

MODIFICAÇÕES NAS PROPRIEDADES DE CHAPAS DE AÇO POR TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA ¹

Antonio Jorge Abdalla ²
Vladimir Henrique Baggio Scheid ²
Carlos Antonio Reis Baptista ³
Miguel Justino Ribeiro Barbosa ³

Resumo

As propriedades mecânicas, principalmente em fadiga e tribológicas, bem como a proteção contra a corrosão, podem ser melhoradas através de tratamentos termoquímicos a plasma. Neste trabalho, foram utilizados tratamentos termoquímicos a plasma de: nitretação, nitrocarbonetação e nitrocarbonetação com pós-oxidação. Os tratamentos foram aplicados em substratos de aço de baixo carbono. Para avaliar a influência dos parâmetros de processamento, as amostras foram tratadas em três diferentes temperaturas, 673, 773 e 873 K, tempos de tratamento variando entre 10 e 60 minutos e três diferentes composições na mistura gasosa. A estrutura e a composição das fases foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. A resistência à corrosão foi avaliada através de ensaios por “salt-spray” e eletroquímicos. Foram realizados ensaios mecânicos de microdureza, tração, fadiga. As propriedades resultantes são bastante interessantes, associando, uma excelente proteção contra a corrosão, com uma elevada dureza das camadas superficiais e melhoria nas propriedades de tração e fadiga.

Palavras-chave: Tratamentos a plasma; Corrosão; Propriedades mecânicas.

CHANGING IN ROLLED CARBON STEEL BY PLASMA THERMOCHEMICAL TREATMENTS

Abstract

The mechanical properties, mainly tribological resistance and fatigue life, as well as the corrosion protection, can be improved by thermochemical treatments. Plasma thermochemical treatments of nitriding, nitrocarburising and nitrocarburising plus post-oxidation have been done. The treatments were made on mild steels. To investigate the influence of the process parameters, the samples were treated at three temperatures, 673, 773 and 873 K, the time was varied from 10 to 60 min and three different gas concentrations were used. The structure and phase composition were characterized using scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The corrosion resistance was evaluated by salt-spray fog and electrochemical tests. The samples were mechanical characterized by fatigue, tensile and micro hardness test. The results revealed interesting features, for instance, the excellent corrosion resistance combined with high surface hardness and improve the tensile strength and fatigue life.

Key words: Plasma treatments; Corrosion resistance; Mechanical properties.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Doutor donst. Estudos Avançados IEAv- CTA, 12231-970 São José dos Campos - SP, Brasil

³ Doutor da Esc. Engenharia de Lorena EEL-USP, 12600-000 São José dos Campos - SP, Brasil

1 INTRODUÇÃO

A nitretação e a nitrocarbonetação a plasma são processos utilizados para melhorar as propriedades mecânicas, tribológicas e a resistência à corrosão dos materiais, proporcionando um aumento na vida útil das peças tratadas. O controle dos parâmetros envolvidos no tratamento termoquímico a plasma, como: mistura gasosa, temperatura, tempo e pressão, são importantes para a formação adequada das estruturas das camadas de proteção.^(1,2) Além dos parâmetros citados, as condições de resfriamento podem afetar o perfil das camadas tratadas.^(2,3)

Quando o projeto requer uma excepcional proteção contra a corrosão pode-se utilizar o processo de formação de uma camada extra de óxido (pós oxidação) após a nitretação ou a nitrocarbonetação.⁽⁴⁻⁶⁾ Pode-se ainda utilizar camadas duplas, associando difusão em caixa, por exemplo de cromo, e nitretação a plasma. Em processos deste tipo tem-se alcançado elevados valores de dureza e resistência ao desgaste.^(7,8)

É importante ressaltar que o processo a plasma proposto, em comparação com os processos termoquímicos convencionais, é competitivo, podendo representar economia de tempo e energia. Outra vantagem do processo é a ausência de rejeitos poluentes. Por isso, processos como nitretação gasosa ou em banhos de sal vêm sendo substituídos pela nitretação a plasma, menos agressiva ao meio ambiente.⁽³⁾

Vários estudos têm demonstrado que os tratamentos de superfície podem contribuir também para o aumento da vida em fadiga,^(9,10) este fato está associado basicamente a dois fenômenos: aumento do tempo necessário à nucleação da trinca na superfície e às tensões de compressão formadas logo abaixo da camada de proteção aplicada.⁽¹¹⁾ Alguns trabalhos mostram também que, alguns tipos de cobertura superficial, onde a camada torna-se porosa, pode ocorrer redução na vida em fadiga, como por exemplo a formação de camada de cromo por aspersão térmica.⁽¹²⁾

O campo de aplicação industrial é bastante amplo. Os tratamentos termoquímicos a plasma podem ser utilizados, por exemplo, em: tratamentos de ferramentas de corte, engrenagens, partes de válvulas, eixos-manivela, partes de bombas, mancais, partes de turbinas, matrizes para forjamento, punções para estamparia, etc. As peças tratadas por nitretação a plasma, apresentam um acabamento superficial muito superior ao obtido por meio do processo convencional em banho de sal de amônia.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como material base, foram utilizadas, neste trabalho, chapas de aço AISI 1010 com 0,6 mm de espessura. Para efeito de uma análise comparativa foi utilizado também chapas do mesmo aço galvanizado (150 gm^{-2}).

