NITRETAÇÃO A PLASMA EM AÇO INOXIDÁVEL Cr-Mn-N SOB POTENCIAL CATÓDICO: AVALIAÇÃO DO EFEITO DE BORDA

Marcus Vinicius Torres da Silva Soares, Luis César Fontana, Danielle Bond

INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis apresentam alta resistência à corrosão devido à predominância de cromo como elemento de liga. Além disso, os aços inoxidáveis são divididos em três classes de acordo com sua microestrutura: martensíticos, ferríticos ou austeníticos. Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam elevada resistência à oxidação, alta tenacidade, boa soldabilidade e são produzidos em maior quantidade. O aço AISI 304, da família dos austeníticos, é amplamente empregado na indústria devido à sua alta resistência à corrosão e excelente conformabilidade. Sua utilização abrange desde a indústria hidráulica, como em válvulas, peças de tubulações, até setores que exigem rigorosos padrões sanitários e resistência a agentes químicos agressivos, como em equipamentos hospitalares e instalações para as indústrias química, petroquímica, farmacêutica, alimentícia e de celulose (Silva; Mei, 2021). No entanto, por razões econômicas, a comercialização de ligas Cr-Mn-N como alternativas mais baratas do AISI 304, é uma prática que vem se ampliando. Nesse sentido, fica clara a importância do estudo do tratamento termoquímico de liga Cr-Mn-N, com foco na melhora das suas propriedades, como dureza superficial e resistência ao desgaste. A nitretação a plasma, ou iônica, em aços inoxidáveis, sob potencial catódico, é um tratamento termoquímico, no qual o nitrogênio é introduzido superficialmente ao material de base a partir de íons de nitrogênio acelerados em direção à peça (cátodo). Em sistemas convencionais de nitretação a plasma por corrente contínua, o plasma é formado diretamente sobre a superfície da peça, o que causa limitações inerentes à técnica DC, tais como danos por arco e efeito de borda (Shen; Wang; Xu, 2013). Nesse contexto, o tratamento é realizado a baixa temperatura, o que promove a formação da camada nitretada caracterizada pela presença da austenita expandida (fase S), a qual, por sua vez, aumenta a dureza superficial e melhora a resistência ao desgaste, sem comprometer a resistência à corrosão da peça (Prandel et al., 2013). Portanto, o presente estudo tem por objetivo avaliar o aumento da dureza superficial do aço inoxidável Cr-Mn-N, após nitretação a plasma sob potencial catódico, associado à formação da fase S na camada nitretada. Adicionalmente, investiga-se o impacto do efeito de borda no aumento da rugosidade superficial do material.

DESENVOLVIMENTO

O material de estudo foi uma liga Cr-Mn-N, caracterizada quimicamente via espectrometria de emissão ótica por centelha com composição química: Fe 74,2%, Cr 13,0%, Mn 10,5%, Ni 0,895%, Si 0,579%, C 0,127%, N 0,145% e P 0,049%. Oito amostras foram cortadas em formato retangular com dimensões de 25 mm de largura, 100 mm de comprimento e 2 mm de espessura. Um furo de 3 mm passante à superfície foi utilizado para fixação das peças no porta-amostra de aço inoxidável (Figura 1(a)). Um dos corpos de prova possuía acoplado a sua extremidade um termopar tipo K, permitindo-se o monitoramento da temperatura no interior do reator durante o tratamento de nitretação. Para o tratamento termoquímico, as amostras foram limpas sob ultrassom mergulhadas em álcool etílico por 10 minutos. Antes do tratamento de nitretação as amostras foram submetidas a um plasma por meio de uma fonte de alimentação DC contendo 100% de H_2, a 400°C de temperatura, pressão de 1,2 torr, durante 30 minutos, com o objetivo de remover a camada passiva de óxidos da superfície. Para a nitretação, o plasma foi gerado em uma atmosfera contendo uma mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio (80%N_2 + 20%H_2), sob pressão absoluta de 4,1 torr, temperatura de 400 ºC, por 4 horas e 40 minutos. Após o tratamento, os corpos de prova foram resfriados lentamente sob

