

TESTE DE VIABILIDADE DO TRATAMENTO SEQUENCIAL DE NITRETAÇÃO POR PLASMA E BORETAÇÃO EM CAIXA

A.D. Anjos, adriano.anjos@ifpr.edu.br^{1,2}
L.D.W.P. Alcantara, leon_alcantara1@hotmail.com¹
C.J. Scheuer, cristiano.scheuer@smail.ufsm.br^{1,3}
S.F. Brunatto, brunatto@ufpr.br¹
R.P. Cardoso, rodrigo.perito@ufpr.br¹

¹Grupo de Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma e Metalurgia do Pó, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Av. Cel. Francisco H. dos Santos, s/n, 81531-990, Curitiba, PR, Brasil;

²Instituto Federal do Paraná, Campus Campo Largo, Rua Engenheiro Tourinho, 829, 83607-140, Campo Largo, PR, Brasil;

³Colégio Técnico Industrial de Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, 1000, Prédio 5, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

Resumo: Tratamentos termoquímicos proporcionam alteração das propriedades da superfície de aços por difusão de elementos intersticiais. Como consequência obtêm-se um aumento da dureza e resistência à corrosão, pela formação de uma camada com composição química e/ou estrutura cristalina diferente do substrato. Os processos mais conhecidos industrialmente são a cementação, a nitretação e a boretação. Estes tratamentos podem ser influenciados pela presença ou não de elementos de liga na superfície a ser tratada. Como resultado, diferenças na formação de fases, espessura da camada e dureza são perceptíveis para aços com composição distinta. Nesse contexto, este trabalho visa investigar os resultados do tratamento sequencial de nitretação por plasma e boretação em caixa em aço com baixíssimo teor de carbono (intersticial free - IF). Para tanto, amostras do aço IF de 30x40mm por 0,5mm de espessura foram preparadas a partir de chapas. O processo de nitretação foi realizado nas temperaturas de 480 e 540 °C, com pressão de 3 Torr durante 4 horas, em mistura gasosa de 25% H₂ e 75% N₂. Após essa etapa, as amostras tratadas foram acondicionadas em uma caixa contendo uma mistura boretante e inseridas em forno, com atmosfera inerte de nitrogênio, a temperaturas de 800 e 950 °C por um tempo de 4 horas. Como nitrogênio estará presente na amostra novas fases são esperadas pela interação entre Fe-B-N. A formação dessas fases e as propriedades das camadas tratadas foram investigadas pelas técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura, difração de raios-x, espectroscopia de raios-x por dispersão de energia, espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e medições de dureza, antes e após os tratamentos. A aplicação do tratamento sequencial levou a formação de uma camada tratada com microestrutura e propriedades distintas das obtidas nas amostras somente nitretada ou somente boretada.

Palavras-chave: nitretação, boretação, plasma, tratamentos sequenciais

1. INTRODUÇÃO

Tratamentos termoquímicos conferem a vários tipos de metais (principalmente os aços) alterações significativas no que se refere a dureza, resistência mecânica e a corrosão. Nas indústrias estes tratamentos podem ser realizados por meios gasosos, líquidos ou sólidos, e recentemente as técnicas por plasma vem ganhando espaço por apresentar um melhor controle das variáveis envolvidas (Krastev, 2012) e menores tempos de tratamento (Miola *et al.*, 2003), trazendo como resultado um menor impacto ambiental. Cada tipo de tratamento possui uma faixa de temperatura adequada que permite a ativação da atmosfera e formação das fases desejadas em uma camada quimicamente alterada. Há trabalhos envolvendo tratamentos de superfície em misturas contendo C, N e B, mas abordam a deposição de filmes via CVD (Hasegawa *et al.*, 2002, Sulyaeva *et al.*, 2013) ou *magnetron sputtering* (PVD) (Liu *et al.*, 2006), não podendo ser considerados tratamentos termoquímicos.

Todavia, o uso simultâneo desses elementos intersticiais em tratamentos termoquímicos convencionais de aços é pouco relatado na literatura especializada. Em estudo correlacionado Yan e Su (1995) apresentam resultados do tratamento de amostras de aço AISI 1045 em uma mistura contendo principalmente B₄C, carvão e K₄[Fe(CN)₆], onde no primeiro estágio de tratamento a temperatura foi de 570 °C por 5 h (ativação de N e C) e posteriormente de 920 °C por 3 h (ativação de B), seguido de têmpera a partir de 830 °C. Como resultado detectou-se indícios na camada boretada da presença de nitrogênio solubilizado e também formando um gradiente de composição junto ao carbono do aço, com consequente aumento na dureza e fragilização local. Adicionalmente, Yan *et al.* (2002) realizaram a implantação iônica de nitrogênio em amostras de AISI 1045 boretadas, tendo como resultado a de formação de nitretos de ferro (FeN, Fe₂N, Fe₃N) e de boro (hBN, cBN) internamente a camada. A interação dos elementos Fe-B-N também é tema de interesse no estudo da permeabilidade magnética em filmes de Fe-B-N produzidos via *magnetron sputtering* em filmes de Fe. Para isso, Kim *et al.* (2002) apresentam resultados demonstrando alterações estruturais conforme o aumento na pressão parcial

de nitrogênio no sistema. Neste estudo observou-se o favorecimento da formação das fases magnéticas γ' -Fe₄N e Fe₃B, com expansão no parâmetro de rede envolvendo os elementos Fe-B-N entre os grãos α -Fe, demonstrando aumento na resistência à corrosão comparado mesmo a outros filmes de Fe-metal-N. Em processo semelhante, Pierson e Rousselot (2004) bombardearam um alvo de FeB em mistura reativa de argônio e nitrogênio, com variação do fluxo de N₂, resultando na formação de filmes amorfos sobre substratos de vidro e silício. Foi avaliado pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X que com baixo fluxo de nitrogênio há uma tendência na formação de fases Fe₂B + FeB + BN, e em maiores teores de Fe₂B + Fe + BN. Apesar de pouco estudada, a interação entre os elementos Fe-B-N pode possibilitar a formação de fases de elevada dureza (nitreto de boro cúbico - cBN), e até fases consideradas lubrificantes sólidos (nitreto de boro hexagonal - hBN), podendo ser de grande interesse em aplicações tribológicas.

