

# PRESSÃO DO GÁS DE TRABALHO COMO PARÂMETRO DE CONTROLE DE FASES CRISTALINAS OBTIDAS EM NITRETAÇÃO POR PLASMA PULSADO

Juliano Sadi Scholtz<sup>1</sup>

Alex Ludero<sup>2</sup>

Marcello Mezaroba<sup>3,4</sup>

Ricardo Diego Torres<sup>5</sup>

Luis Cesar Fontana<sup>6</sup>

## Resumo

Este trabalho apresenta resultados experimentais que indicam a possibilidade de selecionar a fase cristalina obtida com nitretação por plasma pulsado, permitindo-se escolher entre a camada monofásica  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N e/ou  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N na camada branca. Os experimentos foram realizados em amostras de aço baixo carbono AISI 1015, tratadas com plasma em atmosfera N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, em pressões entre 100Pa e 1400Pa numa temperatura de 500°C. Foram aplicados pulsos bipolares de tensão de curta duração em frequência de 125kHz (pulsos negativos com duração de 7,5  $\mu$ s intercalados a pulsos positivos de 0,5  $\mu$ s). As amostras foram caracterizadas por DRX e MEV, e os resultados indicam que a pressão do gás de trabalho pode ser usada como um parâmetro seletivo das fases cristalinas, sendo que pressões mais elevadas favorecem a formação de uma camada monofásica  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

**Palavras-chave:** Nitretação por plasma; Pressão do gás de trabalho; Fases cristalinas  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

## WORKING GAS PRESSURE AS A CONTROL PARAMETER OF CRYSTALLINE PHASES DURING PULSED PLASMA NITRIDING PROCESS

### Abstract

This paper presents experimental results that indicate the possibility of selecting the crystalline phase obtained by nitriding pulsed plasma, allowing the choice among the  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N and  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N single-phase layers formed under the sample surface, in the white layer. AISI 1015 low carbon steel samples were treated with pressures between 100 Pa and 1400 Pa at 500°C. Short bipolar pulses of voltage were applied at 125kHz to perform the plasma nitriding. The XRD and SEM results show that the increase in the pressure favors the selection of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

**Keywords:** Plasma nitriding; Working gas pressure; Crystal phases  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N and  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

## 1 INTRODUÇÃO

O método de tratamento de superfície por plasma tem sido usado industrialmente por mais de três décadas. Esse processo tem sido muito aceito como uma alternativa à nitretação gasosa ou em banho de sal, por ser um processo não poluente, econômico em energia e de fácil controle de

parâmetros como tempo e temperatura de tratamento [1]. Atualmente é um processo utilizado em vários ramos industriais como, por exemplo, na indústria automotiva em componentes do motor [2], a fim de maximizar o desempenho e a vida útil de vários materiais ferrosos, por

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville, SC, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville, SC, Brasil.

<sup>3</sup>Sociedade Brasileira de Eletrônica de Potência – SOBRAEP, Institute of Electrical and Electronics Engineers – IEEE, Santa Maria, RS, Brasil.

<sup>4</sup>Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville, SC, Brasil.

<sup>5</sup>Grupo de Pesquisa em Tecnologia de Materiais e Processos de Fabricação, Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUCPR, Curitiba, PR, Brasil.

<sup>6</sup>Grupo de Pesquisa em Tratamento e Processamento de Materiais por Plasma e Deposição de Filmes por Triodo-Magnetron-Sputtering, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville, SC, Brasil. E-mail: [luis.fontana@udesc.br](mailto:luis.fontana@udesc.br)



exemplo, aços carbono e aços liga, além de aços inoxidáveis, nos quais deseja-se melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a resistência ao desgaste [3].

Hoje em dia, o processo de nitretação por plasma apresenta uma variedade de métodos. Podemos citar os métodos de nitretação por plasma DC (corrente contínua), plasma pulsado, plasma RF, plasma micro-ondas, plasma atmosférico [4,5] e, mais recentemente, nitretação por plasma em gaiola catódica [6,7].

