

# CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE H13 NITRETADAS A BAIXAS PRESSÕES COM DIFERENTES MISTURAS GASOSAS

Ricardo Callegari Jacques<sup>1</sup>  
Afonso Reguly<sup>2</sup>

## Resumo

A nitretação a plasma em baixas pressões e posterior deposição de filmes finos pode aumentar consideravelmente a resistência ao desgaste de matrizes de forjamento feitas de aço ABNT H13. A nitretação promove uma maior sustentação de carga e melhor adesão do filme fino, desde que não ocorra formação de uma camada branca. A realização de um processo integrado de nitretação a plasma em baixas pressões, seguido de deposição de filmes finos, traz vantagens de custo energético e de menor contaminação da amostra, sendo mais recomendável que processos convencionais. Neste contexto, foram estudadas diferentes combinações de composição gasosa, para nitretar um aço ABNT H13 em baixas pressões em uma câmara de triodo industrial IP35L/TECVAC. Os resultados indicam que é possível a não formação de camada branca para uma combinação de parâmetros de nitretação de 450°C, atmosfera de nitrogênio puro e pressão de  $2 \times 10^{-3}$  mbar. Essa combinação de parâmetros torna não necessária a utilização de gases de apoio como o argônio e hidrogênio, comuns em nitretações a maiores pressões.

**Palavras-chave:** Nitretação por plasma; Tratamento de superfície; Aço ABNT H13.

## CHARACTERIZATION OF H13 SAMPLES NITRIDED AT LOW PRESSURE WITH DIFFERENT GASOUS MIXTURES

### Abstract

Low pressure plasma nitriding followed by thin film deposition may greatly increase the resistance to wear of forging dies made of ABNT H13. Nitriding provides the die with a higher capacity to sustain loads and a better adhesion for the film as long as there is no formation of a compound layer. The possibility of an integrated low pressure nitriding/film deposition process has advantages such as lower energetic input and also provides lesser sample contamination. In this context, different combinations of gasous composition for the process were studied in order to nitride an ABNT H13 steel in a triode industrial IP35L/TECVAC equipment. Results show that it is possible to avoid the formation of the composite layer if a combination of 450°C, pure nitrogen atmosphere and a pressure of  $2 \times 10^{-3}$  mbar is used. This parameter configuration allows nitriding of the samples without the need to use support gases such as argon and hydrogen, which is a common practice in higher pressure nitridings.

**Key words:** Plasma nitriding; Surface treatment; ABNT H13 steel.

## I INTRODUÇÃO

Tratamentos de superfície como a nitretação a plasma e deposição de filmes finos são comumente empregados em componentes de grande valor agregado, como matrizes de forjamento a quente e matrizes para injeção de alumínio. Esses tratamentos aumentam a resistência ao desgaste desses componentes,<sup>(1-3)</sup> resultando em menor quantidade de paradas na produção.

O chamado tratamento duplex, que envolve nitretação e posterior deposição de um filme fino como TiN, CrN ou TiAlN, é um dos tratamentos que tem um dos melhores resultados, desde que seja feito de modo que o filme depositado não lasque. A

nitretação prévia à deposição cria um gradiente de durezas entre o filme depositado e a peça de modo a sustentar cargas garantindo uma menor chance do filme fino lascar. É necessário um cuidado durante a etapa de nitretação, no entanto, já que não se deseja que seja formada uma camada branca. Essa camada é formada por nitretos de ferro e de elementos de liga, sendo muito dura e quebradiça, comprometendo a adesão do filme fino depositado posteriormente.<sup>(4-6)</sup>

<sup>1</sup>Doutor em Ciência dos Materiais, Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500, Cep 91501-970, CADETEC, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: rjacques@demet.ufrgs.br

<sup>2</sup>Doutor em Metalurgia, Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500, Cep 91501-970, CADETEC, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: reguly@ufrgs.br

Comumente, a peça é nitretada em uma câmara com sistema diodo, em pressões de 1-5 mbar e, posteriormente, levada a um outro equipamento para se fazer a deposição. Existe um grande número de vantagens em se realizar ambos os tratamentos em uma mesma câmara, usando-se um sistema triodo, e em baixas pressões ( $10^{-3}$  mbar) de nitretação. O processo integrado garante uma menor contaminação da amostra e ganhos de energia já que não é necessário elevar a temperatura da amostra desde a temperatura ambiente para a deposição. Além disso, no sistema triodo, a temperatura também é função da corrente imposta a filamentos de tungstênio, dando maior versatilidade ao processo quando comparado a um sistema diodo no qual a temperatura é controlada pela diferença de potencial e pressão dos gases.

