

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE AÇOS INTERSTITIAL FREE NITRETADOS A PLASMA*

Ana Paula de Andrade Manfridini¹
Cristina Godoy²
Leandro de Arruda Santos³

Resumo

A formação de nitretos na superfície de aços *Interstitial Free* (IF) nitretados a plasma em função da temperatura de tratamento foi investigada. Amostras de aço IF estabilizados ao Ti, laminado a frio e com shot peening foram nitretadas a plasma nas temperaturas de 450°C, 475°C e 500°C durante 4 horas. A camada nitretada resultante foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e método Rietveld. As imagens de MEV revelaram duas principais regiões na camada nitretada formada nas três temperaturas de tratamento: uma camada de compostos constituída de ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N e uma camada de difusão apresentando uma matriz ferrítica com finos precipitados de α'' -Fe₁₆N₂. Através da DRX, foi observada uma variação na proporção das fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N. A partir de análises Rietveld, foi sugerido que a maior temperatura de nitretação facilitou a formação de nitretos ϵ -Fe₂₋₃N, uma vez que a quantidade dessa fase aumentou de 475°C para 500°C. A presença deste precipitado com maior teor de nitrogênio sugere uma possível maior aplicabilidade dos aços IF.

Palavras-chave: Aço IF; Caracterização estrutural; Nitretação a plasma; Rietveld Method.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF PLASMA NITRIDED INTERSTITIAL FREE STEELS

Abstract

The formation of nitrides in the surface of plasma nitrided IF steels as a function of the temperature was investigated. Three cold-rolled Ti-stabilized IF steel plates were plasma nitrided after shot peening for 4h at three different temperatures: 450°C, 475°C, and 500°C. The resultant nitrided layers were then characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (DRX), and Rietveld Method. SEM images revealed two main sublayers in the nitrided layer formed at the three conditions: a compound layer constituted of ϵ -Fe₂₋₃N and γ' -Fe₄N, and a diffusion layer presenting a ferritic matrix with fine α'' -Fe₁₆N₂ precipitates. Through XRD, it was observed a variation of proportion between ϵ -Fe₂₋₃N and γ' -Fe₄N. From the Rietveld analysis, it was suggested that higher nitriding temperatures facilitate the formation of ϵ -Fe₂₋₃N, once its quantity increased from 475°C to 500°C. It can be interesting, because the applicability of nitrided IF steels can be broadened.

Keywords: IF steel; Structural characterization; Plasma nitride; Rietveld Method.

¹ Química, doutor, professor, departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica - PUC Minas, Belo Horizonte, Brasil.

² Físico, doutor, professor, departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

³ Engenheiro de Materiais, doutor, professor, departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Dentre os processos termoquímicos de nitretação existentes para aumentar a dureza, resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão de aços, a nitretação a plasma é um dos mais estudados e utilizados. As principais vantagens apresentadas no processo de nitretação a plasma estão na economia do tratamento, pois o consumo de gases e de energia é menor comparado aos processos de nitretação a gás ou banho de sais [1], maior controle dos parâmetros de processo e ainda no aumento da quantidade de íons nitrogênio de alta energia na superfície do material, que contribuem tanto para o processo de nitretação quanto para a manutenção do plasma [2].

Na nitretação a plasma, enquanto o material é tratado em altas temperaturas acontece a difusão do nitrogênio em sua estrutura. De acordo com o diagrama de fases Fe-N, a solubilidade máxima do nitrogênio no Fe- α é aproximadamente 0,1% [3]. Assim, durante a nitretação de aços ferríticos, o limite de solubilidade do nitrogênio na matriz Fe- α é excedido, resultando na formação de precipitados de nitretos de ferro. No processo de nitretação duas camadas bem definidas são formadas: a camada de compostos e a zona de difusão. A camada de compostos é uma camada mais externa, formada por nitretos de ferro ϵ -Fe₂₋₃N de estrutura hexagonal compacta e pela fase cúbica de face centrada γ' -Fe₄N [3]. Na zona de difusão, os nitretos são dos tipos γ' -Fe₄N na forma de grandes agulhas e α'' -Fe₁₆N₂ na forma de finas placas [4,5]. Ainda de acordo com o diagrama de fases Fe-N [2,3,6,7], as fases mais ricas em nitrogênio são ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N. Menores concentrações de nitrogênio levam à formação de nitretos α'' -Fe₁₆N₂. Além disso, a quantidade de nitrogênio diminui em direção ao substrato na sequência: ϵ -Fe₂₋₃N \Rightarrow γ' -Fe₄N \Rightarrow α'' -Fe₁₆N₂ [5].

