

Nitretação Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis

C.M GARZÓN¹; A.P. TSCHIPTSCHIN²

¹ Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
Caixa Postal 6192 - CEP 13084-971, Campinas, SP, Brasil

² Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Av. Prof. Mello Moraes, 2463 – CEP 05508-900 – São Paulo, SP, Brasil
e-mail: cmario@lnls.br, antschip@usp.br

RESUMO

A nitretação gasosa em alta temperatura consiste no enriquecimento superficial em nitrogênio de aços inoxidáveis convencionais (austeníticos, martensíticos, ferrítico-austeníticos e martensítico-ferríticos), por meio de tratamento termoquímico em temperaturas elevadas (geralmente entre 1000 e 1200 °C), sob atmosfera gasosa rica em N₂. Por meio deste tratamento é possível obter peças com camadas de elevado teor de nitrogênio com aproximadamente 0,5 a 2 mm de espessura e alto nível de tensões residuais de compressão, sobre núcleos com propriedades mecânicas otimizadas. A microestrutura das camadas nitretadas depende principalmente da composição química do material base e da quantidade de nitrogênio absorvido durante o tratamento. Quando se nitreta aços austeníticos ou aços dúplex austenítico-ferríticos, obtém-se peças com camadas austeníticas, e quando se nitreta aços martensíticos ou aços bifásicos martensítico-ferríticos, geralmente obtém-se camadas martensíticas, embora possam ser obtidas, também, camadas austeníticas metaestáveis. Em geral as camadas nitretadas são isentas de precipitados, porém, para elevadas pressões parciais de N₂ ou baixas temperaturas de nitretação, pode ocorrer precipitação de nitretos dos tipos M₂N ou MN, o que deve ser evitado por limitar, em parte, o efeito benéfico na resistência à corrosão da adição de nitrogênio. Neste trabalho relata-se o estado da arte referente à caracterização microestrutural e microtextural e das propriedades de superfície de diversos aços inoxidáveis nitretados em alta temperatura. Adicionalmente, são propostos parâmetros de nitretação (temperatura, tempo e pressão parcial de nitrogênio) otimizados para cada uma das famílias de materiais estudados.

Palavras chaves: Nitretação gasosa, aços com alto teor de nitrogênio, aços inoxidáveis, resistência ao desgaste, resistência à corrosão.

High Temperature Gas Nitriding of Stainless Steels

ABSTRACT

High Temperature Gas Nitriding (HTGN) is a thermochemical treatment in which atomic nitrogen is absorbed at the surface of a conventional stainless steel (austenitic, martensitic, ferritic-austenitic or martensitic-ferritic) from a N₂ or N₂+Ar gas atmosphere, in the range 1273 to 1473 K. HTGN allows obtaining high nitrogen cases (~between 0.5 and 2 mm in depth) with high level of residual compression stresses, on cores with optimized mechanical properties. The main factors controlling microstructure of nitrided cases are chemical composition of the base steel and amount of nitrogen absorbed during treatment. Austenitic cases can be obtained after HTGN austenitic or ferritic-austenitic stainless steels. Conversely martensitic cases can be obtained after HTGN martensitic or martensitic-ferritic stainless steels, nevertheless metastable austenitic cases can be obtained if high amount of interstitial nitrogen is absorbed. As a general rule, the high nitrogen case obtained is nitride-free. Nitride precipitation is undesired due to chromium nitrides should impair steel's corrosion resistance. However M₂N or MN nitride precipitation should take place if the nitriding temperature is too low or the N₂ partial pressure is too high. In this work a state of the art study, concerning microstructure, microtexture and surface properties (tribology- and corrosion- related properties) of several stainless steels submitted to HTGN, is made. In addition, optimized nitriding parameters (temperature, time and N₂ partial pressure) for each group of analyzed steels are proposed.

Keywords: Gas nitriding, high nitrogen steels, stainless steels, wear resistance, corrosion resistance.

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio é adicionado aos aços inoxidáveis principalmente porque tem o potencial de melhorar simultaneamente a resistência à corrosão (corrosão localizada, corrosão sob tensão e corrosão intergranular), a resistência ao desgaste (erosão, cavitação e deslizamento) e a resistência mecânica (tração, fluência e fadiga). A substituição de carbono por nitrogênio em aços inoxidáveis melhora a resistência à corrosão e possibilita a obtenção de materiais de elevado limite de escoamento porém tenazes. As diferenças nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão apresentadas pelos aços inoxidáveis ligados com carbono ou com nitrogênio estão associadas às diferenças na configuração eletrônica da rede cristalina, à distribuição e mobilidade das discordâncias e à distribuição atômica na solução sólida [1]. Gavriljuk e Berns [1] observaram que a substituição parcial ou total de carbono por nitrogênio, tanto em aços austeníticos quanto em aços martensíticos, promove um ordenamento de curto alcance dos átomos intersticiais e substitucionais, aumenta o caráter metálico das ligações atômicas e leva a uma distribuição planar das discordâncias. O ordenamento de curto alcance promove o aumento da resistência à corrosão localizada e da corrosão intergranular (pois nos aços com carbono ocorre segregação atômica, tanto no interior dos grãos quanto nos contornos de grão) bem como retarda a formação de precipitados. Adicionalmente, nos aços martensíticos, leva a uma maior resistência ao amolecimento durante o revenido. O aumento do caráter metálico das ligações atômicas é o principal responsável pelo aumento da plasticidade e da favorável relação entre o limite de escoamento e a tenacidade. Em ligas Fe-Cr-C há uma distribuição eletrônica contendo “poucos” elétrons livres na estrutura, o que favorece um caráter mais covalente das ligações químicas nessas soluções, ao passo que nas ligas Fe-Cr-N há mais elétrons livres. A distribuição planar das discordâncias aumenta consideravelmente a resistência à fluência e à fadiga destes aços contendo altos teores de nitrogênio.

Tem sido observado que há um teor de nitrogênio limite acima do qual se reverte o efeito benéfico das adições de nitrogênio na ductilidade e na tenacidade. Este teor limite (que é ao redor de 0,5 %-massa) depende fortemente da composição do aço, principalmente dos teores de Ni, Co e Mn, e está associado a uma diminuição na concentração de elétrons livres com o aumento no teor de nitrogênio, e ao aumento simultâneo da energia de falha de empilhamento (EDE). Teores de nitrogênio maiores que este valor limite levam ao estabelecimento de uma temperatura de transição dútil-frágil, que para teores de aproximadamente 1,2N %-massa está ao redor de 0 °C.

Para a obtenção dos aços com alto teor de nitrogênio várias rotas de processamento têm sido desenvolvidas. Entre estas, uma alternativa simples e econômica consiste no enriquecimento superficial em nitrogênio de aços inoxidáveis convencionais (austeníticos, martensíticos, ferrítico-austeníticos e martensítico-ferríticos), por meio de tratamento termoquímico em alta temperatura (geralmente entre 1000 e 1200 °C), sob atmosfera gasosa rica em N₂. A elevada temperatura de tratamento permite dissolver intersticialmente altos teores de nitrogênio (entre aproximadamente 0,5 e 1,0 %-massa) no campo austenítico, à diferença da nitretação gasosa convencional, geralmente feita entre 500 e 580 °C, onde há intensa precipitação de nitretos de cromo, que elevam marcadamente a dureza e que, entretanto, afetam negativamente a resistência à corrosão do aço. Adicionalmente, este tratamento leva a camadas nitretadas com elevado nível de tensões residuais de compressão, benéficas entre outras, para aplicações em que pode acontecer corrosão sob tensão ou fadiga. Após tratamentos com durações entre aproximadamente 6 a 24 h, são atingidas profundidades de camada nitretada que oscilam aproximadamente entre 0,5 a 3 mm. Estas camadas nitretadas podem ser austeníticas ou martensíticas, dependendo da composição química do material base e da quantidade de nitrogênio absorvido durante o tratamento. Quando nitretados aços austeníticos ou aços dúplex austenítico-ferríticos, são obtidas peças com camadas austeníticas, e quando nitretados aços martensíticos ou aços bifásicos martensítico-ferríticos, geralmente são obtidas camadas martensíticas, embora possam ser obtidas, também, camadas austeníticas metaestáveis.

Para preservar o efeito benéfico da adição de nitrogênio na resistência à corrosão é mandatário inibir a precipitação de nitretos, pois estes levam a empobrecimento em cromo da matriz. A tendência à formação de nitretos (M₂N ou MN) aumenta com o aumento da pressão parcial de N₂ e com a diminuição da temperatura de tratamento. Assim, o máximo teor de nitrogênio em solução sólida que pode ser obtido corresponde ao limite de solubilidade de nitrogênio na austenita para a temperatura de tratamento. Isto porque os prolongados tempos de tratamento dão condições necessárias para a nucleação e precipitação de nitretos, mesmo para graus de supersaturação de nitrogênio pequenos.

As elevadas temperaturas de tratamento levam à formação de grãos colunares grosseiros. Todavia, para as maiores temperaturas de tratamento, pode ocorrer crescimento secundário de grão, dependendo do tipo de material.

O tratamento termoquímico em alta temperatura sob atmosfera gasosa rica em N₂ de aços inoxidáveis foi utilizado pela primeira vez na década de 50 por Turkdogan [2], que estudou a solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr em temperaturas entre 900 a 1400 °C. Para estabelecer o equilíbrio entre amostras com diferentes teores de cromo e o nitrogênio gasoso, elas foram colocadas em contato com a atmosfera de N₂ por tempos prolongados, ocorrendo absorção de nitrogênio atômico. Em 1976 Hartline patenteou o processo de tratamento termoquímico em alta temperatura sob atmosfera gasosa rica em N₂, para a produção, no estado sólido, de ligas

ferrosas com microestrutura austenítica [3]. Bell *et al* [4] na década de 70, realizaram trabalho pioneiro em que fizeram tratamentos termoquímicos de aços inoxidáveis ferríticos e ferrítico-austeníticos em atmosferas contendo nitrogênio, em temperaturas entre 1100 e 1300 °C, com a finalidade de obter camadas superficiais de alto teor de nitrogênio com elevadas dureza e resistência ao desgaste. Asai *et al* patentearam em 1979 o tratamento termoquímico em alta temperatura sob atmosfera contendo N₂ de um aço inoxidável martensítico [5], com a finalidade de endurecer superficialmente o aço. Os tratamentos foram feitos em temperaturas entre 900 e 1100 °C em atmosferas contendo 97,5 a 95,0 % N₂ + 0,5 a 1,5 % CO + 2,0 a 3,5 % H₂. Berns patenteou em 1991 o tratamento termoquímico em alta temperatura sob atmosfera gasosa de N₂ de aços inoxidáveis, visando o aumento da resistência à corrosão na região superficial [6]. Posteriormente, em 1996, Zoch e Berns patentearam o tratamento termoquímico em alta temperatura sob atmosfera gasosa de N₂ de aços inoxidáveis martensíticos, visando o endurecimento superficial com nitrogênio [7]. No mesmo ano, Berns patenteou um tratamento similar (*Solution Nitriding*), porém visando a obtenção de camadas austeníticas com alto teor de nitrogênio sobre diversos tipos de aços inoxidáveis [8]. Cabe frisar que nos tratamentos de nitretação gasosa sob atmosfera de N₂ a atmosfera nitretante é não explosiva e não tóxica. Adicionalmente, o fluxo de gás se faz desnecessário, evitando-se a aquisição de equipamentos de custo elevado, típicos da nitretação convencional.

Nas seções seguintes relata-se o estado da arte referente à caracterização microestrutural e microtextural e às propriedades de superfície de diversos aços inoxidáveis nitretados em alta temperatura. Adicionalmente, são propostos parâmetros de nitretação (temperatura, tempo e pressão parcial de nitrogênio) otimizados para cada uma das famílias de materiais estudados.

2 MATÉRIAS PARA NITRETAÇÃO GASOSA EM ALTA TEMPERATURA

A nitretação gasosa em alta temperatura consiste no enriquecimento superficial em nitrogênio, no campo austenítico, de aços. Assim, os materiais a serem nitretados devem poder absorver intersticialmente elevados teores de nitrogênio na austenita sem que sejam precipitados nitretos (elevado limite de solubilidade do nitrogênio com relação à precipitação de nitretos) e sem que ocorra evolução de nitrogênio gasoso (elevada solubilidade do nitrogênio com relação à evolução de N₂).

Para condições de equilíbrio metal-gás durante a exposição isotérmica de aços à atmosferas gasosas ricas em nitrogênio, o potencial termodinâmico para a dissolução de nitrogênio, pode ser expresso como:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K_N = 0 \quad \therefore \quad (1)$$

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 = -RT \ln K_N \quad (2)$$

onde ΔG_0 , ΔH_0 e ΔS_0 são a energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia padrão respectivamente, e K_N é a constante de equilíbrio da reação de absorção de nitrogênio para a temperatura T. A constante de equilíbrio, K_N ,

depende da atividade do nitrogênio dissolvido no aço, $a_N^{aço}$, e da pressão parcial de nitrogênio na atmosfera gasosa, P_{N_2} , conforme a seguinte relação:

$$K_N|_T = \frac{a_N^{aço}}{\sqrt{P_{N_2}}} = \frac{f_N^X [N]}{\sqrt{P_{N_2}}} \quad (3)$$

onde f_N^X é o coeficiente de atividade do nitrogênio que relaciona a atividade de nitrogênio dissolvido, $a_N^{aço}$, com a concentração das diferentes espécies atômicas na liga (incluindo o mesmo nitrogênio). Este coeficiente de

atividade f_N^X pode ser expresso por uma série de Taylor do tipo (considerando só os parâmetros de interação da primeira e segunda ordem):

$$\ln(f_N^X) = e_N^X [X] + r_N^X [X]^2 + e_N^X [N] \quad (4)$$

Combinando as equações 2 e 3, pode-se derivar uma expressão que relaciona o teor de nitrogênio na superfície do aço para as condições de equilíbrio metal-gás, [N], com a pressão parcial de nitrogênio na atmosfera gasosa, com a temperatura e com a composição do aço:

$$\ln[N]_{Fe-X} = \ln \sqrt{P_{N_2}} - \ln f_N^X - \frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta S_0}{R} \quad (5)$$

Da equação 5 pode-se inferir que para aumentar a quantidade de nitrogênio absorvido na superfície do aço deve-se aumentar a pressão parcial de nitrogênio na atmosfera gasosa, diminuir a temperatura ou adicionar elementos de liga que tenham um parâmetro de interação $e_N^X [X]$ negativo (pois levam a coeficientes de

atividade menores). Os elementos de liga que tem parâmetro de interação negativa, de mais negativo a menos negativo, são: Ti, V, Nb, Cr, Mn, Mo e W. Por outro lado, os elementos com parâmetro de interação positiva, de menor a maior, são: Cu, Co, Ni, Al, Si, C e N. Como os elementos Ti, V e Nb aumentam o teor de nitrogênio absorvido principalmente pela formação de nitretos, esses elementos são pouco usados, sendo o Cr o elemento chave para promover a absorção de elevados teores de nitrogênio durante a nitretação gasosa em alta temperatura.

