

Influência da temperatura e da mistura gasosa nas propriedades tribológicas e mecânicas do aço DIN 100Cr6 nitrocarbonetado a plasma

Influence of temperature and gas mixture on tribological and mechanical properties of plasma nitrocarburized DIN 100Cr6 steel

Marcos Alves Fontes¹, Vladimir H. B. Scheid², David S. Machado³, Luiz C. Casteletti³, Pedro A. P. Nascente^{1,4}

RESUMO

A nitrocarbonetação a plasma consiste numa técnica de modificação superficial, visando a melhoria das propriedades tribológicas e mecânicas de ligas metálicas, através da difusão simultânea dos elementos nitrogênio e carbono na superfície do componente. O entendimento e o controle nos parâmetros utilizados na nitrocarbonetação a plasma afetam diretamente a morfologia e a microestrutura das camadas, interferindo por consequência nos resultados finais de suas propriedades. Neste trabalho, foi empregado o processo de modificação superficial por nitrocarbonetação a plasma no aço DIN 100Cr6, variando-se a temperatura de tratamento (550 °C e 600 °C) e a concentração de CH₄ na mistura gasosa (0%, 1%, 1,5% e 2%), com tempo de tratamento fixo em 2 horas. As amostras foram caracterizadas por meio das análises de desgaste, de esfera presa, e de microdureza superficial. Os resultados mostraram que as propriedades superficiais da camada formada na liga metálica DIN 100Cr6 puderam ser controladas durante o processo de nitrocarbonetação com plasma pulsado, e que a incorporação dos elementos carbono e nitrogênio melhoraram consideravelmente as propriedades tribológicas e mecânicas da superfície. As amostras nitrocarbonetadas sob uma mistura mais rica de CH₄, independentemente da temperatura de processo, apresentaram as melhores resistências ao desgaste e as amostras nitrocarbonetadas em 550 °C, os melhores resultados de microdureza superficial.

Palavras-chave: Modificação superficial; Aço; Nitrocarbonetação a plasma; Desgaste; Microdureza

ABSTRACT

Plasma nitrocarburizing is a surface modification technique used for improving the tribological and mechanical properties of metal alloys by introducing nitrogen and carbon simultaneously into the steel surface. The understanding and controlling of the parameters used in plasma nitrocarburizing directly affect the surface layers' morphology, microstructure, and properties. In this work, it was performed a surface modification on DIN 100Cr6 steel by the plasma nitrocarburizing process. The variables were the treatment temperature (550 °C and 600 °C) and methane concentration in the gas mixture (0%, 1.0%, 1.5%, and 2.0%), while the treatment time was 2h. The samples were characterized by wear, fixed ball type, and microhardness tests. The results showed that the surface properties of the layer produced in the DIN 100Cr6 metallic alloy could be controlled during the pulsed plasma nitrocarburizing process, and that the incorporation of carbon and nitrogen significantly improved the surface tribological and mechanical properties. The nitrocarburized samples produced under a richer mixture of CH₄, regardless of the process temperature, had the best wear resistance, and the nitrocarburized samples produced at 550 °C had the best surface microhardness results.

Keywords: Surface modification; Steel; Plasma nitrocarburizing; Wear; Micro hardness.

¹Universidade Federal de São Carlos – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – São Carlos (SP) – Brasil

²Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial – Instituto de Estudos Avançados São José dos Campos (SP) – Brasil

³Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais – São Carlos (SP) – Brasil

⁴Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais – São Carlos (SP) – Brasil

Autor correspondente: Marcos A. Fontes – Universidade Federal de São Carlos – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Rod. Washington Luis, km 235 – São Carlos (SP) – Brasil – CEP: 13565-905 – São Carlos (SP) – Brasil
E-mail: fontesma@hotmail.com

Recebido: 02/10/2017 **Aprovado:** 27/11/2017

INTRODUÇÃO

A nitrocarbonetação a plasma é um processo termoquímico de endurecimento superficial, que utiliza a tecnologia de descarga luminescente para a introdução simultânea de nitrogênio e carbono na superfície da peça⁽¹⁾. O processo é usualmente mais empregado nos aços carbono comuns, devido a estes não possuírem elementos formadores de nitretos, com os aços de média liga⁽²⁾.

