

ESTUDO DO PERFIL DE CARBONO NA CAMADA NITRETADA DO AÇO AISI M2

Marco Antônio Durlo Tier ¹
 Flávio Kieckow ²
 Telmo Roberto Strohaecker ³
 Alexandre da Silva Rocha ⁴
 Jorge F. dos Santos ⁵
 Thomas Bell ⁶

Resumo

O principal objetivo deste trabalho é 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 com 60 kW, variando-se 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. De acordo com as análises GDOS, as amostras nitretadas apresentaram descarbonetação na superfície da camada nitretada, e enriquecimento de carbono na região de interface da camada com o substrato. Para algumas condições de tratamento, foi observada a existência de um pequeno pico de carbono na interface entre a camada de compostos e a zona de difusão. Os resultados obtidos sugerem que a camada de compostos atue como uma barreira para a descarbonetação. Observa-se que, em amostras com camada de compostos bem definidas, o nível de descarbonetação foi baixo resultando em uma significativa precipitação de carbeto em contornos de grão.

Palavras-chave: Nitretação a plasma; Camada nitretada; Descarbonetação.

A STUDY OF CARBON PROFILE IN THE NITRIDED LAYER OF AISI M2 STEEL

Abstract

The aim of this work is to investigate the redistribution of carbon normally observed after plasma nitriding of steels. Samples of AISI M2 steel were plasma nitrided in a 60 kW reactor varying temperature, time, and treatment gas composition. X-ray diffraction, glow discharge optical spectroscopy – GDOS, optical and scanning electron microscopy analysis were performed. According to GDOS analysis, the samples presented decarburization on the surface of the nitrided layer and a carbon enrichment zone in the interface layer-substrate. For some conditions of treatment, it was observed the presence of a small peak of carbon in the interface between the compound layer and the diffusion zone. The results suggest that the compound layer works as a barrier for the decarburization process. It was observed that for samples with a compact compound layer, the level of decarburization was low which resulted in a high level of carbides precipitation in the grain boundaries.

Key words: Plasma nitriding; Nitrided layer; Decarburization.

I INTRODUÇÃO

O tratamento termoquímico de nitretação a plasma tem sido extensamente usado em aços resultando em benefícios como aumento da vida em fadiga,^(1,2) melhora das propriedades tribológicas,⁽³⁻⁷⁾ e aumento da resistência à corrosão.⁽⁸⁾ Recentemente, a nitretação a plasma aplicada a aços ferramenta ganhou um novo impulso com o desenvolvimento do tratamento duplex, que consiste na deposição de um revestimento duro (normalmente PVD – *physical*

vapor deposition) sobre uma superfície previamente nitretada.⁽⁹⁻¹⁴⁾ A presença de uma camada de elevada dureza, abaixo do filme fino, tem demonstrado benefícios nas propriedades mecânicas da camada superficial. Bell et al.⁽¹²⁾ sugerem que a técnica duplex apresenta uma melhor capacidade de sustentação de carga, maior resistência à fadiga e um perfil de dureza mais suave da superfície até

¹ Pesquisador Visitante. GKSS- Research Centre Geesthacht GmbH; Institute for Materials Research. Max-Planck-Straße, 1 – 21502 - Geesthacht, Alemanha. Marco.Tier@gkss.de

² Professor do Departamento de Engenharias e Ciência da Computação. URI – Campus Santo Ângelo. Av. Universidade das Missões, 464 - 98802-470 - Santo Ângelo, RS. fkieckow@urisan.tche.br

³ Professor do DEMET/PPGEM – UFRGS. Departamento de Metalurgia. Av Osvaldo Aranha, 99 S610 - 90035-190 - Porto Alegre, RS. telmo@demet.ufrgs.br

⁴ Professor do DEMET/PPGEM. Centro de Tecnologia, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500, S 301 - 91501-970 - Porto Alegre, RS. C.P. 15021. alexandre.rocha@ufrgs.br

⁵ Chefe de Departamento – WMP. GKSS- Research Centre Geesthacht GmbH; Institute for Materials Research. Max-Planck-Straße, 1 – 21502 - Geesthacht, Alemanha. Jorge.dos.Santos@gkss.de

⁶ Professor, School of Metallurgy & Materials. The University of Birmingham. Birmingham B152QU, Edgbaston, UK

o substrato resultando em um menor nível de tensões residuais na interface camada/substrato. Também foi proposto por Zlatanovic⁽¹³⁾ e Gredic et al.⁽¹⁴⁾ que, no tratamento dúplex, a presença da camada nitretada resulta em maior adesão do filme fino.

