

## MICROESTRUTURA E ENSAIO DE ESCLEROMETRIA INSTRUMENTADA EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 410 NITRETADO SOB PLASMA<sup>1</sup>

Luis Armando Espitia Sanjuán<sup>2</sup>

Luis Bernardo Varela Jiménez<sup>3</sup>

Carlos Eduardo Pinedo<sup>4</sup>

André Paulo Tschiptschin<sup>5</sup>

### Resumo

Amostras de aço inoxidável AISI 410 foram nitretadas sob plasma em um reator de parede quente em atmosfera gasosa de 75% de nitrogênio e 25% de hidrogênio durante 20 horas a uma temperatura de 400°C. A microestrutura e a composição química da camada nitretada foram caracterizadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Como resultado da nitretação sob plasma houve formação de uma camada de 20 µm de espessura contendo martensita expandida e nitretos de ferro do tipo  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N e  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Os nitretos de ferro se concentraram nos primeiros 5 µm de espessura da camada. A partir de ensaios de esclerometria linear instrumentada, segundo norma ASTM C1624, foi determinada a carga crítica  $L_{c1}$  na qual ocorre a falha nas camadas nitretadas. A presença de martensita expandida na superfície do aço nitretado causa uma diminuição do coeficiente de atrito medido nos ensaios de esclerometria linear.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável; Martensita expandida; Esclerometria; Nitretação a plasma.

### MICROSTRUCTURE AND SCRATCH TEST ON PLASMA NITRIDED AISI 410 STAINLESS STEEL

#### Abstract

AISI 410 stainless steel specimens were plasma nitrided in a hot wall DC-pulsed reactor at 400°C, in a mixture of 75% of nitrogen and 25% of hydrogen, during 20 hours. Microstructure and chemical composition of the nitrided layers were characterized by optical and scanning electron microscopy and X ray diffraction. A 20 µm layer containing expanded martensite and  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N and  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N iron nitrides formed at the surface of the martensitic stainless steel.  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N and  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N iron nitrides concentrated at the first 5 µm of the nitrided layer. Critical load for cracking the nitrogen supersaturated layer was determined using linear scratch test according to ASTM C1624 standard. Expanded martensite formed at the surface of the specimens led to low measured friction coefficient in the scratch test.

**Key words:** Stainless steel; Expanded martensite; Scratch test; Plasma nitriding.

<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> Doutorando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil; luis.espitia@usp.br.

<sup>3</sup> Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil; luisvarela jimenez@usp.br.

<sup>4</sup> Doutor em Ciências. Diretor Técnico da Heat Tech – Tecnologia em Tratamento Térmico e Engenharia de Superfície Ltda., São Paulo, Brasil; pinedo@heattech.com.br.

<sup>5</sup> Professor Doutor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil; antschip@usp.br.

## 1 INTRODUÇÃO

A nitretação sob plasma é um tratamento termoquímico amplamente utilizado para incrementar as propriedades tribológicas e de superfície de aços inoxidáveis.<sup>(1)</sup> Neste sentido, técnicas de caracterização e diversos ensaios de desgaste são utilizados para avaliar o desempenho e as propriedades de superfície dos aços inoxidáveis nitretados. Entre essas técnicas, os ensaios de esclerometria instrumentada têm sido utilizados para avaliar adesão e mecanismos de falha em camadas e recobrimentos duros, comumente utilizados em aplicações nas quais a resistência ao desgaste é necessária.<sup>(2)</sup> Entretanto, este ensaio está influenciado por fatores intrínsecos e extrínsecos não diretamente relacionados com a adesão das camadas aos substratos, sendo, portanto, os resultados obtidos qualitativos ou semi-quantitativos.<sup>(3)</sup> No ensaio de esclerometria, um indentador de diamante se desloca sobre a superfície da amostra com velocidade constante por uma distância definida, sob a ação de uma carga normal constante ou crescente, com o tempo de ensaio. O risco produzido na superfície é avaliado microscopicamente e os diferentes tipos de danos causados pelo indentador no recobrimento ou camada são relacionados com cargas críticas de falha. Vários critérios podem ser utilizados para identificar as cargas críticas de falha: mudanças no coeficiente de atrito ou na força tangencial, distância do ponto de início do risco até o evento de falha ou detecção de ruído acústico por sensores de emissão acústica dedicados. Os mecanismos de falha que podem ser produzidos durante o ensaio dependem da natureza e das características dos recobrimentos. Uma classificação destes mecanismos pode ser encontrada na norma ASTM C1624.<sup>(3)</sup>

Neste trabalho foi estudada a evolução microestrutural do aço inoxidável martensítico AISI 410 após a nitretação sob plasma e o uso da técnica de esclerometria linear como um método para avaliar o benefício da nitretação na diminuição do coeficiente de atrito e na resistência ao desgaste, bem como determinar os mecanismos de falha operantes.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Tratamentos Térmicos e Nitretação a Plasma

O material foi recebido na forma de barras laminadas e recozidas com diâmetro de 25,4 mm. Segmentos da barra original foram austenitizados a 1.000°C durante uma hora e resfriados em água. Foram retiradas amostras na forma de discos com 5 mm de espessura da barra temperada.

