

# CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS NITRETADAS E NITROCEMENTADAS EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO POR ENSAIOS DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA<sup>1</sup>

Rafael Luvizutto Rozalem<sup>2</sup>

Amanda Alves Silva<sup>2</sup>

Raul Fonseca Pedrosa<sup>2</sup>

Frederico Augusto Pires Fernandes<sup>3</sup>

Juno Gallego<sup>4</sup>

## Resumo

Aços inoxidáveis austeníticos são normalmente escolhidos para fabricação de componentes mecânicos resistentes à corrosão. A melhoria da resistência ao desgaste e à fadiga nesses materiais pode ser conseguida por tratamentos termoquímicos, como a nitretação ou a nitrocementação por plasma. Para a análise do comportamento mecânico de camadas finas os ensaios de indentação instrumentada têm sido empregados com sucesso. O presente trabalho apresenta os resultados preliminares de um estudo em desenvolvimento sobre as propriedades mecânicas de camadas nitretadas e nitrocementadas em aço inoxidável austenítico. Parâmetros mecânicos como a dureza efetiva  $H_{it}$ , o módulo de elasticidade efetivo  $E_{it}$  e a fração de trabalho reversível (elástico)  $\eta_{it}$  foram influenciadas tanto pela temperatura e quanto pelo tipo de tratamento, sendo considerada bastante promissora a aplicação da razão  $(H_{it}^3/E_{it}^2)$  para avaliação da resistência ao desgaste dessas camadas.

**Palavras-chave:** Nitretação; Nitrocementação; Aço inoxidável austenítico; Microestrutura; Austenita expandida; Indentação instrumentada.

## CHARACTERIZATION OF NITRIDED AND NITROCARBURIZED AUSTENITIC STAINLESS STEEL BY INSTRUMENTED INDENTATION TESTS

### Abstract

Austenitic stainless steels have usually been applied for commercial production of highly corrosion resistant parts. Wear resistance and fatigue strength of these materials can be improved by thermionic treatments such as plasma nitriding or plasma nitrocarburizing. Recently, the mechanical behavior of thin layers has been successfully investigated by modern instrumented indentation techniques available. In this work are presented some preliminary results of a investigation related on mechanical properties of nitrided and nitrocarburized layers formed on austenitic stainless steel, where Vickers instrumented indentation tests were performed. Mechanical properties such as indentation hardness  $H_{it}$ , indentation modulus  $E_{it}$  and reversible indentation work (elastic) fraction  $\eta_{it}$  were experimentally determined. These parameters were affected by both treatment temperature and plasma atmosphere composition. The application of  $(H_{it}^3/E_{it}^2)$  ratio as a wear resistance indicator for nitrided/nitrocarburized layers has showed be very promising and some investigation must still be performed to explain that empirical relationship.

**Key words:** Nitriding; Nitrocarburizing; Austenitic stainless steel; Expanded austenite; Microstructure; Instrumented indentation tests.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia Mecânica, membro do Maprotec, Unesp, Ilha Solteira, SP, Brasil.

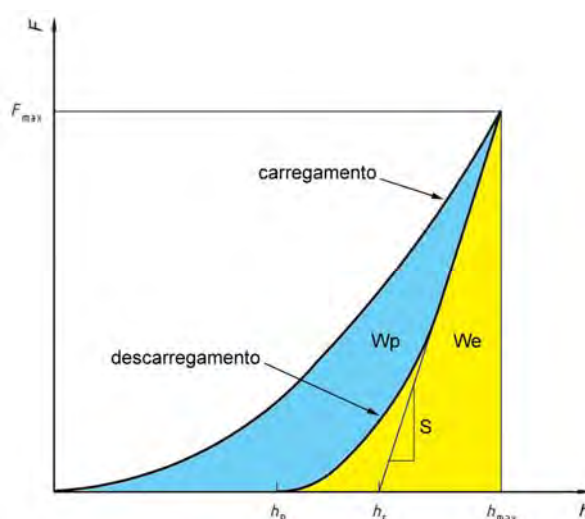
<sup>3</sup> Engenheiro químico. Doutor em Eng. Materiais, Pós-Doutorando no Exterior, CNPq, Technical University of Denmark, Dinamarca.

