

# RELAÇÃO MICROESTRUTURA - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO AISI P20 NITRETADO POR PLASMA PULSADO<sup>1</sup>

C. A. Figueroa<sup>2</sup>

## Resumo

As tecnologias baseadas a plasma são maciçamente usadas na engenharia de superfícies metálicas. Basicamente, esses tratamentos melhoram as propriedades mecânicas, tribológicas e químicas do material tais como desgaste, dureza, resistência à fadiga, atrito e resistência à corrosão. Neste trabalho, um completo estudo da influência da microestrutura nas propriedades mecânicas do aço AISI P20 tratado a diferentes temperaturas e tempos por plasma pulsado é apresentado. O processo foi realizado em um equipamento comercial de nitretação por plasma pulsado. As amostras foram caracterizadas por nano-indentação (dureza), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS). A relativas baixas temperaturas de tratamento (360°C), uma alta densidade de pequenos precipitados lamelares, constituídos por mais fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N que fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, é formada. A temperaturas intermediárias de tratamento (480°C), grandes precipitados lamelares, constituídos por mais fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N que fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N são formados nas bordas de grão. A relativas altas temperaturas de tratamento (520°C), a camada nitretada não possui precipitados lamelares e é constituída por pequenos e descontínuos precipitados dispersos em uma matriz de fase  $\alpha$ -Fe saturada em nitrogênio. A dureza depende da distribuição, tamanho e forma dos precipitados e das fases cristalinas presentes (microestrutura). A maiores durezas são obtidas quando mais e menores precipitados lamelares estão presentes e constituídos por mais fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

**Palavras-chave:** Nitretação a plasma; Nano e microestrutura; Dureza; Precipitados lamelares.

## MICROSTRUCTURE - MECHANICAL PROPERTIES RELATIONSHIP IN STEEL AISI P20 NITRIDED BY PULSED PLASMA

### Abstract

The 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, a comprehensive study of the influence of the microstructure on the mechanical properties of AISI P20 steel treated at different temperatures by pulsed plasma nitriding is reported. The processes were done by using a pulsed plasma industrial system. The samples were characterized by nano-indentation (hardness), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersion spectroscopy (EDS). At lower treatment temperatures (360°C), a high density of small lamellar precipitates, constituted by more  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N phase than  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N phase, is formed. At intermediate treatment temperatures (480°C), big lamellar precipitates, constituted by more  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N phase than  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N phase, are formed at grain boundary. At higher treatment temperatures (520°C), the nitrided layer does not contain lamellar precipitates and it is only constituted by  $\alpha$ -Fe phase saturated in nitrogen. Hardness depends on distribution, size and shape of precipitates and crystalline phases (microstructure). The higher hardness values are obtained when more and smaller lamellar precipitates are presented and constituted by more  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N phase.

**Key-words:** Plasma nitriding; Nano and microstructure; Hardness; Lamellar precipitates.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 5º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 22 e 23 de agosto de 2007, São Paulo – SP, Brasil.*

<sup>2</sup> *CCET, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 95070-580, Brasil; Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas, São Paulo; e-mail: cafiguer@ifi.unicamp.br*

## 1 INTRODUÇÃO

Desde o começo do último século, os processos de nitretação provaram ser uma importante ferramenta para o tratamento de superfícies metálicas. Mais tarde e na forma de atingir as diferentes demandas da indústria, aonde controladas condições de nitretação são requeridas, diversas técnicas baseadas a plasma foram desenvolvidas.<sup>(1,2)</sup> Todas essas técnicas procuram produzir uma superfície com melhores propriedades mecânicas tais como as tribológicas e o desgaste,<sup>(3)</sup> como também a sua adaptação para o depósito de revestimentos ou filmes finos.<sup>(4)</sup> Dependendo dos parâmetros de processo, é possível obter apuradas e diferenciadas propriedades mecânicas finais. Por essas qualidades, um completo entendimento do mecanismo de difusão termo-químico do nitrogênio através da estrutura heterogênea e policristalina do material (aço) é fundamental. Dentre os parâmetros que controlam a difusão do nitrogênio, a temperatura é de primordial importância. A correta escolha da temperatura dará as melhores propriedades mecânicas como também determinará o menor tempo de processo, um importante fator de econômico.

