

# NITRETAÇÃO, CARBONITRETAÇÃO E OXIDAÇÃO POR PLASMA: PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES EM AÇOS AO CARBONO E SINTERIZADOS<sup>1</sup>

Carlos A. Figueroa<sup>2</sup>  
André A. da R. Pereira<sup>3</sup>  
Érika A. Ochoa<sup>4</sup>  
Luiz F. Zagone<sup>5</sup>  
Gustavo H. Dopcke<sup>6</sup>  
Fabrício Fogaroli<sup>7</sup>  
Daniel Wisnivesky<sup>8</sup>  
Fernando Alvarez<sup>9</sup>

## Resumo

Os métodos baseados por tecnologias a plasma são utilizados maciçamente na engenharia de modificação de superfícies metálicas. Basicamente, esses tratamentos melhoram as propriedades mecânicas, tribológicas e químicas do material base, tais como resistência ao desgaste, dureza, resistência à fadiga, atrito e resistência à corrosão. No presente trabalho, são apresentados os princípios da nitretação, carbonitretação e oxidação por plasma pulsado, assim como suas aplicações em aços ao carbono e sinterizados. Os processos foram realizados utilizando um equipamento comercial<sup>(+)</sup> produzido integralmente no Brasil com tecnologia 100 % nacional. A caracterização dos corpos de prova foi realizada mediante ensaios de dureza, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS). No caso do aço ao carbono de norma 30CrNiMo8, um tratamento de carbonitretação seguido de uma pós-oxidação (Processo Carbonitrox) foi realizado visando sua aplicação em autopeças de caixas de transmissões. No caso do aço sinterizado ASP 2023, diversos tratamentos de nitretação foram realizados visando otimizar a microestrutura da camada nitretada para sua posterior aplicação em ferramentas de corte.

**Palavras-chave:** Nitretação a plasma; Aços ao carbono; Sinterizados

<sup>1</sup> Trabalho apresentado no 4º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 2 a 5 de maio de 2006, Joinville, SC.

<sup>2</sup> Pós-Dr. / Plasma-LIITS, Equipamentos e Processos e Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp, e-mail: [cafiguer@ifi.unicamp.br](mailto:cafiguer@ifi.unicamp.br)

<sup>3</sup> Graduado / Plasma-LIITS, Equipamentos e Processos

<sup>4</sup> Estudante de Doutorado / Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp

<sup>5</sup> Dr. / Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp

<sup>6</sup> Estudante de graduação / Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp

<sup>7</sup> Graduado / Plasma-LIITS, Equipamentos e Processos

<sup>8</sup> Prof. / Plasma-LIITS, Equipamentos e Processos e Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp

<sup>9</sup> Prof. / Plasma-LIITS, Equipamentos e Processos e Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp

## 1 INTRODUÇÃO

Tecnicamente, os métodos baseados por tecnologias a plasma são utilizados maciçamente na engenharia de modificação de superfícies metálicas. Esses tratamentos melhoram as propriedades mecânicas, tribológicas e químicas da superfície do material, tais como resistência ao desgaste, dureza, resistência à fadiga, atrito e resistência à corrosão. A alta reprodutibilidade e qualidade da camada modificada obtida mediante esses tipos de tratamentos, as quais geram importantes ganhos competitivos, e somado ao nulo impacto ambiental (*environmental friendly*), fazem com que essas tecnologias estejam ocupando um espaço cada vez maior na indústria da engenharia de superfícies.

Comercialmente, essas técnicas estão ganhando novas e diversas aplicações que vão desde os aços ao carbono, ferramenta e até sinterizados. Por outro lado, a mudança das linhas de produção dos países de primeiro mundo aos países periféricos estão abrindo novas oportunidades de negócios na área do tratamento de superfícies metálicas por plasma.

Dentre as múltiplas aplicações do plasma, o processo duplo de carbonitreção e pós-oxidação em aços ao carbono e baixa liga é de fundamental importância na indústria automobilística. Além disso, o tratamento por plasma de aços sinterizados do tipo ferramenta e baixa liga também é estratégico na indústria metal-mecânica.

