

# Processos de Nitrocarbonetação Iônica em Banhos de Sais (TENIFER<sup>®</sup> e ARCOR<sup>®</sup>) como Alternativa a Camadas Galvânicas

Dr. Joachim Boßlet  
Durferrit GmbH, Mannheim, Alemanha

Danilo Assad Ludewigs  
Durferrit do Brasil, Diadema, Brasil

Devido às características do processo, como melhor reprodutibilidade e alto nível de qualidade, já é bem conhecido o fato de que a nitrocarbonetação iônica em banhos de sais proporciona às peças tratadas excelente resistência ao desgaste, ao engripamento, à fadiga, à descamação e à erosão (*pitting*). No entanto, a resistência à corrosão é apenas moderada. Este problema pode ser resolvido através de um pós-tratamento em um banho de sal oxidante, produzindo uma fina e compacta camada de óxidos sobre a camada nitretada. Em combinação com etapas de polimento e impregnação, as peças tratadas podem desta forma obter superfícies lisas e uniformes com baixa rugosidade, aparência negra decorativa, e extraordinário aumento da resistência à corrosão, atingindo até 1000 horas em testes de *salt spray*, sem prejuízo aos demais benefícios mencionados acima.

Este artigo discorre sobre a aplicação de Processos de Nitrocarbonetação Iônica em Banhos de Sais (também conhecidos pela sigla *CLIN* - *Controlled Liquid Ionic Nitrocarburizing*), como TENIFER<sup>®</sup> e ARCOR<sup>®</sup>, em substituição a camadas galvânicas, tais como cromo, níquel e zinco, devido às excelentes propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste, e destaca as vantagens econômicas e ambientais de sua utilização. Devido à facilidade de operação dos processos *CLIN*, estes não exigem equipamentos e instalações complexos. Os tempos de processo são bastante reduzidos e o processo oferece excelente flexibilidade de operação, sem a necessidade de se considerar, portanto, grandes estoques intermediários de peças.

## 1. INTRODUÇÃO

*CLIN* é um nome de uma família de processos modernos e ambientalmente sustentáveis para promover nitrocarbonetação e oxidação de aços e ferros fundidos. A difusão de nitrogênio e de pequenas quantidades de carbono resulta na chamada camada de compostos (também conhecida como camada branca), que possui uma característica não-metálica. A vantagem notável desta região superficial em relação a outras camadas deve-se ao fato de que se trata de uma zona de compostos difundida, e não depositada, e portanto muito mais firme e aderente, o que reduz significativamente a suscetibilidade a trincas e descamações. Dependendo do material utilizado, estas camadas atingem durezas entre 800 e 1500 Vickers. A camada de compostos é sustentada pela zona de difusão subjacente. Peças tratadas pelos processos *CLIN* oferecem elevada proteção contra desgaste, engripamento, descamação, erosão (*pitting*) e fadiga.

## 2. CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO

Em princípio, quaisquer tipos de materiais ferrosos podem ser nitrocarbonetados em banhos de sais sem nenhum tratamento especial prévio, tais como aços ferramenta, aços carbono, aços válvula, aços austeníticos, ferros fundidos e materiais sinterizados. As etapas do processo não são complicadas. Após uma breve limpeza e pré-aquecimento ao ar entre 350 e 400°C, as peças são nitrocarbonetadas em um banho de sal, geralmente por 60 a 120 minutos. A temperatura de trabalho situa-se usualmente entre 570 e 590°C. Em casos especiais, temperaturas mais baixas (480°C) ou mais altas (630°C) são utilizadas. Para o resfriamento, água, ar, nitrogênio, vácuo ou um banho de sal oxidante podem ser utilizados. Para o banho de sal de nitrocarbonetação, apenas os seguintes poucos parâmetros devem ser controlados:

- Composição química do banho
- Temperatura

- Tempo de tratamento

Banhos de sais possuem oferta de nitrogênio excepcionalmente alta em comparação a outros meios de tratamento. O processo de nitrocarbonetação inicia-se imediatamente após a imersão das peças no banho de sal líquido. Após poucos minutos já há a formação de uma camada de compostos compacta. Os sais utilizados industrialmente baseiam-se em cianatos de sódio e potássio não tóxicos como fonte de nitrogênio. Em decorrência das reações com a superfície metálica das peças, o cianato transforma-se em carbonato, ao passo que a composição química do banho se altera lentamente. Adições contínuas de um regenerador orgânico polimérico não tóxico transformam o carbonato de volta a cianato ativo, diretamente dentro do banho de sal. Como esta operação de ajuste da composição química do banho praticamente não altera o nível do banho, não é necessária qualquer remoção de sal para realizá-la (fig. 1).

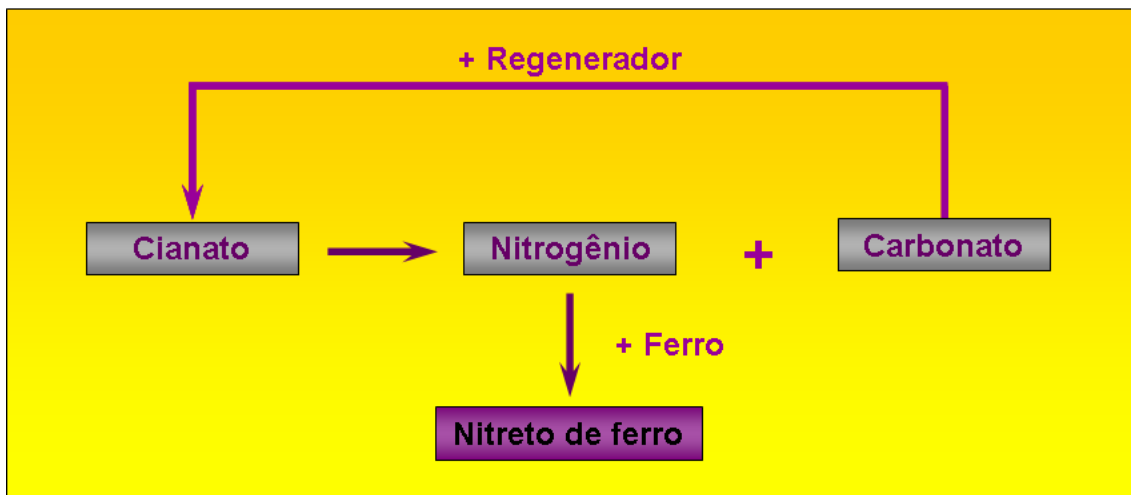


Fig. 1: Princípio da regeneração

A característica extraordinária verificada nas peças tratadas pelos processos *CLIN* é a camada de compostos praticamente monofásica constituída de nitrocarbonetos  $\epsilon$  (épsilon) com alto teor de nitrogênio, de 6 a 11% em massa, e teor de carbono de 0,5 a 2% em massa. Para os tempos de tratamento usuais de 60 a 120 minutos a camada de compostos atinge 10 - 20  $\mu\text{m}$ . Com incremento de elementos de liga o crescimento da camada é reduzido.

### 3. INFLUÊNCIA DA PÓS-OXIDAÇÃO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Peças tratadas pelos processos *CLIN* são bem conhecidas por suas excelentes propriedades de resistência ao desgaste, fadiga e erosão (*pitting*). Além disso, as tendências à descamação e ao engripamento são drasticamente reduzidas. Apenas a proteção à corrosão é moderadamente melhorada. No entanto, com o resfriamento direto das peças em um banho de sal oxidante, e se necessário seguido de uma etapa de impregnação, a resistência à corrosão pode ser aumentada de forma notável. Como demonstrado na fig. 2, a resistência média à corrosão de um aço SAE 1035 nitrocarbonetado passou de 24 horas para 810 horas até que os primeiros sinais de corrosão fossem percebidos em corpos de prova submetidos a testes de *salt spray* conforme a norma ASTM B117. Em todos os casos apenas pequenos pontos de corrosão foram observados ao término dos testes. Nunca grandes áreas foram afetadas.

