ESTABILIDADE TÉRMICA DA FASE S PRODUZIDA POR MÉTODOS ASSISTIDOS POR PLASMA EM AÇOS AUSTENÍTICOS

Guilherme Moreira Valadão (PIBIC), Willian Rafael de Oliveira (co-orientador), Gelson Biscaia de Souza (Orientador), e-mail: gelbsou@yahoo.com.br.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Física.

1.05.07.00-0 Física da Matéria Condensada
1.05.07.02-7 Prop. mecânicas e acústicas da matéria condensada

Palavras-chave: radiação síncrotron, austenita expandida, PIII.

Resumo

Amostras de aço 316L, submetidas à implantação iônica de nitrogênio por imersão em plasma, foram submetidas a tratamentos térmicos a 400 ^{o}C por períodos de 5 a 20 h para investigar a estabilidade térmica da fase S produzida pela nitretação. As alterações estruturais foram analisadas por difração de raio X utilizando radiação síncrotron. Os difratogramas indicam a formação de óxidos após 15h de tratamento, e uma diminuição da distância interplanar da fase S com o aumento do tempo de tratamento, que pode ser causada pela difusão do nitrogênio no substrato e pela formação de nitretos. Não foi observada a precipitação de nitretos de cromo após 20 h de tratamento térmico.

Introdução

Os aços inoxidáveis apresentam boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, sendo utilizados em diversos ambientes [4,9]. Há situações onde o material é submetido a condições extremas, sendo desejável que apresente propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste ainda superiores àquelas intrínsecas da liga. Isto é geralmente obtido com a agregação de camadas protetoras. A nitretação é uma técnica que promove tais melhorias, consistindo-se na inserção e difusão de íons de nitrogênio na superfície da amostra [4,5].

Uma técnica moderna e eficiente de nitretação, utilizada principalmente para o desenvolvimento de ciência de base, é a implantação iônica por imersão em plasma (PIII, do inglês *plasma immersion ion implantantion*). O processo consiste na formação de uma bainha de plasma em torno de um material, submetendo-o a um potencial elétrico negativo pulsado, o que fará os íons do plasma bombardearem a amostra em todas as direções. Assim, ocorre aumento na temperatura, que depende dos parâmetros utilizados na fonte pulsada [2].

A nitretação de aços austeníticos resulta na formação de uma camada composta por uma fase metaestável, denominada fase S. Atualmente, a ideia mais aceita a respeito da estrutura dessa camada é a deformação da rede cúbica de face centrada (CFC) pela supersaturação com nitrogênio, o qual localiza-se nos interstícios octaédricos da rede. No entanto, ainda não há consenso sobre sua real estrutura [4,6,7]

O estudo da estabilidade térmica da fase S é de importância para se determinar os limites de sua aplicação em situações de trabalho. Ao se expor o aço AISI 316 a temperaturas a partir de 300 ^{o}C por tempos suficientemente longos, a

concentração de nitrogênio diminui e a espessura da camada aumenta, e acima de 450 ^{o}C há o surgimento de CrN cercado pela estrutura CFC com baixa quantidade de cromo, o que compromete a resistência à corrosão [4,8,10,12].

Um dos principais métodos utilizados para analisar a estrutura de diversos materiais, em especial cristalinos, é a difração de raios X. Existem dois modos equivalentes de se analisar esse fenômeno: o método de Bragg, que considera a reflecção especular da radiação por planos cristalinos, e o método de Laue que considera a difração da radiação pelos átomos da rede cristalina [13]. Em ambos os métodos a radiação empregada deve, idealmente, ser monocromática e colimada. Além disso, um feixe com alta intensidade permite a obtenção da figura de difração em tempos menores.

Nessas condições, a radiação síncrotron (RS) é um método adequado, obtida pela aceleração de elétrons, até atingirem velocidades próximas da luz, em anéis de armazenamento. A radiação emitida forma um espectro que abrange desde a região de raios X duros até a região do infravermelho.

Neste trabalho foram investigadas amostras do aço 316L, nitretadas por PIII, submetidas à temperatura de 400 ^{o}C em tempos distintos utilizando RS para observar a estabilidade térmica da austenita expandida.

