

Efeitos da nitretação por plasma com pós-oxidação e por banho de sal na resistência à corrosão de um aço ferramenta

RANALLI, G. A. ^I; PALLONE, A. S. N. ^I; PEREIRA, V. F. ^I; OLIVEIRA, R. G. ^I; MARIANO, N. A. ^{II}

^I Universidade São Francisco – USF – Rua Alexandre Rua Barbosa, 45 – Centro CEP: 13251-900, Itatiba, SP, Brasil.

e-mails: gilberto.ranalli@thyssenkrupp.com, neto.pallone@gmail.com, victorfpereira@gmail.com, rafaelg_85@hotmail.com

^{II} Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL - Campus Poços de Caldas, Rua Corumbá, 72 - Jardim dos Estados CEP: 37701-070, Poços de Caldas, MG, Brasil.

e-mail: neideaparecidamariano@gmail.com

RESUMO

A nitretação consiste de um tratamento de endurecimento superficial, sob a ação de um ambiente nitrogenado, a temperatura e tempo determinados, podendo ser convencional (líquida e gasosa) ou por plasma. Neste trabalho foi utilizado o aço ferramenta AISI H10 modificado, nitretado a plasma com pós-oxidação e em banho de sal, visando à obtenção de uma camada com elevada dureza e resistente à corrosão. A microestrutura da camada nitretada foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios-X. A profundidade efetiva da camada foi determinada pelo perfil de microdureza e a resistência à corrosão foi avaliada em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ de cloreto de sódio, por ensaios de polarização potenciodinâmicos, e por ensaios em câmara de névoa salina. A microestrutura obtida após o tratamento térmico prévio de têmpera e revenimento, foi uma matriz constituída de martensita revenida, com a presença de carbonetos esferoidizados, dispersos homogeneamente na matriz. A camada nitretada produzida pelo tratamento em banho de sal apresentou camada de difusão com 150µm de profundidade e camada composta porosa e fragilizante, com espessura de aproximadamente 10µm. A camada nitretada produzida pelo tratamento a plasma com pós-oxidação apresentou camada composta compacta e homogênea, com até 7µm de espessura, e camada de difusão com nitretos precipitados em rede. As superfícies nitretadas a plasma com pós-oxidação apresentaram maior resistência à corrosão quando exposta em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Palavras chaves: aço ferramenta, nitretação por plasma, corrosão.

Effects of plasma nitriding with post-oxidation and of salt bath on the corrosion resistance of a tool steel

ABSTRACT

Nitriding consists of a surface hardening treatment under a nitrogen atmosphere during a certain time and temperature that may be performed by a conventional procedure (liquid or gaseous) or using plasma. The material used in the present work was a modified type AISI H10 tool steel that has been nitrided by plasma and salt bath procedures with the objective to produce a layer with high toughness and corrosion resistant. The microstructure of the nitrided layer was characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The layer effective depth was determined by micro-hardness profiling and the corrosion resistance was evaluated by dynamic polarization tests in an aqueous solution of sodium chloride 0,5 mol L⁻¹ and also by testing in a salty spray camera. The microstructure obtained after the previous heat treatment of quenching and tempering consisted of a tempered martensite matrix containing a homogeneous dispersion of spheroidized carbides. The nitrided layer produced by the salt bath treatment presented a diffusion layer with a depth of 150µm and an embrittled compound layer with a thickness of about 10µm. The nitrided layer created by the plasma treatment with post-oxidation presented a homogeneous compound layer with thickness of up to 7µm and a diffusion layer with a network of nitride precipitates the surfaces that were plasma nitrided with post-oxidation presented a better resistance to corrosion in aqueous 0,5 mol L⁻¹ NaCl solution.

Keywords: tool steel AISI H10, plasma by nitriding, corrosion.

1 INTRODUÇÃO

A indústria metal-mecânica, em especial a indústria de moldes e matrizes, tem buscado tratamentos térmicos e de superfície que aumentem a vida útil de ferramentais, reduzindo os custos industriais. Em geral, são empregados os aços ferramenta para trabalho a quente, na confecção de ferramentas industriais para a conformação de metais em altas temperaturas. As propriedades necessárias para esses aços são: resistência à deformação na temperatura de trabalho, resistência ao impacto, resistência à corrosão e ao desgaste às temperaturas de serviço, boa usinabilidade e boa resistência à trinca a quente [1-4]. As ferramentas confeccionadas com este tipo de aço são frequentemente expostas a serviços que exigem resistência à corrosão. Assim, minimizar os efeitos dos processos de corrosão tem sido um desafio para a indústria, uma vez que os materiais processados reagem com os metais e óxidos metálicos, acelerando o desgaste da ferramenta [5,6].

Nos últimos anos, foram desenvolvidas diversas técnicas de tratamentos de superfície que visam alteração das propriedades superficiais do metal base, formando uma camada de proteção, quimicamente estável e fortemente aderente em sua superfície, de modo a aumentar a vida útil do componente, sem alterar as propriedades do núcleo do material. A principal razão para esse crescimento é que as falhas (principalmente por corrosão e desgaste), que ocorrem em componentes e peças de aplicações tecnológicas, concentram-se na superfície, requerendo dessa maneira, propriedades superficiais diferentes das do núcleo do material.

