

CARACTERIZAÇÃO DO AÇO DIN 18MnCrSiMo6-4 NITRETADO A PLASMA COM MISTURA GASOSA COMPOSTA POR 76% N₂

Rafael Luciano Dalcin¹
Leonardo Fonseca Oliveira²
Alexandre da Silva Rocha³

^{1, 2, 3}Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Transformação Mecânica, Porto Alegre, RS, Brasil
E-mails: rafael.dalcin@ufrgs.br¹; leonardo.fonseca@ufrgs.br²; alexandre.rocha@ufrgs.br³

Resumo. Os novos aços bainíticos de resfriamento contínuo são uma excelente alternativa quando deseja-se associar elevada dureza, tenacidade e resistência à fadiga. As propriedades da superfície destes materiais podem ser aprimoradas ainda mais por processos de nitretação a plasma, sem afetar negativamente suas propriedades de núcleo, justamente por permitir o uso temperaturas mais baixas que os tratamentos convencionais. Assim, o objetivo deste estudo é investigar os efeitos da nitretação a plasma sobre as propriedades superficiais do aço bainítico DIN 18MnCrSiMo6-4. Tratamentos com duração de 3, 6 e 9 h foram realizados, utilizando como parâmetros temperatura de 500 °C, atmosfera gasosa composta por 76% N₂ e 24% H₂ e pressão de 3 mbar. As camadas nitretadas foram caracterizadas através de análises de microscopia ótica, ensaios de microdureza e difração de raios-X. Nas situações investigadas, verificou-se um aumento na profundidade da camada nitretada com o uso de tratamentos mais longos. Todos os tratamentos apresentaram aumento de dureza próximo à superfície, inclusive foram verificadas nesta região dureza próximas a 1300 HV_{0,1}. Em todos os tratamentos realizados constatou-se a formação predominante da fase de nitretos ϵ na zona de compostos.

Palavras chave: Nitretação a plasma. Aço bainítico de resfriamento contínuo. Difração por raios-X.

1. INTRODUÇÃO

Estima-se um aumento de 7% em 2009 para até 36% em 2020 na proporção dos aços avançados de alta resistência mecânica (Advanced High Strength Steel - AHSS) utilizados na fabricação de componentes automotivos (Jin, 2011). Logo, muitos grupos em todo o mundo estão realizando pesquisas sobre esses novos tipos de aço para entender melhor suas aplicações (Galán *et al.*, 2012). Os AHSS foram considerados os materiais mais promissores para veículos no século XXI devido à combinação única de excelente desempenho e custo competitivo (Zhao e Jiang, 2018). Com base nos diferentes estágios de desenvolvimento, os AHSS são geralmente divididos em três gerações. A Figura 1 apresenta um gráfico comparativo entre o alongamento e o limite de resistência à tração das três gerações de AHSS (Keeler e Kimchi, 2015).

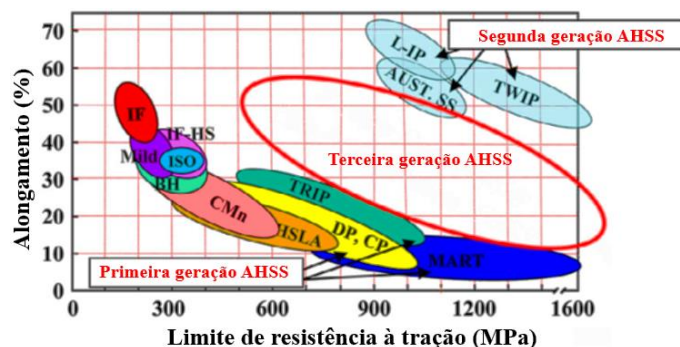


Figura 1. Relação entre alongamento e limite de resistência à tração das três gerações de AHSS (Keeler e Kimchi, 2015; Zhao e Jiang, 2018)

Os modernos aços bainíticos de resfriamento contínuo da terceira geração apresentam valores de resistência à tração na faixa de 800–1400 MPa, fornecem novos perfis de propriedades e permitem a fabricação de componentes complexos sem tratamento subsequente de têmpera e revenimento. Pelo fato desses materiais apresentarem boa combinação entre resistência mecânica e tenacidade, são considerados uma excelente alternativa para aços martensíticos temperados e

revenidos (Zajac *et al.*, 2005; Luo *et al.*, 2010; Lembke *et al.*, 2014; Merkel e Engineer, 2014; Bhadeshia, 2015; Bruchwald *et al.*, 2015; Buchmayr, 2016). Ainda, de acordo com Lembke *et al.* (2014), a dureza superficial dos aços bainíticos após a nitretação pode ser comparada com a dos aços temperados e revenidos.

