



NITRETAÇÃO DE AÇOS-FERRAMENTA: UM ESTUDO COMPARATIVO DAS CARACTERÍSTICAS DAS CAMADAS NITRETADAS PRODUZIDAS POR NITRETAÇÃO A PLASMA ELETROLÍTICO SOB DIFERENTES MODOS DE PROCESSAMENTO

Jordan N. S. Carneiro¹, Maxwell S. Libório¹, Rômulo R. M. de Sousa², Thercio H. C. Costa^{1*} e Michelle C. Feitor¹

1 – Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma – LabPlasma, Departamento de Engenharia Mecânica, PPGEM/UFRN, Av. Sen. Salgado Filho, 3000 – Candelária, Natal, RN, Brasil.

2 – Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma – LabPlasma, Departamento de Engenharia Mecânica, PPGCM/UFPI, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, s/n, Bairro Ininga, Teresina, PI, Brasil. thercioc@gmail.com

RESUMO

Na indústria metal-mecânica onde os aços-ferramenta são usados na fabricação de diversos componentes, o aprimoramento superficial desempenha um papel vital para garantir o bom desempenho e a durabilidade dos mesmos. Nesse sentido, a engenharia de superfície se destaca com a aplicação de filmes superficiais que permitem aprimorar as propriedades dos metais, destacando-se a nitretação a plasma eletrolítico (NPE) e a nitretação a plasma em gaiola catódica (NPGC) que compreende diversas técnicas de nitretação a plasma na qual se introduz nitrogênio na superfície de um material. Estudos realizados nos Laboratórios de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) da UFRN e UFPI demonstraram que a NPGC foi eficaz no aumento da microdureza e resistência ao desgaste de diferentes aços, em particular, dos aços-ferramenta das séries D e M. Contudo, a influência da NPE nos mesmos ainda não foi investigada. Portanto, neste trabalho, buscou-se investigar os efeitos da técnica de NPE em amostras de aços-ferramenta AISI D2, D6 e M2 utilizando-se uma solução aquosa de ureia (NH₂)₂CO (400 g/l) com cloreto de amônio NH₄Cl (20 g/l) e PEG1500 (10 g/l) e diferentes tempos de tratamento (5 e 10 minutos) e polaridades (anódica e catódica) com o objetivo de comparar as características das camadas nitretadas produzidas sob diferentes modos de processamento. E a fim de alcançar os objetivos deste trabalho, após a NPE, as amostras foram caracterizadas quanto à microdureza superficial através de ensaios de microdureza Vickers e composições de fases por Difração de Raios-X (DRX). Os resultados obtidos mostraram que a NPE ao aumento da microdureza superficial. Maiores valores de microdureza foram obtidos com as amostras polarizadas negativamente (cátodo) e em maiores tempos de tratamento. Além disso, a camada nitretada foi composta principalmente pelos nitretos Fe₂N, Fe₃N, Fe₄N e CrN.

Palavras-chave: *nitretação a plasma eletrolítico, nitretação a plasma em gaiola catódica, aços-ferramenta.*

INTRODUÇÃO

Os aços para ferramentas de trabalho a frio (série D) e os aços rápidos (série M) são empregados na indústria metal-mecânica na fabricação de ferramentas para estampagem, punção e corte entre outras aplicações devido a sua alta resistência ao desgaste e baixo custo ⁽¹⁾. Contudo, apesar de resistentes, essas ferramentas nem sempre estão aptas a suportar as condições de serviço a que serão sujeitas e, por isso, geralmente apresentam problemas de desgaste e corrosão que ocorre apenas em suas superfícies, afetando assim a sua durabilidade e desempenho ⁽²⁾. Nesse sentido, a engenharia de superfície se destaca com a aplicação de filmes superficiais que permitem minimizar e/ou eliminar tais problemas mediante o aprimoramento das propriedades dos metais, destacando-se a nitretação a plasma, que compreende diversas técnicas de nitretação na qual se introduz nitrogênio na superfície de um material ^(1,3).