vácuo até a temperatura ambiente. A amostra nitretada foi cortada em partes e nomeadas de 0 a 14 , conforme a Figura 1b. Para caracterização microestrutural do material de base uma amostra como fornecida foi embutida, lixada até lixa #1200 e polida com pasta de diamante de 1 μm. Posterior ao polimento a amostra foi atacada quimicamente com água régia (25 ml de ácido nítrico e 75 ml de ácido clorídrico). Já a caracterização do efeito de borda, decorrente da nitretação, foi realizada sobre a superfície das partes 0, 3, 9 e 13. O material de estudo foi caracterizado por meio da rugosidade superficial, microdureza Vickers, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios-X. No intuito de quantificar a influência do *sputtering* no efeito de borda sobre superfície, utilizou-se um rugosímetro Mitutoyo SJ-210. A microdureza superficial foi medida em um durômetro Zwick/Roell DuraScan 50 GS, usando carga de 25 gf. A microestrutura da superfície foi examinada usando microscópio ótico ZEISS Axioscope 5 e microscópio eletrônico de varredura NeoScope JCM-700. Para a análise das fases que compõe a estrutura da amostra nitretada foi utilizado um difratômetro Shimadzu, modelo 6000, usando radiação de Cobre Kα de comprimento de onda 1,5406 Å, tensão de 40 kV, velocidade 2º por minutos e corrente de 30 mA.

RESULTADOS

Os resultados de rugosidade superficial comprovaram aumento devido ao processo de *sputtering* sobre o efeito de borda. Incialmente, a superfície do material de base apresentou uma rugosidade superficial máxima de Ra = 0,067 ± 0,012 μm, enquanto as medidas realizadas sobre o efeito de borda, após a nitretação sob potencial catódico, apontaram valores máximos de Ra = 0,095 ± 0,018 μm. O perfil de microdureza Vickers ($HV_{0.025}$) obtido ao longo da superfície da amostra nitretada sob potencial catódico, é apresentado na Figura 2(a). A Figura 2(b) apresenta uma imagem da amostra tratada evidenciando a região de efeito de borda, cuja espessura média, medida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi de 1,435 mm a partir da borda da amostra. A Figura 2(a) apresenta o perfil de microdureza obtido ao longo dessa região. Observa-se um aumento expressivo de dureza dentro da faixa de efeito de borda, atingindo um valor médio máximo de 1323 ± 46 HV próximo à borda, em comparação com a dureza do substrato não afetado, de 268 ± 6,1 HV. Esse comportamento é consistente com a difusão de nitrogênio em solução sólida supersaturada (austenita expandida) na região superficial nitretada. A microscopia ótica e MEV da amostra nitretada revelou uma estrutura austenítica do substrato, composto por grãos com aspecto poligonal de diferentes tamanhos e alguns deles contendo maclas de recozimento e de deformação. Os resultados de difração de raios-X para a amostra nitretada apresentaram três picos, localizados próximo de 43,34º, 50,47º e 74,28º indexados aos planos (111), (200) e (220) de uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC). Em comparação com a ficha cristalográfica da austenita ICSD 218706, cujos picos situam-se em 43,62°, 50,81° e 74,70°, observa-se uma diferença entre os valores de 2θ. Além disso, o parâmetro de rede médio calculado, a = 3,6118 Å, é 0,573% superior ao da ficha (a = 3,5912 Å), o que sugere expansão da estrutura cristalina associada à introdução de nitrogênio em solução sólida. Comportamento semelhante ao reportado por Schultz, Fontana e Recco, (2015), para a austenita expandida, cujos picos também se apresentam deslocados para ângulos menores.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo demonstrou que o tratamento termoquímico de nitretação a plasma sob potencial catódico, em liga Cr-Mn-N, realizado a 400 ºC, modificou as propriedades superficiais da liga. As análises de difração de raios-X confirmaram a formação da fase S. Em relação as propriedades mecânicas e topográficas, os resultados de perfil de dureza e rugosidade superficial apresentaram modificações após tratamento termoquímico. A difusão de nitrogênio e formação da fase S, promovida pelo tratamento, acarretou o endurecimento superficial, atingindo dureza elevada dentro da região de efeito

de borda. Além disso, o resultado do *sputtering*, decorrente do plasma sob potencial catódico no efeito de borda apresentou aumento na rugosidade superficial da amostra.

Palavras-chave: tratamento termoquímico; austenita expandida; sputtering; rugosidade superficial; microdureza.

