



INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE CH₄, NA MICRODUREZA E MICROESTRUTURA DE BIELAS DE FERRO SINTERIZADO NITROCARBONETADAS A PLASMA

Marcos A. Fontes^{1,2*}, Carolina R. Matheus¹ e Paulo D. Frighetto¹

1 - Departamento de Mecânica, Instituto Federal de São Paulo (IFSP), Sertãozinho, SP.

2 - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal

marcos.fontes@ifsp.edu.br

RESUMO

A pesquisa por materiais mais resistentes e com maior durabilidade tem sido explorada cada vez mais pelas indústrias e pela área acadêmica, devido às melhorias alcançadas como a redução de peso e de custo, bem como o aumento da vida útil dos componentes. O endurecimento superficial, por meio de um tratamento termoquímico, geralmente é a forma encontrada para melhorar as propriedades tribológicas da superfície, pois promove modificações das propriedades superficiais e mantém as características inalteradas do núcleo das peças. Dentre os processos mais empregados, destacam-se os processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma, responsáveis pelo aumento da dureza e resistência ao desgaste superficial. O controle e o entendimento das variáveis envolvidas no processo influenciam significativamente as propriedades das camadas superficiais. Amostras de ferro sinterizado foram nitrocarbonetadas por 2 horas, com diferentes concentrações de CH₄ na mistura gasosa (0%, 1%, 1,5% e 2%), e diferentes temperaturas de processo (550°C e 600°C), para avaliação e comparação das propriedades mecânica e microestrutural das camadas endurecidas. Resultados mostraram que a utilização de altas concentrações de CH₄ na atmosfera de tratamento favorece a formação da fase ϵ -Fe₂₋₃N na microestrutura da camada endurecida, o que promove níveis de dureza mais elevados, e a utilização de temperaturas de processo mais elevadas aumentam a espessura da camada composta superficial formada.

Palavras-chave: Ferro sinterizado. Nitrocarbonetação. Metano.

INTRODUÇÃO

A busca por componentes mais resistentes e com durabilidade maior sempre foi uma das preocupações das indústrias do setor produtivo, principalmente das indústrias metalmeccânica. Além de garantia da qualidade de seus produtos, assegurando que não falhem rapidamente, a elevada robustez ainda permite reprojeto de componentes, buscando reduções de peso e consequentemente de gastos com matéria-prima, promovendo também a redução de custos.

A produção de peças sinterizadas de ferro e de aço ainda nos dias de hoje são largamente utilizadas, principalmente impulsionadas por aplicações do mercado automobilístico. De acordo com MPFI⁽¹⁾, as oportunidades de crescimento nos próximos 10 anos para a tecnologia PM (*Powder Metallurgy* – Metalurgia do Pó), responsável pela produção de peças sinterizadas, incluem as áreas de energia, aeroespacial, médica/odontológica, elétrica e eletromagnética, defesa e produtos industriais e de consumo.

Para Brunatto ⁽²⁾ diversos fatores contribuem para o emprego de peças oriundas da metalurgia do pó. Destaca-se o fato de apresentarem baixo consumo de energia para a sua produção, pequenas perdas de matéria-prima, se comparadas com outros processos de fabricação, obtenção de produtos com grande complexidade geométrica, na forma final desejada, grande precisão dimensional devido às estreitas tolerâncias dimensionais, e boas propriedades mecânicas. Ainda segundo Brunatto ⁽²⁾, novos campos de aplicação podem ser alcançados pelos materiais provenientes da metalurgia do pó, caso haja aplicação de tratamentos termoquímicos adequados para melhora, principalmente, da resistência ao desgaste superficial.

De acordo com Silva e Mei ⁽³⁾ os tratamentos termoquímicos são processos que visam a adição, por difusão, de elementos químicos como carbono, nitrogênio, boro, entre outros, na superfície do aço, com a finalidade de aumentar a dureza e a resistência ao desgaste superficial, ao mesmo tempo em que o núcleo do material se mantém dúctil e tenaz. Para Chiaverini ⁽⁴⁾, os tratamentos termoquímicos visam o endurecimento superficial dos aços, pela modificação parcial da sua composição química, nas seções em que se deseja endurecer. Dentre os diversos tipos existentes, destaca-se a nitrocarbonetação, cujo processo envolve a adição simultânea de nitrogênio e carbono na superfície do material, para formação de uma camada com elevada dureza e ótima resistência ao desgaste.