A nitretação a plasma, diferentemente dos processos convencionais de nitretação a gás e em banho de sais, tem recebido atenção de pesquisadores por ser um processo que assegura baixa distorção nos componentes nitretados e maior controle da camada nitretada, além de ser ecologicamente correto ⁽¹⁾. No entanto, alguns inconvenientes podem ocorrer durante a aplicação dessa técnica, como abertura de arco, efeito de cátodo oco nos furos e reentrâncias de peças com geometria complexa e efeito de borda, efeito esse caracterizado pela não uniformidade em propriedades como a microdureza e a espessura da camada superficial ⁽³⁾. Diante disso, nos últimos anos, diferentes técnicas de nitretação a plasma têm sido estudadas com o objetivo de corrigir esses efeitos indesejáveis e aperfeiçoar o processo, dentre as quais podemos destacar a nitretação a plasma em gaiola catódica (NPGC) e a nitretação a plasma eletrolítico (NPE).

A NPGC, evolução da técnica de nitretação a plasma convencional (NPC), é uma técnica que vem sendo utilizada para o aprimoramento de característica de vários materiais ⁽¹⁾. Nesse processo, as amostras são mantidas no interior de uma gaiola metálica, isoladas eletricamente sobre uma pastilha de cerâmica, não estando, portanto, submetidas à interação direta com as partículas do plasma. Com isso, os inconvenientes inerentes ao método convencional são eliminados ⁽³⁾. E estudos realizados nos Laboratórios de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e da Universidade Federal do Piauí (UFPI) demonstraram que essa técnica foi eficaz no aumento da microdureza e resistência ao desgaste de diferentes aços ⁽³⁻⁶⁾.

Apesar dos resultados positivos, o processo de NPGC, semelhante ao de NPC, necessita ser realizado em ambiente de vácuo para gerar o plasma, requerendo instrumentação dispendiosa e complexa. Além disso, o tempo efetivo de tratamento ainda é relativamente longo, cerca de 3 a 4 horas, em temperaturas na faixa de 450 a 500 °C para aços-ferramenta das séries D e M ^(1,4,5). Nesse contexto, a NPE tem mostrado amplas perspectivas de aplicação, pois, trata-se de um método cujo processo de produção do plasma é conduzido em ambiente atmosférico, no qual as amostras são nitretadas em um eletrólito particular contendo nitrogênio dentro de poucos minutos ⁽⁷⁻¹⁰⁾. Adicionalmente, a dureza da superfície adquirida é promissora, bem como a sua resistência ao desgaste e à corrosão ⁽⁹⁾, mesclando assim os efeitos desejáveis com a modificação de superfícies, rapidez e baixo custo.

Portanto, neste trabalho, buscou-se investigar os efeitos da técnica de NPE em amostras de aços-ferramenta AISI D2, D6 e M2 utilizando-se uma solução aquosa de ureia (NH₂)₂CO (400 g/l) com cloreto de amônio NH₄Cl (20 g/l) e PEG1500 (10 g/l) e diferentes tempos de tratamento (5 e 10 minutos) e polaridades (anódica e catódica) com o objetivo de comparar as características das camadas nitretadas produzidas sob diferentes modos de processamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados nesse estudo foram barras de aços-ferramenta para trabalho a frio AISI D2 e D6 e o aço rápido AISI M2, cujas composições químicas nominais são indicadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química nominal (% massa) dos aços utilizados no estudo.

Aço	Composição química nominal (% massa)
AISI D2	1,50% C; 0,60% Si; 0,60% Mn; 12,0% Cr; 1,00% Mo; 1,00% V
AISI D6	2,15% C; 0,25% Si; 0,45% Mn; 12,00% Cr; 0,70% W
AISI M2	0,90% C; 0,30% Mn; 4,20% Cr; 4,90% Mo; 6,20% W; 1,80% V

As amostras foram obtidas cortando-se as barras de aço na espessura de 3,0 mm e 15 mm de lado. Em seguida, as mesmas foram lixadas com lixas d'água abrasivas com granulometria de 180, 220, 400, 600, 1200 e 2000 mesh, respectivamente e polidas em pano de polimento metalográfico azul com alumina em suspensão de 1 µm com o auxílio de uma máquina politriz, marca Teclago, modelo PL 02 ET. Por fim, os corpos de prova foram lavados com água e acetona, secos com jato de ar e armazenados com uma proteção de vaselina líquida para evitar a oxidação.

