

NITRETAÇÃO À BAIXA TEMPERATURA ASSISTIDA POR PLASMA DA LIGA FeAl 1 wt %

Fernando Irto Zanetti, fernando.iz@ufpr.br¹

Rodrigo Perito Cardoso, rodrigo.perito@ufpr.br¹

Silvio Francisco Brunatto, brunatto@ufpr.br¹

¹Universidade Federal do Paraná - Departamento de Mecânica - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Setor de Tecnologia - Centro Politécnico - Av. Cel. Francisco H. dos Santos, 210 - Jardim das Américas, Curitiba-PR.

Resumo: Os tratamentos termoquímicos de nitretação mostram-se como uma opção atraente quando se busca a melhoria no desempenho no que tange a resistência ao desgaste abrasivo ou adesivo. Buscando otimizar os resultados obtidos por este tratamento foram desenvolvidas ligas conhecidas como Nitralloys que contém elementos formadores de nitretos como o Alumínio, Cromo, Vanádio, Tungstênio e Molibdênio. Dentre estes o Alumínio se destaca por apresentar os melhores resultados, de tal forma que as ligas com o mesmo foram amplamente estudadas em temperaturas usuais de tratamento entre 500 e 600 °C, porém pouca atenção foi dada ao tratamento de aços contendo este elemento em temperaturas menores, entre 250 e 450 °C. Para completar esta lacuna foram produzidas, através de deposição por plasma de arco transferido, amostras ferríticas de Ferro com Alumínio em solução sólida no teor de 1 % em peso, a partir de pós de elevada pureza. As amostras produzidas, e também amostras de ferro puro, para comparação, foram submetidas à nitretação assistida por plasma, visto que o plasma permite reatividade do nitrogênio mesmo a baixas temperaturas, como no caso deste estudo de 250, 300, 350, 400 e 450 °C por 4 h. Após tratamentos as amostras foram analisadas por microscopia ótica, difração de raios-X e medidas de microdureza. Os resultados de difração de raios-X não revelaram nenhuma fase estável de Nitreto de Alumínio, indicando ainda que o alumínio tende a retardar/suprimir a formação da fase Fe₂₋₃N, a dureza de superfície apresentou aumento de cerca de 550 HV0,025 para amostras com alumínio frente ao incremento de cerca 300 HV0,025 nas amostras sem alumínio para mesmas condições de tratamento, possivelmente também devido ao aumento na espessura da camada, como observado na análise metalográfica. Adicionalmente a análise microestrutural revelou que a morfologia da camada nitretada é diferente para amostras sem alumínio.

Palavras-chave: Nitretação a Baixa Temperatura, Nitretação por Plasma, Nitralloys, Alumínio

1. INTRODUÇÃO

O uso de tratamentos termoquímicos para otimizar as propriedades de superfície estão gradativamente ganhando mais espaço nos meios industriais dada as crescentes exigências ambientais e de performance buscando a redução de custos. Ademais, os tratamentos termoquímicos permitem para melhorar as propriedades de superfície geralmente sem prejudicar as propriedades da superfície possibilitando desta forma combinar propriedades distintas, como elevada dureza e alta tenacidade em um mesmo componente (Michal et al, 2006).

Um exemplo de tratamento termoquímico muito utilizado em aços é a nitretação, que permite aprimoração das propriedades de superfície através da difusão de nitrogênio seguida de precipitação de fases de nitretos de ferro (principalmente Fe₄N e/ou Fe₂₋₃N) ou de demais elementos que constituem a liga ferrosa (Mittemeijer, 2003). Dentre as vantagens destes tratamentos encontram-se além da elevada dureza o aumento da resistência a corrosão, o aumento da resistência à ao desgaste abrasivo, por galling e a corrosão.

No intuito de potencializar os efeitos dos tratamentos de nitretação desenvolveram-se ligas conhecidas como nitralloy, estas ligas geralmente contém elementos formadores de nitretos como o cromo, molibdênio, vanádio ou alumínio. Para otimizar ainda mais as propriedades estas ligas são tratadas após tratamento de tempera em busca da precipitação dos nitretos de alumínio em contornos de grão. Ademais, nestes casos usuais os tratamentos geralmente são conduzidos em temperaturas acima de 550 °C para facilitar a difusão do alumínio nos contornos de grão e promovendo, desta forma a precipitação dos nitretos destes elementos.

