

# CINÉTICA DA NITRETAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DO AÇO INOXIDÁVEL 409

Adonis Marcelo Saliba Silva<sup>(1)</sup>, Rodolfo Politano<sup>(1)</sup>,  
André Paulo Tschiptschin<sup>(2)</sup>

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
C.P. 11049 - Pinheiros - CEP 05422-970 - São Paulo - Brasil

(2) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
C.P. 8174 - CEP 05508 - 900 - São Paulo - Brasil

## RESUMO

A cinética de nitretação em aços inoxidáveis, com teores mínimos de carbono efetuadas no campo  $\gamma$ , é controlada por dois processos distintos: a transposição dos átomos de nitrogênio da superfície para o interior do material e sua respectiva difusão. As condições superficiais e a presença de elementos de liga formadores de nitretos, alteram a cinética do processo. Neste trabalho efetuou-se nitretação à gás ( $N_2$  puro) no campo  $\gamma$  em vários tempos e temperaturas. Avaliou-se as alterações microestruturais, cristalográficas e o coeficiente de difusão do nitrogênio para cada condição de processo, determinando-se as condições cinéticas.

## INTRODUÇÃO

O nitrogênio como elemento de liga em aços inoxidáveis martensíticos mostrou-se efetivo no aumento de sua resistência à corrosão<sup>(1)</sup> e ao desgaste. Entretanto, sua solubilidade é baixa, tanto na ferrita como na fase líquida<sup>(2)</sup>. O nitrogênio na austenita possui uma solubilidade alta, o que abre a possibilidade de ser efetuado o processo de nitretação superficial em temperaturas dentro do campo austenítico nos respectivos diagramas de equilíbrio. Este tratamento superficial seria análogo aos processos de cementação, como um tratamento termoquímico de endurecimento superficial, além de aumentar a resistência à corrosão, sem a formação de precipitados de  $Cr_2N$ , que comprometeriam esta resistência. Determinar a cinética da nitretação se faz necessário, tanto para o entendimento do processo e seus mecanismos, como para que se possa otimizar-lo sob o aspecto econômico e de controle. O presente trabalho focaliza-se na busca do entendimento de qual é a etapa controladora e qual é o mecanismo de entrada do nitrogênio no processo de nitretação gasosa em atmosfera de  $N_2$ , sob o aspecto quantitativo e, principalmente, qualitativo. Optou-se pelo aço inoxidável martensítico ABNT 409 por se tratar de um aço com teor de carbono muito baixo ( $<0,017\%$ ), o que torna o nitrogênio como sendo o único elemento intersticial a se difundir pela matriz austenítica durante o processo, o que facilita a identificação dos mecanismos ligados ao transporte de átomos intersticiais.

## ABSTRACT

High temperature gaseous nitriding of Stainless Steel (in the gamma field), was done at 1000 °C, 1050 °C and 1100 °C. Changes in microstructure and microhardness as well as the diffusion process were analyzed. Nitriding of extra low carbon Stainless Steels in the  $\gamma$  field is controlled by two distinctive processes: the transposition of Nitrogen atoms from the external surface to the bulk material and Nitrogen diffusion inside it. The surface conditions and the presence of nitride forming elements, modify the nitriding kinetics.

## PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O material nitretado é o aço ABNT409, cuja composição é :0,017%C, 11,20%Cr, 0,18%Mn, 0,37%Si, 0,024%P, 0,005%S, 0,013%N, 0,24%Nb, 0,14%Ti; e apresenta-se na forma de chapa cuja espessura é de 1,2mm. As chapas foram decapadas em uma solução com 10%vol. de HCl imediatamente antes do enfornamento. O nitrogênio utilizado foi o de alta pureza. O processo de nitretação se deu em uma retorta tubular, previamente purgada alternando-se vácuo e atmosfera de nitrogênio. Carregando-o com a amostra, manteve-se a pressão interna ligeiramente acima da pressão atmosférica, o suficiente para que se mantivesse um fluxo constante de gás.

As temperaturas de tratamento foram 1000°C, 1050°C e 1100°C em tempos variando de 30min. a 24 horas, sendo as amostras, em seguida, temperadas em água. As amostras foram analisadas em microscopia óptica, em um microscópio Olympus acoplado em um analisador de imagens "Quantimet" de marca Leica. Foram efetuadas medidas de microdureza, utilizando-se uma carga de 0,3kg, na seção transversal da amostra de tal forma que se obtivesse um perfil de dureza em função da profundidade. Os resultados obtidos nas medidas de microdureza servem como indicativos da concentração de nitrogênio intersticial em função da profundidade.

