

ESTUDO DA FORMAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO OBTIDO DURANTE O TRATAMENTO TÉRMICO DE OXIDAÇÃO PÓS-NITRETAÇÃO DO AÇO AISI H13

Ewandro José de Souza¹, ewandro@sociesc.org.br
Maycon Marcon Guarezi², guarezi@gmail.com
Edilmar Eger³, edi.zet@hotmail.com
Modesto Hurtado Ferrer¹, modesto.ferrer@sociesc.org.br

¹Instituto Superior Tupy, Rua Albano Schmidt, 3333 – Joinville, SC. CEP: 89201-972

²Tupy Fundições, Rua Albano Schmidt, 3400 – Joinville, SC. CEP: 89227-901

³Docol Metais Sanitários, Av. Edmundo Doubrava, 1001 – Joinville, SC. CEP: 89219-502

Resumo: *A fundição sob pressão de alumínio constitui um importante processo para o desenvolvimento do segmento metal-mecânico, devido ao alto volume de produção, complexidade dos produtos obtidos e à qualidade de acabamento superficial exigida. Entretanto, o acentuado desgaste dos ferramentais utilizados nesse processo aponta para a constante procura de soluções de engenharia de superfície, no sentido de aumentar a vida útil dos mesmos. O processo de oxidação pós-nitretação gasosa é usado para conferir ao material da ferramenta a resistência ao desgaste e resistência à fadiga térmica solicitadas pelo processo fabril. Neste trabalho foram desenvolvidos ciclos de tratamento térmico variando a temperatura e o tempo de oxidação pós-nitretação do aço AISI H13 convencional, com o intuito de avaliar a influência destes parâmetros na morfologia do filme de óxido decorrente. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de caracterização microestrutural, tais como: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microanálise química com EDS e difração de raios x. Os resultados das medidas experimentais mostraram uma tendência linear para o crescimento do filme de óxido em função do tempo e da temperatura de oxidação, obedecendo às condições necessárias para crescimento do filme pelo modelo parabólico. Os resultados obtidos através de EDS e de difração de raios x confirmaram a formação de magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3), independente das condições impostas durante o tratamento de oxidação. O crescimento do filme de óxido obedece a cinética parabólica, apresentando um ganho de espessura da ordem de $0,23 \mu m/h$ a $0,25 \mu m/h$ nas temperaturas de ensaios realizadas.*

Palavras-chave: tratamento térmico, oxidação, nitretação.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os produtos fundidos em alumínio são produzidos usando moldes metálicos permanentes, em fundição por gravidade ou sob pressão. De acordo com Mitterer *et al.*, (2000) a utilização de moldes metálicos permanentes se destaca pelas seguintes vantagens: maior volume de produção com produtos mais uniformes, obtenção de produtos com tolerâncias dimensionais menores, melhor acabamento final e melhores propriedades mecânicas e custo relativamente menor.

A fundição sob pressão de alumínio é um dos mais severos processos de transformação quanto à solitação sobre o ferramental: elevados esforços mecânicos, as altas temperaturas envolvidas, os ataques químicos produzidos pelo alumínio fundido e a complexidade geométrica dos produtos exigem ferramentais de alto desempenho. Durante o processamento verificam-se altas velocidades do fluxo de alumínio da ordem de 100 m/s, pressões de injeção em torno de 70 MPa e gradientes de temperatura de até de 1000°C/cm. (Oliveira, 2006; Björk *et al.*, 2001; Yoshida *et al.*; Sartori e Andrade, 2004; Chen e Jahedi, 1999; Chen, 2005).

Essas condições de processamento são identificadas como as razões para o desgaste e para a formação de trincas, fatos que desqualificam o ferramental para o uso. Sartori e Andrade (2004), Chen e Jahedi (1999), Mitterer *et al.* (2000) e Ferreira (2001) estudaram os principais mecanismos que levam ao desgaste e perda do ferramental de fundição sob pressão de alumínio: erosão, adesão e trincas térmicas. A erosão mecânica deve-se ao impacto das partículas solidificadas com o ferramental, e a erosão sob pressão (*soldering*) tem natureza metalúrgica, pois envolve difusão e formação de compostos intermetálicos.

A adesão ou “agarramento” da peça fundida ocorre na superfície interna da cavidade do ferramental durante a solidificação e a extração, provocando fundidos defeituosos e manchas. Esta adesão, também, pode dar origem à corrosão superficial e ao desgaste adesivo do ferramental. As trincas de fadiga térmica ou “*heat checking*”, podem

ocorrer logo no início da utilização do ferramental, o que provoca marcas microscópicas no produto final (microtrincas), tomando muitas vezes proporções macroscópicas.

Os tratamentos térmicos aplicados aos ferramentais de fundição sob pressão de alumínio procuram obter propriedades específicas, tais como: elevada dureza superficial e resistência ao desgaste, aliadas à tenacidade do núcleo da ferramenta. Subramanian *et al* (1993) *apud* Oliveira (2006) citam que o principal objetivo do tratamento térmico em ferramentais de fundição sob pressão de alumínio é evitar o contato metálico entre o aço da ferramenta e o metal fundido. Atualmente, um dos processos que se destacam no tratamento térmico de ferramentais de fundição sob pressão de alumínio é o tratamento de oxidação pós-nitretação, que provoca a formação de um filme de óxido de espessura reduzida sobre a camada nitretada. De acordo com Sartori e Andrade (2004) o filme de óxido diminui o contato entre o aço ferramenta e o alumínio líquido constituindo uma barreira química à difusão de elementos químicos, apresentando baixo coeficiente de atrito, facilitando a extração do produto injetado, minimizando os fenômenos de erosão e trincas térmicas.

