

# ESTUDO DA CAMADA NITRETADA UTILIZANDO-SE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA EM DESCARGA INCANDESCENTE<sup>1</sup>

*Marco Antônio Durlo Tier<sup>2</sup>  
Flávio Kieckow<sup>2</sup>  
Telmo Roberto Strohaecker<sup>3</sup>  
Alexandre da Silva Rocha<sup>3</sup>  
Thomas Bell<sup>4</sup>*

## Resumo

O presente trabalho tem como objetivo principal investigar a redistribuição do carbono que normalmente se observa após a nitretação a plasma de aços. Amostras do aço AISI M2 foram nitretadas em um reator a plasma 60 kW, variando-se a temperatura, tempo e composição do gás de tratamento. Foram realizadas análises de difração de raios-x, espectroscopia de emissão óptica em descarga incandescente – GDOS e microscopia óptica e eletrônica de varredura. A maioria das amostras apresentou descarbonetização na superfície da camada nitretada e enriquecimento de carbono na região de interface da camada com a matriz. Em alguns corpos de prova foi observada a existência de um pequeno pico de carbono na interface entre a camada de compostos e a zona de difusão. Esse pico está associado com a presença da camada de compostos e com uma intensa precipitação nos contornos dos grãos.

**Palavras-chave:** Nitretação a plasma; Camada nitretada; Descarbonetização

## A STUDY OF NITRIDED LAYER USING GLOW DISCHARGE OPTICAL SPECTROSCOPY

### Abstract

The main aim of the present work is to investigate the carbon redistribution, usually observed after plasma nitriding of steel. Samples made of HSS AISI M2 steel have been nitrided in a 60 KW plasma nitriding unit, changing the temperature, time and gas composition. X-ray diffraction analysis, glow discharge optical spectroscopy – GDOS, optical and scanning electron microscopy have been performed. The nitrided samples have shown decarburization in the surface of nitrided layer and an enrichment of carbon at the interface of nitrided layer-substrate. For some samples, it has been observed the presence of a small peak of carbon at the interface compound layer - diffusion zone. This peak is correlated with compound layer formation and with an intense grain boundary precipitation.

**Key words:** Plasma nitriding; Nitrided layer; Decarburization

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Professor do Departamento de Engenharias e Ciência da Computação, URI – Santo Ângelo, RS.

<sup>3</sup> Professor do Departamento de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS.

<sup>4</sup> School of Metallurgy & Materials - The University of Birmingham, B15 2TT, UK.

## 1 INTRODUÇÃO

O tratamento termoquímico de nitretação a plasma tem sido extensamente usado em aços resultando em benefícios como aumento da vida em fadiga,<sup>(1,2)</sup> melhora das propriedades tribológicas,<sup>(3,4)</sup> e aumento da resistência a corrosão.<sup>(5,6)</sup> Recentemente a nitretação a plasma aplicada a aços ferramenta ganhou um novo impulso com o desenvolvimento do tratamento dúplex que consiste na deposição de um revestimento duro (normalmente PVD) sobre uma superfície previamente nitretada.<sup>(7-10)</sup> A presença de uma camada de elevada dureza abaixo do filme fino tem demonstrado benefícios nas propriedades mecânicas da camada superficial. Bell<sup>9</sup> sugere uma melhor capacidade de sustentação de carga, maior resistência à fadiga e um perfil de dureza mais suave da superfície até o substrato resultando em um menor nível de tensões residuais na interface camada/substrato. Também foi proposto por Zlatanovic<sup>(11)</sup> e Gredic<sup>(12)</sup> que no tratamento dúplex, a presença da camada nitretada resulta em uma maior adesão do filme fino.

Todos esses trabalhos apresentam benefícios no uso da nitretação previamente a deposição de filmes finos. Contudo é importante que a nitretação seja realizada com parâmetros de tratamento que resultem em propriedades ótimas para a camada dúplex. Tier<sup>(13,14)</sup> e Kwietniewski<sup>(15)</sup> demonstraram que a nitretação realizada em temperaturas elevadas (550°C) resulta em uma camada frágil susceptível a lascamentos. Neste sentido diversos autores<sup>(13,16,17)</sup> tem sugerido a realização da nitretação em temperaturas entre 350°C e 450°C mostrando benefícios nas propriedades mecânicas da camada nitretada.

É bem comprovado na literatura que durante a nitretação a plasma de aços o carbono se difunde à frente da interface nitretada conduzindo à formação de uma zona rica em carbono, que incentiva a formação de um filme contínuo de carbeto nos contornos de grãos. Este filme apresenta um efeito prejudicial nas propriedades mecânicas da superfície do material nitretado.<sup>(13,15)</sup> Tier<sup>(13,14,18)</sup> demonstrou que o carbono exerce importante influência na tenacidade da camada nitretada. Neste sentido, vários estudos<sup>(19-21)</sup> realizados com tratamento térmico a plasma indicam a ocorrência da descarbonetação como resultado da interação da superfície do material com o plasma. Desta forma, o principal objetivo do presente trabalho é investigar a redistribuição do carbono do aço AISI M2 nitretado a plasma.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Amostras

O material utilizado na presente investigação foi o aço rápido AISI M2. Após processo e têmpera e duplo revenido os corpos de prova apresentaram dureza entre 800-850 HV<sub>0,2</sub>. Pouco antes da nitretação as amostras foram desengraxadas em acetona. A nitretação foi realizada em um reator a plasma Klockner DC de 60 kw de potência com uma densidade de corrente em torno de 30 A/m<sup>2</sup>, pressão de 400 Pa (4mbar), temperatura de 500 e 550°C, tempos de 0,5 até 2 horas, e composição do gás 10, 25 ou 75% N<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> em balanço.

