

NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316: UNIFORMIDADE DA CAMADA NITRETADA

F.O. de Araújo^{1*}; R.S. de Sousa²; A.K.G. de Araújo²; K.J.B. Ribeiro²; C. Alves Jr.²

¹Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 59625-900, Mossoró, RN, Brasil

²Labplasma, Departamento de Física – UFRN, Campus Universitário, 59072-970 Natal, RN, Brasil

Recebido: 7 de agosto, 2006; Revisado: 16 de março, 2007

Palavras-chave: nitretação a plasma, camada não uniforme, sputtering.

RESUMO

Nitretação a plasma é uma técnica de endurecimento de superfícies baseada na interação entre o plasma e a superfície metálica exposta. Embora comercialmente estabelecida, uma atenção adicional para o entendimento da nitretação de amostras com geometrias complexas é necessário, devido à formação de camadas nitretadas não uniformes. Neste trabalho, amostras cilíndricas de aço inoxidável AISI 316 com diferentes alturas (1, 3, 5, 8 e 10 mm) foram nitretadas a plasma com pressões de 360 Pa na temperatura de 500° C. A uniformidade da camada nitretada na superfície foi estudada e relacionada às condições de nitretação e aos parâmetros do plasma medidos acima da superfície. A espessura da camada nitretada da superfície aumenta com a altura das amostras. Anéis de erosão são formados. Sua distância das bordas diminui com a altura. A espessura da camada e a uniformidade foram caracterizadas por microscopia óptica e por medidas de microdureza para avaliar o perfil de dureza na região dos anéis.

ABSTRACT

Plasma nitriding is a metal surface hardening technique based on the interaction between plasma and the exposed metal surface. Although commercially established, further attention concerning the understanding of nitriding of samples of complex geometry is required, because of formed non-uniform nitrided layers. In this work, cylindrical stainless steel AISI 316 samples with different height (1, 3, 5, 8 and 10 mm) were plasma nitrided at pressures of 360 Pa, and at temperature of 500 °C. Top surface nitriding layer uniformity were studied and related to the nitriding conditions and plasma parameters above the top surface. The top surface nitrided layer thickness increases with height of the samples. Erosion rings are formed. Their distance from the edges decreases with height. The layer thickness and uniformity was characterized by optical microscopy and for measurements of microhardness to evaluate the profile of hardness in the area of the rings.

1. INTRODUÇÃO

A nitretação por plasma é uma técnica usada na modificação de superfícies metálicas para aumentar a dureza, a resistência ao desgaste e à fadiga de materiais metálicos ferrosos e não ferrosos [1]. Os parâmetros externos da descarga (voltagem, temperatura, pressão, etc), assim como a geometria da peça (dimensões e forma) influenciam significativamente no processo de nitretação e na uniformidade da camada nitretada. O número de trabalhos científicos sobre a influência da geometria complexa das amostras na uniformidade da camada nitretada é limitado, principalmente, a simulações bi dimensionais [2]. Trabalhos experimentais e estudos da relação entre as condições do plasma e a espessura e uniformidade da camada nitretada são necessários.

Esforços têm sido realizados para explicar problemas reais, no contexto da implantação por imersão em plasma, onde usualmente as peças têm forma irregular [3]. Nos últimos anos, simulações 2D e modelos têm sido publicados, todos baseados em equações da dinâmica da partícula relacionadas com as equações de Poisson [4]. Existe uma grande complexidade nos modelos, onde sistemas de equações não-lineares podem ser resolvidos por algoritmos numéricos com alto custo computacional.

Este trabalho apresenta resultados experimentais de nitretação por plasma de amostras cilíndricas que diferem na altura, tratados à pressão de 360 Pa, que é usualmente utilizada na nitretação por plasma. Características da superfície como espessura e irregularidades da camada são discutidas à luz dos modelos semi-qualitativos existentes na literatura.

2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

A bainha reveste uniformemente o cátodo, dirigindo íons na direção normal à superfície. Esta constatação torna-se questionável no caso de superfícies contendo partes irregulares e complexas [5], pois é sabido que o campo elétrico em superfícies condutoras no vácuo apresenta singularidades nas proximidades de bordas, pontas e cantos.