Antes de submeter as amostras à nitretação sob plasma, foi feito o lixamento e polimentos das mesmas usando papéis lixa ASTM 120, 240, 360, 400, 600, 1200 e panos impregnados com partículas de diamante de 6, 3 e 1µm. O tratamento de nitretação a plasma foi feito em um reator de parede quente em atmosfera gasosa de 75% de nitrogênio e 25% de hidrogênio durante 20 horas a uma temperatura de 400°C.

Discos de aço AISI 410 temperados e revenidos a 400°C durante 20 horas foram utilizadas como material de referência. Este revenido foi realizado para ter uma condição da matriz metálica semelhante à do substrato nitretado nas mesmas condições de tempo e temperatura.

Todos os tratamentos térmicos foram feitos em forno com atmosfera controlada de argônio numa pressão de 0.15 MPa. A Tabela 1 apresenta a composição química nominal do aço AISI 410.

**Tabela 1.** Composição química nominal do aço inoxidável AISI 410 (% em massa)

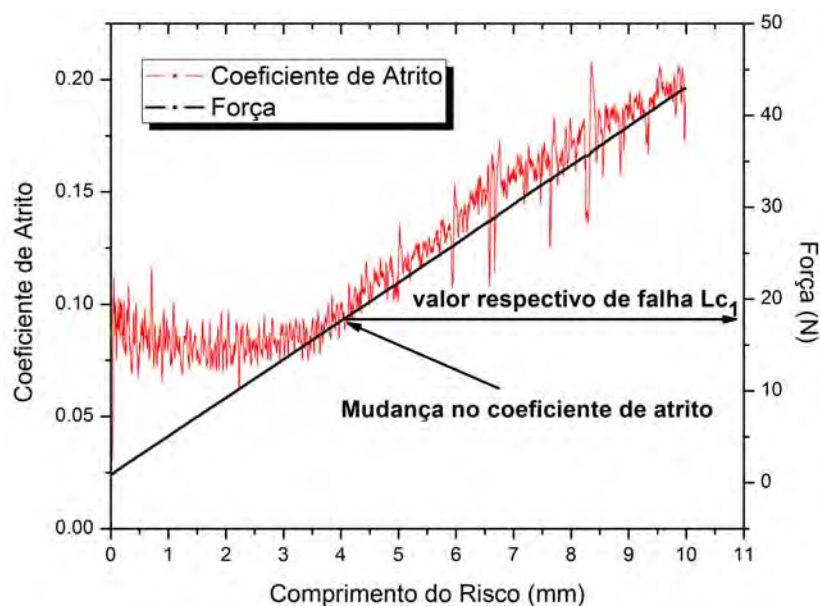
C	Cr	Ni	Mn	Si	P	Fe
≤ 0.15	11.50 - 13.50	-	≤ 1.00	≤ 1.00	0.04	Bal.

## 2.2 Microestrutura e Caracterização Química

As microestruturas do aço AISI 410 e das amostras nitretadas foram analisadas em microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV). As amostras metalográficas foram preparadas pelas técnicas convencionais de corte, lixamento, polimento, tendo sido atacadas com reagente de Vilella. O perfil de endurecimento transversal foi determinado por medidas de microdureza Vickers com carga de 10 gf. A identificação das fases, antes e após a nitretação sob plasma, foi realizada por Difração de Raios-X (DRX) em um Difrátômetro Rigaku, utilizando configuração convencional de Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  com tubo de cromo de radiação Cr-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,22897$  nm.

## 2.3 Ensaios de Esclerometria

Os ensaios de esclerometria foram realizados de acordo com a norma ASTM C1624<sup>(3)</sup> em equipamento marca CETR - UMT Multi-Specimen Test System. O equipamento tem um indentador cônico de diamante tipo Rockwell C com ângulo de 120° e raio de ponta de 200  $\mu$ m. Em todos os ensaios, aplicou-se uma pré-carga de 1N durante 10 segundos. Em seguida o deslocamento do indentador foi feito com carga linearmente crescente com o tempo, desde 1N até 50N, velocidade de deslocamento de 0,16 mm/s e tempo de ensaio de 60 segundos, obtendo-se um risco de 10 mm de comprimento. A carga crítica de falha  $Lc_1$  foi identificada a partir da mudança no coeficiente de atrito durante o ensaio da variação da emissão acústica monitorada no decorrer do ensaio. A Figura 1 ilustra este critério empregado para a detecção da falha.



