

# AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE E À CORROSÃO DO AÇO AISI 1060 CROMIZADO<sup>1</sup>

*Frederico Augusto Pires Fernandes<sup>2</sup>*

*Stênio Cristaldo Heck<sup>3</sup>*

*Gustavo Satoru Takeya<sup>4</sup>*

*Carlos Alberto Picon<sup>5</sup>*

*Luiz Carlos Casteletti<sup>6</sup>*

## **Resumo**

O tratamento de cromização por pó é uma alternativa ambientalmente correta, em alternativa ao cromo eletrolítico, na obtenção de camadas resistentes ao desgaste e à corrosão. Neste trabalho, amostras do aço AISI 1060 foram cromizadas, usando-se o processo por pó, durante 6 h e 9 h a 1.000°C e 1.050°C. Foram realizadas análises micrográficas óptica e eletrônica em regiões transversais das amostras após o tratamento, medidas das espessuras das camadas formadas e dos perfis de microdureza *Vickers* de cada uma delas, ensaios de micro-desgaste do tipo esfera fixa e ensaios de corrosão em água do mar, por meio de curvas de polarização. A cromização por pó produziu camadas com alta concentração de cromo, altas durezas e resistência ao desgaste e à corrosão. Essas camadas são compostas basicamente por  $(Cr,Fe)_7C_3$  e/ou  $(Cr,Fe)_2N_{1-x}$ . O tratamento na temperatura de 1.050°C resultou na maior espessura de camada e maiores resistências ao desgaste e à corrosão em água do mar natural.

**Palavras-chave:** Cromização por pó; Desgaste; Corrosão.

## **WEAR AND CORROSION EVALUATION OF CHROMIZED AND/OR BORIDED AISI 1060 STEEL**

### **Abstract**

The pack chromizing treatment is an environmentally correct alternative to electrolytic chromium, aiming to obtain wear and corrosion resistant layers. On this work, samples of AISI 1060 steel were chromized during 6 and 9h at 1000 and 1050°C. Optical and electronic micrograph cross sections of samples were analyzed after chromizing treatment, the thickness of the formed layers and the *Vickers* microhardness profiles were obtained, wear tests were performed in a micro-wear machine with fixed ball configuration and corrosion behavior was analyzed in sea water by means of polarization curves. The pack chromizing resulted in the formation of layers with high chromium concentrations, high hardness and wear and corrosion resistance. These layers are composed primarily of  $(Cr,Fe)_7C_3$  and/or  $(Cr,Fe)_2N_{1-x}$ . The treatment at a temperature of 1050°C resulted in thicker layers and greater resistance to wear and corrosion in natural sea water.

**Key words:** Pack chromizing; Wear; Corrosion.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Doutorando, Engenheiro Químico - EESC-USP.*

<sup>3</sup> *Mestrando, Químico - EESC-USP.*

<sup>4</sup> *Graduando, Engenharia Mecatrônica - EESC-USP.*

<sup>5</sup> *Físico, Físico-Químico, Mestre e Doutor - Professor do DFQ-FEIS-UNESP.*

<sup>6</sup> *Engenheiro de Materiais, Mestre e Doutor - Professor da EESC-USP.*

## 1 INTRODUÇÃO

O recobrimento de superfícies é uma das maneiras mais versáteis para melhoria do desempenho de componentes com relação ao desgaste e/ou à corrosão. Historicamente, um dos revestimentos mais utilizados industrialmente para tal fim é o cromo duro eletrolítico.<sup>(1-4)</sup> Porém as características do processo de deposição eletrolítica do mesmo, com a presença do cromo hexavalente, altamente cancerígeno, têm resultado numa limitação crescente ao seu uso. Devido a isso, vários processos alternativos de cromização têm sido desenvolvidos, tais como, cromização via sólida,<sup>(5,6,10)</sup> em banho de sal fundido<sup>(7)</sup> e a vácuo.<sup>(8)</sup>