Em situações de cátodos contendo bordas ou pontas finas, Watterson [3] construiu um modelo mostrando que nas proximidades das bordas o ângulo de incidência é oblíquo e o fluxo iônico tem um valor máximo, perto, mas não exatamente na borda.

* odolbert@yahoo.com.br

Para a parte plana do cátodo, longe da borda, o fluxo é uniforme e o ângulo de impacto é normal à superfície. De acordo com Sheridan [6], isto parece ser devido à competição entre dois efeitos. Um deve-se à convergência das linhas do campo elétrico nas pontas, o que significa que, se as trajetórias dos íons seguissem as linhas de campo, o maior impacto seria na borda. O outro é que devido à inércia, os íons não acompanham as linhas definidas pelo campo elétrico e o impacto ocorre a uma distância finita da borda.

Sob plasma, o tamanho da peça influencia o fluxo, a energia e a trajetória dos íons que chegam à superfície. Sheridan [4] afirma que quanto maior a peça, menor será a densidade de plasma na superfície e a espessura da bainha de plasma, L , aumenta para esta situação. Quando L aumenta o ângulo de ataque torna-se mais oblíquo em relação à superfície da peça, indicando que a trajetória dos íons torna-se mais radial. Para bainhas significativamente maiores que o cátodo é mostrado que o fluxo de incidência de íons é maior no centro do cátodo e diminui em direção à borda. Quando a espessura da bainha é menor ou pelo menos comparável ao tamanho do cátodo, o fluxo iônico é máximo, perto, mas não exatamente na borda da peça. Então, em peças com formatos irregulares (multifaces), a bainha afasta-se mais do lado com maior área relativa. Consequentemente, a outra face estará sujeita a uma taxa de ionização maior devido à convergência das linhas de campo (contração da bainha) [7]. Esta constatação é importante, pois a forma da bainha induz significativas mudanças no ângulo efetivo de incidência das partículas energéticas na superfície.

3. APARATO EXPERIMENTAL

Cinco hastes de aço inoxidável AISI 316 com composição de 70%Fe, 19%Cr e 11%Ni, de 8 mm de diâmetro e diferentes alturas (1, 3, 5, 8 and 10 mm) foram polidas até uma rugosidade superficial final de $0.05 \mu\text{m}$. Elas foram então limpas por ultrassom em acetona e secadas antes da colocação na câmara de vácuo.

O sistema usado para a nitretação a plasma consiste em uma fonte de tensão dc construída em laboratório, com saída máxima de 1500 V, 2A, uma câmara de vácuo cilíndrica vertical de aço inoxidável (figura 1), uma entrada de gás, um sistema de evacuação, controladores de fluxo e sensor de pressão. O plasma foi gerado entre um eletrodo polarizado negativamente (cátodo) e um ânodo (paredes da câmara). As amostras foram posicionadas simultaneamente e distribuídas no porta-amostras de modo a garantir a mesma distância (22 mm) para as bordas.

Antes da nitretação, o sistema foi evacuado por uma bomba rotatória de duplo estágio até uma pressão residual de cerca de 10 Pa. Uma mistura gasosa de 80% H_2 - N_2 foi então introduzida e seu fluxo ajustado para 10 sccm utilizando um MFC (mass flow controller) e a pressão de tratamento de 360 Pa foi ajustada por válvulas manualmente.

A temperatura de tratamento das amostras, mantida constante em 500°C por 3 horas, foi medida por um termopar de cromel-alumel inserido no porta-amostras e ajustada variando-se a voltagem dc aplicada entre os eletrodos.

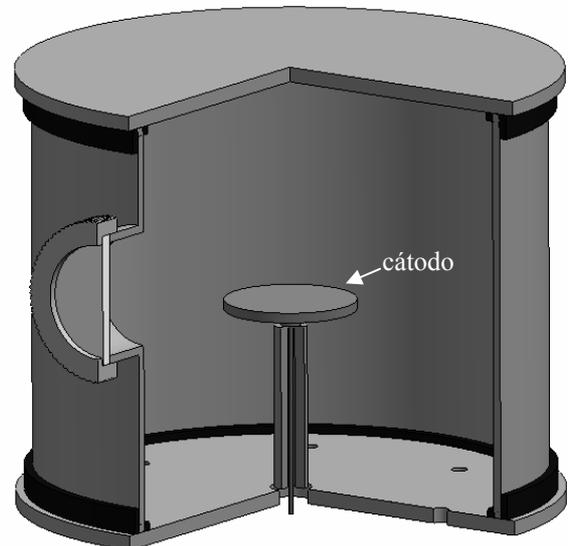


Figura 1 – Esquema do reator de nitretação.

