

# INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE NITROCARBONETAÇÃO A PLASMA NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DO AÇO AISI 304<sup>1</sup>

Paula Cisquini<sup>2</sup>  
Adonias Ribeiro Franco Junior<sup>3</sup>  
Estéfano Aparecido Vieira<sup>3</sup>

## Resumo

Neste trabalho foi realizado a nitrocarbonetação a plasma do aço inoxidável austenítico AISI 304 e investigada a influência da temperatura nas propriedades de desgaste da camada formada de austenita expandida ( $\gamma_N$  e  $\gamma_C$ ). O tratamento foi realizado nas temperaturas de 430°C, 475°C e 555°C em atmosfera gasosa de 80% de H<sub>2</sub>, 18% de N<sub>2</sub> e 2% de CH<sub>4</sub>, tempo de 2 horas e pressão de 3 torr. A resistência ao desgaste antes e depois do aço nitrocementado foi determinada por ensaio de microdesgaste abrasivo do tipo esfera livre em tempos de 30 min, 45 min e 60 minutos. Os testes de microdesgaste indicam que o melhor resultado foi obtido na menor temperatura de trabalho em 430°C, que formou a austenita expandida homogênea e livre de precipitados ao longo do substrato. A caracterização da camada e identificação das fases foram feitas por difratometria de raios-X (DRX) e microscopia ótica (MO) e as imagens das calotas de microdesgaste por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

**Palavras-chave:** Aço AISI 304; Nitrocarbonetação; Plasma e microdesgaste.

## INFLUENCE OF TEMPERATURE ON WEAR RESISTENCE OF PLASMA NITROCARBURIZED AISI 304 STEEL

### Abstract

In this work, AISI 304 stainless steel was plasma nitrocarburized and was investigated the temperature influence on the wear properties of expanded austenite layer formed. The treatment was realized at temperatures of 430°C, 475°C e 555°C in 80% H<sub>2</sub>, 18% N<sub>2</sub>, 2% CH<sub>4</sub> gaseous atmosphere for 2 hours and 3 torr pressure. The wear resistance of nitrocarburized steel was performed by "calowear" microabrasion test before and after its treatment for 30 minutes, 45 minutes and 60 minutes. The microwear tests show that best result was achieved on the lowest temperature at 430°C, forming homogeneous expanded austenite free from precipitation. The layer characterization and phase identification were performed by X-ray diffraction (XRD) and optical microscopy (OM) and microwear holes images by scanning electron microscopy (SEM).

**Key words:** AISI 304 steel; Nitrocarburizing; Plasma and wear.

<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> Tecnologia em Petróleo e Gas. Mestranda, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), IFES Campus Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro metalúrgico. Professor Doutor, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), IFES Campus Vitória, ES, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A busca de materiais com melhores propriedades e de baixo custo é um grande desafio, por isso, tem sido amplo o investimento em pesquisas no campo de engenharia de superfície. Novas tecnologias têm sido desenvolvidas e aplicadas na indústria com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas dos aços. Os tratamentos termoquímicos por plasma podem melhorar as propriedades superficiais dos aços, tais como, dureza e maior resistência ao desgaste e a corrosão, sem promover alterações no substrato. A nitretação e a nitrocementação por plasma possuem grande aplicabilidade na indústria automotiva e na engenharia mecânica.<sup>(1)</sup> A técnica é financeiramente viável, uma vez que aumenta a vida útil de peças e equipamentos na indústria, diminuindo as paradas e custos de manutenção e substituição. A nitrocementação a plasma diferencia-se da nitretação somente pela adição de um pequeno percentual de carbono ( $\pm 2\%$  de  $\text{CH}_4$ ) na atmosfera gasosa. De acordo com Lampe e colaboradores (1993) a presença dos íons de carbono no plasma, mesmo em pequenas concentrações, promovem alterações significativas,<sup>(1)</sup> principalmente o espessamento e a estabilização da camada formada.<sup>(2)</sup>

