



PROCESSO DE OXIDAÇÃO A PLASMA¹ - IsoX[®]

João Carmo Vendramim²

Resumo

A oxidação da superfície de peças, ferramentas, moldes ou matrizes construídas em ligas ferrosas tem larga utilização na indústria. As aplicações podem ser as mais diversas, tais como simplesmente atender às questões estéticas, proteção da superfície contra a corrosão, ou proteção contra a interação química com outros metais. Dentre as técnicas industriais utilizadas há o processo conhecido como "Oxidação Negra" que é realizado em baixas temperaturas, com imersão do aço da peça em óleo quente, ou banho de sal especial, ou mesmo a frio (soluções especiais). Outros processos utilizam fornos industriais com atmosfera de ar para aquecer a liga ferrosa até temperaturas da ordem de 500°C e acrescentar ("pingar") água como fonte de oxigênio. E em outros, aplicação ceras hidrocarbonetadas e ácidos inorgânicos e posterior oxidação [1] com aquecimento a temperaturas da ordem de 500°C. Nesses processos, o objetivo é formar uma camada de óxidos tipos Magnetita e Hematita cujas características de menor coeficiente de atrito e determinadas propriedades físicas e químicas serviriam de barreira à interação química com outros metais em contato. A camada de óxido obtida nas condições descritas acima é bastante útil para determinadas aplicações industriais, tais como moldes de injeção de alumínio. Esse texto descreve o processo de oxidação desenvolvido utilizando a tecnologia de plasma.

PLASMA OXIDATION

Abstract

Surface oxidation of parts, tools, molds or dies constructed in ferrous alloys are widely used in industry. Applications can be very different, such as simply esthetic considerations, surface protection against corrosion, or protection against chemical interaction with other metals. Among the techniques used there is the industrial process known as "black oxide" which is performed at low temperatures, with immersion of the steel piece in hot oil or special salt bath, or even cold (special solutions). Other industrial processes use air atmosphere furnace to heat the ferrous alloy to temperatures of 500 °C and introducing water as the oxygen source. And in others, waxes hydrocarbonated application and inorganic acids and subsequent oxidation with heating to temperatures of 500 ° C. In those cases, the goal is to form an oxide layer types Magnetite and Hematite with characteristics of low friction coefficient, and certain physical and chemical properties serve as barrier to chemical interaction with other metals in contact. The oxide layer obtained under the conditions described above is useful for certain industrial applications such as injection mold aluminum. This paper describes the oxidation process developed using plasma technology

Keywords: oxidação, plasma, corrosão, desgaste

[1] *Contribuição Técnica ao 12º Moldes ABM – agosto, 2014*

[2] *Diretor técnico, Isoflama Indústria e Comércio de Equipamentos Ltda., Indaiatuba, SP, Brasil.*



1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de ferro são compostos químicos compostos por ferro e oxigênio. Ao todo, são dezesseis óxidos e óxido-hidróxidos de ferro conhecidos e largamente distribuídos na natureza desempenhando um papel importante em muitos processos geológicos e biológicos. Os óxidos são amplamente utilizados por seres humanos, por exemplo, como minérios de ferro, pigmentos, catalisadores, em pirotecnia, etc. Existem dois tipos de óxidos de ferro: o Fe II e o de Fe III. Suas fórmulas são, respectivamente, FeO e Fe₂O₃ e chamados de Óxido Ferroso e Óxido Férrico, respectivamente. Óxidos de ferro são materiais de ocorrência natural e em abundância na crosta terrestre. Os óxidos tem química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas. A seguir são apresentados alguns óxidos de ferro estudados neste trabalho.

1.1 Óxido de Ferro – FeO

Pó de cor preta com a fórmula química FeO. Elemento químico ferro no estado de oxidação de 2 ligado ao oxigênio. A forma mineral é conhecida como “Wustite”. O FeO é termodinamicamente instável abaixo de 575°C [2].

1.2 Magnetita - Fe₃O₄

Composto químico de fórmula Fe₃O₄. Óxidos de ferro encontrados na natureza contendo tanto Fe²⁺ e Fe³⁺ íons e às vezes formulado como Fe₂O₃ FeO. O Fe₃O₄ é condutor elétrico com uma condutividade significativamente maior do que a de Fe₂O₃. A Magnetita é o óxido magnético mais abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência na forma pura, a qual possui magnetização de saturação teórica (σ) de 100 J T⁻¹ kg⁻¹ a 20°C [2].

A magnetita difere dos outros óxidos por possuir em sua estrutura ferro bivalente e trivalente. Apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido (Figura 1). Em sua célula unitária a magnetita apresenta oito íons Fe³⁺ localizados no sítio tetraédrico (ou sítio A) e no sítio octaédrico (ou sítio B) oito íons Fe³⁺ e 8 íons Fe²⁺.

