



CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA DETALHADA EM CAMADA NITRETADA DE AÇO INOX MARTENSÍTICO DA SÉRIE AISI 440B

Edgar D. C. C. Dammann¹, Marcos R. Picilli², Luis G. Martinez³ e Jan Vataavuk¹

1 – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP.

2 – Mahle Metal Leve SA (MML), Itajubá, MG.

3 – Laboratório de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, SP

72102950@mackenzista.com.br

RESUMO

Dentre os muitos aços existentes, existem alguns que apresentam certa distinção. Os aços carbono, por exemplo, apresentam uma relação de custo/benefício muito alta, assim como propriedades mecânicas adequadas para uma grande gama de aplicações. Apesar deste fato eles são insuficientes em outras propriedades, como por exemplo a estabilidade química e a resistência a corrosão. Para essas aplicações específicas, podemos destacar uma outra classe de aços, os aços inoxidáveis, que se definem como aços que possuem ao menos 10,5% de Cr em peso em sua composição. A fim de melhorar as propriedades dos aços inoxidáveis, em especial a resistência ao desgaste, processos de tratamento superficiais são indicados, entre os quais a nitretação. O material analisado passou por um ciclo de nitretação a 570 °C por 14 horas, e a fim de analisar a camada formada, foram preparadas amostras para as análises de difração de raios X, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados demonstraram a formação de uma camada branca com profundidade entre 3 µm e 5 µm, além de uma camada de difusão com dimensões entre 100 µm e 120 µm. As fases presentes foram identificadas por difração de raios X, sendo estas fases de nitretos de Fe e Cr na superfície, nitretos de Fe, Cr, Cr₂₃C₆ e fase de αFe na camada de difusão e de αFe e Cr₂₃C₆ no metal base. A microscopia eletrônica de varredura também mostrou precipitados em estado de transformação intermediário entre Cr₂₃C₆ e CrN.

Palavras-chave: Nitretação, Aço Inox, Camada branca.

INTRODUÇÃO

Dentre os aços existentes, os aços inoxidáveis são de uma importância muito grande, pois apresentam elevada resistência química. Isso os torna eles inertes, sendo vastamente utilizados nas indústrias química, farmacêutica, petroquímica, alimentícia, farmacêutica e mecânica⁽¹⁾.

Essa resistência química, e conseqüentemente a corrosão, é conferida pelo cromo adicionado, formando uma solução sólida com o ferro, sendo por definição pelo menos 10,5% em peso. Isso faz com que uma camada de óxido protetor se forme na superfície, impedindo o ataque químico de agentes externos a liga⁽²⁾.

Apesar de possuir uma alta resistência a corrosão, o aço inoxidável não possui as melhores propriedades mecânicas, em especial resistência ao desgaste e a fadiga, levando ao

desenvolvimento de técnicas de tratamento superficial que visam melhorar tais propriedades, como a nitretação⁽³⁾.

O processo de nitretação consiste em introduzir nitrogênio na microestrutura do metal. Esse nitrogênio difunde pela microestrutura do por alguns micrômetros e forma uma camada de nitretos de ferro na superfície.

Evidentemente outros metais de liga, presentes nos aços inox podem eventualmente reagir com o nitrogênio, formando assim nitretos de elementos de liga. Muitas vezes esses elementos de liga estão ligados ao carbono, formando os carbonetos primários e secundários. Durante o processo de nitretação esses carbonetos sofrem reação de substituição e trazem ao aço incrementos nas propriedades mecânicas, em especial a diminuição do coeficiente de atrito e maior dureza superficial⁽⁴⁾.

A fim de criar essa camada, uma das formas mais utilizadas é a nitretação a gás.

A nitretação a gás é um processo que ocorre dentro de um reator, que é fechado e então um processo de purga acontece. Após esse processo, gás amônia é bombeado para dentro do reator⁽⁴⁾.

Tanto a temperatura quanto a pressão de amônia são muito bem controladas durante o processo, permitindo assim um controle excelente da camada nitretada.