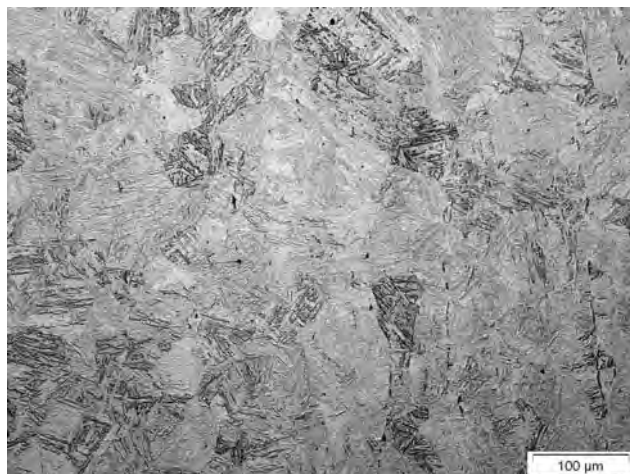
**Figura 1.** Mudança no coeficiente de atrito e seu respectivo valor crítico de carga  $Lc_1$ .

Foram realizados ensaios em amostras nitretadas e sem nitretar e o mecanismo de falha foi identificado a partir das definições fornecidas pela norma ASTM C1624.<sup>(3)</sup>

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

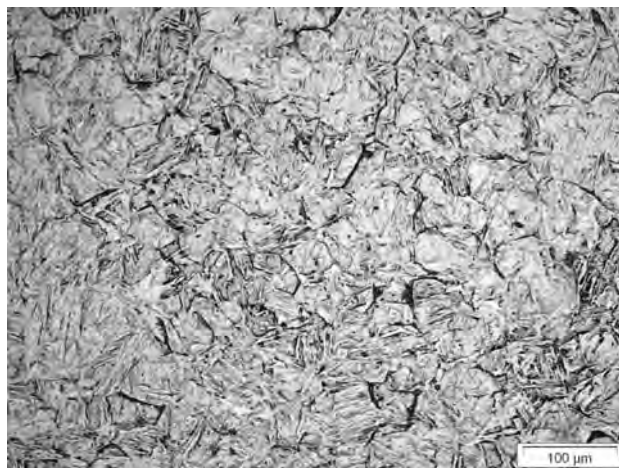
#### 3.1 Caracterização Química e Microestrutural

A microestrutura do aço AISI 410 temperado e revenido utilizado como material de referencia é apresentada na Figura 2. Observa-se a presença de martensita em ripas, formando pacotes, típica de aços de baixo carbono temperados. A dureza média do aço foi de 492 HV0,001.



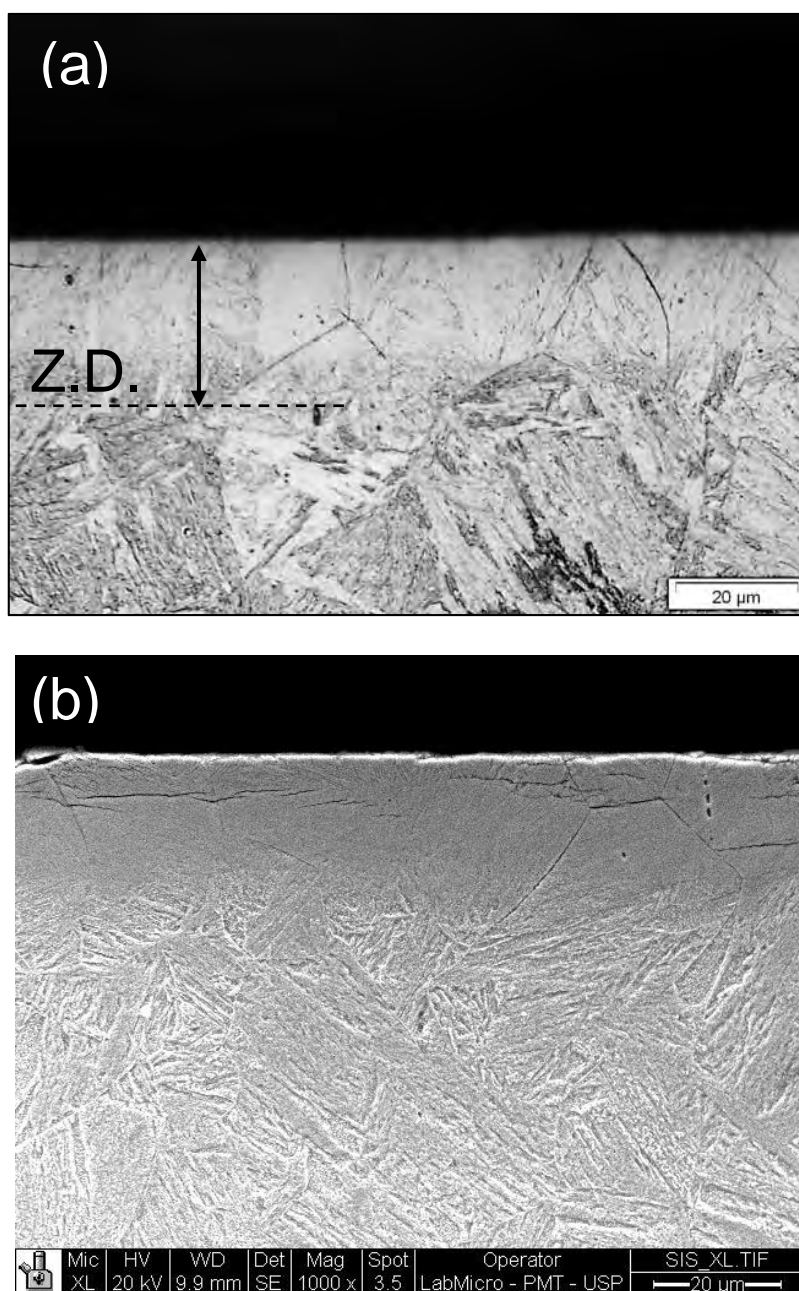
**Figura 2.** Microestrutura do aço AISI 410 temperado e revenido utilizado como material de referencia. Reagente de Vilella, MO.