As amostras estudadas foram tratadas a diferentes temperaturas, desde 360°C até 520°C. Essa faixa de temperaturas produz camadas nitretadas que variam desde finas e duras até espessas com e sem camada branca. Estudos de difusão<sup>(5)</sup> a relativas baixas temperaturas têm demonstrado que dão uma interpretação física do processo de nitretação aplicado a sistemas tais como ferro puro,<sup>(6)</sup> aços ao carbono,<sup>(5)</sup> aços de baixa liga<sup>(7)</sup> e aços inox.<sup>(8,9,10)</sup> A morfologia e a dureza das camadas branca e de difusão dependem da temperatura de tratamento. Como remarcado por outros pesquisadores, o perfil de concentração do nitrogênio depende também das características intrínsecas do material. Finalmente, algumas propriedades mecânicas, cristalinas e morfológicas podem ser usadas para proporcionar informação sobre o processo de difusão e os perfis do nitrogênio.<sup>(11,12,13,14)</sup>

Neste trabalho, um completo estudo da influência da microestrutura nas propriedades mecânicas do aço AISI P20 nitretado a plasma pulsado. Como é bem conhecido, a influência da temperatura é fundamental no mecanismo da difusão do nitrogênio. O efeito da temperatura na precipitação de nitretos de ferro é apresentado e a formação de fases discutida.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de aço AISI P20 provenientes de um mesmo lote foram polidas usando técnicas metalográficas. As amostras foram tratadas termicamente, apresentado uma dureza de núcleo de  $4,2 \pm 0,4$  GPa. As amostras estudadas foram nitretadas a temperaturas variáveis de 360°C a 520°C e tempos de processo desde 1 hr até 36 hr. Os processos foram realizados em um equipamento industrial de nitretação a plasma pulsado modelo PlasmaTec 180 de 60 kW de potência máxima. O plasma é gerado por uma fonte de potência pulsada operando a 7,1 A e 380 V, no estágio da nitretação, para todas as amostras estudadas. Durante o processo uma mistura gasosa de 80% H<sub>2</sub> – 20% N<sub>2</sub> foi utilizada a 400 Pa de pressão total. Antes da nitretação e por questões de limpeza, as amostras foram tratadas durante 4 hr com um plasma constituído por 80% Ar – 20% H<sub>2</sub>.

As medições de dureza foram realizadas em um NanoTest – 300 com uma ponta tipo Berkovich. As curvas de profundidade versus carga foram analisadas

mediante o método de Oliver and Pharr.<sup>(15,16)</sup> As medições de dureza foram realizadas em forma normal à superfície nitretada. As durezas reportadas são obtidas após uma média de 10 indentações. Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando uma tubo de Cu na geometria Bragg-Brentano com radiação monocromática (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,15418$  nm). A morfologia das amostras foi analisada usando dois microscópios eletrônicos de varredura: SEM JEOL JSM-5900LV e FEG-SEM JEOL JSM6330F, equipados com sonda de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS). As amostras estudadas por SEM foram cortadas e analisadas em perfil. Para revelar a microestrutura, as amostras foram atacadas por 5 segundos com solução nital ao 10 %.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Fases Cristalinas da Camada Nitretada