## RESULTADOS E ANÁLISES

A figura 1 mostra os resultados de microdurezas obtidos para amostras nitretadas a 1100°C por 30 minutos, 1, 4 e 24 horas. Observa-se que para tempos de tratamentos maiores, os valores de microdurezas são crescentes a uma dada profundidade, indicando uma concentração maior de nitrogênio em função do tempo, mesmo próximo à superfície. Isto indica que o processo de nitretação não está sendo controlado apenas pela difusão dos átomos de nitrogênio pela matriz. Se assim fosse, para todos os tempos de tratamento os valores de microdureza seriam equivalentes na região próxima à superfície, e a concentração de nitrogênio ( $c_N$ ) em função da distância a partir da superfície seria dada pela solução da segunda lei de Fick para uma placa infinita:

$$\frac{\partial c_N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_N}{\partial x^2} \quad (1)$$

cuja solução, para  $x=0$ ,  $c_N = c_{eq}$ , e para  $t=0$ ,  $c_N=0$  para todo  $x$ :

$$c_N = c_{eq} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (2)$$

onde  $c_{eq}$  é a concentração de equilíbrio na superfície,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $x$  é a distância a partir da superfície e  $t$  é o tempo de tratamento.

Observa-se a presença de uma descontinuidade em cada uma das curvas (indicadas pelas setas 1, 2, 3 e 4 na figura 1). A figura 2 apresenta sua localização em função do tempo de nitretação. Estas descontinuidades, denominadas "frentes" ou transições, avançam e retroagem, indicando um processo transiente ocorrendo durante a nitretação. Esta descontinuidade poderia ser causada pela presença de duas fases distintas (martensita e ferrita) decorrentes de uma reação  $\alpha \rightarrow \gamma$  incompleta durante a nitretação. Mas existem diferenças entre a solubilidade do nitrogênio nestas fases e principalmente entre os valores de microdureza da martensita (mais rica em nitrogênio) para a ferrita.

A figura 3 apresenta uma micrografia relativa à uma amostra nitretada a 1100°C por 24 horas. Nela observa-se a presença de nitretos e carbonitretos, comprovada pela microscopia eletrônica de varredura, possuindo tamanhos variando entre décimos e unidades de microns. Os nitretos maiores correspondem justamente ao  $Ti(N,C)$ . É importante salientar que nestes tamanhos, estes microconstituintes não afetam as medidas de microdureza.

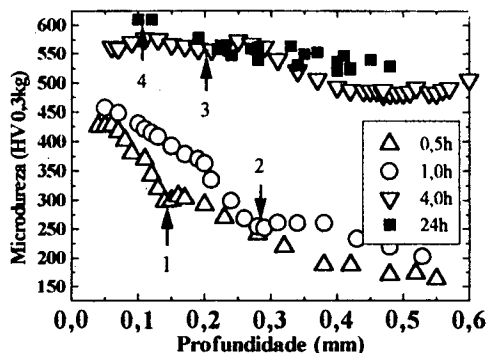


Figura 1: Microdureza em função da profundidade em amostras nitretadas a 1100°C por 30min., 1, 4 e 24 horas. As setas 1,2,3 e 4 indicam as posições das descontinuidades em cada um dos tempos de tratamento, respectivamente.

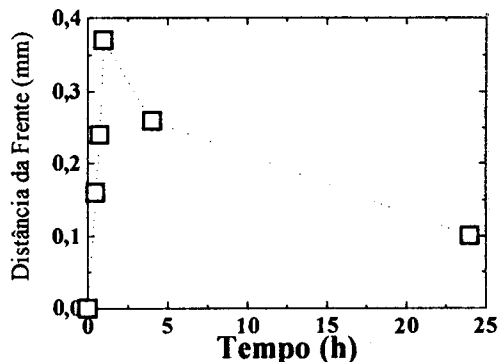


Figura 2: Posição da frente (ou transição) em relação à superfície em função do tempo de nitretação.

