

TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA EM AÇOS CARBONO

Antônio Jorge Abdalla ¹; Vladimir Henrique Baggio Scheid ¹;
Maria Auxiliadora Silva de Oliveira ²; Bruna Carolina Ferreira ²

Resumo

Tratamentos termoquímicos a plasma tem sido empregados para melhorar várias propriedades tribológicas e mecânicas, bem como a proteção contra a corrosão. Foram utilizados neste trabalho tratamentos superficiais termoquímicos a plasma de: nitretação, nitrocarbonetação e nitrocarbonetação com pós-oxidação. Os tratamentos foram aplicados em substratos de aço de baixo carbono (AISI 1010 e 1020). Para avaliar a influência dos parâmetros de processamento sobre as propriedades mecânicas e na resistência à corrosão, amostras foram tratadas em três diferentes níveis de temperatura (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 da fase foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio X (XRD). A resistência à corrosão foi avaliada através de ensaios de "salt-spray", eletroquímicos e por perda de massa em solução ácida. As amostras foram também caracterizadas por ensaios de microdureza. As propriedades resultantes são bastante interessantes, evidenciando uma excelente proteção contra a corrosão combinados com uma elevada dureza das camadas superficiais formadas (significativamente superiores às obtidas através de nitretação gasosa ou em banho de sal).

Palavras-chave: tratamentos termoquímicos a plasma, resistência à corrosão, aço carbono.

Seminário da ABM

1º Encontro de Integrantes da Cadeia Produtiva de Ferramentas, Moldes e Matrizes
São Paulo – SP - 28, 29 e 30 de outubro de 2003

¹ *Inst. Estudos Avançados IEAv- CTA, 12231-970 São José dos Campos - SP, Brasil*

² *Instituto Tec.Aeronáutica ITA-CTA, 12228-900 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^{4,5}. 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^{6,7}.

É importante ressaltar que o processo a plasma proposto, comparando-o 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 ambiente³.

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

Foram utilizadas neste trabalho chapas de aço AISI 1010 com 0,5 mm de espessura para a realização dos testes de corrosão. Para efeito de uma análise comparativa foi utilizado também chapas do mesmo aço, AISI 1010, galvanizado (150 gm^{-2}). Para a análise morfológica das camadas de compostos formadas durante os tratamentos termoquímicos foram utilizadas amostras cilíndricas de aço carbono AISI 1020 ($\phi 19 \times 10 \text{ mm}$).

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 Tab.2.1.

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.

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

Processo	Temperatura (K)	Duração (min)	Composição dos gases
Nitretação	673	10	H ₂ – 50% N ₂
Nitretação	673	15	H ₂ – 50% N ₂
Nitretação	673	30	H ₂ – 50% N ₂
Nitretação	773	10	H ₂ – 50% N ₂
Nitretação	773	15	H ₂ – 50% N ₂
Nitretação	773	30	H ₂ – 50% N ₂
Nitretação	773	30	H ₂ – 75% N ₂
Nitretação	773	60	H ₂ – 75% N ₂
Nitretação	873	30	H ₂ – 75% N ₂
Nitrocarbonetação	873	30	H ₂ – 85% N ₂ – 1,5% CH ₄
Nitrocarbonetação + Pós-oxidação	873	30	H ₂ – 85% N ₂ – 1,5% CH ₄ + H ₂ – 10% O ₂

Tabela 2.1 – Parâmetros Utilizados nos Tratamentos Termoquímicos a Plasma

Foram também realizados testes de perda de massa segundo a norma ASTM C 694-90a. Os testes foram feitos, após a limpeza das amostras, em solução de ácido sulfúrico (pH entre 2,5 e 30). Em todos os ensaios de corrosão foram utilizados pelo menos três amostras para cada condição de tratamento.

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.

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 Fig.3.1 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 Fig.3.2 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.

