

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DE FERRO NITRETADO À PLASMA

L. C. Gontijo^{1,2}, R. Machado¹, E. J. Miola³, L. C. Casteletti⁴ e P. A. P. Nascente¹

¹ UFSCar/DEMa/CCDM

² CEFETES

³ UFSCar/DF

⁴ USP/EESC/SMM

Palavras-chave: ferro, nitretação à plasma, caracterização.

RESUMO

A nitretração por plasma é utilizada para melhorar as propriedades tribológicas e mecânicas dos materiais, especialmente em ligas a base de ferro. Neste trabalho, a técnica de plasma pulsado foi usada para nitretar ferro puro e investigar os efeitos das condições de resfriamento sobre as características dos filmes formados.

Dois grupos de amostras foram nitretados em uma mistura de gás de 80 % vol. H_2 e 20 % vol. N_2 , a uma pressão de 400 Pa, frequência de 9 kHz, temperatura de 580°C, por um período de 90 minutos. O primeiro grupo foi resfriado sob vácuo dentro da câmara, enquanto o outro foi resfriado em ar. Ambos os grupos foram caracterizados por microscopia ótica (OM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), difração de raios X (XRD), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e microdureza Vickers.

Foram observadas, nas camadas, diferentes composições e morfologias, indicando a importância da taxa de resfriamento na formação dos filmes finos.

Nas amostras resfriadas sob vácuo, dentro da câmara, foi detectada a formação de uma fina camada de $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ acima de uma camada de $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. Além dessas duas camadas, um filme de óxido (Fe_2O_3 and Fe_3O_4) e uma camada de transformação foram observados nas amostras resfriadas ao ar.

ABSTRACT

Plasma nitriding has been used to improve the tribological and mechanical properties of materials, specially iron-based alloys. In this work, the Pulsed Glow Discharge (PGD) technique was used for nitriding pure iron in order to investigate the effect of the cooling conditions on the characteristics of the formed layers. Two sample sets were nitrided in a gas mixture of 80 vol % H_2 and 20 vol % N_2 under a pressure of 400 Pa, discharge frequency of 9 kHz, temperature of 580°C, during 90 minutes.

One set was cooled in vacuum, whereas the other was cooled in air. Both sets were characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Differences in surface composition and morphology were observed, indicating the importance of the cooling rate on the formed layer.

For the samples cooled in vacuum, it was detected the formation of a thin $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ layer over $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ compound layer. In addition to these two layers, an oxide film (Fe_2O_3 and Fe_3O_4) and a transformed layer were observed for the samples cooled in air.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os processos disponíveis para o melhoramento das propriedades mecânicas e tribológicas dos materiais, destaca-se a nitretração iônica, pois permite o controle adequado das composições e estruturas das camadas, por meio da variação dos parâmetros de nitretração, tais como: mistura gasosa, temperatura, tempo, pressão e frequência [1,2]. Além dos parâmetros de nitretração, as condições de resfriamento afetam consideravelmente o perfil das camadas nitretadas.

Vários trabalhos apresentam as diferenças morfológicas nos perfis das camadas em função dos diversos parâmetros envolvidos na nitretração [3-6]. Piekoszewski et al. [3], com base na investigação das modificações das propriedades dos materiais, decorrentes da utilização de tempos curtos, alta potência e variações do pulso, demonstraram a versatilidade do plasma pulsado para aplicações tecnológicas.

Alves et al. [4] estudaram os efeitos do pulso de corrente na nitretração por plasma sobre a microestrutura das camadas. Segundo os autores, a variação da frequência pode afetar significativamente as espécies do plasma, acarretando mudanças microestruturais nas camadas de nitreto.

Somers et al. [5] apresentaram uma revisão de recentes trabalhos, realizados pelo seu grupo de pesquisa, sobre a oxidação da camada composta. Esses pesquisadores buscaram uma explicação para a resistência à corrosão atmosférica da camada óxido/nitreto $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$. Michalski [6] estudou os efeitos das variáveis de processo sobre a cinética de crescimento e sobre a morfologia da superfície das amostras de ferro, colocadas em diferentes posições do cátodo.

