

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeito da temperatura de nitretação na corrosão em água do mar de um aço superaustenítico

Frederico A.P. Fernandes¹, Stênio C. Heck², Luiz C. Casteletti³, Carlos A. Picon⁴, Germano Tremiliosi Filho⁵

Abstract

The superiority of superaustenitic stainless steel lies in its good weldability and great resistance to stress corrosion and pitting, because of its higher chromium, molybdenum, and nitrogen contents, when compared to general stainless steels. Saline environments applications require high corrosion resistance. Plasma nitriding is an effective treatment for producing hard, wear and/or corrosion resistant surface layers. In this work, UNS S31254 superaustenitic steel samples were plasma nitrided at three different temperatures (400, 450, and 500°C), under a pressure of 500Pa, for 5 hours, to verify the influence of the temperature on the morphology and corrosion behavior of the produced layers. The samples were analyzed by means of optical microscopy, X-ray diffraction and corrosion tests in natural sea water by means of potentiodynamic polarization curves. For the sample which was plasma nitrided at 400°C, only the expanded austenite phase was observed, and for the treatments performed at 450 and 500°C, chromium nitrides were formed in addition to the expanded austenite. Analyzing the polarization resistance results it was found that the sample nitrided at 400°C yielded the highest corrosion resistance in sea water. The presence of the nitride layer was responsible for the lower corrosion resistance of the sample treated at 450 and 500°C.

Key-words: Superaustenitic stainless steels; Nitriding; Temperature; Corrosion.

Resumo

A superioridade dos aços inoxidáveis superausteníticos deve-se à sua boa soldabilidade e elevada resistência à corrosão por pites, devido aos maiores teores de cromo, molibdênio e nitrogênio em sua composição. Aplicações em ambientes salinos requerem alta resistência à corrosão. A nitretação por plasma é um tratamento eficiente para produzir um aumento na dureza superficial dos aços inoxidáveis. Neste trabalho amostras de um aço superaustenítico UNS S31254 foram nitretadas por plasma em três diferentes temperaturas (400, 450 e 500°C), sob uma pressão de 500 Pa, por 5 horas, a fim de se verificar a influência da temperatura de tratamento na morfologia e resistência à corrosão das camadas produzidas. As amostras foram analisadas por meio de microscopia óptica, difração de raios-X e ensaios de corrosão, por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas em água do mar natural. Para a amostra nitretada a 400°C somente a fase austenita expandida foi observada, e a 450 e 500°C ocorreu a precipitação de nitretos além da camada de austenita expandida, inicialmente formada. Analisando-se os resultados calculados da resistência de polarização verificou-se que a amostra nitretada a 400°C apresentou a maior resistência à corrosão em água do mar. A presença da camada de nitretos foi responsável pela menor resistência à corrosão das amostras tratadas a 450 e 500°C.

¹ Doutorando, Engenheiro Químico – EEESC - USP

² Mestrando, Químico – ESSC - USP

³ Prof. Doutor, Engenheiro de Materiais – ESSC - USP

⁴ Prof. Doutor, Físico – FEIS - UNESP

⁵ Prof. Doutor, Químico – IQSC - USP

Palavras-chave: Aços inoxidáveis superausteníticos; Nitretação; Temperatura; Corrosão.

Introdução

Os aços inoxidáveis superausteníticos (*Superaustenitic stainless steel – SASS*) foram desenvolvidos a partir de melhores estratégias de utilização de elementos de liga e processos de manufatura. O termo superaustenítico é frequentemente usado para aços com pelo menos 5% de Mo em peso ou altos valores do parâmetro que determina a resistência à corrosão por pites (*PREN - Pitting Resistance Equivalent Number*)^(1, 2). Eles são um grupo de ligas a base de ferro que exibem boa resistência a corrosão por pites e frestas, além de boa resistência mecânica^(3, 4). Essas ligas foram especificamente desenvolvidas para aplicações em ambientes altamente corrosivos e altas temperaturas, apresentando o PREN de 28,3 até 64,3. A alta concentração de Ni e Mo presente nesses aços melhora significativamente suas resistências a corrosão sob tensão e frestas, respectivamente.

Os elementos de liga devem ser mantidos em solução sólida, evitando-se as fases intermetálicas⁽³⁾. Os níveis de N podem ser superiores a 0,5% em peso nos aços superausteníticos⁽⁵⁾.