O recobrimento é obtido pela difusão de átomos de cromo para o substrato, o que produz uma camada rica em cromo.<sup>(9)</sup> A cromização de aços e ligas ferrosas produz uma camada superficial composta basicamente por Cr, Fe e C que aumenta significativamente a dureza e a resistência ao desgaste e à corrosão do substrato.<sup>(10,11)</sup>

O processo por pó (via sólida) é uma maneira barata e fácil de obter recobrimentos de cromização, com possibilidade de tratamento de peças com diferentes formas.<sup>(8)</sup> O processo envolve o acondicionamento do substrato em uma mistura de pós que contém uma fonte de cromo (Cr puro ou Fe-Cr), um elemento inerte (usualmente  $Al_2O_3$ ) e um ativador. O pacote, contendo a mistura e a amostra, é aquecido a temperaturas na faixa de 1.000°C-1.300°C durante tempos de até 12h para formação do recobrimento.<sup>(10)</sup>

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da temperatura e do tempo de cromização, via sólida, realizada sob um aço AISI 1060 na morfologia e composição da camada formada, além de suas resistências ao desgaste e à corrosão.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente amostras de 20x20x5 mm de um aço AISI 1060 foram cortadas e lixadas até lixa 600. Em seguida esse material foi limpo e então cromatizado por pó em cadinhos de aço por 6 h e 9 h em temperaturas de 1.000°C e 1.050°C. A composição do pó empregado foi: 25% Cr puro (>150mesh), 69%  $Al_2O_3$  e 6% de  $NH_4Cl$ .

As amostras cromizadas foram submetidas a análises por microscopia óptica e eletrônica, medições de microdureza, difração de raios-X, ensaios de desgaste e corrosão.

As medições de microdureza *Vickers* foram realizadas em um equipamento digital da marca *Buehler*, com carga de 50 gf e tempo de aplicação de carga de 10s. A difração de raios-X foi realizada sobre a superfície das amostras em um equipamento da marca *Rigaku Gergerflex* com ângulo de varredura de 10° a 100°. As análises foram realizadas empregando-se radiação do cobre, com varredura contínua, com velocidade de 2°/min.

As análises por microscopia óptica foram realizadas em um microscópio da marca *Zeiss*. A microscopia eletrônica foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo 440 *LEO* com filamento de tungstênio, efetuando-se também análises de espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

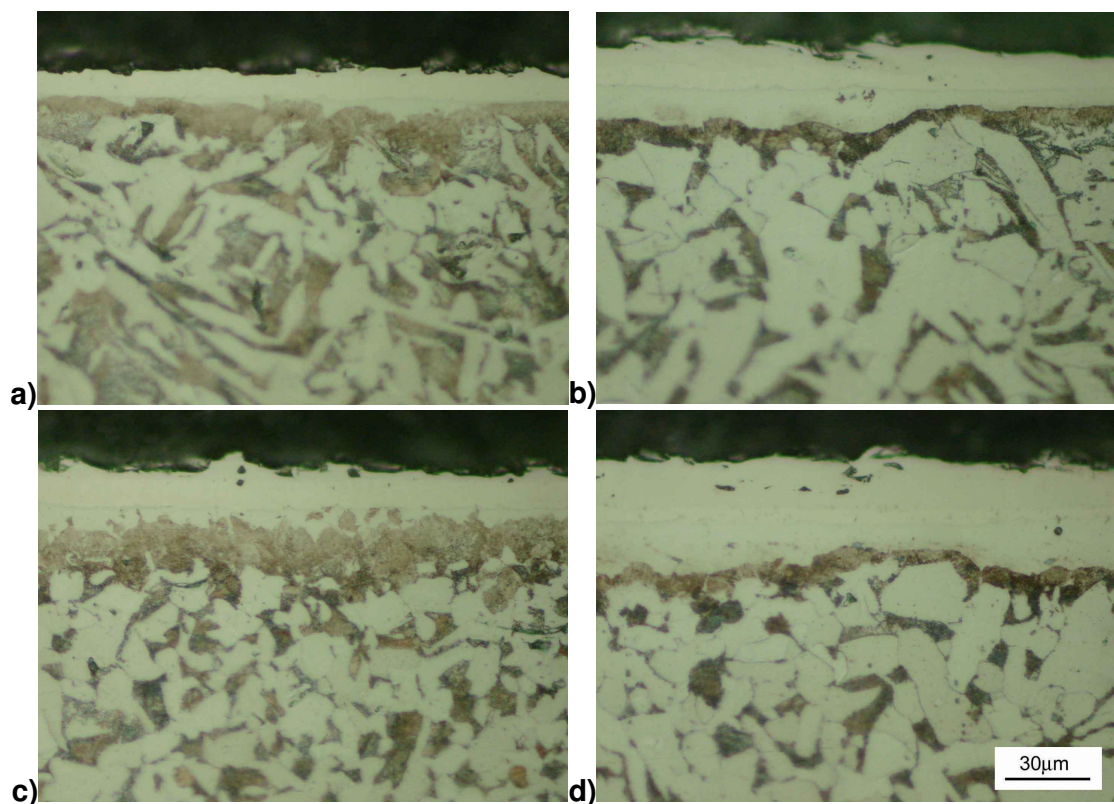
Os ensaios de desgaste foram realizados em uma máquina de micro-desgaste com esfera presa, sem o uso de abrasivo, sendo o diâmetro da esfera de 25,4 mm, rotação de 350 rpm e carga de 1.350 g. Foram produzidas calotas de