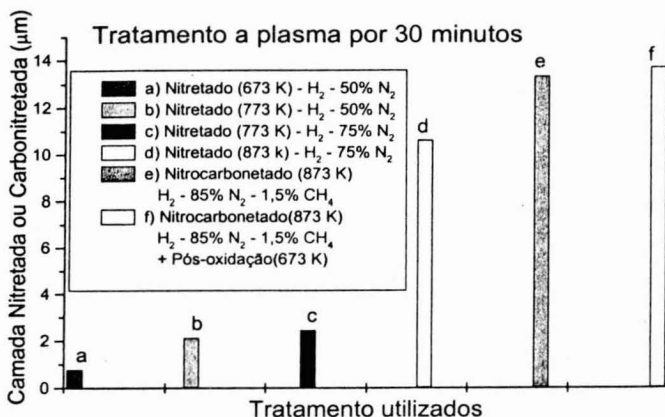


Figura 3.1 – Espessura das Camadas Nitretadas ou Carbonitretadas formadas por diferentes Tratamento Termoquímico a Plasma

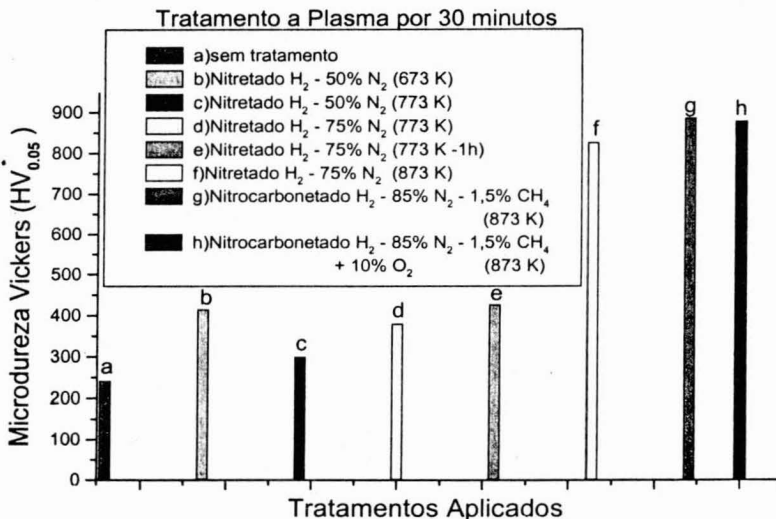


Figura 3.2 – Microdureza Vickers das Camadas Nitretadas e Nitrocarbonetadas por diferentes Tratamentos Termoquímicos a Plasma

As micrografias das Fig.3.3a e 3.3b mostram, respectivamente, as camadas nitretadas típicas, obtidas nos tratamentos termoquímicos a plasma realizados a 773 K e 873 K, por 30 minutos. As Fig.3.3c e 3.3d 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 martensita³. 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.

