

RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM AÇOS DE BAIXO CARBONO TRATADOS TERMOQUIMICAMENTE A PLASMA

A.J. Abdalla^{1*}; V.H.Baggio-Scheid¹; M.A.S.Oliveira²; B.C.Ferreira²

¹ Centro Técnico Aeroespacial – CTA / Instituto de Estudos Avançados – IEAv

² Centro Técnico Aeroespacial – CTA / Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA

Recebido: 30 de julho, 2003; Revisado: 02 de junho, 2004

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

RESUMO

Tratamentos termoquímicos a plasma têm sido empregados para melhorar as propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste, aumentando ainda, a dureza superficial e a vida em fadiga. Neste trabalho foi investigado o comportamento em corrosão de aços AISI 1010 e 1020 nitretados, nitrocarbonetados, e, nitrocarbonetados e pós-oxidados a plasma. Amostras foram tratadas em temperaturas variando de 673 K(400°C) a 873 K(600°C). Foi investigada também a influência do tempo de tratamento e da concentração gasosa sobre os resultados encontrados nas propriedades de resistência à corrosão. A estrutura e a composição das fases foram caracterizadas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio X. A resistência à corrosão foi avaliada através de testes de “salt spray”, eletroquímico e de perda de massa em solução ácida. Foi observado que o aumento da resistência à corrosão está relacionado com o aumento da temperatura e da concentração de nitrogênio. A investigação mostrou um resultado interessante, uma proteção efetiva contra a corrosão foi observada nos primeiros 15 ou 30 minutos de tratamento.

ABSTRACT

Plasma thermochemical treatments have been employed to improve corrosion and wear resistance, as well as increase surface hardness and fatigue life. In this work we investigate the corrosion behavior of plasma nitriding, nitrocarburizing and nitrocarburizing plus post-oxidation on AISI 1010 and 1020 steels. The influence of the treatment time, ranging from 10 up to 60 minutes, and gas concentration of the corrosion resistance were also investigated. 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. An improvement in the corrosion resistance was observed with increasing temperature and nitrogen concentration. The interesting result is that the more effective protection against corrosion was achieved in the first 15-30 minutes of treatment.

1. INTRODUÇÃO

Processos de tratamentos termoquímicos a plasma como a nitretação e a nitrocarbonetação são utilizados para melhorar as propriedades superficiais de alguns materiais. Após o tratamento ocorre um aumento na dureza da camada superficial melhorando as características tribológicas e a resistência à corrosão, podendo propiciar ainda um aumento na vida útil das peças tratadas. O controle dos parâmetros envolvidos no tratamento termoquímico a plasma, como: mistura gasosa, temperatura e tempo, 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 também utilizar camadas duplas, associando difusão em caixa, por exemplo, de cromo, e nitretação a plasma. Em processos deste tipo têm-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 vem sendo substituída 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

* abdalla@ieav.cta.br

corrosão. Para efeito de uma análise comparativa foram utilizadas 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/H_2 . 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 $\text{CuK}\alpha$.

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 utilizada neste teste uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, usando uma solução aquosa $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ de NaCl ($\text{pH} = 5,8$). Todos os potenciais foram medidos à temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$).

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 um tempo de penetração de 8 segundos. Foram realizadas pelo menos 10 medidas para cada condição estudada.

Tabela 2.1 – Parâmetros Utilizados nos Tratamentos Termoquímicos a Plasma

Processo	Temperatura (K)	Duração (min)	Composição dos gases
Nitretação	673	10	$\text{H}_2 - 50\% \text{ N}_2$
Nitretação	673	15	$\text{H}_2 - 50\% \text{ N}_2$
Nitretação	673	30	$\text{H}_2 - 50\% \text{ N}_2$
Nitretação	773	10	$\text{H}_2 - 50\% \text{ N}_2$
Nitretação	773	15	$\text{H}_2 - 50\% \text{ N}_2$
Nitretação	773	30	$\text{H}_2 - 50\% \text{ N}_2$
Nitretação	773	30	$\text{H}_2 - 75\% \text{ N}_2$
Nitretação	773	60	$\text{H}_2 - 75\% \text{ N}_2$
Nitretação	873	30	$\text{H}_2 - 75\% \text{ N}_2$
Nitrocarbonetação	873	30	$\text{H}_2 - 85\% \text{ N}_2 - 1,5\% \text{ CH}_4$
Nitrocarbonetação + Pós-oxidação	873	30	$\text{H}_2 - 85\% \text{ N}_2 - 1,5\% \text{ CH}_4 + \text{H}_2 - 10\% \text{ O}_2$

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 N_2 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 $10 \mu\text{m}$, nas diferentes concentrações de N_2 e CH_4 utilizadas, em tempos de processamento em torno de 30 minutos.