desgaste com tempos consecutivos de ensaio de 10 min, 15 min, 20 min e 30 min, para obtenção da curva de perda volumétrica.

A célula eletroquímica utilizada para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas, consta de um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um eletrodo auxiliar de platina. O eletrólito empregado foi água do mar natural (pH 8,07) obtida em alto mar da praia do Tombo – SP. Foi empregado também um potenciostato modelo *Autolab - VGSTAT-302*, para monitoramento do potencial e corrente. As curvas de polarização das amostras foram obtidas com uma velocidade de varredura de 1mV/s.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

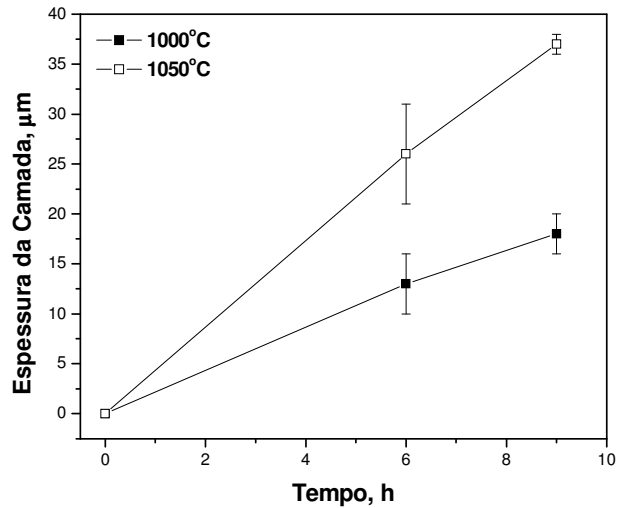
Na Figura 1 são apresentadas micrografias ópticas das seções transversais das amostras cromizadas para a concentração de ativador ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) de 6%, para temperaturas de 1.000 °C e 1.050 °C, com tempos de 6 h e 9 h. Observa-se camadas mais espessas (Figura 1b e Figura 1d) com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento. Foi detectada também, logo abaixo da camada resultante da cromização uma região com alta concentração de perlita.



**Figura 1.** Micrografias ópticas da seção das amostras cromizadas: a) 6h-1.000 °C; b) 6h-1.050 °C; c) 9h-1.000 °C; d) 9h-1.050 °C.