Até o momentos poucos estudos focaram no estudo do efeito do alumínio em situações em que há restrição de mobilidade do alumínio, ou seja, à baixas temperaturas aonde a mobilidade deste elemento substitucional é restrita e em liga ferrítica com poucos contornos de grãos para entender a influência do alumínio sobre as propriedades da superfície tratada em condições análogas aos tratamentos por baixa temperatura de aços inoxidáveis (Christiansen e Somers, 2006), onde o Cromo, considerado também um forte formador de nitretos desempenha, durante a nitretação, comportamento semelhante ao alumínio aqui estudado.

2. DETALHES EXPERIMENTAIS

De maneira geral a caracterização das amostras deu-se através da análise por difração de raios-x utilizando radiação de Cu ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), dureza de superfície com indentador do tipo Vickers e diferentes cargas para que fosse possível analisar a dureza em função da profundidade de penetração do indentador, foi analisada também a morfologia e microestrutura através de metalografia em microscópio óptico com ataque por reagente Nital 3,5 % por 30 s e a microestrutura através de Microscópio Eletrônico de Varredura equipado com micro-sonda para análise pontual composição (EDS)

É importante salientar que por não tratarem-se de amostras de aço convencional, as mesmas foram produzidas através de deposição via processo de PTA (Plasma Transferred Arc) de pós de elevada pureza previamente pesados, misturados e secados, processo este já descrito em trabalhos anteriores (Zanetti et al, 2015). Após o processo de deposição as amostras foram homogeneizadas à 1000 °C em forno à vácuo durante 10 h e mantidas em vácuo até o resfriamento do forno. Em seguida as amostras foram seccionadas e cuidadosamente preparadas metalograficamente antes de passarem pelo processo de caracterização através de fluorescência de raios-x, difração de raios-x, dureza de superfície e metalografia.

As amostras sem alumínio em solução sólida apresentaram-se policristalinas com grãos aproximadamente equiaxiais com aproximadamente 60 μm provenientes do processo de recristalização devido a mudança de fase e dureza de superfície de aproximadamente 76 HV_{0,3} frente a 80 HV_{0,3} das amostras com alumínio em solução sólida.

As amostras com 1 wt % Al apresentaram grão alongados longitudinalmente em direção ao escoamento de calor, transversalmente os grãos apresentaram tamanho médio de aproximadamente 600 μm enquanto que longitudinalmente os grãos apresentavam tamanho de até 1 mm. Este tamanho de grão elevado deve-se ao fato do alumínio, por ser um elemento ferritizante, suprimir a lupa austenítica, não permitindo recristalização por transformação de fase devido ao aumento de temperatura, preservando então a orientação preferencial devido ao escoamento de calor direcionada durante a solidificação após o processo de deposição.

2.1 Procedimento experimental

Após validação as amostras foram cuidadosamente preparadas e inseridas em câmara de vácuo que foi evacuada até a pressão residual e em seguida foi preenchida com mistura de hidrogênio e argônio na proporção de 90/10 com fluxo constante de 200 sccm. Em seguida foi aplicado uma diferença de potencial entre as amostras e as paredes do reator de 700 V DC. Dando origem então ao plasma, cuja potência em função do tempo ligado (ton) foi usado para aquecer inicialmente a amostra até 300 °C, temperatura de limpeza que perdurou por 30 minutos, a potência de plasma (ton) foi então aumentada ou reduzida com o objetivo de atingir-se a temperatura desejada de tratamento. Momento que foi alterada a composição da mistura gasosa para 70 % nitrogênio, 20 % hidrogênio e 10 % argônio ainda sob o mesmo fluxo de 200 sccm. A temperatura e pressão foram monitorados então para que não houvesse variação maior do que 2 °C na temperatura ou 0,05 torr na pressão. Após o tempo de tratamento de 4 h as amostras foram resfriadas sobre mesmo fluxo até a temperatura de 100 °C em que o reator foi evacuado até pressão residual e deixado resfriar em vácuo até a temperatura ambiente antes de ser aberto e as amostras caracterizadas novamente após o tratamento através dos processos anteriormente citados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados a seguir são apresentados em subseções de acordo com as técnicas utilizadas nas análises com o objetivo de tornar a exposição e discussão dos resultados a mais didática possível.

