

CONEM 2016
CONGRESSO NACIONAL DE
ENGENHARIA MECÂNICA

21-25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO AÇO CA-6NM EM ENSAIO DE RISCAMENTO LINEAR

Rogério Breganon, rogerio.breganon@ifpr.edu.br¹
Gismar Schilive de Souza, gismar.souza@ifpr.edu.br¹
Giuseppe Pintaúde, pintaude@utfpr.edu.br²
Abel André Cândido Recco, abel.recco@udesc.br³
Silvio Francisco Brunatto, brunatto@ufpr.br⁴

¹Instituto Federal do Paraná – IFPR, Rua Engenheiro Tourinho, 829 – Campo Largo - PR

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Avenida Sete de Setembro, 3165 – Curitiba - PR

³Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Rua Paulo Malschitzki, 200 – Joinville – SC

⁴Universidade Federal do Paraná – UFPR, Avenida Coronel Francisco Heráclito dos Santos, 210 – Curitiba – PR

Resumo: Neste trabalho são apresentados os resultados do estudo do comportamento ao desgaste abrasivo de amostras de aço inoxidável martensítico CA-6NM nitretado por plasma. Para tanto, amostras planas de aço CA-6NM fornecidas na condição temperada-revenida para dureza de 27 HRC foram cortadas nas dimensões 60 x 20 x 10 mm, sendo que as superfícies de análise foram preparadas por lapidação, previamente ao tratamento de nitretação. O tratamento de nitretação foi realizado usando-se de uma fonte de potência de corrente contínua pulsada com onda quadrada de 4,5 KW, com fluxo gasoso de 300 sccm, mistura gasosa de 5%N₂ + 95%H₂ a uma pressão de 4,0 Torr na temperatura de 350 °C para tempos de 6, 12 e 24 horas. Os ensaios de desgaste foram realizados de forma comparativa para amostras nas condições não-nitretada e nitretadas, utilizando-se um tribômetro na configuração de riscamento linear, com carga constante de 8 N e indentador Rockwell de diamante. As amostras foram caracterizadas por microdureza, difração de raios-x, microscopia ótica e eletrônica de varredura e rugosidade 3D por interferometria a laser. Melhoras no comportamento tribológico das amostras nitretadas por plasma são observadas quando comparadas com as propriedades do material original não nitretado, exibindo menor módulo de coeficiente de atrito (COF).

Palavras-chave: Nitretação por plasma, riscamento linear, CA-6NM.

1. INTRODUÇÃO

A seleção adequada de materiais e a aplicação de técnicas de modificação de superfícies, como a nitretação por plasma, podem favorecer de maneira significativa na redução das perdas econômicas devido ao desgaste.

O aço inoxidável martensítico CA-6NM é amplamente utilizado para a fabricação de máquinas e componentes hidráulicos, como turbinas, bombas, válvulas e tubos. Para a maioria das aplicações estas peças são submetidas à condição de operação, onde boas propriedades mecânicas tais como resistência à deformação e tenacidade, além da resistência ao desgaste, são obrigatórias. Diferentes técnicas de modificação da superfície tais como cementação, nitretação, entre outras, têm sido empregadas de modo a melhorar as propriedades tribológicas e a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis Espitia *et al.* (2013).

A nitretação por plasma (NPP) tem sido empregada com sucesso para modificar as superfícies de vários materiais de engenharia, a fim de melhorar as suas propriedades metalúrgicas e mecânicas. O mecanismo básico dos tratamentos de nitretação por plasma é a formação de precipitados de Fe-N, resultante da reação entre o plasma e a superfície do metal. Esses nitretos precipitados formados na superfície podem consistir em diferentes fases, tais como, γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃N, ϵ -Fe₂₋₃N e outros, no qual a morfologia dos precipitados é influenciada pela mistura gasosa, tempo e temperatura durante o processo de nitretação por plasma, além do tipo de material do substrato em tratamento. A variação dos nitretos precipitados tem considerável influência no aumento da dureza superficial e nas propriedades

mecânicas e tribológicas do material (Ital, 2008 e Lippold 2005). Quando do tratamento de aços inoxidáveis, nitretos de cromo do tipo CrN e Cr₂N podem ser esperados.

