

## TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS DE SUPERFÍCIE POR PLASMA NO AÇO AISI 1005\*

*Keli Vanessa Salvador Damin<sup>1</sup>  
Ana Maria Maliska<sup>2</sup>  
Cristiano Binder<sup>3</sup>  
Francisco Cavilha Neto<sup>4</sup>  
Thiago de Souza Lamim<sup>5</sup>  
Aloisio Nelmo Klein<sup>6</sup>*

### Resumo

Este trabalho apresenta uma nova abordagem sobre o emprego sequencial dos tratamentos termoquímicos de superfície utilizando a tecnologia de plasma. No trabalho são avaliados tratamentos de superfície, individuais e sequenciais, de nitretação/cementação. Os tratamentos foram realizados no campo ferrítico com o objetivo de manter as tolerâncias dimensionais. Amostras de aços AISI 1005 foram tratadas em descarga luminescente anormal sendo realizados ciclos únicos de cementação e nitretação e também ciclos conjuntos de nitretação + cementação. Todos os tratamentos foram realizados a 500°C com um tempo de patamar de 3 horas para cada tratamento. A composição da mistura gasosa variou de acordo com o tratamento: nitretação - 5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub> ou 3%N<sub>2</sub> + 97%H<sub>2</sub>; cementação - 5%CH<sub>4</sub> + 95%H<sub>2</sub>. A caracterização microestrutural das amostras foi realizada por microscopia óptica e MEV além de difração de raios-X. Análises de microdureza também foram realizadas. As análises de raios-X mostraram que ocorre a estabilização de uma camada de cementita nos tratamentos de cementação. Nas amostras nitretadas em atmosfera contendo 5% de N<sub>2</sub> foi observada a presença de camada de compostos. Já em atmosferas contendo 3% de N<sub>2</sub> não houve a formação da camada de compostos. A maior profundidade de endurecimento foi obtida para a amostra nitretada + cementada.

**Palavras-chave:** Tratamentos termoquímicos sequenciais; Plasma; Caracterização microestrutural.

### SURFACE THERMOCHEMICAL TREATMENTS BY PLASMA IN AISI 1005 STEEL

#### Abstract

This paper presents a new approach on the sequential use of surface thermochemical treatments by plasma technology. Single and sequential treatments of nitriding/carburizing are evaluated in this work. The treatments were performed in the ferritic field with the objective of maintaining the dimensional tolerances. AISI 1005 steel samples were treated in an abnormal glow discharge being carried out only carburizing, nitriding, ferritic nitrocarburizing cycles and also sequential cycles of nitriding + carburizing. All treatments were conducted at 500 ° C with a hold time of 3 hours for each treatment. The composition of the gas mixture varied with the treatment: nitriding - 5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub> or 3%N<sub>2</sub> + 97%H<sub>2</sub>; carburizing - 5%CH<sub>4</sub> + 95%H<sub>2</sub>. The microstructural characterization of the samples was carried out by optical and scanning electron microscopy in addition to X-ray diffraction. Microhardness tests were also performed. The X-ray analysis showed the stabilization of a cementite layer in carburizing treatment. In the nitrided samples in atmosphere containing 5% N<sub>2</sub>, it was observed the presence of a compound layer. Already in atmosphere containing 3% N<sub>2</sub> was no formation of a compound layer. The greater depth of hardening was obtained in samples nitrided + carburized.

**Keywords:** Sequential thermochemical treatments; Plasma; Microstructural characterization.

<sup>1</sup> Engenheira de materiais, mestre, professora, curso técnico em mecânica, Instituto Federal de Santa Catarina, Chapecó, SC, Brasil.

<sup>2</sup> Eng. mecânica, doutora, professora, depto. de engenharia mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, Brasil.

