



UFSC	ANAIS	
	4º. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais	CIBECIMAT
Deptº. de Engenharia Mecânica - UFSC Dezembro de 1980 Trabalho/Paper Nº... A-15... PP. 157-158...		
Patrocínio ABCM - ABM - CNEN - CNPq - SESU/MEC - UFSC		

NITRETAÇÃO IÔNICA - FÍSICA E TECNOLOGIA

Alwin W. Elbern

Prof. Adjunto, Depto. Eng. Nuclear - UFRGS

SUMÁRIO - A nitretação iônica é uma técnica que permite a formação controlada de camadas de nitretos na superfície do material, usando este como cátodo em uma descarga elétrica de gases a baixa pressão, apresentando diversas vantagens sobre o método convencional. Neste trabalho apresentaremos uma breve revisão da técnica de nitretação iônica sob o ponto de vista dos fenômenos físicos envolvidos, bem como discutiremos os aspectos tecnológicos deste método. (autor)

SUMMARY - Ion nitridation, is a technique which allows the formation of a controlled thickness of nitrides in the surface of the material, using this material as the cathode in a low pressure glow discharge, which presents many advantages over the conventional method. In this work we present a brief review of the ion nitriding technique, the physical phenomena involved, and we discuss technological aspects of this method, *see presentation*

1. Introdução

A importância do endurecimento de peças de ferro fundido ou aço na indústria mecânica aumenta cada vez mais. Atualmente, diversas técnicas são empregadas para esse fim, e entre essas, a técnica de nitretação em fornos especiais vem sendo usada já há muito tempo. Uma técnica menos convencional de nitretação é a nitretação por meio de descargas elétricas em gases. Neste caso a peça a ser nitretada funciona como cátodo, e o recipiente como ânodo. Entre ambos circula uma corrente elétrica, devido à ionização do gás que envolve a peça (cátodo), produzido por uma fonte de alimentação externa à descarga.

Neste trabalho discutiremos alguns aspectos qualitativos do processo de nitretação iônica. Para isso, apresentaremos os aspectos físicos-químicos que ocorrem na descarga elétrica que contribuem para a formação das camadas de nitretos na superfície da peça durante a nitretação iônica.

2. Descarga Elétrica em Gases

Uma descarga elétrica num gás, ocorre devido à presença de um campo elétrico entre o cátodo e o ânodo suficientemente grande para produzir elétrons e íons livres no espaço entre os eletrodos. Deste modo forma-se um plasma que depende de condições tais como pressão e tipo do gás utilizado, tensão e corrente aplicados, forma e material do cátodo. Um estudo quantitativo das condições físicas da descarga em gases, foge do escopo deste trabalho, e pode ser encontrado facilmente na literatura [1] e [2].

Os fenômenos de nitretação iônica ocorrem de modo geral num regime de descarga elétrica, chamado "anômalo", onde a característica tensão versus corrente possui uma região de derivada positiva, como mostra a fig. 1. Nesta região um aumento de tensão corresponde a um aumento de corrente, até que toda a peça seja coberta pela descarga.

Com o auxílio de um controle eletrônico, é possível então para certas condições de descarga, mantermos a mesma

funcionando próximo do máximo (ponto A na fig. 1), de tensão e corrente permitido pelo regime anômalo, evitando-se assim um faiscamento entre a peça e o ânodo (recipiente metálico). As condições de descargas usadas, variam de 500 a 2500 Volts, com densidades de corrente da ordem de 10 a 100 mA/cm² numa mistura de gases de N₂ e H₂ a pressões da ordem de alguns Torr, conforme o tamanho e geometria da peça utilizada como cátodo. Neste regime forma-se camadas de nitretos na superfície do cátodo (peça) que dependem das características de descarga previamente selecionadas.