O presente trabalho visa ilustrar os princípios da nitreção, carbonitreção e oxidação por plasma e suas aplicações em aços ao carbono e sinterizados.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram corpos de prova feitos em aço ao carbono 30CrNiMo8 (norma alemã 1.6580) e aço sinterizado ASP 2023. Os processos baseados a plasma foram realizados em um equipamento comercial PlasmaTec 180, produzido integralmente no Brasil com tecnologia 100 % nacional da empresa Plasma-LIITS.<sup>(1)</sup> No aço ao carbono foi realizada uma carbonitreção seguida de uma pós-oxidação (processo Carbonitrox). No caso do aço sinterizado foi realizada uma nitreção em 3 condições diferentes de processo. Os materiais foram caracterizados mediante microscopia eletônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS), difração de raios X (DRX) e ensaios de dureza.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Princípios da Nitreção por Plasma

Os processos de nitreção por plasma podem ser realizado a diversas misturas  $N_2:H_2$ , dependendo das propriedades finais desejadas da camada nitretada. Resumidamente, baixas proporções de nitrogênio geram uma superfície modificada livre de camada branca (sem fases  $\gamma-Fe_{2-3}N$  e  $\gamma-Fe_4N$ ) e altas concentrações de nitrogênio promovem a formação da camada branca.<sup>(2)</sup> Por outro lado, a existência do hidrogênio possui duas funções: remoção do oxigênio da superfície e melhoramento do coeficiente de ionização do nitrogênio.<sup>(3,4)</sup>

Dentre as outras variáveis de processo, a densidade de corrente do plasma aumenta o potencial químico do nitrogênio na superfície, melhorando a sua difusão no volume.<sup>(5)</sup> A pressão de trabalho modula a penetração do plasma em geometrias complexas, possibilitando a nitretação de furos. Finalmente, o tempo e temperatura de processo podem ser ajustados mediante o uso das clássicas leis de Fick e as correspondentes condições de contorno do sistema, que modelam a difusão de elementos tais como nitrogênio e carbono na liga ferrosa.<sup>(6)</sup>

### 3.2 Princípios da Carbonitretação por Plasma

Os processos de carbonitretação por plasma podem ser realizados a diversas misturas  $N_2:H_2:CH_4$ , porém com porcentagem menores de 4 % de  $CH_4$  na fase gasosa. Do ângulo da metalurgia do sistema, o diagrama de fases da liga Fe-C e Fe-N (Figura 1) mostra uma grande riqueza e diversas fases podem co-existir a diferentes concentrações dando importância a necessidade de controlar a microestrutura nas ligas metálicas nitretadas e carbo-nitretadas.<sup>(7,8)</sup> A Figura 2 ajuda a entender a função do  $CH_4$  e o limite imposto na mistura gasosa. A presença do  $CH_4$  permite gerar uma monocamada  $\square$ - $Fe_{2-3}N$  e porcentagens maiores a 4 % em volume geram a prejudicial fase  $\square$ - $Fe_3C$  (cementita), a qual é quebradiça e pouco tenaz.