As Figura 1 e 2 mostram o limite de solubilidade do nitrogênio no campo austenítico para ligas Fe-Cr-N em função da temperatura e do teor de cromo, tanto para a precipitação de nitretos (Figura 1) quanto para a evolução de nitrogênio gasoso (Figura 2). Na Figura 1 observa-se que o limite de solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à precipitação de nitretos aumenta com o aumento da temperatura e varia não monotonicamente com o teor de cromo na liga: diminui com o aumento no teor de cromo, até teores de Cr entre 5 e 10% (dependendo da temperatura), e aumenta para teores de cromo maiores. Na Figura 2 observa-se que a solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à evolução de N_2 aumenta com o aumento do teor de cromo na liga e com a diminuição da temperatura. Observa-se, adicionalmente, nesta figura que para conseguir dissolver teores de nitrogênio da ordem de 1%-massa nas ligas de baixo teor de cromo ($\sim < 10\%$), são necessárias pressões de N_2 maiores que 1,0 MPa, que são pressões muito elevadas para serem usadas em fornos convencionais de tratamento termoquímico. Assim, por causa das elevadas pressões de N_2 necessárias para dissolver altos teores de nitrogênio nos aços com baixos teores de cromo, este tratamento tem sido usado exclusivamente para nitretar aços com elevados teores de cromo (aços inoxidáveis).

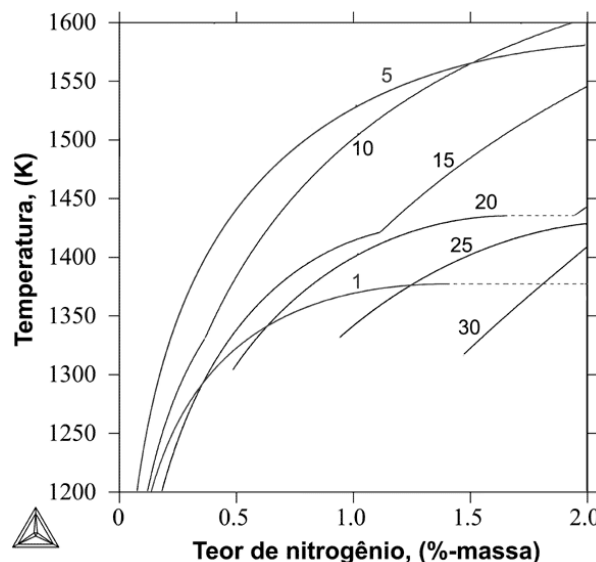
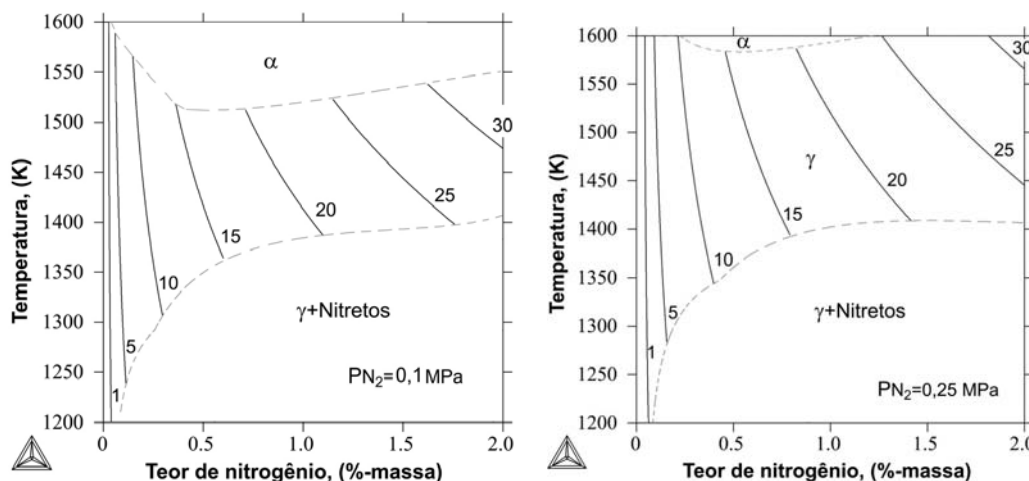


Figura 1: Limite de solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à precipitação de nitretos para ligas do sistema Fe-Cr-N. Os valores indicados nas curvas representam o teor de cromo da liga [9].



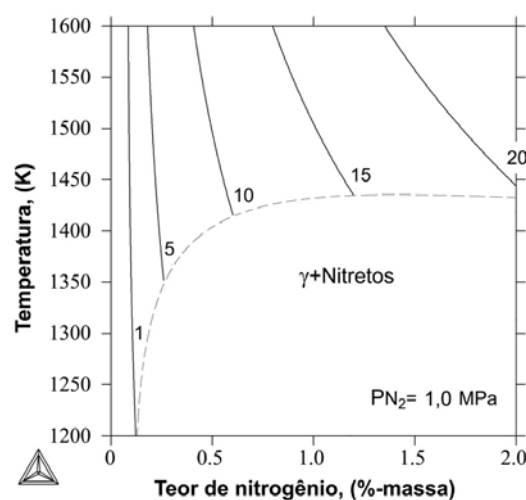


Figura 2: Solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à evolução de nitrogênio gasoso para ligas do sistema Fe-Cr-N. Os valores indicados nas curvas representam o teor de cromo da liga [9].

Na Figura 3 mostra-se, esquematicamente, a relação entre a microestrutura no núcleo e na camada nitretada dos aços inoxidáveis tipicamente usados para nitretação gasosa em alta temperatura: martensíticos, martensítico-ferríticos, austeníticos e ferrítico-austeníticos. Na Figura 4 mostra-se uma micrografia óptica e um perfil de dureza, para os aços relatados na Figura 3, após nitretação gasosa em alta temperatura. Dois tipos de camada nitretada podem ser obtidos após nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis: austeníticas e martensíticas. Cabe salientar que os aços ferríticos não são nitretados por este tratamento, pois a elevada temperatura de nitretação leva a peças com exagerado tamanho de grão no núcleo.

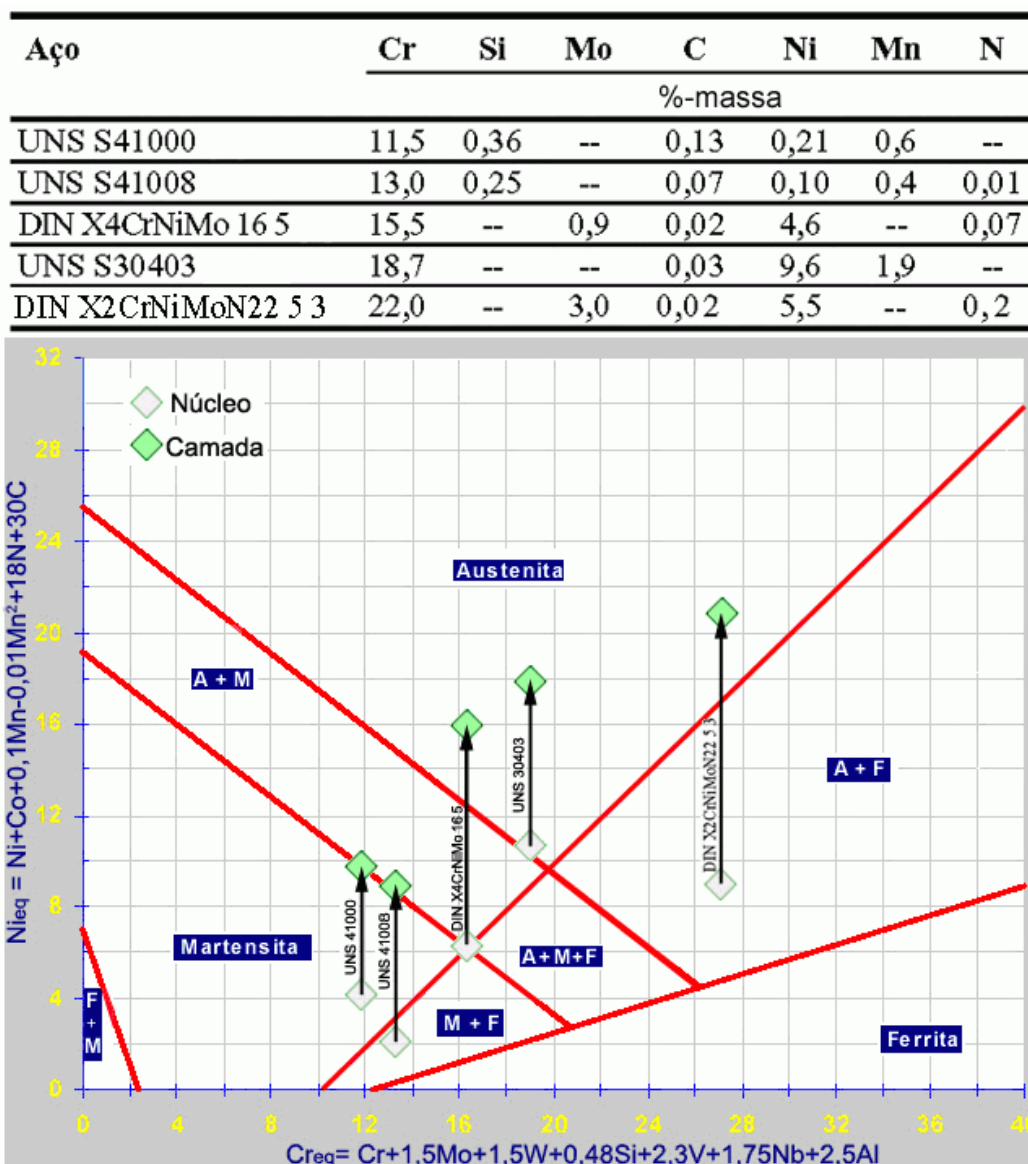
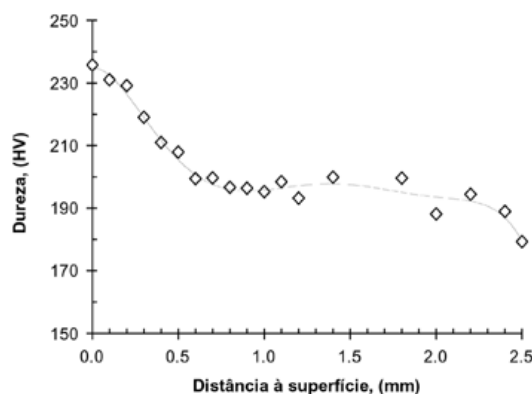
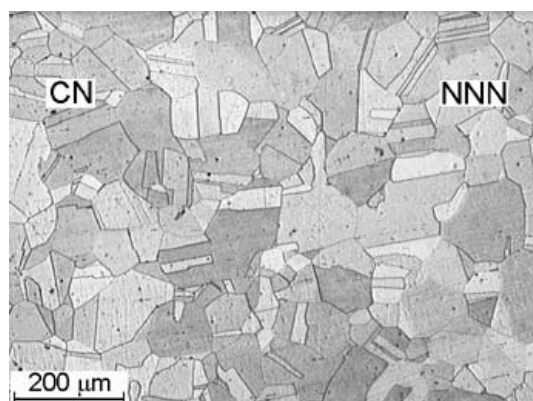
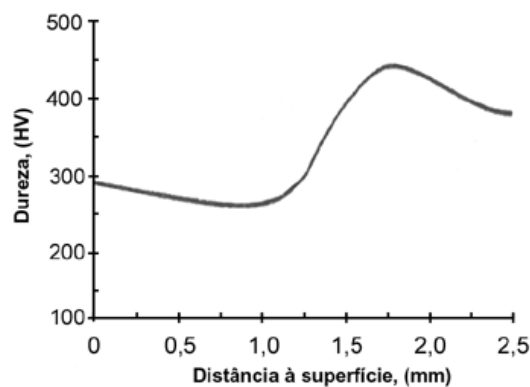
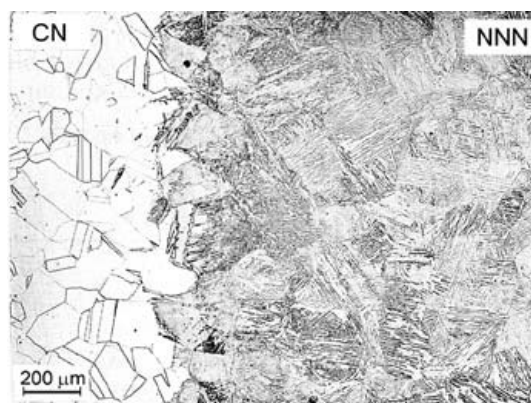


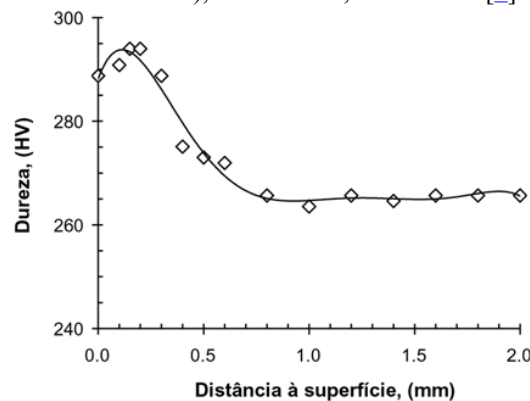
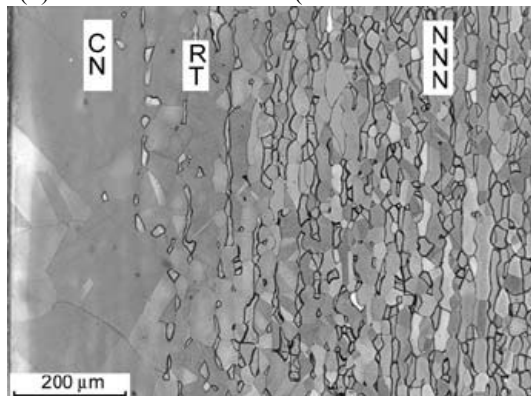
Figura 3: Diagrama de Schaeffler revisado por Speidel e Uggowitze (apud [1]), mostrando a relação entre a microestrutura no núcleo e na camada nitretada de 5 aços inoxidáveis tipicamente usados para nitretação gasosa em alta temperatura. (Trabalho não publicado).



