

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO DO PLASMA NA FORMAÇÃO DA CAMADA DE DIFUSÃO E DE COMPOSTOS EM AÇO AISI 4140

¹Kassia Cristina Kafer Escher

¹Eduardo Hoffmann Martins

²Cristiano Brunetti

¹Paulo César Borges

¹Euclides Alexandre Bernardelli

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Mecânica, Campus Curitiba

²Instituto Federal do Paraná, Departamento de Controle e Processos Industriais, Campus Paranaguá

kassiaescher@hotmail.com, eduardomartins@alunos.utfpr.edu.br, cristiano.brunetti@ifpr.edu.br, pborges@utfpr.edu.br, ebarnardelli@utfpr.edu.br

Resumo. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da variação da concentração de nitrogênio durante o ciclo de nitretação por plasma na formação da camada de difusão e de compostos. A concentração de nitrogênio foi controlada alterando o percentual de nitrogênio do fluxo de gás, sendo realizada duas condições de referência com concentração de nitrogênio constante: **NC5** - 5%N₂:75%H₂:20%Ar, **NC75** - 75%N₂:5%H₂:20%Ar durante 120 min; e três condições com variação da concentração de nitrogênio durante o ciclo de nitretação: **NV1** - 5%N₂:75%H₂:20%Ar → 20%N₂:60%H₂:20%Ar → 5%N₂:75%H₂:20%Ar, tempos de 40:40:40 min, **NV2** - 75%N₂:5%H₂:20%Ar → 50%N₂:30%H₂:20%Ar → 25%N₂:55%H₂:20%Ar → 2%N₂:75%H₂:20%Ar, tempos de 10:10:10:90 min, respectivamente; e; **NV3** - 20%N₂:60%H₂:20%Ar → 80%H₂:20%Ar, tempo de 2:18 min, respectivamente, sendo repetido até o tempo total de 120 min. Os resultados mostram que a nitretação com concentração constante de nitrogênio (**NC75**) favorece a formação da camada de compostos, tendo formação predominante da fase ϵ (Fe₂₋₃N), e que utilizando a condição **NV2** pode-se controlar a formação das fases ϵ e γ' , sendo a camada de compostos formada predominantemente pela fase γ' (Fe₄N) e, que na condição **NV3** houve a formação somente da camada de difusão. Pode-se concluir que controlando a concentração de nitrogênio durante a nitretação é possível controlar a formação da camada de compostos e de difusão quanto a espessura, dureza e fases.

Palavras chave: Nitretação à Plasma, Fases, Dureza, Camada de Compostos, Camada de Difusão.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os parâmetros que se pode controlar durante a nitretação a plasma (ex.: temperatura, tempo e pressão), a composição da atmosfera tem grande importância, uma vez que a mesma influencia diretamente no tipo de camada formada. O aumento da concentração de nitrogênio em misturas N₂:H₂ favorece a formação da fase ϵ (Fe₂₋₃N). Por outro lado, a formação da fase γ' (Fe₄N) é predominante em atmosferas com médias e baixas concentrações de N₂ (15-30%) e curtos tempos de tratamento. Quando se tem concentração de N₂ abaixo de 5% a formação da camada de compostos pode ser suprimida (Silva e Mei, 1988). Skonieski *et al.* (2008) estudou o efeito do tempo e da mistura de gases da atmosfera nitretante na formação da camada de compostos e de difusão no aço AISI 4140 e verificou que é possível obter camadas de compostos com diferentes microestruturas e propriedades mecânicas variando a atmosfera de nitretação.