Além do baixo impacto ambiental, os processos por plasma possibilitam o monitoramento de diversos parâmetros como composição gasosa, densidade de corrente, tensão, largura do pulso, pressão, tempo e temperatura de tratamento,<sup>(3)</sup> permitindo o controle das propriedades da camada como a espessura e a formação de precipitados. Algumas atmosferas utilizadas nos tratamentos termoquímicos a plasma são:  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  na nitrocementação;  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  na nitretação e o  $\text{CH}_4$  para a cementação (os processos podem ser realizados com ou sem  $\text{H}_2$ ). Nos aços inoxidáveis austeníticos, a difusão dos átomos nos interstícios da matriz cristalina produz uma camada conhecida como fase-S ou austenita expandida, que é composta por  $\gamma_{\text{N}}$  (nitrogênio em solução sólida) e  $\gamma_{\text{C}}$  (carbono em solução sólida), sendo  $\gamma_{\text{C}}$  formado na interface entre  $\gamma_{\text{N}}$ / substrato.

Os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados na indústria devido à alta resistência a corrosão, boa ductilidade e também por suportar altas temperaturas sem perdas significativas das propriedades mecânicas. Contudo, seu uso ainda possui restrições em algumas aplicações industriais por ser relativamente macio e apresentar baixa resistência ao desgaste.<sup>(4)</sup> A adaptação de superfícies metálicas possui grande aplicabilidade na indústria<sup>(5)</sup> e os tratamentos termoquímicos a plasma promovem a melhora dessas propriedades com eficiência e menor custo. Para desenvolver esta pesquisa foi escolhido o aço inoxidável austenítico AISI 304 para realizar o tratamento termoquímico de nitrocementação a plasma. O objetivo deste trabalho é investigar a influência da variação da temperatura ( $430^\circ\text{C}$ ,  $475^\circ\text{C}$  e  $555^\circ\text{C}$ ) na resistência ao desgaste do material e correlacionar a microestrutura da camada nitrocementada com as melhorias na superfície.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram cortadas a partir de uma barra cilíndrica com diâmetro de 3,15 mm e espessura entre 2,0 mm e 3,0 mm. Os corpos de prova foram lixados com lixas d'água de granulometria 80, 120, 320, 400, 600 e 1.200#. A cada troca de lixa, as amostras foram lavadas por ultrassom em um banho de água destilada para eliminação de vestígios da granulometria anterior. Posteriormente, as amostras

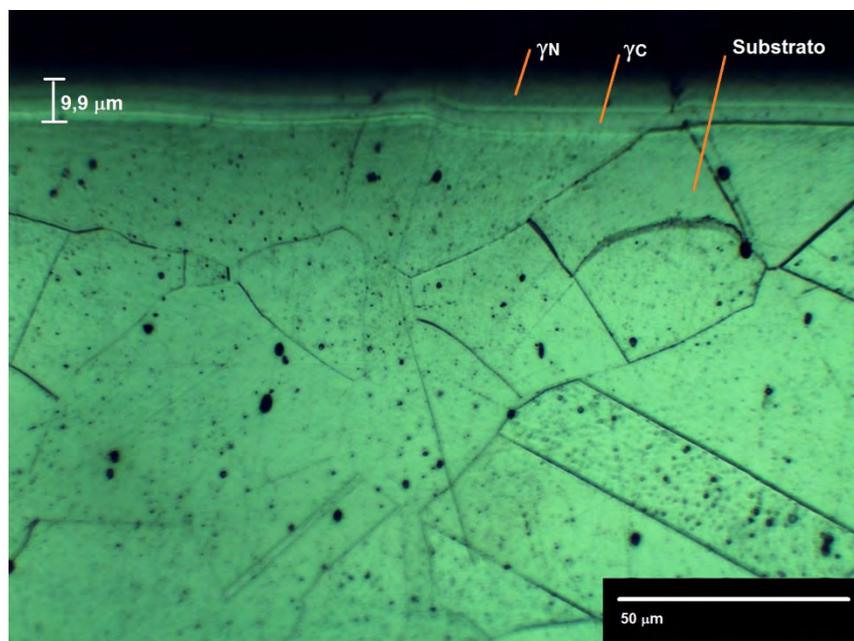
foram polidas na politriz com pasta de alumina de 1  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ , e lavadas novamente em banho de ultrassom e secas com ar quente.