No caso específico da nitretação a plasma, a dependência do tempo e da temperatura para formação da camada nitretada e a obtenção da resistência mecânica e dureza adequadas são altamente impactados pelos precipitados encontrados no aço antes da nitretação (substrato). Portanto, o propósito deste estudo é investigar a influência da nitretação a plasma sobre as propriedades da superfície de aços bainíticos de resfriamento contínuo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Barras laminadas a quente do aço DIN 18MnCrSiMo6-4 (resfriado continuamente), com diâmetro 43,2 mm foram seccionadas em discos de faces planas de 10 mm de altura. A composição química é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço DIN 18MnCrSiMo6-4

Elementos químicos (% de massa)								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0,189	1,16	1,35	0,0097	0,0147	1,14	0,263	0,058	0,0136
Co	Cu	Nb	Mg	V	Ti	W	Sn	B
<0,01	0,09	<0,001	–	<0,001	0,002	<0,01	0,0072	0,0007

2.2. Processo de nitretação a plasma

Para garantir condições de pré-tratamento semelhantes entre os substratos, as superfícies planas das amostras foram preparadas com lixamento gradual, utilizando lixas d'água com granulometria variável de 80 a 1200 mesh, alternando o sentido em 90° em cada etapa do lixamento. Posteriormente, foi realizado polimento com pasta de diamante de 3 µm. Antes da realização do tratamento de nitretação a plasma, as amostras utilizadas foram limpas com algodão embebido em álcool etílico e acetona.

Os tratamentos de nitretação a plasma foram conduzidos em uma câmara de nitretação a plasma experimental construída no Laboratório de Transformação Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, o equipamento possui capacidade para 212 litros e é equipado com uma fonte de alimentação com formato de onda senoidal retificada de 120Hz. Os parâmetros de tratamento adotados foram temperatura de 500 °C com duração de 3, 6 e 9 horas. Para todos tratamentos foi utilizada pressão de 3 mbar e uma mistura gasosa constituída por 24% gás H₂ e 76% gás N₂, em volume. Após a nitretação a plasma, as amostras foram lentamente resfriadas em vácuo até a temperatura ambiente. A Figura 2 apresenta as amostras utilizadas durante um dos tratamentos de nitretação a plasma.



Figura 2. Amostras durante o tratamento de nitretação a plasma

2.3. Caracterização das amostras nitretadas

Após os tratamentos as amostras foram seccionadas com máquina de corte de precisão com disco diamantado em baixa velocidade, para as análises na seção transversal a parte seccionada foi embutida em baquelite. Antes de realizar os ensaios de microscopia ótica, as amostras embutidas foram novamente lixadas e polidas conforme os procedimentos adotados no item 2.2. Após a etapa de preparação, as amostras foram atacadas com Nital 3%, em tempos de aproximadamente 15 segundos, e em seguida, lavadas em água corrente e secadas. A aquisição de imagens foi efetuada por um microscópio óptico OLYMPUS GX-51 em conjunto do software ANALYSIS.

Para verificação do gradiente de dureza formado na zona superficial afetada pelos tratamentos foram construídos perfis de microdureza Vickers na seção transversal de todas as amostras nitretadas. Em cada ponto de medição foi utilizando carga de 100 gf aplicada por 10 segundos, seguindo recomendações da norma ASTM E384 (ASTM Standard, 2017).