As amostras foram submetidas a descargas de pré aquecimento e limpeza em uma atmosfera de Ar/H₂. Em todos os tratamentos a pressão foi mantida a 370 Pa, os demais parâmetros utilizados estão discriminados na Tabela 1.

A microestrutura foi estudada utilizando-se de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV). A estrutura superficial das amostras foi examinada por meio de difração de raio-X (XRD), usando-se a radiação CuK α .

Testes de *salt spray* foram realizados segundo a norma ASTM B 117, utilizando uma névoa de solução de NaCl $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ a temperatura de 308 K. A cada 24 horas uma amostra foi retirada da câmara e observada ao microscópio óptico.

Tabela 1 – Parâmetros Utilizados nos Tratamentos Termoquímicos a Plasma

Código	Processo	Temperatura (K)	Duração (min)	Composição dos gases
N1	Nitretação	673	10	H ₂ – 50% N ₂
N2	Nitretação	673	15	H ₂ – 50% N ₂
N3	Nitretação	673	30	H ₂ – 50% N ₂
N4	Nitretação	773	10	H ₂ – 50% N ₂
N5	Nitretação	773	15	H ₂ – 50% N ₂
N6	Nitretação	773	30	H ₂ – 50% N ₂
N7	Nitretação	773	30	H ₂ – 75% N ₂
N8	Nitretação	773	60	H ₂ – 75% N ₂
N9	Nitretação	873	30	H ₂ – 75% N ₂
NC	Nitrocarbonetação	873	30	H ₂ – 85% N ₂ – 1,5% CH ₄
NCO	Nitrocarbonetação + Pós-oxidação	873	30	H ₂ – 85% N ₂ – 1,5% CH ₄ + H ₂ – 10% O ₂

Foram também utilizados ensaios potenciostáticos para avaliar a resistência à corrosão. Foi utilizado, neste teste, uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, usando uma solução aquosa 0,5 mol l⁻¹ de NaCl (pH = 5,8). Todos os potenciais foram medidos à temperatura ambiente (298 K).

Os valores de microdureza (Vickers) foram medidos em um microdurômetro utilizando-se uma carga de 50gf e 25gf e um tempo de penetração de 8 segundos. Foram realizadas pelo menos 10 medidas para cada condição estudada.

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina EMIC DL 2.000 segundo a norma ASTM E 8 e os ensaios de fadiga foram realizados segundo a norma ASTM E 466 em uma máquina servohidráulica do tipo MTS, modelo 810.23M, na frequência de 25 Hz e razão de carga igual a 0,2.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os tratamentos termoquímicos a plasma aplicados mostraram-se sensíveis aos parâmetros de processamento. A espessura da camada de proteção cresce com o aumento da temperatura, da concentração do gás N₂ e com o tempo de permanência em tratamento. O gráfico da Figura 1 mostra o aumento da camada com a variação da temperatura e da composição gasosa utilizada, para 30 minutos de tratamento.

Nota-se um aumento acentuado na espessura da camada ao elevar-se a temperatura de 773 K para 873 K. A temperatura de 873 K permite a formação de uma camada eficiente, acima de 10 µm, nas diferentes concentrações de N₂ e CH₄ utilizadas, em tempos de processamento reduzidos.

O gráfico da Figura 2 mostra os valores de microdureza medidos nas camadas nitretadas ou nitrocarbonetadas para os diversos tratamentos aplicados. Observa-se que na temperatura de 773 K a competição entre a nitretação e a descarbonetação parece ser crítica, apenas após 60 minutos de tratamento a amostra tratada a 773 K, com H₂ - 75% N₂ na mistura gasosa, atinge uma microdureza semelhante à camada tratada a 673 K por 30 minutos, com H₂ - 50% N₂ na mistura. As camadas nitretadas ou nitrocarbonetadas a 873 K, por 30 minutos, atingiram valores de microdureza superiores a 800 HV.

