

COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32205 SUBMETIDO A NITRETAÇÃO A PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS

Oriana Palma Calabokis

Yamid Enrique Núñez de la Rosa

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

calabokis@alunos.utfpr.edu.br, yamid.nunez@gmail.com

Jomar José Knaip Ribeiro

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

jomarknaip@gmail.com

Paulo César Borges

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

pborges@utfpr.edu.br

Resumo. O presente trabalho investigou o comportamento frente ao desgaste do aço inoxidável duplex UNS S32205 submetido ao tratamento de nitretação a plasma. O ensaio de desgaste foi realizado em um tribômetro de micro-abrasão do tipo esfera livre com suspensão abrasiva de alumina e esfera de zircônia. O tratamento foi realizado em um reator de plasma DC contendo atmosfera de 25% N₂-75% H₂, a 380°C por 10 h, com prévio tratamento de limpeza com Ar-H₂. A medição de dureza Vickers foi realizada para as fases austenita e ferrita, obtendo os valores de 368 ± 22 HV_{0.05} e 355 ± 18 HV_{0.05} para a amostra no estado de fornecimento. Enquanto a condição nitretada, apresentou aumento na dureza, com valores de 954 ± 38 HV_{0.05} para a fase austenita e na ferrita 1345 ± 62 HV_{0.05}. Por meio da difração de raios-X inferiu-se a transformação das fases cristalinas originais de ferrita e austenita em austenita expandida. Em relação ao desgaste a amostra nitretada apresentou melhor desempenho tribológico do que no estado de fornecimento. Neste último, o desgaste abrasivo aconteceu por mecanismos mistos (rolamento e riscamento), enquanto nas amostras nitretadas aconteceu através de rolamento, observados através de microscopia eletrônica de varredura.

Palavras chave: Aço inoxidável duplex. Nitretação a plasma. Dureza. Desgaste abrasivo.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex possuem propriedades de resistência à corrosão, porém baixa resistência ao desgaste que os limitam em determinados projetos mecânicos (Bobadilla e Tschiptschin, 2015). Dessa forma, torna-se necessária a implementação de tratamentos de modificação de superfícies que visem a otimização do desempenho tribológico desses materiais. Dentre essas metodologias, destaca-se o tratamento termoquímico de nitretação a plasma em baixas temperaturas que promovem a melhoria das propriedades de dureza e resistência ao desgaste em aços inoxidáveis (Nagatsuka, *et al.*, 2010; Li, *et al.*, 2018).

A avaliação da resistência ao desgaste destas superfícies modificadas é estudada através de ensaios tribológicos (Nagatsuka, *et al.*, 2010; Neto, *et al.*, 2016; Li, *et al.*, 2018). Neto, *et al.*, 2016 realizaram testes com um tribômetro de esfera fixa rotativa em um aço super duplex F53 nitretado a plasma em diferentes temperaturas, onde foram observados baixos valores de resistência ao desgaste nas temperaturas de 350°C e acima de 500°C utilizando uma força normal de 16 N, enquanto nas condições intermediárias de temperaturas o desempenho tribológico foi superior. Li, *et al.*, 2018 avaliaram o desgaste abrasivo do aço duplex LDX2404 nitretado a 390°C utilizando um tribômetro linear recíproco com uma carga de 70N, e verificaram intenso processo de desgaste nesta condição, devido a pequena espessura da camada nitretada (em torno a 4 µm), enquanto na faixa de temperaturas entre 420-480 °C foram obtidas menores taxas de desgaste.

Sendo assim, a fim de minimizar os prejuízos devido ao desgaste, faz-se necessária a análise da influência que as técnicas de modificação de superfícies exercem na intensidade dos processos de remoção de material. Em especial, para o aço UNS S32205, que corresponde a 60 % das aplicações de todos os aços da categoria (Policena, *et al.*, 2018), destaca-se a escassez de estudos voltados na investigação do desgaste micro-abrasivo. Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo analisar o desempenho tribológico deste aço submetido ao tratamento de nitretação, por meio dos ensaios de

2. METODOLOGIA

Foram cortadas peças retangulares de dimensões $(20 \times 60 \times 5)$ mm³ a partir de barras cilíndricas do aço inoxidável duplex UNS S32205 no estado de fornecimento (EF). O corte foi feito transversal ao sentido de laminação da barra e as peças foram lixadas até a granulometria de P600. Posteriormente foram encaminhadas para limpeza por pulverização catódica durante um tempo de 20 minutos na temperatura de 300 °C e mistura de gases de 75% H₂ e 25% Ar. Na sequência, foi desenvolvido o tratamento de nitretação em um reator de plasma pulsado DC de parede fria, do LabPlasma (UTFPR), nas condições de: 3 Torr, 380 °C, 600 V e mistura 75% H₂ e 25% N₂ durante um tempo de 10 h.