O estudo da cinética de crescimento de camadas de nitretos em estágios iniciais de formação [7-8], o aparecimento e o desaparecimento de fases metaestáveis têm sido tratados em vários trabalhos [9-12], em que são apontados mecanismos, modelos de crescimento e as mais importantes propriedades de diversas estruturas. Entretanto, estudos que tenham como objetivo a caracterização do perfil das amostras nitretadas, sob os mesmos parâmetros, mas resfriadas em condições diferentes, não foram ainda desenvolvidos adequadamente.

Desse modo, torna-se importante, para a caracterização das amostras, o estudo do efeito das condições de resfriamento sobre as amostras nitretadas, principalmente, do ponto de vista da indústria, pois o tempo de processamento constitui uma variável fundamental [13].

Este trabalho objetiva caracterizar os perfis das camadas das amostras nitretadas, nas mesmas condições e resfriadas em condições diferentes. O primeiro procedimento usado consistiu no resfriamento das amostras dentro da câmara, sob vácuo e, o segundo, no resfriamento das amostras em ar. As caracterizações das camadas foram realizadas por meio de microscopia ótica (OM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), difração de raios X (XRD), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e microdureza Vickers. Por meio dessas técnicas, comprovou-se o grande efeito do modo de resfriamento na morfologia das camadas obtidas.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de ferro puro, de formas retangulares, foram mecanicamente lixadas e polidas em cromo. Em seguida, imersas em álcool, foram limpas em ultra-som.

O equipamento utilizado na nitretação é similar ao descrito por Alves et al. [4]. Ele consiste, basicamente, de uma câmara principal, um sistema de vácuo, um sistema de gás, uma fonte de alimentação e um sistema de aquisição de dados.

Os dois grupos de amostras foram nitretados em uma mistura de gás 80 % vol. H_2 e 20 % vol. N_2 , a uma pressão de 400 Pa, frequência de 9 kHz, temperatura de 580°C e períodos de 90 minutos. O grupo A foi resfriado sob vácuo dentro da câmara e o grupo B foi resfriado em ar fora da câmara. A temperatura foi monitorada por um termopar colocado no centro do cátodo.

As análises microestruturais foram feitas usando um microscópio eletrônico de varredura LEICA/Cambridge Stereoscan 440, equipado com um espectrômetro Oxford eXL (espectrometria por dispersão de energia de raios X -EDS) e as análises de difração de raios X (XRD) foram feitas usando um difratômetro Siemens D5000.

Foi empregado um monocromador de grafite e fonte de radiação $Cu K\alpha$ operando em 40kV e 40 mA. Os padrões de difração de incidência rasante (GID) foram obtidos com ângulos de incidência de 1, 2 e 5 graus, com 2θ variando de 25° a 140° e intervalos de 0.02° por segundo.

As análises de XPS foram feitas sob ultra alto vácuo (pressão abaixo de 10^{-7} Pa), usando um espectrômetro Kratos XSAM HS, com fonte de raios X de $Mg K\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ eV). As energias de ligação foram referenciadas pela linha C 1s do carbono adventício a uma energia de 284,8 eV. As amostras foram limpas utilizando bombardeamento de íons de argônio (energia cinética de 2 keV, pressão parcial de 2×10^{-5} Pa).

Os espectros de alta resolução C 1s, O 1s e N 1s foram ajustados com função gaussiana e o espectro Fe 2p, com uma função mista gaussiana/lorentziana (50/50). O método de subtração de fundo de Shirley e uma rotina de mínimos quadrados foram aplicados na análise dos espectros. Para as análises quantitativas, foi utilizado o fator de sensibilidade $F 1s = 1,0$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 apresentam, respectivamente, as micrografias ótica e eletrônica das camadas obtidas nas amostras resfriadas dentro da câmara. As Figuras 3 e 4 mostram as micrografias das camadas obtidas nas amostras resfriadas ao ar. Verificam-se as variações morfológicas nas camadas decorrentes dos dois tratamentos. No caso das amostras resfriadas dentro da câmara de nitretação, a micrografia eletrônica (Figura 2) apresenta a região de interface entre a camada de nitreto e a zona de difusão com apenas alguns pequenos retalhos da fase γ , abaixo da camada de nitreto. Pode-se observar ainda uma descontinuidade na ligação entre a fase γ e a zona de difusão. No caso das micrografias eletrônicas de uma amostra nitretada e resfriada em ar (Figura 4), podem-se observar uma camada de óxido sobre a camada de nitretos e a camada da fase γ entre a zona de difusão e os nitretos. As interfaces entre essas regiões podem ser observadas com uma melhor continuidade do que nas amostras resfriadas a vácuo.