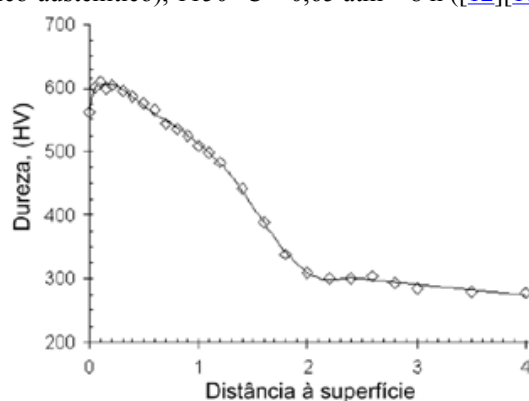
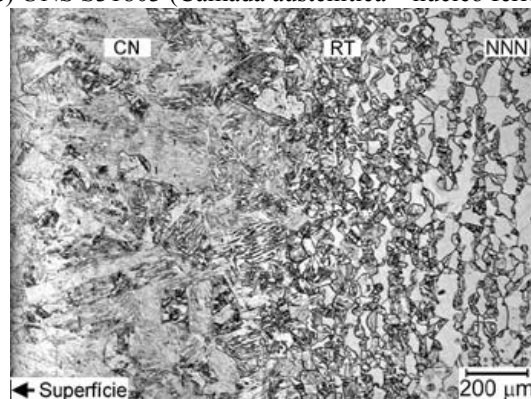
(a) UNS S30403 (Camada austenítica – Núcleo austenítico), 1150 °C – 0,7 atm – 6h [13].



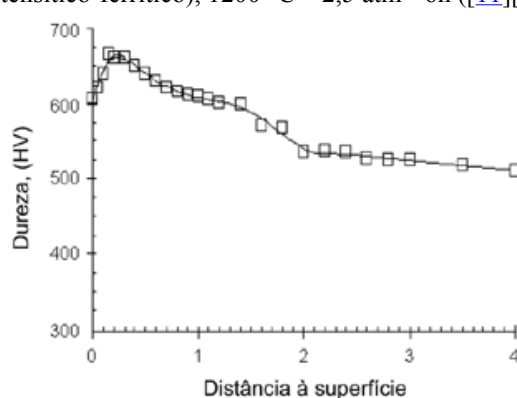
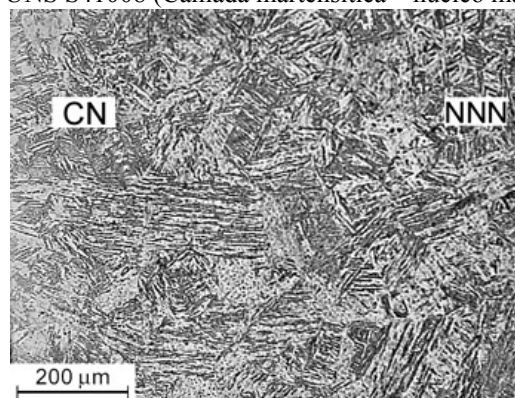
(b) DIN X4CrNiMo 16 5 (Camada austenítica – núcleo martensítico), 1150 °C – 2,3 atm – 24 h [1].



(c) UNS S31803 (Camada austenítica – núcleo ferrítico-austenítico), 1150 °C – 0,65 atm – 8 h ([12][18]).



(d) UNS S41008 (Camada martensítica – núcleo martensítico-ferrítico), 1200 °C – 2,5 atm – 6h ([11][10]).



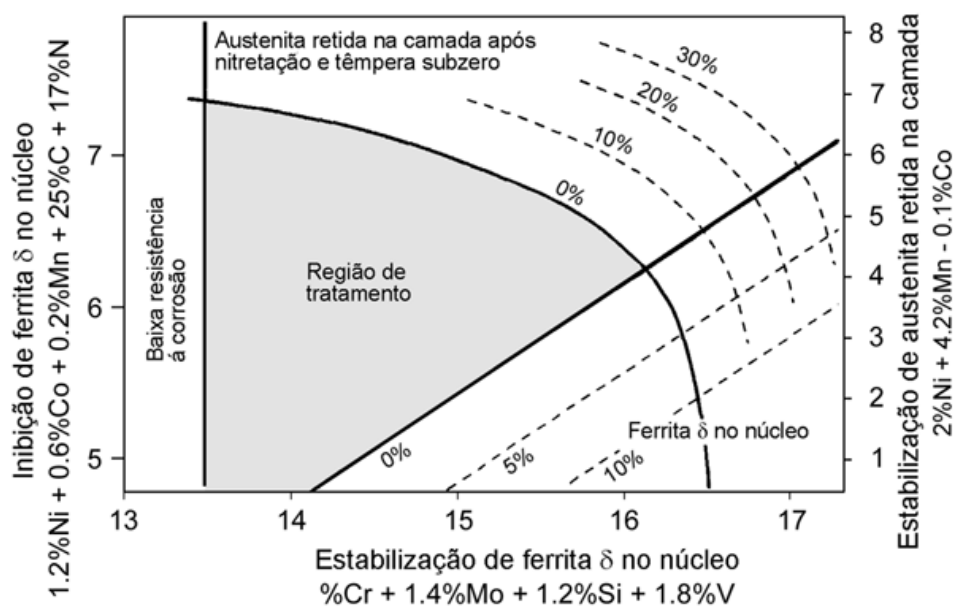
(e) UNS S41000 (Camada martensítica – núcleo martensítico), 1200 °C – 2,5 atm – 6h [11].

CN: Camada nitretada
RT: Região de transição
NNN: Núcleo não nitretado

Figura 4: Microestrutura e dureza para 5 aços inoxidáveis após nitretação gasosa em alta temperatura e têmpera direta.

2.1 Núcleos Martensíticos – Camadas Martensíticas

Os aços martensíticos com baixo teor de níquel (por exemplo, o aço UNS S41000), são os de menor custo do grupo de aços usados para nitretação gasosa em alta temperatura, como consequência do baixo teor de elementos de liga (entre 11 e 13 % Cr). Após nitretação destes aços obtém-se peças com núcleos martensíticos, com baixa fração de austenita retida (menor que ~ 5 %-massa), e camadas martensíticas, de elevada dureza e moderada proporção de austenita retida (entre ~ 5 e 10%-massa). Como regra geral, estes materiais são submetidos à têmpera sub-zero, seguida de revenimento em temperaturas em torno de 450 a 500 °C, sendo obtidas camadas completamente martensíticas de elevada dureza (750 HV) com uma dispersão fina de nitretos MN e carbonetos M_3C , sobre núcleos também martensíticos de menor dureza (~500 HV) com uma dispersão heterogênea de carbonetos $(Fe,Cr)_3C$. O diâmetro médio dos precipitados de revenido da camada nitretada é muito menor que os do núcleo não nitretado, como consequência do ordenamento atômico de curto alcance na martensita virgem, gerado pela adição de nitrogênio, contrário à segregação de pares Cr-Cr e C-C estabelecida na martensita virgem sem nitrogênio. A microestrutura martensítica do núcleo destes materiais encontra-se muito próxima da região onde a ferrita delta não se dissolve completamente (vide Figura 3), ao passo que a microestrutura martensítica da camada encontra-se muito cerca da região em que a austenita não se transforma completamente em martensita durante a têmpera. Por isso, é mandatário um rígido controle da composição química do aço a ser nitretado, bem como da quantidade de nitrogênio absorvido durante a nitretação. A Figura 5 mostra um diagrama elaborado por Ehrhardt [14], baseado em resultados experimentais e em fórmulas empíricas, que permite estimar o intervalo de composições ótimas para a obtenção de peças com núcleos martensíticos de dureza moderada e camadas superficiais martensíticas com frações baixas de austenita retida e elevada dureza (>59HRC). A microestrutura monofásica que é estabelecida na temperatura de nitretação, tanto no núcleo quanto na camada nitretada, leva a peças com grãos austeníticos grosseiros (diâmetro médio de grão de aproximadamente 100 μm). Assim, quando são necessárias peças de grãos austeníticos finos, deve ser realizado um tratamento de têmpera adicional após nitretação.



Intervalo de composições ótimas para a obtenção, após nitretação em alta temperatura, de uma camada martensítica de dureza elevada ao redor de um núcleo martensítico de dureza moderada.

Figura 5: Intervalo de composições químicas proposto por Ehrhardt [14] para a nitretação em alta temperatura de aços inoxidáveis martensíticos.

2.2 Núcleos Martensítico-Ferríticos – Camadas Martensíticas

Os aços martensítico-ferríticos possuem teores de cromo (entre 13 e 15%) maiores que os aços martensíticos, o que permite obter camadas martensíticas de maior resistência à corrosão. No entanto, estes aços possuem teores de carbono muito menores (até ~ 0,05%) o que leva a peças menos duras. Após nitretação dos aços martensítico-ferríticos são obtidas peças com núcleos bifásicos de grão fino, baixa dureza e moderada ductilidade e camadas martensítica de elevada dureza, alta proporção de austenita retida (entre 10 e 20%-massa) e grão grosseiro. Como regra geral, estes materiais são submetidos à têmpera sub-zero, seguida de revenimento em temperaturas em torno de 450 a 500 °C, sendo obtidas camadas completamente martensíticas de elevada

dureza (aproximadamente 730 HV) com uma dispersão fina de nitretos MN, sobre núcleos bifásicos moles (aproximadamente 250 HV). Para garantir uma elevada tenacidade, a proporção de martensita no núcleo não nitretado deve estar em torno de 40 a 30%. Da mesma forma que nos aços martensíticos, o refino do grão austenítico da camada nitretada pode ser feito realizando uma têmpera adicional após nitretação. Na Figura 6 mostra-se o efeito da temperatura, do teor de cromo e do teor de níquel na proporção de martensita na microestrutura bifásica de um aço com 0,5%Mn-0,5%Si-0,05%C. Observa-se que para ligas com teores de cromo entre 13 e 15% o tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura deve ser feito entre 1100 e 1200 °C com o intuito de obter núcleos não nitretados com proporções de martensita entre 30 a 40%.

2.3 Núcleos Martensíticos – Camadas Austeníticas.

Da família de aços martensíticos, os aços ligados com níquel são os que possuem os maiores teores de cromo. Como a supressão da ferrita delta é feita com adições de níquel, estes aços possuem baixos teores de carbono (entre 0,01 e 0,05) sendo tenazes, e possuindo baixa temperatura de transição dúctil-frágil. Após nitretação são obtidas peças com núcleos de dureza moderada (aproximadamente 350 HV) e camadas austeníticas moles (aproximadamente 250 HV). A estabilidade da fase austenita da camada nitretada é baixa, podendo-se transformar para martensita, como consequência da aplicação de cargas durante serviço. Durante o tratamento de nitretação ambas as regiões, a camada e o núcleo não nitretado, são austeníticas, o que leva à ocorrência de intenso crescimento de grão (diâmetro médio de grão de aproximadamente 100 μm). No entanto, estes grãos grosseiros não podem ser refinados nem por têmperas adicionais após nitretação, pois a camada austenítica não sofre transformação de fases durante tratamento térmico, nem por deformação e recristalização, pois ocorreria precipitação de martensita na camada austenítica.