3.1 Metalografia

Após o tratamento de nitretação por plasma a baixa temperatura as amostras foram caracterizadas por diversas técnicas, dentre elas a observação da região da superfície realizada através de micrografia óptica. Na Figura 1 é possível observar as amostras sem alumínio em solução sólida enquanto que as amostras com 1 wt % Al são apresentadas na mesma figura na parte inferior (e, f, g e h)

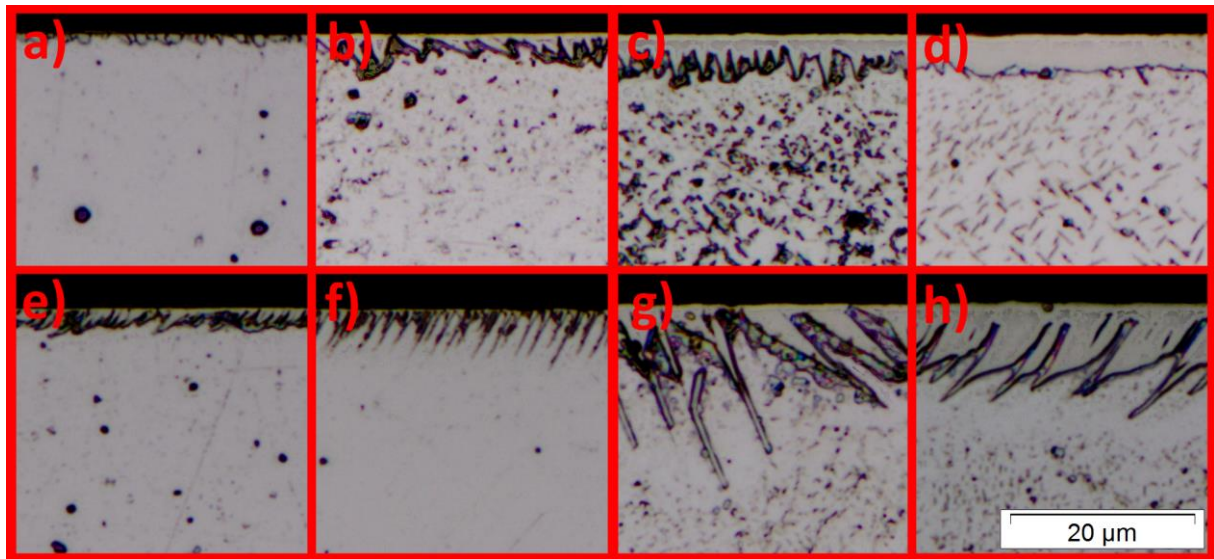


Figura 1 – Metalografia das amostras de ferro puro (a, b, c e d) e abaixo das amostras com 1 wt % Al (e, f, g e h) tratadas respectivamente às temperaturas de 250, 300, 400 e 450 °C

A comparação metalográfica das amostras traz a tona algumas características importantes atribuídas à presença do alumínio em solução sólida. A mais marcante é a morfologia da camada que assumiu forma de dentes de serra e com fortes evidências de que a direção de crescimento dos dentes de serra está fortemente atrelada à orientação cristalográfica do grão. Esta morfologia por ser explicada devido à baixa mobilidade do alumínio a estas temperaturas impedindo ou dificultando a precipitação dos nitretos de alumínio, além disto a baixa solubilidade do alumínio na fase Fe_4N retarda a precipitação permitindo que o nitrogênio ultrapasse o limite de solubilidade até a profundidades razoáveis. Após este processo a partir do momento que a energia necessária para a nucleação da fase rica em nitrogênio é alcançada na superfície a precipitação ocorre até a profundidades onde a supersaturação apresenta condições favoráveis para o crescimento, originando a camada na forma de dentes de serra. Tal suposição é corroborada também pela redução aparente da precipitação de nitretos $Fe_{16}N_2$ na forma lentilhar nas regiões abaixo da camada originados durante o resfriamento e queda de solubilidade no nitrogênio.

