

# ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO DA CAMADA NITRETADA DE UM AÇO-RÁPIDO AISI M2 RECOBERTO POR TiN PELA PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS

Carlos Kwietniewski<sup>1</sup>

Walter Andrey Fontana<sup>1</sup>

Carlos Alberto Mendes Moraes<sup>1</sup>

Nestor Cezar Heck<sup>1</sup>

Telmo Roberto Strohaecker<sup>2</sup>

## Resumo

O uso de filmes finos como o TiN tem revolucionado a indústria de ferramentas de usinagem, contudo, ainda existe a necessidade de aperfeiçoamento para um desempenho superior em serviço. O objetivo desta investigação é produzir ferramentas de corte (*bits*) por meio do tratamento duplex otimizado e avaliar, em testes de usinagem, o seu desempenho. Será utilizada a termodinâmica computacional como ferramenta para explicar a difusão do carbono na direção do substrato sem que haja uma aparente força motriz, tal como um gradiente de concentração química.

**Palavras-chave:** Nitretação; Tratamento duplex; Termodinâmica computacional.

## INVESTIGATION OF THE NITRIDED LAYER EMBRITTLEMENT ON HSS AISI M2 COATED WITH TIN BY CARBIDE PRECIPITATION

## Abstract

Thin hard films like TiN have been used successfully in machining and conforming tools, however, there is still room for improvements towards superior service performance. The aim of this investigation is to produce duplex treated single-point turning tools and then evaluate their machining performance. Computational thermodynamics will be used to explain the carbon diffusion into the core without any clear driven force like a concentration gradient.

**Key words:** Nitriding; Duplex treatment; Computational thermodynamics.

## I INTRODUÇÃO

A evolução contínua dos processos de produção tem aumentado a severidade das condições de contato nas ferramentas de corte e conformação mecânica. Filmes finos têm sido usados com sucesso, para o incremento das propriedades tribológicas em termos de redução do coeficiente de atrito e aumento da resistência ao desgaste. Contudo, o filme protetor pode falhar prematuramente se o substrato se deformar plasticamente frente a um nível muito alto de carregamento.<sup>(1)</sup> Assim, a única forma de se atender à severidade crescente das condições de contato é através da adequada seleção de dois ou mais processos de engenharia de superfícies – artifício conhecido como tratamento *híbrido* ou *duplex*. Entre várias possibilidades, uma das combinações mais promissoras, para aços-rápidos, é a nitretação a plasma do substrato, seguida pela deposição física de vapor de um filme fino.

Ainda que se afirme que uma camada de compostos densa e uniforme pode ser obtida na nitretação a plasma pela correta seleção de parâmetros,<sup>(2)</sup> muitos investigadores<sup>(3-5)</sup> consideram-na um produto indesejável, devido à sua porosidade e fragilidade. Por outro lado, a zona de difusão pode aumentar a capacidade de sustentação de carga do substrato, resultando em incrementos substanciais de adesão do revestimento.<sup>(4,6,7,8,9)</sup> A espessura da zona de difusão aumenta com o tempo de nitretação – o que pode ser útil na adesão do filme fino ao substrato<sup>(4)</sup> –, contudo, a adesão será reduzida se ocorrer uma ruptura prematura na camada nitretada. Assim, tudo indica que existe uma profundidade ótima da camada nitretada que combine (i) a

<sup>1</sup> Drs., professores do Núcleo de Caracterização de Materiais, NucMat, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, UNISINOS

<sup>2</sup> Drs., professores do DEMET e PPGEM, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm, e Laboratório de Metalurgia Física, LAMEF, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS

capacidade de sustentação de carga e maior adesão com (ii) suficiente tenacidade à fratura. Evidências apontadas na literatura indicam que um decréscimo na resistência ao desgaste de ferramentas de aço-rápido pode ocorrer para camadas nitretadas com profundidade maior do que 50  $\mu\text{m}$  devido a um aumento da fragilização.<sup>(7)</sup>

A questão da fragilização pela camada nitretada é atribuída à precipitação de carbonetos e será analisada por meio da termodinâmica computacional. A formação de uma região enriquecida em carbono (teor acima daquele do substrato) ao final da zona de difusão é intrigante, pois falta uma força motriz aparente, tal como um gradiente de concentração química, para explicar o movimento dos átomos de carbono nessa direção, onde ocorre uma grande quantidade de precipitados. Somente o efeito da tensão mecânica é relatado como mola propulsora desse deslocamento.

