

COMPORTAMENTO À CORROSÃO DO AÇO AISI 4140 NITRETADO SOB PLASMA EM DIFERENTES MISTURAS GASOSAS ¹

Fábio D. Pannoni ²
Carlos E. Pinedo ³

Resumo

O estudo foi realizado em barra laminada do aço AISI 4140. Amostras foram temperadas e revenidas a vácuo para dureza de 35 HRC. Os tratamentos termoquímicos foram realizados em um reator de Nitretação sob plasma Pulsado nas temperaturas de 500 e 550°C, utilizando as misturas gasosas: 5%N₂:95%H₂, 75%N₂:25%H₂ e 90%N₂:10%H₂, por 12 horas. Os resultados mostram que a microestrutura varia com nas diferentes concentrações de nitrogênio na mistura gasosa. Para 5%N₂ a camada nitretada é composta predominantemente pela Zona de Difusão (ZD) e nas concentrações superiores ocorre a formação da Camada de Compostos (CC). Em todos as condições foi verificado o endurecimento superficial para níveis máximos de ~ 700 HV e profundidade superior a 0,30 mm. A resposta à corrosão varia de acordo com a microestrutura superficial. Com 5%N₂, a CC não é capaz de interferir na resistência à corrosão apresentando uma resistência à corrosão comparável a do material sem nitretação. Entretanto, na presença da Camada de Compostos verifica-se uma elevação sensível da resistência à corrosão com o aparecimento da região de passivação para corrente da ordem de 10⁻⁵ A.

Palavras Chave: nitretação sob plasma, AISI 4140, endurecimento, corrosão.

CORROSION BEHAVIOR AFTER PLASMA NITRIDING STEEL AISI 4140 USING DIFFERENT GAS MIXTURES ¹

Abstract

The material for this work was the steel AISI 4140 received as hot rolled bar. Before nitriding were vacuum quenched and tempered to 35 HRC. DC-Pulsed Plasma Nitriding treatments were carried out at 500 e 550°C, with gas mixtures: 5%N₂:95%H₂, 75%N₂:25%H₂ and 90%N₂:10%H₂, by 12 hours. Results showed no compound layer formation for 5% N₂ content on the gas mixture. For high concentrations an extensive compound layer formation was observed. For all conditions hardening effect is efficient to increase surface hardness up to 700HV with nitrided case depth up to 0.30 mm. Corrosion behavior is strongly dependent of the surface microstructure after nitriding. When nitriding is carried out with 5%N₂, the insipient compound layer do not affect the corrosion behavior and the performance is comparable to that of material without nitriding. However, for high nitrogen contents the presence of compound layer increase significantly the corrosion resistance leading to the passivation of steel on the test condition.

Key Words: plasma nitriding, AISI 4140, hardening, corrosion.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de Julho de 2006, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

¹ Membro da ABM. Gerdau Açominas S.A.

² Membro da ABM. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Diretor Técnico, Heat Tech - Tecnologia em Tratamento Térmico e Engenharia de Superfície Ltda.

1 INTRODUÇÃO

A nitretação sob plasma tem sido utilizada em aços de baixa liga, aços ferramenta e aços inoxidáveis com o objetivo de elevar a dureza, objetivando otimizar suas propriedades tribológicas e de resistência à fadiga [1]. Entretanto, a nitretação também altera o comportamento com relação à resistência à corrosão, sendo o comportamento eletroquímico de aços nitretados dependente da microestrutura gerada na superfície [2-5].

De uma forma geral, o processo de nitretação resulta em reações metalúrgicas na superfície do aço, que conduzem à formação de uma Camada de Compostos (CC), comumente chamada de “*camada branca*”, constituída basicamente de nitretos do tipo ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N e localizada na superfície externa do material. Com a difusão progressiva do nitrogênio, forma-se a Zona de Difusão (ZD), constituída de uma região endurecida pela precipitação fina e homogênea de nitretos de ferro e/ou de liga, de ferrita saturada em nitrogênio, podendo ou não ter precipitados de nitretos em contornos de grão [1]. O processo de nitretação sob plasma possibilita controlar a microestrutura da superfície nitretada. Para isto, deve se controlar precisamente: a composição da mistura gasosa, a temperatura e o tempo de nitretação [6], Trabalhos anteriores [6,7] mostram que, sob condição de temperatura constante, existe um potencial limite para a formação da camada de compostos que depende da fração de nitrogênio na mistura gasosa e do tempo de nitretação. Abaixo deste potencial limite, a nitretação ocorre sem a sua formação sendo denominada “*nitretação brilhante*”.