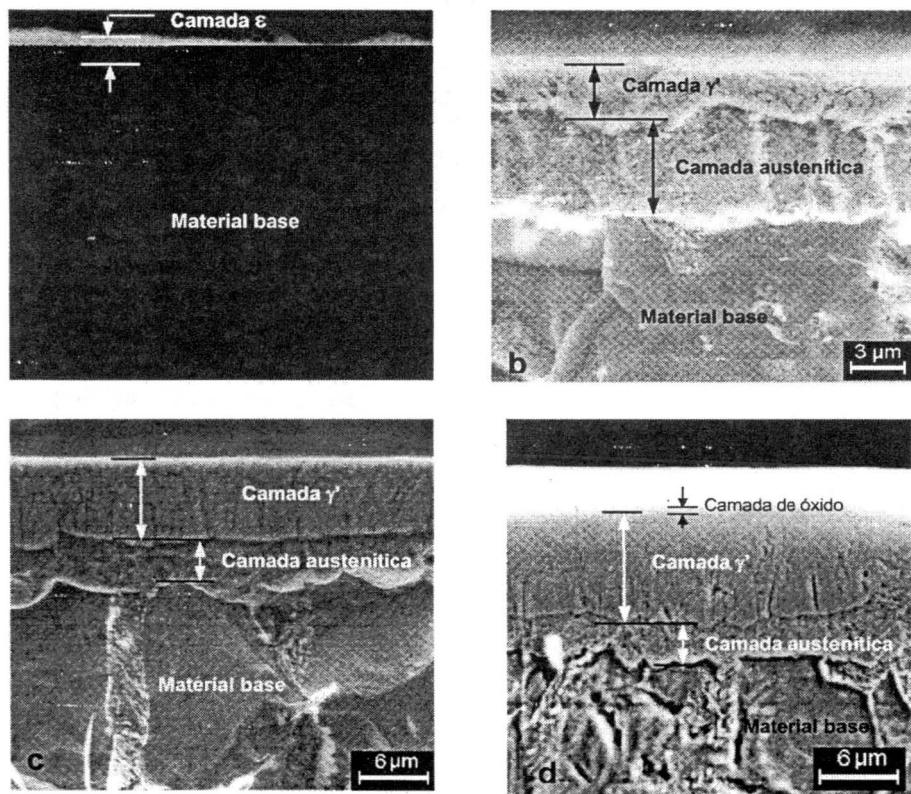


Figura 3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) :- mostrando o perfil das camadas de proteção formadas com 30 minutos de tratamento : a) nitretação a 773 K , b) nitretação a 873 K, c) nitrocarbonetação a 873 K e d) nitrocarbonetação a 873 K + pós-oxidação.

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.

O perfil de microdureza observado na Fig. 3.4, para os tratamentos realizados a 873 K, mostra que na região abaixo das camadas de proteção ocorre um gradiente decrescente de microdureza devido à difusão atômica do nitrogênio.

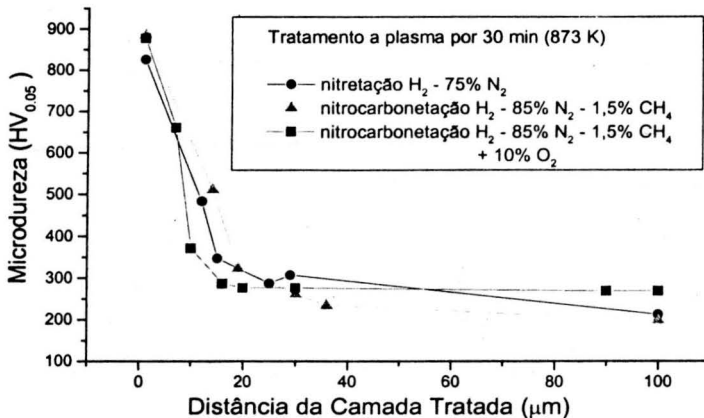


Figura 3.4 – Perfil de Microdureza para as Amostras nitretadas e carbonitretadas a 873 K por 30 minutos.

O diagrama de difração de raio-X, da Fig. 3.5, mostra que apenas na amostra nitretada à temperatura de 773 K, em uma atmosfera com H₂ – 75% N₂, ocorreu a formação predominante da fase ε (Fe₂₋₃N) com uma fina subcamada γ' (Fe₄N). No diagrama de difração da Fig.3.5b, observa-se apenas a formação da fase γ'. O resfriamento lento em forno induziu a transformação da fase ε em γ'.

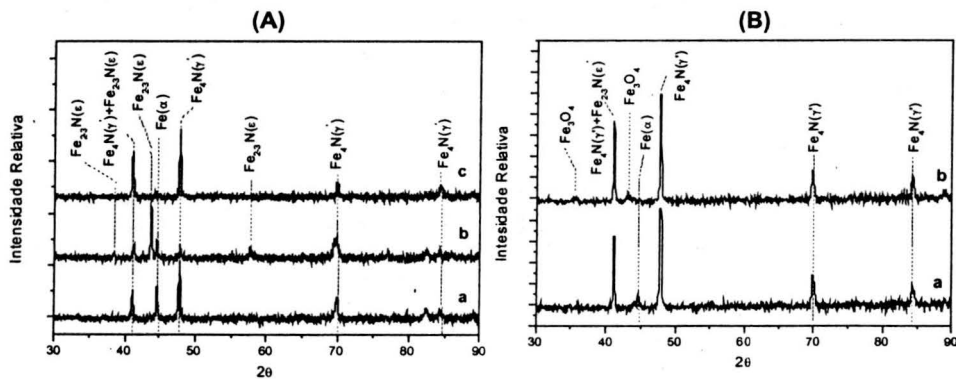


Figura 3.5 - Difratogramas de XRD das amostras tratadas por 30 minutos:
 Difratograma (A) – a) 773 K, H₂-50%N₂; b) 773 K, H₂-75%N₂ e c) 873 K, H₂-75%N₂;
 Difratograma (B) – a) nitrocarbonetado a 873 K com H₂-85%N₂-1,5%CH₄;
 b) nitrocarbonetado a 873 K com H₂-85%N₂-1,5%CH₄ e pós-oxidado a plasma 673 K com H₂-10%O₂.