Os principais tratamentos na engenharia de superfície são: cementação, nitretação em banho de sal, nitretação por plasma, implantação iônica, deposição por processos CVD (*chemical vapor deposition*) e PVD (*physical vapor deposition*) ou modificação composicional da superfície por laser. As disponibilidades desses tratamentos superficiais abrem novas possibilidades na melhoria das propriedades dos componentes para uma dada aplicação [7-9].

A nitretação pode ser convencional (líquida e gasosa) ou a plasma (ou iônica). A nitretação convencional em banho de sal é um tratamento termoquímico, no qual é necessário a adição de calor, elementos químicos na superfície do aço e execução de banho de sais a base de bário, cianeto, estrôncio, cianato, carbonatos, nitratos, nitritos, entre outros.

A nitretação por plasma, é um dos processos termoquímicos que alcançou elevado nível de aceitação industrial nos últimos anos, em detrimento da nitretação líquida ou gasosa, especialmente nos países industrializados, devido às grandes vantagens deste processo sobre os métodos convencionais como: aumento da vida útil dos componentes, não produção de rejeitos poluentes, economia de energia, redução no tempo de processamento e o não requerimento de acabamento adicional após nitretação. Essa técnica foi patenteada por J. J. Egan nos E. U. A., em 1931 e por Bernhard Berghaus em 1932 na Suíça, porém a utilização industrial ocorreu somente nos anos 60 [10,11].

O tratamento superficial de nitretação por plasma difere dos outros tratamentos superficiais por usar o fenômeno de descarga luminescente. A nitretação a plasma consiste num processo de revestimento galvânico que utiliza o princípio de uma substância portadora de corrente entre dois eletrodos (anodo e catodo). A substância portadora da corrente é gás nitrogênio sob baixa pressão, utilizando uma tensão elevada, o gás é excitado e ionizado, resultando num brilho ou incandescência [12,13].

Dependendo dos parâmetros do processo, a difusão atômica do nitrogênio no aço pode produzir duas camadas superficiais distintas: a camada composta e a camada de difusão. A camada composta (também chamada de camada branca) é constituída de nitretos de ferro γ' (Fe_4N) quando em concentrações excedentes a 5,5%N (em peso) e/ou ϵ ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$) quando em concentrações acima de 7,35%N (em peso). A camada composta, devido à sua morfologia, pode levar o ferramental à quebra prematura, diminuindo a vida útil do material, podendo ser considerado que a fase ϵ é um microconstituente duro e a fase γ' um microconstituente tenaz. A formação e composição da camada branca dependem da mistura gasosa utilizada no processo iônico [14-18].

Abaixo da camada composta, é formada a camada de difusão, constituída por nitretos formados devido à reação do nitrogênio, com elementos de maior afinidade com o nitrogênio tais como: ferro, alumínio, cromo, vanádio, molibdênio [14]. A camada de difusão também depende do tempo e da temperatura e pode ser formada com espessuras acima de 0,10 mm. Sabe-se que é nessa região que a resistência à fadiga térmica e mecânica são determinadas. A zona de difusão de uma camada nitretada, apresenta a microestrutura original do núcleo, com algumas soluções sólidas e precipitações de nitretos [19,20].

Neste trabalho foi utilizado o aço ferramenta AISI H10 mod. (modificado), empregado na confecção de ferramentas para forjamento a quente de peças automotivas. Os corpos de prova foram tratados

termicamente, por nitretação em banho de sal e nitretação com pós-oxidação por plasma pulsado, mediante o controle da mistura gasosa. O objetivo foi avaliar a evolução quanto a estrutura cristalina da camada tratada, dureza superficial e resistência à corrosão em solução aquosa de NaCl.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 1 mostra a composição química nominal do aço ferramenta AISI H10 mod. utilizado neste trabalho, obtida por espectroscopia de emissão ótica. Este aço apresenta um teor de silício menor que o convencional, com o objetivo de diminuir a fragilidade a quente e aumentar a tenacidade [21]. O aço foi tratado termicamente nas mesmas condições das ferramentas utilizadas para forjamento a quente de peças automotivas.

Tabela 1: Composição química do aço ferramenta AISI H10 modificado (% em peso)

C	Mn	Si	Cr	Mo	V	P	S
0,36	0,32	0,39	2,96	2,86	0,41	0,028	0,002

O aço foi inicialmente submetido ao tratamento térmico de recozimento nas condições: austenitização a 850°C por 2 horas e resfriamento dentro do forno até a temperatura de 600°C, com posterior resfriamento ao ar livre. A partir do aço recozido foram usinados corpos de prova cilíndricos com 10 mm de diâmetro e 10 mm de espessura.

Posteriormente os corpos de prova foram submetidos a tratamento térmico de têmpera, que consistiu na austenitização a 1030°C por 2 horas com posterior têmpera a vácuo, com injeção de nitrogênio até temperatura de 60°C, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente. Foi realizado um triplo revenido nas condições: primeiro revenido a 540°C por 4 horas, segundo revenido a 600°C por 2 horas e terceiro revenido a 530°C por 2 horas, todos seguidos de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

Uma parte dos corpos de prova temperados e revenidos foram nitretados em banho de sal: pré-aquecimento a 400 ± 20°C, por 60 minutos e 3 horas em banho de sal a 570 ± 5°C, seguido de resfriamento em óleo de têmpera aquecido a 60°C. E outra parte dos corpos de prova foi nitretada em um reator a plasma pulsado, desenvolvido na Plasma LIITS (Laboratório de Implantação Iônica e Tratamento de Superfícies).