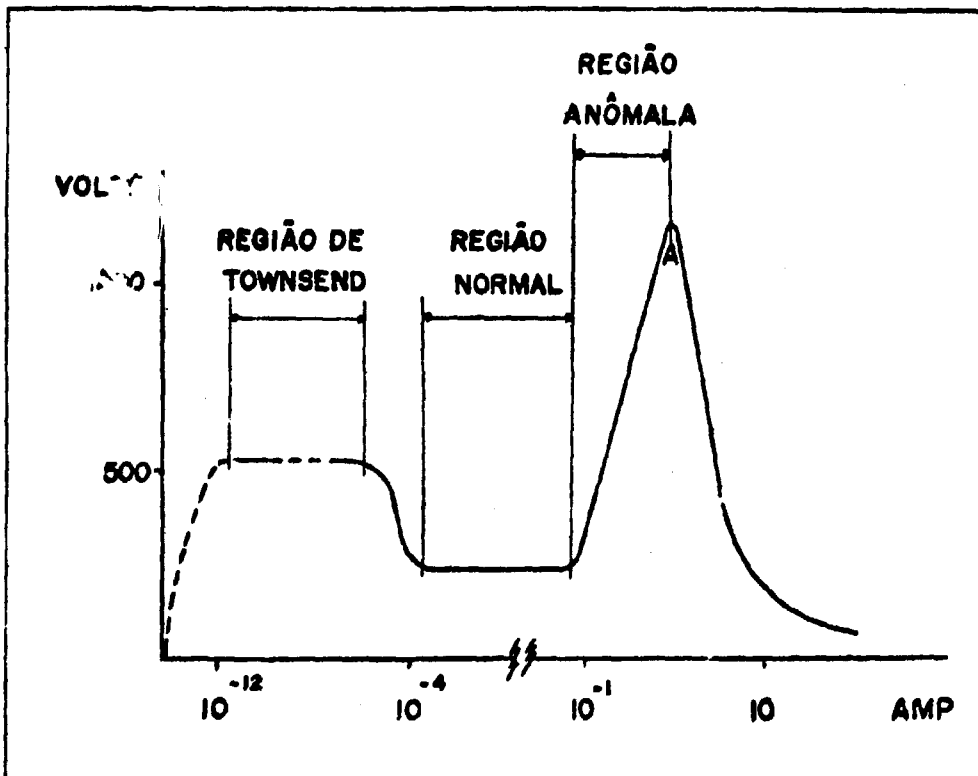


Fig. 1 Característica tensão-corrente de uma descarga elétrica típica na nitretação.

3. Nitretação - Aspecto Físico

Devido ao campo elétrico presente na descarga os íons dos gases são acelerados na direção do cátodo. Estes então perdem sua energia cinética na colisão com a superfície do mesmo produzindo, entre outros, dois importantes efeitos para a nitretação:

a) Pulverização (sputtering) dos átomos da superfície do cátodo.

b) Adsorção no cátodo destes átomos após reação química com os átomos do gás da descarga.

A pulverização catódica se dá por transferência de momento entre o íon incidente e átomos da superfície da peça por meio de colisões binárias sucessivas, no interior do sólido, próximo a esta superfície. Quando um átomo do cátodo por transferência de momento, recebe uma energia maior do que a de ligação do sólido, este escapa do mesmo, geralmente em estado excitado, mas raramente (menos de 5%) em forma de íons. O íon incidente por sua vez fica implantado no sólido, em profundidades que dependem das condições de bombardeamento. Juntamente com os átomos metálicos do cátodo também são pulverizados elementos e moléculas tais como carbono, oxigênio, água, etc., provenientes da contaminação superficial da peça.

O fenômeno de nitretação propriamente dito, ocorre não só por implantação direta dos íons de nitrogênio do gás da descarga na peça, mas principalmente depende da relação entre pulverização catódica e adsorção superficial [3]. Considerando-se a nitretação de uma peça de aço, teremos por exemplo, átomos de ferro pulverizados na descarga, que reagem quimicamente com os átomos ativos de nitrogênio (gás de descarga), formando moléculas de nitretos de ferro na proximidade da superfície do cátodo. Dependendo agora da pressão do gás da descarga, essas moléculas parcialmente difundem, mas grande parte das mesmas retornam ao cátodo e são adsorvidas na superfície do mesmo [4]. Este processo ocorre de maneira intermitente durante a nitretação da peça. Se a peça for mantida à temperatura ambiente duran

te esse processo por meio de uma refrigeração contínua, verifica-se a deposição de nitretos de ferro (FeN) com um teor de 20% (em peso) de nitrogênio [3]. Esta observação levou a constatação de que o nitreto de ferro é formado na imediação do cátodo por reação química dos átomos pulverizados com os átomos altamente reativos do gás, pois o FeN formado se condensa no cátodo formando uma crosta de alta dureza.