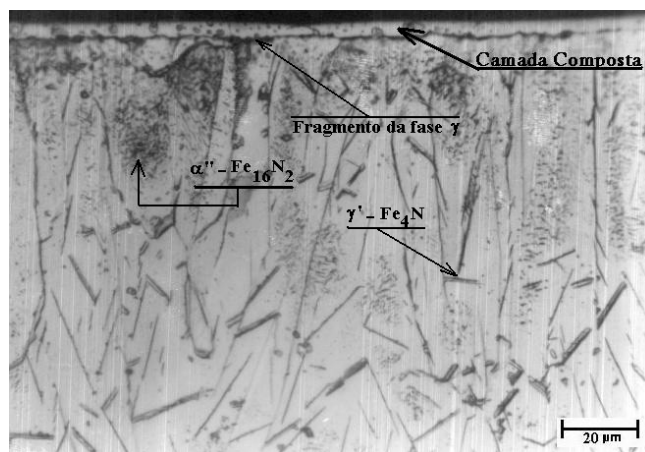


Fig. 1. Micrografia ótica da seção transversal do ferro nitretado a plasma e resfriado a vácuo, dentro da câmara.

A micrografia, apresentada na Figura 1, corresponde a uma das amostras resfriadas dentro da câmara. Na zona de difusão, principalmente em sua parte superior, observa-se a precipitação da fase α'' - $Fe_{16}N_2$. Abaixo dessa região, nota-se a formação de agulhas da fase γ' - Fe_4N . A Figura 3 mostra a micrografia de uma das amostras resfriadas em ar. Pode-se verificar o efeito da taxa de resfriamento no aspecto microestrutural do material, pois não apresenta a formação de agulhas de γ' - Fe_4N , mas apresenta uma grande quantidade de α'' - $Fe_{16}N_2$ na zona de difusão.

A morfologia e as estruturas dos nitretos no ferro puro foram estudadas por vários autores [6, 8, 11, 12] e a presença desses dois tipos de nitretos, α'' - $Fe_{16}N_2$ e γ' - Fe_4N , na forma de agulhas pequenas e grandes, respectivamente, é conhecida. A estrutura metaestável tetragonal de corpo centrado α'' - $Fe_{16}N_2$ tem um plano $\{001\}$ coerente com o plano do ferro- α $\{001\}_\alpha$, e a estrutura estável cúbica de face centrada tem o plano $\{113\}$ coerente com o plano do tipo $\{210\}_\alpha$ do ferro α [14]. Para Inokuti et al. [14], a formação de α'' - $Fe_{16}N_2$ varia

em função da temperatura e do gás utilizado na nitretação. Segundo os autores, a permanência em temperaturas mais elevadas, e por mais tempo, favorece a formação do nitreto $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. Com relação às amostras resfriadas mais rapidamente, sob temperatura médias mais baixas, ocorre a formação de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. Neste estudo, ficou comprovado que as amostras resfriadas em ar apresentam grande quantidade da fase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$.

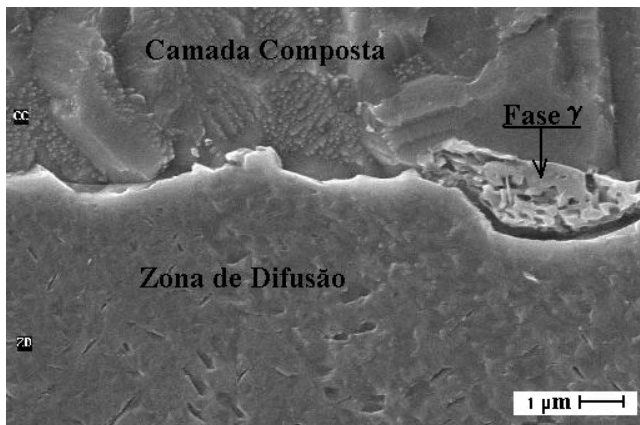


Fig. 2. Micrografia eletrônica da interface entre a camada composta e zona de difusão na superfície do ferro nitretado à plasma e resfriado a vácuo, dentro da câmara.