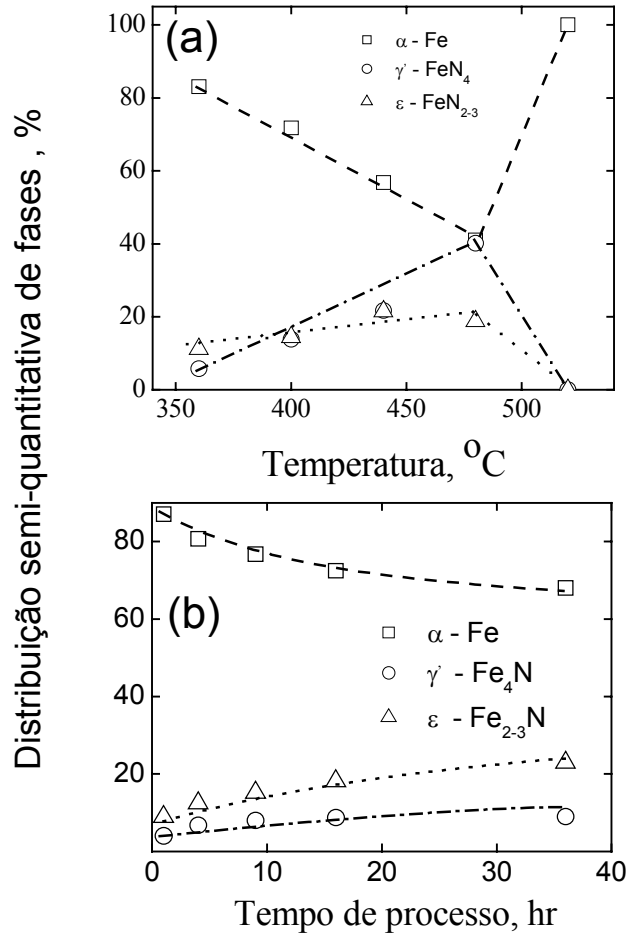
As Figuras 1 (a) e (b) mostram a distribuição das fases cristalinas na camada nitretada, obtidas por DRX, como uma função da temperatura e tempo de processo, respectivamente. A temperatura variável, o conteúdo de nitretos de ferro do tipo  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N aumenta e a fase  $\alpha$ -Fe saturada em nitrogênio diminui até 480°C (17). Após dessa temperatura, a fase  $\alpha$ -Fe saturada em nitrogênio é a única presente na camada nitretada (Figura 1 (a)). Levando em conta que o coeficiente de difusão do nitrogênio depende da temperatura, as fases ricas em nitrogênio ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N) podem ser formadas a temperaturas relativamente baixas devido à baixa difusão do nitrogênio. Por outro lado e a temperaturas relativamente altas, o nitrogênio difunde rápido e evita a sua acumulação na forma de fases ricas em nitrogênio. A tempo de processo variável, o conteúdo de nitretos de ferro do tipo  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N aumenta monotonamente como uma função do tempo (Figura 1 (b)).

#### 3.2 Nano e Microestrutura da Camada Nitretada

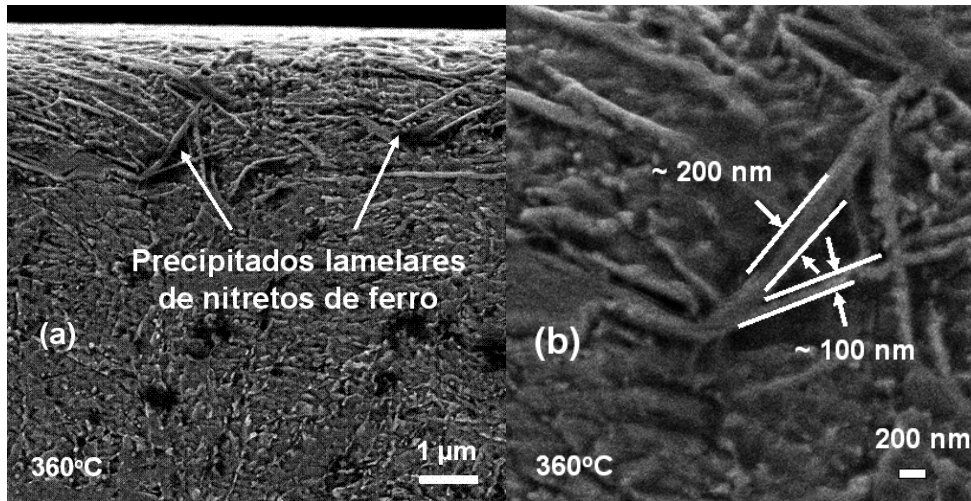
As Figuras 2 (a) e (b) mostram a nano e microestrutura da camada nitretada obtida a 360°C e 4 hr. Na Figura 2 (a), a camada mais próxima da superfície é constituída por uma alta densidade de nitretos e ferro na forma de precipitados pequenos e lamelares que crescem até os 3  $\mu$ m em profundidade. Na Figura 2 (b), a imagem de SEM de alta resolução mostra duas típicas espessuras dos precipitados lamelares. Analisando ambas imagens, pode ser observado que os precipitados possuem espessuras na faixa dos 80 nm até 250 nm.