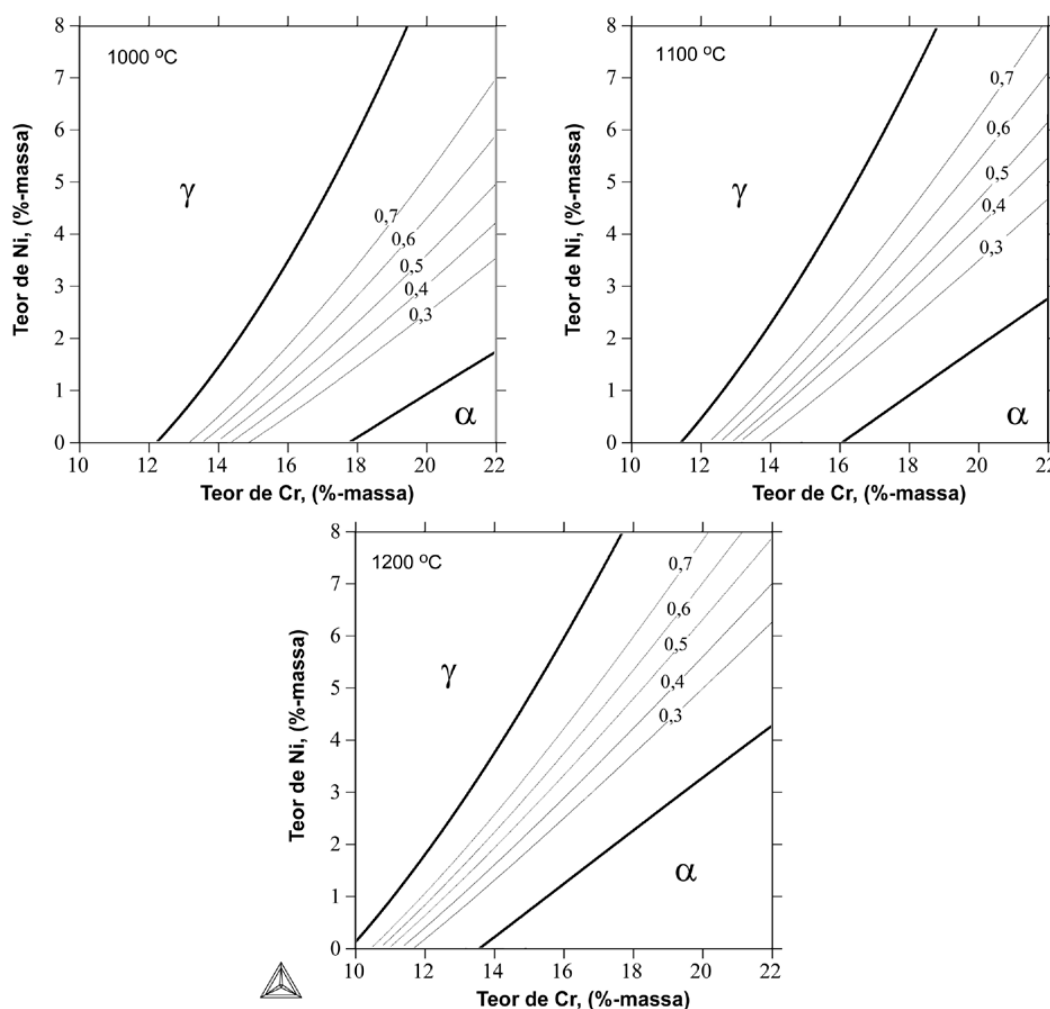


Figura 6: Fração de martensita após têmpera em função da temperatura de austenitização, do teor de Cr e do teor de Ni para um aço com 0,5%Mn-0,5%Si-0,05%C. (Trabalho não publicado).

2.4 Núcleos Austeníticos – Camadas Austeníticas

A nitretação gasosa de aços inoxidáveis austeníticos permite a obtenção de peças com camadas

austeníticas de moderada dureza (aproximadamente 300 HV) sobre núcleos austeníticos moles (aproximadamente 180 HV). A adição de nitrogênio na região superficial eleva acentuadamente a estabilidade da fase austenita, permitindo a obtenção de camadas com baixas temperaturas Md_{30} (aproximadamente -100 °C). Ao igual que nos aços martensíticos, durante a nitretação há ocorrência de acentuado crescimento de grão por causa da estrutura monofásica. Berns *et al* [1] relataram o refino de grão na região superficial da camada nitretada por meio de jateamento seguido de recozimento de recristalização. Nos aços onde a estabilização da fase austenita é feita com adições de níquel é possível dissolver intersticialmente menores teores de nitrogênio que nos aços onde a estabilidade da austenita é obtida por médio de adições de Mn, por causa da mudança de sinal no parâmetro de interação e_N^X , pois e_N^{Ni} é positivo e e_N^{Mn} é negativo.

2.5 Núcleos Ferrítico-Austeníticos – Camadas Austeníticas

Os aços dúplex são os de maior custo do grupo de aços usados para nitretação gasosa em alta temperatura, como consequência do elevado teor de elementos de liga e da necessidade de um rigoroso controle durante o processamento. Após nitretação destes aços, são obtidas peças com núcleos ferrítico-austeníticos, de moderada dureza (aproximadamente 300 HV), e camadas austeníticas, com dureza ligeiramente superior à do núcleo (aproximadamente 350 HV). A microestrutura dúplex inibe a ocorrência de crescimento de grão no núcleo, o que permite obter peças tenazes e com elevado limite de escoamento. Por outro lado, o alto teor de cromo destes materiais (tipicamente entre 22 e 27%) e a elevada relação Cr/Ni, levam a teores de nitrogênio, dissolvido intersticialmente na superfície, da ordem de 0,9%, que por sua vez levam à formação das camadas austeníticas de máxima dureza obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura. Contrariamente ao mencionado para os aços martensítico-ferríticos, nos aços dúplex a proporção ótima das fases ferrita e austenita, em relação a uma adequada relação entre ductilidade e limite de escoamento, é da ordem de 50% de cada fase. Adicionalmente, tem sido relatado [15] que proporções menores que 30% de alguma das duas fases comprometem marcadamente as propriedades mecânicas. Na Figura 7 mostra-se o efeito da temperatura na proporção de ferrita na microestrutura bifásica do núcleo, e na solubilidade do nitrogênio na austenita, para um aço dúplex UNS S31803. Observa-se que temperaturas da ordem de 1070 °C levam a uma microestrutura no núcleo com igual proporção das fases ferrita e austenita. Porém, nesta temperatura o domínio de estabilidade da fase austenita é muito estreito, limitado de um lado pela ferrita e do outro por nitretos.

É importante nitretar o material numa região onde o domínio de estabilidade da austenita seja amplo, não só pela capacidade de se obter uma microestrutura 100% austenítica, mas também, porque o potencial termodinâmico para o crescimento da camada austenítica (o gradiente de nitrogênio na camada) aumenta com o aumento da espessura da região de estabilidade da austenita. Assim, em detrimento da microestrutura balanceada no núcleo, a nitretação destes aços deve ser feita em temperaturas entre 1150 e 1200 °C. Cabe frisar, que 1200 °C deve ser tida como uma temperatura limite superior, pois temperaturas maiores levam a núcleos com proporções de ferrita maiores que 70% (Figura 7).

3 CRESCIMENTO DE GRÃO E MICROTEXTURA DE CAMADAS OBTIDAS POR NITRETAÇÃO GASOSA EM ALTA TEMPERATURA

Na Figura 8 mostra-se o diâmetro de grão médio em função do tempo de tratamento para um aço UNS S41000 (camada e núcleo martensíticos) e um aço UNS S31803 (camada austenítica e núcleo ferrítico-austenítico). A microestrutura monofásica (austenítica) na temperatura de nitretação, associada à elevada temperatura e aos prolongados tempos de tratamento, leva invariavelmente a camadas nitretadas com grãos grosseiros (~ 150 μm). Adicionalmente, Garzón *et al* observaram a ocorrência de crescimento anormal de grão durante nitretações a 1200 °C de um aço martensítico-ferrítico UNS S41008, como mostrado na Figura 9. Já em camadas austeníticas, obtidas por nitretação de aços austeníticos (UNS S30403) e dúplex (UNS S31803), não tem sido observado crescimento anormal de grão (vide Figura 10).

Nos aços com camadas martensíticas, uma têmpera adicional pode refinar os grãos da austenita prévia, porém este mecanismo de refino de grão vê-se limitado, em parte, pela elevada temperatura de austenitização da segunda têmpera (~ 1100 °C), que deve ser elevada o suficiente para dissolver todos os nitretos formados durante o aquecimento. Garzón *et al* observaram que o diâmetro médio de grão da austenita prévia em camadas martensíticas, obtidas por nitretação de aços martensíticos ou martensítico-ferríticos, submetidas à uma segunda têmpera após nitretação oscila entre 25 e 35 μm .

Como a nitretação gasosa em alta temperatura é um tratamento termoquímico aplicado a peças com dimensões próximas das definitivas, não é possível refinar o grão das camadas austeníticas por meio de deformação da peça toda seguida de recozimento de recristalização. No entanto, Berns *et al* [1] relataram a possibilidade de refinar o grão da região superficial da camada nitretada por meio de jateamento seguido de recozimento de recristalização.

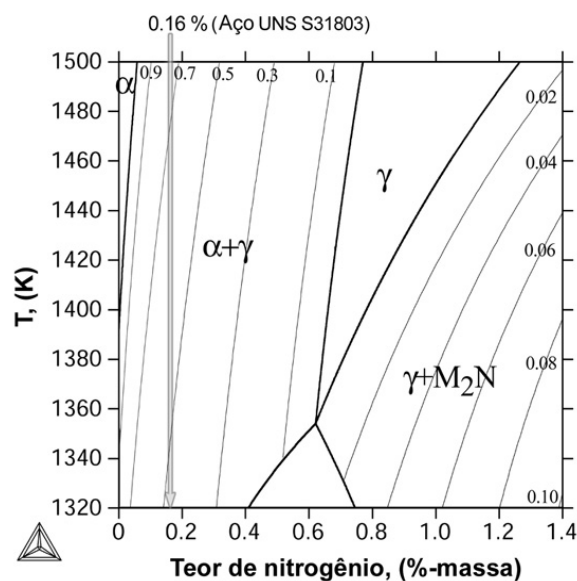


Figura 7: Isopleta de um aço inoxidável dúplex UNS S31803 (22,5%Cr – 5,5%Ni – 2,0%Mn – 3,0%Mo – 0,02%C). As linhas finas representam a fração das fases ferrita e M_2N ([12][16]).

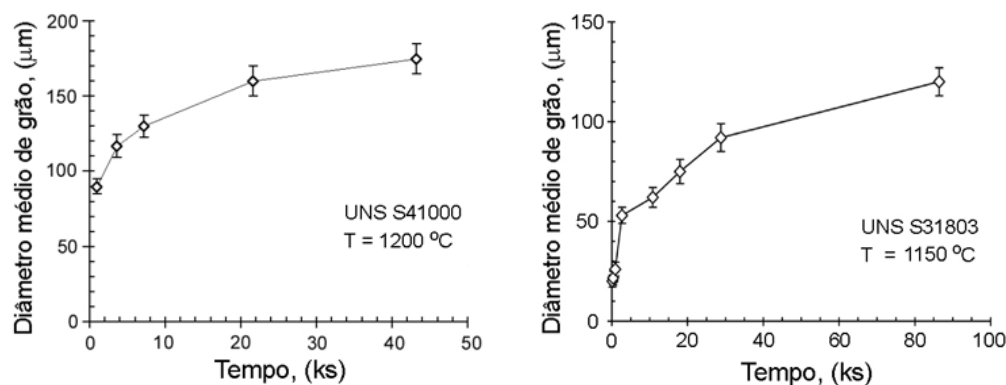
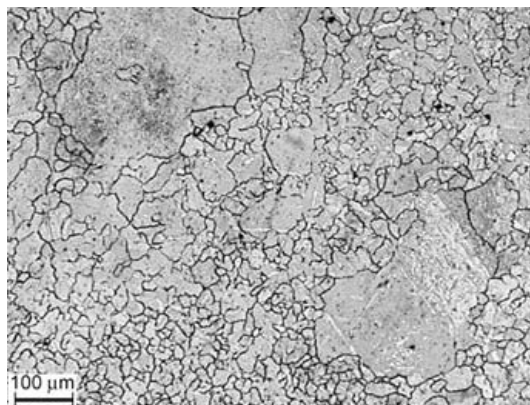


Figura 8: Diâmetro médio de grão austenítico em função do tempo de nitretação na camada nitretada do aço martensítico UNS 41000 e do aço dúplex UNS S31803, nitretados a 1200 °C e 1150 °C respectivamente ([11] [16]).



Observa-se a ocorrência de crescimento anormal de grão

Figura 9: Micrografia óptica da superfície da camada martensítica do aço UNS S41008 nitretado a 1200 °C sob 2,5 atm por 6h. (Trabalho não publicado).

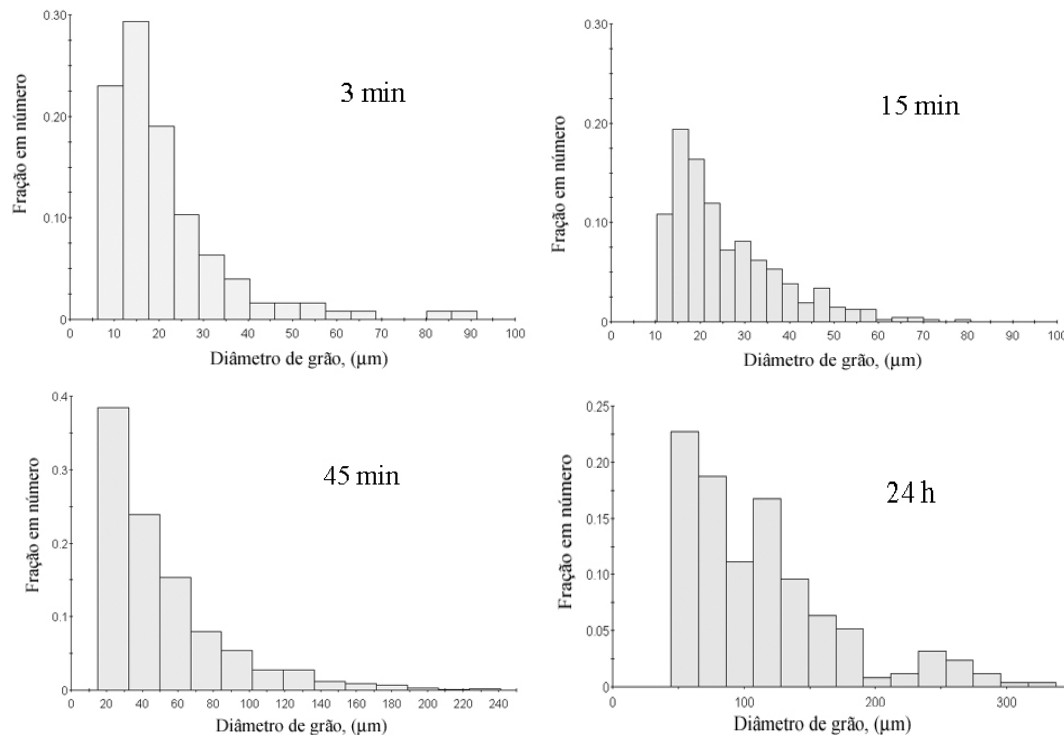


Figura 10: Distribuição de diâmetros de grão em função do tempo de nitretação para a camada nitretada do aço UNS S31803 nitretado a 1150 °C sob 0,65 atm [17].