A espessura média da camada formada, para cada condição de tratamento, foi medida. Essas medições são apresentadas na Figura 2, que expõe a variação da espessura de camada contra o tempo, para as temperaturas de 1.000 °C e 1.050 °C.

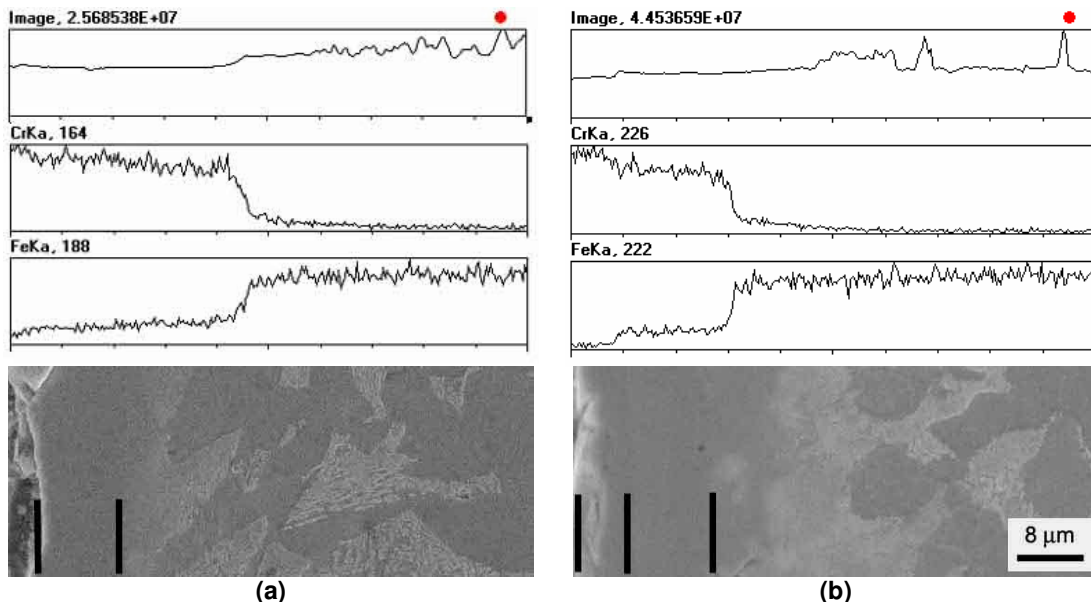
Verifica-se que o aumento de 50 °C na temperatura de processo é mais significativo que o aumento de tempo, de 6 h para 9 h, para uma temperatura de 1.000 °C.



**Figura 2.** Espessura da camada contra tempo de tratamento, para as temperaturas estudadas.

Para as amostras cromizadas a 1.050°C foi observada a formação de uma subcamada. Por meio de análises via EDS verificou-se que esta subcamada apresenta quantidade elevada de cromo, porém menor que a camada de topo. Isto se deve ao fato de a camada mais externa estar em contato direto com o meio que fornece o cromo e a subcamada de sua posterior difusão.

A Figura 3 apresenta as micrografias eletrônicas de amostras cromizadas por 6 h-1.000°C (Figura 3a) e 9 h-1.050°C (Figura 3b), além de seus perfis de concentração de cromo e ferro. As tarjas pretas nas figuras delimitam as interfaces.



**Figura 3.** Micrografias eletrônicas das amostras cromizadas: a) 6h-1000°C; b) 9h-1050°C.

As análises por espectroscopia eletrônica indicam que as temperaturas empregadas resultaram na formação de camadas ricas em cromo, conforme observado na Figura 3a e Figura 3b.

Para a amostra tratada por 6 h- 1.000°C verifica-se, qualitativamente, a presença de uma camada uniforme com elevada quantidade de cromo, que cai bruscamente logo após a interface camada/substrato. A amostra tratada por 9 h- 1.050°C, além de apresentar esta primeira camada, com alta concentração de cromo, foi observada uma subcamada, com concentração deste elemento inferior à camada de topo.