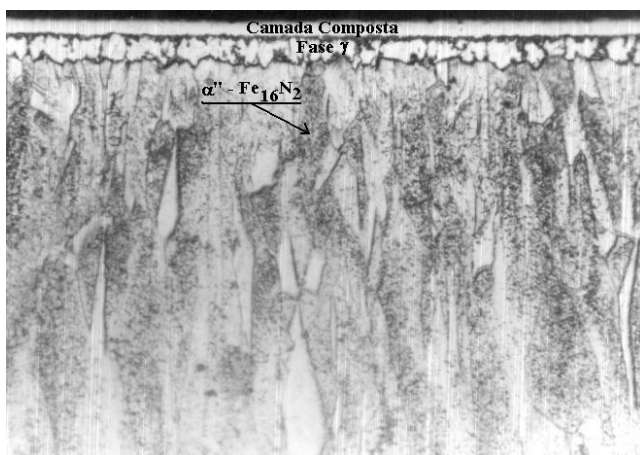


Fig. 3. Micrografia ótica da seção transversal do ferro nitretado à plasma e resfriado em ar, fora da câmara.

Conforme pode ser visto na Figura 4, abaixo da camada dos compostos, nas amostras resfriadas em ar, formou-se uma região constituída de grãos equiaxiais de ferro γ . Entretanto, nas amostras resfriadas lentamente sob vácuo, houve a quase total dissolução da estrutura mencionada. Essa mesma fase foi observada por Kurny [12] no estudo da formação de austenita, durante a nitretação do ferro. A fase austenítica foi detectada nas amostras nitretadas em tempos curtos, em temperaturas que variaram de 500 a 550 °C. Observou-se o desaparecimento da fase- γ para tempos maiores.

A presença da fase γ entre a camada de nitreto e a zona de difusão foi relatada por vários autores. Segundo Metin e Inal [11], o nitrogênio intersticial estabiliza a fase γ nas temperaturas acima de 590°C. Observando-se o diagrama de fase

Fe-N [15], pode-se constatar que a fase γ se transforma em γ' e α . Embora a estabilidade da fase γ somente possa ser observada acima de 590°C, a presença dessa fase entre a camada de nitreto e a zona de difusão pode ser explicada, de acordo com o modelo apresentado por Kurny [12], da seguinte forma: a austenita decompor-se-ia nas fases γ' e α sob resfriamento lento. Com velocidades rápidas de resfriamento, a saturação de nitrogênio diminuiria a temperatura de transformação martensítica M_s e a fase γ metaestável seria mantida.

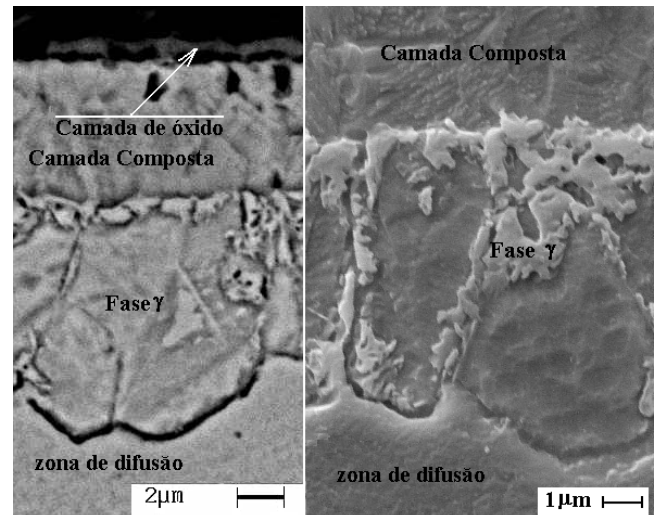


Fig. 4. Micrografias eletrônicas da seção transversal do ferro nitretado à plasma com as seguintes camadas presentes: composta, fase γ e zona de difusão.