Além da microestrutura e do teor de nitrogênio, outros dois fatores influenciam marcadamente as propriedades de superfície das camadas nitretadas: a microtextura e a distribuição de tipos de contornos de grão.

A textura inicial das peças nitretadas, que pode ser uma textura de recristalização, de recozimento ou de transformação de fases, se vê afetada pelo crescimento de grão, que como regra geral, leva a camadas com pouca textura. Assim, uma linha de pesquisa atual consiste em inibir o processo de enfraquecimento (e se possível revertê-lo durante a nitretação), daquelas componentes de textura que são benéficas para a aplicação a que será submetida a peça nitretada.

3.1 Microtextura das Camadas Austeníticas

A textura de barras trefiladas e nitretadas de aços austeníticos é uma textura de baixa intensidade com dois componentes principais: $\{111\}\langle uvw \rangle$ e $\{100\}\langle uvw \rangle$ [13]. A intensidade relativa dos componentes de textura mencionados é afetada tanto pela pressão parcial de nitrogênio (que modifica o teor de nitrogênio da camada e, conseqüentemente, a energia de defeito de empilhamento) quanto pela temperatura (que modifica a mobilidade dos contornos de grão).

A textura de chapas laminadas e nitretadas de aços dúplex (camadas austeníticas) tem dois componentes principais: $\{100\}\langle 001 \rangle$ e $\{110\}\langle 112 \rangle$ ([16][17][19]). A intensidade da textura deste tipo de camadas nitretadas varia acentuadamente com o tempo de nitretação e é pouco afetada por mudanças na pressão parcial de nitrogênio ou na temperatura de tratamento. A textura inicial (herdada da precipitação de austenita numa matriz com elevada orientação preferencial) se enfraquece e tende para uma textura de recozimento com o aumento do tempo de nitretação. Na Figura 11 mostram-se micrografias superficiais de um aço duplex UNS S31803 em três estágios do tratamento de nitretação: (i) como recebido (laminado a quente), (ii) aquecido sob vácuo até 1150 °C, e (iii) nitretado a 1150 °C por 45 min. Durante o aquecimento sob vácuo ocorre dessorção de nitrogênio, sendo gerada uma camada superficial desnitrada que, na temperatura de nitretação, é ferrítica. Ao final do ciclo de aquecimento ocorre crescimento seletivo dos grãos ferríticos, o que gera uma microestrutura grosseira com uma textura acentuada. Os componentes principais da textura desta camada desnitrada são: $\{100\}\langle 011 \rangle$, com intensidade $f(g) = 38$, e $\{100\}\langle 001 \rangle$, com intensidade $f(g) = 15$. Após introdução de N_2 no forno ocorre absorção de nitrogênio atômico, sendo estabelecido um forte potencial termodinâmico para a precipitação de grãos de austenita nesta região superficial. A precipitação destes grãos de austenita ocorre principalmente na forma de placas laterais, que mantêm uma relação de orientação com os grão matriz: $\{011\}\alpha \parallel \{111\}\gamma$, $\langle 111 \rangle\alpha \parallel \langle 011 \rangle\gamma$ (relação de Kurdjumov-Sachs), estabelecendo-se uma textura de média intensidade, que está razoavelmente concentrada ao redor da componente tipo cubo, $\{100\}\langle 001 \rangle$, e da componente tipo latão, $\{110\}\langle 112 \rangle$, com intensidades $f(g)$ que variam entre 15 e 5. A diminuição de intensidade da textura deve-

se principalmente à multiplicidade de variantes na relação de orientação. Com o aumento do tempo de tratamento a textura tende a uma configuração metaestável de menor energia, o que resulta numa diminuição geral da intensidade da textura e na configuração de diversos estados intermediários. Para tempos intermediários de tratamento (de 3 a 5 h) aparecem as componentes do tipo $\{111\}\langle 110\rangle$ e $\{112\}\langle 111\rangle$. Com o aumento do tempo de nitretação a componente $\{111\}\langle 110\rangle$ se transforma numa componente do tipo $\{112\}\langle 110\rangle$ (típica de metais CFC de baixa EDE), e se estabelecem duas fibras de orientações, uma que vai desde $\{111\}\langle 112\rangle$ até $\{110\}\langle 112\rangle$ e outra que vai desde $\{112\}\langle 110\rangle$ até $\{110\}\langle 112\rangle$. Para tempos longos de tratamento (maiores que ~ 8 h) a maior intensidade $f(g)$ das componentes de textura varia entre 2 e 4.

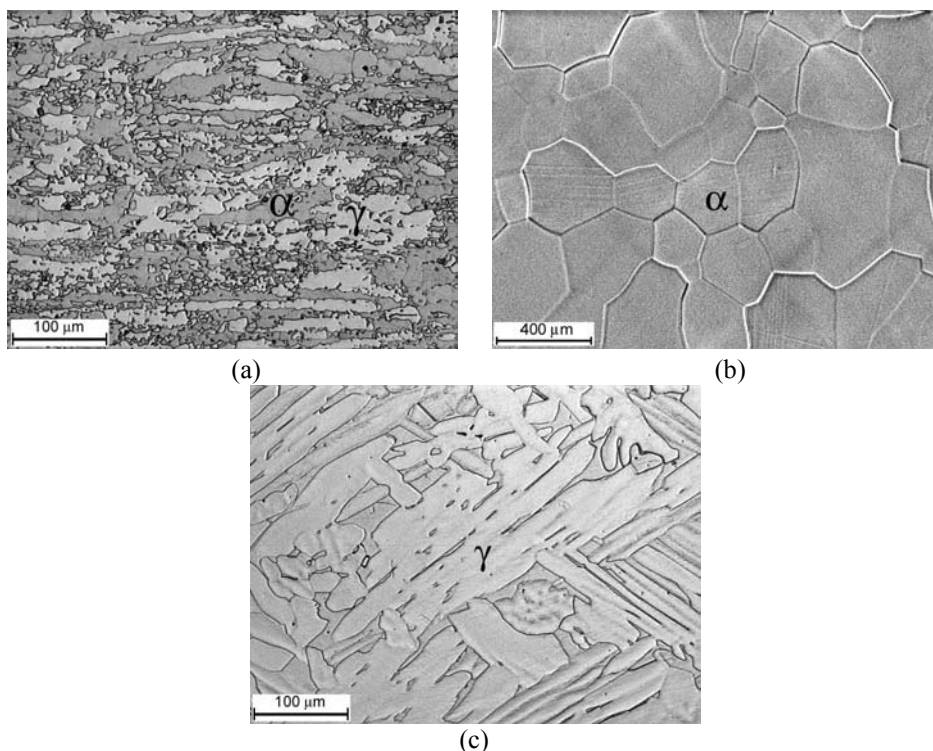


Figura 11: Micrografias ópticas da superfície do aço UNS S31803 em três estágios do tratamento de nitretação: (a) laminado a quente, (b) aquecido sob vácuo até 1150 °C, e (c) nitretado sob 0,65 atm a 1150 °C por 45 min [19].

As camadas austeníticas possuem uma elevada proporção de contornos de macla, $\Sigma 3$ [*O número Σ é o recíproco da fração de pontos da rede de cada grão que pertence ao reticulado de coincidência.*], independente do tipo de microestrutura do núcleo não nitretado ou do formato da peça nitretada (chapa ou barra), conforme mostrado na Figura 12. Nos aços austeníticos a fração de contornos de baixo ângulo ($\Sigma 1$) é baixa, e varia pouco com os parâmetros de tratamento. Já na camada nitretada dos aços dúplex a fração de contornos de baixo ângulo varia significativamente com a pressão parcial de nitrogênio ou com o tempo de nitretação. Na Figura 13 mostra-se a fração de contornos de grão, em função do número Σ , para diferentes tempos de nitretação do aço UNS S31803. A proporção de contornos $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ e $\Sigma 27$ (contornos de macla de primeira, segunda e terceira ordem, respectivamente) aumenta com o tempo de nitretação, ao passo que a proporção de contornos de pequeno ângulo varia não monotonicamente com o tempo, tendendo a zero para tempos longos de nitretação (maiores que aproximadamente 8h).

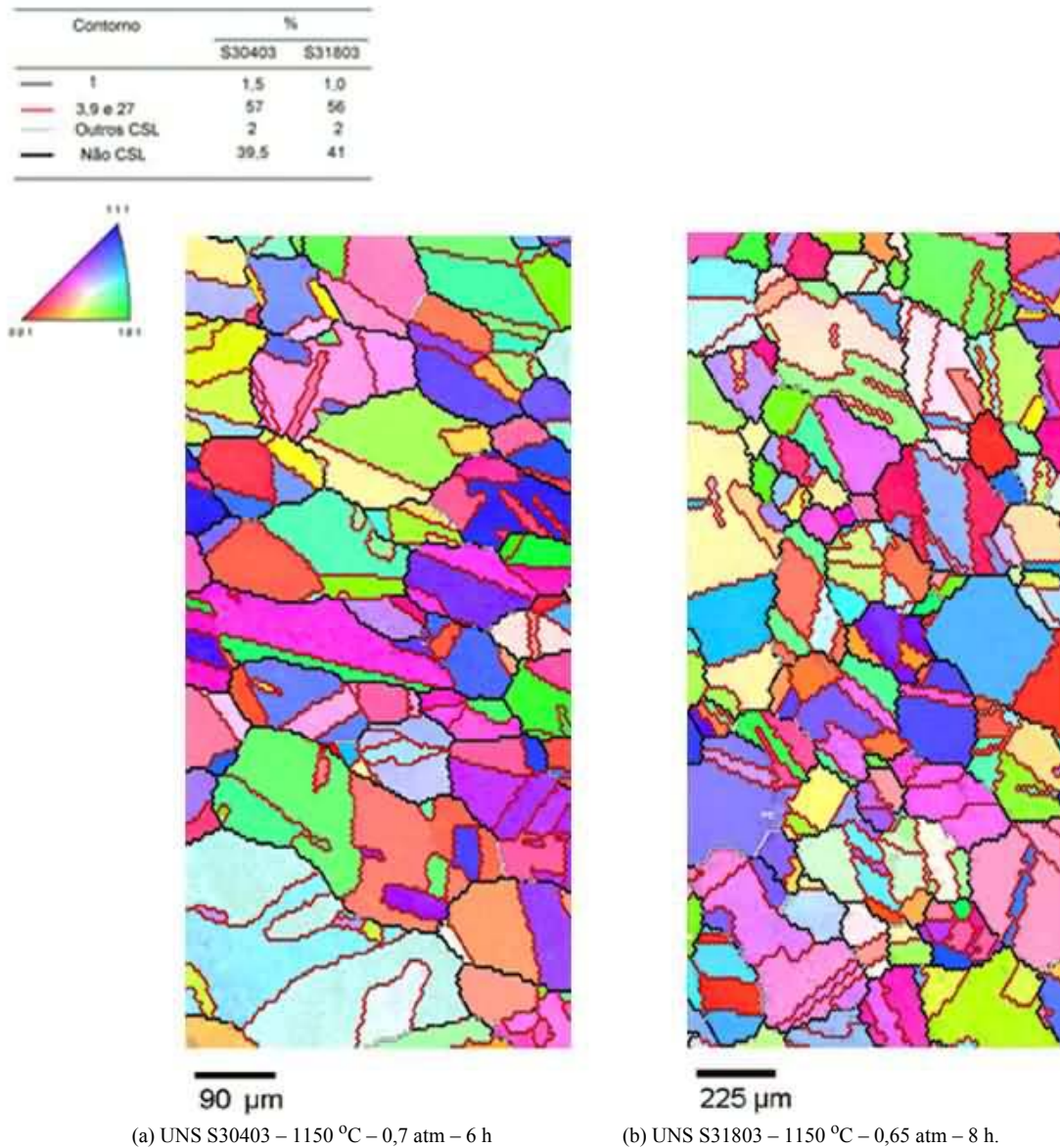


Figura 12: Mapas de orientações cristalográficas da superfície dos aços UNS S30403 e UNS S31803 nitretados. (Trabalho não publicado).

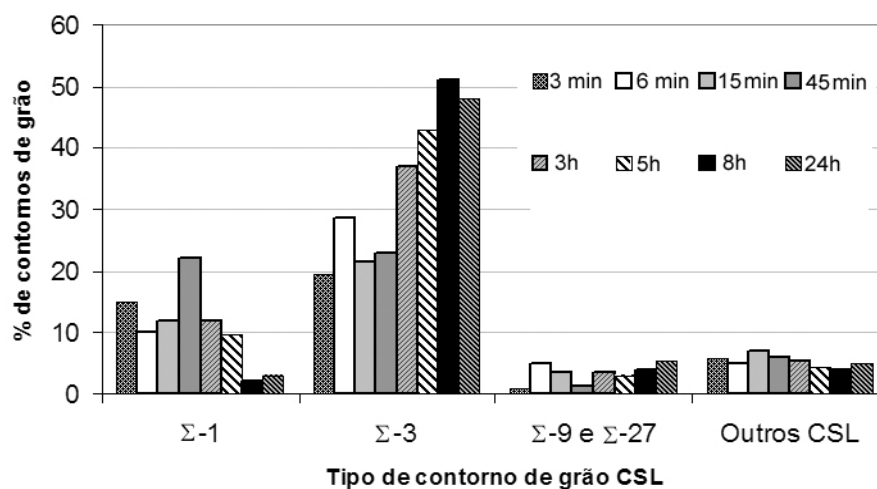


Figura 13: Efeito do tempo de nitretação na proporção de contornos CSL na superfície do aço duplex UNS S31803 nitretado a 1150 °C sob 0,65 atm. ([16][17]).

