

# EFEITO DA CARBONITRETAÇÃO E POSTERIOR OXIDAÇÃO POR PLASMA PULSADO SOBRE A DUREZA E RESISTENCIA A CORROÇÃO DO AÇO FERRAMENTA AISI H13<sup>1</sup>

Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso<sup>2</sup>

Daniel Wisnivesky<sup>3</sup>

Fernando Alvarez<sup>3</sup>

## Resumo

A otimização da carbonitretação por plasma para a proteção contra a corrosão e aumento da dureza em aços ferramenta é de grande interesse para a indústria metalúrgica. O aço AISI H13, em particular, é usado na fabricação de matrizes e moldes para injeção de plásticos e alumínio, por possuir alta dureza e resistência ao impacto. Neste trabalho apresentamos os efeitos da carbonitretação por plasma pulsado numa atmosfera de  $\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{N}_2$  da e subsequente pós-oxidação sobre a dureza e a resistência à corrosão do aço AISI H13. As amostras foram analisadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, medidas de dureza e testes eletroquímicos em solução de NaCl a 0,9%. Os resultados mostram que a resistência à corrosão aumenta com o tratamento de pós-oxidação a plasma, devido a formação de uma camada de magnetita na superfície do aço tratado. Maior dureza e resistência a corrosão foi obtida no aço apresentando uma monocamada compacta e homogênea de carbonitreto  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$  na superfície, contendo ~2,6 wt.% de carbono e 5,4 wt.% de nitrogênio.

**Palavras-chave:** Carbonitretação; Oxidação por plasma; Aço ferramenta.

## EFFECT OF PLASMA NITROCARBURIZING AND POST OXIDATION PROCESS ON HARDNESS AND CORROSION RESISTANCE OF AISI H13 TOOL STEEL

### Abstract

Optimization of plasma nitrocarburizing process for optimum hardness and corrosion protection on tool steels is of great importance to metallurgy industry. The AISI H13 is commonly used in cast dies for the aluminum and plastic industry due to the high hardness and strength. In this work we present the effects of plasma nitrocarburizing on the material microstructure, hardness, and corrosion resistance H13 steel. In order to improve its corrosion resistance, samples of H13 steel were plasma nitrocarburized using different gaseous mixtures [ $\text{CH}_4/\text{H}_2+\text{N}_2$ ]. The samples were analyzed by X ray diffraction, scanning electron microscopy, X ray photo-electron microscopy, hardness, and electrochemical tests in a 0.9% vol. NaCl solution. The results shows that the thickness, hardness, and the corrosion resistance increases with the  $\text{CH}_4$  addition until in the plasma constitutive gaseous mixtures up to certain limit from which the properties of the material get worse. The highest hardness and corrosion resistance was achieved in the steel treated with 3% of  $\text{CH}_4$  that present a compact and homogeneous  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$  mono-phase at surface containing ~2.6 wt.% and 5.4 wt.% of carbon and nitrogen, respectively.

**Key words:** Nitriding; Nitrocarburizing; Pulsed plasma; Tool steel.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 5º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 22 e 23 de agosto de 2007, São Paulo – SP, Brasil.

<sup>2</sup> Doutorando do Departamento de Física Aplicada, IFGW – UNICAMP – Campinas – SP.

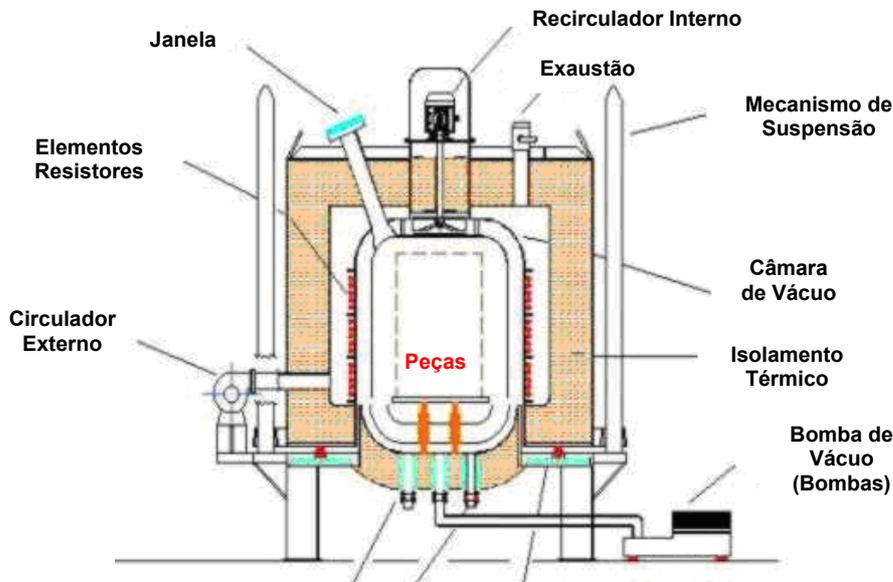
<sup>3</sup> Professor do Departamento de Física Aplicada, IFGW – UNICAMP – Campinas – SP.

