

OXINITROCARBONETAÇÃO APLICADA A COMPONENTES DE MOLDES E MATRIZES¹

Piter Alves Sousa²

Bruno Otávio de Castro Cardoso³

Carlos Humberto Sartori⁴

Lintha da Costa Battisti⁵

Resumo

O processo de oxinitrocarbonetação apresenta resultados satisfatórios na prevenção de ataques químicos a superfície de componentes de ferramentas, através da associação de dois tratamentos: nitrocarbonetação seguida de oxidação. Atualmente esse processo é amplamente realizado em banhos de sais fundidos, um meio com poucos controles, que exige uma série de cuidados quanto ao meio ambiente. O estudo de novas alternativas de oxinitrocarbonetação visando conformidade com requisitos ambientais e maior controle de processo exige não somente um estudo das propriedades mecânicas da camada nitrocarbonetada, mas também da resistência à corrosão da mesma. Este artigo realiza uma análise comparativa entre o processo de oxinitrocarbonetação em banho de sais, com processos a gás com posterior oxidação em sal e com processos totalmente realizados em gás através da tecnologia Corr-I-Dur[®]. Os melhores resultados em relação à resistência a corrosão em ensaios de salt-spray mostram que o processo de oxinitrocarbonetação realizado em sua totalidade em gás (tecnologia Corr-I-Dur[®]) é estável, não poluente e economicamente viável para aplicação em componentes de moldes e matrizes, sendo possível obter elevada resistência ao ataque químico em componentes de ferramentas empregados no processamento de materiais corrosivos.

Palavras-chave: Oxinitrocarbonetação; Nitrocarbonetação a gás; Corr-I-Dur[®].

OXINITROCARBURISING APPLIED IN TOOLS COMPONENTS

Abstract

The oxynitrocarburising process provides satisfactory results in preventing chemical attack surface of tools components, through the association of two treatments: nitrocarburising followed by oxidation. Currently this process is largely employed in salt bath, with few controls which requires a lot of care about the environment. The study of new alternatives to oxynitrocarburising seeking compliance with environmental requirements and greater process controls requires a study of the mechanical properties of the compound layer, and the corrosion resistance.

This article presents a comparative analysis between the oxynitrocarburising in salt bath, gas process with subsequent oxidation in salt bath and process realized in gas through the Corr-I-Dur[®] technology. The best results regarding the corrosion resistance in salt-spray tests show that the oxynitrocarburising by Corr-I-Dur[®] technology is stable, clean and economically viable for application in tools components, it is possible to obtain high resistance to chemical attack in parts employed in the processing of corrosive materials.

Keywords: Oxynitrocarburising; Gas nitrocarburising; Corr-I-Dur[®].

¹ Contribuição técnica ao 8º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 11 e 12 de agosto de 2010, São Paulo, SP.

² Tecnólogo em Proc. Metalúrgicos, Engenharia de Aplicação da Bodycote Brasimet S.Leopoldo - RS.

³ Engenheiro Mecânico, Engenheiro de Aplicação da Bodycote Brasimet São Paulo - SP.

⁴ Engenheiro Metalurgista, Mestre em Engenharia de Metalúrgica e Materiais, Coordenador da Célula Ferramentas e Brasagem da Bodycote Brasimet Processamento Térmico – São Paulo - SP.

⁵ Estudante de Eng. de Produção, Estagiária de Engenharia da Bodycote Brasimet S.Leopoldo – RS

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais exige uma evolução nas características das ferramentas utilizadas em seu processamento, elevando sua performance e proporcionando sustentabilidade dos processos de fabricação. Dentro das possibilidades de melhoria na fabricação de um ferramental, as principais estão relacionadas com modificações de propriedades do aço a partir do qual o ferramental é obtido, sendo na realização de tratamentos térmicos específicos ou ainda de processos associados à engenharia de superfície.