A mistura de gás utilizada consistiu de nitrogênio (N₂) e hidrogênio (H₂), todos com pureza de 99,99%. Com propósitos de limpeza, as amostras foram submetidas a um plasma inicial de argônio e hidrogênio durante o aquecimento até a temperatura de trabalho (510°C).

Após o término do processo, as amostras foram submetidas a um resfriamento sob vácuo dentro da câmara de tratamento. Posterior a nitretação, com as amostras ainda no reator a plasma, foi realizado uma pós-oxidação superficial *in situ* com CO₂. A Tabela 2 mostra os parâmetros utilizados no tratamento de superfície de nitretação a plasma e pós-oxidação.

Tabela 2: Parâmetros utilizados na descarga de nitretação e pós-oxidação a plasma

Parâmetros	Valores utilizados	
	nitretação	pós-oxidação
Composição dos gases	H ₂ : 80%; N ₂ : 20%	CO ₂
Temperatura	510°C	450°C
Tempo	760 min (12h)	45 min

Após os tratamentos de superfície os corpos de prova foram cortados perpendicularmente à superfície tratada, embutidos em baquelite, lixados em lixa de carbetto de silício com granulações entre 220 e 1200 mesh, com posterior acabamento superficial com pasta de diamante de 7µm, 3µm e 1µm, para que a morfologia da seção transversal e a profundidade da camada nitretada fossem analisadas por microscopia eletrônica de varredura. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi da marca Leica, modelo Stereoscan 440. A camada nitretada e a microestrutura do metal base foram reveladas após imersão em reagente Nital 5% (solução de ácido nítrico diluído a 5% em álcool etílico).

Para estudar as características de endurecimento do substrato, foram realizadas medidas de microdureza Vickers, num microdurômetro da marca Reicherter, modelo KL2, utilizando carga de 0,5 Kgf,

tempo de impressão de 15 segundos. As medidas foram realizadas ao longo da profundidade da zona de difusão, levando à determinação do gradiente de microdureza, segundo a norma ASTM E384-05 [22]. O critério adotado para considerar o endurecimento do substrato pela camada de difusão obedece a norma DIN 50190 [23], que define a profundidade de camada de difusão (NHT) como sendo a profundidade da camada onde a dureza está com 50 HV_{0,5} acima da dureza do núcleo do substrato, conforme a equação (1):

$$\text{NHT} = \text{Dureza do Núcleo (medido em HV}_{0,5}) + 50 \text{ HV}_{0,5} \quad (1)$$

Para a identificação das fases cristalinas formadas na superfície das amostras, foi utilizada a técnica de difração de raios-X, em um difratômetro Rigaku, modelo Gergerflex, com radiação K α do Cobre.

Os ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica foram realizados de acordo com a norma ASTM G5-94 [24]. Foram preparados os eletrodos de trabalho com as amostras temperadas e revenidas, nitretadas em banho de sal e nitretadas a plasma (área de 78 mm²). Foi usado um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e o contra-eletrodo (ou auxiliar) de platina. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de NaCl, exposto à atmosfera, pH=5,8 e na temperatura ambiente (~25°C).

As curvas de polarização foram obtidas de modo potenciodinâmico, na qual o potencial foi varrido continuamente em função do tempo, sendo que a corrente foi medida com a variação do potencial. Para a realização dos ensaios de corrosão foi utilizado um potenciostato da marca Microquímica, modelo MQPG-01, conectado a uma célula eletroquímica. As curvas de polarização foram programadas para iniciar após estabilização do potencial em circuito aberto, ou se não registrasse uma variação de 1mV por um período de 180 segundos, este potencial de início da varredura foi definido como potencial de corrosão. Os ensaios foram realizados com velocidade de varredura constante igual a 1mV/s. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. A partir das curvas de polarização foi obtido o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), utilizando o método de extrapolação de Tafel.

Utilizando os valores de densidade de corrente de corrosão, obtidos para as superfícies temperadas e revenidas, como referência, (I^o_{corr}), e para as superfícies nitretadas sob diferentes condições (I_{corr}), foi determinada a eficiência de proteção do tratamento, determinada pela equação (2) [25]:

$$\text{eficiência(\%)} = \left[1 - \frac{I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^{\text{o}}} \right] \quad (2)$$

Também foram realizados ensaios de corrosão em câmara de névoa salina (*salt spray*), conforme a norma ASTM B117-97 [26]. Foi utilizada uma câmara tipo Corrotest, na qual as amostras foram colocadas e exposta a uma névoa de solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹, sob temperatura de 35±2°C, pH entre 6,8–7,2 e pressão entre 10 e 25 psi. As amostras foram avaliadas por microscopia ótica após 1, 4, 24, 48 e 72 horas na câmara de *salt spray*, a cada etapa de avaliação os corpos de prova foram lavados em água desmineralizada e secados com jato de ar quente. Esse procedimento teve como objetivo determinar o tempo para a nucleação de pites nas superfícies das amostras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o difratograma da camada das amostras sem tratamento de nitretação (apenas temperado e revenido), nitretada em banho de sal e nitretada com pós-oxidação a plasma. O espectro da amostra temperada e revenida mostra somente os picos característicos correspondentes à fase α -Fe, original do aço.