## 1 INTRODUÇÃO

Tratamentos por plasma, implantação iônica e recobrimentos são métodos efetivos para melhorar a resistência ao desgaste e a corrosão de materiais metálicos.<sup>(1,2)</sup> Estas técnicas permitem introduzir elementos químicos na superfície (a até 0,3mm de profundidade) do metal em condições fora do equilíbrio, causando mudanças na composição e na microestrutura do material. Estes tratamentos podem ser aplicados aos aços, como por exemplo, o aço H13, que é usado na fabricação de moldes e matrizes para trabalho a quente na indústria de injeção de plásticos e alumínio. As ferramentas construídas com este tipo de aço estão frequentemente expostas a materiais quentes (plástico e alumínio) potencializando os processos corrosivos. Evitar ou minimizar os efeitos da corrosão é um grande desafio para a indústria, uma vez que os materiais processados reagem com praticamente todos os metais e óxidos metálicos, acelerando o desgaste do aço ferramenta.<sup>(3,4)</sup> Uma opção para proteger o aço contra os processos corrosivos é formar uma camada superficial difundida dura e quimicamente estável, mediante tratamento de carbonitretação com pós-oxidação usando plasma pulsado. O tratamento termoquímico de carbonitretação a plasma é uma variante da conhecida técnica de nitretação a plasma. Neste processo combinado, a inclusão de carbono e nitrogênio, a temperaturas abaixo da temperatura eutetóide (593°C) leva a formação de nitretos e carbonitretos de ferro, como por exemplo, o carbonitreto  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N) e o nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, que devido as suas propriedades de dureza e resistência, aumentam a vida útil das ferramentas em ambientes de desgaste, impacto e corrosão.<sup>(5)</sup> O tratamento posterior com oxidação a plasma contribui para o aumento da resistência a corrosão, através da formação de óxidos estáveis na superfície do aço. Dependendo dos parâmetros do processo e da composição do aço, pode ocorrer a formação de diferentes óxidos metálicos. Além de poder ser usada em vários tipos de aços, a carbonitretação com pós-oxidação a plasma possui a vantagem do excelente controle do processo, e do consumo da mistura de gases utilizada.<sup>(6,7)</sup> Outro atrativo da técnica é o relativo reduzido tempo de tratamento, consumo de energia e de ser um processo ambientalmente limpo. Em geral, a carbonitretação a plasma normalmente produz uma camada com uma mistura das fases  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(N,C),  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>(N,C) e/ou  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C. Esse tipo de camada mista pode diminuir as propriedades tribológicas do material devido às altas tensões residuais nos contornos entre as fases.<sup>(5)</sup> Estudos revelam que os melhores resultados de dureza e resistência são obtidos quando se produz na superfície uma mono-camada compacta e homogênea composta pela fase hexagonal  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(N,C). Porém, obter uma camada homogênea e compacta, composta apenas por uma das fases é um tanto difícil, usando processos a plasma.<sup>(8-11)</sup> Apesar disso, de acordo com o diagrama ternário de fases Fe-N-C, proposto por Slycke et al., e possível produzir uma monocamada exclusivamente da fase  $\epsilon$ , mediante o controle apurado das quantidades de nitrogênio e carbono na atmosfera de tratamento.<sup>(12)</sup> As proporções das fases formadas e as características da camada superficial são específicas para cada tipo de tratamento e dependem da composição química, estrutura do material base e dos parâmetros técnicos envolvidos no processo.<sup>(5)</sup> No presente estudo apresentamos resultados relacionados a resistência à corrosão do aço H13 em solução de NaCl assim como a evolução da dureza em amostras obtidas com diferentes condições de carbonitretação e pós-oxidação a plasma. Os corpos de prova foram preparados mediante o controle apurado da mistura gasosa alimentando o plasma. A estrutura cristalina da camada tratada, dureza, resistência à corrosão e espessura em função dos parâmetros do processo são reportados.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do aço H13, com de 20x10x2 mm, foram obtidas comercialmente (martensítico, temperado e revenido). A Tabela 1 mostra a composição do material, determinada por análise química. Antes do tratamento, as amostras foram lixadas e polidas até a pasta de diamante (1 $\mu$ m) e limpas em banho de acetona no ultra-som.