Entre os mecanismos de falha de ferramentas e seus componentes, a corrosão desponta como um dos fenômenos responsáveis por baixo rendimento, sendo retardada apenas pela aplicação de tratamentos superficiais. A oxinitrocarbonetação aparece como uma interessante alternativa, aliando as características da nitretação à oxidação, na prevenção da corrosão em componentes de moldes e matrizes.

A aplicação da nitretação em buchas, colunas e pinos de extração como substituição a cementação, surgiu como uma interessante alternativa, refletindo em aumento de rendimento e economia com processos de usinagem. Enquanto a utilização da cementação envolve a necessidade de sobre metal para compensação das deformações resultantes do processo de têmpera, a nitretação é aplicada às peças já acabadas, sendo um processo a baixa temperatura, sem alteração da microestrutura do material e, conseqüentemente, sem deformação. O processo ainda implica na redução do lead time da fabricação dos componentes, assim como nos custos de logística, tendo a nitretação como a última operação.



Figura 1: Exemplo de componentes de moldes.

A oxidação posterior à nitretação começou a ser empregada apenas com finalidade estética, em 1976. Entretanto, em 1982, estudos demonstraram que a camada oxidada composta por Fe_3O_4 aumentava a resistência à corrosão dos materiais tratados, sendo empregado em um primeiro momento na indústria automobilística.⁽¹⁾

A Figura 2 apresenta uma análise do efeito da oxidação após a nitrocarbonetação na resistência à corrosão, em ensaio conforme norma ASTM B 117.⁽²⁾

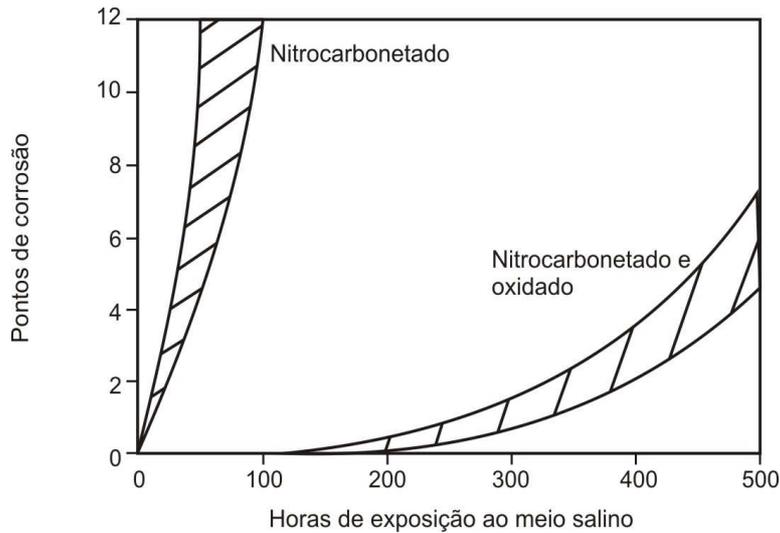


Figura 2: Gráfico comparativo da resistência à corrosão em salt spray (ASTM B117) de um aço carbono nitrocarbonetado e oxinitrocarbonetado.⁽¹⁾

Observa-se que, para um mesmo período de exposição ao meio salino, a camada composta pela nitrocarbonetação seguida de oxidação apresenta um ganho considerável quanto ao surgimento de pontos de corrosão.

A nitrocarbonetação envolve a adição conjunta de nitrogênio (90% – 95%) e carbono (5% – 10%), tendo como objetivo a formação de uma camada branca com elevada resistência ao desgaste, composta por nitretos, carbonetos e carbonitretos, dependendo do material. Sua composição é função dos elementos de liga do aço e da composição do meio usado para transferência de carbono e nitrogênio.^(1,3,4)

As camadas produzidas por nitrocarbonetação e posterior oxidação geralmente consistem de três zonas:

- a transição para o substrato é constituída pela camada de difusão com espessura 0,1 mm a 1,0 mm. A presença de (carbo)nitretos precipitados e nitrogênio intersticialmente dissolvido aumentam a dureza e resistência à fadiga do material nessa região;
- a camada de compostos, geralmente com espessura entre 5 µm a 30 µm, consiste de (carbo)nitretos ϵ e γ' ; e
- a camada mais externa é a camada de óxidos (0,5 µm a 3 µm) e a composição química é Fe_3O_4 (magnetita).