O objetivo final desse trabalho é produzir ferramentas de corte (*bits*) por meio do tratamento duplex otimizado e avaliar, em testes de usinagem, o seu desempenho frente ao método simples.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

*Bits* de torneamento de aço-rápido AISI M2 foram temperados e revenidos para uma dureza final de 65HRc. A seguir, as ferramentas foram cuidadosamente afiadas para produzir ângulos pré-determinados e uma rugosidade  $R_a$  de 0,15  $\mu\text{m}$ .

O tratamento duplex foi realizado em duas câmaras. A nitretação a plasma foi conduzida em uma unidade DC de parede fria, sem um sistema auxiliar de aquecimento do substrato. Assim, a temperatura de nitretação dependeu da densidade de corrente de plasma e da troca de calor com o meio. Os parâmetros de nitretação a plasma (Tabela I) foram cuidadosamente definidos a fim de se evitar a formação da 'camada branca' (camada de compostos) na superfície das ferramentas e produzir uma zona de difusão de 50  $\mu\text{m}$  de profundidade.<sup>(10)</sup> A Tabela I também apresenta os parâmetros de nitretação otimizados, escolhidos para produzir um tratamento mais suave.

Antes da nitretação, as ferramentas foram limpas e desengraxadas com ultra-som em acetona e então bombardeadas (*sputtered*) com nitrogênio para conferir a limpeza final e ativar a superfície para a nitretação a plasma. Filmes de TiN foram depositados nos *bits* de torneamento nitre-

tados e não-nitretados por PVD (physical vapour deposition), usando um *bias* de -50V, temperatura do substrato de 450-500°C e pressão total de  $2 \times 10^{-3}$  bar em uma unidade industrial de evaporação por arco.

Para a preparação metalográfica dos corpos de prova, as ferramentas tratadas foram cuidadosamente cortadas com disco de diamante, eletrodepositadas com níquel, embutidas em baquelite e preparadas para avaliação microestrutural.

As avaliações em microscopia ótica e eletrônica de varredura e a difração de raios-X foram realizadas na superfície da ferramenta (face). Os perfis de concentração dos elementos químicos foram obtidos pela técnica de GDOES. A difração de raios-X com radiação Cu-K $\alpha$  e Cr-K $\alpha$  foi usada para análise de fases.

Os testes de vida das ferramentas foram realizados de acordo com a Norma ISO 3685,<sup>(11)</sup> na qual o critério de desgaste de flanco  $VB_B$  de 0,3 mm é adotado como o final da vida útil da ferramenta. Para os testes de usinagem – sem lubrificante –, foram usadas barras laminadas de aço NBR 1045; a velocidade de corte foi de 65 m/min e avanço de 0,102 mm/volta. Os testes foram periodicamente interrompidos para a medição do desgaste de flanco  $VB_B$ . Cinco ferramentas foram usadas de cada uma das condições de tratamento (simples TiN e duplex TiN).

A análise termodinâmica computacional foi feita com o aplicativo ChemSage e os bancos de dados SPS96T02 'Subst. Puras' e SSL92N05 'Soluções' da SGTE.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados dos testes de usinagem para as ferramentas sem a nitretação prévia do substrato (simples TiN) e com a nitretação a plasma do substrato (duplex TiN). Como pode ser observado, nenhum ganho no desempenho foi

Tabela I. Parâmetros da nitretação a plasma.

Parâmetro	Estágio do tratamento		
	Sputtering	Nitretação	Nitretação otimizada
Mistura gasosa, %vol.	Somente H <sub>2</sub>	5N <sub>2</sub> +95H <sub>2</sub>	5N <sub>2</sub> +95H <sub>2</sub>
Pressão (mbar)	1	4	4
Voltagem (V)	550	500	450
Temperatura (°C)	150	500	400
Tempo (minutos)	60	90	30
Corrente (mA)	---	460	330

