

ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L GRAU F138 NITRETADO SOB PLASMA A BAIXA TEMPERATURA

¹André Paulo Tschiptschin; ²Carlos Eduardo Pinedo

¹ Doutor em Engenharia Metalúrgica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP

² Doutor em Ciências. Heat Tech Ltda – Tecnologia em Tratamento Térmico e Engenharia de Superfície Ltda

ABSTRACT

Austenitic stainless steels cannot be conventionally nitrided at temperatures near 550°C due to intense precipitation of chromium nitrides in the diffusion zone. The precipitation of chromium nitrides increases the hardness but impairs severely the corrosion resistance. Plasma nitriding allows introducing nitrogen in the steel at temperatures below 450°C, forming predominantly expanded austenite (γ_N), with a

crystalline structure best represented by a special triclinic lattice, with a very high nitrogen atomic concentration promoting high compressive residual stresses at the surface, increasing substrate hardness from 4 GPa up to 14 GPa on the nitrided case.

Key words: plasma nitriding, austenitic stainless steel, hardening, corrosion.

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem restrições para a nitretação nas temperaturas convencionais, próximas de 550°C devido a precipitação intensa de nitretos de cromo na zona de difusão. Esta precipitação eleva a dureza, mas deteriora as propriedades de corrosão. O uso do processo de nitretação sob plasma permite introduzir nitrogênio em temperaturas inferiores a 450°C, levando a formação de uma fina camada de austenita expandida pelo nitrogênio (γ_N). Esta fase possui uma estrutura cristalina melhor representada

pelo reticulado triclinico, com elevada concentração de nitrogênio em solução sólida supersaturada, a qual promove um estado de tensões residuais de compressão capaz de elevar a dureza do substrato de 4 GPa para valores próximos de 14 GPa. O Módulo de Elasticidade se mantém próximo de 200 GPa após a nitretação.

Palavras Chave: nitretação sob plasma, aço inoxidável austenítico, endurecimento, corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam ampla aplicação nas indústrias química, petroquímica, farmacêutica, alimentícia, de biotecnologia e outras onde a resistência à corrosão seja a propriedade determinante para o desempenho do componente. Entretanto, estes aços possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) na temperatura ambiente e não são passíveis de tratamento térmico de endurecimento. Resta para esta família o mecanismo de endurecimento por deformação a

frio, encruamento, que limita formas, dimensões e nível de endurecimento.

Os tratamentos superficiais, como a nitretação, podem ser um opção viável para estes aços. Entretanto, o processo de nitretação não pode ser realizado em temperaturas superiores a 550°C devido a intensa precipitação de nitretos complexos de cromo na zona de difusão Venkatesan et al., (1997), Larisch et al., (1999), Czerwiec et al., (2000), and Liang et al., (2000). A precipitação dos nitretos eleva a dureza, mas diminui sensivelmente a resistência à corrosão destes aços. A nitretação sob plasma permite introduzir nitrogênio no aço a baixa temperatura, suficiente para formar uma fase

metaestável de elevada dureza sem diminuir a resistência à corrosão. A literatura descreve esta fase como sendo uma solução sólida supersaturada de nitrogênio na austenita metaestável. De acordo com os autores Menthe e Rie (1999), Pranevicius et al., (2001), Picard et al., (2001) e Fossati et al., (2006), esta fase encontra-se livre de nitretos, com reticulado cristalino CFC altamente expandido, conduzindo a um elevado estado de tensões residuais de compressão na camada nitretada, sendo denominada; “Fase-S” ou “Austenita Expandida – γ_N ”. A expansão volumétrica no reticulado CFC, associada à supersaturação em nitrogênio é observada pelo deslocamento dos picos de difração de raios-X para a esquerda, menores ângulos 2θ , e pelo seu alargamento. Apesar destes trabalhos, a definição do reticulado cristalino da austenita expandida ainda não é clara Lutteroti et al., (1998).

