

Efeito do Encruamento no Processo de Nitretação de Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 304 e 316.

J. Vatauk¹, S. A. L. Pereira², W. A. Monteiro³

² MAHLE, Rodovia Anhanguera, sentido interior - capital, km 49,7 - 13.210-877 Jundiaí / São Paulo, SP. - pereira.silvio@usp.br

¹ Universidade Presbiteriana Mackenzie, ² MAHLE Metal Leve S/A, ³ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN

RESUMO:

*Foi estudado o comportamento da nitretação de aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e 316 através de comparação entre diferentes graus de deformações anteriores aos processos de nitretações gasosa, plasma e líquida. A microestrutura, espessura, microdureza e microcomposição química foram avaliadas por técnicas de microscopia óptica, microdureza e microscopia eletrônica de varredura. Por meio destas técnicas observou-se que deformações plásticas prévias não influenciaram diretamente na espessura da camada. Uma maior profundidade de difusão pode ser observada nos aços AISI 304. Além disso, duas distintas camadas podem ser identificadas como resultado dos tratamentos, uma formada por uma matriz de austenita expandida pelos átomos de nitrogênio e outra logo **abaixo com menor espessura expandida por átomos de carbono.***

Palavras Chaves: Nitretação, Deformação Plástica, Austenita expandida,

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados em equipamentos para processos químicos nas indústrias farmacêutica, alimentícia, têxtil, petróleo, celulose entre outras, onde esses componentes ficam expostos a condições ambientais adversas e baixas temperaturas. Esses aços também são muito empregados em próteses ortopédicas devido a sua biocompatibilidade (DAVIS, 1994).

Os aços inoxidáveis austeníticos, apesar de possuírem elevada resistência à corrosão, possuem baixa dureza e um fraco comportamento tribológico. Essas características impedem a sua aplicação em situações que exijam resistência ao desgaste. Dessa maneira estudam-se várias alternativas com o objetivo de alterar as

propriedades superficiais, sem comprometer, no entanto, as demais propriedades, como a resistência à corrosão.

Uma alternativa que vem sendo estudada para obter tal propriedade é o processo termoquímico conhecido como nitretação, que basicamente pode ser processado por três métodos bastante conhecidos, são eles: nitretação gasosa, em banho de sais e a plasma. O processo de nitretação independente do método do seu processo aumenta a dureza superficial destes aços, o que promove maiores resistências ao desgaste (CASTELETTI, 2008).

Muitos autores têm mostrado que é possível nitretar aços inoxidáveis austeníticos de tal maneira que uma fase é formada com o nitrogênio permanecendo em solução sólida, aumentando a dureza superficial e resistência ao desgaste sem comprometer a resistência à corrosão. Esta fase é referida como austenita expandida pela ação do nitrogênio e é denominada como fase γ_N ou S. Uma das características que permite a identificação desta fase refere-se as suas reflexões obtidas por difração de raios-X que são deslocadas para ângulos de Bragg menores em relação aos normais para a austenita (JERZY, 2004).

A nitretação a plasma permite a introdução de nitrogênio no aço em temperaturas por volta de 450°C, formando estruturas muito duras e fases metaestáveis resistentes à corrosão. Diversos trabalhos na literatura descrevem esta fase formada em baixa temperatura como fase supersaturada de nitrogênio, com uma estrutura cristalina FCC distorcida, livre de nitretos, chamada de fase “S” ou austenita expandida “ γ_N ” (PRANEVICIUS, 2001 e PICARD, 2001).