Os perfis de microdureza *Vickers*, para todas as amostras estudadas são mostrados na Figura 4. Observa-se que, para todas as condições estudadas obtiveram-se valores de microdureza próximos à superfície na faixa de 1.600 HV a 1.800HV.

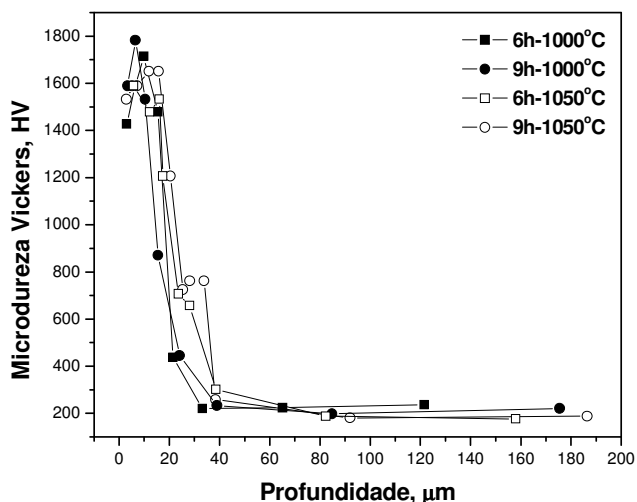
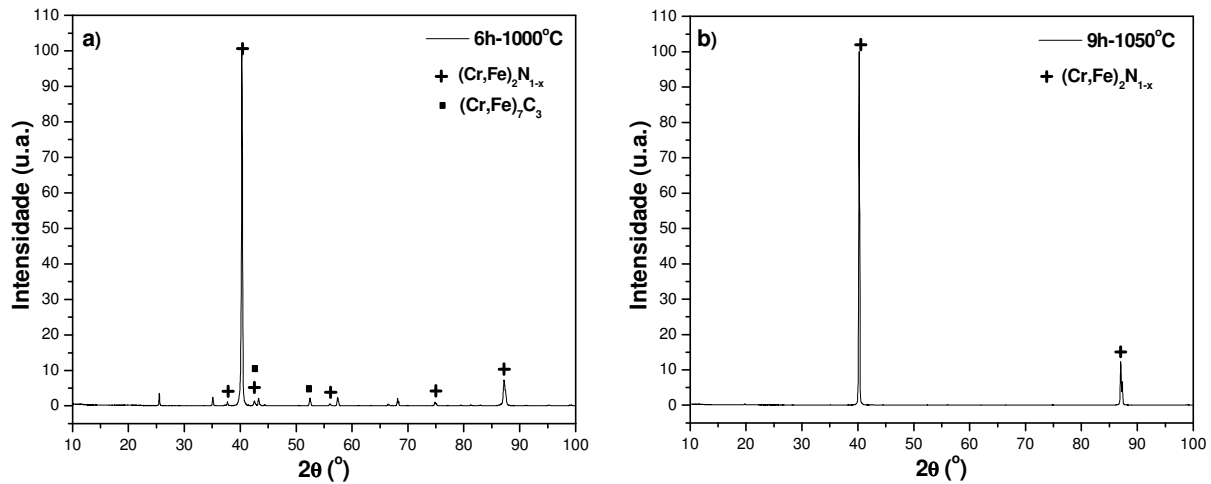


Figura 4. Perfis de microdureza das amostras cromizadas.

Para as amostras tratadas a 1.000°C observa-se uma queda brusca de microdureza, atingindo o substrato (aço AISI 1060), que possui cerca de 200 HV. O tratamento de cromização a 1.050°C, devido à presença de uma camada intermediária, apresentou um patamar próximo a 700HV, em seguida caindo para o nível de dureza do substrato, fato este observado mais detalhadamente para o tempo de tratamento de 9h.

A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios-X de duas amostras cromizadas à 6 h -1.000°C e 9 h-1.050°C.

