Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Influência dos parâmetros de tratamento na resistência à corrosão em água do mar do aço AISI H13 nitretado ionicamente

Stênio C. Heck[1], Frederico A.P. Fernandes[2], Carlos A. Picon[3], Luiz C. Casteletti[4], Artur de Jesus Motheo[5]

Abstract

The AISI H13 tool steel for hot work is the most used in their category. This steel was developed for injection molds and extrusion of hot metals as aluminum, zinc and copper as for in plastic industry. Surface treatments can improve significantly the properties of these steels. The plasma nitriding is a surface treatment of diffusion of Nitrogen atoms into the material surface, forming hard layers that protect metals against wear and corrosion. In this work the influence of the plasma nitriding temperature and pressure on the sea water corrosion resistance of the H13 steel were studied. Three different treatment pressures were tested, 4, 5 and 6 mbar and three temperatures 450, 550 and 650˚C.

Resumo

O aço ferramenta para trabalho a quente AISI H13 é o mais utilizado em sua categoria. Este aço foi desenvolvido para a fabricação de moldes para injeção e extrusão a quente de metais como alumínio, zinco e cobre, assim como para a indústria do plástico. Tratamentos superficiais podem melhorar significativamente as propriedades destes aços. A nitretação a plasma é um tratamento de superfície de difusão de átomos de nitrogênio na superfície do material, formando camadas duras que protegem os metais contra desgaste e corrosão. Neste trabalho foi estudada a influência da temperatura e a pressão de tratamento na resistência à corrosão em água do mar do aço AISI H13 nitretado a plasma. Três pressões de tratamento diferentes foram testadas: 4, 5 e 6mbar e três temperaturas: 450, 550 e 650 ˚ C.

Palavras-chave: corrosão, nitretação, plasma, temperatura, pressão. AISI H13.

Introdução

Os requisitos para o aumento da produtividade e qualidade dos produtos requerem a utilização crescente de novos materiais e tratamentos superficiais nos modernos processos industriais. O aço AISI H13 é o aço ferramenta ao cromo para trabalho a quente mais usado

[1] Mestrando, Químico – EESC/USP
[2] Doutorando, Engenheiro químico – EESC/USP
[3] Doutor, Físico – FEIS/UNESP
[4] Doutor, Engenheiro de materiais – EESC/USP
[5] Doutor, Químico – IQSC/USP

de sua categoria, contendo ainda vanádio, silício e molibdênio. Ele é usado na produção de matrizes e punções de forjamento a quente, moldes e componentes para máquinas de fundição de zinco e ligas de alumínio. É também bastante utilizado na fabricação de ferramentas para estampagem a quente, ferramentas de extrusão e moldes para a indústria do plástico [1].
A formação de cloretos provenientes do processamento do PVC por injeção ou extrusão, prejudica o desempenho deste aço na indústria do plástico, devido à corrosão. A nitretação por plasma é um tratamento termoquímico que envolve a difusão de nitrogênio na superfície de um material e este tratamento pode melhorar o desempenho quanto à corrosão [2, 3 e 4] e ao desgaste desse aço. Neste trabalho amostras do aço AISI H13 foram nitretadas a plasma usando-se três diferentes temperaturas e pressões para estudar o efeito dessas variáveis no comportamento das camadas produzidas, quanto à corrosão, usando-se como eletrólito e fonte de cloretos, a água do mar.

Materiais e métodos

Amostras do aço H13 (composição química Tabela 1) foram temperadas e revenidas. Para o tratamento de tempera as amostras forma solubilizadas por 2 horas à 1050ºC e então temperadas em óleo. O revenimento foi realizado à 590ºC durante 2 horas.
As amostras temperadas e revenidas foram nitretadas a plasma usando-se corrente contínua nas seguintes condições: Mistura gasosa de 80% de H_2 e 20% de N_2, pressão de 4, 5 e 6mbar e temperatura de 450, 550 e 650ºC totalizando 9 tratamentos diferentes. Para todas as condições o tempo de nitretação foi de 5 horas.
As amostras nitretadas foram submetidas a análises micrográficas, análises de raios-x e ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica.
A célula eletroquímica utilizada para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas consta de um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um eletrodo auxiliar de platina. O eletrólito empregado foi água do mar natural (pH 8,07), obtida em alto mar da praia do Tombo – SP, com o objetivo de verificar a resistência à corrosão do material nitretado em um ambiente com cloretos, formados também durante extrusão ou estampagem de PVC. Foi empregado um potenciostato modelo *Autolab - VGSTAT-302*, para monitoramento do potencial e corrente. As curvas de polarização das amostras foram obtidas com uma velocidade de varredura de 1mV/s.

