

CARACTERÍSTICAS DE FORMAÇÃO DA AUSTENITA EXPANDIDA NA NITRETAÇÃO POR PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316 GRAU ASTM F138

R. R. Caetano⁽¹⁾, A. R. Franco Jr.⁽²⁾, C. E. Pinedo⁽¹⁾

⁽¹⁾ Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de Mogi das Cruzes, Av. Cândido X. de Almeida Souza 200, 08780-210, Mogi das Cruzes, SP, Brasil.
pinedo@umc.br

⁽²⁾ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, Av. Prof. Mello Moraes 2463, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.

Na nitretação de aços inoxidáveis austeníticos em temperaturas entre 500 e 550°C ocorre uma intensa precipitação de nitretos de cromo tipo CrN e Cr₂N. A formação destes nitretos na zona de difusão promove um forte efeito endurecedor que eleva a dureza do substrato para níveis próximos de 1400 HV. Este efeito endurecedor pode ser seguido de uma diminuição quando a superfície nitretada é composta por uma zona de difusão com intensa precipitação de nitretos de cromo, que retira cromo de solução sólida e diminui drasticamente a resistência à corrosão.

Uma forma de combinar endurecimento na nitretação e manutenção da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos pode ser a utilização de temperaturas de nitretação inferiores a 500°C. Este trabalho compara as características de formação da superfície nitretada no aço AISI 316 Grau F138 após a Nitretação por Plasma a 550°C e a 400°C, utilizando uma mistura gasosa com 25%N₂:75%H₂ e um tempo de 12 horas. Os resultados mostram que na nitretação a 550°C a superfície nitretada é formada pela precipitação de nitretos do tipo Fe₃N, Fe₄N, Cr₂N e CrN. No tratamento a 400°C, a precipitação de nitretos é ocorre a formação da austenita expandida (γ_N). Pelos resultados de Difração de Raios X é possível caracterizar esta fase como sendo do tipo CFC expandido com parâmetro de reticulado de 3,90 Å, superior ao encontrado para a austenita isenta de deformação igual a 3,59 Å. Esta expansão na rede cristalina é capaz de elevar a dureza de 2,8 GPa para 13,66 GPa, determinadas por técnica de nanodureza.

Palavras-Chaves: nitretação, austenita expandida, aço inoxidável, endurecimento, corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados por sua elevada resistência à corrosão nos mais diferentes meios e, particularmente para o AISI 316, por sua aplicação como biomaterial em implantes ortopédicos. Entretanto, este aço possui baixa dureza e é suscetível a elevadas taxas de desgaste. Considerando que o endurecimento destes aços é basicamente realizado por encruamento, a utilização do tratamento termoquímico de nitretação oferece uma opção para elevar a dureza superficial do co e com isto sua resistência ao desgaste. Entretanto, a nitretação dos aços inoxidáveis austeníticos, nas temperaturas convencionais dos processos gasoso e líquido, pode levar a uma perda considerável da resistência à corrosão por causa da precipitação de nitretos de cromo. Neste caso, a nitretação por plasma é importante, pois pode ser conduzida a temperaturas inferiores a 500°C com cinética aceitável. Outra vantagem deste processo é a possibilidade de remoção da camada passiva de Cr₂O₃ por uma etapa de bombardeamento iônico com nitrogênio, evitando com isto problemas causados pela decapagem química ou mecânica ⁽¹⁾.

Quando os aços inoxidáveis são nitretados em temperaturas acima de 500°C, a formação da camada nitretada é acompanhada por uma intensa de nitretos de cromo do tipo CrN e Cr₂N ^(1,2), decorrente da forte interação entre Cr e N ^(2,3). O endurecimento por precipitação atinge valores superiores a 1200 HV ⁽¹⁾. Entretanto, a formação de nitretos de cromo causa uma diminuição da resistência à corrosão da superfície nitretada, principalmente nos aços inoxidáveis austeníticos ⁽⁴⁾, podendo inviabilizar seu uso como biomaterial. Na nitretação em temperaturas próximas a 400°C ⁽⁵⁾ a precipitação de nitretos é suprimida e a camada nitretada é constituída predominantemente de uma solução sólida metaestável, cúbica de face centrada, supersaturada em nitrogênio denominada austenita expandida ("γ_N"). Nesta fase, o reticulado CFC da austenita encontra-se expandido com relação ao seu estado original, em decorrência da introdução do intersticial, que introduz tensões elevadas residuais de compressão associadas à falhas de empilhamento, que aumentam com o aumento da concentração de nitrogênio, e promovem o endurecimento superficial sem a deterioração das propriedades de corrosão ⁽⁴⁻⁶⁾.