O ensaio de riscamento linear consiste em pressionar uma ferramenta (indentador), normalmente do tipo Rockwell C de diamante com raio de 200 µm, através da superfície de um material de menor dureza a uma dada profundidade de penetração para testes de resistência de cerâmica, danos de polímeros e metais, e controle de qualidade de filmes finos e revestimentos, possibilitando dentre outras a investigação do início e da propagação de trincas, bem como a dos mecanismos de remoção de material durante o ensaio de riscamento Akono *et al.* (2014).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para verificação da condição inicial do aço inoxidável martensítico CA-6NM, as amostras foram caracterizadas por espectrometria de emissão ótica, medições de dureza, difração de raios-X e análise metalográfica.

Antes dos tratamentos de nitretação por plasma, as amostras foram lapidadas, usando-se procedimento industrial de lapidação específico com abrasivo de diamante com tamanho médio de 0,5 µm, rotacionando as amostras contra um disco de ferro fundido com restrição de movimento por uma máscara, e pressão de contato de 8,3 KPa. O tratamento de nitretação por plasma foi desenvolvido em atmosfera gasosa de 5%N₂ + 95%H₂ a uma temperatura de 350 °C para tempos de 6, 12 e 24 horas e pressão de 4 Torr.

As amostras nitretadas foram caracterizadas por difração de raios-X, utilizando-se o equipamento Shimadzu XRD-6100, com radiação de Cobre ($\lambda=1,5418$ Å), utilizando-se o método θ -2 θ , ou seja, corrente de 20 mA, tensão de 40 kV e com velocidade de varredura de 1°/minutos de 30 a 120°.

Para a caracterização microestrutural, foram utilizados o microscópio óptico Olympus BX51M e microscópio eletrônico de varredura. Os ataques químicos foram realizados utilizando-se os reagentes Vilella e Marble. As medições microdureza foram realizadas no microdurômetro Vickers, Mitutoyo - série HM 100.

O ensaio de riscamento consistiu na aplicação de um indentador de diamante tipo Rockwell, com raio de 200 µm, sem lubrificação, do tipo a seco, com velocidade de deslocamento de 10 mm/min e carga constante de 8 N na superfície das amostras, produzindo-se trilhas de 5 mm de comprimento. Todas as amostras foram ensaiadas com riscamento simples, ou seja, apenas um passe em um único sentido foi aplicado para efeito do presente estudo. Para cada condição de nitretação as superfícies de estudo foram submetidas a 3 riscos, com espaçamento de 2 mm entre os eles.

Por fim, as medições dos perfis das trilhas de desgaste foram realizadas com o auxílio de um rugosímetro 3D de interferometria ótica da marca Talysurf CCI lite.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da Matéria-prima

A Tabela 1 apresenta a composição química do aço obtida através da espectrometria de emissão ótica. Os valores de referência especificados são apresentados para fins de comparação. Observa-se uma pequena discrepância para os valores de Ni e Mo, os quais estão ligeiramente abaixo do esperado.

Tabela 1 - Composição química do aço inoxidável martensítico CA-6NM.

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	V	Nb	Referência
0,060 máx.	1,00 máx.	1,00 máx.	11,5- 14,0	3,5 -4,5	0,4-1,0	0,04 máx.	0,03 máx.	0,50 máx.	0,05 máx.	--	ASTM A 743 CA-6NM
0,013	0,94	0,533	12,43	3,32	0,382	0,023	0	0,402	0,052	0,016	AMOSTRA

A microestrutura do material na condição temperado e revenido, como adquirido, é apresentada na Fig. 1, e o difratograma de raios-x, evidenciando duas fases distintas observadas através dos picos da fase Fe- α e da fase Fe- γ , na Fig. 2.

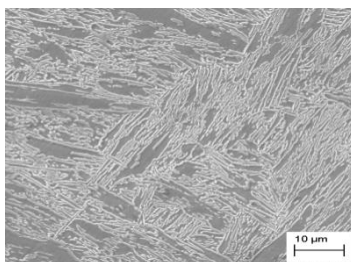


Figura 1 - Micrografia da matéria-prima, matriz martensítica. Reagente Vilella.

As amostras foram lapidadas para a condição de rugosidade de Sa 0,18 (0,01), Sq 0,24 (0,01), Sz 1,86 (0,08), Sku 4,13 (0,18), Str 0,45 (0,33) e Ssk -0,30 (0,05). Para tanto, usou-se um procedimento industrial de lapidação específico com abrasivo de diamante com tamanho médio de 0,5 μm , rotacionando as amostras contra um disco de ferro fundido com restrição de movimento por uma máscara, e pressão de contato de 8,3 KPa.