A formação desses precipitados de nitreto de ferro, bem como suas quantidades e distribuição nas camadas nitretadas dependem da concentração de nitrogênio, tempo, temperatura de tratamento e taxa de resfriamento do material. Entender e controlar a formação desses precipitados é de interesse industrial. As características de resistência ao desgaste e à corrosão da camada nitretada dependem do tipo de nitreto formado na camada de compostos. A presença de nitretos ϵ -Fe₂₋₃N é tribologicamente desejável, pois essa fase apresenta alta resistência à corrosão, ao deslizamento, além de elevada dureza [8], enquanto a fase γ' -Fe₄N é conhecida por ser mais frágil do que a fase ϵ -Fe₂₋₃N e, portanto, não adequada para processos de conformação [2,8].

Os aços *interstitial free* (IF) são amplamente utilizados na indústria automobilística, devido à sua excelente conformabilidade. A modificação superficial por nitretação a plasma desses aços contribui para o aumento da sua aplicabilidade uma vez que uma boa resistência mecânica superficial pode ser obtida. Uma profundidade de endurecimento de até 500 μ m e um aumento de até duas vezes na dureza do aço IF não modificado foi alcançada no tratamento de nitretação a plasma a 500 °C por 4 horas [4].

No presente trabalho, a cinética da precipitação de nitretos em função da temperatura em aços IF foi investigada. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Método Rietveld serão usados na caracterização da morfologia, quantidades e parâmetros estruturais dos nitretos presentes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Aços IF estabilizados ao Ti foram utilizados nesse estudo. Amostras de 20 x 20 x 2 mm foram cortadas a partir da chapa de aço IF laminada a frio. A composição química do aço utilizado está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química (%p) do aço IF

C	N	Ti	Nb	P	S	Al	Si	Mn	Fe
0,005	0,006	0,049	0,002	0,012	0,0071	0,025	0,012	0,12	Balanço

Após o corte, as amostras foram submetidas à pré-deformação por *shot peening*, de acordo com a norma SAE-MAS-S-13165 [9]. Embora estudo anterior [4] tenha indicado que o processo de *shot peening* não aumentou a cinética de nitretação, ele proporcionou um melhor estudo dos precipitados formados. Os parâmetros utilizados no *shot peening* foram: granalhas de aço inox ABNT 316 com diâmetro de 0,09 mm a 0,2 mm. Pressão de ar comprimido de 100 Psi e 100 % de cobertura. As amostras foram nitretadas a plasma em configuração DC triodo em um sistema de revestimento PAPVD IP70 na empresa Wallwork, Inglaterra. Foi utilizada atmosfera de 60% Ar e 40%N₂, pressão de 4×10^{-3} mbar e voltagem de 200 V. O tempo de nitretação foi de 4 h e três diferentes temperaturas foram avaliadas: 450 °C, 475 °C e 500 °C. Após a nitretação, as amostras foram resfriadas em ar até temperatura ambiente.

As amostras foram cortadas transversalmente, lixadas e polidas até 1 µm e atacadas com Nital 4%. A caracterização microestrutural foi realizada por MEV, em um microscópio FEI Inspect S50 (FEI, Hillsboro, OR, USA). As amostras foram recobertas com ouro e a tensão usada na imagem foi de 15 KV.