No espectro da amostra após o tratamento de nitretação e pós-oxidação a plasma, foram identificadas as fases γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_{2,3}N e Fe₃O₄. Picos associados com a fase magnetita (Fe₃O₄) também são observados, sem a presença da fase hematita (Fe₂O₃), fase indesejável uma vez que é pouco resistente à corrosão, além de ter baixa resistência mecânica. As intensidades relativamente pequenas desses picos associados a Fe₃O₄ são devido a sua espessura micrométrica. Deve-se notar que não foram observados picos associados a precipitados de nitretos de cromo, garantindo o bom comportamento do aço frente a processos de corrosão durante o serviço. Na amostra nitretada em banho de sal as fases identificadas na superfície foram γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2,3}N, confirmando a presença da camada de compostos. Nota-se maior intensidade do pico referente à fase ϵ -Fe_{2,3}N, a qual tem como característica maior dureza e menor tenacidade, podendo levar à fragilidade da camada. Os resultados obtidos por difração de raios-X, concordando com as fotomicrografias obtidas por microscopia.

O aumento sutil da largura dos picos a metade da altura é característico de um pequeno aumento da desordem, formação de finos nitretos e defeitos na rede cristalina, devido a incorporação do nitrogênio.

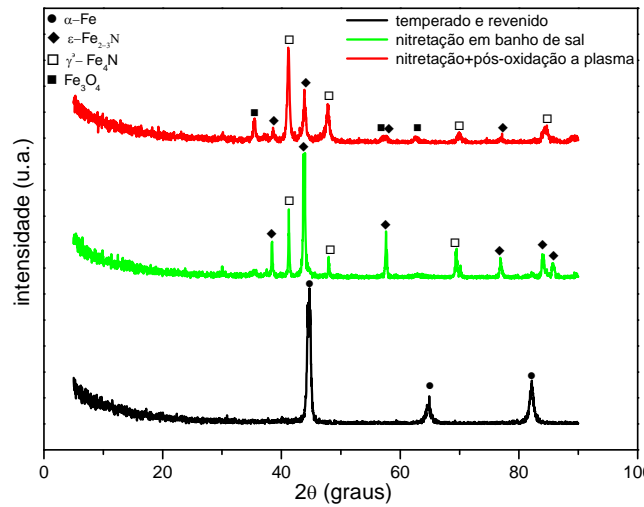


Figura 1: Difratoograma de raios-X do aço AISI H10 mod. temperado e revenido e nitretado.

A Figura 2a mostra a microestrutura do aço após o recozimento e observa-se uma matriz ferrítica com carbonetos parcialmente esferoidizados e distribuídos de forma homogênea. A Figura 2b mostra a microestrutura do aço após a têmpera e revenido e observa-se que a matriz é constituída de martensita revenida, com a presença de finos carbonetos dispersos homogeneamente na matriz.

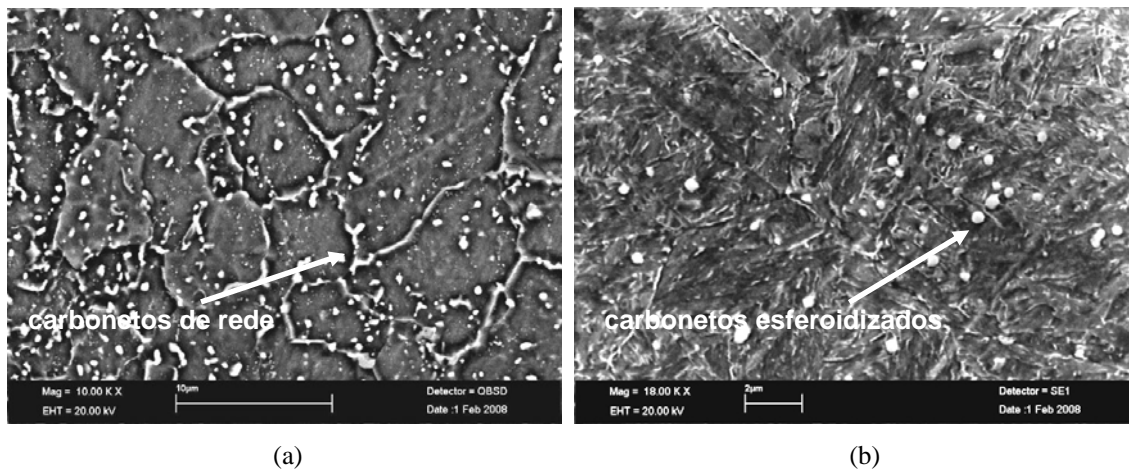


Figura 2: Micrografia do aço AISI H10 mod. obtida por microscopia eletrônica de varredura. (a) Após recozimento. (b) Após têmpera e revenido. Ataque químico Nital 5%.

