

Aprimoramento da resistência à corrosão do ferro fundido vermicular JV 450 por nitretação a plasma.

Improvement on corrosion resistance of vermicular cast iron JV 450 by plasma nitriding.

RESUMO

Os ferros fundidos vermiculares têm significativa importância à indústria automobilística, sendo muito aplicado em blocos de motores à diesel, porém frequentemente é substituído por outras ligas devido sua baixa resistência a corrosão relacionada com a forma de corrosão gráfica. Pensando nisso, consiste como objetivo primário deste trabalho avaliar o efeito da nitretação a plasma na resistência a corrosão de um ferro fundido vermicular JV450 (Tupy fundição S.A.), além da microdureza da camada de compostos. Para isso, foram realizados os ensaios eletroquímicos de polarização cíclica e potencial de circuito aberto, a caracterização das amostras tratadas e não-tratadas, bem como a medição de dureza de topo e perfil. Com isso, obteve-se que houve um aumento significativo na microdureza superficial nas amostras nitretadas e apresentaram uma melhora substancial da resistência a corrosão, que ocorreu em potenciais maiores e com correntes menores.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão Gráfica. Grafita. Bloco de Motor. Meio Salino.

ABSTRACT

Vermicular cast irons are important to the automotive industry and they are widely applied in diesel engine blocks but they are often replaced by other alloys due to their low corrosion resistance, which is related to the form of graphite corrosion. The goal of this work is to evaluate the effect of plasma nitriding on the corrosion resistance of a JV450 compact graphite iron (Tupy foundry S.A.) and on the microhardness of the compound layer. For this, open circuit potential and cyclic polarization tests were performed to evaluate the corrosion resistance and Knoop microhardness test was used to get the top hardness and hardness profile. The results show a significant increase in surface microhardness for the nitrided condition, almost three times greater than the untreated condition, and showed substantial improvement in corrosion resistance characterized higher corrosion potential and lower anodic currents.

KEYWORDS: Graphitic Corrosion. Graphite. Engine Block. Saline Media.

Leonardo Bottega Affonso
leonardoaffonso@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Paulo César Borges
pborges@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Felipe Augusto de Aguiar Possoli
felipepossoli@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de novas ligas para motores à combustão interna de automóveis há o interesse em aliar propriedades térmicas (condutividade térmica e coeficiente de dilatação), mecânicas (tensão de escoamento, alongamento, dureza, resistência à fadiga) e reduzida massa específica para o aumento da vida útil dos componentes e para cumprimento das legislações vigentes acerca redução das emissões de poluentes (GUESSER, 2002).

Nesse cenário estão os ferros fundidos, ligas de alumínio e de magnésio. Dentre as ligas citadas, os ferros fundidos vermiculares (FFV's) apresentam vantagens com relação a algumas propriedades, principalmente na resistência mecânica e a fadiga. Portanto, apesar da sua elevada massa específica, as características exemplificadas justificam sua vasta utilização na indústria mecânica e automotiva especialmente em sistemas que operam com altas taxas de compressão – motores a diesel – e em rotores de freio (BENYOUNIS, 2005; ALABEEDI, 2009; HSU, 2010 apud CHENG et al., 2013). Em comparação aos tradicionais ferros fundidos lamelares utilizados, o vermicular pode apresentar limite de resistência cerca de 75% maior, até 40% a mais no módulo de elasticidade e o dobro da resistência a fadiga (GUESSER, 2002).

Porém, frequentemente os Fofos são substituídos pelos alumínios, dependendo da situação, e algumas outras ligas, devido a sua tendência a corrosão. Majoritariamente, essa inclinação a deterioração está relacionada com a presença do microconstituente grafita, que por sua vez atua como catodo, e as regiões próximas a ela – predominantemente composta de ferro α - atuam como anodos, acelerando a dissolução anódica e reforçando a atuação da corrosão gráfitica, mas também contribuindo sinergicamente à corrosão generalizada do material (CHENG et al., 2013).

Portanto, se faz necessário algumas modificações superficiais para atender as solicitações mecânicas e térmicas impostas pelas usuais atividades de aplicação do FoFo, que exigem estabilidade dimensional e suporte a diversas tensões (GUESSER, 2002 apud WRITZL, 2018). Uma dessas modificações, é solucionada através de tratamentos termoquímicos, significativamente por meio da nitretação a plasma, a qual permite maior controle dos parâmetros de processo (tempo, pressão, temperatura) para se atingir até mesmo camadas com espessura da ordem de poucos micrometros ainda com dureza na ordem de 1000~1200 HV.