## DISCUSSÃO E MODELO CINÉTICO

Os resultados de microdureza, em todas os experimentos, apresentaram o comportamento da figura 1. Observa-se uma descontinuidade em uma determinada distância da superfície, denominada por "frente" (uma alusão à frente de reação, encontrada em reações gás/sólido), e simbolizada por  $x=\xi$ . Nesta "frente" nota-se uma sutil mudança na difusividade, observada pela mudança no comportamento da curva microdureza x profundidade, em termos de declividade. A mudança na curva de dureza sugere uma diferença

entre a difusividade das duas regiões separadas pela transição.

A partir das observações microestruturais é importante salientar que o coeficiente de difusão observado seria um coeficiente de difusão efetivo, e não absoluto, pois observa-se que o nitrogênio segue "caminhos" preferenciais ao longo do material. As medidas de microdureza varrem o material de forma estatística, pois as distâncias tomadas entre uma medida e outra são maiores que as dimensões das heterogeneidades. Portanto, as duas regiões separadas pela transição possuem coeficientes de difusão efetivos diferentes. Esta diferença estaria ligada a efeitos gerados por processos paralelos à difusão.

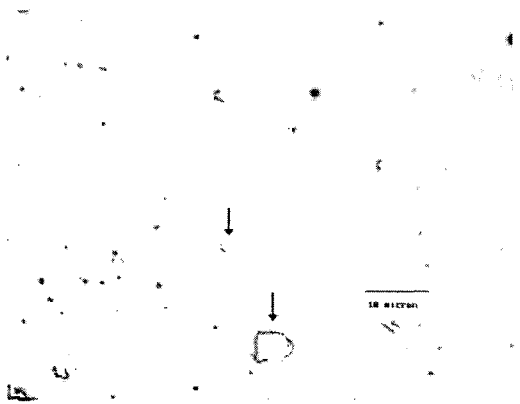


Figura 3: Micrografia da amostra nitretada a 1100°C por 24 horas. Ataque Villela. As "inclusões" são nitretos em uma matriz martensítica. O nitreto em evidência na foto é o TiN. Aumento: 1.000 X.

Dois tipos de eventos são co-participantes do processo de nitretação, conforme o observado. Um deles seria o da precipitação do nitretos de Nb e Ti (e provavelmente, de Cr) que consumiria parte do nitrogênio absorvido no processo, alterando seu fluxo.

O outro, talvez o mais importante, seria o efeito de superfície. As condições superficiais do material que participa da reação gás/sólido, e principalmente no processo de nitretação, são limitadoras<sup>(3)</sup>. Um material que apresente uma camada de óxido contínua na superfície sofrerá uma nitretação incipiente ou nula. Outras condições superficiais, como rugosidade, grau de encruamento, orientação cristalográfica, não homogeneidade química, podem alterar o processo de nitretação. Entretanto, o fator mais importante continua sendo a presença do óxido, que pode estar presente na amostra antes do processo, ou se formar durante o mesmo devido à contaminação por oxigênio na atmosfera do forno de nitretação<sup>(4)</sup>. Caso a camada de óxido seja descontínua, ocorre uma absorção eficiente apenas em regiões onde a mesma não estiver presente. Em cada uma destas descontinuidades surgiriam

frentes para a difusão do nitrogênio, tomando o processo não homogêneo. Este tipo de superfície, onde a nitretação ocorre de forma descontínua, já foi observado anteriormente para aços ABNT410, cuja composição é: 0,07%C, 13,0%Cr, 0,27%Mn e 1,40%Si, via microscopia eletrônica de varredura<sup>(5)</sup>. Assim, conforme ilustrado pela figura 4, na região próxima à superfície, o fluxo de átomos de nitrogênio possui componentes em todas as direções:

$$J_1 = J_x + J_y + J_z \quad (3)$$

sendo que, ao se analisar o processo na direção x, considera-se apenas o fluxo nesta direção. Como  $J_1 > J_x$ , a difusividade aparente (ou efetiva na direção x) será menor que a real. Conforme desloca-se na direção x, o efeito da superfície começa a se diluir, fazendo com que o fluxo nas componentes y e z diminua. Passando-se por uma região de transição, o fluxo de átomos de nitrogênio passa a ter quase que exclusivamente a componente x tomando-se, portanto:

$$J_2 \approx J_x \quad (4)$$

neste caso a difusividade efetiva será muito próxima da real. Tomando-se as duas regiões (1 e 2), os coeficientes de difusão efetivos na direção x obedecerão a relação:

$$D_{1x} < D_{2x} \quad (5)$$

É importante salientar que esta diferenciação não ocorre por razões intrínsecas, ou seja, estruturais, mas deve-se às limitações de uma análise que é efetuada apenas na direção perpendicular ao plano da superfície. Entretanto, na prática, é esta a situação de controle para um processo de nitretação, ou seja, determinar a camada nitretada em função da profundidade.