<sup>3</sup> Eng. de materiais, doutor, professor, depto. de engenharia mecânica, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

<sup>4</sup> Engenharia de materiais, estudante, departamento de mecânica, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro de materiais, graduado, departamento de engenharia mecânica, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

<sup>6</sup> Físico, doutor, professor, departamento de engenharia mecânica, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem-se observado um constante avanço nas técnicas de modificação de superfícies. O interesse dessas técnicas é atrelado ao fato de que modificações nas propriedades superficiais possibilitam novas aplicações dos materiais devido às mudanças nas propriedades químicas, físicas, mecânicas, metalúrgicas e tribológicas [1,2]. Dentre as técnicas de modificação de superfícies encontram-se os tratamentos termoquímicos de superfícies por plasma.

Tratamentos termoquímicos de superfícies são processos que visam à adição, por difusão, de elementos químicos na superfície do material com o objetivo de aumentar a dureza e a resistência ao desgaste [3]. O uso de descargas elétricas para o tratamento superficial apresenta vantagens em relação aos métodos convencionais como a redução do consumo de gás e energia, maior uniformidade da camada depositada e a redução do tempo de tratamento.

A temperatura na qual foram realizados os tratamentos de cementação (500 °C) também dão continuidade a trabalhos realizados por [4] Lamim, o qual estudou a cementação em ferro puro sinterizado em baixas temperaturas visando aplicações onde perdas dimensionais deveriam ser evitadas.

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar modificações estruturais e microestruturais das camadas obtidas no aço AISI 1005 submetido a diferentes tratamentos de superfícies.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado como substrato no presente estudo é o aço AISI 1005, cuja composição química é mostrada na Tabela 1. As amostras tinham a formato de discos com 25,4 mm de diâmetro e 6 mm de altura. Todas as amostras foram lixadas, polidas e limpas em um banho de acetona ultra-som antes dos tratamentos termoquímicos.

**Tabela 1.** Composição química das amostras.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0,036	<0,002	0,173	0,036	0,014	0,010	balanço

Diferentes tratamentos termoquímicos por plasma foram realizados. Os parâmetros destes tratamentos e suas nomenclaturas são apresentados na Tabela 2. A temperatura de trabalho foi atingida por um sistema de aquecimento auxiliar e o arrefecimento das amostras foi realizada no ambiente de plasma.

**Tabela 1.** Ciclos e parâmetros de tratamentos utilizados.

Nomenclatura	Tratamento	Mistura gasosa	Pressão (Torr)	Tempo (h)	DDP (V)	Fluxo (cm <sup>3</sup> /min)
N5%	Nitretação 5%	5%N <sub>2</sub> / 95%H <sub>2</sub>	3	3	500	240
N3%	Nitretação 3%	3%N <sub>2</sub> / 97%H <sub>2</sub>	3	3	500	240
CE	Cementação	5%CH <sub>4</sub> / 95%H <sub>2</sub>	5	3	500	240
N5%+CE	Nitretação 5%	5%N <sub>2</sub> / 95%H <sub>2</sub>	3	3	500	240
	Cementação	5%CH <sub>4</sub> / 95%H <sub>2</sub>	5	3	500	240
N3%+CE	Nitretação 3%	3%N <sub>2</sub> / 97%H <sub>2</sub>	3	3	500	240
	Cementação	5%CH <sub>4</sub> / 95%H <sub>2</sub>	5	3	500	240

A microestrutura da seção transversal das amostras foi analisada por microscopia óptica (Olympus BX60M) e eletrônica de varredura (Hitachi TM 3030). A análise das fases foi realizada com o auxílio do difratômetro de raios-X (PHILIPS X'PERT) na configuração  $\theta$ - $2\theta$ , com anodo de cobre e radiação  $\text{K}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ).