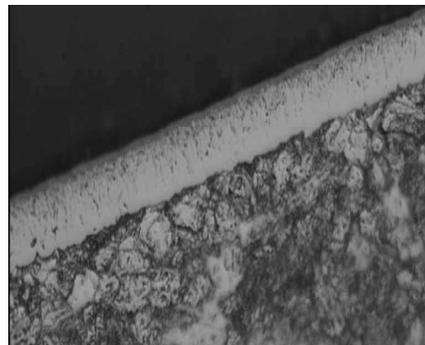


Figura 3: Micrografia de camada oxinitrocarbonetada, destacando a camada de compostos (branca) e camada de óxidos (acima dela).⁽⁵⁾

A camada de compostos apresenta elevada dureza e garante boa resistência ao desgaste, especialmente se constituída de nitretos ϵ . A camada de óxido pode funcionar como uma camada passiva sobre a camada de compostos desde que não existam micro-trincas, penetração do meio corrosivo pela camada ou dissolução da mesma no meio de atuação.^(3,4)

Para obtenção de boa adesão da camada de óxidos é importante que na mesma não existam tensões de tração (para evitar micro-trincas), mas que as tensões compressivas da mesma sejam limitadas (para evitar flambagem). Um bom controle dessas tensões pode ser obtido através do parâmetro Pilling-Bedworth (PB) que avalia a relação entre os volumes específicos por átomo metálico de óxido e substrato no caso do crescimento por difusão de anion de oxigênio. Para valores de PB menores que 1 temos tensões de tração na camada de óxido e para valores de PB maiores que 1 temos tensões compressivas na camada de óxido. A tabela abaixo mostra valores do coeficiente PB para diversos sistemas “óxido-substrato”, mostrando inclusive que maiores teores de nitrogênio na camada ϵ reduzem o coeficiente PB, garantindo maior resistência à flambagem da camada de óxidos.⁽⁵⁾

Tabela 1: Valores do coeficiente PB para diversos sistemas “óxido-substrato”

Sistema óxido / substrato	Coeficiente PB
$Fe_3O_4 / \alpha - Fe$	2,09
$Fe_3O_4 / \gamma - Fe_4N$	1,80
$Fe_3O_4 / \epsilon - Fe_2N_{1-x}$ (7,3 % massa N)	1,79
$Fe_3O_4 / \epsilon - Fe_2N_{1-x}$ (11 % massa N)	1,69
$\gamma - Al_2O_3 / Al$	1,41

A concentração suficiente de nitrogênio (com adições carbono) na camada é a chave para uma boa sustentação da camada de óxido proporcionando uma elevada resistência à corrosão.

Como essas concentrações são diretamente influenciadas pelos parâmetros de processo, grandes discrepâncias entre tratamentos de oxinitrocarbonetação podem ocorrer, principalmente em processos instáveis e/ou mal controlados.⁽⁵⁾

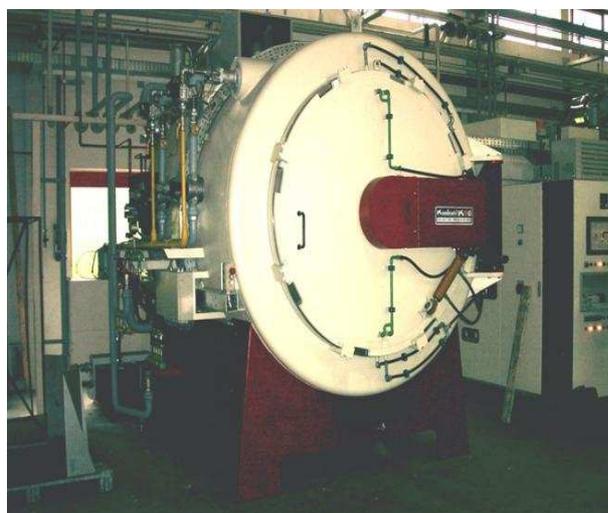


Figura 4: Equipamento destinado ao processo de oxinitrocarbonetação gasosa, pelo processo Corr-I-Dur®.

