

Nitretação por plasma do aço ISO 5832-1 em alta temperatura: Influência do tempo de tratamento e sua aplicação no processo “SHTPN”

Glow-discharge nitriding of ISO 5832-1 steel at high temperature: Influence of treatment time and its application in SHTPN process

Ricardo Fernando dos Reis, Paulo César Borges,
Vinícius Pandolfo

¹ Departamento Acadêmico de Mecânica – UTFPR, Campus Curitiba, 80230-901 Curitiba, PR, Brasil
e-mail: ricardo@utfpr.edu.br ; pborges@utfpr.edu.br ; viniciuspandolfo@hotmail.com

RESUMO

Corpos de prova de aço inoxidável ISO 5832-1 foram nitretados em uma atmosfera de 90% vol. N₂ + 10% vol. H₂, a uma temperatura de 870°C. Os tempos de processamento estudados foram 1, 3 e 5 h. Utilizaram-se as seguintes técnicas de análise: difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microdureza Vickers, além da análise da variação de massa. Os resultados indicaram um crescimento difusivo da camada composta. O aumento do tempo promoveu uma maior incorporação de nitrogênio no material, porém, devido à maior difusão em volume e a consequente formação de camadas mais espessas, fases mais pobres nesse elemento foram identificadas. Verificou-se, ainda, uma diminuição da dureza da camada nitretada com o aumento do tempo de tratamento. O ganho de massa, bem como o crescimento da camada nitretada, foi crescente com o tempo de tratamento. Dentre os tempos estudados, o que mais se adequou ao posterior tratamento de “SHTPN” foi o de 3h, principalmente devido ao tamanho de grão, associado à incorporação de nitrogênio obtida.

Palavras-chave: Nitretação por plasma, aços inoxidáveis, ISO 5832-1, SHTPN.

ABSTRACT

Samples of stainless steel ISO 5832-1 were nitrided in a gas mixture of 90% N₂ + 10% H₂ at a temperature of 870°C. The treatment times were 1, 3 and 5 hours. Treated samples were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Vickers microhardness, as well as analyze of the mass variation. The results indicated the diffusion growth of the compound layer. The increased time promoted a greater uptake of nitrogen in the material, however, due to higher bulk diffusion and the consequent formation of thicker layers, phases poor in this element were identified. There was also a decrease in hardness of the nitrided layer with increasing treatment time. The gain in mass, as well as growth of the nitrided layer, increased with treatment time. For the subsequent SHTPN treatment the nitriding time of 3 h was the most suitable, mainly due to grain size, associated with the obtained nitrogen incorporation.

Keywords: Plasma nitriding, stainless steel, ISO 5832-1, SHTPN.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são vastamente empregados na indústria por possuírem excelente resistência à corrosão; entretanto, dependendo do meio ao qual estão expostos, podem sofrer corrosão por pite e / ou frestas. Este fato, aliado a baixa dureza e propriedades tribológicas, limita sua aplicabilidade. Várias técnicas vêm sendo empregadas com o objetivo de melhorar as características superficiais destes aços, dentre essas, a nitretação por plasma [1–4].

Em geral a nitretação por plasma produz, sobre a superfície do material tratado, uma camada conhecida como camada nitretada, composta por duas regiões. A mais externa é a camada de compostos. Logo abaixo se encontra a camada de difusão, a qual é caracterizada pelo perfil de composição do elemento nitrogênio ao longo da profundidade da mesma [5]. Os parâmetros de processamento definem a constituição da camada de compostos dos aços inoxidáveis, podendo apresentar: nitretos de ferro do tipo Fe_4N (γ'), Fe_2-3N (ϵ); nitretos dos elementos de liga do tipo $MnNm$, fase metaestável conhecida como austenita supersaturada ou expandida (γ_N). A camada pode apresentar somente uma ou mais destas fases [6, 7]. Utilizando-se temperaturas superiores a $500^\circ C$, a formação da fase CrN é favorecida. Tal precipitação promove o empobrecimento de cromo da matriz, reduzindo a resistência à corrosão, como consequência de dificultar a formação da camada passiva característica desses materiais [6, 7].

Para os aços inoxidáveis a grande maioria dos efeitos benéficos do nitrogênio está associada à sua presença em solução sólida [8]. Desta forma a utilização da nitretação por plasma fica restrita ao uso desse processo a baixa temperatura, no qual ocorre somente a formação da fase γ_N [1, 9, 10]. No entanto, para essa condição de processamento, produzem-se camadas superficiais de austenita expandida (γ_N) ou fase “S” muito finas [11, 12].

Outros processos têm sido empregados visando à adição de nitrogênio em solução sólida em aços inoxidáveis. Os mais comuns são a implantação iônica [13] e a nitretação gasosa a alta temperatura (HTGN) [14]. Mais recentemente o processo denominado “Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding” (SHTPN) foi proposto como um novo método para enriquecimento superficial de nitrogênio no estado sólido, tendo apresentado bons resultados na melhoria da resistência a corrosão de aços inoxidáveis [15, 16]. Este método consiste em dois passos: primeiro, nitretação por plasma a alta temperatura (PN) (acima de 873 K) objetivando a obtenção de camadas nitretadas espessas, seguido pelo segundo passo, onde o material passa por um tratamento térmico de solubilização (SHT), visando à difusão do nitrogênio e a consequente formação de uma camada espessa, rica em nitrogênio, e livre de precipitados.

A presente pesquisa objetiva estudar os efeitos do tempo (1, 3 e 5 h) nas características da camada do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 nitretado por plasma a $870^\circ C$, além de avaliar posterior aplicação no processo “SHTPN”.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Corpos de prova cilíndricos com 15,0 mm de altura foram obtidos a partir de uma barra de diâmetro 15,8 mm. Depois de cortados, os corpos de prova foram lixados em lixas de até 1000 mesh e polidos em suspensão de alumina 1 μm . No total, dezoito amostras foram preparadas. O material empregado na pesquisa foi o aço inoxidável ISO 5832-1, cuja composição química é apresentada na Tabela 1. A microestrutura de partida foi 100% austenítica, com diâmetro médio de grão de $7,72 \pm 0,25 \mu m$ e dureza inicial de $208 \pm 3 HV$.

Tabela 1: Composição química do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 (% peso).