As fases existentes na superfície nitretada foram identificadas por DRX em um equipamento Philips PW 1710 (Philips Instrument, Eindhoven, The Netherlands) com geometria Bragg-Brentano e radiação Cu K α ($\lambda=0,15418$ nm). Os espectros foram obtidos em uma faixa de varredura de 2θ de 20 ° a 90 ° com espaçamento de 0,02 °/s. Para a quantificação dos nitretos e caracterização de suas estruturas, análises de Rietveld [10] dos padrões de DRX foram realizados usando o pacote GSAS [11] e os modelos estruturais iniciais usados foram baseados nas informações dadas na base de dados ICDD [12].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Microestrutural por MEV

A Figura 1 apresenta as fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da amostra de aço IF sem nitretação e deformado superficialmente por *shot peening* (Figura 1a) e das amostras nitretadas a plasma a 450 °C, 475 °C e 500 °C (Figura 1b, 1c e 1d). Antes da nitretação, a microestrutura apresentou apenas grãos de Fe- α e uma superfície irregular e deformada plasticamente, resultado do processo de *shot peening*. Essa deformação plástica atingiu profundidades de aproximadamente 20µm.

Todas as amostras nitretadas apresentaram uma camada de compostos próxima à superfície do material e logo abaixo desta, uma zona de difusão. A espessura média da camada de compostos foi de 2,8 µm, 3,5 µm e 4,8 µm para as temperaturas de nitretação de 450 °C, 475 °C e 500 °C, respectivamente.