3.2 Microtextura das Camadas Martensíticas

A textura das camadas martensíticas é herdada dos grãos austeníticos prévios, como consequência da transformação austenita→martensita. A textura de chapas laminadas e nitretadas é constituída por duas fibras: $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ e $\langle 100 \rangle // \text{DN}$ (vide Figura 14). Na fibra $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ há um máximo na intensidade $f(g)$ para orientações em torno de $\{111\}\langle 110 \rangle$. Já para a fibra $\langle 100 \rangle // \text{DN}$ há um máximo na intensidade de textura para orientações em torno de $\{100\}\langle 100 \rangle$.

A continuidade e a intensidade $f(g)$ das fibras $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ e $\langle 100 \rangle // \text{DN}$ varia com o tempo de tratamento ou com a pressão de nitretação, porém, de maneira geral, a intensidade $f(g)$ da textura destas camadas martensíticas é moderada, como consequência da moderada intensidade da textura dos grãos matriz.

As camadas martensíticas possuem uma moderada proporção tanto de contornos $\Sigma 3$, ~ 20%, quanto de contornos de pequeno ângulo, ~ 10%, conforme ilustrado na Figura 15 para um aço UNS S41008 nitretado a 1100 °C.

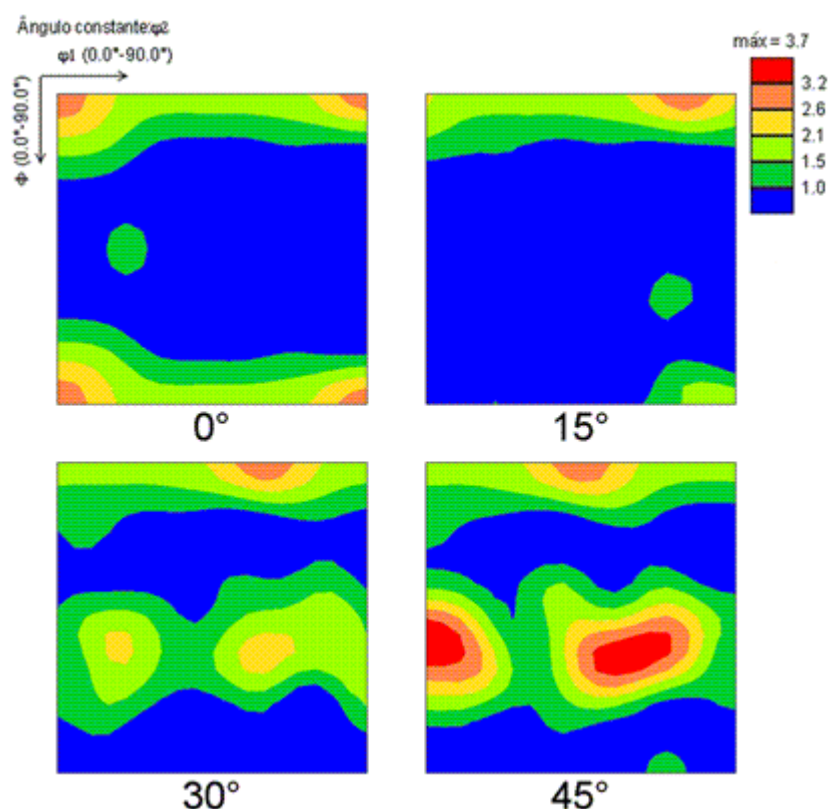


Figura 14: Seções de $\phi_2 = 0^\circ$ a $\phi_2 = 45^\circ$ em intervalos de 15° da ODF, conforme notação de Bunge, da superfície do aço UNS S41008 nitretado a 1100 °C por 6h sob 1,5 atm. ϕ_1 e ϕ variam entre 0° e 90° . (Trabalho não publicado).

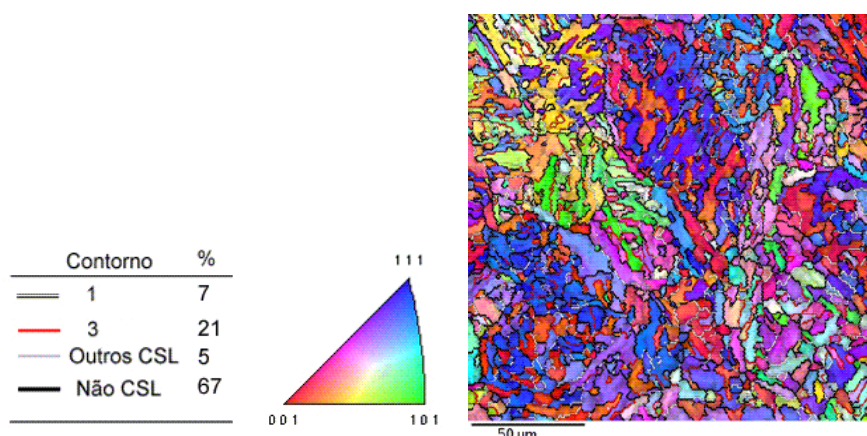


Figura 15: Mapa de orientações cristalográficas da superfície do aço UNS S41008 nitretado a 1100 °C por 6h sob 1,5 atm. (Trabalho não publicado).

4 PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE CAMADAS OBTIDAS POR NITRETAÇÃO GASOSA EM ALTA TEMPERATURA

A nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis permite obter peças com resistência ao desgaste em meios corrosivos muito superior à dos aços inoxidáveis convencionais, sendo este tratamento apropriado para a produção de componentes de sistemas hidráulicos submetidos à ação simultânea de desgaste e corrosão, tais como sistemas de geração de energia hidrelétrica (nitretação de componentes de turbinas hidráulicas), hélices de embarcações e sistemas de bombeamento de fluidos corrosivos (bombas, válvulas e tubulações).

4.1 Propriedades de Superfície de Camadas Austeníticas

As camadas austeníticas obtidas sobre núcleos austeníticos ou núcleos martensíticos possuem uma resistência à corrosão localizada muito superior à do núcleo não nitretado. Já a resistência à corrosão localizada das camadas austeníticas obtidas sobre núcleos dúplex é muito similar à do núcleo não nitretado. Porém, em todos estes casos, a resistência ao desgaste, e principalmente ao desgaste em meios corrosivos, é muito superior na camada nitretada quando comparada com o núcleo não nitretado.

Na Figura 16 mostra-se as curvas de polarização cíclica de ensaios de corrosão feitos a 50 °C em solução 5,0% NaCl + 0,5 M H₂SO₄ para amostras do aço duplex UNS S31803 com e sem tratamento de nitretação, como também para amostras do aço austenítico UNS S30403 solubilizado. Observa-se que as camadas austeníticas com alto teor de nitrogênio possuem potencial de corrosão por pite da mesma ordem que o aço dúplex, porém muito superior ao aço austenítico sem nitrogênio. Para microestruturas completamente austeníticas tem-se observado que o efeito benéfico das adições de nitrogênio na resistência à corrosão por pite é muito superior ao efeito de adições de cromo, sendo similar às adições de Mo (quando comparados em %-at), como mostrado na Figura 17.

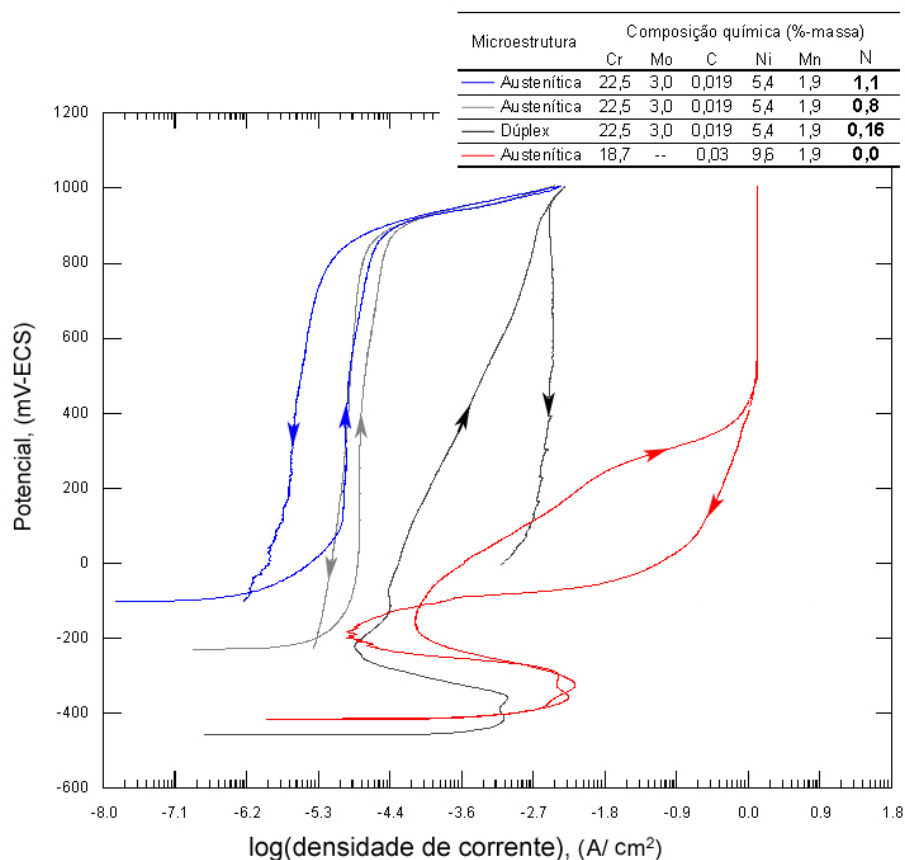


Figura 16: Curvas de polarização cíclica potenciodinâmica para o aço UNS S31803 e UNS S30403. (Trabalho não publicado).

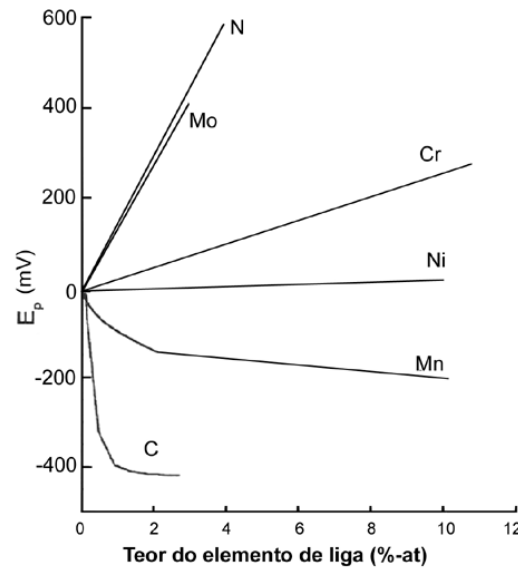
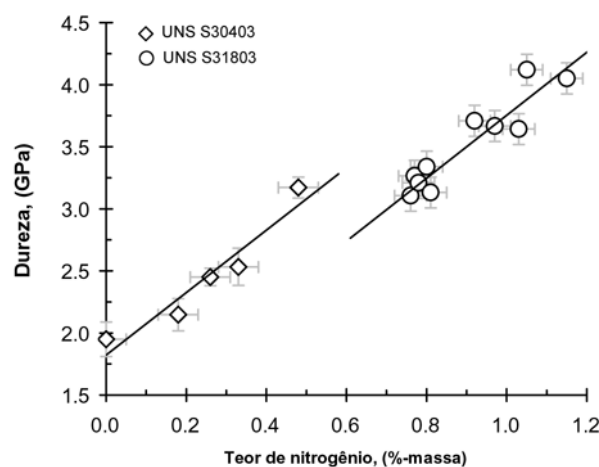
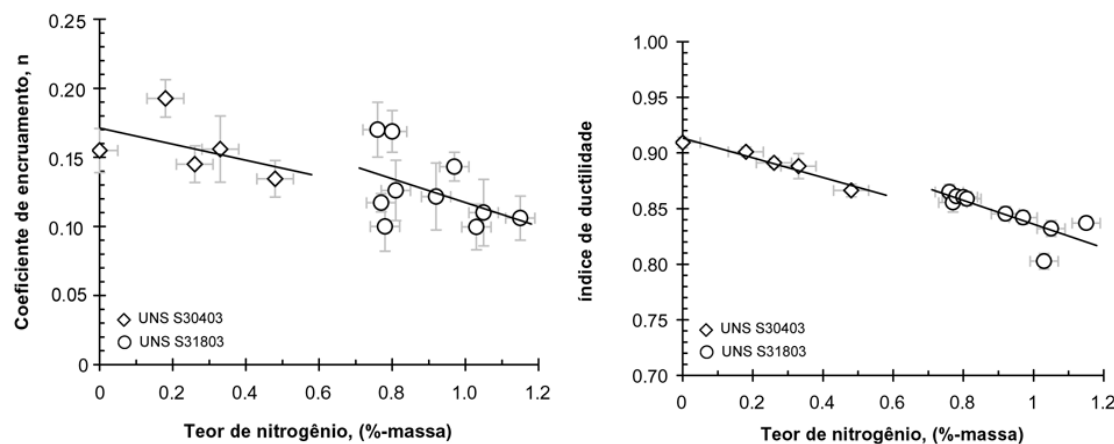


Figura 17: Efeito da adição de elementos de liga no potencial de corrosão por pite em soluções diluídas contendo íons cloreto para um aço austenítico [24].