Em função do exposto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a resistência à corrosão do ferro fundido vermicular JV 450 nitretado a plasma em comparação ao não tratado.

MATERIAIS E MÉTODOS

A barra de ferro fundido vermicular utilizada, é a mesma utilizados por Writzl (2018), que consistem em FFV da classe 450 fornecidos pela Tupy Fundição S.A. O produto de fornecimento possui 30 mm de diâmetro e desse foram produzidas barras retificadas, cortadas nas dimensões 230 x 30 x 20 mm. A classe possui percentual perlítico em torno de 90%, sendo considerado de natureza quase eutética, e sua composição química é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química (%p.) do FFV 450.

Elementos de liga:	C	Mg	Cu	Sn	Fe
Percentual (%p.)	4,4-4,5	5,0	0,45-0,60	0,05-0,08	Bal.

Fonte: Guesser (2002).

O processo de nitretação a plasma foi realizado no laboratório de plasma (LabPlasma), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). O reator constitui-se de: uma câmara de nitretação de borossilicato com porta amostras (catodo) e blindagens térmicas em aço inoxidável (AISI 304); bomba de vácuo capaz de reduzir a pressão da câmara até 1mTorr; estação de alimentação de gases com controladores e piranis responsáveis por aferir a pressão no interior da câmara e ajuste da atmosfera; e fonte de corrente contínua pulsada, responsável pelo controle do T_{on} , T_{off} , limite de arcos e potencial de plasma – influencia na temperatura do processo.

Antes de dar início ao processo de nitretação as amostras foram lixadas até a granulometria 600 mesh, submetidas a um processo de limpeza por ultrassom e secas com ar frio. Para o início do tratamento, verificou-se a taxa máxima de vazão do reator (garantindo ficar abaixo de 1mTorr/min).

Após certificar-se da sanidade de todos os elementos no meio, fez-se vácuo no reator, adicionou H_2 e aguardou a elevação da temperatura para dar início ao processo de limpeza por *Sputtering* durante 20 minutos. Posteriormente à limpeza, ajustou-se a atmosfera aos parâmetros do processo de nitretação foi variando T_{on} e T_{off} até atingir a temperatura desejada de tratamento. Todos os parâmetros de tratamento são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de processo de nitretação e limpeza.

Parâmetros de processo	Pressão (Torr)	Tap (V)	Temp. (°C)	T_{on} (μ s)	T_{off} (μ s)	Atmosfera (% $N_2:H_2:Ar$)
Limpeza por <i>sputtering</i>	1	400	140	190-250	100-180	0:100:0
Nitretação	3	500	500	90-180	200-250	20:20:60

Fonte: Adaptado de Writzl (2018).

Após decorridas as 3 horas de nitretação a plasma, cessou-se o fluxo de nitrogênio no interior da câmara e a fonte foi desligada. As amostras resfriaram sob atmosfera de H_2 até que a temperatura atingisse 120°C, quando então a câmara foi evacuada até que a temperatura fosse a ambiente antes da retirada das amostras.

Foram caracterizadas todas as amostras – polidas até diamante 0,25 μ m - em estudo por meio da microscopia ótica, auxiliada por um microscópio Olympus BX51M (de 50 à 2000x) com *software* integrado que foi utilizado para medição de espessura de camada. Os ensaios de microdureza vickers de topo e perfil foram realizados através de um microdurômetro Shimadzu HMV-2 (Carga de 0,05Kg_f e tempo de aplicação de 15s). Após, procederam-se os ensaios de corrosão.