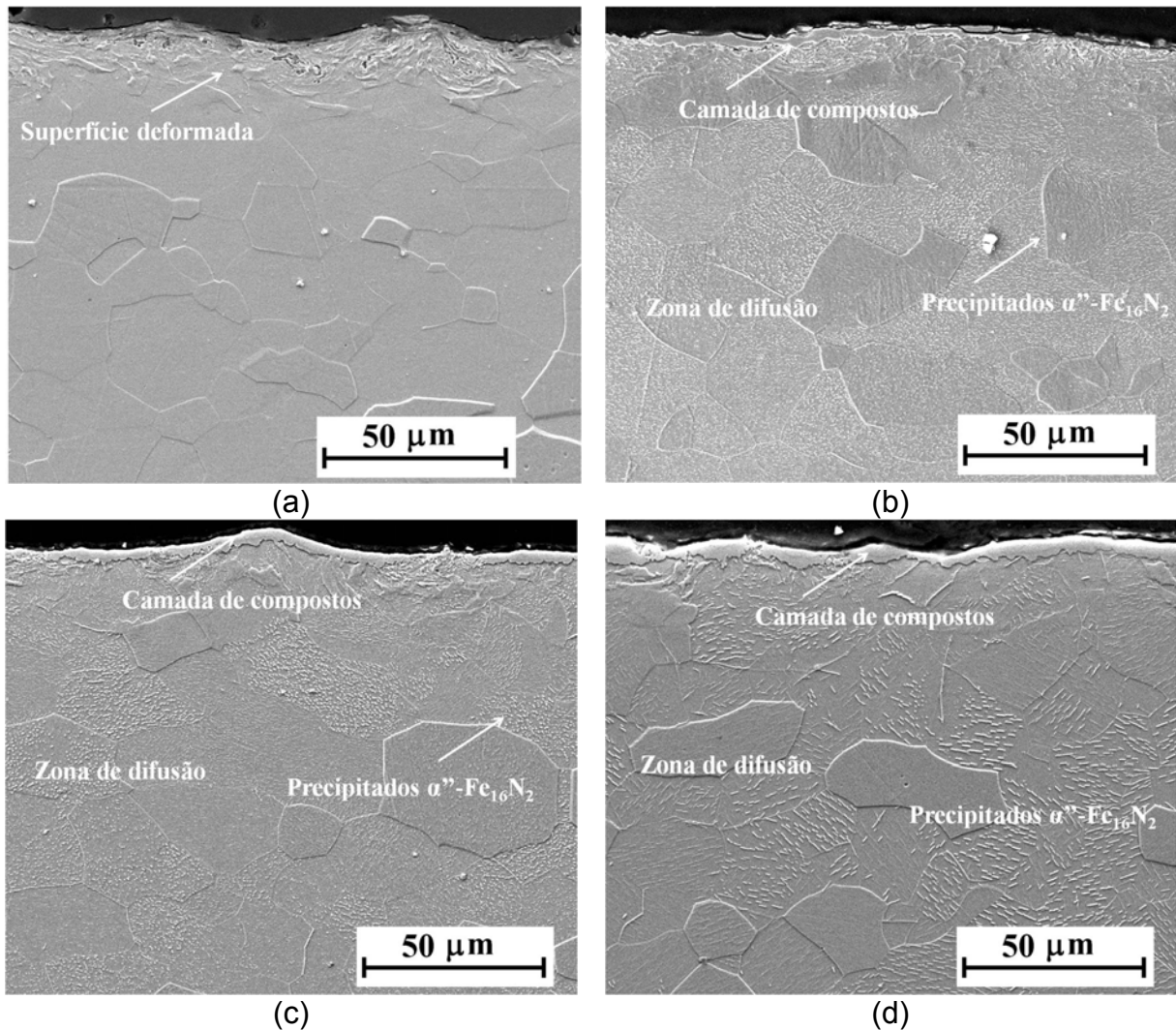


Figura 1. Imagens de MEV da seção transversal das amostras (a) de aço IF não nitretado e nitretadas a plasma nas temperaturas (b) 450 °C, (c) 475 °C e (d) 500 °C.

A espessura da camada de compostos na amostra tratada a 450 °C foi bastante irregular. Por outro lado, a camada de compostos da amostra tratada a 500 °C apresentou-se regular, densa e mais espessa. Tal fato era esperado, uma vez que a cinética de precipitação dos nitretos mais ricos em nitrogênio é favorecida pela alta temperatura de tratamento. Sabe-se que a camada de compostos é formada por nitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. No entanto, esses nitretos não podem ser resolvidos por MEV [4,6]. Assim, a proporção e quantidades das fases da camada de compostos devem ser analisadas por outras técnicas, como DRX e Método Rietveld.

Abaixo da camada de compostos, pode-se observar a presença da zona de difusão com precipitados na matriz ferrítica nas amostras tratadas a 450 °C, 475 °C e 500 °C (Figura 1a, 1b e 1c). Há uma diferença na morfologia desses nitretos precipitados com a temperatura de tratamento: na amostra tratada a 450°C, esses precipitados são finos e numerosos. Com o aumento da temperatura, esses precipitados tornam-se maiores e mais bem definidos. Segundo o diagrama Fe-N [4,6] é esperada a presença de dois tipos de nitretos de menor teor de nitrogênio na zona difusão, que são $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. A fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ localiza-se normalmente logo abaixo da camada de compostos, tem morfologia de agulhas finas e grandes e sua presença é relacionada a altas temperaturas e longos tempos de tratamento. A formação da

fase α'' -Fe₁₆N₂ é atribuída à menores temperaturas e resfriamentos rápidos, além de se apresentar na forma de finas placas distribuídas na matriz [5]. No entanto para identificação das fases cristalinas apenas uma análise por raios-X é capaz de caracterizar os constituintes observados nestas microestruturas.

3.2 Caracterização Estrutural por DRX e Método Rietveld

As Figuras 2, 3 e 4 mostram os difratogramas de raios-X e os respectivos refinamentos Rietveld das amostras de aço IF nitretadas a 450 °C, 475 °C e 500 °C, respectivamente. Para todas as condições, três fases foram identificadas: ϵ -Fe₂₋₃N (ICDD # 79982) e γ' -Fe₄N (ICDD # 79980) e Fe- α (ICDD # 759354).

A presença de picos Fe- α indica que o feixe de raios-X atravessou a camada de compostos e atingiu a zona de difusão, que apresenta matriz ferrítica. A ausência de picos α'' -Fe₁₆N₂ pode ser explicada pela própria morfologia desses nitretos (finamente distribuídas na matriz ferrítica) e, portanto, apenas técnicas com maior poder de resolução podem detectar esses precipitados [4].

Como foi discutido na Seção 3.1, as imagens de MEV indicaram a presença apenas de nitretos α'' -Fe₁₆N₂ na zona de difusão. Assim, toda quantidade de fase ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N detectada por DRX é atribuída apenas à camada de compostos, indicando que o feixe de raios X ultrapassou todas as camadas de compósitos obtidas nas três condições.

