

CROMIZAÇÃO POR PÓ APLICADA AO AÇO FERRAMENTA AISI D2: MICROESTRUTURA E CORROSÃO

M.T.E.M.L. Mendonça¹, C.A. Picon², F.A.P. Fernandes^{3*}, J. Gallego⁴

^{1,4} Departamento de Engenharia Mecânica, UNESP, Ilha Solteira, São Paulo.

² Departamento de Física e Química, UNESP, Ilha Solteira, São Paulo.

³ Centro de Engenharia e Ciências Sociais Aplicadas, UFABC, São Bernardo do Campo, São Paulo. e-mail: frederico.fernandes@ufabc.edu.br

Resumo: *A produção de superfícies funcionais, para obtenção de melhor resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão, constitui-se num persistente problema tecnológico. O processo de cromização por pó é um tratamento termoquímico que envolve o uso de uma mistura em pós, contendo uma fonte de cromo, um elemento inerte e um ativador. O presente estudo teve como objetivo a avaliação da influência dos parâmetros do processo de cromização, aplicada ao aço AISI D2, na microestrutura e propriedades eletroquímicas das camadas resultantes. Amostras cromizadas foram estudadas por microscopia eletrônica, difração de raios-X, medição da microdureza e ensaios de corrosão. A cromização produziu camadas homogêneas e contínuas, em que a espessura aumenta com o tempo de tratamento. Tais camadas são compostas principalmente por nitretos de ferro e cromo e apresentam dureza superior a do material base. Adicionalmente, as amostras cromizadas apresentaram elevado potencial de corrosão e extensa região de passivação, quando comparadas ao substrato.*

Palavras-chave: *Cromização por pó, Aço ferramenta, Microestrutura, Corrosão.*

INTRODUÇÃO

O recobrimento de superfícies é uma das maneiras mais versáteis para melhoria do desempenho de componentes com relação ao desgaste e/ou à corrosão. A cromização é um processo que pode melhorar o desempenho tribológico

e eletroquímico de aços e ligas metálicas [1-4]. Além disso, a cromização pode ser considerada como uma alternativa viável ao cromo duro eletrolítico [4].

Essencialmente, o recobrimento é obtido pela difusão de átomos de cromo para o substrato, produzindo uma camada rica em cromo na superfície [5]. Vários métodos de produção da camada cromizada têm sido desenvolvidos, tais como, cromização via sólida [6,7,4], em banho de sal fundido [8] e a vácuo [9]. A aplicação deste tratamento a aços e ligas ferrosas produz uma camada superficial composta basicamente por Cr, Fe e C que aumenta significativamente a dureza, resistência ao desgaste e à corrosão do substrato [4,10].

O processo por pó (via sólida) é uma maneira simples e barata de se produzir recobrimentos de cromização, com possibilidade de tratamento de peças com geometrias complexas [9]. O processo envolve o acondicionamento do substrato em uma mistura de pós que contém uma fonte de cromo (Cr puro ou Fe-Cr), um elemento inerte (usualmente Al_2O_3) e um ativador. O cadinho, contendo a mistura e a amostra, é aquecido a temperaturas na faixa de 1000-1300°C durante tempos de até 12h para formação do recobrimento [3,4].

A quantidade de carbono presente no substrato desempenha um papel fundamental nas fases presentes, após o tratamento de cromização [1]. Geralmente, materiais com alto teor de carbono, em solução sólida, resultam na formação de carbonetos de cromo, enquanto que baixos teores de carbono geram uma zona de difusão de cromo, no material base. Outro parâmetro importante é a natureza do ativador [11].

O aço ferramenta AISI D2 possui grande aplicação na indústria de conformação e corte a frio. Com o intuito de melhorar suas propriedades tribológicas e eletroquímicas a aplicação de um método de engenharia de superfícies pode ser eficiente. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência do tempo de cromização, realizada em um aço AISI D2, na morfologia e composição da camada formada, além de sua resistência à corrosão.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material empregado no presente estudo foi o aço ferramenta AISI D2 (UNS T30402) com composição química, em %p.: 1,53% C, 11,5% Cr, 0,22% Ni, 0,72% Mo, 0,78% V, 0,36% Mn, 0,36% Si, 0,05% Cu, 0,024% P, 0,001% S e Fe. Inicialmente, amostras na condição recozida, com diâmetro de 25 mm e 3 mm de

espessura foram cortadas e lixadas até lixa 600. Em seguida esse material foi limpo e então cromizado por pó ("*pack chromizing*") em um cadinho de aço selado com cimento apropriado, por 2, 4 e 8 h a uma temperatura de 1000°C. A composição da mistura de pós utilizada foi: 25% Cr puro (>150mesh), 75% Al₂O₃ e 5% de NH₄Cl. O cadinho com amostras é então colocado em um forno tipo mufla, na temperatura de trabalho, e após o término do tempo de tratamento resfriado ao ar. As amostras cromizadas foram submetidas a análises por microscopia eletrônica, medições de microdureza, difração de raios-X e ensaios corrosão.