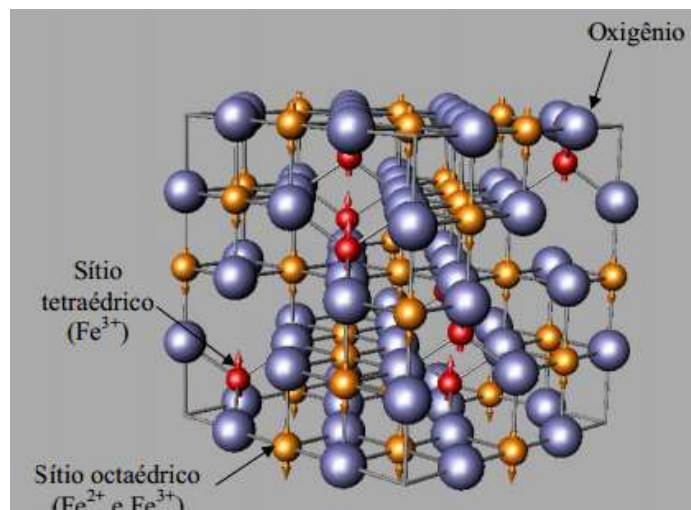
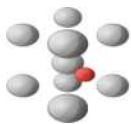


Figura 1 - Representação da estrutura cristalina da magnetita



1.3 Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Composto inorgânico com a fórmula Fe_2O_3 . Um dos três principais óxidos de ferro que também ocorre naturalmente como o mineral magnetita. Mineral conhecido como Hematita, o Fe_2O_3 é a principal fonte de ferro para a indústria siderúrgica. Fe_2O_3 é paramagnético, marrom avermelhado, e facilmente atacado por ácidos.

A $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta célula unitária hexagonal formada por pares de $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados (Figura 2). Muito estável e pode ser obtida a partir do tratamento térmico da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal.

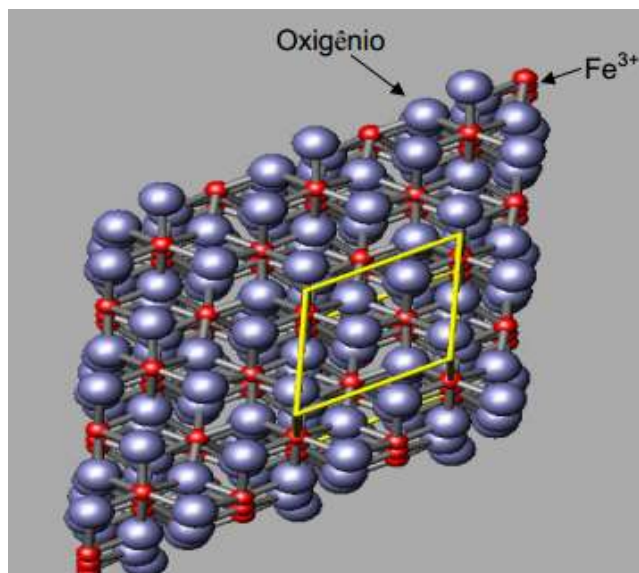
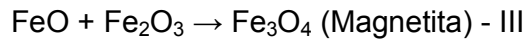
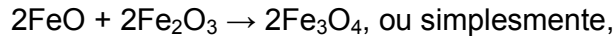
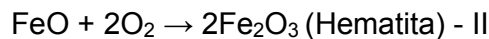
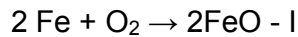


Figura 2 - Representação da estrutura cristalina da hematita.

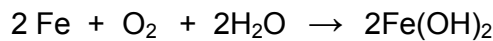
Define-se oxidação como a interação entre as moléculas de oxigênio e todas as substâncias diferentes que podem entrar em contato com o metal e ser mais precisamente definida como a perda de pelo menos um elétron quando duas ou mais substâncias interagem. Essas substâncias podem ou não incluir o oxigênio. O oposto de oxidação é a redução - a adição de pelo menos um elétron quando substâncias entram em contato uns com os outros. Às vezes, a oxidação não seria inconveniente como na formação de um alumínio anodizado considerado superdurável. Em outros, pode ser destrutiva, como a ferrugem de um componente mecânico, ou a degradação de frutas.

Muitas vezes se utiliza as palavras oxidação e ferrugem como sinônimos, mas nem todos os materiais que interagem com moléculas de oxigênio, na verdade desintegram-se em ferrugem. No caso do ferro, o oxigênio cria um processo de “*queima lento*”, o que resulta em uma substância quebradiça de tonalidade castanha que se chama de *ferrugem*. Na oxidação do cobre, por exemplo, o resultado é um revestimento esverdeado chamado óxido de cobre. O metal em si não é enfraquecido pela oxidação, mas a superfície desenvolve uma pátina após anos de exposição ao ar e à água que protege a superfície [3].

