

Nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 com fluxo pulsado de nitrogênio

Plasma nitriding of ISO 5832-1 austenitic stainless steel with pulsed nitrogen flux

Andrey Matheus Vianna
andreyvianna@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Heitor Augusto Pinto Cavalli
heitor.cavalli@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Anna Carolina Sphair
anna.sphair@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Marcio Mafra
mafra@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Euclides Alexandre Bernardelli
ebarnardelli@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi estudar a influência da variação do potencial de nitrogênio na precipitação de nitreto de cromo do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 nitretado a plasma. Foram feitas nitreções a 425°C por 2 e 8 horas com fluxo contínuo e pulsado 02/18, onde os números representam o tempo, em minutos, que o fluxo de nitrogênio permanece ligado e desligado, respectivamente, com o intuito de controlar o potencial de nitrogênio. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia óptica, espectroscopia de energia dispersiva e nanodureza. Os resultados mostram que a espessura da camada de austenita expandida aumenta com o aumento do tempo de tratamento e diminui com a utilização do pulso de nitrogênio durante a nitreção. Pelas análises de difração de raios-X observou-se uma menor expansão da austenita expandida quando utilizado o fluxo pulsado do gás nitrogênio, indicando menor concentração de nitrogênio na camada. Observou-se que pulsando o gás nitrogênio tem-se uma redução na tensão residual na camada de austenita expandida, o que pode ser visto por uma redução na dureza da camada nitretada e por uma menor expansão do reticulado, diminuindo a possibilidade do aparecimento de trincas.

PALAVRAS-CHAVE: Aço inoxidável. Nitreção. Plasma. Potencial de Nitrogênio.

ABSTRACT

The aim of the present work was to study the influence of the nitrogen potential variation in the chromium nitride precipitation in ISO 5832-1 austenitic stainless steel plasma nitriding. Plasma nitriding were performed at 425°C for 2 and 8 hours with continuous nitrogen flux and pulsed nitrogen flux of 02/18, where the numbers represent the time, in minutes, that the nitrogen flux remains on and off, respectively, in order to control the nitrogen potential. The samples were characterized by X-ray diffraction, optical microscopy dispersive energy spectroscopy and nanohardness. The results show the thickness of the expanded austenite layer increases with the increase in the treatment time and decreases when pulsed nitrogen flux were used during the nitriding. By the analysis of x-ray diffractions, it was observed a smaller expansion of the expanded austenite when pulsed nitrogen flux were used, indicating a lower concentration of nitrogen in the layer. It was observed that pulsing the nitrogen gas has a reduction in the residual stress in the expanded austenite layer, which can be noticed by a decrease in the nitride layer hardness and by a smaller lattice expansion, reducing the chance of cracking.

KEYWORDS: Stainless steel. Nitriding. Plasma. Nitrogen potential.

Recebido: 31 ago. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O aço inoxidável austenítico ISO 5832-1, utilizado neste trabalho, é amplamente utilizado na indústria devido a sua alta resistência a corrosão, mas possui baixa resistência mecânica e ao desgaste, o que limita seu uso. (BORGIOI, 2005, p. 2474 - 2480)



Para contornar estas limitações podem ser realizados tratamentos de superfície, onde se destaca a nitretação a plasma, que tem por objetivo a inserção de nitrogênio em solução sólida no material, formando uma fase metaestável chamada de austenita expandida. Esta estrutura tem como característica elevada dureza, o que proporciona ao material uma melhora na resistência mecânica, ao desgaste e a fadiga. Mas pode ocorrer o aparecimento de trincas na camada devido a elevada tensão residual. (STINVILLE, 2010, p. 1947 - 1951)

Segundo Borgioli (2016) a nitretação a plasma tem a vantagem de poder ser realizada a baixas temperaturas, aproximadamente 400°C, o que evita a formação de nitreto de cromo, que ocorre a partir de temperaturas próximas de 425°C, diminuindo drasticamente a resistência a corrosão do material.

