

# **AUMENTO DA DUREZA E DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS DE BAIXO CARBONO ATRAVÉS DE TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA**

**Dr. Antonio Jorge Abdalla**

Instituto de Estudos Avançados IEAv  
Centro Técnico Aeroespacial - CTA  
abdalla@ieav.cta.br

**Dr. Vladimir Henrique Baggio Sheid**

Instituto de Estudos Avançados IEAv  
Centro Técnico Aeroespacial - CTA  
vladimir@ieav.cta.br

**Dra. Maria Auxiliadora Silva de Oliveira**

Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA  
Centro Técnico Aeroespacial

**Bruna Carolina Ferreira**

Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA  
Centro Técnico Aeroespacial

## ***Resumo***

*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 temperaturas (673, 773 e 873 K), tempos de tratamento variando entre 10 e 60 minutos e três diferentes composições da mistura gasosa. A estrutura e a composição das fases 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.*

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

## 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. Miola et al (1999) e Gontijo (2001) observam que 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. Além dos parâmetros citados, as condições de resfriamento podem afetar o perfil das camadas tratadas (Gontijo et al – 2001, Bell et al – 2000).

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 (Hoppe – 1998 e Perona et al – 2001). 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 (Baggio-Scheid et al – 2003, Chang et al – 1999).

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 ambiente (Bell et al – 2000).

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 ( $150 \text{ gm}^{-2}$ ). 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  $\text{Ar}/\text{H}_2$ . 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  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  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  $\text{NaCl}$  ( $\text{pH} = 5,8$ ). Todos os potenciais foram medidos à temperatura ambiente ( $\sim 298 \text{ K}$ ).

Tabela 2.1 – Parâmetros Utilizados nos Tratamentos Termoquímicos a Plasma

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

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 3,0). 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 N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> utilizadas, em tempos de processamento reduzidos (30 min).

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, com 30 minutos de tratamento, a competição entre a nitretação e a descarbonetação parece ser crítica. Apenas após 60 minutos de tratamento a amostra tratada a 773 K, com H<sub>2</sub> - 75% N<sub>2</sub> na mistura gasosa, atinge uma microdureza semelhante à camada tratada a 673 K por 30 minutos, com H<sub>2</sub> - 50% N<sub>2</sub> na mistura. As camadas nitretadas ou nitrocarbonetadas a 873 K, por 30 minutos, atingiram valores de microdureza superiores a 800 HV.

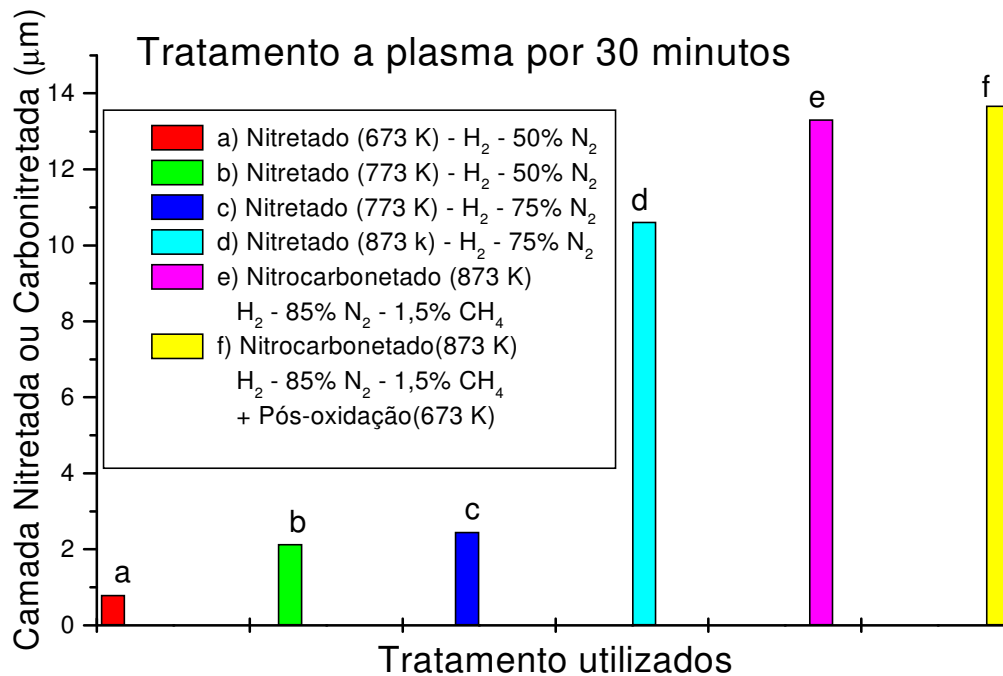


Figura 3.1 – Espessura das Camadas Nitretadas ou Nitrocarbonetadas formadas por diferentes Tratamentos Termoquímicos a Plasma.