A avaliação da dureza de topo foi realizada a partir de um microdurômetro sob a carga de 490 mN (HV_{0.05}) por 10 s, diferenciando as fases austenita e ferrita, reveladas por ataque eletroquímico com ácido oxálico ao 10%. O valor da microdureza foi calculado através da média aritmética de 15 medições, uma vez descartados os valores extremos mínimos e máximos. Por meio da DRX foram identificadas as fases cristalinas da austenita (γ) e ferrita (α). Foi utilizada radiação Cu-K α (λ -1,5418 Å), varredura θ -2 θ , variação angular 20 a 120°, passo angular de 0,02° e taxa de 5°/min.

Para a avaliação do desgaste microabrasivo, foi utilizado um tribômetro de esfera rotativa livre, cujos parâmetros operacionais são descritos como segue: contra corpo uma esfera de zircônia ($\varnothing$ =24,5mm), rotação do eixo de 80 rpm, ângulo de inclinação da amostra de 67° com a horizontal que resultou em uma força normal de 0,1 N, conforme estabelecido na Norma (ISO, 2016) monitorado através de uma célula de carga. Como elemento intersticial, utilizou-se uma suspensão abrasiva de alumina ao 20% massa/volume em água destilada com uma taxa de gotejamento de 6,5 gotas/minuto.

Posteriormente, as amostras foram analisadas por meio de MO, para determinar o diâmetro das calotas de desgaste, a fim de calcular o coeficiente de desgaste (Eq. (1)), segundo a metodologia desenvolvida pelos autores (Allsopp, *et al.*, 1998), como descrito na em que o coeficiente de desgaste é função: b: raio da calota, R: raio da esfera; X: distância percorrida pela esfera no ensaio e a N: carga dinâmica. As superfícies desgastadas e os seus respectivos mecanismos foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

$$k = \frac{\pi b^4}{64RXN} \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais obtidos por meio da técnica de DRX são apresentados na Fig. 1-a, para as duas condições avaliadas. Como esperado, o difratograma para a amostra no estado de fornecimento apresentou somente os picos cristalinos associados as fases austenita (γ) e ferrita (α). Enquanto para as amostras nitretadas, foi observada uma diminuição significativa na intensidade do pico da fase ferrita, que está associado a transformação dessa fase em austenita expandida (γ_n), como também discutido no trabalho dos autores Alphonsa, *et al.*, (2015).

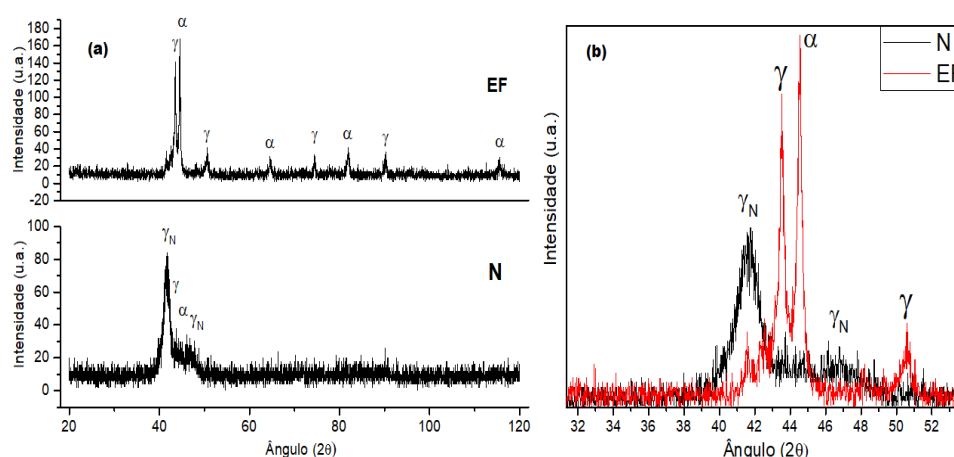


Figura 1. Difratogramas da superfície nitretada (N) e no estado de fornecimento (EF) (Fig. 1-a) e ampliação evidenciando a formação dos picos cristalinos relacionado a fase austenita expandida (Fig. 1-b).

