

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS PROCESSOS DE NITROCARBONETAÇÃO EM BANHO DE SAL E POR PLASMA PARA APLICAÇÃO EM ÊMBOLOS

000000033PE

Luiz Antonio Bloem da Silveira Jr.
Magneti Marelli Cofap Cia. Fabricadora de Peças

João C. Vendramim
Projeto Rhae – Convênio CNPq – Eaton

Jan Vatavuk
Univerisdade Presbiteriana Mackenzie e TMS – Tecnologia de Materiais e de Superfícies

Copyright © 2000 Society of Automotive Engineers, Inc

ABSTRACT

The quality of the nitrocarburized layer has a decisive influence in the service life of components with pistons that work together with polymeric seals, since it interferes in the abrasion and wear mechanisms of the involved materials.

Thus it is necessary to select the most adequate process to apply in a given component aiming for a quality improvement and warranty costs reduction.

The literature offers a great volume of information about the different nitrocarburizing processes, but there are few reports comparing them. In this paper the salt bath and plasma processes are discussed concerning the white layer metallography, roughness and the process effect on corrosion resistance of gas spring rods manufactured with SAE 1040 steel.

INTRODUÇÃO

O processo de nitretação foi desenvolvido na década de 20, como um processo termoquímico superficial, utilizado sobre um substrato de aço na condição ferrítica.

Esse processo envolve a introdução de nitrogênio atômico (podendo ou não haver difusão concomitante de carbono porém em menor quantidade) para o interior do reticulado cristalino da ferrita, em um intervalo de temperaturas entre 500°- 590°C para os processos convencionais (nitretação gasosa e nitretação em banhos de sais líquidos). A faixa de temperaturas para o processo de nitretação iônica é mais ampla, podendo ir de 350 - 590°C em função da temperatura relativamente baixa de tratamento. A nitretação é um tratamento que não envolve transformações de fase que, para o caso dos aços, importam em variações de volume e forma extremamente deletérios para a fabricação de componentes mecânicos. A nitretação pode ser também empregada no tratamento de aços inoxidáveis austeníticos, sendo menos dificultosa para os processos em banho de sal e iônica.

A camada nitretada, de forma genérica, pode ser descrita por uma região mais superficial denominada frequentemente como “camada branca” composta exclusivamente por nitretos (esta região possui características cerâmicas razão pela qual não é atacada pelos reativos utilizados na análise metalográfica, permanecendo branca), seguida da zona de difusão até se

atingir o metal de base. A existência da camada branca, bem como os tipos de nitretos presentes nesta, irá depender do potencial de nitretação do meio, além da eventual presença do elemento carbono, que é o caso dos processos de nitrocarbonetação [1].

Na medida em que se aumenta o potencial de nitretação acima do limite de solubilidade do nitrogênio na matriz, o primeiro nitreto a se formar na camada branca é denominado γ' , sendo de estrutura cristalina Cubica de Faces Centrada e composição Fe_4N , e mantém-se estável até o teor de 6,1% de N. Acima de 6,1%, ocorre a formação do nitreto ϵ , de estrutura cristalina Hexagonal Compacta e composição $Fe_{2-3}N$ com, ou não, substituição parcial do nitrogênio pelo carbono caso presente na composição do meio nitretante, podendo dissolver até 9,0% de N [2].

As principais melhorias obtidas com o processo de nitretação/nitrocarbonetação são as seguintes:

- Elevada dureza superficial e resistência ao desgaste,
- Alta resistência ao revenimento e elevada dureza a quente,
- Melhoria na resistência à corrosão para o caso dos aços carbono
- Elevação da resistência à fadiga de alto ciclo.

No que se refere a resistência à corrosão a literatura indica um comportamento superior quando a camada branca é constituída por nitretos “epsilon” em lugar dos nitretos “gama linha” com uma melhora apreciável quando aplicado o processo de oxidação, havendo indicações na literatura de resistência ao teste de atmosfera em névoa salina superior a trezentas horas [3].