Um dos processos mais recentes e utilizados para aplicação do tratamento termoquímico de nitrocarbonetação é aquela realizada dentro de uma câmara de vácuo, com a criação de um plasma por meio da aplicação de um campo elétrico, onde os íons de nitrogênio e de carbono produzidos são acelerados em direção à peça (cátodo). O processo é denominado nitrocarbonetação iônica, nitrocarbonetação a plasma, ou nitrocarbonetação por descarga luminescente (*glow discharge*). O bombardeamento dos íons, além de aquecer a peça e promover a limpeza superficial, também são absorvidos e difundidos na superfície do aço, produzindo uma camada endurecida ⁽³⁾.

De acordo com Silva e Mei ⁽³⁾, a composição do gás utilizado no processo de nitrocarbonetação interfere diretamente no tipo de microestrutura formada e na morfologia da camada endurecida, influenciando as propriedades da camada formada, assim como estudado por Skonieski ⁽⁵⁾, Ullah et al. ⁽⁶⁾ e Ciucă et al. ⁽⁷⁾. O processo de nitrocarbonetação ou nitrocarbonetação à plasma possibilita que haja um controle sobre o tipo de microestrutura obtida na camada endurecida. Para isto, deve-se controlar precisamente a composição da mistura gasosa, a temperatura e o tempo de processo ^(8,9,10). Segundo Fontes et al. ⁽¹¹⁾, a composição da mistura gasosa na atmosfera de tratamento influencia diretamente os tipos de fases formadas na microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades da camada endurecida. Amostras nitrocarbonetadas com maior concentração de CH₄ na mistura gasosa, promovem uma camada nitrocarbonetada preferencialmente formada pela fase ε-Fe₂₋₃N, a qual apresenta maior dureza e melhor resistência ao desgaste ⁽¹²⁾.

O objetivo deste estudo é o de comparar as propriedades mecânica (microdureza) e microestrutural (espessura da camada endurecida) de amostras que foram nitrocarbonetadas a plasma por um tempo de 2 horas, com quatro misturas gasosas distintas na atmosfera de tratamento (0%, 1%, 1,5% e 2% de CH₄) e duas temperaturas de processos diferentes (550°C e 600°C), com a finalidade de se definir os melhores ajustes das variáveis envolvidas e se obter, conseqüentemente, as propriedades ótimas da camada superficial formada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os substratos das amostras de ferro sinterizado com a seguinte composição química (% em peso): Carbono 0,20-0,40%, Cobre 1,75-2,25%, Enxofre 0,14-0,22% e Ferro Balanço, foram nitretados e nitrocarbonetados a plasma.

Utilizou-se uma descarga luminescente d.c. pulsada, com pressão de trabalho de 3 mbar e tensão na faixa de 300 a 500 V. Duas temperaturas de processo, medidas por meio de dois termopares fixos nas bandejas de apoio das peças, foram utilizadas, sendo elas 550 ± 5 °C e 600 ± 5 °C, com tempo fixo de tratamento de 2 horas. Para as amostras nitrocarbonetadas utilizou-se uma atmosfera de tratamento contendo 74% N₂ e concentrações de 1, 1,5 e 2% de CH₄, com balanço de H₂. Um único substrato da amostra de ferro sinterizado também foi nitretado sob uma atmosfera de 25% H₂ - 75% N₂. As concentrações de metano utilizadas estão relacionadas com o fluxo total de gás inserido na câmara, dado em sccm. As amostras foram resfriadas dentro da própria câmara de tratamento a plasma, de forma lenta, usando uma atmosfera de gás inerte. A preparação das amostras para a metalografia consistiu no polimento das amostras utilizando inicialmente lixas progressivas de granulometria 220, 320, 400, 500, 600, 800 e 1200, com a finalização do polimento utilizando uma politriz com pasta de alumina (Al₂O₃) em suspensão, de granulometria média de 0,1 µm. Para o ataque químico das amostras utilizou-se o reagente químico nital 4%.