Tabela 1 – Composição química do aço AISI H13 utilizado.

elemento	**Fe**	**C**	**Si**	**Mn**	**Cr**	**Mo**	**V**
%massa	Bal.	0.45	1.07	0.4273	4.60	1.39	1.21

Resultados e discussão

A figura 1 apresenta as micrografias ópticas das seções transversais das amostras nitretadas a plasma a 450˚C / 5mbar, 550˚C / 5mbar, 650˚C / 5mbar e 550˚C / 6mbar. Apenas uma zona de difusão foi formada na amostra tratada a 450˚C (Figura 1A). A partir da temperatura de 550˚C pode ser verificada a presença de camadas brancas sobre as zonas de difusão. A espessura da camada branca formada nas amostras aumenta com o aumento da temperatura (Figuras 1B e 1C). Para uma mesma temperatura de tratamento, a pressão utilizada não influenciou significativamente no tipo de camada produzida. Em todos os casos foram formadas zonas de difusão.

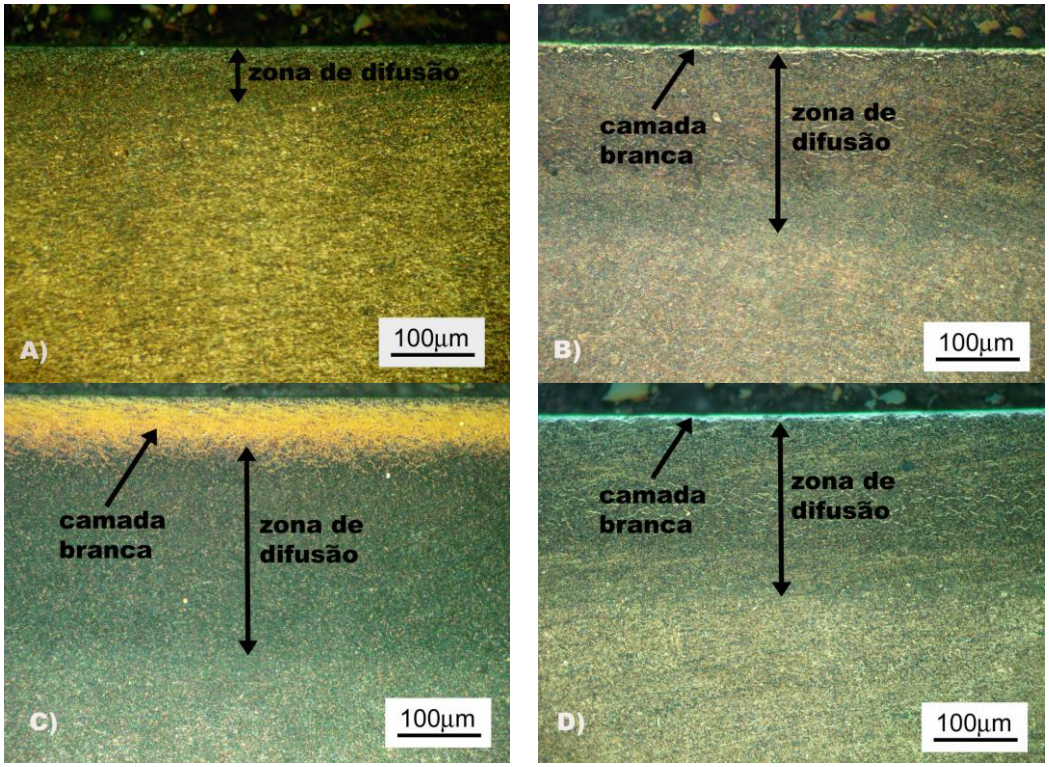


Figura 1 – Micrografias ópticas das amostras nitretadas a: A) 450˚C / 5mbar; B) 550˚C / 5mbar; C) 650˚C / 5mbar e D) 550˚C / 6mbar

A Figura 2 mostra a variação das espessuras totais das regiões nitretadas (camada branca + zona de difusão) com a temperatura de nitretação, para as três pressões utilizadas. Pode-se observar que o aumento na temperatura de tratamento resultou em espessuras maiores e que a pressão não influenciou na espessura.