Aparato experimental

A Figura 1 apresenta um desenho esquemático do aparato experimental usado nos tratamentos de NPE com a representação de apenas um reator de plasma eletrolítico (Fig. 1a), pois o equipamento possui três (Fig. 1b). Assim sendo, o eletrolisador possui dois reservatórios, três reatores, um agitador magnético, um sistema de recirculação do eletrólito, uma válvula de controle de vazão e um termopar. Além disso, possui uma fonte elétrica com potência máxima de 1,3 kW e tensão limite de 290 V corrente contínua (CC).

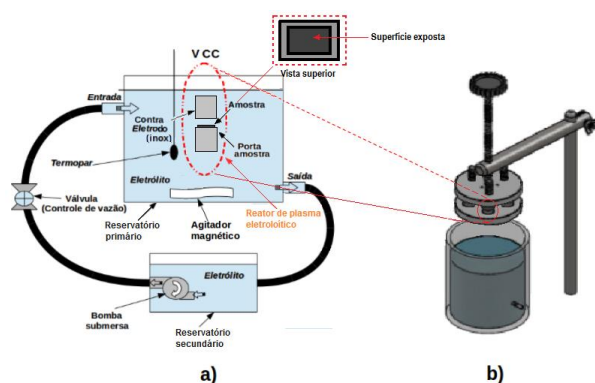


Figura 1: Desenho esquemático do aparato experimental usado nos tratamentos de NPE. a) representação de apenas um reator; b) ilustração do equipamento.

Solução eletrolítica

A solução eletrolítica usada nos tratamentos de NPE foi composta de 400 g/l de ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) com 20 g/l de cloreto de amônio (NH_4Cl) e 10 g/l de PEG1500 diluídos em 1 litro de água destilada, onde a ureia foi usada como uma fonte de nitrogênio^(9,10), o cloreto de amônio foi usado para aumentar a condutividade da solução e o PEG1500 para aumentar a energia de nitretação⁽⁹⁾.

Tratamento de NPE

Os tratamentos de NPE foram realizados com as amostras funcionando tanto como cátodo quanto como ânodo em diferentes tempos de nitretação, a saber: 5 e 10 minutos. A corrente de trabalho (de formação do plasma) foi de 3,0 A e a distância entre a superfície exposta da amostra e o contra-eletrodo foi de 5,5 mm.

Caracterização das amostras

Os ensaios de microdureza das amostras antes e após a nitretação foram feitos utilizando o padrão Vickers (HV), em um microdurômetro da marca PANTEC modelo HVS 1000 usando uma carga de 200 gf aplicada por 20 s. Na avaliação da camada superficial, três indentações foram realizadas em cada amostra.

A determinação das fases presentes nos revestimentos foi feita por análise de Difração de Raios-X (DRX), em um difratômetro da marca BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação Cu-K α ($\lambda = 1.55418 \text{ \AA}$)), com geometria θ -2 θ (bragg-bretano), operando com tensão de 30,0 kV, corrente: 10,0 mA, ângulo de varredura (θ -2 θ): de 5° a 70° e passo angular de 0,02°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra resultados obtidos para a microdureza superficial das amostras após a NPE com diferentes tempos de tratamento e polaridades. A partir do gráfico é possível observar que os maiores valores de microdureza superficial foram obtidos com as amostras nitretadas em polarização catódica. Além disso, observa-se que a microdureza aumentou com o tempo de tratamento devido a maior difusão de nitrogênio na superfície, confirmada pela presença de nitretos de ferros após análise de DRX.