ANEXOS

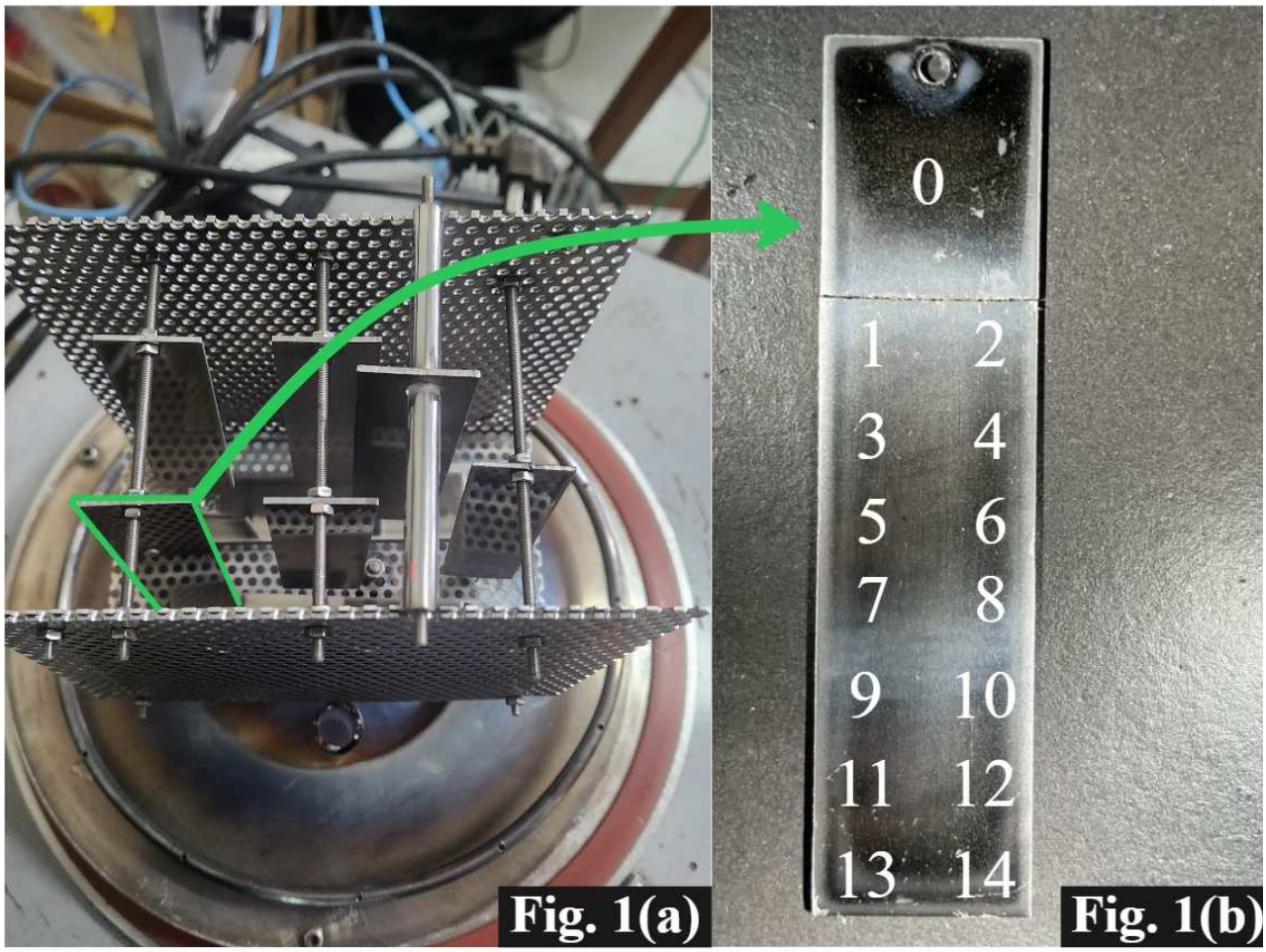


Figura 1. *(a) Posicionamento das peças no porta-amostras dentro do reator de plasma; (b) superfície da liga Cr-Mn-N nitretada evidenciando o efeito de borda periférico e esquema de subdivisão das seções de 0 a 14.*