Ao controlar estes parâmetros do processo, é possível controlar tanto a morfologia quanto a espessura da camada nitretada. Outro ponto positivo é a pureza que é possível se chegar ao utilizar a nitretação a gás. Isso porque a própria natureza do gás amônia utilizado durante o processo faz com que as impurezas presentes no processo sejam praticamente inexistentes⁽⁵⁾.

A fim de validar o processo e estudar a camada nitretada, um trabalho de caracterização metalúrgica detalhada é fundamental.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma amostra de aço 440B foi submetida a um ciclo de nitretação gasosa a 570 °C por 14 horas. Após a nitretação a amostra foi resfriada e recolhida para análise.

Preparação das amostras para microscopia

A fim de observar a camada nitretada, duas amostras foram cortadas e embutidas em resina baquelite com a seção transversal voltada para baixo.

Após embutida, a amostra foi lixada em uma sequência de lixas com números de grãos progressivos (320, 400, 600 e 1000) e polidas com pasta de diamante.

Logo após a etapa de polimento, a amostra que seria observada em microscópio ótico foi atacada por uma solução de Nital a 2% por 5 segundos.

A amostra levada ao microscópio foi propriamente aterrada e levada ao microscópio.

Preparação das amostras para difração de Raios X

A fim de observar a camada branca, foi preparada uma amostra onde a superfície foi preservada. Outras duas amostras foram embutidas e lixadas parcialmente a fim de expor a camada de difusão e a camada de metal base.

A amostra na qual se desejava analisar a camada de difusão foi lixada e polida em aproximadamente 50 µm, a fim de garantir a retirada da camada branca.

A terceira amostra também teve uma camada retirada por lixamento e polimento, entretanto esta foi de aproximadamente 150 µm, a fim de expor uma camada do metal base. O intuito dessa retirada de material foi de realizar um estudo comparativo de difração entre a camada

branca (superficial), a camada de difusão e o metal base, mostrando a evolução da composição na seção transversal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens de microscopia ótica mostraram que a camada branca formada foi da ordem de 3 μm a 5 μm , como pode ser visto na Figura 1.

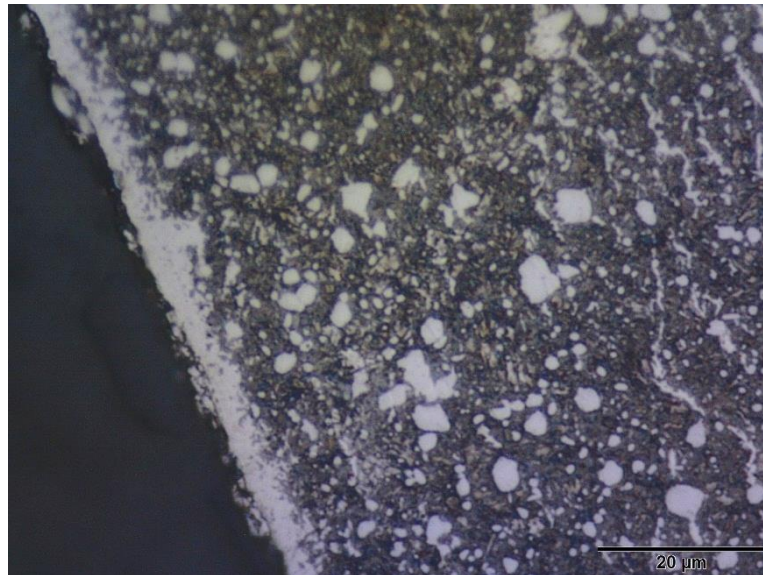


Figura 1 – Microscopia ótica de detalhe da camada branca.

Além disso fica evidente a presença de diversos precipitados de tamanho micrométrico, que condiz com os carbonetos primários, precipitados durante a solidificação do aço. Apesar disso a Figura 2 deixa evidente que houve uma notável mudança na composição química condizente com a camada branca e difusão.