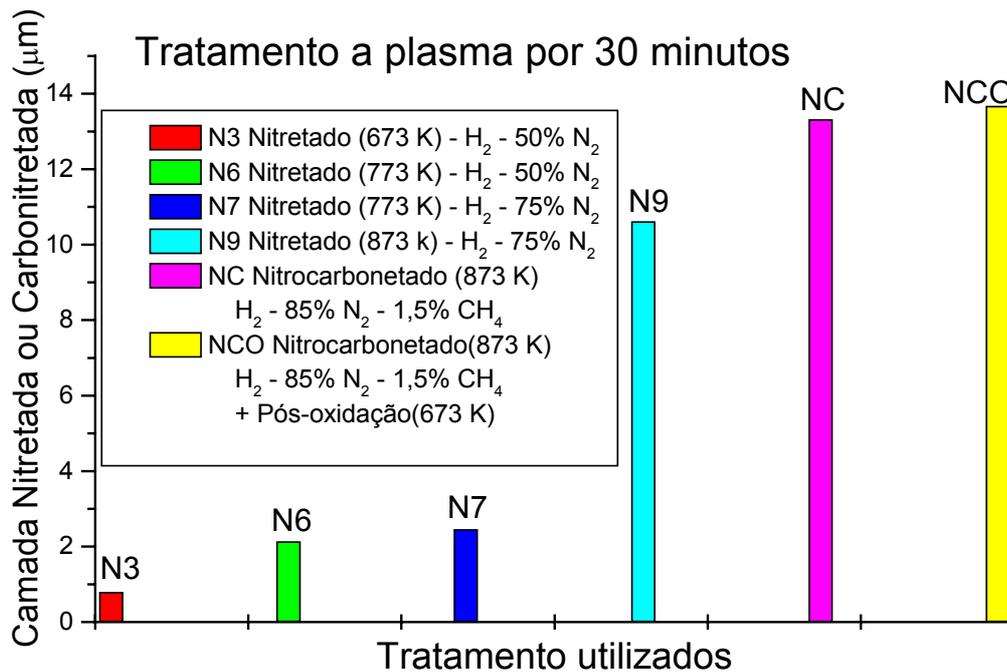


Figura 1 – Espessura das Camadas Nitretadas ou Carbonitretadas formadas por diferentes Tratamentos Termoquímicos a Plasma.

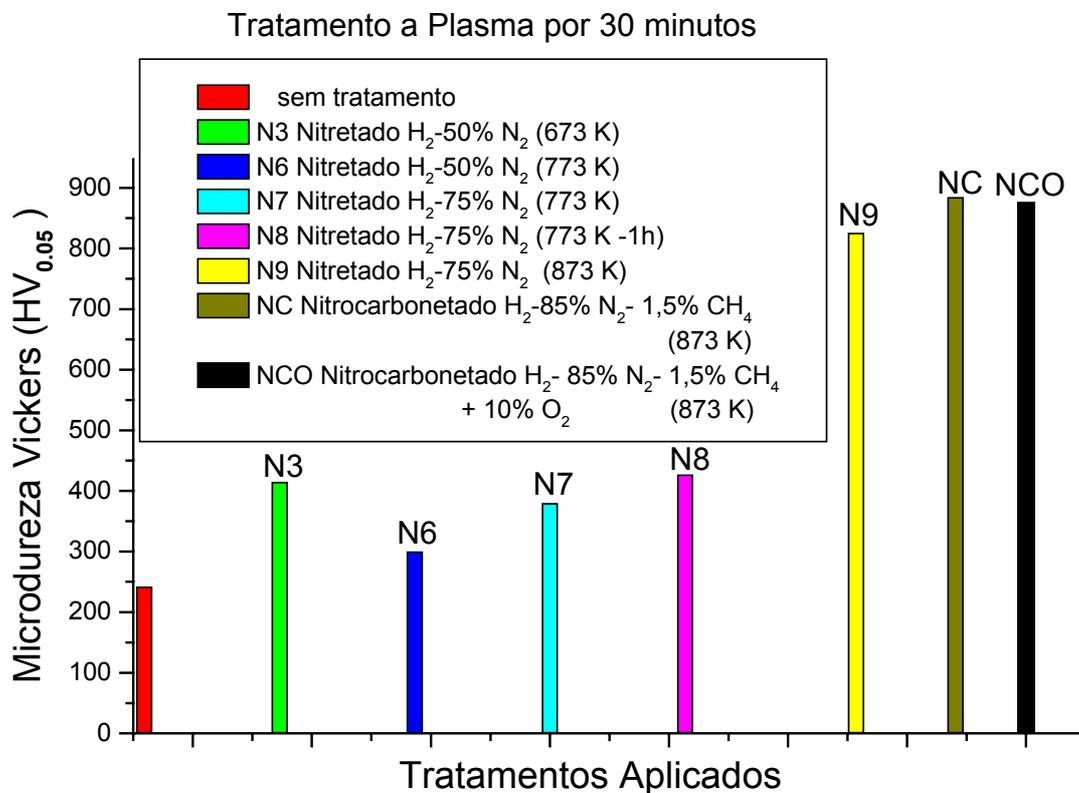


Figura 2 – Microdureza Vickers das Camadas Nitretadas e Nitrocarbonetadas por diferentes Tratamentos Termoquímicos a Plasma