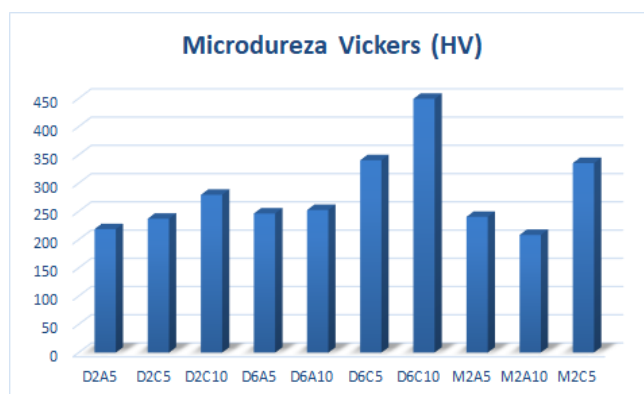


Figura 2: Microdureza superficial média das amostras de aço-ferramenta AISI D2, D6 e M2 após NPE com diferentes tempos de tratamento e polaridades.

Os resultados da análise de DRX (Figura 3) mostrou que após a NPE catódica, a camada nitretada foi constituída majoritariamente pelos nitretos Fe₂N, Fe₃N, Fe₄N. Além disso, nitreto de cromo também foi identificado, cuja intensidade dos picos aumentou com o tempo de tratamento. Esses nitretos também foram observados após nitretação a plasma em gaiola catódica com aços de mesma composição ^(1,4,5).

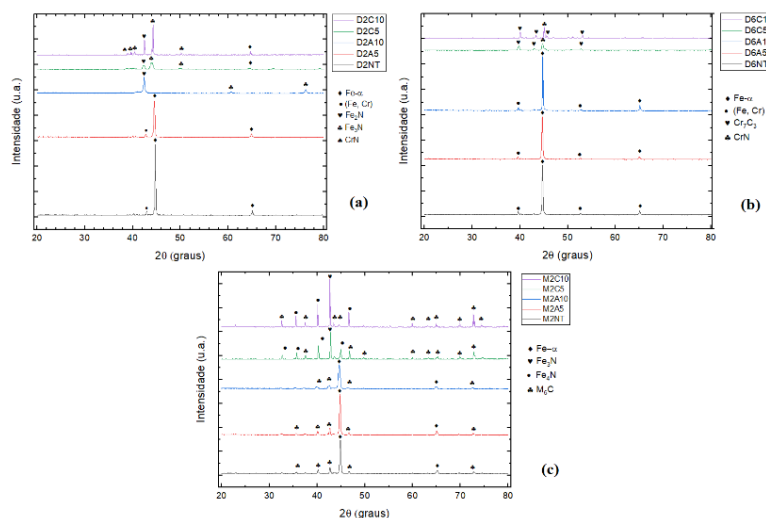


Figura 3: DRX das amostras de aço-ferramenta AISI D2 (a), D6 (b) e M2 (c) após NPE com diferentes tempos de tratamento e polaridades.

CONCLUSÕES

A nitretação a plasma eletrolítico (NPE) conduz ao aumento da microdureza superficial das amostras. Maiores valores de microdureza foram obtidos com as amostras polarizadas negativamente (cátodo) sob maiores tempos de tratamento.

A camada nitretada das amostras após a NPE catódica foram compostas principalmente pelos nitretos Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N e CrN .

AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo apoio financeiro e aos Laboratórios LAMMEN e LabPlasma da UFRN pelas análises e processos realizados.

REFERÊNCIAS

1. COSTA, E. S.; SOUSA, R. R. M.; MONÇÃO, R. M.; LIBÓRIO, M. S.; COSTA, T. H. C. Nitretação e deposição por plasma em ferramentas de aços AISI M2 e D2 utilizadas na conformação e estampagem de pregos: um estudo de viabilidade. *Revista Matéria*, v. 26, n. 21, p. 12922-12936, 2021.
2. PRAXEDES, G. B.; LIBÓRIO, M. S.; ALMEIDA, E. O.; ALVES, S. M.; COSTA, T. H. C. Influência da nitretação prévia em aço M2 com revestimento de TIN. 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, Natal, RN, Brasil. p. 1562-1571, 2016.
3. SOUSA, R. R. M. Nitretação em plasma com gaiola catódica: Investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua. 2007, 168p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
4. SOUSA, R. R. M.; MENDES, M. L. M.; VALADÃO, E. M.; BRANDIM, A. S.; OLIVEIRA, M. D.; ALVES JR, C. Aço ferramenta para trabalho a frio AISI D6 tratado termicamente e nitretado em plasma com gaiola catódica. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 27, n. 4, p. 223-227, 2008.