Materiais e Métodos

Preparo das amostras

Amostras de aço 316L foram polidas com lixas de SiC e pasta de diamante até obter-se superfícies espelhadas. A nitretação foi realizada em atmosfera de 50 % H_2 e 50% N_2 por 3 horas pelo método de PIII, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições de nitretação por PIII das superfícies de aços inoxidáveis 316L.

T (^{o}C)	V (V)	P (Pa)	L (µs)	f(kHz)
353,1 ± 0,7	9800 ± 100	1,82 ± 0,02	30	0,9

As amostras nitretadas foram tratadas termicamente em 400 ºC por tempos distintos (5, 10, 15 e 20h), em um forno mufla, sob atmosfera de argônio a pressão atmosférica. Uma de referência (não tratada) foi submetida ao tratamento térmico para alívio das tensões induzidas no polimento, em atmosfera de argônio a 320 ºC por 10h.

Difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos utilizando a linha de feixe XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em temperatura ambiente, obtendo-se um espectro de difração para cada amostra. A energia do feixe de radiação utilizado foi 7 keV, que equivale ao comprimento de onda λ = 1,7712 Å.

A maioria dos espectros de difração reportados na literatura são obtidos utilizando radiação CuK_{α}, com λ=1,5409 Å. Para se comparar tais dados com os obtidos neste trabalho, é necessário utilizar a lei de Bragg (Equação 1), calculando o valor da distância interplanar *d* para cada pico e comparando-o com a distância interplanar de referência, pois esse valor será o mesmo para cada máximo de difração do mesmo material, independente da radiação.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \qquad (1)$$

Resultados e Discussão

Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 1, normalizados com relação ao maior pico de austenita da amostra de referência, mantendo-se a proporção relativa entre os máximos de difração das amostras.

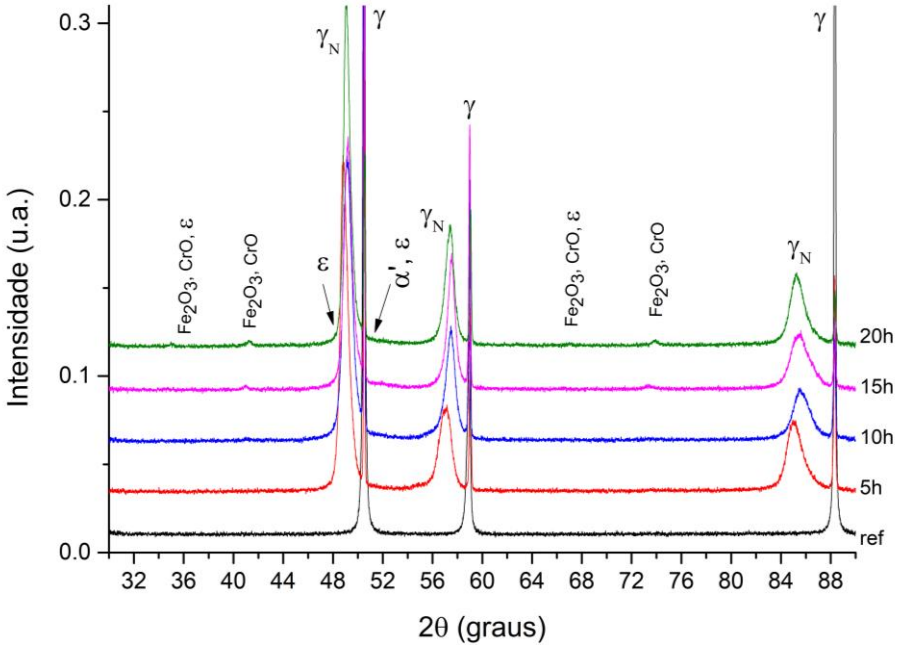


Figura 1 - Difratogramas obtidos para todas as amostras após tratamentos térmicos. A amostra ref foi tratada por 10 h em 320 °C, enquanto as demais amostras foram tratadas em 400 °C em tempos distintos, indicados no gráfico. ε = $Fe_{2-3}N$, γ = austenita, γ_N = austenita expandida, α' = martensita.