Além dessa transformação, $\alpha + [N] \rightarrow \gamma + [N] \rightarrow \gamma_n$, existe a possibilidade da mudança da fase pré-existente de austenita em austenita expandida, como descrito na equação $\gamma + [N] \rightarrow \gamma_n$, sendo [N] caracterizado como um átomo de nitrogênio ativo (Yan, *et al.*, 2015). Não foi observado picos de difração referentes a formação das fases cristalinas secundárias de nitretos de cromo e nitretos de ferro. Outros tratamentos de nitretação realizados em aço inoxidável duplex

também indicaram a presença de fase austenita e ferrita na superfície nitretada (Alphonsa, *et al.*, 2015; Nagasutka, *et al.*, 2010; Pinedo, *et al.*, 2013), atribuídos às interações do DRX com o substrato embaixo da camada nitretada. Além disso, foi evidenciada a formação de dois novos picos cristalinos associados a fase γ_n , localizados em menor ângulo do que a fase austenita original, como visualizado na Fig. 1-b. Esse deslocamento no difratograma está associado a supersaturação do nitrogênio provocado pelo aumento do parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) (Chiu, *et al.*, 2010; Alphonsa, *et al.*, 2015; Yan, *et al.*, 2015; Gatey, *et al.*, 2016).

Os resultados obtidos de dureza para as fases austenita e ferrita são apresentados na Figura 2. Não foram observadas diferenças significativas nos valores medidos para as fases austenita ($368 \pm 22 \text{ HV}_{0.05}$) e ferrita ($355 \pm 18 \text{ HV}_{0.05}$) no EF. Resultados semelhantes foram obtidos por Alphonsa, *et al.*, 2015, em que os valores de dureza para as fases austenita e ferrita foram próximos, sendo estes de $370 \text{ HV}_{0.01}$ e $338 \text{ HV}_{0.01}$ respectivamente. No trabalho de May, *et al.*, 2010 foi analisada a nanodureza do aço duplex S32205, e constataram que não houve diferenças significativas entre as medições para as fases ferrita e austenita no material sem tratamento térmico. Cabe ressaltar que na literatura, a maioria dos trabalhos sobre o tratamento de nitretação em aços duplex em baixas temperaturas, as medições das durezas são realizadas a partir de indentações aleatórias na superfície tratada, sem diferenciar a dureza de cada fase (Nagasutka, *et al.*, 2010; Chiu, *et al.*, 2010; Kliauga e Pohl, 1998; Yan, *et al.*, 2015).

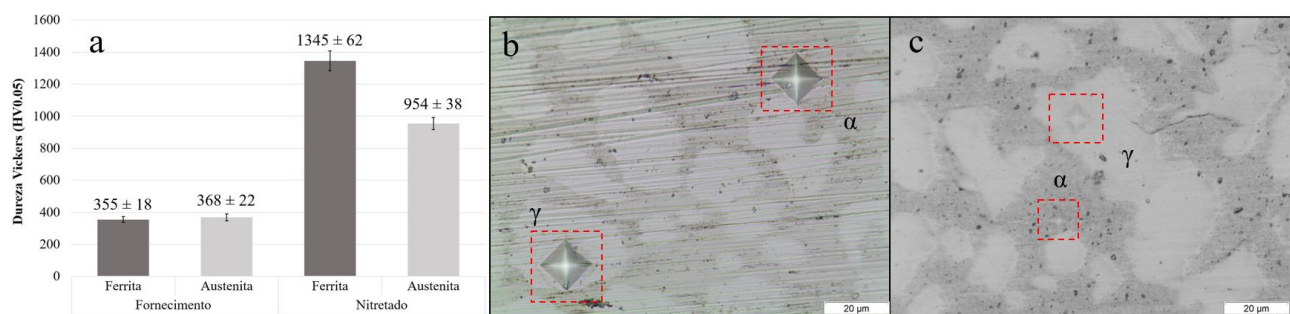


Figura 2. (a) Gráfico de barras da dureza e Micrografias das indentações (100X): nas fases ferrita e austenita para o aço duplex UNS S32205: Estado de fornecimento (b) e nitretado (c).