Este trabalho estuda o comportamento eletroquímico do aço SAE 4140 nitretado sob plasma em diferentes temperaturas e potenciais de nitrogênio, objetivando relacionar esta propriedade com as diferentes microestruturas geradas na superfície nitretada, principalmente com relação ao papel da camada de compostos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste estudo foi utilizado o aço AISI 4140, recebido na forma de barras com diâmetro de 31,73 mm e microestrutura bruta de laminação na dureza média de 289 HB. A partir da barra foram cortadas amostras transversais com 5,0 mm de espessura. A superfície das amostras foi acabada com lixa 600.

Os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento foram realizados em fornos de mufla com sistema de retorta de vácuo. As temperaturas de tratamento foram aferidas com termopar externo Tipo K e indicador digital de temperaturas Yokogawa. As amostras foram temperadas em óleo, a partir de 870°C por 1 hora. O revenimento foi realizado a 570°C por uma hora. A caracterização microestrutural foi realizada por análise metalográfica em microscópio óptico. A preparação metalográfica seguiu os procedimentos normais de corte, lixamento e polimento. As amostras foram atacadas com Nital 2%.

O reator de nitretação sob plasma utilizado neste trabalho possui dimensões internas de 400 mm de diâmetro por 850 mm de altura, podendo tratar peças de até 500 kg. O processo é conduzido a vácuo e utiliza como gases o nitrogênio e hidrogênio, 99,999% de pureza para ambos. Este reator possui uma fonte de tensão DC pulsada como solução para problemas de abertura de arco e redução do efeito de catodo oco e uma câmara aquecida, opção importante para reduzir a intensidade de plasma necessária ao processo e assegurar o melhor perfil térmico dentro no

interior do forno. Os tratamentos termoquímicos foram realizados: (i) a 500 por 12 horas, utilizando mistura gasosa de composição: 5%N₂:95%H₂ e (ii) a 550°C por 12 horas, em misturas gasosas de 75%N₂:25%H₂ e 90%N₂:10%H₂.

O comportamento em corrosão foi estudado por ensaios potenciodinâmicos utilizando um potenciostato PAR EG&G 273A, disponível com célula plana. Como eletrólito foi utilizada uma solução 0,05M Na₂SO₄, acidificada com H₂SO₄ para um pH = 3. A taxa de varredura foi 1 mV/s e o potencial inicial - 250 mV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A microestrutura do material como recebido e após tratamento térmico são apresentadas na Figura 1. Observa-se na barra bruta de laminação a presença de ferrita acicular e perlita do tipo esboroadada. Após a têmpera e revenimento, verifica-se a formação de uma estrutura de martensita revenida fina e homogênea. A dureza média obtida após tratamento térmico de têmpera foi de 55,6 HRC e após revenimento: 35,6 HRC.

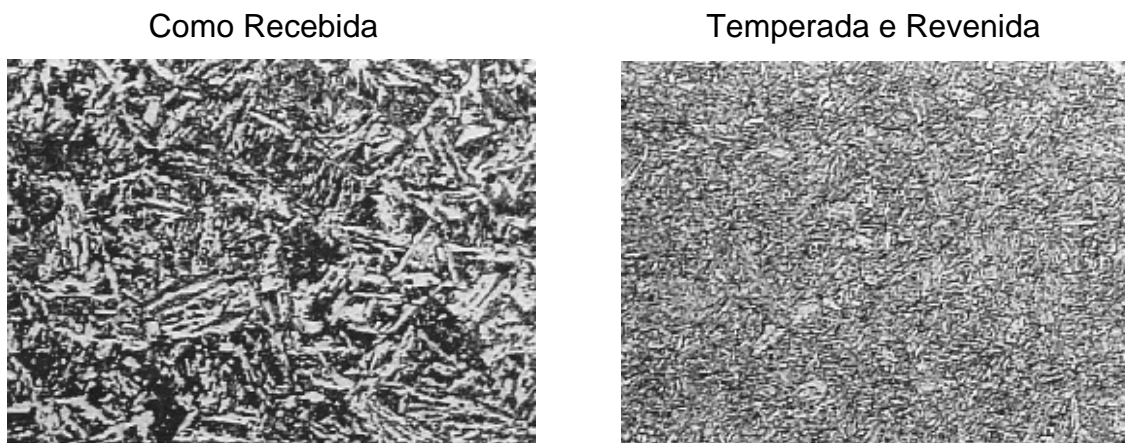


Figura 1 – Microestruturas do aço AISI 4140 no estado recebido, bruto de laminação, e após tratamento térmico. Nital 2%. 500x.