O deslocamento da área de transição em função do tempo de tratamento pode ser explicado pelo mecanismo descrito acima. Conforme o processo se desenvolve, regiões cada vez mais próximas da superfície tomam-se mais homogêneas, pois ocorre o "preenchimento" com átomos de nitrogênio. Salienta-se que as distâncias envolvidas para este preenchimento, nas direções y e z, são bem menores que as na direção x, levando ao caráter transiente deste processo, conforme foi observado experimentalmente. A hipótese concorrente à diferença na difusividade dos dois meios devido ao processo de precipitação concomitante à nitretação não é sustentada pelo tipo de deslocamento que sofre a região de transição (ou frente) - o de avanço e posterior recuo. Se a hipótese fosse correta, o deslocamento da frente teria um sentido único - e representaria o avanço da reação de precipitação em função da concentração de nitrogênio.

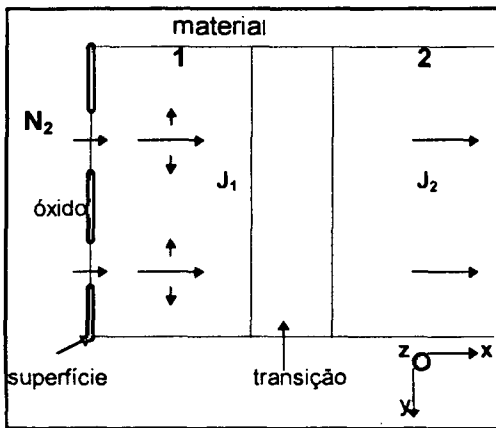


Figura 4: Modelo para o fluxo de nitrogênio no interior da amostra a partir da superfície.

A negativa desta hipótese não significa a exclusão do processo de precipitação - constatado experimentalmente - e sim que o mesmo não interfere de forma direta no comportamento observado, não sendo um limitante cinético.

## CONCLUSÃO

A nitretação em altas temperaturas do aço inoxidável ABNT409 possui dois mecanismos importantes. O primeiro é o efeito gerado pela presença da camada passivadora que, conforme a sua continuidade, forma uma barreira para a absorção dos átomos de nitrogênio, a qual determinará a geometria de entrada do mesmo, alterando a configuração do processo de difusão intersticial. Esta alteração faz com que o processo torne-se mais lento e compromete a uniformidade da camada nitretada.

A difusão seria o segundo mecanismo, mas que está diretamente ligada às condições superficiais, e portanto, ao primeiro mecanismo.

Os valores de microdureza não permitem a determinação quantitativa dos parâmetros cinéticos, a menos que se faça uma calibração. Mas para isso é necessária a uniformidade da superfície para que se possa efetuar análises quantitativas superficiais através de microscopia eletrônica.

A solução para o problema da formação da camada de óxido durante o processo seria a de se utilizar como atmosfera de nitretação a amônia, ou uma mistura da mesma com nitrogênio purificado. Com isso, o processo será mais homogêneo, seria possível a obtenção de um material de melhor qualidade e com maior controle.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro prestado.

## REFERÊNCIAS

- (1) BERNS, H., Martensitic High Nitrogen Steels. *Steel Research*, v.63, n.8, p.343, 1992.
- (2) SPEIDEL, M.O., Properties and Applications of High Nitrogen Steels., *Proc. Of the High Nitrogen Steels-HNS 93*, 1990, p.92.
- (3) KIUCHI,K.,McLELLAN, R.B. Surface Interactions in the Iron-Nitrogen System, *Metall. Trans. A*, v. 15A, 1984, p.199.
- (4) ROZENDAAL, H.C.F., MITTEMEIJER,E.J., COLIJN, P.F., VAN DER SCHAAF, P.J. The Development of Nitrogen Concentration Profiles on Nitriding Iron, *Metall. TransA*, v.14A, 1983, p.395.
- (5) TSCHIPTSCHIN, A.P., CAPONERO,J., Nitretação Gasosa de Aço Inoxidável Martensítico, 51º Congresso da ABM, Porto Alegre, R.S., 1996, V.5, p. 247.