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0,017	1,750	0,350	17,800	14,300	2,760	0,077	Balanço

Antes do início do processamento as amostras foram submetidas à limpeza por ultrassom em álcool etílico durante um período de 1 hora, visando eliminar contaminantes provenientes da etapa de preparação.

A nitretação foi realizada em um reator provido de fonte pulsada pertencente ao Laboratório de Plasma da

UTFPR, sendo executada em duas etapas consecutivas: a primeira de limpeza e a segunda correspondente ao ciclo de nitretação propriamente dito.

A etapa de limpeza por plasma objetivou a remoção de óxidos da camada externa passiva, característica dos aços inoxidáveis, através de uma descarga de hidrogênio a uma pressão de 800 Pa (6,0 Torr), 400°C, durante uma hora. A nitretação foi realizada em uma pressão de 1333 Pa (10 Torr), atmosfera controlada de 90% N₂ + 10% H₂, usando uma temperatura de 870°C em três diferentes tempos: 1, 3 e 5 h. Seis amostras foram tratadas para cada tempo de processamento. Finalmente, as amostras foram resfriadas até 300°C por convecção forçada na mistura, e então resfriadas sob vácuo até a temperatura ambiente. A Tabela 2 resume os principais parâmetros empregados no tratamento.

Após o processamento descrito, as amostras foram cortadas longitudinalmente e embutidas a quente em resina (baquelite). Foram então preparadas utilizando processo metalográfico adequado, de modo a avaliar a morfologia, espessura e o perfil de microdureza das camadas obtidas, bem como verificar o tamanho de grão resultante. A avaliação da morfologia da camada nitretada foi realizada empregando um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Neste caso, ataque eletrolítico com solução aquosa de ácido oxálico (10%) foi empregado. Medidas da espessura da camada nitretada foram obtidas com uso do analisado de imagens (Image Pro-Plus®) acoplado a um microscópio ótico. O perfil de microdureza (indentador Vickers, 50 gf) foi obtido com uso de um microdurômetro Schimadzu modelo HMV 2. Análises por difração de raios-x (DRX) foram realizadas para identificação das fases presentes em um difratômetro Philips – X'Pert utilizando-se radiação CuK α ($\lambda = 1,54060$), corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV. A faixa angular de 20° a 120° (2 θ) foi investigada a uma velocidade de varredura do goniômetro de 0,05° / s.

Tabela 2: Parâmetros empregados na nitretação por plasma.

Parâmetro	Limpeza por <i>Sputtering</i>	Nitretação por plasma
Temperatura T [°C]	400	870
Duração do pulso T_{on} [s]	550 - 650	800 - 850
Pausa do pulso T_{off} [s]	250 - 400	100 - 200
Tensão de pico U [V]	400	500
Pressão total P [Pa]	800	1333
Tempo t [h]	1	1, 3 e 5
Atmosfera	H ₂	90% N ₂ / 10% H ₂

A análise por DRX foi empregada na superfície do material processado, bem como em profundidade, ou seja, ao longo da camada nitretada. De maneira a possibilitar a análise em profundidade, realizou-se o desgaste progressivo da superfície da amostra. O desgaste foi realizado com lixas 1200 mesh até atingir a região de interesse. A profundidade de desgaste foi controlada medindo-se em três pontos com um micrômetro de resolução 1 μ m. O controle da planicidade foi realizado rotacionando as amostras.

O ganho percentual de massa das amostras nitretadas (%m) foi avaliado utilizando-se uma balança digital de precisão 0,001 g. Para todas as condições de processamento foram realizadas avaliações após a limpeza por ultrassom (mi) e finalizado o processamento (mf). A perda de massa associada à etapa de limpeza por sputtering (mp) foi realizada em experimento separado e utilizado no cálculo do ganho de massa durante a nitretação. O cálculo foi realizado conforme a equação 1.

(1)

Onde:

- %m é o ganho percentual de massa;
- m_i é a massa inicial da amostra;
- mp é a massa perdida pela amostra durante a etapa de limpeza por sputtering;
- mf é a massa da amostra após o processamento.

Para a avaliação do tamanho de grão utilizando-se o processo de Heyn conforme norma ABNT [17]. As medidas foram realizadas em imagens obtidas por microscopia ótica fazendo uso do programa de análise de imagens Image Pro-Plus®. O número de campos analisados foi de cinco para cada amostra. Para cada campo analisado contou-se o número de grãos interceptados por um ou mais segmentos de reta, suficientemente longos, de modo a se obter uma contagem de pelo menos 50 interceptos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise microestrutural e de fases

A Figura 1 apresenta a micrografia da camada nitretada obtida no processamento realizado por 1 h. Verifica-se que a camada nitretada é constituída pelas camadas de compostos (regiões A e B) e de difusão (região C). Observa-se também que a camada de compostos mostra variações morfológicas em função de sua profundidade. É possível identificar dois aspectos distintos: o primeiro vai da superfície até aproximadamente 15 μm (região A) e mostra-se como uma estrutura mais compacta e grosseira que o restante da camada. O segundo aspecto, que vai até o final da referida camada (região B), mostra-se mais homogêneo e refinado que o primeiro. Acredita-se que essas diferenças possam estar associadas ao bombardeamento superficial de íons energéticos e partículas rápidas, característicos da nitretação por plasma. A porção correspondente à camada de difusão é caracterizada pela precipitação em contorno de grão devido à alta temperatura do processamento (região C).

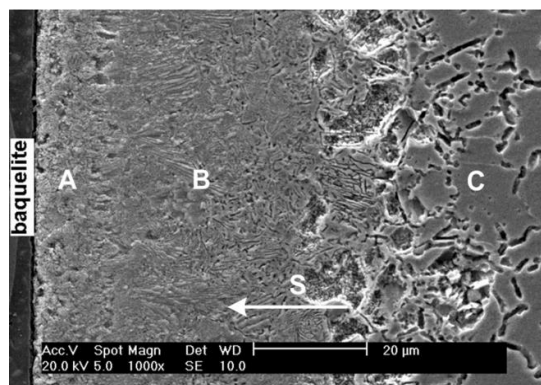


Figura 1: Micrografia do aço ISO 5832-1 nitretado por 1 h. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

As fases presentes na superfície da amostra foram identificadas por DRX como sendo: nitreto de cromo (CrN), austenita (γN) e martensita, conforme difratograma da Figura 2 (Região A). As posições angulares, bem como a largura dos picos correspondentes a fase austenita (γN), guardam similaridade com a condição de fornecimento (Figura 3), indicando não haver formação de solução sólida de nitrogênio [15]. A presença do nitreto de cromo (CrN), conforme já comentado na introdução, era esperada em virtude da temperatura empregada na nitretação.