As microestruturas obtidas após a Nitretação sob Plasma são apresentadas na Figura 2. Verifica-se que a microestrutura superficial varia com as diferentes concentrações de nitrogênio na mistura gasosa. Para 5%N₂ a camada nitretada é composta predominantemente pela Zona de Difusão (ZD). Nas condições de elevado potencial de nitrogênio na mistura gasosa nitretante, ocorre a formação efetiva da Camada de Compostos (CC). Para 90%vol. de N₂ na mistura, ocorre a formação de nitretos em contornos de grão logo abaixo da CC. A condição limite para a formação da CC é francamente ultrapassada nas concentrações de N₂ empregadas na mistura gasosa. A literatura mostra que a CC do aço tipo AISI 4140 nitretado sob plasma é constituída de nitretos do tipo γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N [8]. A Tabela I apresenta as principais características microestruturais e de endurecimento obtidas nos tratamentos superficiais. A espessura da CC é 10 vezes maior para elevados potenciais de N₂. A profundidade de nitretação também é superior quando se aumenta o potencial de N₂, mas varia pouco comparando 75% e 90%vol. N₂.

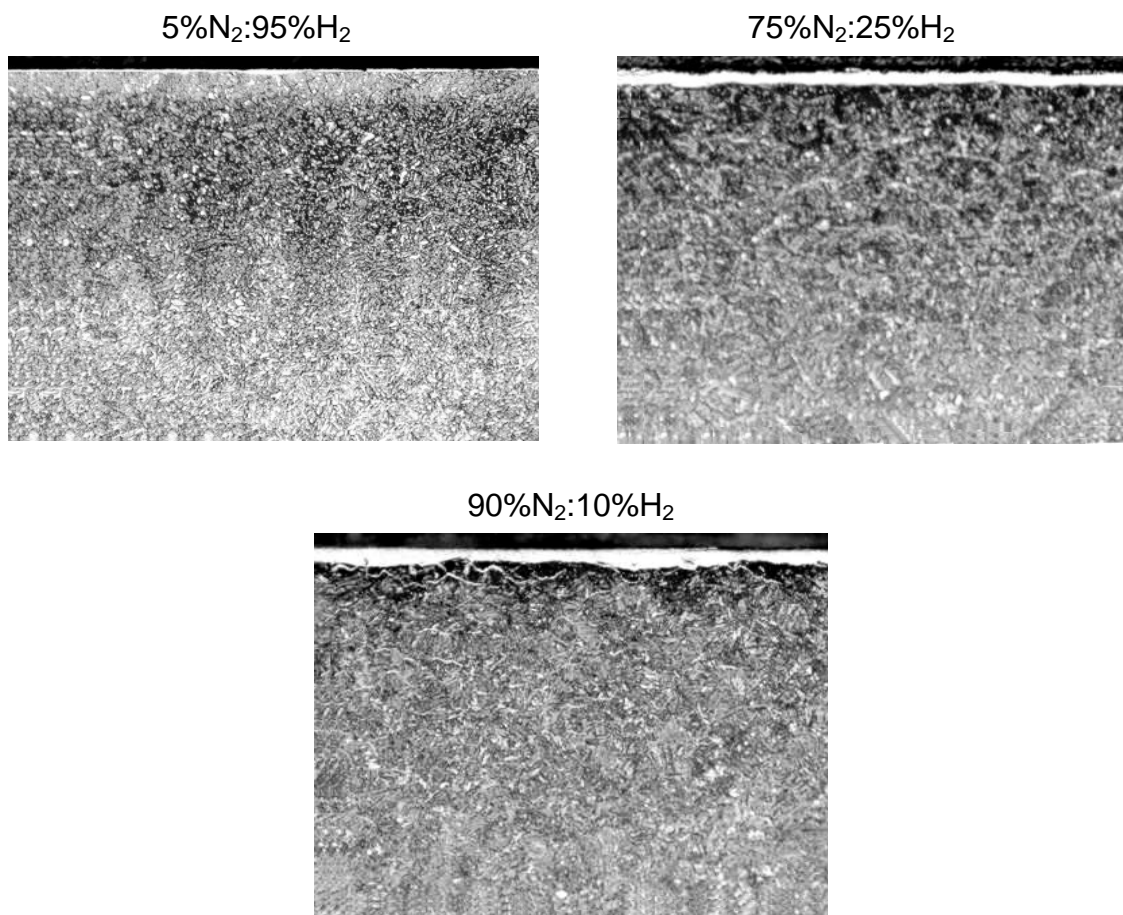