Quando a nitretação a plasma de aços ao carbono é realizada com alta concentração de nitrogênio, tem-se a formação de camadas de compostos e de difusão mais espessas, sendo a camada de compostos formada predominantemente pela fase ϵ (Fe₂₋₃N), conferindo a esta alta dureza, e a camada de difusão por nitretos γ' (Fe₄N) e α'' (Fe₁₆N₂) no formato de agulhas. Por outro lado, realizando a nitretação a plasma com baixa concentração de nitrogênio, a espessura da camada de compostos, formada predominantemente pela fase γ' (Fe₄N), e de difusão, formada pelos nitretos γ' (Fe₄N) e α'' (Fe₁₆N₂), é menor. A dureza da camada de compostos tende a ser menor quanto maior a quantidade da fase ϵ e menor a quantidade da fase γ' (Lamim, 2016).

Lipiana *et al.* (2006) realizou a nitretação de aço-carbono com alta concentração de nitrogênio, obtendo camadas de compostos espessas, e posteriormente realizou um tratamento de revenimento no material nitretado. Os resultados mostram que a camada ϵ formada se decompõe para a formação da fase γ' , e a camada de compostos e de difusão aumenta de espessura.

Neste trabalho propõe-se iniciar uma nova rota de processamento na nitretação por plasma, utilizando diferentes concentrações de nitrogênio em um único ciclo de nitretação como um parâmetro de controle adicional para a formação da camada nitretada, objetivando controlar a espessura, dureza e fases da camada de compostos, bem como controlar a profundidade de endurecimento da camada de difusão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O material de estudo foi cortado em discos com espessura de 6 mm e diâmetro de 25,4 mm, temperado em água a partir de 850°C (30 min de encharque) e revenido na temperatura de 200°C por 60 min, para a dureza de 630 HV0,5. Após tempera as amostras foram retificadas, cortadas, lixada até grana 1200 mesh e polidas com alumina 1 µm. Na Tabela 1 são apresentados os valores de composição química nominal e medida por espectrometria de absorção atômica, cujos resultados medidos são valores médios de três amostras.

Tabela 1 - Composição química nominal e medida (%wt) para o aço AISI 4140
 Fonte: ASM (1995); Autor

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Fe
Norma	0,38 - 0,43	0,75 - 1,00	0,035 máx	0,040 máx	0,15 - 0,30	0,80 - 1,10	0,15 - 0,25	Balanço
Medida	0,40	0,80	0,01	0,03	0,20	0,81	0,17	Balanço

2.2. NITRETAÇÕES

Para a realização das nitretações por plasma foi utilizado o reator de plasma pertencente ao LabPlasma da UTFPR, o qual possui uma câmara de vácuo de Ø300 mm x 300 mm. Utilizou-se uma fonte de corrente contínua pulsada com controle PWM (*Pulse Width Modulation*), sendo os parâmetros t_{on} (tempo ligado), t_{off} (tempo desligado) e Tap (tensão), ajustáveis. As amostras foram submetidas a uma limpeza por plasma na etapa inicial do ciclo de nitretação. As condições de limpeza foram constantes para todas as nitretações realizadas neste estudo, sendo: pressão 3 Torr; fluxo de gás 190 cm³/min, com atmosfera 80% H_2 +20%Ar; temperatura 300°C±10; t_{on} 40 ms, t_{off} 100 ms; tensão 600 V e; tempo de 30 min. Após a limpeza, é iniciado o aquecimento das amostras até a temperatura de nitretação. Este aquecimento é controlado pelo parâmetro t_{on} . Quando a temperatura das amostras chegava a 500°C, ajusta-se os parâmetros e começa a contar o tempo da nitretação. Durante a nitretação variou-se a composição de gases em função do tempo de tratamento e os demais parâmetros foram mantidos constantes.

Durante o patamar de nitretação os parâmetros pressão 4,5 Torr, temperatura 500°C±5, fluxo de gás 200 cm³/min, tensão 600 V e tempo total de 120 min foram mantidos constantes. O t_{on} e t_{off} foram ajustados para controle da temperatura. A concentração de gases e tempo de cada patamar de concentração da atmosfera variaram conforme apresentado na Tab. 2. Após a conclusão dos 120 min de tratamento foi realizado o resfriamento das amostras. Neste interrompe-se o fornecimento dos gases nitrogênio e argônio deixando apenas o hidrogênio, com fluxo de 100 cm³/min. O tempo de resfriamento de 500°C até a temperatura de 100°C é de aproximadamente 50 min.