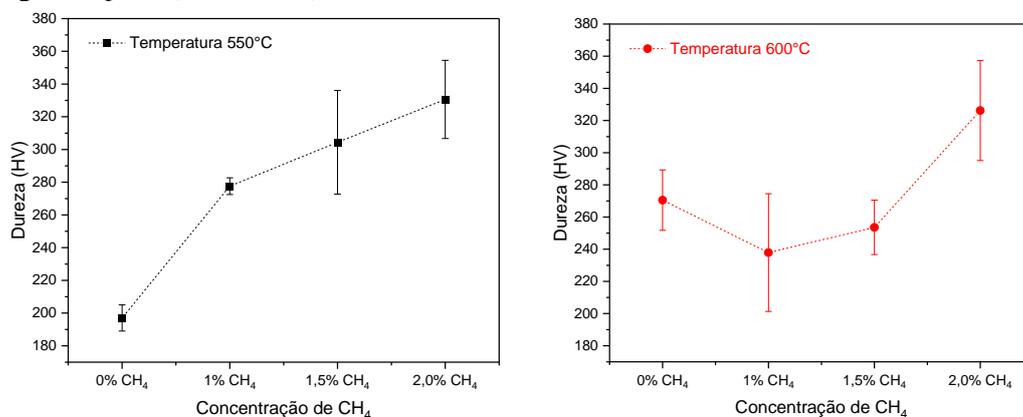
Para a análise de microdureza superficial, utilizou-se um microdurômetro Beijing TIME Technologies Co., modelo TH710, escala de microdureza Vickers, com carga de 9,8 N e tempo de aplicação de 15 segundos, realizando-se 4 medições distintas em cada amostra, em áreas selecionadas aleatoriamente.

Para a análise de difração de raios-X, utilizou-se o equipamento de raios X Rigaku modelo Geiger-Flex, sob as seguintes condições: radiação Cu - K α , com comprimento de onda $\lambda = 1,54056$ Å, inerente ao tubo de cobre; ângulo de varredura ($\theta - 2\theta$) de 5° a 90°; ângulo de avanço de 0,032°/s. No caso da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizou-se o equipamento XL-30 FEG Philips com canhão de emissão por campo, equipado com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1a e 1b mostram as durezas superficiais das amostras nitretadas e nitrocarbonetadas nas temperaturas de 550°C e 600°C respectivamente, em função da concentração de CH₄ presente na atmosfera de tratamento.

Figura 1: Dureza superficial de amostras nitrocarbonetadas em função da concentração de CH₄ na mistura gasosa para a) 550°C e b) 600°C.



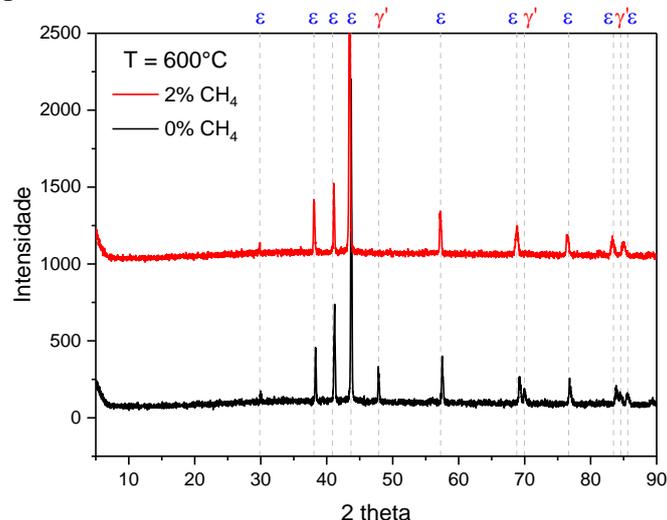
Independente da temperatura de tratamento, nota-se que o aumento da quantidade de CH₄ na mistura gasosa, promove o aumento da dureza superficial. Amostras nitrocarbonetadas com 2% de CH₄ apresentaram durezas superficiais mais elevadas, por volta de 330 HV, quando

comparadas com amostras tratadas com 1% de CH₄, por exemplo, que obtiveram durezas abaixo de 280 HV.

Segundo Fontes et al. ⁽¹³⁾, esta diferença está relacionada com a formação de fases distintas dependendo da mistura gasosa utilizada. Para misturas ricas em CH₄, existe uma maior quantidade de fase ϵ -Fe₂₋₃N na camada endurecida, a qual possui estrutura cristalina HC (Hexagonal Compacta) e dureza maior, e menor quantidade de fase γ' -Fe₄N, que possui estrutura CFC (Cúbica de Face Centrada) e dureza menor. Esta mesma afirmação também foi relatada por Silva et al. ⁽¹⁴⁾, onde cita que a adição de CH₄ promove o crescimento da fase ϵ e suprime o crescimento da fase γ' .

