

Processo de Modificação de superfícies metálicas por plasma de nitrogênio e deutério, Fernando Alvarez e Carlos Alejandro Figueroa, Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), 16-10-03, as 10:27 hs, Protocolo nº 5.030.

Relatório Técnico para patente

Autores: Fernando Alvarez e Carlos Alejandro Figueroa, Contacto: Alvarez@ifi.unicamp.br

Fone: 3788 5372

TÍTULO: *PROCESSO DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS POR PLASMA DE NITROGÊNIO NA PRESENÇA DE DEUTERIO.*

1. INTRODUÇÃO:

A nitretação é um procedimento usado normalmente para o tratamento e modificação de superfícies metálicas, aumentando sua dureza, resistência à corrosão, fadiga, desgaste e diminuindo o atrito pela incorporação de átomos de nitrogênio na estrutura do material. Dados experimentais mostram que a dureza é basicamente proporcional ao conteúdo de nitrogênio.

3. ESTADO DA TÉCNICA.

A nitretação à plasma pulsado é realizada a temperaturas relativamente baixas (~550 °C) e representa uma nova alternativa aos processos convencionais que usam gás ou banho de sais fundidos geralmente tóxicas. A técnica de plasma é limpa, segura e relativamente simples de usar, sendo cada vez mais comum em aplicações industriais envolvendo nitretação de aços inoxidáveis, aços carbono, ligas, materiais sinterizados, podendo, inclusive, ser combinada com carburização, oxidação, e à formação de filmes finos tais como nitreto de titânio. Algumas das principais aplicações são: nitretação de ferramentas de corte, peças sinteterizadas, eixos, matrizes e estampas. Algumas das vantagens do processo são:

- Incremento de vida útil das peças tratadas;
- Mínima alteração dimensional das peças;
- Boa penetração do plasma em complicadas geometrias permitindo nitretação uniforme;
- Bom controle da uniformidade da espessura e qualidade da camada nitretada;
- Redução de uso de gases;
- Processo reproduzível;
- Redução do custo de manufatura, eliminando operações de retífica e usinagem para correção de deformações estruturais;

- Eliminação da agressão ambiental uma vez que o processo de nitretação com plasma trabalha com gás H_2 e N_2 , eliminando o uso de gases corrosivos, poluentes e de difícil manuseio;
- Economia de energia elétrica.

Uma vez que a técnica é um processo de difusão termoquímica apresenta o problema de empregar tempos longos para obter nitrogênio (e, portanto dureza) a profundidades razoáveis do material. O hidrogênio é usado devido à necessidade de reduzir o oxigênio residual, elemento que forma compostos que atuam como barreira à penetração do nitrogênio.¹

4. DESCRIÇÃO DO INVENTO

O processo inventado baseia-se no uso do elemento deutério como substituto do hidrogênio. O exemplo apresentado aqui se refere ao tratamento de implantação de nitrogênio por feixe iônico do aço inoxidável 316, mas é aplicável a outros tipos de ligas metálicas. A tabela I mostra parâmetros típicos utilizados nos nossos experimentos. O emprego de deutério reduz o oxigênio superficial em forma surpreendente (ver fig. 1), incrementando a formação de nitretos metálicos superficiais tais como FeN_x e CrN_x (ver fig. 2). Isto se traduz na obtenção de um potencial químico do nitrogênio maior na superfície, aumentando sua velocidade de difusão no material. Aproveitando a proporcionalidade existente entre concentração de nitrogênio e dureza, podemos medir a propagação do efeito superficial no interior do material. O significativo aumento da dureza quando utilizada uma mistura $N_2 + D_2$ e comparada com uma mistura $N_2 + H_2$ fica evidente na fig.3 nas mesmas condições de trabalho. A causa deste fenômeno responde ao fato que os isótopos pesados (deutério) incrementam o tempo de residência na superfície do material, aumentando consideravelmente a velocidade de formação de D_2O , que juntamente à necessidade de manter os sítios ativos da superfície ocupados, possibilitando uma apreciável formação de nitretos metálicos superficiais responsáveis pela difusão do nitrogênio.