As micrografias das Figuras 3a e 3b mostram, respectivamente, as camadas nitretadas típicas, obtidas nos tratamentos termoquímicos a plasma realizados a 773 K e 873 K, por 30 minutos. As Figuras 3c e 3d mostram, respectivamente, as camadas nitrocarbonetadas a 873 K e a nitrocarbonetada com subsequente pós-oxidação. Observa-se que na temperatura de 873 K ocorre a formação de uma subcamada abaixo da camada típica do processo de nitretação ou nitrocarbonetação. Esta camada forma-se devido ao processo de transformação de fases do aço na temperatura utilizada (região austenítica) e a maior concentração de átomos de nitrogênio e carbono na região. Com um processo de resfriamento rápido esta subcamada poderia ter sua dureza aumentada ainda mais, pois esta faixa contendo austenita poderia ser transformada em bainita ou martensita.⁽³⁾ Outra vantagem em aumentar a velocidade de resfriamento após o tratamento termoquímico é que, os nitretos ϵ , formados preferencialmente durante a nitrocarbonetação, são preservados através de um resfriamento rápido, isto é, não se precipitam na fase γ' , mantendo a camada menos frágil e mais resistente à corrosão.

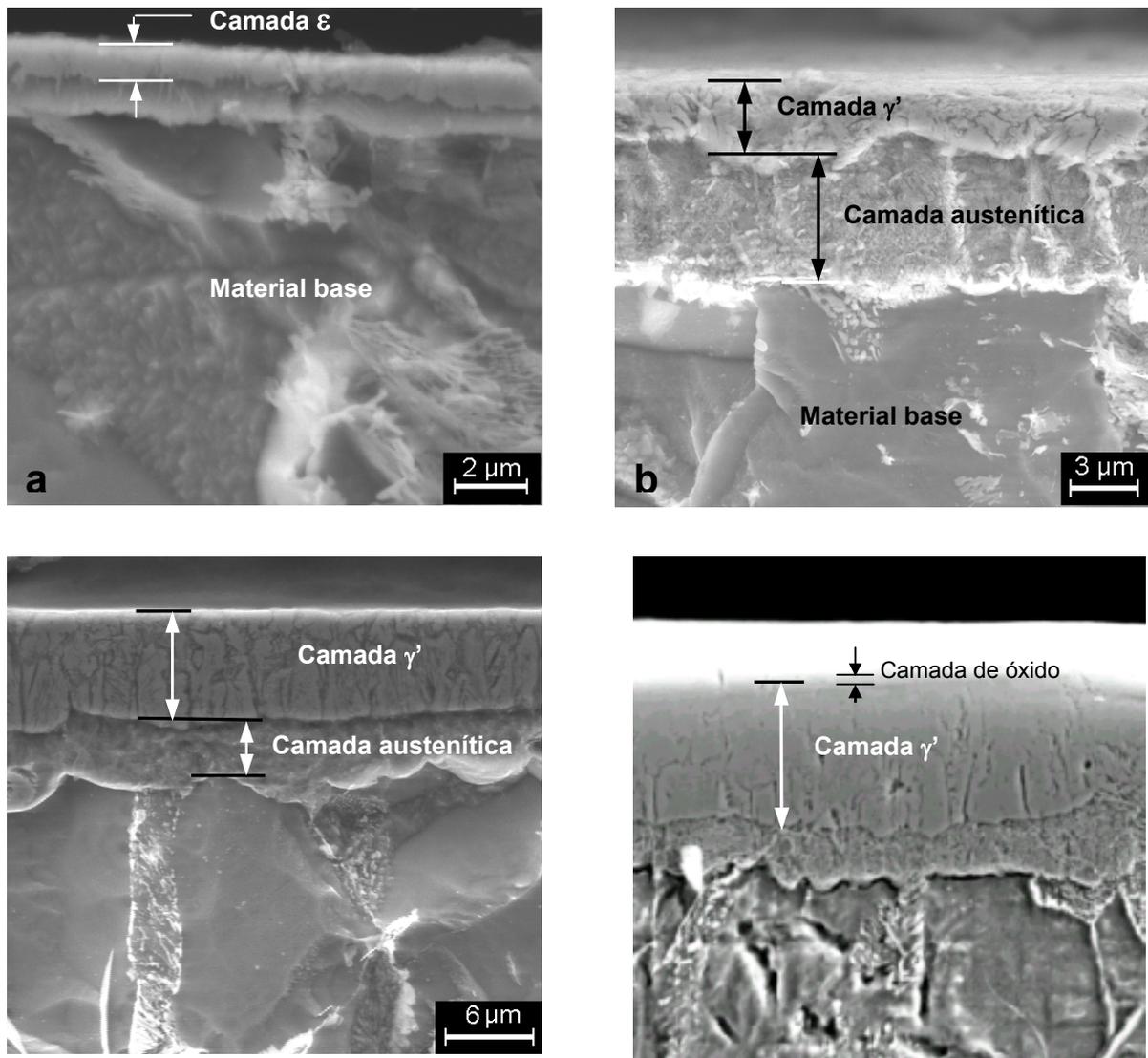


Figura 3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):- mostrando o perfil das camadas de proteção formadas com 30 minutos de tratamento: **a)** nitretação a 773 K, **b)** nitretação a 873 K, **c)** nitrocarbonetação a 873 K e **d)** nitrocarbonetação a 873 K + pós-oxidação.