Os ensaios de difração por raios-X foram executados para verificar a formação das fases de (carbo) nitretos das fases $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}(\text{C})\text{N})$ e $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ presentes na superfície das amostras nitretadas. O difratômetro utilizado é equipado com tubo de raios-X de radiação Cr, com comprimento de onda de 2,2897 Å. Os ângulos 2θ analisados compreendem um intervalo de 50° a 166° , com espaçamento de $0,01^\circ$ e tempo de coleta de 200 s em cada passo. Os difratogramas foram analisados no software *PROFEX-BGMN* (Doebelin e Kleeberg, 2015) com arquivos de informações cristalográficas (CIFs) oriundos do *Inorganic Crystal Structures Database* (Karlsruhe, 2019).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia ótica

As metalografias da seção transversal das amostras tratadas nitretadas são apresentadas na Figura 3. É possível observar a formação de uma estreita zona de compostos na região mais superficial, logo abaixo tem-se a região da zona de difusão que se prolonga até o núcleo (região não afetada pelo tratamento) das amostras. A profundidade de camada aumenta com os tempos de tratamento, sendo a zona de compostos respectivamente para os tratamentos de 3, 6 e 9 horas: 4,3, 6,7 e 8,2 μm , enquanto a profundidade de camada total (zona de compostos + zona de difusão) igual a 139,2, 192,4 e 245,4 μm .

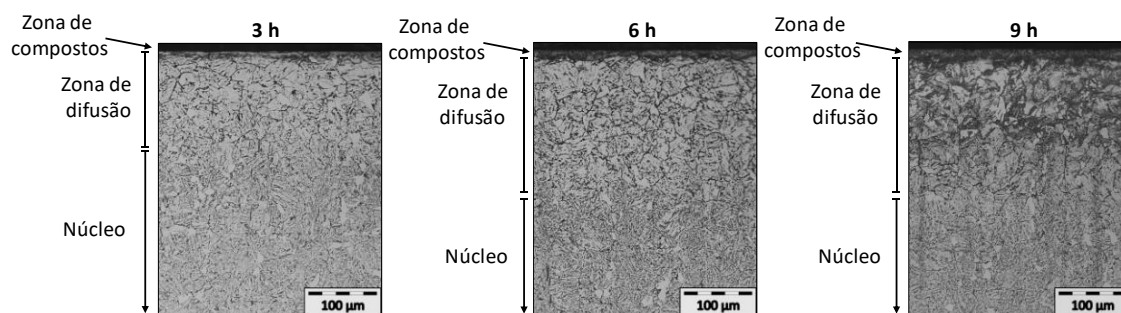


Figura 3. Metalografias da seção transversal das amostras nitretadas

A formação das camadas nitretadas (tanto a zona de compostos quanto a zona de difusão) dependem das condições do processo como tempo, temperatura e mistura gasosa utilizada. Outro fator muito importante é a difusibilidade do nitrogênio que é fortemente influenciada pela composição química e microestrutura do material a ser nitretado (Tong *et al.*, 2003, 2004, 2008; Lin *et al.*, 2006). Todos estes fatores têm grande influência na formação de camadas nitretadas com propriedades adequadas e consistentes.

3.2. Perfis de microdureza

A Figura 4 mostra os perfis de microdureza da seção transversal das amostras nitretadas. Todos os tratamentos apresentaram aumento de dureza próximo à superfície, inclusive foram verificadas nesta região durezas próximas a 1300 $\text{HV}_{0,1}$. A dureza decresce em direção ao centro da amostra até chegar no fim da camada nitretada, onde os substratos apresentam dureza de núcleo de aproximadamente 350 $\text{HV}_{0,1}$.

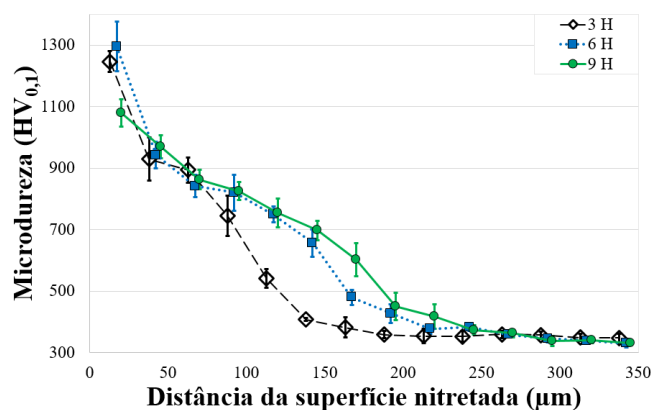


Figura 4. Perfil de microdureza das amostras nitretadas a plasma

As análises por este método revelam que o gradiente de dureza se estende a profundidades além das observadas nas metalografias. O tratamento de menor tempo (3 horas) apresentou camadas menos profundas, mas a dureza de superfície foi similar aos outros tratamentos (6 e 9 horas). Tratamentos com duração de 9 horas praticamente não trouxeram vantagens em relação aos tratamentos de 6 horas, apresentando perfis de dureza semelhantes.