Diversas misturas gasosas são utilizadas com diferentes proporções de gases. As mais comuns são misturas gasosas de nitrogênio puro, nitrogênio e argônio, nitrogênio e hidrogênio ou uma combinação dos três juntos. Adições de hidrogênio<sup>(7-8)</sup> e de argônio<sup>(5)</sup> podem ser benéficas dependendo do tipo de fonte utilizada e do material a ser nitretado. O hidrogênio é citado<sup>(9)</sup> como sendo um gás fornecedor de elétrons que ajudaria a ionizar o nitrogênio e que também pode causar uma descarbonetização<sup>(10)</sup> facilitando a entrada de nitrogênio na amostra. A adição de argônio na mistura gasosa seria para arrancar óxidos da superfície da peça e facilitar assim a nitretação. Para nitretar alumínio e aços inoxidáveis é comum utilizarem-se misturas de argônio e hidrogênio justamente para quebrar e evitar reformação da camada de óxidos superficial. É necessário, no entanto, verificar para cada aplicação específica qual a combinação de gases mais efetiva.

Um tratamento alternativo seria a implantação por imersão em plasma prévia à nitretação,<sup>(11)</sup> mas os resultados obtidos para o aço ABNT H13 não encorajam o uso da implantação já que os resultados de aumento de dureza devido à implantação são pequenos.

Neste contexto, realizou-se um estudo para nitretar um aço ABNT H13 para baixas pressões com diferentes misturas gasosas. O objetivo foi produzir uma camada nitretada de difusão com aproximadamente 30 micrometros de profundidade sem aparecimento de uma camada branca.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram cortadas a partir de uma barra de aço para trabalho a quente ABNT H13 na forma de cilindros com 17 mm de diâmetro e 7 mm de altura. A composição química da barra encontra-se na Tabela 1. O material foi austenitizado a 1.020°C, temperado e revenido três vezes a 580°C, durante duas horas, obtendo-se uma microestrutura de martensita revenida com dureza final aproximada de 52 HRC.

**Tabela 1.** Composição química da barra de aço ABNT H13 (% de massa)

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
%	0,395	0,874	0,343	<0,001	0,002	5,300	1,230	0,112
Elemento	Al	Co	Cu	Ti	V	W	Sn	Fe
%	0,027	0,031	0,095	0,005	0,995	<0,010	0,003	90,588

Foi utilizado um equipamento industrial de deposição iônica (*Ion Plating*) IP35L/TECVAC para as nitretações. Primeiramente, foi feito um pré-vácuo na câmara, seguido de um de *sputtering* utilizando gás argônio a 1.000 V durante 20 min e de um aquecimento das amostras em atmosfera de argônio através da indução de uma corrente elétrica (tipicamente entre 35 A e 40 A) nos filamentos de tungstênio. Uma vez atingida a temperatura de tratamento (450°C), a mistura gasosa foi modificada e a temperatura mantida através do controle da corrente durante duas horas. A Tabela 2 apresenta as diferentes condições de tratamento. O resfriamento das amostras foi feito em atmosfera de nitrogênio com o filamento desligado.

**Tabela 2.** Composição gasosa e pressão das nitretações (% de massa)

Condição No.	% de N <sub>2</sub>	% de H <sub>2</sub>	% de Ar	Pressão total (mbar)	Pressão parcial de N <sub>2</sub> (mbar)
1	100	-	-	$20 \times 10^{-3}$	$20 \times 10^{-3}$
2	100	-	-	$4,5 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$
3	100	-	-	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$
4	100	-	-	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$
5	74	26	-	$2,6 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$
6	75	-	25	$2,6 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$