3.2 Dureza

De maneira geral é possível observar na Figura 2 o aumento da dureza com relação à amostra não tratada mesmo para as menores temperaturas de tratamento que são as que originaram as menores espessuras de camada de nitretos. Através do aumento nos valores encontrados com o uso de cargas menores de ensaio podemos afirmar que a camada é mais dura que o substrato. Para as condições avaliadas encontrou-se dureza máxima de 410 $HV_{0,025}$ para as amostras de ferro puro e de 620 $HV_{0,025}$ para as amostras com alumínio em solução sólida tratadas nas mesmas condições, indicando que a adição de 1 wt % Al permitiu um incremento de aproximadamente 51 % na dureza, mesmo sem precipitação da fase rica em alumínio, como será visto adiante.

O patamar de dureza observado na figura b indica também que tal dureza além de representar unicamente a dureza da camada que ela pode ser observada até profundidades maiores que as demais, visto que em todas as outras condições o aumento da carga levou a redução na dureza aparente de superfície, visto que tais medidas provavelmente foram influenciadas pela dureza do substrato

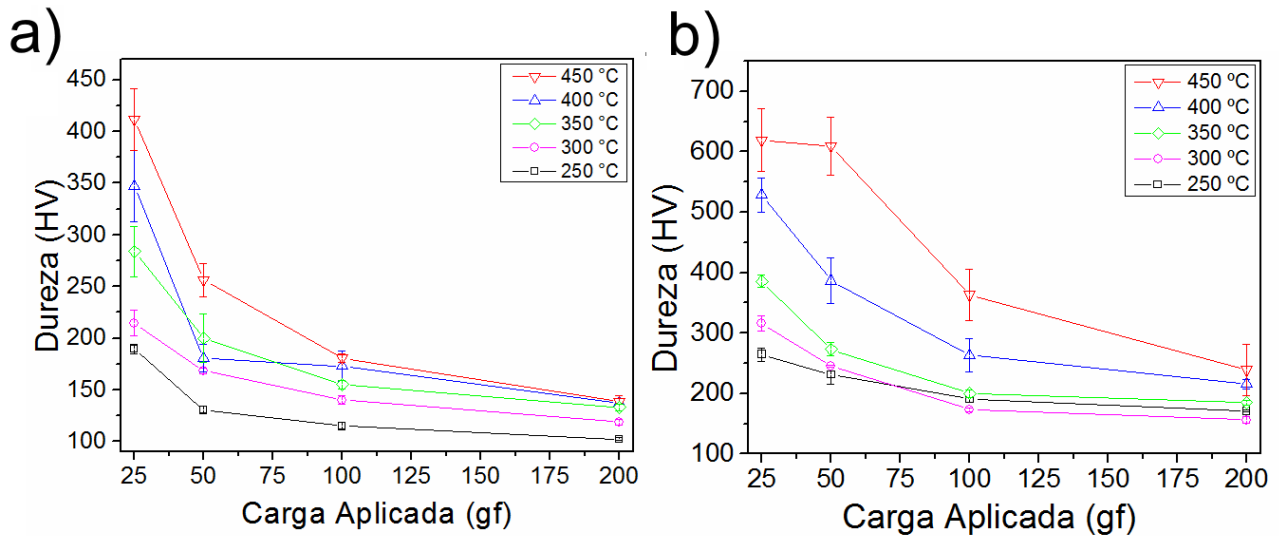


Figura 2 – Dureza de superfície das amostras nitretadas por plasma à diferentes temperaturas a) amostras de ferro puro e b) com 1 wt % Al em solução sólida