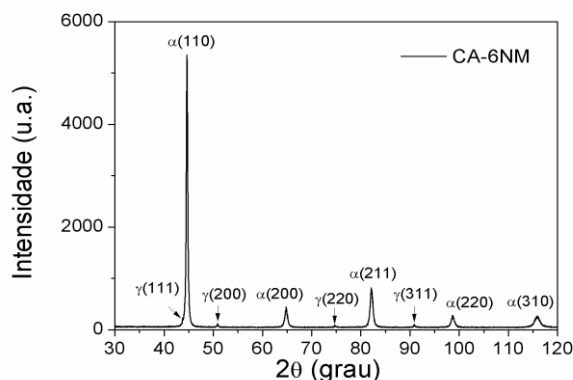


Figura 1 - Difratograma obtido para o aço ASTM CA-6NM na condição inicial.

As medições de microdureza resultaram no valor médio de 292 (+3,6) HV0,3 (29 HRC).

3.2. Nitretação por Plasma

As amostras nitretadas por plasma apresentaram valores médios de espessuras de camada da ordem de 7,5 (0,6), 9,8 (1,3) e 15,2 (0,7) para os tempos de 6, 12 e 24 horas respectivamente. As camadas nitretadas foram reveladas a partir do ataque químico com reagente Marble, conforme Fig. 3.

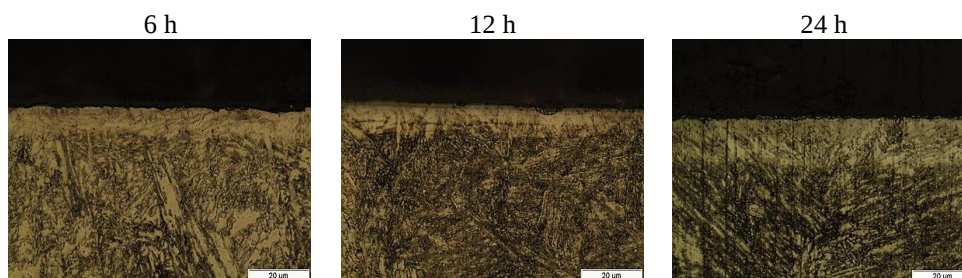


Figura 3 - Micrografias de seção transversal das amostras nitretadas

Os difratogramas de raios-x apresentam a presença de nitreto de ferro $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$, em concordância com as fases $\text{Fe}_{24}\text{N}_{10}$ (ficha JCPDS 73-2103) e $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ (ficha JCPDS 1-1236), além das fases originais do aço CA-6NM (no caso Fe- α). É observado que na temperatura de 350 °C, não ocorre a precipitação de nitretos de cromo, mantendo-se o nitrogênio como intersticial, deslocando os picos da fase Fe- α para ângulos 2 θ menores, como consequência da expansão da rede do ferro, saindo do ângulo original de 44 °, para 43° para o tempo de 24 horas.

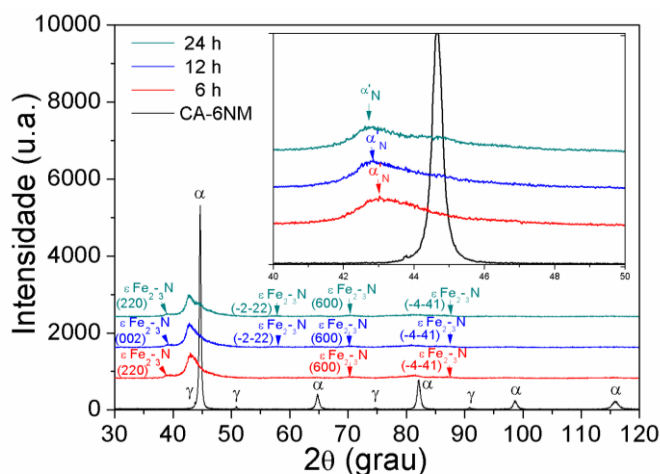


Figura 4 - Padrões de DRX das superfícies nitretadas

Os valores de microdureza são apresentados na Fig. 5. Valores maiores de dureza são observados quando do uso de cargas menores. O aumento dos valores de dureza é referente às fases formadas e a maior espessura da camada, pois os resultados medidos sofrem menor influência do substrato.