Neste contexto, o intuito do presente trabalho é investigar a interação entre os elementos ferro, nitrogênio e boro e possíveis reações em aço IF (*intersticial free* – com baixíssimo teor de carbono). Tal estudo foi efetivado por meio de um tratamento de nitretação por plasma e sequencialmente boretção em caixa de amostra de aço IF. A influência de tal tratamento nas propriedades das superfícies tratadas também será estudada.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para este estudo foram preparadas amostras a partir de chapa de aço IF (*intersticial free*) de 0,5 mm de espessura, com 30x150 mm de área. Estas passaram por preparação metalográfica com lixas de SiC e gramaturas variando entre 220 a 1200, e polidas utilizando um disco de feltro e uma suspensão abrasiva de Al₂O₃ com partículas de 1 μ m. Posteriormente, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico por três minutos.

O sistema empregado para a realização dos tratamentos de nitretação assistida por plasma é constituído de uma câmara de vácuo cilíndrica de 380 mm de altura por 350 mm de diâmetro, construída em aço inoxidável, uma fonte de potência de corrente contínua pulsada e equipamentos auxiliares. Nesse sistema, as amostras foram colocadas sobre o cátodo e polarizada com tensão de -700 V. A potência transferida ao plasma foi ajustada através da variação do tempo de pulso da fonte (t_{ON}), podendo esse variar entre 10 e 230 μ s para um tempo total de pulso (t_{ON+OFF}) de 240 μ s. A temperatura das amostras foi mantida constante através do ajuste do t_{ON} , sendo utilizado para esta medida um termopar tipo K (chromel-alumel) inserido no porta amostras.

Previamente aos tratamentos de nitretação a câmara foi evacuada por meio de uma bomba mecânica de duplo estágio até uma pressão residual de 4 Pa. A mistura gasosa foi ajustada por meio de três controladores de fluxo mássico com vazão máxima de 500 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), para os gases hidrogênio, argônio e nitrogênio. A pressão na câmara de vácuo foi medida utilizando um medidor de pressão absoluta capacitivo, com faixa de medição de 0 a 1333 Pa, e controlada por uma válvula tipo borboleta automatizada.

Antes do processo de nitretação as amostras foram submetidas a um processo de limpeza para a retirada de impurezas e óxidos. Esse procedimento foi realizado em uma atmosfera gasosa composta por 25% H₂ + 75% Ar, com fluxo de 200 sccm na temperatura de 400 °C, sob uma pressão de 800 Pa durante 30 minutos. Sequencialmente a esse período, com ajuste no t_{ON} , a temperatura foi elevada para a temperatura de nitretação, e no caso deste trabalho 480 °C e 540 °C, e a mistura gasosa foi ajustada para o processo de nitretação, 25% H₂ + 75% N₂. O fluxo da mistura gasosa foi de 200 sccm, e o tratamento foi realizado na pressão de 800 Pa, com duração de 4 h.

Após a nitretação cada amostra foi seccionada em três partes iguais e submetidas ao ciclo de tratamento de boretção em caixa. Em cada ciclo de boretção foram tratados três tipos de amostras: uma nitretada a 480 °C, uma nitretada a 540 °C e uma amostra de aço IF não tratada. As amostras foram acondicionadas em um recipiente (caixa de boretção) e envolvidas por uma mistura boretante (pó Ekabor 1-V2 –90% SiC, 5% B₄C e 5% KBF₄). O recipiente fechado, contendo as amostras e a mistura de boretção é inserido em um forno resistivo com atmosfera controlada, o qual é evacuado e preenchido com uma atmosfera de nitrogênio, com pressão positiva de 30 kPa. Os tratamentos de boretção foram realizados nas temperaturas de 800 °C e 950 °C, durante 4 h em atmosfera estante (não circulante).

Após todos os tratamentos as amostras foram seccionadas e a superfície da seção transversal foi lixada, polida e posteriormente atacada quimicamente utilizando o reagente Nital 3%. Na análise de topo um microscópio eletrônico de varredura de bancada (FEI PHENOM) foi empregado. Adicionalmente, para análise microestrutural e medição de espessuras da seção transversal das camadas foi utilizado um microscópio óptico confocal a laser (LEXT ols4000 Olympus). Medidas de microdureza de topo foram realizadas nas superfícies com e sem tratamento utilizando um microdurômetro instrumentado da CSM Instruments, utilizando o método Oliver-Pharr e aplicando carregamentos de 5, 10, 25, 50 e 100 g, com tempo de carga de 15 segundos.

A caracterização das fases formadas após o tratamento foi realizada por difratometria de raios-x, utilizando um equipamento Shimadzu XRD7000 com radiação CuK α , na configuração Bragg-Brentano com velocidade de varredura de 0,5° /min. Também foram realizadas medidas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, utilizando um equipamento Bruker Vertex 70, com unidade de reflexão A518/Q, acumulação de 256 medidas e resolução de 8 cm⁻¹ e espectroscopia Raman, utilizando um microscópio confocal Witec alpha 300R, as medidas foram realizadas com laser de comprimento de onda 532 nm e tempo de aquisição de 3 s.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise Microestrutural

Na Figura (1) são apresentadas as micrografias de topo das amostras nitretadas e boretadas em aço IF. A camada nitretada apresenta uma superfície homogênea nos tratamentos a 480 e 540 °C, Fig. (1a-b). A morfologia difere nas amostras boretadas a 800 e 950 °C Fig. (1c-d), onde poros gerados durante o tratamento são visíveis.