## 2.2 Caracterização do Material

Para as análises metalográficas, as amostras foram seccionadas normal à superfície. Os cantos foram protegidos através da deposição de uma fina camada de níquel sobre as faces, funcionando como uma borda de sacrifício. Após o ataque em nital ou picral as amostras foram analisadas em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura JEOL 541.

Para o estudo em difração de raios-X, foi utilizada a radiação  $\text{CrK}\alpha$  ( $\lambda=2,29$ ). Pode-se afirmar que a informação principal vem de uma profundidade  $2,5 \mu\text{m}$  (profundidade do volume amostrado).

Para as análises via GDOS, foi utilizado um equipamento Leco GDS-750 QDP para determinar o perfil de composição química através da camada até o substrato. Uma área de  $4 \text{ mm}$  de diâmetro foi bombardeada e analisada. O bombardeamento catódico ocorre através da formação de uma descarga incandescente que é criada aplicando-se uma voltagem controlada entre amostra e câmara a uma determinada pressão de argônio. Os átomos removidos pelo *sputtering* se difundem no plasma onde excitação e emissão ocorrem (Figura 2.1a). A separação da remoção atômica e a excitação proporcionam um espectro com uma relação linear entre a concentração do elemento e a intensidade do espectro. A câmara da descarga incandescente é acoplada a um espectrômetro que usa uma configuração Paschen-Runge para separar os espectros (Figura 2.1b).

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Espectroscopia Óptica em Descarga Incandescente (GDOS)

Perfis de composição química da camada nitretada são apresentados na Figura 3.1 mostrando a distribuição do carbono, nitrogênio, ferro e elementos de liga presentes no aço AISI M2 nitretado em  $500^\circ\text{C}$ , 1 hora, 25%  $\text{N}_2$ , 400 Pa. O primeiro micron dos resultados da análise foram desconsiderados, visto que esta não apresenta precisão no início do processo de erosão da superfície.

O gráfico apresenta um comportamento típico das amostras nitretadas, com duas inclinações distintas para o perfil de N indicando a presença da camada de compostos e da zona de difusão. É importante ressaltar que, seguindo-se a introdução do nitrogênio na superfície, se observa uma redistribuição do carbono através da camada nitretada e abaixo da mesma. Verifica-se uma região empobrecida em carbono ( $\sim 5 \mu\text{m}$  de espessura) próximo da superfície assim como, uma região rica em C na interface da camada nitretada com o substrato. ( $\sim 40 \mu\text{m}$ ).

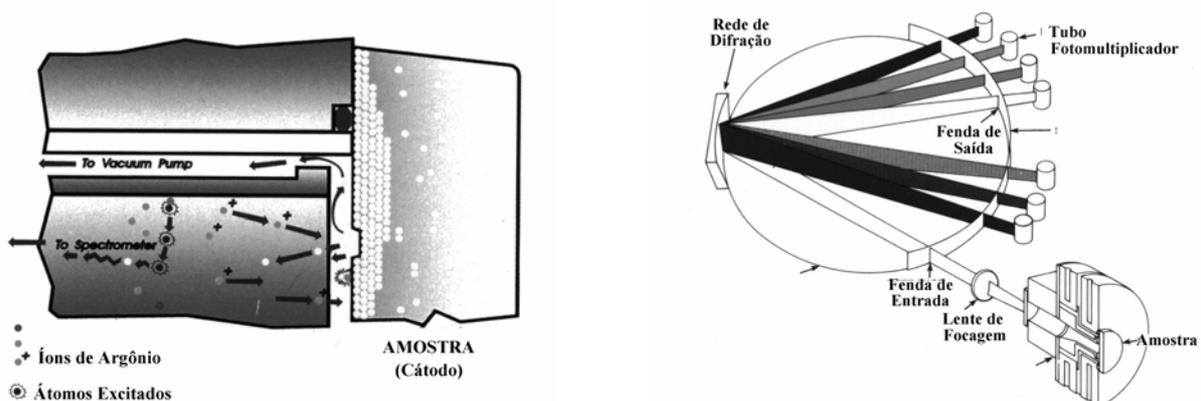


Figura 1. a) Sputtering Catódico;<sup>(22)</sup> b) Espectrômetro GDOS-750 QDP.<sup>(22)</sup>

