

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PARA NITRETAÇÃO IÔNICA

Carlos A. dos Santos
Clodomiro Alves Jr.

Nitretação é um tratamento superficial usado desde 1908. No primeiro processo registrado utilizava-se um fluxo de NH_3 , o qual reagia com a superfície da amostra a temperaturas de aproximadamente 500 C. A principal dificuldade deste método era a formação de uma camada superficial quebradiça, denominada camada branca (CB). Desde então, o método tem sido progressivamente melhorado. O mais recente avanço tem sido o desenvolvimento do que se denomina implantação iônica. Outro método similar é a nitretação iônica com descarga luminosa, a qual reduz sensivelmente a CB. Estudos recentes têm sugerido a existência de um efeito sinérgico resultante do uso da nitretação iônica seguida pela implantação iônica de nitrogênio. Objetivando investigar esta questão, foi desenvolvido, no DFTE/UFRN, um sistema para nitretação iônica, cujos resultados preliminares serão apresentados neste artigo. Amostras de aços carbono comerciais, tipo AISI 1020 e AISI 1040, tratadas em diversas condições foram submetidas a ensaios metalográficos, de microdureza e de corrosão.

-
- C.A. dos Santos - Doutor em Física, Professor Adjunto do Departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN.
- C. Alves Jr. - Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Professor Adjunto do Departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN.

1. INTRODUÇÃO

O endurecimento superficial de aços, obtido com os mais diversos tratamentos termo-químicos, é uma prática corriqueira em metalurgia há muito tempo. Sabe-se, por exemplo, que o processo de cementação já era usado durante o império romano⁽¹⁾.

Por volta de 1908, nos EUA, Machlet⁽²⁾ desenvolveu um método denominado nitretação, que consistia na introdução de nitrogênio através da exposição do aço a um fluxo de amônia a temperaturas da ordem de 500 C. Apesar de resultados relativamente satisfatórios, o método Machlet apresentava o grave problema de produzir uma camada superficial quebradiça que se desprendia em serviço. Em 1921 Fry patenteou na Alemanha um novo método, com o qual pretendia superar as dificuldades existentes no processo anterior⁽²⁾. A principal contribuição de Fry foi descobrir que a introdução de elementos liga (Al, Cr, V, Mo, Mn) reduzia sensivelmente a espessura da camada quebradiça, posteriormente denominada camada branca (CB).

Desde então as pesquisas têm se concentrado na tentativa de se evitar ou minimizar a formação da CB. A razão para isso é que, sendo quebradiça, a camada se desprende quando a peça é colocada em serviço, tornando obrigatório a sua remoção. Todavia, a experiência demonstrou que o custo da remoção é tão alto quanto o tratamento de nitretação.

Um passo importante na direção de uma solução satisfatória foi dado em 1932, com o advento da nitretação iônica⁽³⁾, cujos fundamentos são apresentados na seção seguinte. A nível de aplicação industrial a nitretação iônica só veio a ser efetivamente utilizada nos anos sessenta. Apesar de reduzir sensivelmente o tempo de tratamento e de ser um processo consideravelmente mais limpo do que os convencionais, a nitretação iônica não é capaz de eliminar a CB. A total eliminação desta camada só foi possível com a utilização, por volta de 1972, da técnica denominada implantação iônica^(4, 5).

Esses dois últimos métodos de nitretação apresentam algumas semelhanças metodológicas, embora suas faixas de aplicabilidade sejam diferentes. Em geral a implantação iônica é utilizada em componentes mecânicos de elevada sofisticação e alto custo finan-

ceiro (p.ex. turbinas de aeronaves), enquanto que a nitretação iônica, pelo seu reduzido custo operacional e também por causa de algumas das suas limitações, é mais apropriada às aplicações com menor grau de sofisticação. Todavia, uma descoberta recente abriu novas perspectivas de aplicação de ambas as técnicas. Trata-se do efeito sinérgico obtido com a implantação de nitrogênio em aços previamente nitretados por meio de processos termoquímicos. As amostras duplamente tratadas apresentam resistência ao desgaste muito superior àquelas tratadas com apenas uma das técnicas.