O presente trabalho discute os processos de nitrocarbonetação, aplicados à peça haste mola a gás fabricada em aço carbono SAE 1040 com a superfície previamente temperada por indução. A mola a gás é um braço para sustentação de peso cujas principais aplicações são: tampa traseira de veículos tipo “hatchback”, peruas, capô, portas de máquinas, móveis, etc...

As principais exigências técnicas da haste de mola a gás para aplicações automotivas são:

- Apresentar boa resistência à corrosão (mínimo de 144 horas no teste de salt spray sem apresentar corrosão no metal base).

- Possibilitar uma condição superficial tal que permita à mola a gás suportar os testes de durabilidade conforme especificações dos clientes, assegurando a vida em serviço para o usuário final.

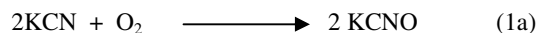
Atualmente utiliza-se a nitrocarbonetação em banho de sal para a haste de mola a gás, porém devido a problemas ambientais e operacionais (excesso de manipulação das peças), a nitrocarbonetação iônica tem forte possibilidade de substituir a nitrocarbonetação líquida, apresentando como vantagens ser um processo não agressivo ao meio ambiente, apresentar um nível reduzido ou nulo de porosidade na camada branca e mínima alteração da rugosidade superficial após o processo de tratamento térmico.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

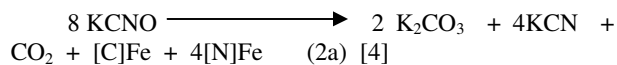
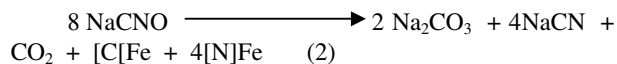
A nitrocarbonetação líquida em banho de sais fundidos e a nitrocarbonetação iônica assistida por plasma, ou plasma pulsado, foram os dois tipos de processos estudados. A seguir, descrição desses processos.

NITROCARBONETAÇÃO LÍQUIDA –

A nitrocarbonetação líquida de sais fundidos é quase tão antiga quanto a nitrocarbonetação a gás. Utiliza sais fundidos a base de cianetos e cianatos de potássio, ou sódio, sendo o processo controlado por duas reações, uma de oxidação e outra catalítica. A primeira reação pode ser descrita como:



A reação catalítica que ocorre na superfície pode ser representada como segue:



Os cianatos são parcialmente convertidos em cianetos cuja presença pode causar danos ao ser humano e ao meio ambiente, seja durante o uso, seja devido ao tratamento inadequado de seus resíduos. O tratamento desses resíduos requer estações de tratamento caras que utilizam como elemento principal o hipoclorito na conversão dos cianetos para cianatos. A figura 1, mostra uma instalação de nitrocarbonetação em banho de sal convencional e, no caso, ilustra o carregamento de um conjunto de hastes mola a gás [5].



Figura 01 – Instalação Banho de Sal

A temperatura do processo de nitrocarbonetação em banho de sal está entre 550 e 570C e o tempo pode variar de 5 segundos até 4 horas, dependendo do tipo de peça e/ou material. Temperatura de 570C e tempo de duas horas são comumente utilizados uma vez que para tempos prolongados os sais têm forte ação corrosiva, aumentam consideravelmente a rugosidade e a porosidade da “camada branca”. Vale ressaltar ainda que a porosidade gerada pelo banho de sal esta relacionada de forma direta com o teor de oxigênio do banho, sendo tão maior quanto maior o teor de oxigênio. A figura 2 mostra a distribuição dos elementos químicos N e O na camada branca a partir da superfície.

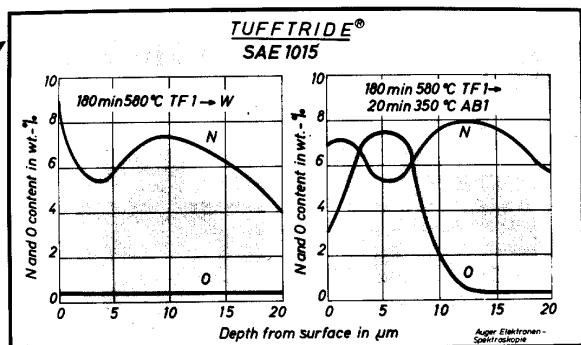


Fig. 16: N and O curves – compound layer as detected by the Auger electron spectroscopy