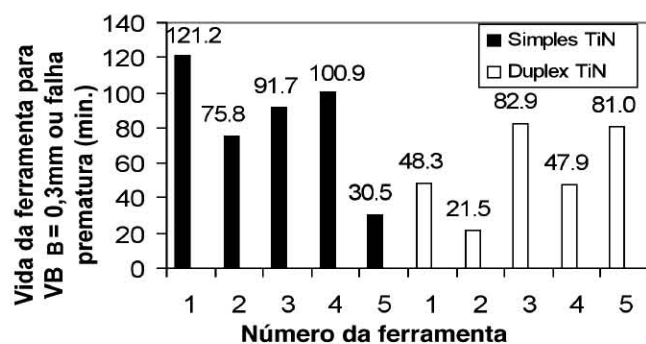


Figura 1. Resultados dos testes de usinagem

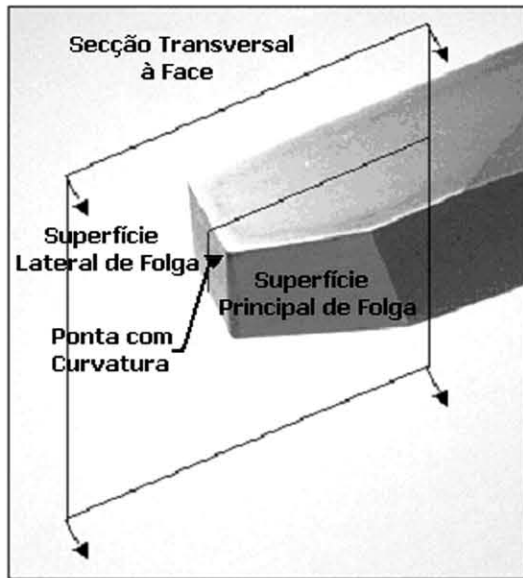


Figura 2. Visão parcial de um bit de usinagem, mostrando as regiões e o corte realizado na face da ferramenta

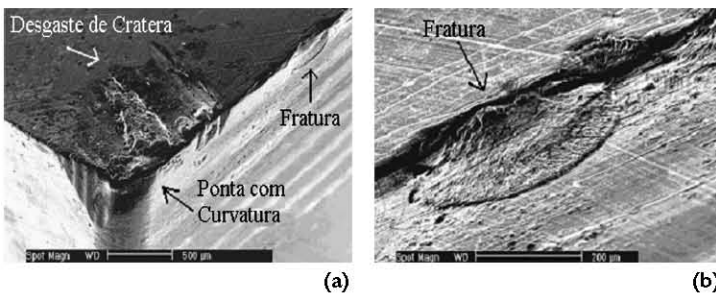


Figura 3. Fratura no gume ou aresta de corte devida à fragilização da camada nitretada; (a) visão geral; (b) detalhe.

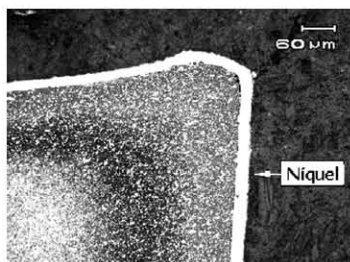


Figura 4. Micrografia da superfície principal de saída, indicando o quanto a zona de difusão pode ser profunda nas pontas das ferramentas.

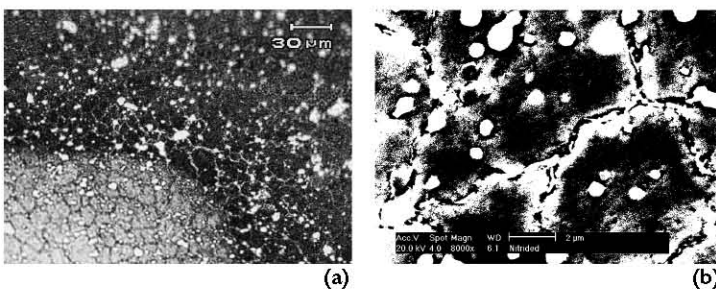


Figura 5. Precipitação em contorno de grão observada na ponta com curvatura por (a) microscópio óptico e (b) MEV

alcançado pelo artifício de se nitretar o substrato para a deposição do filme fino, contudo, chamou a atenção, durante os testes de usinagem, um comportamento distinto, em relação ao desgaste, entre os dois grupos: enquanto que as ferramentas não nitretadas alcançaram o critério de fim de vida de  $VB_B = 0,3 \text{ mm}$  (com exceção da ferramenta número 5), a ponta com curvatura (Figura 2) de todas as ferramentas duplamente tratadas sofreu fratura frágil e a remoção de grandes fragmentos, evidenciando a fragilidade conferida pela nitretação a plasma às ferramentas com os parâmetros de tratamento escolhidos.