<sup>4</sup> Engenheiro Mecânico. Doutor em Eng. Materiais, Professor Adjunto, Unesp, Ilha Solteira, SP, Brasil; gallego@dem.feis.unesp.br.

## 1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis austeníticos são materiais normalmente aplicados na fabricação de componentes mecânicos resistentes à corrosão, podendo as resistências ao desgaste e à fadiga serem incrementadas por tratamentos termoquímicos como a nitretação ou nitrocementação por plasma.<sup>(1)</sup> Nos tratamentos realizados em temperaturas inferiores a 500°C é possível a formação de austenita expandida  $\gamma_N$ , uma fase metaestável formada pela supersaturação dos sítios octaédricos da rede cristalina cúbica de face centrada da austenita por nitrogênio e/ou carbono.<sup>(2-5)</sup> A formação da fase  $\gamma_N$  tem sido explorada tecnologicamente para aplicações que envolvem aumento de dureza com resistência ao desgaste.

A dureza é uma das propriedades mecânicas mais empregadas para a qualificação dos materiais. Mais recentemente, os ensaios de indentação instrumentada têm sido usados não apenas para obtenção da dureza mas também para analisar o comportamento elástico de camadas finas, sendo padronizado pela norma ISO 14577-1.<sup>(6)</sup> A Figura 1 apresenta um típico resultado obtido de um ensaio de indentação instrumentada, onde as variações da força aplicada  $F$  durante o deslocamento  $h$  do microindentador Vickers são coletadas durante o ciclo carregamento-descarregamento (*load-unload test*).



**Figura 1.** Representação esquemática do ciclo de carregamento-descarregamento durante o ensaio de indentação instrumentada.<sup>(6)</sup>

Usando microindentador com geometria Vickers a dureza efetiva  $H_{it}$  (*indentation hardness*) pode ser determinada por

$$H_{it} = \frac{F_{max}}{A_p} = \frac{F_{max}}{24,5 \cdot [h_{max} - 0,75 \cdot (h_{max} - h_r)]^2} \quad (1)$$

Na Equação 1 o termo  $h_r$  corresponde à profundidade obtida com a intersecção da tangente à curva de descarregamento, enquanto  $F_{max}$  e  $h_{max}$  são, respectivamente, a força e o deslocamento máximos. O módulo de elasticidade efetivo  $E_{it}$  (*indentation modulus*) é calculado pela Equação 2.

$$E_{it} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{\left( \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot A_p} \right) - \left( \frac{1 - (\nu_i)^2}{E_i} \right)} \quad (2)$$

Na Equação 2 os sub-índices  $i$  e  $s$  são correspondentes ao indentador e à amostra, respectivamente. O termo  $S$  é a rigidez do contato entre o indentador e a amostra, sendo calculado pela derivada ( $DF/dh$ ) da curva de descarregamento. A área projetada da indentação  $A_p$  foi definida na Equação 1. O coeficiente de Poisson  $\nu_i$  e o módulo de elasticidade  $E_i$  do indentador Vickers (diamante) são conhecidos.<sup>(7)</sup> A energia total de deformação  $W_t$  consumida durante o ensaio de indentação instrumentada pode ser estimada pela integração (área) da curva de carregamento, sendo a contribuição da energia elástica  $W_e$  determinada pela integração da curva de descarregamento. A fração de energia elástica (reversível)  $\eta_{it}$  recuperada durante o ensaio é calculada, em porcentagem, pela Equação 3.

$$\eta_{it} = \frac{W_e}{W_t} \cdot 100 = \frac{W_e}{W_e + W_p} \cdot 100 \quad (3)$$