As Figuras 3 (a) e (b) mostram a nano e microestrutura da camada nitretada obtida a 480°C e 4 hr. Na Figura 3 (a), a camada mais próxima da superfície é constituída por uma baixa densidade de nitretos de ferro na forma precipitados grandes e lamelares que crescem até 20  $\mu$ m em profundidade. Na Figura 3 (b), a imagem SEM mostra uma média de espessuras para os precipitados lamelares de, aproximadamente, 900 nm.

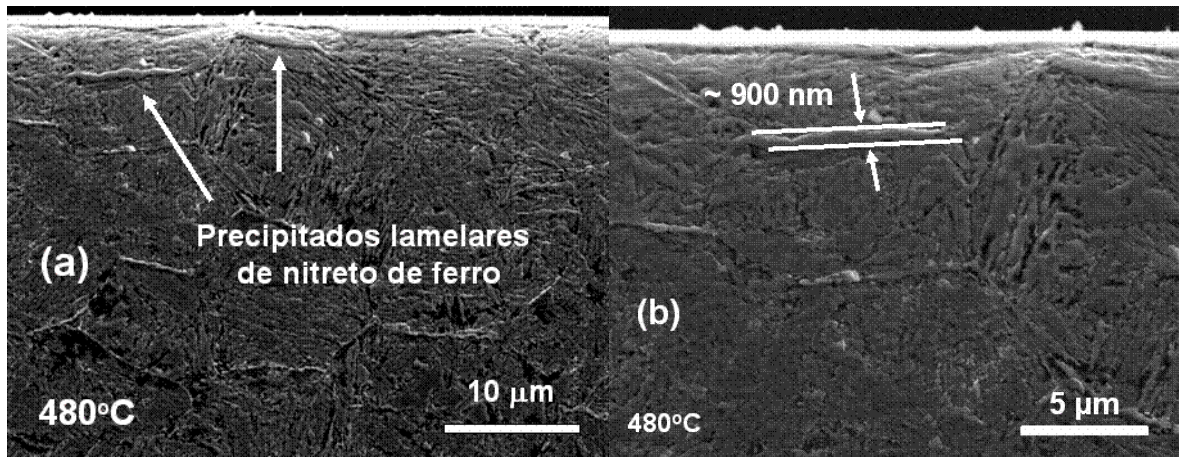
As Figuras 4 (a) e (b) mostram a nano e microestrutura da camada nitretada obtida a 520°C e 4 hr. Na Figura 4 (a), a microestrutura resultante não contém nenhum tipo de precipitados lamelares. Além disso, na Figura 4 (b) pode ser observada uma microestrutura composta por uma coleção de pequenos e descontínuos precipitados de nitretos de ferro.