Figura 2 – Microestruturas das superfícies nitretadas sob plasma. Nital 2%. 500x.

Tabela I – Principais parâmetros medidos após a Nitretação sob Plasma.

	Espessura da C.C. (μm)	Profundidade de Nitretação (μm)	Dureza do Substrato (HRC)	Dureza Superficial (HV1,0)
5%N₂:95%H₂	1,7 \pm 0,2	320	30,6	691,3
75%N₂:25%H₂	12,1 \pm 2,2	430	31,1	672,3
90%N₂:10%H₂	13,5 \pm 4,2	450	29,0	690,3

Em todas as condições de nitretação estudadas, o endurecimento superficial foi eficiente para obter níveis próximos 700 HV, e profundidade superior a 0,30 mm, Tabela I. Os perfis de endurecimento para as condições estudadas são mostrados na Figura 3. Verifica-se que o maior endurecimento ocorre para a nitretação a 500°C. Quando a nitretação é realizada a 550°C a dureza máxima diminui. Nesta condição ocorre uma concorrência entre o efeito endurecedor da nitretação e a diminuição de dureza decorrente do super-revenimento da matriz beneficiada, fazendo com que o máximo potencial de endurecimento não seja atingido [9]. Resultado semelhante de dureza foi observado em aço 4140 PN [8] pelo efeito do tempo prolongado a temperatura constante.

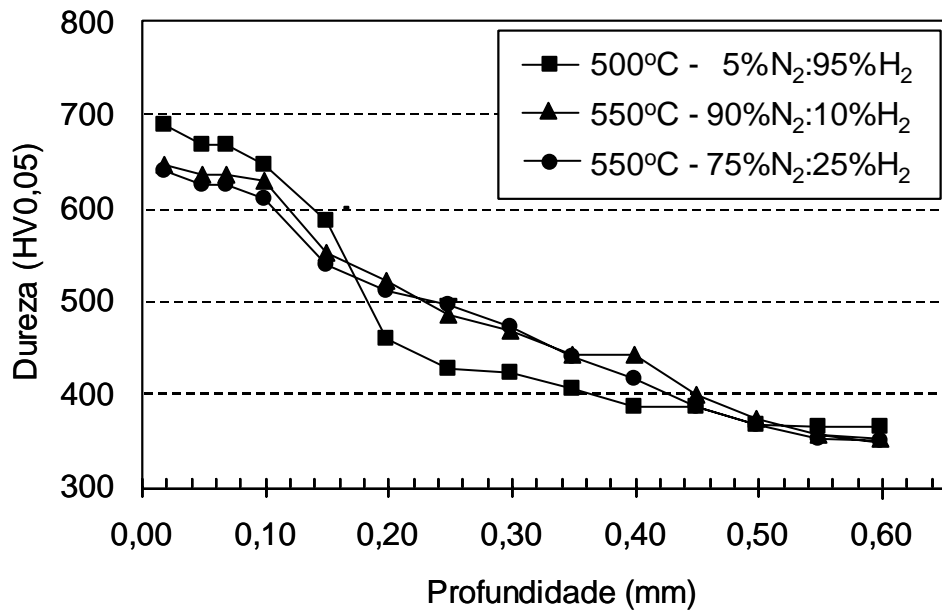


Figura 3 – Perfis de dureza obtidos após a Nitretação sob Plasma.