O presente trabalho apresenta os primeiros resultados de um estudo em desenvolvimento sobre as propriedades mecânicas de camadas nitretadas e nitrocementadas formadas sobre amostras de um aço inoxidável austenítico, usando-se ensaios de microindentação instrumentada. Parâmetros mecânicos como a dureza efetiva  $H_{it}$ , o módulo de elasticidade efetivo  $E_{it}$  e a fração de trabalho reversível (elástico)  $\eta_{it}$  foram influenciadas pela temperatura e tipo de tratamento, sendo considerada bastante promissora a aplicação desses parâmetros para avaliação da resistência ao desgaste para a classificação tribológica dessas camadas.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras do aço inoxidável austenítico AISI 316L, cuja composição química é mostrada na Tabela 1, foram preparadas a partir de barras cilíndricas laminadas. Discos com 20 mm de diâmetro e 3 mm de espessura foram usinados. As superfícies foram lixadas para desbaste, seguindo polimento com alumina 1  $\mu\text{m}$ . Uma cuidadosa limpeza das superfícies peças foi realizada por plasma (*sputtering*), onde foi empregada uma atmosfera de argônio com 500 Pa de pressão em uma temperatura 50°C inferior à temperatura de tratamento durante meia hora. Após este ciclo foram usadas diferentes misturas gasosas para nitretação (*Plasma Nitriding* - PN) ou nitrocementação (*Plasma Nitrocarburizing* - PNC). As atmosferas eram compostas, em volume, por 80% H<sub>2</sub> - 20% N<sub>2</sub> (PN) ou 77% H<sub>2</sub> - 20% N<sub>2</sub> - 3% CH<sub>4</sub> (PNC). A pressão e o tempo de tratamento foram padronizados em 500Pa e 5 horas, respectivamente. As temperaturas usadas foram 400°C, 450°C e 500°C e foram monitoradas por termopar tipo K.

**Tabela 1.** Composição química do aço inoxidável AISI 316L (% massa)

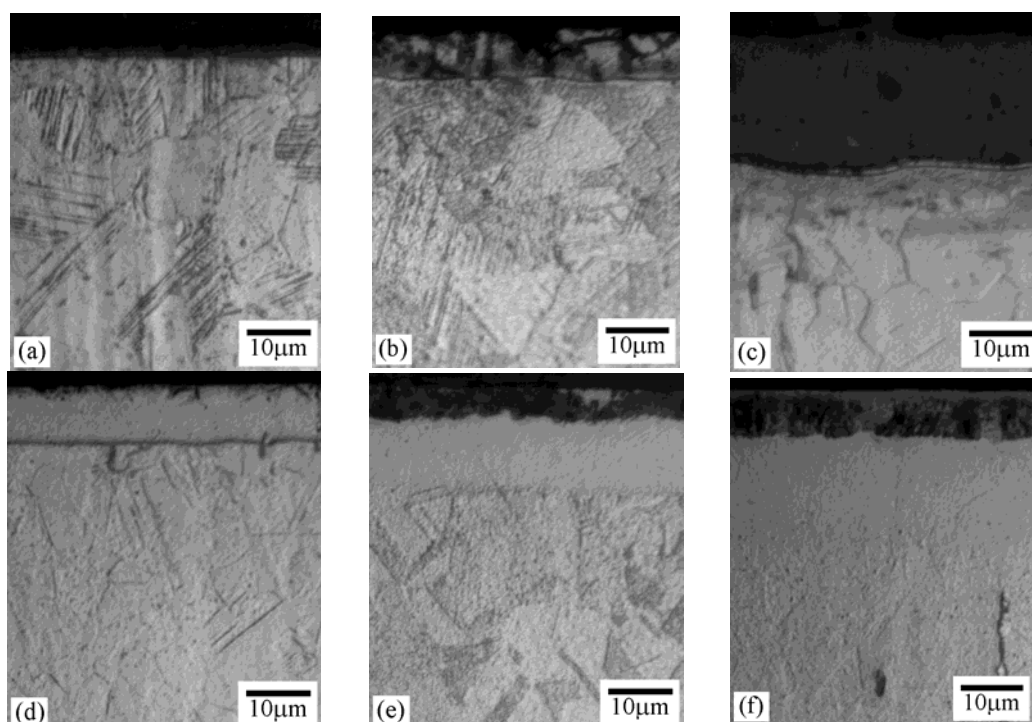
C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
0,028	1,49	0,53	17,06	10,48	2,44