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 Fig.3.6a e 3.6b 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.

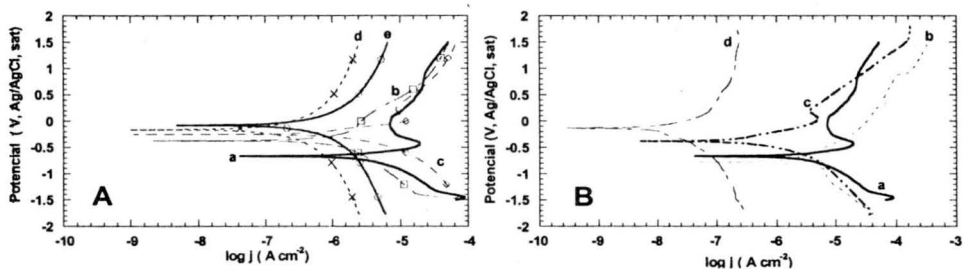


Figura 3.6 :- Curvas de polarização em solução aquosa $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ de NaCl, de amostras de a aço AISI 1010:

(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.

No teste de perda de massa o maior percentual de perda foi observado na amostra galvanizada. Os teste realizados com as amostras nitretadas, nitrocarbonetadas e nitrocarbonetadas e pós-oxidadas a 873 K, apresentaram as menores perdas, 18 vezes menor que a amostra não tratada.

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.

- 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 motivos: 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, pelo apoio financeiro(Proc.2000/13448-0), e ao Centro Técnico Aeroespacial – CTA (ITA e IEAv).

Referências Bibliográficas

- 1.E.J.Miola, S.D.Souza, P.A.P.Nascente, M.Olzon-Dionysio, C.A.Olivieri and D.Spinelli, Appl. Surf.Sci. 272, 144-145 (1999).
- 2.L.C.Gontijo, R.Machado, E.J. Miola, L.C.Casteletti e P.A.P.Nascente, Ver.Bras.Apl.Vácuo, v.20, n°1 e 2, 31-36 (2001).
- 3.T.Bell, Y.Sun, A.Suhadi, Vacuum 59, 14-23 (2000).
- 4.S.Hoppe, Surf.Coat.Technol. 98, 1199-1204 (1998).
- 5.E.V.Perona, A.W.Conn, R.W.Reynoldson, Surf.Coat.Technol. 145, 44-50 (2001).
- 6.V.H.Baggio-Scheid, G.de Vasconcelos, M.A.S.Oliveira, B.C.Ferreira, Surf.Coat.Technol. 163/164, 313-317 (2003).
- 7.D.Y.Chang, S.Y.Lee, S.G.Kang, Surf.Coat.Technol. 116/119, 391-397 (1999).

PLASMA TERMOCHEMICAL TREATMENTS ON CARBON STEELS

Antonio Jorge Abdalla ¹; Vladimir Henrique Baggio-Scheid ^{1,2};
Maria Auxiliadora Silva de Oliveira ²; Bruna Carolina Ferreira ²

Abstract

Plasma thermochemical treatments have been employed to improve many tribological and mechanical properties, as well as the protection against corrosion. In this work plasma thermochemical surface treatments of nitriding, nitrocarburising and nitrocarburising plus post-oxidation have been done. The treatments were made on AISI 1010 and 1020 mild steels. To investigate the influence of the process parameters on the mechanical properties and corrosion resistance, 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 (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The corrosion resistance was evaluated by salt-spray fog, electrochemical and mass loss in acid solution tests. The samples were also characterized by micro hardness testing. The results revealed interesting features, for instance, the excellent corrosion resistance combined with high surface hardness (significantly higher than that obtained by salt-bath or gas nitriding).

Key words: plasma thermochemical treatments, corrosion resistance, mild steel.

Seminário da ABM

1º Encontro de Integrantes da Cadeia Produtiva de Ferramentas, Moldes e Matrizes
São Paulo – SP - 28, 29 e 30 de outubro de 2003

¹ Inst. Est. Avançados IEAv-CTA, 12231-970 São José dos Campos - SP, Brasil

² Instituto Tec.Aeronáutica ITA-CTA, 12228-900 São José dos Campos - SP, Brasil

