

## **Influência da limpeza prévia por *sputtering* na nitretação por plasma de aços inoxidáveis**

R. F. dos Reis<sup>I</sup>; R. Neidert<sup>II</sup>

<sup>I</sup>Departamento Acadêmico de Mecânica – UTFPR, Campus Curitiba, 80230-901 Curitiba, PR, Brasil

e-mail: [ricardo@utfpr.edu.br](mailto:ricardo@utfpr.edu.br)

<sup>II</sup>Bolsista da UTFPR - Brasil

e-mail: [rici.neidert@gmail.com](mailto:rici.neidert@gmail.com)

---

### **RESUMO**

Corpos de prova de aço inoxidável ISO 5832-1 foram nitretados por 2 h em uma atmosfera de 50% vol. N<sub>2</sub> e 50% vol. H<sub>2</sub>, a uma temperatura de 420 °C. Antes da nitretação as amostras passaram por um processo de limpeza por *sputtering*, no próprio reator, com utilização de diferentes parâmetros. Utilizaram-se as seguintes técnicas de análise: microscopia ótica (MO) e microdureza Vickers. Os resultados evidenciaram que o emprego de uma etapa de limpeza por *sputtering*, anterior ao processamento, pode promover alterações significativas nos resultados obtidos na nitretação por plasma. Verificou-se ainda que o emprego de hidrogênio como agente de *sputtering* não causa nenhuma alteração nos resultados, quando comparados a um processamento realizado sem essa etapa de limpeza.

**Palavras-chave:** Nitretação por plasma, *sputtering*, aços inoxidáveis.

---

## **Influence of pre-cleaning by sputtering in plasma nitriding of stainless steel**

### **ABSTRACT**

Samples of ISO 5832-1 stainless steel were nitrided for 2h in a gas mixture of 50% vol. N<sub>2</sub> and 50% vol. H<sub>2</sub> at a temperature of 420 °C. Before plasma treatment, the samples were cleaned by cathodic sputtering, in the reactor, using different parameters. The following analytical techniques were used: optical microscopy (OM) and microhardness. The results showed that the use of a cleaning step by sputtering prior to processing can promote significant changes in the results obtained by plasma nitriding. It was also found that the use of hydrogen as a sputtering agent causes no change in the results compared to a processing performed without this cleanup step.

**Keywords:** Plasma nitriding, sputtering, stainless steel.

---

## **1 INTRODUÇÃO**

Na nitretação por plasma de aços inoxidáveis é muito comum realizar-se uma etapa anterior ao tratamento de nitretação que consiste em uma limpeza por *sputtering*, ou seja, por bombardeamento de íons energéticos e partículas rápidas. Essa é realizada no próprio reator e objetiva a retirada da camada passiva, característica desses materiais. No entanto, na literatura, há divergências no que diz respeito aos parâmetros empregados [1-4] ou ainda, na necessidade de realização da mesma [5, 6].

O *sputtering* é definido como um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido devido à troca de momentum associado com o bombardeamento da superfície por íons energéticos e partículas aceleradas por um campo elétrico. Para que ocorra o *sputtering* na superfície de um metal, é necessário que a espécie incidente possua uma energia maior ou igual à energia de ligação do átomo na superfície [7].

O número de átomos ejetados por íon incidente é definido como taxa de *sputtering* (*Y*). Essa taxa possui grande dependência com as condições da superfície bombardeada (orientação cristalográfica, contaminação, topografia, etc.), o que a torna de difícil predição teórica. O modelo de Sigmund se ajusta para superfícies mono elementares livres de contaminação e com incidência normal das espécies incidentes [8]. Segundo esse modelo a taxa de *sputtering* para íons com energias inferiores a 1 keV é dada por:

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \times \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)} \times \frac{E}{U_0} \quad (1)$$

$M_i$  é a massa do íon incidente;  $M_t$  é a massa do átomo do alvo;  $E$  a energia do íon incidente;  $U_0$  é a energia de ligação dos átomos da superfície e  $\alpha$  uma constante de proporcionalidade.

A expressão 1 prediz que a taxa de *sputtering* aumenta com a energia do íon incidente. Em termos gerais, essa taxa depende das massas relativas dos átomos dos projéteis (incidentes) e do alvo (cátodo), das energias das partículas incidentes, da estrutura e orientação cristalográfica do alvo, do material do alvo, do ângulo de incidência das partículas, da morfologia da superfície e da pressão do gás.