A resposta dos aços inoxidáveis austeníticos aos processos de nitretação convencionais (temperaturas entre 500 e 600°C) é surpreendente, pois mesmo partindo-se de um metal de base com cerca de 200 HV, a dureza atingida na camada nitretada pode atingir valores da ordem de 1300 HV. Este valor de dureza é da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados em carbonetos presentes em alguns aços ferramenta. O pesquisador I. L. Singer foi o primeiro autor a identificar esta camada como sendo austenita expandida, mas também é uma fase que é chamada de “fase S” ou “fase m”. A austenita expandida é uma camada rica em nitrogênio, formada em aços inoxidáveis austeníticos, como no caso do aço AISI 304, após nitretação com temperaturas por volta de 500°C. Análises estruturais mostram que a camada modificada é dominada por uma fase cúbica com considerável expansão da rede da austenita. Em alguns casos, uma fina camada

(<0,1 μ m) de CrN e α -Fe precipita na superfície. Os parâmetros de rede demonstram que a austenita expandida pode ser descrita por uma estrutura cristalina triclínica especial (FEWELL, 2000).

O encruamento pode influenciar na cinética de difusão, influenciando consequentemente na formação da camada nitretada, porém não se vê estudos sendo realizados sobre o assunto. Este trabalho deverá abordar um estudo na cinética do processo de nitretação aplicada aos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316 quando submetido a diferentes graus de deformação plástica a frio.

MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho:

Materiais:

Os aços inoxidáveis austeníticos podem ter expressivas taxas de deformação e endurecimento quando trabalhadas a frio. Logo, para o presente estudo foram utilizados chapas laminadas e recozidas de aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 com 1,0 mm de espessura e AISI 316 com 1,5 mm de espessura.

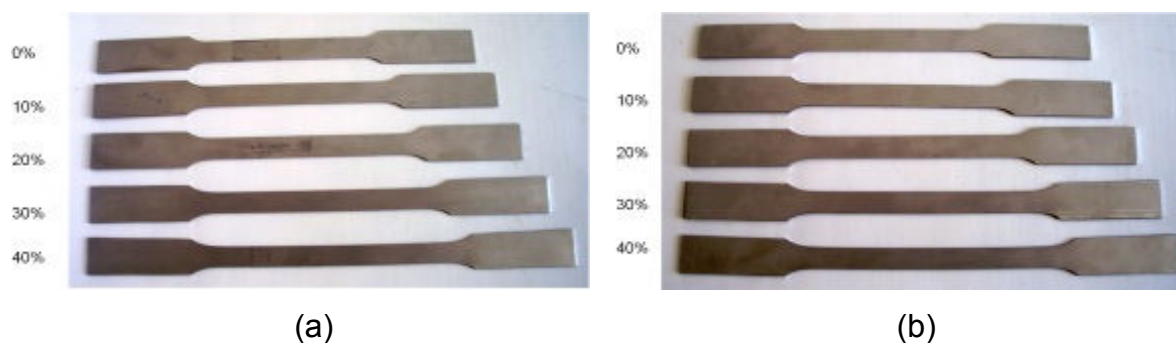
Tabela1. Composição química dos aços estudados. NBR 5601:1981

AISI	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Ni	%Cr	%Mo
304	0,08	1,00	2,00	0,045	0,03	8,0 / 10,0	18,0 / 20,0	-
316	0,08	1,00	2,00	0,045	0,03	10,0 / 14,0	16,0 / 18,0	2,0 / 3,0

Deformação dos Corpos de Prova

Dentre as varias formas de se produzir deformações plásticas nos materiais, no presente trabalho corpos de provas foram preparados para serem deformados por ensaio de tração, realizado em uma maquina universal de tração MTS810, tendo como referência o procedimento de ensaio ASTM E8M-98.

As taxas de deformação (**deformação convencional**) foram controladas de acordo com interesse do presente estudo: 0% (recozida), 10%, 20%, 30%, 40% (figura 1).



Figuras 1: Corpos de prova ensaiados (a) AISI 304 e (b) AISI 316.

Nitretações

Os três possíveis tipos de nitretação foram explorados. Para isto, cada corpo de prova foi dividido em quatro amostras iguais (figura 2):

- Amostras 1: Preservada para caracterização do estado inicial a qual as amostras foram nitretadas;

- Amostras 2: Nitretação gasosa a 570°C por 3,5 h;

- Amostras 3: Nitretação a plasma a 430°C por 5 h;

- Amostras 4: Nitretação líquida a 570°C por 2h.