Tabela 2 – Composição de gases em função do tempo para cada atmosfera utilizada durante a nitretação

Condições de Nitretação	
Parâmetros Utilizados na Nitretação com 5% N_2 (NC5)	
Concentração de gases	5% N_2 +75% H_2 +20%Ar , 120 min.
Parâmetros Utilizados na Nitretação com 75% N_2 (NC75)	
Concentração de gases	75% N_2 +5% H_2 +20%Ar
Parâmetros Utilizados na Nitretação com - 5%20% e 5% de N_2 (NV1)	
Concentração de gases	5% N_2 +75% H_2 +20%Ar (40min) 20% N_2 +60% H_2 +20%Ar (40min) 5% N_2 +75% H_2 +20%Ar (40min)
Parâmetros Utilizados na Nitretação com 75%50%25% e 2% de N_2 (NV2)	
Concentração de gases	75% N_2 +5% H_2 +20%Ar (10min) 50% N_2 +30% H_2 +20%Ar (10min) 25% N_2 +55% H_2 +20%Ar (10min) 2% N_2 +78% H_2 +20%Ar (90min)
Parâmetros Utilizados na Nitretação com 20% e 0% de N_2 (NV3)	
Concentração de gases	20% N_2 +60% H_2 +20%Ar (2minON – 18minOFF)
Obs.	Repete o ciclo 2min 20% de N_2 , 18 min 20% de N_2 até completar o tempo total de 120 min.

2.3. CARACTERIZAÇÕES

Para proteção das camadas e controle do abaulamento de borda, durante a preparação, as amostras foram embrulhadas em fita adesiva de cobre, com espessura 0,06 mm, embutidas com baquelite de alta dureza, lixadas até a grana 1200 mesh e polidas com alumina de 1 μm . A microestrutura foi revelada utilizando-se reagente Nital 2%. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV).

Os ensaios de difração de raios-X, para detecção de fases, foram realizados utilizando-se o equipamento Shimadzu XRD-6100, do Instituto Federal do Paraná – Câmpus Paranaguá, com radiação de Cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 20 mA e tensão de 30 kV. A varredura das amostras foi feita para a faixa de 2θ de 20 a 120°, com configuração Bragg-Brentano, à velocidade de 1°/min. Os resultados apresentados obtidos a partir da difração de raios-X tiveram a intensidade normalizada, para fins de comparação. Os resultados foram analisados com base nos padrões de difração nº 00-006-0627, 00-001-1236, 00-006-0696, 01-088-2324, 01-071-4649, 00-044-1292.

Para a determinação da dureza de topo e dos perfis de dureza foi utilizado um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester modelo HMV-2, equipado com indentador Vickers. O procedimento adotado seguiu as recomendações da norma NBR 6672 (1981), sendo que a carga aplicada foi de 0,5 N durante um tempo de 15 segundos. As medidas de perfil foram realizadas iniciando na superfície até o núcleo. Foram realizados, em cada amostra, três perfis com aproximadamente 10 indentações em cada um e espaçamento mínimo de 2,5 vezes a diagonal da impressão. O valor de dureza para cada profundidade foi calculado a partir da média aritmética de três pontos. A medições de dureza de topo foram realizadas diretamente na camada nitretada, sendo realizadas cinco indentações.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 são apresentas as micrografias e a espessura da camada de compostos do aço AISI 4140 nitretado nas condições N5, N75, NV1, NV2 e NV3. Verifica-se que todas as condições, exceto a NV3, apresentaram a formação da camada de compostos. Observa-se que o aumento da concentração de nitrogênio favorece o crescimento da espessura da camada de compostos, o que está de acordo com (Michalski, *et al.*, 2007) e (Lightfoot e Jack, 1977). Para o caso das atmosferas com concentração de nitrogênio variável, verifica-se que mesmo variações entre 20 e 5% de nitrogênio, favoreceram a formação de uma camada de compostos com 1,7 μm . Já a atmosfera que a concentração de nitrogênio oscilou entre 20 e 0% de nitrogênio inibiu a formação da camada de compostos.