Pequenas amostras foram preparadas para análise microestrutural. Após embutimento em resina de cura a quente (baquelite) as superfícies foram lixadas até a grana #1200 e polidas com alumina 1 µm, permitindo a observação no microscópio eletrônico de varredura ZEISS EVO LS-15. A identificação das fases nas camadas foi determinada com um difratômetro SIEMENS DL-5005 equipado com tubo de cobre (Cu Kα = 1,5405 Å) e monocromador de grafite. A intensidade difratada pelas amostras foi registrada no intervalo entre 30 a 100°, varrida com velocidade de 2° por minuto. A identificação das fases foi baseada em fichas cristalográficas CIF disponíveis no banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [12], utilizando o aplicativo livre MAUD para interpretação dos difratogramas [13].

Com o ultramicrodurômetro digital SHIMADZU DUH 211S foram obtidas medidas de microdureza Vickers. A carga máxima utilizada para os ensaios foi 1000 mN, mantida durante 5 segundos. Para fins estatísticos foram realizadas séries com 7 medidas, no mínimo, sendo descartadas a menor e a maior medição.

Para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica foi empregada uma célula eletroquímica constituída de um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), um eletrodo auxiliar de platina e a amostra como eletrodo de trabalho. O eletrólito usado foi uma solução aquosa com 3,5% de NaCl (pH 6,5). Para aplicação do potencial e monitoramento da corrente foi empregado um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT-302. As curvas de polarização foram obtidas com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, desde o potencial de -1,0 V até 1,2 V. Antes do início da varredura o sistema foi deixado em repouso por 10 min, possibilitando a determinação do potencial de circuito aberto. Os testes foram realizados pelo menos duas vezes e uma curva representativa é apresentada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tratamento de cromização de ligas ferrosas com alto teor de carbono se baseia na reação do carbono disponível, em solução sólida, no substrato com o cromo decorrente de haletos voláteis, produzidos na temperatura de trabalho. A Figura 1 mostra exemplos de seções transversais de amostras do aço AISI D2 cromizado por pó na temperatura de 1000 °C, por diferentes tempos tratamento, obtidas por microscopia eletrônica. Claramente, a espessura da camada resultante tende a aumentar com o tempo de tratamento. Verifica-se também a produção de uma camada dupla, em que a espessura da camada próxima ao substrato se mantém constante e a camada externa se torna mais espessa conforme a duração do tratamento.

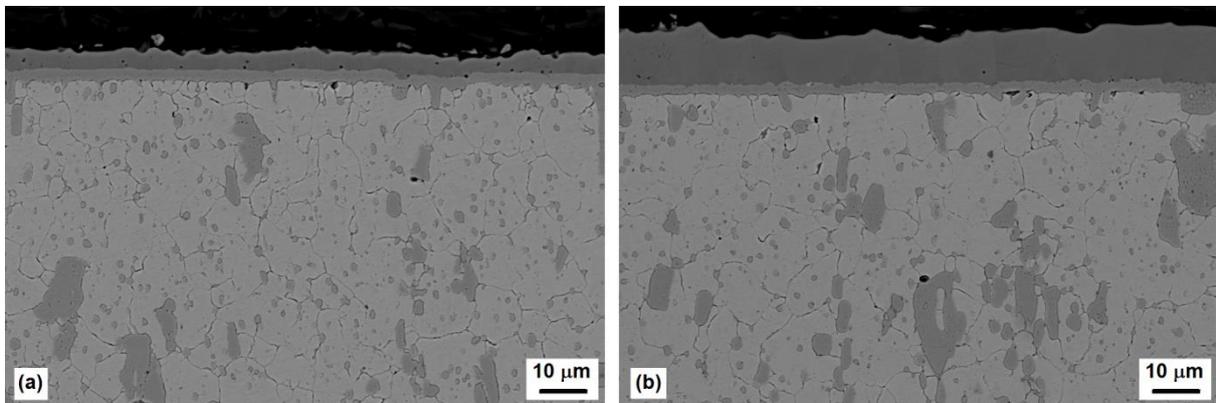


Figura 1 - Micrografias eletrônicas das seções transversais de amostras do aço AISI D2 cromizadas na temperatura de 1000°C por (a) 2 h e (b) 8 h.