Na temperatura de nitretação (400 a 600°C) os nitretos de ferro FeN, se decompõem na superfície do cátodo, formando nitretos de ligação mais baixa tais como Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N , como mostra a fig 2.

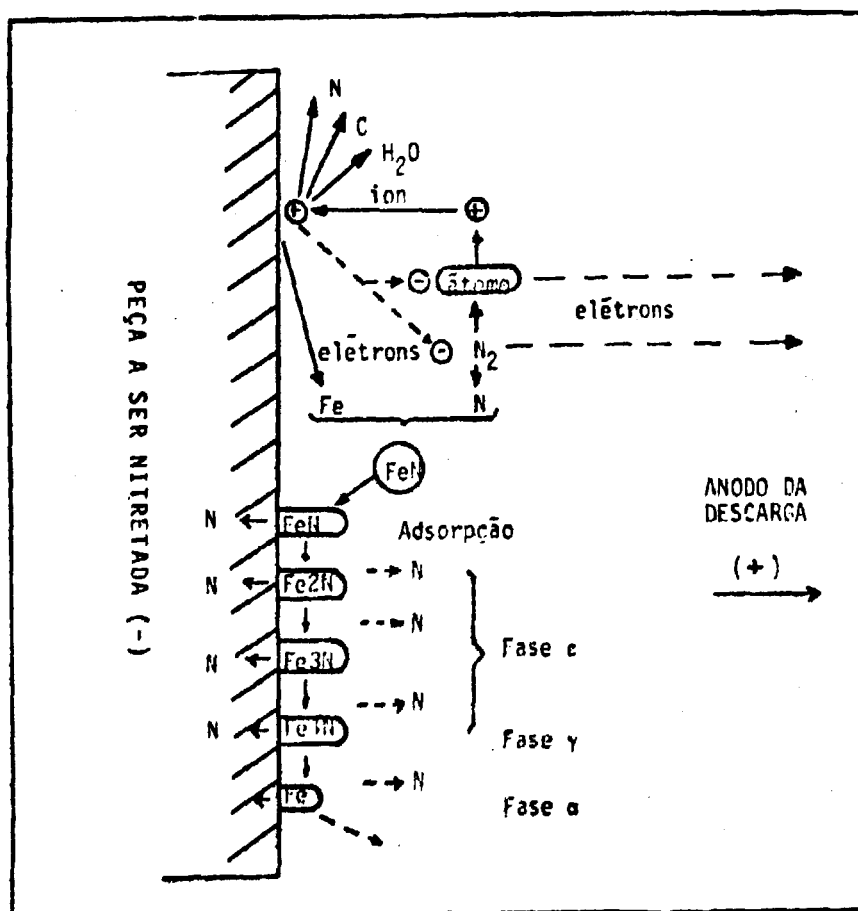


Fig. 2 - Possíveis reações físico-químicas na superfície da peça a ser nitretada [3]

Nesse processo há liberação de nitrogênio que por sua vez difunde, penetrando na peça ou retornando à descarga. Três processos [5] podem ser responsáveis pelo decaimento do FeN:

1º) Os nitretos não entram em equilíbrio químico com o ferro α da peça.

2º) Não existe equilíbrio termodinâmico entre o plasma de nitretação e a superfície da peça.

3º) No processo de pulverização catódica, o nitrogênio é mais facilmente pulverizado do que o ferro.

Os dois processos, pulverização e adsorção, dependem muito do tipo de gás (H_2 , amônia, mistura de N_2 com H_2 , etc.), além da pressão e corrente. Dessa forma é de grande importância encontrar as condições ótimas de nitretação.

Outros estudos [6], através da análise por espectroscopia de massa, concluem que para certos aços como o AISI 4140 e 4340 o mecanismo dominante não é a absorção do gás e o processo de nitretação ocorre principalmente devido ao bombardeamento iônico e reação química na superfície.