**Figura 1.** Esquema do forno de nitretação

Os processos de carbonitretação e pós-oxidação foram conduzidos num forno industrial de plasma pulsado, integralmente desenvolvido na Plasma-LIITS.<sup>(13)</sup> Um esquema do forno utilizado na carbonitretação é apresentado na Figura 1. O forno é totalmente automatizado e possui capacidade para 650 Kg de carga e uma fonte de tensão pulsada. A tensão e a corrente de pulso são ajustáveis de forma contínua de 0 a 1000 V e de 0 a 120 A, respectivamente. A largura do pulso pode ser variada de 20 a 1500 $\mu$ s em passos de 1 $\mu$ s com estabilidade de 0,1% na corrente.

**Tabela 1.** Análise química do aço AISI H13 (% em massa).

C	Mn	Si	Cr	Mo	V
0,5	0,4	1,0	5,1	1,4	0,9

As paredes do forno possuem aquecimento controlado por meio de resistências elétricas isoladas termicamente com lã de fibras de alumínio. Essas resistências estão divididas em três setores monitorados por termopares de Fe/Constantan isolados eletricamente até 2KV, possibilitando maior uniformidade e controle de temperatura dentro do forno. O equipamento possui um sistema automatizado de introdução de gases na câmara com cinco linhas independentes, que permite as mais diversas misturas gasosas durante o tratamento. Neste trabalho, a mistura de gases para a carbonitretação consistiu de uma mistura de nitrogênio (N<sub>2</sub>), hidrogênio (H<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>), e para a oxidação a plasma foi utilizado o CO<sub>2</sub>. Os parâmetros utilizados na preparação das amostras são apresentados na Tabela 2. Com propósitos de limpeza, as amostras foram submetidas a um plasma inicial de argônio e hidrogênio durante o aquecimento até a temperatura de trabalho. Após o termino do processo, as amostras

foram submetidas a um resfriamento sob vácuo dentro da câmara de tratamento. Após o resfriamento, as amostras foram cortadas perpendicularmente e montadas em baquelite condutor para novamente serem lixadas e polidas até 0,05 $\mu$ m em sílica coloidal para que a morfologia da seção transversal e a profundidade da camada carbonitretada fossem analisadas através de imagens de microscopia eletrônica de varredura em um microscópio JEOL JMS-5900LV. A camada nitretada foi revelada por “etching” químico utilizando-se Nital a 4% (4% ácido nítrico alcoólico). Em todas as amostras carbonitretadas, a dureza foi obtida usando-se um indentador Vickers (HMV Shimadzu). Para a identificação das fases cristalinas formadas na superfície das amostras, foi utilizada a técnica difração de raios-X em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $K\alpha$  do Cobre. Para os testes de corrosão, foram preparados eletrodos com as amostras carbonitretadas (6x3 mm<sup>2</sup> de área). Foi usado um fio de platina como contra-eletródo e um eletródo de calomel saturado (SCE) como eletródo de referência. O eletrólito usado foi uma solução aquosa contendo 0,9% em volume de NaCl. Antes das medidas, o oxigênio da solução foi removido borbulhando-se nitrogênio puro durante uma hora antes de introduzir os eletrodos. Para todos os testes eletroquímicos, foi usado um multi-potenciostato VMP gravando o potencial de circuito aberto por 30 minutos e em seguida as curvas de polarização potenciodinâmicas com varredura de 30mV/s em temperatura ambiente.