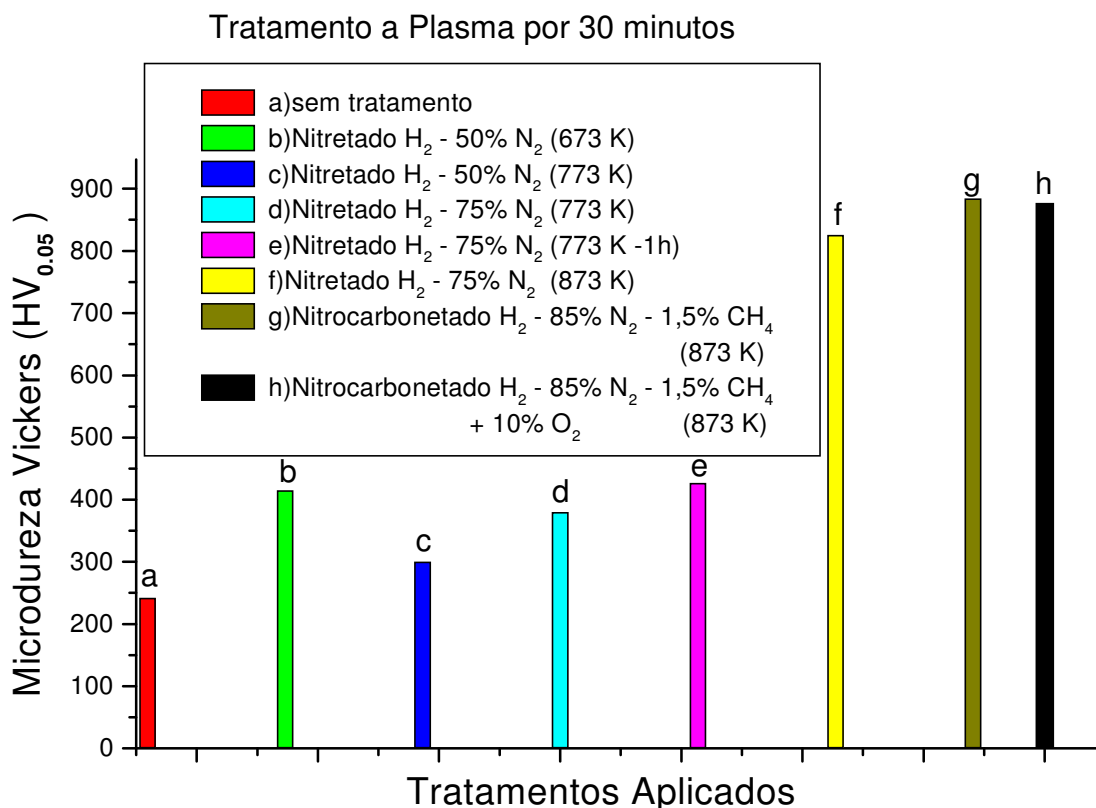


Figura 3.2 – Microdureza Vickers das Camadas Nitretadas e Nitrocarbonetadas formadas por diferentes Tratamentos Termoquímicos a Plasma

A micrografia da Fig.(3.3a) ilustra a camada nitretada típica obtida nos tratamentos termoquímicos a plasma realizados a 773 K e a Fig.(3.3b) mostra uma camada típica nitrocarbonetada a 873 K, ambas tratadas por 30 minutos. Nos tratamentos realizados na temperatura de 873 K ocorre a formação de uma subcamada (camada austenítica) abaixo da camada presente devido ao 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 (Bell et al – 2000). Outra vantagem em aumentar a velocidade de resfriamento após o tratamento termoquímico é que, os nitretos  $\epsilon$ , formados preferencialmente durante a nitrocarbonetação, são preservados através de um resfriamento rápido, isto é, não se precipitam na fase  $\gamma'$ , mantendo a camada menos frágil e mais resistente à corrosão.