A nitrocementação foi realizada em um reator a plasma pulsado Thor NP 5000. Inicialmente foi realizado o processo de *sputtering* (limpeza) na amostra em atmosfera de  $\text{H}_2$  (200 sccm) na temperatura de  $150^\circ\text{C}$ , com 1 torr de pressão, por 30 minutos. Após o *sputtering*, foram injetados os gases de tratamento com 80% (320 sccm) de  $\text{N}_2$ , 2% (8 sccm) de  $\text{CH}_4$  e 18% (72 sccm) de  $\text{H}_2$ , sob pressão de 3 torr, por tempo de 2 horas. O tratamento de nitrocementação foi realizado nas condições descritas para as temperaturas de  $430^\circ\text{C}$ ,  $475^\circ\text{C}$  e  $555^\circ\text{C}$ . Após a nitrocementação, foram realizadas a caracterização e a identificação das fases formadas na camada de austenita expandida através das técnicas de difratometria de raios-X (DRX) e microscopia ótica (MO).

Os ensaios de microdesgaste do tipo esfera livre foram feitos nos tempos de 30 min, 45 min e 60 minutos. A carga aplicada foi de 0,25 N ( $\pm 0,02$ ). A rotação do eixo motor foi fixada em 150 rpm. A lama abrasiva foi preparada com 75 g de carbetto de silício (granulometria de  $\pm 5 \mu\text{m}$  e de concentração  $0,75 \text{ g/cm}^3$ ) e 100 ml de água destilada. As imagens das calotas após os ensaios de microdesgaste foram realizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

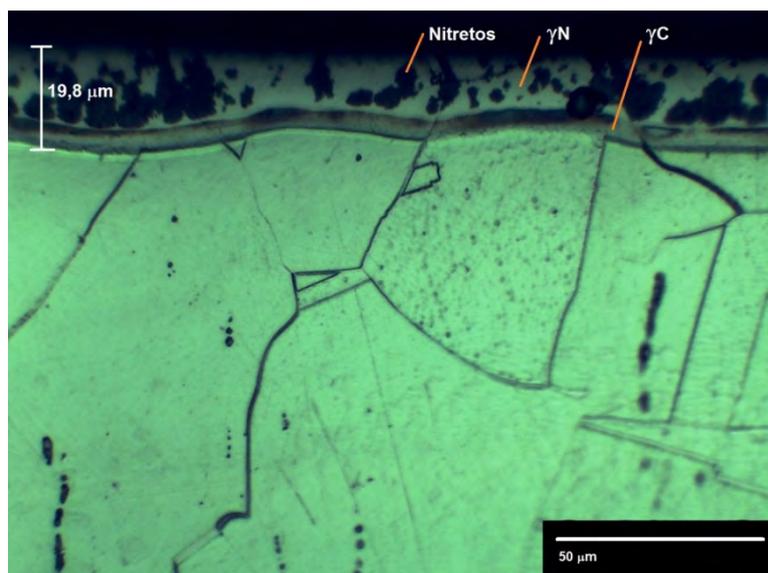
### 3 RESULTADOS

A Figura 1 refere-se a micrografia ótica da seção transversal do aço AISI 304 nitrocementado a plasma na temperatura de  $430^\circ\text{C}$  por 2 horas.



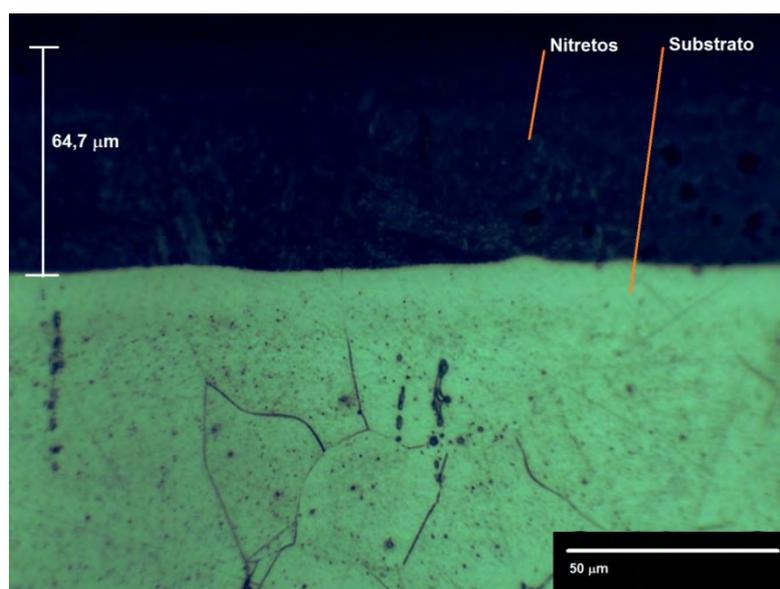
**Figura 1.** Imagem da microestrutura da seção transversal por MO do aço nitrocementado a plasma em  $430^\circ\text{C}$  por 2 horas. Aumento 500x.