Após os tratamentos de superfície, amostras da seção transversal das camadas PN e PNC foram preparadas por procedimento metalográfico convencional, para posterior análise por microscopia ótica com microscópio Carl Zeiss Jena equipado com dispositivo para captura de imagens com alta resolução (5 megapixels). A microestrutura foi revelada após ataque por imersão em solução composta por 10 ml de água destilada, 1 ml de ácido nítrico e 2 ml de ácido clorídrico. Para a estatística da espessura das camadas PN e PNC foram utilizadas 10 micrografias de cada

camada sendo realizadas 5 medições para cada imagem com auxílio do programa *ImageTool*,<sup>(8)</sup> num total de 50 medidas por camada. No presente trabalho a análise de variância (ANOVA) foi sempre aplicada com nível de precisão de 95% e a dispersão dos resultados nos gráficos foi representada pelo respectivo erro-padrão. Os ensaios de indentação instrumentada foram realizados com um ultramicrodurômetro dinâmico Shimadzu DUH-211S, onde um microindentador Vickers foi aplicado sobre a superfície do substrato e das camadas PN e PNC com carga padrão de 98 mN. O ciclo usado nos ensaios foi de carga e descarga (*load-unload test*), com velocidade 2.6648 mN por segundo. Foram feitos entre 5 a 7 ensaios por condição, obtendo-se resultados da dureza efetiva  $H_{it}$ , do módulo de elasticidade efetivo  $E_{it}$  e a fração de trabalho reversível (elástico)  $\eta_{it}$  após cada microindentação, conforme especificado pela norma ISO 14577-1.<sup>(6)</sup>

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Regiões típicas da seção transversal das camadas nitretadas (PN) e nitrocementadas (PNC) no aço inoxidável austenítico AISI 316L são mostradas nas micrografias da Figura 2. Estudos anteriores<sup>(9,10)</sup> realizados por difração de raios-X comprovaram que houve a formação de austenita expandida nas camadas PN e PNC investigadas. O ataque metalográfico melhorou o contraste das maclas de recozimento, dos contornos de grão austeníticos e das camadas ricas em nitrogênio. A austenita (substrato) apresentou grãos poligonais, cujos tamanhos variaram entre 10 a 50 $\mu$ m. As amostras nitretadas mostraram uma camada contínua e uniforme sobre o substrato, enquanto a nitrocementação proporcionou a formação de uma camada mais complexa. Nela a região externa, rica em nitrogênio e atacada pelo reativo metalográfico, recobre uma camada mais rica em carbono e resistente à ação química do reativo usado.



**Figura 2.** Micrografias ópticas da seção transversal do aço inoxidável AISI 316L nitretado (a-c) e nitrocementado (d-f), nas temperaturas de 400°C (a, d), 450°C (b, e) e 500°C (c, f). Aumento nominal: 1080x.

A variação da espessura das camadas PN e PNC com a temperatura de tratamento é ilustrada na Figura 3. Para uma mesma temperatura, a nitrocementação gera camadas significativamente mais espessas que as camadas nitretadas. Este resultado está relacionado com a difusividade dos intersticiais na austenita, que é maior com o carbono do que com o nitrogênio. Além disso, interação química entre o nitrogênio e o cromo retarda a movimentação do intersticial nos sítios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada da austenita.<sup>(5)</sup> O contraste observado por microscopia ótica indica a formação de nitretos em ambas as camadas produzidas a 500°C, embora isso também possa ter ocorrido nas amostras nitretadas a 450°C. A nucleação dos nitretos começou pela superfície livre da peça, região onde há maior concentração de nitrogênio, cresceu em direção ao substrato. A diferença entre as espessuras PNC e PN diminuiu sensivelmente na temperatura de tratamento mais alta, provavelmente pela redução da quantidade de carbono em difusão na austenita causado pela formação de nitretos na superfície, conforme mostrado em trabalho anterior.<sup>(11)</sup>