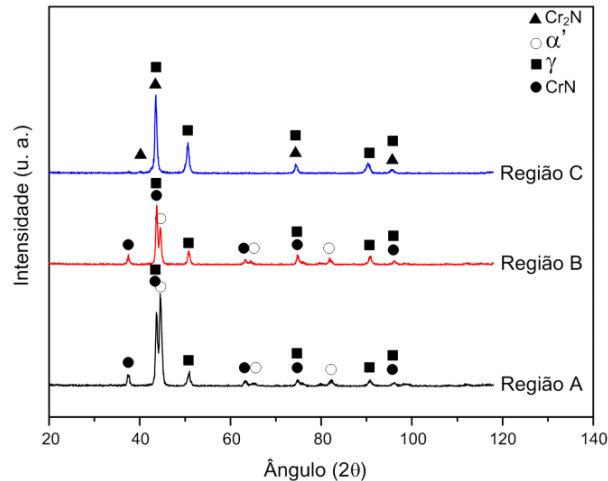


Figura 2: Difratograma obtido após desgaste progressivo do aço ISO 5832-1 nitretado por 1 h: Região A (superfície), região B (27 μm), Região C (70 μm).

Com respeito à martensita, sua presença já foi relatada em trabalho anterior, tendo sua formação discutida e vinculada à perda de cromo da matriz devido à precipitação do nitreto de cromo (CrN) [15].

Para a identificação das fases presentes na segunda morfologia da camada de compostos realizou-se análise por DRX a uma profundidade de 27 ± 1 m. O resultado é apresentado no difratograma da Figura 2 (Região B). Observa-se que as fases presentes nesta região são as mesmas identificadas na superfície, ou seja: nitreto de cromo (CrN), austenita (γN) e martensita. Uma comparação entre os difratogramas da Região A e da Região B, baseada na intensidade dos picos a onde a fase CrN aparece sozinha ($2 \approx 37,54$ e $2 \approx 63,54$), permite verificar que não ocorre variação significativa na quantidade formada desta fase. Um gradiente de nitrogênio entre a superfície e o interior da camada pode ser suposto, baseado na variação morfológica da precipitação de CrN (Figura 4). Superficialmente predomina a precipitação descontínua (forma lamelar), enquanto que para maiores profundidades ocorre o aparecimento da precipitação contínua (forma de agulhas formando ângulos de aproximadamente 60° entre si). Esta alteração na morfologia indica uma diminuição da concentração de nitrogênio, visto que a precipitação descontínua é típica para regiões ricas, enquanto a precipitação contínua é associada a regiões pobres em nitrogênio [18-20]. Também é possível verificar uma diminuição da quantidade da fase α , baseada na intensidade do pico em $44,64^\circ$. Tal diminuição pode ser justificada pela mudança na morfologia da precipitação de CrN, visto que a precipitação contínua causa menor empobrecimento de Cr na matriz quando comparado a precipitação descontínua [18-20].

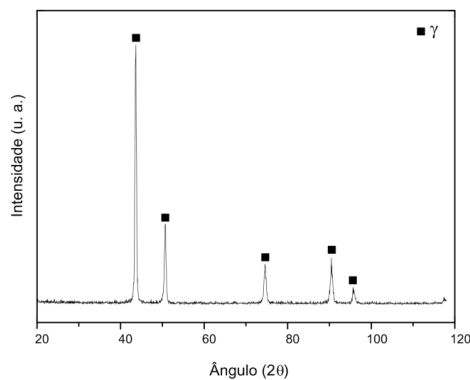


Figura 3: Difratograma do aço ISO 5832-1 conforme fornecido.

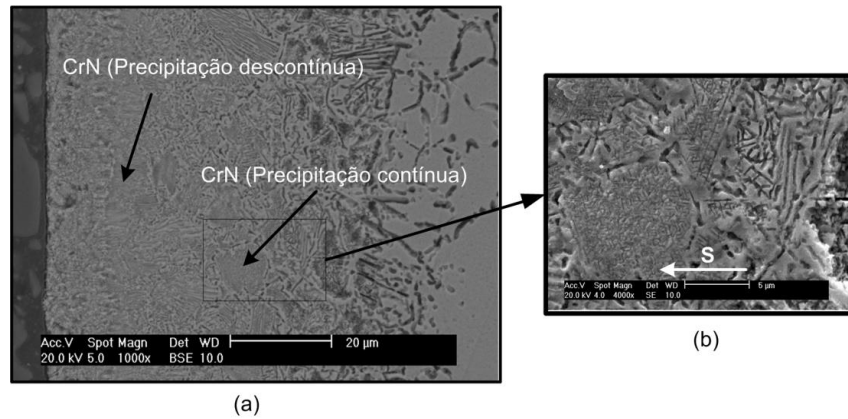


Figura 4: (a) Morfologia da precipitação de CrN. (b) Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Para determinação das fases presentes na camada de difusão procedeu-se análise por DRX a uma profundidade de 70 ± 1 m (Figura 2 (Região C)). Para esta condição, identificou-se, além da fase austenita (γ), o nitreto de cromo (Cr₂N). A presença da fase γ é associada ao material base, enquanto a presença do nitreto de cromo Cr₂N está associada com a menor concentração de nitrogênio na região analisada [21].

Para a nitretação realizada por 3 h a micrografia da camada nitretada é apresentada na Figura 5. Assim como para 1 h de processamento, observa-se à existência da camada de compostos e da camada de difusão. Novamente, e de modo similar a condição anterior, é possível visualizar que a camada de compostos apresenta variações morfológicas em função de sua profundidade. Observa-se um primeiro aspecto que vai da superfície até aproximadamente 40 m (Região A) e um segundo até o final da referida camada (Região B). A porção correspondente à camada de difusão mostra mais uma vez ataque intergranular em contorno de grão (Região C).