A análise em microscopia eletrônica de varredura indicou que estas falhas não estavam relacionadas com a delaminação do filme (falha adesiva). A Figura 3 mostra fraturas parciais do gume de corte para uma região distante da zona de contato. Ainda que não tenha sido possível obter uma foto mostrando a falha catastrófica da ponta com curvatura da ferramenta, ficou claro que as fraturas ocorreram ao final da zona de difusão.

A análise microestrutural da seção transversal à face da ferramenta revelou que não houve a formação da 'camada branca' e que a profundidade da zona de difusão ficou na faixa de 40 a 50  $\mu\text{m}$ . Contudo, o exame realizado na superfície principal de folga (ver Figura 4) mostrou que ocorreu a formação de uma zona de difusão significativamente mais profunda (duas a três vezes mais profunda) na ponta com curvatura da ferramenta, do que no nas regiões planas; acredita-se que o mesmo efeito ocorreu em regiões próximas às arestas, especialmente nas pontas.

Este efeito de aresta deve-se à maior área específica para o ingresso de nitrogênio nessas regiões da ferramenta. Além disso, ele deve ter sido acentuado pela maior densidade de corrente de plasma e, portanto, maior temperatura nas pontas das ferramentas. Outros investigadores<sup>(12,13)</sup> também observaram o mesmo efeito de aresta durante a nitretação a plasma.

Como pode ser visto na Figura 5, a avaliação microestrutural revelou claramente uma precipitação em contorno de grão. Do trabalho de Tier e colaboradores<sup>(14)</sup> é razoável admitir que uma rede quase contínua de carbonetos tenha se formado onde havia, inicialmente, contornos de grão da austenita.

Um difratograma, Figura 6, confirma que não ocorreu a formação de uma camada de compostos na face do bit de usinagem.

Os perfis de concentração de nitrogênio e carbono para as faces das ferramentas estão apresentados na Figura 7. Ele permite determinar a espessura total da camada nitretada como sendo 40-45 mm (igual ao da análise metalográfica).

O perfil de concentração do carbono mostra claramente a descarbonetação na camada nitretada e o enriquecimento desse elemento em relação ao teor do substrato (~0,85%C). Tier<sup>(15)</sup> afirma que, durante a nitretação, carbonetos de elementos de liga – especialmente os de cromo – se tornam instáveis na zona de difusão e o nitrogênio substitui o carbono na estrutura do carboneto; o, carbono, conseqüentemente, fica livre para se difundir na matriz metálica.

Sun e Bell<sup>(16)</sup> sugerem que a difusão dos átomos de carbono se dá por causa do acúmulo de tensões no reticulado cristalino da camada nitretada. Classicamente, porém, a força motriz do mecanismo de difusão em sólidos é a diferença de potencial químico.

A análise termodinâmica computacional indica que o valor de atividade do carbono para o aço M2 é de 0,02. Sob a ação do nitrogênio que se dissolve na peça, a simulação da nitretação mostrou que ela sobe para 0,18 nas camadas superficiais. A seguinte hipótese pode então ser formulada: átomos de carbono dissolvidos na matriz, junto à superfície, apresentam um potencial químico (função da atividade do carbono) diferente e maior do que aqueles do interior da peça e, havendo condições (tempo e temperatura), o carbono migra da borda para o centro em função dessa diferença de potencial químico.

Com o desenrolar do processo, a concentração de carbono da superfície acaba por diminuir, ficando *menor* que o teor inicial de carbono da liga. Isso caracterizaria perfeitamente a chamada difusão “up-hill” de Darken, onde um elemento migra de uma região de menor teor para outra de maior concentração.