Fig. 2 – Relação oxigênio x nitrogênio

A peça “haste para mola a gás” confeccionada em aço carbono foi nitrocarbonetada em banho de sal nas condições descritas na tabela 1, a seguir:

Tabela 1: parâmetros de nitrocarbonetação em banho de sal - “haste para mola a gás”

	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Preaquecimento	400	60
Nitrocarbonetação	570	90

Oxidação AB1 – 1	380	10
Retífica de Rebolo	---	---
Oxidação AB1 - 2	380	20
Resfriamento Água	---	---

A oxidação da camada nitrocarbonetada, para ambos os processos de nitrocarbonetação (líquida e iônica), foi executada em banho de sal denominado AB1 – sal composto de nitratos, hidróxidos e carbonatos – à temperatura de 380 C, de composição, aproximada, abaixo [7].

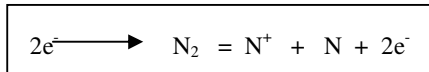


Os carbonatos de potássio e sódio são formados pela reação de sal Tenifer (KCN e KCNO) arrastado pelas peças.

A superfície com coloração preta é exigência do projeto da peça e da especificação de resistência à corrosão (144 horas em teste de névoa salina) que apresenta incremento desta propriedade após oxidação da camada nitrocarbonetada.

NITROCARBONETAÇÃO IÔNICA –

O princípio da nitrocarbonetação iônica, ou nitrocarbonetação assistida por plasma pulsado, consiste na produção do nitrogênio nascente acelerando elétrons através de um campo elétrico e conferir-lhes energia suficiente para acarretar a reação [8]:



Quando uma determinada diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos posicionados dentro de uma mistura de gases, geralmente nitrogênio e hidrogênio, podendo também estar presentes gases como metano e argônio, numa pressão parcial conveniente, pode ocorrer o que se chama de descarga brilhante (“glow discharge”) que determina a ocorrência do plasma. Plasma pode ser definido uma mistura de partículas de cargas neutras, negativas e positivas, ou seja, átomos, íons, moléculas e elétrons [9].

A retorta do forno na qual se estabelece o vácuo é o Ânodo (polo positivo), já a peça a ser nitrocarbonetada por plasma é o Cátodo (polo negativo). A figura 3, apresenta o equipamento de nitrocarbonetação iônica, ou plasma pulsado, utilizado para desenvolvimento deste trabalho [10], e a figura 4 mostra o carregamento das peças.

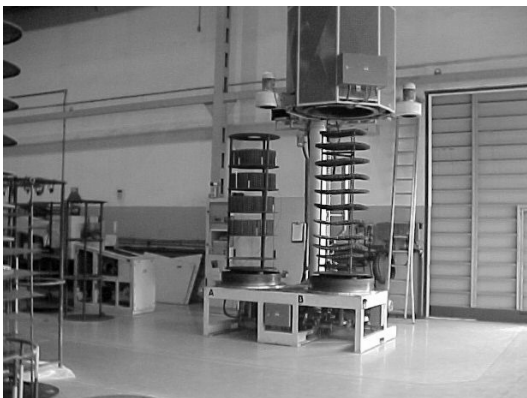


Figura 3 – Equipamento de Nitrocarbonetação Iônica

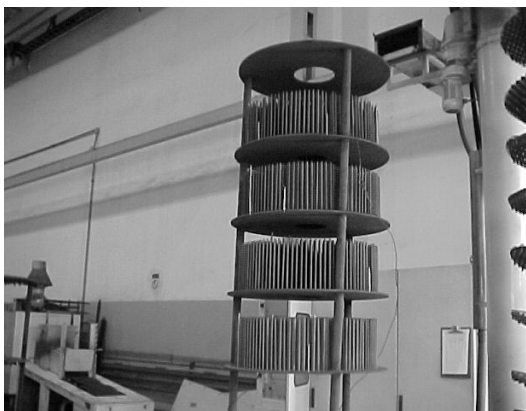


Figura 4 – Esquema de carregamento das hastes no forno de nitrocarbonetação iônica

Pode-se referir ao processo de nitrocarbonetação iônica assistida por plasma pulsado devido dispositivo eletrônico que monitora a variação de tensão e corrente na unidade de tempo (μs), interrompe a descarga elétrica por breve período, previne formação de arco (concentração localizada de energia) e permite, dessa forma, o fenômeno “glow discharge” ser mantido, seguramente, com alta densidade de energia na região anormal da curva “tensão versus corrente”.