O objetivo deste trabalho é estudar a formação de óxidos durante o tratamento térmico de oxidação pós-nitretação no aço AISI H13 convencional, com base na relação entre os parâmetros do tratamento térmico com a morfologia e comportamento das camadas de óxidos decorrentes durante o procedimento aplicado na unidade de serviços SOCIESC Serviços de Engenharia da Sociedade Educacional de Santa Catarina - SOCIESC.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Tratamento térmico superficial de oxidação pós-nitretação aplicado aos ferramentais de fundição sob pressão de alumínio

Os requisitos fundamentais para a obtenção de um revestimento ser eficaz nas ferramentas de fundição sob pressão de alumínio são: elevada adesão ao metal base, para suportar as altas cargas e forças de cisalhamento sem descolar-se; dureza e tenacidade elevadas e baixo coeficiente de atrito para reduzir o desgaste. Citam-se como exemplo os revestimentos duros constituídos por uma rede finamente distribuída de nitretos e carbeto que podem proteger a superfície do aço ferramenta da erosão e da erosão sob pressão, bem como aumentar a resistência contra as trincas térmicas.

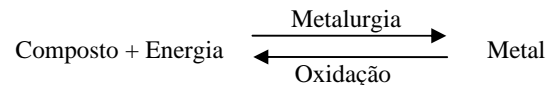
O tratamento térmico de nitretação gasosa é o tratamento superficial mais comum para ferramentas de processamento de ligas de alumínio, pois aumenta substancialmente a vida útil da matriz pela proteção da superfície contra o desgaste. Através do revestimento superficial de oxidação pós-nitretação, que dificulta a interdifusão entre os átomos do aço da ferramenta e os de alumínio da liga fundida, minimizando a formação de compostos intermetálicos que geram problemas de adesão e dificultam a extração do fundido. O filme de óxido formado apresenta espessura variando entre 5µm a 6µm. (Oliveira, 2006; Sartori e Andrade, 2004; Yoshida *et al*; Ferreira, 2001)

Abdalla e Baggio-Scheid (2006) realizaram um estudo comparativo envolvendo três tratamentos superficiais termoquímicos a plasma: nitretação, nitrocarbonetação e nitrocarbonetação seguida de oxidação, em substratos de aço AISI 1010 e 1020. Como resultado destes experimentos constatou-se que a oxidação pós-nitrocarbonetação aumentou a proteção superficial por dois motivos:

- a) formação de uma camada fina de óxido de ferro na superfície;
- b) parte do óxido formado penetra nos poros existentes na camada nitrocarbonetada e veda-os.

2.2 Fundamentos do Processo de Oxidação

O termo “oxidação” refere-se, geralmente, a uma reação que produz íons, sendo freqüentemente utilizado para designar a reação entre um metal ou liga metálica com o ar ou oxigênio, produzindo óxidos (Ramanathan, 2006; Scully, 1975). É importante considerar o aspecto energético da reação, pois é sabido que a obtenção de um metal ocorre mediante a cessão de certa quantidade de energia por intermédio de processos metalúrgicos, como se vê na expressão clássica abaixo:



Como resultado do próprio processo de obtenção dos metais na sua forma refinada, encontra-se em um nível energético superior ao do composto que lhes deu origem, ou seja, o metal refinado encontra-se num estado de equilíbrio metaestável. Cessando a aplicação de energia ocorre a oxidação, que devolve o metal à sua forma original de composto, de menor energia, obviamente liberando energia para o meio ambiente. (Gentil, 2003; Dutra e Nunes, 2006; Jones, 1996; Ribbe *et al*, 1971)

A formação de um óxido de determinado material metálico pode ser calculada termodinamicamente através da variação da energia livre de Gibbs ΔG do sistema: metal mais oxigênio. A oxidação pode ocorrer se for acompanhada por um decréscimo de energia livre ΔG . Inversamente, se a energia livre da formação do óxido for positiva, o metal não se oxidará

$\Delta G > 0$ - processo não é espontâneo

$\Delta G < 0$ - processo espontâneo

$\Delta G = 0$ - o sistema está em equilíbrio

A Tabela (1) apresenta os valores de entalpia de formação ΔH e energia livre de Gibbs ΔG para alguns óxidos. A maioria dos metais listados apresenta energia livre ΔG negativa, portanto, reagirá com o oxigênio. (Gentil, 2003; Dutra e Nunes, 2006; Pardini 2008)

Tabela 1 – Valores de entalpia de formação (ΔH) e energia livre de formação ΔG . (Adaptado de Gentil, 2003)

Óxido formado	ΔH a 25°C (Kcal/mol)	ΔG a 25°C (Kcal/mol)
Al ₂ O ₃	-399,09	-376,87
Cr ₂ O ₃	-268,8	-249,3
Fe ₃ O ₄	-266,8	-242,3
TiO ₂	-225	-211,9
Fe ₂ O ₃	-198,5	-179,1
FeO	-64,62	-59,38
Ag ₂ O	-6,95	-2,23
Au ₂ O ₃	+11	+18,71

A velocidade de reação é o parâmetro mais importante na oxidação de metais, do ponto de vista da aplicação em engenharia, sendo medida e expressa como função do ganho de peso por unidade de área, que é proporcional a espessura da camada do óxido formado. Existem quatro equações principais que expressam o ganho de peso em diferentes metais em função do tempo: linear, parabólica, cúbica e logarítmica, como mostrado na Fig. (1).

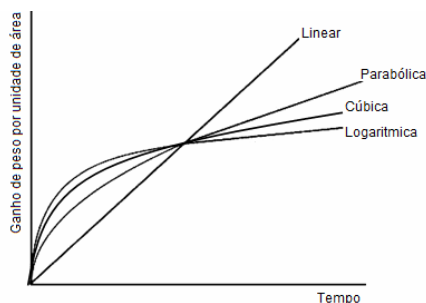


Figura 1 – Comportamento das cinéticas de oxidação. (Gentil, 2003; Ramanathan, 2006; Jones, 1996)

A cinética linear de velocidade de oxidação é seguida geralmente pelos metais cujo óxido formado não é protetor, e não previne a entrada do oxigênio no metal, ou seja, a película de óxido formado é muito porosa e não impede a difusão, exemplo do tungstênio acima de 1000°C, ferro acima de 900°C e titânio entre 650°C e 950°C.