Objetivando investigar esse efeito, (em colaboração com o grupo de implantação iônica do IF - UFRGS), bem como dominar e transferir para a indústria a tecnologia da nitretação iônica, foi desenvolvido no DFTE-UFRN um sistema de "glow-discharge", cuja eficiência operacional foi testada com o tratamento de aços comerciais do tipo AISI 1020 e AISI 1040. Ensaio metalográfico foram utilizados para monitorar a espessura da camada nitretada; perfis de microdureza permitiram estimar a profundidade efetiva; finalmente ensaios qualitativos de corrosão comprovam a eficiência operacional do sistema aqui desenvolvido.

2. FUNDAMENTOS DA NITRETAÇÃO IÔNICA

A nitretação iônica^(3, 6-8) é realizada numa câmara (Fig.1) de onde o ar é substituído por uma mistura de nitrogênio e hidrogênio, na proporção entre 10 e 20% de N_2 . Mantendo-se a mistura a uma baixa pressão (1 - 20 Torr), e aplicando-se entre os eletrodos uma tensão entre 500 e 1000 volts, estabelece-se uma descarga com densidade de corrente entre 10 e 100 mA/cm².

Todo o processo tem início com a geração ocasional de um par íon-eletron, resultante da interação de um raio cósmico com um átomo da mistura gasosa⁽⁹⁾. Nas condições acima indicadas, as velocidades dos eletrons são tão altas, e as interações entre eles e os átomos da mistura são tão frequentes que a cascata de ionização atinge uma condição de equilíbrio instantânea. A descarga assim formada é conhecida como descarga luminosa ("glow-discharge").

Os íons N^+ gerados na descarga são acelerados em direção ao catodo, e ao atingirem participam de três eventos: pulverização superficial do catodo, absorção gasosa e difusão. Esta ocorre

porque sob as condições acima especificadas a temperatura do catodo atinge valores da ordem de 500 C.

Inicialmente a transferência de energia do íon N^+ para os átomos de Fe (e outros elementos da superfície) provoca pulverização seguida de reação química com formação de nitretos de ferro ricos em nitrogênio. Moléculas desses nitretos são absorvidas pela superfície, transformam-se em nitretos mais ricos em ferro e promovem a difusão do nitrogênio para o interior do catodo. Desse modo, a peça tratada apresenta três regiões, conforme esquema apresentado na Fig. 3.

A camada mais externa, geralmente denominada camada branca ou zona de compostos é a região mais efetiva em termos de proteção do material. Sua espessura e composição química dependem das condições do tratamento, cujos parâmetros básicos são: pressão na câmara (1-30 Torr); tensão entre eletrodos (500-1000 V); proporção gasosa H_2/N_2 (10-20% N_2) e temperatura do catodo (400-500 C).

Em geral espera-se a formação nessa região dos nitretos ϵ - Fe_xN ($2 \leq x \leq 3.2$), γ' - Fe_4N e α'' - $Fe_{16}N_2$ ⁽⁶⁾. Todavia, estudos com implantação iônica sugerem que é mais provável a formação de carbonitretos isomorfos aos nitretos acima^(10,11). Por outro lado, sabe-se que a melhor proteção superficial é obtida quando ocorre a precipitação dos carbonitretos ϵ - $Fe_3(C,N)$ ⁽¹²⁾. Portanto, uma avaliação prévia do tratamento pode ser efetuada com uma análise química da superfície, através, por exemplo, da espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS)⁽¹³⁾.

Logo abaixo da camada de compostos há uma região profunda denominada zona de difusão, na qual os átomos de nitrogênio se incorporam intersticialmente à matriz do aço, ou precipitam-se sob a forma de um nitreto diluído ($Fe_{16}N_2$). Acredita-se que essa região desempenha papel importante na resistência à fadiga⁽¹²⁾.