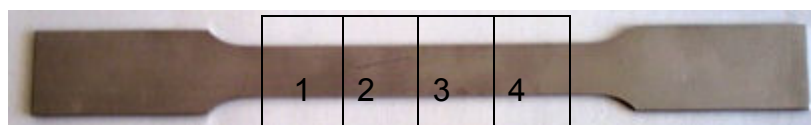


Figura 2: Esquema da divisão de amostras de cada corpo de prova

Preparação Metalográfica para Microscopia Óptica

Das amostras nitretadas e sem nitretação foram seccionada transversalmente através de um cortador metalográfico (“cut-off”) uma pequena parte de 5 mm para as mesmas serem embutidas a quente em baquelite.

Com as amostras já embutidas em corpos de prova de baquelite, elas foram lixadas e polidas em politrizes semi-automática de acordo com seqüência dada abaixo:

1. Lixamento seguindo a granulometria de lixa 120, 240, 320, 400 e 600;
2. Polimento seguindo a sequencia de abrasivos de diamante de 6 e 1 μm .
3. Polimento final com alumina coloidal.

Caracterização e Registro Metalográfico

As amostras devidamente polidas foram atacadas quimicamente com reagente de Marble. Após ataque metalográfico, as amostras foram avaliadas em um

microscópio óptico Leica com programa de captura de imagem A4iDocu. Com um aumento de 500x a espessura da camada nitretada foi medida e o seu registro fotográfico também foi realizado.

Preparação das Amostras para M.E.V.

A preparação seguiu a seguintes etapas:

1. Re-polimento das amostras;
2. Limpeza das amostras;
3. Deposição de fina camada condutiva de alumínio.

Amostras-padrões utilizadas para determinação da concentração de carbono foram preparadas juntas às amostras avaliadas.

Caracterização por M. E. V.

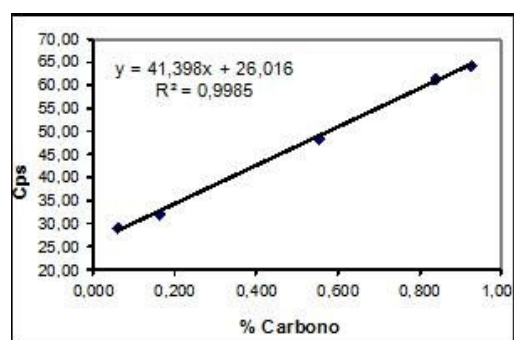
Através de um analisador de WDS Microspec instalado em um microscópio eletrônico de varredura (M.E.V.) PHILIPS Quanta 600 os elementos nitrogênio e carbono foram quantificados. A partir da superfície de amostra analisada, foram determinadas curvas de composição de N e C por pontos de análise com distancia entre eles de 5 μm .

Tabela 1: Parâmetros do MEV para análise do N e C.

Distância de trabalho	12,25 mm
Tamanho do feixe "Spot size"	7,5
kV	12
Densidade de corrente	50 nA
Tempo de exposição	20 s

O elemento nitrogênio foi quantificado automaticamente pelo microscópio. Contudo, o método não se mostrou eficaz para o carbono, levando a erros consideráveis.

Já o método da curva de calibração se mostrou muito eficaz. Os parâmetros do microscópio foram mantidos conforme tabela 1 e através de cinco padrões de aço



carbono (0,060%C - 0,163%C - 0,554%C - 0,838%C - 0,926%C) a curva de intensidade do pico de carbono foi levantada (figura 3).

Com a expressão da reta ($Y=41,398X+26,016$) da figura 1, foi possível relacionar a intensidade de carbono em contagens por segundo.

Figura 3: Curva de calibração do carbono.