O tratamento com pós-oxidação propicia a formação de camadas semelhantes às observadas na nitrocarbonetação a 873 K, com a vantagem da formação de uma camada fina de óxido na superfície que contribui para reduzir a porosidade observada na camada nitrocarbonetada, melhorando a resistência à corrosão.

Os resultados dos ensaios de tração, Figura 4 mostram que os tratamentos aplicados nas temperaturas de 773 e 873 K levaram a um aumento nos limites de resistência e de escoamento, este efeito é notado mais marcadamente para os tratamentos de nitrocarbonetação e nitrocarbonetação com pós oxidação realizados a 873K.

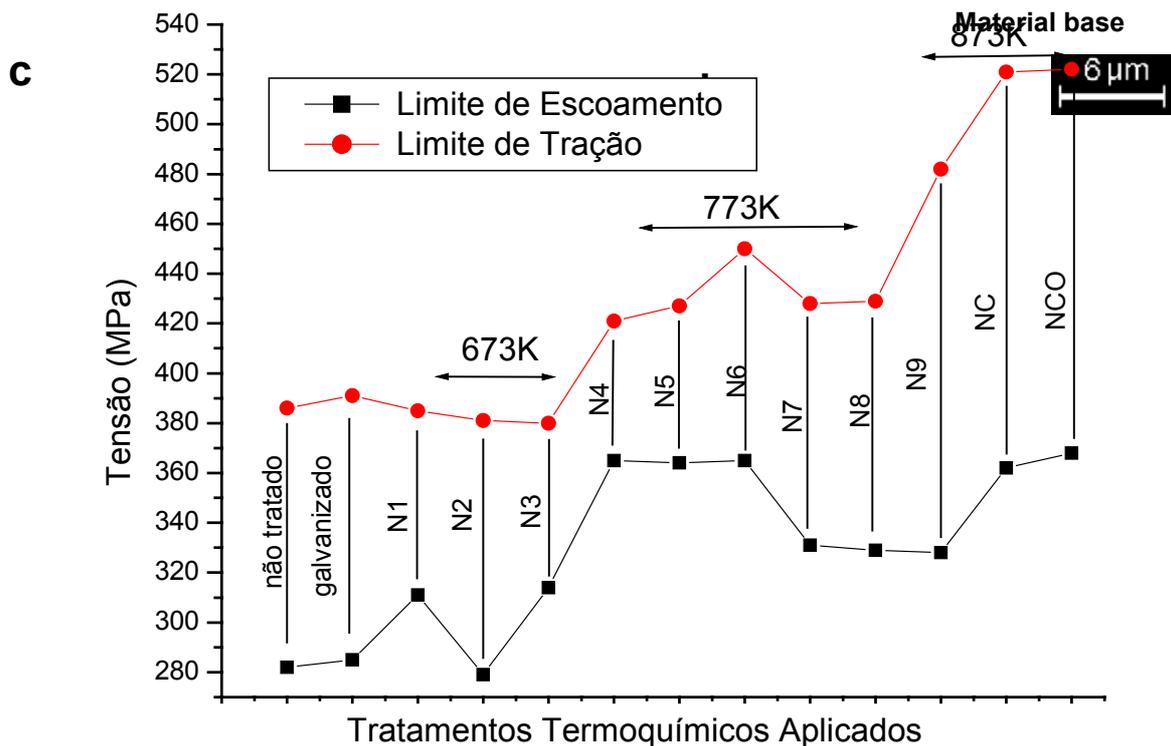


Figura 4 – Limite de escoamento e de tração em função dos tratamentos termoquímicos aplicados.

A camada de proteção formada também contribuiu para melhorar a vida em fadiga do material. A Figura 5 mostra que todos os tratamentos termoquímicos aplicados melhoraram a performance em fadiga do material. Com exceção do tratamento aplicado a 673 K, onde se produziu uma camada nitretada bastante fina (menor que 1 µm), os outros tratamentos aplicados resultaram em melhor desempenho em fadiga, quando comparados com o material galvanizado. O material tratado a 873 K, nitretado (N8), nitrocarbonetado e pós oxidado (NCO) e o nitrocarbonetado (NC), apresentaram os melhores resultados em fadiga, nota-se que através destes tratamentos foram formadas as camadas mais espessas e com maior dureza.