A Figura 3a, obtida por microscopia eletrônica de varredura, mostra a camada nitretada em banho de sal do aço AISI H10 mod. Observa-se a formação da camada de difusão (região escura) e da camada de compostos (ou também chamada camada branca), a qual é comumente constituída por nitretos de ferro γ' -Fe₄N e nitretos de ferro ϵ -Fe_{2,3}N. Observou-se que a camada composta apresentou espessura de aproximadamente 10µm e elevado grau de porosidade, característico do processo de tratamento por nitretação em banho de sal, devido à ocorrência de uma etapa aerada para promover a oxidação do sal nitretante e conseqüente produção de carbono e nitrogênio durante o processo de difusão. A camada de difusão apresenta-se com aproximadamente 130µm de espessura e nela é possível observar a formação da rede de nitretos precipitados em contorno de grão em toda extensão da camada de difusão.

A Figura 3b mostra que a nitretação a plasma nas condições: concentração de 20% $[(N_2 / N_2 + H_2)]$, durante 12 horas e na temperatura de 510°C, resultou na formação de uma camada composta homogênea e sem porosidade (com aproximadamente 7 µm) e uma camada de difusão com nitretos em rede precipitados em contornos de grãos (com aproximadamente 170 µm).

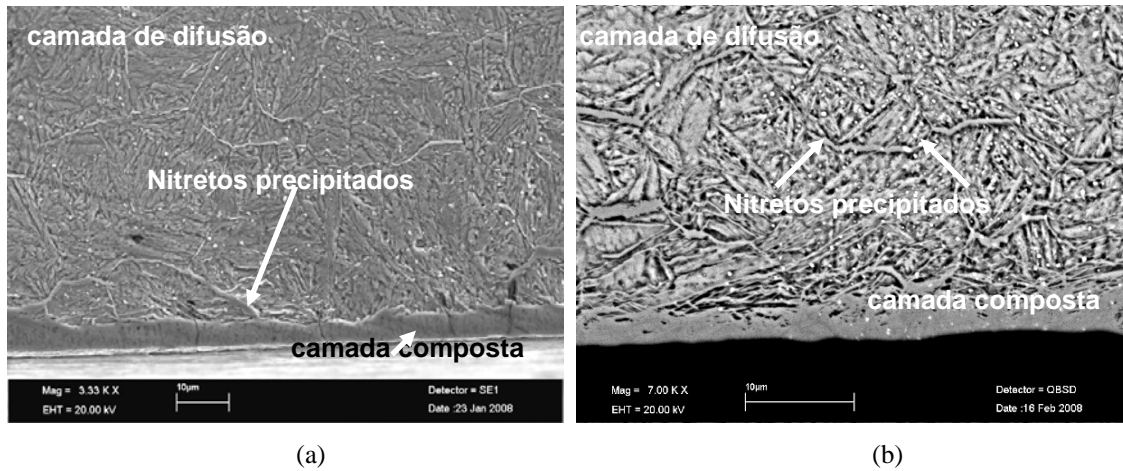


Figura 3: Micrografia do perfil da camada nitretada do aço AISI H10 mod., obtida por microscopia eletrônica de varredura. (a) Após nitretação em banho de sal. (b) Após nitretação a plasma. Ataque químico Nital 5%.

A Figura 4 mostra o perfil de microdureza em Vickers, obtido nas camadas após nitretação em banho de sal e a plasma, e para efeito de comparação também foi apresentado o perfil de microdureza da superfície do aço sem tratamento superficial (na condição temperado e revenido). As curvas mostram uma dureza considerável na superfície, decaindo gradualmente para a dureza do núcleo. As superfícies após nitretação em banho de sal apresentaram dureza de 1100 ± 30 HV e após nitretação a plasma foi de 1065 ± 15 HV. Para efeito de avaliação do enriquecimento da camada nitretada foi considerado o ganho de no mínimo 50HV, acima do valor de dureza do núcleo, conforme a norma DIN 50190 [23]. Considerando esse critério, a profundidade da camada de difusão foi de 150µm, tanto para a amostra nitretada em banho de sal como a plasma.

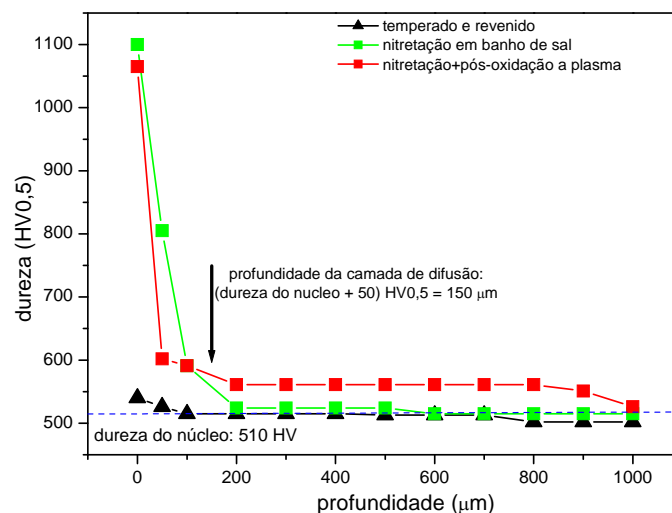


Figura 4: Perfil de microdureza Vickers obtido nas camadas nitretadas em banho de sal e a plasma e na amostras sem tratamento superficial (na condição temperado e revenido).

A Figura 5 mostra as curvas de polarização obtidas para as superfícies do aço: temperado e revenido, nitretado em banho de sal e nitretado a plasma; após imersão de cada uma das superfícies em

solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 5,8, aerada naturalmente e sob temperatura de aproximadamente 25°C.