O processo pode ser realizado a uma temperatura abaixo da temperatura eutetóide do diagrama Fe-N, denominando de nitrocarbonetação ferrítica, ou acima da temperatura eutetóide, sendo chamado neste caso de nitrocarbonetação austenítica⁽³⁾. Ambos os processos modificam as propriedades superficiais das amostras, devido à formação de fases cristalinas na superfície, denominadas de nitretos e/ou carbonitretos de ferro⁽⁴⁾, melhorando consideravelmente a resistência ao desgaste e à corrosão⁽³⁾.

Uma camada constituída apenas da fase ϵ -Fe_{2,3}N é desejável para a obtenção de uma resistência ao desgaste ótima, porém há uma probabilidade maior da formação de uma camada composta constituída por uma mistura heterogênea de fases ϵ -Fe_{2,3}N e γ '-Fe₄N⁽³⁾.

A constituição da camada composta é muito sensível à quantidade de carbono da atmosfera de tratamento, na qual, de acordo com o diagrama de fases do sistema Fe-C-N, a presença do carbono contribui consideravelmente para a formação da fase ϵ ⁽⁵⁾.

O processo de nitretação, que não apresenta o carbono em sua atmosfera de tratamento, é capaz de produzir uma microestrutura com a ausência da fase ϵ ou, então, em pequena quantidade⁽⁶⁾. A estabilização da fase ϵ é possível com a utilização, por exemplo, do metano como fonte de carbono da atmosfera de nitrocarbonetação⁽⁷⁾.

No caso da nitrocarbonetação ferrítica, a camada superficial formada é constituída da camada composta mais a zona de difusão adjacente a ela, sendo esta última responsável pelo aumento na dureza superficial devido à presença de nitretos de ferro e de seus elementos de ligas, além do nitrogênio absorvido. A profundidade total da camada nitrocarbonetada pode chegar a 1 mm⁽⁷⁾.

No caso da nitrocarbonetação austenítica, além da produção de uma camada composta mais espessa que aquela produzida pela nitrocarbonetação ferrítica, há a formação de uma camada

de austenita transformada que está presente entre a camada composta e a zona de difusão^(8,9).

O objetivo deste estudo é investigar a influência da temperatura (nitrocarbonetação ferrítica e austenítica) e da concentração de metano na resistência ao desgaste e na dureza superficial do aço DIN 100Cr6 submetido ao processo de nitrocarbonetação a plasma. A liga escolhida para o estudo é utilizada como matéria-prima na fabricação de um componente mecânico aplicado em compressores herméticos para refrigeração.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os substratos do aço DIN 100Cr6, com composições químicas apresentadas na Tabela 1, foram nitrocarbonetados a plasma, utilizando uma descarga luminescente d.c. pulsada e pressão de trabalho de 3 mbar, em um equipamento industrial MP-250 da Metal Plasma Ltda. A tensão aplicada, na faixa de 300 a 500V, e a corrente utilizada, foram ajustadas de tal forma a garantir as temperaturas de processo desejadas.

Utilizaram-se como parâmetros de processo as seguintes condições: temperaturas de tratamento de 550 ± 5 °C e 600 ± 5 °C, medidas através de termopares posicionados nas bandejas de apoio das peças; tempo fixo de nitrocarbonetação de 2h; e atmosferas contendo 74% N₂, concentrações de 1, 1,5 e 2,0% de CH₄ (valores relacionados ao fluxo total de gás inserido na câmara, em sccm), e balanço de H₂. Um único substrato do aço também foi nitretado sob uma atmosfera de 25% H₂ - 75% N₂.

As amostras foram resfriadas, dentro da própria câmara de nitrocarbonetação a plasma, com a utilização de uma atmosfera inerte.

Para a análise tribológica, foi utilizado o teste de desgaste por esfera presa, com material da esfera de aço-cromo temperado e diâmetro de 1 polegada. Utilizou-se uma carga de 1,21 N (Fig.1), rotação de 400 rpm, sem a presença de lubrificantes ou abrasivos, com tempos de testes de 5, 10, 15 e 20 minutos (Tabela 2).

Para cada uma das oito amostras, nitrocarbonetadas nas oito condições diferentes, utilizou-se uma única esfera para os quatro tempos de testes distintos. A cada teste realizado, a esfera era limpa com álcool e seca, e então posicionada no fuso girante do equipamento, rotacionada em relação a posição anterior.

Os diâmetros das calotas foram medidos utilizando-se um microscópio óptico de luz refletida Carl Zeiss, modelo Axio Lab.A1,

Tabela 1: Composição química da amostra de liga ferrosa.