As Figuras 5 e 6 mostram as diferenças nas topografias e nos tamanhos dos grãos, resultantes das condições de resfriamento a que cada grupo de amostras foi submetido. As amostras resfriadas dentro da câmara são cobertas com grãos de vários tamanhos com uma alta porosidade entre eles, o que aumenta consideravelmente a área de contato entre a atmosfera de nitretação e os materiais das camadas superficiais. As amostras resfriadas fora da câmara são cobertas com grãos aglomerados sem a presença de poros. As diferenças topográficas entre os dois grupos de amostras podem ser explicadas pelas taxas de resfriamento e pela atmosfera presente durante o resfriamento. Conforme mencionado, para o primeiro grupo, o resfriamento ocorreu sob vácuo e, para o segundo, as amostras foram resfriadas à atmosfera ambiente. Portanto, a presença de oxigênio favoreceu a formação da camada de óxido sobre a camada de nitreto. Esse fato foi confirmado pela detecção de nitrogênio na superfície das amostras do grupo A. Na superfície das amostras do grupo B, foi observada uma grande quantidade de oxigênio e total ausência de nitrogênio.

O perfil de microdurezas dos dois grupos de amostras foi obtido utilizando-se um microdurômetro (Vickers), com cargas de 10 e 25 g. Foram feitas dez indentações em diferentes localizações sobre a superfície e sobre as diversas camadas existentes para obter o perfil de microdurezas. Os resultados são mostrados na Figura 7. Para o grupo A, a dureza diminui rapidamente, tendo alcançado seu máximo

na superfície. Entretanto, para o grupo B, o valor máximo da dureza ocorreu na camada composta.

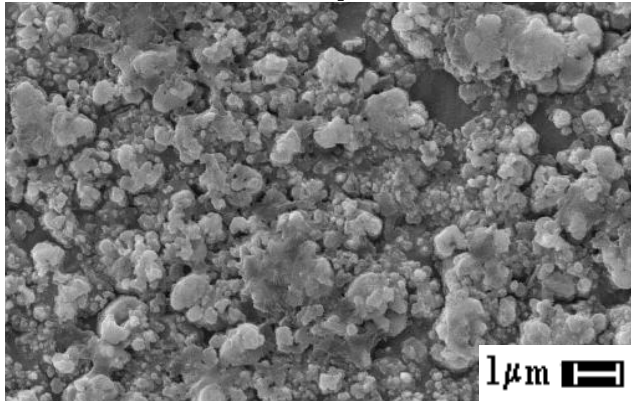


Fig. 5. Micrografia eletrônica da superfície do ferro nitretado à plasma e resfriado a vácuo, dentro da câmara.

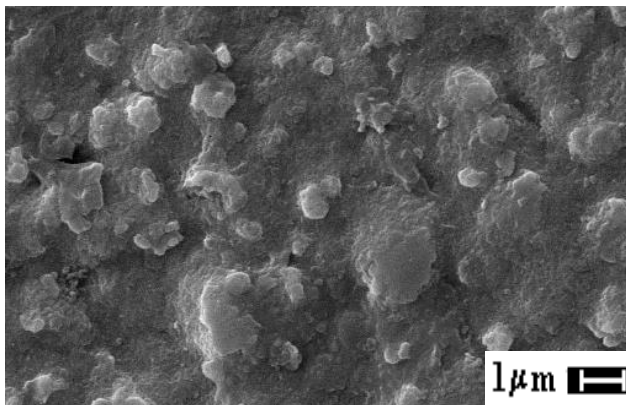


Fig. 6. Micrografia eletrônica da superfície do ferro nitretado à plasma e resfriado em ar, fora da câmara.

As Figuras 8 e 9 exibem os padrões de difração de incidência rasante (GID) dos dois grupos de amostras nitretadas, obtidos com ângulos de incidência de 1, 2 e 5°, que revelaram a presença das fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ -Fe₄N. O grupo A apresentou uma maior intensidade dos principais componentes da camada de nitreto (ϵ e γ) em relação ao grupo B. As linhas de difração das fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ -Fe₄N da camada de nitreto das amostras resfriadas ao ar quase não aparecem devido à presença das camadas de óxidos (Fe₂O₃ e Fe₃O₄), que cobrem a camada de nitreto. A penetração dos raios X para um ângulo de incidência de 1° fica em torno de 1μm, o que significa uma penetração apenas na camada de óxido. XPS foi usada para investigar o estado químico da superfície do ferro nitretado à plasma. As Figuras 10a, 10b, 11a e 11b apresentam os espectros Fe 2p das superfícies antes e depois do bombardeamento iônico nas amostras nitretadas por 90 minutos (grupos A e B) e resfriadas a vácuo e ar.