Na nitretação de peças de aços, geralmente se obtém camadas com dezenas de  $\mu\text{m}$  de espessura, compostas principalmente das fases intermetálicas  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$  e/ou  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ , chamada popularmente de “camada branca”. Em algumas aplicações busca-se formar somente uma camada de difusão, sem formação da camada branca. Essas fases de nitretos ferro apresentam propriedades distintas como resistência à corrosão, resistência ao desgaste e tenacidade. Por exemplo, o nitreto de ferro  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  apresenta maior tenacidade, maior resistência ao desgaste e maior resistência à corrosão do que o nitreto  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$  [8]. Por outro lado, devido aos diferentes parâmetros da rede cristalina e coeficientes de expansão térmica, a mistura das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  pode gerar tensões na interface dos grãos, aumentando a fragilidade da camada [9].

A fase e a espessura da camada branca dependem fortemente dos parâmetros de nitretação como a composição de gás de trabalho, do tempo e da temperatura de tratamento bem como das propriedades do substrato como o teor de carbono e a difusividade do nitrogênio no material. Em geral, quanto mais homogênea e monofásica for a camada branca, melhor é o desempenho da peça tratada frente a uma dada aplicação. Por exemplo, uma camada monofásica pode ser obtida em aços martensíticos (AISI 4140) para tempos superiores a 15 h de nitretação por plasma, em temperatura de  $500^\circ\text{C}$  [10]. Outros autores [11] realizaram nitretação por plasma DC, do aço austenítico AISI304, em diferentes pressões do gás de trabalho (80Pa, 100Pa, 120Pa, 160Pa e 400Pa, em temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , durante 8,0 h com mistura gasosa de  $\text{N}_2/\text{H}_2=24/76$ ). Foi observado que, nessas condições, formou-se uma camada monofásica  $\gamma_{\text{N}}$  (fase S) em todas as pressões do gás de trabalho. Entretanto as espessuras das camadas são dependentes da pressão do gás, sendo que a camada de nitretos mais espessa ( $\cong 50\mu\text{m}$ ) foi obtida na pressão de trabalho de 100 Pa.

Entretanto nem sempre é fácil conjugar esses parâmetros interdependentes, no processo de nitretação por plasma, de modo a se encontrar as condições termodinâmicas ideais para a formação de uma camada de nitretos monofásica.

Neste trabalho propomos a variação da pressão do gás de trabalho, na nitretação pulsada de amostras de aço baixo carbono AISI 1015, como uma variável seletiva para a síntese de camadas monofásicas  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$  e/ou  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ , formadas na camada branca. A taxa de ionização do plasma tem forte dependência com a pressão do gás e trabalho na atmosfera do plasma pulsado. Dessa forma, o bombardeamento da superfície da peça por íons do plasma muda com a pressão de trabalho e, portanto, pode alterar da difusão do nitrogênio

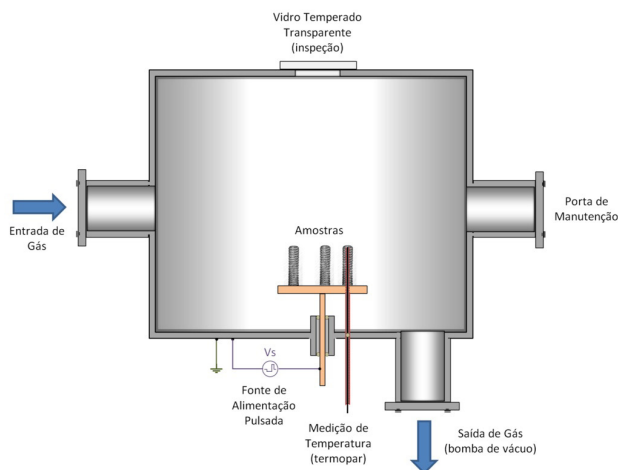
na superfície a ser tratada bem como a concentração de nitrogênio ativo na região plasma/superfície. Portanto, a pressão do gás de trabalho pode ser um parâmetro muito útil para o controle da cinética de formação e seleção das fases formadas na camada branca, em processos de nitretação por plasma.

## 2 METODOLOGIA

As amostras de aço ABNT 1015 foram obtidas de um tarugo do referido aço. Como se trata de um estudo fenomenológico, escolhemos um aço baixo carbono para não termos influência de elementos de liga que poderiam formar precipitados de nitretos.

O tratamento de nitretação foi realizado numa câmara de aço inoxidável com diâmetro de 30 cm e altura de 30 cm com as paredes aterradas, conforme mostra a Figura 1.