Para estabilizar a temperatura de tratamento, foi necessário um tempo de 30 minutos. Após o tratamento o plasma foi desligado e as amostras foram deixadas no interior da câmara para resfriamento por cerca de noventa minutos em vácuo.

As peças foram cortadas e embutidas. A sessão transversal foi manualmente lixada na seqüência de 240, 600, 1000 e 1200 micra e polidas utilizando pastas de diamante de 4 e 1 micrometros, respectivamente. As peças foram então atacadas quimicamente em uma solução contendo 50 % (vol) HCl + 25 % (vol) HNO_3 + 25% (vol) H_2O durante 2 segundos. A espessura das camadas foi medida com um microscópio óptico.

4. PARÂMETROS DO PLASMA

Como a área de interesse para o entendimento do processo que ocorre durante a nitretação é próxima à superfície, nós analisamos o perfil do potencial flutuante em torno das amostras, uma vez que este independe de que a distribuição local das partículas presentes no plasma seja maxwelliana. No processamento de materiais por plasma, o fluxo de elétrons, a energia de interação de elétrons e íons com as partículas da superfície e a transferência de momento para as partículas das peças, são fortemente afetadas pelo valor do potencial flutuante (V_f) correspondente [8, 9].

Durante a nitretação o potencial flutuante nos cantos e bordas das peças cilíndricas foi medido utilizando-se uma sonda eletrostática, com 0,1mm de diâmetro, com uma interface em tempo real. A área efetiva de coleta da sonda, cujo comprimento é de 3 mm, é $9,42 \times 10^{-7} \text{m}^2$. Os parâmetros de plasma, medidos com a sonda eletrostática a 300 Pa na vizi-

nhança do substrato, resultaram numa densidade eletrônica $n_e = 10^{16} \text{ m}^{-3}$, um livre caminho médio $\lambda_0 = 2,7 \times 10^{-5} \text{ m}$, o comprimento de Debye, $\lambda_D = 1,2 \times 10^{-5} \text{ m}$, e uma temperatura eletrônica média do plasma $T_e = 1,6 \text{ eV}$. Estes valores configuram um plasma colisional, com bainha colisional fina [8].

Para determinação das variações no potencial flutuante, foram levantados os perfis de V_f ao longo da linha formada pelas amostras (5 e 8 mm) com o cátodo, em 3 diferentes distâncias da superfície, mostrando as alterações causadas no potencial próximo à superfície, especialmente nos cantos e bordas, como ilustrado na figura 2.

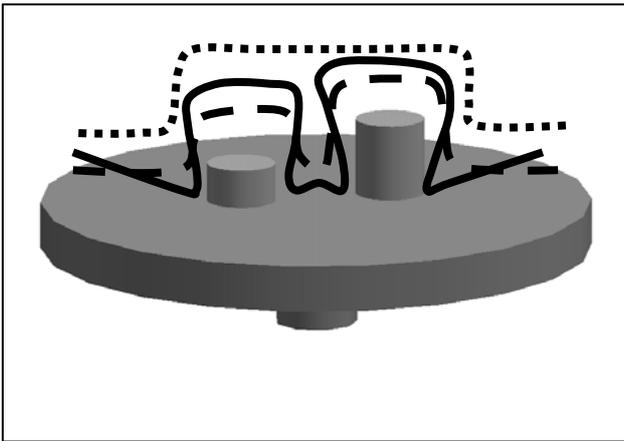


Figura 2 – Perfil bidimensional do potencial flutuante, obtidos a 1 mm (linha cheia), 4 mm (linha tracejada) e 8 mm (linha pontilhada) de distância do contorno das peças e do cátodo. (500V; 0,16A; 500°C; 100 Pa; 10sccm).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 EFEITOS DA GEOMETRIA DAS AMOSTRAS NO POTENCIAL

Os potenciais medidos no plasma em 4 mm (linha tracejada) e 8 mm (linha pontilhada) de distância das superfícies metálicas (figura 2), apresentam um perfil equipotencial, com pequenas variações nas vizinhanças das bordas, principalmente em pontos a 4 mm de distância, onde este apresenta uma contração de cerca de 6%. Entretanto, para as medidas a 1 mm (linha cheia) de distância, uma variação abrupta do potencial flutuante foi observada nas proximidades dos cantos e bordas das peças. Os potenciais tornaram-se mais negativos para pontos mais próximos aos cantos. Por exemplo, o potencial flutuante nos cantos da amostra de 8 mm de altura, diminuiu de -52 V para -58,5 V e então para -72,5 V, respectivamente para distâncias de 8 mm, 4 mm e 1 mm, uma variação de aproximadamente 40%.