O processo Corr-I-Dur[®] desenvolvido pela Bodycote obedece a certas regras ligadas a equipamento, controle supervisorio, controle de atmosfera e parâmetros de processo para garantir repetibilidade de excelentes resultados de resistência à corrosão.

A Figura 5 apresenta uma análise da resistência à corrosão em salt spray para amostras em aço SAE 4140 e SAE 5140 com diferentes processos de oxinitrocarbonetação.

Processos convencionais de oxinitrocarbonetação, sejam eles realizados em plasma, banho de sal ou gás atendem exigências de 96 horas de salt-spray, mas possuem limitações para atender a crescente demanda de 240 horas ou mais.⁽⁶⁾

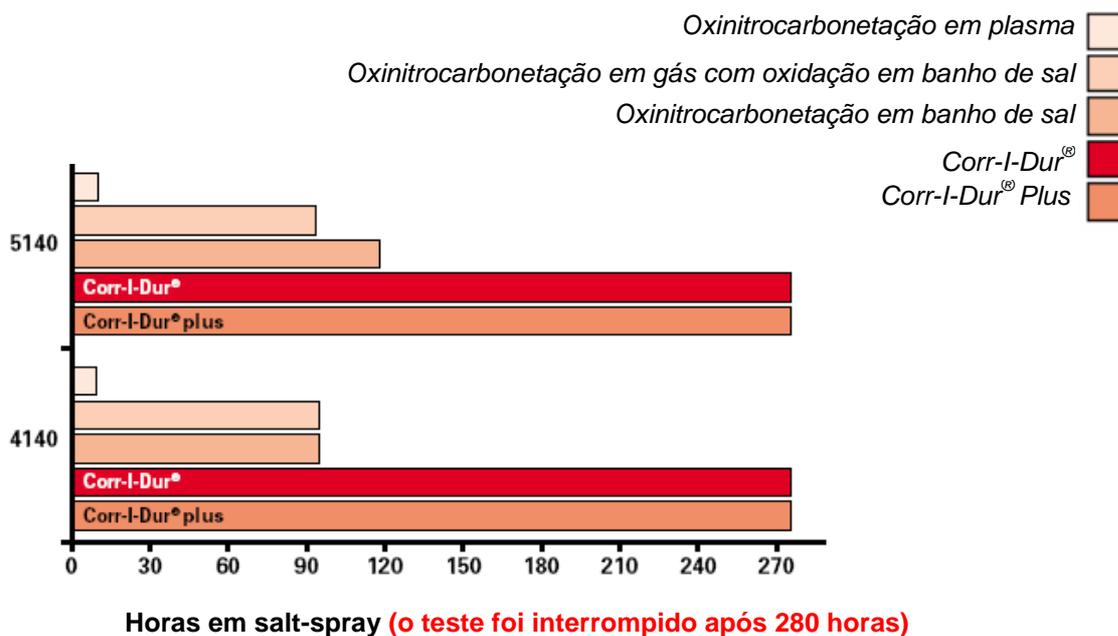


Figura 5: Resultados de ensaio de salt-spray em amostras oxinitrocarbonetadas por diversos processos.⁽⁶⁾

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados corpos de prova em aço SAE 1045 polidos ($R_z=2\mu m$), com dimensões de $\varnothing 25$ mm x 50 mm. O procedimento de preparo da superfície dos corpos de prova objetivou padronização da rugosidade, já que esta influencia diretamente nos resultados de resistência a corrosão.