A presente pesquisa objetiva estudar o efeito da etapa de limpeza por *sputtering* nos resultados obtidos na nitretação de aços inoxidáveis, bem como discutir a necessidade de uma uniformização dessa etapa de modo a garantir uma boa reprodutibilidade dos resultados.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

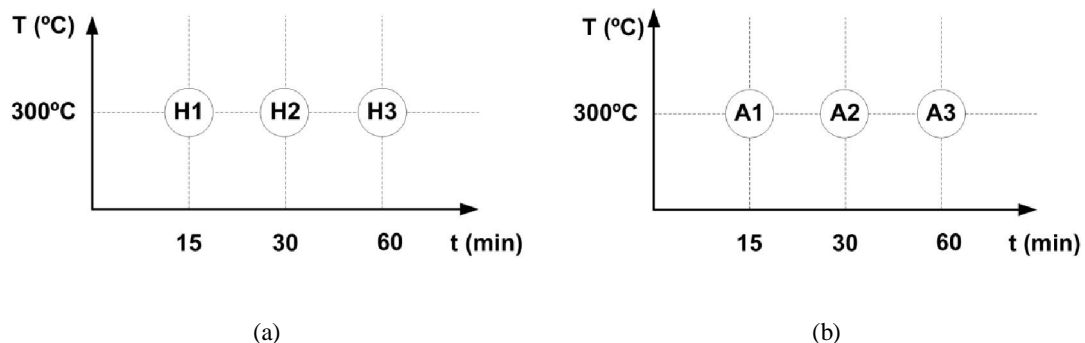
Corpos de prova cilíndricos com 15,0 mm de altura foram obtidos a partir de uma barra de diâmetro 15,8 mm. Depois de cortados os corpos de prova foram lixados em lixas de até 1000 mesh e polidos em suspensão de alumina 1  $\mu\text{m}$ . O material empregado na pesquisa foi o aço inoxidável ISO 5832-1, cuja composição química é apresentada na Tabela 1. A microestrutura de partida foi 100% austenítica e a dureza inicial de 210 HV.

**Tabela 1:** Composição química do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 (% peso).

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0,017	1,75	0,35	17,8	14,3	2,76	0,077	balanço

Antes do início do processamento as amostras foram submetidas à limpeza por ultrassom em álcool etílico durante um período de 1 hora, visando eliminar contaminantes provenientes da etapa de preparação.

A nitretação foi realizada em um reator provido de fonte DC pertencente ao Laboratório de Plasma da UTFPR, sendo executada em duas etapas consecutivas: a primeira de limpeza e a segunda correspondente ao ciclo de nitretação propriamente dito. A etapa de limpeza por plasma objetivou a remoção de óxidos da camada externa passiva, característica dos aços inoxidáveis, através de uma descarga a uma pressão de 400 Pa (3,0 Torr), 300 °C, com atmosfera e tempos variados, conforme apresentado na Figura 1. Nessa Figura, também é possível visualizar o código de identificação das condições empregadas utilizado ao longo deste trabalho.



**Figura 1:** Parâmetros de temperatura e tempo da limpeza por *sputtering*. (a) mistura gasosa: 100% H<sub>2</sub>, (b) mistura gasosa: 80% Ar + 20% H<sub>2</sub>.

Após cada etapa de *sputtering*, as amostras foram nitretadas mantendo-se os mesmos parâmetros (Tabela 2), de modo a possibilitar a verificação dos efeitos provenientes da primeira etapa do processamento. Com esta mesma finalidade, também foi feito um experimento sem a realização da etapa de *sputtering*, sendo que esta condição foi identificada como “SS”.

Após a finalização do processamento, as amostras foram resfriadas por convecção forçada na mistura até 300 °C, seguido de resfriamento sob vácuo até a temperatura ambiente.

Amostras nitretadas foram cortadas longitudinalmente e preparadas metalograficamente, de modo a avaliar a morfologia e espessura da camada obtida, além de possibilitar a obtenção do perfil de microdureza. Para a medida da espessura da camada de compostos, foi empregado um analisador de imagens (Image Pro-Plus®), acoplado a um microscópio óptico, no qual também se realizou a avaliação da morfologia da camada nitretada. O ataque químico empregado na revelação metalográfica foi o eletrolítico, utilizando ácido oxálico 10%. As medidas de microdureza foram feitas em um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester, modelo HMV 2, equipado com indentador Vickers. A carga empregada foi de 50 gf (0,50 N) e o tempo de aplicação de 15 s.