3. ASPECTOS OPERACIONAIS DO PROTOTIPO

Conforme pode-se ver na Fig. 2, o sistema desenvolvido no DFTE-UFRN consta essencialmente de três módulos: A câmara de nitretação, o sistema de vácuo e a fonte de tensão. A câmara, feita em pirex, tem diâmetro de 20 cm e altura de 40 cm. As flanges (inferior e superior) foram confeccionadas em aço inox, e têm conexões para o sistema de vácuo e para admissão da mistura gasosa. Os eletrodos são móveis pa

ra permitir a variação de mais um parâmetro, qual seja a distância entre os eletrodos. A amostra é colocada em contacto com o catodo, sendo sua temperatura medida com um termopar de cromel-alumel.

O sistema de vácuo consta de uma bomba mecânica e de uma difusora. Entre a difusora e a câmara de nitretação há um "trap" de nitrogênio líquido para reduzir o nível de contaminação. A pressão total na câmara (1 - 30 Torr) é medida com um manômetro do tipo barométrico.

A fonte de tensão DC é ajustável através de um variac (1500 W) cuja saída controla a tensão de entrada fornecida pela rede elétrica (220 V). O sistema de retificação, composto por quatro etapas de retificação de onda completa ligados em série é alimentado pelo secundário do transformador principal. A corrente de saída é limitada por um resistor externo ligado em série com a câmara de nitretação. Os valores máximos de tensão e corrente, monitorados por um voltímetro e um miliamperímetro instalados no painel frontal, são respectivamente 1000 V e 1 A. A fonte apresenta uma ondulação na saída ("ripple") de aproximadamente 1,2%.

A operação de nitretação inicia com a lavagem da câmara, logo após a introdução da amostra. A lavagem é realizada alternando-se evacuação (10^{-5} Torr) e fluxo de hidrogênio ultra puro. Após a repetição desse procedimento 2 ou 3 vezes, a mistura H_2-N_2 é introduzida na câmara e a alta tensão colocada no valor apropriado.

O sistema permite a variação e o controle da pressão total na câmara; proporção de N_2 na mistura gasosa; alta tensão; temperatura da amostra e tempo de tratamento.

4. ENSAIOS REALIZADOS

Uma vez ajustadas as condições operacionais do sistema, sua eficiência foi avaliada através de vários ensaios com aços carbono (AISI 1020 e AISI 1040) e aço inoxidável AISI 306.

Nessa primeira bateria de ensaios, foi investigado o efeito do tempo de nitretação sobre a espessura da camada branca e sobre o perfil transversal da dureza. Os outros parâmetros envolvidos permaneceram fixos com os seguintes valores: Pressão total na câmara, 15 Torr; proporção de nitrogênio, 20%; alta tensão, 650 V; temperatura da amostra, 550 C.

Os ataques químicos para os ensaios metalográficos foram rea-

lizados durante 15 segundos com NITAL 2% (2% de ácido nítrico e 98% de álcool etílico). Os ensaios de microdureza foram realizados com um microdurômetro comercial, instalado com punção Vickers (pirâmide de base quadrada), utilizando-se carga teste de 50 gramas.

Além dos ensaios quantitativos de metalografia e microdureza, foram realizados ensaios qualitativos de corrosão em névoa salina. A resistência à corrosão foi avaliada simplesmente pelo aspecto visual da amostra.

O efeito do tempo de tratamento sobre a dureza superficial no aço 1020 é apresentado na Fig. 4, sugerindo a existência de um tempo ótimo, acima e abaixo do qual a dureza decresce. Uma questão a ser investigada refere-se a quais parâmetros influenciam esse comportamento, e como se dá essa influência.