Para este trabalho, a nitrocarbonetação iônica foi desenvolvida conforme parâmetros descritos na tabela 2, abaixo:

Tabela 2 – Parâmetros de nitrocarbonetação iônica

Parâmetros	
Temperatura	540° C
Tempo Nitrocarbonetação	04 hs.
Tempo total	08 hs.
Gases	N2+H2+CH4
Resfriamento	N2+Ventilador

O processo de nitrocarbonetação iônica permite executar a oxidação da superfície no final do processo porém, para este estudo, esta possibilidade não foi considerada, já que a nível mundial não foi resolvido o problema referente à coloração homogênea, pois neste processo obter a cor preta se constitui em operação dificultosa.

Medidas de rugosidade das hastes antes e após os tratamentos foram realizadas, além de ensaios de corrosão em atmosfera de névoa salina e testes de durabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 3, a seguir, apresenta os resultados obtidos para peça “haste mola a gás” nitrocarbonetada nos processos de nitrocarbonetação em banho de sal e líquida.

Tabela 3 - Resultados de Nitrocarbonetação Líquida e Iônica

Propriedades	Nitrocarbonetação Líquida	Nitrocarbonetação Iônica
Camada Branca (mm)	0,014	0,012
Porosidade (%)	25	Isenta

As figuras 5 e 6 abaixo mostram a profundidade de camada branca e a porosidade obtidas em amostras nitrocarbonetadas pelos processos de banho de sal e plasma.

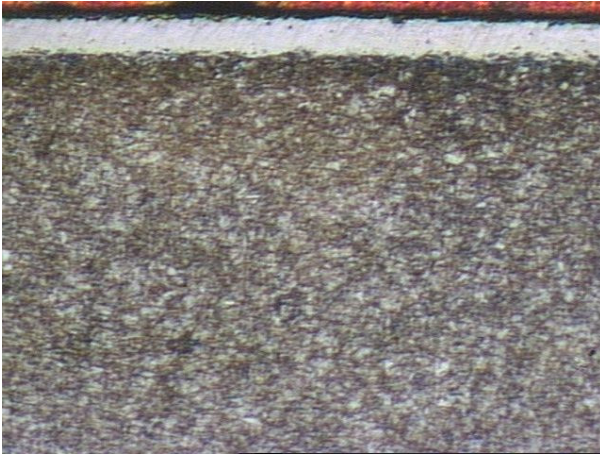


Figura 05 - Micrografia da camada branca para haste de mola a gás nitrocarbonetada pelo processo banho de sal – aumento 200x, ataque nital 5%

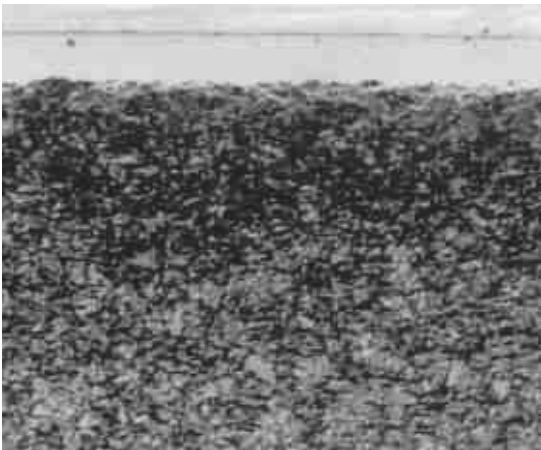


Figura 06 – - Micrografia da camada branca para haste de mola a gás nitrocarbonetada pelo processo iônico – aumento 500x, ataque nital 5%

A tabela 4, a seguir, refere-se aos difractogramas da “camada branca” realizados para as duas condições de nitrocarbonetação (exame de raio-X realizado no Laboratório de Caracterização Metalúrgica – IPEN).

