



Plasma nitriding of AISI 4140 steel: influence of the ion current density on its physical properties

E. Ochoa, C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, and F. Alvarez ^[*]

Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

and

M. L. Barros and G.F. Menegotto

Materials Engineering, Eaton Corporation, Light & Medium-Duty Transmission Division, 13279-400 Valinhos, SP, Brazil

[*] Correspondence author: alvarez@ifi.unicamp.br

In the last two decades a considerable amount of work was devoted to study the mechanism involved in the steel plasma nitriding process. In general, the thickness, hardness, and nitrogen concentration of the diffusion zone are strongly depend on the ion current density. However, the quantitative relation between ion current density, nitrogen concentration, and hardness are not fully determined.

In this paper we present a systematic study of the influence of the ion current density on the hardness and nitrogen concentration in-depth profile, crystalline structure of pulsed plasma and ion implanted nitrated commercial steel (AISI 4140). This last technique uses a low energy ion gun (Kaufman) to control the ion energy and current density. The nitrogen concentration was obtained by photoemission electron spectroscopy (XPS) and correlated with harness profile. The structure was studied by XPS e X-ray analysis.

Key Words: Plasma nitriding; nitrogen concentration; hardness

1.- Introdução

A nitretação é um tratamento termoquímico usado normalmente para a modificação de superfícies metálicas, aumentando sua dureza, resistência à corrosão, fadiga, desgaste e diminuindo o atrito. A nitretação a **plasma pulsado** é realizada a temperaturas relativamente baixas (~ 550 °C) e representa uma nova alternativa aos processos convencionais que usam gases e sais contendo nitrogênio. A técnica produz um controle apurado das camadas endurecidas (*branca* e *difundida*) pelo conhecimento da corrente de íons que chegam à superfície (potencial químico), menores distorções no material evitando posteriores etapa de usinagem, tecnologia limpa, segura e relativamente simples de usar, cada vez mais comum em aplicações industriais envolvendo nitretação de aços carbono, ligas, materiais sinterizados, podendo, inclusive, ser combinada com carburização, oxidação, e à formação de filmes finos tais como nitreto de titânio. O processo de nitretação a **plasma pulsado** envolve um complexo conjunto de fenômenos. O plasma está constituído por um gás, parcialmente ionizado, contendo íons e elétrons em equilíbrio dinâmico, sendo que o sistema mantém a neutralidade globalmente. Os íons são acelerados na direção do material devido à aplicação de um campo elétrico negativo nas peças a serem tratadas. Após implantação, estes íons neutralizam-se e penetram por difusão térmica no corpo do material. É importante salientar que a presença de oxigênio (em geral ar residual) deve ser controlada para permitir uma boa formação da camada nitretada. Finalmente, também existem processos de absorção e de-sorção, *sputtering* químico e físico ^(1, 2) Embora todos estes fatores devem ser considerados, devemos destacar a particular importância do controle da densidade de corrente para obter bons resultados da camada nitretada.

No presente trabalho apresentamos um estudo de caracterização da camada nitretada em aço AISI 4140 modificado pelas técnicas de **plasma pulsado** e **feixe iônico** a baixa energia (<1KeV) mediante um canhão de íons tipo Kaufman.⁽³⁾ Este tipo de canhão permite um controle apurado da corrente e da energia dos íons, sendo assim uma ferramenta importante para estudo e análise da camada nitretada. O perfil de dureza é correlacionado com a corrente de íons e a concentração em profundidade de nitrogênio no material. A concentração de nitrogênio é determinada por espectroscopia de elétrons (XPS), a estrutura cristalina por difração de raios X (DRX), e a morfologia por microscopia de elétrons (SEM).

2.- Experimento.

Corpos de prova de aço de 10x20mm de AISI 4140 (composição típica: C%: 0,4; Si%: 0,25, Cr%: 1,0; Mo%: 0,20, Mn%: 0,85, P%: < 0,40, S%: < 0,40 e Fe: balanço) foram obtidas de um mesmo lote. As amostras para implantação com **feixe iônico** foram polidas espelho por técnicas metalográficas convencionais. As amostras para ser tratadas por **plasma pulsado** apresentavam o