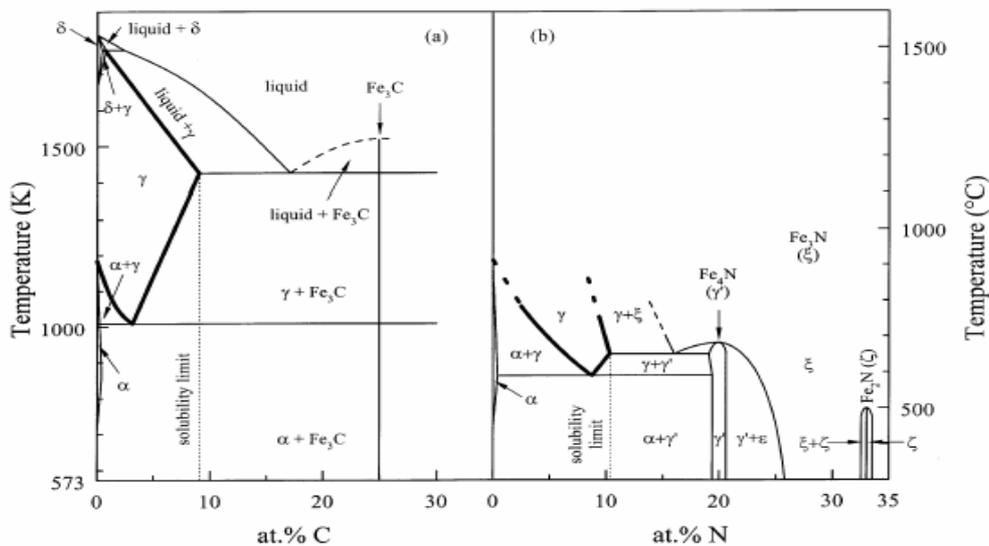


Figura 1. Diagrama de fases Fe-C e Fe-N

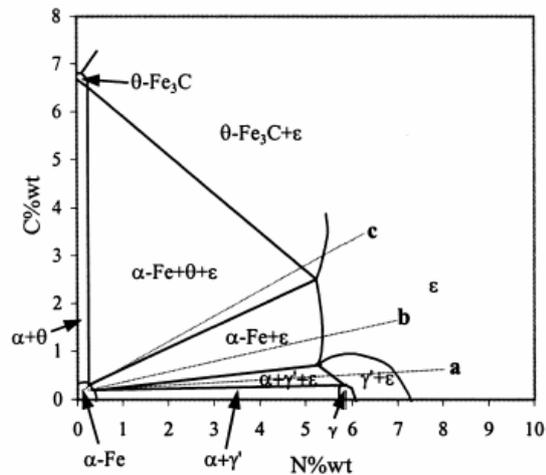


Figura 2. Diagrama de fases do sistema ternário F-C-N a 570-580 °C.<sup>(9,10)</sup>

### 3.3. Princípios da Oxidação por Plasma

Os processos de carbonitreção por plasma podem ser realizados a diversas misturas Ar:H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> ou Ar:H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>. As condições termodinâmicas durante o processo de oxidação podem formar hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e/ou magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). A wustita (FeO) é formada a temperaturas que estão fora do processo de tratamento de aços. Nos últimos anos, a magnetita foi usada para produzir filmes resistentes à corrosão e desgaste. Essas características são atribuídas à sua alta estabilidade química e ao seu baixo coeficiente de atrito, características não encontradas na hematita. A formação de magnetita é possível a temperaturas menores de 520°C, temperaturas de interesse uma vez que não fica comprometida a dureza de núcleo do material a ser tratado.

Outro fator importante é a concentração e pressão dos gases. Zlatanovic e outros<sup>(11)</sup> observaram que este fator é determinante para a porosidade, concentração dos óxidos (magnetita e hematita) e espessura da camada do óxido. O experimento mostra que um aumento da concentração relativa do oxigênio na mistura entre este e hidrogênio diminui a rugosidade e aumenta a espessura da camada do óxido. Mostra também que existe uma concentração que propicia a produção de uma camada com bastante magnetita(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e pouca hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em 14,4%(O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>).

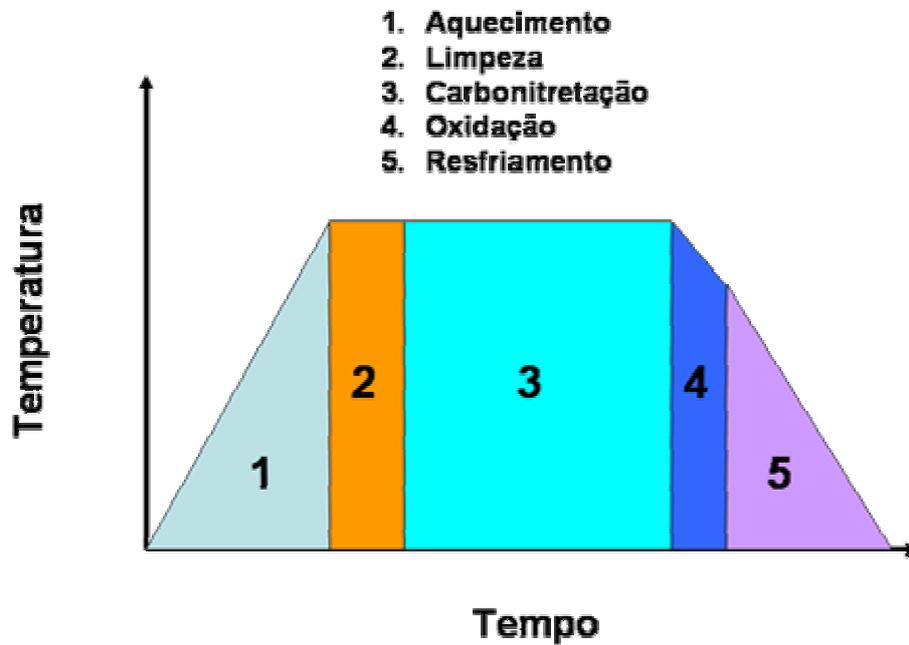
### 3.4. Aplicações em Aços ao Carbono e Sinterizados