Na área das bordas, ao contrário, observou-se uma redução nos valores do potencial flutuante, isto é, o potencial torna-se menos negativo, quanto mais próxima da superfície for a medição. Desta forma, considerando-se os 3 níveis de mensuração (8 mm, 4 mm e 1 mm), temos os valores de -51 V, -55 V e -53 V, respectivamente, para amostras de 8 mm de altura, por exemplo. Uma diminuição, em módulo, foi ob-

servada para o potencial flutuante medido na vizinhança das superfícies planas. Estes efeitos provocam uma compressão das linhas do potencial na região acima da superfície das amostras com maiores alturas e uma expansão na região dos cantos. Assim, para a amostra de 10 mm de altura, não foi possível distinguir a variação de V_f na superfície superior, ao passo que para a amostra de 1 mm de altura não se observa alteração no potencial, mesmo na região dos cantos.

5.2 MORFOLOGIA DA CAMADA

As peças nitretadas nestas condições apresentam uma área em forma de anel na superfície superior (onde camadas pouco ou não nitretadas foram formadas) e que tendem a ser maiores com a altura das peças (vide figura 3). Isto mostra a influência da geometria da bainha de plasma na uniformidade da camada. A bainha afasta-se em áreas relativamente maiores. Quando a altura da peça aumenta existe um aumento na área lateral do cilindro em relação à área frontal (as medidas de espessura foram feitas na superfície superior do cilindro). Assim, quando a área da superfície lateral cresce, ocorre uma expansão da bainha, e em oposição, na superfície superior da peça existe uma contração. Este efeito mudará a forma da bainha gradualmente, alterando o ângulo com que as partículas atingem a superfície. O ângulo de incidência torna-se mais oblíquo, permitindo assim, maiores taxas de colisão na região do anel, para maiores alturas.

É bem conhecido que a taxa de sputtering é proporcional ao ângulo de incidência das partículas com a superfície [10, 11]. Em concordância, observou-se que nas superfícies laterais das peças a camada nitretada é uniforme.

De acordo com Watterson [3], a espessura da bainha é contraída perto de uma borda quadrada na razão de 67% em relação à espessura da bainha numa área plana. Assim, a bainha terá a forma de uma elipsóide estendida nas bordas e sua forma será recuperada começando de uma distância fixa da borda (conhecido como distância de recuperação). Para bordas quadradas, a distância de recuperação é $0,85Y$, onde Y é a espessura da bainha na região plana das peças. Isto significa que o ângulo de incidência é perpendicular à superfície da parte plana do cátodo e, quando a distância de recuperação é alcançada, o ângulo começará a mudar, tornando-se continuamente mais oblíquo até atingir uma máxima inclinação exatamente na borda, o que pode ser evidenciado das alterações observadas no perfil de potencial nas bordas das peças (figura 2). Deste modo, se a altura da peça é pequena em relação à sua área superficial, esta não apresenta a formação do anel, como observado na figura 3(a) para peça de 1 mm de altura.

Na tabela 1 são apresentados os dados de espessura das camadas obtidas nas condições de nitretação. Observamos camadas de até 50 μm de espessura (peça com 10 mm de altura), valor bem acima do esperado para as condições de tratamento utilizadas.

Como o aço inoxidável é extremamente sensível à variação de temperatura, o efeito da contração da bainha produz um aumento significativo da espessura da camada para maiores alturas de peças tratadas sob as mesmas condições de descarga, devido ao aumento na temperatura superficial.

Observa-se ainda que a redução percentual na espessura das camadas na região dos anéis é maior para as amostras de altura intermediária (3, 5 e 8 mm), em torno das quais ocorrem as maiores alterações no perfil do potencial, evidenciadas pela maior distância do anel em relação à borda das amostras.