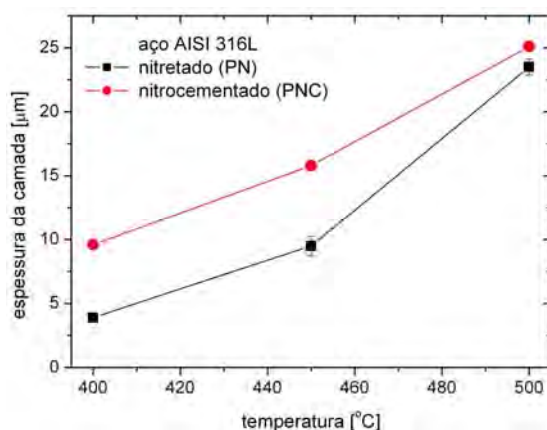


Figura 3. Espessura das camadas nitretadas (PN) e nitrocementadas (PNC).

A Figura 4 apresenta resultados típicos dos ensaios de indentação instrumentada obtidos sobre as superfícies nitretadas e nitrocementadas. Durante a aplicação da carga máxima a profundidade máxima da indentação variou entre 0,5 a 0,7 μm, ou seja, nenhuma medida ultrapassou a camada e atingiu o substrato. Para os ensaios realizados sobre a superfície nitretada a 400°C a profundidade da indentação ultrapassou 10% da espessura da camada, de modo que o substrato pode ter afetado o comportamento da curva carga-descarga nos ensaios de indentação instrumentada.<sup>(7)</sup>

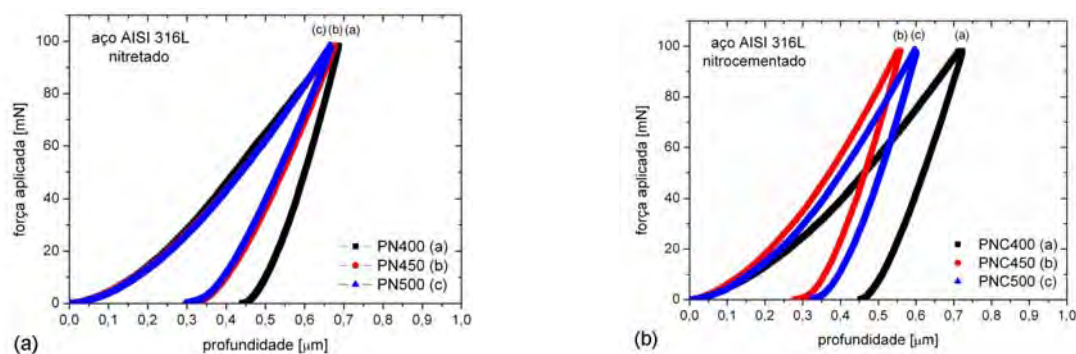


Figura 4. Típicos resultados de microindentação instrumentada obtidos sobre a superfície tratada do aço inoxidável austenítico AISI 316L. Camadas nitretadas (PN) em (a) e nitrocementadas (PNC) em (b). Carga máxima nominal: 98mN.

A dureza efetiva  $H_{it}$  do substrato e das camadas nitretadas e nitrocementadas sobre o aço inoxidável austenítico AISI 316L é mostrada na Figura 5. Verifica-se que não é significativo o efeito do aquecimento causado pelos tratamentos PN e PNC sobre o substrato. Apesar da espessura das camadas PNC serem superiores não houve diferença significativa (ANOVA) na dureza entre as camadas PN e PNC formadas nos tratamentos feitos a 400 e 500°C. No entanto, houve um expressivo endurecimento na condição PNC450, cujas causas ainda estão sendo investigadas. Resultados recentes,<sup>(12)</sup> obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, indicam a precipitação de carbonitreto de cromo finos na camada formada a 450°C. A nucleação destas partículas teria sido facilitada pela supersaturação de carbono e nitrogênio na matriz rica em cromo e pelo longo tempo de permanência durante o tratamento termoquímico. A participação destas partículas no endurecimento da camada nitrocementada abre uma nova linha para discussão e está sendo investigada por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X. Os níveis de endurecimento obtidos pelos tratamentos PN e PNC são compatíveis com resultados previamente apresentados na literatura.<sup>(13-15)</sup>