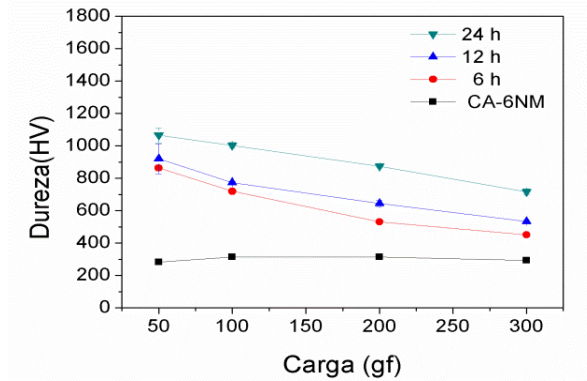


Figura 5 - Microdureza de topo

3.3. Ensaio de Riscamento Linear

Os ensaios de riscamento foram realizados com carga constante de 8 N, em trilhas de 5 mm de comprimento. A técnica de perfilometria 3D foi utilizada para caracterizar os riscos dos ensaios de riscamento, quanto à presença ou não de bordas. A Fig. 6 mostra a mudança no comportamento dos perfis das trilhas de desgaste, o que é atribuído à mudança dos mecanismos de desgaste abrasivo, representada pela formação ou não formação de bordas laterais junto às trilhas e quantificada pelos valores do fator de abrasão (F_{ab}) representados na tabela 2.

Um modelo elaborado por Zum Gahr apresenta a relação entre as áreas de material deslocado plasticamente na direção das bordas do sulco e a área do sulco, como demonstrado na Fig. 7, definindo-se o chamado fator de abrasão (F_{ab}).

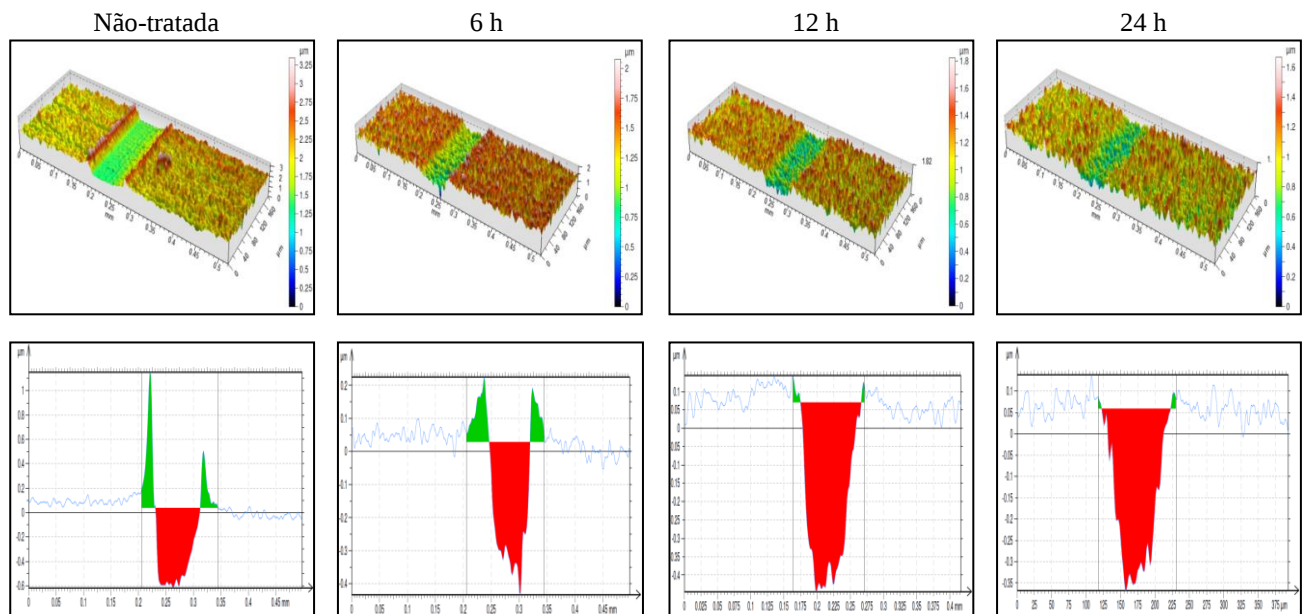


Figura 6 - Perfis das trilhas

Para a amostra não-tratada de menor dureza obteve-se o menor valor de $F_{ab} = 0,58$, com a maior formação de bordas, e para as amostras de maior dureza, 12 e 24 h, obteve-se maior valor de $F_{ab} = 0,98$ e $0,99$, respectivamente.