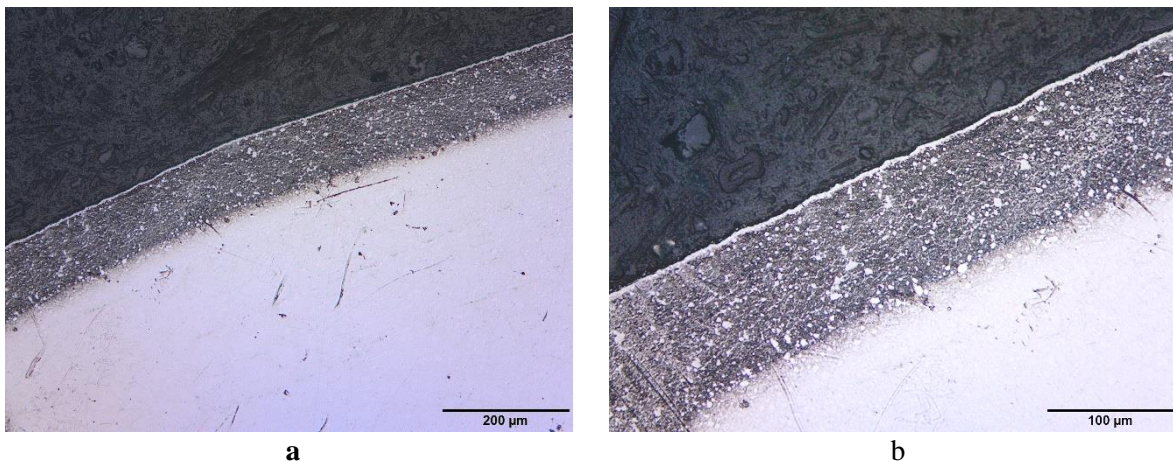


Figura 2 – Seção transversal da peça mostrando camada nitretada e metal base (a) e detalhe da interface entre camada de transição e metal base (b)

Pela Figura 2 também pode-se determinar que a camada nitretada é de aproximadamente 120 μm .

Dado que a camada nitretada sofreu um maior ataque do ácido nítrico presente no Nital 2%, conclui-se que o cromo, responsável pela estabilidade química desse aço, está sendo retirado da solução sólida.

Por essa razão a amostra foi observada no microscópio eletrônico de varredura. A camada de difusão pode ser observada na Figura 3.

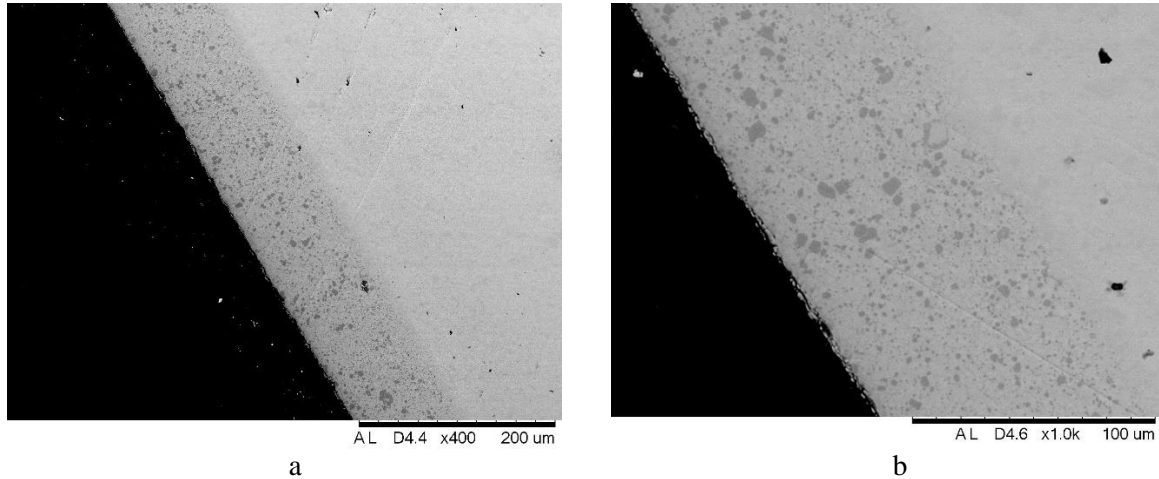


Figura 3 – Camada nitretada observada em microscópio eletrônico de varredura, imageamento por elétrons retro espalhados em 400x (a) e 1000x (b).