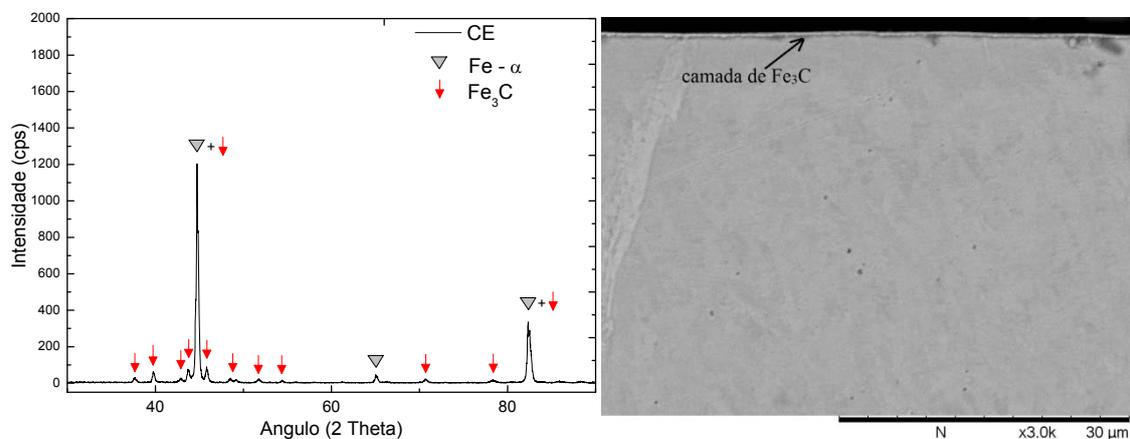
Medidas de microdureza foram realizadas no topo das amostras e ao longo de sua seção transversal para realizar o perfil de microdureza. Para isto foi utilizado um microdurômetro Leco LM100AT com um indentador Vickers aplicando uma carga de 0,01 kg.

As comparações dos resultados das médias de espessura e microdureza de camada foram realizadas por meio de teste de médias de tal forma a garantir um erro relativo máximo de 10% e com uma confiabilidade de 95% com o objetivo de apoiar as discussões dos resultados com um critério de cunho estatístico.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Resultados de MEV e DRX

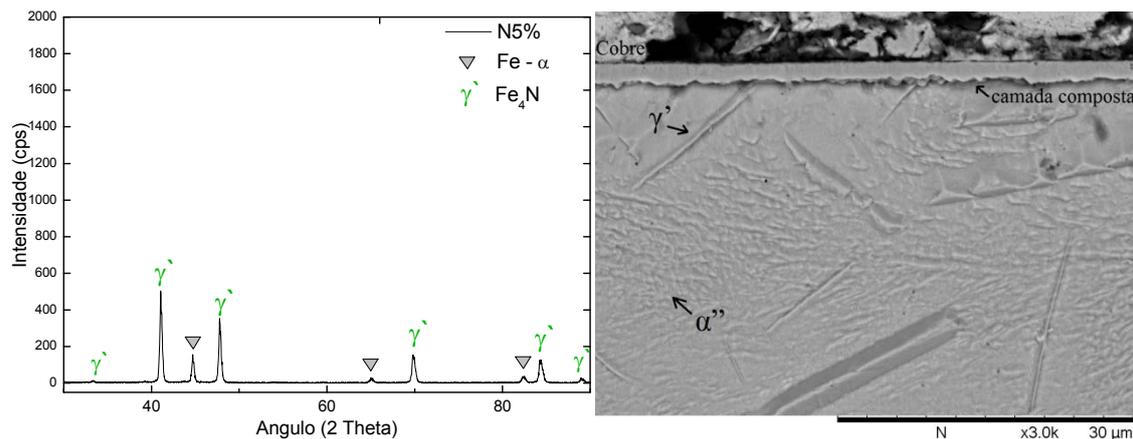
Para a amostra CE observa-se que além dos picos referentes à ferrita, característico do material base (AISI 1005), o difratograma de raios-X apresenta diversos picos referentes à presença de cementita (Figura 1). A imagem de MEV para esta amostra mostra a presença de uma camada com  $0,45 \mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$  que de acordo com o resultado de DRX é formada por cementita. Esse resultado também foi observado por [4] em seus estudos sobre a cementação de amostras de ferro puro sinterizadas sob as mesmas condições.