Os resultados das energias de ligação (E_{Lig}) e as razões atômicas (Fe^{+3}/Fe^{+2}) estão resumidos na Tabela 1. Os valores nominais dos componentes Fe^{+3} e Fe^{+2} resultaram em variações importantes nos cálculos comparativos entre os dois tipos de íon. Tais relações mostram uma maior presença de Fe^{+3} no ferro nitretado à plasma resfriado dentro da câmara e indicam que o ferro está em um estado de maior oxidação, portanto, maior passividade.

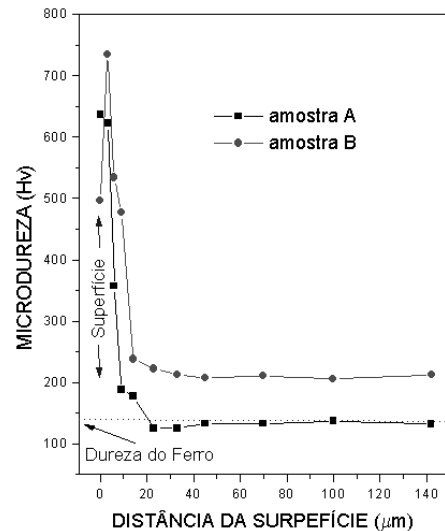


Fig. 7. Efeito do resfriamento no perfil de microdureza.

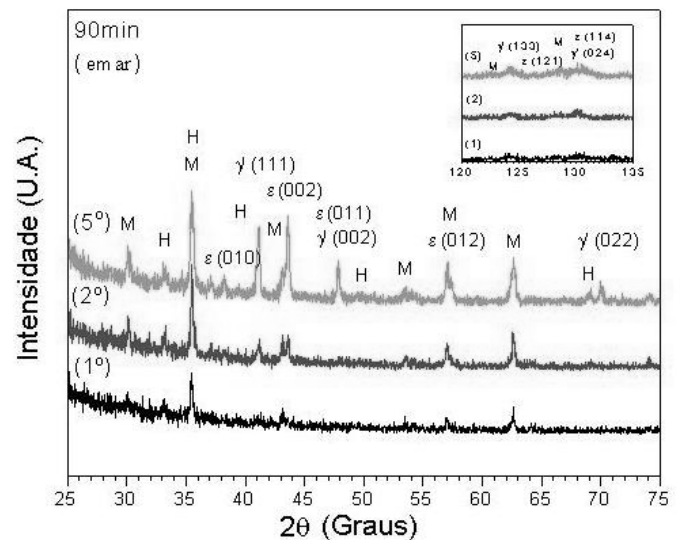


Fig. 8. Difratogramas de uma amostra de ferro nitretado à plasma por 90 minutos e resfriada a vácuo, dentro da câmara.

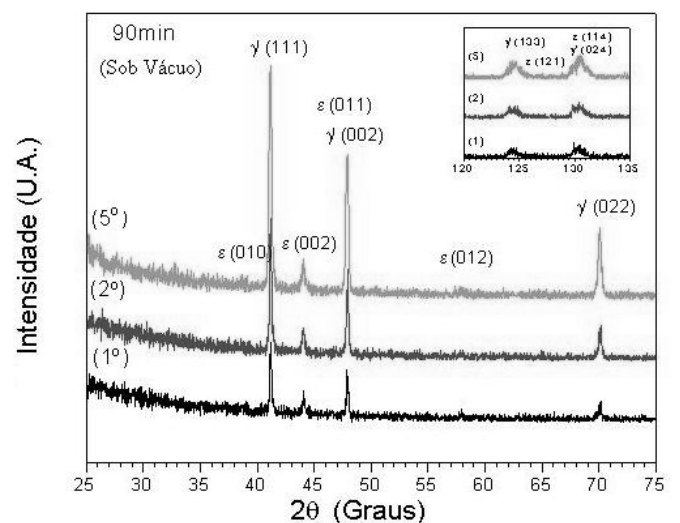


Fig. 9. Difratogramas de uma amostra de ferro nitretado à plasma por 90 minutos e resfriada em ar, fora da câmara.