5. FUNCIONAMENTO DO INVENTO

O processo inventado utiliza um plasma de nitrogênio e deutério em proporções adequadas ao perfil de dureza desejado, ao metal a tratar e ao nível de oxigênio residual do equipamento utilizado. O plasma pode ser gerado por diversos métodos, tais como descarga luminescente, plasma pulsado, feixe de íons ou plasma contínuo. Aos efeitos de manter constante o livre caminho médio dos íons (fixando desta forma a energia dos íons chegando ao material), He se usou como gás de fundo.² Como a pressão parcial deste gás é constante para os experimentos contendo hidrogênio ou deutério, os efeitos observados não são dependentes dele.

6. VANTAGENS

¹ **Effect of Hydrogen and Oxygen on Stainless Steel Nitriding**, C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, and F. Alvarez, **J. Applied Physics**, 92, p764-770 (2002).

² **The influence of the ion mean free-path and the role of oxygen in nitriding processes**, C. A. Figueroa, E. Ochoa, and F. Alvarez, **J. Appl. Phys.** 2003, August 15, 2003 .

A fig. 4 mostra a dureza, a profundidade constante, em função das pressões parciais de D_2 e H_2 utilizadas. O incremento 4 vezes maior na inclinação da reta do deutério mostra claramente o melhoramento do processo de difusão, aumentando a quantidade de nitrogênio no material e conseqüentemente suas propriedades mecânicas. As continuações podem resumir-se as vantagens do invento:

- Redução de tempos de nitretação,
- Redução de uso de gases,
- Economia de energia elétrica,
- Viabilização do processo de nitretação a plasma em outros tipos de ligas metálicas onde estáveis óxidos superficiais impedem sua utilização (Alumínio, por exemplo).

Pressão de N ₂ , Pa	1,1x10 ⁻²
Pressão de D ₂ e H ₂ , Pa	de 2,3x10 ⁻³ a 2,4x10 ⁻²
Pressão de O ₂ , Pa	3,3x10 ⁻³
Pressão de He, Pa	1,2
Energia meia, eV	50
Densidade de corrente, mA.cm ⁻²	0,28
Temperatura, °C	380
Tempo de tratamento, hr	0,5

Tabela I. Parâmetros utilizados nas experiências de nitretação por feixe iônico para demonstrar o processo inventado.

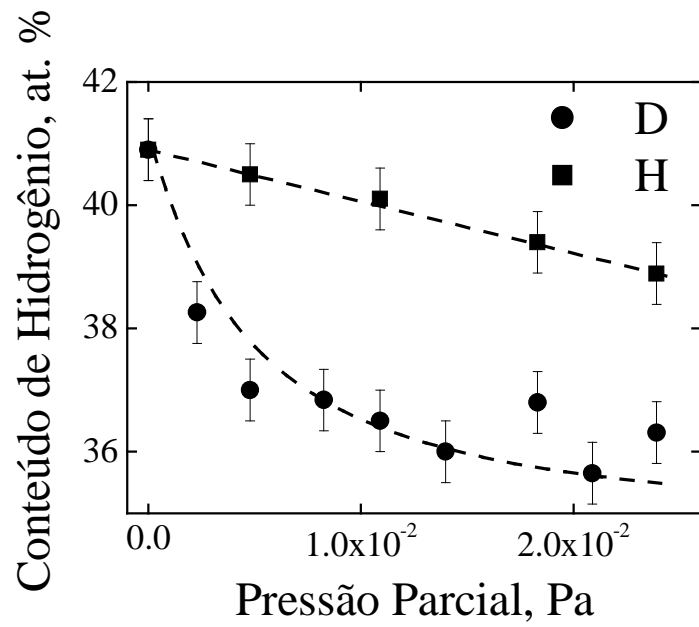


Fig. 1. Conteúdo superficial de oxigênio variando as pressões parciais de deutério e hidrogênio no feixe iônico mantendo a pressão parcial de nitrogênio constante.