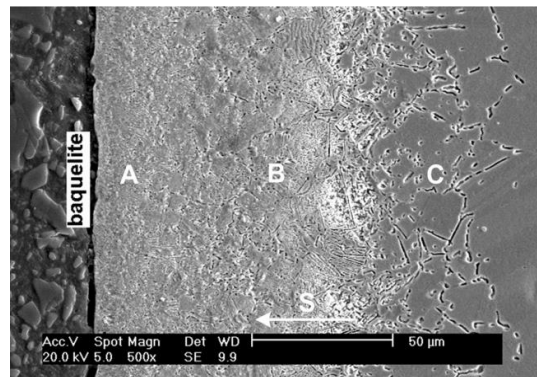


Figura 5: Micrografia do aço ISO 5832-1 nitretado por 3 h. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

As fases identificadas na superfície da amostra foram o nitreto de cromo (CrN) e a austenita (γ N), conforme difratograma da Figura 6 (Região A).

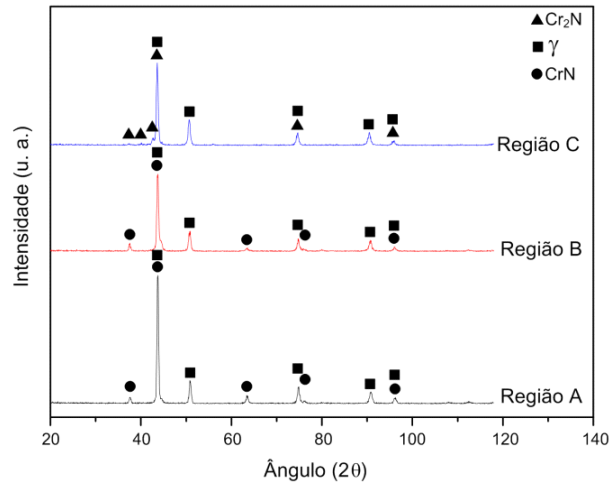


Figura 6: Difratograma do aço ISO 5832-1 nitretado por 3 h: Região A (superfície), Região B (41 μm), Região C (92 μm).

Uma avaliação qualitativa entre as nitreções realizadas por 1 h e 3 h, realizada com base na intensidade dos picos 50, 67 e 90,67°, referentes à fase austenita (γ N), permite verificar que a quantidade desta fase aumenta na superfície com o aumento do tempo de tratamento. Por conseguinte, pode-se supor que a quantidade de nitretos presentes na superfície diminui com o aumento do tempo.

A observação anterior sugere ainda um menor teor de nitrogênio superficial para a condição de processamento de 3 h, quando comparada com a de 1 h. A não formação da martensita (α') corrobora com a discussão anterior, podendo ainda indicar que de fato, ocorre menor precipitação da fase CrN [6, 15].

Para identificação das fases presentes na Região B realizou-se análise por DRX na profundidade de 41 ± 1 m. O resultado é apresentado no difratograma da Figura 6 (Região B). As fases identificadas foram, assim como na superfície, o nitreto de cromo (CrN) e a austenita (γ N). A avaliação da intensidade dos picos dos difratogramas das Regiões A e B da Figura 6, presentes em 37,54 e 63,54° e referentes apenas a fase CrN, não permite identificar variação significativa desta fase.

A existência de um gradiente de nitrogênio ao longo da camada de compostos pode ser novamente avaliada pela variação morfológica da precipitação de CrN. Superficialmente ocorre a precipitação descontínua, que muda para precipitação contínua de CrN para maiores profundidades, conforme pode ser constatado na Figura 7. Com maiores ampliações é possível identificar a morfologia característica da precipitação contínua, ou seja, agulhas formando ângulos de aproximadamente 60° entre si (ver Figura 7 b).

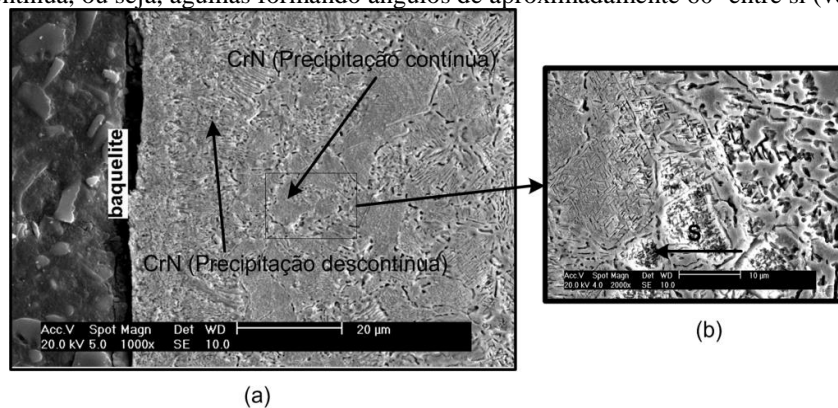


Figura 7: (a) Variação morfológica da precipitação de CrN (nitretado por 3 h). (b) Detalhe da precipitação contínua ocorrida na Região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Para a identificação das fases presentes na camada de difusão a análise por DRX foi realizada a uma profundidade de 92 ± 1 m. Assim como para o processamento realizado por 1 h, as fases identificadas nesta porção da camada nitretada foram: austenita (γ) e nitreto de cromo (Cr_2N), Figura 6 (Região C).

A micrografia da camada nitretada por 5 h é apresentada na Figura 8. Observa-se que a precipitação na camada de difusão ocorre não apenas nos contornos de austenita, mas também no meio do grão, gerando dificuldades na determinação do limite entre as camadas de compostos e de difusão. Optou-se pela manutenção dos critérios adotados até então e definiram-se como camada de compostos as duas primeiras regiões a partir da superfície, apresentando distinções em seus aspectos micrográficos. A Região A, que vai da superfície até aproximadamente 50 m, e a Região B até o final dessa camada. A camada de difusão (Região C) foi identificada pela observação do ataque intergranular, além de precipitados dispersos no interior dos grãos.

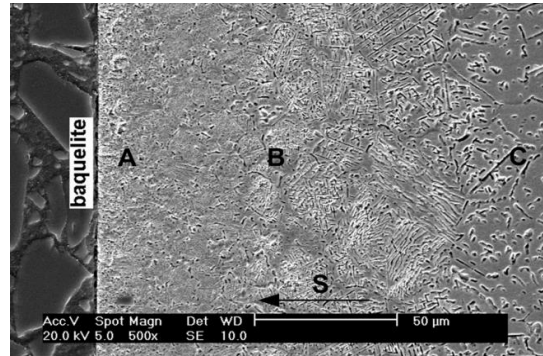


Figura 8: Micrografia do aço ISO 5832-1 nitretado por 5 h. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

As fases identificadas por DRX na superfície das amostras foram o nitreto de cromo (CrN) e a austenita (γN), conforme difratograma da Figura 9 (Região A). Uma avaliação qualitativa indica que a quantidade superficial da fase austenita (γN) aumenta com o tempo de processamento. Tal fato evidencia uma diminuição da quantidade de CrN , visto que este foi o único nitreto identificado nas amostras nitretadas em 3 e 5 h.