**Figura 1.** Difratograma de raios X da amostra CE. **Figura 2.** Micrografia da amostra CE obtida por MEV.

A formação dessa fina camada de cementita deve estar relacionada a baixa solubilidade do carbono no ferro alfa que é cerca de 0,0025% em peso a 500 °C. Dessa forma, o carbono adsorvido na superfície durante a cementação não tem mobilidade suficiente para se difundir ao longo do substrato. Essa alta concentração superficial de carbono deve causar a saturação desse elemento no ferro, e, portanto, a consequente precipitação e formação da cementita.

A Figura 3 mostra o difratograma da amostra N5%, o qual aponta a presença de picos referentes ao nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e a fase ferrita.

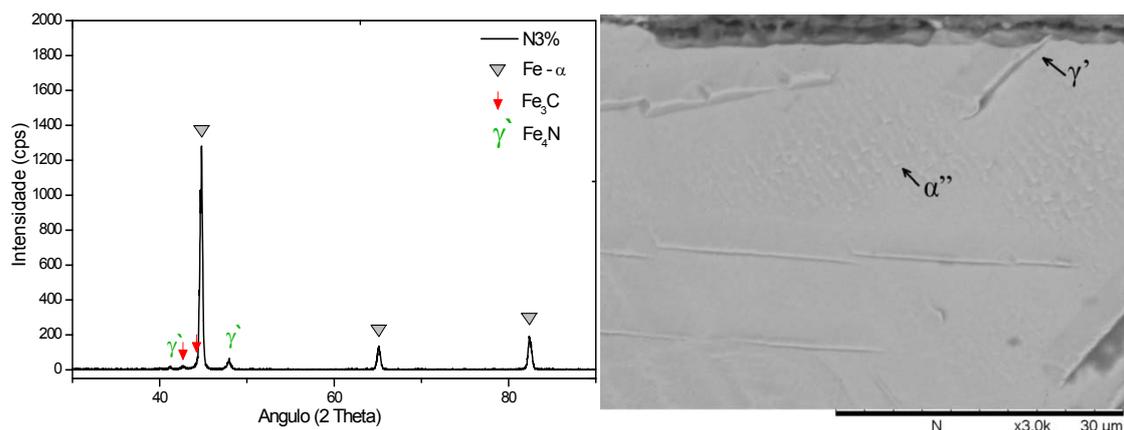


**Figura 3.** Difratograma de raios X da amostra N5%. **Figura 4.** Micrografia da amostra N5% obtida por MEV.

A análise microestrutural da amostra N5% (Figura 4) mostra que houve a formação de duas regiões: a camada de compostos e a zona de difusão. A camada de compostos foi a que se apresentou maior espessura ( $2,81 \mu\text{m} \pm 0,26 \mu\text{m}$ ) dentre os tratamentos estudados e é formada somente pelo nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N como indicado no difratograma de raios X.

Já a zona de difusão é formada predominantemente pelos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, na forma de agulhas alongadas homogeneamente distribuídas, e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, na forma de agulhas curtas como sugerido por [5]. Este mesmo resultado foi observado por [6] o qual para nitretações a plasma a 580 °C em ferro eletrolítico também obteve os nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> na zona de difusão.

A análise de DRX da amostra N3% é ilustrada na Figura 5. O difratograma aponta a presença do Fe- $\alpha$  e picos discretos do nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e de cementita. A imagem de MEV (Figura 6) mostra que não houve a formação de uma camada de compostos, o que já era esperado de acordo com alguns autores os quais afirmam que nitretações com baixa atividade de nitrogênio evita a formação da camada de compostos [7,8].