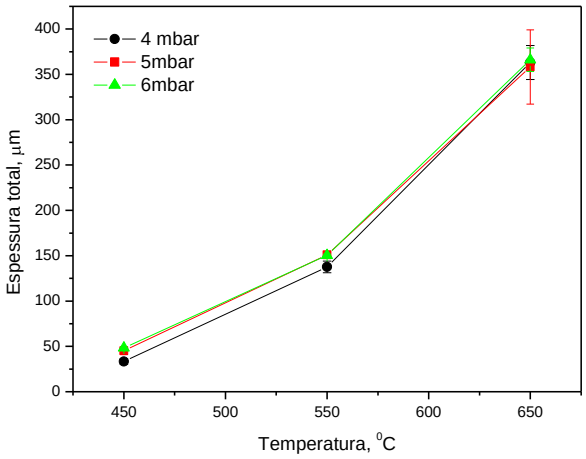


Figura 2 – Variação da espessura total (camada branca + zona de difusão) com a temperatura de nitretação, para as três pressões utilizadas.

As figuras 1A, 1B e 1C apresentam os difratogramas das amostras nitretadas a 450, 550 e 650ºC respectivamente. Pode-se observar que para as três temperaturas não ocorreu variação significativa nas composições das fases com a variação da pressão. Além disso, a Figura 1D mostra a variação da intensidade dos picos característicos das fases presentes (média das três pressões) em função da temperatura de tratamento.

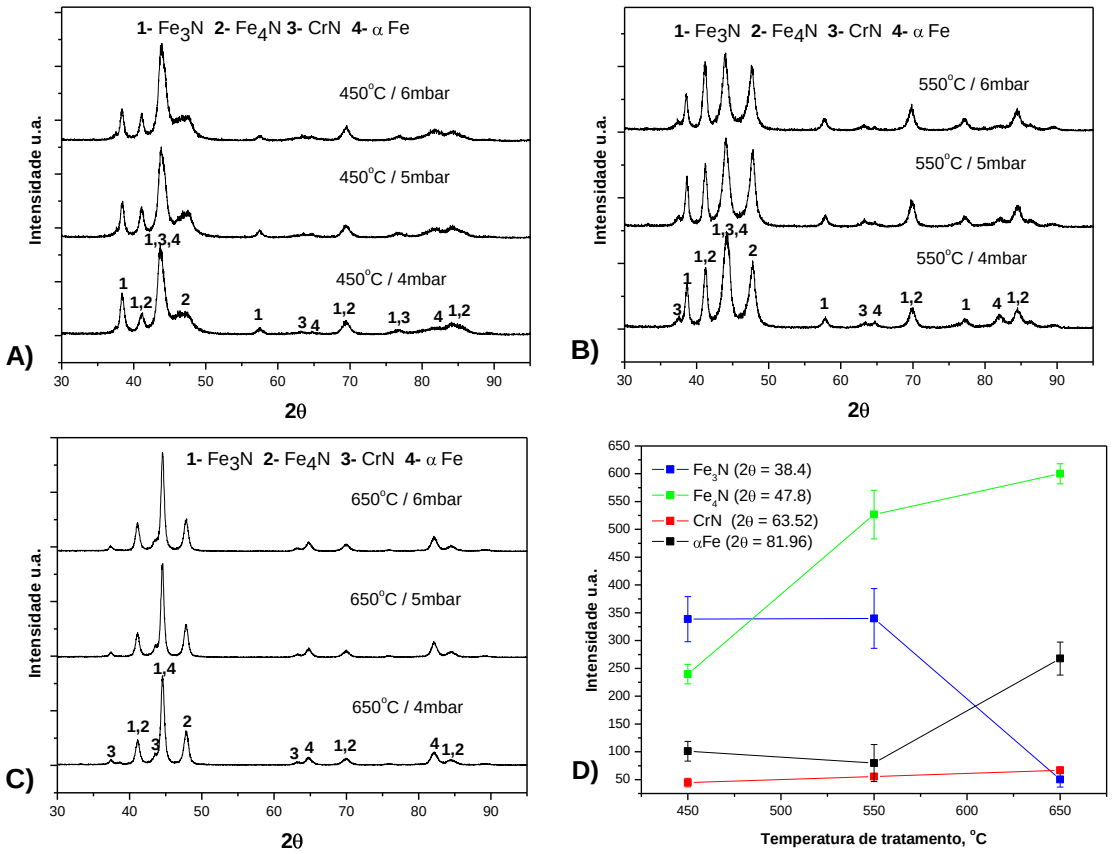


Figura 3 – Difratogramas de raios-x das amostras nitretadas (A, B e C) e variação da intensidade dos picos característicos das fases presentes (média das três pressões) em função da temperatura de tratamento (D).