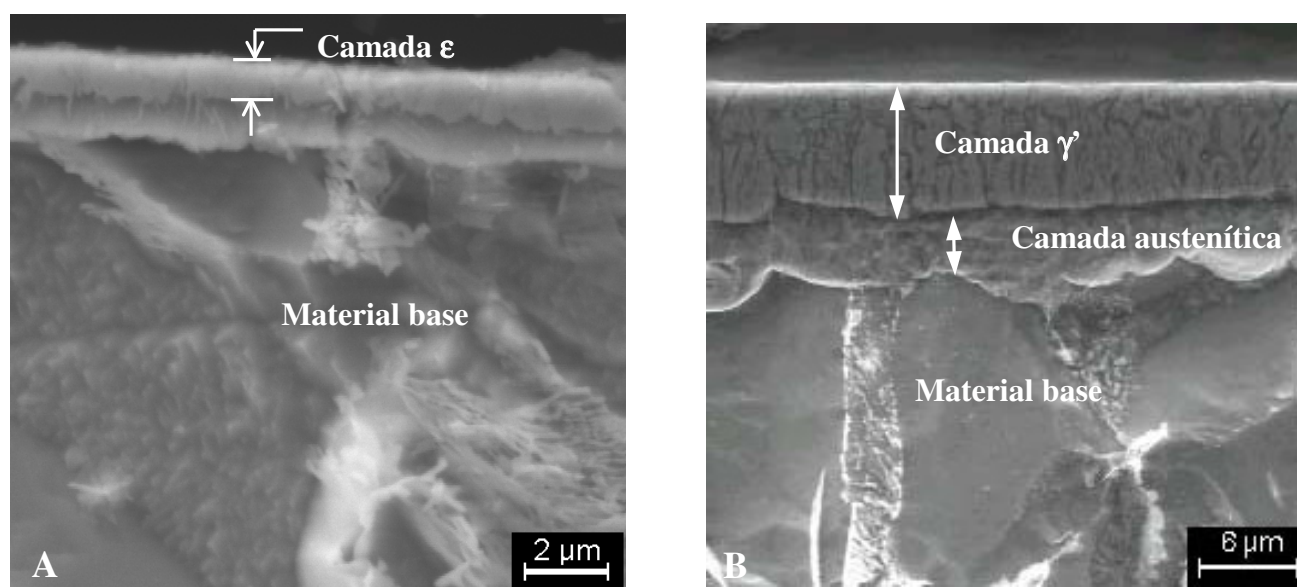


Figura 3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):- mostrando o perfil típico das camadas de proteção formadas com 30 minutos de tratamento: (A) nitretada a 773 K e (B) nitrocarbonetada a 873 K.

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.

A Figura (3.4) mostra o perfil de microdureza a partir da superfície para o interior da amostra para os tratamentos que atingiram valores mais elevados de dureza. 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.

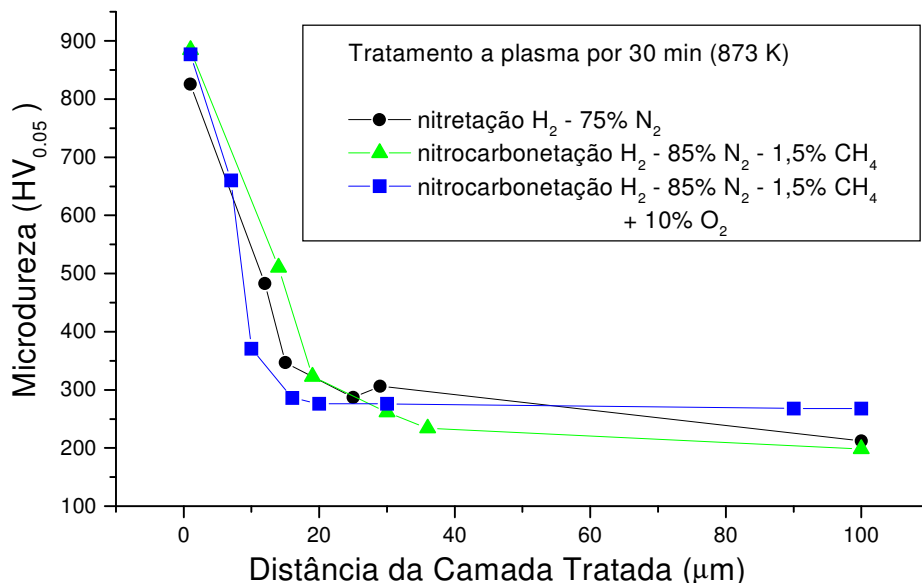


Figura 3.4 – Perfil de Microdureza para as Amostras nitretadas e nitrocarbonetadas a 873 K por 30 minutos.