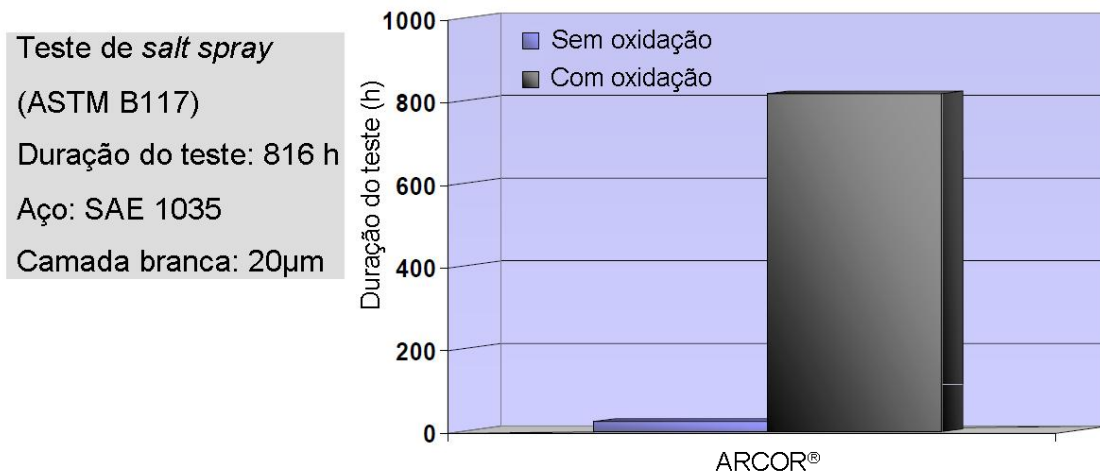


Fig. 2: Aumento da resistência à corrosão através de resfriamento em banho oxidante

A fig. 3 exibe a qualidade da camada de compostos de peças que foram submetidas a todo o percurso de 1008 horas do teste de *salt spray*. Salvo um leve escurecimento da superfície e seus poros, a camada de compostos manteve-se em excelente condição. Razões para este alto nível de resistência são a formação de uma camada fina, porém compacta, de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) na superfície, e logo abaixo uma camada de compostos predominantemente formada de nitrocarbonetos  $\epsilon$  (épsilon). Micrografias confirmam que a espessura da camada de magnetita não ultrapassa 1 µm. Ao utilizar-se um banho de sais oxidante como meio de resfriamento a superfície da camada nitretada é transformada em magnetita através de uma reação exotérmica. Se as peças forem oxidadas após terem sido resfriadas à temperatura ambiente o aumento da resistência à corrosão será menor.



Fig. 3: Aspecto da camada de compostos após 1008 horas no teste de *salt spray*

A fig. 4 mostra a resistência à corrosão em teste de *salt spray* de vários processos galvânicos em comparação com o processo TENIFER® de nitrocarbonetação em banho de sal com pós-oxidação. Mesmo após um período de testes de 500 horas, nenhum sinal de corrosão foi notado na superfície de hastes de pistão tratadas pelo processo TENIFER®. Dependendo da geometria e rugosidade superficial dos componentes, a resistência ao teste de *salt spray* pode ultrapassar 500 horas. Em princípio, a resistência à corrosão aumenta com a diminuição da rugosidade superficial.