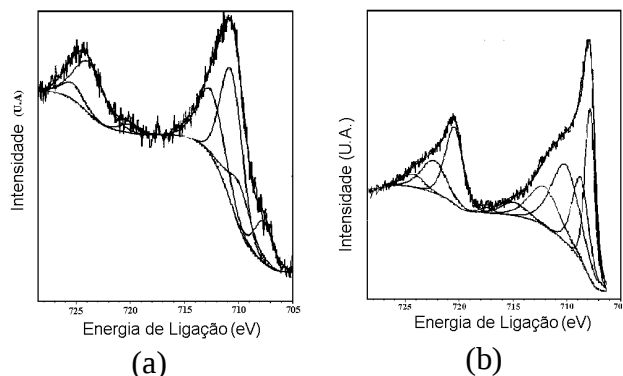


Fig. 10. Espectros Fe 2p das amostras nitretadas e resfriadas dentro da câmara (a) antes e (b) depois do bombardeamento iônico.

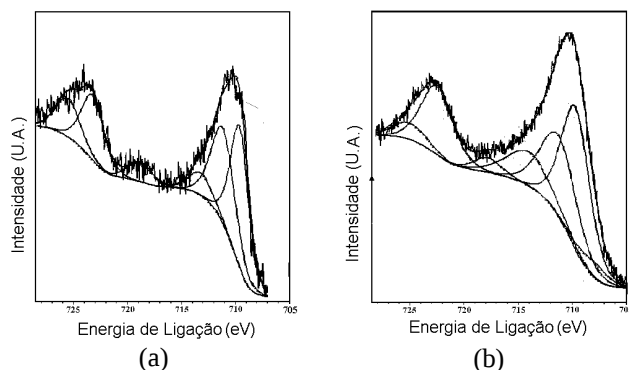


Fig. 11. Espectros Fe 2p das amostras nitretadas e resfriadas fora da câmara (a) antes e (b) depois do bombardeamento iônico.

A distinção entre os óxidos é um dos principais problemas tratados em diversos trabalhos que utilizam a espectroscopia de fotoeletrons [16-18]. As Figuras 10 e 11 ilustram esta dificuldade: verifica-se que a composição da superfície do óxido de ferro no grupo A, antes do bombardeamento iônico, é pobre em Fe^{+2} , levando a relação $(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2})$ para valores maiores do que 1. Por outro lado, após o bombardeamento iônico, nesse mesmo grupo de amostras, a relação se apresentou menor do que 1 (Tabela 1). Entretanto, é importante observar que o grupo B apresentou relações parecidas $[(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) \approx 0.8]$ antes e depois do bombardeamento iônico.

O pico a aproximadamente 707 eV refere-se ao ferro metálico [18] e não apareceu nas amostras resfriadas em ar. Nas amostras resfriadas sob vácuo (grupo A), o pico referente a Fe^0 só apareceu após o bombardeamento iônico com argônio. O pico de aproximadamente 708 eV está associado ao nitreto de ferro.

O pico de aproximadamente 710 eV, nas amostras do grupo A antes do bombardeamento iônico, corresponde a Fe^{+3} , indicando a presença de uma camada de óxido Fe_2O_3 [19]. Por outro lado, o componente com energia de ligação de aproximadamente 709 eV (grupo A), depois do bombardeamento iônico, está relacionado a Fe^{+2} . Esse fato indica a presença do óxido Fe_3O_4 abaixo do óxido Fe_2O_3 e em contato com a camada de nitreto. O espectro Fe 2p do grupo B contém semelhantes contribuições de Fe^{+2} e Fe^{+3} , o que pode ser uma indicação da presença dos dois óxidos antes e depois do bombardeamento iônico.

Tabela 1: As energias de ligação (eV) e as razões entre os íons ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) obtidas por XPS para as amostras de ferro nitretado à plasma.

