

## Obtenção de austenita expandida (fase S): Nitretação por plasma em baixa temperatura x SHTPN – Parte 2

Obtaining S-phase layer:  
Glow-discharge nitriding at low  
temperature x SHTPN – Part 2

Ricardo Fernando dos Reis <sup>1</sup>, Gabriela Costa Durante <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento Acadêmico de Mecânica – UTFPR, Campus Curitiba, 80230-901 Curitiba, PR, Brasil  
e-mail: ricardo@utfpr.edu.br

<sup>2</sup> Bolsista da UTFPR – Brasil  
e-mail: gabrielacdurante@gmail.com

---

### RESUMO

Corpos de prova de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 apresentando camada superficial rica em nitrogênio (fase S), obtidas pelos processos de nitretação por plasma em baixa temperatura e SHTPN (Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding), caracterizadas em trabalho anterior, além de amostras na condição de fornecimento, ou seja, solubilizadas, e amostras nitretadas por plasma em 750 °C por 3 horas foram testadas quanto à resistência a corrosão. A resistência a corrosão foi avaliada com base no método de polarização potenciodinâmica e obtenção de potencial de circuito aberto ( $E_{corr}$  vs tempo) em uma solução de 0,5 M NaCl. Os resultados comprovaram o ganho na resistência a corrosão localizada proveniente do nitrogênio em solução sólida, tanto para nitretação em baixa temperatura quanto no processo SHTPN, bem como o efeito deletério proveniente da precipitação do nitreto de cromo.

**Palavras-chave:** Nitretação por plasma, SHTPN, fase “S”, ISO 5832-1, corrosão.

---

### ABSTRACT

Samples of austenitic stainless steel ISO 5832-1 showing nitrogen-rich surface layer (S-phase), obtained by plasma nitriding at low temperature and SHTPN (Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding) processes, characterized in previous work, and samples in starting microstructure, in other words, solubilized and plasma samples nitrided at 750° C for 3 hours, were tested for corrosion resistance. The corrosion resistance was evaluated based on the potentiodynamic anodic polarization test and open circuit measurements of corrosion potential (OCP) using 0.5 M NaCl. The results confirmed the gain in localized corrosion resistance from the nitrogen in solid solution in both low-temperature nitriding and SHTPN process, as well as from the deleterious effect of precipitation of chromium nitride.

**Keywords:** Plasma nitriding, SHTPN, S-phase, ISO 5832-1, corrosion.

---

### 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são vastamente empregados na indústria por possuírem excelente resistência à corrosão; entretanto, dependendo do meio ao qual estão expostos, podem sofrer corrosão por pite e / ou frestas. Este fato, aliado a baixa dureza e propriedades tribológicas, limita sua aplicabilidade. Várias técnicas vêm sendo empregadas com o objetivo de melhorar as características superficiais destes aços por meio da adição de nitrogênio em solução sólida [1-7].

A adição de nitrogênio aos aços inoxidáveis austeníticos traz melhoras expressivas em propriedades tais como a resistência a corrosão por pite, corrosão sob tensão e fadiga [8].

Nos aços inoxidáveis austeníticos o nitrogênio melhora a resistência à corrosão intergranular, pois retarda a precipitação de fases intermetálicas, além do que, a precipitação de nitretos traz uma perda menor no teor de cromo da matriz que na precipitação de carbonetos [8]. A resistência à corrosão localizada e ainda

mais acentuada em aços inoxidáveis austeníticos contendo molibdênio, pois retardam o início da corrosão e impedem o crescimento do ataque pela imediata repassivação do material [8].

A presente pesquisa objetivou verificar o efeito na resistência à corrosão proveniente da adição de nitrogênio em solução sólida no aço ISO 5832-1 pelas técnicas de nitretação em baixa temperatura e SHTPN, realizadas em trabalho anterior [9], bem como proceder a um comparativo dos resultados apresentados pelas mesmas. Verificou-se ainda o efeito da nitretação em alta temperatura (750°C) no comportamento a corrosão.

O processo denominado SHTPN (Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding) foi proposto como um novo método para enriquecimento superficial de nitrogênio no estado sólido [6]. Este método consiste em dois passos: primeiro, nitretação por plasma a alta temperatura (Plasma Nitriding - PN) (acima de 600 °C) objetivando a obtenção de camadas nitretadas espessas e ricas em nitrogênio (independente da formação de nitretos), seguido pelo segundo passo, onde o material passa por um tratamento térmico de solubilização (Solution Heat Treatment - SHT), visando à difusão do nitrogênio e a consequente formação de uma camada espessa, rica em nitrogênio, e livre de precipitados.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A investigação foi realizada em corpos de prova cilíndricos, obtidos e processados conforme parâmetros descritos no artigo “Obtenção de austenita expandida (fase S): Nitretação por plasma em baixa temperatura x SHTPN – Parte 1” [9]. Os parâmetros empregados no processo SHTPN estão resumidos na Tabela 1. As amostras processadas nestas condições foram identificadas por SHTPN.