Do trabalho de Sphair (2017) vê-se a oportunidade de controlar a concentração de nitrogênio na camada de austenita expandida por meio do uso de pulsos de gás nitrogênio durante o tratamento. A partir deste resultado tem-se a oportunidade de controlar também a precipitação do nitreto de cromo, uma vez que sua formação deste é influenciada pela temperatura, pelo tempo e pela concentração de nitrogênio. (YAZICI, 2015, p. 181 - 188)

O objetivo do presente trabalho foi estudar a influência da variação do potencial de nitrogênio na precipitação de nitreto de cromo do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 nitretado a plasma.

MÉTODOS

O aço 5832-1 foi solubilizado a 1100°C por 18 minutos e, após, foram preparadas amostras por lixamento até a lixa 1200 mesh e posteriormente o polimento em suspensão aquosa de alumina de 1µm, passando por limpeza em banho de ultrassom com álcool etílico 98 GL por 5 minutos. Após a preparação as amostras passaram por uma limpeza com a utilização de plasma, já dentro do reator, a 300°C por 20 minutos e, posteriormente, foram nitretadas.

Os parâmetros utilizados na nitretação são mostrados na Tabela 1. Os pulsos do gás nitrogênio foram realizados seguindo um padrão 02/18, formando um ciclo de 20 minutos que foi repetido até que o tempo total de tratamento fosse atingido, onde os números representam o tempo em que o fluxo de nitrogênio permaneceu ligado e desligado, respectivamente.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia óptica (MO) e nanodureza. Para a caracterização da morfologia e espessura das camadas as amostras foram condicionadas quimicamente por setenta e cinco segundos em reagente Marble (4g CuSO₄ + 20ml HCl + 20ml H₂O).

Tabela 1: Parâmetros utilizados nas nitertações.

Temperatura (°C)	t_{on}/t_{off} (μs)	T_{ap}	Fluxo de gás (cm^3/min)	Pressão (torr)	Tempo de ciclo (min)	Tempo de pulso (lig/des) (min)	Código
400	50±10/ 200	500	200 (25%N ₂ +25%H ₂ +50%Ar)	4	2	02/18	2P0218
						Contínuo	2C
					8	02/18	8P0218
						Contínuo	8C

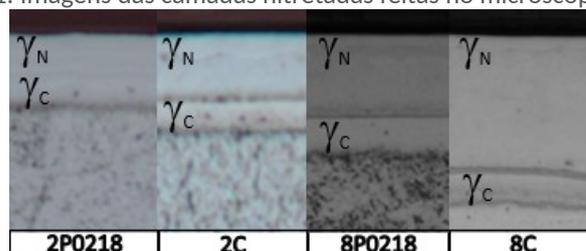
Fonte: Autoria própria (2018).

RESULTADOS

CAMADA NITRETADA

As análises por MO mostram a formação de camada dupla em todas a amostras nitretadas (Figura 1), sendo a superior com maior concentração de nitrogênio (γ_N) e a inferior com maior concentração de carbono (γ_C). Percebeu-se que a camada γ_C aumenta com o uso do pulso de nitrogênio durante a nitretação, provavelmente ocorrendo devido a difusão do carbono na camada durante o tempo em que o fluxo de nitrogênio está desligado. A camada γ_N aumentou com o aumento do tempo de tratamento e diminuiu com o uso do fluxo pulsado de nitrogênio. As medidas de espessura da camada estão na Tabela 2.

Figura 1: Imagens das camadas nitretadas feitas no microscópio óptico.



Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 2: Medidas de espessura da camada nitretada.

Amostra	Camada interna (γ_C) (μm)	Camada externa (γ_N) (μm)	Camada total ($\gamma_C + \gamma_N$) (μm)
2P0218	3,6 ± 0,3	4,2 ± 0,4	7,8 ± 0,2
2C	2,4 ± 0,2	8,6 ± 0,3	11,0 ± 0,2
8P0218	4,7 ± 0,2	10,5 ± 0,8	15,2 ± 0,6
8C	4,2 ± 0,2	18,6 ± 1,0	22,8 ± 0,8