Com o tratamento de nitretação houve um incremento de dureza em torno de 2,6 e 3,8 vezes ($954 \pm 38 \text{ HV}_{0.05}$ e $1345 \pm 62 \text{ HV}_{0.05}$) em relação a amostras no EF, para austenita e ferrita respectivamente. Tais diferenças na dureza entre fases podem ser visualizadas na Figura 2. Os autores Alphonsa, *et al.*, 2015 observaram que na temperatura de nitretação a 350°C , as amostras apresentaram valores de dureza superficial similares as obtidas no estado de fornecimento, enquanto para as temperaturas de processamento de 400 , 450 e 500°C teve diferenças entre uma fase e outra, sendo que para todas as temperaturas a fase ferrita exibiu maiores valores de dureza comparado com a fase austenita. Pinedo, *et al.*, 2013 também constataram diferenças na dureza do perfil ($\text{HV}_{0.01}$) entre as fases no aço duplex F51, com valores superiores em todas as amostras nitretadas para a fase ferrita. Nos trabalhos referenciados, as diferenças de dureza entre as fases observadas são atribuídas ao maior conteúdo de nitrogênio na fase ferrita obtido nessas condições. Resultados similares foram obtidos no presente trabalho. O incremento de dureza devido ao tratamento de nitretação, normalmente é associada à transformação de ambas fases em austenita expandida, como evidenciada na análise de DRX. Outros trabalhos, como em Alphonsa, *et al.*, (2015), Yan, *et al.*, (2015) e Gatey, *et al.*, (2016) enfatizam que a formação dessa fase tem a capacidade de promover o aumento da dureza no aço inoxidável UNS S32205.

Com respeito ao ensaio de desgaste abrasivo, o regime de *steady-state* para o material nitretado foi alcançado a partir do tempo de 8 minutos (Fig. 3). Enquanto para a condição no estado de fornecimento, não foi possível atingir o estado estacionário nos tempos avaliados, pois o coeficiente de desgaste k variou significativamente (Fig. 3). Este comportamento do material sem tratamento, também foi observado por Neto, *et al.*, (2016), em aço duplex 2507 utilizando o tribômetro com configuração de esfera fixa. Os autores atribuíram a grande variação do k aos processos de formação e retirada da camada passiva de óxidos nos testes realizados com a menor força normal (8 N), o que não foi observado utilizando uma força maior (16 N). Além disso, nota-se na Fig. 3 que o material nitretado apresenta menor coeficiente de desgaste durante quase todos os tempos de ensaios, quando comparado com o estado de fornecimento, o que representa uma melhora no desempenho frente ao desgaste abrasivo, que poderia estar relacionado com o incremento de dureza da superfície tratada.

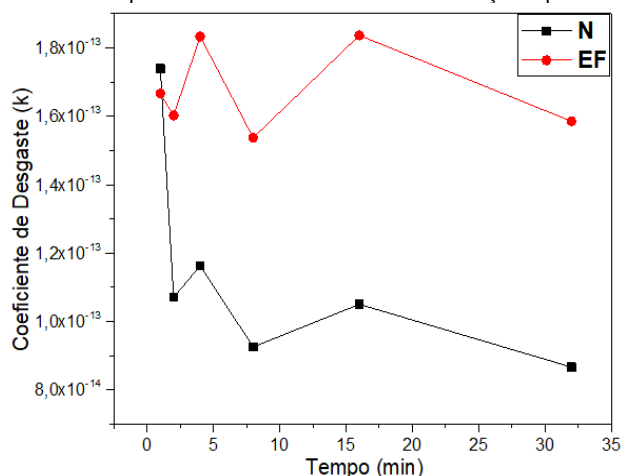


Figura 3. Coeficiente de desgaste em função do tempo para o aço UNS S32205 com e sem tratamento.

Os resultados obtidos anteriormente, podem ser analisados a partir da equação de Archard (Archard e Hirst, 1956) que tem uma equivalente para desgaste abrasivo, em que prediz que o volume de material desgastado possui proporcionalidade direta com o coeficiente de desgaste k (probabilidade de remoção do material durante o contato entre asperezas) e inversa com a dureza do material mais mole. A partir dos resultados para o aço UNS S32205 é possível afirmar que o tratamento de nitretação promoveu a otimização desses parâmetros e consequentemente a melhora do desempenho tribológico do material.

As micrografias obtidas por MEV (Figura 4-a e Fig. 4-b), ilustram a região central das calotas de desgaste para as amostras nitretadas e no estado de fornecimento, respectivamente. Nesse contexto, quanto a morfologia das superfícies desgastadas, os autores Trezona, *et al.*, 1999, classificaram o desgaste abrasivo de duas formas: por riscamento (*grooving*) e por rolamento (*rolling*). Para a amostra nitretada (Figura 4-a) foi observado o mecanismo de abrasão por rolamento que é produzido quando as partículas abrasivas não se encaixam, produzindo uma superfície fortemente deformada, com múltiplas indentações, sem direção preferencial na superfície (Trezona, *et al.*, 1999).