**Tabela 1:** Resumo dos parâmetros empregados para o processo SHTPN [6,9].

PARÂMETRO	NITRETAÇÃO POR PLASMA (PN)	TRAT. DE SOLUBILIZAÇÃO (SHT)
Temperatura	750 °C	1200 °C
Tempo	3 h	45 min
Meio	Atmosfera: 90% N <sub>2</sub> / 10% H <sub>2</sub>	Banho de sais fundidos

Para o estudo da nitretação em baixa temperatura, das três temperaturas empregadas em trabalho anterior [9] foi avaliada a que apresentou os melhores resultados em termos de obtenção de uma camada constituída de fase S, de maior espessura possível e livre de precipitados a base de Cromo. Essa condição correspondeu à temperatura de 400 °C, cujas amostras foram identificadas por NP 400. Os parâmetros empregados na nitretação em baixa temperatura são resumidos na Tabela 2.

**Tabela 2:** Parâmetros empregados na nitretação em baixa temperatura [9].

<b>PRESSÃO</b>	533 Pa (4 Torr)
<b>TEMPO</b>	3 h
<b>ATMOSFERA</b>	20% N <sub>2</sub> / 80% H <sub>2</sub>

Realizaram-se, ainda, ensaios na condição de fornecimento, ou seja, solubilizado, denominadas por EF.

A Tabela 3 resume as características de cada condição testada. Fornecimento (EF), nitretadas por plasma em baixa temperatura (NP 400) e processadas pelo método SHTPN (SHTPN). O detalhamento do processamento e caracterização pode ser verificado em trabalho anterior [9].

**Tabela 3:** Características iniciais das condições testadas.

CONDIÇÃO	ESPESSURA DE CAMADA DE FASE “S” [µm]	%N (MASSA)	% FERRITA	PREN*
EF	--	0,077 (Volume)	0	28,14
NP 400	2,15 ± 0,55	0,90 (Fase “S”)	0	41,31
SHTPN	200	0,45 (Fase “S”)	0	34,11

\*PREN – Pitting resistance equivalente number.

De maneira a verificar o efeito da nitretação em alta temperatura no comportamento à corrosão do aço estudado, realizou-se também estudo em amostras empregadas no processamento SHTPN, porém antes da realização da etapa de solubilização, ou seja, amostras apenas nitretadas ( $750^{\circ}\text{C} / 3 \text{ h}$ ), denominadas por NP 750.

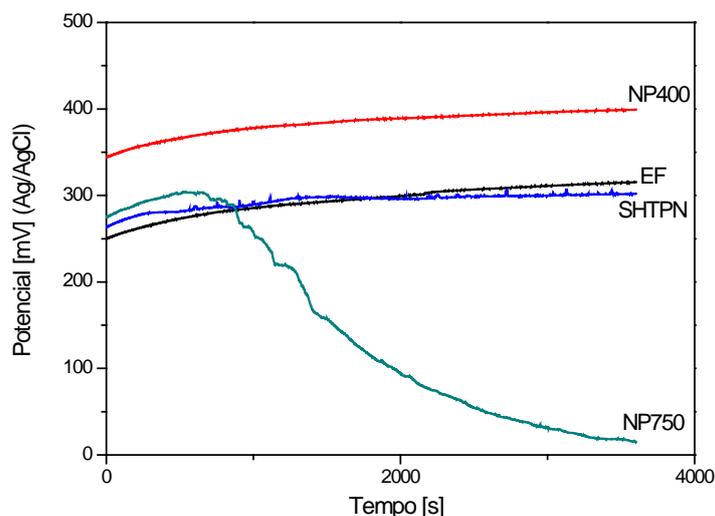
Antes do início dos ensaios eletroquímicos (polarização potenciodinâmica e  $E_{\text{corr}}$  vs tempo) as amostras foram submetidas à limpeza por ultrassom em álcool etílico durante um período de 1 hora, visando eliminar contaminantes provenientes de manuseio, e limpas com uso de acetona. No momento da montagem na célula de corrosão forma ainda suavemente lixadas em lixa grana 1200, de modo a uniformizar a condição inicial de passivação das superfícies testadas.