A micrografia confirma que a camada de difusão na ordem de 100 μm . É importante ressaltar que a camada nitretada é bem evidente, tendo seu escurecimento devido a diminuição da massa atômica média.

Isso ocorre em especial devido a dois fatores: O primeiro se deve a introdução do Nitrogênio à solução sólida, diminuindo a massa atômica média da região onde ocorre tal difusão. A segunda se deve ao fato de o nitrogênio formar compostos nitretados na camada de difusão, diminuindo assim a massa atômica média da região.

É interessante notar que existem regiões onde a variação de massa atômica é mais intensa, resultando no aparecimento de precipitados mais escuros, como fica mais evidente na Figura 4.

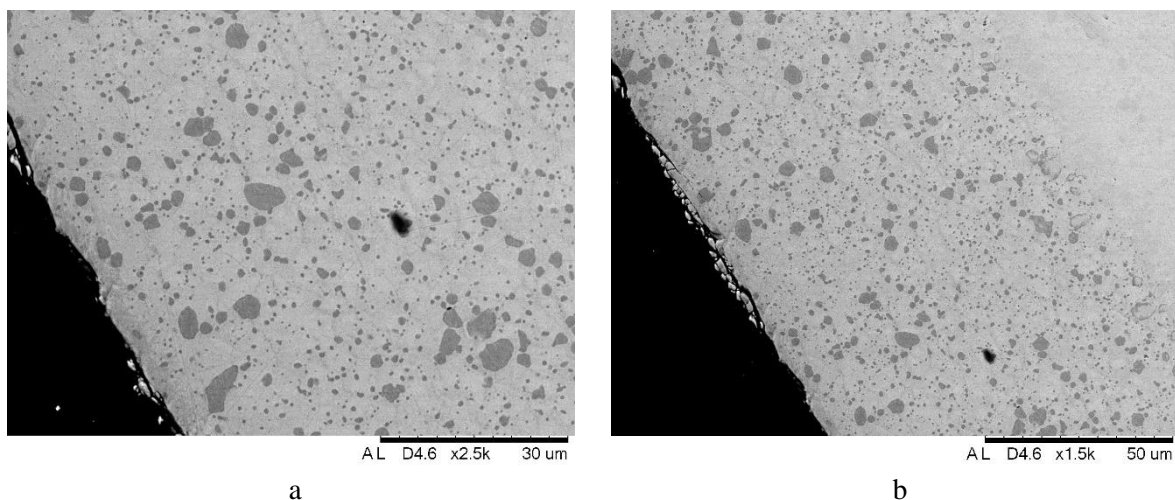


Figura 4 – Micrografia da camada nitretada obtida por microscopia eletrônica de varredura utilizando-se elétrons retro espalhados. Detalhes dos precipitados (a) e da camada de difusão (b).

O contraste obtido entre a cor dos precipitados no metal base e na camada de difusão mostram de forma clara uma mudança na composição química desses precipitados. Isso indica que o Nitrogênio está substituindo o Carbono e formando nitretos de Cromo.

A diminuição da massa atômica média se deve ao fato de o carboneto de Cromo identificado ser o Cr_2C_6 , onde a massa atômica média do composto é de 43,4278 u, enquanto a massa atômica média do nitreto de Cromo identificado (CrN) é de 33,0015 u.

Apesar de submetido a um ciclo longo, é evidente que a transformação em nitreto de cromo não ocorre completamente na camada de difusão. É possível encontrar precipitados onde esta transformação foi interrompida no meio, como pode ser visto na Figura 5