Destinaram-se dois corpos de prova para cada processo, sendo estes tratados conforme abaixo:

- Nitrocarbonetação em sal + Oxidação em banho de sal (Processo 1);
- Nitrocarbonetação em gás + Oxidação em banho de sal (Processo 2); e
- Nitrocarbonetação e oxidação em gás pelo processo Corr-I-Dur[®] (Processo 3).

Não foram realizadas amostras de oxinitrocarbonetação em processos a plasma devido ao histórico prático e teórico de baixos resultados de resistência a corrosão em salt-spray.

Os parâmetros de processo seguem apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de processos para oxinitrocarbonetação das amostras

Processo	Tempo Nitrocarbonetação	Tempo Oxidação	Temperatura Nitrocarbonetação	Temperatura Oxidação
(1)	3 horas	40 min	570°C	380°C
(2)	6 horas	40 min	570°C	380°C
(3)	8 horas	1,5 hora	550°C	450°C

As análises realizadas para avaliação da resistência à corrosão e propriedades das camadas obtidas envolveram análises metalográfica, ensaios de microdureza e ensaio de resistência à corrosão em atmosfera salina salt-spray conforme DIN 50021-SS (ASTM B 117-73). O perfil de penetração de nitrogênio foi obtido através de técnicas de espectroscopia GDOES (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*).

A análise metalográfica foi realizada por microscopia óptica convencional, sendo adotada para avaliação da morfologia e espessura da camada oxinitrocarbonetada. O ensaio de dureza foi realizado em escala Vickers (microdureza), avaliando em paralelo a resistência ao desgaste das camadas nitrocarbonetadas obtidas.

O ensaio em salt-spray foi adotado com o objetivo de avaliar através de uma correlação, a resistência dos processos ao fenômeno de corrosão, já que muitos ferramentais estão susceptíveis ao ataque por soluções corrosivas. Um exemplo típico deste ataque ocorre no processamento do PVC (policloreto de vinila), onde há a liberação de ácido clorídrico (HCl), agente com forte poder corrosivo.

Para as matrizes, há a possibilidade de utilização de aços inoxidáveis ou aplicação de revestimentos PVD (Physical Vapour Deposition), o que não se aplica em buchas e colunas, em função do alto valor agregado. Sendo assim, a utilização da oxinitrocarbonetação para os demais componentes de um ferramental se lança como alternativa na prevenção de fenômenos de corrosão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Metalografia e Avaliação da Curva de Dureza

3.1.1 Processo 1



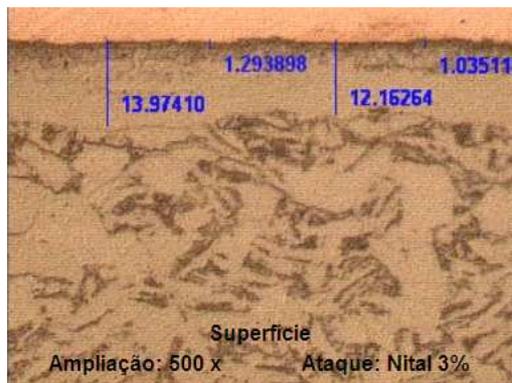
Camada de compostos: 13 a 15 µm

Camada de óxidos: 1µm

PROCESSO 1 - Curva NHT	
Profundidade (mm)	Dureza HV0,5
0,05	565
0,10	438
0,15	357
0,20	336
0,25	312
Núcleo	276 HV0,5 + 50

Figura 6: Metalografia da camada oxinitrocarbonetada pelo Processo 1 (oxinitrocarbonetação em banho de sal).