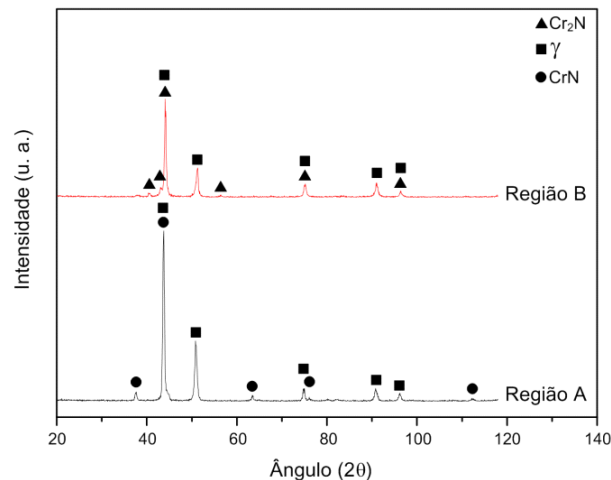


Figura 9: Difratograma do aço ISO 5832-1 nitretado por 5h: Região A (superfície), Região B (90 µm).

A análise por DRX na Região B, realizada a uma profundidade de 90 ± 1 m, mostrou a presença da

austenita (γ) e do nitreto de cromo (Cr_2N) – Figura 9 (Região B). A formação da fase Cr_2N esta novamente relacionada à diminuição do teor de nitrogênio ao longo da camada, enquanto a austenita (γN) é vinculada ao material de base [21].

Na Figura 10 observa-se que a precipitação de Cr_2N se dá exclusivamente de maneira contínua e que possui a mesma morfologia da precipitação contínua de CrN , ou seja, apresenta morfologia na forma de agulhas formando ângulos de aproximadamente 60° entre si. A existência somente da precipitação contínua corrobora com as discussões anteriores, pois é característica de regiões pobres em nitrogênio [18-20].

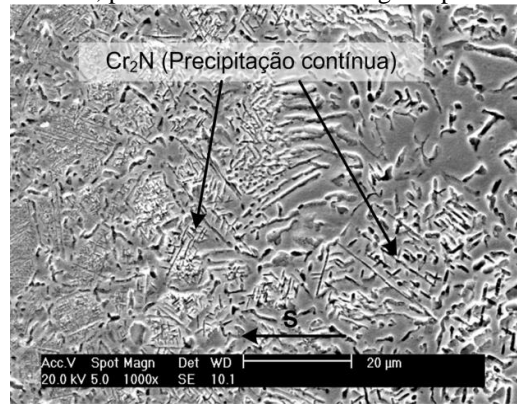


Figura 10: Morfologia da precipitação de Cr_2N (nitretado por 5 h). Detalhe da Região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Para o estudo da camada de difusão (Região C) a análise por DRX foi realizada a uma profundidade de 150 ± 1 m. O difratograma indicou, assim como nos casos anteriores, a presença de austenita (γ) e do nitreto Cr_2N .

A Tabela 3 traz um resumo das fases identificadas por DRX para as amostras processadas a 870°C nos tempos de 1, 3 e 5 h em função das profundidades de análise. As fases identificadas em negrito e realce correspondem às fases predominantes para cada condição estudada.

Tabela 3: Fases identificadas por DRX na nitretação a 870°C .

Condição	Região / Profundidade (m)	Fases
1h	Região A / Superfície	CrN , α
1h	Região B / 27	CrN , α
1h	Região C / 70	γ , Cr_2N
3h	Região A / Superfície	CrN ,
3h	Região B / 41	CrN ,
3h	Região C / 92	γ , Cr_2N
5h	Região A / Superfície	CrN ,
5h	Região B / 90	γ , Cr_2N
5h	Região C / 150	γ , Cr_2N

3.2 Evolução da camada nitretada

Na Tabela 4 são apresentadas as espessuras médias das camadas identificadas e os seus respectivos desvios.

Tabela 4: Espessura de camada vs Tempo de nitretação.

Tempo	Compostos [μm]	Difusão [μm]	Nitretada [μm] (Compostos + difusão)
1 hora	47 ± 3	50 ± 1	97 ± 4
3 horas	64 ± 4	101 ± 10	165 ± 14
5 horas	69 ± 9	190 ± 12	259 ± 21

As medidas de espessura da camada de compostos em função do tempo de nitretação permitem concluir que o crescimento é regido por um processo difusional para a temperatura de 870°C (Figura 11). A linearização indica um coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,919.

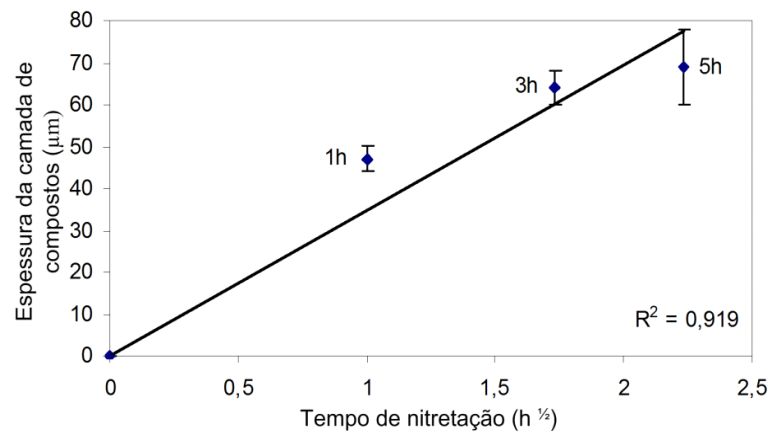


Figura 11: Espessura da camada de compostos vs (Tempo de nitretação)^{1/2}.