O modelo de oxidação parabólico é seguido geralmente pelos metais que formam películas de óxido protetoras, pouco porosas, formando uma camada de óxido compacta, perfeitamente aderente e a migração de íons através do óxido é controlada. Vários metais a altas temperaturas oxidam obedecendo a cinética parabólica: Fe, Ni, Cu, Cr, Co; e com o aumento da temperatura a película formada aumenta de espessura, dificultando a difusão iônica e a eletrônica.

A cinética cúbica de oxidação é controlada por difusão, dissolução do oxigênio no metal, características morfológicas e difusão iônica através da camada de óxido. A oxidação do zircônio ocorre de acordo com a cinética cúbica. A cinética logarítmica é observada na oxidação inicial de muitos metais, como por exemplo, o Fe a 200°C, Zn a 400°C, Al à temperatura ambiente, que se oxidam rapidamente no início e lentamente depois, tornando-se a película praticamente constante, ou seja, sem aumento de espessura.

Diversos metais seguem diferentes cinéticas de crescimento da camada de óxido, em diferentes intervalos de temperatura conforme a Tabela (2). A oxidação cresce segundo uma lei logarítmica em baixas temperaturas, segundo uma lei parabólica em temperaturas intermediárias e de acordo com uma lei linear em temperaturas elevadas. (Gentil, 2003; Ramanathan, 2006; Jones, 1996; Uhlig, 1975; Dutra e Nunes, 2006; Ribbe *et al*, 1971)

Tabela 2 – Cinética de oxidação, em diferentes intervalos de temperatura. (Ribbe *et al*, 1971)

Metal	Cinética de Oxidação e Temperatura (°C)		
	Logarítmica	Parabólica	Linear
Alumínio Al	< 300	300<T<475	>475
Cobre Cu	< 100	>550	----
Magnésio Mg	----	< 450	>450
Titânio Ti	< 360	360<T<850	>850

Zinco Zn	< 360	>360	----
Ferro Fe	< 180	400<T<1000	----
Cromo (Cr), Nióbio (Nb), Níquel (Ni), Cobalto (Co)	----	Unicamente observada	-----

2.3 A Oxidação do Ferro

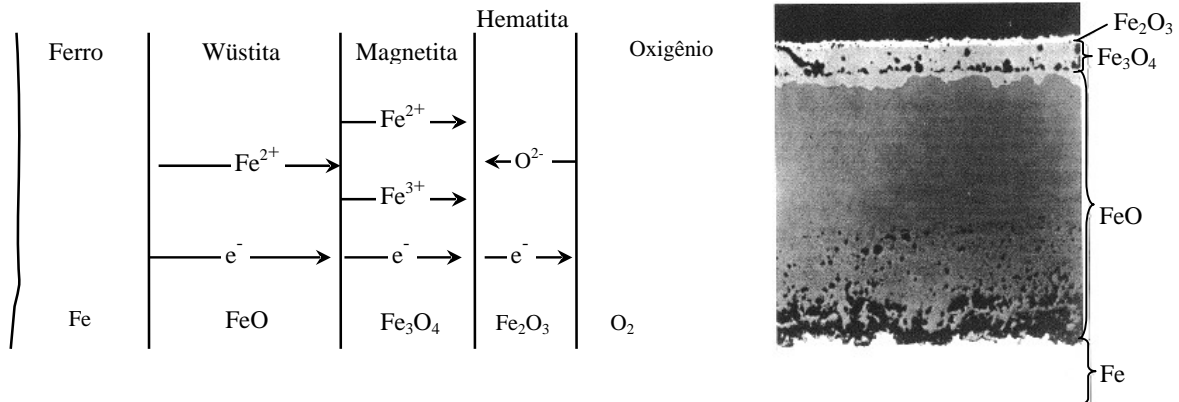
O ferro pode apresentar vários estados de oxidação, assim como o cobre, cobalto e manganês, e pode promover a formação de películas de óxidos com diferentes composições químicas. A oxidação do ferro leva à formação de três tipos óxidos: wüstita (FeO), magnetita (Fe₃O₄) e hematita (Fe₂O₃). Em certas condições de trabalho esses três tipos podem ser encontrados juntos, quando o ferro e suas ligas são aquecidos em ar ou oxigênio. (Ramanathan, 2006; Scully, 1975; Jones, 1996; Guimarães, 2008; Zielasko, 2007)

- **wüstita** (FeO): óxido semicondutor estável somente acima de 570°C, onde a proporção atômica não é 50:50, e sim Fe:48 e O:52.

- **magnetita** (Fe₃O₄): óxido semicondutor que tem uma condutividade muito menor que a wüstita. A formulação da magnetita tem de valência dupla, Fe³⁺ [Fe²⁺ Fe³⁺]O₄, em termos de ferro trivalente (Fe³⁺) e do ferro bivalente (Fe²⁺), esta forma de óxido é considerada pura e rara. O que freqüentemente ocorre é a presença de impurezas, tais como: Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, V³⁺ e Cr³⁺.

- **hematita** (Fe₂O₃): também, é um semicondutor que tem duas estruturas: α (estrutura romboédrica) e γ (estrutura espinélio similar a Fe₃O₄).

Quando o ferro é aquecido a 700°C, em presença de oxigênio, forma-se uma película constituída por três tipos de óxidos conforme as Fig. (2) e (3). A camada mais interna e espessa corresponde ao FeO, seguida do Fe₃O₄ e a localizada externamente corresponde a Fe₂O₃. A camada de óxido que se forma em temperaturas superiores a 625°C é essencialmente de FeO, portanto, forma-se uma dupla camada composta por Fe₃O₄ e Fe₂O₃. O principal óxido que se forma a temperaturas inferiores a 400°C é Fe₃O₄. A baixa temperatura muito pouco Fe₂O₃ é formado. (Gentil, 2003, Ramanathan, 2006; Scully, 1975).



Figuras 2 e 3. Oxidação do ferro em oxigênio, quando aquecido a 700°C (Ramanathan, 2006; Jones, 1996)

3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Neste estudo foi utilizado um aço para trabalho a quente, denominado comercialmente como: AISI H13 convencional, o qual foi fornecido pela empresa Villares Metals, através da unidade serviços de tratamento térmico da Sociedade Educacional de Santa Catarina – SOCIESC. A composição química é indicada na Tabela (3).