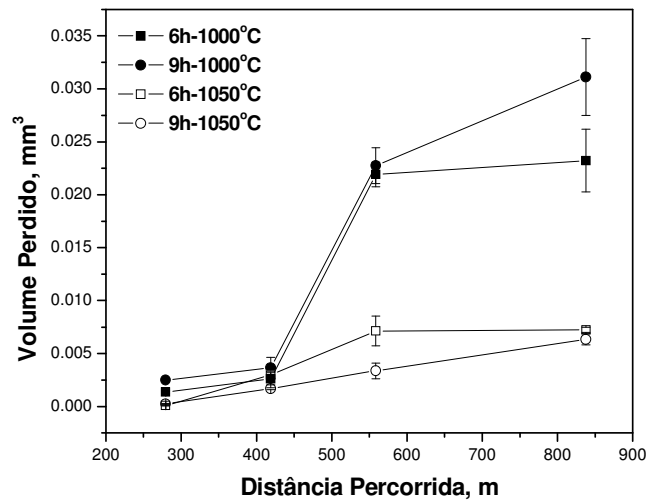
Para a amostra tratada a 1000°C verifica-se a presença majoritária de intermetálicos dos tipos  $(Cr,Fe)_2N_{1-x}$  e  $(Cr,Fe)_7C_3$ , em menor quantidade, indicada pela intensidade dos picos de difração. A amostra tratada por 9 h-1.050°C resultou na formação apenas do intermetálico  $(Cr,Fe)_2N_{1-x}$ .



**Figura 5.** Difratogramas de raios X das amostras: a) 6h-1.000°C e b) 9h-1.050°C.

A formação de  $(Cr,Fe)_2N_{1-x}$  é possibilitada por meio da reação de nitretação do cromo e do ferro após a decomposição do  $NH_4Cl$ , que é adicionado à mistura para cromização como ativador.<sup>(3)</sup>

A Figura 6 apresenta os resultados de perdas volumétricas contra distância percorrida, para as amostras cromizadas, obtidos nos testes de desgaste.



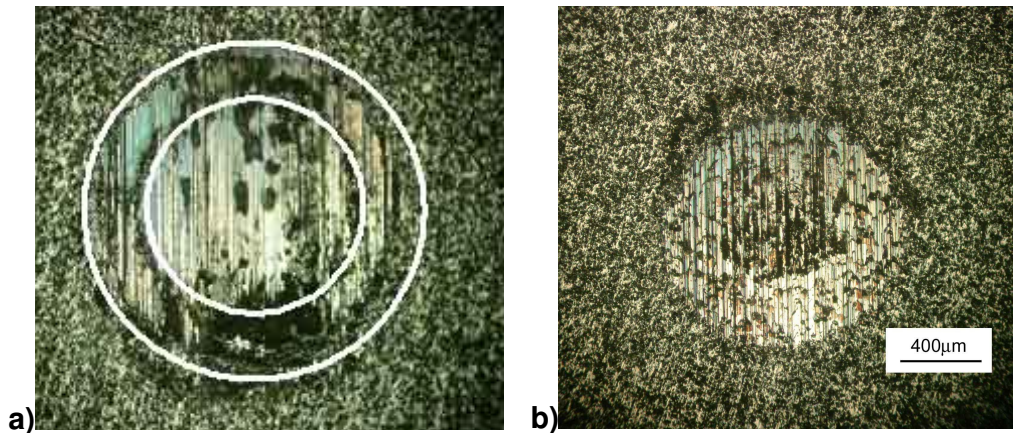
**Figura 6.** Curvas de perda volumétrica para as amostras cromizadas.

Para as amostras tratadas a 1.050°C, que apresentaram camadas mais espessas, foi observado um baixo volume de desgaste, indicando que o recobrimento possui alta resistência ao mesmo. As amostras tratadas a 1.000°C apresentaram comportamentos semelhantes às anteriores até a distância percorrida de 419 m. A partir desta distância o processo de desgaste foi acelerado, devido ao rompimento da camada e início do processo de desgaste do substrato.