**Tabela 2. Parâmetros de preparação das amostras:**

Amostra	Nitrocarbonetação 88%N <sub>2</sub> +9%H <sub>2</sub> +3%CH <sub>4</sub>		Oxidação 100%CO <sub>2</sub>	
	Temperatura °C	Tempo (horas)	Temperatura °C	Tempo (min.)
ox1	480	4	450	120
ox2	500	4	450	120
ox3	520	4	450	90
ox4	500	4	450	36
ox5	520	4	450	36

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Análise da Microestrutura

A Figura 2 mostra os difratogramas do aço H13 sem tratamento e das amostras carbonitretadas e pós-oxidadas a plasma sob diferentes condições. Devido a introdução de carbono, nitrogênio e oxigênio durante o tratamento, as fases identificadas na superfície do aço foram a  $\alpha$ -Fe,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N),  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C (cementita) e os óxidos de ferro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita). Pode ser notado que os picos referentes à fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estão presentes em todas as amostras, indicando a presença dessa fase na superfície do aço. A fase  $\alpha$ -Fe também é verificada em todas as amostras tratadas. Em algumas amostras ocorre a formação da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N) e da fase  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C. Analisando os difratogramas das amostras ox1 e ox2, que foram carbonitretadas com menor temperatura (480°C e 500°C) e maior tempo de oxidação, verifica-se a presença dos óxidos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita). Este última em menor quantidade. A amostra ox1 apresentou também a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N) enquanto que a amostra ox2 apresentou pequena quantidade da fase  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C. As amostras ox3, ox4 e ox5 foram carbonitretadas com maior temperatura (520°C) e menores tempos de oxidação (90 e 36 minutos). O difratograma destas amostras revelou a presença das fases  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N),  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C (cementita) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) além da fase  $\alpha$  da matriz do aço H13.

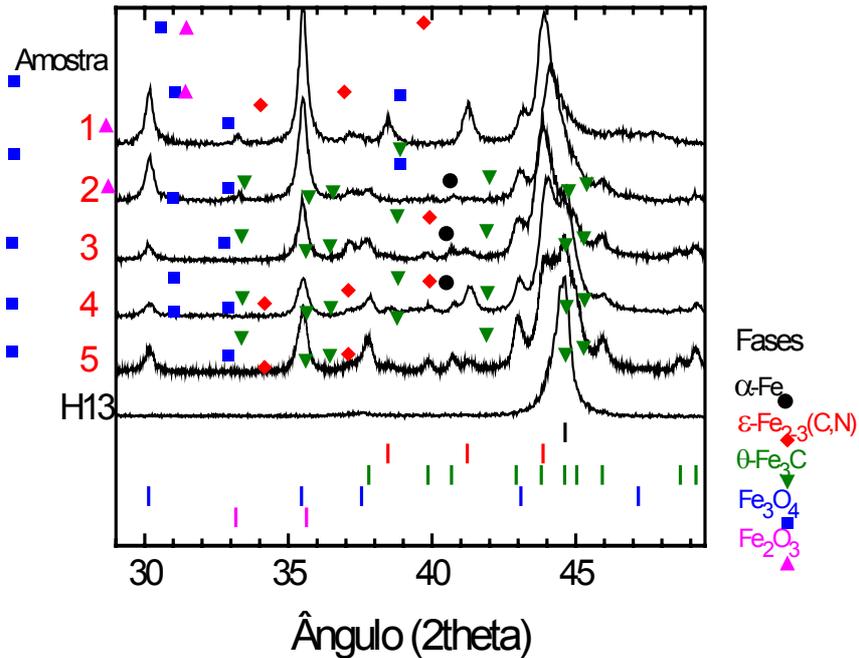


Figura 2. Difratogramas das amostras do aço H13 carbonitretado e oxidado a plasma.