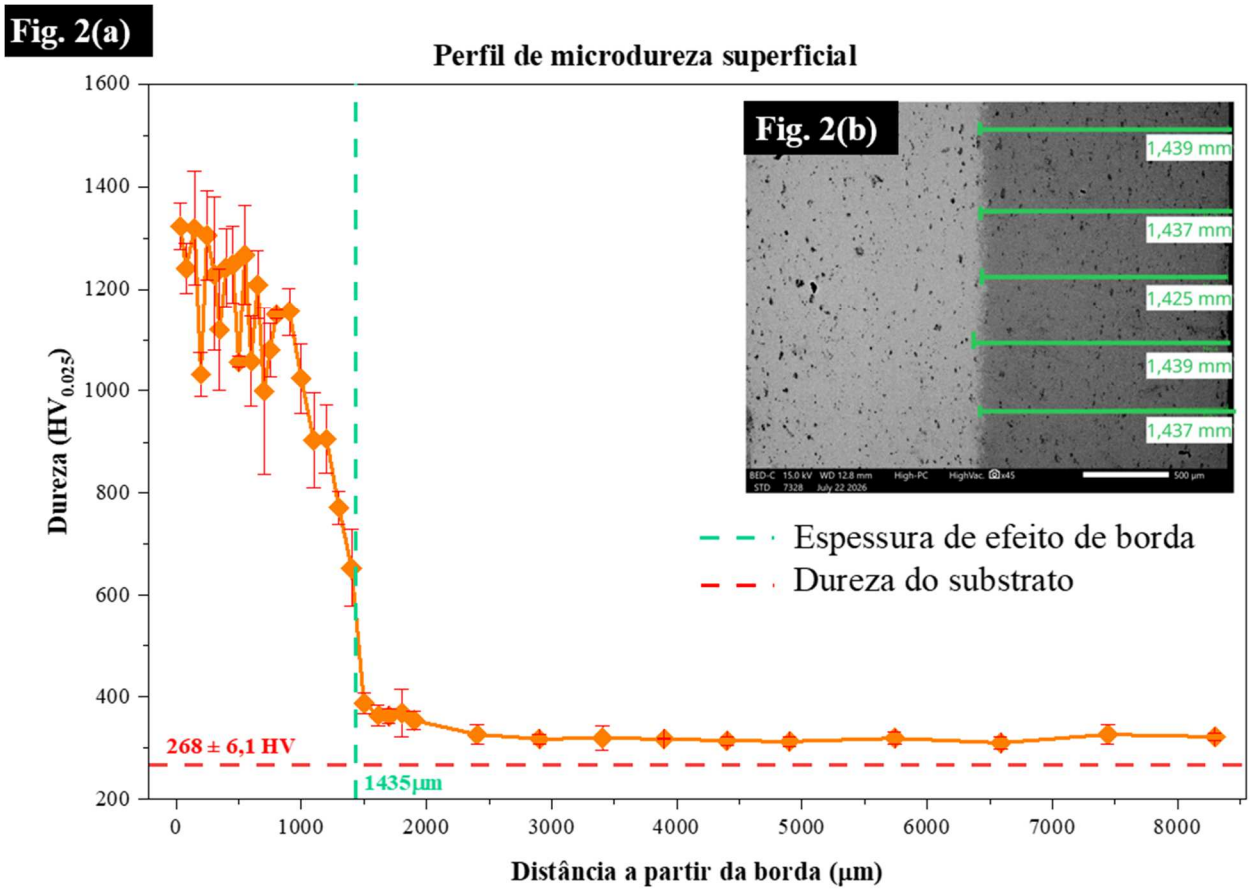


Figura 2. *(a) Perfil de microdureza superficial a partir da borda; (b) MEV superficial ilustrando a espessura média de 1,435 mm delimitada pelo efeito de borda.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PRANDEL, L. V. *et al.* Plasma nitriding process by direct current glow discharge at low temperature increasing the thermal diffusivity of AISI 304 stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 6, 14 fev. 2013.

SCHULTZ, A. C.; FONTANA, L. C.; RECCO, A. A. C. Estabilidade térmica da camada nitretada em aço AISI 304 sob bombardeamento iônico. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 34, n. 3, p. 118, 31 ago. 2015.

SHEN, L.; WANG, L.; XU, J. J. Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel assisted with hollow cathode effect. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, n. SUPPL.1, 15 ago. 2013.

SILVA, A. L. V. da C.e MEI, R. P. **Aços e Ligas Especiais**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2021.