A Figura 2 apresenta a micrografia ótica da seção transversal do aço AISI 304 nitrocementado a plasma na temperatura de  $475^\circ\text{C}$  por 2 horas.



**Figura 2.** Imagem da microestrutura da seção transversal por MO do aço nitrocementado a plasma em 475°C por 2 horas. Aumento 500x.

A micrografia óptica apresentada na Figura 3 refere-se à seção transversal da amostra nitrocementada a plasma na temperatura de 555°C.



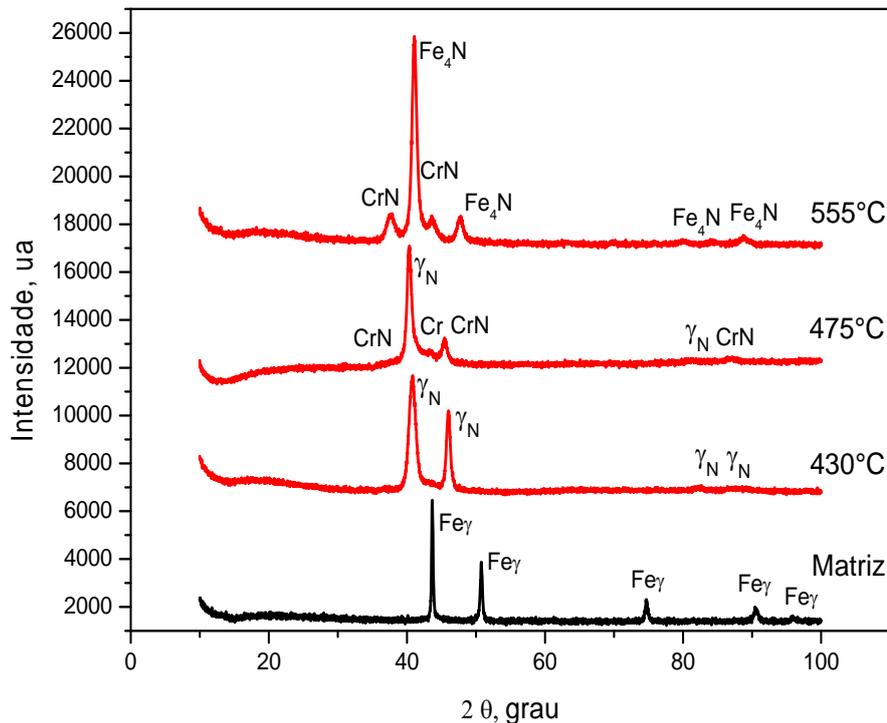
**Figura 3.** Imagem da microestrutura da seção transversal por MO do aço AISI 304 nitrocementado a plasma em 555°C por 2 horas. Aumento 500x.

A Tabela 1 refere-se aos valores de coeficiente de difusão (D) dos átomos de nitrogênio e carbono na austenita para as temperaturas de 430°C, 475°C e 555°C, aplicadas no tratamento de nitrocementação no aço AISI 304. Os cálculos foram feitos a partir da Equação de Arrhenius.

**Tabela 1.** Coeficiente de difusão (D) dos átomos de nitrogênio e carbono nas temperaturas de 430°C, 475°C e 555°C aplicadas no tratamento de nitrocementação. As constantes  $D_0$  e  $Q$  utilizadas nos cálculos foram extraídas do Bhadeshia e Honeycombe<sup>(6)</sup>