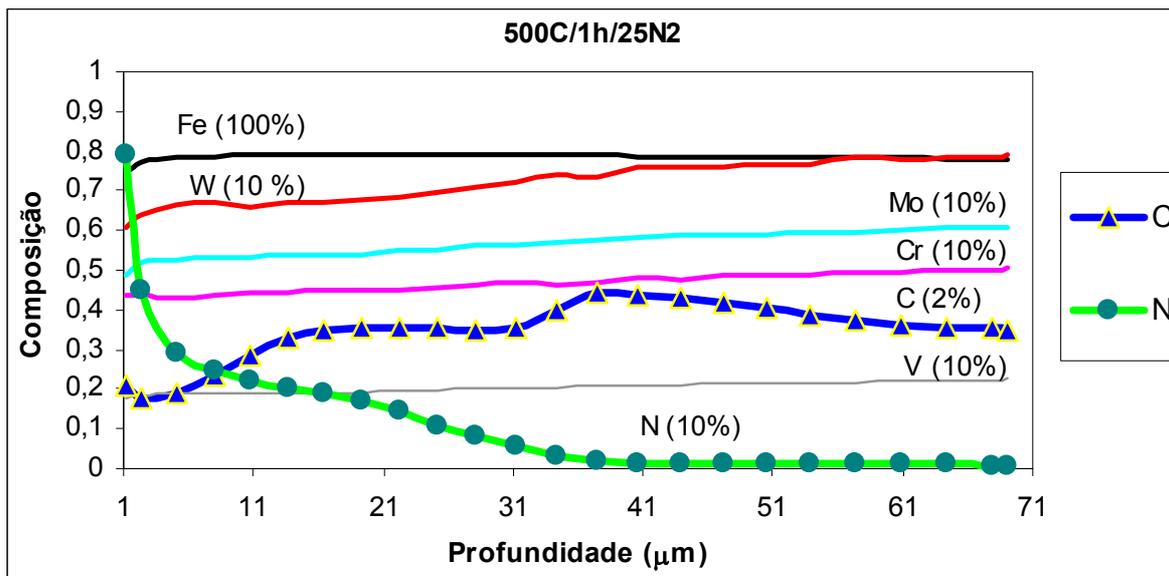


Figura 2. Análise GDOS em amostra nitretada em 500°C, 1 hora, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa

Na Figura 3 é apresentada a redistribuição do carbono em C. P. (corpos de prova) nitretados em 550°C, 1 hora, 10% de nitrogênio (550C/1h/10%N<sub>2</sub>), 25% de N<sub>2</sub> (550C/1h/25%N<sub>2</sub>) ou 75% de N<sub>2</sub> (550C/1h/75%N<sub>2</sub>) - balanço hidrogênio.

A Figura 4 mostra o perfil de nitrogênio para essas amostras que demonstra maiores camadas nitretadas a medida que o percentual de nitrogênio da mistura gasosa aumenta. Observa-se que o material que apresentou o maior nível de descarbonetação foi a amostra nitretada com 25 % de N<sub>2</sub> seguida da amostra tratada com 10% de N<sub>2</sub>, enquanto aquela nitretada com 75% de N<sub>2</sub> apresentou o menor nível de descarbonetação superficial.