DIN 100Cr6	Composição Química (% em peso)				
	Fe	C	Cr	Mn	Si
Valor nominal (AISI)	Balanço	0,98 a 1,10	1,30 a 1,60	0,25 a 0,45	0,15 a 0,35
Valor determinado	Balanço	0,90	1,53	0,33	0,25

Tabela 2: Detalhes experimentais do teste de desgaste.

Material da Amostra	Material da esfera	Rotação (rpm)	Carga (N)	Distância de deslizamento (m)	Abrasivo	Lubrificante
Aço DIN 100Cr6	Aço-cromo (dureza 720 HV), diâmetro 1"	400	1,21	160, 320, 480 e 640	Não	Não

com câmera integrada, sendo que os valores apresentados correspondem ao valor médio de 8 medições distintas em posições escolhidas aleatoriamente.

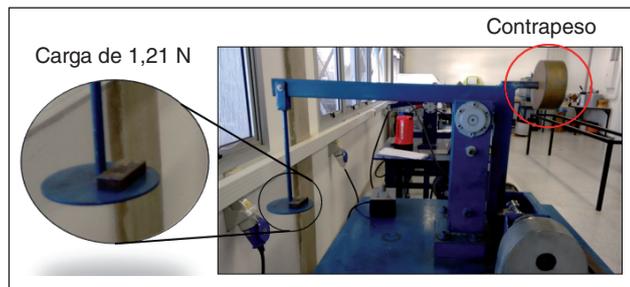


Figura 1: Equipamento de teste de desgaste (esfera presa), com detalhe para a presença da carga utilizada durante os ensaios.

De posse dos diâmetros médios calculados, foi utilizada a Eq. 1 para a determinação do volume de desgaste, da cratera de desgaste, dada em milímetros cúbicos (mm^3)⁽¹⁰⁾.

$$V = \frac{\pi b^4}{64r} \quad (1)$$

onde: r = raio da esfera [mm]; b = diâmetro médio da calota de desgaste [mm]; V = volume de desgaste [mm^3].

Também foi calculada a profundidade da cratera de desgaste, fazendo uso da equação 2 apresentada a seguir ⁽¹¹⁾:

$$V = \frac{\pi}{3} h^2 (3r - h) \quad (2)$$

onde: r = raio da esfera [mm]; h = profundidade da cratera [mm]; V = volume de desgaste [mm^3].

Para a análise de microdureza, utilizou-se o microdurômetro Buehler modelo 1600-6300 (Fig. 2). A escala utilizada para a medição, foi a microdureza Vickers, com aplicação da carga de 100 gf, fazendo a leitura em 12 posições superficiais diferentes, selecionadas de forma aleatória.



Figura 2: Equipamento de medição de microdureza, com detalhe para o contato do penetrador na amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Tribológica

As Figs. 3 e 4 apresentam as imagens das calotas de desgastes obtidas após o teste de desgaste de esfera presa, para as oito

amostras nitrocarbonetadas nas oito condições de tratamentos distintos. A Fig. 3 é referente à temperatura de 550 °C e a Fig. 4, à temperatura de 600 °C.

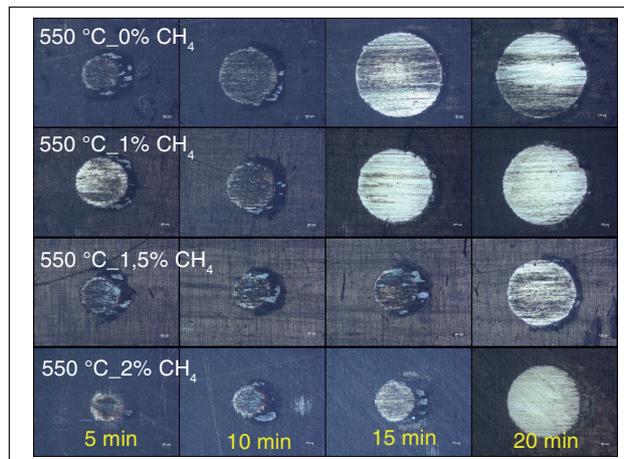


Figura 3: Calotas de desgaste para amostras nitrocarbonetadas a 550 °C.