A resposta à corrosão varia de acordo com a microestrutura da camada nitretada. As curvas potenciodinâmicas para cada condição estudada são apresentadas na Figura 4. Verifica-se que o comportamento do material após a nitretação com potencial de 5%vol. N₂ é semelhante ao do material não nitretado. Nesta condição, a CC não é capaz de interferir na resistência à corrosão do aço e a ZD se comporta como o substrato não nitretado. A Figura 5 (a) (b) mostram que a corrosão generalizada consome a CC e se segue pela corrosão por pite.

Com o aumento da fração de N₂ na mistura gasosa nitretante e a formação intensa da CC, as curvas potenciodinâmicas, Figura 4, mostram uma elevação sensível da resistência à corrosão, inclusive com o aparecimento da região de passivação para corrente da ordem de 10⁻⁵ A. Nestas condições a CC é uma barreira eficiente para o processo corrosivo. As Figuras 5 (c) e (d) mostram que a CC sofre um ataque mínimo no ensaio potenciodinâmico e impede a nucleação de pites de corrosão. Melhoria semelhante foi observada no aço 4140 nitretado sob plasma, ensaiado eletroquimicamente em meio de NaCl 3% [10].

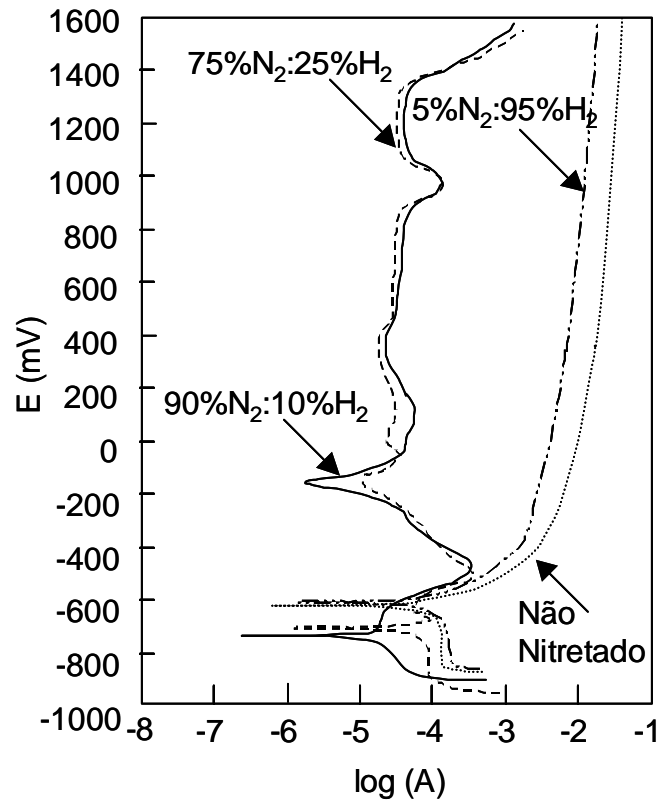


Figura 4 – Curvas potenciodinâmicas do aço AISI 4140.