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 H<sub>2</sub> – 75% N<sub>2</sub>, ocorreu a formação predominante da fase ε (Fe<sub>2-3</sub> N) com uma fina subcamada γ' (Fe<sub>4</sub> N). 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' (Bell at all – 2000).

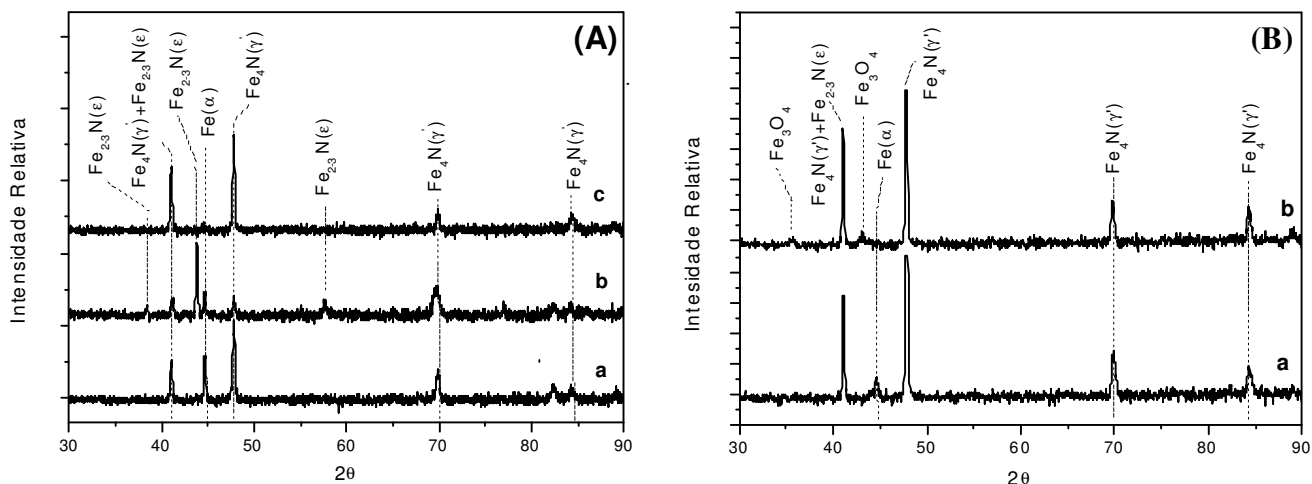


Figura 3.5 - Difratogramas de XRD das amostras tratadas por 30 minutos:

(A) – a) 773 K, H<sub>2</sub>-50%N<sub>2</sub>; b) 773 K, H<sub>2</sub>-75%N<sub>2</sub> e c) 873 K, H<sub>2</sub>-75%N<sub>2</sub>;

(B) – a) nitrocarbonetado a 873 K com H<sub>2</sub>-85%N<sub>2</sub>-1,5%CH<sub>4</sub>; b) nitrocarbonetado a 873 K com H<sub>2</sub>-85%N<sub>2</sub>-1,5%CH<sub>4</sub> e pós-oxidado a plasma 673 K com H<sub>2</sub>-10%O<sub>2</sub>.

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 Figuras (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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nos poros e sobre a camada nitrocarbonetada.