O crescimento difusivo da camada de compostos, proporcional à raiz quadrada do tempo, contradiz o observado por outros autores [22, 23]. A justificativa para este comportamento parece estar associada à temperatura de tratamento. As temperaturas usuais encontradas nos trabalhos publicados, referentes a nitretação, variam de 350°C até temperaturas da ordem de 550°C [1-6, 10, 11]. A utilização de temperaturas mais altas de nitretação (870°C) tem como efeito a modificação de duas variáveis envolvidas no processo: o aumento da solubilidade de nitrogênio na liga e o aumento do coeficiente de difusão. Estas alterações propiciam que o nitrogênio difunda de uma forma mais rápida para o substrato, tendo como consequência a não formação de uma camada composta compacta e densa de nitretos, ou seja, a difusão do nitrogênio para o interior da amostra torna-se mais rápida do que a entrada de nitrogênio proveniente da atmosfera do plasma. Para as temperaturas usuais de processamento por plasma (350 a 550°C), tanto a solubilidade do nitrogênio na liga quanto o coeficiente de difusão do nitrogênio são menores e rapidamente uma camada de nitretos (camada de compostos) é formada. Esta camada funciona como uma barreira que impede o crescimento contínuo da camada composta. Logicamente, quanto mais densa for esta camada, ou seja, maior a quantidade de nitretos, menor será a difusão e consequentemente menor o crescimento da camada. Para temperaturas mais elevadas não ocorre formação desta camada densa, o nitrogênio mantém sua condição de entrada, propiciando assim o crescimento difusivo da camada. Outro fato que corrobora com o comportamento observado diz respeito à estabilidade das fases formadas. Como os nitretos de Fe são estáveis até aproximadamente 650°C [24], sua formação não é esperada para temperaturas mais altas, o que concorda com os resultados obtidos nas análises de DRX (Figuras 2, 6 e 9). A não formação de uma camada densa de nitretos pode ainda estar relacionada com o potencial químico do nitrogênio na superfície da amostra tratada. O equilíbrio do nitrogênio na superfície do aço depende da temperatura, pressão, atmosfera, energia dos

espécimes e da composição da liga. LÓPEZ et al. [25] usando o software ThermoCalc®, verificaram que, para nitretação gasosa, o aumento da temperatura provoca uma redução no potencial químico do nitrogênio na superfície do aço. Estudo similar para a nitretação por plasma será foco de trabalho futuro.

Para a camada de difusão realizou-se estudo similar, o qual confirmou o seu já esperado crescimento difusivo.

O comportamento do crescimento da camada nitretada (compostos + difusão) é apresentado na Figura 12. Constatou-se novamente que o crescimento da camada nitretada em temperaturas elevadas é regido por um processo difusional. O coeficiente de correlação linear (R²) encontrado foi de 0,9748.

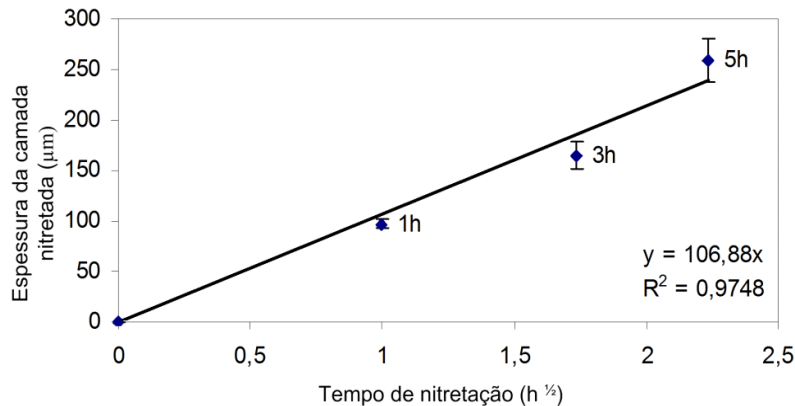


Figura 12: Espessura da camada nitretada vs (Tempo de nitretação)^{1/2}.

A equação da reta obtida na Figura 12 ($y = 106,88x$) permite estimar o valor do coeficiente de difusão (D) associado à liga empregada (aço ISO 5832-1) e a temperatura utilizada (870°C). O valor estimado é:

(2)

A ordem de grandeza do coeficiente de difusão das amostras processadas a 870°C concorda com os previstos no trabalho de KINDLIMANN e ANSELL [26].

3.3 Ganho percentual de massa

A variação da massa das amostras nitretadas está associada a dois fenômenos concorrentes: a absorção de nitrogênio, associada à termodinâmica do sistema Fe-Cr-N, e a perda de massa pelo fenômeno de pulverização catódica. A perda de massa por pulverização catódica se deve ao bombardeamento de íons e partículas rápidas sobre a superfície da amostra e está diretamente vinculada a temperatura de processamento. Temperaturas mais altas implicam em um aumento da largura do pulso da fonte de voltagem, ocasionando um maior tempo de bombardeamento da superfície da amostra.

No presente estudo é possível uma análise qualitativa da variação de massa em função do tempo de processamento, visto que a temperatura empregada nos processamentos foi à mesma e, por conseguinte, não houve alterações na termodinâmica do sistema empregado e na taxa de pulverização catódica.

As medidas de massa realizadas após a etapa de sputtering de hidrogênio não mostraram variações em relação à condição inicial de processamento. Este fato está relacionado à ineficiência do hidrogênio como agente de sputtering, conforme já discutido em trabalho anterior [27]. Considerou-se, então, que a variação entre a etapa de limpeza por ultrassom e a condição pós-processamento está associada à absorção de nitrogênio durante a nitretação. Esta consideração não levou em conta a perda de massa por pulverização durante a etapa de nitretação.

A Figura 13 apresenta o ganho percentual de massa obtida para os diferentes tempos de processamento, calculada com base na equação 1 apresentada em materiais e métodos.

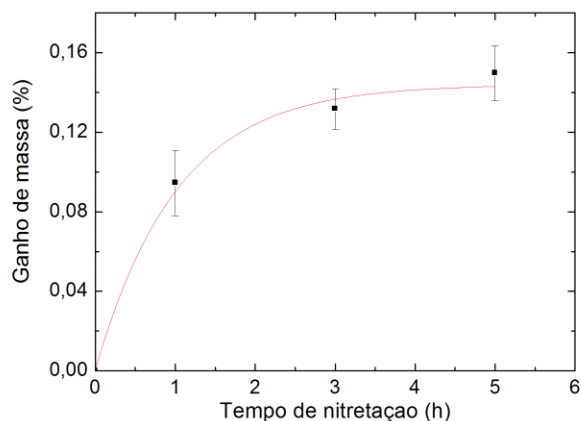


Figura 13: Ganho percentual de massa vs Tempo de nitretação.