Tabela 3 – Composição química do aço AISI H13 convencional como fornecido pela Villares Metals, (%p).

Denominação	Composição química, %p					
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
H13 convencional	0,38	0,93	0,35	5,10	1,50	0,87

Foram confeccionados 12 corpos de prova do aço AISI H13 convencional, a partir de uma barra do aço com seção retangular, em estado bruto, cujas dimensões foram 20x15x12mm.

O procedimento experimental foi realizado na unidade de Tratamento Térmico da SOCIESC, adotando-se os mesmos parâmetros de tratamento e os métodos de controle que normalmente são adotados, com a finalidade de reproduzir a condição fabril e avaliar o comportamento microestrutural decorrente. Os tratamentos térmicos de têmpera e revenido foram realizados em fornos do tipo banho de sais conforme os ciclos térmicos mostrados na Fig. (4).

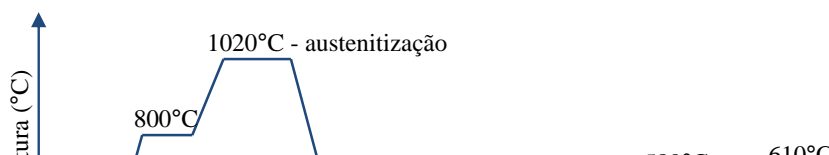


Figura 4. Ciclos térmicos de pré-aquecimento, austenitização, têmpera e revenimento do aço AISI H13 convencional.

A etapa seguinte ao tratamento térmico dos corpos de provas do aço AISI H13 convencional, consistiu na nitretação gasosa seguida de oxidação, conforme o esquema da Fig. (5).

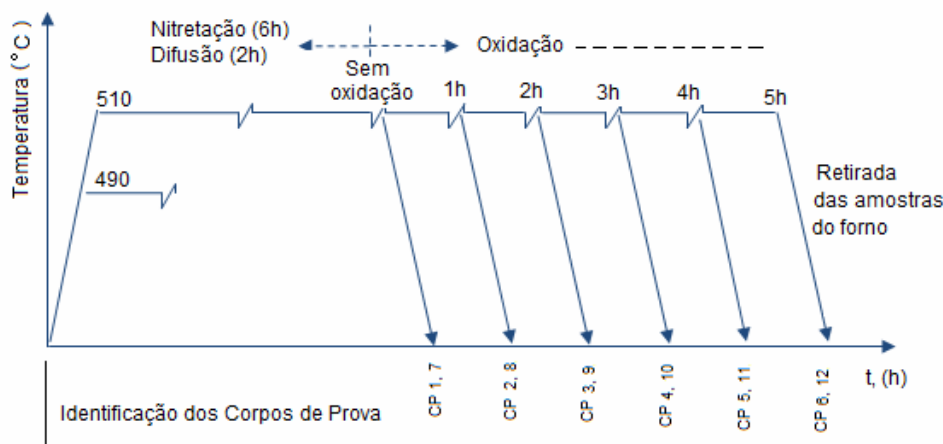


Figura 5. Ciclos térmicos de nitretação e pós-oxidação do aço AISI H13 convencional.

Para a execução do experimento o forno de nitretação foi ligado em vazio, sem a carga de amostras. Quando o forno atingiu a temperatura de 350°C foi inserido o primeiro conjunto de corpos de prova, de modo a garantir que os mesmos estivessem nas temperaturas de ensaio: 490°C e 510°C, quando estas fossem atingidas.

A injeção de amônia NH_3 foi realizada a 450°C garantindo a homogeneidade da atmosfera do forno quando atingisse as temperaturas de ensaio. Uma vez a 490°C e/ou 510°C iniciou-se a contagem do tempo de nitretação, mantendo-se a atmosfera do forno pressurizada entre 0,4 e 0,6 kg/cm² de amônia NH_3 . Transcorrido o tempo de nitretação de seis (6) horas, concluiu-se a injeção de amônia NH_3 e iniciou-se a injeção de nitrogênio para purificar o forno, a partir do qual se iniciou a contagem de duas (2) horas para promover a difusão da superfície para o interior da amostra, eliminando, por consequência, a camada branca formada, a qual dificulta a fixação do óxido no tratamento térmico posterior de oxidação pós-nitretação.

O tratamento térmico de oxidação pós-nitretação foi realizado imediatamente após as etapas de nitretação gasosa e de difusão, permanecendo as amostras no interior do forno de nitretação. Decorridos o tempo de difusão, a injeção de amônia NH_3 permanece interrompida, mantendo-se o aquecimento do forno às temperaturas pré-determinadas para a realização do ensaio: 490°C e 510°C.

A oxidação foi realizada através do insuflamento de ar atmosférico à câmara do forno pelo acionamento de um ventilador acoplado na tampa superior do forno de nitretação. Esta prática já vem sendo empregada pela unidade de tratamento térmico da SOCIESC, quando se tratam os ferramentais destinados à fabricação de peças pelo processo de fundição sob pressão de alumínio.

As técnicas de caracterização microestrutural utilizadas na análise neste estudo estão descritas a seguir:

- **Microscopia Ótica** - Utilizada na caracterização microestrutural das diversas condições de tratamentos térmicos.

A preparação metalográfica consistiu nas seguintes etapas: lixamento (utilizando lixas com grana variando de 320 até 1500); polimento utilizando pasta de diamante de 3 e 1microns; ataque químico com solução ácida de Nital 4% e tempo de ataque variando entre 5 a 20 segundos). Utilizou-se um microscópio óptico de marca Olympus, modelo BX-51, com câmera digital acoplada para captura de imagens.