Todos esses trabalhos apresentam benefícios no uso da nitretação, previamente à 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 et al.⁽⁶⁾ e Kwietniewski et al.⁽¹⁵⁾ demonstraram que a nitretação realizada em temperaturas elevadas (550°C) resulta em uma camada frágil susceptível a lascamentos. Neste sentido, diversos autores^(7,16,17) têm sugerido a realização da nitretação em baixas temperaturas, entre 350°C e 450°C.

De acordo com Tier et al.,⁽¹⁸⁾ na frente de nitretação, os carbeto são desestabilizados devido à elevada afinidade de alguns elementos de liga com o nitrogênio. Esses carbeto complexos terão parte do carbono substituído por nitrogênio. Assim, o carbono seria liberado e difundir-se-ia para o núcleo e superfície do material. Resultados obtidos por Hagman⁽¹⁹⁾ estão de acordo com a sugestão de Tier et al.,⁽¹⁸⁾ uma vez que uma descarbonetação total da superfície do aço En40B (C 0,23 Si 0,295 Cr 3,21 Mo 0,517), foi obtida após bombardeio iônico (*sputtering*) com hidrogênio, na temperatura de 550°C. A descarbonetação total indica que os carbeto de cromo foram totalmente dissolvidos durante bombardeio iônico.

Alguns estudos^(18,20,21) sobre a nitretação a plasma de aços indicam a ocorrência da descarbonetação como resultado da interação da superfície do material com o plasma. Na superfície da amostra, o carbono é arrancado e reage com os íons positivos de hidrogênio formando hidrocarbonetos. Este mecanismo favorece a descarbonetação, uma vez que é criado um gradiente de concentração de carbono entre a superfície e o núcleo do material.

Hagman⁽¹⁹⁾ sugere que, devido à remoção do carbono e a formação do gradiente de concentração entre a superfície e substrato, o carbono difundir-se-ia somente em direção à superfície sem a formação da zona enriquecida abaixo da camada nitretada. Contudo, diversos estudos^(18,20,21) apresentam resultados consistentes indicando que, durante a nitretação a plasma de aços, o carbono difunde-se à frente da interface nitretada, conduzindo à formação de uma zona rica em carbono.

Tier et al.^(6,7) mostraram que a zona enriquecida em carbono incentiva a formação de um filme contínuo de carbeto nos contornos de grãos, o que resulta em um efeito prejudicial nas propriedades mecânicas da camada nitretada. Verifica-se, então, que o carbono exerce importante influência no processo de nitretação a plasma de aços, e, desta forma, é de fundamental importância uma melhor compreensão de sua redistribuição, para a obtenção de propriedades mecânicas ótimas para a camada superficial, sendo esta a proposta do presente trabalho.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostras

O material utilizado neste trabalho foi o aço rápido AISI M2 (C 0,83, Cr 4,31, Mo 5,11, V 1,77, W 6,69, Si 0,32, Mn 0,31, Ni 0,20).

Após têmpera e duplo revenimento, as amostras apresentaram dureza de 800 HV_{0,2}-850 HV_{0,2}. 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/m², pressão de 400 Pa (4 mbar), temperaturas de 500°C e 550°C, tempos de 30 minutos até 2 horas, e composição do gás 10%, 25% ou 75% N₂, com H₂ em balanço.

2.2 Caracterização do Material

Para as análises metalográficas, as amostras foram seccionadas normal à superfície. Os cantos foram protegidos por meio da deposição de uma fina camada de níquel sobre as faces, funcionando como uma borda de sacrifício. Após o ataque (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 CrK α ($\lambda = 2,29$). Pode-se afirmar que a informação principal vem de uma profundidade de 2,5 μ m. Um espectrômetro Leco GDS-750 QDP, foi utilizado para determinar o perfil de composição química através da camada até o substrato.

3 RESULTADOS

3.1 Espectroscopia Óptica em Descarga Incandescente (GDOS)

Na Figura 1, são apresentados perfis de composição química para a amostra nitretada em 500°C, 1 hora, 25% N₂. O primeiro micrometro da análise foi removido dos resultados, considerando a imprecisão da análise no início da erosão superficial na técnica GDOS (*glow discharge optical spectroscopy*).