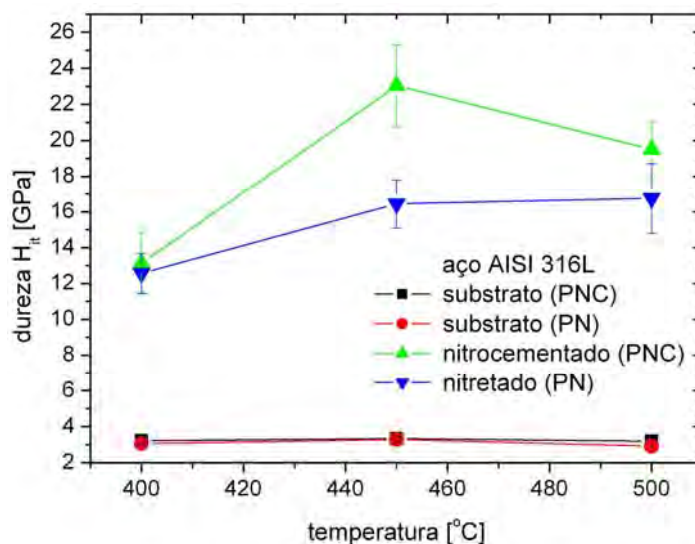
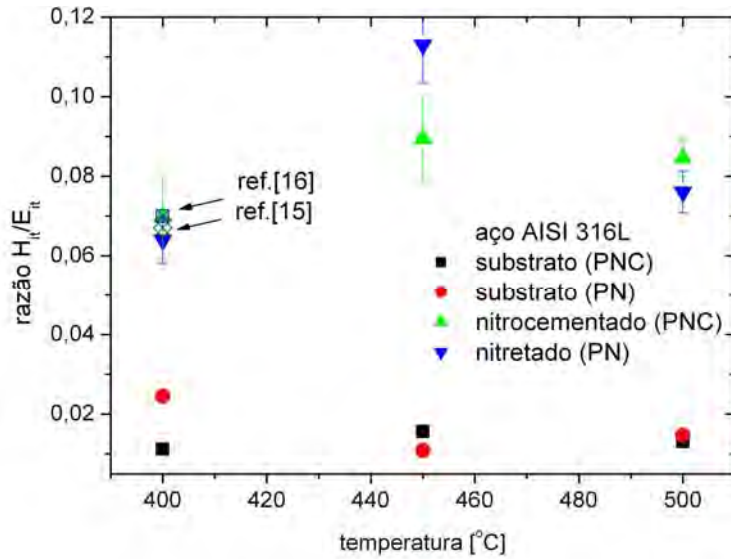


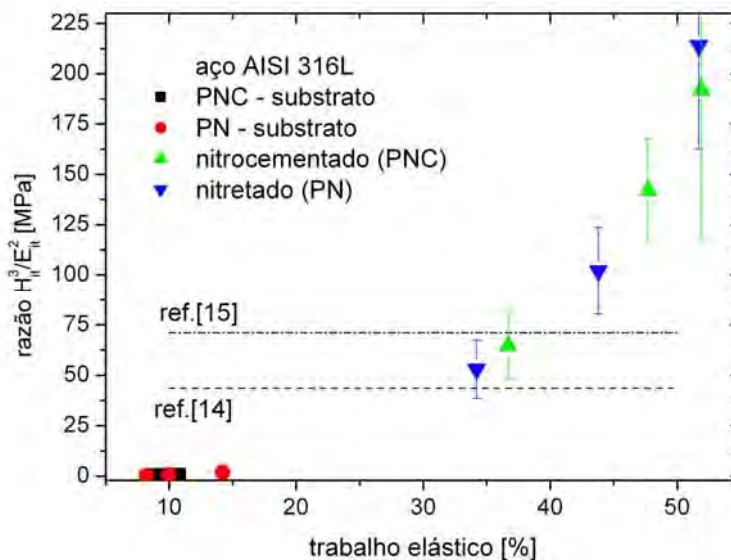
Figura 5. Dureza  $H_{it}$  nas camadas nitretadas (PN) e nitrocementadas (PNC).