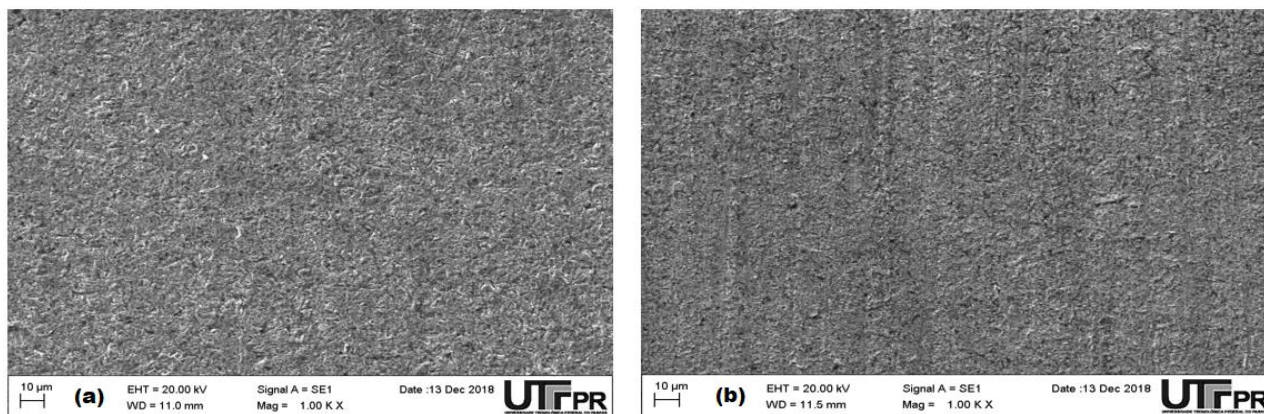


Figura 4. Região central da calota de desgaste do aço UNS S32205: a) Desgaste por rolamento, condição nitretada e b) Desgaste por rolamento e riscamento, condição no estado de fornecimento.

Na superfície desgastada no EF, Fig. 4-b, notou-se desgaste abrasivo com caráter misto, apresentando além do mecanismo por rolamento (*rolling*) a abrasão por riscamento (*grooving*) que atua quando uma proporção significativa das partículas abrasivas incorpora a superfície da esfera agindo como indentadores fixos, produzindo uma série de ranhuras (*grooves*) finas e paralelas na direção do deslizamento (Trezona, *et al.*, 1999). Em testes com cargas e concentração dos abrasivos intermediárias, Trezona, *et al.*, 1999 constataram a interação desses dois mecanismos, com riscamento no centro e rolamento nas extremidades das calotas. A presença de ambas morfologias nas superfícies desgastadas do EF, podem ter contribuído para os maiores valores do coeficiente de desgaste para essa condição. Além disso, estes autores sugerem que a dureza da superfície sendo desgastada é um dos fatores influenciadores do tipo de desgaste abrasivo.

4. CONCLUSÃO

O tratamento de nitretação a plasma em baixas temperaturas no aço duplex UNS S32205 conferiu a formação da fase γ_n evidenciado pela formação de dois novos picos, deslocados para menores valores de ângulos em relação ao valor da fase austenita. Foram obtidos valores de dureza muito próximos nas fases austenita e ferrita no aço duplex no EF. Por outro lado, o tratamento de nitretação conferiu um incremento na dureza, sendo maior para a fase ferrita do que na austenita.

O desgaste abrasivo nas amostras ensaiadas com e sem tratamento de nitretação aconteceu através dos mecanismos de abrasão por rolamento e misto (rolamento e riscamento) respectivamente, este último sendo um caso de desgaste mais severo, o que levou a obter coeficientes de desgaste maiores no aço em estado de fornecimento.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a CNPQ processo 443896/2014-3.