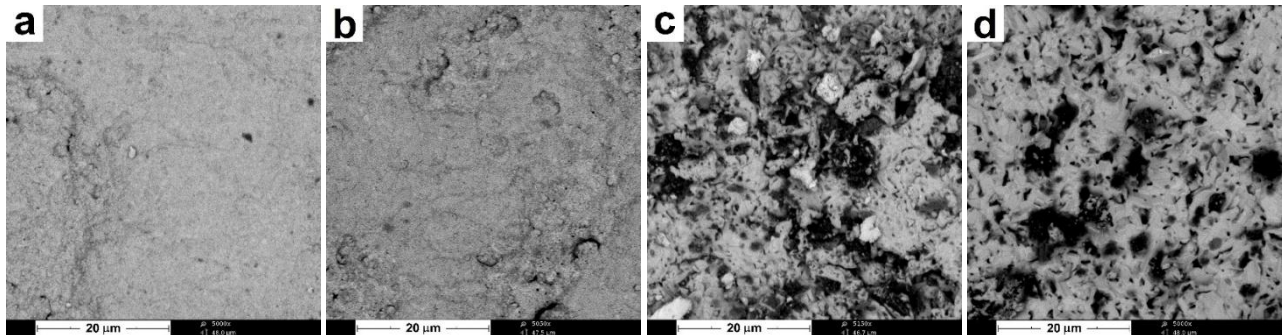


Figura 1. Superfície das amostras de IF: a) nitretada a 480 °C, b) nitretada a 540 °C, c) boretada a 800 °C e d) boretada a 950 °C

Na Figura (2) são apresentadas as micrografias de topo das amostras nitretadas a 480 °C submetidas a boretção a 800 e 950 °C. Comparando as Fig. (1) e (2), alterações morfológicas são visíveis. Na Figura (2a), a morfologia não apresenta as mesmas características da amostra de aço IF boretada a 800 °C (Fig. 1c). No entanto, no processo executado a 950 °C (Fig. 2b) uma morfologia similar as amostras boretadas pode ser observada. Observam-se ainda trincas possivelmente devido a diferença no coeficiente de expansão térmica entre as fases Fe_2B e FeB , similar ao apontado por Krastev (2012). Apesar das micrografias da nitretação a 540 °C não estarem expostas neste trabalho, esse comportamento se repetiu nessas amostras submetidas ao processo de boretção nas mesmas temperaturas.

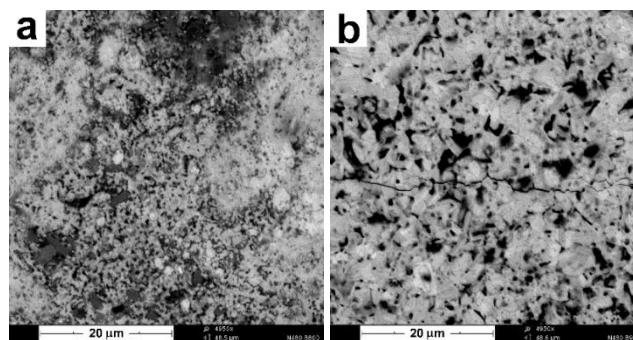


Figura 2. Superfície das amostras nitretadas a 480 °C e posteriormente: a) boretada a 800 °C e b) boretada a 950 °C

As micrografias da seção transversal das amostras de aço IF nitretadas e boretadas são representadas na Fig. (3). Na temperatura de nitretação a 480 °C (Fig. 3a), a camada apresenta uma espessura média de $2,7 \pm 0,8 \mu\text{m}$. Com o mesmo tempo de tratamento e temperatura de 540 °C (Fig. 3b), a camada apresenta espessura de $4,4 \pm 0,7 \mu\text{m}$. Apesar de não visíveis nas micrografias, pelas temperaturas e tempo adotados de tratamento essas camadas são constituídas da fase $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ mais externa e logo abaixo, da fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, que também encontra-se na forma de agulhas na zona de difusão, como apresentado por Pinasco *et al.* (1995) e Gressmann *et al.* (2007). Também é observável a presença de colônias de precipitados da fase $\gamma'\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, nítido na temperatura de 540 °C, semelhante ao apresentado no trabalho de Gontijo *et al.* (2004). Nos aços IF boretados, ambos apresentam uma camada composta das fases FeB mais externa e Fe_2B . A temperatura de 800 °C (Fig. 3c) a camada apresenta uma espessura média de $25,2 \pm 9,0 \mu\text{m}$, e quando o tratamento é conduzido a 950 °C (Fig. 3d) a espessura obtida é de $126,9 \pm 26,8 \mu\text{m}$. Poros também estão presentes próximo a superfície.

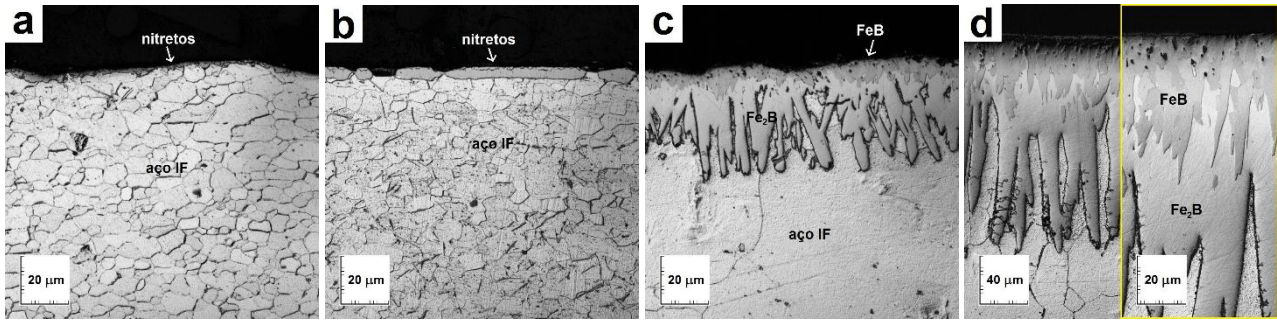


Figura 3. Seção transversal de amostras aço IF: a) nitretada a 480 °C, b) nitretada a 540 °C, c) boretada a 800 °C e d) boretada a 950 °C

Na Figura (4) são apresentadas as micrografias das seções transversais das amostras previamente nitretadas e boretadas. Se comparado as amostras somente nitretadas ou somente boretadas da Fig. (3), alterações na microestrutura da seção transversal podem ser observados. Fica nítido que as amostras nitretadas submetidas ao processo de boretção a 800 °C (Fig. 4a e 4c) não apresentam mais a camada de nitretos. Contudo, no caso da amostra nitretada a 540 °C na Fig. (4c), próximo a superfície da amostra e os grãos adquirem um formato alongado perpendicular a superfície, diferente dos demais grãos. Já para as amostras nitretadas expostas a boretção de 950 °C, para ambas as temperaturas de nitretção observa-se a formação da camada de boretos com espessura em valores próximos ao apresentado na boretção da amostra IF da Fig. (3d) na mesma temperatura.