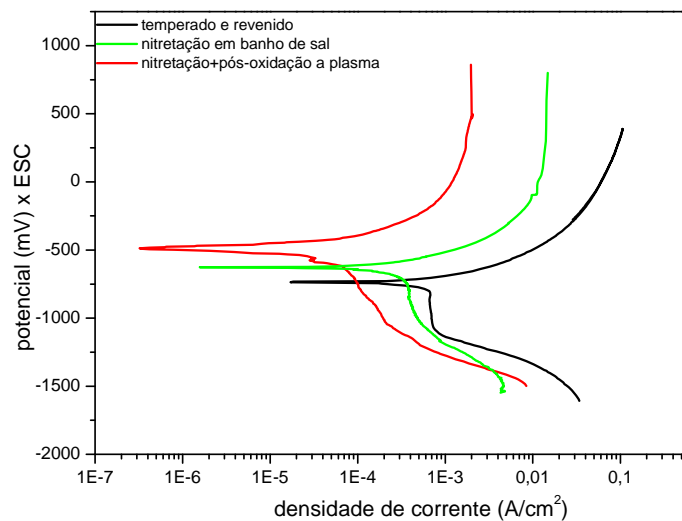


Figura 5: Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., nitretadas em banho de sal, a plasma e após tratamento térmico de têmpera e revenido.

De um modo geral, o potencial de corrosão, E_{corr} , é o potencial que indica o início do processo de corrosão e seu valor corresponde ao ponto de menor densidade de corrente na curva de polarização. A densidade de corrente por sua vez é um indicador da velocidade das reações de corrosão, ou seja, maior corrente, maior corrosão. Os resultados mostram que as amostras do aço AISI H10 mod. nitretadas tanto a plasma quanto a sal, apresentaram maior resistência à corrosão quando comparadas com o mesmo aço sem tratamento. As densidades de corrente anódica e catódicas para as superfícies nitretadas tanto a plasma quanto a sal foram sistematicamente menores do que as das superfícies do aço sem tratamento e que o potencial de corrosão (E_{corr}) das superfícies nitretadas foi mais positivo do que o E_{corr} da superfície sem tratamento.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de corrosão (potencial de corrosão, E_{corr} , e densidade de corrente de corrosão, I_{corr}) e a eficiência de proteção contra a corrosão obtidos a partir da Figura 5.

A amostra nitretada em banho de sal, apesar de apresentar uma camada composta com aproximadamente 10µm de espessura, apresentou um elevado grau de porosidade, levando a uma menor resistência à corrosão, quando comparada com a nitretação a plasma. Lembrando que é a camada composta é a que favorece a resistência à corrosão e ao desgaste, devido à formação de nitretos estáveis na camada.

Tabela 3: Parâmetros de corrosão das superfícies do aço ferramenta AISI H10 mod., expostas em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹

Tipo de tratamento	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	Eficiência (%)
Temperado e revenido	-738±20	2,85 (±0,22)x10 ⁻⁴	Padrão
Nitretação em banho de sal	-620±15	1,14 (±0,15)x10 ⁻⁴	60
Nitretação+pós-oxidação a plasma	-484±17	7,61 (±0,08)x10 ⁻⁶	97

Os resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmicos foram confirmados pelos resultados de *salt spray*. As amostras foram avaliadas após 1, 4, 24, 48 e 72 horas na câmara de *salt spray*, as micrografias apresentadas se referem às avaliações após 1 e 72 horas.

A Figura 6 mostra as micrografias da superfície das amostras recozida e temperada/revenida, após 1 hora e 72 horas em ensaio de *salt spray*. Observou-se que após 1 hora em exposição a superfície da amostra revenida apresentou vários pontos de corrosão e após 72 horas ocorreu intensa corrosão por pite, conforme

mostram as Figuras 6a e 6b. A Figura 6c mostra que após 1 hora em exposição em ensaio de *salt spray*, a superfície da amostra temperada e revenida, apresentou somente um ponto com início de corrosão. Após 4 horas foram observados poucos pontos com pites e somente a partir de 24 horas foram observados vários pontos de corrosão que aumentaram após 48 e 72 horas (Figura 6d).