O substrato apresenta uma microestrutura típica de um aço ferramenta, com grãos ferríticos equiaxiais e a presença adicional de carbonetos de cromo. Observa-se a presença de carbonetos primários, alinhados à direção de processamento, e carbonetos secundários com morfologia equiaxial e tamanho reduzido. O tamanho de grão ferrítico foi medido, em diferentes micrografias, após o tratamento de cromização com diferentes durações. Verificou-se que independente do tempo de tratamento (2, 4 ou 8 h) o tamanho de grão do substrato foi de aproximadamente 10 μm.

As amostras cromizadas foram submetidas a análises por difração de raios X, para avaliação dos compostos produzidos na superfície do aço ferramenta. Os difratogramas resultantes são apresentados na Figura 2, onde foi identificada a formação dos nitretos de ferro Fe₂N (ICSD 20390) e de cromo Cr₂N (ICSD 67400),

do carboneto de cromo Cr_7C_3 (ICSD 52289). A presença de ferrita (ICSD 52258) e cementita Fe_3C (ICSD 38308) também foi verificada nos difratogramas.

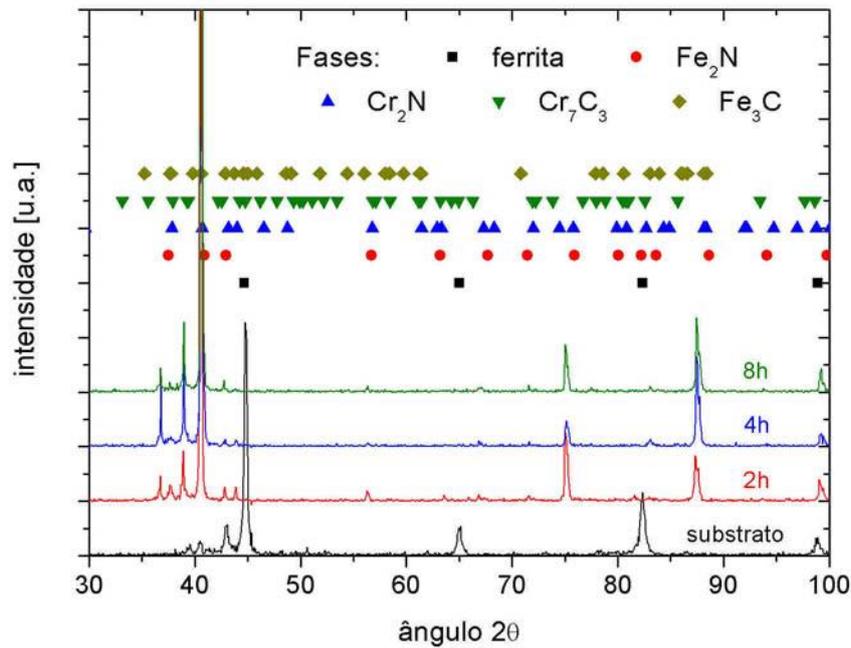


Figura 2 – Difratogramas do aço AISI D2 recozido (substrato) e após tratamento de cromização por pó.

Os resultados de microdureza *Vickers* e da medição da espessura das camadas produzidas por cromização são apresentados na Tabela 1. As medidas de dureza foram realizadas na superfície das amostras e a espessura das camadas foi medida em diversas micrografias eletrônicas. A dureza obtida para o substrato (aço AISI D2), é compatível com a condição de partida. Na condição temperada tal aço pode chegar a níveis de dureza da ordem de 850HV [14]. Para as amostras cromizadas observam-se valores médios entre 1549 a 1728HV, para os diferentes tempos de tratamento.

Dados encontrados na literatura [14] apontam para uma faixa de dureza de 1300 a 1900HV, para camadas produzidas por tratamentos termoreativos, compostas por carbonetos de cromo. Para camadas ricas em nitretos de cromo, a faixa de dureza aparenta variar de 1400 a 1800HV [4]. Adicionalmente observa-se uma grande dispersão nas medidas de dureza, realizadas nas amostras cromizadas. Estima-se que a grande variação nas medidas de microdureza decorre da

rugosidade da superfície das amostras cromizadas. Mesmo assim, os níveis de dureza obtidos encontram-se de acordo com aqueles encontrados na literatura.