3.1.2 Processo 2

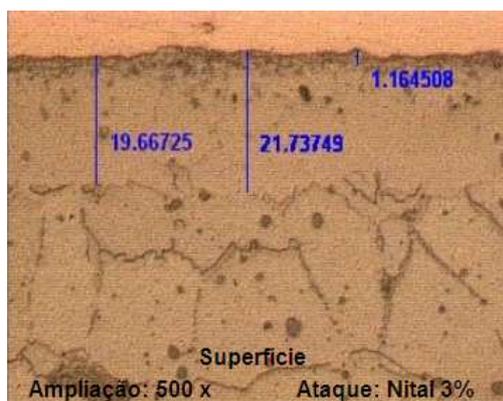


Camada de compostos: 12 a 13 μm
 Camada de óxidos: 1 μm

PROCESSO 2 - Curva NHT	
Profundidade (mm)	Dureza HV0,5
0,05	594
0,10	538
0,15	502
0,20	402
0,25	324
0,40	321
Núcleo	276 HV0,5 + 50

Figura 7: Metalografia da camada oxinitrocarbonetada pelo Processo 2 (nitrocarbonetação em gás e oxidação em banho de sal).

3.1.3 Processo 3



Camada de compostos: 19 a 21 μm
 Camada de óxidos: 1 μm

PROCESSO 3 - Curva NHT	
Profundidade (mm)	Dureza HV0,5
0,05	585
0,10	542
0,15	508
0,20	440
0,25	355
0,30	302
Núcleo	274 HV0,5 + 50

Figura 8: Metalografia da camada oxinitrocarbonetada pelo Processo 3 (Corr-I-Dur®).

3.2 Ensaio de Salt-spray

Os parâmetros para ensaio salt-spray conforme norma DIN 50021-SS (ASTM B 117-73) usados para o ensaio foram:

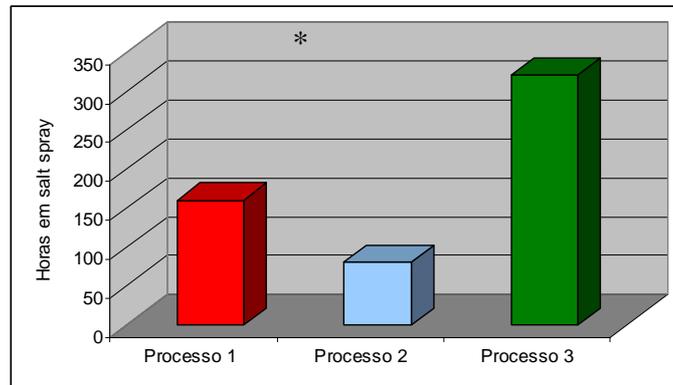
Tabela 3: Os parâmetros para ensaio salt-spray conforme norma DIN 50021-SS (ASTM B 117-73) utilizados no ensaio

%NaCl em massa	Temperatura	pH
50 (+/-5) g/l	35 (+/-2)°C	6,5 a 7,2

Após 80 horas, as amostras oxinitrocarbonetadas pelo Processo 2 (nitrocarbonetação em gás e posterior oxidação em banho de sal) apresentaram distinta corrosão comparadas às amostras do Processo 1 e 3 que não apresentaram nenhum indício de formação

Após 120 horas de salt-spray as amostras oxinitrocarbonetadas pelo Processo 1 (nitrocarbonetação em sal e posterior oxidação em banho de sal) apresentaram os primeiros indícios de corrosão e após 160 horas apresentavam severa corrosão.

As amostras oxinitrocarbonetadas pelo processo Corr-I-Dur® não apresentaram nenhum sinal de corrosão, mesmo após 320 horas de salt-spray, quando o ensaio foi interrompido.



(*) O ensaio foi interrompido após 320 horas

Figura 10: Resultados obtidos no ensaio de salt spray realizado para as amostras ensaiadas neste trabalho.

4 DISCUSSÕES

Através do levantamento do perfil de penetração de nitrogênio obtido por GDOES, verifica-se que o teor de nitrogênio (% em massa) na camada de compostos obtida pelo Processo 3 (Corr-I-Dur®) é superior ao dos outros processos. Conforme discutido anteriormente, maiores teores de nitrogênio na camada de composto elevam a resistência à corrosão, principalmente por propiciarem a formação de uma camada de óxido mais estável.