**Figura 5.** Difratograma de raios X da amostra N3%. **Figura 6.** Micrografia da amostra N3% obtida por MEV.

A análise de DRX da amostra N5%+CE (Figura 7) indica a presença de ferrita, cementita e dos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. A seção transversal da amostra N5%+CE é exibida nas Figuras 8 e 9. Na figura 8 da superfície para o núcleo três regiões podem ser observadas: uma camada externa muito fina, a camada de compostos, e a zona de difusão.

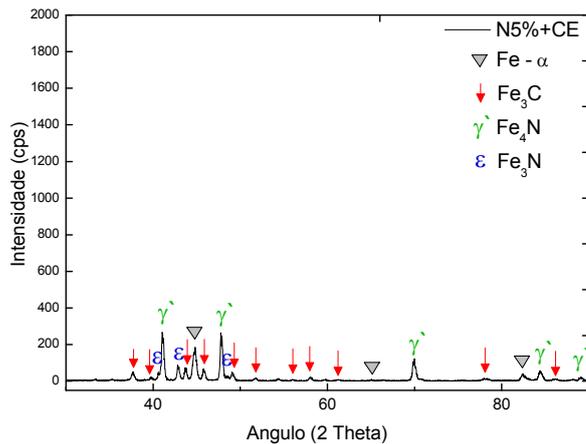


Figura 7. DRX da amostra N5%+CE.

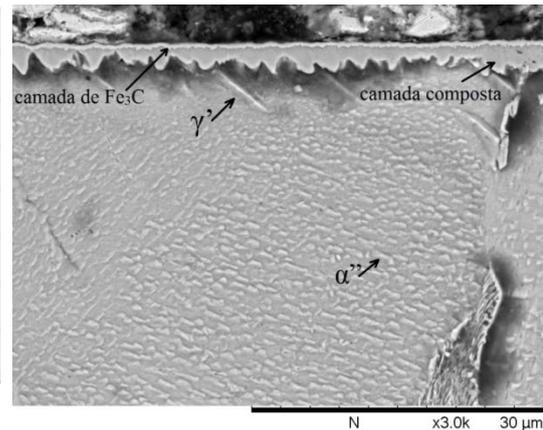


Figura 8. MEV da amostra N5%+CE.

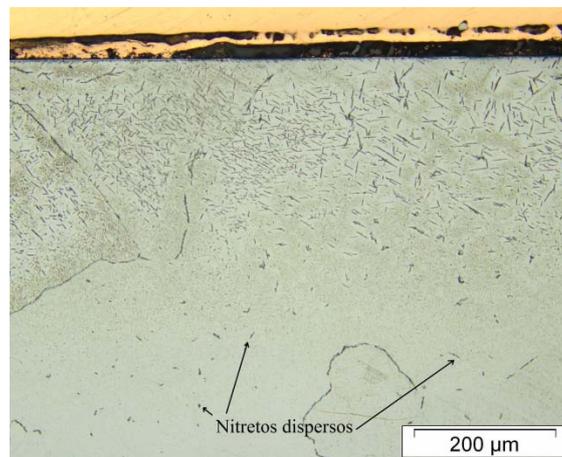


Figura 9. Micrografia ótica da amostra N5%+CE.