3.3 Difração de Raios-x

A primeira informação que pode-se obter a partir da Figura 3 a) das amostras de ferro puro é que as fases presentes são geralmente as mesmas para todas as temperaturas de nitretação, sendo elas: o substrato de ferro (α) devido a penetração do feixe de raios-x a regiões suficientemente profundas que não tiveram sua microestrutura alterada devido ao enriquecimento por nitrogênio; o nitreto de ferro tipo Fe_4N (γ') por tratar-se da fase de menor composição de nitrogênio, desta forma tende ser a primeira a se formar após saturação da matriz ferrítica; e o nitreto de ferro tipo Fe_{2-3}N (ϵ) que ocorrem logo após a saturação do precipitado com faixa estreita de composição Fe_4N . Os símbolos entre parênteses representam o símbolo das fases no diagrama de Fe-N e foram utilizados nos gráficos dos difratogramas com o intuito de simplificar as informações apresentadas.

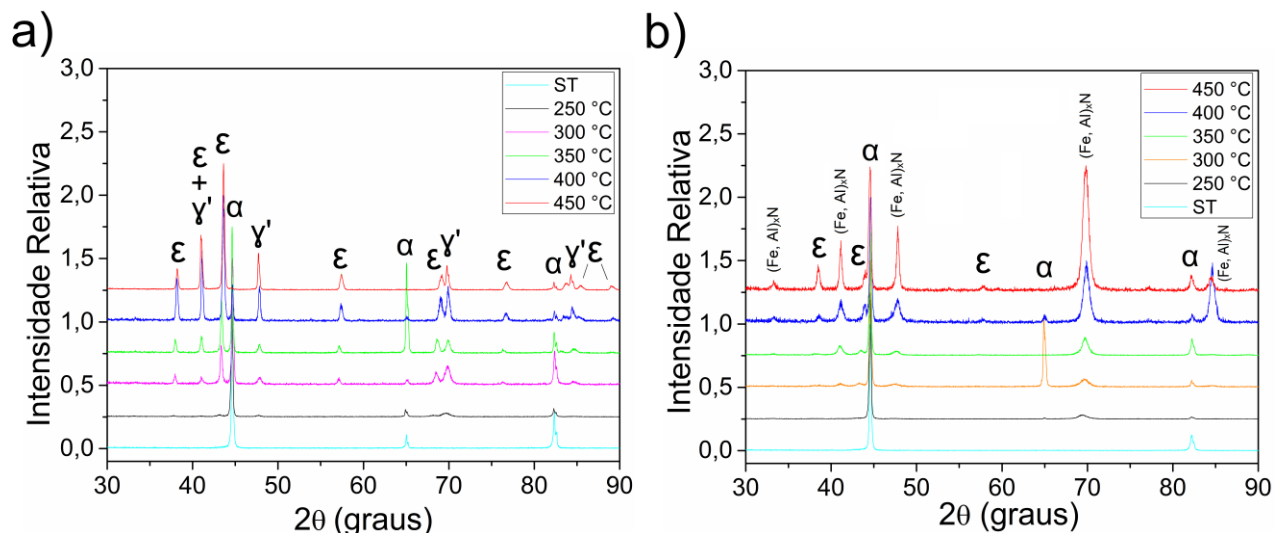


Figura 3 - Difratogramas das amostras de a) ferro puro e b) com 1 wt % Al em solução sólida, ambas nitretadas por 4 h à diversas temperaturas

No mesmo difratograma pode-se acompanhar qualitativamente a evolução da espessura da camada, observando a redução na intensidade relativa do pico de ferro α , supondo uma penetração constante do feixe de raios-x. A medida que há o aumento da temperatura de tratamento, aumentando desta forma o t_{on} (tempo de pulso ligado) e a difusividade do nitrogênio, a precipitação dos nitretos desenvolve-se em menor tempo e de forma mais acentuada (camada mais espessa).

A adição de 1 % de alumínio em peso reduziu significativamente a intensidade dos picos de Fe_{2-3}N , neste ponto é importante fazer saber que o pico de Fe_{2-3}N no plano (101) era o mais intenso (referência para normalização das intensidades). Este resultado é um indicativo o alumínio também reprime a precipitação dos nitretos de ferro Fe_{2-3}N , sendo necessária uma supersaturação maior para vencer a energia para nucleação da nova fase. Ademais, em nenhum dos difratogramas foi possível observar a formação da fase estável de nitreto de alumínio hexagonal, indicando então que os tratamentos realmente se deram em condições de paraequilíbrio. O que observou-se foram evidências da formação da fase metaestável descrita como Fe-Al-N já citada por Meka, et al., (2012), neste estudo denotada como $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$.