Numa descarga com pressão muito baixa (m.Torr), obtemos livres caminhos médios grandes e conseqüentemente é baixa a probabilidade de colisão entre os átomos. Nesse caso os átomos pulverizados dificilmente colidem com os átomos do gás, não retornando à superfície do cátodo. Esta condição é ideal para limpeza da peça. Com pressão mais elevada (alguns Torr) há uma forte retrodifusão dos átomos pulverizados como foi demonstrado em [4], fazendo com que camadas mais espessas de nitretos se depositem na peça.

4. Cinética de Nitretação

A cinética da nitretação por descarga elétrica é altamente complexa, devido aos fenômenos de pulverização, adsorção e difusão que ocorrem durante o processo. Uma das metas importantes é a redução do tempo de nitretação para uma dada espessura de nitretos. O processo conven-

cional de forno; leva, para a formação da mesma camada de nitretos, pelo menos 2,5 a 3 vezes o tempo, como mostra o estudo da fig. 3.

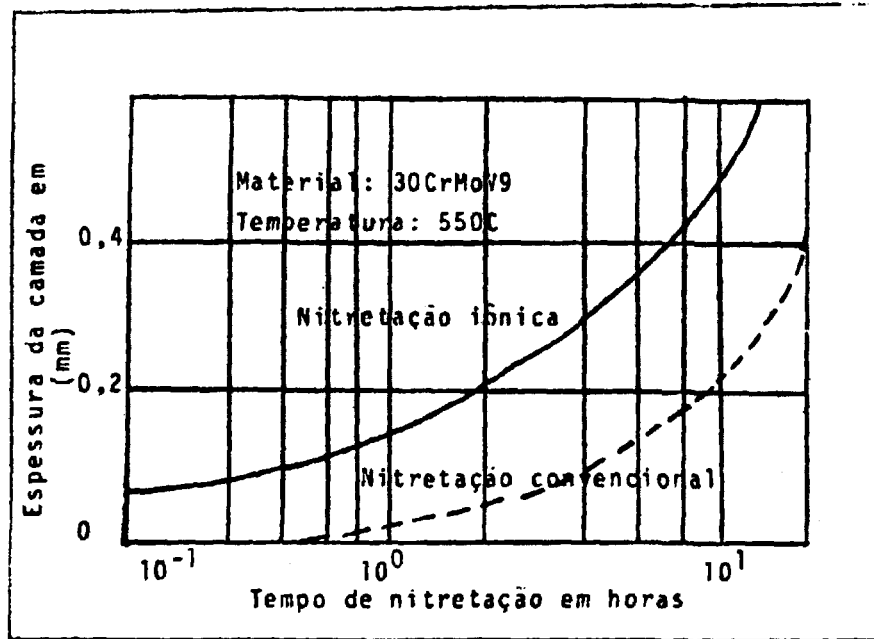


Fig. 3 - Comparação entre os métodos de nitretação [1]

Numa descarga anômala por exemplo, com um cátodo de aço (0,38% C, 1,5% Cr, 0,9% Al, 0,2% Mo) aquecido a 550°C pelos íons da descarga, obteve-se 0,55mm de penetração de nitretos após 14 horas. A mesma espessura se obtém no processo convencional somente após 35 horas.

Somente após a descoberta dos mecanismos da nitretação (pulverização, reação química, adsorção e difusão), é que se pode entender como ocorre a penetração do N_2 na peça durante a descarga. Após o início do processo, a fase rica em nitrogênio, FeN, se reduz na superfície da peça e o nitrogênio livre penetra pelos contornos de grãos do material [7]. Assim o nitreto de ferro, que é adsorvido na superfície ao decompor-se, aumenta a concentração de nitrogênio, produzindo um gradiente de concentração de nitrogênio na superfície do cátodo com acentuada influência no tempo de nitretação.

Importante foram os estudos das camadas nitretadas usando-se da microscopia eletrônica [7]. Por comparação da nitretação convencional com a iônica verificou-se que a difusão do nitrogênio no caso convencional ocorria principalmente pelo contorno de grão.

No caso da difusão intercrystalina o nitrogênio reage com os carbetos que se encontram nos contornos de grão, e estes se transformam em carbonitretos. Com o decorrer do tempo grande parte do nitrogênio é gasto nesta reação, inibindo fortemente a nitretação do ferro fazendo com que a nitretação convencional demore mais que a outra.