3.3. Difração de raios-X

A Figura 5 apresenta os difratogramas obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos de nitretação a plasma acompanhados de uma amostra de referência não nitretada. Na amostra não nitretada pode-se identificar a presença da fase α , indicando a matriz do substrato de aço.

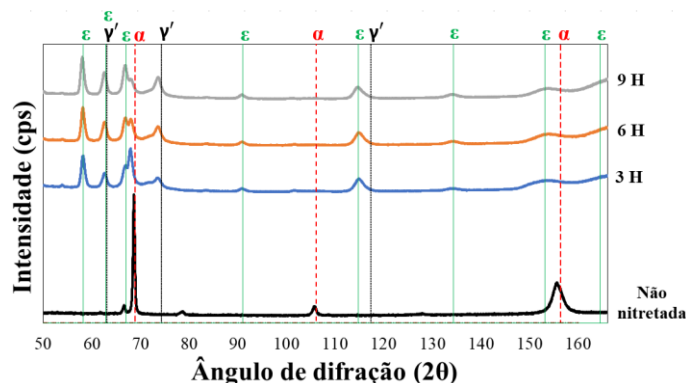


Figura 5. Difratograma de raios-X das amostras

Todas as amostras nitretadas apresentaram picos de difração em mais de uma posição 2θ referentes a formação de nitretos, indicando a formação de camada branca nestes tratamentos. Verifica-se a presença majoritária referente à fase de nitretos ϵ nas posições: 58,2°; 62,9°; 67°; 91,01°; 114,79°; 134,28°; 153,17° e 164,52°, e também indícios que existe à fase de nitretos γ' . A intensidade dos picos do ferro α diminui com o aumento da espessura da camada branca, ao mesmo tempo em que as a presença das fases ϵ e γ' aumenta. Isso ocorre devido à absorção da radiação pelas porções mais superficiais do material e, portanto, os raios difratados pelas porções mais internas são amenizados (Diehl, 2017).

4. CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados apresentados neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser elaboradas:

- (1) Os parâmetros selecionados para a nitretação a plasma do aço 18MnCrSiMo6-4 são adequados para obter a formação de camadas nitretadas;
- (2) Nas situações investigadas, verificou-se um aumento na profundidade da camada nitretada com o uso de tratamentos mais longos;
- (3) Todos os tratamentos apresentaram aumento de dureza próximo à superfície, inclusive foram verificadas nesta região durezas próximas a 1300 Hv_{0,1};
- (4) O tratamento de nitretação a plasma proporcionou a presença majoritária da fase de nitretos ϵ na zona de compostos, bem como indícios da fase de nitretos γ' .

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 (Programa CAPES BRAGECRIM – Processo nº 88881.142485/2017-01 – Auxílio nº 1844/2017), e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq) no âmbito do Processo 311348/2015-7, Produtividade de Pesquisa – PQ 2015.

6. REFERÊNCIAS

- ASTM Standard (2017) “E384 -17 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials”, *ASTM International*, p. 1–40. doi: 10.1520/E0384-17.
- Bhadeshia, H. K. D. H. (2015) *Bainite in Steels*. 3rd ed. Wakefield, UK: Maney Publishing.
- Bruchwald, O. et al. (2015) “In-Situ Monitoring of the Material Transformation in Forged Components”, *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*. Hanser Verlag, 70(3), p. 150–161. doi: 10.3139/105.110259.
- Buchmayr, B. (2016) “Critical assessment 22: Bainitic forging steels”, *Materials Science and Technology*, 32(6), p.

517–522. doi: 10.1080/02670836.2015.1114272.

Diehl, I. L. (2017) *Análise de camadas obtidas por nitretação gasosa controlada nos aços SAE H13 e SAE 4140*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

Doebelin, N. e Kleeberg, R. (2015) “Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN”, *Journal of Applied Crystallography*. International Union of Crystallography, 48, p. 1573–1580. doi: 10.1107/S1600576715014685.