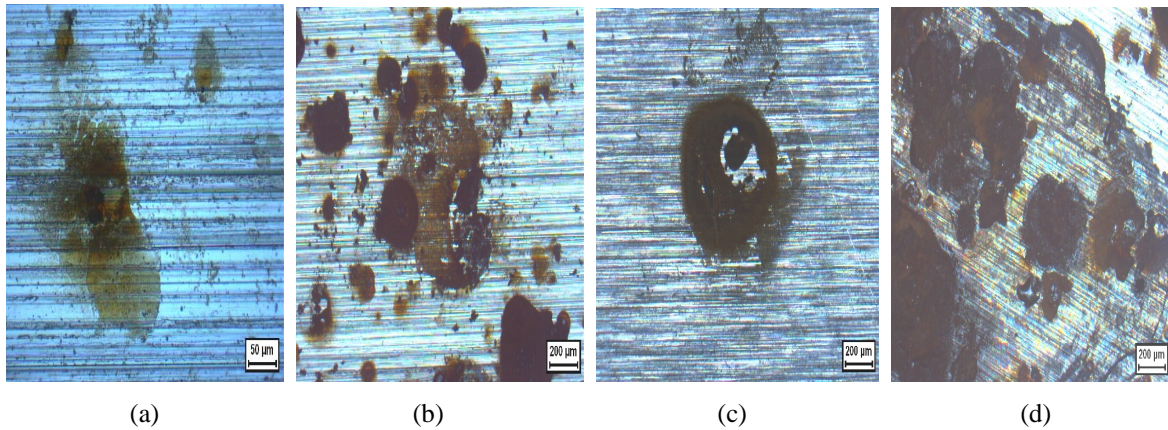


Figura 6: Micrografia da superfície, após ensaio de *salt spray*. (a) Amostra recozida após 1h; (b) Amostra recozida após 72h; (c) Amostra temperada e revenida após 1h; (d) Amostra temperada e revenida após 72h.

A Figura 7 mostra as micrografias da superfície das amostras nitretada em banho de sal e nitretada a plasma com pós oxidação, após 1 hora e 72 horas em ensaio de *salt spray*. Foi observado que após 1 hora em exposição a superfície da amostra nitretada em banho de sal não apresentou pontos de corrosão nesse período. A partir de 4 horas foram observados pontos com início de corrosão e somente após 24 horas foi verificado a presença de vários pontos de corrosão que aumentaram de forma moderada após 48 e 72 horas, conforme mostram as Figuras 7a e 7b.

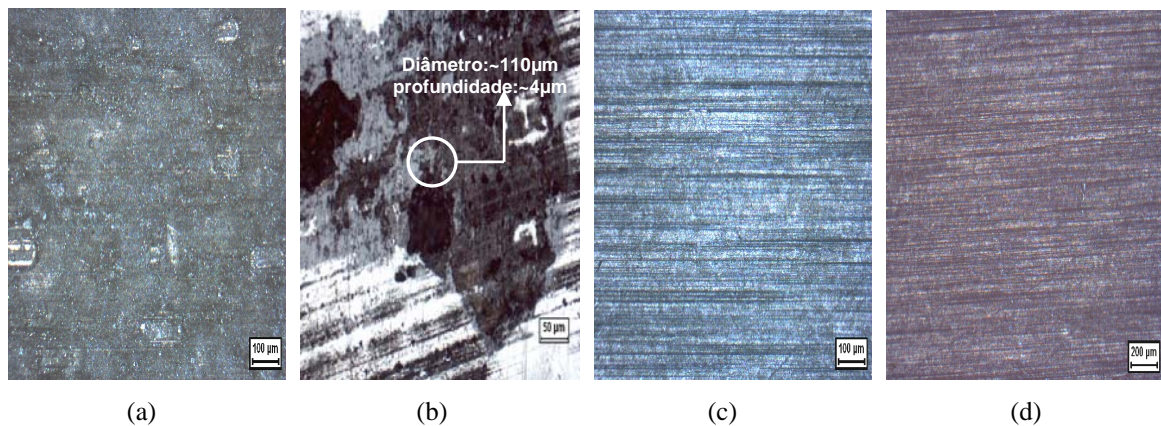


Figura 7: Micrografia da superfície, após ensaio de *salt spray*. (a) Amostra nitretada em banho de sal após 1h; (b) Amostra nitretada em banho de sal após 72h; (c) Amostra nitretada a plasma com pós oxidação após 1h; (d) Amostra nitretada a plasma com pós oxidação após 72h.

Os pites observados apresentaram aproximadamente 110 µm de diâmetro e 4µm de profundidade, não tendo, portanto ultrapassado a camada composta, cuja espessura encontrada foi de 10µm. Nessas amostras as camadas nitretadas são predominantemente de fase ϵ -Fe₂₋₃N, fase que favorece a resistência à corrosão. No entanto a ocorrência de pites pode estar associada à presença de porosidade da camada composta, o que é característico nesse tipo de processo e que podem atuar como sítios ativos favorecendo a nucleação e propagação dos pites.

As Figuras 7c e 7d mostram as micrografias da superfície da amostra nitretada a plasma com pós oxidação, após 1 hora e 72 horas em ensaio de *salt spray*, e não foram observados pontos de corrosão durante as 72 horas de ensaio. A camada composta apresentou-se de forma homogênea e sem porosidade e o tratamento de pós-oxidação contribuiu na resistência à corrosão por pite.