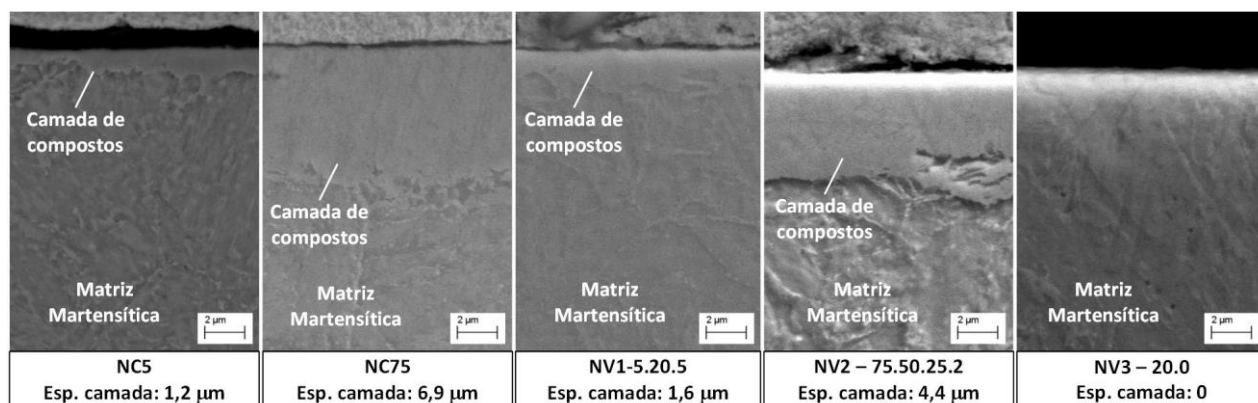


Figura 1. Micrografias das amostras nitretadas obtidas por MEV com concentração constante de nitrogênio (NC5 e NC75) e com concentração variável de nitrogênio (NV1, NV2 e NV3). Ampliação de 10 kX

Na Fig. 2 são apresentados os resultados de difração raios-X (DRX). A análise destes DRX permite verificar que para a condição de fornecimento foram identificados apenas picos referentes a fase martensita, para a condição NC5 e NV1 a camada de compostos é formada predominantemente pela fase γ' (Fe_4N), para a condição NC75 a camada é formada pelas fases γ' (Fe_4N) e ϵ (Fe_{2-3}N), para a condição, para a condição NV2 verifica-se que apesar de iniciar em uma atmosfera com 75% de nitrogênio a redução gradativa da concentração desestabilizou a fase ϵ e favoreceu a formação da fase γ' . Este resultado é coerente visto que a redução da concentração de nitrogênio da atmosfera e a difusão para o substrato reduz a concentração de nitrogênio da camada (Lipiani, *et al.*, 2006). A análise do DRX obtido a partir da amostra NV3 permite verificar apenas picos referentes a fase martensita, mostrando que a camada de compostos não se formou. Uma conclusão evidente é que o aumento da concentração de nitrogênio favorece a formação da fase ϵ e que a restrição deste elemento na atmosfera e difusão deste para o interior da amostra inibe o crescimento da camada de compostos e favorece a formação da fase γ' (Fe_4N).