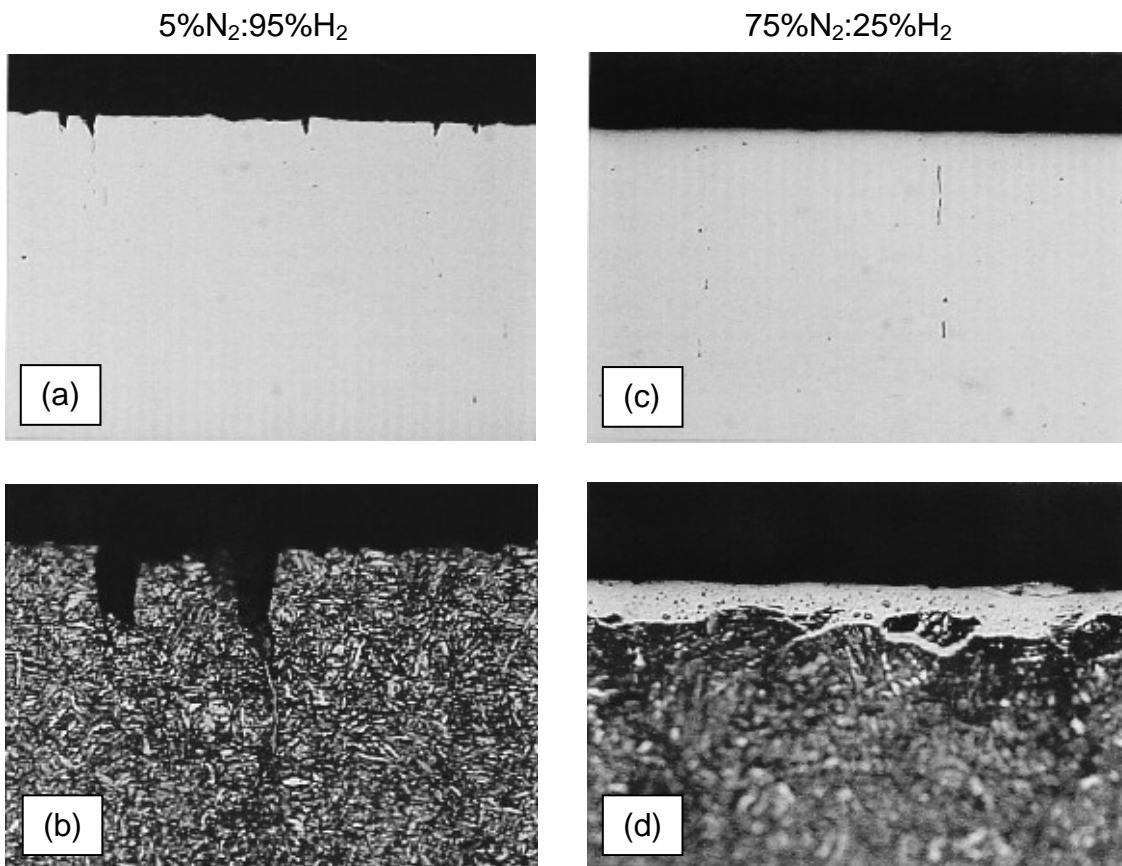


Figura 5 – Microestrutura na superfície após os ensaios potenciodinâmicos. (a) (c) sem ataque. 100x. (b) (d) Nital 2%. 500x.

A Figura 6 mostra as curvas potenciodinâmicas obtidas para o aço AISI 4140 nitretado sob plasma com CC em comparação com a do aço inoxidável martensítico tipo AISI 420. Observa-se claramente o efeito passivante decorrente da formação da CC. Nestas condições de nitretação a CC mostra-se capaz de promover uma elevação substancial na resistência à corrosão dos aços para construção mecânica.

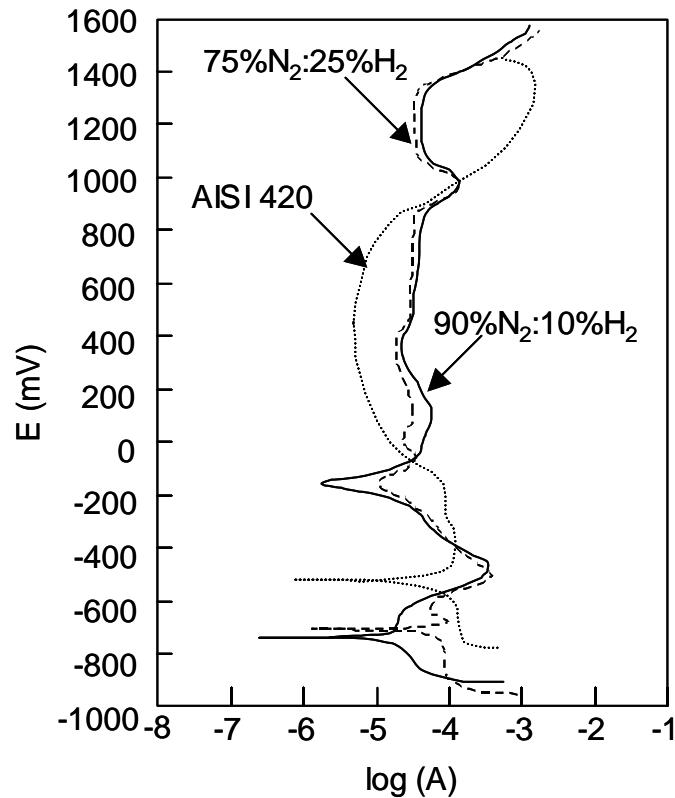


Figura 6 – Comparação entre as curvas potenciodinâmicas do aço AISI 4140 com o aço inoxidável AISI 420.