Na Figura 3 observa-se a superfície da amostra após nitretação sem qualquer preparação metalográfica. A microestrutura foi revelada em consequência do efeito de relevo (deformação plástica) originado pelas tensões residuais de compressão desenvolvidas durante a nitretação. Essas tensões são suficientemente elevadas para deslocar pacotes de martensita e grãos inteiros da estrutura do material, deixando um relevo que revela os antigos contornos de grão austeníticos. Segundo Buchhagen e Bell<sup>(4)</sup> a supersaturação do reticulado cristalino em nitrogênio é responsável por induzir tensões residuais de compressão durante os processos de nitretação e é tão mais intensa quanto maior é a concentração de nitrogênio na camada nitretada.



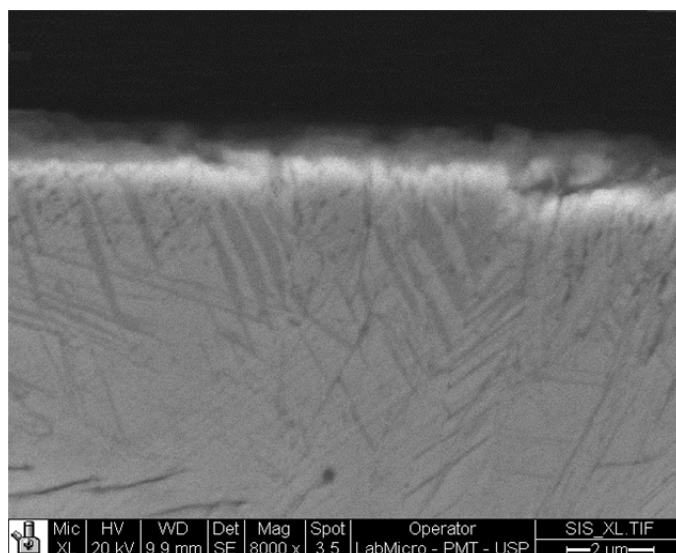
**Figura 3.** Microestrutura de topo do aço AISI 410 após nitretação sob plasma. Sem ataque, MO.

A Figura 4 mostra a seção transversal do aço AISI 410 após a nitretação sob plasma como vista utilizando microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Verifica-se que a camada nitretada é composta por uma Zona de Difusão com uma espessura homogênea aproximada de 20  $\mu\text{m}$ . Não foi observada a formação de uma camada de compostos. O substrato apresenta a microestrutura de martensita revenida. A baixa temperatura de nitretação empregada, 400°C, é responsável por inibir a formação da camada de compostos.<sup>(5)</sup> Ainda, como esperado, a profundidade da zona de difusão é inferior àquela encontrada na nitretação aços inoxidáveis martensíticos nitretados em temperaturas mais altas<sup>(6)</sup> em consequência do menor coeficiente de difusão do nitrogênio. A imagem vista no MEV mostra nitidamente a camada nitretada com espessura compatível com a observada de forma mais tênue por microscopia óptica.



**Figura 4.** Microestrutura da seção transversal do aço AISI 410 após nitretação sob plasma a 400°C. Reagente de Vilella. (a) MO e (b) MEV.

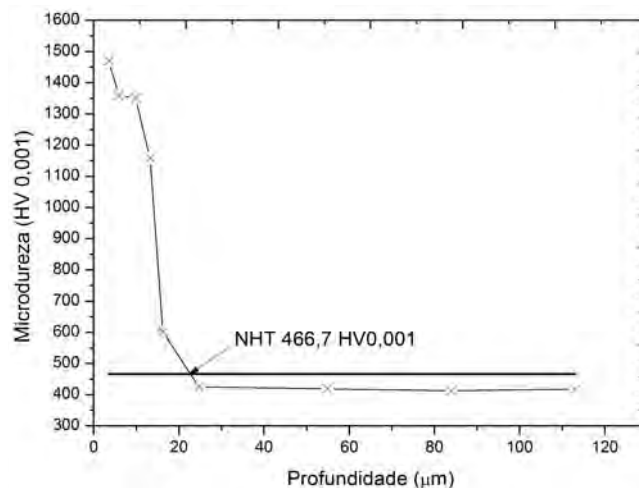
A visualização da microestrutura da camada nitretada com maiores aumentos permitiu verificar que nitretos épsilon precipitaram nos primeiros 3  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$  da camada, sendo responsáveis pelo maior valor de dureza obtido nessa região. A Figura 5 mostra a microestrutura da região superficial com maiores aumentos.