A Fig. 5 apresenta o perfil transversal da microdureza da amostra tratada com o tempo ótimo. Como pode se ver, a dureza superficial aumentou de um fator aproximadamente 6. Micrografia dessa mesma amostra é apresentada na Fig. 6. A correlação entre a camada de compostos (Fig. 6) e a camada dura (Fig. 5) é clara; ambas medem aproximadamente 25 μm . Uma questão natural refere-se à eficiência de uma camada tão fina. Com relação às amostras tratadas com nitretação iônica essa questão deve ser investigada, embora saibamos que a espessura em si não é um problema nos casos de amostras implantadas com nitrogênio⁽¹³⁾. Nesses casos a camada implantada é da ordem de 0.1 μm . O que importa é o tamanho dos precipitados (nitretos e carbonitretos), os quais devem ser da ordem de 100 Å.

As amostras, cujas durezas superficiais são apresentadas na Fig. 4 foram colocadas numa câmara de névoa salina até que houvesse indicação de que alguma amostra era mais resistente à corrosão do que as outras. Após 170 horas a única amostra não atacada foi aquela tratada com o tempo ótimo.

Ensaio metalográfico e de microdureza em amostras de aço 1040 confirmam os resultados acima. Nitretação de 1 hora também produziu aumento de um fator 6 na dureza superficial de uma amostra de aço inox 306.

5. CONCLUSÕES

Os resultados aqui apresentados, embora preliminares, constituem indicativo da eficiência do sistema montado no DFTE-UFRN, o qual se presta a uma série de finalidades. Em primeiro lugar ele se presta para sua finalidade precípua que é a nitretação iônica. Por via de consequência o equipamento pode ser utilizado na investigação do efeito sinérgico resultante da implantação iônica de nítrógeno em aços previamente nitretos por processos convencionais, incluindo a nitretação iônica. Nessa área de aplicação o sistema é um excelente ponto de apoio para transferência de tecnologia para o meio produtivo.

Além disso, o sistema pode ser utilizado em várias aplicações tecnológicas de "glow-discharge"; por exemplo fabricação de células solares e desenvolvimento de sistemas de deposição de filmes finos por pulverização ("sputtering").

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro da Fundação Banco do Brasil, da Finep e do CNPq, bem como a colaboração técnica de Djalma R. da Silva (ensaios de corrosão), Murillo M.B. Melo Filho (fonte de alta tensão), Sebastião Spercoski, Antonio Jayme de Souza e Wilson S. Spercoski (componentes Mecânicos), J. de Oliveira e os bolsistas de iniciação científica (Ângelo R.O. Guerra, Célio José Soares, Deistelito C. Junior, Gilmar Anselmo da Silva, Paulo Martins Beltrão Filho e Welson C. Costa).

REFERÊNCIAS

01. CHIAVERINI, V. Tecnologia Mecânica. São Paulo, McGraw Hill, 1978. V. 2, p. 99 - 117.
02. McQUAID, HW. & KETCHAM, W.J. Trans. ASST, 14, 1 - 25, 1928.
03. JINDAL, PC. J. Vac. Sci. Technol., 15, 313 - 14, 1978.
04. dos SANTOS, CA. & BAUMVOL, IJR. 1983 in Ion Implantation Equipment and Techniques ed. H. Ryssel and H. Glawischning (Berlin: Springer) pp. 347 - 56.
05. dos SANTOS, CA. & BAUMVOL, IJR - Ciência Hoje 5, 72 - 6, 1986.
06. SEYBOLT, AU. - Trans. TMS - AIME, 245, 313 - 7, 1978.
07. HUDIS, M. - J. Appl. Phys. 44, 1489 - 96, 1973.
08. ELBERN, AW. Anais do 4º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Florianópolis, Depto. de Engenharia Mecânica, 1980. p. 157 - 68.
09. STUART, RV. - Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering, an improduction. London, Academic Press, 1983.
10. dos SANTOS, CA.; BARROS Jr, BAS de; SOUZA, JP de; BAUMVOL, IJR. Appl. Phys. Lett 41, 237 - 39, 1982.
11. dos SANTOS, CA; BAUMVOL, IJR; GARCIA, EA; BEHART, M - J. Phys. D, 17, 969 - 77, 1984.