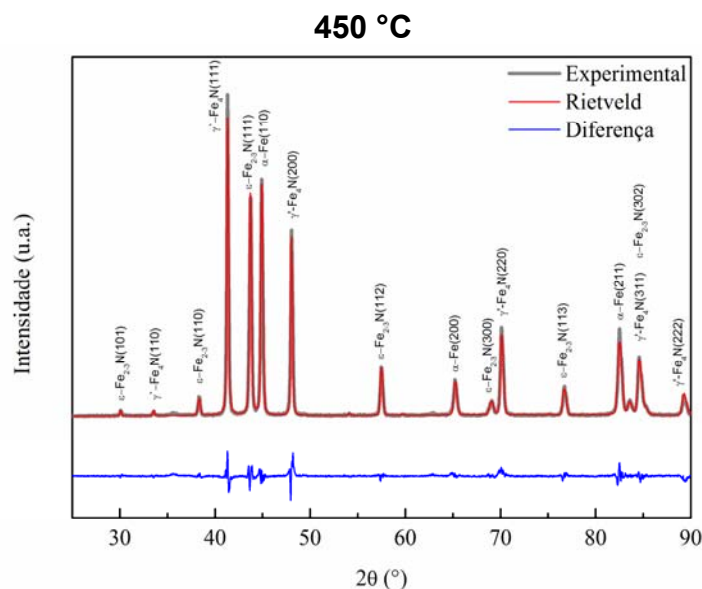


Figura 2. Difratograma de raios-X e refinamento Rietveld da amostra de aço IF nitretada a plasma a 450 °C.

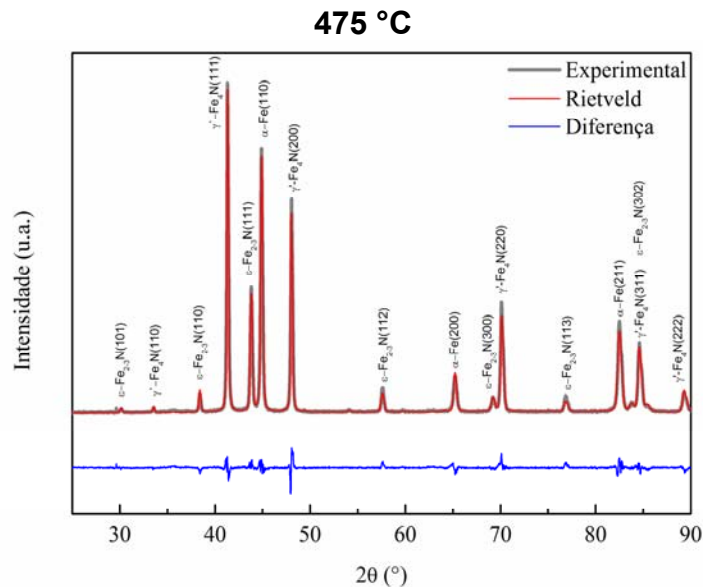


Figura 3. Difratograma de raios-X e refinamento Rietveld da amostra de aço IF nitretada a plasma a 475 °C.

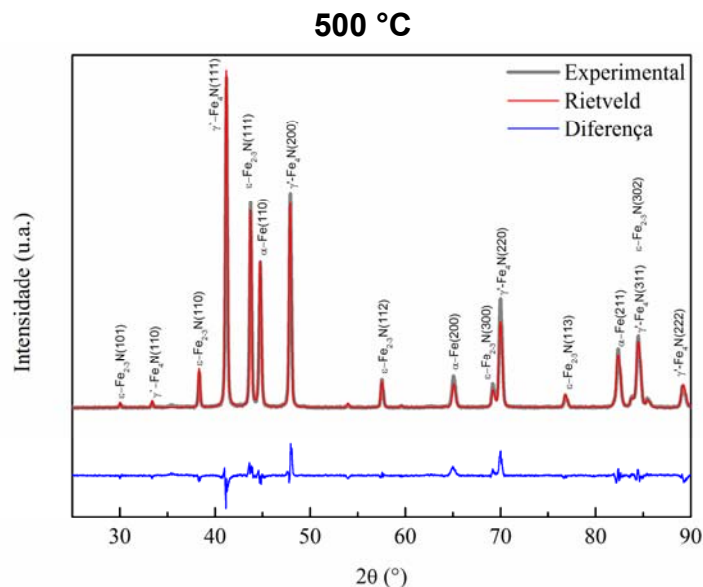


Figura 4. Difratograma de raios-X e refinamento Rietveld da amostra de aço IF nitretada a plasma a 500°C.