Pode-se observar que com o aumento da temperatura de tratamento ocorre um aumento na fase menos rica em nitrogênio e diminuição na fase mais rica em nitrogênio, assim como também ocorre um aumento no sinal da fase αFe. Segundo *Zagonel et al* (2007) [2], em temperatura muito elevada a velocidade de difusão do Nitrogênio da amostra em direção ao interior pode ser maior do que a de adsorção de Nitrogênio proveniente do plasma na superfície, produzindo este padrão de distribuição de fases.

As figuras 4, 5 e 6 apresentam as curvas de corrosão em água do mar obtidas por polarização potenciodinâmica dos materiais nitretados nas diferentes condições bem como do substrato apenas temperado e revenido.

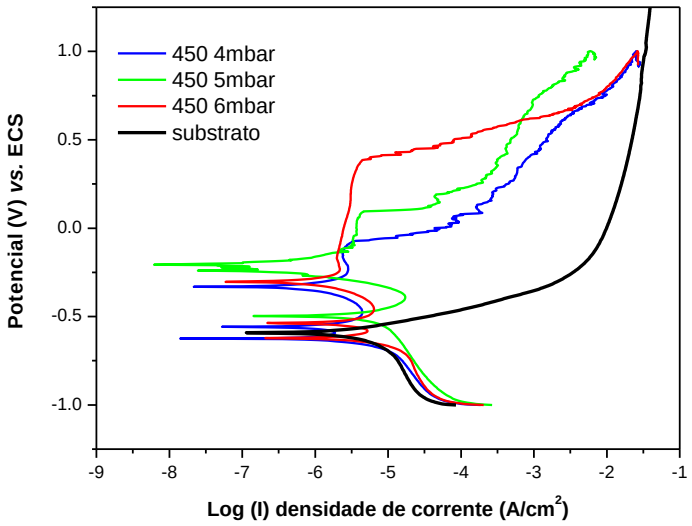


Figura 4 – curvas de corrosão por polarização potenciodinâmicas das amostras nitretadas a 450˚C.

Verifica-se com relação ao substrato, para todas as pressões de tratamento a esta temperatura, ocorreu melhora na resistência à corrosão devido ao surgimento de filme de passivação nas amostras. Além disso, as curvas das amostras nitretadas apresentaram mais de um potencial de corrosão, o que possivelmente está relacionado a mais de uma etapa de reação na formação deste filme protetor.

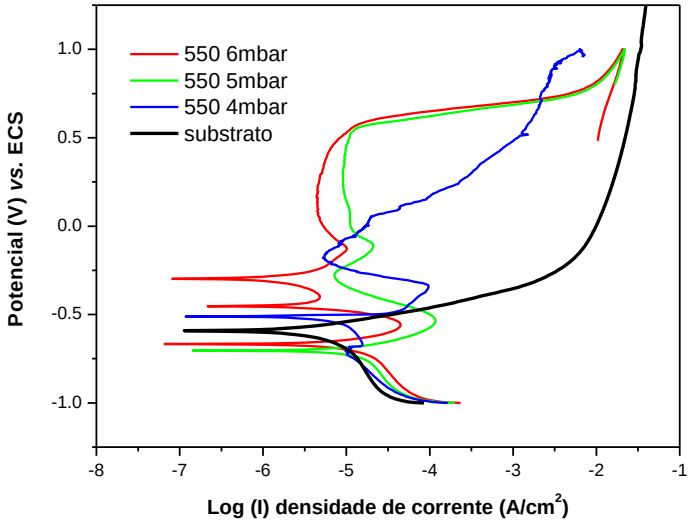


Figura 5 – curvas de corrosão por polarização potenciodinâmicas das amostras nitretadas a 550˚C.

No caso das amostras nitretadas a 550ºC (Figura 5) também ocorre melhora na resistência à corrosão devido à formação do filme protetor além de apresentar as mesmas características das amostras nitretadas a 450ºC, e formação do filme com mais de uma etapa de reação.