12. RIOPELLE, JA. AFS Trans. 83, 283 - 90, 1975
13. dos SANTOS, CA - Composição Superficial e Propriedades Mecânica e Tribológicas de Aços Carbono Implantados com Nitrogênio. Tese de Doutorado, IFW_UFRGS, Porto Alegre, p. 177, 1984.

ABSTRACT

Nitriding is a surface treatment used since 1908. The first registered process used a flow of NH_3 reacting with the sample at approximately 500 C. The difficulty of this method was the establishment of a brittle surface layer, named white layer (WL). Since that time the method has been successively improved. The more recent and interesting alternative is the ion implantation. Another similar method is the glow discharge ion nitriding, which reduce sensively the WL. Recent studies has suggested the existence of a synergistic effect by using ion nitriding followed by ion implantation. In order to investigate this question, we have developed, at the DFTE/UFRN, an ion nitriding machine, whose preliminary results will be presented in this paper. Samples of commercial carbon steels AISI 1020 and AISI 1040 treated in several conditions were submitted to metallographic, microhardness and corrosion essays.

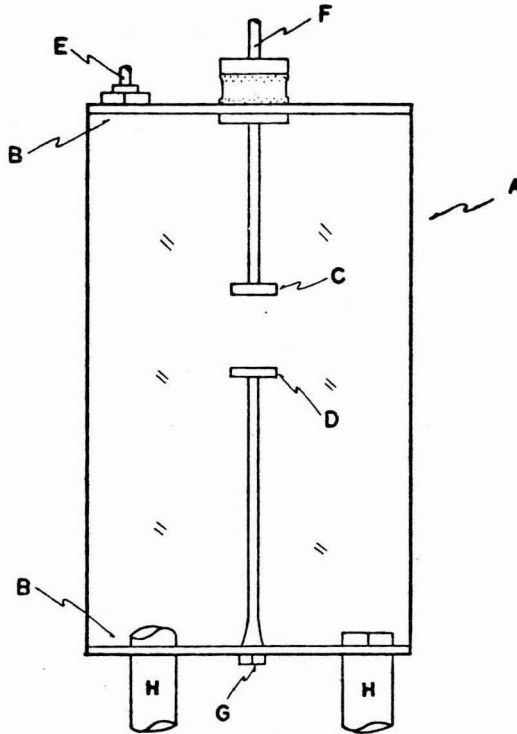


Fig. 1 - Representação esquemática da câmara de nitretação: A - Tu-
bo de pirex; B - Flanges de aço inox; C - Anodo; D - Cato-
do (Suporte da amostra); E - Conexão para entrada de gás
e manômetro da câmara; F - Conexão para aterramento; G -
Conexão para alta tensão e termopar ; H - Conexão para
sistema de vácuo.