Este trabalho apresenta um estudo detalhado da estrutura da austenita expandida por Difração de Raios X com refinamento pelo Método de Rietveld e das principais propriedades obtidas na nitretação sob plasma a baixa temperatura no que se refere as propriedades mecânicas e de corrosão.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado foi o aço inoxidável austenítico Tipo AISI 316L GRAU F138, recebido na forma de barra solubilizada com diâmetro de 28,6 mm. Amostras com 5 mm de espessura foram retiradas por corte transversal. Antes dos tratamentos sob plasma as amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante de 1 μm . A composição química do aço estudado é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química. % em massa.

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
0,011	0,31	1,81	18,8	14,7	2,45

A nitretação sob plasma foi realizada em um reator de fonte DC/Pulsada com câmara quente ELTROPULS GmbH. O processo inclui uma etapa de bombardeamento iônico com hidrogênio para remover a camada passiva e ativar a superfície. A possibilidade de remover a camada passiva sob plasma é uma grande

vantagem sobre processos convencionais de remoção química, física ou mecânica, que podem danificar a qualidade superficial dos componentes. A nitretação foi conduzida a 400°C por 12 horas, utilizando as misturas gasosas 1N₂:3H₂ e 3N₂:1H₂. A pressão em nitretação foi de 250 Pa, em tensão de operação de 470 Volts.

As fases presentes na camada nitretada foram caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura. O reagente metalográfico utilizado é composto por partes iguais de HNO₃:HCl:H₂O, por imersão. A identificação foi realizada por Difração de Raios X (DRX), em um equipamento Philips utilizando radiação Cu-K α , comprimento de onda $\lambda = 0.1542$ nm e simetria geométrica $\theta/2\theta$ de Bragg-Brentano. O Método de Rietveld Lutteroti et al., (1998) foi utilizado para refinar os espectros de DRX como forma eficiente de separar os picos de DRX sobrepostos, permitindo a uma determinação precisa das fases presentes, suas estruturas cristalinas e fração.

A dureza e o Módulo de Elasticidade foram determinados por técnica de nanoindentação em um equipamento Fischerscope H100, com indentador Vickers sob carga de 25 mN. Os resultados foram analisados por uma rotina computacional baseada no modelo de Oliver-Pharr (1992), detalhado em trabalho anterior por Franco JR et al. (2004).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a microestrutura típica da camada nitretada sob plasma a 400°C.

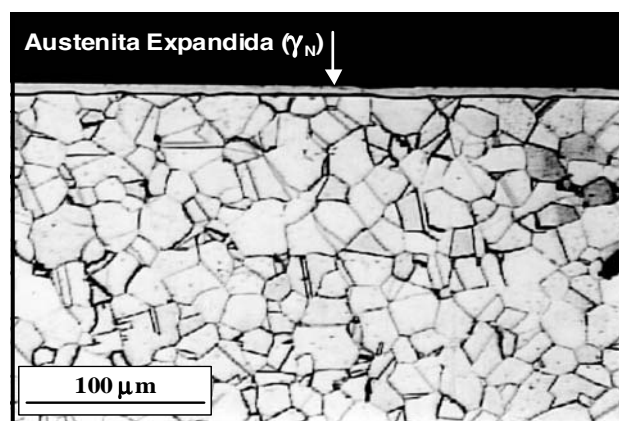


Figura 1 – Microestrutura da seção transversal do material nitretado sob plasma a 400°C.

Observa-se que a camada de austenita expandida pelo nitrogênio (γ_N) apresenta-se fina, homogênea e contínua, com coloração branca frente ao substrato típico do aço inoxidável austenítico. Esta diferença de reação frente ao ataque metalográfico mostra a boa resistência à corrosão da austenita expandida. As camadas de (γ_N) possuem espessura de $7,1 \pm 0,48 \mu\text{m}$ e $11,5 \pm 0,67 \mu\text{m}$, após a nitretação com mistura gasosa de $1\text{N}_2:3\text{H}_2$ e $3\text{N}_2:1\text{H}_2$, respectivamente. O comportamento de menor ataque do reagente metalográfico à camada nitretada já é um indicativo da resistência à corrosão após a nitretação.

A Figura 2 mostra os espectros de DRX para a nitretação sob plasma a 400°C nas duas misturas gasosas estudadas.