- Microscopia Eletrônica de Varredura – Utilizada para um melhor detalhamento da morfologia do filme de óxido, nos seguintes aspectos: espessura, continuidade do filme, adesão à matriz, bem como o detalhamento da morfologia da matriz e da camada nitretada. As análises foram feitas no Laboratório de Caracterização Microestrutural da SOCIESC, junto à empresa ARCELORMITTAL VEGA, com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca JEOL, modelo JSM 6360, com aumentos que variaram de 1.000 a 30.000 vezes. Também, foram feitas medidas de microanálise química dos filmes de óxidos mediante Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), usando microsonda da marca: NORAN System SIX, versão: 1.5, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

- Difração de Raios X - Utilizada para a identificação dos óxidos formados decorrentes do arranjo experimental referente ao tratamento de oxidação pós-nitretação. O equipamento utilizado consistiu em um difratorômetro Shimadzu XRD 6000, com ângulo rasante e radiação de cobre, intervalo de varredura de 10° a 120°, passo angular 0,02° e tempo de contagem de 5 a 6 segundos, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do Aço AISI H13 Convencional no Estado como Recebido

A Fig. (6) ilustra a microestrutura do aço AISI H13 convencional no estado como recebido.

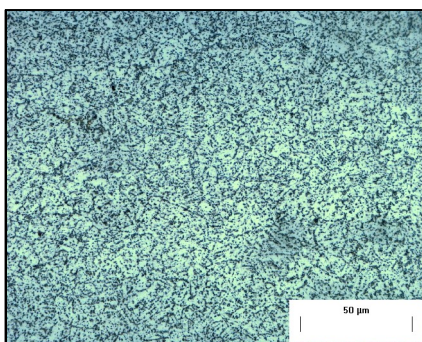


Figura 6. Aço AISI H13 convencional em estado de recozido, Ataque: Nital 4%, 1000x.

Nota-se que a estrutura do aço AISI H13 convencional está bem refinada, apresentando carbonetos globulares distribuídos na matriz ferrítica, onde os antigos contornos de grão de austenita aparecem sutilmente delineados.

4.2 Caracterização Microestrutural do Aço AISI H13 Convencional após a Nitretação Gasosa.

Constatou-se no substrato metálico a presença de uma matriz constituída por martensita revenida e de pequenos carbonetos globulares regularmente dispersos na matriz conforme Fig. (7). As observações em microscopia óptica das amostras nitretadas a 490°C e a 510°C não revelaram diferenças marcantes na morfologia dos constituintes presentes.

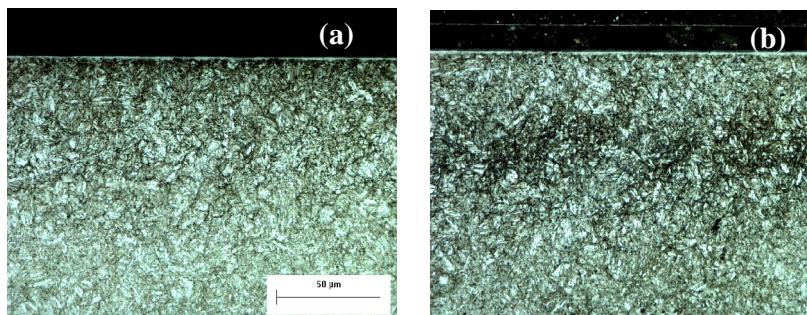


Figura 7. Aço AISI H13 convencional nitretado (a) a 490°C, (b) a 510°C. Martensita revenida e pequenos carbonetos globulares no substrato. Ataque: Nital 4%. Aumento 1000x.

4.3 Caracterização Microestrutural do Aço AISI H13 Convencional após a Oxidação Pós-nitretação

Nota-se a presença de filmes de óxidos densos e compactos, totalmente aderidos ao longo da superfície da camada nitretada, o que potencializa a proteção superficial desejada ao substrato metálico. A morfologia destes filmes de óxido não mostrou nenhuma descontinuidade ao longo da camada nitretada independente do tempo e da temperatura de tratamento, conforme ilustram as Fig. (8) e (9).

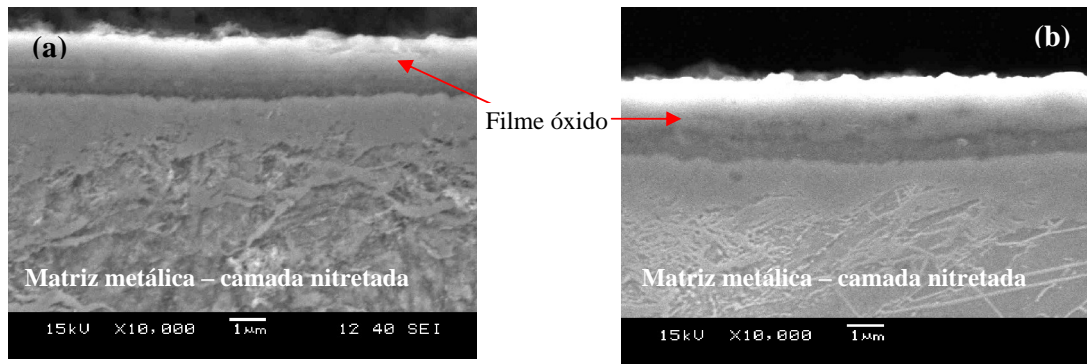


Figura 8. Microscopias obtidas por MEV do aço AISI H13 convencional oxidado a 490°C, por tempos de: (a) 3 horas, (b) 5 horas. Ataque: Nital 4%.

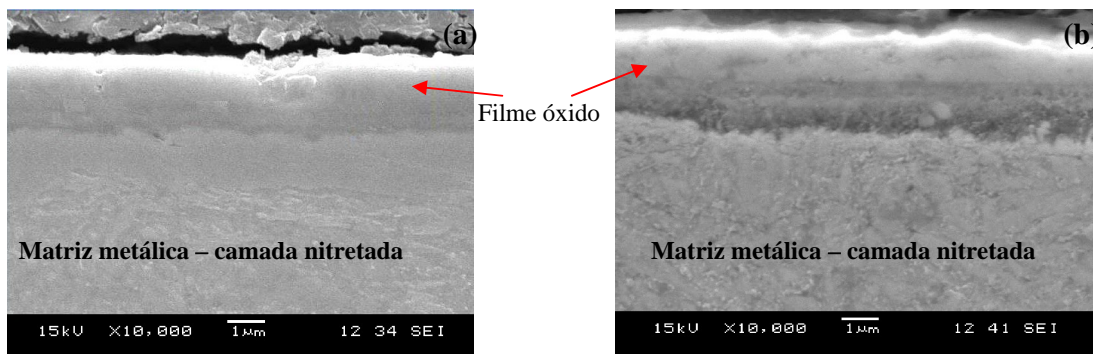


Figura 9. Microscopias obtidas por MEV do aço AISI H13 convencional oxidado a 510°C, por tempos de: (a) 3 horas, (b) 5 horas. Ataque: Nital 4%.