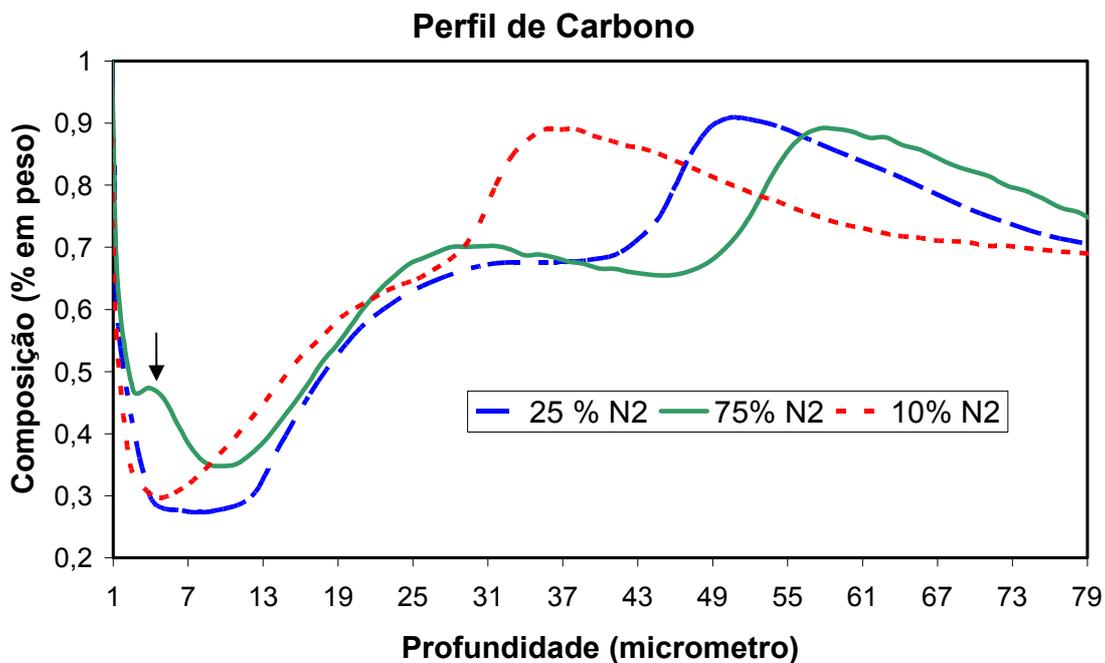
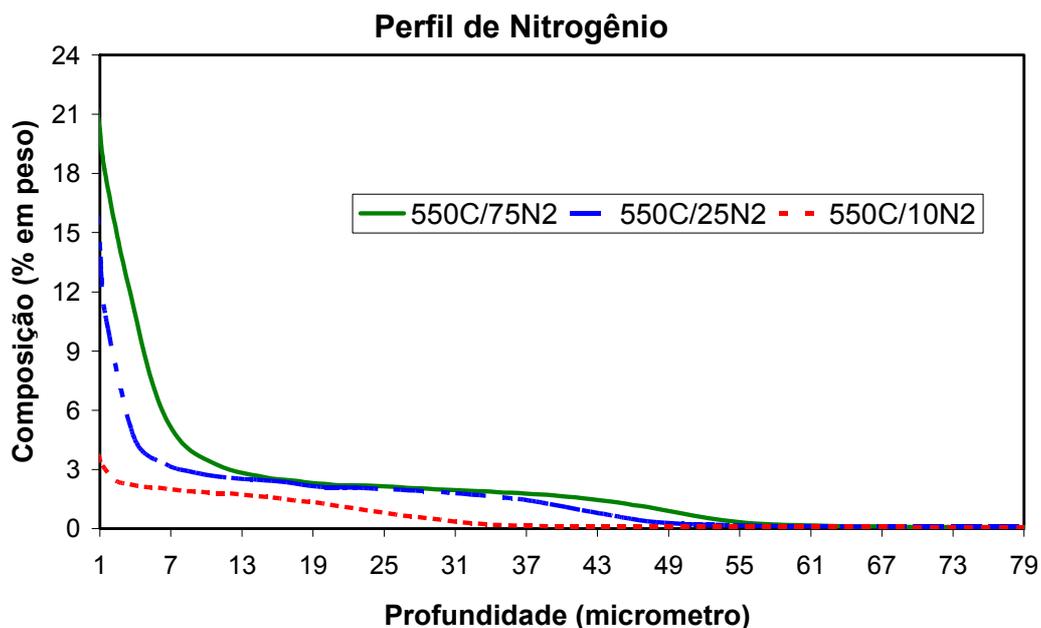
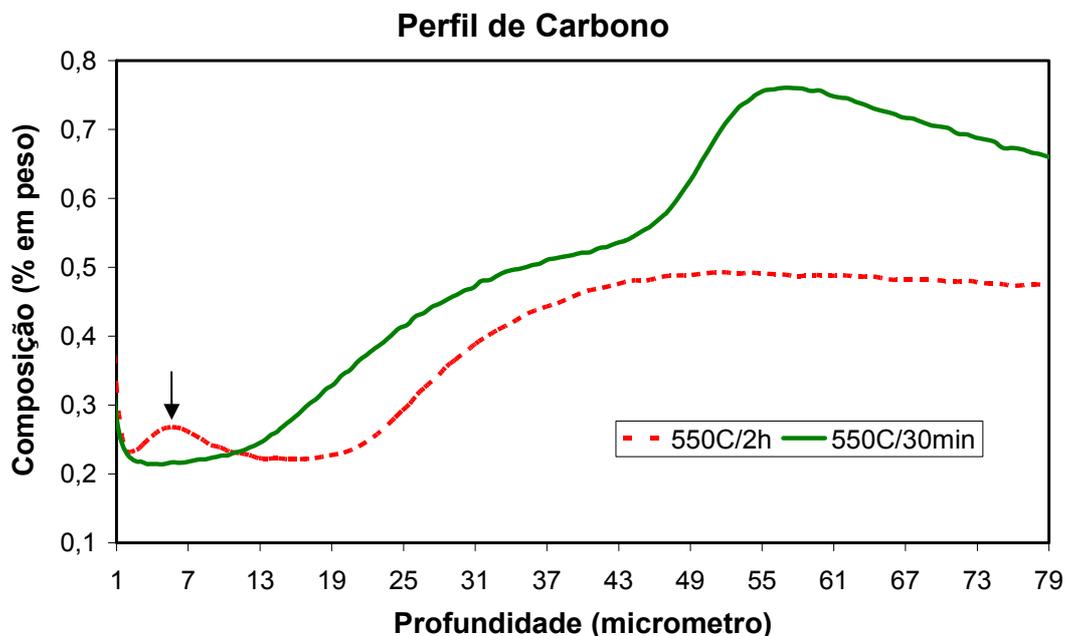


Figura 3. Redistribuição do C em função do teor do gás N<sub>2</sub> usado no tratamento.



**Figura 4.** Perfil de nitrogênio das amostras nitretadas com 10, 25 e 75% de N<sub>2</sub>.

Na Figura 5 é possível avaliar o efeito do tempo de nitretação na redistribuição do carbono. Verifica-se que, com o aumento do tempo de nitretação de 30 minutos para 2 horas, a profundidade da região descarbonetada aumentou. Por outro lado, o pico de carbono, normalmente observado abaixo na camada nitretada, não foi identificado para o C.P. tratado em duas horas. É provável que a região rica em carbono esteja localizada abaixo de 100 μm (limitação da análise). Seria possível, no entanto, retificar a superfície do material e continuar a análise por mais 100μm.