acabamento obtido da ferramenta de corte. Dois tipos de amostras foram estudadas, chamadas “beneficiadas” e “não beneficiadas”, tendo durezas iniciais de (330 - 350 Hv) 3.3-3.5 Gpa e (250 – 280 Hv) 2.5-2.8 Gpa, obtidas por temperado e revenido a ~ 580 °C. A nitretação foi realizada por dois procedimentos. Uma serie de amostras foi preparada utilizando um equipamento de plasma pulsado integralmente desenvolvido no Laboratório de Implantação Iônica e Tratamento de Superfícies (LIITS) como resultado de uma parceria entre UNICAMP-FAPESP-EATON.⁽⁴⁾ Uma segunda serie de amostras foram preparadas usando um feixe de íons. Estas amostras foram preparadas *in situ* para análise da composição química pela técnica de XPS.⁽³⁾

A figura 1 mostra o esquema geral do forno. Trata-se de um forno de parede quente, aquecido por resistências elétricas isoladas termicamente com lã de fibras de alumínio, invólucro de aço carbono e acabamento à base de pintura refratária industrial. O vaso se ergue mediante um mecanismo de suspensão motorizado (*lifting*) e giratório para permitir a carga e descarga do material. O aquecimento é obtido por resistências distribuídas ao longo da parede lateral do vaso, as quais estão divididas em 3 setores, de forma a possibilitar uniformidade e controle de temperatura nas peças nitretadas possuindo uma potência elétrica de aquecimento de até 45 kVA. A temperatura é monitorada por 3 termopares de Fe / Constantan, isolados eletricamente até 2KV. As perdas globais em operação são menores de 600 W sendo a carga máxima de ~ 200 Kg.

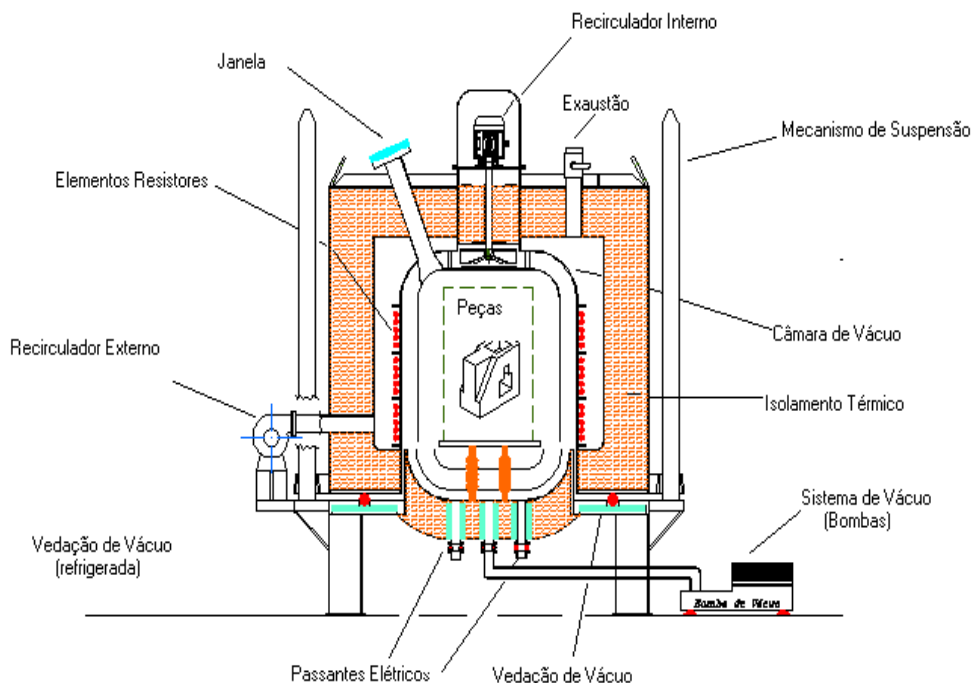


Figura 1. - Esquema do forno de nitretação

A fonte de tensão pulsada gera o plasma e está construída com componentes semicondutores de potência de última geração. A tensão e corrente de pulso e

ajustável em forma contínua de 0 – 1000 V e de 0-60 A, respectivamente. A alimentação atua como uma fonte de corrente constante com duração do pulso ajustável na faixa 30-1500 μ s em degraus de 1 μ s e duração do tempo entre pulsos ajustável entre 30-1500 μ s em degraus de 1 μ s, e estabilidade da corrente melhor que 0.1 %.