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 $\text{H}_2 - 75\% \text{ N}_2$ na mistura gasosa, atinge uma microdureza semelhante à camada tratada a 673 K por 30 minutos, com $\text{H}_2 - 50\% \text{ N}_2$ na mistura. As camadas nitretadas ou nitrocarbonetadas a 873 K, por 30 minutos, atingiram valores de microdureza superiores a 800 HV.

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. A Fig.3.3c mostra a camada nitrocarbonetada a 873 K. A Fig.3.3d mostra a característica típica da superfície da camada nitrocarbonetada a 873 K com subsequente pós-oxidação a 673 K. 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.

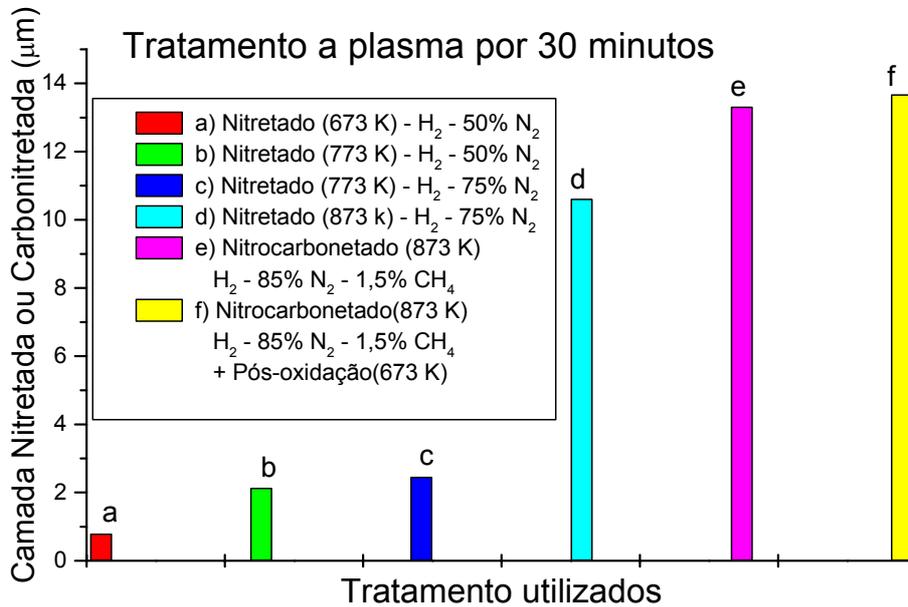


Figura 3.1 – Espessura das Camadas Nitretadas ou Carbonitretadas formadas por diferentes Tratamentos Termoquímicos a Plasma

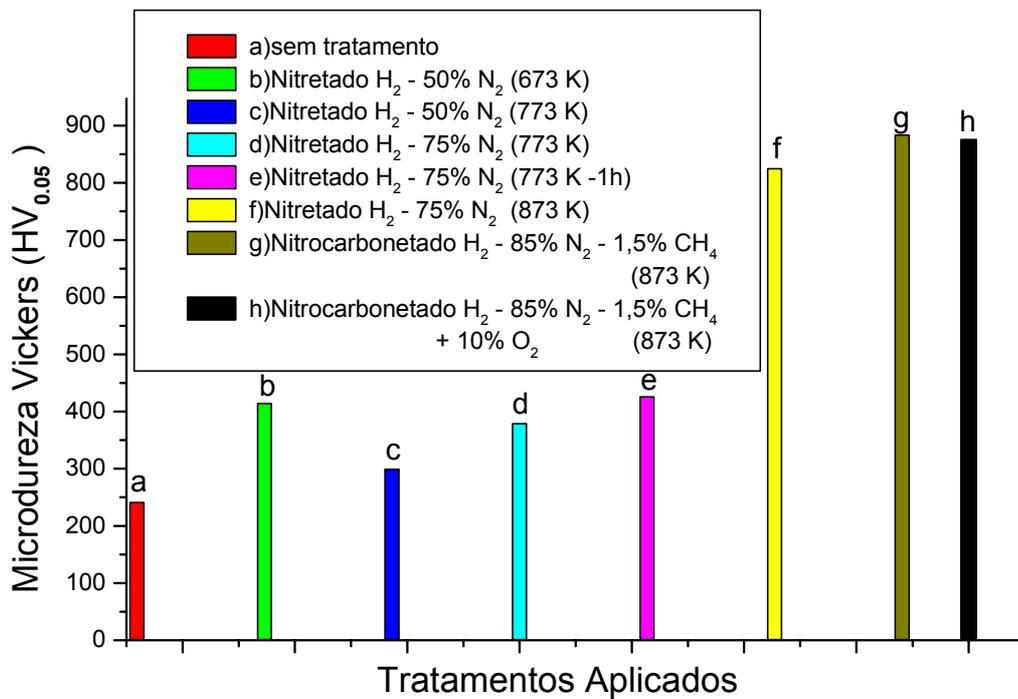


Figura 3.2 – Microdureza Vickers das Camadas Nitretadas e Nitrocarbonetadas por diferentes Tratamentos Termoquímicos a Plasma