As análises por meio da difração de raios-X confirmam a existência de fases diferentes nas camadas compostas das amostras, dependendo da porcentagem de CH₄ utilizada na mistura gasosa. Como pode ser visualizado na Figura 2, houve a formação de apenas uma única fase, ϵ -Fe₂₋₃N, na microestrutura da camada composta da amostra nitrocarbonetada com 2% de CH₄ na atmosfera de tratamento. Para a amostra nitretada, também a 600°C (com 0% de CH₄ na mistura gasosa) houve a formação de duas fases distintas, ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N.

Figura 2: Picos de difração de raios-X para as amostras nitrocarbonetadas a 600°C com 2% de CH₄ e 0% de CH₄ na mistura gasosa.

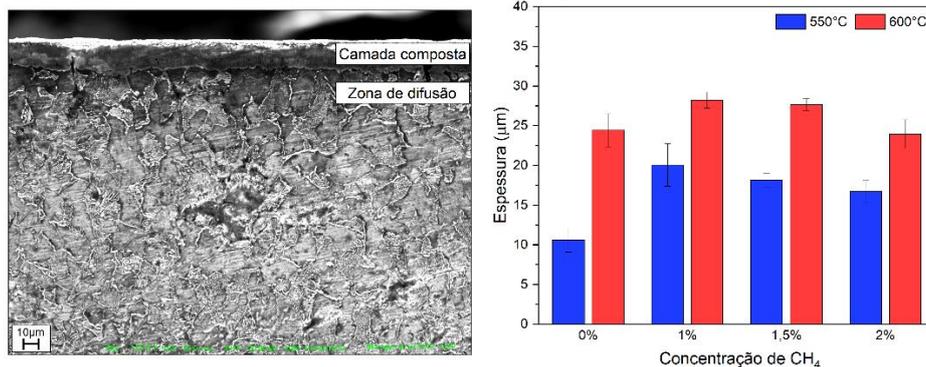


Para a determinação da espessura das camadas endurecidas (camada composta), utilizou-se da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 3a mostra a presença da camada endurecida na amostra tratada a 550°C com 1% de CH₄, com destaque para a camada composta e para a zona de difusão, adjacente à primeira. Na superfície nitretada ou nitrocarbonetada a plasma é formada uma camada de compostos, endurecida por precipitação e constituída de nitretos do tipo ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N, seguida por uma zona de difusão, endurecida por solução sólida, cuja concentração de nitrogênio é reduzida gradualmente em direção ao núcleo do material ^(5,15-17).

Já a Figura 3b identifica, de forma comparativa, a espessura da camada composta para todas as amostras. Para cada amostra realizou-se a medição da espessura em 5 pontos diferentes, escolhidos de forma aleatória, e calculou-se a média, sendo este o valor apresentado no gráfico. Nota-se que as profundidades das camadas endurecidas para todas as amostras tratadas a 600°C, independente da concentração de CH₄ na mistura gasosa, são mais espessas do que amostras tratadas a 550°C. De acordo com a equação de Arrhenius, o coeficiente de difusão dos elementos aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. Desta forma, para maiores temperaturas de tratamento, maior a difusividade de nitrogênio para o interior da amostra e, conseqüentemente, maior a espessura da camada endurecida formada ^(18,19).

Figura 3: a) Camada endurecida da amostra tratada a 550°C com 1% de CH₄; b) Espessura da camada endurecida em função da concentração de CH₄ na mistura gasosa.



CONCLUSÕES

Baseado nos resultados apresentados, conclui-se que as variáveis concentração de CH₄ na mistura gasosa e temperatura de processo de tratamento influenciam diretamente a dureza superficial da camada endurecida e a espessura da camada composta formada, respectivamente. Amostras tratadas com alta concentração de metano na atmosfera de tratamento promoveram durezas superficiais mais elevadas que amostras tratadas com baixas concentrações de CH₄, justamente por apresentarem na microestrutura da camada endurecida a formação preferencial da fase ϵ -Fe₂₋₃N.

Já com relação à temperatura de tratamento, 550° ou 600°C, amostras nitrocarbonetadas na temperatura mais alta apresentaram espessuras das camadas compostas significativamente maiores que amostras tratadas a 550°C, justamente pela relação direta existente entre a variável temperatura e o coeficiente de difusão do nitrogênio.