**Figura 5.** Redistribuição do carbono em função do tempo de nitretação. A seta indica a presença de um pico de carbono no interior da camada nitretada.

Merece destaque o pico de carbono dentro da zona de difusão indicado pela seta, na Figura 5, e também observado no C. P. nitretado com 75% N<sub>2</sub>, na Figura 3. Estudos realizados por Zlatanovic<sup>(23)</sup> e Tier<sup>(14)</sup> têm revelado que a difusão do nitrogênio em aços ferramenta induz a transformação de carbeto complexos em nitretos substitucionais com os elementos de liga.

Os resultados do presente trabalho indicam que na movimentação atômica do carbono liberado, parte é empurrada em direção ao substrato pela frente de nitretação e parte consegue difundir até a superfície e ser removido pelo sputtering de hidrogênio. Porém, os picos de carbono identificados próximo a superfície indicam que uma barreira, provavelmente a camada de compostos, esteja impedindo a chegada do mesmo a superfície.

### 3.2 Análise Metalográfica

A Figura 6 mostra a seção transversal, em microscópio óptico, das amostras nitretadas por duas horas e por trinta minutos. Verifica-se que para o C.P. com a presença da camada de compostos (Figura 6a) se observa a presença de precipitados nos contornos de grãos na região de interface camada de compostos-zona de difusão. Por outro lado, para o material sem a presença da camada de compostos não se observou a precipitação nos contornos de grãos.

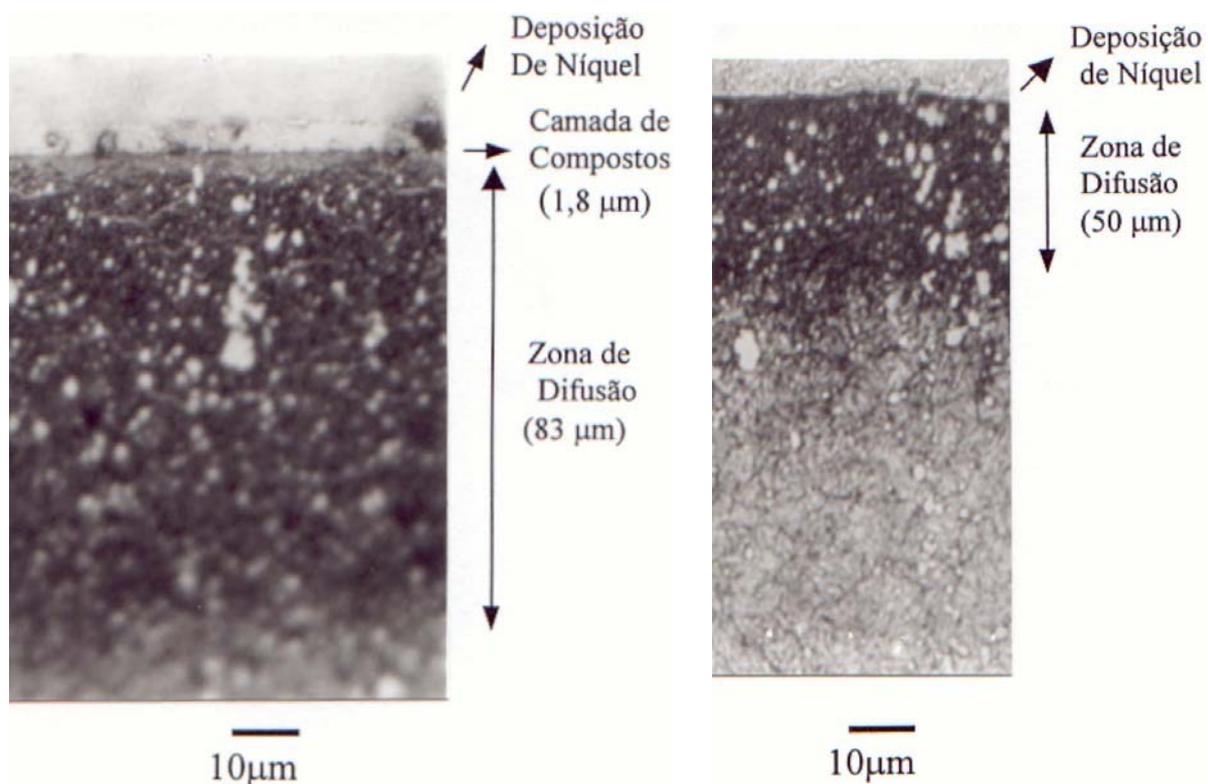


Figura 6. (a) 550°C/2h/25%N<sub>2</sub>

Figura 6 (b) 550/30min/25%N<sub>2</sub>

### 3.3 Difração de Raios-X

A Figura 7 apresenta espectros de difração de raios-x de corpos de prova nitretados e sem tratamento (virgem). É possível observar que o carbeto do tipo  $M_6C$  está presente em todas as amostras.