As figuras abaixo mostram o perfil de penetração de nitrogênio para o melhor e pior resultado no ensaio de salt spray, isto é: Processo 3 e Processo 2 respectivamente.

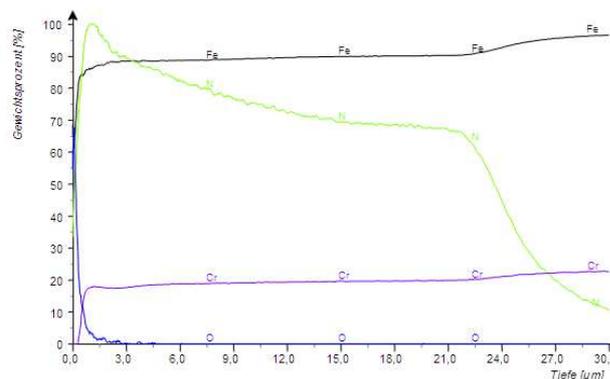


Figura 11: Perfil de nitrogênio na camada nitrocarbonetada obtida pelo processo 3 (Corr-I-Dur®), apresentando profundidade de 20 µm e %N em massa = 10.

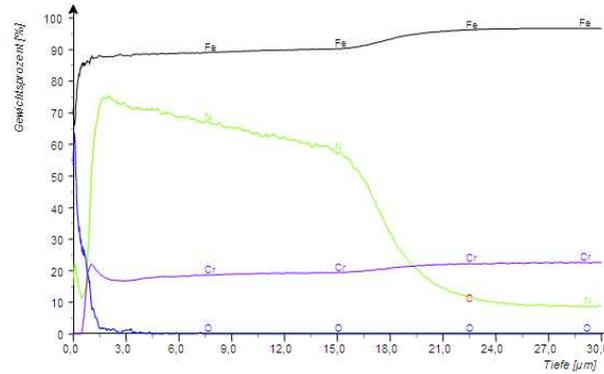


Figura 12: Perfil de nitrogênio na camada nitrocarbonetada obtida pelo processo 2 (nitrocarbonetação em gás com posterior oxidação em sal), apresentando profundidade de 14 µm e %N em massa = 7,5.

5 CONCLUSÕES

O processo de oxinitrocarbonetação é uma excelente escolha para elevar a resistência ao desgaste e corrosão de componentes de moldes e matrizes como colunas, buchas e réguas. A resistência à corrosão obtida pelo processo Corr-I-Dur® é superior aos processos convencionais de oxinitrocarbonetação envolvendo banhos de sais (ou mesmo plasma), além de ser uma tecnologia ecologicamente correta.

Os melhores resultados obtidos pelo Corr-I-Dur® podem ser explicados pelo maior controle do processo, através da avaliação constante do potencial de nitrogênio, podendo desenvolver camadas com maior ou menor concentração de nitrogênio, proporcionando formações de camadas de óxido mais estáveis.

REFERÊNCIAS

- 1 SILVA, André Luiz V. da Costa e; MEI, Paulo Roberto: Aços e ligas especiais. Edgard Blücher, 2006.
- 2 ASTM B-117. Standard test methods of salt spray testing, Philadelphia, 1992.
- 3 ASM Handbook: Volume 4 – Heat Treating. ASM International, 1991.
- 4 TOTTEN, George E.; HOWES, Maurice A. H.: Steel heat treating handbook. Marcel Dekker, 1997.
- 5 Walkowiak G. and Wägner M. Corr-I-Dur Nitrocarburizing and Oxidizing: Correlation between Layer Constitution and Corrosion Resistance, Proceedings of 8th Seminar of the IFHTSE 2001, 12-14 September, Dubrovnik-Cavtat, Croatia, 201-207.
- 6 Warmebehandlung GMBH. Bodycote Research: Process Corr- I - Dur®, 2005.