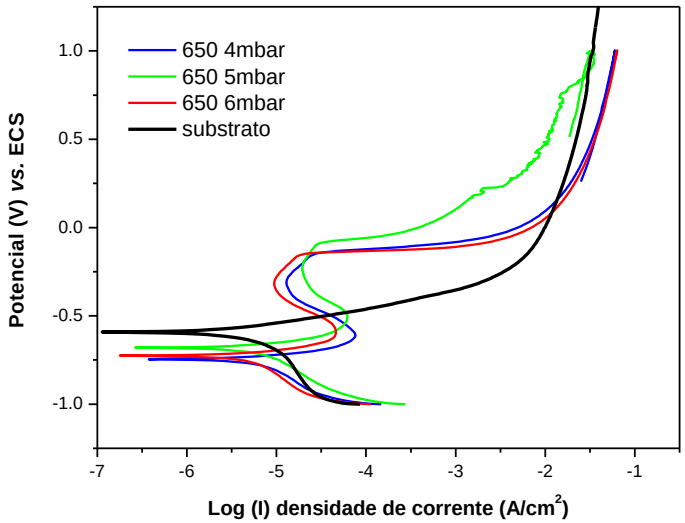


Figura 6 – Curvas de corrosão por polarização potenciodinâmicas das amostras nitretadas a 650˚C.

No caso das amostras nitretadas a 650ºC (Figura 6) o comportamento das curvas de polarização foram diferentes em relação às outras curvas, devido à maior temperatura de nitretação, tendo ocorrido apenas um potencial de corrosão com pequena região de passivação o que acarreta no rompimento quase imediato do filme formado. Além disso, o potencial de corrosão das amostras nitretadas é menor do que o potencial de corrosão do substrato. Deste modo pode-se considerar que a nitretação a esta temperatura prejudicou a resistência à corrosão do material.

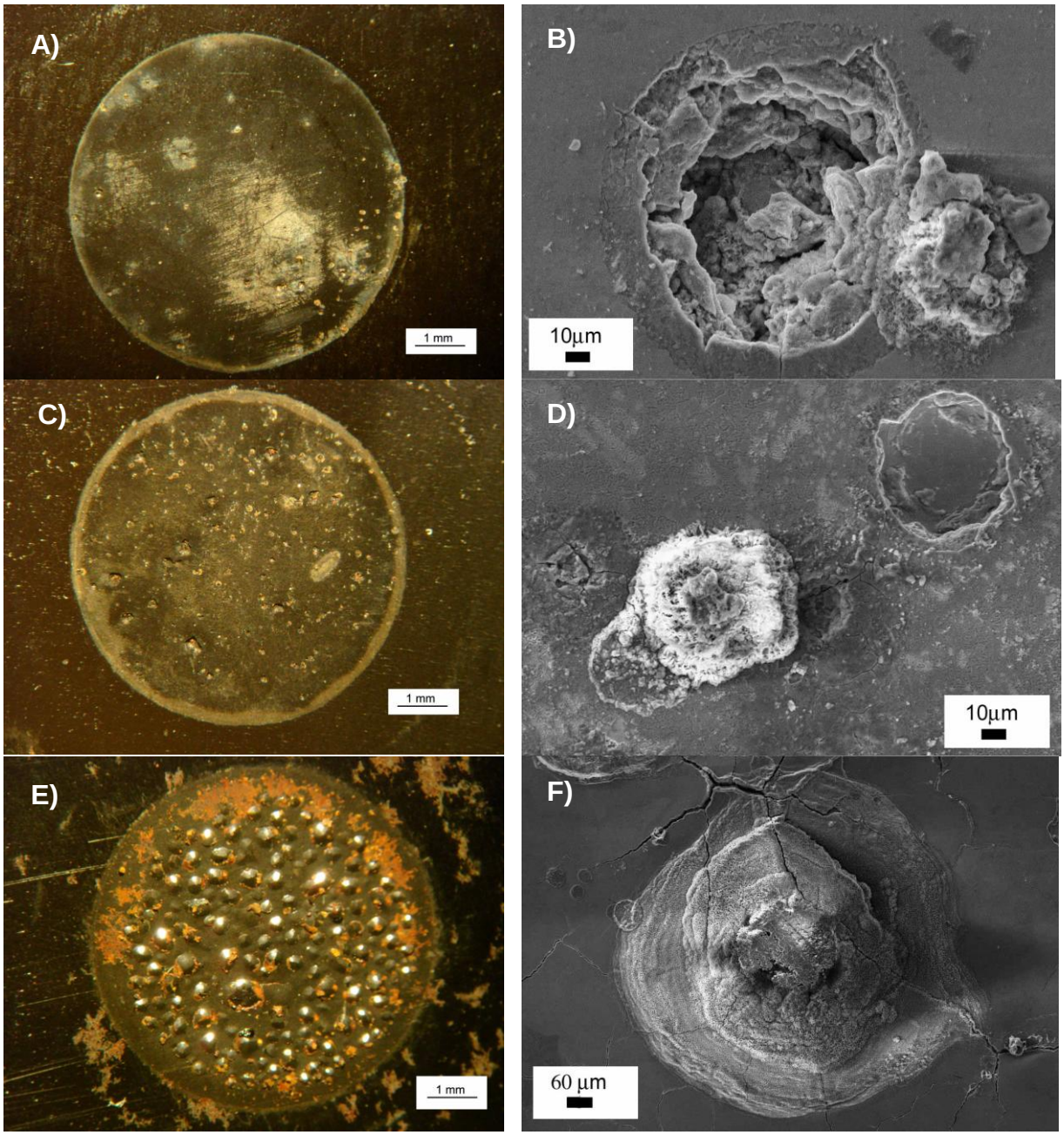
A figura 7 apresenta as micrografias ópticas e as obtidas por MEV de algumas amostras nitretadas. Para as mesmas temperaturas de tratamento não houve diferença significativa nas características da superfície após os ensaios de corrosão. Pode-se observar que nas amostras nitretadas a 450 e 550ºC a superfície corroída apresentou pites de diferentes tamanhos e distribuição, porém, no caso da amostra nitretada a 650ºC a superfície apresentou regiões onde a camada parece estufar de dentro pra fora. Este fenômeno deve ter ocorrido devido à penetração do eletrólito através da camada e subsequente formação de um produto de corrosão com volume maior que o do eletrólito e substrato separadamente, forçando a camada acima.