Tabela 2 – Fator de abrasão (f_{ab}).

	6 h	12 h	24 h
Não-tratada	0,58 (0,04)	-	-
350 °C	0,72 (0,05)	0,98 (0,01)	0,99 (0,01)

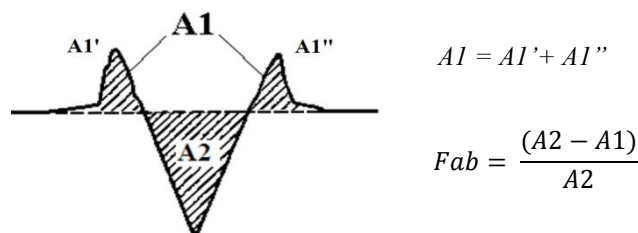


Figura 7 - Relação de áreas relativas ao fator de abrasão (Fab) Buttery *et al.* (1970).

Os valores dos coeficientes de atrito para os ensaios de riscamento com carga constante de 8 N, das amostras são 0,126 (0,001), 0,083 (0,001), 0,068 (0,001) e 0,066 (0,001) para as condições não-tratada, 6, 12 e 24 horas, respectivamente. Para efeito comparativo são apresentados na Fig. 8.

É possível observar também um comportamento diferenciado para as condições não-tratada e NPP por 6 horas. Essas amostras apresentaram um aumento significativo nas flutuações do sinal. O mesmo comportamento foi encontrado por Jiménez *et al.* (2014), e foi atribuído à instabilidade resultante do contato do indentador com o material, proveniente da formação das bordas.

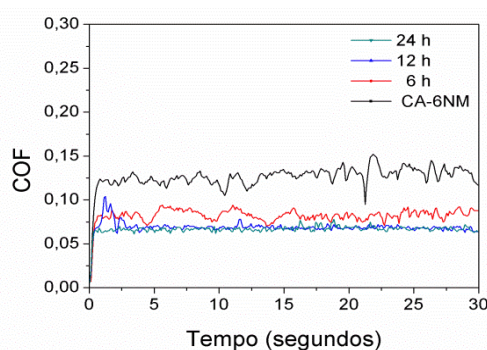


Figura 8 - Coeficiente de atrito

O comportamento do coeficiente de atrito apresentou uma diminuição dos valores medidos em todas as condições de nitretação, quando comparado com a condição não-tratada, conforme representado pela Fig. 8, tendo sido este o mesmo comportamento encontrado por Xi *et al.* (2008). Essa diminuição é atribuída à maior espessura da camada formada, a qual apresenta um maior suporte junto ao substrato, no caso do estudo para a carga de 8 N.

A diminuição do coeficiente de atrito é também atribuída à combinação do aumento da dureza, bem como à formação das fases ϵ -Fe₃N, α' _N supersaturada por nitrogênio em solução sólida e a elevadas tensões residuais compressivas, conforme (Corengia *et al.* 2006 e Xi *et al.* 2008).

Outra condição relevante para a diminuição do coeficiente de atrito pode ser atribuída ao mecanismo de desgaste abrasivo, ou seja, se o mecanismo for corte menor serão os valores de COF e, se o mecanismo for sulcamento, maior serão os valores de COF. O sulcamento é atribuído a materiais com durezas menores, os quais tendem a formar bordas, com aglomeração de partículas, conforme Hwang *et al.* (1999).

Por fim, Sanjuán *et al.* (2013) atribuiu a diminuição do coeficiente de atrito à presença de martensita expandida na superfície do aço nitretado, o que efetivamente ocorreu neste trabalho, conforme os resultados de DRX cujos padrões indicam a formação desta fase nas superfícies aqui estudadas.

A Figura 9 apresenta a superfícies das amostras depois do ensaio de riscamento, para as condições de estudo.