2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Foi utilizado o aço inoxidável austenítico tipo AISI 316 Grau ASTM F138, normalmente empregado na confecção de próteses ortopédicas. O material foi recebido no estado solubilizado em diâmetro de 28,58mm e comprimento de 1000 mm. Este material foi caracterizado inicialmente quanto à microestrutura, dureza e composição química. Como reagente metalográfico foi utilizada uma solução de: HNO₃, HCl e H₂O em partes iguais, por 30 segundos. A dureza foi avaliada pelo método Vickers e a composição química, realizada por métodos instrumentais pela empresa Villares Metals S.A..

Os tratamentos superficiais foram realizados em um reator de nitretação por plasma pulsado com câmara quente. Foram testada as temperaturas de 550 e 400°C, com composição da mistura gasosa de 75%N₂:25%H₂ (3:1) e 25%N₂:75%H₂ (1:3), por um tempo fixo de 12 horas. Para cada tratamento de nitretação foram utilizadas três amostras, sendo duas com acabamento superficial de lixa grana 600 e uma com superfície polida em diamante de 1 μm. Antes da nitretação as amostras polidas foram controladas com relação à rugosidade Ra e Rz, medida em um Rugosímetro Rank-Taylor, com 5 medições por amostra e Lc = 0,25 mm. Após a nitretação as amostras foram avaliadas com relação à microestrutura superficial por técnica de Microscopia Óptica e medição da profundidade de nitretação em analisador de imagens, identificação de fases por Difração de Raios-X, dureza superficial e perfil de endurecimento por técnica de nanoindentação utilizando carga de 20 mN.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros de difração de Raios-X (DRX), apenas para os picos de maior intensidade, para as diferentes temperaturas de nitretação, sendo a austenita sem nitretação (SN) utilizada como referência. Na amostra nitretada a 400°C ocorre a formação da austenita expandida, γ_N, evidenciada pela presença de picos da austenita deslocados para a esquerda e alargados, resultados da distorção da rede cristalina provocada pela supersaturação com nitrogênio ^(7,8). Na nitretação a 550°C observa-se a presença dos picos de nitreto de cromo e ferro em posições anteriormente verificadas para o aço AISI 316 ⁽⁹⁾. Estes resultados mostram que a nitretação a baixa

temperatura é realmente eficiente para evitar a precipitação de nitretos e é acompanhada por uma forte distorção da rede cristalina da austenita pelo excesso de nitrogênio em solução sólida.

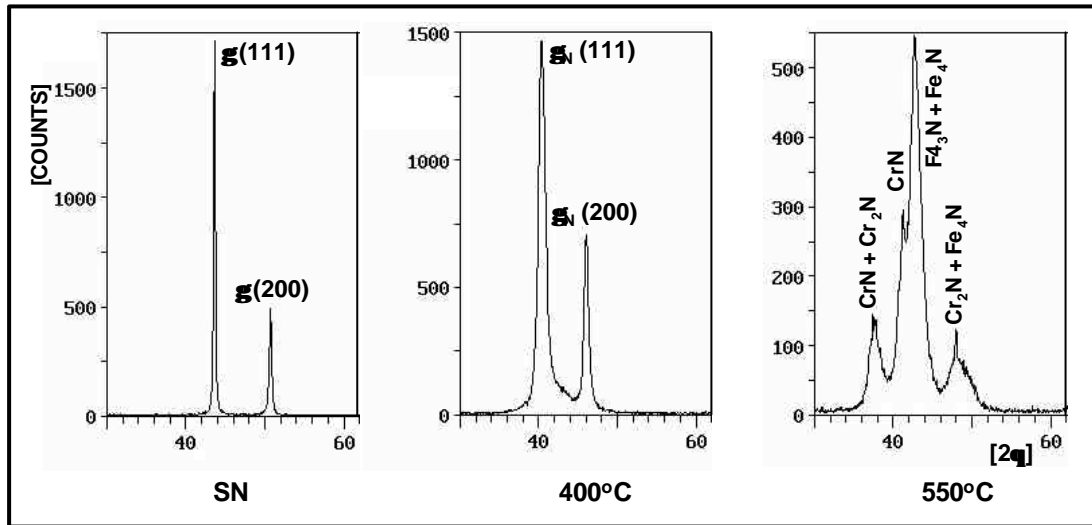


Figura 1 – Espectros de Difração de Raios-X nas diferentes condições de nitretação.