Para amostra nitretada com 10% de  $N_2$  (550C/1h/10%N2) não se observou a presença da camada de compostos, existindo somente a zona de difusão. A inexistência de picos resultantes da zona de difusão pode ser explicada pela baixa concentração dos diferentes nitretos de liga (Cr, V, W, Mo).

Para o material nitretado em 30 minutos (550/30min/25%N2) se observam pequenos picos referente a camada de compostos indicando que a mesma se encontra em estágio inicial de formação, ainda não existindo de forma compacta. Isso explica sua não observância na análise metalográfica.

Os C.P. 550/2h/25%N2 e 550/1h/75%N2 apresentam camadas polifásicas  $\epsilon$  -  $Fe_{2-3}(C,N)$  ( $d_{100} = 2,34$  e  $d_{101} = 2,06$ ) e  $\gamma'$  -  $Fe_4N$  ( $d_{111} = 2,19$  e  $d_{200} = 1,89$ ).

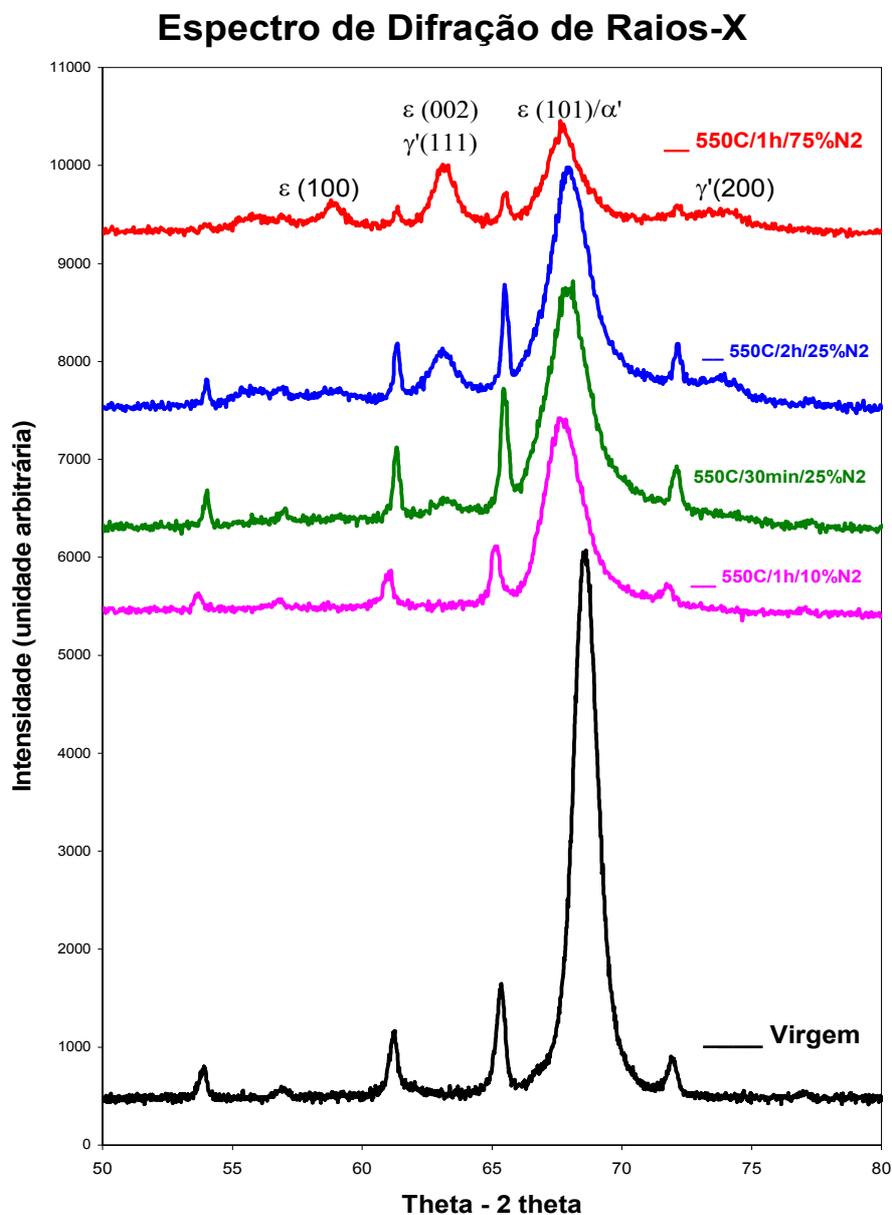


Figura 7. Espectro de difração de raios-x (radiação cromo  $K\alpha$  -  $\lambda = 2,29$ ).

## 4 DISCUSSÃO

O aço AISI M2 apresentou um baixo nível de descarbonetação quando comparado com o aço En 40B (C 0,23 Si 0,295 Cr 3,21 Mo 0,517) onde Hagman<sup>(24)</sup> conseguiu uma remoção total do carbono em profundidades superiores a 50  $\mu\text{m}$ . A descarbonetação total durante *sputtering* com hidrogênio, indica que os carbeto de cromo presentes no aço foram totalmente dissolvidos na temperatura de 550°C. Em outro estudo, Wolfart Jr<sup>(25)</sup> também mostra que ocorre modificação de carbeto de cromo após nitretação a plasma do aço AISI D6.