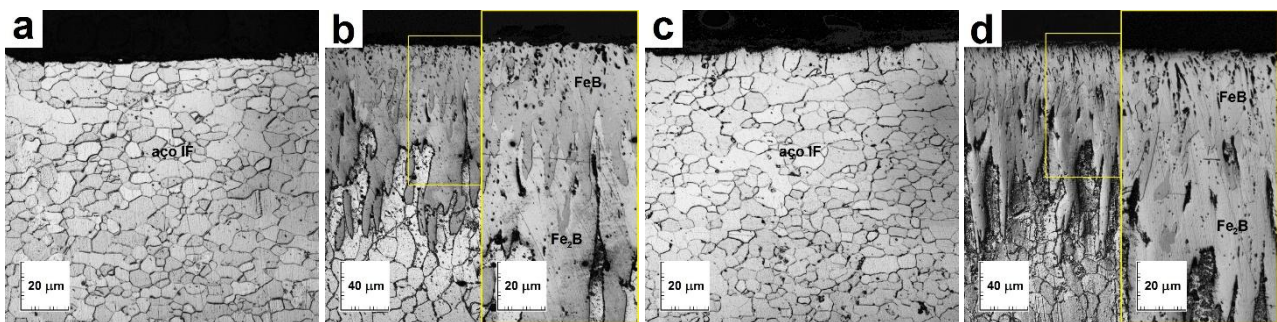


Figura 4. Seção transversal das amostras previamente nitretadas a 480 °C e posteriormente boretada a: a) 800 °C e b) a 950 °C, e nitretadas a 540 °C e posteriormente boretada a c) 800 °C e d) a 950 °C

Para entender os resultados da Figura (4) é relevante esclarecer que o nitrogênio atômico acomoda-se em maior quantidade na rede da austenita ($\gamma\text{-Fe[N]}$) do que na ferrita ($\alpha\text{-Fe[N]}$), o que acelera a cinética da decomposição dos nitretos formados. Em uma condição de equilíbrio gás-sólido a 1 atm, o nitrogênio em solução sólida [N] tende a segregar rapidamente a superfície como nitrogênio adsorvido (N_{ad}), que cobre a superfície para recombinar e formar N_2 , conforme a reação (1), o que explicaria parcialmente os resultados da Fig. (4) (Mittermeijer; Somers, 2015).



Assim, uma “denitretação” ocorre pela formação de moléculas de N_2 devido a recombinação de átomos de nitrogênio na superfície, com dessorção da molécula formada. Segundo Mittermeijer e Somers (2015) este processo já ocorre com baixas taxas de perda de nitrogênio a partir de 460 °C e com taxas apreciáveis acima de 800 °C. No presente tratamento, visto que as temperaturas adotadas para boretar são consideradas elevadas (800 e 950 °C), a cinética de decomposição dos nitretos passando para nitrogênio em solução sólida para a forma estável do nitrogênio, que é o gás N_2 é relativamente alta. Contudo, é possível que uma parte do nitrogênio deva permanecer em solução sólida, seguindo o previsto pelo diagrama de fases. Yan *et al.* (2002) utilizando um processo altamente energético (implantação iônica) a baixa temperatura (100 °C) conseguiram introduzir nitrogênio no interior da camada boretada. Como resultado, nitretos de ferro e de boro foram gerados, com acréscimo na dureza e resistência à corrosão da camada. Nos resultados aqui apresentados, por microscopia não há indícios que o nitrogênio tenha permanecido na superfície tratada.

3.2. Análise por Difratometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-x das amostras somente nitretadas e somente boretadas são apresentados na Fig. (5). Nas amostras do aço IF nitretado Fig. (5a), para cada temperatura de tratamento é verificada a presença das fases ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N. A profundidade de penetração de análise dos raios-x foi suficiente para indicar a presença de α -Fe da matriz para as duas condições de tratamento. A posição dos picos de nitretos está em concordância com fichas do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) 00-001-1252 (α -Fe), 00-006-0627 (γ' -Fe₄N), 01-086-0232 (ϵ -Fe₃N) e como os resultados dos trabalhos de Miola *et al.* (2003) e Gontijo *et al.* (2004).

A Figura (5b) mostra os difratogramas das amostras do aço IF submetidos somente a boretção. Como visto nas micrografias Fig. (3c-d), a fase FeB é predominante na superfície, com espessuras médias de $5,1 \pm 2,1 \mu\text{m}$ (800 °C) e $37,2 \pm 14,7 \mu\text{m}$ (950 °C). Assim, a profundidade de interação do feixe de raios-x possibilita encontrar picos da fase Fe₂B somente no tratamento a 800 °C. Os difratogramas estão de acordo com as fichas do ICSD 01-075-1065 (FeB), 00-036-1332 e 00-039-1314 (Fe₂B), e os resultados apresentados por Chen *et al.* (2008), Calik *et al.* (2009), Kartal *et al.* (2010) e Keddad *et al.* (2014) na boretção de aços.

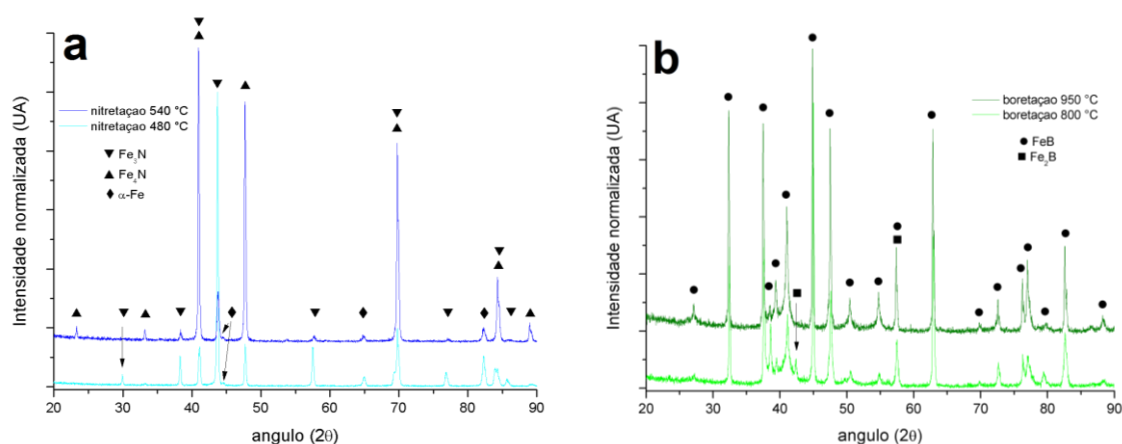


Figura 5. Padrões de difração de raios-X de amostras: a) nitretadas a 480 e 540 °C, b) boretadas a 800 e 950 °C