Na Figura 18 mostra-se a dureza, o índice de ductilidade durante indentação [*O índice de ductilidade durante a indentação representa a fração do trabalho total que é usada para deformar plasticamente o material durante ensaios de dureza*] e o coeficiente de encruamento durante indentação [*O coeficiente de encruamento durante a indentação representa o encruamento que o material sofre durante ensaios de dureza*], calculados por meio de ensaios de indentação com controle do carregamento e monitoramento da penetração (*nano-indentação*), em função do teor de nitrogênio, para camadas austeníticas obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura do aço dúplex UNS S31803 e do aço austenítico UNS S30403. Observa-se o marcado efeito do teor de nitrogênio na dureza, que varia linearmente com o teor de nitrogênio, atingindo valores da ordem de 4,15 GPa (~ 390 HV) para camadas austeníticas com teores de nitrogênio da ordem de 1,1 %-massa. O endurecimento das camadas é acompanhado por pouca variação no coeficiente de encruamento durante indentação e do índice de ductilidade durante indentação. As diferenças no comportamento dos dois aços mostrados na Figura 18 provavelmente devem-se às diferenças nos teores de níquel e molibdênio (que têm efeitos contrários na concentração de elétrons livres e na energia de defeito de empilhamento), o aço com mais níquel e menos molibdênio endurece mais acentuadamente com o aumento do teor de nitrogênio.





No aço UNS S30403 as medidas foram feitas em amostras com diâmetro de grão médio ($\sim 80 \mu\text{m}$) e microtextura similares, ao passo que no aço UNS S31803 as medidas foram feitas em amostras com diferentes diâmetro de grão médio (entre 20 e 120 μm) e microtextura.

Figura 18: Dureza, coeficiente de encruamento durante indentação e índice de ductilidade durante indentação na superfície nitretada dos aços UNS S30403 e UNS S31803, como função do teor de nitrogênio ([13][18][27]).

A elevada resistência à corrosão localizada, associada a uma austenita endurecida por solução sólida, porém com elevada capacidade de encruamento e dúctil, levam a camadas austeníticas com elevada resistência à cavitação, à cavitação-corrosão à erosão-corrosão e ao deslizamento-corrosão.

Em todos os casos relatados na literatura até agora, a resistência ao desgaste em meios corrosivos das camadas austeníticas aumenta com o aumento do teor de nitrogênio em solução sólida, que aumenta simultaneamente a resistência à corrosão e a dureza. No entanto, em condições severas de desgaste associadas a condições de corrosão moderada, tem sido observado que microestruturas austeníticas contendo precipitação de nitretos podem apresentar desempenhos melhores que camadas austeníticas com menores teores médios de nitrogênio e livres de precipitados. Berns *et al* [20] observaram que durante ensaios de desgaste por erosão-corrosão, em meios onde a severidade de corrosão é moderada e a intensidade da componente erosiva é elevada, uma microestrutura consistente de uma matriz austenítica contendo frações moderadas ($\sim 20\%$ -vol) de perlita de nitrogênio [Nome dado para as regiões contendo austenita e nitretos de cromo onde a precipitação dos nitretos se deu por precipitação descontínua. Este nome deve-se à aparência no microscópio da microestrutura, que parece ser formada por lamelas finas e alternadas de austenita e nitretos], levam a camadas austeníticas que sofrem menores taxas de desgaste que uma microestrutura completamente austenítica com menor teor de nitrogênio. Por outro lado, Garzón *et al* (trabalho não publicado) observaram que uma dispersão fina e heterogênea de nitretos de cromo numa matriz austenítica melhora consideravelmente a resistência à erosão por cavitação em testes vibratórios realizados em água de mar sintética, quando comparada a uma microestrutura completamente austenítica.

Garzón *et al* ([13][18][21][22]) observaram que a nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis UNS S30403 e UNS S31803 melhora acentuadamente a sua resistência à erosão por cavitação, tanto em água destilada quanto em água de mar sintética. Por meio do controle do teor de nitrogênio, do tamanho de grão e da textura foi possível diminuir a taxa de perda de massa em erosão por cavitação, em até 20 vezes para o aço dúplex e até 8,5 vezes para o aço austenítico, em comparação com os materiais simplesmente solubilizados. Na Figura 19 é apresentada a resistência à cavitação normalizada em função da dureza dos aços inoxidáveis UNS S30403 e UNS S31803, tanto nitretados quanto simplesmente solubilizados, e indicada a direção de desenvolvimento destes novos materiais: camadas austeníticas mais duras. O efeito benéfico da adição de nitrogênio na resistência à erosão por cavitação foi por eles atribuído a: (i) aumento na resistência à deformação plástica, (ii) distribuição mais homogênea da deformação e (iii) mudanças nos principais mecanismos de perda de massa, os quais se tornam mecanismos de maior consumo de energia de impacto. Por outro lado, o efeito benéfico do refino de grão e do aumento simultâneo da intensidade da textura sobre a resistência à erosão por cavitação foi por eles atribuído a: (i) endurecimento por refino de grão, que leva a aumento da resistência à deformação plástica e a diminuição da intensidade do micro-relevo gerado na superfície do material por causa da erosão por cavitação e (ii) aumento da fração de grãos orientados em direções que consomem maior energia de impacto.

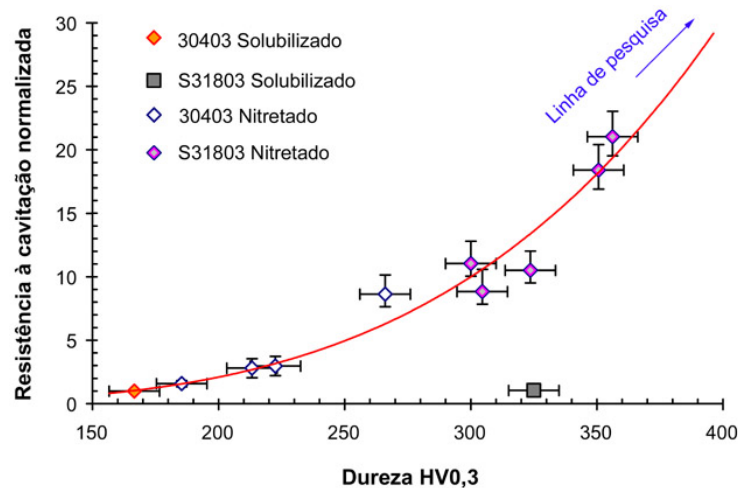


Figura 19: Relação entre a dureza e a resistência à cavitação normalizada dos aços inoxidáveis UNS S30403 e UNS S31803 com e sem tratamento de nitretação ([13][18][21][22]).

Na Figura 20 compara-se a resistência à cavitação normalizada dos aços nitretados UNS S30403 e UNS S31803 à dos mesmos materiais simplesmente solubilizados, e à das ligas de cobalto resistentes ao desgaste Ircra e Stellite 6. Observa-se claramente que o tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura permite obter camadas austeníticas com resistência à erosão por cavitação equivalente à das ligas de cobalto (cabe salientar que o aço inoxidável é um material de baixo custo e de maior resistência à corrosão em relação às ligas de cobalto mencionadas).

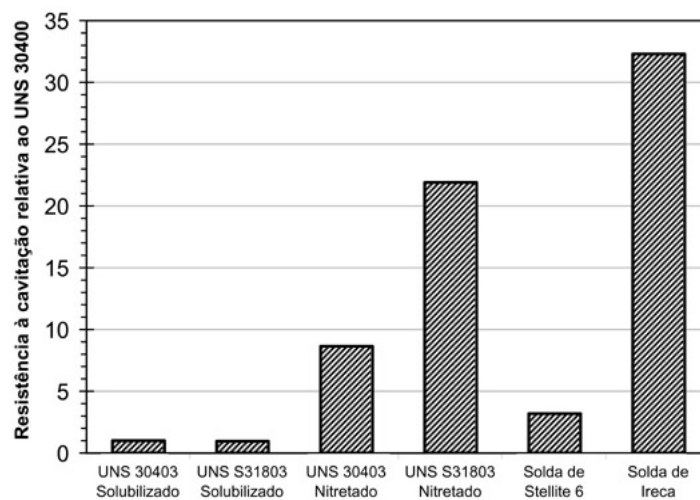


Figura 20: Resistência à cavitação normalizada dos aços inoxidáveis UNS S30403 e UNS S31803 e das ligas de cobalto Stellite 6 e Ircra [22].

4.2 Camadas Martensíticas

As camadas martensíticas com alto teor de nitrogênio, obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura, possuem superiores resistência à corrosão e ao amolecimento durante o revenido que os aços martensíticos ligados com carbono (UNS S41000 e UNS S42000). Siebert [23], por meio de ensaios potenciodinâmicos de corrosão feitos a 25 °C em solução 3,0% NaCl, concluiu que o potencial de corrosão por pite (em mV-ECS) de aços inoxidáveis martensíticos, antes e após tratamento de nitretação, varia linearmente com a concentração de cromo, molibdênio e nitrogênio. Ela observou, por meio de regressão linear de dados experimentais obtidos em cinco aços diferentes, que o clássico conceito de índice de corrosão por pite (Pitting Resistance Equivalent Number, PREN) é adequado para hierarquizar a resistência à corrosão localizada das camadas martensíticas nitretadas em alta temperatura:

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (6)$$

Na Figura 21 mostra-se o efeito da temperatura de revenimento na dureza superficial do aço UNS

S42000 temperado e dos aços UNS S41000 e 41008 nitretados, todos com aproximadamente igual teor de intersticiais ($[\text{C+N}] \sim 0,37$). Observa-se que o aço não nitretado apresenta a maior dureza no estado temperado, como também no estado temperado e revenido a 200 °C. No entanto, este aço sem nitrogênio amolece com o aumento da temperatura, ao contrário dos aços nitretados, que apresentam uma dureza máxima para temperaturas de revenido entre 450 e 500 °C. Este pico de dureza corresponde a endurecimento secundário, gerado pela precipitação de nitretos finos e coerentes dos tipos MN (aço UNS S41000) ou M_2N (aço UNS S41008) [1][25]. A adição de nitrogênio, decorrente do tratamento de nitretação, inibe a precipitação de carbonetos grosseiros tipo M_7C_3 , que têm menor capacidade de endurecimento e empobrecem em cromo a matriz em maior proporção, quando comparados com os nitretos MN e M_2N . Assim, os aços nitretados possuem maior dureza que o aço UNS S42000 para temperaturas de revenido maiores que 400 °C. Quanto maior for o teor de nitrogênio maior é intensidade do endurecimento secundário (vide Figura 22), como consequência da precipitação mais intensa de nitretos coerentes.

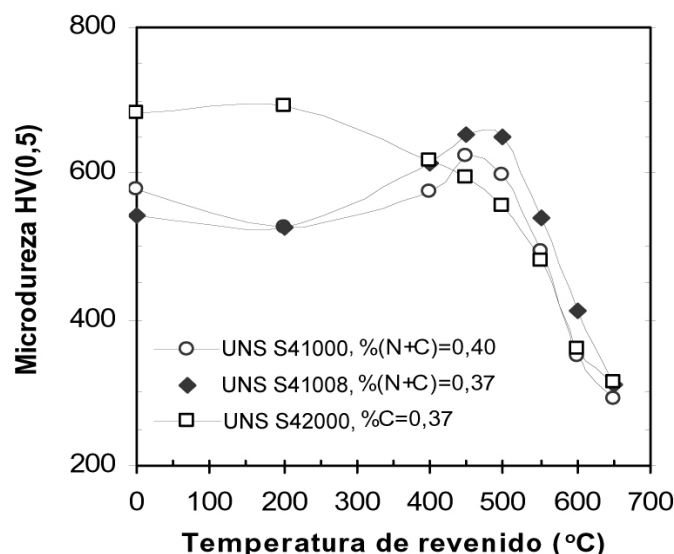


Figura 21: Efeito da temperatura de revenido na microdureza do aço UNS S42000 temperado e dos aços UNS S41000 e 41008 nitretados, com aproximadamente igual teor de intersticiais. (Trabalho não publicado).

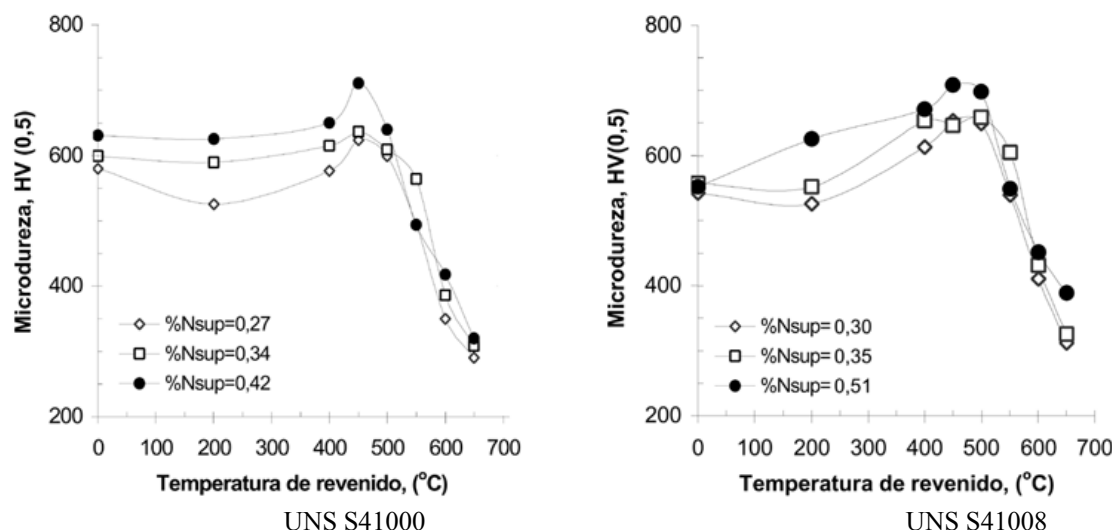
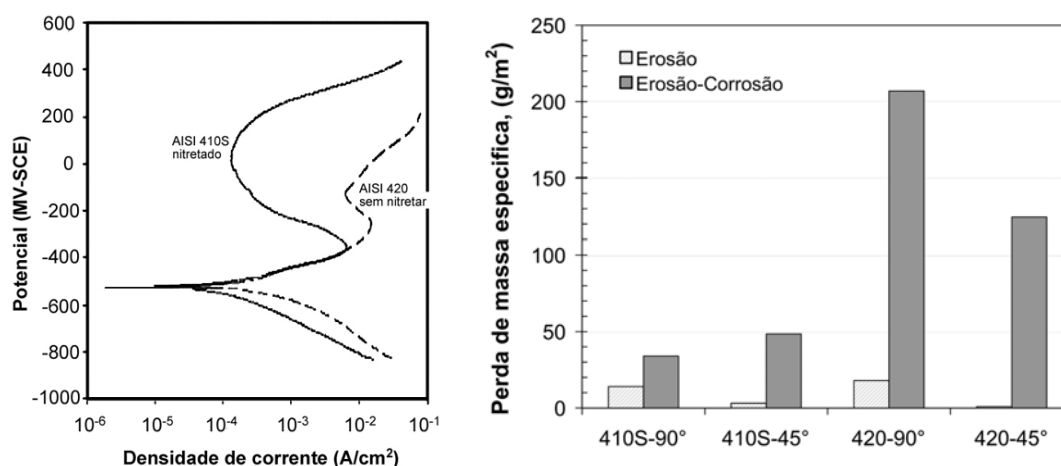


Figura 22: Variação da microdureza de revenido dos aços UNS S41000 e S41008 nitretados, em função do teor de nitrogênio. (Trabalho não publicado).