Nas seções anteriores foram apresentados os princípios básicos da nitreção, carbonitreção e oxidação por plasma. Aqui abordaremos duas aplicações dessas técnicas termoquímicas de modificação de superfícies por plasma em dois tipos de aços: ao carbono e sinterizados.

#### 3.4.1. Tratamento de carbonitreção + pós-oxidação em aço ao carbono

O aço ao carbono de norma alemã 1.6580 é normalmente utilizado na construção de caixas de transmissões automotivas. Essas autopeças geralmente recebem um processo de carbonitreção seguido de uma pós-oxidação com o intuito

de melhorar sua resistência ao desgaste e à oxidação. A Figura 3 apresenta um esquema do processo carbonitreção + pós-oxidação por plasma.



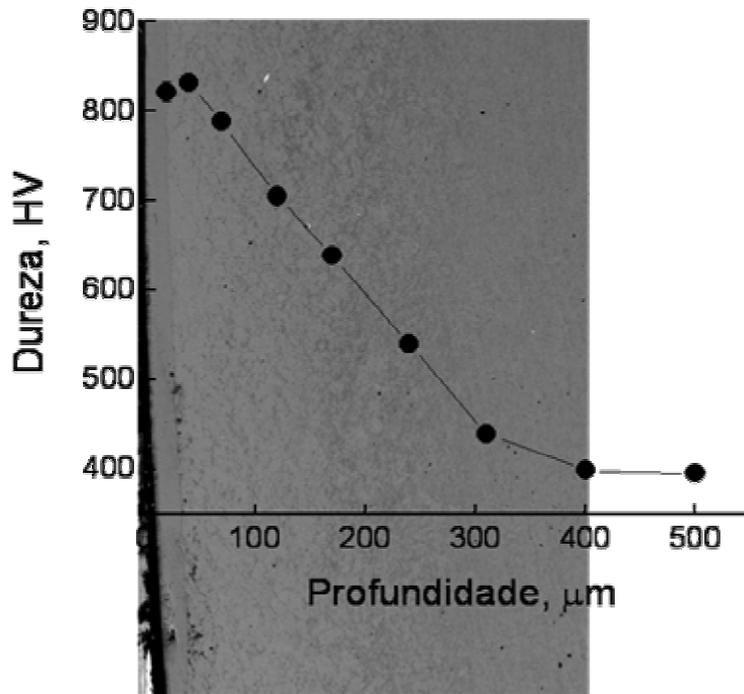
**Figura 3.** Esquema do processo de carbonitreção + pós-oxidação por plasma.

Esse processo de modificação superficial foi aplicado em um eixo constituinte de uma caixa de transmissões automotiva, visando atingir as especificações da camada modificada.