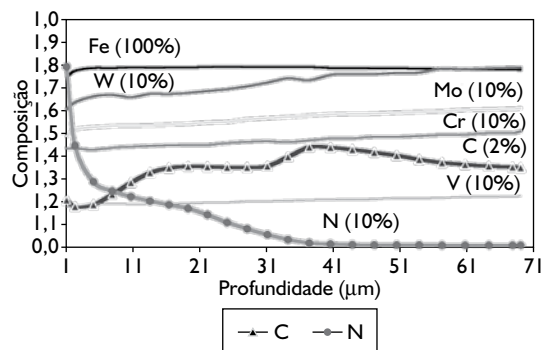


Figura 1. Análise GDOS em amostra nitretada em 500°C, 1 hora, 25% N₂, 400 Pa.

O gráfico apresenta um comportamento típico das amostras nitretadas, com duas inclinações distintas para o perfil de nitrogênio, indicando a presença da camada de compostos (CC) e da zona de difusão. É importante ressaltar que, seguindo-se a introdução do nitrogênio na superfície, observa-se 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 ($\sim 40 \mu\text{m}$).

A Figura 2a apresenta a redistribuição do carbono em amostras nitretadas em 550°C , 1 hora, 10% de N_2 (550 C/1 h/10% N_2), 25% de N_2 (550 C/1 h/25% N_2) ou 75% de N_2 (550 C/1 h/75% N_2). Observa-se que a amostra que apresentou o maior nível de descarbonetação foi a nitretada com 25% de N_2 , seguida da amostra tratada com 10% de N_2 . A Figura 2b mostra o perfil de N indicando maiores profundidades de camada com o aumento do percentual de nitrogênio gasoso.

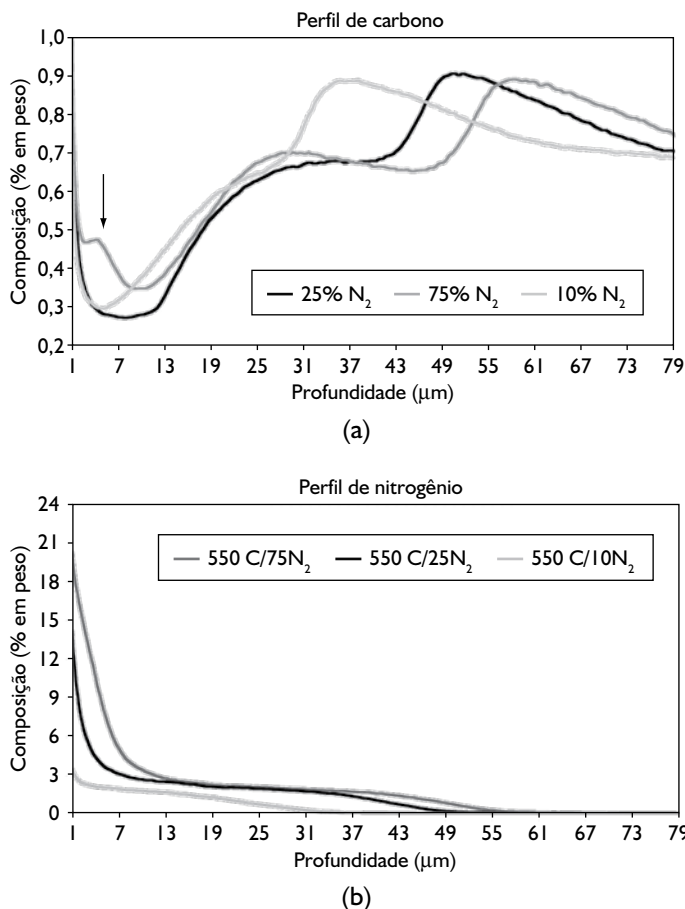


Figura 2. a) Redistribuição do carbono em função do teor do gás N_2 usando no tratamento; e b) perfil de nitrogênio das amostras nitretadas com 10%, 25% e 75% de N_2 .