Os difractogramas realizados tiveram como objetivo único a identificação dos nitrocarbonetos presentes, pois neste experimento as amostras nitrocarbonetadas ionicamente não foram oxidadas.

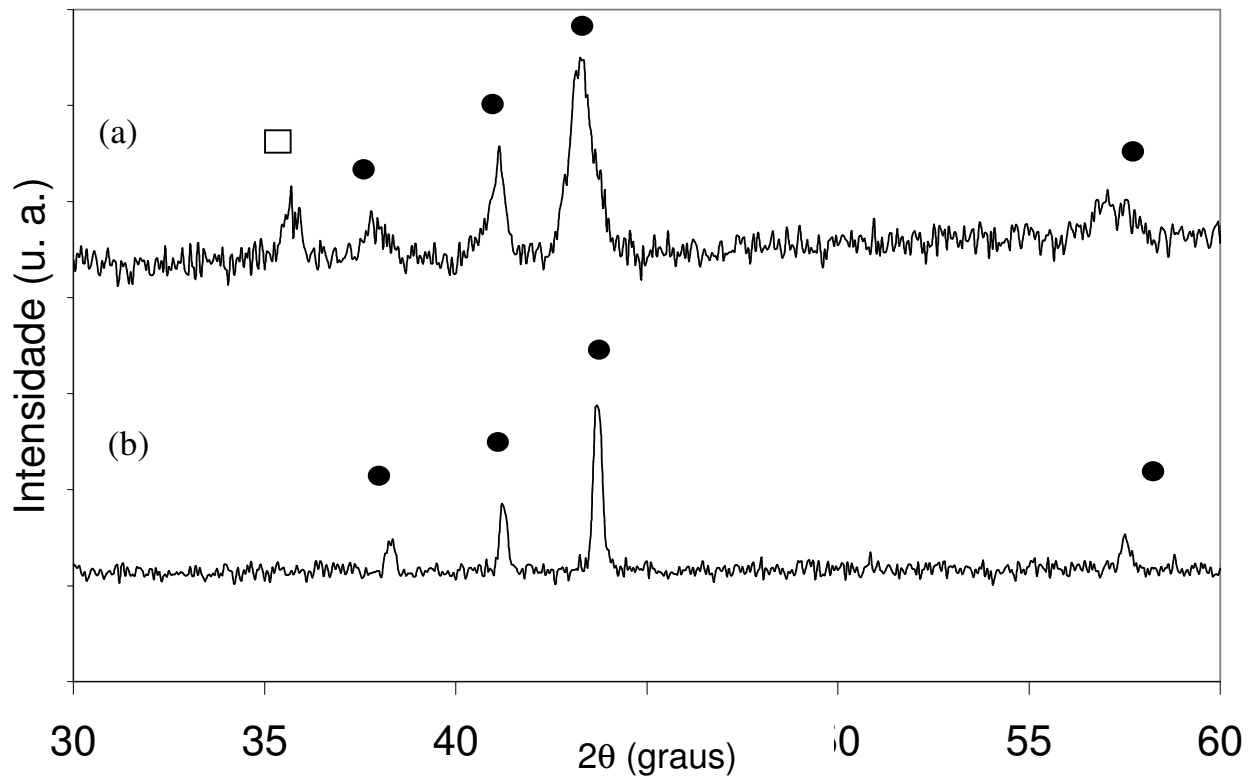


Figura 7 : Difractogramas de raios X de amostras nitrocarbonetadas segundo os processos (a) banho de sais fundidos e (b) iônico.

(● fase ϵ ; □ fase Fe_3O_4)

Observa-se, para o difractograma da peça nitrocarbonetada em banho de sal, a forte presença da fase epsilon, sendo este o resultado esperado para este processo. A fase epsilon $Fe_{2,3}N,C$, tem estrutura cristalina HC (hexagonal compacta) com propriedades excelentes para resistência a desgaste e resistência a corrosão, conforme mostram os resultados obtidos nos ensaios de “salt spray” [11], tabela 5.