A Figura 7 mostra duas calotas de desgaste, obtidas depois de percorridos 838m, nas amostras cromizadas por 6 h-1.000°C e 9 h-1.050°C. Percebe-se que o mecanismo atuante, de desgaste, foi o de riscamento, devido à presença de sulcos paralelos nos interiores das calotas.

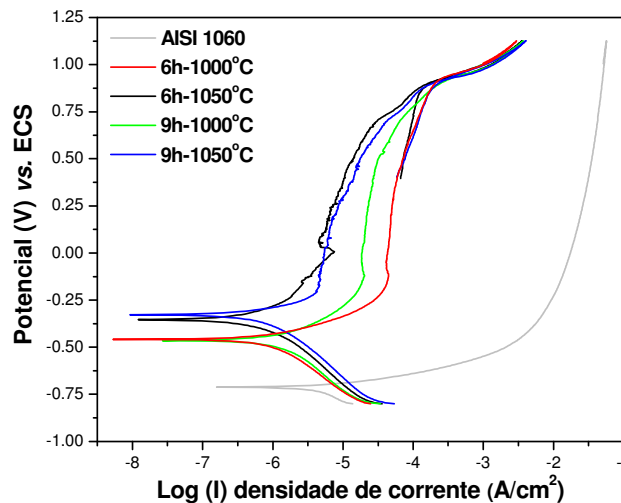
Em concordância com a Figura 6, ao se observar a Figura 7a, verifica-se que a amostra tratada por 6 h-1.000°C sofreu maior desgaste devido ao rompimento da camada de cromo, atingindo o substrato, que apresenta baixa resistência ao desgaste. Já a cromização por 9 h-1.050°C, que resultou em uma camada mais espessa, proporcionando maior resistência ao desgaste por deslizamento.

Os dois círculos inseridos na Figura 7a delimitam as regiões de desgaste após o rompimento da camada de cromo. O círculo interior mostra a região do substrato que sofreu desgaste, e o maior engloba o desgaste da camada.



**Figura 7.** Calotas de desgaste das amostras: a) 6h-1.000°C e b) 9h-1.050°C depois de percorridos 838m (30min).

Na Figura 8 são expostas as curvas de polarização potenciodinâmicas dos recobrimentos estudados, em meio a água do mar natural. Pode ser verificado dos ensaios de corrosão que os recobrimentos empregados nesse trabalho conferem ao material tratado, uma resistência à corrosão efetivamente superior, mostrando que a proteção contra a corrosão aumenta com o tempo e a temperatura do tratamento de cromização realizado, em que a temperatura é o fator mais significativo.



**Figura 8.** Curvas de polarização potenciodinâmicas, em água do mar, das amostras cromizadas.

O aumento na resistência à corrosão para as amostras tratadas a 1.050°C pode estar ligado a maior concentração de cromo observada por meio das análises



via EDS (Figura 3) ou pelo fato de essas amostras serem compostas exteriormente por  $(Cr,Fe)_2N_{1-x}$ , conforme obtido na difração de raios-X.

As reações eletroquímicas que ocorreram nas superfícies dos recobrimentos são menos destrutivas do que a que ocorreu no substrato, pois as curvas de polarização potenciodinâmicas, para os quatro revestimentos, possuem uma região na qual ocorre passividade, sendo diminuída a taxa de reação da corrosão. Além disso, as correntes de corrosão estão deslocadas mais à esquerda, umas em relação às outras e em relação ao substrato.

Os potenciais de corrosão, para os tratamentos efetuados à temperatura de 1.000 °C e 1.050 °C, são muito superiores ao do substrato, indicando um acentuado aumento na resistência à corrosão. A Tabela 1 reúne os valores dos potenciais de corrosão e densidade de corrente de corrosão, retirados da Figura 8.