Os perfis de dureza e a profundidade de endurecimento são apresentadas nas Fig. 3. A análise dos resultados obtidos para as amostras N5 e N75 permite verificar uma leve redução na profundidade de endurecimento e aumento da dureza de topo com o aumento da concentração de nitrogênio na atmosfera. Isto ocorre devido a formação da camada de compostos em especial com a formação da fase ϵ , ou seja, o aumento do potencial de nitrogênio não proporciona um aumento da profundidade de endurecimento e sim a formação de fase mais rica em nitrogênio. Comparando a condição NV2 com a condição N75 pode se verificar o efeito de inibir a formação da fase ϵ devido a redução do teor de N_2 . Verifica-se neste caso que a condição NV2 apresenta uma profundidade de endurecimento levemente maior. A condição NV3 mostra que favorecer a formação da camada de compostos com 20% de N_2 e posteriormente remover o N_2 da plasma e manter a temperatura para a difusão pode ser uma estratégia interessante para se obter camadas de difusão espessas. Esta condição produziu a maior profundidade de endurecimento.

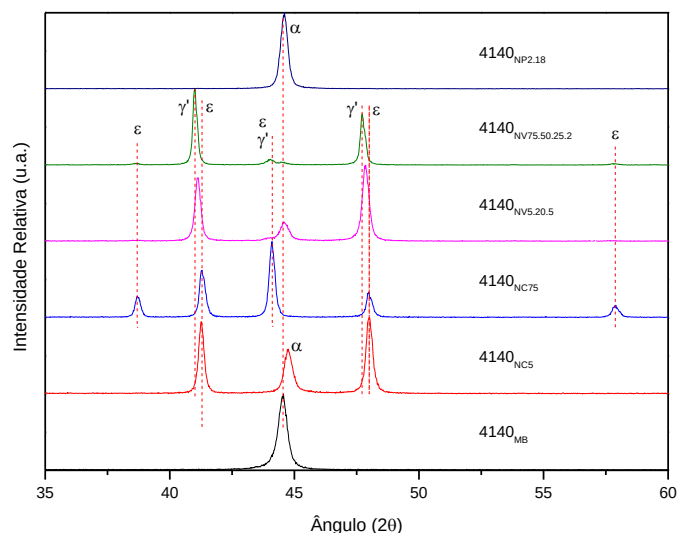


Figura 2. Difração de Raios-X (Cr K α) das condições para o aço AISI 4140

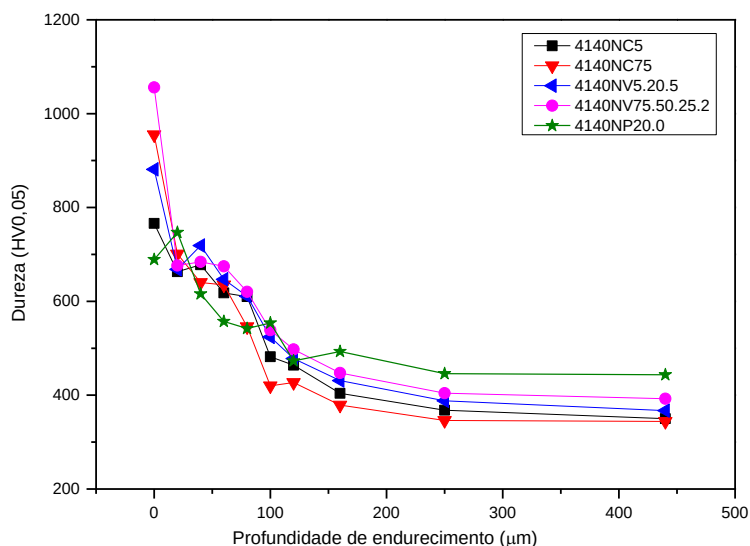


Figura 3. Perfil de Dureza para os materiais tratados a nitretação com mistura de gases constante e variável

4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que as camadas de compostos mais espessas formam-se em atmosferas mais ricas de N_2 . Utilizando nitretações com variação da concentração de nitrogênio é possível controlar espessura e as fases formadas da camada de compostos, sendo que na condição NV3 é possível formar somente a camada de difusão. O perfil de endurecimento também pode ser controlado variando a concentração de nitrogênio. Utilizando uma alta concentração de nitrogênio no início da nitretação e depois diminuindo a concentração é possível favorecer o crescimento da camada de difusão.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de mestrado e apoio a pesquisa, projeto universal CNPq 43008/2016-7.