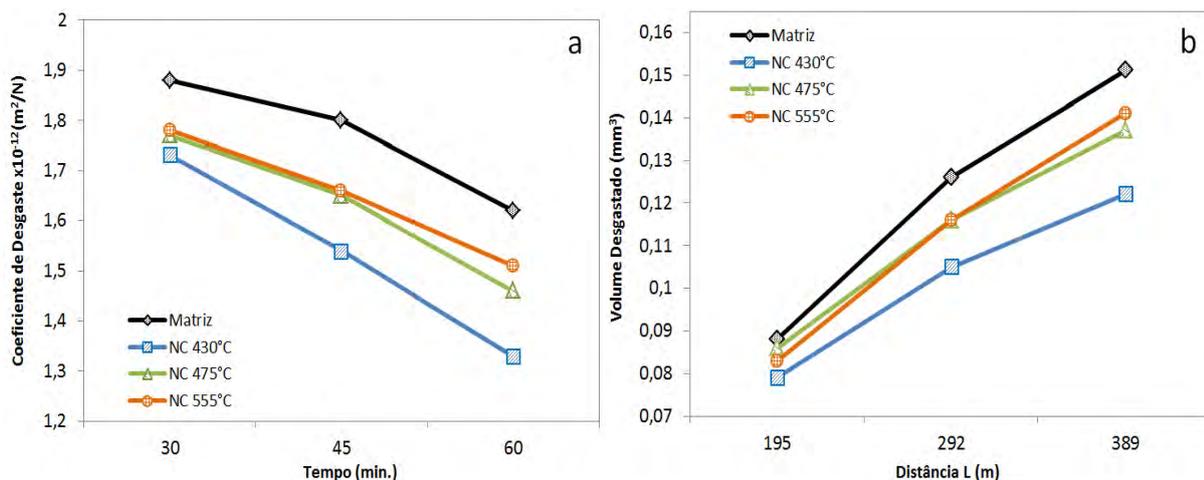
Coeficiente de Difusão (D)	430°C	475°C	555°C
D Nitrogênio (m <sup>2</sup> /s)	$0,34 \times 10^{-16}$	$0,19 \times 10^{-15}$	$0,26 \times 10^{-14}$
D Carbono (m <sup>2</sup> /s)	$2,32 \times 10^{-16}$	$1,06 \times 10^{-15}$	$1,06 \times 10^{-14}$

A Figura 4 refere-se ao difratograma de raios-X da superfície das amostras do aço AISI 304 sem tratamento e nitrocementadas em 430°C, 475°C e 555°C por 2 horas.



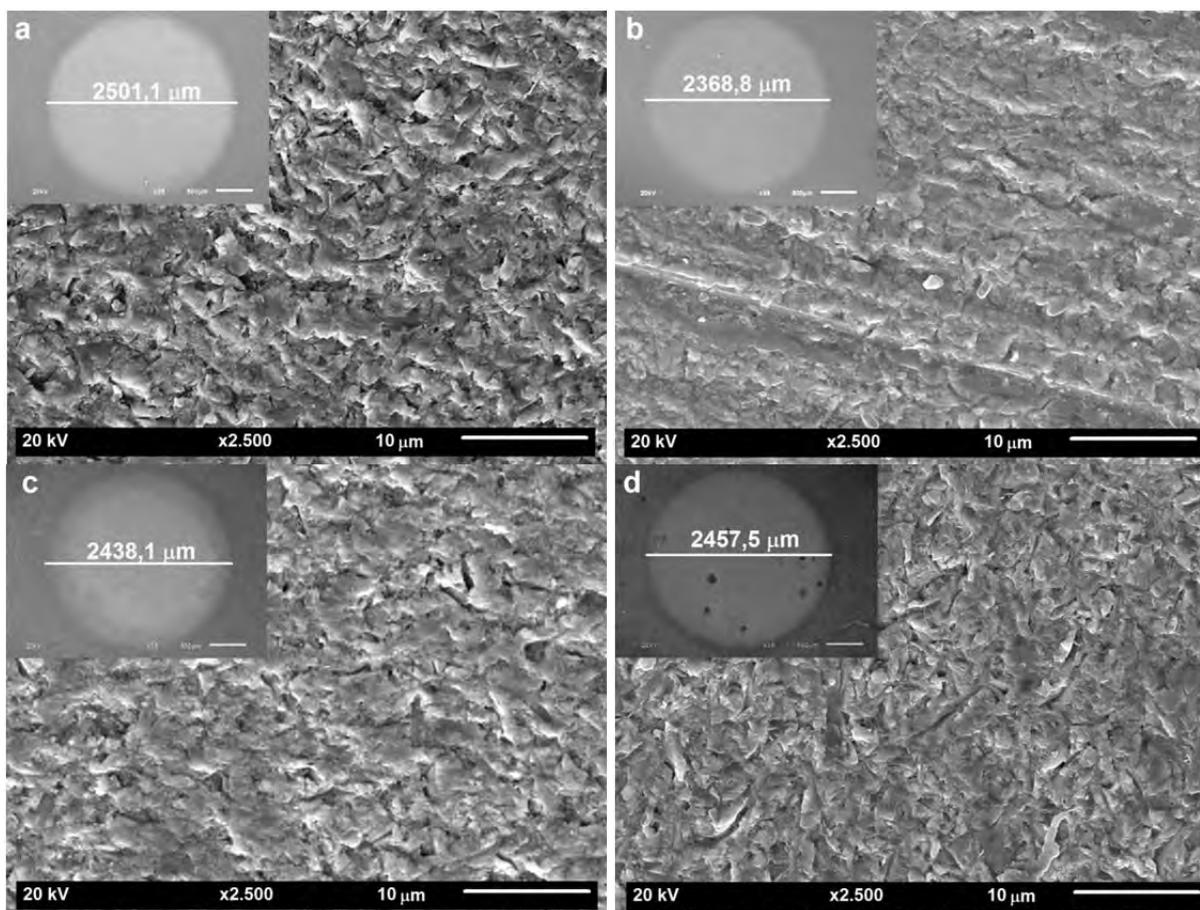
**Figura 4.** Difratograma de raios-X (DRX) da superfície do aço AISI 304 sem tratamento e nitrocementado a plasma em 430°C, 475°C e 555°C.