4.4 Espessura do Filme de Óxido Formado Durante a Oxidação Pós-Nitretação

Constatou-se um aumento da espessura do filme com o aumento do tempo, independente da temperatura de tratamento. O aumento da espessura tornou-se mais expressivo nas amostras oxidadas a 510°C, não correspondendo de igual forma com as tratadas a 490°C. A condição de tratamento que obteve como resultado o maior valor de espessura do filme de óxido, de aproximadamente 2,4µm, corresponde com a oxidação a 510°C por 5 horas. O valor mais baixo nessa temperatura foi de 1,96µm.

A Tabela (4) apresenta a média de cinco medidas de espessura do filme de óxido formado, bem como o desvio padrão das mesmas. A Fig. (10) mostra a tendência de crescimento linear do filme de óxido em função do tempo e da temperatura de oxidação, o que está de acordo com a literatura, Jones (1996).

Tabela 4. Medidas de espessura (µm) e desvio padrão do filme de óxido em função da temperatura e do tempo de oxidação pós-nitretação

Temperatura (°C)	Espessura do filme de óxido (µm)				
	Tempo de oxidação (h)				
	1	2	3	4	5
490	1,50	1,52	1,62	1,75	1,89
	± 0,04	± 0,08	± 0,07	± 0,05	± 0,06
510	1,96	1,99	2,02	2,21	2,41
	± 0,06	± 0,06	± 0,08	± 0,07	± 0,07

De acordo com Jones (1996), quando se torna linear o gráfico que relaciona a espessura do filme em relação ao tempo significa que foram obedecidas as condições para que ocorra o crescimento do filme pelo modelo parabólico. O mecanismo do crescimento parabólico assume que a camada de óxido é compacta, perfeitamente aderente e a migração de íons através do óxido é controlada.

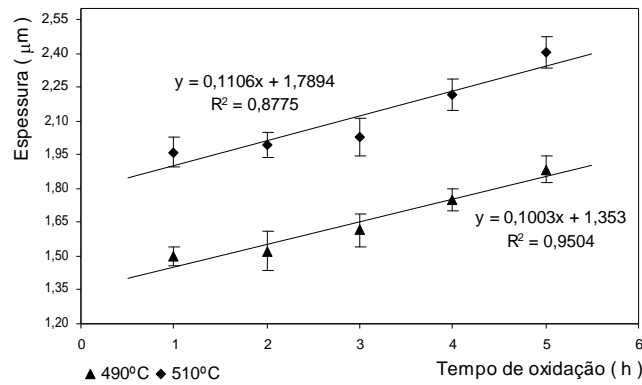


Figura 10. Variação de espessura do filme de óxido no aço AISI H13 convencional em função do tempo e da temperatura de oxidação

As equações indicadas na Fig. (10) apresentam ganhos de 0,23µm/h e de 0,25µm/h na espessura do filme de óxido, às temperaturas de 490°C e 510°C, respectivamente. Esse comportamento atribui-se ao fato de que, em maiores temperaturas, a condição termodinâmica que requer a oxidação é promovida, facilitando a difusividade dos íons de metal e a atividade eletrônica do oxigênio.

4.5 Microanálises Químicas do Filme de Óxido no Aço AISI H13 Convencional

Uma seqüência de espectros obtidos por EDS é mostrada na Fig. (11) referente à amostra oxidada a 490°C por 01 hora.