Na Figura 3 é possível observar 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 da camada, não

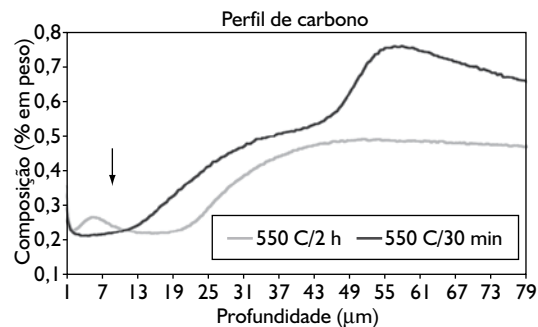


Figura 3. Redistribuição do carbono em função do tempo de nitretação. A seta indica a presença de um pico de carbono no interior da camada nitretada.

foi identificado para a amostra tratada em 2 horas. É provável que a região enriquecida esteja localizada abaixo de $100 \mu\text{m}$ da superfície (limitação da análise). Merece destaque o pico de carbono observado na zona de difusão, indicado pela seta na Figura 3, também observado na amostra nitretada com 75% N_2 , conforme apresentado na Figura 2a.

Estudos realizados por Tier et al.⁽¹⁸⁾ e Zlatanovic e Münz,⁽²²⁾ revelam 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 parte do carbono liberado na frente de nitretação se difunde em direção ao núcleo, e parte se difunde até a superfície. A difusão para a superfície ocorre devido ao baixo potencial de carbono naquela região, causada pela remoção do carbono através do bombardeio iônico e combinação com átomos de hidrogênio. Por outro lado, o pico de carbono identificado junto à superfície das amostras com camada de compostos (branca) sugere que a mesma atua como uma barreira.

3.2 Difração de Raios X

A Figura 4 apresenta espectros de difração de raios X para amostras nitretadas em comparação com uma amostra não nitretada. Observa-se que o carbeto do tipo M_6C está presente em todas as amostras. Para a amostra nitretada com 10% de N_2 (550 C/1 h/10% N_2) não se observa a presença a camada de compostos (CC), mas somente a zona de difusão. A inexistência de picos resultantes da zona de difusão é explicada pela baixa concentração dos diferentes nitretos de liga (Cr, V, W, Mo).

Na amostra nitretada em 30 minutos (550/30 min/25% N_2), verificam-se pequenos picos referentes à CC. Isto indica que a CC estava em estágio inicial de formação,

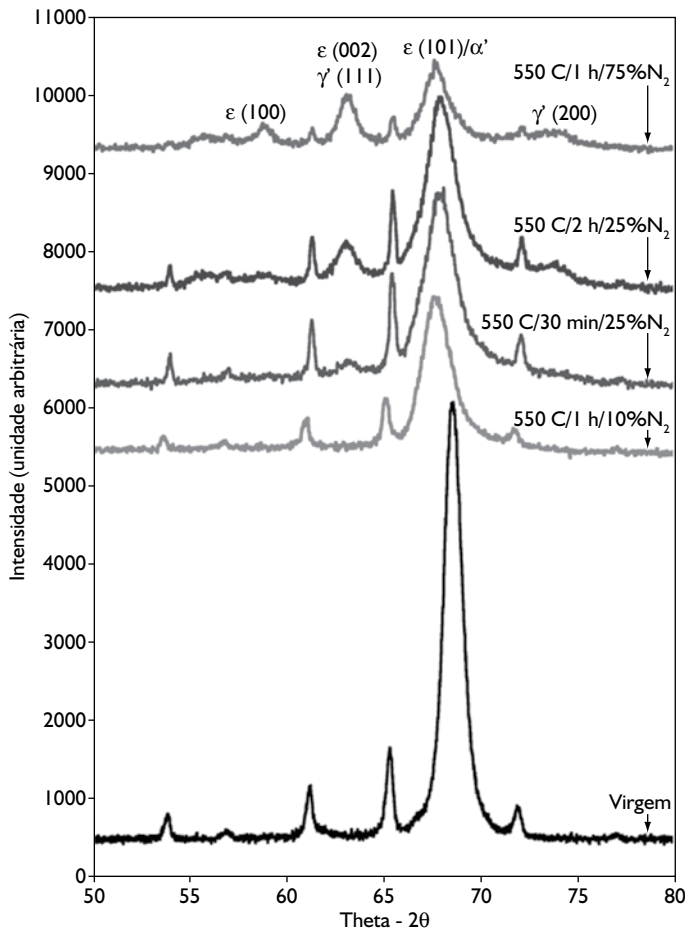


Figura 4. Espectro de difração de raios X (radiação cromo $K\alpha$ - $\lambda = 2,29$) para amostras nitretadas a 550°C , em comparação com uma amostra não nitretada.