Com os resultados obtidos por DRX foi possível determinar o parâmetro do reticulado cristalino da austenita antes e após a nitretação e também calcular o teor teórico de nitrogênio presente na austenita expandida ⁽⁶⁾ pela equação: $a_b = a_N + \alpha C_N$, onde: a_b = Parâmetro do reticulado livre de tensões, a_N = Parâmetro do reticulado na presença do intersticial (N), α = Constante de Vegard (0,0078 para o N) e C_N = Concentração de N em % atômica [10]. A concentração calculada de nitrogênio na austenita expandida é de 39,53 % atômica, o que é consistente com valores da literatura que apontam para teores de 30 a 40 at % ^(6,7).

A Figura 2 apresenta as micrografias das superfícies após a nitretação e sendo observado que a microestrutura muda significativamente com a temperatura. Verifica-se que sob a ação do mesmo reagente metalográfico a amostra nitretada a 400°C apresenta uma camada de coloração branca, não atacada, enquanto que após a nitretação a 550°C a camada se mostra intensamente atacada pelo reagente.

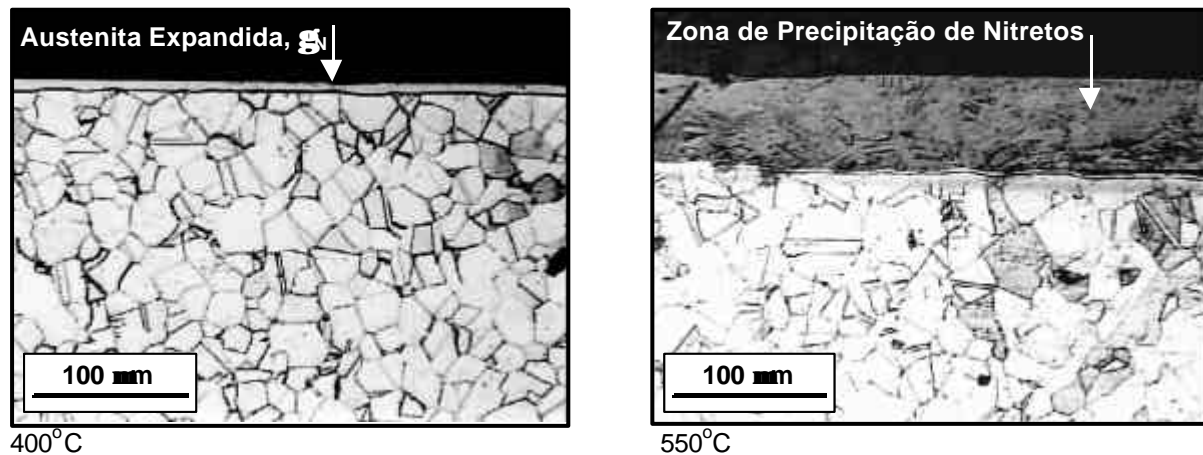


Figura 2 – Microestruturas após a nitretação por plasma nas diferentes temperaturas.

Esta diferença na suscetibilidade ao ataque metalográfico está relacionada à presença dos nitretos de cromo precipitados na camada nitretada na temperatura de 550°C e ausentes em baixa temperatura de nitretação. Estes resultados não apenas mostram as diferenças microestruturais entre as duas condições de tratamento, mas já indicam uma maior resistência à corrosão da camada nitretada a baixa temperatura e constituída de austenita expandida. As medidas de profundidade da

camada nitretada forneceram os valores de $74,15 \pm 1,11 \mu\text{m}$ para a nitretação a 550°C e $7,15 \pm 0,48 \mu\text{m}$ para a nitretação a 400°C , o que é decorrente da diminuição no coeficiente de difusão nitrogênio com a temperatura, já que a difusão do intersticial deve seguir um comportamento típico de Arrhenius ^(1,7,10).

A qualidade superficial do material é muito modificada na nitretação em alta temperatura, fato este decorrente da maior variação da rugosidade superficial. Na Figura 3, verifica-se que o tratamento realizado a 550°C eleva mais a rugosidade o que na nitretação a 400°C . A modificação na qualidade superficial não é citada para os aços inoxidáveis austeníticos ⁽¹¹⁾ e recentemente foi verificado que a microestrutura na superfície nitretada afeta sensivelmente a rugosidade de aços ferramenta nitretados por plasma em diferentes condições de processo ⁽¹²⁾.