Na Figura 3 b) com composição de 1 wt % Al o pico da fase $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$ encontra-se em posições muito semelhantes a do nitreto de ferro Fe_4N , e os parâmetros de difração mostraram-se inadequados na resolução destes picos. Todavia, a forma alargada do pico, indicado precipitados da ordem de 15 nanômetros segundo a equação de Debye-Scherrer e a orientação do crescimento da camada observada na metalografia que pode ser explicada pelo plano de hábito de precipitação do nitreto de alumínio cúbico com a matriz ferrítica são indícios que fortalecem a hipótese de que este pico trata-se de fato do $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Composição Química

Apesar de não ser o método mais indicado para medições de elementos de baixo peso atômico como Boro, Nitrogênio e Carbono, o EDS foi a solução disponível para analisar, ao menos de maneira qualitativa, as composições químicas das camadas formadas.

A amostra tratada por 4 h à 450 °C sem alumínio em solução sólida apresentou o que parecem ser duas camadas distintas. Ao efetuar medições nas linhas dispostas na Figura 4 a) na média verificou-se duas estequiometrias distintas. De acordo com a média da linha apresentada na Figura 4 b) a Linha A, na da camada interna, apresenta estequiometria próxima ao nitreto de ferro tipo Fe_4N , e na camada superior, representada pela Linha B estequiometria próxima à do nitreto de ferro tipo Fe_3N , o que é coerente com o esperado para esta condição. O grande desvio padrão das análises pode ser atribuído ao volume de interação do feixe de elétrons ser da ordem de grandeza da espessura da camada que está sendo medida, desta forma em alguns pontos há contribuição de ambas as camadas ou camada-substrato na medição. A presença de ambas as fases é confirmada pela coincidência dos picos de difração de raios X discutido anteriormente na Figura 3.

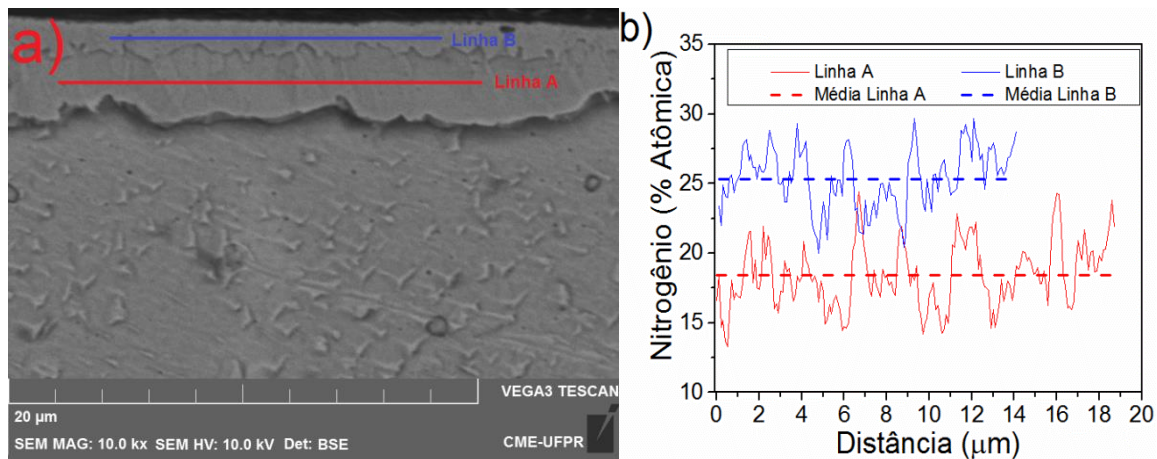


Figura 4 – Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de ferro puro a) imagem com linhas onde foi medida composição química e b) teores de nitrogênio em cada uma das linhas