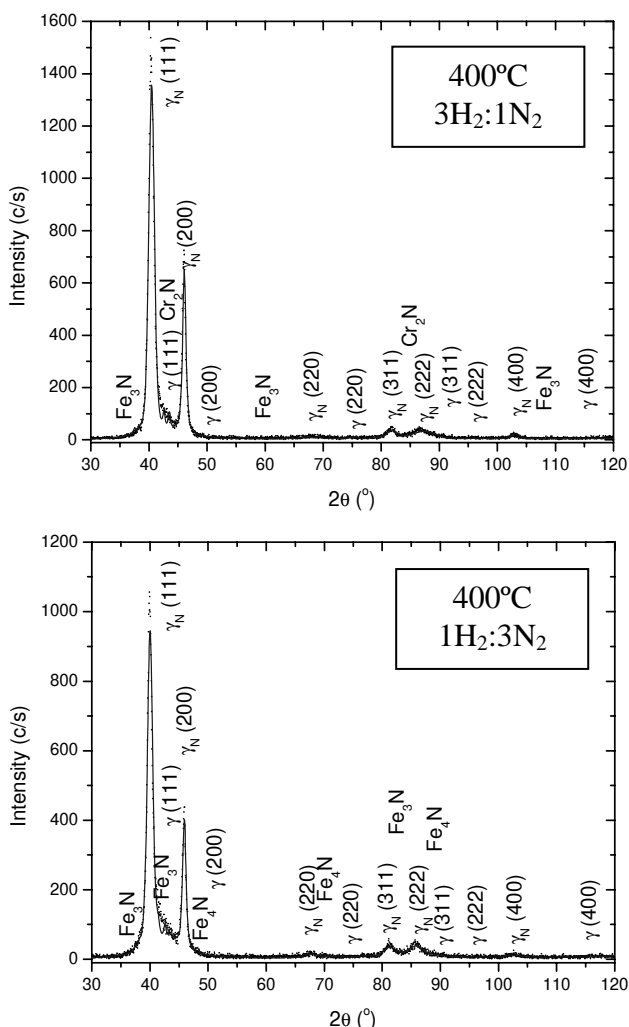


Figura 2 – Espectros de DRX após refinamento pelo Método de Rietveld.

A identificação das fases com relação à sua estrutura cristalina, fração e parâmetros de reticulado obtidas na análise pelo Método de

Rietveld são apresentados na Tabela 2. Verifica-se que a fase predominante é a austenita expandida, associada à precipitação de nitretos de ferro e cromo tipo; $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, e Cr_2N . De acordo com a composição química do aço é de se esperar que os nitretos dissolvam simultaneamente Fe, Cr e Mo, Lutteroti et al. (1998), mas a estequiometria destas fases não pode ser determinada. Como consequência de uma maior incorporação de nitrogênio na camada nitretada, γ_N , a fração de nitretos aumenta com o aumento da fração de nitrogênio na mistura gasosa nitretante.

Em comparação com a austenita virgem, os picos de difração da austenita estão deslocados para a esquerda e alargados, este fato é decorrente da supersaturação de nitrogênio no reticulado da austenita expandida γ_N . A expansão do reticulado eleva o parâmetro de rede da austenita para valores próximos de $0,395 \text{ nm}$. Como comparação, o reticulado cristalino da austenita virgem, avaliado por DRX é de $0,359 \text{ nm}$ e o valor apresentado na base de dados JCPDS-ICDD® (1995) é $0,360 \text{ nm}$.

Tabela 2 - Fases, fração volumétrica e parâmetros dos reticulados presentes na camada nitretada e identificadas pelo Método de Rietveld.