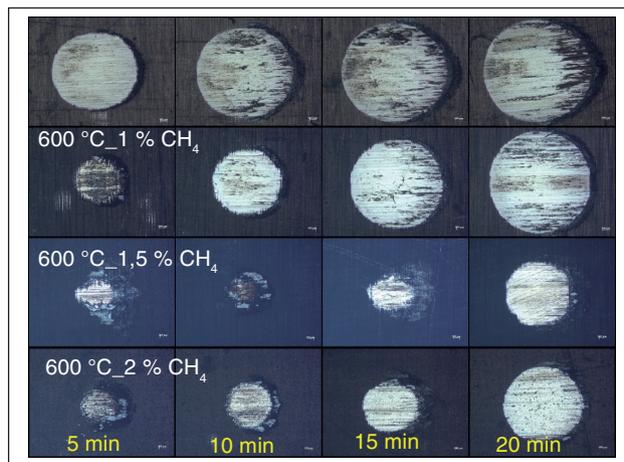


Figura 4: Calotas de desgaste para amostras nitrocarbonetadas a 600 °C.

Cada linha das Figs. 3 e 4 corresponde às imagens das calotas de desgaste das amostras nitrocarbonetadas nas diferentes concentrações de CH_4 , sendo a primeira linha com concentração de 0% de CH_4 , a segunda com 1%, a terceira 1,5% e a quarta linha com 2%.

As colunas representam as imagens das calotas de desgaste para os quatro diferentes tempos de testes. A primeira coluna com tempo de teste de 5 min (ou distância de deslizamento de 160 m), a segunda coluna de 10 min (distância de 320 m), a terceira de 15 min (distância de 480 m) e a quarta de 20 min (distância de 640m).

Uma vez determinado os valores dos diâmetros das calotas, utilizou-se a Eq. 1 para cálculo do volume de desgaste, e os seus resultados estão apresentados nos gráficos das Figs. 5 e 6, para as amostras nitrocarbonetadas nas temperaturas de 550 °C e 600 °C respectivamente.

Os resultados apresentados nas Figs. 5 e 6 mostram que as amostras nitrocarbonetadas com concentrações mais ricas em CH₄, independente da temperatura de processo, apresentaram os melhores resultados, ou seja, apresentaram os menores volumes de desgaste e conseqüentemente as melhores resistências ao desgaste quando comparadas com os resultados das amostras nitrocarbonetadas em uma mistura gasosa isenta ou com baixa quantidade de metano. Estes resultados podem ser atribuídos às diferentes fases presentes na camada composta para diferentes parâmetros de nitrocarbonetação.

As maiores resistências ao desgaste foram encontradas para as amostras nitrocarbonetadas com 1,5% e 2% de CH₄, para ambas as temperaturas, por apresentarem em suas microestruturas grande quantidade da fase ε e somente traços da fase γ'. A alta concentração de metano na mistura gasosa favorece a formação da fase ε, a qual apresenta uma maior dureza e uma maior resistência ao desgaste do que a fase γ' (12).

A resistência ao desgaste das amostras tratadas pouco foi influenciada pela variável temperatura, como pode ser observada através da Fig. 7, a qual apresenta os resultados do teste de desgaste para as amostras nitrocarbonetadas com altas concentrações de CH₄ na mistura gasosa, e em ambas as temperaturas.

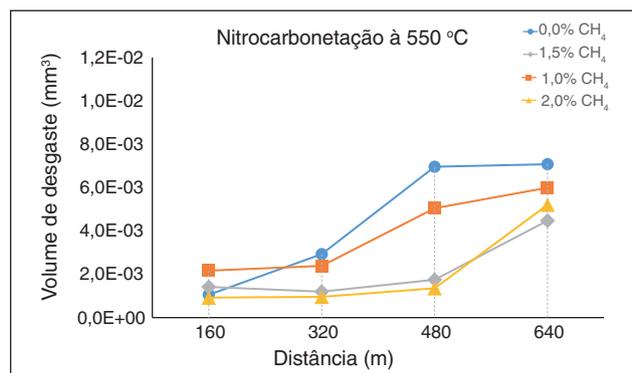


Figura 5: Volume de desgaste das amostras nitrocarbonetadas em 550 °C, em função da concentração de metano na mistura gasosa e da distância de deslizamento.