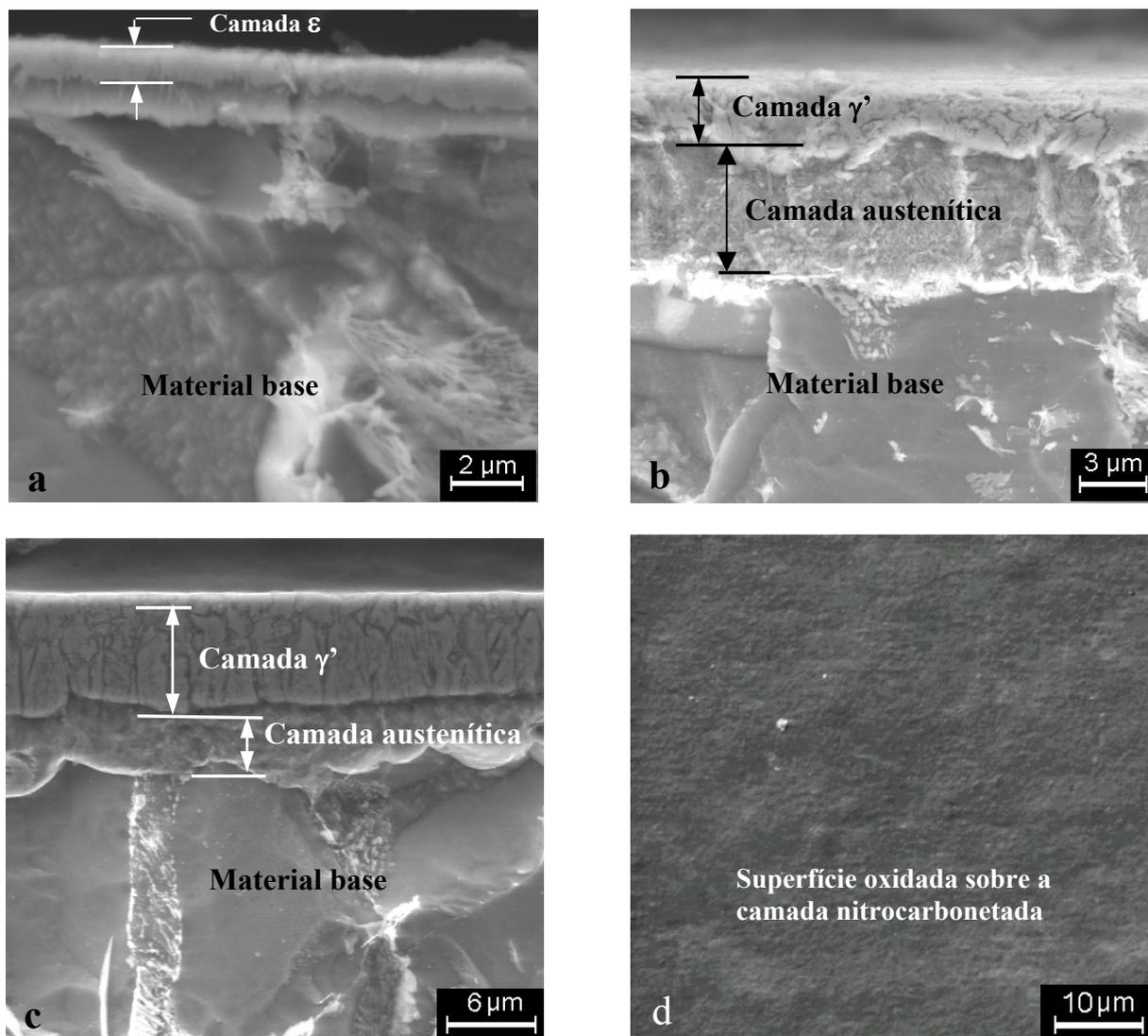


Figura 3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):- mostrando as camadas de proteção formadas com 30 minutos de tratamento: a) nitretação a 773 – perfil K, b) nitretação a 873 K - perfil, c) nitrocarbonetação a 873 K – perfil , e, d) nitrocarbonetação a 873 K + pós-oxidação – superfície.