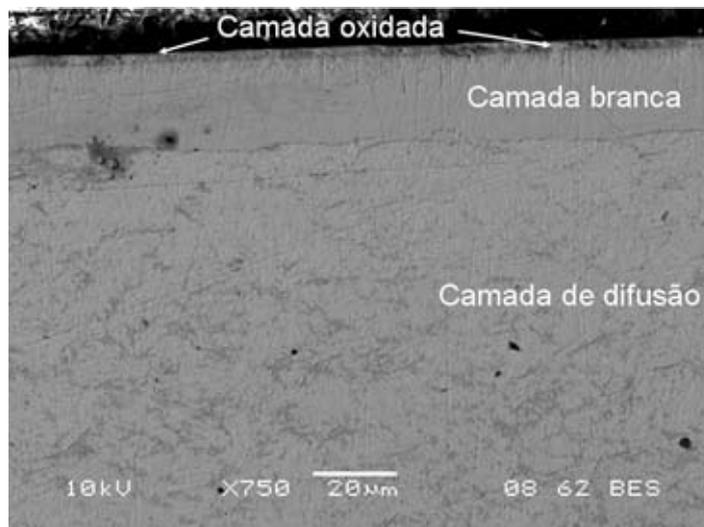
A Figura 4 apresenta uma foto de MEV da camada carbonitretada e pós-oxidada mediante o processo Carbonitrox. Superposta, indica-se o perfil de dureza da camada.

A Figura 5 mostra, em detalhe, as camadas oxidada, branca e de difusão mediante MEV no modo retroespalhado.

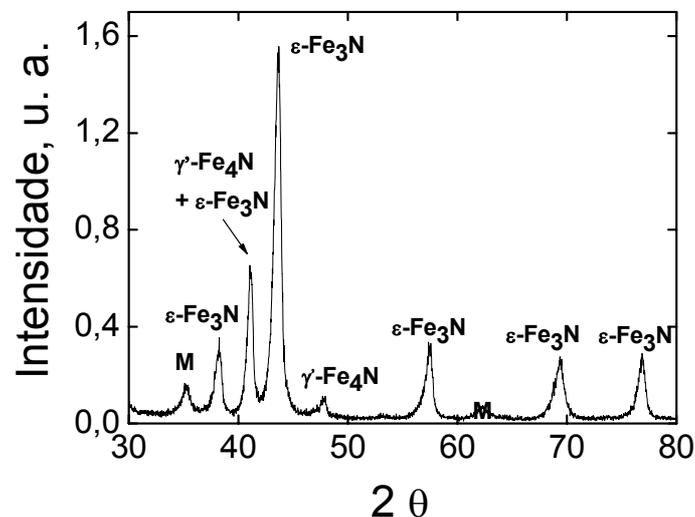
A Figura 6 apresenta um DRX das fases presentes até 4 microns de espessura, onde se observa a presença das fases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita - camada oxidada),  $\square\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  e  $\square\text{-Fe}_4\text{N}$  (camada branca). Finalmente a tabela I apresenta as características da camada modificada obtidas utilizando o processo PLASMALIITS-Carbonitrox.



**Figura 4.** Microestrutura da camada modificada mediante MEV no modo retroespalhado. Superposta, indica-se o perfil de dureza da camada.



**Figura 5.** Detalhe das camadas oxidada, branca e de difusão por MEV no modo retroespalhado.



**Figura 6.** Diagrama de DRX da superfície do aço tratado por plasma. Observam-se as fases presentes até 4  $\mu\text{m}$  de profundidade. M = magnetita.

**Tabela 1.** Resumo das características da camada modificada utilizando o processo PLASMALITS-Carbonitrox.

Espessura da camada oxidada	3 $\mu\text{m}$
Espessura da camada branca	18 $\mu\text{m}$
Espessura da camada de difusão	420 $\mu\text{m}$
Fases na camada oxidada	Magnetita
Fases na camada branca	$\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$
Dureza do núcleo	392 HV
Rz	0,5

### 3.4.2 Tratamento de nitretação em aço sinterizado

O aço sinterizado ASP 2023 é normalmente utilizado na construção de ferramentas de corte de alta rotação, tais como as lâminas Gleason. Geralmente, os fabricantes recomendam um tratamento de nitretação para alongar a vida desse tipo de ferramental. A tabela II mostra as condições de tratamento utilizadas nos 3 corpos de prova.