**Figura 5.** Microestrutura da região superficial da camada nitretada a maiores aumentos, MEV.

Os valores de microdureza em função da profundidade ao longo da camada nitretada são apresentados na figura 6. Um valor máximo de 1470 HV<sub>0,001</sub> próximo à superfície foi atingido. Em seguida, o valor cai para 1360 HV<sub>0,001</sub> e é mantido quase constante até 10  $\mu\text{m}$  de profundidade. A partir desse ponto, os valores de dureza decrescem continuamente em consequência da diminuição do teor de nitrogênio da camada nitretada até atingir o valor de 420 HV<sub>0,001</sub> correspondente ao substrato revenido.

A máxima dureza observada na camada nitretada corresponde à região em que foi observada a precipitação de nitretos, Figura 5. O patamar de dureza mantido até 10  $\mu\text{m}$  corresponde à região em que houve formação de martensita expandida. A profundidade de nitretação determinada utilizando o critério NHT da Norma DIN 50.190<sup>(7)</sup> conduz a um valor de profundidade de endurecimento NHT próximo de 20  $\mu\text{m}$ , consistente com as verificações metalográficas anteriores. A variação de microdureza com a profundidade dá uma ideia do gradiente de nitrogênio na camada nitretada.



**Figura 6.** Perfil de microdureza transversal após a nitretação sob plasma.

Os resultados de difração de raios-X do aço AISI 410 antes e após a nitretação são mostrados na Figura 7. O aço AISI 410 não nitretado mostrou os picos característicos da martensita localizados nos ângulos de 68° e 106°. Após a nitretação, o espectro de DRX mostra a ocorrência de precipitação de nitretos com a identificação do nitreto de ferro  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N e pequenas quantidades do nitreto de ferro  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. Além disso, também foi possível identificar os picos de martensita expandida  $\alpha_N(110)$  e  $\alpha_N(200)$  deslocados à esquerda em comparação aos picos originais da martensita, localizados em 65° e 104° aproximadamente, indicando a supersaturação de nitrogênio na microestrutura sugerida por Kim et al.<sup>(8)</sup> e outros pesquisadores.<sup>(9-11)</sup>

Estes resultados são importantes ao mostrar que a diminuição da temperatura de nitretação influencia diretamente na sequência de precipitação de nitretos. Apesar da presença de elevado teor de cromo na liga, elemento forte formador de nitretos e classificado por Jack<sup>(12)</sup> como um elemento de forte interação nos teores do aço AISI 410, a precipitação dos nitretos tipo CrN e Cr<sub>2</sub>N é suprimida por limitações cinéticas que impedem a difusão do elemento substitucional, Cr, e com isso permitem a precipitação apenas de nitretos de ferro. Além disso, a supersaturação de nitrogênio promove o aparecimento da martensita expandida em consequência da expansão do reticulado cristalino, comprovado por um aumento no parâmetro de rede da martensita revenida de 0,288 nm antes da nitretação para 0,296 nm após a nitretação sob plasma, uma expansão, calculada por  $\Delta a/a$ , de 2,78%. Esta expansão do reticulado cristalino é o fator responsável pela geração de tensões residuais de compressão na camada nitretada e responsável pelo endurecimento superficial.

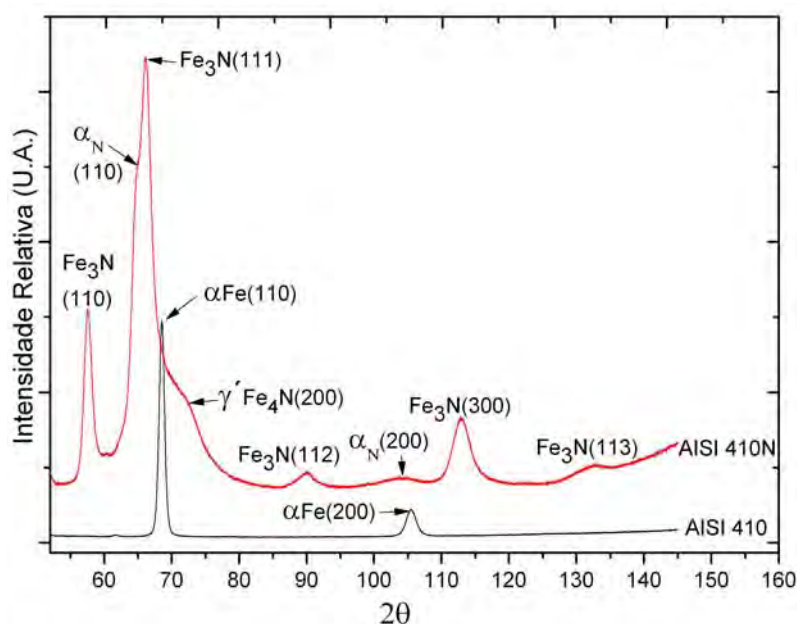


Figura 7. Espectro de difração de raios X do aço AISI 410 antes e após a nitretação sob plasma.