O sistema de implantação por feixe iônico usado nos experimentos foi desenhado e construído no *Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas* do IFGW, Unicamp.⁽³⁾ O sistema possui três canhões de íons para múltiplos propósitos de pesquisa (*Dual Ion Beam Assisted Deposition, DIBAD*). No presente experimento, serão descritos resultados usando somente o canhão direcionado ao substrato. A temperatura do substrato pode ser controlada e nos experimento aqui descritos foi mantida a 550 °C. O sistema está unido a uma câmara de ultra alto vácuo (UHV) para análise por XPS. Para o estudo do perfil de concentração, amostras implantadas durante 9 horas com um feixe de densidade de corrente conhecida (1.2 mA/cm², determinada mediante um copo de Faraday.⁽⁵⁾) e energia de 600 KeV, foram bombardeadas (*sputtered*) com feixe de íons Ar⁺ e transferidas à câmara de UHV para medida da composição por XPS. Este processo foi repetido sucessivamente para obter o perfil de nitrogênio em profundidade até 50 μ m de profundidade. É importante salientar que a taxa de erosão do canhão de íons de Ar e de alguns Amstrongs por segundo, o que tornaria inviável maiores profundidades. Portanto, para prosseguir com a análise em profundidade a partir de 50 μ m, a amostra foi desbastada mediante retífica, técnica que permitiu avançar de 50-100 μ m por medida.

As medidas de dureza, perpendiculares e em profundidade, foram realizadas usando um nano-indentador (Nano-Test 300) que utiliza uma ponta de diamante tipo Berkovich, piramidal. As curvas de carga-descarga foram analisadas mediante o procedimento de Oliver-Pharr.⁽⁶⁾ Normalmente a escala de dureza usada por esta técnica se mede em Gpa e pode ser aproximada a dureza *Vicker* multiplicando por um fator ~100. Uma vez que as cargas usadas em ambas às técnicas são muito diferentes (mili-newtons e gramas, respectivamente), esta comparação tem que ser considerada somente como um guia, mas não como uma simples mudança de escala. O nano-indentador permite uma alta resolução espacial, fato particularmente interessante para o estudo da camada “branca”, i.e., a camada superficial contendo alta concentração de nitrogênio (< 20 μ m).⁽⁷⁾

3.- Resultados e Discussão

A figura 2 (a) mostra os perfis de concentração e dureza obtidos em uma amostra, não-beneficiada, implantada usando o sistema de **feixe iônico**. O brusco decréscimo da concentração acontece em aproximadamente 12 μ m (camada “branca”). A figura mostra uma notável similitude na forma das curvas, sugerindo uma correlação entre dureza e concentração de nitrogênio. A figura 2 (b) mostra a correlação obtida dos dados experimentais da figura 2 (a). A relação lineal observada (~1.0 Gpa/at.wt% de conteúdo de nitrogênio) permite

generalizar estes resultados e *propor que os perfis de dureza poderão ser usados como uma boa estimativa dos perfis de concentração de nitrogênio na camada de difusão.*

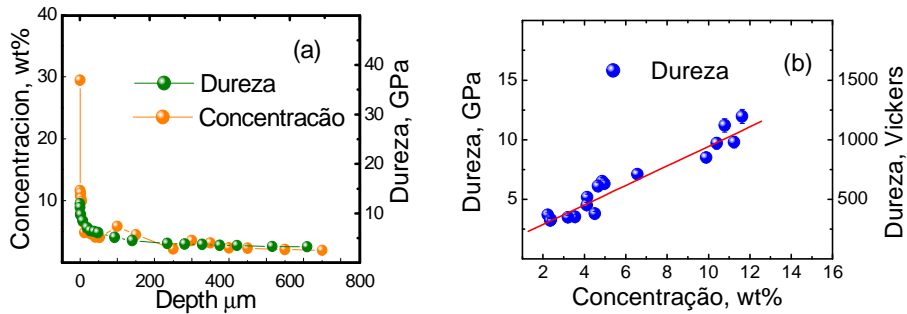


Figura 2. - (a) Dureza e Concentração vs. Profundidade.; (b) Dureza vs. Concentração de Nitrogênio