Na Tabela 2 são mostrados os resultados do refinamento estrutural Rietveld das amostras nitretadas. Os parâmetros que medem a qualidade do refinamento (R_{wp} , R_{exp} , χ^2 e R-Bragg) também estão presentes na Tabela 2. R_{wp} é um índice usado para medir se o refinamento está convergindo, ou seja, quanto menor seu valor melhor a qualidade do refinamento. Valores abaixo de 20% são considerados ideais. R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} e χ^2 a razão entre os dois. Valores de χ^2 abaixo de 3 são considerados ótimos. O parâmetro R-Bragg leva em conta informações estruturais, como parâmetros de rede, para avaliar a qualidade do refinamento. As diferenças encontradas entre experimental e refinado são graficamente representadas pelas linhas de diferença nas Figuras 2, 3 e 4. As diferenças entre o difratograma experimental e o refinado encontradas neste trabalho são atribuídas principalmente à orientação cristalográfica (textura) formada durante o processo de nitretação a plasma.

Tabela 2. Parâmetros estruturais da análise de Rietveld dos difratogramas das amostras nitretadas.

	Dados da amostra nitretada 450 °C	Dados da amostra nitretada 475 °C	Dados da amostra nitretada 500 °C
R_{wp} (%)	12,55	12,92	15,12
R_{exp} (%)	5,50	6,49	4,86
χ^2	2,28	1,99	3,11
R-Bragg	0,08	0,08	0,13
a_ε (Å)	4,722	4,714	4,706
c_ε (Å)	4,391	4,387	4,384
ρ_ε (g/cm ³)	7,11	7,14	7,12
a_γ (Å)	3,804	3,804	3,804
ρ_γ (g/cm ³)	7,16	7,16	7,15

A partir das análises de Rietveld, pode-se observar que os parâmetros de rede das estruturas refinadas, e conseqüentemente de densidades teóricas, são muito similares àqueles contidos na base de dados cristalográficos [12]. Nenhuma variação significativa nos parâmetros de rede dos nitretos na camada de compostos foi encontrada nas amostras nitretadas em diferentes temperaturas.

Os resultados quantitativos calculados pelo método Rietveld para a camada de compostos estão apresentados na Tabela 3. Observa-se que de 450°C para 475°C a quantidade da fase γ' -Fe₄N aumentou em detrimento da fase ε -Fe₂₋₃N. Obteve-se a 500°C uma maior proporção da fase ε -Fe₂₋₃N, o que era esperado uma vez que em temperaturas mais altas, maior é concentração de nitrogênio na superfície.

Nas três temperaturas de nitretação, a fase γ' -Fe₄N foi a fase majoritária. Estudos anteriores relatam a importância de uma camada de compostos formada principalmente pela fase ε -Fe₂₋₃N, no desempenho do material nitretado quanto ao desgaste e à corrosão [8]. Apesar da fase ε -Fe₂₋₃N não ter sido a fase majoritária, sua concentração foi de 42% na amostra nitretada a 500°C, valor consideravelmente maior do que os valores em torno de 17% encontrados por outros autores em nitretação a plasma de aços baixo carbono [6,13].

Tabela 3. Porcentagem em peso das fases contidas na camada de compostos das amostras nitretadas a 450°C, 475°C e 500°C.

	ε -Fe ₂₋₃ N (% peso)	γ' -Fe ₄ N (% peso)
450°C	40	60
475°C	32	68
500°C	42	58

Sobre os resultados apresentados, algumas considerações devem ser feitas: 1) a camada de compostos formada a 450°C apresentou-se muito fina e irregular, conforme Figura 1b, o que pode ter comprometido a precisão do processo de quantificação. 2) assim, quando analisada apenas as duas condições em que uma camada de compostos mais espessa e regular foi formada (475°C e 500°C), pode-se sugerir que o aumento da temperatura de nitretação auxilia na formação da fase ε -Fe₂₋₃N.