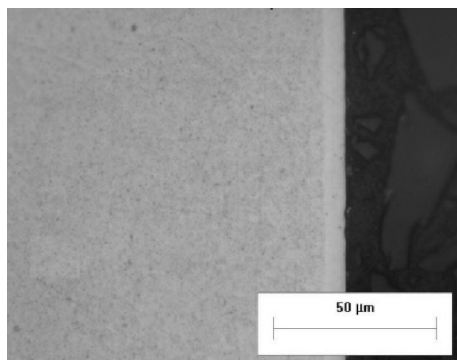
Para a avaliação da espessura da camada de difusão, verificou-se a profundidade de endurecimento, visto que a mesma, para aços inoxidáveis, é caracterizada pela presença da fase  $\gamma_N$  (austenita expandida), também conhecida como fase “S”. Essa fase é termodinamicamente metaestável, com uma supersaturação de nitrogênio que permanece em solução sólida, resultando em uma estrutura cúbica de face centrada distorcida. A dureza é tanto maior quanto maior for a quantidade de nitrogênio em solução sólida [9].

**Tabela 2:** Parâmetros da etapa de nitretação.

Parâmetro	Valor
Temperatura $T(^{\circ}\text{C})$	420
Pressão $P(\text{Pa})$	400
Tempo $t(\text{h})$	2
Voltagem de pico $U(\text{V})$	500
Mistura gasosa	50%N <sub>2</sub> +50%H <sub>2</sub>

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia das camadas nitretadas, independente dos parâmetros empregados na etapa de *sputtering* ou ainda na realização ou não desta etapa, não apresentou variação perceptível. A título de ilustração, a Figura 2 apresenta a micrografia de uma amostra nitretada que passou por limpeza via *sputtering*, conforme condição A2.



**Figura 2:** Micrografia de uma amostra nitretada (*sputtering*- condição A2).

Para facilitar a discussão relativa ao efeito do *sputtering* nos resultados da nitretação, os resultados foram divididos em: efeitos na camada de compostos (camada branca) e efeitos na camada de difusão.

### 3.1 Influência do *sputtering* na camada de compostos

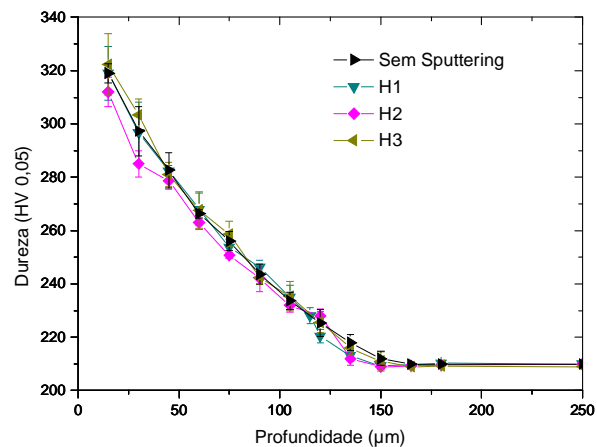
Conforme se verifica na Tabela 3, as camadas de compostos apresentaram espessura relativamente pequena para todos os processamentos realizados. Tal fato parece estar relacionado à atmosfera empregada para a nitretação, a qual foi relativamente pobre em nitrogênio. Verifica-se, ainda, não haver variações estatisticamente relevantes entre as diversas espessuras obtidas. Desse modo, não se atribui nenhuma interferência da limpeza por *sputtering* na formação da camada de compostos.

**Tabela 3:** Espessura das camadas de compostos.

Condição de <i>Sputtering</i>	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
SS	$4,14 \pm 1,41$
A1	$3,91 \pm 0,67$
A2	$3,81 \pm 0,60$
A3	$4,01 \pm 0,57$
H1	$4,09 \pm 0,33$
H2	$4,14 \pm 0,42$
H3	$4,12 \pm 0,96$