A nitretação por plasma em baixas temperaturas (<500°C) pode melhorar consideravelmente o desempenho tribológico de aços inoxidáveis austeníticos, mantendo, ou até mesmo aumentando a excelente resistência à corrosão desses materiais. Esses benefícios têm sido relatados previamente em várias publicações sobre nitretação por plasma que indicaram a formação de uma camada dura e resistente ao desgaste denominada austenita expandida (γ_N)⁽⁶⁻¹⁰⁾. Entretanto, pouco se sabe sobre os efeitos da nitretação na corrosão de aços superausteníticos. Neste trabalho, amostras de um aço superaustenítico (UNS S31254) foram nitretadas por plasma em três diferentes temperaturas (400, 450 e 500°C), durante 5 horas, e investigou-se suas resistências à corrosão.

Materiais e Métodos

O aço inoxidável superaustenítico investigado neste trabalho é um material comercialmente disponível, UNS S31254 (ASTM A276), com composição nominal fornecida na Tabela 1. Amostras desse aço foram preparadas por lixamento até a lixa 1200, polidas e limpas em banho ultra-sônico, em seguida nitretadas por plasma. As amostras foram posteriormente limpas dentro da câmara de nitretação por um processo de *sputtering* com argônio sob uma pressão de 500Pa, a uma temperatura de 50°C mais baixa do que a de nitretação, por 30 min. Os tratamentos por plasma foram realizados utilizando-se o método de corrente contínua com as seguintes condições: mistura gasosa com 80% vol. H₂ e 20% vol. N₂, uma pressão de 500Pa, temperatura de 400, 450 e 500°C, por um período de 5 horas.

Tabela 1 – Composição química nominal em % peso do aço UNS S31254.

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu
0,020	1,00	0,03	0,01	0,8	19,5-20,5	17,5-18,5	6,0-6,5	0,18-0,22	0,50-1,00

As amostras nitretadas foram caracterizadas por microscopia óptica, difração de raios-X, e testes de corrosão. Para as observações metalográficas foi empregado um microscópio óptico *Zeiss* modelo *Axiotech*, após ataque das amostras com água régia.

Os padrões de difração de raios-X foram obtidos na superfície das amostras, empregando-se um equipamento *Rigaku Gergerflex* com ângulo de varredura de 30 a 100°. As análises foram realizadas com radiação $K\alpha$ do cobre e velocidade de varredura de 2°/min.

A célula eletroquímica, utilizada para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas, consiste de um eletrodo de referência do tipo calomelano saturado (ECS) e um eletrodo auxiliar de platina. O eletrólito empregado foi água do mar natural (pH 8,0) obtida em alto mar em uma praia do litoral brasileiro. Para o acompanhamento dos testes foi empregado um potenciostato modelo *Autolab-VGSTAT-302*. A velocidade de varredura usada foi de 1mV/s.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as micrografias ópticas das seções transversais das amostras nitretadas por plasma a 400, 450 e 500°C por 5h. Em todas as micrografias, a camada obtida após tratamento é visualizada, e pode-se observar sua uniformidade e que o aumento da temperatura provoca um aumento na espessura de camada resultante.

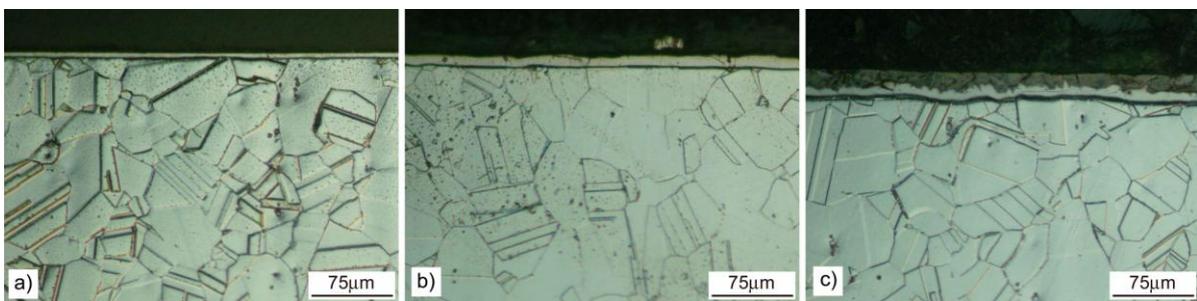


Figura 1 – Micrografias ópticas das seções transversais de amostras do aço UNS S31254.