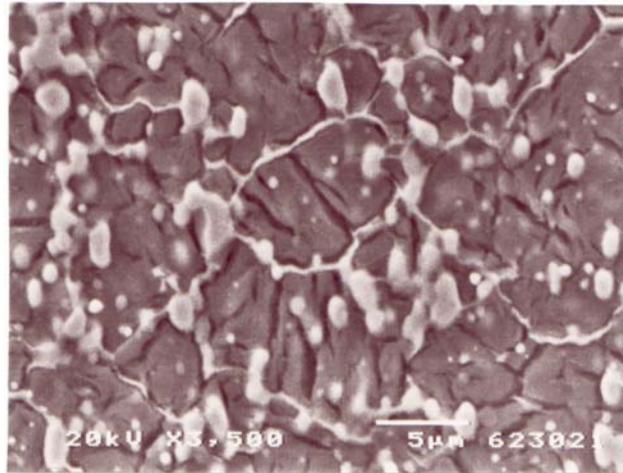
Existe a tendência do C reagir com íons positivos de hidrogênio formando hidrocarbonetos, favorecendo o empobrecimento de carbono na superfície e criando um potencial para difusão do carbono para fora. Por outro lado na frente de nitretação ocorre uma desestabilização de carbonetos<sup>(14)</sup> havendo a substituição de parte do carbono por nitrogênio. Desta forma, carbono é liberado e se difunde até o interior do material gerando a região enriquecida em C.

Por outro lado, a descarbonetação apenas parcial observada após a nitretação a plasma do aço AISI M2 indica a existência de carbeto estáveis. Acredita-se que alguns carbeto, especialmente os de cromo, se transformem mais rapidamente enquanto outros carbeto, como tungstênio, por exemplo, seriam de difícil e lenta transformação evitando assim, a descarbonetação total da camada nitretada.

A nitretação a plasma do aço AISI M2, mostrou que a região rica em carbono está sempre presente, na interface camada nitretada-substrato. Hagman<sup>(24)</sup> sugere que devido à remoção do carbono e a formação do gradiente de concentração entre a superfície e substrato, o carbono se difundiria somente em direção à superfície sem a formação da região enriquecida em C, na interface camada-substrato. Contudo, como Hagman realizou nitretações com tempos de tratamento longos (maiores que 10h) provavelmente a análise de GDOS não atingiu a profundidade necessária para alcançar o pico de carbono.

Merece destaque a presença de um pico de carbono na interface da zona de difusão com a camada de compostos (Figura 5). Observa-se que nessa região existe a formação de precipitados nos contornos de grãos (Figura 6a). Verifica-se que esse pico não existia após a nitretação com tempo de trinta minutos (550°C/30min/25%N<sub>2</sub>) e está presente após a nitretação em 2 horas (550°C/2h/25%N<sub>2</sub>) indicando que foi formado após 30 minutos de tratamento, exatamente quando do surgimento da camada de compostos (Figura 6a). Por outro lado o C. P. sem a presença da camada de compostos não mostrou nem o pico de carbono e nem a precipitação nos contornos de grãos (Figura 6b).

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que a camada de compostos exerce importante influência na redistribuição do carbono e na formação de precipitados em contornos de grãos observados principalmente para nitretação realizadas em elevadas temperaturas (550°C).<sup>(13)</sup> Esses precipitados freqüentemente são reportados como sendo cementita Fe<sub>3</sub>C.<sup>(13,14,26)</sup> A taxa de difusão do C na camada branca, em especial a camada  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N é pequena<sup>(16,27)</sup> podendo atuar como uma barreira, impedindo que o carbono chegue até a superfície onde seria removido pelo *sputtering* e reações com o hidrogênio. As análises GDOS confirmam esta afirmação, pois em amostras que apresentam camadas de compostos bem definidas o nível de descarbonetação foi menor resultando normalmente, em uma intensa precipitação em contornos de grãos no interior da zona de difusão conforme mostrado na Figura 8.



**Figura 8.** Zona de difusão de C. P. nitretado 550°C, 10h, 75% N<sub>2</sub> mostrando a formação de uma rede de precipitados em contorno de grãos. MEV, reativo picral.

Comparando-se amostras nitretadas com 10, 25 e 75% de N<sub>2</sub> (Figura 3) verifica-se que o nível de descarbonetação é menor para tratamentos com 75% de N<sub>2</sub>, como conseqüência da formação da camada branca. Para essa condição de tratamento também se observa o pico de carbono no interior da zona de difusão. Por outro lado, tratamentos realizados com 25% de N<sub>2</sub> apresentaram maior nível de descarbonetação do que aqueles realizados com 10% de N<sub>2</sub>, provavelmente devido ao maior teor de nitrogênio disponível para desestabilizar os carbetos.

## 5 CONCLUSÃO

O carbono exerce importante influência na morfologia da camada nitretada do aço AISI M2. A camada de compostos afeta, de forma significativa, a redistribuição do carbono observada após a nitretação a plasma. A mesma atua como uma barreira para a difusão do carbono dificultando que o mesmo alcance a superfície.