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.

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 (Fig.3.3d) 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.

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 $H_2 - 75\% N_2$, ocorreu a formação predominante da fase ϵ ($Fe_{2-3}N$) com uma fina subcamada γ' (Fe_4N). No diagrama de difração da Fig.3.5b, observa-se apenas a formação da fase γ' . O resfriamento lento em forno induziu a transformação da fase ϵ em γ' ³.

Nos testes 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

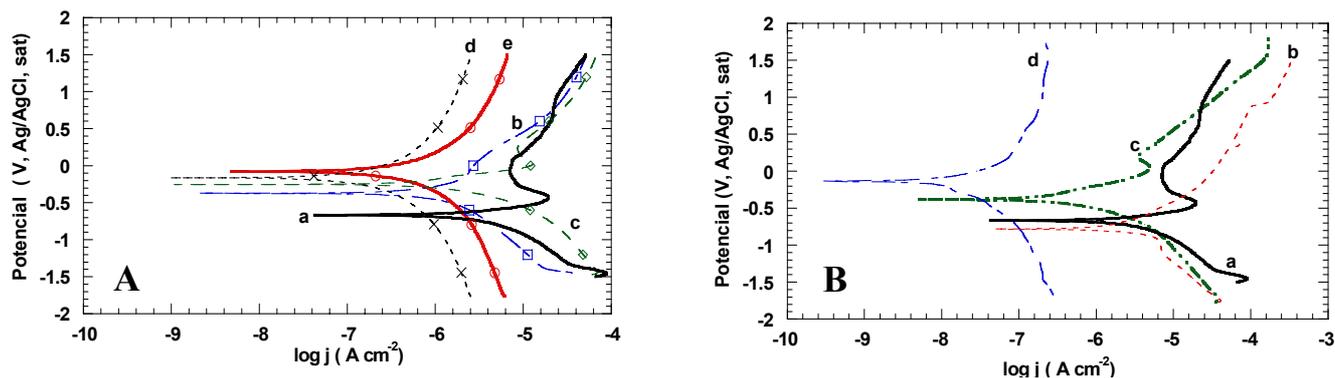


Figura 3.6 :- Curvas de polarização em solução aquosa $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ de NaCl - amostras do aço AISI 1010:
(A) Amostras nitretadas a 773 K : a) sem tratamento, b) 10 min, $\text{H}_2\text{-}50\%\text{N}_2$; c) 30 min, $\text{H}_2\text{-}50\%\text{N}_2$; d) 30 min, $\text{H}_2\text{-}75\%\text{N}_2$; e) 60 min, $\text{H}_2\text{-}75\%\text{N}_2$.
(B) Amostras nitrocarbonetadas a 873 K por 30 min : a) sem tratamento; b) galvanizada; c) nitrocarbonetada com $\text{H}_2\text{-}85\%\text{N}_2\text{-}1,5\%\text{CH}_4$; d) nitrocarbonetada com $\text{H}_2\text{-}85\%\text{N}_2\text{-}1,5\%\text{CH}_4$ 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 os melhores resultados para a proteção contra a corrosão.

4. CONCLUSÕES

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.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, pelo apoio financeiro(Proc.2000/13448-0), e ao Centro Técnico Aeroespacial – CTA (ITA e IEAv).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MIOLA, E.J.; SOUZA, S.D.; NASCENTE, P.A.P.; OLZON-DIONYSIO, M.; OLIVIERI, C.A.; SPINELLI, D. *Appl. Surf. Sci.* 272 (1999) 144-145.
- GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; MIOLA, E.J.; CASTELETTI, L.C.; NASCENTE, P.A.P. *Rev. Bras. Apl. Vácuo* 20 (2001) 31-36.
- BELL, T.; SUN, Y.; SUHADI, A. *Vacuum* 59(2000) 14-23.
- HOPPE, S. *Surf. Coat. Technol.* 98 (1998) 1199-1204.
- PERONA, E.V.; CONN, A.W.; REYNOLDS, R.W. *Surf. Coat. Technol.* 145 (2001) 44-50.
- BAGGIO-SCHEID, V.H.; VASCONCELOS, OLIVEIRA, M.A.S.; FERREIRA, B.C. *Surf. Coat. Technol.* 163/164 (2003) 313-317.
- CHANG, D.Y.; LEE, S.Y.; KANG, S.G. *Surf. Coat. Technol.* 116/119 (1999) 391-397.