REFERÊNCIAS

1. MPIF - METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION. PM *Industry roadmap*. 2017. Disponível em: <https://www.mpif.org/Portals/1/Docs/Market/2017-Roadmap.pdf>. Acesso em: 11/03/2022.
2. BRUNATTO, S. F. *Nitretação por plasma de ferro sinterizado*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 108. 1993.
3. SILVA, A. L. C. E.; MEI, P. R. *Aços e ligas especiais*. Editora Edgard Blücher, 2ª edição revista e ampliada, 2006.
4. CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 7ª edição ampliada e revista, 2012.
5. SKONIESKI, A. F. O. et al. Influência da mistura gasosa em processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 7, n. 4, p. 175-182, 2008.
6. ULLAH, N., et al. Effect of methane concentration on surface properties of cathodic cage plasma nitrocarburized AISI-304. *Applied Physics A*, v. 127, n. 7, p. 1-9, 2021.
7. CIUCĂ, S., et al. Influence of working atmosphere composition on plasma nitrided layer constitution. *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, v. 84, n. 1, 2022.
8. SKONIESKI, A. F. O., et al. Metallurgical response of an AISI 4140 steel to different plasma nitriding gas mixtures. *Materials Research*, v. 16, n. 4, p. 884-890, 2013.
9. DALCIN, R. L., et al. Response of a DIN 18MnCrSiMo6-4 continuous cooling bainitic steel to different plasma nitriding gas mixtures. *Materials Research*, v. 23, n. 5, e20200269, 2020a.
10. DALCIN, R. L. et al. Response of a DIN 18MnCrSiMo6-4 continuous cooling bainitic steel to plasma nitriding with a nitrogen rich gas composition. *Materials Research*, v. 23, n. 2, e20200036, 2020b.

11. FONTES, M. A. et al. Morfologia da camada nitrocarbonetada a plasma do aço DIN 100Cr6. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 36, n. 3, p. 146-151, 2017.
12. FONTES, M. A., et al. Morphology of the DIN 100Cr6 Case hardened steel after plasma nitrocarburizing process. *Materials Research*, v. 22, n. 3, 2019.
13. FONTES, M. A. et al. Influência da temperatura e da mistura gasosa nas propriedades tribológicas e mecânicas do aço DIN 100Cr6 nitrocarbonetado a plasma. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 36, n. 3, p. 139-145, 2018.
14. SILVA, H. R. T., et al. Effect of methane addition on formation of plasma nitrocarburized layers. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, v. 5, p. 486-492, 2016.
15. BOTH, G. B. *Caracterização e avaliação tribológica de superfícies resistentes ao desgaste para aplicação em ferramentas de conformação a frio*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p.122. 2011.
16. CZERWINSKI, F. *Thermochemical treatment of metals*. In: Heat Treatment. Conventional and Novel Applications, 2012.
17. MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J. *Thermochemical surface engineering of steels*. Cambridge, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2015.
18. MAHBOUBI, F.; ABDOLVAHABI, K. The effect of temperature on plasma nitriding behaviour of DIN 1.6959 low alloy steel. *Vacuum*, v. 81, p. 239-243, 2006.
19. ZHANG, H. et al. Effect of nitrocarburizing temperature on tribological properties of AerMet100 steel after low temperature ion nitrocarburizing. *Jinshu Rechuli/Heat Treatment of Metals*, v. 46, n. 5, p. 180-185, 2021.

INFLUENCE OF TEMPERATURE AND CH₄ CONCENTRATION ON MICROHARDNESS AND MICROSTRUCTURE OF PLASMA NITROCARBURIZED SINTERED IRON CONNECTING RODS

ABSTRACT

The search for resistant and more durable materials has been increasingly explored by industries and academia, due to the improvements achieved such as weight and cost reduction, as well as the increase of the component's lifecycle. Surface hardening, employing a thermochemical treatment, is usually the way found to improve the surface tribological properties, as it modifies the surface properties and maintains the unchanged characteristics of the substrate. Among the most used processes, plasma nitriding and nitrocarburizing processes stand out, responsible to increase surface hardness and wear resistance. The control and understanding of the variables involved in the process significantly influence the surface layer's properties. Sintered iron samples were nitrocarburized by 2 hours, with different CH₄ concentrations in the gas mixture (0%, 1%, 1.5%, and 2%), and different process temperatures (550°C and 600°C), for evaluation and comparison of the mechanical and microstructural properties of the hardened layers. Results showed that the use of high CH₄ concentrations in the treatment atmosphere promotes higher hardness due to the preferential formation of the ε-Fe₂₋₃N phase, and the use of higher process temperatures increases the thickness of the established surface compound layer.

Keywords: Sintered iron. Nitrocarburizing. Methane.