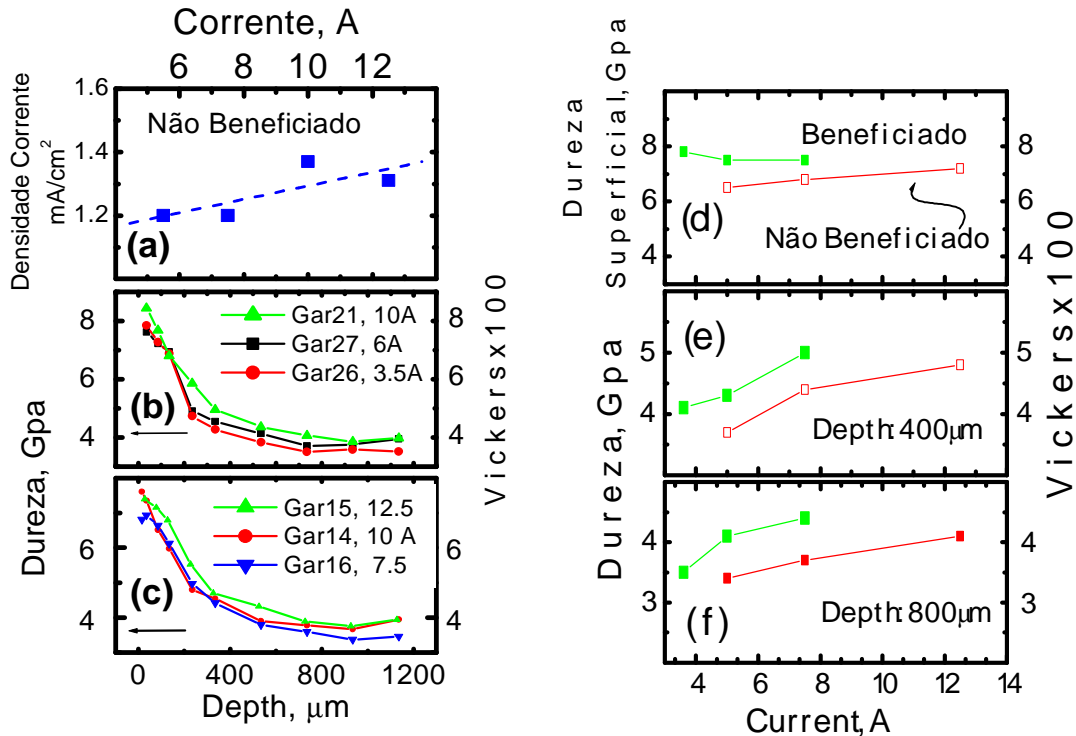


Figura 3. - (a) Densidade de corrente vs. Corrente de plasma; (b,c) Dureza vs. Profundidade para distintas correntes de plasma em aços 4140 beneficiados (b) e não beneficiados (c); (d, e, f) dureza vs. Corrente de plasma a distintas profundidades. A nitretação foi feita usando mistura gasosas de $[N]/[H+N]=67\%$, a 520 °C, durante 15 hs.

As Figuras 3 (b, c) mostram perfis de dureza vs. profundidade de amostras beneficiadas (b) e não-beneficiadas (c), nitretadas usando o sistema da Figura 1 a diferentes correntes de trabalho. Por razões de espaço, só algumas curvas são mostradas. A tensão usada foi de ~437 V, período total de 200 μs e 50 μs de pulso. As correntes indicadas correspondem ao valor médio do pulso durante os 50 μs úteis.

As Figuras 3 (b, c) e (e, f) mostram como o perfil de dureza depende tanto da corrente como do estado inicial do material. Em geral, um máximo é observado nas curvas, respondendo ao fato que os íons implantados são freados imediatamente abaixo da superfície, resultando em um máximo de concentração de nitrogênio e, portanto, dureza. A dependência da dureza com o estado inicial do material (“beneficiamento”) mostra que se a temperatura de nitretação não supera aquela de temperado e revenido, um pequeno incremento adicional de dureza é obtido. A Figura 3 (a) mostra a relação entre a densidade de “corrente efetiva” que chegou ao material vs. corrente nominal de plasma. Esta figura foi obtida mediante a razão $J_e \gg (A_p / A) J_p$, onde A_p indica a área debaixo da curva “padrão” na Figura 2(a), J_p a corrente ($1,2 \text{ mA/cm}^2$) usada no canhão de íons durante sua nitretação, A a área da curva de dureza da qual quer-se determinar sua corrente efetiva, J_e . É importante salientar que esta comparação pode ser feita com amostras não-beneficiadas, uma vez que a amostra “padrão” da Figura 2 era deste tipo. Este procedimento está baseado nos resultados acima discutidos, i.e., na suposição que a dureza é proporcional a concentração de nitrogênio *efetivamente* incorporado na amostra.