### 3.2 Esclerometria Linear Instrumentada

A Figura 8 apresenta as curvas de força normal, emissão acústica e coeficiente de atrito para o material de referência e para um dos cinco ensaios realizados nas amostras nitretadas.

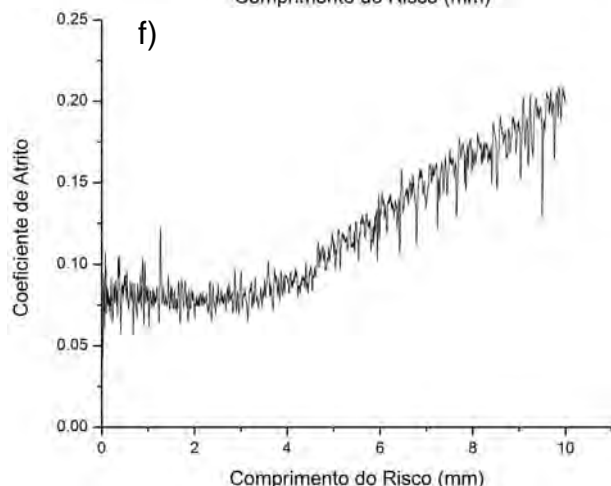
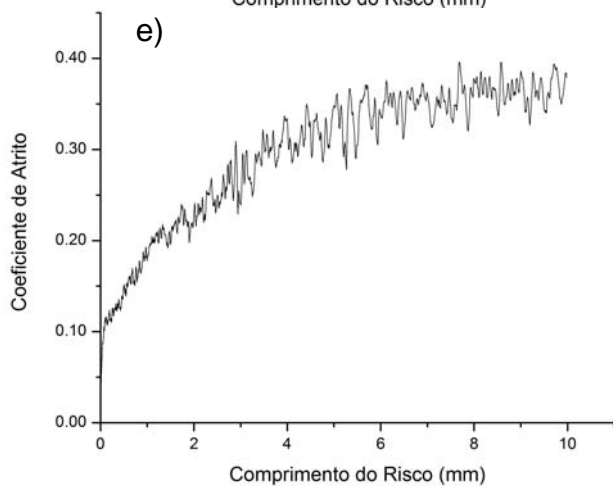
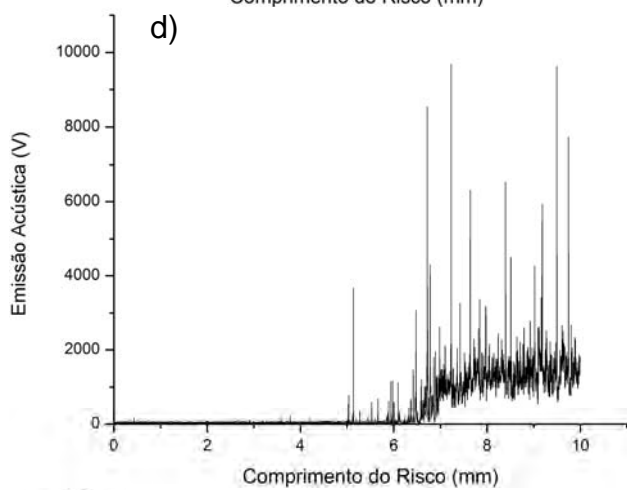
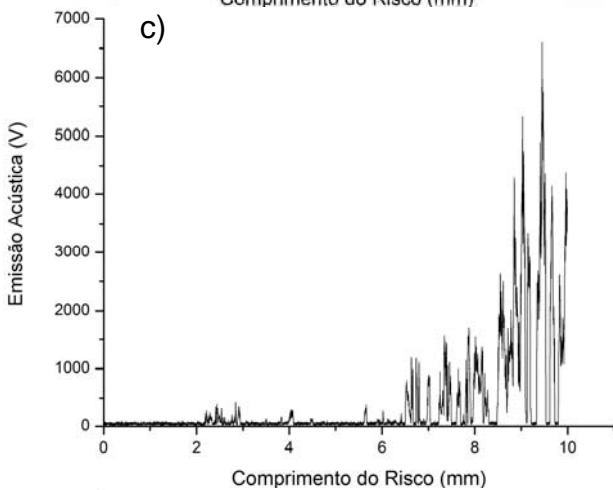
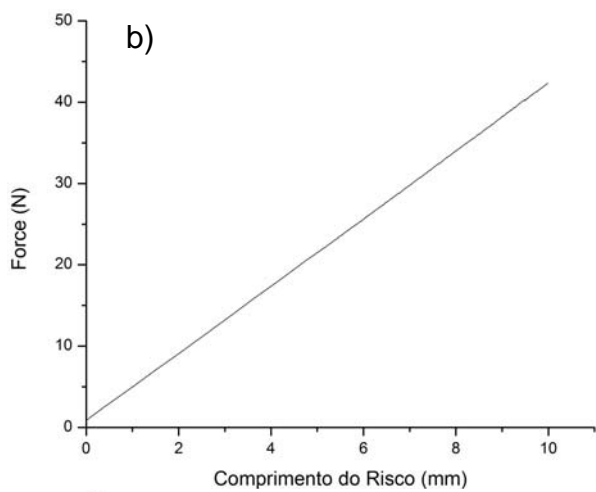
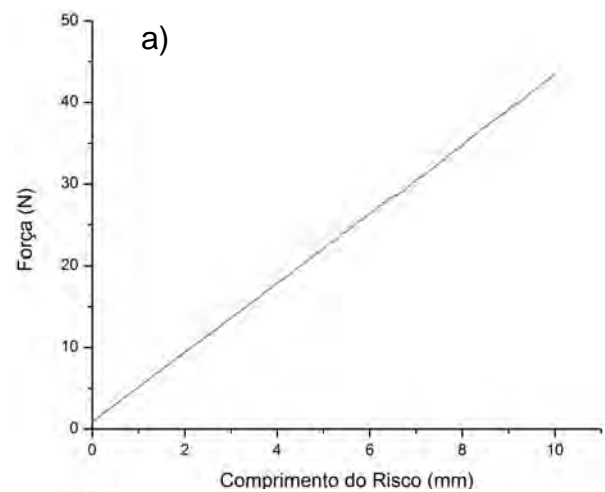
Veja-se que o coeficiente de atrito do AISI 410 temperado e revenido começa em  $\sim 0,10$  e aumenta continuamente até um valor de  $\sim 0,35$ . As amostras nitretadas apresentam um comportamento diferente, elas exibem um patamar abaixo de 0,1 mantido até uma distância de 4 mm a partir do início do risco, e a partir desse ponto aumenta até um valor de 0,20, muito menor do que aquele apresentado pelo AISI 410 no final do ensaio. Essa evidência indica que a nitretação sob plasma pode ser uma alternativa eficaz para diminuir o coeficiente de atrito e portanto aumentar a resistência ao desgaste do aço AISI 410. O valor crítico de falha  $Lc_1$  associado à mudança do coeficiente de atrito nas amostras nitretadas encontra-se próximo a 20 Newtons. Pode-se definir a carga crítica  $Lc_2$  como sendo aquela em que formam-se inúmeras trincas no fundo do risco como mostrado na Figura 9. As trincas são acompanhadas de picos de emissão acústica, a partir de 5 mm de distância, como mostra a Figura 8d.