4 CONCLUSÕES

A nitretação com fração de 5% em volume de N_2 na mistura gasosa nitretante, a superfície nitretada exibe uma Camada de Compostos insipiente, predominando a Zona de Difusão. Para frações crescentes de nitrogênio, 75% e 90% em volume de N_2 , ocorre a formação intensa da Camada de Compostos com uma maior profundidade da Zona de Difusão.

Em todas as condições, a nitretação é eficiente para promover o endurecimento superficial para cerca de 700 HV. A dureza do substrato exibe uma queda após a nitretação, decorrente do tempo em temperatura de processo que promove o super-revenimento da martensita revenida original.

A resistência à corrosão é dependente da microestrutura da camada nitretada. Para fração de 5% em volume de N_2 , a resistência à corrosão não se altera e o comportamento do aço é semelhante a condição sem nitretação, com a presença de corrosão generalizada e por pite. Para altas concentrações de nitrogênio, 75% e 90% em volume de N_2 , a presença da Camada de Compostos eleva a resistência à corrosão e o aço exibe fenômeno de passivação para correntes de $10^{-5}A$.

REFERÊNCIAS

- 1 PINEDO, C.E. - "Nitretação por Plasma", IN: ANAIS DO I SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE, Ed. Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de Mogi das Cruzes, p. 13-26, 1995.
- 2 LU, Y.C., LUO, J.L., IVES, M.B., "Effects of Nitriding on the Anodic Behavior of Iron and Its Significance in Pitting Corrosion of Iron-Based Alloys", Corrosion, Vol. 47, p. 835-839, 1991.
- 3 MANKOWSKY, J., FLIS, J., "Effects of Plasma and Conventional Gas Nitriding on Anodic Behaviour of Iron and Low-Alloy Steel", Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, 244p., Warsaw, Poland, 1996.
- 4 CORDEIRO, D. B.; PINEDO, C. E.; KOBAYASHI-RANZINI, D. Y.; MONTAGNA, L. S.; ALONSO-FALLEIROS, N. – "Corrosion Resistance of Plasma Nitrided and Nitrocarburized Carbon Steel", In: 56th ABM ANUAL CONGRESS - INTERNATIONAL, Belo Horizonte/MG, Brazil, July 16 to 19, p. 791 - 799. CD ROM, 2001.
- 5 OLIVEIRA, S.D., PINEDO, C. E., TSCHIPTSCHIN, A. & PANNONI, F.D. – "Efeito da Nitretação por Plasma Pulsado na Resistência à Corrosão de um Aço Ferramenta Endurecível por Precipitação", In: 54º CONGRESSO ANUAL DA ABM, São Paulo-SP, 23-25 de Julho, 1999.
- 6 SUN, T. & BELL, T. - "Plasma Surface Engineering of Low Alloy Steel", Materials Science and Engineering, Vol. 140, p. 419-434, 1991.
- 7 FRANCO JR A. R., OSPINA C. M. G, TSCHIPTSCHIN A. P., "Análise Numérica e Experimental da Cinética de Nitretação a Plasma de Aços-Ferramenta", Tecnologia em Metalurgia e Materiais, Vol. 1, p. 6-11, 2004.
- 8 CORENGIA, P., YBARRA, G., MOINA, C., CABO, A., BROITMAN, E., "Microstructural and Topographical Studies of DC-Pulsed Plasma Nitrided AISI 4140 Low-Alloy Steel", Surface and Coatings Technology, V. 200, p. 2391-2397, 2005.
- 9 PINEDO C.E., "Estudo Morfológico e Cinético da Nitretação sob Plasma do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420", Tese de Doutorado, IPEN/USP, 176p., 2000.
- 10 P. CORENGIA, D. EGIDI, M. QUINTEIRO, G. YBARRA, C. MOINA E A. CABO, "Comportamiento Frente a la Corrosion de Aceros Nitridados por Plasma", In: 4^a JORNADA DE DESARROLLO E INNOVACIÓN, Instituto Nacional de Tecnologia Industrial, Argentina, p. 1-2, novembro, 2002.