Os resultados dos ensaios de microdesgaste abrasivo das amostras sem tratamento e nitrocementadas nas temperaturas de 430°C, 475°C e 555°C, podem ser observados na Figura 5. A Figura 5a mostra o coeficiente de desgaste (K) e a Figura 5b mostra o volume desgastado (V) em função da distância deslizada (L), ambos em função do tempo.



**Figura 5.** (a) Variação do coeficiente de desgaste com o tempo e (b) Variação do volume de desgaste com a distância percorrida para o aço AISI 304 sem tratamento e nitrocementado a plasma em 430°C, 475°C e 555°C.

Para identificar o mecanismo de desgaste, foram feitas imagens de MEV das calotas após 60 minutos de ensaio (Figuras 6a a 6d).



**Figura 6.** Imagens de MEV das calotas e suas respectivas ampliações obtidas após os ensaios de microdesgaste do aço AISI 304 (a) sem tratamento e nitrocementado em (b) 430°C, (c) 475°C e (d) 555°C por 2 h. Aumentos de 35 e 2.500X.

#### 4 DISCUSSÃO

A austenita expandida formada em 430°C (Figura 1) possui 9,9 μm de espessura, é homogênea, não apresenta formação de precipitados e as fases  $\gamma_N$  e  $\gamma_C$  possuem quase a mesma espessura. No início da camada observa-se uma região rica em nitrogênio ( $\gamma_N$ ) e no final uma fase rica em carbono ( $\gamma_C$ ). De acordo com Baldwin et al.<sup>(7)</sup> e Thaiwatthana et al.<sup>(8)</sup> a retenção do nitrogênio no início da camada se deve à grande interação entre os átomos de nitrogênio e os de cromo. Segundo Lampe, Eisenberg e Laudien<sup>(1)</sup> o aumento do gradiente da concentração de carbono com a profundidade da camada se deve a menor energia de ativação dos compostos de carbono molecular em relação ao nitrogênio atômico. A austenita expandida manteve-se inalterada após o ataque com água régia, o que indica maior resistência da região tratada em relação ao substrato do aço (que foi revelado).

Na micrografia da amostra nitrocementada na temperatura de 475°C (Figura 2), a austenita expandida possui 19,8 μm de espessura e verifica-se a formação precipitados nas fases  $\gamma_N$  e  $\gamma_C$ . Observa-se que a fase  $\gamma_N$  ficou mais espessa em relação à  $\gamma_C$ , que manteve a mesma espessura obtida em 430°C.