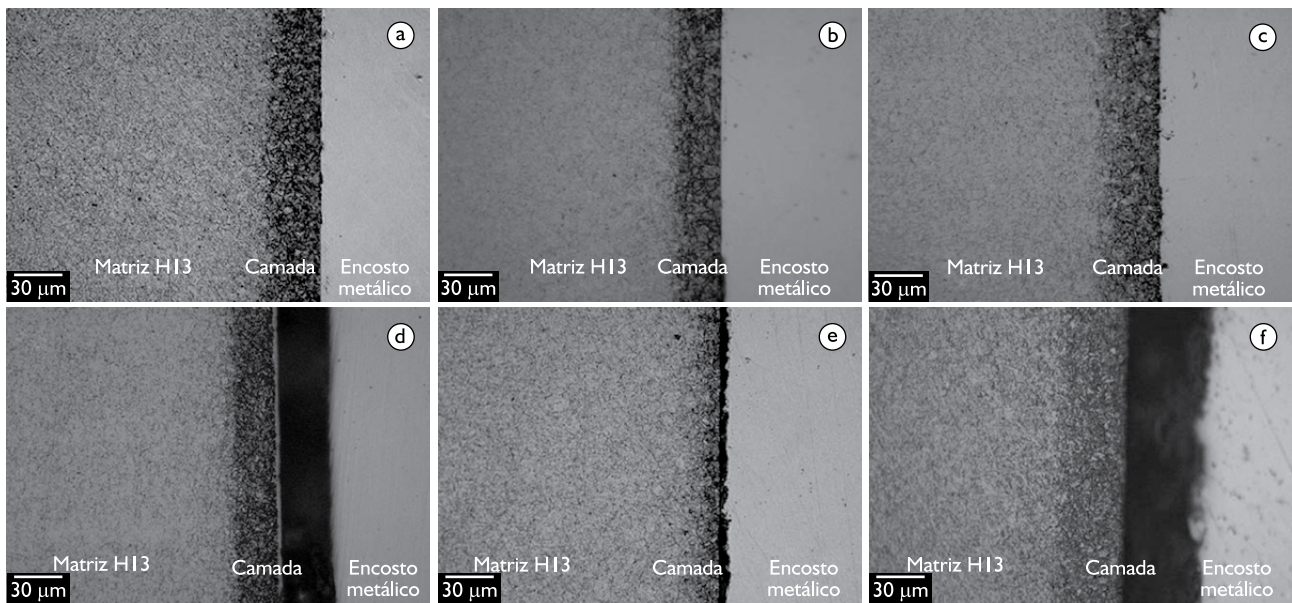
A caracterização das amostras foi feita com o emprego das técnicas de metalografia, microdureza e difração de raios X. As amostras foram polidas segundo procedimento padrão e atacadas com Nital 3%, sendo examinadas em um microscópio ótico.

A microdureza foi feita em um microdurômetro Buehler 1600-6100, na escala Vickers, com uma carga de 25 g, sendo feita uma média do resultado de três indentações por amostra.

A difração de raios X foi feita em um difratômetro Philips X-PERT MPT com um alvo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com ângulos de varredura de 20° até 130°, com passo de 0,05°/passo e tempo de 2 s por passo.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as metalografias das amostras nitretadas. As camadas nitretadas possuem aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , com exceção da amostra nitretada com a mistura de N<sub>2</sub> e Ar, que possui entre 15-20  $\mu\text{m}$ . É possível notar a formação da camada branca apenas para a amostra nitretada com N<sub>2</sub> puro a  $20 \times 10^{-3}$  mbar.

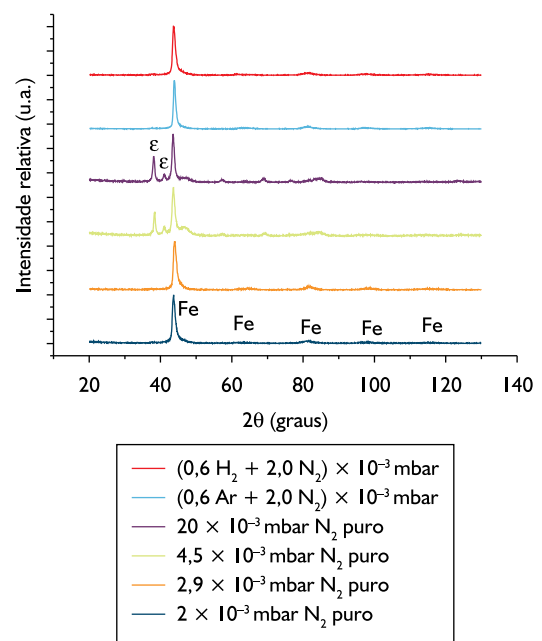


**Figura 1.** Micrografias mostrando camadas nitretadas: a)  $N_2$  puro a  $2 \times 10^{-3}$  mbar; b)  $N_2$  puro a  $2,9 \times 10^{-3}$  mbar; c)  $N_2$  puro a  $4,5 \times 10^{-3}$  mbar; d)  $N_2$  puro a  $20 \times 10^{-3}$  mbar; e) mistura  $2 \times 10^{-3}$  de  $N_2$  +  $0,6 \times 10^{-3}$  mbar de Ar; f) mistura  $2 \times 10^{-3}$  de  $N_2$  +  $0,6 \times 10^{-3}$  mbar de  $H_2$ .