(Cps) com a concentração em peso de carbono nas amostras avaliadas:

Microdureza Vickers

Medidas de dureza da matriz, assim como os perfis de dureza em relação à profundidade das camadas foram realizadas pela escala de dureza Vickers de acordo com os seguintes parâmetros:

Carga: 50 gramas; Tempo de permanência sob carga: 15 segundos

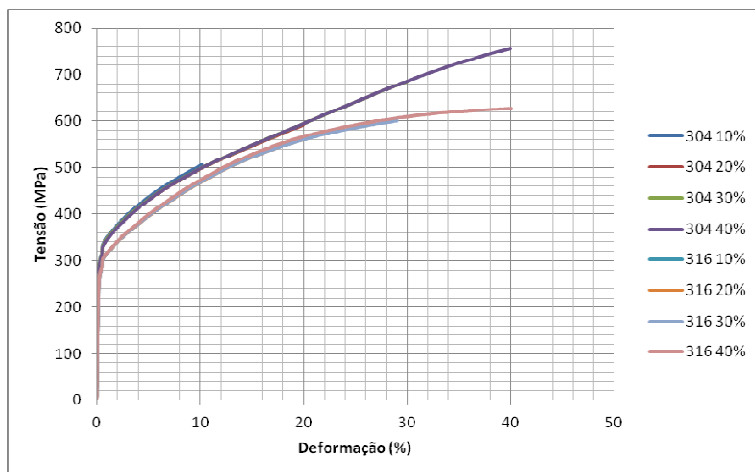
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Abaixo estão expostos os principais resultados obtidos com as técnicas expostas no capítulo anterior, assim como as discussões dos resultados obtidos.

Deformação dos Corpos de Prova

As curvas do ensaio de tração dos corpos de prova estão apresentadas na figura 4. Devido ao baixo comportamento elástico das amostras, a mesma foi desconsiderada para o presente estudo.

Figura 4: Gráficos de tensão por deformação das amostras AISI 304 e 316.



Os aços inoxidáveis austeníticos quando deformados a frio pode ter como consequência a formação de martensita induzida por esta deformação. A ocorrência ou não deste fenômeno guarda relação direta com a

composição química da liga, pois elementos de liga, principalmente o carbono tendem a abaixar a temperatura de início de formação de martensita, e conseqüentemente reduzem também as chances de formação de martensita induzida por deformação plástica a frio. No caso das ligas AISI 304, existe uma forte tendência à ocorrência de martensita por ocasião da deformação plástica a frio, principalmente em ligas com carbono baixo como os 304 L (VATAVUK, 2001).

Nas condições nas quais os aços foram preparados, espera-se uma concentração de defeitos suficiente para que se avalie sua influência na cinética da difusão do nitrogênio durante os processos de nitretação.

Caracterização por Microscopia Óptica

Observar-se duas subcamadas distintas dentro da camada nitretada (figuras 5). Além disso, as variações de espessura foram aleatórias (tabela 2) e não sugerem qualquer tendência na sua espessura que poderia ter sido dada pelo encruamento. É possível que a temperatura dos processos de nitretação já proporcione ao material uma recuperação de sua microestrutura, aniquilando assim, grande parte dos defeitos internos causados pelas deformações plásticas.



Figura 5: Referência para medição de espessura das camadas

Tabela 2: Espessura (μm) das camadas, referência de medição na figura 5.

AISI	Deformações	Camada A			Camada B		
		Gasosa	Plasma	Líquida	Gasosa	Plasma	Líquida
304	0%	71	33	34	16	10	10
	10%	67	29	33	15	13	10
	20%	65	34	33	13	9	10
	30%	66	26	32	17	11	10
	40%	71	26	33	18	12	10
316	0%	51	29	28	12	17	11
	10%	48	20	23	12	18	10
	20%	50	27	22	15	13	9
	30%	47	28	24	15	17	10
	40%	51	20	26	14	18	10