Na nitretação iônica a difusão intersticial é predominante, isso porque há uma condensação homogênea de nitretos de ferro do plasma sobre a superfície da peça. Além disso o bombardeamento iônico também provoca a pulverização simultânea do carbono da superfície, estimulando uma descarbonização no contorno de grão, nas proximidades da superfície, fazendo com que o nitrogênio penetre sem o efeito inibidor devido à formação de carbonitretos [7].

5. Aspectos Tecnológicos

Diversos são os aspectos tecnológicos a serem analisados no processo de nitretação. Entre estes é importante considerar as características necessárias à instalação de um sistema de nitretação iônica, bem como aspectos relativos aos materiais para a nitretação.

O sistema para a nitretação por meio de descarga elétrica, esquematizado na fig. 4, consiste essencialmente de um recipiente com vedação própria para vácuo, uma fonte de alimentação ajustável com controle eletrônico e um sistema de ajuste e regulagem de pressão e fluxo do gás a ser utilizado. Visto a grande variedade de tamanhos de peças que podem ser nitretadas, é fácil fazer estimativas mais preciosas sobre dimensões do recipiente, potência da fonte, gasto de gás, etc. O consumo de energia, visto depender apenas da área da peça coberta pelo plasma da descarga, e não do volume do recipiente, varia de 0,2 a 0,7 W/cm² numa nitretação que pode durar da ordem de um dia. Em ge

ral necessita-se para peças de aço (por exemplo 42CrMo4) aproximadamente $0,3 \text{ Watts/cm}^2$ para uma camada de $0,4 \text{ mm}$ de espessura, num tempo de 15 horas [8]. O gasto de gás é relativamente baixo, variando conforme o tamanho do recipiente e da peça, entre 20 a 150 t/h de acordo com a pressão de trabalho.

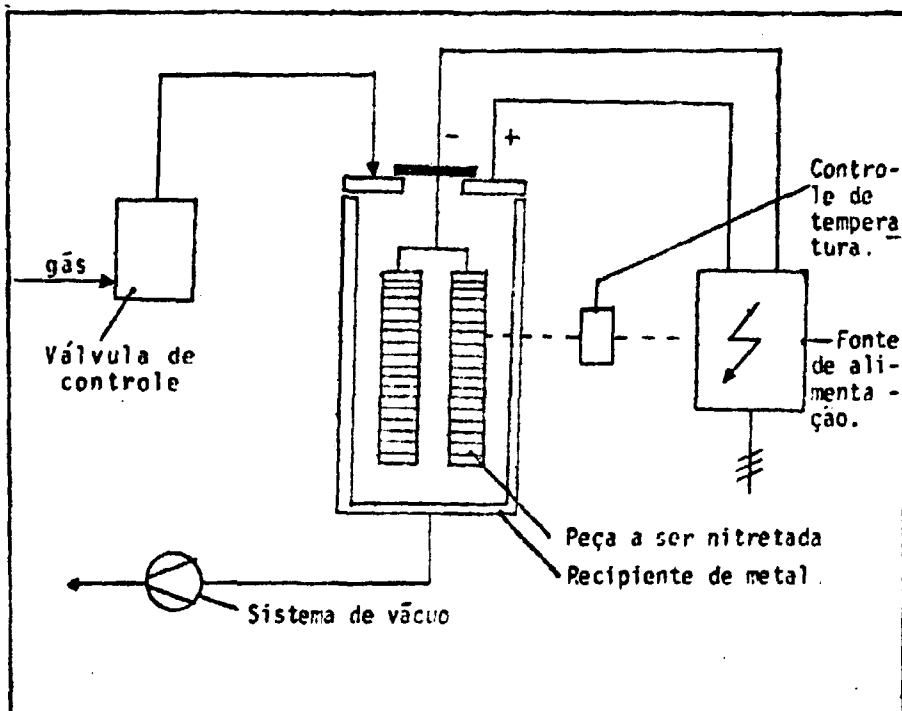


Fig. 4 - Esquema de uma instalação de nitretação por meio de descarga elétrica em gases.