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em um potenciostato – galvanostato IVIUMnSTAT (IVIUM Technologies) acoplado a um microcomputador. A solução aquosa empregada foi de 0,5 M NaCl a temperatura ambiente. O eletrodo de referência utilizado foi do tipo Ag / AgCl e o contra eletrodo de grafite. Antes do início da aplicação do potencial, os corpos de prova ficaram imersos no eletrólito por um período de uma hora (1 h), até se atingir o potencial de equilíbrio ( $E_{\text{corr}}$  vs tempo). Para os ensaios de polarização potenciodinâmica a taxa de varredura de potencial foi de 0,167 mV / h (0,6 V / h). A finalização do ensaio ocorria quando a densidade de corrente de corrosão anódica atingia o valor preestabelecido de  $100 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ . Foram ensaiadas três amostras para cada condição testada.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 $E_{\text{corr}}$ vs tempo

Para todas as condições foram obtidos os potenciais de circuito aberto,  $E_{\text{corr}}$  vs tempo, possibilitando a comparação destes potenciais entre as diferentes condições estudadas. A Figura 1 apresenta os resultados obtidos.



**Figura 1:** Comparativo entre os potenciais de circuito aberto das condições estudadas.

Com exceção da amostra nitretada em  $750^{\circ}\text{C}$  (NP 750), os resultados obtidos revelam um potencial de circuito aberto menos nobre no início do ensaio tendendo a uma estabilização em um potencial mais nobre. Isto pode ser interpretado como uma passivação do material no meio a que ele foi submetido, ou seja, demonstra a formação de uma camada passiva consistente ao decorrer do ensaio.

Quando comparadas as condições (exceto NP 750), percebe-se pouca variação no potencial de circuito aberto obtido. O melhor resultado foi apresentado pelas amostras nitretadas em baixa temperatura (NP 400), resultado condizente com sua maior concentração superficial de nitrogênio em solução sólida. O processo SHTPN não provocou grande alteração no potencial de circuito aberto se comparado ao estado de fornecimento (EF), o qual possui comportamento satisfatório, visto tratar-se de um aço de aplicação biomédica e que

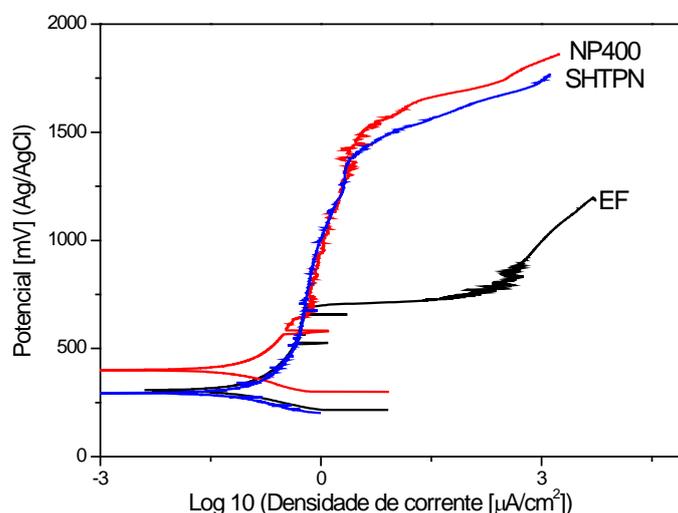
apresenta uma concentração de 0,077% de nitrogênio em massa.

A maior diferença é percebida na amostra apenas nitretada (750 °C / 3 h) (NP 750). No início do ensaio o comportamento é similar às demais condições analisadas, porém, ao atingir um potencial próximo dos 300 mV (Ag/AgCl) o comportamento é alterado. Essa alteração no comportamento pode ser justificada pela quebra da passividade do material e o início do processo de corrosão, aliados ainda à inabilidade do material em repassar devido a menor concentração de cromo da matriz, associada à precipitação de nitretos de cromo, conforme discutido em trabalho anterior [9]. O potencial final apresenta um valor muito abaixo das demais condições analisadas, indicando uma redução do potencial eletroquímico para a nitretação realizada em alta temperatura.

### 3.2 Polarização potenciodinâmica

A realização do ensaio de polarização potenciodinâmica objetivou possibilitar uma análise comparativa da suscetibilidade à corrosão localizada para as diferentes condições de processamento analisadas.

Na Figura 2 são apresentadas curvas obtidas nos ensaios de polarização potenciodinâmica para o aço ISO 5832-1 nas diversas condições estudadas. Na Tabela 4 são resumidos os valores de parâmetros obtidos por este ensaio.