5. SOUSA, R. R. M.; MENDES, M. L. M.; VALADÃO, E. M.; BRANDIM, A. S.; OLIVEIRA, M. D.; ALVES JR, C. Nitretação iônica em gaiola catódica do aço ferramenta tipo AISI D2 para trabalho a frio. *Revista Matéria*, v. 14, n. 2, p. 861-868, 2009.
6. ABREU, L. H. P. Nitretação a plasma em gaiola catódica: caracterização e avaliação do desempenho da camada nitretada em ferramentas de conformação. 2018, 58p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí (UFPI). Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
7. BELKIN, P. N.; KUSMANOV, S. A. Plasma electrolytic nitriding of steel. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, v. 11, n. 4, p. 767-789, 2017.
8. KUSMANOV, S. A.; TAMBOVSKIY, I. V.; KORABLEVA, S. S.; I. G.; BUROV, S. V.; BELKIN, P. N. Enhancement of wear and corrosion resistance in medium carbon steel by plasma electrolytic nitriding and polishing. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 28, n. 9, p. 5425-5432, 2019.
9. ZHANG, T.; WU, J.; JIN, L.; ZHANG, Z.; RONG, W.; ZHANG, B.; WANG, Y.; HE, Y.; LIU, H.; LI, X. Enhancing the mechanical and anticorrosion properties of 316L stainless steel via a cathodic plasma electrolytic nitriding treatment with added PEG. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 35, p. 2630-2637, 2019.
10. ZHUREROVA, L.; RAKHADILOV, B.; TABIEVA, Y. Plasma-electrolytic nitriding of 0.3Cr-1Mn-1Si-Fe construction steel. *Metal* 2019, v. 24, p. 1174-1179, 2019.

NITRIDATION OF TOOL STEELS: A COMPARATIVE STUDY OF THE CHARACTERISTICS OF NITRIDED LAYERS PRODUCED BY ELECTROLYTIC PLASMA NITRIDATION UNDER PROCESSING MODES

ABSTRACT

In the metal-mechanical industry where too steels are used in the manufacture of various componentes, surface improvement plays a vital role in ensuring their good performance and durability. In this sense, surface engineering stands out with the application of surface films that allow improving the properties of metals, especial electrolytic plasma nitriding (NPE) e cathodic cage plasma nitriding (NPGC), which comprises several techniques of plasma nitriding in which nitrogen is introduced to surface of a material. Sutdies carried out at the Laboratories for Processing Materials by Plasma (LabPlasma) from UFRN and UFPI showed that NPGC was effective in increasing the microhardness and wear resistance of diferente steels, in particular, tool steels of the D and M series. However, the influence of NPE on them has not yet been investigated. Therefore, in this work, we sought to investigate the effectis of the NPE technique on samples of AISI D2, D6 and M2 tool steels using an aqueous solution of urea (NH₂)₂CO (400 g/l) with ammonium choride NH₄Cl (20 g/l) and PEG1500 (10 g/l) and diferente treatment times (5 and 10 minutes) and polarities (anodic and cathodic) in order to compare the characteristics of nitrided layers produced under diferente processing modes. And in order to achieve the objectives of this work, after the NPE, the samples were characterized in terms of surface microhardness through Vickers microhardness tests and phase compositions by X-Ray Diffraction (DRX). Higher microhardness values were obtained with negatively polarized samples (cathode) and with longer treatment times. In addition, the nitrided layer was mainly composed of Fe₂N, Fe₃N, Fe₄N and CrN nitrides.

Keywords: *electrolytic plasma nitriding, cathodic cage plasma, nitriding, tool steels.*