A austenita expandida formada a 555°C (Figura 3) é a mais espessa com 64,7 μm. A temperatura que a amostra foi submetida durante o tratamento termoquímico levou a maior formação de precipitados na austenita expandida, deixando-a mais suscetível ao ataque químico, o que levou ao seu escurecimento. A fase rica em carbono ( $\gamma_C$ )

assim como a camada de  $\gamma_N$ , provavelmente, se decompôs em carbonetos e ferrita, deixando-a também suscetível ao ataque químico. Este fenômeno também foi observado por outros autores em processos de nitretação em alta temperatura.<sup>(8)</sup>

Conforme mostrado na Tabela 1, os cálculos dos valores de coeficiente de difusão (D) para as temperaturas de tratamento de 430°C, 475°C e 555°C, mostram que conforme a temperatura é elevada no processo, os coeficientes de difusão sofrem aumento de até duas ordens de grandeza. Verifica-se também que a difusividade do carbono é muito maior em relação ao nitrogênio na austenita. Os diferentes coeficientes de difusão geram diferentes gradientes de concentração na camada, por isso, o carbono alcança maiores profundidades no substrato e promove o espessamento da camada.

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios-X da superfície das amostras do aço AISI 304 sem tratamento e nitrocementado nas temperaturas de 430°C, 475°C e 555°C. No espectro da matriz os picos referem-se aos planos (111) no ângulo  $2\theta=43,62^\circ$ , (200) para  $2\theta=50,81^\circ$ , (202) para  $2\theta=74,706^\circ$ , (311) para  $2\theta=90,708^\circ$  e (222) para  $2\theta=95,993^\circ$ , inerentes à estrutura cristalina CFC da fase austenítica (Fe  $\gamma$ ).

Na amostra tratada em 430°C, verifica-se que houve alargamento, deslocamento e aumento da intensidade dos picos (111) e (200) em relação ao difratograma da matriz. O pico correspondente ao plano (202) desapareceu e a intensidade das reflexões correspondentes aos planos (311) e (222) foram significativamente reduzidas. As alterações no comportamento dos picos, de deslocamento e alargamento, indicam a formação da austenita expandida ( $\gamma_N$  e  $\gamma_C$ ) devido a ocupação dos sítios octaédricos na matriz austenítica ( $\gamma$ ) por átomos de nitrogênio e carbono. O grau de deslocamento dos picos é dependente do tipo e da quantidade de intersticiais.<sup>(9)</sup>

Na temperatura de 475°C, a difração de raios-X mostra que parte dos picos correspondentes a  $\gamma_N$  desapareceram. Devido a temperatura de 475°C aplicada no processo, o cromo interagiu com o nitrogênio (um dos gases de tratamento) e formaram nitretos de cromo (CrN).

No tratamento em 555°C, o difratograma mostra que os picos referentes a  $\gamma_N$  desapareceram e apareceram novamente picos de CrN e de  $Fe_4N$  ( $\gamma'$ ), devido a decomposição da austenita expandida. A presença de carbonetos ou nitrocarbonetos não foram identificados no espectro de DRX da superfície, porém na micrografia observa-se claramente a presença de precipitados na camada rica em carbono ( $\gamma_C$ ) localizada na interface  $\gamma_N$ / substrato. Essa região rica em carbono foi identificada em outros trabalhos encontrados na literatura.<sup>(2,4,10)</sup>

Através dos ensaios de microdesgaste, foi avaliada a influência da temperatura de nitrocementação a plasma na resistência ao desgaste do aço AISI 304. A Figura 5a refere-se ao coeficiente de desgaste (k) em função dos tempos de ensaio de 30 min, 45 min e 60 minutos. No primeiro tempo, os coeficientes foram bem próximos para todas as amostras tratadas, distanciando no decorrer do ensaio. O melhor resultado foi obtido em 430°C, onde valor de K passou de  $1,62 \times 10^{-12}$  na matriz (não tratada) para  $1,33 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ . As temperaturas de 475 e 555°C também apresentaram melhora do coeficiente de desgaste, respectivamente  $1,46 \times 10^{-12}$  e  $1,51 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ . Observa-se também que, para todas as amostras ensaiadas, o *running-in* não é atingido após 60 minutos. No entanto, o valor de K diminui entre os intervalos de tempo, indicando uma tendência à estabilidade.