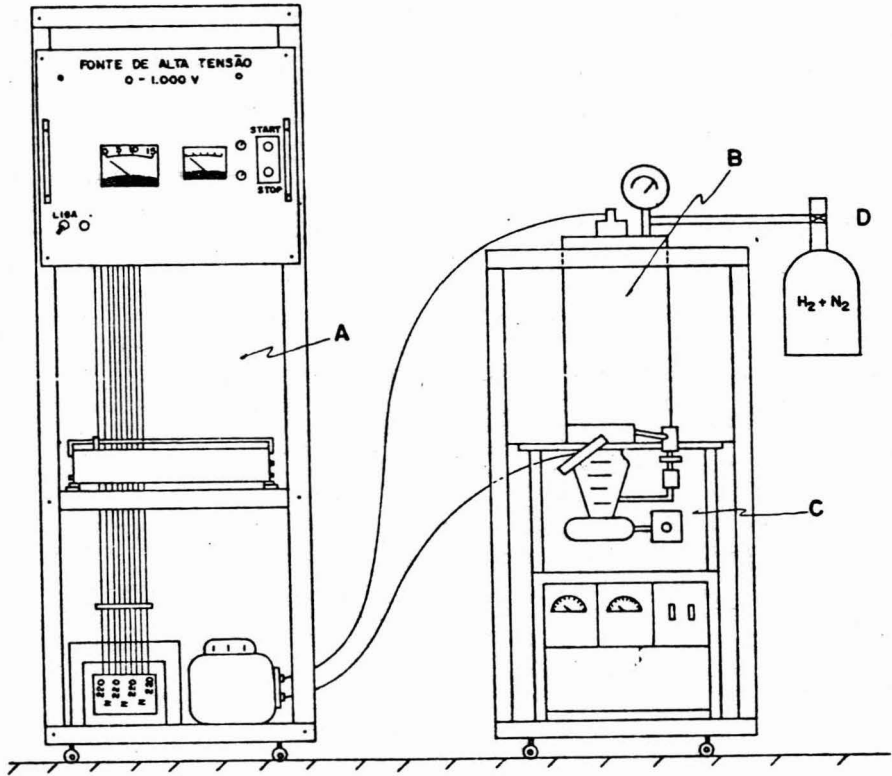


Fig. 2 - Representação esquemática do sistema completo: A - Fonte de alta tensão; B - Câmara de nitretação; C - Sistema de Vácuo; D - Mistura gasosa.

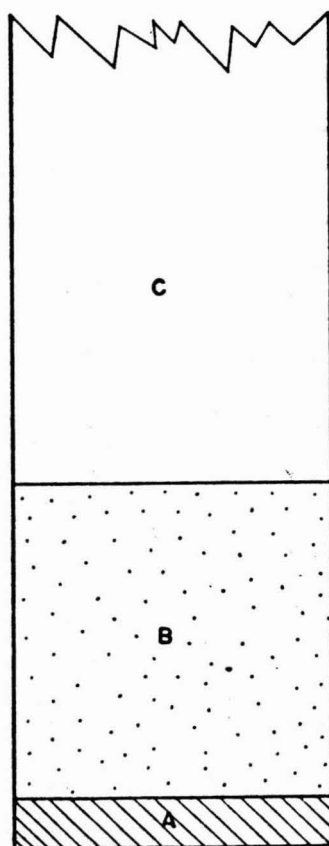


Fig. 3 - Representação esquemática do perfil transversal de uma amostra nitretada: A - Camada de compostos; B - Zona de difusão; C - Substrato.