Na Figura (6) são apresentados resultados de DRX para amostras submetidas ao tratamento sequencial de nitretação e boretção. Após o processo de boretção a 800 °C, as amostras anteriormente nitretadas (480 e 540 °C) demonstram que os nitretos formados são decompostos e as amostras voltam a apresentar somente picos de α -Fe. Porém, com o aumento da temperatura de boretção (950 °C) há a formação de boretos de ferro, com picos coincidindo com os demonstrados nas amostras somente boretadas da Fig. (5b).

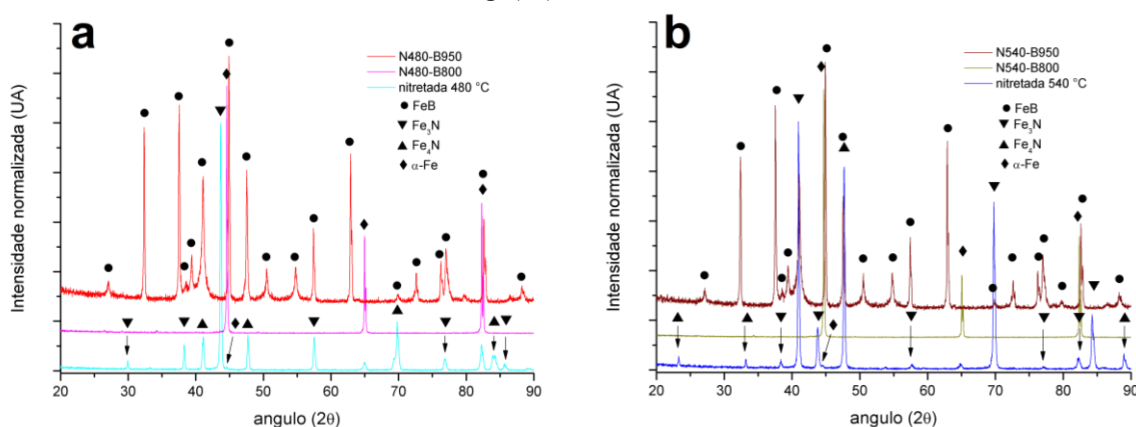


Figura 6. Padrões de difração de raios-X de amostras: a) nitretadas a 480 e pós boretção a 800 e 950 °C, b) nitretadas a 540 °C e pós boretção a 800 e 950 °C

Restringindo o estudo aos nitretos de boro, Kim *et al.* (1996) depositaram filmes de BN sob substrato de silício via plasma e relataram a dificuldade na interpretação de picos de nitretos de boro, pois os tamanhos de grãos desse composto podem ser muito pequenos para ser identificados por DRX. No presente trabalho, caso haja formação de BN, o mesmo

poderia estar distribuído na forma de precipitados nanométricos, principalmente na camada boretada formada a 950 °C, o que dificultaria sua identificação pelas técnicas de microscopia e DRX.

3.3. Medidas de Microdureza

Na Figura (7a) são apresentados os valores de microdureza de topo das superfícies correlacionado com as profundidades das indentações obtidas com as variações da carga aplicada na medida de dureza. As amostras nitretadas a 480 e 540 °C obtiveram patamares de dureza próximo a faixa de 300-450 HV. Fica evidente que após a boretção em 800 °C em amostras nitretadas, a decomposição da camada de nitretos reduz a dureza aos valores similares aos encontrados no aço IF na condição de fornecido, corroborando que o tratamento de boretção não foi efetivado nessa temperatura. Todavia, no processo de boretção conduzido a 950 °C para a amostra IF e amostras nitretadas, bem como na amostra IF tratada a 800 °C um considerável ganho na dureza de superfície, atribuído a camada de boretos é obtido. A variação entre os valores de dureza medidos com diferentes carregamentos para as amostras que formaram a camada de boretos pode ser justificado pela rugosidade de superfície, como observado na Fig. (1). Os efeitos dos tratamentos na seção transversal das amostras (Fig. 7b) reforça o ganho de dureza, e em concordância com as espessuras das camadas formadas após os tratamentos, como demonstra as Fig. (3 e 4).

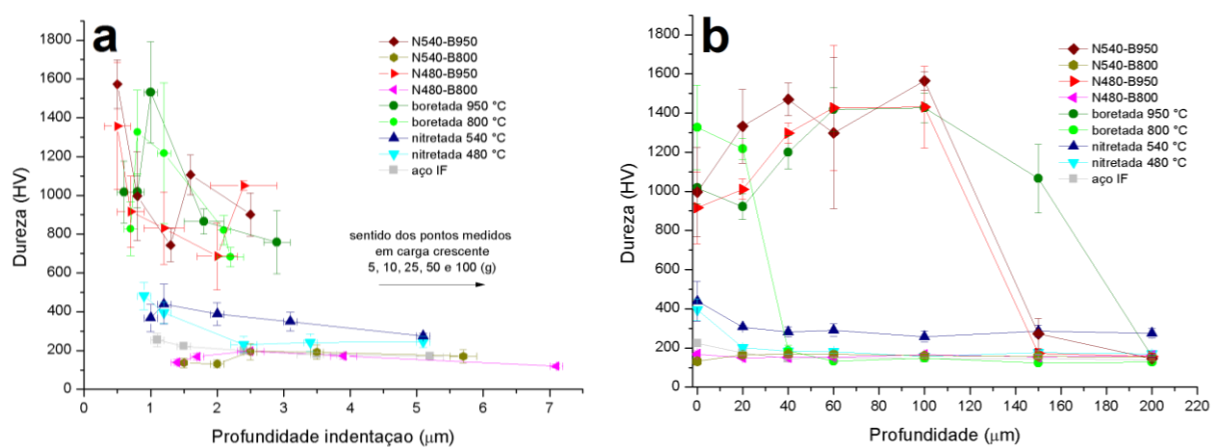


Figura 7. Medidas de microdureza: a) na superfície em função da profundidade de indentação e b) na seção transversal das amostras