Fase	Condição	
	$3\text{N}_2:1\text{H}_2$	$1\text{N}_2:3\text{H}_2$
γ_N	(T) 89.60% $a = 0,395\text{nm}$ $\alpha = 89,24^\circ$ $\beta = 91,51^\circ$ $\epsilon = 1,51^\circ$	(T) 96.70% $a = 0,394\text{nm}$ $\alpha = 88,82^\circ$ $\beta = 92,34^\circ$ $\epsilon = 2,34^\circ$
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$	(HCP) 4.70% $a = 0,272\text{nm}$ $c = 0,422\text{nm}$	(HCP) (0,80%)
$\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$	(CFC) 3.70% $a = 0,378\text{nm}$	(CFC) 0%
Cr_2N	(HCP) 1.80% $a = 0,481\text{nm}$ $c = 0,450\text{nm}$	(HCP) 2.50% $a = 0,481\text{nm}$ $c = 0,450\text{nm}$

Os planos {200} da austenita expandida γ_N apresentam-se mais alargados do que os outros planos. Este fato é forte indicativo que o reticulado cristalino tem um desvio da célula unitária CFC. Diferentes tipos de células unitárias foram testados pelo Método de Rietveld; tetragonal, monoclinica e triclinica. A distorção observada não pode ser representada por uma célula unitária tetragonal ou monoclinica. A célula triclinica de face centrada (TFC) foi a única célula unitária que reproduziu as posições (111) e (200) dos picos de difração. Portanto, o reticulado cristalino da austenita expandida γ_N pode ser descrito de melhor forma por uma célula unitária triclinica especial (T), Venkatesan et al., (1997), com uma distorção ϵ dos ângulos da célula em decorrência da presença do intersticial. De acordo com o modelo proposto por Fewell et al., (2000), a estrutura triclinica é a que melhor descreve os resultados encontrados e representa bem a distorção encontrada no reticulado cristalino da austenita expandida.

A Tabela 3 apresenta a expansão relativa do parâmetro do reticulado da austenita expandida quando com a austenita virgem, $\Delta a/a\gamma$ (%), onde: $\Delta a = a\gamma_N - a\gamma$, e o teor de nitrogênio presente na austenita expandida C_N é calculado de acordo com a equação de Picard et al., (2001):

$$a\gamma_N = a\gamma + AC_N$$

onde A é a constante de Vegard's (0,00078 nm).

Verifica-se que a quantidade de nitrogênio dissolvida no reticulado cristalino da austenita, calculado como sendo superior a 45% em massa, leva a uma supersaturação muito elevada.

A Tabela 2 mostra ainda o valor da largura dos picos a meia altura dos picos da austenita (Full-Width-Half-Maximum/FWHM). A expansão do reticulado na austenita é responsável pelo aumento no campo de tensões residuais de compressão nesta fase, resultando no forte efeito endurecedor. Borgioli et al., (2005) descrevem a observação, por microscopia óptica, de bandas de escorregamento na austenita expandida formada após a nitretação sob plasma a baixa temperatura, sugerindo que a sua formação é

decorrente de tensões residuais de compressão na camada nitretada.

Tabela 3 - Expansão do reticulado cristalino, concentração de nitrogênio e valores dos parâmetros FWHM na austenita expandida γ_N .

Condição	3N ₂ :1H ₂	1N ₂ :3H ₂
$\Delta a/a$ (%)	10.05 $C_N = 46.28\%$	9.72 $C_N = 44.86\%$
FWHM (°)	(111) 1.10 (200) 1.18 (220) 2.28 (311) 4.88	(111) 1.12 (200) 1.76 (220) 2.34 (311) 5.63

As propriedades mecânicas da superfície nitretada a baixa temperatura, avaliadas por nanoindentação, são mostradas nas Figuras 5 e 6. A Figura 5 mostra o forte efeito endurecedor na nitretação, capaz de elevar a dureza na camada para valores em torno de 14 GPa, comparado com a dureza da austenita virgem de 3,6 GPa. Este endurecimento é consequência das tensões residuais de microdistorções promovidas pela formação de falhas de empilhamento, Christiansen e Somers (2004), originadas pela supersaturação do reticulado pelo intersticial. O Módulo de Elasticidade da austenita expandida permanece inalterado, cerca de 200 GPa, quando comparado com o substrato, Figura 6.