## Resistência à corrosão de diferentes processos (teste de salt spray)

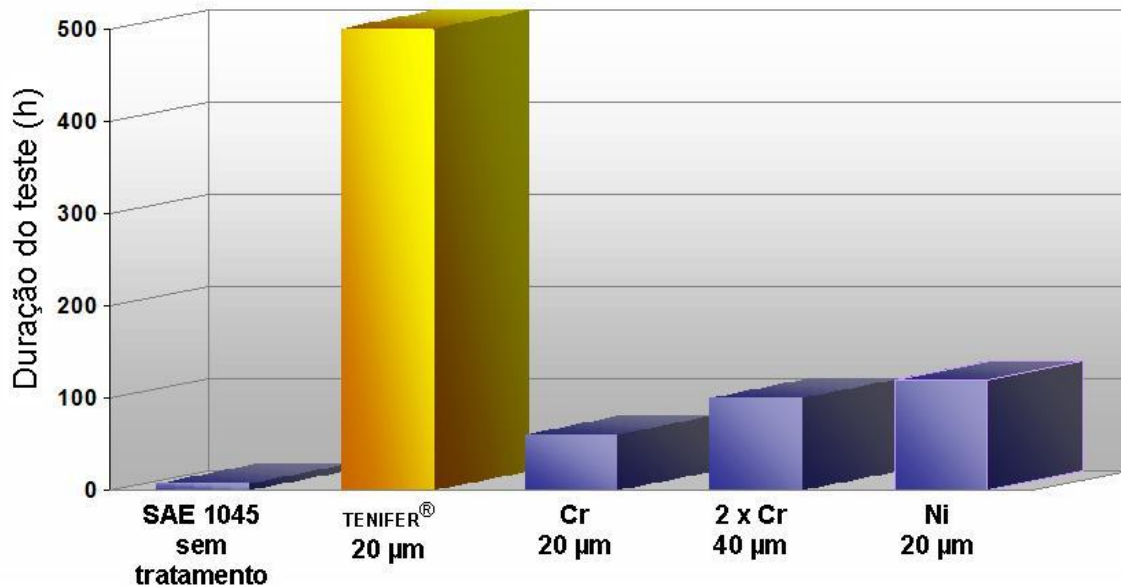


Fig. 4: Resistência ao salt spray de processos galvanizados em comparação com TENIFER®

A fig. 5 mostra a resistência à corrosão de amostras de aço C45 (SAE 1045) submetidas a um teste de imersão total durante um período de 2 semanas (conforme norma DIN 50905, parte 4), tratadas por vários processos galvanizados em comparação com amostras tratadas pelo processo TENIFER® (com pós-oxidação). Com uma perda de peso média de 0,34 g/m<sup>2</sup> por 24 horas, as amostras tratadas pelo processo TENIFER® resistiram muito melhor que amostras tratadas por processos de galvanização eletrolítica ou química. Para as amostras com depósito de 12 µm de cromo duro, e até mesmo para a camada dupla com 45 µm de espessura, a perda de peso foi maior que 20 vezes em comparação às amostras tratadas pelo processo TENIFER®. Apenas para a camada triplex (37 µm cobre, 45 µm níquel e 1,3 µm cromo) a resistência à corrosão é comparável à das amostras tratadas pelo processo TENIFER®.

Teste de imersão total (DIN 50905, parte 4) Perda de peso em amostras de SAE 1045 tratadas por vários processos após 2 semanas de imersão	
Processo ou camada	Perda de peso em g/m <sup>2</sup> por 24 horas
TENIFER® - 90 minutos	0,34
Cromo duro - 12 µm	7,10
Dupla camada de cromo: 20 µm cromo decorativo	7,20
25 µm cromo duro	
Níquel - 20 µm Kanigen®	2,90
Triplex: 37,0 µm cobre 45,0 µm níquel 1,3 µm cromo	0,45
<b>Meio: 3 % NaCl e 0,1 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Material: SAE 1045</b>

Fig. 5: Resistência à corrosão por imersão total de processos galvanizados em relação ao TENIFER®

Além disso, já é bem conhecido o fato de que processos de nitrocarbonetação iônica em banhos de sais, como TENIFER<sup>®</sup> e ARCOR<sup>®</sup>, quando combinados a pós-oxidação em banhos de sais, produzem resistências à corrosão muito superiores em comparação a outros processos de nitrocarbonetação, tais como gás ou plasma.