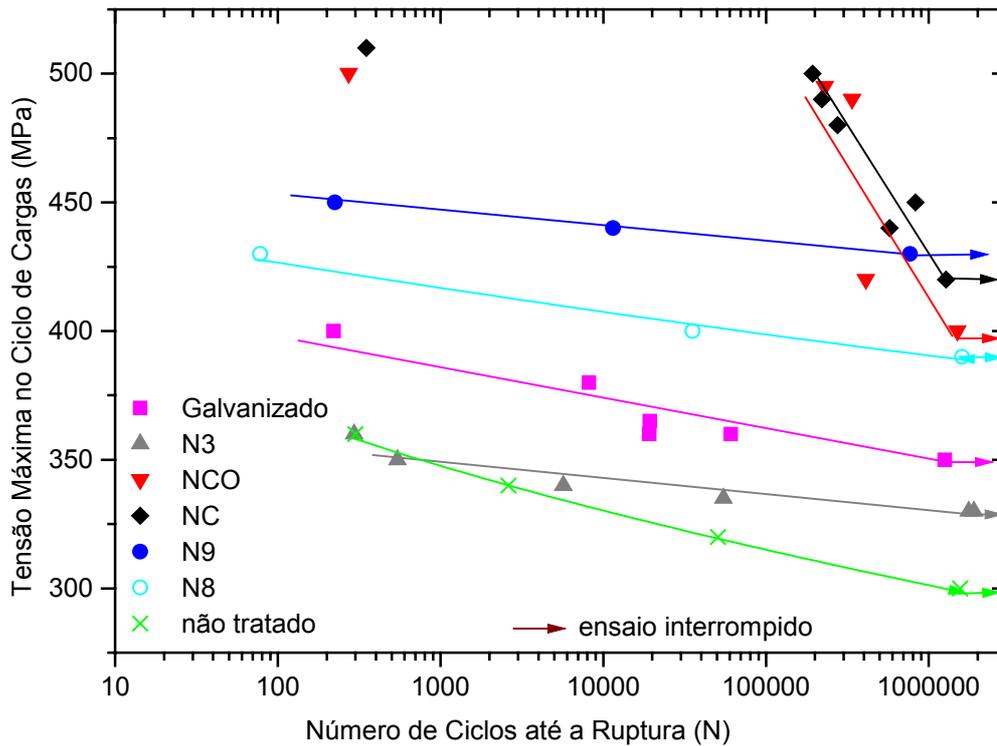


Figura 5 – Curvas de Fadiga para os aços tratados por 30 minutos.

O diagrama de difração de raio-X, da Figura 6, mostra que apenas na amostra nitretada à temperatura de 773 K, em uma atmosfera com $H_2 - 75\% N_2$, ocorreu a formação predominante da fase ϵ ($Fe_{2-3}N$) com uma fina subcamada γ' (Fe_4N). No diagrama de difração da Figura 6b, observa-se apenas a formação da fase γ' . O resfriamento lento em forno induziu a transformação da fase ϵ em γ' ³.

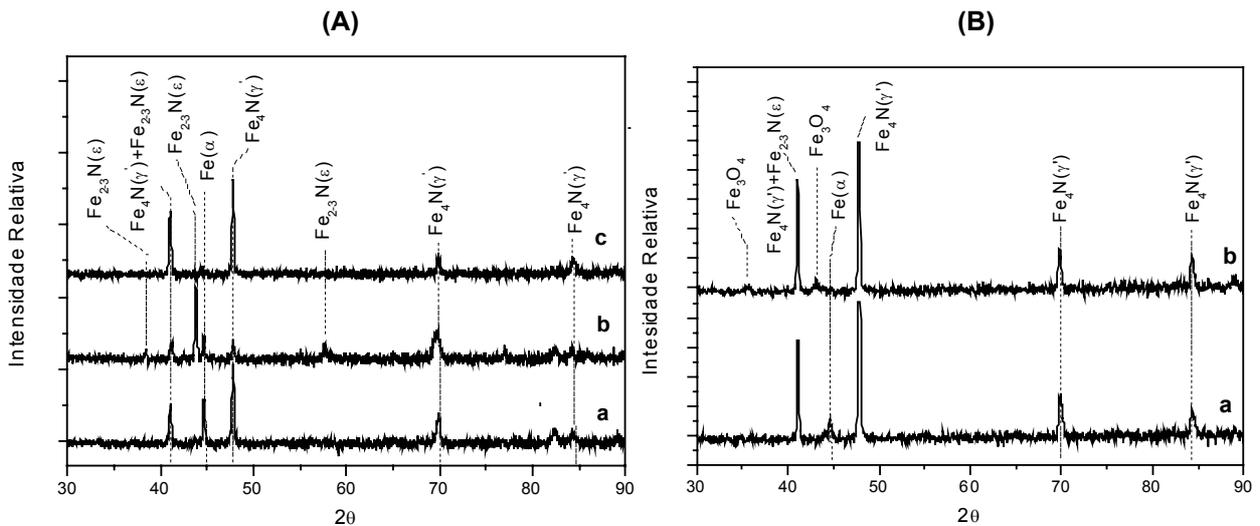


Figura 6 - Difratomogramas de XRD das amostras tratadas por 30 minutos: Difrátograma (A) – a) 773 K, $H_2-50\%N_2$; b) 773 K, $H_2-75\%N_2$ e c) 873 K, $H_2-75\%N_2$; Difrátograma (B) – a) nitrocarbonetado a 873 K com $H_2-85\%N_2-1,5\%CH_4$; b) nitrocarbonetado a 873 K com $H_2-85\%N_2-1,5\%CH_4$ e pós-oxidado a plasma 673 K com $H_2-10\%O_2$.