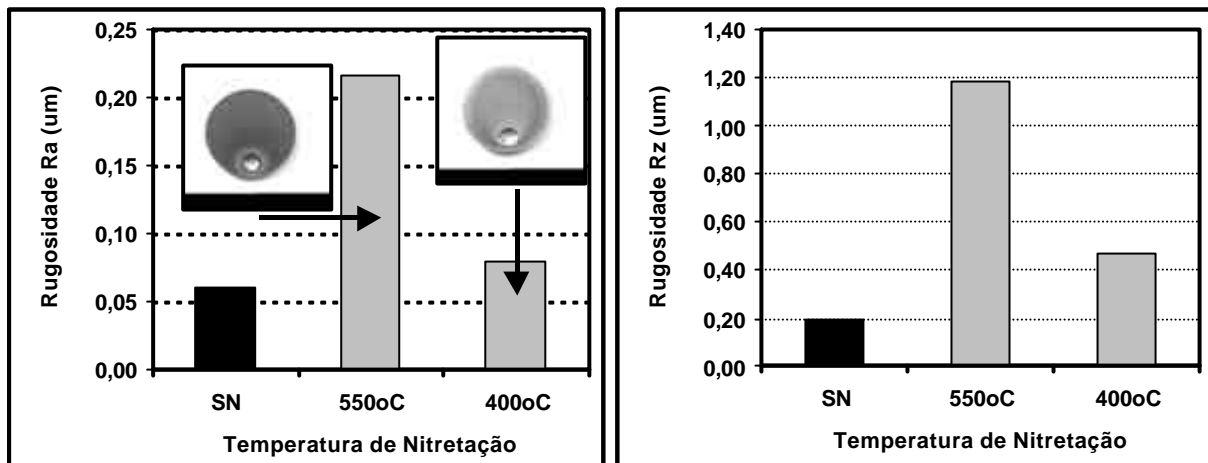
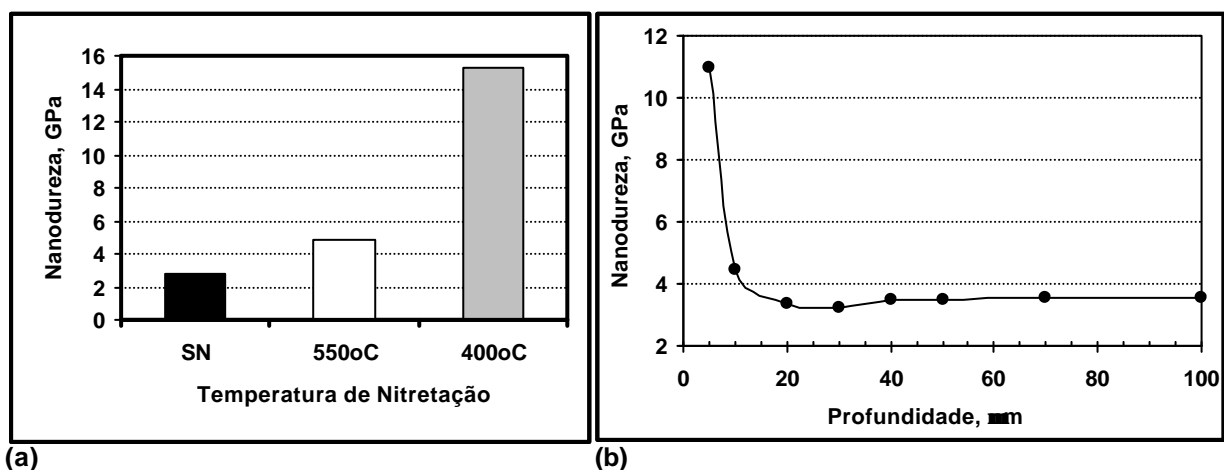


Figura 3 –Modificação na rugosidade e qualidade superficial.

A Figura 4 (a) mostra as características de endurecimento nas diferentes temperaturas de nitretação. Verifica-se que a dureza superficial original do aço inoxidável AISI 316, sem nitretação, é de 2,8 GPa e que após a nitretação a 400°C a dureza é elevada para um valor de 16,0 GPa, demonstrando o elevado potencial de endurecimento desta condição, maior do que cinco vezes. Este endurecimento é semelhante ao ocorrido na formação da martensita em aços convencionais com a supersaturação por carbono. O perfil de dureza na amostra nitretada a 400°C é mostrado na Figura 4 (b). Verifica-se que a difusão do nitrogênio, evidenciada pelo endurecimento é de cerca de $10 \mu\text{m}$, conseqüente da baixa temperatura do processo. A superfície nitretada a 550°C mostrou um comportamento anômalo com relação a nanodureza devido a sua extrema fragilidade que impediu uma medida precisa da dureza superficial, mas resultados anteriores mostram que a precipitação de nitretos de cromo e ferro é capaz de elevar a dureza para níveis de 1500 HV ^(13,14).