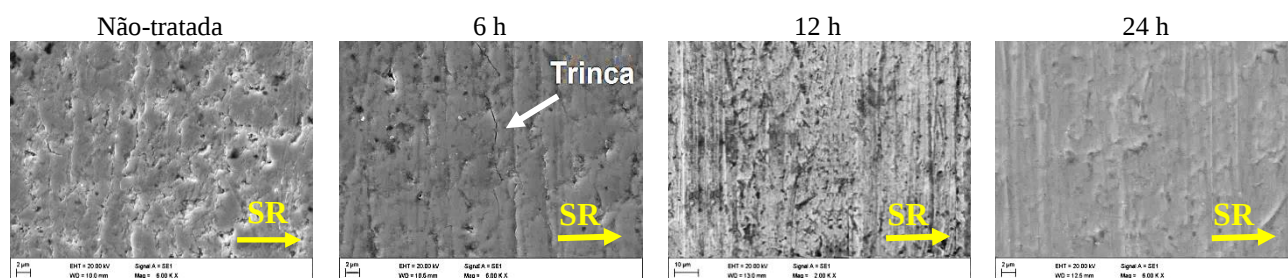


Figura 9 – Imagens do interior das trilhas

A condição de tratamento para tempo de 6 horas apresentou trincas na camada nitretada. Hutchings (1992) correlacionou que o processo de trincamento ocorre quando um material duro exerce tensões maiores que o limite de

resistência das superfícies dos materiais, em contato, as quais sendo geralmente frágeis apresentam tenacidade reduzida fazendo com que o material sofra microtrincamento.

Xi *et al* (2008), no estudo de melhoria das propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico AISI 420, nitretado por plasma a baixa temperatura, da ordem de 350 °C por tempo de 15 h, verificou que: a dureza máxima da camada foi de 1229 HK_{0,025} enquanto o núcleo apresentou dureza de 289 HK_{0,025}, e a alta tensão de compressão residual resultante no interior da camada modificada após a nitretação de plasma pode impedir a geração de trincas de fadiga na camada, porque a tensão de compressão interna sobrepõe à tensão externa atuante, o que leva a redução da tensão efetiva atuante. Assim, a fonte de trincas, no caso por fadiga, é transferida para o substrato, abaixo da camada nitretada.

Mas a situação em estudo está invertida, a trinca ocorrida na condição de 6 h está ocorrendo na camada nitretada em decorrência da tensão de tração causada pelo movimento da ponta do indentador. O que de acordo com Dowson *et al.* (1989), para descrever o processo de iniciação de trincas, supõe-se que os corpos já contem falhas inerentes ou de Griffith. Estas falhas podem ser trincas ou regiões da rede cristalina com grande quantidade de discordâncias presentes a partir de um processo de deformação plástica. Neste caso, a aplicação de uma tensão de tração pode servir como força motriz para propagação das falhas já presentes no material.

Essas falhas presentes podem ser microtrincas presentes na camada de difusão, devido às elevadas tensões residuais compressivas, conforme descrito por Corengia *et al.* (2006) e Xi *et al.* (2008).

Todavia, olhando os resultados, a trinca não ocorre nas superfícies nitretadas por 12 e 24 h, uma vez que a espessura de camada combinada com dureza resultante dos tratamentos, leva a uma tensão limite de resistência tração na camada maior que a tensão de tração resultante do movimento da ponta do indentador, durante o processo de scratch teste, como atribuído por Sanjuán *et al.* (2013) e Jiménez *et al.* (2014).

4. CONCLUSÃO

Todas as amostras apresentaram redução nos valores do coeficiente de atrito, quando comparadas com a amostra não tratada.

A condição de tratamento para o tempo de 6 h apresentou trinca na camada em função da pequena espessura, possivelmente está isenta de tensões residuais, porém no teste de *scratch*, o movimento da ponta do indentador causa um estado de tensões que supera o limite de resistência tração, levando a formação da trinca.

As condições de tratamento para os tempos de 12 e 24 h apresentaram comportamento tribológicos similares através dos valores de coeficiente de atrito 0,068 e 0,066 e μ 0,98 e 0,99, respectivamente.

5. AGRADECIMENTOS

Ao IFPR pela valorização e apoio nesta pesquisa.

A UTFPR pela disponibilização dos seus laboratórios e equipamentos para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Julio Klein Neves – UTFPR, pela disponibilidade do MEV.

A UFPR por proporcionar a realização do trabalho.

Ao CNPq, Fundação Araucária do Estado Paraná, CNPq-Universal Chamada N. 482.380/ 2012-8.