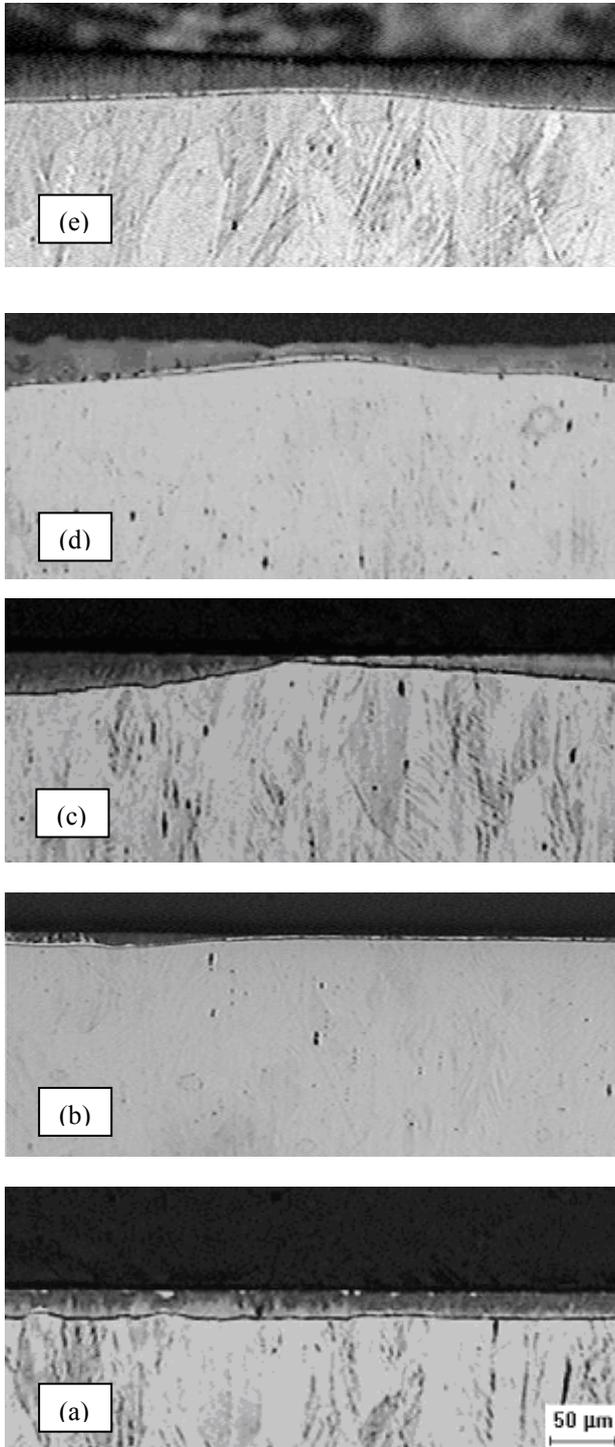


Figura 3 – Micrografias das camadas de nitretos das peças tratadas a 360 Pa, mostrando a formação da região de erosão nas diferentes alturas: (a) 1 mm; (b) 3 mm; (c) 5 mm; (d) 8mm e (e) 10 mm.

Tabela 1 - Nitretação dc, 360 Pa, 500° C, 3 horas.

altura da amostra (mm)	espessura da camada (µm)	espessura da camada no anel (µm)	Distância da borda (µm)
10	50	25	1250
8	46	16	1300
5	35	9	1500
3	19	4	1730
1	16	16	-

5.3 MICRODUREZA

A análise da microdureza da camada foi feita na região dos anéis, com 5 pontos de indentação para as amostras com diferentes alturas, conforme exemplo apresentado na figura 4. As indentações foram realizadas na superfície superior das peças.