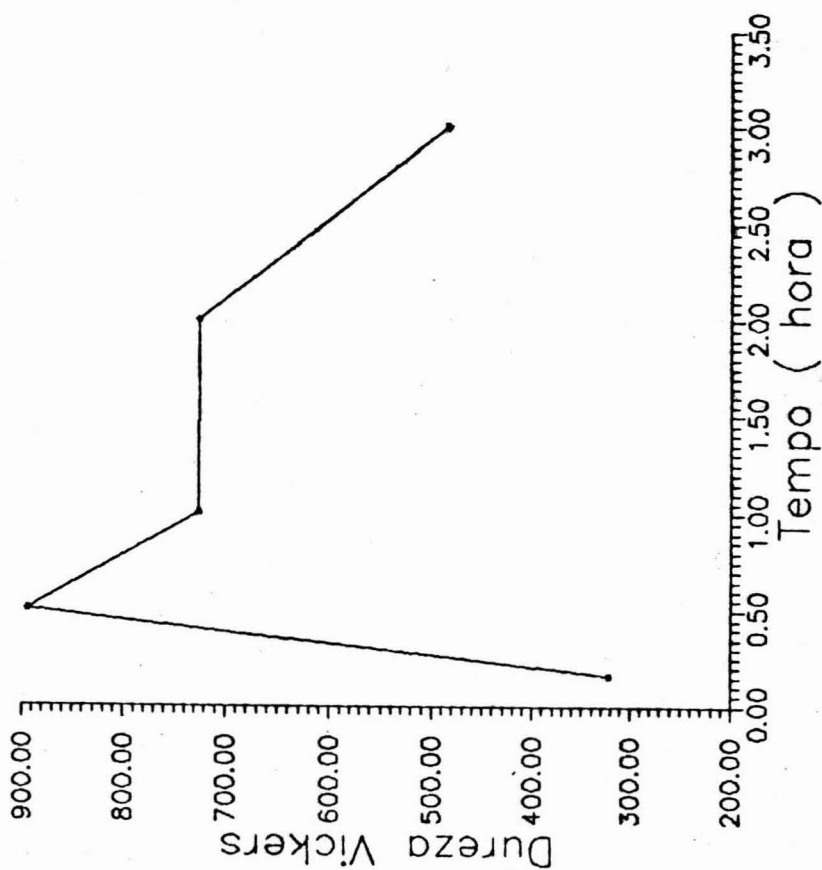


Fig. 4 - Dureza Vickers superficial média versus tempo de tratamento. Os outros parâmetros foram fixados com os seguintes valores: AT = 550 V; P = 15 Torr; T = 550 C.

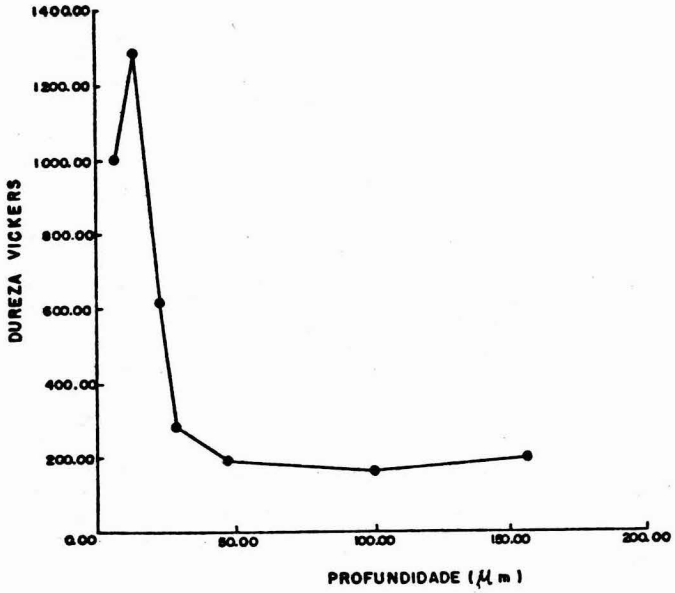


Fig. 5 - Perfil Transversal de dureza Vickers para uma amostra tratada com 0.5 h, nas mesmas condições especificadas na Fig. 4.

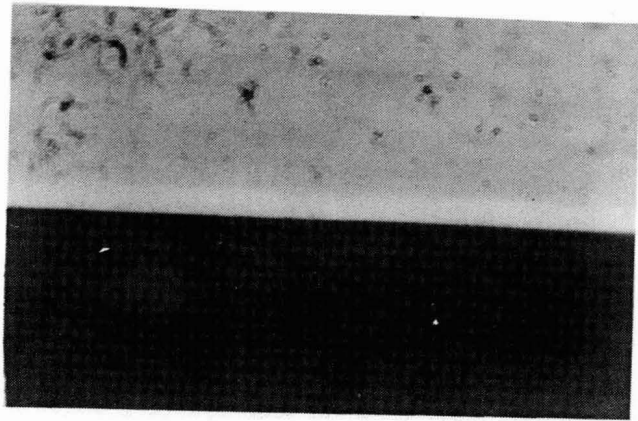


Fig. 6 - Microdureza da amostra considerada na Fig. 5.