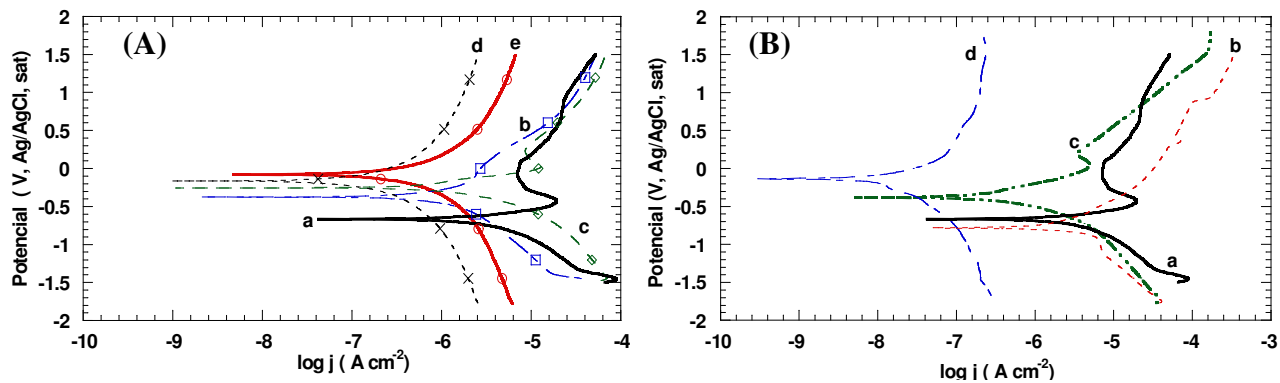


Figura 3.6 :- Curvas de polarização em solução aquosa  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ ;

(A) Amostras nitretadas a 773 K : **a**) sem tratamento, **b**) 10 min,  $\text{H}_2$ -50% $\text{N}_2$ ; **c**) 30 min,  $\text{H}_2$ -50% $\text{N}_2$ ; **d**) 30 min,  $\text{H}_2$ -75% $\text{N}_2$ ; **e**) 60 min,  $\text{H}_2$ -75% $\text{N}_2$ .

(B) Amostras carbonitretadas a 873 K por 30 min : **a**) sem tratamento; **b**) galvanizada; **c**) nitrocarbonetada com  $\text{H}_2$ -85% $\text{N}_2$ -1,5% $\text{CH}_4$ ; **d**) nitrocarbonetada + pós-oxidada.

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, significativamente inferiores às amostras não tratadas.

## 5.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 uma melhor 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.

## **6.AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem o apoio do Instituto de Estudos Avançados - IEAv/CTA, do Instituto Tecnológico de Aeronáutica ITA/CTA e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP.

## **7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- D.Y.Chang, S.Y.Lee, S.G.Kang, 1999, Surf.Coat.Technol. 116/119, 391-397.
- E.J.Miola, S.D.Souza, P.A.P.Nascente, M.Olzon-Dionysio, C.A.Olivieri and D.Spinelli, 1999, Appl. Surf.Sci. 272, 144-145.
- E.V.Perona, A.W.Conn, R.W.Reynoldson, 2001, Surf.Coat.Technol. 145, 44-50.
- L.C.Gontijo, R.Machado, E.J. Miola, L.C.Casteletti e P.A.P.Nascente, 2001, Ver.Bras.Apl.Vácuo, v.20, nº1 e 2, 31-36.
- S.Hoppe, 1998, Surf.Coat.Technol. 98, 1199-1204.
- T.Bell, Y.Sun, A.Suhadi, 2000, Vacuum 59, 14-23.
- V.H.Baggio-Scheid, G.de Vasconcelos, M.A.S.Oliveira, B.C.Ferreira, 2003, Surf. Coat. Technol. 163/164, 313-317.

## **8.DIREITOS AUTORAIS**

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.



# INCREASE IN HARDNESS AND CORROSION RESISTANCE OF LOW CARBON STEEL BY PLASMA TERMOCHEMICAL TREATMENTS

**Dr. Antonio Jorge Abdalla**

Instituto de Estudos Avançados IEAv  
Centro Técnico Aeroespacial - CTA  
abdalla@ieav.cta.br

**Dr. Vladimir Henrique Baggio Sheid**

Instituto de Estudos Avançados IEAv  
Centro Técnico Aeroespacial - CTA  
vladimir@ieav.cta.br

**Dra. Maria Auxiliadora Silva de Oliveira**

Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA  
Centro Técnico Aeroespacial

**Bruna Carolina Ferreira**

Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA  
Centro Técnico Aeroespacial

## ***Abstract***

*In this work plasma thermochemical surface treatments of nitriding, nitrocarburizing and nitrocarburizing plus post-oxidation have been carried out. The treatments were made on AISI 1010 and 1020 mild steels. In order 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 treatment 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 those obtained by salt-bath or gas nitriding).*

**Keywords:** *mechanical: plasma thermochemical treatments, corrosion resistance, mild steel.*