Nos teste de corrosão por *salt spray* as superfícies das amostras galvanizadas, utilizadas para efeito de comparação, apresentaram pits de corrosão após 24 horas. As amostras nitretadas a 773 K e 873 K apresentaram resistência à corrosão muito superior. As amostras nitrocarbonetadas e as nitrocarbonetadas e pós-oxidadas expostas ao *salt spray* por um período de 200 horas não apresentaram a formação de pits de corrosão.

Nos ensaios potenciodinâmicos os melhores resultados foram observados para a amostra nitretada e para a amostra nitrocarbonetada e pós oxidada, ambas a 873 K por 30 minutos. As Figura 7a e 7b mostram esta ocorrência através das curvas de polarização. A aplicação do tratamento de pós-oxidação contribuiu para minimizar a corrosão devido à formação da camada de óxido (Fe_3O_4) nos poros e sobre a camada nitrocarbonetada.

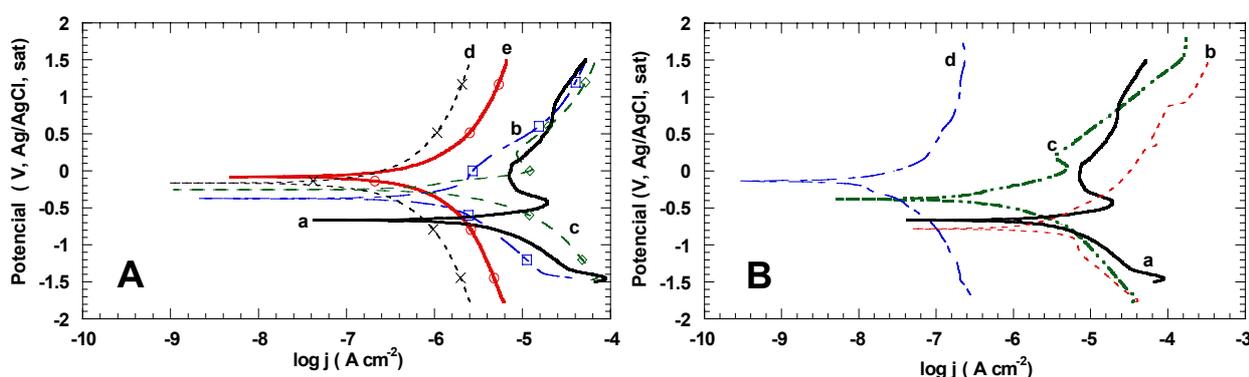


Figura 7 :- Curvas de polarização em solução aquosa $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ de NaCl, de amostras de a aço AISI 1010: **(A) Amostras nitretadas a 773 K** : a) sem tratamento, b) 10 min, H_2 -50% N_2 ; c) 30 min, H_2 -50% N_2 ; d) 30 min, H_2 -75% N_2 ; e) 60 min, H_2 -75% N_2 . **(B) Amostras carbonitretadas a 873 K por 30 min** : a) sem tratamento; b) galvanizada; c) nitrocarbonetada com H_2 -85% N_2 -1,5% CH_4 ; d) nitrocarbonetada com H_2 -85% N_2 -1,5% CH_4 e pós-oxidada a plasma.

A Tabela 2 mostra a eficiência da corrente de proteção contra a corrosão.

Tabela 2 - Parâmetros de corrosão das superfícies expostas à solução aquosa $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ de NaCl, pH 5,8.