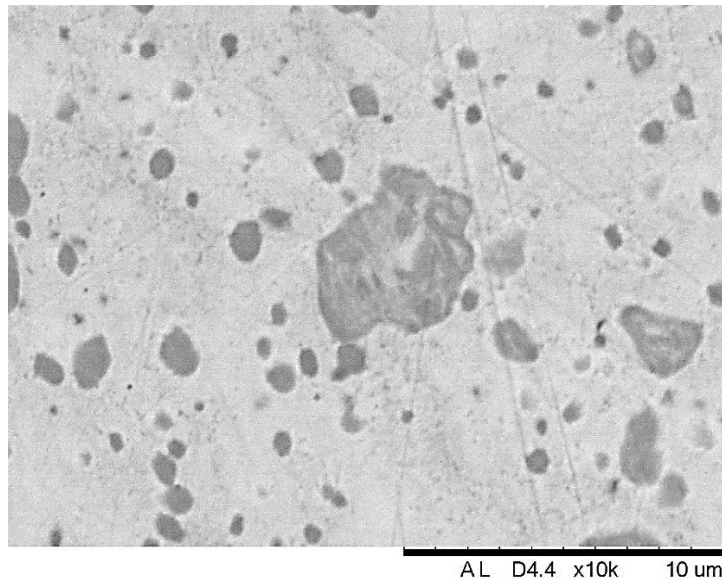


Figura 5 – Detalhe de precipitado na camada de difusão. Aumento de 10.000x

A forma pela qual tais precipitados de carbonetos se tornam nitretos ainda não é completamente descrita pela literatura, entretanto sabe-se que são processos dependentes da temperatura e que em temperaturas mais baixas a formação de carbonetos de cromo se torna inviável do ponto de vista termodinâmico. Mesmo assim processos a baixas temperaturas são, atualmente, uma exclusividade de processos a plasma.

A composição Química das camadas de metal base, difusão e camada branca foram conferidas por Difração de Raios X, que é apresentada na Figura 6.

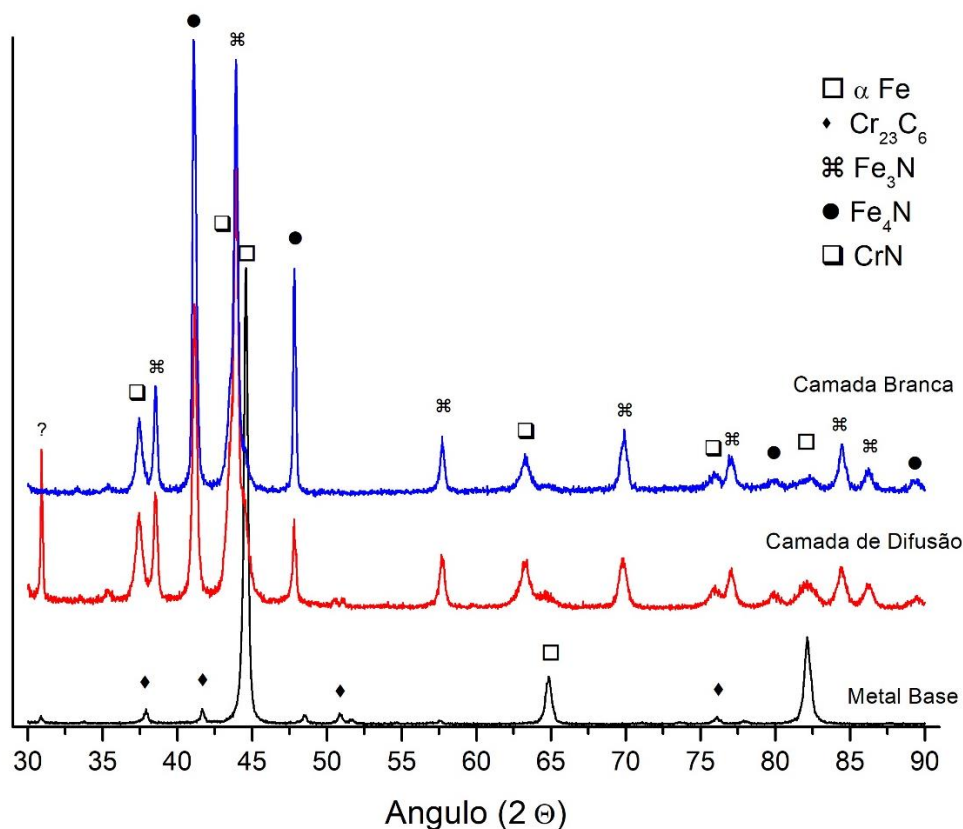


Figura 6 – Difração de Raios X da camada branca, camada de difusão e do metal base.