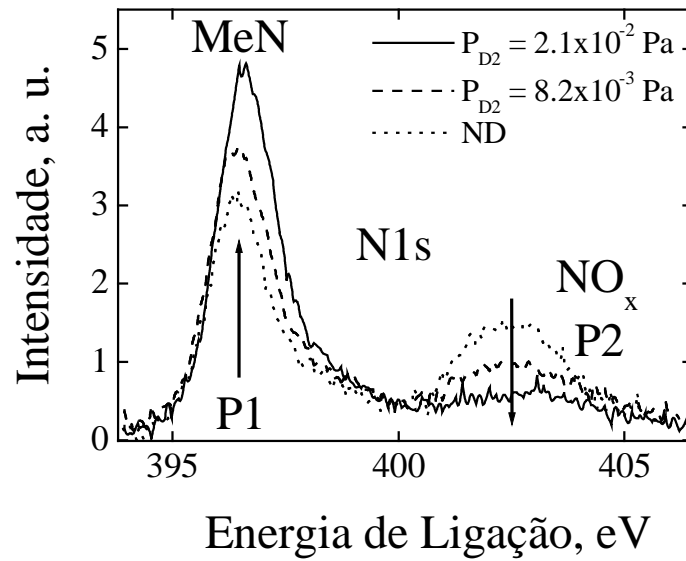


Fig. 2. Espectro de elétrons foto-emitidos do N 1s em condições variáveis de deutério no feixe de nitrogênio. Os nitretos metálicos MeN (P1) aumentam drasticamente com o incremento do deutério no feixe. As pressões de oxigênio são indicadas. ND implica não-deutério.

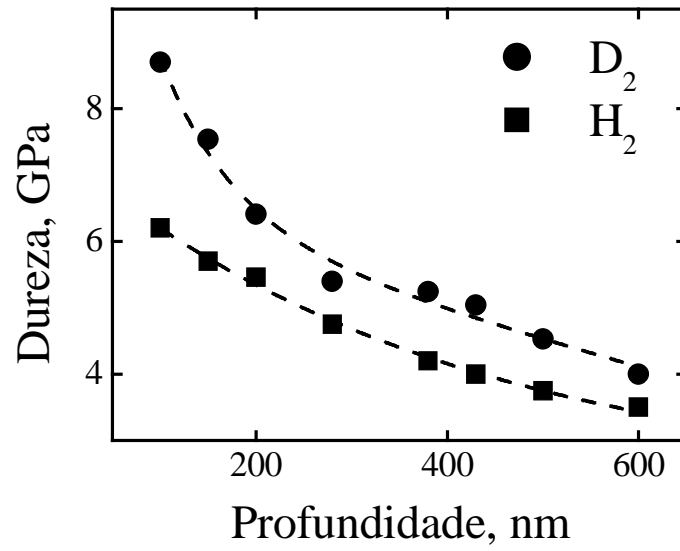


Fig. 3. Perfil de dureza mesmas condições de nitretação iônica e usando deutério e hidrogênio como agentes de redutores.

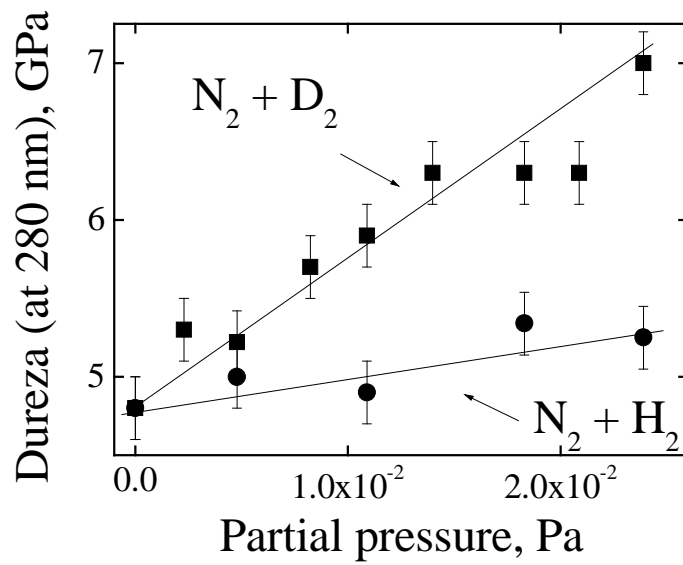


Fig. 4. Dureza a profundidade constante variando as pressões parciais de deutério e hidrogênio no feixe iônico de nitrogênio.