Código	Processo	R_p ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	E_{corr} (V) (Ag/AgCl, sat)	j_{corr} ($A \text{ cm}^{-2}$)	I (%)
	Sem tratamento	$(2,3 \pm 0,9) \times 10^4$	$-0,69 \pm 0,06$	$(2,0 \pm 0,9) \times 10^{-6}$	0
	galvanização	$(3,45 \pm 1,8) \times 10^4$	$-0,77 \pm 0,04$	$(1,7 \pm 0,7) \times 10^{-6}$	15
N1	nitretação	$(6 \pm 3) \times 10^4$	$-0,5 \pm 0,1$	$(5,4 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	73
N2	nitretação	$(1,4 \pm 0,4) \times 10^5$	$-0,38 \pm 0,06$	$(2,6 \pm 0,5) \times 10^{-7}$	87
N3	nitretação	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^5$	$-0,39 \pm 0,05$	$(4 \pm 2) \times 10^{-7}$	80
N4	nitretação	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^5$	$-0,36 \pm 0,05$	$(3,6 \pm 0,8) \times 10^{-7}$	82
N6	nitretação	$(5 \pm 2) \times 10^5$	$-0,26 \pm 0,02$	$(6 \pm 3) \times 10^{-7}$	70
N7	nitretação	$(6,3 \pm 0,5) \times 10^5$	$-0,16 \pm 0,02$	$(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-8}$	98
N8	nitretação	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^5$	$-0,14 \pm 0,05$	$(4 \pm 1) \times 10^{-7}$	80
N9	nitretação	$(1,1 \pm 0,6) \times 10^7$	$-0,35 \pm 0,07$	$(3,8 \pm 0,9) \times 10^{-9}$	99,8
NC	nitrocarbonetação	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^5$	$-0,36 \pm 0,03$	$(5 \pm 3) \times 10^{-7}$	75
NCO	nitrocarbonetação pós-oxidação	$(4,2 \pm 0,7) \times 10^6$	$-0,18 \pm 0,06$	$(9 \pm 5) \times 10^{-9}$	99,5

Observa-se, através da Tabela 2, que as situações de nitretação e nitrocarbonetação com pós-oxidação realizadas a 873 K e a nitreação a 773 K, por um tempo de 30 minutos, forneceram os melhores resultado ao se analisar a eficiência de proteção contra a corrosão devido a ocorrência de corrente, antes e após o tratamento aplicado.

4 CONCLUSÃO

- O aumento da temperatura do tratamento termoquímico a plasma favoreceu o aumento da espessura da camada de proteção formada e da microdureza. A temperatura de 873 K mostrou-se bastante eficiente para a formação da camada de proteção.
- O aumento na concentração do gás nitrogênio, na mistura gasosa utilizada no tratamento, está relacionado com o aumento na espessura da camada, com o aumento nos valores observados de microdureza e com a melhora na proteção contra a corrosão.
- O aumento na temperatura do tratamento termoquímico para 773K provocou uma elevação nos valores da resistência mecânica em tração, flexão e na vida em fadiga. Este mesmo efeito foi notado mais marcadamente ao se elevar a temperatura de tratamento para 873K.
- Os tempos de tratamento onde se observou melhor proteção contra a corrosão foram entre 15 e 30 minutos para as amostras tratadas a 773 K. O tempo de 30 minutos mostrou-se bastante eficiente para a proteção contra a corrosão à temperatura de 873 K.
- A utilização do tratamento de pós-oxidação após a nitrocarbonetação a plasma melhorou a eficiência na proteção contra a corrosão. A pós-oxidação aumenta a proteção superficial por dois motivo: a) forma uma camada fina de óxido de ferro na superfície, e, b) parte do óxido formado penetra nos poros existentes na camada nitrocarbonetada e veda-os.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao Instituto de Estudos Avançados do Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial – IEAv/CTA.

REFERÊNCIAS

- 1 MIOLA, E.J., SOUZA, S.D., NASCENTE, P.A.P., OLZON-DIONYSIO, M., OLIVERI, C.A. and SPINELLI, D. **Appl. Surf.Sci.** 272, 1999, 144-145.
- 2 GONTIJO, L.C., MACHADO, R., MIOLA, E.J., CASTELETTI, L.C. e NASCENTE, P.A.P. **Rev. Bras.Apl.Vácuo**, v.20, n°1 e 2, 2001, 31-36.
- 3 BELL, T., SUN, Y., SUHADI, A., **Vacuum**, 59, 2000, 14-23.
- 4 ABDALLA, A.J., BAGGIO-SCHEID, V.H., **Corr. Prot. Mat.**, V.25, f.3, 2006, 92-96.
- 5 HOPPE, S., **Surf.Coat.Technol.** 98, 1998, 1199-1204.
- 6 PERONA, E.V., Conn, A.W., Reynoldson, R.W., **Surf.Coat.Technol.** 145, 2001, 44-50.
- 7 BAGGIO-SCHEID, V.H., VASCONCELOS, G., OLIVEIRA, M.A.S., FERREIRA, B.C., **Surf.Coat.Technol.** 163/164, 2003, 313-317.
- 8 CHANG, D.Y., S.Y.LEE, KANG, S.G., **Surf.Coat.Technol.** 116/119,1999, 391-397.

- 9 MATLOCK, D.K. **Mat. Res.**, vol.8, no.4, 2005, p.453-459.
- 10 OKAMOTO, A., NAKAMURA, H., **Journal of Pressure Vessel Technology**, v. 112, 1990, p.199-203.
- 11 ABDALLA, A J; BAGGIO-SCHEID, V H; Ferreira, B C; Oliveira, M A S, **EUROCORR 2004: Long Term Prediction & Modelling of Corrosion**; Nice; France; 2004.
- 12 NASCIMENTO, M. P., TORRES, M.A.S., SOUZA, R. C, **Mat. Res.**, vol.5, no.2, 2002, p.95-100.