A difração mostra uma clara evolução entre o metal base e a camada branca. Enquanto no metal base apenas as fases αFe e Cr_{23}C_6 aparecem, na camada de difusão existe a presença da fase αFe , porém as fases de nitretos já apresentam uma presença forte. Na camada de difusão ainda é possível identificar uma presença muito pequena do Cr_{23}C_6 . Já a camada branca apresenta praticamente só as fases de nitretos de ferro e cromo, embora ainda seja possível notar a presença da fase αFe .

A Difração de Raios X apoia a hipótese de que, dentro da camada de difusão, não existe apenas nitretos ou carbonetos, mas sim uma mistura de ambos.

Outro fator importante de se destacar é que existe uma certa distorção no parâmetro de rede da fase αFe . Tal distorção se deve a dois fatores: O primeiro é pelo fato de o cromo formar uma solução sólida substitucional com o ferro, distorcendo a rede cristalina. O segundo fator se deve ao fato do aço 440B ser um aço Martensítico.

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o processo de nitretação foi efetivo e criou uma camada branca com espessura entre $3\ \mu\text{m}$ e $5\ \mu\text{m}$.

A camada de difusão pode ser determinada em $120\ \mu\text{m}$ por microscopia ótica e cerca de $100\ \mu\text{m}$ por microscopia eletrônica de varredura.

Existe a transformação de carbonetos para nitretos dos elementos de liga na camada de difusão, porém não completa em toda a camada de difusão.

Foi possível encontrar precipitados de carboneto de cromo em um estágio intermediário de transformação em carboneto de cromo.

A camada branca, superficial, apresenta a formação quase que total de nitretos de ferro e cromo, apesar de ainda ser possível identificar uma pequena presença de αFe no difratograma.

REFERÊNCIAS

1. Bringas, J. E.; Handbook of Comparative World Steel Standards, 5th Edition. Pennsylvania: American Society for Testing and Materials, 2016.
2. ASM. ASM handbook. Volume 1. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. Metals Park, Ohio : ASM International, 1989
3. SUN, Y.; BELL, T. Plasma surface engineering of low alloy steel. Mat. Sci. and Eng.: A, v. 140, p. 419–434, 1991
4. NOCERA, E. Desenvolvimento de uma Camada Nitretada em aço inoxidável Martensítico para Aplicação em Anéis de Pistão, Quando Utilizada em Motores Ciclo Otto Bi-Combustíveis (Motores Flex-Fuel) monografia (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2013.
5. YANG, M. Nitriding – fundamentals, modeling and process optimization. Tese (PhD in Material Science and Engineering) – Worcester Polytechnic Institute, Worcester, 2012

DETAILED METALLURGICAL CHARACTERIZATION OF A NITRIDE LAYER IN 440B MARTENSITIC STEEL

ABSTRACT

Among the many existing steels, there are some that are more distinctive. Carbon steels, for example, have a very high cost/benefit ratio, and good mechanical properties, that make it suitable for a wide range of applications. Despite this fact, they have low chemical stability and corrosion resistance. For some specific applications, the stainless steels are more appropriate, because they have a much higher corrosion resistance. The stainless steels are defined as steels that have at least 10.5% Cr by weight in their composition. In order to improve the properties of stainless steels, especially wear resistance, a surface treatment process is indicated, and one of the most efficient treatments is nitriding. The analyzed material went through a nitriding cycle at 570 °C for 14 hours, and in order to analyze the layer formed, samples were prepared for X-ray diffraction, optical microscopy and scanning electron microscopy. The results showed the formation of a white layer with a depth between 3 μm and 5 μm , in addition to a diffusion layer with dimensions between 100 μm and 120 μm . The phases present were identified by X-ray diffraction, namely these phases of nitrides of Fe and Cr on the surface, nitrides of Fe, Cr, Cr_{23}C_6 and αFe phase in the diffusion layer and αFe and Cr_{23}C_6 in the base metal. Scanning electron microscopy also showed precipitates in an intermediate state of transformation between Cr_{23}C_6 and CrN.

Keywords: Nitriding process, stainless steel, white layer.