Também na Figura (7b) se observa que as amostras previamente nitretadas e boretadas a 950 °C apresentam valores acima do aço IF boretado na mesma temperatura em 20 e 40 μm abaixo da superfície. A decomposição dos nitretos ocorrendo ao mesmo tempo com a formação da camada boretada poderia deixar retido nessa região fases compostas por nitrogênio, que estaria reforçando a dureza local.

3.4. Análise por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Nos espectros apresentados na Figura (8), e restritos a faixa de 400 a 2000 cm^{-1} foi observado que as amostras de aço IF nitretadas, boretadas e as amostras nitretadas boretadas a 950 °C possuem igualdade no perfil dos picos na faixa de 430 a 530 cm^{-1} (Fig 8a-b). O mesmo pode ser observado nas amostras nitretadas (480 e 540 °C) expostas a boretção em 950 °C (Fig. 8c-d). Porém, as amostras nitretadas que passaram pelo tratamento de boretção a 800 °C mostram sinais bem definidos próximo de 816, 1136, 1296 e 1587 cm^{-1} , o que indica excitações de vibrações diferente das demais amostras. Em pesquisa ao banco de dados (NIST, 2016), alguns picos entre 430 a 450 cm^{-1} podem sugerir a presença de ácido bórico (H_3BO_3), bem como em 516 cm^{-1} . Em 816 cm^{-1} é possível interação entre ligações B – H e B – O. Contudo, Ingo *et al.* (2011) também declaram haver em 800-820 e 1366 cm^{-1} picos bem definidos de ligações B-N-B, e formação de mistura de nitreto de boro hexagonal e romboédrico em aço inoxidável AISI 316 dopado com boro e tratado em forno com atmosfera de NH_3 a 1070 °C. Nessas condições, com o fornecimento de boro da amostra e o nitrogênio do meio é possível uma reação catalítica levando a formação de BN incorporado na superfície. Na Figura (8d) para a amostra nitretada a 540 °C e posteriormente boretada a 800 °C há um pequeno sinal próximo a 1365 cm^{-1} que é correlacionado ao modo de vibração por estiramento entre B – N para o nitreto de boro hexagonal, e também observado por Wu *et al.* (2016). Porém nossa análise foi inconclusiva quanto o composto hBN ter se formado, pois o pico em 1365 cm^{-1} não encontra-se bem definido e os resultados não foram confirmados pelas outras técnicas empregadas. Na Figura (8c) os demais picos em destaque estão em 1296 cm^{-1} , com ligações B – O e a 1585 cm^{-1} com interação entre H – O.

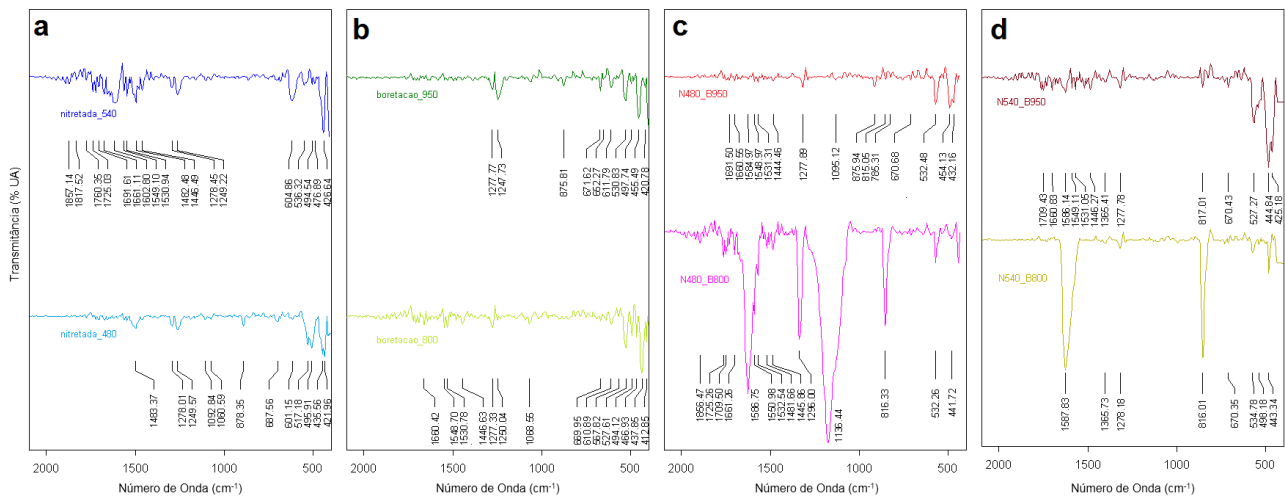


Figura 8. Espectroscopia de infravermelho em amostras de aço IF: a) somente nitretadas, b) somente boretadas, c) nitretadas 480 °C após os tratamentos de boretação a 800 e 950 °C e d) nitretadas 540 °C após os tratamentos de boretação a 800 e 950 °C

Para ligações entre metais e outros elementos, como o boro, os números de onda característicos estão abaixo de 400 cm^{-1} e assim boretos (e nitretos) de ferro não são identificáveis por estarem fora da escala dos equipamentos (Fofanov, 2006). A técnica demonstra ser uma poderosa ferramenta, mas para realização de medidas mais precisas se faz necessário uma preparação da amostra com remoção de parte da superfície, trituração e posterior mistura com brometo de potássio para formar uma pastilha, e assim caracterizar melhores sinais, principalmente das reações de ligação B – N.