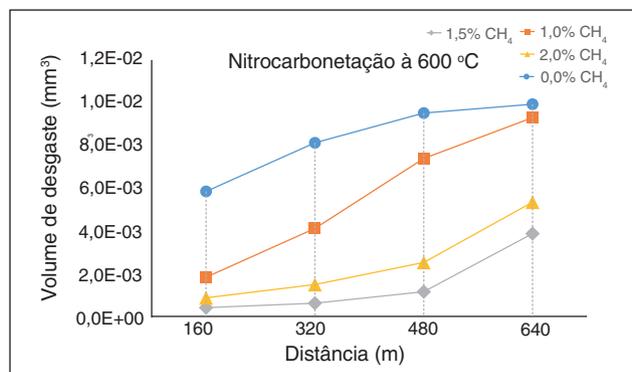


Figura 6: Volume de desgaste das amostras nitrocarbonetadas em 600 °C, em função da concentração de metano na mistura gasosa e da distância de deslizamento.

Além do volume de desgaste, também foi calculada a profundidade da cratera de desgaste para todas as amostras, e os resultados para as amostras nitrocarbonetadas a 600 °C podem ser verificados através da Fig. 8.

As Figs. 9, 10, 11 e 12 apresentam as micrografias das amostras nitrocarbonetadas na temperatura de 600 °C para as concentrações de 0% CH₄, 1% CH₄, 1,5% CH₄ e 2,0%, respectivamente.

Por intermédio das ilustrações esquemáticas da Fig.8, é possível verificar, visualmente, que não houve o rompimento da camada superficial formada para todas as amostras.

A amostra com 0% CH₄, apesar de apresentar uma camada superficial contendo predominantemente a fase γ' em sua

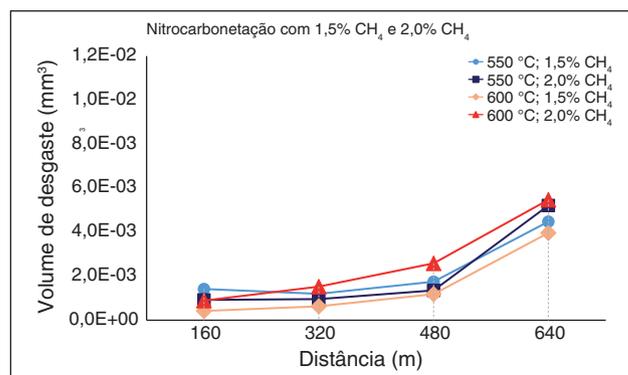


Figura 7: Volume de desgaste das amostras nitrocarbonetadas com mistura gasosa contendo 1,5% CH₄ e 2% CH₄, em ambas temperaturas.

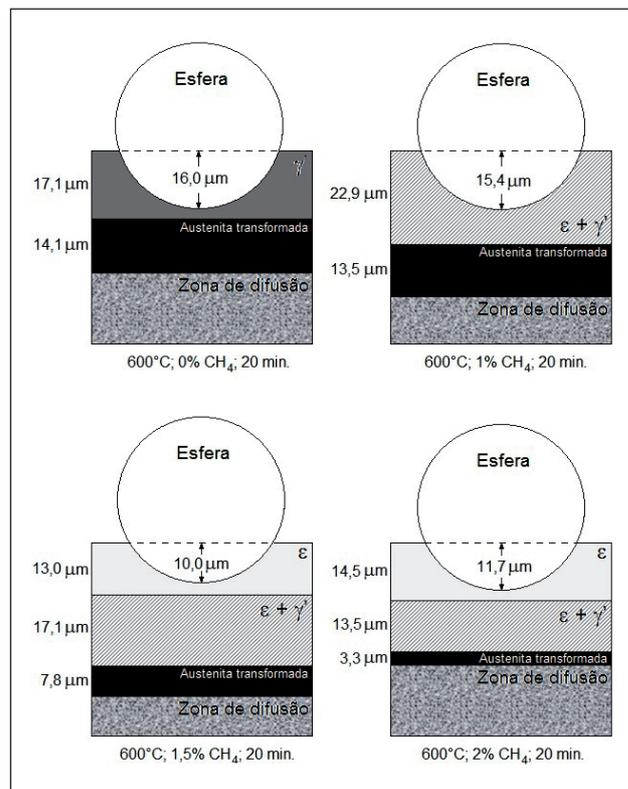


Figura 8: Ilustração esquemática da profundidade da cratera de desgaste (temperatura de 600 °C; 4 misturas gasosas; 20 minutos de teste).