**Tabela 1.** Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização.

Amostra	Parâmetro	
	$E_{cor}$ (mV)	$I_{cor} \times 10^{-9}$ (A/cm <sup>2</sup> )
6 h-1.000 °C	-458	5,278
6 h-1.050 °C	-354	12,14
9 h-1.000 °C	-464	26,87
9 h-1.050 °C	-327	9,165
AISI 1060	-712	157,4

Conforme verificado na Figura 8, os valores da Tabela 1 reforçam a hipótese de que a temperatura de cromização é um parâmetro significativo na obtenção de altos potenciais de corrosão.

#### 4 CONCLUSÕES

A partir dos experimentos realizados pode-se concluir que, o tratamento de cromização por pó é eficiente na obtenção de camadas com alta concentração de cromo, altas durezas e resistente ao desgaste e à corrosão.

O perfil de microdureza, para todas as amostras estudadas, foi semelhante, com dureza máxima de aproximadamente 1.700 HV.

As análises por meio de EDS indicaram perfis de alta concentração de cromo.

A cromização, quando realizada a 1.050 °C, resulta na formação de uma camada dupla, com maior espessura e composta exteriormente por  $(Cr,Fe)_2N_{1-x}$ . Por ser mais espessa apresenta maior resistência ao desgaste. Provavelmente a maior concentração de cromo, na superfície das amostras tratadas a 1.050 °C, está relacionada a maior resistência a corrosão dessas amostras.

A proteção contra a corrosão aumenta com o tempo e a temperatura do tratamento realizado nos revestimentos e onde a temperatura é o fator mais significativo. Todos os revestimentos são superiores em relação ao substrato revestido em termos dos parâmetros eletroquímicos de corrosão.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem, a CAPES pela bolsa de estudos concedida a F.A.P. Fernandes e S.C. Heck, e ao CNPq (processo PDS 150799/2008-0).



## REFERÊNCIAS

- 1 LEE, S.Y., KIM, G.S., KIM, B.S. Mechanical properties of duplex layer formed on AISI 403 stainless steel by chromizing and boronizing treatment. *Surface and Coatings Technology*, v. 177-178, p. 178-184, 2004.
- 2 CHEN, F.S., WANG, K.L. The kinetics and mechanism of multi-component diffusion on AISI 1045. *Surface and Coatings Technology*, v. 115, p. 239-248, 1999.
- 3 LEE, J.W., DUH, J.G. Evaluation of microstructures and mechanical properties of chromized steels with different carbon contents. *Surface and Coatings Technology*, v. 177-178, p. 525-531, 2004.
- 4 MEIER, G.H., CHENG, C., PERKINS, R.A., BAKKER, W. Diffusion chromizing of ferrous alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 39-40, p. 53-64, 1989.
- 5 ASTM-B874, Standard specification for chromium diffusion coating applied by pack cementation, 2003.
- 6 LEE, J.W., DUH, J.G., TSAI, S.Y. Corrosion resistance and microstructural evaluation of the chromized coating process in a dual phase Fe-Mn-Al-Cr alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 153, p. 59-66, 2002.
- 7 ARAI, T.; MORIYAMA, S. Growth behavior of chromium carbide and niobium carbide layers on steel substrate, obtained by salt bath immersion coating process. *Thin Solid Films*, v. 259, p.174-, 1995.
- 8 KASPRZYCKA, E., SENATORSKI, J., NAKONIECZNY, A., BABUL, T. Diffusion layers produced on carbon steel surface by means of vacuum chromizing process. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 12, p. 693-695, 2003.
- 9 AGARWAL, V.; MARDER, A.R. Simulation of Chromized Coating Processing and Microstructure. *Materials Characterization*, v. 36, p. 35-42, 1996.
- 10 YUE-BO, Z.; HONG-YU, C.; HAI-JUN, Z.; YONG-DONG, W. Oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dispersion chromizing coating by pack-cementation at 800°C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 18, p. 598-602, 2008.
- 11 WANG, Z.B.; LU, J.; LU, K. Chromizing behaviors of a low carbon steel processed by means of surface mechanical attrition treatment. *Acta Materialia*, v. 53, p. 2081-2089, 2005.