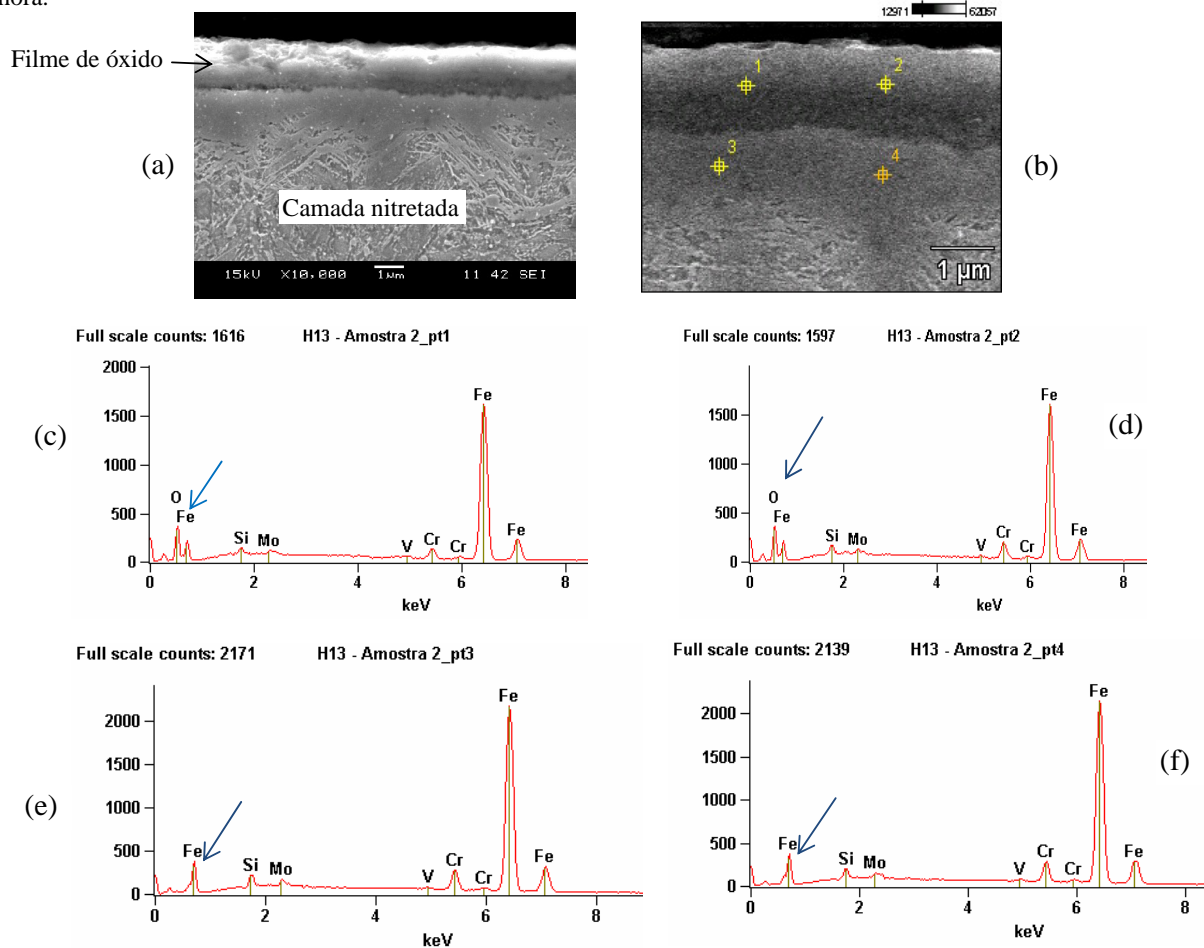


Figura 11. EDS do filme de óxido no aço AISI H13 convencional oxidado a 490°C por 01 hora. (a) MEV do filme de óxido e a camada nitretada; (b) detalhamento das regiões analisadas; (c), (d) espectros da região (1) e (2) – presença de oxigênio; (e), (f) espectros da região (3) e (4) – ausência de oxigênio.

Os espectros obtidos através de EDS confirmam a presença de oxigênio, de forma qualitativa, no filme de óxido, independente das condições impostas durante o tratamento de oxidação pós-nitretação.

4.6 Identificação dos Óxidos de Ferro mediante Difração de Raios X

De modo a identificar o tipo de óxido formado, foram analisadas amostras do aço AISI H13 Convencional, tratado a 490°C, por 01 e 05 horas, mediante a técnica de difração de raios X, com ângulo rasante de modo a viabilizar a medição em camada fina. Os difratogramas obtidos obedecem ao padrão representado na Fig. (12).

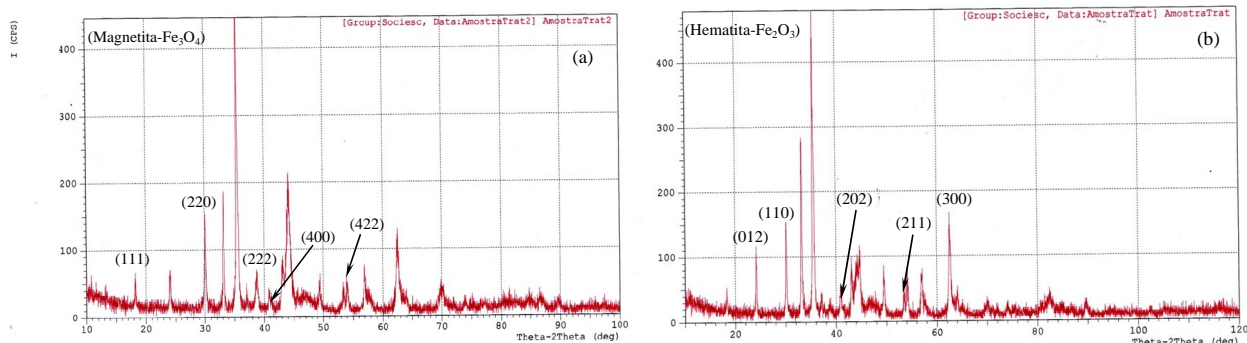


Figura 12 – Padrões de difração de raios x obtidos em amostra de aço AISI H13 convencional, oxidado pós-nitretação a 490°C por tempos variáveis: (a) t=1 hora e (b) t=5 horas.

O resultado das análises dos difratogramas obtidos por difração de raios-X, bem como a interpretação das microfichas dos óxidos resultantes, confirmam a presença de óxidos do tipo magnetita (Fe_3O_4) e de hematita (Fe_2O_3) no aço AISI H13 convencional, oxidado durante uma e cinco horas, respectivamente, após a nitretação a 490°C. Este resultado pressupõe que a formação da camada de óxido pode-se dar com a formação de magnetita para tempos menores seguida da formação de uma camada de óxidos rica em hematita na medida em que o tempo aumenta. Este modelo de camada composta está em concordância com o proposto por Jones (1996).

5. CONCLUSÕES

- Foram obtidos filmes de óxido, na superfície nitretada no aço AISI H13 convencional, através de tratamento de oxidação pós-nitretação, com densidade, aderência e sem descontinuidade ao longo da superfície nitretada, independente do tempo e da temperatura de tratamento empregados;
- O filme de óxido mais espesso foi de aproximadamente 2,4µm, correspondente com a oxidação a 510°C por 5 horas. O valor mais baixo nessa temperatura foi de 1,96µm;
- Os resultados das medidas experimentais mostram uma tendência linear para o crescimento do filme de óxido em função do tempo e da temperatura de oxidação, obedecendo às condições necessárias para que ocorra o crescimento do filme de óxido mediante o modelo parabólico;
- Os espectros obtidos através de EDS confirmaram a presença de oxigênio no filme superficial, independente das condições impostas durante o tratamento térmico realizado;
- Através de difração de raios X foi possível constatar, em amostras oxidadas após a nitretação a 490°C, a formação de magnetita (Fe_3O_4) para tempos menores de 1 hora, e de hematita (Fe_2O_3) para as amostras tratadas por tempos maiores de 5 horas, pressupondo a existência de camada de óxido composta.