3.5. Análise por Espectroscopia Raman

A Figura (9) apresenta as análises de espectroscopia Raman. As amostras previamente nitretadas apresentam sinais (picos) na faixa de 200-700 cm^{-1} e próximo a 1300 cm^{-1} , mostrando coerência com resultados atribuído a picos de nitretos no trabalho de Nayak *et al.* (2011). Todas as amostras submetidas ao processo de boretação (amostras de aço IF e amostras nitretadas) indicam dois picos próximo a 1350 e a 1600 cm^{-1} . Todavia, na amostra nitretada a 540 °C e posteriormente boretada a 800 °C há um pico a 652 cm^{-1} que pode estar correlacionado a presença de uma fase de nitreto de ferro. Como comparativo, uma amostra de nitreto de boro hexagonal foi submetida a técnica e apresenta um pico em 1370 cm^{-1} e outro de baixa intensidade em 920 cm^{-1} (não visível). A proximidade dos picos em 1370 cm^{-1} das amostras após boretações não permite distinguir claramente a fase presente no sistema Fe-N-B.

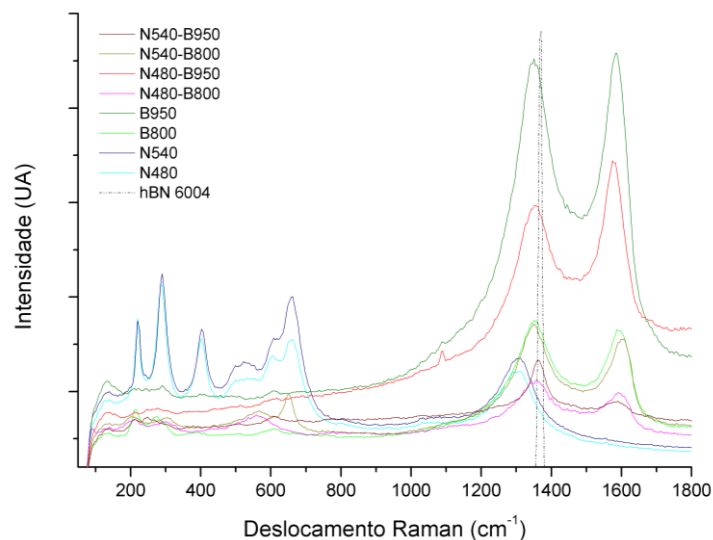


Figura 9. Espectroscopia Raman em amostras nitretadas (480 e 540 °C) e posteriormente boretadas (800 e 950 °C), com comparativo de nitreto de boro hexagonal (hBN)

Comparando os dados apresentados de DRX, infravermelho e Raman, não há indícios definidos na formação de nitreto de boro ou mesmo de compostos pós tratamentos, como o ácido bórico (H_3BO_3) após retirada do forno no presente trabalho.

4. CONCLUSÕES

O tratamento de nitretação com sequenciamento em boretação é fortemente dependente da cinética de transformação de fases (decomposição de nitretos de ferro e formação de boretos de ferro) conforme a temperatura de tratamento. Acima de 800 °C ocorre a decomposição dos nitretos sem formação de camada de boretos de ferro. Porém, na temperatura de 950 °C, aparentemente há tempo para a completa “denitretação” da superfície e posterior formação de uma camada de boretos de ferro, com espessura similar, mas levemente inferior a obtida na boretação de amostras de aço IF no estado fornecido. A dureza das amostras boretadas são superiores as amostras nitretadas e as técnicas de espectroscopia em raios-x com mais caracterizações poderão fornecer novos subsídios se há a formação de outras fases além dos nitretos ou boretos de ferro. Visto os resultados apresentados, ou mesmo para as condições de tratamento apresentados, aparentemente não haveria interesse na realização dos tratamentos sequenciais. Contudo, este trabalho possibilitou um maior entendimento do que ocorre no tratamento sequencial, o que pode possibilitar a realização de novos tratamentos que minimizem a “denitretação”, aumentando a chance de interação Fe-B-N na camada tratada.

5. AGRADECIMENTOS

A empresa Acelor Mittal Gonvarri Brasil, pelo fornecimento de chapas de aço *intersticial free* para os ensaios. Ao laboratório de Materiais e Superfície (LAMATS/UFPR) pelas caracterizações micrográficas e de dureza. Ao Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI/UFPR) e de Multiusuário em Infravermelho (LMIV/UFPR), pelas técnicas de DRX e FTIR, respectivamente. Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFPR), pela técnica Raman e ao Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Calik, A. Sahin, O. and Ucar, N., 2009, “Mechanical properties of boronized AISI 316, AISI 1040, AISI 1045 and AISI 4140 steels”. *Acta Physica Polonica A*, v. 115, pp. 694-698.
- Chen, X.J., Yu, L.G., Khor, K.A. and Sundararajan, G., 2008, “The effect of boron-pack refreshment on the boriding of mild steel by the spark plasma sintering (SPS) process”, *Surface and Coatings Technology*, v. 202, pp. 2830-2836.
- Fofanov, D., 2006, “Synthesis, characterization and physical properties of metal borides”, Ph.D. thesis, Hamburg University, Hamburg.
- Gontijo, L.C., Machado, R., Miola, E.J., Casteletti, L.C. and Nascente, P.A.P., 2004, “Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS”, *Surface and Coatings Technology*, v. 183, pp. 10-17.
- Gressmann, T., Leineweber, A., Mittemeijer, E.J. and Knapp, M., 2007, “X-ray diffraction analysis of an ϵ/γ' iron-nitride compound double layer”, In: *Z. Kristallogr. Suppl.* 26, pp. 223-228.
- Hasegawa, T., Yamamoto, K. and Kakudate, Y., 2002, “Synthesis of B-C-N thin films by electron beam excited plasma CVD”, *Diamond and Related Materials*, v. 11, pp. 1290-1294.
- Ingo, G.M., Padeletti, G., de Caro, T., Riccucci, C., Faraldi, F., Curulli, A., Mezzi, A. and Piccinini, M., 2011, “Novel route to high-yield synthesis of sp^2 -hybridized boron nitride nanoplates on stainless steel”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, pp. 10268-10272.
- Kartal, G., Timur, S., Eryilmaz, O.L. and Erdemir, A., 2010, “Influence of process duration on structure and chemistry of borided low carbon steel” *Surface and Coatings Technology*, v. 205, pp. 1578-1583.
- Keddam, M., Kulka, M., Makuch, N., Pertek, A. and Maldzinski, L., 2014, “A kinetic model for estimating the boron activation energies in the FeB and Fe_2B layers during the gas-boriding of Armco iron: effect of boride incubation times”, *Applied Surface Science*, v. 298, pp. 155-163.
- Kim, I.H., Kim, K.S., Kim, S.H., and Lee, S.R., 1996, “Synthesis of cubic boron nitride films using a helicon wave plasma and reduction of compressive stress”, *Thin Solid Films*, v. 290-291, pp. 120-125.
- Kim, K.H., Jeong, J.H., Kim, J., Han, S.H. and Kim, H.J., 2002, “High moment and high frequency permeability Fe-B-N nanocrystalline soft magnetic films”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 239, pp. 487-489.
- Krastev, D., 2012, “Improvement of corrosion resistance of steels by surface modification”, *Corrosion Resistance*, 1st ed., pp. 295-316.
- Liu, L., Wang, Y., Feng, K., Yingai, L., Li, W., Zhao, C. and Zhao, Y., 2006, “Preparation of boron carbon nitride thin films by radio frequency magnetron sputtering”, *Applied Surface Science*, v. 252, pp. 4185-4189.
- Miola, E.J., de Souza, S.D. and Olzon-Dionysio, M., 2003, “Systematic study on influence of the nitriding parameters on pure iron superficial layer properties”, *Surface and Coatings Technology*, v. 167, pp. 33-40.
- Mittemeijer, E.J. and Somers, M.A.J., 2015, “Thermochemical Surface Engineering of Steels”, Woodhead Publishing-Elsevier, Cambridge, U.K., 816 p.