6. REFERÊNCIAS

- Lamim, T. S. Cementação e nitretação-cementação a plasma em baixa temperatura em ferro puro sinterizado. Dissertação de mestrado. ed. Florianópolis: [s.n.], 2016.
- Liapina, T., Leineweber, A., Mittemeijer, E.J., 2006. "Phase transformations in iron-nitride compound layers upon low-temperature annealing: diffusion kinetics of nitrogen in iron nitrides". Metallurgical and materials transactions, Vol. 37a, p. 319 – 330.
- Lightfoot, B. J.; Jack, D.H., 1977. "Kinetics of Nitriding With and Without White Layer Formation. Source Book on Nitriding". American Society for Metals, Ohio, p. 248-254.
- Michalski, J.; Tacikowski, J.; Nakonieczny, A.; Wach, P., 2007. "Nitriding Without the Compound Layer and With Continuous In-Process Variation of the Nitriding Potential". International Journal of Microstructure and Materials Properties, Vol. 2, no 1, p. 45-53.
- Silva, A. L. C.; Mei, P. R., 1988. "Aços e ligas especiais". 2. ed. Sumaré, SP: Eletrometal S.A.
- Skonieski, A. F. O. et al., 2008. "Influência da mistura gasosa em processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma". Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol. 27, p. 175–182.

5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

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

EFFECT OF NITROGEN CONCENTRATION OF THE PLASMA ON THE FORMATION OF COMPOUNDS AND DIFFUSION LAYER ON AISI 4140 STEEL

¹Kassia Cristina Kafer Escher

¹Eduardo Hoffmann Martins

²Cristiano Brunetti

¹Paulo César Borges

¹Euclides Alexandre Bernardelli

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Mecânica, Campus Curitiba

²Instituto Federal do Paraná, Departamento de Controle e Processos Industriais, Campus Paranaguá

kassiaescher@hotmail.com, eduardomartins@alunos.utfpr.edu.br, cristiano.brunetti@ifpr.edu.br, pborges@utfpr.edu.br, ebarnardelli@utfpr.edu.br

Abstract. The objective of this work was to evaluate the effect of the variation of the nitrogen concentration during the plasma nitriding cycle in the formation of the diffusion layer and compounds layer. The nitrogen concentration was controlled by altering the nitrogen percentage of the gas flow, with two reference conditions with constant nitrogen concentration: NC5 - 5% N₂: 75% H₂: 20% Ar, NC75 - 75% N₂: 5% H₂: 20% Ar for 120 min; and three conditions with variation of the nitrogen concentration during the nitriding cycle: NV1 - 5% N₂: 75% H₂: 20% Ar → 20% N₂: 60% H₂: 20% Ar → 5% N₂: 75% H₂: 20% Air, times 40:40:40 min, NV2 - 75% N₂: 5% H₂: 20% Ar → 50% N₂: 30% H₂: 20% Ar → 25% N₂: 55% H₂: 20% Ar → 2% N₂: 75% H₂: 20% Ar, times 10: 10: 10: 90 min, respectively and; NV3 - 20% N₂: 60% H₂: 20% Ar → 80% H₂: 20% Ar, time of 2:18 min, respectively, being repeated up to the total time of 120 min. The results show that nitriding with constant concentration of nitrogen (NC75) favors the formation of the compounds layer, having predominant formation of the ϵ (Fe₂3N) phase, and that using the condition NV2 can control the formation of ϵ and γ' phases, the compound layer being predominantly formed by the γ' phase (Fe₄N) and that in the NV3 condition there was only formation of the diffusion layer. It can be concluded that controlling the concentration of nitrogen during nitriding can control the formation of the compounds and diffusion layers, as to thickness, hardness and phases.

Keywords:

Plasma Nitriding, Phases, Hardness, Compound Layer, Diffusion Layer

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.