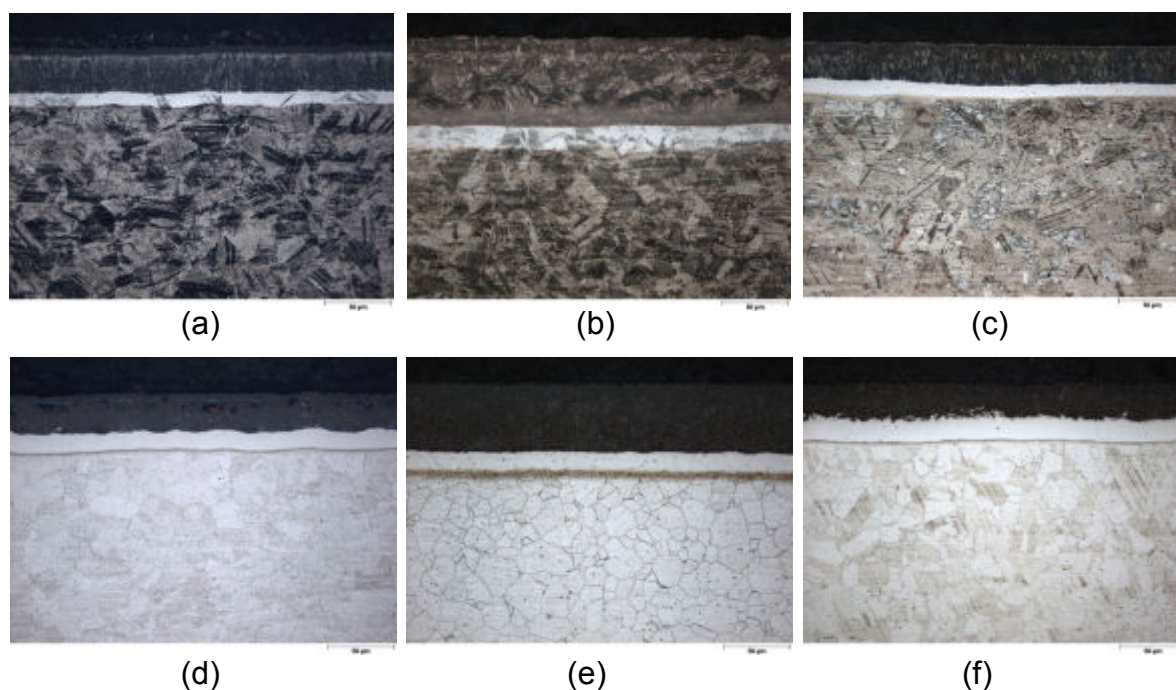
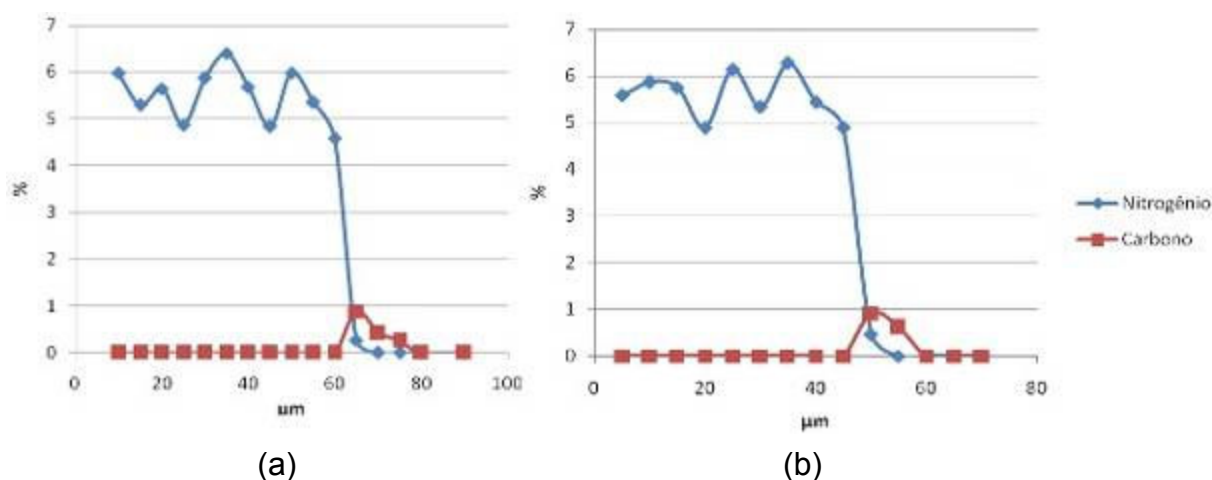