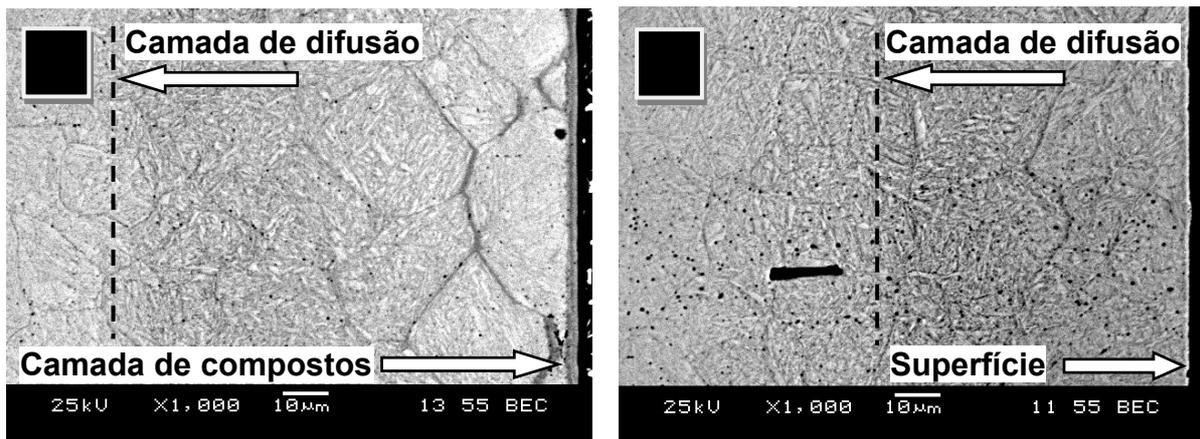
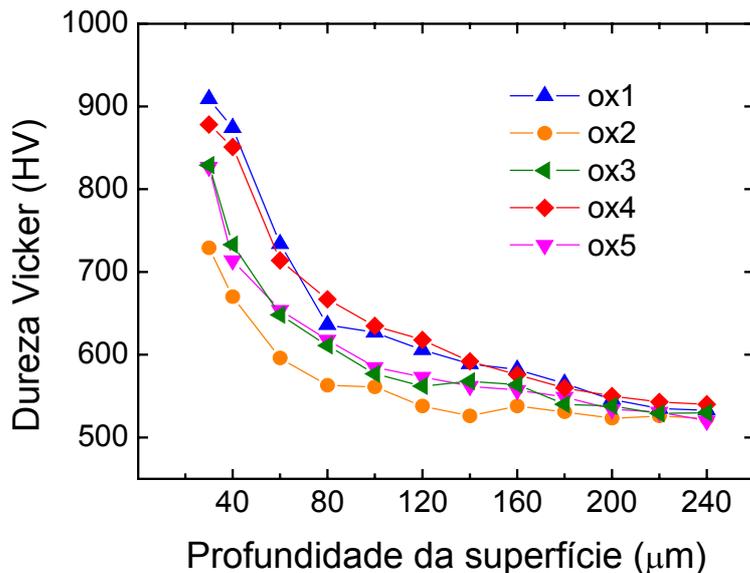


Figura 3. Micrografia do perfil da superfície do aço H13: (A) Com camada de compostos, correspondendo as amostras 1, 2 e 3; (B) Sem camada de compostos, correspondendo as amostras 4 e 5.

A Figura 3 mostra as imagens do perfil da superfície no aço H13 carbonitretado e pós-oxidado, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 3A, é possível verificar a presença de uma fina camada de compostos na superfície mais externa, seguida por uma zona de difusão contendo carbono e nitrogênio. Esse tipo de camada foi obtida nas amostras 1, 2 e 3. A Figura 3B, apresenta um perfil de camada contendo apenas zona de difusão. Esse tipo de camada foi obtida nas amostras ox4 e ox5. A redução da camada carbonitretada, apresentada nas amostras ox4 e ox5 pode ser associada a formação da fase cementita após a carbonitreção. A cementita se forma devido a um excesso de carbono na atmosfera de tratamento. O carbono em excesso pode reduzir o potencial de nitrogênio na superfície do aço, fazendo com que menos nitrogênio difunda para o interior do material. Após a precipitação da cementita, o carbono não consegue difundir para regiões mais profundas, permanecendo em excesso na superfície do aço, diminuindo a profundidade da zona de difusão na camada modificada.<sup>(5,12,14)</sup>