Reação de Oxidação do Ferro:



Equação global de formação da “ferrugem”



O processo de “Oxidação Negra” [2] - utiliza um sal cáustico misturado com água e sob ação de temperatura (135-140 °C), produz um acabamento preto, aderente e uniforme de óxido ferroso -proporcionando um acabamento negro decorativo e relativo aumento da resistência à corrosão às peças. A oxidação negra destina-se a diversos ramos da indústria mecânica, podendo ser aplicada de forma simples, econômica e segura. Exemplos de aplicação: ferramentas de corte, molas, corpos de válvula, porta ferramentas, fixadores, moldes e componentes automotivos, em geral.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Diversas técnicas de produção de superfícies oxidadas em fornos industriais podem ser utilizadas. A maioria aquece o aço de uma peça, molde, ou ferramenta, até temperaturas da ordem de 500°C, em atmosfera de oxigênio e nitrogênio (ar) e, em seguida, adiciona água por vaporização.

A técnica descrita neste trabalho descreve o processo de oxidação utilizando a tecnologia de plasma. Nesse caso, um reator da marca Plateg[®], dimensões úteis 900 x 1600 mm, capacidade de 2.000 kg, foi utilizado para desenvolver o processo “IsoX[®]” que consiste da obtenção de uma superfície oxidada formada pelos óxidos Hematita e Magnetita de espessura total em torno de 0,003 a 0,004 mm. A Figura 3 apresenta o reator de nitretação iônica por plasma utilizado nesse estudo.



Figura 3 – Reator de nitretação a plasma da Isoflama[®]



O processo “IsoX[®]” consistiu de aquecer amostras de aços da classe trabalho a quente utilizados para moldes de injeção de alumínio até a temperatura de 500°C, a baixa pressão com plasma formado pela mistura de H₂ e N₂ e, em seguida, com adição de gás N₂O, e mantido por determinado tempo para formação da camada de espessura e composição desejável. Camadas maiores podem ser obtidas. A condução do processo nas condições descritas promoveu a formação na superfície dos óxidos “Hematita” (Fe₂O₃) e “Magnetita” (Fe₃O₄). A Figura 4 apresenta a camada de óxidos obtida neste estudo e caracterizada por microscopia ótica para o aço da classe trabalho a quente, marca “Dievar”.

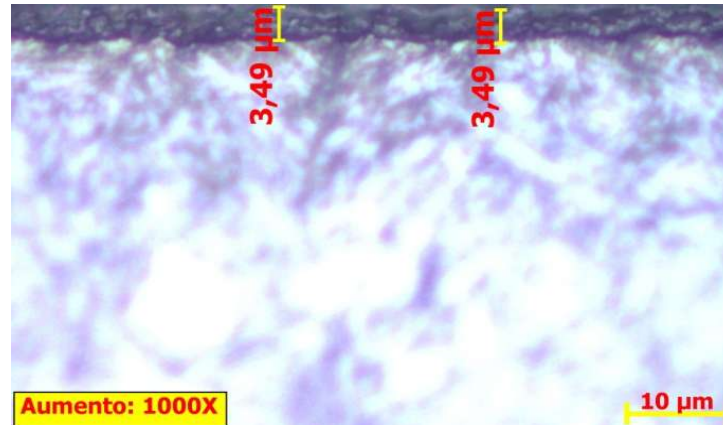


Figura 4 – Micrografia da superfície com óxidos, aço marca Dievar

As Figuras 5 e 6 mostram os difratogramas [5] obtidos no exame de superfície de corpos de prova em aços marcas “Dievar” e “Dac Magic” com camada oxidada de espessura da ordem 0,003 mm. Em ambos os difratogramas aparecem os picos de interferências construtivas das fases cristalinas dos óxidos de ferro Hematita (Fe₂O₃) e Magnetita (Fe₃O₄) e pequeníssima contribuição de nitretos de ferro tipo épsilon. E o substrato de fase alfa (α).