(a)

(b)

Figura 4 – Característica de endurecimento após a nitretação por plasma e perfil de dureza a 400°C .

4. CONCLUSÕES

A diminuição da temperatura de nitretação modifica as características microestruturais de formação da zona de difusão. Na nitretação a 550°C a zona de difusão é formada com a precipitação de nitretos de ferro e cromo. Na nitretação a 400°C a precipitação de nitretos é suprimida e ocorre a formação da austenita expandida.

A diferença microestrutural influi na qualidade superficial após a nitretação. Não apenas o aspecto visual é modificado, mas a variação da rugosidade é menor quando a austenita expandida é formada.

A formação da austenita expandida leva a um forte efeito endurecedor na superfície, com uma elevação da dureza de 2,8 GPa para 16,0 GPa. A supersaturação de nitrogênio, da ordem de 39,53 % atômico, calculada, é a responsável por este efeito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. E. PINEDO, Tese de Doutorado, IPEN/USP (2000) 176 p.
2. K. H. JACK, Heat Treatment'73, Proc. Conf., London/UK, 12 - 13 Dec. (1973) 39 - 50.
3. J. LIGHTFOOT, D. H. JACK, Heat Treatment'73, London/UK, 12 - 13 Dec. (1973) 59 - 65.
4. W. LIANG, et al., Surface and Coatings Technology, 130 (2000) 304 - 308.
5. L. PRANEVICIUS, et al., Surface and Coatings Technology, 135 (2001) 250 - 257.
6. S. PICARD, et al., Materials Science and Engineering A, 303 (2001) 163 - 172.
7. M. P. FEWELL, et al., Surface and Coatings Technology, 131 (2000) 284 - 290.
8. M. P. FEWELL, et al., Surface and Coatings Technology, 131, (2000) 300 - 306.
9. C. E. Pinedo, et al., Anais do 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo/ SP, 1997, em CD-ROM.
10. T. CZERWIEC, Surface and Coatings Technology, 131, (2000) 267 - 277.
11. L. PRANEVICIUS, et al., Surface and Coatings Technology, 135 (2001) 250 - 257.
12. A. R. FRANCO JR., C. E. PINEDO e A. P. TSCHIPTSCHIN, 57º Congressos da ABM Internacional, São Paulo/SP, 22 a 25 de Julho., CD-ROM, (2002) 1993 - 1999.
13. C. E. PINEDO, et al, Material Science Forum, 318-320 (1999) 233-240.
14. C. E. Pinedo, W. A. Monteiro, Journal of Materials Science Letters, 20 (2001) 147-149.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a UMC pela bolsa de iniciação científica para um dos autores pelo programa PIBIC ⁽¹⁾.

À FAPESP pela bolsa de doutorado oferecida para um dos autores ⁽²⁾. Processo N° 98/15757-8.

A empresa Baumer Ortopedia que gentilmente cedeu o material para esta pesquisa.

FORMATION OF EXPANDED AUSTENITE ON PLASMA NITRIDING A AUSTENITIC STAINLESS STEEL AISI 316 GRADE ASTM F138

R. R. Caetano ⁽¹⁾, A. R. Franco Jr. ⁽²⁾, C. E. Pinedo ⁽¹⁾

⁽¹⁾ *Technological Research Center – University of Mogi das Cruzes, Av. Cândido X. de Almeida Souza 200, 08780-210, Mogi das Cruzes, SP, Brasil.
pinedo@umc.br*

⁽²⁾ *Department of Metallurgical and Materials Engineering, University of São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes 2463, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.*

Nitriding austenitic stainless steel on conventional temperatures near 550°C is accompanied by an intensive precipitation of nitrides type CrN and Cr₂N on the diffusion zone. This precipitation promotes a high hardening effect, but lowers the corrosion resistance of the material.

To best combine hardening effect and corrosion resistance the nitriding must be carried out at temperatures below 450°C. For this purpose the plasma nitriding is the best process. This paper describes the plasma nitriding response for a austenitic stainless steel AISI 316 grade ASTM F138 on temperatures of 550°C and 400°C, using a gas mixture of 25%N₂:75%H₂ and 12 hours at the nitriding temperature. The results show that after nitriding at 550°C the diffusion zone is formed with the precipitation of nitrides type Fe₃N, Fe₄N, Cr₂N and CrN. After nitriding at 400°C no nitrides precipitation is verified and an expanded austenite (γ_N) is formed. This γ_N phase is responsible for a strong hardening effect increasing the surface hardness from 2.8 to 13.66 GPa.

Key-words: nitriding, expanded austenite, stainless steel, hardening, corrosion.