### 3.2 Influência do *sputtering* na camada de difusão

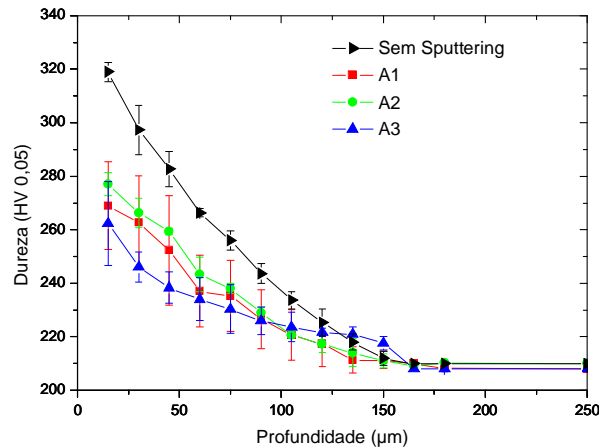
De modo a possibilitar a verificação do efeito do *sputtering* de hidrogênio nas amostras nitretadas, a Figura 3 apresenta os perfis de microdureza para as amostras processadas sem *sputtering* e para as obtidas empregando os parâmetros descritos na Figura 1 (a).



**Figura 3:** Perfil de microdureza das amostras SS, H1, H2 e H3.

Da análise da Figura 3 verifica-se que, para os tempos estudados, o *sputtering* com hidrogênio não provocou qualquer variação significativa quanto à espessura final da camada de difusão (espessura na qual o valor da microdureza atinge o do estado de fornecimento, ou seja, 210 HV), ou quanto à dureza superficial, quando comparado às amostras processada sem essa etapa. Verifica-se, ainda, que o perfil de microdureza é praticamente o mesmo para todos os processamentos estudados (Figura 3).

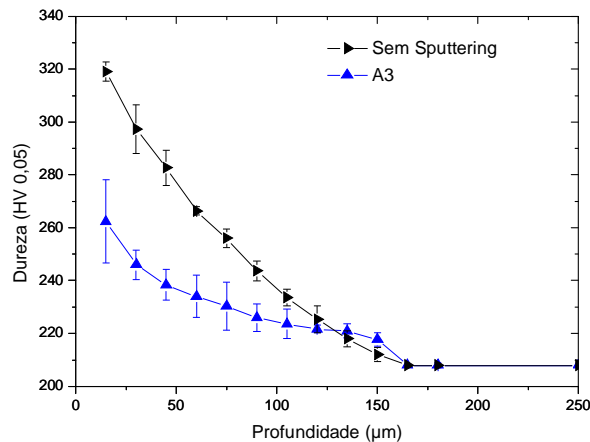
Diferente do hidrogênio, a utilização do *sputtering* com argônio produziu modificações no aspecto final da camada nitretada, quando comparado ao processamento realizado segundo a condição SS (Figura 4).



**Figura 4:** Perfil de microdureza das amostras SS, A1, A2 e A3.

Nota-se um abaixamento da dureza superficial e uma tendência a uma maior profundidade de difusão com o aumento do tempo de *sputtering* (Figura 4 - processamento A3). Esta diferença de comportamento parece estar associada à maior efetividade do argônio como agente de *sputtering*. Como o argônio tem peso atômico maior do que o hidrogênio, as colisões durante o *sputtering* são mais efetivas na ejeção de átomos da superfície, além de promover uma maior geração de defeitos superficiais na estrutura cristalina da amostra. Com a superfície da amostra isenta de óxidos, o que poderia consistir em uma barreira à entrada do nitrogênio, a difusão tem início mais cedo, proporcionando, ao fim da nitretação, camadas nitretadas mais espessas. Além disso, os defeitos superficiais criados pelas colisões podem funcionar como atalhos para a difusão do nitrogênio nessa região.

A maior profundidade de penetração do nitrogênio, quando do uso do *sputtering* de argônio, não ficou caracterizada nas condições A1 e A2, porém, para a condição A3, a amostra teve uma camada de difusão perceptivelmente maior do que as demais amostras. A Figura 5 evidencia as diferenças entre o tratamento feito sem a etapa de limpeza e a realizada com *sputtering* segundo a condição A3.



**Figura 5:** Perfis de microdureza das amostras SS e A3.

Com respeito à redução dos valores da dureza superficial, pode-se atribuir este comportamento a modificações ocorridas na superfície do material durante a etapa de limpeza, visto que as condições de nitretação foram mantidas dentro dos mesmos parâmetros.

Analisando-se as duas atmosferas empregadas na etapa de limpeza, fica claro que a taxa de *sputtering* é maior para a que utilizou argônio, quando comparada a do hidrogênio. Tal fato foi corroborado pela maior metalização das partes cerâmicas que protegem a entrada do termopar no reator, quando do uso da primeira atmosfera. Desta forma, é possível afirmar que uma maior quantidade de átomos de ferro foram ejetados do material tratado durante a limpeza empregando argônio, em relação a que fez uso do hidrogênio.