Para produzir o plasma (em atmosfera  $\text{N}_2/\text{H}_2=86/14$ ) foi utilizada uma fonte pulsada bipolar, com regulagem na intensidade e na frequência dos pulsos. Neste trabalho foram usados pulsos negativos com duração de  $7,5\mu\text{s}$  intercalados a pulsos positivos de  $0,5\mu\text{s}$ . Os pulsos positivos intermitentes têm por objetivo suprimir arcos voltaicos que podem ocorrer no plasma, além de permitir a produção de plasma em pressões maiores do que aqueles produzidos por fonte DC. O tratamento das amostras foi realizado em frequência de 125kHz, sendo os pulsos negativos ajustados em intensidade entre -300 V e -800 V, com o objetivo de manter a temperatura das amostras em  $500^\circ\text{C}$ . A temperatura foi mantida constante, pois este é o parâmetro mais influente na difusividade do nitrogênio da superfície para o interior da amostra, como mostra a Equação 1 (onde D é o coeficiente de difusão,  $D_0$  é a constante de difusão, Q é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a



**Figura 1.** Esquema da câmara para nitretação por plasma, usada neste trabalho. Medição de tensão e corrente com osciloscópio Tektronix TDS 2024 (ponteiros P5100A e TCP312A).

temperatura absoluta) [12]. A medição de temperatura foi realizada com um termopar tipo K, encapsulado com haste metálica, embutido em uma amostra padrão, de modo que a parede da amostra que separa o termopar do plasma era de 0,5mm. A corrente e a tensão foram medidas entre os eletrodos do plasma, através de uma ponteira de corrente de resposta rápida (efeito Hall), e lidas com o auxílio de um osciloscópio de 100MHz.

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

As superfícies das amostras foram previamente lixadas até granulometria 1000. Após o tratamento, as amostras foram seccionadas em um plano perpendicular à superfície tratada, usando um equipamento de corte com disco diamantado. Após essa etapa, as amostras foram embutidas em baquelite para possibilitar a preparação da superfície, desde lixamento até o polimento com pasta diamantada de 1,0  $\mu\text{m}$ . Essa superfície foi, então, atacada com nital 2%, durante 1 min, de modo a revelar as camadas de nitretos formadas durante o tratamento.

Antes de realizar o tratamento de nitretação, as amostras passaram por uma fase de limpeza em percloroetileno e também na câmara de plasma: 10 minutos sob plasma de hidrogênio puro e 30 minutos em plasma  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (ambos com pressão de 0,5Torr). Posteriormente, a nitretação foi realizada durante 2,0h, em 500°C, em diferentes pressões 100Pa e 1400Pa. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X ( $\text{Cu-K}\alpha$ , 1.54Å), em baixo ângulo, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio de efeito de campo.

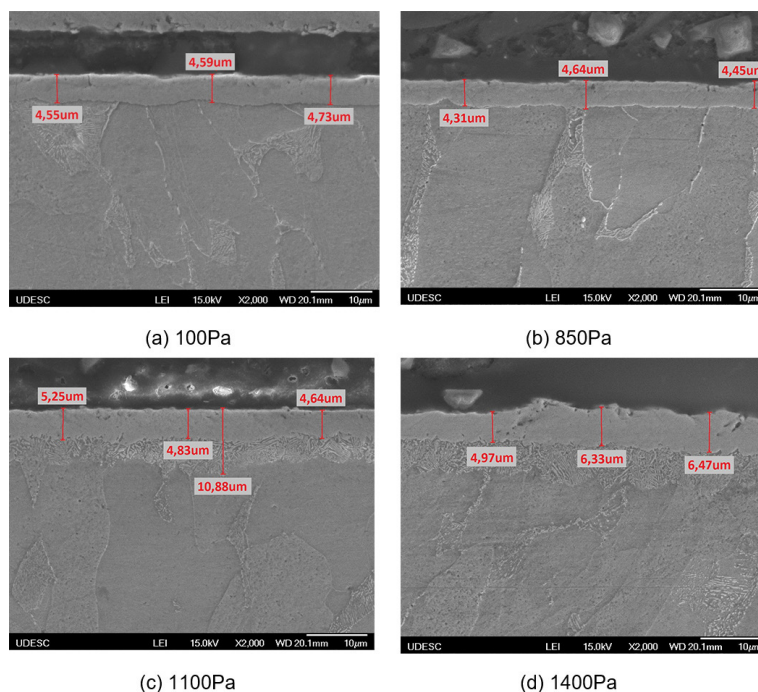
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tensão elétrica aplicada entre o anodo e o catodo, durante a nitretação, foi o parâmetro de ajuste usado para manter a temperatura em 500°C. Os parâmetros medidos estão apresentados na Tabela 1.