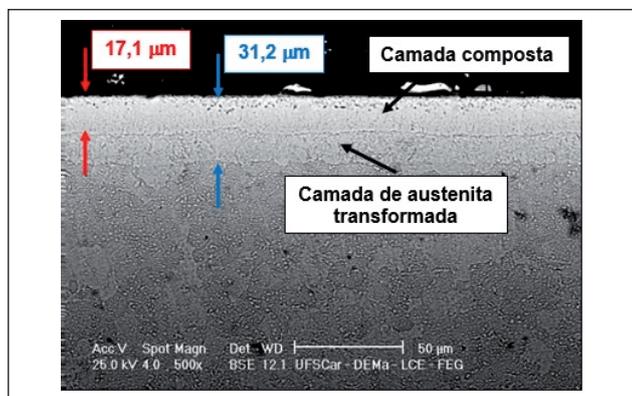


Figura 9: Micrografia da amostra nitrocarbonetada em 600 °C com 0% CH₄.

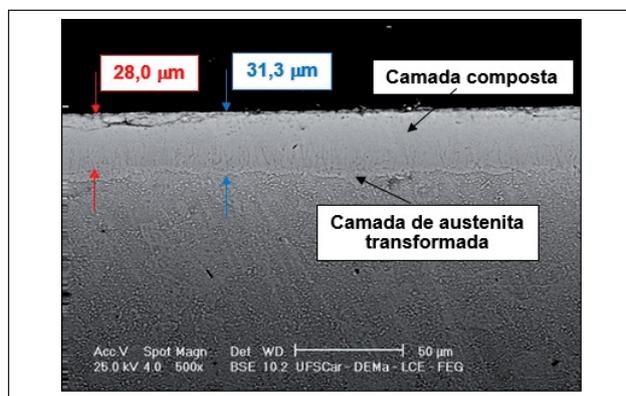


Figura 12: Micrografia da amostra nitrocarbonetada em 600 °C com 2% CH₄.

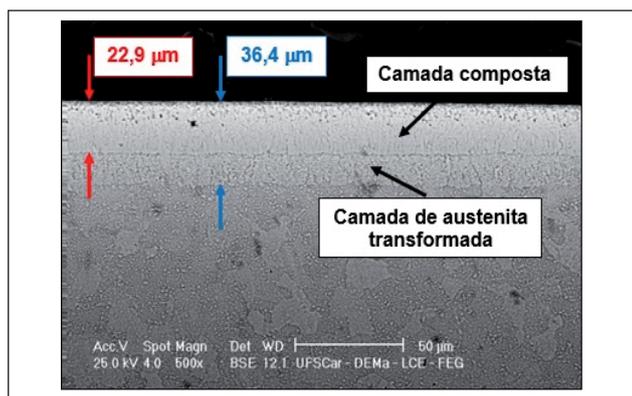


Figura 10: Micrografia da amostra nitrocarbonetada em 600 °C com 1% CH₄.

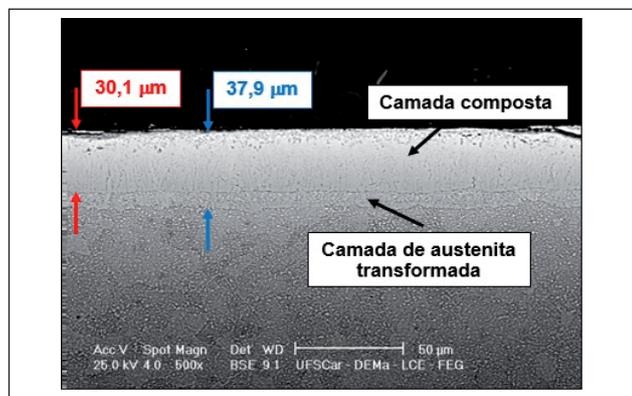


Figura 11: Micrografia da amostra nitrocarbonetada em 600 °C com 1,5% CH₄.

microestrutura, a qual apresenta menor resistência ao desgaste do que a fase ϵ , não teve sua camada superficial rompida, justamente porque a espessura da camada composta formada foi ainda maior do que a profundidade da cratera para a temperatura de 600 °C.

Para as outras amostras, em especial para as amostras nitrocarbonetadas com 1,5% e 2% de CH₄, a presença de uma camada superficial contendo predominantemente a fase ϵ com elevada espessura, foi essencial para garantir uma menor remoção de material no teste de desgaste e uma consequente redução na profundidade da cratera de desgaste.

Caracterização Mecânica

O gráfico da Fig.13 apresenta os resultados da análise de microdureza em todas as amostras nitrocarbonetadas.