Tabela 4 - Resultados de ensaio de corrosão “salt spray”

	Nitrocarbonetação Líquida	Nitrocarbonetação Iônica
“Salt Spray”	380 horas	300 horas

O exame dos difractogramas permite se afirmar que não há diferenças sensíveis entre as peças nitrocarbonetadas em banhos de sais e iônica sendo, ao nível de inspeção utilizado, evidente a presença única da fase epsilon, o que pode explicar o comportamento bastante similar entre os dois tratamentos.

A tabela 6, abaixo, apresenta resultados de rugosidades – valores médios - para os dois processos de nitrocarbonetação

Tabela 5 – Rugosidades

Processo	Antes Nitrocarbonetação		Após Nitrocarbonetação		Após Retífica	
	Rz	Rt	Rz	Rt	Rz	Rt
Iônica	0,8	1	1,3	1,7	0,3	0,5
Tenifer	0,8	1	3,2	4,5	0,7	0,9

No que se refere a rugosidade, a nitrocarbonetação em banhos de sais foi a que promoveu o maior incremento de rugosidade, já a nitrocarbonetação iônica ocasionou pouco aumento de rugosidade, fato este já verificado por “Vendramim e Vatauvuk” em outros estudos [12]. Após a operação de polimento ocorre uma grande redução de rugosidade, conforme mostra tabela 6, principalmente para as hastes nitrocarbonetadas em banhos de sais líquidos, mas mesmo assim o valor final desta propriedade fica menor em

todas as medidas para as peças nitrocarbonetadas ionicamente, muito provavelmente em função da menor rugosidade inicial, gerando partículas de nitrocarbonetos em menor quantidade e possivelmente também menor tamanho, com um menor efeito de “abrasão por três corpos”.

CONCLUSÃO

- processo de nitrocarbonetação por plasma causa menor incremento de rugosidade em relação ao banho de sal.
- A rugosidade, após polimento, foi menor para as hastes nitrocarbonetadas por plasma.
- Nitrocarbonetos formados em ambos os processos, ao nível de inspeção utilizado, foi o epsilon
- A resistência à corrosão por ensaios em névoa salina determinou que ambos os processos atendem exigência de 144 horas, mínimo
- Para nível de inspeção utilizado, não identificado porosidade nas peças nitrocarbonetadas pelo processo iônico.
- Para nível de inspeção utilizado, identificado ocorrência de porosidade nas peças nitrocarbonetadas pelo processo de banho de sal.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

[1] – Formation of Compound Layers on Iron During Gas Nitriding – H.Du, N.Lange and J.Agreen – Surface Engineering, 1995 – Vol.11, pg.301

[2] – Automatic Nitriding Potencial Control in Gas Nitriding - A.Czelusniak, C.D.Morawski and W.K.Liliental –Nitrex Publications

[3, 5, 6] – Salth Bath Nitriding by the Tufftride QPQ Process – Catálogo Técnico Degussa GmbH,1972

[4, 7,10] – Publicações Técnicas Brasimet–Div. Tratamentos Térmicos - SP

[8,9]- Physical and Metalurgical Aspects of Nitriding – B.Edenhofer – Heat Treatment of Metals – 1974

[11] – Uma Comparação entre Testes de Corrosão em Salt Spray com Medidas Potenciodinâmicas – Isolda Costa, IPEN; Vatavuk & Vendramim, TMS; Bloem da Silveira Jr. , Magneti Marelli Cofap - Congresso SAE 1999, SP

[12] – A Rugosidade em aços carbono SAE 1045 e 1035 nitretados pelos processos Sal, Gás e Iônico – Vendramim & Vatavuk - Revista Metal-Mecânica – Ed.ago/set.99 –

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer a:

- BRASIMET COMÉRCIO E INDÚSTRIA S. A. pelo suporte recebido para a realização deste trabalho, especialmente Srs.Paulo Sérgio de Freitas e Davi Leoncio.
- IPEN (Instituto de Pesquisa e Energia Nuclear) – Dr.Eng. Ricardo Leal
- Magneti-Marelli Cofap Cia.Fabricadora de Peças – Enga.de Materiais, Enga.Prisila