**Figura 2:** Curvas obtidas no ensaio de polarização potenciodinâmica.

A análise da Figura 2 permite verificar que em todos os ensaios ocorreu uma oscilação da corrente (serrilhado). Este aspecto caracteriza uma instabilidade passiva, onde ocorre a quebra localizada do filme passivo (nucleação do pite) e seu pronto restabelecimento (repassivação).

O comportamento eletroquímico verificado para a condição de fornecimento (EF) é condizente com o de materiais que apresentam potencial crítico de pite ( $E_c$ ) definido. Este potencial corresponde ao valor, acima do qual, ocorre a quebra da passividade do material e o início da corrosão localizada, caracterizado por um aumento acentuado da densidade de corrente. Análise posterior da superfície dos materiais ensaiados verificou a existência dos pites para esta condição (EF).

**Tabela 4:** Potencial crítico de pite obtido das curvas de polarização potenciodinâmica.

CONDIÇÃO	$E_c$ [mV (Ag/AgCl)]
EF	$686,8 \pm 0,6$
NP 400	> 1300
SHTPN	> 1300

Para as condições NP 400 e SHTPN, o comportamento foi diferente. O potencial crítico de pite para estas condições não foi atingido, fato corroborado pela ausência de pites nas superfícies dos materiais ensaiados. O aumento da densidade de corrente observado próximo a 1400 mV (Ag/AgCl) deve estar associado à dissociação da água segundo a reação (1) [10]. Esta reação ocorrendo na superfície da amostra impossibilita distinguir a corrente proveniente da corrosão do metal daquela proveniente da reação de dissociação da água, tornando o ensaio limitado para potenciais desta ordem.

Contudo, fica evidente que as condições NP 400 e SHTPN apresentam resistência à corrosão por pite muito superior à condição de fornecimento (EF), acima de 1300 mV (Ag/AgCl).

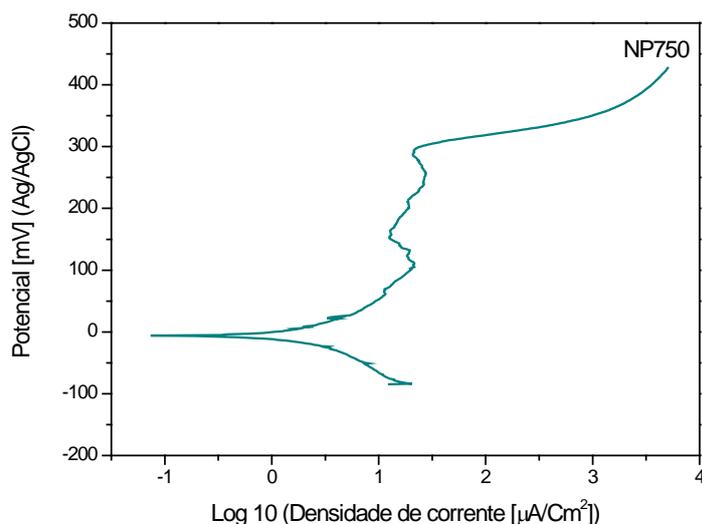


O ganho de resistência à corrosão localizada para as condições NP 400 e SHTPN pode ser associado à presença de nitrogênio em solução sólida nestas condições e seu efeito no PREN, conforme apresentado na Tabela 3.

Em relação à corrosão localizada, existem várias teorias que procuram explicar os efeitos do nitrogênio, mas nenhuma é conclusiva. No trabalho de Baba *et al* [11] alguns mecanismos segundo os quais o nitrogênio melhora o comportamento a corrosão dos aços inoxidáveis são apresentados: a concentração de nitrogênio na camada passiva do metal a torna mais estável pela formação de nitretos e oxi-nitretos e consequentemente previne o ataque de ânions (Cl<sup>-</sup>); a adição de nitrogênio estabiliza a fase austenítica; e, a adição de nitrogênio aumenta o tamanho da região de passivação através da redução do potencial de passivação e aumento do potencial de pite.

Devido às características do ensaio, não foi possível distinguir diferenças no comportamento a corrosão localizada provenientes dos processos a plasma em baixa temperatura (NP 400) e SHTPN. Ambos os tratamentos resultaram em ganho pronunciado na resistência a corrosão localizada, fato verificado pelo aumento no potencial crítico de pite. A grande diferença entre os processos estudados é a espessura de camada rica em nitrogênio obtida. No processo SHTPN alcançou-se espessuras de duas ordens de grandeza maiores do que no processamento a plasma em baixa temperatura. Esta diferença deverá resultar em alteração na vida útil de elementos processados, quando sujeitos a situações que envolvam também desgaste. Em trabalho futuro pretende-se realizar estudos envolvendo a resistência a erosão por cavitação em amostras processadas segundo os métodos aqui apresentados.