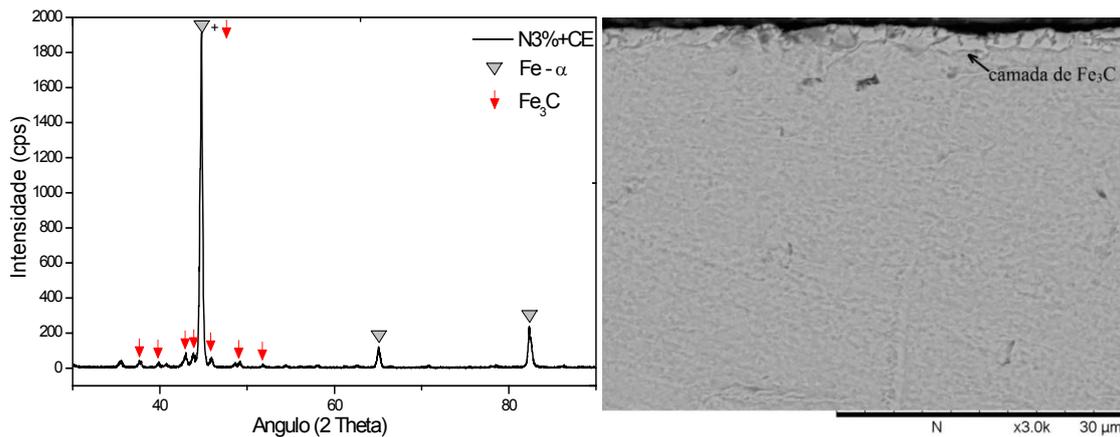
De acordo com os resultados de DRX supõe-se que a camada externa seja uma camada de cementita. A camada tem espessura de  $0,58 \mu\text{m} \pm 0,10 \mu\text{m}$  e é proveniente do tratamento de cementação, justamente pelo fato da cementação ter sido realizada após o tratamento de nitretação.

A camada de compostos, como evidenciado no espectro de DRX, é formada pelos nitretos  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  ela apresenta-se de forma contínua, e tem espessura de  $1,73 \mu\text{m} \pm 1,03 \mu\text{m}$ . A zona de difusão é composta pelos nitretos  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . A Figura 9 mostra a zona de difusão para a amostra N5%+CE, o qual exhibe a formação de nitretos para regiões mais profundas.

A Figura 10 apresenta os resultados da análise de DRX para amostra N3%+CE. Observa-se, além da ferrita, a presença de picos intensos de cementita. Isto indica que houve a formação de uma quantidade maior de  $\text{Fe}_3\text{C}$  na amostra com tratamento duplo (N3%+CE) do que na amostra somente cementada (CE). Isto é confirmado na micrografia da seção transversal da amostra N3%+CE (Figura 11) que revelou a formação de duas regiões: uma camada mais externa formada por cementita, com espessura de  $1,73 \mu\text{m} \pm 0,41 \mu\text{m}$ , e a zona de difusão.

Nota-se que a espessura da camada na amostra N3%+CE ( $1,73 \mu\text{m} \pm 0,41 \mu\text{m}$ ) é bem superior à daquela obtida na amostra CE ( $0,45 \mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$ ). Desta forma, pode-se supor que o tratamento de nitretação N3% favoreceu o aumento da espessura da camada cementada.

A zona de difusão da amostra N3%+CE é similar à formada para a amostra N3%, ou seja, é constituída pelos nitretos  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .



**Figura 10.** Difratoograma de raios X da amostra N3%+CE. **Figura 11.** Micrografia da amostra N3%+CE obtida por MEV.

### 3.2 Resultados de Microdureza

De forma resumida a Tabela 2 exhibe a microdureza superficial e a profundidade de endurecimento atingida para cada tratamento. As medidas de microdureza ao longo da profundidade foram realizadas até que os valores alcançassem o mesmo valor de microdureza da amostra base ( $132,7 \text{ HV} \pm 2,0 \text{ HV}$ ).

A amostra base, apesar de não ter recebido nenhum tratamento, apresenta um maior valor de dureza na região de topo ( $192,4 \text{ HV} \pm 5,5 \text{ HV}$ ) do que o valor de dureza apresentado ao longo de sua profundidade que foi de  $132,7 \text{ HV} \pm 2,0 \text{ HV}$ . Isso pode ser atribuído ao encruamento ocorrido na superfície durante os processos de usinagem, lixamento e/ou polimento.

Tabela 2 - Microdureza de topo e profundidade de endurecimento das amostras estudadas.