Análise de EDX feita sobre o produto de corrosão presente na superfície da amostra corroída (centro da Figura 7F) apresentou a seguinte composição:

Tabela 2 – Composição química do produto de corrosão da amostra nitretada a 650ºC/4mbar.

Elemento	% atômica
O	53.03
Cl	6.53
Fe	40.44

A proporção atômica Ferro/Oxigênio no produto de corrosão é de 0.76, valor próximo ao da molécula de Fe_2O_3 que é de 0.66, o que indica que o produto é composto principalmente por este óxido.



Figua 7 – Micrografias ópticas (A, C e E) e por MEV (B, D e F) das amostras nitretadas a: **A e B)** . 450˚C / 6mbar; **C e D)** 550˚C / 5mbar e **E e F)** 650˚C / 4mbar.

Conclusões

A nitretação a plasma formou zonas de difusões para todas as condições testadas. A partir da temperatura de 550ºC ocorreu também a formação de camadas brancas sobre essas zonas de difusão.

As espessuras das camadas formadas aumentaram com o aumento da temperatura de tratamento, mas não variaram com a pressão de tratamento.

Para todas as condições de nitretação foram identificadas as fases Fe_3N, Fe_4N, CrN e αFe sendo que com o aumento da temperatura ocorreu diminuição na fase mais rica em nitrogênio devido as diferenças entre velocidades de difusão e adsorção do Nitrogênio a temperaturas mais elevadas.

A nitretação aumentou a resistência à corrosão do aço H13 em água do mar para as amostras nitretadas a 450 e 550ºC, indicada pelo aparecimento de regiões passivas nas curvas de corrosão correspondentes e menores correntes e potenciais de corrosão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (proc. 150799/2008-0) e à CAPES (pela bolsa concedida à F.A.P. Fernandes e S.C. Heck).

Referências bibliográficas

1. RAUTER, R. O. **Aços ferramentas –** Seleção, tratamentos térmicos, pesquisa de defeitos. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora S.A., 1974. p. 119.
2. PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science**, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.
3. GENTIL, V. **Corrosão**, 5a ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2007.
4. BABOIAN, R.; TRESEDER, R.S. **Corrosion Engineers Reference Book**, 3ed., NACE, Houston, 2002.
5. ZAGONEL, L .F.; BASSO, R. L. O.; ALVAREZ, F. Precipitates Temperature Dependence in Ion Beam Nitrited AISI H13 Tool Steel. Plasma Processes and Polymers, v. 4, p. S736–S740, 2007.

*** * ***