- Nayak, B.B., Kar, O.P.N., Behera, D. and Mishra, B.K., 2011, "High temperature nitriding of grey cast iron substrates in arc plasma heated furnace", *Surface Engineering*, v. 27-2, pp. 99-107.
- NIST – National Institute of Standards and Technology, 2016, "Research for species data using the chemical formula", in <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>.
- Pierson, J.F. and Rousselot, C., 2004, "Amorphous Fe-B-N films deposited by reactive sputtering of a FeB target", *Surface and Coatings Technology*, v. 180-181, pp. 44-48.
- Pinasco, M.R., Palombarini, G., Ienco, M.G. and Bocchini, G.F., 1995, "Composition and morphology of Fe-N off-equilibrium phases in a nitrided Fe-1.5wt%Mo sintered alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 220, pp. 217-224.
- Sinha, A.K., 1991, "Boriding (Boronizing), Heat Treatment". *ASM Handbook*, ASM International, v. 4, pp. 437-447.
- Sulyaeva, V.S., Kosinova, M.L., Rumyantsev, Yu.M., Kesler, V.G. and Kuznetsov, F.A., 2013, "PECVD synthesis and optical properties of BC_xN_y films obtained from N-triethylborazine as a single-source precursor", *Surface and Coatings Technology*, v. 230, pp. 145-151.
- Wu, Z.F., Guo, L., Cheng, K., Zhang, F. and Guan, R.F., 2016, "Room temperature synthesis of boron nitride thin films by dual-ion beam sputtering deposition", *Ceramics International*, v. 42, pp. 4171-4175.
- Yan, P.X. and Su, Y.C., 1995, "Metal surface modification by B-C-nitriding in a two-temperature-stage process", *Materials Chemistry and Physics*, v. 39, pp. 304-308.
- Yan, P.X., Wei, Z.Q., Wen, X.L., Wu, Z.G., Xu, J.W., Liu, W.M. and Tian, J., 2002, "Post boronizing ion implantation of C45 steel", *Applied Surface Science*, v. 195, pp. 74-79.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

VIABILITY TEST OF SEQUENTIAL PLASMA NITRIDING AND PACK BORIDING TREATMENT

A.D. Anjos, adriano.anjos@ifpr.edu.br^{1,2}
L.D.W.P. Alcantara, leon_alcantara1@hotmail.com¹
C.J. Scheuer, cristiano.scheuer@smail.ufsm.br^{1,3}
S.F. Brunatto, brunatto@ufpr.br¹
R.P. Cardoso, rodrigo.perito@ufpr.br¹

¹Group of Plasma-Assisted Manufacturing Technology and Powder Metallurgy, Mechanical Engineering Department, Federal University of Paraná, Av. Cel. Francisco H. dos Santos, s/n, 81531-990, Curitiba, PR, Brazil;

²Federal Institute of Paraná, Campus Campo Largo, Rua Engenheiro Tourinho, 829, 83607-140, Campo Largo, PR, Brazil;

³Industrial Technical College of Santa Maria, Federal University of Santa Maria, Av. Roraima, 1000, Prédio 5, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil.

Abstract: Thermochemical treatments provide changes in the surface properties of steels through diffusion of interstitial elements. As a consequence, an increase in hardness and corrosion resistance is obtained due to the formation of a layer with different chemical composition and/or crystalline structure. The most known process are carburizing, nitriding and boriding. These treatments may be influenced by the presence of alloying elements on the surface to be treated. As a result, differences in phase formation, layer thickness and surface hardness can be obtained for steels with different composition. In this context, the aim of this work is investigate the results of the sequential treatment of plasma nitriding and pack boriding in low carbon steel (interstitial free - IF). For this purpose, IF steel samples of 30x40mm by 0.5mm in thickness were prepared. The nitriding process was carried out at 480 and 540 °C, with a pressure of 3 Torr over 4 hours, in a gas mixture composed of 25% H₂ e 75% N₂. After this step, the treated samples were disposed in a box containing a pack boriding mixture and inserted in furnace with inert atmosphere of nitrogen, at temperatures of 800 and 950 °C for 4 hours. As nitrogen will be present in the sample new phases could manifest by the interaction between Fe-B-N. The formation of these phases and the properties of the treated layers were investigated by scanning electron and optical microscopy and optical microscopy, X-ray powder diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and measurements of hardness, before and after treatments. The sequential treatment led to the formation of a treated layer with microstructure and properties different from those obtained in the samples only nitrided or only borided.

Keywords: nitriding, boriding, plasma, sequential treatments