Tratamento	Microdureza superficial (HV)	Profundidade endurecida ( $\mu\text{m}$ )
Base	$192,4 \pm 5,5$	—
CE	$206,5 \pm 14,9$	100
N3%	$215,7 \pm 10,0$	500
N5%	$443,9 \pm 20,9$	500
N3%+CE	$214,6 \pm 12,9$	500
N5%+CE	$362,7 \pm 59,7$	800

A análise de prova de hipótese e estimativa de variâncias entre as durezas de topo da amostra base e da amostra CE nos faz aceitar que ambas são estatisticamente idênticas com 95% de probabilidade. Este resultado já foi observado por [4] e segundo [9] acredita-se que isto seja proveniente do fato de se tratar de uma camada muito fina de cementita ( $0,45 \mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$ ), que é um composto muito duro, sobre um substrato dúctil, o que levaria à quebra da camada cementada e à ocultação da sua dureza pela dureza do substrato. Para eliminar os efeitos do substrato na medição de dureza, determinou-se que a razão entre a profundidade de indentação e a espessura da camada da amostra deve estar dentro de uma faixa de valor crítico que varia de 0,07 a 0,2 [9]. Para a amostra cementada estudada a relação encontrada é superior ao valor crítico, confirmando, portanto, a influência do substrato nos valores de dureza encontrados.

O resultado de microdureza de topo da amostra N5%+CE (362,7 HV + 59,7 HV) ficou similar ao observado por [10] no qual, para as mesmas condições utilizadas neste trabalho, obteve 360,7 HV + 43,3HV.

A amostra N5% apresentou o maior valor de microdureza dentre os tratamentos estudados (443,9 HV  $\pm$  20,9 HV). Isto pode estar atrelado à maior espessura (2,81  $\mu\text{m} \pm 0,26 \mu\text{m}$ ) e uniformidade da camada de compostos formada.

A amostra N3%+CE apresentou microdureza de 214,6 HV  $\pm$  12,9 HV que é estatisticamente idêntica à da amostra N3% (215,7 HV  $\pm$  10,0 HV) apesar de a primeira amostra ter passado pelo processo de cementação, o que deveria promover maior dureza. Este resultado, conforme já discuto antes para a amostra CE, é segundo [9] proveniente à camada de cementita formada no tratamento N3%+CE ser muito dura e fina (1,73  $\mu\text{m} \pm 0,41 \mu\text{m}$ ) e estar sobre um substrato dúctil, o que levaria à quebra da camada cementada e à ocultação da sua dureza pela dureza do substrato.

A amostra N3% apresentou microdureza de 215,7 HV  $\pm$  10,0 HV. Esta dureza é maior do que a do substrato (132,7 HV  $\pm$  2,0 HV) e bem inferior à da amostra nitretada com 5% de N<sub>2</sub> (443,9 HV + 20,9 HV), mas é condizente com a microestrutura da amostra já que apresenta apenas a zona de difusão.

Embora da microscopia ótica da seção transversal da amostra CE não evidenciar a presença de carbonetos precipitados na zona de difusão, o perfil de microdureza aponta valores de microdureza superiores aos do substrato até uma profundidade de 100  $\mu\text{m}$  com 95% de confiabilidade. Desta forma, admite-se, para a amostra CE, que nessa região houve o endurecimento do substrato por solução sólida.