Cada ponto do gráfico representa a média de 12 medições distintas, realizadas na superfície da amostra em posições selecionadas aleatoriamente. É possível verificar que os melhores resultados de microdureza superficial foram para as amostras nitrocarbonetadas na menor temperatura, de 550 °C.

A dureza da camada superficial, quando medida no topo da amostra, depende da formação da fase existente e da profundidade da própria camada superficial. Tratamentos executados em temperaturas maiores devem apresentar, além de uma maior profundidade de difusão de nitrogênio, os maiores valores de dureza superficial⁽¹³⁾.

Contudo, as amostras nitrocarbonetadas a 600 °C apresentaram uma espessura da camada de micro-porosidade (Fig. 14) bem maior que amostras nitrocarbonetadas a 550 °C (Fig.15), fazendo com que os resultados de dureza superficial fossem piores, justamente pela interferência da camada de micro-porosidade.

Também, para uma mesma temperatura, conforme há um aumento na concentração de CH₄, há uma tendência no aumento da dureza superficial. A explicação para este fato pode ser atribuída à maior quantidade de fase ϵ e menor quantidade de fase γ' na microestrutura para maiores concentrações de CH₄.

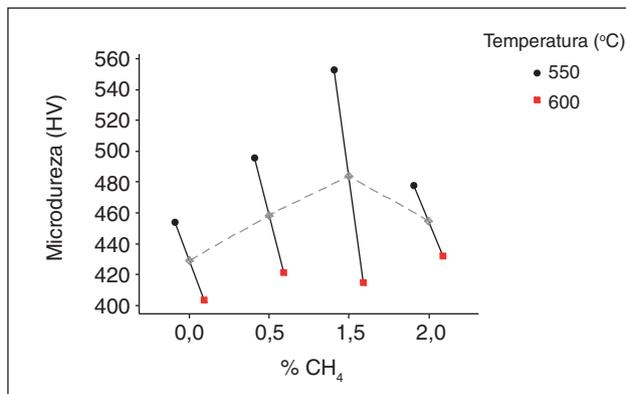


Figura 13: Resultados da microdureza das amostras nitrocarbonetadas.

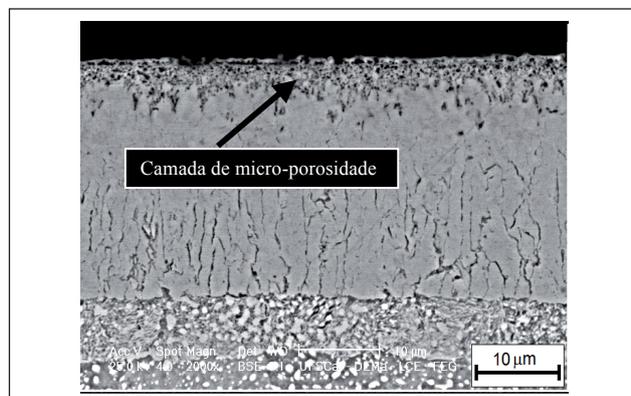


Figura 14: Detalhe da camada de micro-porosidade formada na amostra tratada a 600 °C com concentração de 1,5% de CH₄.

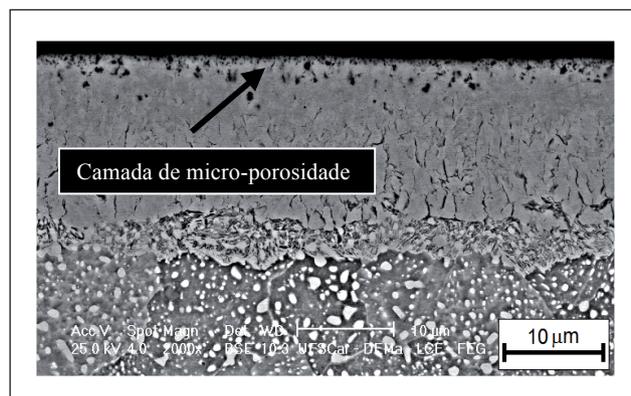


Figura 15: Detalhe da camada de micro-porosidade formada na amostra tratada a 550 °C com concentração de 1,5% de CH₄.

As amostras nitretadas (0% de CH₄), para ambas temperaturas, apresentaram grande quantidade de fase γ' em suas microestruturas, com apenas traços da fase ϵ . Devido a isto, a dureza superficial foi a mais baixa dentro da amostragem de suas temperaturas.