6. REFERÊNCIAS

- AKONO, A. T.; ULM, F.J. An improved technique for characterizing the fracture toughness via scratch test experiments. *Wear* 313, 2014, p.117 – 124.
- BUTTERY, T.C.; ARCHARD, J.F. Grinding and abrasive wear. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*. 1970, 185 p.537 – 552.
- CORENGIA, P.; WALTHER, F.; YBARRA, G.; SOMMADOSSI, S.; CORBARI, R.; BROITMAN, E. Friction and rolling-sliding wear of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. *Wear*, 2006, p. 479 – 485.
- DOWSON, D.; TAYLOR C. M.; GODET, M. *Mechanics Coatings*, France, Elsevier, 1989.
- ESPITIA, L. A.; VARELA, L.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel. *Wear* 30, 2013, p.449 – 456.
- HUTCHINGS, I. M. *Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials*, London, Edward Arnold, 1992.
- HWANG, D. H.; KIM, D.E. and LEE, S.J. Influence of wear particle interaction in the sliding interface on friction of metals. *Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, Shinchondong 134, Seoul 120-749, South Korea* *Wear* 225–229, 1999, pg. 427 – 439.
- ITAL, T. C.; Processo de enriquecimento de nitrogênio e seu efeito na microestrutura e dureza do aço inoxidável 15-5 Ph. Curitiba, 2008. Dissertação de mestrado, UTFPR.
- JIMENEZ, L. B. V.; SANJUAN, L. A. E.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Efeito da nitretação a plasma em baixa temperatura do aço UNS S31803 sobre as propriedades tribológicas medidas em ensaio de esclerometria linear instrumentada. *ABM*, v. 69, 2014.
- LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. 1° Edition. Ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2005.

- RAD, H.F.; AMADEH, A.; MORADI, H. Wear assessment of plasma nitrided AISI H11 steel. *Materials and Design* 32, 2011, p.2635 – 2643.
- SANJUAN, L. A. E.; JIMENEZ, L. B. V.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P; MICROSTRUCTURE AND SCRATCH TEST ON PLASMA NITRIDED AISI 410 STAINLESS STEEL . *ABM*, 2013, v.68, p.81.
- XI, Y. T.; LIU, D.; DONG, H. Improvement of erosion and erosion–corrosion resistance of AISI420 stainless steel by low temperature plasma nitriding. *Applied Surface Science*. 2008, p. 5953 – 5958.
- XI, Y. T.; LIU, D. X.; HAN, D. Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature. *Acta Metall. Sin*, 2008, v.21, p.21 – 29.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

INFLUENCE OF PLASMA NITRIDING TIME AT LOW TEMPERATURE IN TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF STEEL CA-6NM AT LINEAR SCRATCH TEST

Rogério Breganon, rogerio.breganon@ifpr.edu.br¹
Gismar Schilive de Souza, gismar.souza@ifpr.edu.br¹
Giuseppe Pintaúde, pintaude@utfpr.edu.br²
Abel André Cândido Recco, abel.recco@udesc.br³
Silvio Francisco Brunatto, brunatto@ufpr.br⁴

¹Instituto Federal do Paraná – IFPR, Rua Engenheiro Tourinho, 829 – Campo Largo - PR

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Avenida Sete de Setembro, 3165 – Curitiba - PR

³Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Rua Paulo Malschitzki, 200 – Joinville – SC

⁴Universidade Federal do Paraná – UFPR, Avenida Coronel Francisco Heráclito dos Santos, 210 – Curitiba – PR

Abstract. *This work presents results of the study of behavior are presented to abrasive wear of samples CA-6NM Martensitic Stainless Steel plasma nitrided. The samples were provided quenched and tempered with hardness of 292 HV were cut to dimensions of 60 x 20 x 10 mm, wherein the surface analysis were prepared by Lapped, prior to the nitriding treatment. The nitriding treatment was carried out using a source of pulsed DC power with a square wave of 4.5 KW, with gas flow rate of 300 sccm, gas mixture composition of 5% N₂ + 95% H₂ at a pressure of 4, 0 Torr at temperature of 350 ° C for periods of treatments of 6, 12 and 24 hours. For comparison purpose, results for nitrided and non-nitrided CA-6NM are confronted using the tribometer a linear configuration scratching, with constant load 8 N, and diamond indenter Rockwell. Samples were characterized by, micro-hardness, (XRD) X-rays diffraction, optical microscopy and scanning electron, and 3D surface topography. The results indicate that the wear behavior presented by the nitrided sample is significantly better than the non-nitrided sample, still exhibiting a low coefficient of friction module.*

Keywords: *Plasma nitriding, Scratch test, CA-6NM.*