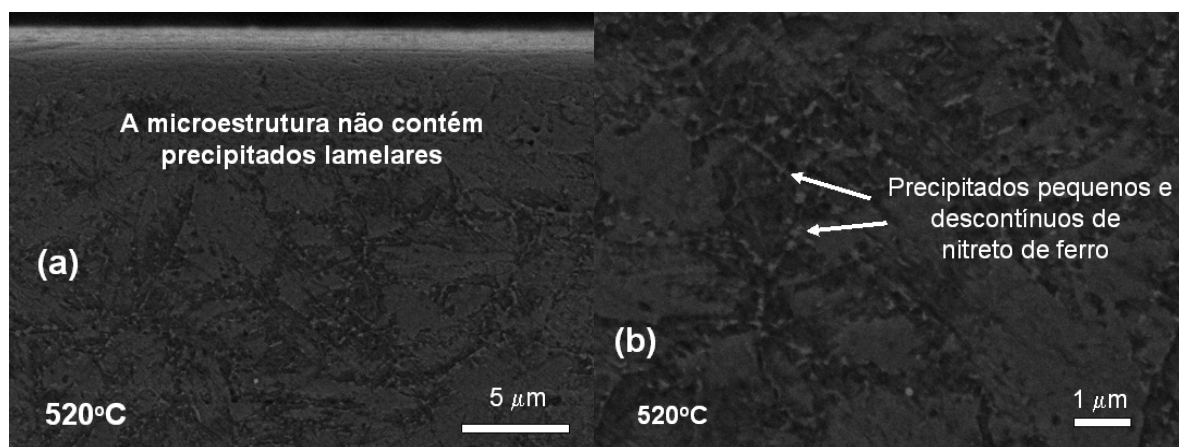
**Figuras 1 (a) e (b):** Distribuição semi-quantitativa de fases como uma função da temperatura (tempo = 4 hr) e tempo de processo (temperatura = 400°C), respectivamente.



**Figuras 2 (a) e (b):** Nano e microestrutura da camada nitretada obtida a 360°C e 4 hr.



Figuras 3 (a) e (b): Nano e microestrutura da camada nitretada obtida a 480°C e 4 hr.

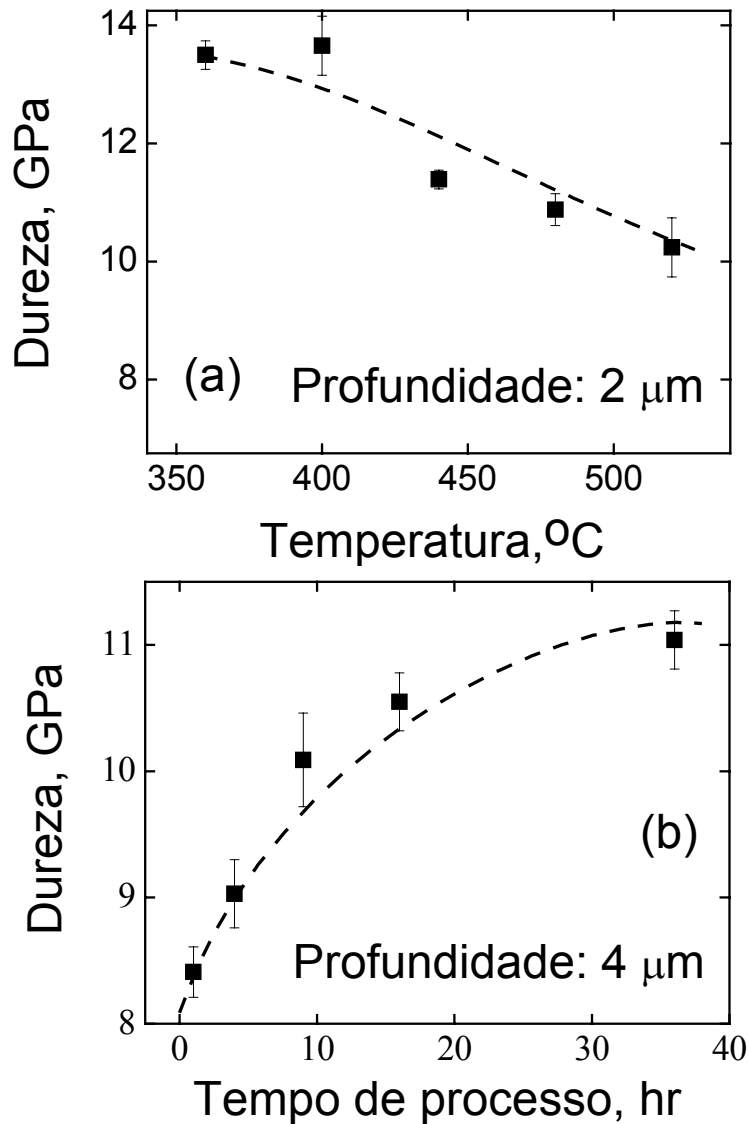


Figuras 4 (a) e (b): Nano e microestrutura da camada nitretada obtida a 520°C e 4 hr.