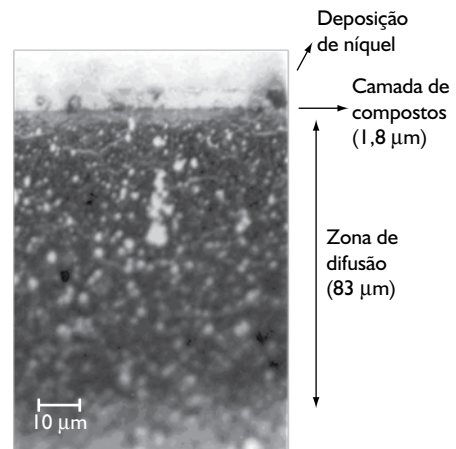
ainda não existindo de forma compacta e, portanto, não observada na análise metalográfica (Figura 5b). As amostras 550/2 h/25% N_2 e 550/1 h/75% N_2 possuem camadas polifásicas ϵ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ ($d_{100} = 2,34$ e $d_{101} = 2,06$) e γ' - Fe_4N ($d_{111} = 2,19$ e $d_{200} = 1,89$).

3.3 Análise Metalográfica

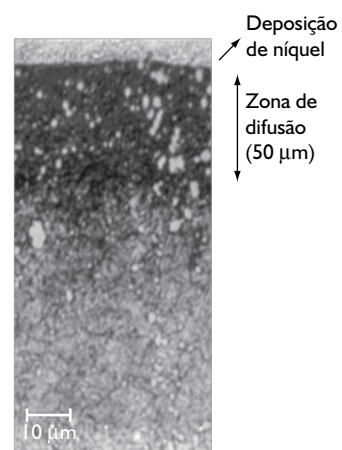
A Figura 5 apresenta a seção transversal, em microscópio óptico, das amostras nitretadas por 2 horas e por 30 minutos. Para a amostra com a presença da CC (Figura 5a), observa-se a presença de precipitados nos contornos de grãos, na região de interface camada de compostos-zona de difusão. Por outro lado, para a amostra sem a presença da CC (Figura 5b) não se observa a precipitação nos contornos de grãos. Em trabalho prévio,⁽¹⁸⁾ utilizando microscopia eletrônica de transmissão, sugere-se que esses precipitados sejam cementita Fe_3C .

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



(a)



(b)

Figura 5. a) Amostra nitretada a $550^\circ\text{C}/2$ h/25% N_2 ; e b) Amostra nitretada a $550^\circ\text{C}/30$ min/25% N_2 .

Cr 3,21 Mo 0,517), onde Hagman⁽¹⁹⁾ conseguiu uma remoção total do carbono em profundidades superiores a $50 \mu\text{m}$.

A descarbonetação, apenas parcial observada no presente estudo, indica a existência de carbeto estáveis no aço AISI M2. Acredita-se que alguns carbeto, especialmente os de cromo, são menos estáveis enquanto outros, como os de tungstênio, por exemplo, são mais estáveis e transformam-se mais lentamente, evitando-se a descarbonetação total da camada nitretada.

A nitretação a plasma do aço AISI M2 evidenciou que a região rica em carbono está sempre presente na interface camada nitretada - substrato. O fato de Hagman⁽¹⁹⁾ não ter observado essa região em suas análises, pode ser explicado pelos longos tempos de nitretação empregados (> 10 h). Assim, provavelmente a análise por GDOS não atingiu a profundidade necessária para alcançar o pico de carbono.

Merece destaque a presença de um pequeno pico de carbono na interface zona de difusão-camada de compostos (Figura 3). Observa-se que nessa região existe a formação de precipitados nos contornos de grão (Figura 5a). Esses precipitados são reportados como sendo cementita Fe_3C .^(18,23) Por outro lado, o pico de carbono e a precipitação nos contornos de grão não são observados (Figura 5b) após a nitretação com tempo de trinta minutos (550°C, 30 minutos, 25% N_2), mas está presente após a nitretação em 2 horas (550°C, 2 h, 25% N_2). Este fato indica que o fenômeno ocorreu após 30 minutos de tratamento, exatamente quando do surgimento da CC (Figura 5a).