**Tabela 2.** Condições de tratamento aplicadas aos corpos de prova (ASP 2023).

	Tempo, hr	N, %	Temperatura, °C	Corrente, A
Corpo de prova 1	6	20	450	2,6
Corpo de prova 2	2	10	500	2,0
Corpo de prova 3	2	10	500	3,7

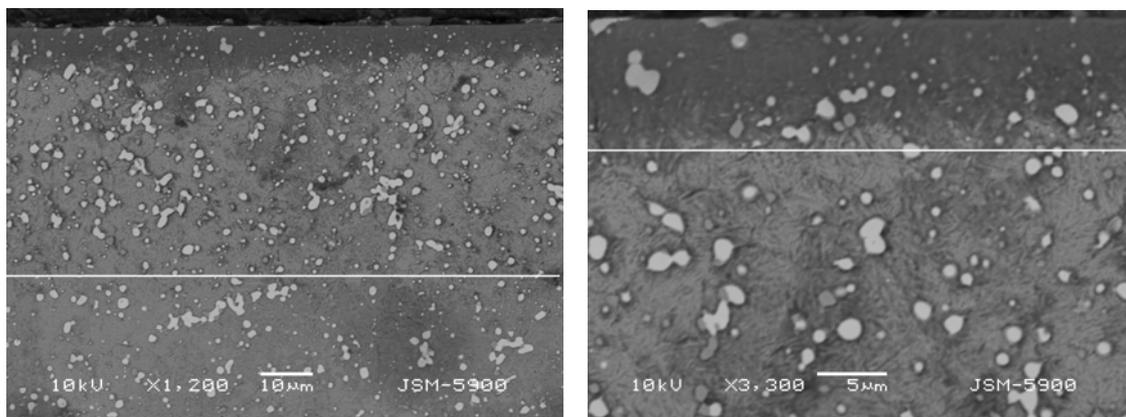
#### Corpo de prova 1:

A Figura 7 (esquerda e direita), mostra a microestrutura obtida no corpo de prova número 1. Percebe-se claramente uma camada branca de 8  $\mu\text{m}$  e uma camada

difundida de 32 $\mu$ m. A densidade de precipitados e a sua distribuição no seu material base não foram alteradas, provavelmente devido à utilização de um corrente relativamente baixa.

A temperatura mais baixa, aliada com a maior quantidade de nitrogênio na atmosfera do forno foram as prováveis causas do surgimento da camada branca. Embora seja extremamente dura e resistente ao desgaste, a mesma não absorve energia de maneira plástica, tornando a peça frágil e com baixa resistência ao impacto.

O ensaio de dureza realizado apresentou um aumento de 1,2% na dureza HRC e 1,7% na dureza HRS. Tais aumentos são mínimos devido à pequena espessura da camada branca.



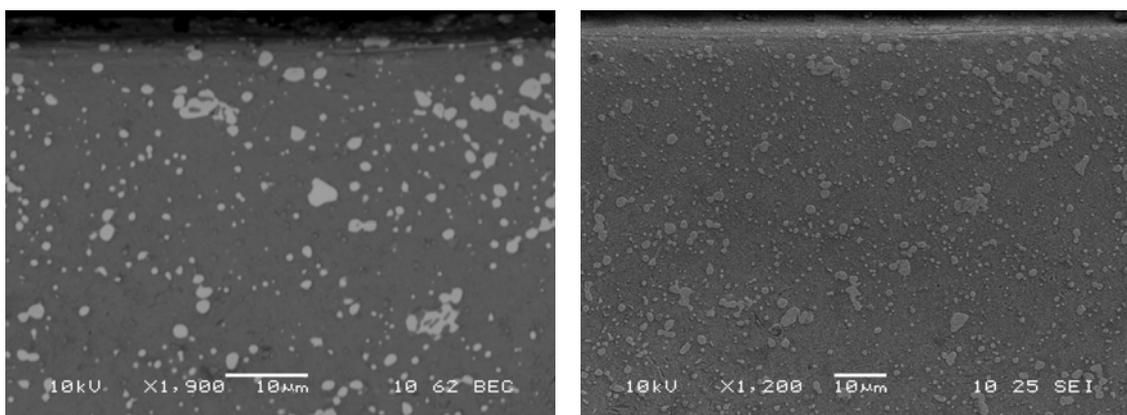
**Figura 7.** Microestrutura do corpo de prova 1, mostrando uma camada de difusão (linha branca) com aproximadamente 32 $\mu$ m (esquerda) e a camada branca (parte mais escura), com aproximadamente 8 $\mu$ m (direita).