A razão entre a dureza e o módulo de elasticidade efetivos ( $H_{it}/E_{it}$ ), Figura 6, tem sido indicada pela literatura como um parâmetro importante para a caracterização das propriedades tribológicas e da mecânica da fratura de camadas do tipo PN e PNC.<sup>(13-20)</sup> Ela está relacionada ao nível de resistência à deformação plástica da camada. No entanto, a influência do parâmetro ainda é objeto de controvérsia.<sup>(13,19)</sup> Os valores experimentais ( $H_{it}/E_{it}$ ) foram consistentes com resultados publicados,<sup>(15,16)</sup> obtendo-se valores máximos significativamente distintos (Anova) entre as camadas PN e PNC tratadas a 450°C. Testes realizados sobre camadas nitretadas e nitrocementadas preparadas em aços inoxidáveis austeníticos nesta mesma condição mostraram boa resistência ao desgaste.<sup>(10,21,22)</sup>



**Figura 6.** Variação do fator adimensional ( $H_{it}/E_{it}$ ) com a temperatura das camadas nitretadas (PN) e nitrocementadas (PNC) no aço inoxidável AISI 316L.

O parâmetro ( $H_{it}^3/E_{it}^2$ ) tem sido sugerido como medida de resistência ao desgaste das camadas, que por sua vez tem uma relação com a fração de energia reversível (elástica) dissipada durante a penetração do indentador.<sup>(19,20)</sup> A Figura 7 apresenta os resultados obtidos com os ensaios de indentação instrumentada, onde fica evidente que materiais pouco resistentes ao desgaste (substrato) apresentam ( $H_{it}^3/E_{it}^2$ ) e trabalho elástico baixos. Os valores ( $H_{it}^3/E_{it}^2$ ) mais elevados correspondem às camadas PN450 e PNC450, consideradas as mais promissoras com relação ao comportamento tribológico. Tal resultado sugere que os ensaios de indentação instrumentada possam ser aplicados para estimar o desempenho de camadas nitretadas ou nitrocementadas sob desgaste, o que será melhor avaliado durante a continuidade dos experimentos.



**Figura 7.** Relação entre o parâmetro ( $H_{it}^3/E_{it}^2$ ) e a parcela de energia reversível da microindentação feita sobre as camadas nitretadas (PN) e nitrocementadas (PNC).

## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho obteve-se austenita expandida nas camadas nitretadas e nitrocementadas entre 400 e 500°C formadas sobre o aço inoxidável austenítico AISI 316L. Para uma dada temperatura as camadas PNC foram mais espessas que as PN. Os ensaios de indentação instrumentada mostraram significativo aumento na dureza das camadas formadas, tendo sido possível obter diferentes parâmetros relacionados ao comportamento tribológico destas superfícies. Testes preliminares indicaram que o aumento da resistência ao desgaste pode estar associado ao incremento da razão ( $H^3_{it}/E^2_{it}$ ) e do acréscimo da fração de trabalho elástico (reversível) verificados durante a realização dos ensaios mecânicos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMa/UFSCar pelo apoio na caracterização microestrutural e as bolsas concedidas pelo CNPq (F.A.P.F. e J.G.) e Reitoria/UNESP (R.L.R.) durante o desenvolvimento deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 BELL, T.; MAO, K.; SUN, Y. "Surface engineering design: modelling surface engineering systems for improved tribological performance". *Surface and Coatings Technology*, v. 108-109, 1998, pp. 360-368.
- 2 MENTHE, E. et al. "Structure and properties of plasma nitrided stainless steel". *Surface and Coatings Technology*, v. 74-75, 2000, p. 412-416
- 3 RIVIÈRE, J.P. et al. "Microstructure of expanded austenite in ion-nitrided AISI 316L single crystals". *Surface and Coatings Technology*, v. 201, 2007, pp. 8210-8214.
- 4 CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. "On the crystallographic structure of S-phase". *Scripta Materialia*, v. 50, 2004, pp. 35-37.
- 5 WILLIAMSON, D.L., et al. "Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies". *Surface and Coatings Technology*, v. 65, 1994, pp. 15-23.
- 6 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. "Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 1: Test method". *International Standard ISO 14577-1*, Geneva, 2002, 32p.
- 7 FRANCO JR., A. R. et al. "The Use of a Vickers Indenter in Depth Sensing Indentation for Measuring Elastic Modulus and Vickers Hardness". *Materials Research*, v. 7, n. 3, 2004, pp. 483-491.
- 8 IMAGETOOL. Software livre disponível para download em:  
 9 <http://compdent.uthscsa.edu/dig/itdesc.html> . Acesso em 10 de julho de 2012.
- 10 FERNANDES, F. A. P. et al. "Ion nitriding of a superaustenitic stainless steel: wear and corrosion characterization". *Surface and Coatings Technology*, v. 204, 2010, pp.3087-3090.
- 11 CASTELETTI, L. C. et al. "Caracterização de camadas nitrocementadas por plasma produzidas no aço inoxidável austenítico AISI 316L". *REM: Revista da Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 63, n. 1, 2010, pp. 143-146.
- 12 TOTTEN, G. E. et al. "Microstructural characterization of layers produced by plasma nitriding on austenitic and superaustenitic stainless steel grades". *Journal of ASTM International (online)*, v. 9, p. 1-11, 2012.



- 13 GALLEGO, J.; FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C. "Microstructure of Nitrided and Nitrocarburized Layers Produced on a Superaustenitic Stainless Steel". Artigo aceito para publicação no Journal of Materials Research and Technology (JMRT-D-12-00041; ISSN 2238-7854).
- 14 HOEFT, D.; LATELLA, B. A.; SHORT, K. T. "Residual stress and cracking in expanded austenite layers". Journal of Physics: Condensed Matter, v. 17, 2005, pp. 3547–3558.
- 15 SUN, Y.; KAPPAGANTHU, S. R. "Effect of nitrogen doping on sliding wear behaviour of stainless steel coatings". Tribology Letters, v. 17, n. 4, 2004, pp. 845-850.
- 16 STINVILLE, J. C. "Anisotropy changes in hardness and indentation modulus induced by plasma nitriding of 316L polycrystalline stainless steel". Scripta Materialia, v. 64, 2011, pp. 37–40.
- 17 TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. "Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura". REM: Revista da Escola de Minas, Ouro Preto, v. 63, n. 1, 2010, pp. 137-141.
- 18 GUBICZA, J. et al. "Determination of the hardness and elastic modulus from continuous Vickers indentation testing". Journal of Materials Science, v. 31, 1996, pp. 3109-3114.
- 19 PHARR, G.M. "Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation". Materials Science and Engineering A, v. A253, 1998, pp. 151–159.
- 20 LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour". Wear, v. 246, 2000, pp. 1–11.
- 21 MAYRHOFER, P. H.; MITTERERA, C.; MUSIL, J. "Structure–property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings". Surface and Coatings Technology, v. 174-175, 2003, pp. 725–731.
- 22 FERNANDES, F. A. P. et al. "Effect of Temperature and Pressure on Wear Properties of Ion Nitrided AISI 316 and 409 Stainless Steels". Journal of ASTM International, v. 8, n. 6, 2011, pp. 1-7.