Apesar da imagem de microscopia ótica da amostra N5%+CE (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** 9) apontar uma zona de difusão na ordem de 400  $\mu\text{m}$ , o resultado do ensaio de microdureza apontou uma profundidade de endurecimento de 800  $\mu\text{m}$ . Isto pode ser atribuído à formação de solução sólida na região abaixo dos nitretos visíveis na zona de difusão, a qual seria responsável pelo aumento de microdureza até a profundidade de 800  $\mu\text{m}$  e/ou pela presença de nitretos não visíveis pela técnica de análise empregada. Esta maior profundidade de endurecimento pode ser atribuída ao maior tempo de patamar que a amostra ficou submetida devido à realização de dois tratamentos seguidos, o que proporcionaria um maior tempo para o nitrogênio difundir-se ao longo da amostra formando nitretos em regiões mais profundas como foi observado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** 9. O mesmo resultado não ocorreu para a amostra N3%+CE que, apesar de ter ficado 6 horas em patamar, apresentou a mesma profundidade de endurecimento da amostra N3% que teve um patamar de 3 horas. Acredita-se que isso se deve ao fato do tratamento N3% não proporcionar a formação de uma camada de compostos na amostra o que poderia proporcionar nitrogênio para se difundir ao longo da amostra durante as 3 horas seguintes do tratamento de cementação.

#### 4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos na caracterização do aço AISI 1005 submetido aos tratamentos de nitretação, cementação, nitretação seguido de cementação conclui-se que:

A realização do tratamento de cementação a baixas temperaturas, isto é, no campo ferrítico, causa a formação de uma camada muito fina de cementita na superfície.

Para todas as amostras que foram submetidas ao tratamento de nitretação a zona de difusão apresentou os nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

O tratamento de nitretação utilizando uma atmosfera com 3% de nitrogênio não apresentou a formação da camada de compostos.

O tratamento de nitretação utilizando uma atmosfera com 5% de nitrogênio favoreceu a formação de uma camada de compostos formada somente pelo nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e foi o que apresentou maior microdureza superficial (443,9 HV  $\pm$  20,9 HV).

No tratamento de nitretação com 5% de nitrogênio seguido por cementação (N5%+CE) houve a formação de três regiões: camada de cementita, camada de compostos e zona de difusão. Esta amostra também apresentou a maior profundidade de endurecimento (800  $\mu$ m).

O tratamento de nitretação com atmosfera contendo 3% de nitrogênio, no tratamento sequencial de nitretação seguida por cementação (N3%+CE), favoreceu a formação de uma camada de cementita muito mais espessa (1,73  $\mu$ m + 0,41  $\mu$ m) do que aquela formada no tratamento de cementação (0,45  $\mu$ m + 0,02  $\mu$ m).

## REFERÊNCIAS

- 1 ÇAVUŞLU, F.; USTA, M. Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron, Applied Surface Science. 2011; 257:4014-4020.
- 2 ÇETIN, A. et al. A comparative study of single and duplex treatment of martensitic AISI 420 stainless steel using plasma nitriding and plasma nitriding-plus-nitrogen ion implantation techniques, Surface and Coatings Technology. 2007; 201(19-20): 8127-8130.
- 3 ÇELİK, A. et al. The investigation of structural, mechanical and tribological properties of plasma nitrocarburized AISI 1020 steel. Surface & Coatings Technology. 2005; 200( 5-6):1926-1932.
- 4 LAMIM, T. S.; BENARDELLI, E. A.; BINDER, C.; KLEIN, A. N.; MALISKA, A. M. Plasma carburizing of sintered pure iron at low temperature. Materials Research. 2015; 18(2):320-327.
- 5 METIN, E.; INAL, O. T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. Journal of Materials Science. 1987; 22( 8): 2783-2788.
- 6 GONTIJO, L. C. et al. Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS. Surface and Coatings Technology. 2004; 183:10-17.
- 7 MITTEMEIJER, E. J.; SLYCKE, J. T. Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburising atmospheres. Surface Engineering. 1996; 12(2):152-162.
- 8 MITTEMEIJER, E.J.; SOMERS, M.A.J. Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding. Surface Engineering. 1997;13: 483-497.
- 9 JÖNSSON B.; HOGMARK, S, Hardness measurement of thin films, Thin Solid Films. 1984;114: 257-269.
- 10 DORÉ, Melaine. Nitretação-cementação e carbonitretação-cementação a plasma em baixas temperaturas de ferro puro sinterizado. 2013. 52 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.