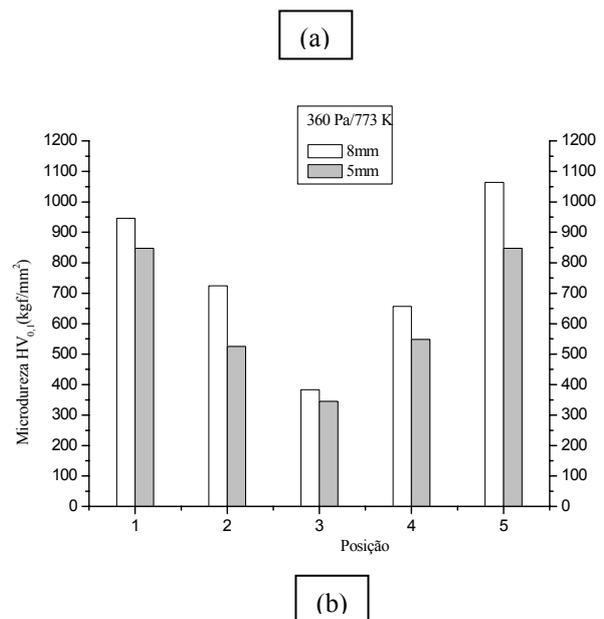
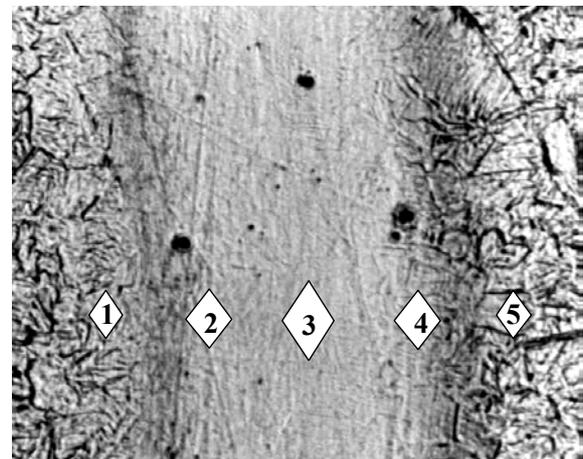


Figura 4 – Perfil de microdureza das camadas na região dos anéis, para amostras de 5 e 8 mm de altura relacionando os pontos de indentação (a) com as durezas correspondentes (b).

Observa-se uma redução gradual da dureza na parte central da região do anel, para todas as amostras nitretadas em 360 Pa, exceto a amostra de 1 mm de altura, que não apresenta a formação do anel de erosão. Estes resultados estão em conformidade com a redução apresentada na espessura das camadas apresentadas na figura 3.

6. CONCLUSÕES

A bainha em peças multifaces aproxima-se de áreas relativamente menores, isto é, peças com maiores alturas, como evidenciado pela compressão das linhas do potencial. Isto leva a um aumento da temperatura na superfície superior. Este efeito é suficiente para provocar o aumento na espessura da camada de nitretos no aço inoxidável 316, produzindo um aumento significativo da espessura da camada para maiores alturas de peças tratadas sob as mesmas condições de descarga.

Alterações observadas na uniformidade das camadas, especialmente o surgimento de regiões com espessura e dureza de camada inferiores, devem-se a variação no ângulo de incidência dos íons nas vizinhanças das bordas, onde ocorrem as maiores alterações no V_f . Desta forma os aspectos geométricos da peça são determinantes para a uniformidade das camadas formadas num processo de nitretação dc, alterando significativamente a conformação do plasma no seu entorno.

Isto confirma o fato da importância da espessura da bainha e sua influência no crescimento e na uniformidade da camada.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq e pela CAPES.

REFERÊNCIAS

1. BELL, T., *Surface Engineering* 18 (2002) 415-422.
2. KWOK, D.T.K.; ZENG, Z.M.; CHU, P.K.; SHERIDAN, T.E., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 1091-1099.
3. WATTERSON, P.A., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22 (1989) 1300-1307.
4. SHERIDAN, T.E., *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 7153-7157.
5. DEMOKAN, O., *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 5587-5591.
6. SHERIDAN, T.E., *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1918-1920.
7. MALIK, S.M.; MULLER, D.E.; SRIDHARAN, K.; FETHERSTON, R.P.; TRAN, N.; CONRAD, J.R., *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 1015-1019.
8. RUZIC, D.N., *Electric Probes for Low Temperature*. AVS Press, New York, 1994. 97p.
9. LI, M.; DREW, S.K.; BRETT, M.J., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 2056-2059.
10. SMENTOWSKI, V.S., *Prog. Surf. Sci.* 64 (2000) 1-58.
11. MACAK, E.B.; MUNZ, W.-D.; RODENBURG, J.M., *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 2829-2836.