Na Figura 2 apresentam-se micrografias de amostras nitretadas, obtidas em diferentes valores de pressão, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que

**Tabela 1.** Parâmetros de nitretação usados neste trabalho. Observa-se que a corrente no plasma diminui com o aumento na pressão do gás de trabalho, composto por  $\text{N}_2/\text{H}_2=86/14$

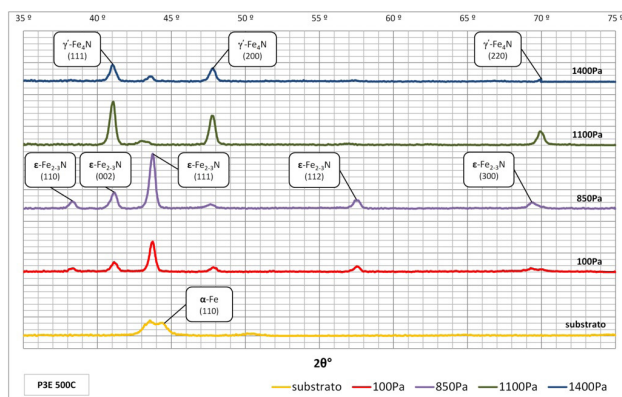
Pressão do gás de trabalho (Pa)	Corrente no plasma (A)	Voltagem do pulso negativo (V)	Temperatura na amostra (°C)	Tempo de tratamento (h)
100	1,7	-790	500°C	2,0
850	1,2	-440	500°C	2,0
1100	1,1	-350	500°C	2,0
1400	1,0	-304	500°C	2,0



**Figura 2.** Micrografia das camadas de compostos  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$  e/ou  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  (camada branca) obtidas em diferentes pressões do gás de trabalho: (a) 100Pa, (b) 850Pa, (c) 1100Pa e (d) 1400Pa. (MEV 2000x).

todas as amostras têm aproximadamente a mesma espessura (em torno de  $5\ \mu\text{m}$ ). Isso mostra que a variação da pressão do gás de trabalho não tem muita influência na espessura das camadas de compostos (esta propriedade é muito afetada pela temperatura e pelo tempo de tratamento, variáveis que foram mantidas constantes neste trabalho). Entretanto, para pressões mais elevadas (Figura 2c: 1100Pa; 2d: 1400Pa) observa-se a formação de um reticulado de nitretos permeando a fase  $\alpha$ -Fe do substrato, sugerindo que há uma mudança na cinética de formação nessas camadas, afetando a sub-superfície das amostras. A interação plasma-superfície deve exercer um papel importante nessa cinética, visto que a pressão do gás de trabalho altera muito as características do plasma, principalmente na bainha catódica que consiste no acoplamento do plasma com a superfície da peça.

Os difratogramas de raios X são apresentados na Figura 3. Observa-se que ocorrem picos mais intensos de difração (atribuídos à fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N) em  $41^\circ$  e  $47,7^\circ$  correspondente aos planos de difração (111) e (200) respectivamente. Também ocorrem picos de difração (atribuídos à fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N) em  $38^\circ$ ,  $43,4^\circ$  e  $57,3^\circ$  correspondente aos planos de difração (110), (111) e (112) respectivamente. Observa-se claramente que o tratamento de nitretação em pressões mais elevadas