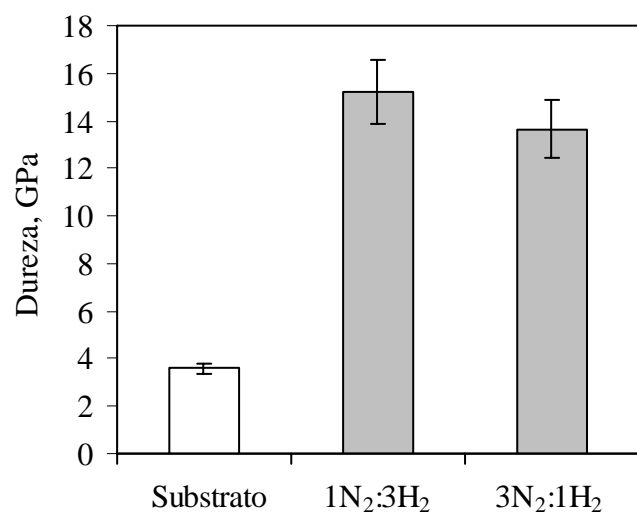


Figure 5 - Dureza nas superfícies nitretadas sob plasma a 400°C.

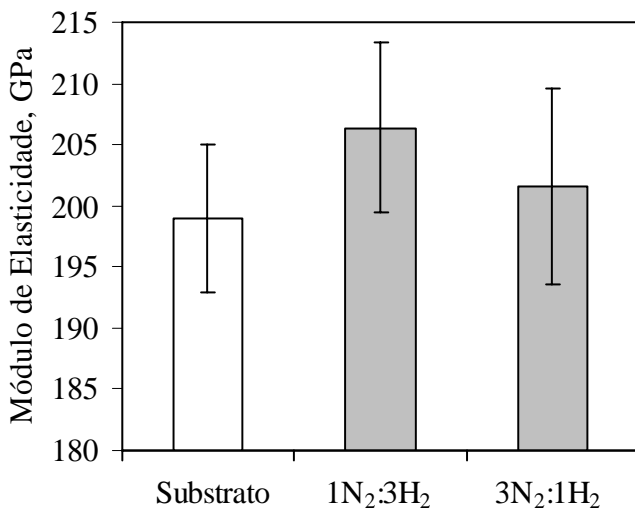


Figure 6 - Módulo de Elasticidade nas superfícies nitretadas sob plasma a 400°C.

A nitretação sob plasma a baixa temperatura maximiza a dureza do aço inoxidável austenítico e, do ponto de vista clássico, deve promover uma melhoria sensível na resistência ao desgaste.

Para sistemas de revestimento, a dureza não é a única propriedade que controla as propriedades tribológicas de desgaste e adesão. A resistência a fratura deve ser especialmente considerada no caso em que o substrato é muito mais mole que o revestimento. De acordo com Zheng and Ramanlingham (1996) o ajuste entre o Módulo de Elasticidade do revestimento e do substrato é um fator de fundamental importância para obter o melhor desempenho do sistema.

Leyland e Matthews (2000) apontam a necessidade de um baixo módulo de elasticidade no revestimento, especialmente se E pode ser ajustado a um valor próximo ao do substrato, minimizando assim as tensões na interface substrato/revestimento.

Sob estas considerações e assumindo que a camada de austenita expandida possa ser tratada de forma similar a um revestimento tribológico, a nitretação sob plasma a baixa temperatura é um processo importante para o endurecimento superficial dos aços inoxidáveis austeníticos. A formação da austenita expandida deve contribuir para uma melhoria nas propriedades tribológicas do aço, não apenas pelo intenso efeito endurecedor, mas também por manter o Módulo de Elasticidade em níveis próximos ao do substrato.

4. CONCLUSÕES

A nitretação sob plasma do aço inoxidável austenítico AISI 316L GRAU F138 na temperatura de 400°C, promove a formação de uma camada constituída predominantemente de austenita expandida pelo nitrogênio “ γ_N ”, com a precipitação minoritária de nitretos de ferro e cromo. Para uma mistura gasosa 3N₂:1H₂ predominam os nitretos de ferro ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N, sobre o Cr₂N. Uma menor fração de nitrogênio na mistura gasosa, 1N₂:3H₂, promove a precipitação de nitreto de cromo Cr₂N e uma precipitação minoritária de nitretos de ferro.

As análises por DRX realizadas pelo Método de Rietveld permitem inferir que o reticulado cristalino da austenita expandida é melhor descrito por uma estrutura Triclínica especial (T), com uma distorção ϵ nos ângulos do reticulado decorrente da presença do nitrogênio supersaturando a solução sólida.