Figura 6: AISI 316 (a) nitretação líquida; (b) nitretação gasosa; (c) nitretação a plasma, AISI 304 (a) nitretação líquida; (b) nitretação gasosa; (c) nitretação a plasma, Figuras representativas, ataque químico de Marble.

Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (WDS)

Como se pode observar nas curvas de concentração de nitrogênio e carbono, ilustradas nas figuras 7, obtidos por microscopia eletrônica de varredura e através do espectrômetro de raios-X dispersivo por comprimento de onda (MEV / WDS), a primeira camada possui um teor de N em torno de 5,5%, já na segunda camada pode-se observar um pico do teor de carbono em torno de 1% no gráfico.



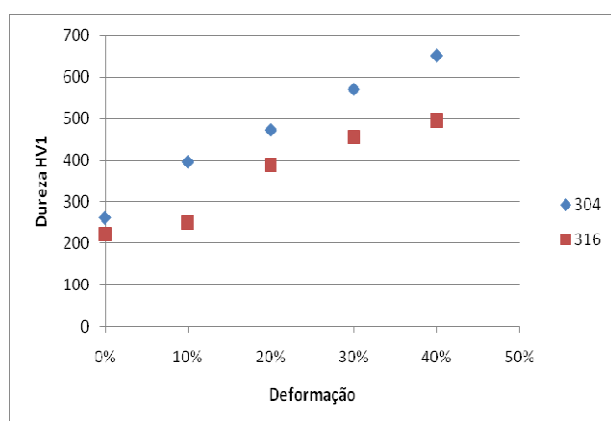
Figuras 7: Porcentagem em peso de nitrogênio e de carbono em relação à profundidade da camada do aço AISI 304 (a) e 316 (b).

Ambos os aços possuem teor de **carbono de 0,08 % em peso** e com exceção do processo de nitretação líquida, os processos a gás e a plasma são livres de carbono. Pode-se então concluir que provavelmente uma descarbonetação da região com difusão do nitrogênio está ocorrendo e estes átomos de carbono estão se difundindo para regiões logo abaixo da camada realmente nitretada, formando uma segunda camada com maior concentração de carbono.

Avaliação de Dureza

A figura 8 ilustra os valores de dureza das amostras com os diferentes graus de deformação no estágio posterior aos processos de nitretação.