Dentre as condições da nitretação a plasma, três diferentes comportamentos podem ser resumidos nestes casos. A temperaturas de tratamento relativamente baixas (360°C), uma alta densidade de pequenos precipitados lamelares, constituídos por mais fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N que fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (Figura 1 (a)), é formada. A temperaturas de tratamento intermediárias (480°C), grandes precipitados lamelares, constituídos por mais fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N que fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N (Figura 1 (a)), são formados, basicamente, nas bordas de grão. A temperaturas de tratamento relativamente altas (520°C), a camada nitretada não contém precipitados lamelares e é constituída por uma matriz de fase  $\alpha$ -Fe saturada em nitrogênio. Pequenos e descontínuos precipitados são localizados, basicamente, nas bordas de grão.

### 3.3 Propriedades Mecânicas da Camada Nitretada

Na Figura 5 (a), pode ser visto que a dureza, a profundidade constante, diminui monotonamente como uma função da temperatura do processo. Por outro lado, na Figura 5 (b), a dureza a profundidade constante aumenta monotonamente como uma função do tempo de nitretação. Como observado nas seções prévias, a dureza depende do tipo e distribuição das fases cristalinas presentes como também da forma e tamanho dos precipitados de nitreto de ferro (nano e microestrutura).



**Figuras 5 (a) e (b):** Comportamento da dureza, a profundidade constante, como uma função da temperatura e tempo de processo, respectivamente.

### 3.4 Relação Estrutura – Propriedades Mecânicas

A Tabela 1 mostra um sumário dos resultados obtidos nas seções prévias. Existe uma definida tendência entre as fases, tipo, tamanho e forma dos precipitados de nitreto de ferro com a dureza. A estrutura formada por uma alta densidade de pequenos precipitados lamelares constituídos por mais fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N apresenta os maiores valores de dureza (vide temperatura 360°C na Tabela 1). Por outro lado, a estrutura formada por uma baixa densidade de grandes precipitados lamelares constituídos por mais fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N apresenta valores intermediários de dureza (vide temperatura 480°C na Tabela 1).<sup>(18)</sup> Finalmente, a estrutura formada por pequenos e descontínuos precipitados dispersos nas bordas de grão de uma matriz constituída pela fase  $\alpha$ -Fe saturada em nitrogênio apresenta os valores mais baixos de dureza (vide temperatura 520°C na Tabela 1). Levando em consideração que a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N apresenta os valores mais altos de dureza e os precipitados pequenos e densamente distribuídos produzem poucos caminhos para fratura, pode ser explicado que a estrutura obtida a 360°C possui as maiores valores de

dureza.<sup>(19,20,21)</sup> Por outro lado, baixos valores de dureza são atribuídos a fases de nitretos de ferro contendo pouco nitrogênio quando comparadas à fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, isto é, as fases  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha$ -Fe saturada em nitrogênio, além dos precipitados lamelares grandes proporcionarem fáceis vias de fratura (diminuição da dureza).

**Tabela 1:** Sumário dos três comportamentos característicos obtidos como uma função da temperatura de processo.

	T = 360°C	T = 480°C	T = 520°C
Fases presentes até 5 $\mu\text{m}$	+ $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N, - $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	+ $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N, - $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N	Só $\alpha$ -Fe (N)
Média de espessuras dos precipitados lamelares até 3 $\mu\text{m}$	0.15 $\mu\text{m}$	0.9 $\mu\text{m}$	-
Densidade de precipitados até 3 $\mu\text{m}$	alta, em todos lados	baixa, só nas bordas de grão	baixa, só nas bordas de grão
Forma dos precipitados	pequenos, lamelares	grandes, lamelares	pequenos, esféricos, descontínuos
Dureza até 2 $\mu\text{m}$	13.5 $\pm$ 0.2 GPa	10.9 $\pm$ 0.2 GPa	10.2 $\pm$ 0.2 GPa