De modo a verificar o efeito na resistência à corrosão localizada em amostras processadas por plasma em alta temperatura, caracterizadas pela precipitação de nitreto de cromo, realizou-se também o ensaio de polarização potenciodinâmica para esta condição (NP 750). O resultado pode ser avaliado na Figura 3.



**Figura 3:** Curva obtida no ensaio de polarização potenciodinâmica para a condição NP 750.

Como esperado, a resistência à corrosão das amostras nitretadas em alta temperatura (NP 750) teve

uma redução significativa. Isso pode ser avaliado pela variação no potencial crítico de pite que teve uma redução de aproximadamente 686,8 mV (Ag/AgCl) na condição de fornecimento (EF) para valores próximos a 291,2 mV (Ag/AgCl) nessa condição. Esta redução se deve a precipitação de nitretos de cromo que implica em uma redução acentuada da quantidade de cromo na matriz do aço, próximo aos precipitados [6].

#### 4. CONCLUSÕES

A resistência à corrosão localizada pode ser melhorada significativamente pela elevação superficial do teor de nitrogênio em solução sólida no aço inoxidável, tanto pelo processo de nitretação por plasma em baixa temperatura (NP 400) quanto pelo SHTPN.

A principal diferença entre os processos de nitretação por plasma em baixa temperatura e SHTPN é a espessura de camada enriquecida em nitrogênio obtida. No processo SHTPN alcança-se espessuras cerca de duas ordens de grandeza maiores. Acredita-se que tal diferença tenha influência na vida útil de elementos sujeitos também ao desgaste.

A precipitação do nitreto de cromo em aços inoxidáveis causa grande redução na resistência à corrosão localizada.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Villares Metals pela doação do material empregado na pesquisa.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] LARISCH, B., BRUSKY, U., SPIES, H. J., “Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures”, *Surface and Coatings Technology*, v.116-119, pp. 205-211, 1999.
- [2] XI, Y. T.; LIU, D. X., HAN, D., “Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature”, *Acta Metallurgica Sinica*, v. 21, n.1, pp. 21-29, 2008.
- [3] BERNARDELLI, E. A., BORGES, P. C., FONTANA, L. C., et al., “Role of plasma nitriding temperature and time in the corrosion behaviour and microstructure evolution of 15-5 PH stainless steel”, *Kovové Materiály*, v. 48, n.2, pp. 105-116, 2010.
- [4] ABREU, C. M., CRISTÓBAL, M. J., MERINO, P., et al., “Electrochemical behaviour of an AISI 304L stainless steel implanted with nitrogen”, *Electrochimica Acta*, v. 53, n.20, pp. 6000-6007, 2008.
- [5] GARZÓN, C. M., TSCHIPTSCHIN A. P., “Nitretação em alta temperatura de aços inoxidáveis”, *Revista Matéria*, v. 10, n. 4, pp. 502-525, 2005.
- [6] REIS, R. F., MALISKA, A. M., BORGES, P. C., “Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1”, *J Mater Sci*, v. 46, n.3, pp. 846-854, 2011.
- [7] BORGES, P. C., ROCHA, L. A., “Solution heat treatment of plasma nitrided 15-5PH stainless steel - Part I: Improvement of the corrosion resistance”, *Kovové Materiály*, v. 49, n.2, pp. 107-117, 2011.
- [8] HANNINEN, H., ROMU, J., ILOLA, R., et al., “Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties”, *Journal of Materials Processing Technology*, v.117, n.3, pp. 424-430, 2001.
- [9] REIS, R. F., PANDOFO, V., “Obtenção de austenita expandida (fase S): Nitretação por plasma em baixa temperatura x SHTPN – Parte 1”, *Revista Matéria*, v.20, n.01, pp. 23-31, 2015)
- [10] OROZCO, C. P. O., FALLEIROS, N. A., TSCHIPTSCHIN, A. P., “Estudo da resistência à corrosão dos diferentes tipos de aços inoxidáveis austeníticos utilizados em implantes cirúrgicos”, In: 58º Congresso anual da ABM – Internacional, São Paulo, SP, Brasil, 2003.
- [11] BABA, H., KODAMA, T., KATADA, Y., “Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel”, *Corrosion Science*, v. 44, n.10, pp. 2393-2407, 2002.