Se aceito o modelo proposto por Kölbel [10], o fator dominante na absorção do nitrogênio está associado com o processo de *sputtering*. Os átomos de ferro que são arrancados da superfície podem combinar-se com os átomos de nitrogênio, altamente reativos e presentes no plasma próximo à superfície da peça, produzindo nitretos de ferro instáveis (FeN). Esses nitretos são condensados na superfície e estabilizados posteriormente para nitretos do tipo Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N e Fe<sub>4</sub>N. O nitrogênio que é liberado deste processo pode difundir para o volume da peça, formando assim a camada nitretada. Como a limpeza empregando o argônio causou maior ejeção de átomos de Fe, principalmente os que apresentavam um estado favorável para *sputtering*, tem-se, no início do processamento, uma menor formação de FeN quando comparada ao processamento das amostras que tiveram a etapa de limpeza com hidrogênio. Com isso tem-se uma menor quantidade de nitrogênio disponível para difundir em volume no material e, por conseguinte, ocorre a formação da fase  $\gamma_N$  com menor dureza.

#### 4 CONCLUSÕES

O desenvolvimento da presente pesquisa possibilitou verificar que a realização de uma etapa prévia de limpeza por *sputtering*, no processamento por plasma de aços inoxidáveis, pode afetar significativamente os resultados obtidos na nitretação. Verificou-se ainda, dentro dos tempos estudados, a ineficiência do hidrogênio como agente de *sputtering*. Por ter um peso molecular muito pequeno, quando comparado aos elementos principais presentes na superfície das amostras processadas (Fe, Cr, Ni), o uso do *sputtering* de hidrogênio não provocou qualquer alteração nas características das camadas nitretadas obtidas. O argônio, devido ao seu maior peso molecular, propiciando assim uma maior taxa de *sputtering*, provocou alterações significativas nos resultados alcançados. Uma limpeza prévia por *sputtering* de 15 min provocou um abaixamento considerável da dureza superficial da amostra e com 30 min um abaixamento ainda mais acentuado. Com 60 min, além da redução da dureza superficial, evidenciou-se um aumento na espessura da camada de difusão. Desta forma, fica nítida a necessidade de uma padronização no que diz respeito ao uso da etapa de limpeza por *sputtering* para aços inoxidáveis, bem como a importância de uma padronização dos parâmetros empregados, de modo a possibilitar eventuais comparações e reproduções de resultados de pesquisa.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Villares Metals pela doação do material empregado na pesquisa.

#### 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] BORGIOLO, F., FOSSATI, A., GALVANETTO, E., PRADELLI, G., “Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment pressure”, *Surface Coatings & Technology*, v. 200, pp. 5505-5513, 2006.
- [2] FOSSATI, A., BORGIOLO, F., GALVANETTO, E., BACCI, T., “Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time”, *Surface Coatings & Technology*, v. 200, pp. 3511-3517, 2006.
- [3] MINGOLO, N., TSCHIPTSCHIN, A.P., PINEDO, C.E., “On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel”, *Surface & Coatings Technology*, v. 201, pp. 4215-4218, 2006.
- [4] ZAGONEL, L.F., FIGUEROA, C.A., DROPPA JR.,R.; ALVAREZ, F., “Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding”, *Surface Coatings & Technology*, v. 201, pp. 452-457, 2006.
- [5] LIANG, W., SHIJUN, JI, JUNCAI, S., “Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel”, *Surface Coatings & Technology*, v. 200, pp. 5067-5070, 2006.

- [6] GONTIJO, L.C., MACHADO, R., MIOLA, E.J., CASTELETTI, L.C.; NASCENTE, P.A.P., “Estudo da estrutura da fase S no aço AISI 316L por difração de raios x e espectroscopia Mössbauer”, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, pp. 81-86, 2005.
- [7] FRIDMAN, A.A. KENNEDY, L.A., *Plasma chemistry*, New York, Cambridge University Press, 2004.
- [8] AHMED, N.A.G., *Ion plating technology*, New York, Wiley & Sons, 1987.
- [9] GONTIJO, L.C., MACHADO, R., CASTELETTI, L.C., KURI, S.E., NASCENTE, P.A.P., “Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L nitretados a plasma”, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 26, n. 3, pp. 145-150, 2007.
- [10] EDENHOFER, B., “Physical and metallurgical aspects of ion-nitriding – Part 1, *Heat Treatment of Metals*, v. 1, pp. 23-28, 1974.