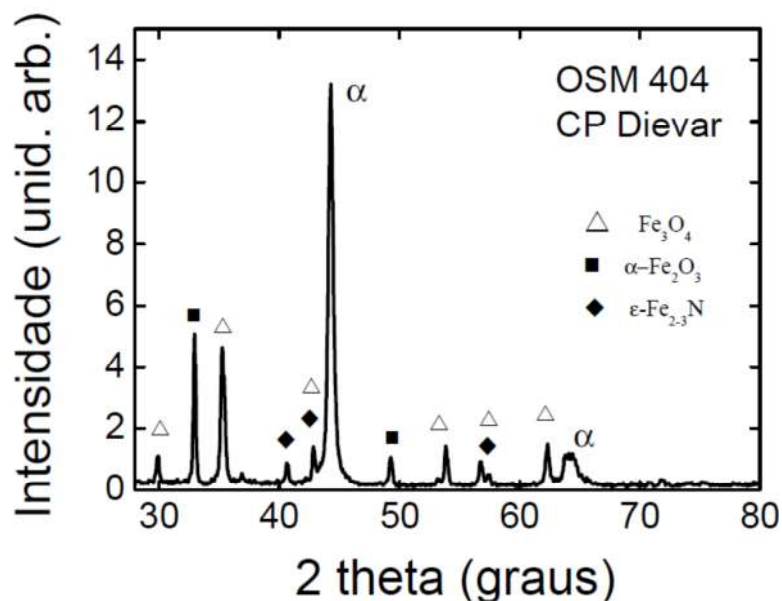


Figura 5 – Difratograma da superfície de aço marca “Dievar”

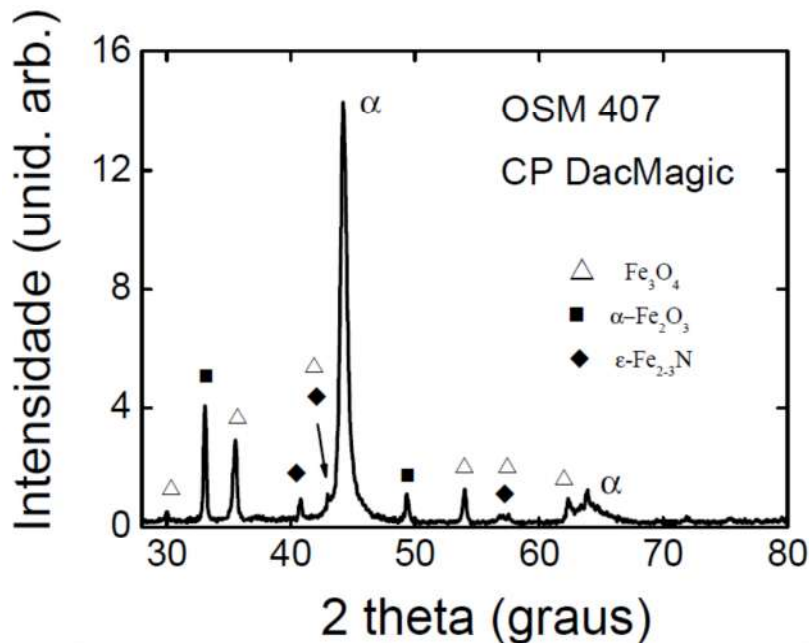


Figura 6 – Difratoograma da superfície de aço marca “Dac Magic”.

3 COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

Nessa técnica desenvolvida no reator de nitretação iônica por plasma a caracterização dos óxidos presentes por difratometria de raios-X acusa uma mínima presença de nitretos épsilon que, neste caso, serviria apenas para melhor ancorar a camada de óxidos formada.

Na situação industrial de aços a classe trabalho a quente utilizados na construção de moldes para a operação de injeção de alumínio sob pressão e naquelas onde a nitretação não mostrar um melhor desempenho por razões diversas que não caberia aqui discutir, a superfície deste aço poderia sofrer modificação por uma “leve nitretação” – e sem “camada branca” – com oxidação desenvolvida pelo processo “Isox[®]” para formar exclusivamente os óxidos Hematita e Magnetita. A camada de óxido formada nessas condições serviria de interface entre o alumínio fundido e o aço para reduzir o *desgaste tipo erosivo* e melhorar o escoamento do alumínio devido ao menor *coeficiente de atrito*. Para algumas aplicações industriais, como citado anteriormente, a superfície do aço trabalho a quente modificada nessas condições poderia apresentar melhor desempenho.

REFERÊNCIAS

- 1 Sartori CA, Andrade CM. Processo OXY[®]. Publicação Brasimet-Bodycote, 2005
- 2 Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos. Magalhães, F.- UFMG; Biblioteca digital, junho 2008
- 3 Durferrit. Fabricante de produtos (saís) para oxidação: www.durferrit.com.br.
- 4 <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno1> Jardim, W.F.- IQ-Unicamp; e Canela, M.C-UEN-RJ, junho 2014
- 5 Figueroa C. Difratoogramas obtidos no Instituto de Engenharia de Superfícies da UCS, RS. Universidade Caxias do Sul,RS e Publicação técnica Isoflama, janeiro, 2014