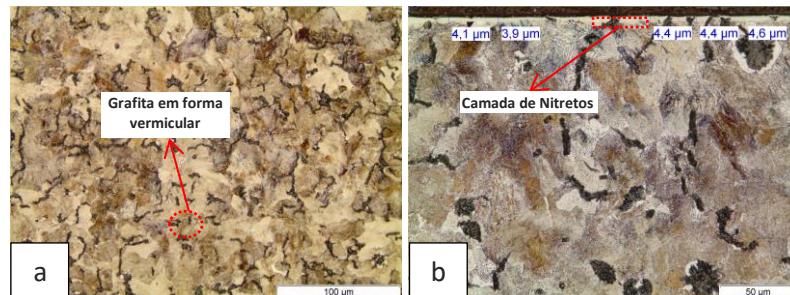
Os ensaios de corrosão de potencial de circuito aberto [OCP] e polarização cíclica [PC] foram todos realizados no Laboratório de Corrosão (LabCorr) da UTFPR à temperatura controlada de 21°C em solução aquosa de KNO_3 0,5 mol/L. Para isso,

usou-se uma cuba eletrolítica desenvolvida pelo LabCorr, um potenciostato portátil PalmSens EmStat 3⁺ conjuntamente com o *software* PSTrace 5.6.1727. A amostra – eletrodo de trabalho - em estado de fornecimento encontrava-se lixada até 600 *mesh* e a nitretada em seu estado de pós tratamento. Além disso, a preferência da escolha do KNO₃ em relação ao NaCl (muito citado na literatura base), se deu em função da extrema agressividade do cloreto ao FoFo impossibilitando a devida acuidade de análise.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 (a) apresenta a microestrutura sob ataque de nital 2%, do material em seu estado de fornecimento – matriz perlítica com grafitas vermiculares e algumas nodulares - enquanto a imagem 1 (b) revela o aparecimento de uma camada de compostos após o processo de nitretação descrito. A menor espessura de camada obtida foi de 3µm e a média aritmética de 15 medições foi de 4±1µm, similares aos resultados de Writzl (2018), a partir dos parâmetros de processo definidos, ajustados em uma baixa concentração de nitrogênio (diminuindo o potencial químico do meio) e alta taxa de *sputtering* (devido à alta concentração de Argônio).

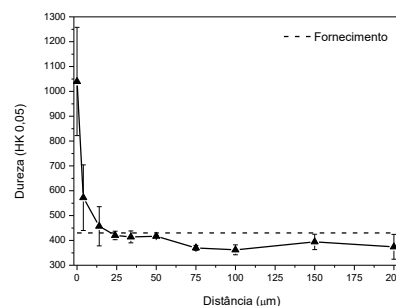
Figura 1 – Micrografia da amostra em estado de fornecimento (a) e nitretada (b). Ataque reagente Nital.



Fonte: Autoria própria (2019).

A figura 2 mostra o perfil de microdureza da seção transversal da amostra nitretada, sendo que o ponto “0” do gráfico representa o valor médio da dureza de topo (1040 HK 0,05) e a linha tracejada a microdureza do material de fornecimento (430 HK 0,05). Os valores de microdureza de topo da camada nitretada e do estado de fornecimento foram semelhantes aos resultados de Writzl (2018).

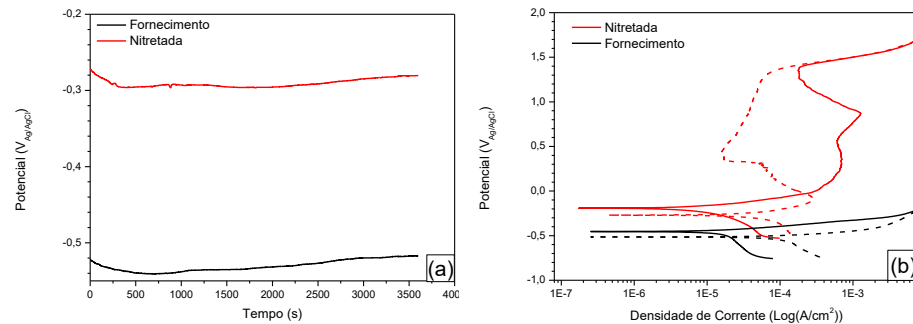
Figura 2 – Perfil de microdureza da amostra tratada.



Fonte: Autoria própria (2019).

Certificada a formação de uma camada de compostos de alta dureza até cerca de 14 μ m (figura 2), realizaram-se os ensaios de corrosão (OCP e PC). A figura 3 apresenta os gráficos comparativos dos ensaios nas amostras tratadas e não-tratadas.

Figura 3 – Ensaios de corrosão de potencial de circuito aberto (a) e de polarização cíclica (b) das amostras nitretadas e em estado de fornecimento.