Para a nitretação nas temperaturas de 400 e 450°C (Figs. 1a e 1b), observa-se a formação de uma camada branca, constituída de austenita expandida por nitrogênio, e para o tratamento realizado a 500°C (Fig. 1c) também se observa a formação de uma camada escura, constituída de nitretos de cromo, sobre da camada branca. Provavelmente a camada branca é substituída pela camada escura por um mecanismo de saturação de nitrogênio, devido à alta concentração desse elemento a essa temperatura. Portanto, esta segunda camada é formada posteriormente sobre a camada branca.

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas de raios-X do substrato e das amostras do aço superaustenítico nitretadas por plasma em diferentes temperaturas. O aço superaustenítico não tratado contém picos de difração apenas de ferro gama (γ), que é característica de aços inoxidáveis austeníticos.

A nitretação a 400°C resultou no aparecimento de alguns picos de difração deslocados para a esquerda, que é uma característica da fase austenita expandida. A esta temperatura a camada é fina e os picos de difração do substrato também aparecem. A difração de raios-X confirma a existência apenas da austenita expandida por nitrogênio na amostra nitretada a 400°C (Fig. 1a). Com o aumento na temperatura de nitretação (450°C) os picos de difração do substrato desaparecem devido ao aumento da espessura da camada. Embora a microscopia óptica na Fig. 1b mostre que apenas uma camada branca está presente, a difração de raios-X indica que nitretos de cromo também estão presentes. Um aumento adicional na temperatura de nitretação (500°C) faz com que os picos de difração da austenita expandida diminuam, e muito mais picos relativos aos nitretos CrN e Cr₂N são detectados, o que indica a formação destes compostos. Isto confirma que a camada escura formada sobre a camada branca de austenita expandida é uma mistura de nitretos de cromo.

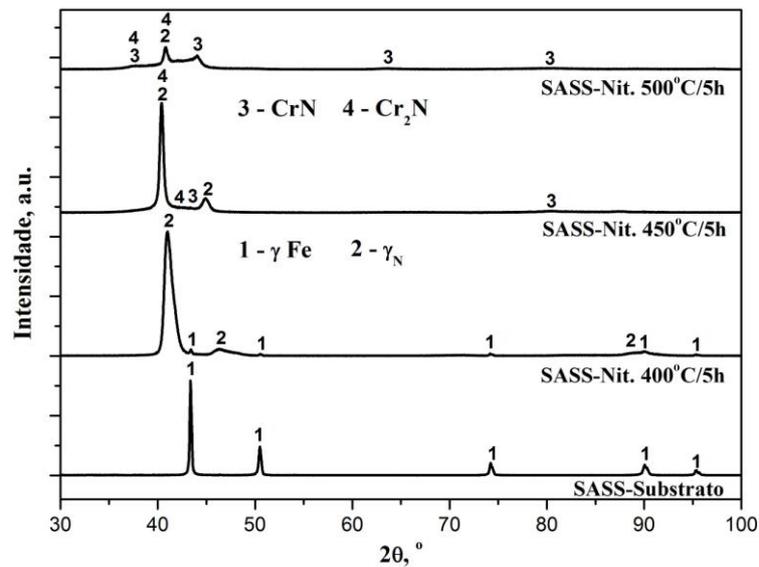


Figura 2 – Difratomogramas de raios-X do substrato e das amostras nitetadas, do aço UNS S31254.

A Figura 3 apresenta as curvas de corrente contra potencial (IxE), obtidas em água do mar natural para o substrato e amostras do aço superaustenítico nitretadas em diferentes temperaturas. A curva IxE para o substrato, mostra que a corrente sofre uma elevação próxima de 1,4 V. A corrente na amostra tratada a 400°C permanece linear, o que indica uma taxa de corrosão bastante baixa e sem influencia com o aumento do potencial.