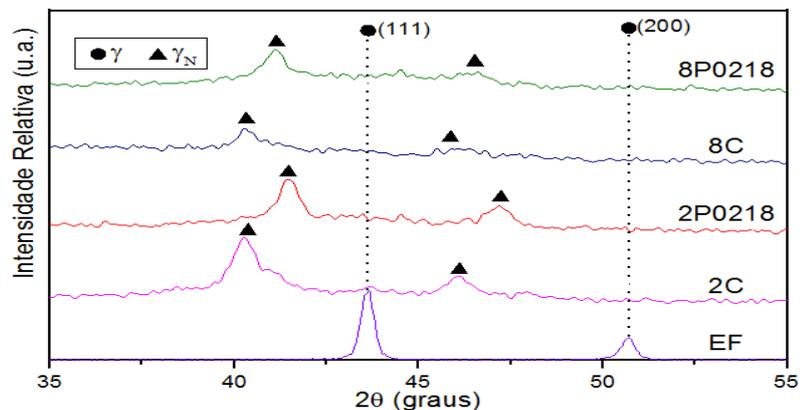
Fonte: Autoria própria (2018).

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas são mostrados na Figura 2, a partir deles é possível observar que houve maior deslocamento do pico da austenita nas amostras tratadas com fluxo contínuo de nitrogênio, indicando que há maior concentração de nitrogênio na camada das amostras. Quando comparadas as amostras com fluxo pulsado de nitrogênio tem-se maior expansão na amostra 8P0218 do que da condição 2P218, indicando que houve maior expansão da austenita para maior tempo de tratamento. Comparando a condição 2C com a 8C, observa-se que o deslocamento do pico de austenita expandida é o mesmo, mostrando que o teor de nitrogênio presente nas duas condições devem ser muito próximos, o que deve estar associado a maior precipitação de nitretos para a condição 8C. (ZAGONEL, 2012, 71 - 78)

Observou-se também que os picos se tornam mais largos nas amostras nitretadas quando comparados com a amostra em estado de fornecimento, isso pode ser justificado por gradientes de concentração de nitrogênio, defeitos cristalinos e a existência de tensão residual na camada. (WANG, 2006, p. 5067 - 5070)

Figura 2: Difração de raios-X das amostra em estado de fornecimento e das amostras nitretadas.



Fonte: Autoria própria (2018).

ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Na Tabela 3 são mostrados os valores das medições das composições relativas de cromo, molibdênio e níquel. O ponto 1 foi medido em cima de um contorno de grão, a fim de identificar a presença de nitretos de cromo, e o ponto 2 foi medido fora de contornos de grão para ser utilizada como referência.

Observou-se que para as amostras tratadas com fluxo contínuo houve um aumento na concentração de cromo nas medições do ponto 1, indicando a presença de nitretos de cromo. Segundo Borgioli (2016) outros fatores que indicam a presença de nitretos no contorno de grão são o aumento da concentração de molibdênio, que possui afinidade química com o nitrogênio, assim como o cromo, e a diminuição na concentração de níquel, que não possui boa afinidade química com o nitrogênio, o que ocorreu para as amostras 8C e 2C.

Não foram encontrados indícios da formação de nitreto de cromo nas amostras pulsadas.

Tabela 3: Medições de percentual relativo em peso dos elementos cromo, molibdênio e níquel na camada nitretada.

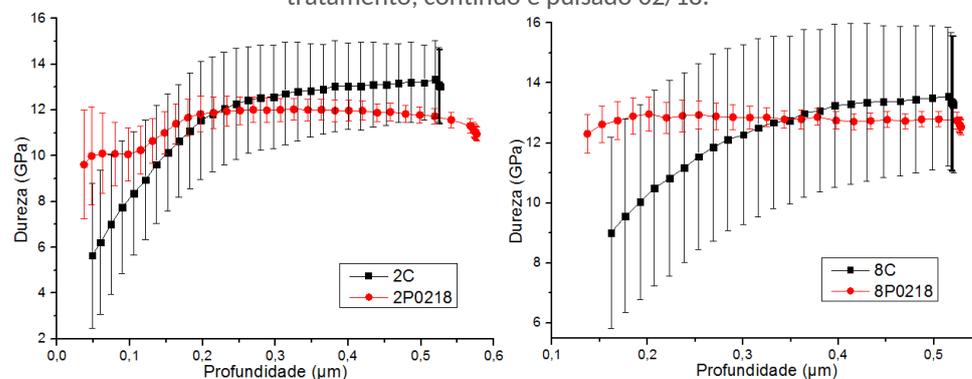
Amostra	Pontos de medição	%Cr	%Mo	%Ni	Exemplo das regiões 1 e 2
2C	1	20,7	3,2	13,7	
	2	15,5	2,2	17,4	
2P0218	1	17,9	2,4	17,4	
	2	16,5	2,5	17,3	
8C	1	23,0	5,1	9,6	
	2	16,5	2,5	17,4	
8P0218	1	17,7	2,9	15,0	
	2	15,0	2,3	16,2	

Fonte: Autoria própria (2018).