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 3 – Resultados de corrosão das amostras de fornecimento e nitretadas.

Condição	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)
Fornecimento	-0,4503	1,68E-02
Nitretada	-0,1919	7,97E-03

Fonte: Autoria Própria (2009).

Portanto, partindo-se do gráfico 3(a) é possível observar que a condição nitretada apresenta um potencial mais nobre (-280 a -300 mV_{Ag/AgCl sat.}) em relação à amostra não tratada, o que indica uma menor tendência à dissolução anódica da amostra nitretada. Verifica-se também que os valores de potenciais estavam bem-estáveis ($\Delta V < 1$ mV/min.) antes do início do ensaio de polarização.

Em função dos valores de E_{corr} apresentados na tabela 3, e dos comportamentos obtidos na polarização cíclica, percebe-se o melhor desempenho na resistência a corrosão das amostras nitretadas em relação às em estado de fornecimento que possuem potencial cerca de 250mV inferior. Da mesma forma, as peças tratadas sofreram corrosão em uma corrente (I_{corr}) ligeiramente menor.

A partir da figura 3 (b) de polarização cíclica, é notado que para o estado de fornecimento, além de ocorrer corrosão em potenciais menores, possuiu seu retorno à direita. Para o estado nitretado, observa-se o retorno pela esquerda, além de que a dissolução anódica se deu em potenciais tão elevados quanto ao da reação de hidrólise da água (1,44V_{Ag/AgCl sat.}), aonde há evolução de oxigênio gasoso na superfície do eletrodo de trabalho (KELLY, 2003).

Esses valores, são em parte, consequência da ação da grafita quando em meio corrosivo sendo que ela atua como um cátodo – corrosão gráfitica - e a matriz perlítica como o anodo do processo e assim é forçada a dissolução anódica estimulando por consequência, a corrosão generalizada do eletrodo. Já com a formação da camada rica em nitrogênio, essa forma de corrosão é inibida, visto que além de evitar a exposição da grafita à superfície diminuindo o sinergismo total, os nitretos de ferro formados têm ótima resistência a corrosão em comparação à matriz inicial (JEONG, 2001).

CONCLUSÕES

O tratamento termoquímico de nitretação a plasma possibilitou a formação de uma camada de compostos de dureza, de três vezes maior do que o material de fornecimento, a qual aprimorou a resistência a corrosão do ferro fundido vermicular no meio aquoso de KNO_3 0,5 mol/L. O potencial de corrosão foi cerca de três vezes maior na condição nitretada, enquanto a corrente de corrosão foi uma ordem de grandeza maior.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq por fornecer apoio financeiros às pesquisas realizadas deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ALABEEDI, K.F.; ABOUD, J.H.; BENYOUNIS, K.Y. **Microstructure and erosion resistance enhancement of nodular cast iron by laser melting.** *Wear* 266 (2009) 925–933.
- BENYOUNIS, K.Y.; FAKRON, O.M.A.; ABOUD, J.H.; OLABI, A.G.; HASHMI, M.J.S. **Surface melting of nodular cast iron by Nd-YAG laser and TIG.** *J. Mater. Process. Technol.* 170 (2005) 127–132.
- CHENG, X.; HU S.; SONG, W.; XIONG X. **Improvement in corrosion resistance of a nodular cast iron surface modified by plasma beam treatment.** *Applied Surface Science*, Vol. 286, pp.: 334-343, 2013.
- GUESSER, L.W. **Ferro Fundido com Grafita Compactada.** *Metalurgia e Materiais*. P. 403-404, 2002.
- HSU, C.H.; CHEN, M.L. **Corrosion behavior of nickel alloyed and austempered ductile irons in 3.5% sodium chloride.** *Corrosion Sci.* 52 (2010) 2945–2949.
- JEONG, B.; KIM, M. **Corrosion characteristics of duplex surface-treated spheroidal graphite cast iron.** *Surface & Coatings Technology* pp.: 262-268, 2001.
- KELLY, R; SCULLY, J. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering.** Marcel Dekker, 2003. ISBN: 0-8247-9917-8
- WRITZL, V. **O efeito dos tratamentos de nitretação por plasma e tempera superficial a laser nas propriedades superficiais de ferros fundidos vermiculares.** UTFPR, 2018.