Os materiais passaram para um estado cada vez mais encruado à medida que

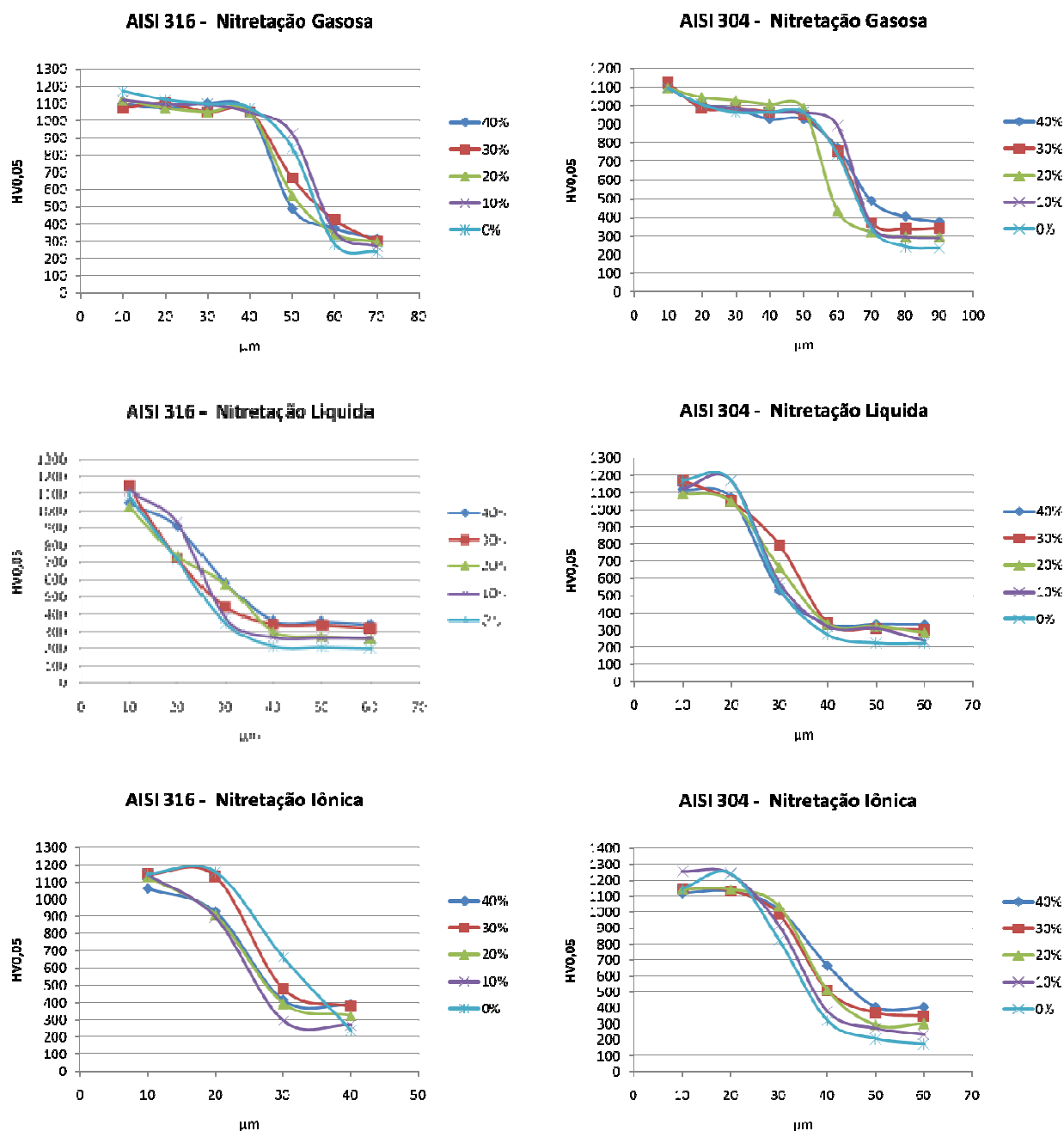


os graus de deformação foram aumentados, como consequência disto, um considerável aumento de dureza pode ser observada, com maior resposta do aço AISI304, provavelmente pela forte tendência à ocorrência de martensita induzida por deformação plástica a frio.

Figura 8: Resultados de dureza das amostras como deformada.

A figura 9 ilustra as curvas de dureza das amostras já nitretadas, pode-se observar que assim como os resultados de espessura, os resultados de dureza não mostram que as pré-deformações influenciaram na difusão.

Levando-se em consideração que as amostras AISI 304 e 316 foram nitretadas juntas, entre elas observam-se maiores profundidades de dureza nas amostras AISI 304. Além disso, observam-se também maiores valores de dureza nas amostras com nitretação a plasma, característica que pode ter sido provavelmente influenciada pela temperatura do processo (430°C – Plasma, 570°C – Líquida e gás).



Gráficos 9: Curvas de dureza das amostras após nitretações.

CONCLUSÃO

▪ Os valores de espessura assim como as curvas de dureza mostram que não houve influência do encruamento na cinética de difusão do nitrogênio, tal ocorrência pode estar ligada a uma recuperação da estrutura do material aniquilando assim grande parte das discordâncias geradas pelas prévias deformações plásticas.