NANODUREZA

As medições de dureza são mostradas na Figura 3. Pode-se observar que as durezas das amostras tratadas com fluxo contínuo, para mesmo tempo de tratamento, se sobrepõem nas barras de erro com a dureza das amostras tratadas com fluxo pulsado. Entretanto, tem-se uma tendência de que as amostras pulsadas tenham menor dureza do que as contínuas, assim como observado em Sphair (2017). Isto ocorre devido a menor expansão do reticulado devido a menor quantidade de nitrogênio na camada de austenita expandida das amostras pulsadas. A tendência de menor dureza das amostras tratadas com fluxo pulsado resultaram na redução da chance do aparecimento de trincas na camada.

Figura 3: Dureza por profundidade de penetração das amostras de mesmo tempo total de tratamento, contínuo e pulsado 02/18.



Fonte: Autoria própria (2018).

CONCLUSÃO

Com o fluxo pulsado de nitrogênio foi possível controlar a concentração de nitrogênio na camada de austenita expandida, o que possibilitou o controle da



dureza superficial e da espessura da camada, da formação do nitreto de cromo e da fragilidade da camada.

REFERÊNCIAS

BORGIOLI, F; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface and coatings technology**. v. 200, n. 2005 , p. 2474 - 2480 , 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897204006851>>.

Acesso em: 11/07/2018.

BORGIOLI, F; GALVANETTO, E; BACCI, T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steel. **Vacuum**. v.127, n. 2016, p. 51 – 60, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X16300355>>.

Acesso em: 27/07/2018.

SPHAIR, A. C. Nitretação por plasma de aço inoxidável austenítico com fluxo pulsado de nitrogênio. 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR/Paraná, Curitiba. Disponível em:

<<http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/2970/1/>

[CT_PPGEM_M_Sphair%2c%20Anna%20Carolina_2017.pdf](http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/2970/1/CT_PPGEM_M_Sphair%2c%20Anna%20Carolina_2017.pdf)>.

Acesso em:

15/08/2018.

STINVILLE, J. C.; VILLECHASE, P.; TEMPLIER, C.; RIVIERE, J. P.; DROUET, M. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution. **Surface and coatings technology**. v. 204, n. 2010, p. 1947 – 1951, 2009. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897209007658>>.

Acesso em: 03/08/2018.

WANG, L.; JI, S.; SUN, J. Effect of nitriding time on the nitride layer of AISI 304 austenitic stainless steel. **Surface and coatings technology**. v. 200, n. 2006, p. 5067 – 5070, 2005. Disponível em:



<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897205006407>>.

Acesso em: 04/08/2018.

YAZICI, M.; ÇOMAKLI, O.; YETIM, T.; YETIM, A. F.; ÇELIK, A. The effect of plasma nitriding temperature on the electrochemical and semiconducting properties of thin passive films formed on 316L stainless steel implant material in SBF solution. **Surface and coatings technology**. v. 261, n. 2015, p. 181 – 188, 2014. Disponível em:

<<https://www.researchgate.net/publication/268696022> The effect of plasma nitriding temperature on the electrochemical and semiconducting properties of thin passive films formed on 316 L s stainless steel implant material in SBF solution>. Acesso em: 02/08/2018.

ZAGONEL, L. F.; BETTINI, J.; BASSO, R. L. O.; PAREDEZ, P.; PINTO, H.; LEPIENSKI, C. M.; ALVAREZ, F. Nanosized precipitates in H13 tool steel low temperature plasma nitriding. **Surface and coatings technology**. v. 207, n. 2012, p. 72 – 78, 2012. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897212004872>>.

Acesso em: 08/08/2018.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico: Projeto Universal 430088/2016-7.

A Fundação Araucária pela bolsa de iniciação científica.

Ao laboratório de nanoindentação da UFPR pelas medições de nanodureza.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR-CT pelas análises de EDS e DRX.