Segundo a norma ASTM C1624, o mecanismo de falha operante nas camadas nitretadas é trincamento por tensão (*tensile cracking*) o qual consiste na formação de uma série de trincas paralelas espaçadas quase uniformemente ao longo do risco (Figura 9).

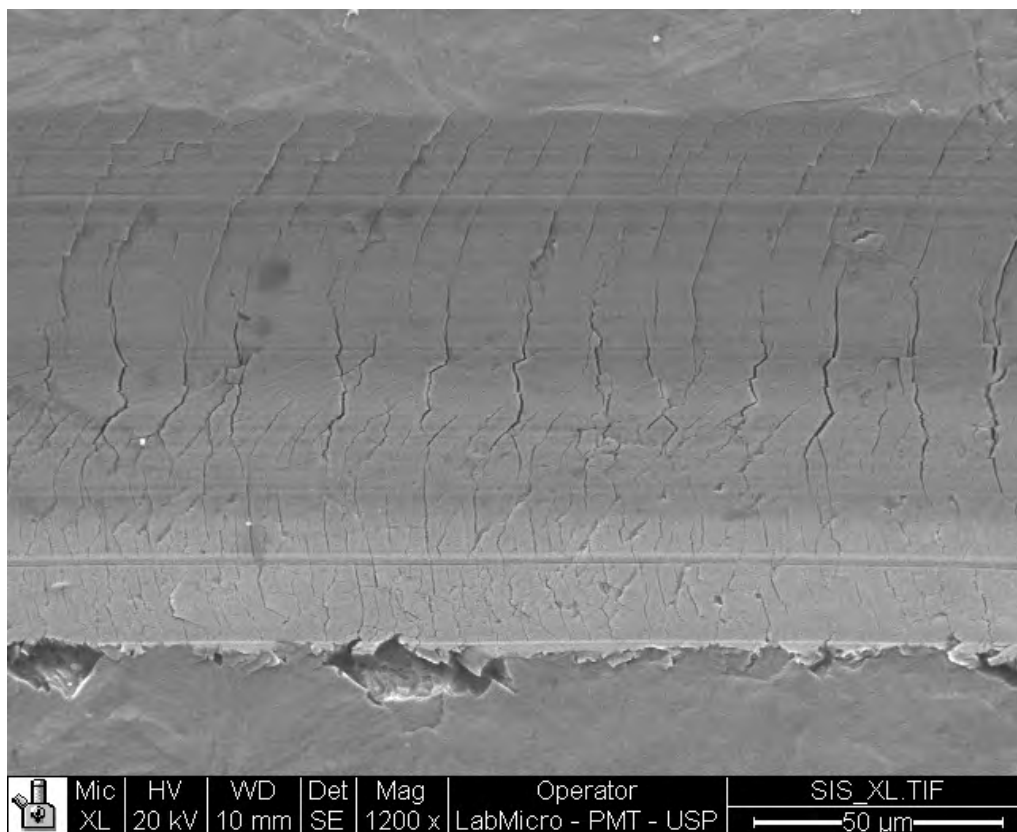


**AÇO AISI 410 TEMPERADO E REVENIDO**

**AÇO 410 NITRETADO A 400°C POR 20 HORAS**



**Figura 8.** Curvas de força normal, de emissão acústica e de coeficiente de atrito, (a), (c) e (e) material de referência aço AISI 410; (b), (d) e (f) amostra nitretada.