6. REFERÊNCIAS

- Abdalla, A. J.; Baggio-Scheid, V. H. “Tratamentos termoquímicos a plasma em aços carbono”. Corros. Prot. Mater., Vol. 25 N.º 3. 2006.
- Björk, T.; Westergard, R.; Hogmak, S.; “Wear of surface treated dies for aluminium extrusion – a case study”. Wear. v. 249, pp. 316-323, 2001.
- Chen, Z.W.; Jahedi, M.Z.; “Die erosion and its effect on soldering formation in high pressure die casting of aluminium alloys”. Materials and Design, p. 303-309, 1999.
- Chen, Z.W. “Formation and progression of die soldering during high pressure die casting”. Materials Science and Engineering, p. 356-369, 2005.
- Dutra, A. C., Nunes, L. P. “Proteção Catódica-Técnica de Combate à Corrosão”. 4a edição Revista e Ampliada. Editora Interciência, Rio de Janeiro/RJ, 2006.
- Ferreira, G. E. F. “Avaliação da Resistência à fadiga Térmica do Aço AISI H13 Nitretado pelos Processos Gasoso e por Plasma”. Dissertação de Mestrado. 80p. UFSC, SC, 2001.
- Gentil, V. “Corrosão”. LTC Editora. 4a edição, Rio de Janeiro/RJ, 2003.

- Guimarães, R. C. “Efeito da ferro-oxidação a vapor antes e após operação de usinagem na resistência ao desgaste de ferro sinterizado”. Dissertação de Mestrado, p57. Universidade de São Paulo - USP, São Carlos/SP, 2008.
- Jones, D. A., “Principles and Prevention of Corrosion”. Second Edition. Editora Prentice-Hall do Brasil, Rio de Janeiro/RJ, 1996.
- Mitterer, C.; Holler, F.; Üstel, F.; Heim, D. “Application of hard coatings in aluminium die casting—soldering, erosion and thermal fatigue behaviour”. *Surface and Coatings Technology* 125, (2000), pg. 233–239.
- Oliveira, C. K. N.; “Avaliação de camadas de carbonetos e boretos produzidas nos aços AISI H13 e AISI D2 por meio de tratamentos termo-reativos”. Tese de doutorado. 116p., USP, SP, 2006.
- Pardini, A. C. P. “Estudo da Oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A e AISI 430E em ar”. Dissertação de Mestrado, p125. Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto/MG, 2008.
- Ramanathan, L. V. “Corrosão e seu controle”. Hemus Editora, São Paulo/SP, 2006.
- Ribbe, A. P., Foldes, A. G., Correa, A., Hugeneuer, C., Bauer, P., Reuss, F., Lichtenfeld, H., Agosti, G., Ferreira, J. D., Spier, L. R., Ett, R. H., Grundig, W. “Corrosão e Tratamentos Superficiais”. Associação Brasileira de Metais, São Paulo/SP, 1971.
- Sartori, C. H.; Andrade, C. M de. “Processo Oxy – Um novo tratamento superficial para ferramentas de fundição sob pressão de alumínio”. Trabalho apresentado no 59º Congresso Anual da ABM Internacional, SP, 2004.
- Scully, J. C. “The Fundamentals of Corrosion”. Second Edition. International Series on Materials Science and Technology, Vol. 17, Pergamon Press, 1975.
- Subramaniam, C.; Strafford, K.N. “Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications”. *Wear*, v. 165, p. 85-95, 1993.
- Uhlig, H. H., “Corrosion y Control de Corrosion”. Urmo S. A. de Ediciones, Bilbao/Espanha, 1975.
- Zielasko, K. “Obtenção e caracterização do sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ”. Dissertação de Mestrado. 74p. UEPG, Ponta Grossa/PR, 2007.
- Yoshida. S.; Sartori, C. H.; Arruda, A. C. “Recomendações para a seleção de aços, tratamentos térmicos e tratamentos de superfície de ferramentas de injeção de alumínio”. Artigo Técnico Brasimet.

A STUDY OF FORMATION OF OXIDE FILM OBTAINED DURING THE OXIDATION POST NITRIDING HEAT TREATMENT OF AISI H13 STEEL

Ewandro José de Souza¹, ewandro@sociesc.org.br
Maycon Marcon Guarezi², guarezi@gmail.com
Edilmar Eger³, edi.zet@hotmail.com
Modesto Hurtado Ferrer¹, modesto.ferrer@sociesc.org.br

¹Instituto Superior Tupy, Rua Albano Schmidt, 3333 – Joinville, SC. CEP: 89201-972

²Tupy Fundições, Rua Albano Schmidt, 3400 – Joinville, SC. CEP: 89227-901

³Docol Metais Sanitários, Av. Edmundo Doubrawa, 1001 – Joinville, SC. CEP: 89219-502

Abstract: *Aluminum die casting is an important process to the development of metal-mechanical segment, due to high production volume, and the complexity of the products and surface quality required. However, the sharp wear of tools usually used in this process leads to a continued search for superficial engineering solutions, in a way to increase their life cycle. Oxidation process post gas nitriding is used to attribute to the tool material the wear and thermal fatigue resistance required by industry process. In this work it was developed thermal treatment cycles varying the oxidation temperature and the time post nitriding of AISI H13 conventional steel aiming the influence evaluation of these parameters over the oxide film morphology. This way, microstructural characterization techniques were used such as: optical microscopy, electronic scanning microscopy, chemical microanalyse with energy dispersive spectrometry (EDS) and X-ray diffraction. The experimental measures showed a linear trend to oxide film growth as a function of oxidation time and temperature, according to parabolic model conditions to film growth. The results obtained by EDS and X-ray diffraction confirms magnetite (Fe_3O_4) and hematite (Fe_2O_3) formation independent of conditions imposed during oxidation treatment. The growth of the oxide film obeys parabolic kinetics, showing a gain of thickness of the order of 0,23 $\mu\text{m}/\text{h}$ to 0,25 $\mu\text{m}/\text{h}$ at temperatures of tests performed.*

Keywords: heat treatment, oxidation, nitriding.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.