Por outro lado, haveria a tendência de formação de um *acúmulo* de carbono em algum ponto mais para o interior da liga, causado pela movimentação desse elemento naquela direção. Esse acúmulo é importante pois, além de modificar a distribuição, poderia levar à precipitação de fases diferentes daquelas inicialmente existentes - como pode ser visto na Figura 8. Nessa figura estão mostradas as fases originalmente presentes à 550°C, aquelas obtidas para o

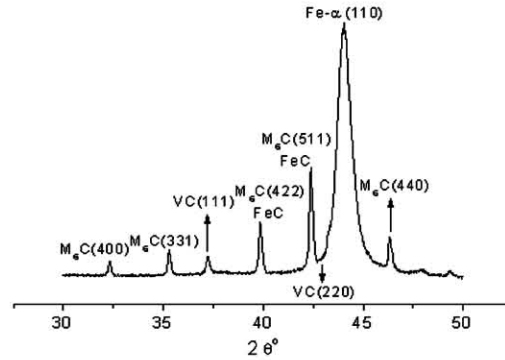


Figura 6. Espectro de difração de raios-X na face dos bits de usinagem.

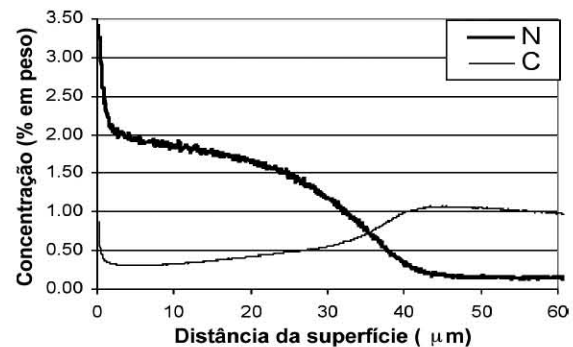


Figura 7. Distribuição de nitrogênio e carbono na zona de difusão.

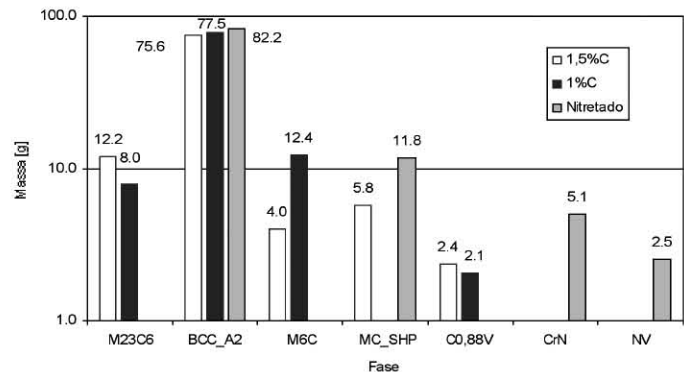


Figura 8. Quantidade de fases do sistema Fe-C-Cr-Mo-V-W-N à 550°C.

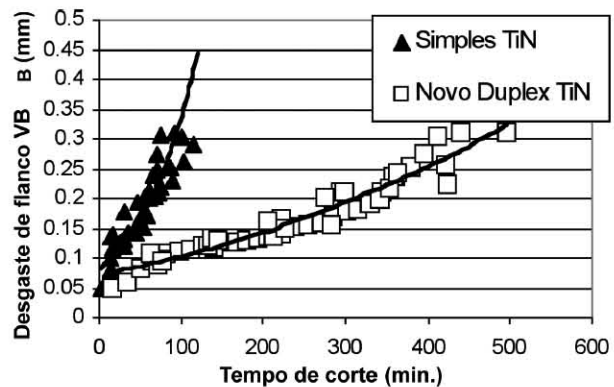


Figura 9. Comparação do desempenho em usinagem entre ferramentas tratadas com o tratamento simples e o duplex otimizado.

teor de 1,5%C (também estão mostradas as existentes depois da nitretação). Conforme pode ser visto, há, para essas condições, a confirmação das modificações insinuadas.

A análise do processo sugere um novo conjunto de parâmetros de nitretação (ver Tabela I, 'nitretação otimizada'). O melhor desempenho do novo tratamento duplex, Figura 9, foi basicamente alcançado através da diminuição da temperatura e do tempo do tratamento de nitretação – fatores que contribuíram para inibir a difusão de massa.

#### 4 CONCLUSÕES

A nitretação a plasma do aço-rápido AISI M2 promoveu a formação de uma zona de difusão na face das ferramentas de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de profundidade sem a presença de uma camada de compostos. Contudo, os testes de usinagem indicaram que a pré-nitretação do substrato não aumentou o desempenho do filme de TiN. Na verdade, devido ao efeito de aresta, a zona de difusão ficou muito profunda nesses pontos e carbonetos precipitaram-se adiante, nos contornos de grão. Um somatório de efeitos

– incluindo-se aí, também, o nível de tensões na camada nitretada – levou a uma excessiva fragilização das arestas e vida em serviço foi reduzida.