A redução da camada nitretada devido à presença de Ar é atribuída a uma diminuição das espécies nitretantes, que pode ocorrer quando são utilizadas determinadas proporções de mistura Ar/ $N_2$ .<sup>(12)</sup> Diferentemente do argônio, a presença do hidrogênio não teve grande efeito no tamanho da camada nitretada quando comparada com resultados de nitrogênio puro. Acredita-se que o efeito do hidrogênio de atuar como fornecedor de elétrons,<sup>(9)</sup> e assim aumentar a quantidade de íons nitretantes, não foi acentuado já que o filamento de tungstênio atua como fornecedor de elétrons e ajuda na ionização da mistura gasosa. O tamanho da camada nitretada não variou com o aumento da pressão de nitrogênio provavelmente devido ao fato de que apesar de haver mais espécies nitretantes disponíveis, a energia com que elas chegam à superfície da amostra é reduzida como consequência da redução do livre caminho médio.

A Figura 2 mostra os resultados da difração de raios X para as amostras nitretadas. Diferente da metalografia, a difração acusa a formação de nitretos  $\epsilon$  para as misturas com nitrogênio puro nas pressões de  $4,5 \times 10^{-3}$  mbar e  $20 \times 10^{-3}$  mbar. Apesar de não ter sido verificada a presença de uma camada contínua de nitretos para a amostra nitretada a  $4,5 \times 10^{-3}$  mbar na metalografia, acredita-se que a adesão pode ser prejudicada devido a essa presença significativa. Assim como discutido na literatura<sup>(13)</sup>, parece existir uma pressão de nitrogênio para uma mistura pura de  $N_2$  que é o limite para a formação de nitretos  $\epsilon$ . Os dados sugerem que para essas condições de tratamento, essa pressão situa-se entre  $2,9 \times 10^{-3}$  mbar e  $4,5 \times 10^{-3}$  mbar.

Apesar das outras condições apresentarem apenas picos do Fe (muitas vezes deslocados devido à ação de distorção que o nitrogênio causa no reticulado), é bem possível que tenha ocorrido a formação de nitretos<sup>(14)</sup> em quantidade tão pequena que não tenha sido detectada pela técnica. Assim sendo, a adesão não deveria ser prejudicada nesses casos.



**Figura 2.** Difração de raios X para as amostras nitretadas.

Os resultados dos perfis de microdureza podem ser vistos na Figura 3. As combinações gasosas, que de um modo geral resultaram nas maiores durezas, foram: nitrogênio puro a  $4,5 \times 10^{-3}$  mbar e mistura de hidrogênio e nitrogênio nas proporções de  $0,6 \times 10^{-3}$  mbar e  $2 \times 10^{-3}$  mbar, respectivamente. Com a exceção da mistura gasosa de nitrogênio com argônio, que foi a que apresentou as menores durezas,

as outras misturas apresentam um comportamento muito semelhante. Acredita-se que essas pequenas diferenças nos perfis não são significativas para fins de sustentação de carga e que não haveria grande ganho na adição de hidrogênio a uma mistura de nitrogênio

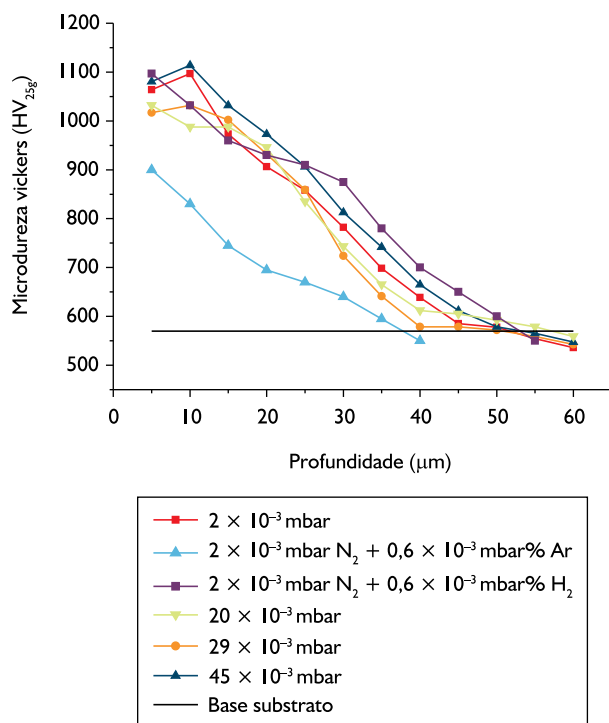


Figura 3. Perfis de microdureza para as amostras nitretadas.