**Figura 9.** Trincamento por tensão (tensile cracking) nas amostras de AISI 410 nitretadas sob plasma, a uma distância de 8mm do início do risco. MEV.

Esse tipo de mecanismo de falha é devido ao deslocamento do indentador que causa esforços de tensão na camada. As trincas correspondem aos locais em que a tensão de ruptura da camada nitretada é superada pela tensão de tração exercida pelo indentador em movimento. Yildiz e Alsaran<sup>(13)</sup> realizaram ensaios de esclerometria em um aço inoxidável AISI 316L nitretado sob plasma. Reportaram que a camada nitretada formada neste aço inoxidável austenítico apresentou trincamento por tensão e o valor da carga crítica de falha esteve ao redor de 48N, maior que o valor encontrado nesse trabalho. É possível que o menor valor de carga crítica aqui encontrado seja devido à presença de nitretos precipitados nos primeiros 5 μm de profundidade da camada nitretada (Figura 5).

#### 4 CONCLUSÕES

- O tratamento de nitretação sob plasma realizado a 400° por 20 horas possibilitou a formação de uma camada de martensita expandida com aproximadamente 20 μm de profundidade.
- O tratamento de nitretação sob plasma formou uma camada nitretada de 20 μm de espessura com dureza de 1470 HV0,001, conteúdo martensita expandida e nitretos de ferro do tipo  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N e  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N. os nitretos precipitaram nos primeiros 5 μm de profundidade da camada nitretada.
- A nitretação sob plasma induziu tensões residuais de compressão suficientemente elevadas para deslocar pacotes de martensita e grãos inteiros da estrutura do material, deixando um relevo que revela os antigos contornos de grão austeníticos.

- O tratamento de nitretação sob plasma diminui consideravelmente o coeficiente de atrito do aço AISI 410, no ensaio de riscamento, indicando possível benefício desse tratamento na resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis martensíticos.
- O valor crítico de falha  $Lc_1$  nas amostras nitretadas esteve ao redor de 20 Newtons.
- O trincamento por tensão (*tensile cracking*) foi o mecanismo de falha atuante nas camadas nitretadas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa do processo 151653/2010-0 e à FAPESP pela bolsa do processo 2011/16211-5.

## REFERÊNCIAS

- 1 P. Schaaf, Laser Nitriding of Metals, Progress in Materials Science 47 (2002) 1-161.
- 2 S.J. Bull, E.G. Berasetegui, An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, Tribology International 39 (2006) 99-114.
- 3 ASTM C1624-05 Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing.
- 4 P. Buchhagen, T. Bell, Simulation of the residual stress development in the diffusion layer of low alloy plasma nitride steels, Computational Materials Science 7 (1996) 228-234.
- 5 A.A. Prado, R. Magnabosco, C.E. PINEDO, Efeito da Temperatura de Nitretação sob Plasma na Microestrutura do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420. Anais do 67<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM 2012, v.1, p. 2565-2574, 2012.
- 6 C.E. Pinedo, W.A. Monteiro, On the Kinetics of Plasma Nitriding a Martensitic Stainless Steel Type AISI 420, Surface & Coatings Technology, 119-123 (2004) 179.
- 7 DIN 50190; Lasertechnik Härtetiefe wärmebehandelter Teile 4: Ermittlung der Nitrierhärtetiefe und der Schmelztiefe, (September 1999).
- 8 S. K. Kim, et al, Characteristic of martensitic stainless steel nitride in low-pressure RF plasma, Surface and Coatings technology 163-164 (2003) 380-385.
- 9 Y.T.Xi,etal., Improvement of erosion and erosion–corrosion resistance of AISI 420stainless steel by low temperature plasma nitriding, Applied Surface Science 254 (2008) 5953–5958.
- 10 C.X. Li, T. Bell, Corrosion properties of plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solution, Corrosion Science 48 (2006) 2036–2949.
- 11 P. Corengia, et al., Microstructure and corrosion behavior of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel, Surface and Coating Technology 187 (2004) 63–69.
- 12 D.H. Jack, Nitriding, Proceedings of the Heat Treatment 1973, 12-13 December, London, UK, 1973, pp. 39–50.
- 13 F. Yildiz, A. Alsarar, Multi-pass scratch test behavior of modified layer formed during plasma nitriding, Tribology International 43 (2010) 1472-1478.