A presença da camada de compostos diminui o efeito descarbonetante da nitretação a plasma e incentiva a formação de precipitados em contornos de grãos.

## Agradecimentos

Capes, CNPq e FAPERGS

## REFERÊNCIAS

- 1 GENEL K, DEMIRKOL M, GÜMEZ T, Corrosion fatigue behaviour of ion nitrided AISI 4140 steel, **Materials Science and Engineering A288** (2000) 91-100.
- 2 GENEL K, DEMIRKOL M, ÇAPA M, Effect of ion nitriding on fatigue behaviour of 4140 steel, **Materials Science and Engineering A279** (2000) 207-216.
- 3 UMA DEVI M, CHAKRABORTY T. K, MOHANTY O. N, Wear behaviour of plasma nitrided tool steel, **Surf. & Coatings Technology** 116-119 (1999) 212-221.
- 4 TIER M, Avaliação da resistência ao desgaste do aço rápido AISI M2 nitretado a plasma. **Tese de Doutorado**, PPGEM UFRGS, Porto Alegre, 1998.
- 5 BELL T, SUN Y, Nitriding of austenitic stainless steel for combined improvement in wear and corrosion resistance, **International Conference on Surface Science and Engineering**, Beijing China May 15-19 (1995), pp 9-14
- 6 MENTHE E, RIE KT, SCHULTZE J. W, Simon S, Structure and properties of plasma nitrided stainless steel, **Surface and Coat. Tech.** 74-75 (1995), p 412-416
- 7 HÖCK K et all, wear resistance of prenitriding hard coated steel for tools and machines components, **Surface & Coatings Technology** 88 (1996) 44-49.
- 8 MA S, LI Y, XU K, The composite of nitrided steel of H13 and TiN Coatings by plasma duplex treatment and the effect of pre-nitriding, **Surface & Coatings Technology** 137 (2001) 116-121.
- 9 BELL T, DONG H, SUN Y, Realising of potential of duplex surface engineering, **Tribology International** Vol. 31, Nos 1-3, pp 127-137, 1998.
- 10 PANJAN P. et all, Improvement of hot forging tools with duplex treatment, **Surface & Coatings Technology** 151-152 (2002) 505-509.
- 11 ZLATANOVIC M, Deposition of (Ti,Al)N coatings on plasma nitrided steel. **Surface and Coatings Technology**, 48 (1991) 19-24.
- 12 GREDIC T; ZLATANOVIC M; POPOVIC N; BAGDAVOV Z, Effect of plasma nitriding on the properties of (Ti, Al)N coatings deposited onto hot worked steel substrates. **Thin Solid Films**, 228 (1993) 261-266.
- 13 TIER M, BLOYCE A, BELL T, STROHAECKER T, Wear Of Plasma nitrided high speed steel, **Surface Engineering**, London, v.14 (1998) 223 - 227.
- 14 TIER M, dos SANTOS A.V, KUHNEN C. A, BELL T, STROHAECKER T, A study about grain boundary precipitation after plasma nitriding of steel, **Surface Modification Technologies XV**. London (2002) 225 - 231.
- 15 KWIETNIEWSKI C. et all, Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel, **Surface and Coatings Technology** 179 (2004) 27-32.
- 16 TREJO-LUNA R. et al, Some features of low temperature ion nitriding of steels, **Scripta Metallurgica** Vol. 23 (1989), p 1493-1496.
- 17 BEER P. et all, Low temperature ion nitriding of cutting knives made of HSS, **Surface & Coatings Technology** 200 (2005) 146-148.
- 18 TIER M, PESSIN M, STROHAECKER T, BELL T, Os Mecanismos de Desgaste do Aço Rápido AISI M2 Nitretado A Plasma, **IV Seminário de Desgaste - ABM**, São Paulo, (1998).
- 19 da SILVA ROCHA A, STROHAECKER T, TOMALA V, HIRSCH T, **Surface and Coatings Technology** 115 (1999) 24-31.
- 20 EGERT P, MALISKA A. M, SILVA H. R. T, SPELLER C. V, Decarburization during plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology** 221 (1999) 33-38.
- 21 SHI L, MANORITY R. R, **Metallurgical Materials Trans. A** 27 (1996) 135-146.
- 22 Catálogo Leco GDS-750 QDP Glow Discharge Spectrometer.

- 23 ZLATANOVIC M, MÜNZ W. D, Wear resistance of plasma-nitrided and sputter-ion-plated hobs. **Surface and Coatings Technology**, v.41 (1990), p.17-30,.
- 24 HAGMANN M, Plasma decarburisation and plasma nitriding of low alloy steel, **Mphil**, School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, (1994).
- 25 WOLFART Jr M, Nitretação iônica de aço ferramenta para trabalho a frio – AISI D6, Porto Alegre (1996) **Dissertação de Mestrado**, PPGEM-UFRGS.
- 26 MIDHA S, JACK D. H, Characterization of 3% chromium steel, **Metals Science** 16 (1982), 398-404.
- 27 EDENHOFER B, Production and structure of highly ductile plasma nitrided layers without a white layer, **Heat Treatment '79** (1979).