O elevado teor de nitrogênio (cerca de 45% atômico) conduz a uma expansão marcante da célula unitária. O parâmetro do reticulado da austenita aumenta de $a = 0,359$ nm para a austenita virgem (CFC) para $a = 0,395$ nm na austenita expandida (T).

A distorção da célula unitária é da ordem de 10%, ocasionando um elevado nível de tensões residuais de compressão, responsáveis pelo elevado efeito endurecedor, capaz de elevar a dureza para 14,0 GPa. Apesar desta elevação na dureza, o Módulo de Elasticidade (E) na austenita expandida permaneceu em níveis de 200 GPa.

AGRADECIMENTO

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo auxílio financeiro através do Projeto Temático-PRONEX, Processo N° 03/10157-2.

REFERÊNCIAS

BORGIOLO, F., FOSSATI, A., GALVANETTO, E. AND BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2474-2480, 2005.

- CHRISTIANSEN, T., SOMERS, M.A.J.; On the crystallography structure of S-phase, **Scripta Materialia**, v. 50, p. 35-37, 2004.
- CZERWIEC, T., RENEVIER, N. AND MICHEL, H. Low-temperature plasma-assisted nitriding, **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 267-277, 2000.
- FEWELL, M.P., MITCHELL, D.R.G., PRIEST, J.M., SHORT, K.T. AND COLLINS, G.A. The nature of expanded austenite, **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 300-306, 2000.
- FOSSATI, A., BORGIOLO, F., GALVANETTO, E. AND BACCI, T.; Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 3511-3517, 2006.
- FRANCO JR., A.R., PINTAÚDE, G., SINATORA, A., PINEDO, C.E. AND TSCHIPTSCHIN, A.P.; The use of vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and Vickers hardness, **Materials Research**, v. 7, No. 3, p. 483-492, 2004.
- JCPDS-ICDD (1995) – N° 31-0619, Goldschmidt, Metalurgia, v. 40, p. 103, 1949 citado em JCPDS-ICDD® data files.
- LARISCH, B., BRUSKY, U. AND SPIES, H-J.; Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures, **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 205-211, 1999.
- LEYLAND, A. AND MATTHEWS, A.; On the significance of H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour, *Wear*, v. 246, p. 1-11, 2000.
- LIANG, W., BIN, X., ZHIWEI, Y. AND YAQIN, S.; The wear and corrosion properties of stainless steel nitrided by low-pressure plasma-arc source ion nitriding at low temperatures, **Surface and Coatings Technology**, v. 130, p. 304-308, 2000.
- LUTTEROTI, L., CECCATO, R., DALMASCHIO, R. AND PAGANI, E.; Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by the Rietveld method, **Materials Science Forum**, v. 278-281, p. 87-92, 1998.
- MENTHE, E. AND RIE, K-T.; Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 199-205, 1999.
- OLIVER, W. C. AND PHARR, G.M.; A new improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments, **Journal of Materials Research**, v. 7, No. 6, p. 1564-1582, 1992.
- PICARD, S., MEMET, J. B., SABOT, R., GROSSEAU-POUSSARD, J. L., RIVIÈRE, J. P. AND MEILLAND, R.; Corrosion behaviour, microhardness and surface characterisation of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel, **Materials Science and Engineering A**, v. 303, p. 163-172, 2001
- PRANEVICIUS, L., TEMPLIER, C., RIVIERE, J.-P., MÉHEUST, P., PRANEVICIUS, L. L. AND ABRASONIS, G.; On the mechanism of ion nitriding of an austenitic stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, v. 135, p. 250-257, 2001.
- VENKATESAN, K., SUBRAMANIAN, C., GREEN, L.K. AND STRAFFORD, K.N.; Influence of chromium content on corrosion of plasma-nitrided steels, **Corrosion**, v. 53, p. 507-515. 1997.
- ZHENG, L. AND RAMALINGAM, S.; Multi-layer and composite structures for advanced coatings, **Surface and Coatings Technology**, v. 81, p. 52-71, 1996.