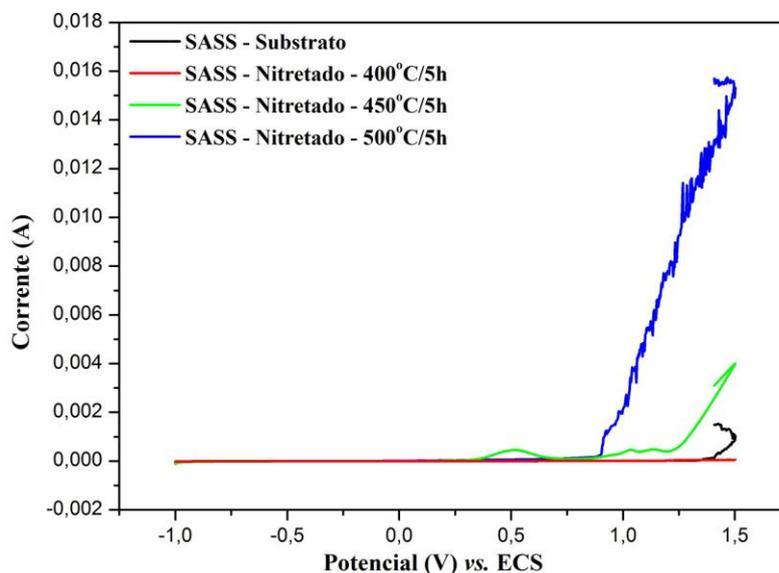


Figura 3 – Curvas de corrente contra potencial, do substrato e das amostras nitretadas, do aço UNS S31254.

Após nitretacao a 450°C a corrente sofre algumas variações próximo aos potenciais de 0,5V e 1,0V, o que caracteriza a repassivação da superfície desta amostra, porém em 1,25V a corrente aumenta bruscamente, indicando o rompimento do filme formado durante a

passivação. A 500°C a corrente aumenta rapidamente em um valor de potencial próximo a 0,9V, indicando alta taxa de corrosão após esse valor de potencial.

Desta maneira percebe-se que o substrato e as amostras tratadas a 450 e 500°C sofreram maior deterioração, em ordem crescente, respectivamente e a amostra nitretada a 400°C proporcionou maior proteção.

Na Figura 4 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas do substrato e das amostras nitretadas em diferentes temperaturas. Essas curvas são obtidas após divisão da corrente pela área que sofreu corrosão em seguida aplicando-se logaritmo na base 10.

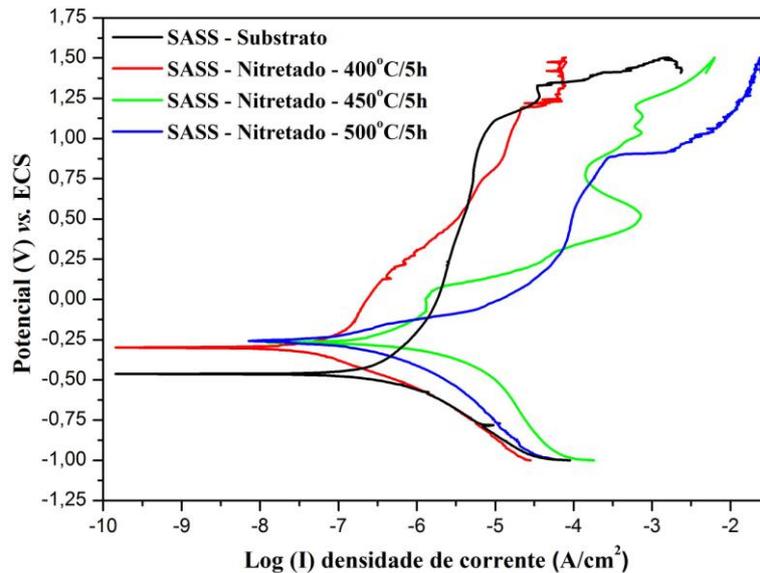


Figura 4 – Curvas de polarização potenciodinâmicas, do substrato e das amostras nitretadas, do aço UNS S31254.

Embora os potenciais de corrosão, para as três amostras nitretadas, estejam deslocados para a região mais anódica em relação ao substrato, é observado que as correntes para as amostras tratadas a 450 e 500°C, estão posicionadas mais a direita, indicando maior corrosão do que sobre a amostra tratada a 400°C, e o substrato. Como o potencial da amostra tratada a 400°C, está acima (mais positivo) daquele do substrato, e que a curva da corrente está próxima a do substrato, isto indica que a camada produzida na amostra tratada a 400°C confere maior proteção ao substrato.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos da análise das curvas de polarização estão inseridos na Tabela 2. Verifica-se dos dados tabelados, que os potenciais de corrosão das amostras em relação ao substrato, diminuem com o aumento da temperatura de tratamento das amostras, seguindo para a região anódica, e que a densidade de corrente de corrosão aumenta, mostrando que a amostra tratada a 400°C, possui maior resistência à corrosão nesse meio, seguida pelo substrato, pela amostra tratada a 450°C e finalmente em 500°C.