O ganho de massa é rápido no início do processo, tendo sua taxa de crescimento diminuída depois de determinado período. Este comportamento é similar ao encontrado para o aumento da espessura da camada.

Levando-se em conta o ganho de massa (Figura 13) e as espessuras de camada (Tabela 4), realizou-se uma avaliação qualitativa do teor de nitrogênio na camada nitretada. Embora a incorporação de nitrogênio seja crescente com o aumento do tempo de processamento, ocorre também à formação de camadas mais espessas. Desta forma espera-se um gradiente de nitrogênio mais suave com o aumento do tempo, e formação de fases mais pobres neste elemento. Estes resultados corroboram com os apresentados na análise de fases por DRX, bem como para as análises micrográficas.

3.4 Microdureza

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas amostras em função da espessura da camada nitretada e são apresentadas na Figura 14.

O perfil de microdureza mostra, para os três tempos de nitretação empregados, elevação de dureza, sendo a mesma mais efetiva ao longo da camada de compostos. Observa-se uma diminuição dos valores de microdureza e ampliação da profundidade de endurecimento ocorrendo com o aumento do tempo de processamento.

O decréscimo dos valores de microdureza ocorre devido à diminuição da concentração de nitrogênio na camada e, consequentemente, no tipo e quantidade das fases formadas, particularmente na quantidade de nitreto de cromo (CrN) que diminuiu com o aumento do tempo. Este comportamento pode ainda ser justificado, pois com o aumento do tempo pode ocorrer o coalescimento dos nitretos, juntamente com uma tendência dos precipitados serem maiores e em menor número, levando assim a um aumento da distância média entre os precipitados. Consequentemente facilita-se o movimento das discordâncias e, desta forma, a dureza diminui [28].

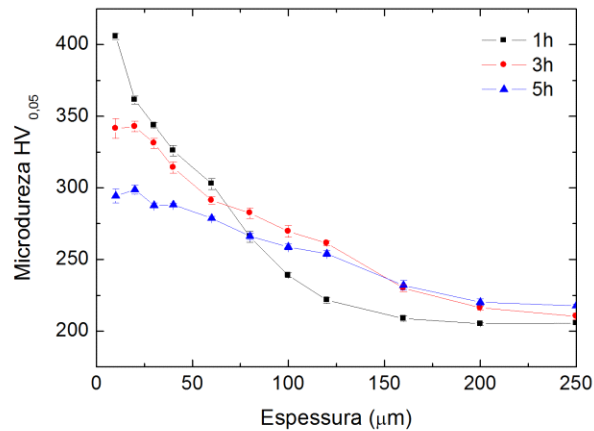


Figura 14: Perfil de microdureza Vickers das amostras nitretadas nos diferentes tempos. Maiores profundidades de endurecimento são justificadas pela difusão do nitrogênio em profundidade, ocorrendo com o aumento do tempo de tratamento.

3.5 Tamanho de grão

Na Tabela 5 são apresentados os diâmetros médios de grão, em função dos tempos de nitretação utilizados.

Tabela 5: Diâmetro médio de grão vs Tempo de nitretação. Diâmetro médio inicial: $7,72 \pm 0,25 \mu\text{m}$.

Tempo (h)	Diâmetro (μm)
1	$28,1 \pm 2,3$ – TG14
3	$34,8 \pm 1,3$ – TG13,5
5	$45,7 \pm 7,4$ – TG12,5

Conforme esperado, verifica-se o aumento do diâmetro médio de grão com o aumento do tempo de nitretação.

3.6 Aplicação no processo “SHTPN”

O aço ISO 5832-1 tem como uma de suas principais áreas de aplicação à biomédica. Suas características para esta finalidade são definidas pela norma ISO 5832-1 [29], sendo que a aplicação do “SHTPN” deve ter atenção para não modificar significativamente nenhuma característica prevista na referida norma, de modo a não prejudicar sua utilização.

Dentre as características previstas na norma ISO 5832-1 [29], a única característica que poderia ser alterada, denotando maior preocupação, é o tamanho de grão. Segundo a norma, o tamanho de grão não deve exceder o de nº4, que corresponde a um diâmetro médio de grão de aproximadamente $90 \mu\text{m}$.

Dentre os tempos de tratamento estudados verifica-se, de acordo com a Figura 13, que a incorporação de nitrogênio aumenta significativamente de 1 para 3 h de processamento. A diferença de 3 para 5 h é menos significativa, ocorrendo principalmente uma maior difusão em profundidade, proporcionando maiores espessuras de camada (Tabela 4).

No que diz respeito ao tamanho de grão, os tempos de 1 e 3 h de tratamento geraram diâmetros médios de pouca diferença (Tabela 5), se considerado o aumento significativo no ganho de massa e consequentemente, na incorporação de nitrogênio. Para o tempo de 5 h de processamento o aumento do grão é acentuado e o ganho de massa pouco significativo.

O objetivo principal da etapa de nitretação do “SHTPN” é a incorporação de grande quantidade de nitrogênio, para posterior solubilização, mantendo um diâmetro médio de grão pequeno. Desta forma, de acordo com as discussões anteriores, dentre os tempos estudados, o que melhor apresentou resultados visando aplicação no processo “SHTPN” é o de 3 h de processamento.