## REFERÊNCIAS

- 1 RIE, K.; BROSZEIT, E. Plasma diffusion treatment and duplex treatment – recent development and new applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 76-7, n. 2, p. 425-36, Dec. 1995.
- 2 YILBAS, B.; NIZAM, S. Wear behaviour of TiN coated AISI H11 and AISI M7 twist drills prior to plasma nitriding. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 105, n. 3, p. 352-8, Sep. 2000.
- 3 BATISTA, J. C. A. et al. Micro-abrasion wear testing of PVD TiN coatings on untreated and plasma nitrided AISI H13 steel. *Wear*, v. 249, n. 10-1, p. 971-9, Nov. 2001.
- 4 BUECKEN, B. et al. Direct combination of plasma nitriding and PVD hardcoating by a continuous process. *Surface & Coatings Technology*, v. 68-9, p.244-8, Dec. 1994.
- 5 SANCHETTE, F. et al. Single cycle plasma nitriding and hard coating deposition in a cathodic arc evaporation device. *Surface and Coatings Technology*, v. 94-5, p. 261-7, Oct. 1997.
- 6 NAVINŠEK, B.; PANJAN, P.; GORENJAK, F. Improvement of hot forging manufacturing with PVD and DUPLEX coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 137, n. 2-3, p. 255-64, Mar. 2001.
- 7 KARAKAN, M.; ALSARAN, A.; ÇELIK, A. Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behaviour of AISI 5140 steel. *Materials Characterization*, v. 49, n. 3, p. 241-6, Oct. 2002.
- 8 WALCOWICZ, 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. 174-5, p. 1211-9, Sep.-Oct. 2003.
- 9 HIROHATA, Y.; TSUCHIYA, N.; HINO, T. Effect of mixing of hydrogen into nitrogen plasma. *Applied Surface Science*, v. 169-70, p. 612-6, Jan. 2001.
- 10 EGERT, P. et al. Decarburization during plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, v. 122, n. 1, p.33-8, Dec. 1999.

pura. Considerando que hidrogênio pode causar explosões e que misturas de N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> são comercialmente mais caras do que N<sub>2</sub> puro, sugere-se trabalhar apenas com nitrogênio puro com pressões de até, no máximo,  $2,9 \times 10^{-3}$  mbar.

## 4 CONCLUSÕES

Foram estudadas diferentes combinações de misturas gasosas e pressões parciais de gases para a nitretação em baixas pressões de amostras de um aço ABNT H13. Em todos os casos obtiveram-se camadas nitretadas, mostrando o potencial de se fazer o processo integrado no equipamento IP35L/TECVAC.

As misturas gasosas com maior quantidade de nitrogênio resultaram em formação de nitretos o que, provavelmente, irá prejudicar a adesão. A adição de Ar ao nitrogênio teve um efeito deletério para essa aplicação, e não houve grandes ganhos à camada nitretada quando se adicionou hidrogênio ao nitrogênio.

Sugere-se que a implementação do processo integrado seja estudada com uma mistura gasosa composta de N<sub>2</sub> puro, a  $2 \times 10^{-3}$  mbar na etapa de nitretação para uma temperatura de 450°C e duas horas de tratamento.

- I 1 KOSTOV, K.G.; UEDA, M.; LEPIENSKY, M.; SOARES JUNIOR, P.C.; GOMES, G.F.; SILVA, M.M.; REUTHER, H. Surface modification of metal alloys by plasma immersion ion implantation and subsequent plasma nitriding. *Surface & Coatings Technology*, v. 186, n. 1-2, p. 204-8 Ago. 2004.
- I 2 SHARMA, M.K.; SAIKIA, B.K.; BUJARBARUA, S. Optical emission spectroscopy of DC pulsed plasmas used for steel nitriding. *Surface & Coatings Technology*, v. 203, n. 3-4, p. 229-33, Nov. 2008.
- I 3 FANCEY, K.S. An investigation into dissociative mechanisms in nitrogenous glow discharges by optical emission spectroscopy. *Vacuum*, v. 46, n. 7, p. 695-700, Jul. 1995.
- I 4 KIECKOW, F.; KWIETNIEWSKI, C.; TENTARDINI, E.; REGULY, A.; BAUMVOL, I. XPS and ion scattering studies on compound formation and interfacial mixing in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided tool steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 6, p. 3066-73, Dec. 2006.

Recebido em: 04/03/2010

Aceito em: 29/06/2010