O aspecto importante relativo aos materiais, é a modificação de propriedades físicas superficiais, tais como o aumento da dureza, da tenacidade, da resistência ao desgaste por abrasão, etc. O aumento da dureza do aço em função da espessura da camada de nitretação para diversos materiais e formas de nitretação é visto na fig. 5 [8]. A modificação na tenacidade é medida em função do ângulo de torção. Verifica-se uma grande diferença entre os valores deste ângulo em favor das peças nitretadas na descarga elétrica, com relação

ãs tratadas em fornos. Com a nitretação iônica também se obtêm um aumento considerável na flexibilidade de uma peça de aço, principalmente para esforços periódicos. Na maioria das nitretações aparece a chamada "camada branca" que é indesejável. Na nitretação iônica ela se desenvolve, se a taxa de deposição do nitrogênio na superfície é maior do que sua difusão para o interior da peça. Entretanto, a espessura dessa camada indesejável é controlada e inclusive pode ser removida da superfície pela nitretação iônica numa descarga com hidrogênio [9]. O hidrogênio combina com o excesso de nitrogênio na superfície da peça, formando amônia, resultando na remoção da "camada branca".

Outro aspecto interessante é o do crescimento da peça. Em caso de peças com orifícios cujas dimensões satisfazem medidas de alta precisão, como por exemplo em certas peças

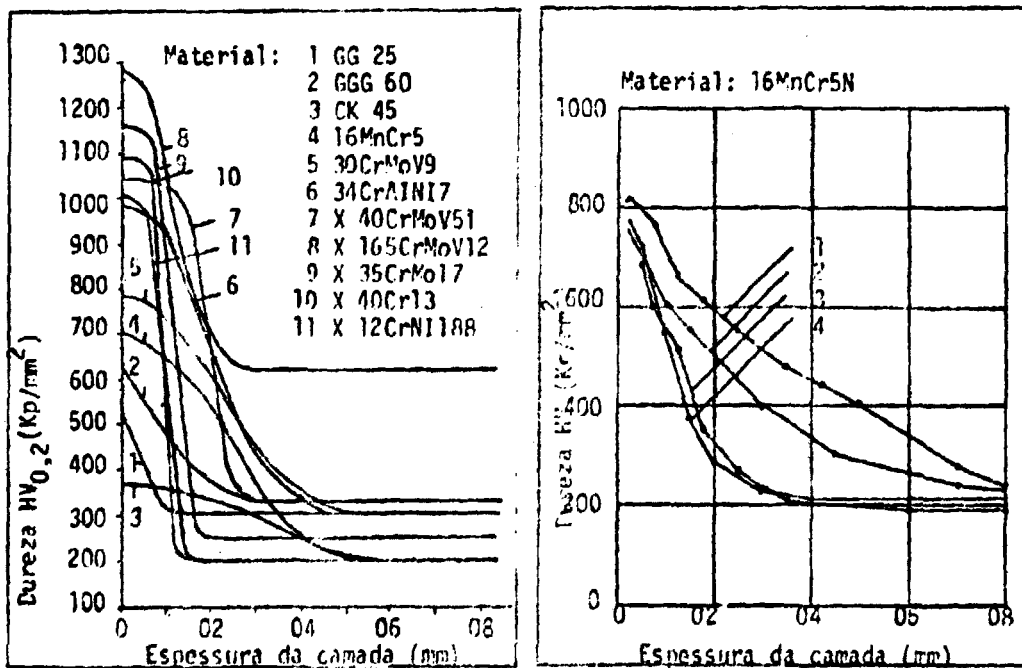


Fig. 5 - Aumento de dureza em função do material e forma de nitretação [8].

- 1: Nitretação em descarga elétrica, 20h/550°C
- 2: Nitretação em forno, 60h/500°C
- 3: Nitretação em descarga elétrica, 1h/570°C
- 4: Nitretação em banho, 1h/570°C

para armamentos, a nitretação iônica oferece a vantagem de não modificar a dimensão da superfície tratada.

A resistência ao desgaste de peças tratadas por nitretação iônica melhora consideravelmente, como mostram testes de desgaste usando-se radioisótopos. Esta propriedade é usada por exemplo na nitretação de peças de armamentos, cuja duração é pelo menos três vezes maior do que as não tratadas [9].