Pode-se observar nos difratogramas a presença da austenita expandida, caracterizada pelo pico largo à esquerda da austenita. Após 15 h do tratamento térmico observa-se o surgimento de óxidos de ferro (Fe_2O_3) e de cromo (CrO) em proporções muito pequenas, mas detectáveis pela alta resolução da RS.

Não são observados picos referentes a nitretos de cromo mesmo após 20 h de tratamento térmico, o que está em concordância com dados encontrados na literatura (LI, SUN, BELL, 1999; TSCHIPTSCHIN *et al*, 2017). Os picos referentes à fase S apresentam um pequeno deslocamento à direita, indicando diminuição na distância interplanar de 2.143 Å para 2.133 Å para o plano (111), 1.857 Å para 1.844 Å para o plano (200) e de 1.311 Å para 1.308 Å para o plano (220). Isto pode ser consequência da difusão do nitrogênio no substrato e o decaimento dessa fase metaestável em nitretos do tipo ε.

A queda na concentração do nitrogênio na camada superficial pode resultar em uma queda na dureza da fase S, gerada pela tensão consequente da presença de elementos intersticiais. A ausência de nitretos de cromo sugere que a resistência à corrosão não é comprometida. Não foi possível identificar o motivo da presença dos óxidos, visto que os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera inerte.

A amostra tratada por 10 h apresenta o primeiro pico de austenita, referente ao plano com índices de Miller (111), com amplitude elevada em comparação com os demais tratamentos térmicos. Isso pode ter ocorrido devido a orientação preferencial dos grãos dessa amostra.

Conclusões

O aço 316L apresentou certa estabilidade após submetido a 400 ^{o}C por 20 h, observando-se o surgimento de nitretos após 15 h e uma pequena diminuição na distância interplanar da fase S de ~0.5%, resultado da formação de precipitados e da difusão do nitrogênio no substrato, possivelmente ocasionando diminuição da dureza superficial. Devido à ausência de nitretos de cromo, a resistência à corrosão não deve ter sido comprometida.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao LNLS pelas análises de DRX .G. Valadão agradece ao CNPq pela bolsa PIBIC.

Referências (Arial 12, espaço simples, parágrafo justificado)

[1]ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. **Elements of modern X-ray physics**. 2. Ed. John Wiley & Sons, 2011.
[2]ANDERS, A. **Handbook of Plasma immersion ion implantation and deposition**. John Wiley & Sons, 2000.
[3]CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction.** 3. ed. Pearson Education, 2014.
[4]DONG, H. **S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys.** International Materials Reviews, v. 55:2, p. 65-98, 2010.
[5]FARRAR, J. C.M. **The alloy tree**: A guide to low-alloy steels, stainless steels and nickel-base alloys. Woodhead publishing ltd, 2004. • DONG, H. “S-phase surface engineering of Fe – Cr , Co – Cr and Ni – Cr alloys”, International Materials Review, v. 55:2, p. 65-98, 2010.
[6]FEWELL, M. P; PRIEST, J.M. **High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation.** Surf. Coat. Technol. V. 202, p. 1802–1815, 2008.
[7]GAVRILJUK, V. G.; BERNS, H. **High nitrogen steels:** structure, properties, manufacture, applications. Springer, 1999.
[8]LI, X. Y.; SUN, Y.; BELL, T. **The stability of the nitrogen S-phase in austenitic stainless steel.** Z. Metallkd, v. 90, p. 901–907, 1999.
[9]LO, H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L., Materials science and engineering R, v. 65, p. 39-104, 2009.
[10]MÄNDL, S.; GÜNZEL, R.; RICHTER, E.; MÖLLER, W.; RAUSCHENBACH, B., Surf. & Coat. Tech. v. 128-129, p. 423-428, 2000
[11]OLIVEIRA, W. R. et al. **On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel**. Appl. Surf. Sci., v. 434, p. 1161-1174., 2018.
[12]TSCHIPTSCHIN, A. P.; NISHIKAWA, A. S.; VARELA, L.B.; PINEDO, C.E. **Thermal stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitrided 316L austenitic stainless steel**. Thin Solid Films, v. 644, p. 156–165, 2017.