**Figura 3.** Resultados de Difração de Raio X obtidos com ângulo de incidência rasante ( $1^\circ$ ).

## REFERÊNCIAS

- 1 Łępicka M, Grądzka-Dahlke M. Direct current and pulsed direct current plasma nitriding of ferrous materials: a critical review. *Acta Mechanica et Automatica*. 2016;10(2). <http://dx.doi.org/10.1515/ama-2016-0024>.
- 2 Sirin SY, Sirin K, Kaluc E. Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel. *Materials Characterization*. 2008;59(4):351-358. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2007.01.019>.
- 3 Lepienski CM, Nascimento FC, Foerster CE, Da Silva SLR, Siqueira CJM, Alves C Jr. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen-hydrogen atmospheres: structural, mechanical and tribological properties. *Materials Science and Engineering A*. 2008;489(1-2):201-206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.012>.
- 4 Sato S, Arai Y, Yamashita N, Kojyo A, Kodama K, Ohtsu N, et al. Surface-nitriding treatment of steels using microwave-induced nitrogen plasma at atmospheric pressure. *Applied Surface Science*. 2012;258(19):7574-7580. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.090>.
- 5 Nagamatsu H, Ichiki R, Yasumatsu Y, Inoue T, Yoshida M, Akamine S, et al. Steel nitriding by atmospheric-pressure plasma jet using N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixture gas. *Surface and Coatings Technology*. 2013;225:26-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.012>.

(1100Pa e 1400Pa) favorecem a formação da fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N enquanto que pressões mais baixas (100Pa e 850Pa) favorecem a formação da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N. Esse fenômeno não é devido à temperatura de nitretação, a qual foi mantida constante para todas as amostras. A variação na pressão do gás de trabalho altera consideravelmente a corrente no plasma e a voltagem entre os eletrodos. Isso significa que o grau de bombardeamento iônico sobre a superfície das peças muda com a pressão do gás de trabalho. Além disso, a cinética formação/recombinação de espécies ativas no plasma (como nitrogênio atômico e outras espécies potencialmente nitretantes) muda com a corrente no plasma e com a pressão do gás de trabalho. Portanto, a cinética de nitretação, em função da pressão do gás de trabalho, tem influência de muitas variáveis interdependentes e não é trivial achar uma correlação entre elas. Uma investigação mais profunda desses fenômenos é necessária para se obter conclusões mais precisas.

## 4 CONCLUSÕES

Plasma pulsado bipolar assimétrico (pulsos negativos com duração de  $7,5\ \mu\text{s}$  intercalados a pulsos positivos de  $0,5\ \mu\text{s}$ ) mostrou-se um processo viável para nitretação de peças metálicas, pois mantém uma descarga estável (sem arcos voltaicos) em uma grande faixa de pressão do gás de trabalho (usado entre 100 Pa até 1400 Pa, neste trabalho).

A pressão do gás de trabalho é um parâmetro que permite controlar e selecionar as fases de nitretos  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N e/ou  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N formadas na superfície de amostras de aço carbono. A fase mais rica em nitrogênio ( $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N) é formada com tratamento de nitretação em pressões mais baixas (entre 100Pa e 800Pa) enquanto que fases mais pobres em nitrogênio em pressões mais altas (entre 1100Pa e 1400Pa). É possível obter fases puras desses nitretos, principalmente a fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, a qual tem propriedades mecânicas mais apropriadas para diversas aplicações tecnológicas.

- 6 Sousa RRM, Moura YJL, Sousa PAO, Medeiros JQ No, Costa THC, Alves C Jr. Nitriding of AISI 1020 steel: comparison between conventional nitriding and nitriding with cathodic cage. *Materials Research*. 2014;17(3):708-713. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000027>.
- 7 Hamann S, Börner K, Burlacov I, Spies H-J, Strämke M, Strämke S, et al. Plasma nitriding monitoring reactor: a model reactor for studying plasma nitriding processes using an active screen. *The Review of Scientific Instruments*. 2015;86(123503)
- 8 Weber T, Wit L, Saris FW, Königer A, Rauschenbach B, Wolf GK, et al. Hardness and corrosion resistance of single-phase nitride and carbide on iron. *Materials Science and Engineering A*. 1995;199(2):205-210. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)09729-1](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(94)09729-1).
- 9 O'Brien JM, Goodman D. Plasma (ion) nitriding. *ASM International*; 1991. p. 420-424. vol. 4.
- 10 Corengia P, Ybarra G, Moina C, Cabo A, Broitman E. Microstructural and topographical studies of DC-pulsed plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel. *Surface and Coatings Technology*. 2005;200(7):2391-2397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.060>.
- 11 Wang S, Cai W, Li J, Wei W, Hu J. A novel rapid D.C. plasma nitriding at low gas pressure for 304 austenitic stainless steel. *Materials Letters*. 2013;105:47-49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.031>.
- 12 Callister WD Jr. *Materials science and engineering: an introduction*. New York: John Wiley & Sons; 1991.

Recebido em: 19 Jul. 2016

Aceito em: 3 Jul. 2017