Por outro lado, pode-se fazer uma análise da resistência do material no meio de corrosão, levando em conta a resistência de polarização obtida dos parâmetros eletroquímicos, isto é, $R_p = E_{corr}/I_{corr}$. A validade dessa aproximação reside no fato de que se R_p diminuiu, implica em que a corrosividade do meio aumentou ⁽¹²⁾, e se o meio é o mesmo, significa que a amostra com menor R_p é a que sofre maior corrosão. Assim, a camada nitretada obtida nas amostras tratadas a 450 e 500°C, provavelmente alterou as propriedades superficiais do substrato, ou seja, retirou o filme existente anteriormente no substrato, deixando a superfície mais desprotegida. Esse fato pode ser constatado observando que essas duas curvas de

polarização estão deslocadas mais para a direita no gráfico, ou seja, para a região de maior densidade de corrente.

Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos do substrato e das amostras nitretadas.

Amostra	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A)	R_p (Ω)x10 ⁸	V_p (mm/ano)
SASS-Substrato	-463	5,12x10 ⁻⁷	9,04	7,36x10 ⁻³
SASS-Nit.400	-298	5,44x10 ⁻⁸	54,8	7,82x10 ⁻⁴
SASS-Nit.450	-266	6,27x10 ⁻⁷	4,24	3,15x10 ⁻³
SASS-Nit.500	-265	1,54x10 ⁻⁶	1,72	2,21x 10 ⁻²

Portanto, tem-se a seguinte ordem decrescente de resistência à corrosão: amostra tratada a 400°C, substrato sem nitretação e amostras nitretadas a 450 e 500°C.

Conclusões

A nitretação por plasma do aço superaustenítico UNS S31254 produziu camadas contínuas e homogêneas compostas principalmente por austenita expandida por nitrogênio, para temperatura de tratamento de 400°C, e nitretos de cromo e austenita expandida, para as temperaturas de nitretação de 450 e 500°C. Esta camada de nitreto de cromo (obtida após a nitretação a 500°C) se forma no topo da camada de austenita expandida. Embora as amostras tratadas a 450 e 500°C apresentem maior potencial de corrosão, a taxa de corrosão aumenta com o aumento da temperatura. A amostra tratada a 400°C apresentou a maior resistência à corrosão em água do mar natural.

Referências bibliográficas

- HEINO, S. Role of Mo and W during sensitization of superaustenitic stainless steel—crystallography and composition of precipitates. **Metallurgical and Materials Transactions**, 31A (2000), 1893-2904.
- FRANSON, I.A., GRUBB, J.F. “Superaustenitic Stainless Steels”, **Practical Handbook of Stainless Steels & Nickel Alloys**, ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, 243-285
- HEINO, S., KARLSSON, B. Cyclic deformation and fatigue behaviour of 7Mo-0.5N superaustenitic stainless steel-stress-strain relations and fatigue life. **Acta Materialia**, 49 (2001) 339-351.
- NAGARAJAN, S., RAJENDRAN, N. Crevice corrosion behaviour of superaustenitic stainless steels: Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy studies. **Corrosion Science**, 51 (2009) 217-224.
- ZAMBON, A., FERRO, P., BONOLLO, F. Microstructural, compositional and residual stress evaluation of CO2 laser welded superaustenitic AISI 904L stainless steel. **Mater. Sci. Eng. A**, 424 (2006) 117-127.
- LEI, M.K., ZHU, X.M. Plasma-based low-energy ion implantation of austenitic stainless steel for improvement in wear and corrosion resistance. **Surf. Coat. Technol.** 193 (2005) 22-28.
- SUN, Y., BELL, T. Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Wear** 218 (1998) 34-42.
- BARANOWSKA, J., ARNOLD, B. Corrosion resistance of nitrided layers on austenitic steel. **Surf. Coat. Technol.** 200 (2006) 6623-6628.
- BARANOWSKA, J., FRANKLIN, S.E., PELLETIER, C.G.N. Tribological behaviour and mechanical properties of low temperature gas nitrided austenitic steel in relation to layer morphology. **Wear** 259 (2005) 432-438.
- PINA, C.G.F., DAHM, K.L., FISHER, J., DEARNLEY, P.A. The damage tolerance of S-phase coated biomedical grade stainless steel. **Wear** 263 (2007) 1081-1086.

11. MENTHE, E., BULAK, A., OLFE, J., ZIMMERMANN, A., RIE, K.-T. Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surf. Coat. Technol.** 133-134 (2000) 259-263.
12. WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. Edusp – Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.