	$E_{\text{Lig}}(\text{eV})$ Fe 2p _{3/2} (antes B _{iônico})	$(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$	$E_{\text{Lig}}(\text{eV})$ Fe 2p _{3/2} (depois B _{iônico})	$(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$
A	707,7 (16%) 709,9 (22%) 710,7 (62%)	2, 82	707,0 (26%) 707,9 (21%) 709,4 (34%) 711,5 (19%)	0,56
B	710,0 (54%) 711,5 (46%)	0,85	707,9 (6%) 709,7 (55%) 711,3 (39%)	0,71

O espectro O 1s pode ser ajustado por três picos: um deles com energia 530,0 eV, devido ao O^{2-} ; outro, com energia de ligação 531,3 eV, correspondente ao OH^- [18]; e, um terceiro pico, com energia de ligação 532,7 eV, devido ao C-OH. A energia de ligação do pico N 1s, após o bombardeamento iônico com argônio, para as amostras do grupo A, foi 397,6 eV, que concorda com o valor referente à fase $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ [18]. Para os dois grupos de amostras, ocorreu um segundo pico de menor intensidade de aproximadamente 400 eV, que corresponde ao nitrogênio na presença de oxigênio [18].

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que as condições de resfriamento alteram o perfil microestrutural das camadas das amostras nitretadas e das regiões adjacentes ao substrato. Nas amostras resfriadas lentamente dentro da câmara, formou-se uma camada mista de nitretos dos tipos $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. Abaixo da camada de nitretos foram detectados fragmentos da fase γ . As amostras resfriadas em ar apresentaram variações morfológicas significativas. Foi formada uma camada mista de nitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ e, sobre ela, outra camada mista de óxidos de ferro Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Sob a camada de nitretos ocorreu uma grande variação microestrutural em uma faixa das amostras, onde a matriz, originalmente ferrítica, transformou-se em austenítica, com grãos equiaxiais, decorrentes da saturação do nitrogênio.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FAPESP (processos 1995/0677-0 e 1998/15543-8) e CNPq. Os autores desejam agradecer Eliezer Dias Francisco pelas micrografias óticas.

REFERÊNCIAS

1. E. Menthe, K. T. Rie, J. W. Schultze, and S. Simson, Surf. Coat. Technol. 74/75, 412 (1995).
2. E. J. Miola, S. D. Souza, P. A. P. Nascente, M. Olzon-Dionysio, C. A. Olivieri, and D. Spinelli, Appl. Surf. Sci. 144-145, 272 (1999); J. Vac. Sci. Technol. A 18, 2733 (2000).
3. J. Piekoszewski, Z. Werner, J. Langner, and L. Walis, Surf. Coat. Technol. 106, 233 (1998).
4. C. Alves, J.A. Rodrigues, A.E. Martinelli, Surf. Coat. Technol. 122, 112 (1999).
5. M. A. J. Somers, B. J. Kooi, W. G. Sloof, and E. J. Mittemeijer, Mat. Sci. Forum. 154, 87 (1994).

6. J. Michalski, Surf. Coat. Technol. 59, 321 (1993).
7. L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy, and M. Gantois, Metall. Mater. Trans. 27A, 1823 (1996).
8. U. Figueroa, J. Oseguera, and P.S. Shabab-Retchkiman, Surf. Coat. Technol. 86/87, 728 (1996).
9. V. I. Dimitrov, J. D'Haan, G. Knuyt, C. Quasyhaegens, and L. M. Stals, Appl. Phys. A, 63, 475 (1996).
10. O. Salas, U. Figueroa, M. Palacios, and J. Oseguera, Surf. Coat. Technol. 86/87, 332 (1996).
11. E. Metin, O. T. Inal, J. Mat. Sci. 22, 2783 (1987).
12. A.S.W. Kurny, J. Less-Common Metals, 144, 201 (1988).
13. R. Grün, and H. J. Günther, Materials Sci. and Eng. A 140, 435 (1991).
14. Y. Inokuti, N. Nishida, and N. Ohashi, Metall. Trans. A 6, 773 (1975).
15. V. Raghavan, J. Phase Equilibria 18, 158 (1997).
16. T.-C. Lin, G. Sesadri, and J.A. Kelber, Appl. Surf. Sci. 119, 83 (1997).
17. I.D. Welsh and P. M. A. Sherwood, Phys. Rev. B 40, 6386 (1989).
18. D.L. Cocke, M. Jurcik-Rajman, and S. Veprek, J. Electrochem. Soc. 136, 3655 (1989).
19. L. Lefèvre, T. Belmonte, T. Czerwicz, A. Ricard, and H. Michel, Appl. Surf. Sci. 153, 85 (2000).