Tabela 1 - Medidas de microdureza *Vickers* (H) e espessura de camada (e), para o substrato e amostras cromizadas por pó a 1000°C.

Amostra	H, HV	e, μm
AISI D2-substrato	319 \pm 15	---
Pack Cr-2h	1623 \pm 353	6,7 \pm 0,3
Pack Cr-4h	1549 \pm 507	13,1 \pm 0,4
Pack Cr-8h	1728 \pm 319	15 \pm 1

As medidas de espessura de camada indicam que, na temperatura 1000°C, o aumento do tempo de tratamento produz camadas mais espessas. Porém, após o tempo de 4h o aumento da espessura não é significativo.

As propriedades eletroquímicas das amostras cromizadas também foram avaliadas. Na Figura 3 são expostas as curvas de polarização potenciodinâmicas das camadas produzidas e do substrato, em solução aquosa de 3,5% NaCl. Pode ser verificado dos ensaios de corrosão que, em geral, os tratamentos de cromização aplicados conferem ao material tratado, uma resistência à corrosão efetivamente superior à do material base. Para o substrato a densidade de corrente aumenta bruscamente logo após o potencial de corrosão. Para as amostras cromizadas observa-se um significativo aumento no potencial de corrosão e também a manutenção de baixa densidade, independente do tempo de tratamento.

As curvas para o aço tratado, por 2, 4 e 8 h, demonstram que após a cromização o material resultante exibe uma extensa região de passivação, até o potencial próximo de 700 mV. Em potenciais elevados as curvas referentes aos diferentes tempos de tratamento são bastante semelhantes. Trabalhos anteriores demonstraram a efetividade do tratamento de cromização por pó, no desempenho quanto ao desgaste e corrosão [4]. Tal tratamento pode ser considerado uma alternativa viável e ambientalmente correta, em relação ao cromo duro, obtido pelo processo eletrolítico [4].

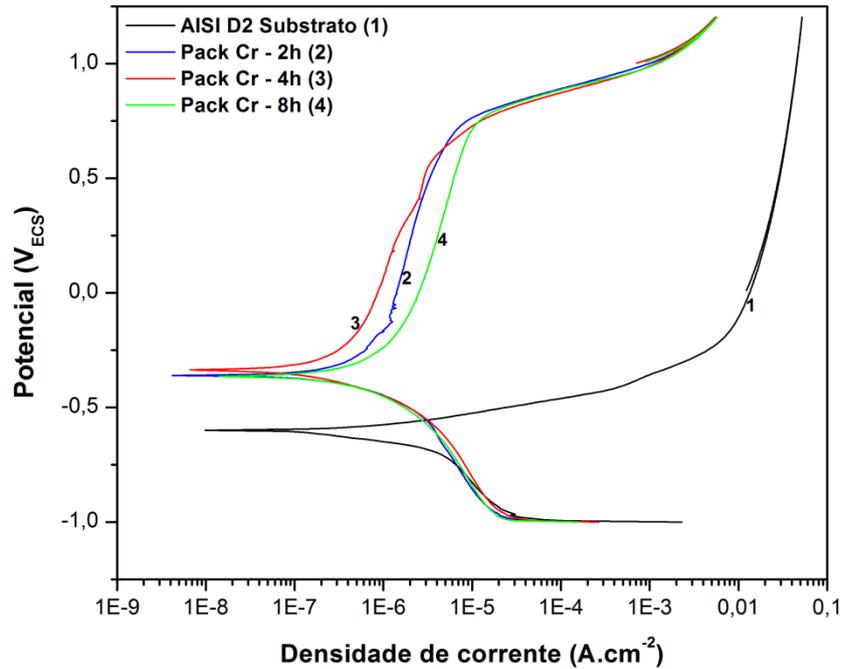


Figura 3 - Curvas de polarização potenciodinâmica em 3,5% NaCl, do aço AISI D2 recozido e após tratamento de cromização por pó.

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização. São apresentados o potencial de circuito aberto (*OCP – open circuit potential*), o potencial de corrosão (E_{corr}) e o potencial de pite (I_{corr}). Tais parâmetros confirmam a superioridade do desempenho apresentado pelo aço cromizado.

Tabela 1 – Parâmetros eletroquímicos do substrato e das amostras cromizadas.