6. Conclusões

Neste trabalho analisamos o processo de nitretação por meio de descargas elétricas em gases. Discutimos brevemente a descarga elétrica em gases, o aspecto físico-químico da nitretação, a cinética do processo, bem como aspectos tecnológicos do processo, sem entretanto entrarmos numa análise quantitativa do mesmo.



Os ótimos resultados obtidos neste processo de nitretação, e descritos na literatura técnica, levarão sem dúvida o uso deste processo à escala industrial. Infelizmente, não sabemos do uso deste método no Brasil. Com o crescer da indústria brasileira no setor de máquinas e ferramentas tanto na indústria convencional como na nuclear, cremos ser de alto interesse, para melhorar a qualidade de muitos componentes, a introdução de métodos industriais, que apesar de serem mais sofisticados são mais vantajosos, trazendo bons resultados práticos e econômicos para a empresa que os usar.

Uma análise mais detalhada desta técnica de nitretação, é o escopo de uma tese de mestrado que está sendo realizada no Departamento de Engenharia Nuclear em convênio com o Programa de Pós-Graduação em Metalurgia e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Bibliografia

- |1| Handbuch der Physik - Ed. S. Flügge, Vol. XXII, Springer-Verlag (1956).
- |2| E. Nasser - "Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics" - Wiley - Interscience (1971).
- |3| B. Edenhofer - "Physikalische und metallkundische Vorgänge beim Nitrieren im Plasma einer Glimmentladung". *Herterei-Technische Mitteilungen* 29, 105, (1974).
- |4| A. Elbern - "Measurements of the Axial Density Profiles of Sputtered Cathode Atoms in a DC Glow Discharge" *Jour. Vac. Sci. & Tech.* 16 (5), 1564 (1979).
- |5| J. Kölbel - "Die Nitritschichtbildung bei der Glimmnitrierung" - *Forschungsbericht Land Nordrh. Westf. n° 1555*, (1965).
- |6| M. Hudis - "Study of ion-nitriding" - *J. App. Phys.* Vol. 44, 1489 (1973).
- |7| T. Norén & L. Kindborn - "Gefüge Nitrierter Vergütungsstähle" - *Stahl und Eisen* 78, 1881 (1958).
- |8| B. Edenhofer - "Vergleich Verschiedener Nitrierverfahren unter besondere Berücksichtigung des Ionennitrierens" - *Fachberichte für Oberflächentechnik* 4, 2 (1974).
- |9| C.K. Jones and S.W. Martin - "Nitriding, Sintering and Brazing by Glow Discharge" - *Metal Progress*, 2, 94 (1974).

ANAIS

 **4º. Congresso Brasileiro
de Engenharia e
Ciência dos Materiais** 

Deptº. de Engenharia Mecânica - UFSC
Dezembro de 1980
Trabalho/Paper Nº...A-16 ... PP...169-176.

Patrocínio
ABCM - ABM - CNEN - CNPq. - SESU/MEC - UFSC

" DETERMINAÇÃO DO LUGAR GEOMÉTRICO CRISTALOGRÁFICO DE ESCOAMENTO
DE TUBOS DE ZIRCALOY-4"

C.S. da Costa Viana

Prof. Adjunto - PEAM - COPPE/UFRJ

H. de Brito Costa

M.Sc. PUC/RJ

SUMARIO: O uso de Zircaloy-4 em elementos combustíveis de reatores é revisto com respeito aos seus sistemas de deformação e resultante comportamento plástico anisótropo. Apresenta-se um método teórico de cálculo do lugar geométrico de escoamento de limite inferior para orientações cristalinas independentes e para texturas reais descritas como a soma de componentes importantes determinadas por figuras de polos diretas. (continua).

SUMMARY: The use of zircaloy-4 tubing in fuel elements of water cooled reactors is discussed with respect to its mechanisms of deformation and also its resulting anisotropic plastic behaviour. A method for obtaining lower bound crystallographic yield loci of α -Zr is presented and applied to individual crystal orientations and to a real texture described by the main components observed on a direct pole figure. (continued).