## 4 CONCLUSÕES

A dureza, a morfologia e as propriedades estruturais do aço AISI P20 nitretado a plasma pulsado em diversas condições são reportadas. A relativas baixas temperaturas de processo (360°C), uma alta densidade de pequenos precipitados lamelares, constituídos por mais fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N que fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, é formada. A temperaturas de processo intermediárias (480°C), grandes precipitados lamelares, constituídos por mais fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N que fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, são formada nas bordas de grão. A relativas altas temperaturas de processo (520°C), a camada nitretada não contém precipitados lamelares e é constituída por uma matriz de fase  $\alpha$ -Fe saturada em nitrogênio. Além disso, pequenos e descontínuos precipitados estão alocados nas bordas dos grãos. A dureza depende da distribuição, tamanho e forma dos precipitados e das fases cristalinas presentes (nano e microestrutura). Os altos valores de dureza são obtidos quando muitos e pequenos precipitados, na forma de lamelas, estão presentes e constituídos por maior proporção de fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

## Agradecimentos

O presente trabalho está financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), projeto temático # 05/53926-1. CAF é bolsista FAPESP (#04/01977-9). A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no LME-LNLS, Campinas, SP.



## REFERÊNCIAS

---

- 1 T. Czerwiec, H. Michel, E. Bergmann, Surf. Coat. Technol. 108 (1998) 182.
- 2 M. K. Lei, Z. L. Zhang, T. C. Ma, Surf. Coat. Technol. 131 (2000) 317.
- 3 M. Uma Devi, O. N. Mohanty, Surf. Coat. Technol, 107 (1998) 55.
- 4 J. C. A. Batista, M. C. Joseph, G. Pintaúde, A. Sinatora, C. Godoy, A. Matthews, Surf. Coat. Technol. 174 (2003) 891.
- 5 A. Sokolowska, J. Rudnicki, P. Beer, L. Maldzinski, J. Tacikowski, J. Baszkiewicz, Surf. Coat. Technol., 142 (2001) 1040.
- 6 M. K. Lei, Z. L. Zhang, Surf. Coat. Technol., 91 (1997) 25.
- 7 L. Marot, L. Pichon, M. Drouet, A. Straboni, Mater. Lett. 44 (200) 35.
- 8 M. K. Lei, J. Mater. Sci. 34 (1999) 5975.
- 9 B. Larisch, U. Bruxky, H.-J. Spies, Surf. Coat. Technol., 116 (1999) 205.
- 10 Y. Sun, T. Bell Surf. Eng. 19 (2003) 331.
- 11 A. Ochoa, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, Surf. Coat. Technol., 200 (2004) 2165.
- 12 Alphonsa, A. Chainani, P. M. Raole, B. Ganguli, P. I. John, Surf. Coat. Tech. 150 (2002) 263.
- 13 M. Sennour, C. Jacq, C. Esnouf, J. Mater. Sci. 39 (2004) 4533.
- 14 L. H. Corredor, B. Chornik, K. Ishizaki, Scr. Metall. 15 (1981) 195.
- 15 W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
- 16 W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res. 19 (2004) 3.
- 17 Elements of Modern X-ray Physics, J. A.-N. Des McMorrow, John Wiley & Sons, Inc., NY, 2000.
- 18 L. C. Gontijo, R. Machado, E. J. Miola, L. C. Castelleti, P. A. Nascente, J. Vac. Sci. Technol. A 21(3) (2003) 623.
- 19 I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, John Wiley & Sons, England, 1995.
- 20 See for instance, *Materials Science and Engineering. An Introduction*, W. D. Callister, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1999.
- 21 E. A. Ochoa, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, J. Vacuum Sci. Tech. A 24 (2006) 2113.