A Figura 5b mostra o gráfico do volume desgastado (V) em função da distância percorrida pela esfera na superfície do aço, sendo que durante 60 minutos de ensaio a esfera percorreu ao todo 389 m. A amostra nitrocementada em 430°C apresentou o menor volume removido durante os testes, que passou de 0,151 na matriz para 0,122 mm<sup>3</sup>.

Comparando as imagens das calotas ampliadas nas Figuras 6a a 6d, observa-se que, a superfície da amostra nitrocementada na temperatura de 430°C apresenta maior homogeneidade em relação ao substrato e também das amostras tratadas em 475°C e 555°C. As imagens mostram que o mecanismo de desgaste por rolamento predomina em todas as amostras. Verifica-se a presença de alguns riscos que indicam um desgaste superficial por deslizamento nas amostras nitrocementadas a 430°C e 475°C e não tratada (matriz).

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados mostram que as camadas formadas no processo de nitrocementação tornam-se mais espessas com o aumento da temperatura (430°C 9,9 µm, 475°C 19,8 µm e 555°C 64,7 µm). Observou-se também que a elevação da temperatura promove a precipitação de nitretos (CrN e Fe<sub>4</sub>N).

Os ensaios de microdesgaste realizados mostram que a técnica de nitrocementação por plasma promoveu o aumento da resistência ao desgaste no aço AISI 304 em todas as temperaturas de tratamento 430°C, 475°C e 555°C.

O melhor resultado dos ensaios de desgaste foi obtido na temperatura de nitrocementação de 430°C. A austenita expandida 9,9 µm de espessura foi formada livre de precipitados e homogênea.

Em 475° e 555°C observou-se que com a elevação da temperatura de tratamento a resistência diminui progressivamente, devido a evolução da formação de precipitados.

Verificou-se também que a espessura da camada e a formação de nitretos (que promovem o aumento da dureza superficial), não são determinantes no aumento da resistência ao desgaste nas condições estudadas. O fator determinante para obter maior resistência ao desgaste é a formação da austenita expandida livre de precipitados.

## Agradecimentos

A Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior;  
 Ao IFES – Instituto Federal do Espírito Santo – Campus Vitória;  
 Ao Luccar – Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins – UFES e ao edital MCT/FINEP/CT-INFRA – Proinfra 01/2006.

## REFERÊNCIAS

- 1 LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G. Compound Layer Formation During Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburizing. *Surface Engineering*, vol. 9, n° 1, p. 69-76, 1993.
- 2 FERNANDES, F.A.P. Produção e caracterização de camadas nitretadas e nitrocementadas por plasma produzidas nos aços UNS S31603, S31603 e S41425. Tese de doutorado, EESC, São Carlos, SP, 2012.
- 3 STAINES, A. M. Today's processing options for nitriding: Gaseous and plasma routes compared. *Heat treatment of metals*, p. 1-6, 1996.

- 4 RAHMAN, A.M.A et al. Effect of N<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ratio on r.f. plasma surface treatment of austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 183, p. 268–274, 2004.
- 5 NASCIMENTO, F. C. et al. Structural, mechanical, and tribological properties of AISI 304 and AISI 316L steels submitted to nitrogen: carbon glow discharge. *Journal of Materials Science*, v. 44, p. 1045-1053, 2009.
- 6 BHADSHIA, H. K. D. H; HONEYCOMBE, R. – *Steels Microstructure and Properties*, Elsevier, 3<sup>a</sup> ed., EUA, 2006.
- 7 BALDWIN, M.J. et al. Plasma-nitrided AISI 316 stainless steel examined by scanning electron microscopy and secondary ion mass spectrometry. *Thin Solid Films*, v. 345, p. 108-112, 1999.
- 8 THAIWATHANA, S. et al. Comparison studies on properties of nitrogen and carbon "S" phase on low temperature plasma alloyed AISI 316 stainless steel. *Surface Engineering*, v. 18, p. 433-437, 2002.
- 9 DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. *International Materials Reviews*, v. 55, n. 2, p. 65-98, 2010.
- 10 FOERSTER, C. E. et al. AISI 304 nitrocarburized at low temperature: Mechanical and tribological properties. *Surface & Coatings Technology*, v. 204, p. 3004-3008, 2010.