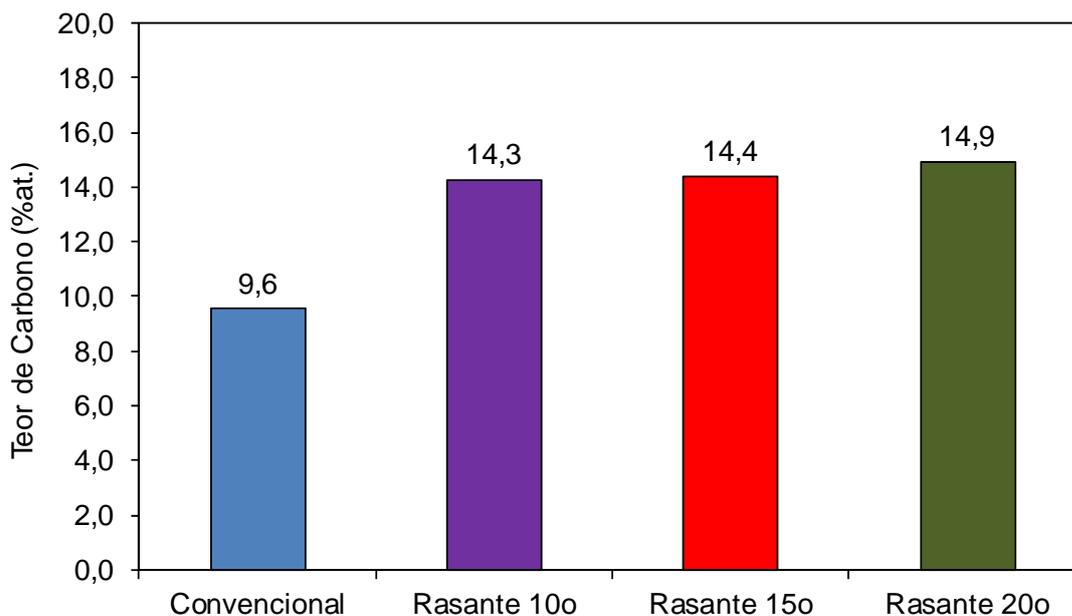
$$a_{\gamma C} = a_{\gamma} + A C_C \quad (1)$$

Verifica-se na Figura 7 que a concentração obtida em técnica de ângulo rasante é bastante superior aquela calculada com os resultados de  $\theta/2\theta$ . O valor calculado pela técnica  $\theta/2\theta$ , 9,6 %at. C é inferior ao encontrado na literatura, tendo

em vista que este procedimento é influenciado pela resposta de camadas mais profundas do material e, portanto, com grau de supersaturação progressivamente menor. Na análise por ângulo rasante de incidência, onde se analisam camadas mais superficiais, com maior supersaturação, a concentração de carbono na austenita expandida é em média de 14 %at. C, e próxima das reportadas na literatura para a cementação gasosa do aço AISI 316<sup>(13,14)</sup>. Desta forma, o uso de ângulo rasante se mostra mais adequado para caracterizar camadas de austenita expandida, levando a resultados mais reais por analisar camadas mais superficiais e sofrer nenhuma ou menor influência de respostas de posições menos supersaturadas.



**Figura 6.** Expansão relativa do reticulado CFC da austenita calculado pelo método convencional  $\theta/2\theta$  e por ângulo rasante.



**Figura 7.** Teor de carbono em supersaturação calculado pelo método convencional  $\theta/2\theta$  e por ângulo rasante.

## 4 CONCLUSÕES

O processo de cementação sob plasma a baixa temperatura foi eficiente em modificar a microestrutura superficial do aço inoxidável austenítico AISI 316L, criando uma camada de 11,4 $\mu$ m de espessura, para a qual as seguintes considerações podem ser endereçadas:

- No processo a estrutura inicial de austenita torna-se supersaturada em carbono levando a formação de austenita expandida ( $\gamma_C$ ) como única fase na camada superficial.
- Como consequência da expansão do reticulado cristalino CFC é gerado um elevado nível de tensão residual de compressão que resulta em um aumento na dureza da superfície para 1020HV0,025, contra 288HV0,0025 do substrato.
- A técnica de difração de raios-X convencional, com a geometria de Bragg-Brentano, aponta que o parâmetro de reticulado da austenita, originalmente de 3,571Å, sofreu expansão de 2,088%, passando para 3,646Å.
- A técnica de difração de raios-X pelo método de ângulo rasante de incidência, por sofrer menor ou nenhuma interferência de camadas mais profundas, aponta expansão do parâmetro do reticulado da austenita superior a 3,1%, e deste modo apresenta-se como técnica mais indicada para este tipo de determinação, necessária a determinação indireta da supersaturação de carbono através da equação de Picard.

## Agradecimento

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, pelo suporte financeiro a esta pesquisa através do Projeto Universal, Processo nº 481918/2010-8.

## REFERENCIAS

- 1 DONG, H., S-phase surface engineering of Fe–Cr, Co–Cr and Ni–Cr alloys, *International Materials Reviews* V. 55, P. 65-98, 2010.
- 2 BELL, T., Current status of supersaturated surface engineered S-phase materials, *Key Engineering Materials*, v. 373-374, p. 289-295, 2008.
- 3 BERNIS, H., KÜBL, A., Reduction in wear of sewage pump through solution nitriding, *Wear*, v. 256, p. 16-20, 2004.
- 4 BORGIOLO, F. et al. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature, *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 2474-2480, 2005.
- 5 MINGOLO, N., PINEDO, C.E., TSCHIPTSCHIN, A.P., On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 4215-4218, 2006.
- 6 SOUZA, R.M. et al. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, v. 204, p. 1102-1105, 2009.
- 7 Fewell, M.P. et al. The nature of expanded austenite, *Surface and Coatings Technology*, v.131, p. 300-306, 2000.
- 8 CAO; Y., ERNST; F., MICHAL; G.M. Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature, *Acta Materialia*, v. 51, p. 4171-4181, 2003.
- 9 CESCHINI; L., MINAK, G. Fatigue behaviour of low temperature carburized AISI 316L austenitic stainless steel, *Surface and Coating Technology*, v. 202, p. 1778-1784, 2008.

- 10 CARD 00-033-0397 – Austenite, 304 Stainless Steel – The International Centre For Diffraction Data<sup>®</sup> (ICDD<sup>®</sup>).
- 11 CHRISTIANSEN, T.L., HUMMELSHØJ, T.S., SOMERS, M.A.J., Expanded austenite, crystallography and residual stress, *Surface Engineering*, v. 26, p. 242-247, 2010.
- 12 PICARD, S. et al. Corrosion behaviour, microhardness and surface characterization of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel, *Material Science And Engineering A*, v. 303, p.163-172, 2001.
- 13 MICHAL; G.M. et al. Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties, *Acta Materialia*, v. 54, p. 1597-1606, 2006.
- 14 HEUER, A.H. et al. Interstitial Defects In 316L Austenitic stainless steel containing “colossal” carbon concentrations: an internal friction study, *Scripta Materialia*, v. 56, p. 1067–1070, 2007.