▪ Os resultados de microestrutura e curvas de composição de nitrogênio e carbono mostram que a região nitretada foi descarbonetada durante processo de nitretação e que tal carbono pode ter se difundido para logo a frente da camada nitretada formando uma segunda camada rica em carbono. Desta forma originaram-se duas camadas, uma primeira formada por uma matriz de austenita expandida por átomos de nitrogênio, seguido por outra camada formada de uma matriz de austenita expandida por átomos de carbono.

▪ Os processos mostraram valores de dureza das camadas da ordem de 1100 HV, com exceção do processo a plasma, o qual mostrou resultados um pouco superiores da ordem de 1200 HV.

▪ Uma maior difusão pode ser observada aço AISI 304.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a empresa MAHLE Metal Leve por ceder às dependências e equipamentos de seu centro de pesquisa.

REFERÊNCIAS

CASTELETTI L. C., LOMBARDI Neto A.; TOTTEN G. E. – Plasma Nitriding of Stainless Steels, *Industrial Heating*, Mar 2008, pg. 61

DAVIS, J.R.(Ed.) *ASM Specialty Handbook: Stainless Steels*. USA: ASM, 1994

FEWELL M. P. et al, *The nature of expanded austenite*, 2000

JERZY P.; BOZENA S., LECH W., ZBIGNIEW W., MICHA³ K., FRIEDRICH P., JACEK S.; JUSTYNA K.– Interaction of nitrogen atoms in expanded austenite formed in pure iron by intense nitrogen plasma pulses – *Nukleonika* 2004; 49 (2): 57-60

PICARD, S., MEMET, J. B., SABOT, R., GROSSEAU-POUSSARD, J. L., RIVIÈRE, J. P., MEILLAND, R. Corrosion behaviour, microhardness and surface characterization 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.; ABRASONIS, G. On the mechanism of ion nitriding of an austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v.135, p.250-257, 2001.

VATAVUK, J.; LEBRÃO, G. M. S.; BORRO, A.- Uma discussão a respeito de alguns aspectos relevantes à seleção de aços inoxidáveis austeníticos da série 304 submetidos a deformação plástica a frio durante a fabricação. Revista Mackenzie de Engenharia e Computação. São Paulo. Numero 2. 2001.

Referencias complementares

ASM Metals Handbook – Metallography and Microstructures, Vol. 9, 2004.

COTTERILL, P., MOULD, P.R., Recrystallization and grain growth in metals, Surrey University, p. 24-25, Londons, 1976

LYMAN, C.E.; NEWBURY, D.E., GOLDSTEIN, J. I.; WILLIAMS, D.B.; ROMING, A.D. Jr., ARMSTRONG, J.T.; ECHLIN, P.; FIORI, C.E.; JOY, D.C.; Lifshin, E.; PETERS, K-R., Scanner Electron Microscopy and Analytical Electron Microscopy, A laboratory Workbook, New York: Plenum Press, 1990.

MENTHE, E.; 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.

SHREINER, A. – Heat Treatment Process for the Reduction of Wear in Vehicle Components, Mechanical Engineering Publication Ltd., London, 1 991

TSUJIKAWA, M.; YAMAUCHI, N.; UEDA, N.; SONE, T.; HIROSE, Y.- Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. Surface and Coatings Technology 193 (2005) 309-313, Japan 2004.

Effect of Cold working on Nitriding Process of AISI 304 and 316 Austenitic Stainless Steel

Abstract:

The nitriding behavior of AISI 304 and 316 austenitic stainless steel was studied by different cold work degree before nitriding processes. The microstructure, thickness, microhardness and chemical microcomposition were evaluated through optical microscopy, microhardness and scanner electronic microscopy techniques. Through of them were observed that previous plastic deformations do not influence on layer thickness. However, a nitrided layer thicker can be noticed on the steel AISI 304. In addition, two different layers can be identified as resulted of the nitriding, a formed of austenitic matrix expanded by nitrogen atoms and another thinner just below expanded by Carbon atoms.

Key Words: *Nitriding, Cold Working, Expanded Austenite.*