Material	OCP (mV)	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)
Substrato	-580	-600	--
Pack Cr - 2h	-230	-360	740
Pack Cr - 4h	-290	-336	720
Pack Cr - 8h	-230	-365	760

Uma inspeção realizada ao microscópio óptico após polarização, nas amostras cromizadas e no substrato, revelou que o substrato apresentou uma corrosão generalizada, em toda área exposta ao eletrólito. As amostras tratadas não sofreram dano significativo, indicando um melhor desempenho quanto à corrosão.

Conforme os resultados apresentados, a modificação do tempo de tratamento, para o aço AISI D2 a 1000°C, não gerou diferenças significativas em

termos de dureza e resistência à corrosão. Assim, o tratamento por 2h é adequado para a obtenção de altos níveis de dureza e resistência à corrosão.

CONCLUSÃO

O tratamento de cromização, aplicado ao aço AISI D2, produziu camadas contínuas e homogêneas, em que a espessura aumenta com o tempo de tratamento. A dureza das camadas cromizadas foi bastante semelhante, independente do tempo de tratamento. Tais camadas são compostas principalmente por nitretos de ferro e cromo. O tratamento de cromização produziu amostras com elevado potencial de corrosão e extensa região de passivação, quando comparadas ao substrato. Portanto, verifica-se que tal tratamento pode ser empregado para melhoria das propriedades eletroquímicas e aumento na dureza, de aços ferramenta.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Alcoa pela doação da alumina empregada e ao CNPq, pelas bolsas de estudo concedidas a Maria T.E.M.L. Mendonça, Frederico A.P. Fernandes e Juno Gallego.

REFERÊNCIAS

- [1] I.A. Menzies, D. Mortimer, *Corrosion Science*, v. 5, p. 539-558, 1965.
- [2] S.R.J. Saunders, J.R. Nicholls, *Materials Science and Technology*, v. 5, p. 780-798, 1989.
- [3] G.H. Meier, C. Cheng, R.A. Perkins, W. Bakker, *Surface and Coatings Technology*, v. 39-40, p. 53-64, 1989.
- [4] F.A.P. Fernandes, S.C. Heck, C.A. Picon, G.E Totten, L.C. Casteletti, *Surface Engineering*, v. 28, p. 313-317, 2012.
- [5] V. Agarwal, A.R. Marder, *Materials Characterization*, v. 36, p. 35-42, 1996.
- [6] ASTM-B874, Standard specification for chromium diffusion coating applied by pack cementation, 2003.
- [7] J.W. Lee, J.G. Duh, S.Y. Tsai, *Surface and Coatings Technology*, v. 153, p. 59-66, 2002.
- [8] T. Arai, S. Moriyama, *Thin Solid Films*, v. 259, p. 174-180, 1995.

- [9] E. Kasprzycka, J. Senatorski, A. Nakonieczny, T. Babul, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 12, p. 693-695, 2003.
- [10] Z.B. Wang, J. Lu, K. Lu, *Acta Materialia*, v. 53, p. 2081-2089, 2005.
- [11] J.W. Lee, J.G. Duh, *Surface and Coatings Technology*, v. 177-178, p. 525-531, 2004.
- [12] INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (ICSD). Arquivos cristalográficos no formato CIF (Crystallographic Information Framework) disponíveis em <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html> . Acesso em Junho de 2016.
- [13] LUTTEROTTI, L.; MATTHIES, S.; WENK, H.-R. MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more, Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12), Vol. 1, 1599, 1999.
- [14] T. Arai, S. Harper, Thermoreactive deposition/diffusion process for surface hardening of steels. ASM Handbook, Materials Park, Ohio, v. 4, p. 448-453, 1991.

PACK CHROMIZING OF AN AISI D2 TOOL STEEL: MICROSTRUCTURE AND CORROSION

Abstract: *The production of functional surfaces in order to obtain improved wear, corrosion and fatigue resistance is a persistent technological challenge. The pack chromizing process is a thermochemical treatment that involves the application of a powder mixture, containing a source of chromium, an inert element and an activator. The present study addresses the influence of chromizing process parameters, applied to an AISI D2 steel, on the microstructure and electrochemical properties of the produced layers. Chromized samples were studied by electron microscopy, X-ray diffraction, micro-hardness measurements and corrosion tests. Pack chromizing produced homogeneous and continuous layers wherein the thickness increases with treatment time. These layers are mainly composed by iron and chromium nitrides and have hardness larger than the base material. Additionally, chromized samples showed a high corrosion potential and an extended passivation region when compared to the base steel.*

Key-words: *Pack chromizing, Tool steel, Microstructure, Corrosion.*