O estudo realizado com base na termodinâmica confirma que esse fenômeno pode ser o resultado da difusão de carbono por causa da existência de um gradiente no potencial químico desse elemento entre a superfície e o núcleo – conforme sugerem os valores obtidos para a atividade do carbono.

Um novo tratamento duplex, levando em conta as informações acima, pôde preparar mais adequadamente o substrato para a deposição do TiN, resultando em um extraordinário incremento do desempenho em usinagem.

#### Agradecimentos

O autor C. Kwietniewski agradece o apoio financeiro do CNPq e FAPERGS.

#### REFERÊNCIAS

- 1 BELL, T.; DONG, H.; SUN, Y. Realising the potential of duplex surface engineering. **Tribology International**, v. 31, n. 1-3, p. 127-137, Jan. 1998.
- 2 PODGORNİK, B. Coated machine elements — fiction or reality? **Surface and Coatings Technology**, v. 146-147, p. 318-23, Sept.-Oct. 2001.
- 3 JAEGER, G.; ENDLER, I.; BARTSCH, K.; HEILMAIER, M.; LEONHARDT, A. Fatigue behavior of duplex treated  $\text{Ti}_x\text{N}_{1-x}$  and  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ -hard coating steel compounds. **Surface and Coatings Technology**, v. 150, n. 2-3, p. 282-289, Feb. 2002.
- 4 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. 116-121, Mar. 2001.
- 5 SUN, Y.; BELL, T. Combined plasma nitriding and PVD treatment. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 70, pt. 1, p. 38-44, Feb. 1992.
- 6 NICKEL, J.; SHUAIB, A.N.; YILBAS, B.S.; NIZAM, S.M. Evaluation of the wear of plasma-nitrided and TiN-coated HSS drills using conventional and Micro-PIXE techniques. **Wear**, v. 239, n. 2, p. 155-167, Apr. 2000.
- 7 HÖCK, K.; LEONHARDT, G.; BÜCKEN, B.; SPIES, H.-J.; LARISCH, B. Process technological aspects of the production and properties of in situ combined plasma-nitrided and PVD hard-coated high alloy tool steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 74-75, pt. 1, p. 339-334, Sept. 1995.
- 8 MATTEWS, A.; LEYLAND, A.; DORN, B.; STEVENSON, P.R.; BIN-SUDIN, M.; REBHOLZ, C.; VOEVODIN, A.; SCHNEIDER, J. Plasma-based surface engineering processes for wear and corrosion protection. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 13, n. 3, p. 1202-1207, May/June. 1995.
- 9 MATTHEWS, A.; LEYLAND, A. Hybrid techniques in surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 71, n. 2, p. 88-92, Mar. 1995.
- 10 ROCHA, A.S.; STROHAECKER, T.R.; 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, Jun. 1999.
- 11 Anônimo: **ISO 3685: Tool life testing with single-point turning tools**, (1993).
- 12 NAYAL, G.; LEWIS, D.B.; LEMBKE, M.; MÜNZ, W.-D.; COCKREM, J.E. Influence of sample geometry on the effect of pulse plasma nitriding of M2 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 111, n. 2-3, p. 148-157, Jan. 1999.
- 13 ALVES JR., C.; SILVA, E.F.; MARTINELLI, A.E. Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, n. 1, p. 1-5, May 2001.

- 14 TIER, M.A.D.; SANTOS, A.V.; KUHNEN, C.A.; STROHAECKER, T.R.; KRAUSE, J.C. A study about grain boundary precipitation after plasma nitriding of steel. In: SMT CONFERENCE, 15., 2001, Indianapolis, EUA. **Proceedings...** London: Maney, 2002. p. 225-231.
- 15 TIER, M.A.D. **Avaliação da resistência ao desgaste do aço AISI M2 nitretado a plasma.** 1998. 138p. Tese (Doutoramento em **Avaliação da resistência ao desgaste do aço AISI M2 nitretado a plasma**) – Escola de Engenharia da Faculdade da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- 16 SUN, Y.; BELL, T. Plasma surface engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 140, p. 419-434, Jul. 1991.

Recebido em: 25/02/2005

Aceito em: 08/12/2005

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 59., 2004, São Paulo. São Paulo: ABM, 2004.