Gontijo e colaboradores [6] obtiveram tendências semelhantes para longos tempos de nitretação. Neste caso, tempo suficiente foi dado para a formação de nitretos, o que é facilitado pela cinética em altas temperaturas.

Como discutido previamente, a fase γ' -Fe₄N é apontada por alguns autores [2,8] como uma fase frágil e, portanto não é adequada para processos de conformação, além de possuir menor resistência ao desgaste e à corrosão quando comparada à fase ϵ -Fe₂₋₃N. A caracterização estrutural realizada neste trabalho, em aços IF nitretados a plasma pré-deformados, permitiu indicar as fases presentes, suas quantidades e sua distribuição ao longo da profundidade da nitretação. Esta caracterização permite concluir que a temperatura é um fator de influência no tipo de fases presentes e suas quantidades na superfície. Um estudo comparativo com o aço IF nitretado a plasma sem pré-deformação está em andamento.

4 CONCLUSÃO

A camada nitretada resultante é dividida em camada de compostos e zona de difusão. A camada de compostos é formada de nitretos de ferro ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N, enquanto a zona de difusão é formada por precipitados de α' -Fe₁₆N₂ na forma de finas placas distribuídas na matriz ferrítica.

A espessura da camada de compostos aumenta com o a temperatura de nitretação. Não foram detectadas grandes agulhas de nitretos γ' -Fe₄N na zona de difusão das amostras nitretadas em diferentes temperaturas.

A proporção das fases na camada de compostos varia de uma temperatura para outra. Foi sugerido que a maior temperatura de nitretação facilita o aumento da fase ϵ -Fe₂₋₃N, que é normalmente a fase minoritária dessa camada. Esse resultado pode ser interessante para aumentar a aplicabilidade dos aços IF nitretados a plasma.

Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/PROEX), Brasília, DF, Brasil; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasília, DF, Brasil; e Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

REFERÊNCIAS

- 1 Souza RRM, Moura YJL, Sousa PAO, Neto JQM, Costa THC, Junior CA. Nitriding of AISI 1020 steel: comparison between conventional nitriding and nitriding with cathodic cage. *Materials Research*. 2014; 17(3):708-713.
- 2 Krauss G. *Steels: Processing, Structure, and Performance*. 2nd edition. Ohio: ASM International, Materials Park, 2005. p. 452-453.
- 3 Wriedt H, Gokeen NA, Nafziger RH. *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*. ASM International, Materials Park, 1993. p. 222-242.
- 4 Manfridini APA, Godoy C, Wilson JCAB, Auad MV. Surface hardening of IF steel by plasma nitriding: effect of a shot peening pre-treatment. *Surface & Coatings Technology*. 2014; 260:168-178.
- 5 Lee TH, Oh CS, Lee MK, Han SW. Nitride precipitation in salt-bath nitrided interstitial-free steel. *Materials Characterization*. 2010; 61:975-981.

- 6 Gontijo LC, Machado R, Miola EJ, Casteletti LC, Nascente PAP. Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS. *Surface and Coatings Technology*. 2004; 183:10-17.
- 7 Souza SD, Olzon-Dionysio M, Miola EJ, Paiva-Santos CO. Plasma nitriding of sintered AISI 316L at several temperatures. *Surface and Coatings Technology*. 2004; 184:176-181.
- 8 Wen DC. Plasma nitriding of plastic mold steel increase wear and corrosion properties. *Surface & Coatings Technology*. 2009; 204:511-519.
- 9 Aerospace Materials Specification. AMS-S-13165; Shot Peening of Metals Parts, Society of Automative Engineering, 1997.6p.
- 10 Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969; 2:65-71.
- 11 Larson AC, Dreele RBV. Los Alamos National. Laboratory, Report LAUR 2004; 86- 748.
- 12 Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Gmelin-institut für anorganische chemie and fashionformatszentrum, FIZ, Karlsruhe, 2007.
- 13 Alves Jr C, Lima JA, Hajek V, Cunha JBM, Santos CA. Effect of cooling rate on properties of plasma nitrided AISI 1010 steel. *Surface & Coatings Technology*. 2007; 201:7566-7573.