CONCLUSÕES

O presente estudo mostra que as propriedades superficiais da camada formada na liga metálica DIN 100Cr6 podem ser controladas durante o processo de nitrocarbonetação com plasma pulsado. As modificações promovidas na superfície do material, através da incorporação dos elementos carbono e nitrogênio, melhoram consideravelmente as propriedades tribológicas e mecânicas por meio da formação de nitretos e carbonitretos.

Os resultados do teste de desgaste mostram que as amostras nitrocarbonetadas em uma mistura mais rica em CH₄, independentemente da temperatura de processo utilizada, apresentaram melhores resistências ao desgaste do que as amostras nitrocarbonetadas com baixa quantidade ou 0% de CH₄. As altas concentrações do gás metano na atmosfera de tratamento favorece a formação da fase ϵ , a qual apresenta uma maior dureza e conseqüentemente uma maior resistência ao desgaste em comparação com a fase γ' .

Os resultados da microdureza superficial mostram que os melhores resultados foram obtidos para as amostras nitrocarbonetadas na temperatura de 550 °C, justamente porque nesta temperatura a camada de micro-porosidade superficial foi bem menor que a camada formada a 600 °C, interferindo menos nos resultados finais de microdureza superficial.

Para uma mesma temperatura, o aumento na concentração de CH₄ na mistura gasosa também melhora os resultados da microdureza superficial devido à maior proporção da fase ϵ formada nesta condição.

Desta forma, conclui-se que os parâmetros temperatura e composição da mistura gasosa são variáveis importantes no processo de nitrocarbonetação a plasma, pois a correta seleção dos mesmos impactará nos resultados finais de microdureza e de resistência ao desgaste das amostras de material DIN 100Cr6.

AGRADECIMENTO

Este trabalho teve apoio do CNPq (processo n° 304555/2013-4).

REFERÊNCIAS

- MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J., Thermochemical surface engineering of steels. Cambridge, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2015.
- BRÜHL, S. P. et al., Tribological behaviour of nitrided and nitrocarburized carbon steel used to produce engine parts. Industrial lubrication and tribology, v.68, n.1, p.125-133, 2016.
- HEYDARZADEH SOHI, M. et al., Effect of plasma nitrocarburizing temperature on the wear behavior of AISI 4140 steel. Surface and Coatings Technology, v.205, n.1, p.S84-S89, 2010.
- JACK, K. H., Results of further X-ray structural investigations of the Iron-Carbon and Iron-Nitrogen system and of related interstitial alloys. Acta Crystallographica, v.3, n.5, p.392-394, 1950.
- BASSO, R. L. O., Efeito do Carbono no Processo de Nitrocarbonização com Plasma Pulsado da Liga Metálica AISI H13. 147 folhas. Tese de Doutorado – Instituto de Física Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas, SP, 2007.
- RIE, K. T.; SCHNATBAUM, F., Influence of pulsed d.c.-glow-discharge on the phase constitution of nitride layers during nitrocarburizing of sintered materials. Materials Science and Engineering: A, v.140, p.448-453, 1991.
- DAVIS, J. R., Surface hardening of steels: understanding the basics. Ohio, ASM International, 2002.
- SUHADI, A.; LI, C. X.; BELL, T., Austenitic plasma nitrocarburising of carbon steel in N₂-H₂ atmosphere with organic vapor additions. Surface and Coatings Technology, v.200, n.14, p.4397-4405, 2006.
- LI, S.; MANORY, R. R.; HENSLER, J. H., Compound layer growth and compound layer porosity of austenite plasma nitrocarburized non-alloyed steel. Surface and Coatings Technology, v.71, n.2, p.112-120, 1995.

10. RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M.,. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. *Surface and Coatings Technology*, v.79, n.1-3, p.231-239, 1996.
11. KASSMAN, A. et al., A new test method for the intrinsic abrasion resistance of thin coatings. *Surface and Coatings Technology*, v.50, n.1, p.75-84, 1991.
12. WEI, R. et al., The effects of low-energy-nitrogen-ion implantation on the tribological and microstructural characteristics of AISI 304 stainless steel. *Journal of Tribology*, v.116, n.4, p.870-876, 1994.
13. GAO, Y.; GUO, X. P.; WEI, R., Rapid nitriding of pure iron by thermal plasma jet irradiation. *Surface and Coatings Technology*, v.201, n.6, p.2829-2834, 2006.