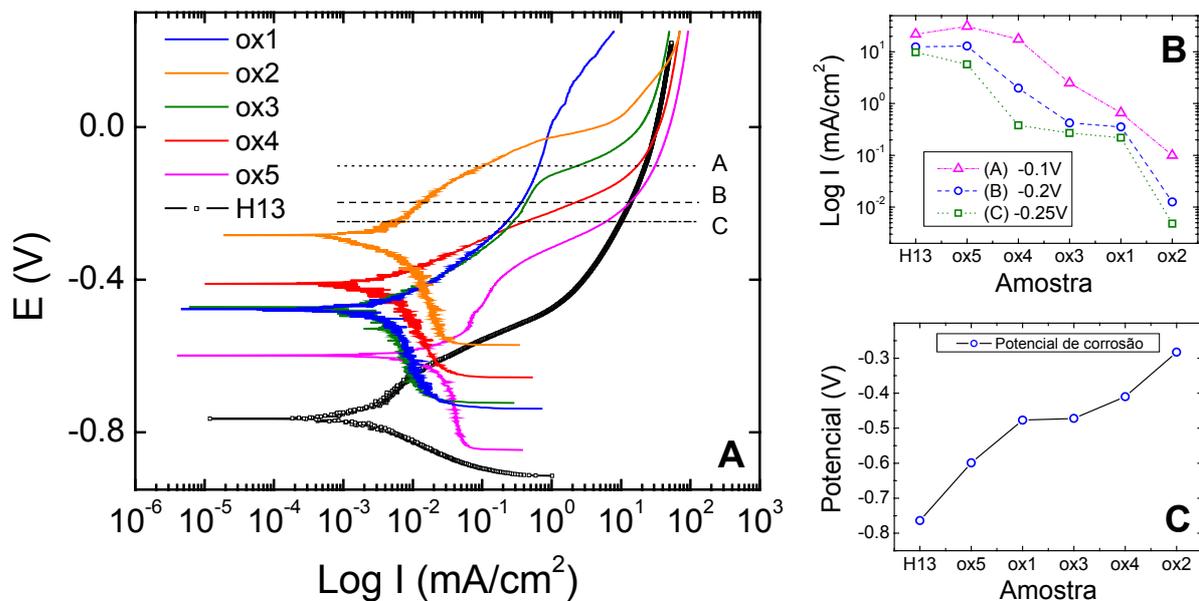
**Figura 4.** Dureza Vickers em função da profundidade medida, para o aço H13 nitrocarbonetado e pós-oxidado a plasma sob diferentes condições.

A Figura 4 mostra a dureza Vicker em função da profundidade medida no perfil da camada superficial do aço H13. O que se observa é um aumento na dureza da superfície devido ao tratamento a plasma. Nas condições experimentais, os maiores valores de dureza foram obtidos nas amostras ox1 e ox4. Esse resultado pode ser justificado pela presença da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N) na superfície dessas amostras. As amostras 3 e 5 apresentaram dureza menor que pode ser associado a presença da fase cementita, o que diminui a dureza da superfície nessas amostras.<sup>(15)</sup> A amostra 2 apresentou o menor aumento de dureza dentre todas as amostras analisadas. A presença de grande quantidade de óxidos na superfície dessa amostra justifica esse resultado.

### 3.2 Estudo da Resistência a Corrosão

A Figura 6 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras estudadas. O gráfico mostra o valor do potencial aplicado entre os eletrodos em função do valor de corrente por unidade de área em escala logarítmica medida pelo potenciostato. De um modo geral, o potencial de corrosão indica o início das reações de corrosão nas amostras e seu valor corresponde ao ponto de menor corrente na curva. Quanto maior é o potencial de corrosão, mais protegido está o aço. A corrente por sua vez é um indicador da velocidade das reações de corrosão, ou seja, maior corrente, maior corrosão. Os resultados mostram que, todas as amostras do aço H13 carbonitretado e pós-oxidado apresentaram melhores respostas a corrosão quando comparados com o aço sem tratamento. A Figura 5(B) apresenta os valores da corrente de corrosão para os potenciais de -0,1V, -0,2V e -0,25V. Os menores valores de corrente são obtidos com a amostra ox2, seguido pela amostra ox1. Este resultado pode ser atribuído a presença de grande quantidade de óxidos na amostra ox2 e da presença da fase  $\epsilon$  na amostra ox1. A figura 5(C) mostra o potencial de corrosão obtido para as amostras analisadas. Novamente a amostra ox2 apresenta o melhor resultado devido a presença de magnetita na superfície dessa amostra.

Analisando-se os dados das medidas de corrosão, verifica-se, dentre todas as amostras tratadas, que os melhores resultados foram obtidos com as amostras ox1, ox2 e ox4. Uma explicação para esse comportamento pode ser atribuída ao maior tempo de oxidação a que foram submetidas essas amostras e a uma combinação da fase  $\epsilon$  e do óxido de ferro (magnetita) observados na superfície dessas amostras após o tratamento a plasma.