Galán, J. et al. (2012) “Advanced high strength steels for automotive industry”, *Revista de Metalurgia*, 48(2), p. 118–131. doi: 10.3989/revmetalm.1158.

Jin, Y. S. (2011) “Memorie Development of advanced high strength steels for automotive applications”, *La Metallurgia Italiana*, 6, p. 43–48. Available at:

www.gruppofrattura.it/ors/index.php/aim/article/download/300/267 www.gruppofrattura.it/ors/index.php/aim/article/download/300/267.

Karlsruhe, F. (2019) *Inorganic Crystal Structure Database - ICSD*.

Keeler, S. e Kimchi, M. (2015) *Advanced high-strength steels application guidelines V5*. WorldAutoSteel.

Lembke, M. I. et al. (2014) “Nitriren von hochfeste, bainitischen Langprodukten”, *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 69, p. 195–200.

Lin, Y. et al. (2006) “Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment and its effect on structure and properties of plasma nitrided AISI 321 stainless steel”, *Acta Materialia*, 54(20), p. 5599–5605. doi: 10.1016/j.actamat.2006.08.014.

Luo, Y. et al. (2010) “Effect of tempering on microstructure and mechanical properties of a non-quenched bainitic steel”, *Materials Science and Engineering A*. Elsevier B.V., 527(15), p. 3433–3437. doi: 10.1016/j.msea.2010.02.010.

Merkel, C. e Engineer, S. (2014) “Hochfester bainitischer Stahl für Umformanwendungen”, (September), p. 38–41.

Tong, W. P. et al. (2003) “Nitriding iron at lower temperatures”, *Science*, 299(5607), p. 686–688. doi: 10.1126/science.1080216.

Tong, W. P. et al. (2004) “The formation of ϵ -Fe₃-2N phase in a nanocrystalline Fe”, *Scripta Materialia*, 50(5), p. 647–650. doi: 10.1016/j.scriptamat.2003.11.022.

Tong, W. P. et al. (2008) “Low-temperature nitriding of 38CrMoAl steel with a nanostructured surface layer induced by surface mechanical attrition treatment”, *Surface and Coatings Technology*, 202(20), p. 4957–4963. doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.085.

Zajac, S. et al. (2005) “Quantitative structure-property relationships for complex bainitic microstructures”, *EUR. European Commission*, (21245), p. 1–157.

Zhao, J. e Jiang, Z. (2018) “Thermomechanical processing of advanced high strength steels”, *Progress in Materials Science*. Elsevier Ltd, 94, p. 174–242. doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.01.006.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

CHARACTERIZATION OF DIN 18MnCrSiMo6-4 STEEL PLASMA NITRIDED WITH GAS MIXTURE COMPOSED BY 76% N₂

Rafael Luciano Dalcin¹

Leonardo Fonseca Oliveira²

Alexandre da Silva Rocha³

^{1, 2, 3}Federal University of Rio Grande do Sul, Mechanical Transformation Laboratory, Porto Alegre, RS, Brazil

E-mails: rafael.dalcin@ufrgs.br¹; leonardo.fonseca@ufrgs.br²; alexandre.rocha@ufrgs.br³

Abstract. The new continuous cooling bainitic steels are an excellent alternative when it is desired to associate high hardness, toughness and fatigue strength. The surface properties of these materials can be further enhanced by plasma nitriding processes, without negatively affecting their core properties, precisely because it allows the use of lower temperatures than conventional treatments. Thus, the objective of this study is to investigate the effects of plasma nitriding on the surface properties of DIN 18MnCrSiMo6-4 bainitic steel. Treatments with a duration of 3, 6 and 9 h were performed, using as parameters temperature of 500 °C, gas atmosphere composed by 76% N₂ and 24% H₂ and pressure of 3 mbar. The nitrided layers were characterized by analysis of optical microscopy, microhardness tests and X-ray diffraction. In the situations investigated, there was an increase in the depth of the nitrided layer with the use of longer treatments. All treatments presented increase of hardness close to the surface, and were verified in this region hardness close to 1300 HV0.1. In all treatments carried was observed the predominant formation of the ϵ nitride phase in the compound zone.

Keywords: Plasma nitriding, Continuous cooling bainitic steel, X-ray diffraction.