4 CONCLUSÕES

A microestrutura obtida após o tratamento térmico de têmpera e revenimento, foi uma matriz constituída de martensita revenida, com a presença de carbonetos esferoidizados dispersos homogeneamente na matriz. A camada nitretada em banho de sal apresentou camada de difusão com 150µm de profundidade e camada composta porosa e fragilizante com espessura de aproximadamente 10µm. A camada nitretada a plasma com pós-oxidação apresentou camada composta compacta e homogênea, com até 7µm de espessura, e camada de difusão com nitretos precipitados em rede. O gradiente de microdureza mostrou melhor desempenho para a camada nitretada a plasma do que em banho de sal. As superfícies nitretadas a plasma com pós-oxidação apresentaram maior resistência à corrosão quando exposta em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa Thyssenkrupp Campo Limpo Ltda pelo apoio e a FAPESP Processo N° 05/59183-0.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] ROBERTS, G., KRAUSS, G., KENNEDY, R., *Tool Steels*, 5 ed., Metals Park, ASM, pp. 30-32 e 220-250, 1998.
- [2] SOUSA, M.H. et. al. “Aços para Matrizes”, In: *Anais de Seminários – Aspectos Gerais Sobre forjamento*, pp. 91-155, Porto Alegre, RS, Novembro 1992.
- [3] ROBERTS, G., KRAUSS, G., KENNEDY, R., *Tool Steels*, 4 ed., Metals Park, ASM, pp. 393-395 e 563-585, 1980.
- [4] FERREIRA, G.E.F., *Avaliação da resistência à fadiga térmica do aço AISI H13 nitretado pelos processos gasoso e por plasma*, Dissertação de M.Sc., Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, SC, Brasil, 2001.
- [5] DEQING, W., ZIYUAN, S., LONGJIANG, Z., “A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate”, *Applied Surface Science*, v. 214, n. 1, pp. 304-311, May 2003.
- [6] PERSON, A., BERGSTROM, J., BURMAN, C. et. al. “Influence of deposition temperature and time during PVD coating of CrN on corrosive wear in liquid aluminium”, *Surface and Coatings Technology*, v. 146, pp. 42-47, Sep. 2001.
- [7] ALVES, C.J., *Nitreção a plasma. Fundamentos e aplicações*, Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2001.
- [8] KURNEY, A.S.W., MOHAN, R.M., MALLYA, R.M., *Nitriding of steel - an overview*, Metals Park, ASM, pp. 127-133, 1986.
- [9] ANÔNIMO, “Standard specification for tool steels alloy”, *Steel Standards ASTM*, v. 1, n. 5, A681-92, January 1992.
- [10] LAMPAM, S., “Introduction to surface hardening of steels”, In: *Heat Treating ASM International*, v. 4, pp. 259-267, 1990.
- [11] BUIJNSTERS, J.G., SHANKAR, P., SIETSMA, J., TER MEULEN, J.J., “Gas nitriding of chromium in NH₃-H₂ atmospheres”, *Materials Science & Engineering A*, v. 341, n.1-2, pp. 289-295, January. 2003.
- [12] ZAKROCZYMSKI, T., LUKOMSKI, N., FLIS, J., “The effect of plasma nitriding-base treatments on the absorption of hydrogen by iron”, *Corrosion Science*, v. 37, n. 5, pp. 811-822, May 1995.
- [13] FERREIRA, B.C., OLIVEIRA, M.A., *Tratamento termoquímico a plasma de aço-carbono*, In: Boletim Técnico Petrobrás v. 46, n. 1-2, pp. 167-176, January-June, Rio de Janeiro, 2003.

- [14] TOTTEN, G.E., HOWES, M.A.H., *Steel Heat Treatment Handbook*, 1 ed., New York, Marcel Dekker Inc, 1997.
- [15] CZELUSNIAK, A., MORAWSKI, C.D., LILIENTAL, W.K., “Automatic nitriding potential control in gas nitriding”, In: *Proceeding International Heat Treating Conference on Equipment and processes*, EUA, April 1994.
- [16] BELL, T., SUN, Y., SUHADI, A., “Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising”, *Vacuum*, v. 59, n. 1, pp. 14-23, Oct. 2000.
- [17] BASSO, R.L.O., FIGUEROA, C.A., ZAGONEL, L.F., PASTORE, H.O., WISNIVESKY, D., ALVAREZ, F., “Effect of carbon on the compound layer properties of AISI H13 tool steel in pulsed plasma Nitrocarburizing”, *Plasma Process and Polymers*, v. 4, n. S1, pp S728–S731, May 2007.
- [18] SUHADI, A., LI, C.X., BELL, T., “Austenitic plasma nitrocarburising of carbon steel in N₂H₂ atmosphere with organic vapour additions”, *Surfance Coatings Technology*, v. 200, n. 14-15, pp. 4397-4405, April 2006.
- [19] EDENHOFER, B., “Physical and metallurgical aspects of ion nitriding”, *Heat Treatments of Metals*, v. 1, n. 1, pp. 59-67, 1974.
- [20] ROCHA, A.S., JÚNIOR, M.W., ANTONIO, C.A.V., STROHAECKER, T.R., “Nitretação a plasma de aços ferramentas”, In: *2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais*, São Paulo, 1997.
- [21] MESQUITA, R.A., BARBOSA, C.A., “Novo aço ferramenta de alta resistência a quente”, In: *Congresso anual da ABM: Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v.3, n.3, pp.63-68, São Paulo, Janeiro-Março. 2007.
- [22] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *E384–05: Standard methods for microhardness*, 2005.
- [23] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, *DIN 50190: Hardness depth of heat-treated parts; determination of the effective depth of hardening after flame or induction hardening*, 1979.
- [24] ANÔNIMO. “Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements”, *Corrosion and Wear Standards*, G5 –94, v. 03, n. 2, August 1994.
- [25] ARAMAKI, K., “The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl”, *Corrosion Science*, v. 43, pp. 591-604, November 2001.
- [26] ANÔNIMO, “Standard test method of salt spray (Fog) testing”, *Corrosion and Wear Standards*, B117–90, v. 3, n. 2, August 1994.