A taxa de difusão do carbono na CC, em especial na camada γ' - Fe_4N , é pequena,^(16,24) o que explica sua atuação como uma barreira para a descarbonetação. As análises por GDOS confirmam esta afirmação, uma vez que, em amostras com CC bem definidas, o nível de descarbonetação foi baixo, resultando normalmente em uma significativa precipitação de carbeto em contornos de grão, conforme mostrado na Figura 6.

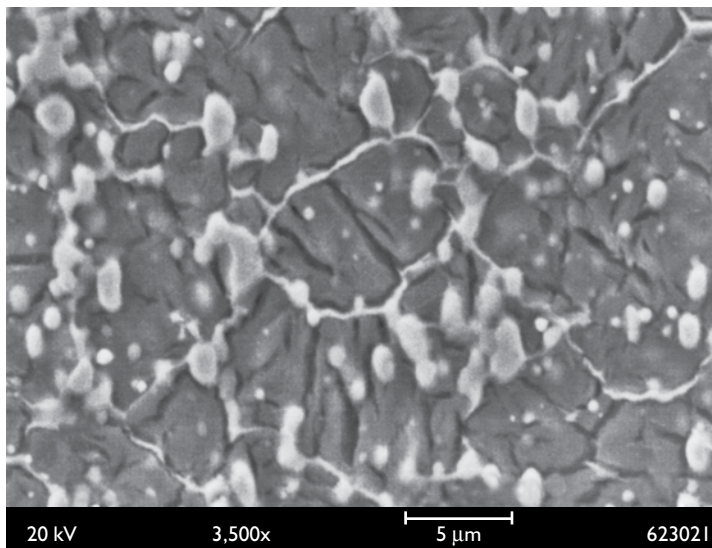


Figura 6. Zona de difusão de amostra nitretada em 550°C, 10 h, 75% N_2 mostrando a formação de uma rede de precipitados em contornos de grão. MEV; reativo: picral.

Comparando-se amostras nitretadas com 10%, 25% e 75% de N_2 (Figura 2a) verifica-se que o nível de descarbonetação é menor para tratamentos com 75% de N_2 , possivelmente como consequência da formação da CC. 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_2 apresentaram maior nível de descarbonetação do que aqueles realizados com 10% de N_2 , provavelmente devido ao maior teor de nitrogênio disponível para desestabilizar os carbeto. Contudo, se a concentração de nitrogênio da mistura gasosa é suficiente para promover a formação da CC, a descarbonetação será reduzida, uma vez que ela atua como uma barreira.

5 CONCLUSÃO

O perfil de 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. Atua como uma barreira, reduz a descarbonetação e aumenta a formação de precipitados nos contornos de grão. A temperatura também exerce um importante impacto, uma vez que afeta a estabilidade dos carbeto. Elevadas temperaturas de nitretação (especialmente quando associadas com elevados teores de nitrogênio no gás nitretante) conduzem a uma maior precipitação de carbeto nos contornos de grão uma vez que a troca de carbono por nitrogênio nos carbeto é facilitada.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio concedido pelas seguintes agências de auxílio à pesquisa: Capes, CNPq e FAPERGS.

REFERÊNCIAS

- 1 GENEL, K.; DEMIRKOL, M.; ÇAPA, M. Effect of ion nitriding on fatigue behaviour of 4140 steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 279, n.1-2, p. 207-16, Feb. 2000.
- 2 GENEL, K.; DEMIRKOL, M.; GÜMEZ, T. Corrosion fatigue behaviour of ion nitrided AISI 4140 steel, **Materials Science and Engineering A**, v. 288, n.1, p. 91-100, Aug. 2000.
- 3 CASTRO, G.; FERNÁNDEZ-VICENTE, A.; CID, J. Influence of the nitriding time in the wear behaviour of an AISI H13 steel during a crankshaft forging process. **Wear**, v. 263, n. 7-12, p. 1375-85, Sept. 2007.
- 4 PESSIN, M.; TIER, M.; BLOYCE, A.; STROHECKER, T.; BELL, T.; SUN, Y. The effects of plasma nitriding process parameters on the wear characteristics of AISI M2 tool steel. **Tribology Letters**, v. 8, n. 4, p. 223-8, May 2000.
- 5 UMA DEVI, M.; CHAKRABORTY, T.K.; MOHANTY, O.N. Wear behaviour of plasma nitrided tool steel. **Surface and Coatings Technology**, 116-119, p. 212-21, Sept. 1999.