6. REFERÊNCIAS

- Allsopp, D. N., Trezona, R. I. e Hutchings, I. M. 1998 "The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear test", *Tribology Letters*, 5, pp. 259–264.
- Alphonsa, J., Raja, V. S. e Mukherjee, S. 2015 "Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel", *Corrosion Science. Elsevier Ltd*, 100, pp. 121–132.
- Archard, J. F. and Hirst, W. (1956) "The Wear of Metals under Unlubricated Conditions", *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 236(1206), pp. 397–410.
- Bobadilla, M. and Tschiptschin, A. 2015 "On the Nitrogen Diffusion in a Duplex Stainless Steel", *Materials Research*, 18(2), pp. 390–394.
- Chiu, L., Su, Y. Y., Chen, F. S. e Chang, H. 2010 "Microstructure and Properties of Active Screen Plasma Nitrided Duplex Stainless Steel", *Materials and Manufacturing Processes*, 25(5), pp. 316–323.
- Gatey, A. M., Hosmani, S. S., Arya, S. B., Figueroa, C. A. e Singh, R. P. (2016) "Plasma nitriding of AISI 2205 steel: Effects of surface mechanical attrition treatment and chemical etching", *Surface Engineering*, 32(1), pp. 61–68.
- ISO Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of the abrasion resistance of coatings by a micro-scale abrasion test: ISO 26424:2008. Tecnical committee ISO/TC206, 2016.
- May, J. E., Caldas de Souza, C. A., Nascente, P. A. P., Soares, P., Lepienski, C. M. e Kuri, S. E. 2010 "Effect of Thermal Aging Conditions on the Corrosion Properties and Hardness of a Duplex Stainless Steel", *Materials Research*, 13(4), pp. 431–436.
- Nagatsuka, K., Nishimoto, A. and Akamatsu, K. 2010 "Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding", *Surface & Coatings Technology. Elsevier B.V.*, 205, pp. S295–S299.
- Neto, J. O. P., Oliveira da Silva, R., Honório da Silva, E., Moreto, J. A., Bandeira, R. M., Manfrinato, M. D. e Rossinoto, L. S. 2016 "Wear and Corrosion Study of Plasma Nitriding F53 Super duplex Stainless Steel", *Materials Research*, 19(6), pp. 1241–1252..
- Pinedo, C. E., Varela, L. B. e Tschiptschin, A. P. 2013 "Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel", *Surface & Coatings Technology. Elsevier B.V.*, 232, pp. 839–843.
- Policena, M. R., Devitte, C., Fronza, G., Garcia, R. F. e Souza, A. J. 2018 "Surface roughness analysis in finishing end-milling of duplex stainless steel UNS S32205". *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 98(5–8), pp. 1617–1625..
- Trezona, R. I., Allsopp, D. N. e Hutchings, I. M. 1999 "Transitions between two-body and three-body abrasive wear : influence of test conditions in the microscale abrasive wear test", *Wear*, 215, pp. 139–146.
- Yan, J., Gu, T. A. N., Qiu, S., Wang, J. U. N., Xiong, J. I. e Fan, H. 2015 "Phase Transformations During the Low-Temperature Nitriding of AISI 2205 Duplex Stainless Steel", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(3), pp. 1461–1470.

5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF LOW TEMPERATURE PLASMA NITRIDED DUPLEX STAINLESS STEEL UNS S32205.

Oriana Palma Calabokis

Yamid Enrique Núñez de la Rosa

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

calabokis@alunos.utfpr.edu.br, yamid.nunez@gmail.com

Jomar José Knaip Ribeiro

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

jomarknaip@gmail.com

Paulo César Borges

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

pborges@utfpr.edu.br

Abstract. *The present work investigates the wear performance of UNS S32205 duplex stainless steel subjected to plasma nitriding treatment. The wear test was performed on a free-ball type micro-abrasion tribometer with abrasive suspension of alumina and zirconia sphere. The thermochemical treatment was developed on a reactor containing 25%N₂-75%H₂ at 380°C for 10 h with a previous sputtering and heating treatment with Ar-H₂. For the untreated sample, the austenite phase had a surface hardness of 368 ± 22 HV_{0.05}, while 355 ± 18 HV_{0.05} for the ferrite phase. The nitrided sample presented high hardness, with values of 954 ± 38 HV_{0.05} for austenite phase and 1345 ± 62 HV_{0.05} in the ferrite. The transformation of the original crystalline phases of ferrite and austenite into expanded austenite was inferred by X-ray diffraction. In relation to the wear, the nitrided sample presented better tribological performance than untreated material. The abrasive wear mechanisms observed in the scanning electron microscope were of rolling abrasion for the nitrided sample and rolling and grooving abrasion on the material without treatment.*

Keywords: Duplex stainless steel, Plasma nitriding, Hardness, Abrasive wear.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.