Tschiptschin *et al* [24], compararam o comportamento dos aços UNS 41008 nitretado (com aproximadamente 0,5 %N na superfície) e UNS S42000 (0,37 %C) temperado, em ensaios de corrosão potenciodinâmica numa solução 3,5 % NaCl + 0,5 M H_2SO_4 a 25 °C, em ensaios de erosão em água destilada e em ensaios de erosão em água do mar sintética. Eles observaram que a resistência à corrosão e à erosão-corrosão do aço com nitrogênio é muito superior à do aço com carbono (Figura 23), ao passo que a resistência à

erosão de ambos os aços é bastante similar. Eles atribuíram o pior comportamento em erosão-corrosão do aço com carbono à deletéria sinergia que se estabelece entre os efeitos corrosivos e erosivos. Estes resultados permitem prever que a ação sinérgica corrosão – erosão é mais nociva nos aços com menor resistência à corrosão. Tschiptschin *et al* [26], estudaram o efeito do tratamento de nitretação na resistência à corrosão por pite e à erosão-corrosão dos aços UNS S41000 e S41008. Eles observaram que o tratamento de nitretação melhora a resistência à corrosão por pite numa solução 3,5 % NaCl + 0,5 M H₂SO₄ para ensaios realizados a 0 e 25 °C, ao passo que para ensaios realizados a 70 °C não foi observada diferença significativa entre os materiais com e sem tratamento de nitretação (Figura 24). Por outro lado, eles observaram que o efeito da temperatura de revenido na resistência à erosão-corrosão depende tanto da agressividade do meio corrosivo quanto do tipo de material (Figura 25). Para o aço UNS S41000 (0,15%C – 0,2%N) a resistência à erosão-corrosão varia pouco com a temperatura de revenido: esta é um pouco maior (perda de massa acumulada após 96 h de ensaio 22% menor) para as amostras revenidas a 200 °C quando a temperatura do meio de ensaio é baixa (0 °C), e é um pouco menor (perda de massa acumulada após 96 h de ensaio 3% maior) ao aumentar a temperatura do meio de ensaio (25 e 70 °C). Já para o aço S41008 (0,02%C – 0,35%N) as amostras revenidas a 200 °C foram mais resistentes em erosão-corrosão tanto para meios de ensaio pouco agressivos (temperatura 0 °C) quanto para meios de ensaio muito agressivos (temperatura 70 °C). Após 96 h de ensaio, as amostras do aço 41008 revenidas a 200 °C apresentaram perda de massa acumulada 66, 25 e 50 % menores que as amostras revenidas a 450 °C.



Os ensaios foram feitos a 25 °C numa solução 3,5 % NaCl + 0,5 M H₂SO₄.

Ambos os aços foram revenidos a 200 °C por 1h.

Figura 23: Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço UNS S41008 nitretado e o aço UNS S42000 temperado [24].

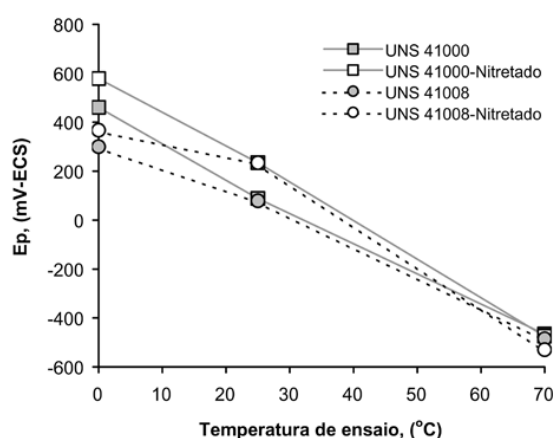


Figura 24: Potencial de corrosão por pite dos aços UNS S41000 e S41008 temperados e nitretados [26].

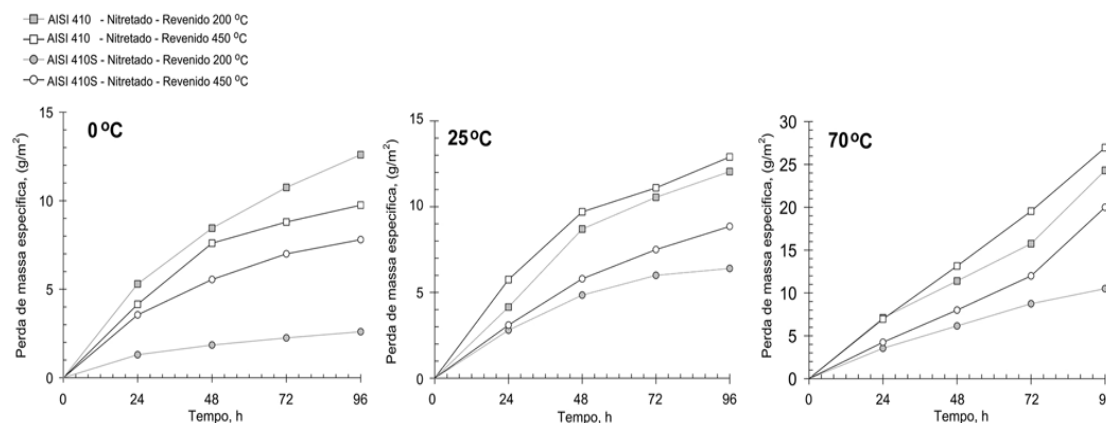


Figura 25: Perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio em erosão-corrosão para os aços UNS S41000 e S41008 revenidos após nitretação [26].

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GAVRILJUK, V.G., BERNS, H., *High Nitrogen Steels*, Berlin, Springer-Verlag, 1999.
- [2] TURKDOGAN, E., IGNATOWICZ, S., “The Solubility of Nitrogen in Iron-Chromium Alloys”, *J. of the Iron and Steel Inst.*, pp. 242-247, Março 1958.
- [3] HARTLINE A.G., “Process for Producing Austenitic Ferrous Alloys”, Patente DE2518452, março 9, 1976.
- [4] BELL, T., KUMAR, D., “Thermochemical Production of Nitrogen Stainless-Steels”, *Met. Tech.*, v. 5, pp. 293-301, setembro 1978.
- [5] ASAI, T., YAMAZUMI, K., “Process of Case Hardening Martensitic Stainless Steels”, Patente US4154629, maio 15, 1979.
- [6] BERNS H., “Raising Corrosion Resistance Of Surface Layer of Stainless Steel – With Low Carbon Content By Diffusion of Nitrogen, Useful for Treatment of Tools for Food”, Patente, DE4033706, fevereiro 21, 1991.
- [7] BERNS H., “Nitrogen Enrichment of Surface and Near Surface Regions to Produce a High-Strength Austenitic Surface Layer in Stainless Steels”, Patente, DE4333917, abril 2, 1994.
- [8] ZOCH H.W., BERNS H., “Stainless steel for case hardening with nitrogen”. Patente, DE4411795, abril 2, 1996.
- [9] GARZÓN, C. M., TSCHIPTSCHIN A.P., “Using Calphad Approach to Optimize Processing Parameters During High Temperature Gas Nitriding of Stainless Steels”, *Calphad*, to be submitted.
- [10] GARZÓN, C.M., TSCHIPTSCHIN, A.P., “Growth Kinetics of Martensitic Layers during High Temperature Gas Nitriding of a Ferritic-Martensitic Stainless Steel”, *Materials Science and Technology*, v. 55, n. 12, pp. 915-918, Julho 2004.
- [11] GARZÓN, C.M., TSCHIPTSCHIN, A.P., TORO, A.O., “Microstructure and Chemical Characterization of High Temperature Nitrided 12 %Cr Stainless Steels”, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 55, n. 4, pp. 255-263, agosto 2002.
- [12] GARZÓN, C.M., TSCHIPTSCHIN, A.P., “Controlling Grain Size, Nitride Precipitation and Microtexture During High Temperature Gas Nitriding of a Duplex Stainless Steel”, *STEEL GRIPS - Journal of Steel and Related Materials*, v. 2, n. 4, pp. 659 - 665, agosto 2004.
- [13] SANTOS, J.F., GARZÓN, C.M., TSCHIPTSCHIN, A.P. “Improvement of the Cavitation Erosion Resistance of an Austenitic AISI 304L Stainless Steel by High Temperature Gas Nitriding”, *Materials Science and Engineering – A*, v. 382, pp. 378 - 386, setembro 2004.
- [14] EHRHARDT, R., “Stickstofflegierte nichtrostende Einsatz – Und Vergütungsstähle”, D.Sc., Ruhr-

University Bochum, Alemanha, 1995.

- [15] DAVISON, R.M., REDMOND, J.D., “Practical Guide To Using Duplex Stainless-Steels”, *Mater. Perform.*, v. 29, n. 1, pp. 57-62, janeiro 1990.
- [16] GARZÓN, C.M., TSCHIPTSCHIN, A.P., “EBSD Texture Analysis of a High Temperature Gas Nitrided Duplex Stainless Steel”, *Acta Materialia*, submitted.
- [17] GARZÓN, C.M., TSCHIPTSCHIN, A.P., “Estudo da Desorientação Entre Grãos em um Aço Inoxidável Dúplex Nitretado Em Alta Temperatura Sob Atmosfera de N₂”, In: *Anais do 2º Workshop sobre Textura e Relações de Orientação* [CDROM], trabalho Nº 20, p. 1-14, São Paulo, SP, Brasil, 2003.
- [18] GARZÓN, C.M., SANTOS, J.F., THOMAS, H., et al., “Cavitation Erosion Resistance of a High Temperature Gas Nitrided Duplex Stainless Steel in Substitute Ocean Water”, *Wear*, v. 259, n. 1-6, pp. 145-153, Julho-Agosto 2005.
- [19] TSCHIPTSCHIN, A.P., GARZÓN, C.M., “Textura e Relações de Orientação em Camadas Obtidas por Nitretação Superficial de Aços Inoxidáveis em Alta Temperatura” In: Tschiptschin, A.P. et al editores, *Textura e Relações de Orientação*, 2 ed. Capítulo 16, São Paulo: Tecart Editora Ltda., 2003.
- [20] BERNS, H., BOUWMAN, J.W., EUL, U., et al., “Solution Nitriding of Stainless Steels for Process Engineering”, *Mat.-wiss. U. Werkstofftech*, v. 31, n.2, pp. 152-161, fevereiro 2000.
- [21] GARZÓN, C.M., TSCHIPTSCHIN, A.P., “New High Temperature Gas Nitriding Cycle that Enhances the Wear Resistance of Duplex Stainless Steels”, *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 9, pp. 7101–7105, Dezembro 2004.
- [22] GARZÓN, C.M., SANTOS, J.F., TSCHIPTSCHIN, A.P., “Melhoria por Meio de Adição de Nitrogênio da Resistência à Erosão por Cavitação de Aços Inoxidáveis”, In: *59º Congresso Anual da ABM* [CDROM], 4463 - 4473, São Paulo, SP, Brasil, 2004.
- [23] SIEBERT, S. Randaufsticken nichtrostender Stähle, tese de D. Sc., Ruhr-University Bochum, Alemanha, 1994.
- [24] TSCHIPTSCHIN, A.P.; TORO, A., “Surface Properties of High Nitrogen Steels”. In: *Speidel, M., Kowanda, C., Diener, M., eds, HNS 2003 – High Nitrogen Steels*, capítulo 22. Switzerland, vsg Hochschulverlag AG, 2003.
- [25] TORO, A., MISIOLEK, W.; TSCHIPTSCHIN, A.P., “Correlations Between Microstructure and Surface Properties in a High Nitrogen Martensitic Stainless Steel”, *Acta Materialia*, v. 51, n.12, pp. 3363-3374, julho 2003.
- [26] MESA, D.H., TORO, A., TSCHIPTSCHIN, A.P., “The Effect of Testing Temperature on Corrosion-Erosion Resistance of Martensitic Stainless Steels”, *Wear*, v. 255, n. 1-6, pp. 139-145, agosto-setembro 2003.
- [27] TSCHIPTSCHIN A.P., GARZÓN, C. M., LOPEZ, D.M., “The Effect of Nitrogen on the Scratch Resistance of Austenitic Stainless Steels”, *Tribology International*, in press, available online at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/0301679X>.