### **Corpo de prova 2:**

O corpo de prova número 2, obtido com um tempo de tratamento mais curto e com o valor mais baixo de corrente, não apresentou a camada branca, como pode ser visto na figura 8 (esquerda e direita). Esses parâmetros de tratamento também não alteraram a densidade e o tamanho dos precipitados de carbonetos ( $\text{MoC}_x$  e  $\text{WC}_x$  medidos por EDS) existentes no material base.

Os ensaios de dureza conduzidos após o tratamento apontam um aumento de 1,9% na dureza HRC e de 1,7% na dureza HRS.

Este processo se mostrou bastante adequado, pois ao mesmo tempo em que manteve as características do material base, sem alterar a densidade de precipitados e mantendo a tenacidade da camada nitretada, evitou a formação da camada branca (não desejada neste caso).

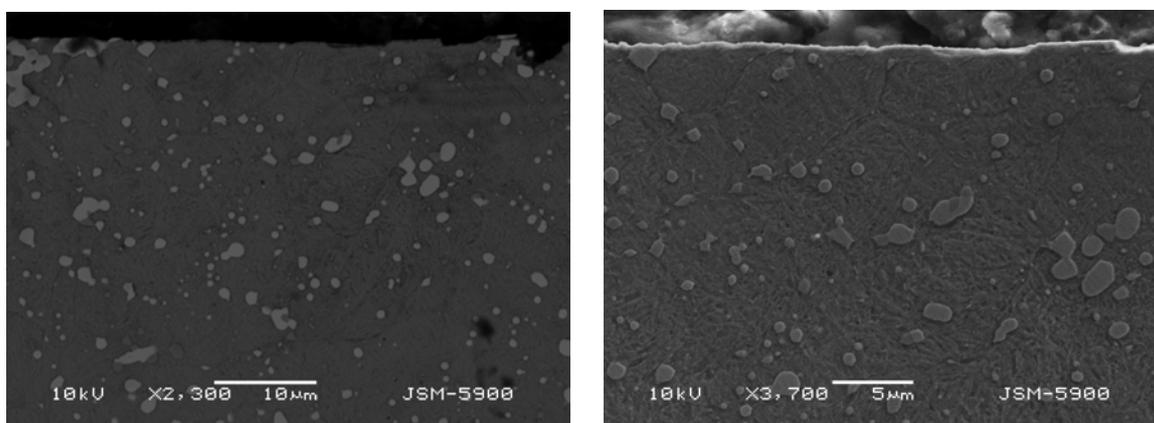


**Figura 8.** Microestrutura do corpo de prova 2, mostrando a ausência da camada branca (esquerda) e mostrando que a densidade e tamanho dos precipitados do material base não foram alterados com o tratamento (direita).

### Corpo de prova 3:

O corpo de prova número 3, embora tenha tido parâmetros bastante parecidos com o corpo de prova número 2, utilizou uma corrente mais elevada, o que causou algumas alterações na amostra que a tornam desinteressantes para a sua aplicação.

Como pode ser observado na Figura 9 (esquerda e direita), não houve a formação da camada branca na superfície da amostra, exatamente como no corpo de prova número 2.



**Figura 9.** Microestrutura do corpo de prova 3, mostrando a ausência da camada branca na superfície da mesma (esquerda) e apresentando uma menor densidade de precipitados perto da superfície (direita).

Devido à elevada corrente, o processo causou alteração na estrutura inicial do material, fazendo com que a densidade e o tamanho dos precipitados de carbonetos diminuísse perto da superfície. Isso levou a uma diminuição na dureza, tanto HRC (-1,9%) quanto HRS (-0,6%).

## 4 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram apresentados os fundamentos e princípios da nitretação, carbonitretação e oxidação por plasma pulsado e suas aplicações em aço ao carbono e sinterizados. Os processos foram realizados utilizando um equipamento comercial produzido integralmente no Brasil com tecnologia 100 % nacional. A caracterização dos corpos de prova foi realizada mediante ensaios de dureza, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS).