É interessante notar que a dureza superficial, i.e., a dureza a profundidades menores de $\sim 12 \mu\text{m}$ (camada branca), tem pouca dependência com a densidade de corrente (Figura 3 (d)). Portanto, pequenas mudanças da concentração de nitrogênio na superfície produzem variações mais importantes no processo de difusão do nitrogênio no volume do material. Isto é consequência do fato que o processo de difusão depende fortemente do gradiente de concentração de nitrogênio na superfície, i.e., do potencial químico na superfície.

Dos diagramas de DRX das amostras nitretadas a plasma pulsado (não representados) se pode concluir que a camada branca contém a fase g' .⁷ Do análise do diagrama de fases Fe-N, se deduz que a camada de difusão deve conter uma mistura das fases g' e a (ferrita, cúbica centrada no corpo, **ccc**). Portanto, a dureza obtida na zona difundida deve-se a uma distribuição decrescente da fase g' formada pela incorporação do nitrogênio na matriz a . Na superfície *estrito senso* ($< 2 \mu\text{m}$) a concentração de nitrogênio é muito grande (30-10 wt%, Figura 2, a) na camada branca e a dureza não parece ser proporcional à concentração.⁽⁷⁾ Esta última conclusão deve ainda ser confirmada e escapa aos limites deste trabalho. Finalmente é importante salientar que no processo de implantação por feixe de íons a energia usada foi de 600 eV. No caso de implantação por plasma pulsado, os íons sofrem espalhamento inelástico devido à relativa alta pressão de trabalho, chegando ao material com energia da ordem de 50 - 100 eV.^(8, 9) Portanto, as superfícies dos materiais tratadas pelos dois métodos não podem ser comparadas diretamente. Não entanto, o processo de difusão de volume pode ainda ser considerado similar, uma vez que as temperaturas usadas nos experimentos foram iguais.

4.- Conclusões

Amostras de aço AISI 4140 foram nitretadas por duas técnicas: plasma pulsado e feixe iônico. O aumento da dureza com a corrente de plasma foi estabelecido experimentalmente nas amostras depositadas por plasma pulsado. O processo de beneficiamento prévio do material mostra ser importante na dureza final do produto. Estudos de dureza e concentração de nitrogênio em profundidade mostram uma relação linear entre elas. Esta proporcionalidade também permitiu quantificar indiretamente a *densidade de corrente* obtida na nitretação por plasma pulsado, parâmetro muito importante de conhecer no processo. Diagramas de DRX mostram que a camada branca das amostras, preparadas nas condições especificadas, está formada pela fase γ' e a camada difundida por uma mistura das fases α (**ccc**) e γ' (austenita **cfc**, expandida pela presença de nitrogênio).

Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo projeto PIPE.⁽⁴⁾ E. O. e F. A, são bolsista do CNPq. C. A. F. é bolsista da Fapesp.

¹ C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, and F. Alvarez, J. Applied Physics, 92, p764-770 (2002).

² C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, P. Hammer, R. G. Lacerda, R. Droppa Jr., F. C. Marques, and F. Alvarez, Surf. Coat. Tech, 146-147, p405-409 (2001).

³ P. Hammer, N. M. Victoria, and F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 2491 (1998).

⁴ Projeto PIPE, Fapesp-Unicamp-Eaton, Processo 00/04706-5.

⁵ H. Ch. Paulini, and U. Littmark, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **58**, 260 (1991).

⁶ W. C. Oliver, and G. M. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).

⁷ A camada branca se forma pela mudança da fase α (*ferrita*, cúbica centrada no corpo, **ccc**) é a incorporação de nitrogênio. Está constituída por uma mistura variável das fases: ϵ (Fe_{2-3}N , *hexagonal close-packed*, **hcp**) e γ' (Fe_4N , *austenita* cúbica de fase centrada, **cfc**, expandida pela presença de nitrogênio).

⁸ R. Wei, Surf. Coat. Technol. 83, 218 (1996).

⁹ C. A. Figueroa, E. Ochoa, and F. Alvarez, J. Appl. Phys., May 2003 (aceito para publicação).