4. CONCLUSÕES

Amostras de aço inoxidável ISO 5832-1 foram nitretadas a 870°C durante 1, 3 e 5 h. Análises utilizando: MEV, DRX, Microdureza, tamanho de grão e Ganho percentual de Massa; permitem as seguintes conclusões:

- A nitretação realizada em 870°C não promove a formação de nitretos de ferro;
- O aumento no tempo de processamento leva a uma diminuição da quantidade de CrN formada na superfície das amostras;
- O crescimento da camada de compostos é regido por um processo difusional;
- A incorporação de nitrogênio (ganho de massa), assim como a taxa de crescimento da camada é decrescente com o tempo;
- Maiores tempos de nitretação propiciam a formação de camadas mais espessas e com menores concentrações superficiais de nitrogênio;
- A microdureza superficial diminui enquanto que a profundidade de endurecimento aumenta com o aumento do tempo de processamento para a temperatura de 870°C;
- O valor estimado experimentalmente para o coeficiente de difusão do nitrogênio no aço ISO 5832-1 para a temperatura de 870°C é de $3,17 \times 10^{-12}$ m²/s;
- O aumento do tempo de processamento causa aumento no diâmetro médio de grão.
- Dentre os tempos estudados, o que melhor apresentou resultados para aplicação no processo “SHTPN” é o de 3 h de processamento.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Villares Metals pela doação do material empregado na pesquisa.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] LARISCH, B., BRUSKY, U., SPIES, H. J., “Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures”, *Surface and Coatings Technology*, v.116-119, pp. 205-211, 1999.
- [2] 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, pp. 199-204, 1999.
- [3] SOUZA, S. D., OLZON-DIONYSIO, M., MIOLA, E. J., et al., “Plasma nitriding of sintered AISI 316L at several temperatures”, *Surface and Coatings Technology*, v.184, n.2-3, pp. 176-181, 2004.
- [4] MENTHE, E., BULAK, A., OLFE, J., et al., “Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding”, *Surface and Coatings Technology*, v.133-1134, pp. 259-263, 2000.
- [5] SUNDARARAMAN, D., KUPPUSAMI, P., RAGHUNATHAN, V.S., “A study of plasma-nitrided AISI 316 stainless steel”, *Surface and Coatings Technology*, v. 30, n.4, pp. 343-354, 1987.
- [6] LIANG, W., JUNCAI, S., XIAOLEI, X., “Low pressure plasma arc source ion nitriding compared with glow-discharge plasma nitriding of stainless steel”, *Surface and Coatings Technology*, v.145, n.1-3, pp. 31-37, 2001.
- [7] LIANG, W., “Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding”, *Applied Surface Science*, v. 211, n.1-4, pp. 308-314, 2003.
- [8] GAVRILJUK, V. G., BERNS, H., *High nitrogen steels*, Berlin, Springer – Verlag, 1999.
- [9] XI, Y. T.; LIU, D. X., HAN, D., “Improvement of mechanical properties of martensitic stainless

- steel by plasma nitriding at low temperature”, *Acta Metallurgica Sinica*, v. 21, n.1, pp. 21-29, 2008.
- [10] BERNARDELLI, E. A., BORGES, P. C., FONTANA, L. C., et al ., “Role of plasma nitriding temperature and time in the corrosion behaviour and microstructure evolution of 15-5 PH stainless steel”, *Kovové Materiály*, v. 48, n.2, pp. 105-116, 2010.
- [11] BORGIOLO, F., FOSSATI, A., GALVANETTO, E., et al ., “Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment pressure”, *Surface Coatings & Technology*, v. 200, n.18-19, pp. 5505-5513, 2006.
- [12] FOSSATI, A., BORGIOLO, F., GALVANETTO, E., et al., “Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time”, *Surface Coatings & Technology*, v. 200, n.11, pp. 3511-3517, 2006.
- [13] ABREU, C. M., CRISTÓBAL, M. J., MERINO, P., et al., “Electrochemical behaviour of an AISI 304L stainless steel implanted with nitrogen”, *Electrochimica Acta*, v. 53, n.20, pp. 6000-6007, 2008.
- [14] GARZÓN, C. M., TSCHIPTSCHIN A. P., “Nitretação em alta temperatura de aços inoxidáveis”, *Revista Matéria*, v. 10, n. 4, pp. 502-525, 2005.
- [15] REIS, R. F., MALISKA, A. M., BORGES, P. C., “Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1”, *J. Mater Sci.*, v. 46, n.3, pp. 846-854, 2011.
- [16] BORGES, P. C., ROCHA, L. A., “Solution heat treatment of plasma nitrided 15-5PH stainless steel - Part I: Improvement of the corrosion resistance”, *Kovové Materiály*, v. 49, n.2, pp. 107-117, 2011.
- [17] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *Determinação do tamanho de grão em materiais metálicos*, NB – 1323, Rio de Janeiro, 1990.
- [18] CHRISTIAN, J. W., *The theory of transformations in metals and alloys*, London, Pergamon Press, 1965.
- [19] REIS, R. F., *Elevação do teor superficial de nitrogênio no aço inoxidável austenítico ISO 5832-1*, Tese D.Sc., UTFPR, Curitiba, Brasil, 2007.
- [20] MACHADO, I. F., *Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos – austeníticos (dúplex) contendo altos teores de nitrogênio*, Tese D.Sc., EP-USP, São Paulo, SP, Brasil, 1999.
- [21] REIS, R. F., MALISKA, A. M., BORGES, P. C., “Nitretação a plasma do aço ISO 5832-1: Influência de temperaturas elevadas de processamento”, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 26, n.4, pp. 205-210, 2007.
- [22] METIN, E., INAL, O. T., “Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding”, *Journal of Materials Science*, v. 22, n.8, pp. 2783-2788, 1987.
- [23] STRYDOM, I. R., WELLS, A., FERREIRA, N. P., “Surface layers on Fe formed during plasma nitriding studied by XPS and reflection EELS”, *Surface and Interface Analysis*, v. 12, n.3, pp. 211-217, 1988.
- [24] SWALLIN, R. A., *Thermodynamics of solids*, New York, John Wiley & Sons, 1962.
- [25] LÓPEZ, D., FALLEIROS, N. A., TSCHIPTSCHIN, A. P., “Corrosion–erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels”, *WEAR*, v. 263, n.1-3, pp. 347-354, 2007.
- [26] KINDLIMANN, L. E.; ANSELL, G. S., “Kinetics of the thermal nitridation of austenitic Fe-Cr-Ni-Ti alloy”, *Metallurgical Transactions*, v. 1, pp. 163-170, 1970.
- [27] REIS, R. F., NEIDERT, R., “Influência da limpeza prévia por *sputtering* na nitretação por plasma de aços inoxidáveis”, *Revista Matéria*, v. 16, n. 2, pp. 683-689, 2011.
- [28] BORGES, P. C., MARTINELLI, A. E., FRANCO, C. V., “Microstructure and corrosion behaviour of plasma-nitrocarburized sintered steel”, *Materials and Corrosion*, v. 55, n.8, pp. 594-601, 2004.

[29] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, *Implants for surgery – Metallic materials – Part 1*, wrought stainless steel, ISO 5832-1, 1997.