Dado o grande avanço desse tipo de tecnologias, foram tratadas duas ligas ferrosas de maciço uso na indústria automobilística. O aço ao carbono de norma 30CrNiMo8 foi carbonitretado e pós-oxidado, visando futuras aplicações em peças de caixas de transmissões automotivas. Por outro lado, o aço sinterizado ASP 2023 foi nitretado em diversas condições visando otimizar a metalurgia da camada nitretada e seu posterior uso em ferramentas de corte.

## Agradecimentos

Ao LME do LNLS pelo uso do MEV e EDS. CAF, EAO e LFZ são bolsistas FAPESP. FA é bolsista CNPq.

## REFERÊNCIAS

- 1 Plasma – LIITS. Disponível em: < <http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/>>. Acesso em: 3 mar. 2006.
- 2 WALKOWICZ, J. On the mechanisms of diode plasma nitriding in N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mixtures under DC-pulsed substrate biasing. **Surface and Coatings Technology**, v.174-175, p.1211-1219, Sep.-Oct. 2003.
- 3 FIGUEROA, C.A. ; ALVAREZ, F. Hydrogen etching mechanism in nitrogen implanted iron alloys studied with *in situ* photoemission electron spectroscopy (XPS). *Journal of Vacuum Scienca and Technology A*, v.23, n. 5, L9, 2005.
- 4 MICHEL, H. ; CZERWIEC, T. ; GANTOIS, M.; ABLITZER, D. ; RICARD, A. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v.72, n.1-2, p. 103-111, May 1995.
- 5 OCHOA, E.A.; FIGUEROA, C.A.; ALVAREZ, F. The influence of the ion current density on plasma nitriding process. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2165-2169, Dec. 2005.
- 6 KIRKALDY, J.S.; YOUNG, D.J. **Diffusion in the condensed state**. London : The Institute of Metals, 1987.
- 7 VOORTHUYSEN, E.H.D.; CHECHENIN, N.C.; BOERMA, D.O. Low-temperature extension of the Lehrer diagram and the iron-nitrogen phase diagram. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n.8, p. 2593-2598, Aug. 2002.
- 8 TANEIKE, M.; F. ABE, F.; SAWADA, K. *Nature* **424**, 294 (2003).
- 9 SLYKE, J. ; SPROGE, I.; AGREN, J. Nitrocarburizing and the ternary Fe-N-C phase diagram. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v. 17, n. 3, p. 122-126, 1988.
- 10 BELL, T.; SUN, Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, v. 59, n.1, p.14-23, Oct. 2000.
- 11 ZLATANOVIC, M.; POPOVIC, N.; BOGDANOV, Z.; ZLATANOVIC, S. Plasma post oxidation of nitrocarburized hot work steel samples. **Surface and Coatings Technology**, v. 177-178, p. 277-283, Jan. 2004.

# NITRIDING, NITROCARBURIZING AND OXIDIZING BY PLASMA: PRINCIPLES AND APPLICATIONS IN CARBON AND SINTERIZED STEELS

*Carlos A. Figueroa<sup>2</sup>  
André A. da R. Pereira<sup>3</sup>  
Érika A. Ochoa<sup>4</sup>  
Luiz F. Zagone<sup>5</sup>  
Gustavo H. Dopcke<sup>6</sup>  
Fabrício Fogaroli<sup>7</sup>  
Daniel Wisnivesky<sup>8</sup>  
Fernando Alvarez<sup>9</sup>*

## **Abstract**

The methods based on plasma technologies are widely used in surface engineering processes of metals. Basically, these treatments improve the mechanical, tribological and chemical properties of the material such as wear resistance, hardness, fatigue resistance, friction and corrosion resistance. In this work, the principles of nitriding, nitrocarburizing and oxidizing by pulsed plasma are showed even as its applications in carbon and sinterized steels. The processes were done by using a commercial equipment integrally developed in Brazil with 100 % national technology. The samples were characterized by hardness tests, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersion spectroscopy (EDS). In the case of carbon steels (type 30CrNiMo8), a nitrocarburizing follows by an oxidizing treatment (Carbonitrox process) was performed in order to modify automotive parts of gear box. On the other hand, the sinterized steel (type ASP 2023) was nitrided in order to optimize the microstructure of the modified layer for further applications in cutting tools.

**Key-words:** Plasma nitriding; Carbon steel; Sinterized steel.