- 6 TIER, M.; BLOYCE, A.; BELL, T.; STROHAECKER, T. Wear of plasma nitrided high speed steel. **Surface Engineering**, v. 14, n. 13, p. 223-7, 1998.
- 7 TIER, M.; PESSIN, M.; STROHAECKER, T.; BELL, T. Mecanismos de desgaste do aço rápido AISI M2 nitretado a plasma. In: SEMINÁRIO DE DESGASTE, 4., 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 1998. p. 443-58.
- 8 BELL, T.; SUN, Y. Nitriding of austenitic stainless steel for combined improvement in wear and corrosion resistance. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE SCIENCE AND ENGINEERING, 1995, Beijing, China. Beijing: International Academic Publishers., 1995. p 9-14.
- 9 HE, Y.; APACHITEI, I.; ZHOU, J.; WALSTOCK, T.; DUSZCZYK, J. The influence of the depth of a plasma nitrided layer in tool-steel substrate on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n.16-7, p. 7036-42, May 2007.
- 10 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 and Coatings Technology**, v. 137, n. 2-3, p. 116-21, March 2001.
- 11 PANJAN, P.; Urankar, I.; Navinšek, B.; Terčelj, M.; Turk, R.; Čekada, M.; Leskovšek, V. Improvement of hot forging tools with duplex treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 151-2, p. 505-9, March 2002.
- 12 BELL, T.; DONG, H.; SUN, Y. Realising of potential of duplex surface engineering. **Tribology International**, v. 31, n. 1-3, p. 127-37, Jan.1998.
- 13 ZLATANOVIC, M. Deposition of (Ti,Al)N coatings on plasma nitrided steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 48, n.1, p. 19-24, Oct. 1991.
- 14 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**, v. 228, n. 1-2, p. 261-6, May 1993.
- 15 KWIETNIEWSKI, C. et all. Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel. **Surface and Coatings Technology** v. 179, n. 1, p. 27-32, Feb. 2004.
- 16 TREJO-LUNA, R. et al. Some features of low temperature ion nitriding of steels. **Scripta Metallurgica**, v. 23, n. 9, p. 1493-6, Sept. 1989.
- 17 BEER, P.; Rudnicki, J.; Bugliosi, S.; Sokołowska, A.; Wnukowski, E. Low temperature ion nitriding of cutting knives made of HSS. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1-4, p. 146-8, Oct. 2005.
- 18 TIER, M.; SANTOS, A.V.; KUHNEN, C.A.; BELL, T.; STROHAECKER, T. A study about grain boundary precipitation after plasma nitriding of steel. **Surface Modification Technologies**, p. 225-31, 2002.
- 19 HAGMANN, M. Plasma decarburisation and plasma nitriding of low alloy steel. **Mphil**, School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, (1994).
- 20 ROCHA A.S.; STROHAECKER, T.; TOMALA, V.; HIRSCH, T. Microstructure and residual stresses of a plasma-nitrided M2 tool steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 115, n. 1, p. 24-31, June 1999.
- 21 EGERT, P.; MALISKA, A.M.; SILVA, H.R.T.; SPELLER, C.V. Decarburization during plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, n. 1, p. 33-8, Dec. 1999.
- 22 ZLATANOVIC, M.; MÜNZ, W.D. Wear resistance of plasma-nitrided and sputter-ion-plated hobs. **Surface and Coatings Technology**, v.41, n.1, p.17-30, Feb. 1990.
- 23 MIDHA, S.; JACK, D.H. Characterization of 3% chromium steel. **Metals Science** v. 16, p. 398-404, 1982.
- 24 EDENHOFER, B. Production and structure of highly ductile plasma nitrided layers without a white layer. In: HEAT TREATMENT '79., 1979, Birmigham. Birmigham: The Metal Society, 1979.

Recebido em: 05/06/07

Aceito em: 08/11/07

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61., 2006, Rio de Janeiro, RJ. São Paulo: ABM, 2006.