**Figura 5.** (A) Curvas de polarização potenciodinâmica do aço H13 nitrocarbonetado e pós-oxidado em diferentes condições; (B) Corrente de corrosão medida para diferentes valores de potencial nas amostras tratadas; (C) Potencial de corrosão obtido para as diferentes amostras analisadas.

#### 4 CONCLUSÃO

A nitrocarbonetação com subsequente pós-oxidação com plasma pulsado no aço H13 apresentou grandes benefícios com relação ao aumento da dureza e a resistência a corrosão. O melhor resultado de dureza foi obtido com nitrocarbonetação a 480°C e a 500°C onde prevaleceu a formação da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N). Com relação a resistência a corrosão, o melhor comportamento foi observado nos aço H13 pós-oxidado a plasma por 120 e 90 minutos respectivamente. Com esses resultados, concluímos que a formação de uma camada superficial composta pela fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N) e por óxidos de ferro Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) pode ser obtida via tratamento com plasma pulsado, causa aumento da dureza e da resistência a corrosão no aço H13.

#### Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES, CNPq e FAPESP (Processo #05/53926-1) pelo fomento e ao LME/LNLS pelo apoio técnico nas medidas de microscopia eletrônica. FA e bolsista do CNPq. Este trabalho é parte da tese de doutorado de RLOB.

## REFERÊNCIAS

- 1 Zhang, T. H. *et al.* A study of pulsed high-flux Ti-ion, Mo-ion, V-ion and Y-ion implantation for surface modification of resistances in wear, corrosion and oxidation. **Vacuum**, v. 45 (9), p. 945-950, 1994.
- 2 Wang, T.M.; Shi, J.; Zhang, X.S. Nitrogen ion-implantation for surface modification of 9Cr18Mo steel. **Nucl. Instrum. Methods B**, v. 72 (1), p. 55-58, 1992.
- 3 Wang, D.Q.; Shi, Z.Y.; Zou, L.J. A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate. **Appl. Surf. Sci.**, v. 214, p. 304-311, 2003.
- 4 Persson, A. *et al.* Influence of deposition temperature and time during PVD coating of CrN on corrosive wear in liquid aluminium. **Surf. Coat. Technol.**, v. 146, p. 42-47, 2001.
- 5 Bell, T.; Sun, Y.; Suhadi, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, v. 59 (1), p. 14-23, 2000.
- 6 Chang, C.N.; Chen, F.S. Wear resistance evaluation of plasma nitrocarburized AISI 316L stainless steel. **Mat. Chem. Phys.**, v. 82, p. 281-287, 2003.
- 7 Pereloma, E.V.; Conn, A.W.; Reynoldson, R.W. Comparison of ferritic nitrocarburizing technologies. **Surf. Coat. Tech.**, v. 145, p. 44-50, 2001.
- 8 Bell, T., **Heat Treat. Met.**, v. 2 (2), p. 39-49, 1975.
- 9 Wells, A. Metallographic analysis of compound layers on ferritic nitrocarburized plain low-carbon steel. **J. Mater. Sci.**, v. 20 (7), p. 2439-2445, 1985.
- 10 R. L. O. Basso, C. A. Figueroa, L. F. Zagonel, H. O. Pastore, D. Wisnivesky, and F. Alvarez, Effect of carbon on the compound layer properties of AISI H13 tool steel in pulsed plasma nitrocarburizing. **Plasma Process and Polymers**, 2007. No prelo
- 11 Suhadi, A.; Li, C.X.; Bell, T. Austenitic plasma nitrocarburising of carbon steel in N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> atmosphere with organic vapour additions. **Surf. Coat. Technol.**, v. 200, p. 4397-4405, 2006.
- 12 Slycke, J.; Sproge, L.; Agren, J. Nitrocarburizing and the ternary Fe-N-C phase-diagram. **Scandinavian. J. Metallurgy**, v. 17 (3), p. 122-126, 1988.
- 13 Projeto PIPE, Fapesp-Unicamp-Eaton, Processo 00/04706-5.
- 14 Sun, Y.; Bell, T. Plasma surface engineering of low-alloy steel. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 140, p. 419-434, 1991.
- 15 Honeycombe, R.W.K.; Bhadeshia, H. K. D H. **Steels: Microstructure and Properties**, 2. ed., London, Edward Arnold, 1995.