O perfil de concentração apresentado na Figura 5, para amostras com 1 wt % Al em solução sólida, apresenta um patamar com teor contínuo com 20 at % de nitrogênio e com espessura de aproximadamente 5 μm e 1,5 μm para as amostras nitretadas por 4 h à 450 °C e 400 °C, respectivamente, sendo mais um indício no sentido de confirmar a hipótese de que as amostras com menor teor de alumínio proporcionam a formação de uma fase $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$ semelhante ao nitreto de ferro Fe_4N . Não foram encontrados teores de nitrogênio com composição maior que a demonstrada na Figura 5, indicando que os picos pouco intensos da fase Fe_{2-3}N identificados nos difratogramas destas amostras tratam-se efetivamente de um volume pouco expressivo desta fase no material.

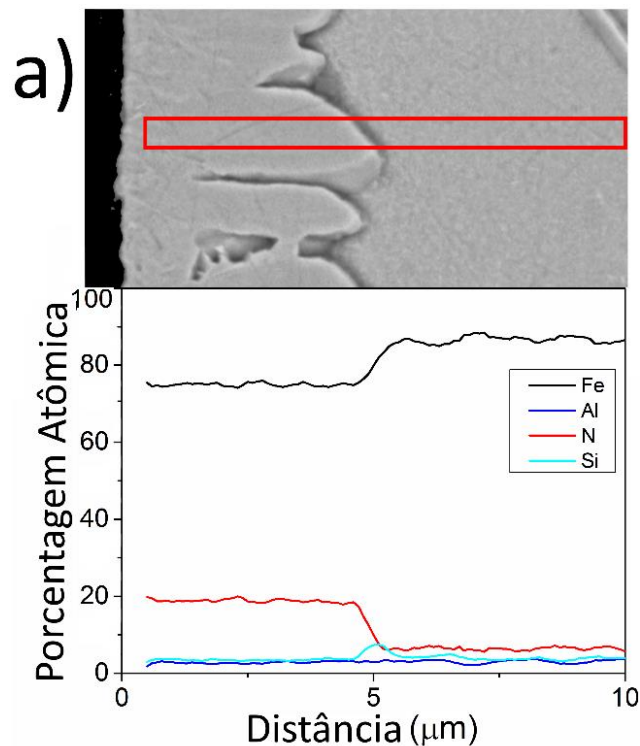


Figura 5 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra com 1 wt % Al a) imagem com região foi efetuada medida composição química e abaixo os teores atômicos da composição.

A partir da posição de 5 μm é apresentado outro patamar com aproximadamente 6 at % de nitrogênio que deve ser desconsiderado, pois constatou-se tratar-se de um limite da técnica/equipamento ao quantificar o nitrogênio a partir do ruído. É importante salientar que a medição da linha foi feita em mais de uma região para verificar a repetibilidade, todavia as medidas aqui apresentadas representam apenas uma das linhas, sendo assim os valores de espessura representados pela camada não fazem jus à média da amostra.

4. CONCLUSÃO

Ao analisarmos os resultados apresentados podemos destacar alguns pontos altos, dentre eles:

A introdução de teores de 1 wt % Al alterou significativamente a morfologia da camada de nitretos, dando origem a um crescimento na forma de dentes de serra aparentemente orientado de acordo a direção cristalográfica do grão.

A dureza foi incrementada pela adição de alumínio, atingindo valores de até 620 $\text{HV}_{0,025}$ frente aos 410 $\text{HV}_{0,025}$ para a amostra sem alumínio tratado nas mesmas condições;

O alumínio tende a retardar a precipitação dos nitretos de ferro, possibilitando a formação de uma fase metaestável aqui denominada $(\text{Fe}, \text{Al})_x\text{N}$;

A formação da fase $(\text{Fe}, \text{Al})_x\text{N}$ para os teores aqui estudados parece tender a estrutura cristalina e estequiometria próximas à do nitreto de ferro do tipo Fe_4N ;

A nitretação de substratos ferríticos à baixa temperatura com alumínio em solução sólida é eficiente no que tange ao aumento da dureza e da espessura da camada aparentemente devido à supersaturação do substrato e formação de uma fase metaestável $(\text{Fe}, \text{Al})_x\text{N}$ com estrutura cristalina e estequiometria semelhantes ao Fe_4N associada também ao retardamento da precipitação da fase Fe_{2-3}N .

5. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho são gratos as agências fomentadoras de pesquisa e auxílio financeiro da CAPES e CNPQ sem as quais este estudo não seria possível, ademais é importante reconhecer a importância de laboratórios colaboradores como o Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) que gentilmente disponibilizou aos autores o equipamento de difração de raios-x e agradecemos também ao apoio provido nas técnicas de MEV e EDS pelo Centro de Microscopia Eletrônica (CME).

6. REFERÊNCIAS

- Christiansen, T.; Somers, M., 2006 “Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel”. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 37 p. 675-682.
- Meka, S., R.; Bischoff, E.; Schacherl, R., E.; Mittemeijer, E., J., 2012 “Unusual nucleation and growth of γ' iron nitride upon nitriding Fe-4.75 at.% Al alloy” Philosophical Magazine, v. 92, p. 1083-1105
- Michal, G. M.; Ernst, F.; Kahn, H.; Cao, Y. Oba, F.; Agarwal, N. Heuer, A. H., 2006. “Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties”. Acta Materialia, v. 54, p. 1597-1606.
- Mittemeijer, E., J., 2003, “Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing”. ASM Handbook, V. 4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p. 619-646.
- Zanetti, F.I.; Alexandre, W. L. ; Brunatto, S. F. ; Cardoso, R. P., 2015, “Characterization of Solid Solution Fe-Al alloys produced by PTA deposition”, Proceedings of XIV Brazil MRS Meeting, Rio de Janeiro, Brazil

7. DIREITOS AUTORAIS

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

LOW TEMPERATURE PLASMA NITRIDING OF THE FeAl 1 wt % ALLOY

Fernando Irto Zanetti, fernando.iz@ufpr.br¹
Rodrigo Perito Cardoso, rodrigo.perito@ufpr.br¹
Silvio Francisco Brunatto, brunatto@ufpr.br¹

¹Federal University of Paraná – Mechanical Department – Mechanical Engineer Graduate Studies Program – Technology Sector - Av. Cel. Francisco H. dos Santos, 210 - Jardim das Américas, Curitiba-PR.

Abstract: Nitriding thermochemical treatments are a attractive option when looking for improvement performance in the abrasive or adhesive wear resistance. In order to optimize the results obtained by this treatment, alloys known as Nitralloy have been developed which contain nitriding former elements such as Aluminum, Chrome, Vanadium, Tungsten and Molybdenum. Among these, Aluminum stands out for present the best results, such that the alloys with Aluminum were widely studied at usual temperatures between 500 °C and 600 °. However poor attention was given to the treatment of steels containing this element at lower temperatures, between 250 °C and 450 °C. Aiming to fill this gap, ferritic samples of Iron containing 1 % by weight of and Aluminum in solid solution were produced by deposition of high purity powders by plasma transferred arc. Pure Iron and the produced sample were submitted to plasma assisted nitriding, since the plasma allows nitrogen reactivity even at low temperatures, as in the case of this study of 250, 300, 350, 400 and 450 °C by 4 h. After the treatment the samples were analyzed by optical microscopy, x-ray diffraction and microhardness measurements. X-ray diffraction results revealed no stable phase of Aluminum Nitride, further indicating that aluminum tends to retard/suppress Fe_{2-3}N phase formation, the surface hardness increased from about 550 $\text{HV}_{0.025}$ to samples with aluminum versus the increment of about 300 $\text{HV}_{0.025}$ in the samples without aluminum for the same treatment conditions, possibly also due to the increase in layer thickness, as observed in the metallographic analysis. Additionally the microstructural analysis revealed that the morphology of the nitrided layer is different for samples without aluminum.

Keywords: Low Temperature Nitriding, Plasma Nitriding, Nitralloys, Aluminum

8. Copyright

Authors are solely responsible for the content of the printed material included in their work.