#### 4. APLICAÇÕES

Válvulas de motores a combustão são peças altamente solicitadas com relação a tensões térmicas, desgaste e resistência à corrosão (fig. 6). Em comparação ao antigo e usual processo galvânico de cromo duro, com a nitrocarbonetação os custos de fabricação podem ser reduzidos, pois normalmente a têmpera por indução e a retífica final podem ser eliminadas. Além disso, a haste da válvula de escape não precisa ser fabricada com aço para têmpera por indução. A válvula pode ser fabricada inteiramente em aço austenítico resistente ao calor. Mais de 250 milhões de válvulas são atualmente tratadas a cada ano em banhos de sais. Os tempos de tratamento para os processos *CLIN* variam entre 15 e 90 minutos, conforme especificação. Dependendo do tamanho da linha de produção, cargas variam entre 2.500 a 4.000 peças. Uma produtividade superior a uma válvula por segundo é desta forma obtida. Da mesma forma, devido aos pequenos tempos de tratamento, não são necessários grandes estoques intermediários de peças, mesmo para constantes variações de geometria, material e especificação.

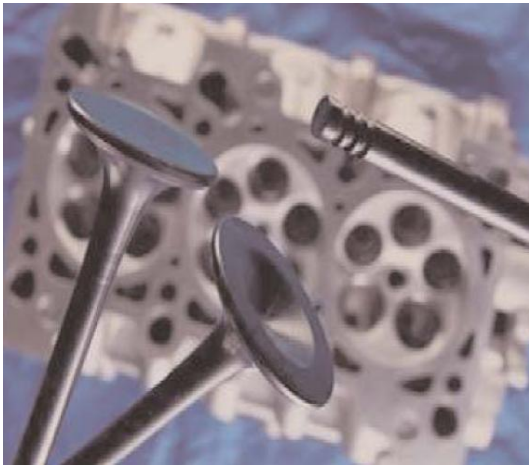


Fig. 6: Válvulas tratadas pelo processo *CLIN*

A nitrocarbonetação em banhos de sais em combinação com tratamento pós-oxidante tem sido cada vez mais utilizada em hastes de pistão, cilindros hidráulicos e buchas. Materiais como aços de construção mecânica, aços sem liga e com baixa liga são utilizados. Muitas vezes a especificação de resistência à corrosão em teste de *salt spray* é de 144 horas sem sinais de corrosão. Em alguns casos o requisito é de 400 horas, o que também é atingido. A fig. 7 ilustra hastes de mola gás, empregadas nas indústrias automobilística e aeroespacial, em poltronas de escritório e em aplicações mecânicas em geral. Através da substituição da camada de cromo foram obtidas significativas reduções de custo. O tratamento de nitrocarbonetação é realizado em linhas totalmente automatizadas. A combinação de até 4 fornos de nitrocarbonetação em uma só linha de produção permite tempos de ciclo de 0,5 a 0,6 s por haste de pistão.



Fig. 7: Hastes de mola gás tratadas pelo processo *CLIN*

No passado, o eixo de acionamento do limpador de para-brisa era usualmente galvanizado (zincado ou niquelado), porém durante a operação problemas de corrosão ocorriam com frequência. Além disso, em peças galvanizadas a rosca helicoidal torna-se relativamente mole, o que gerava uma tendência de deslizamento em serviço. Mais de 50 milhões desses eixos são atualmente tratados por ano pelo processo *CLIN* (fig. 8) e são usados por quase todas as montadoras automotivas líderes de mercado. A resistência à torção da rosca é melhorada, o que permite um maior torque na instalação da contraporca. Dependendo da construção do eixo e do cliente final, a especificação de resistência à corrosão é de até 400 horas no teste de *salt spray*. A característica não metálica da camada nitrocarbonetada também resulta em um menor coeficiente de atrito entre o eixo de aço e a camisa de alumínio. Como resultado da alta oferta de nitrogênio presente no banho de sal, assim como da robustez do processo, em condição de produção são obtidos melhores e mais consistentes resultados em relação aos demais processos de nitrocarbonetação.



Fig. 8: Eixos de limpador de para-brisa tratados pelo processo *CLIN*

## 5. TECNOLOGIA DE PROCESSO

Já se sabe que tratamentos térmicos em banhos de sais fundidos podem ser realizados em linhas automatizadas e controladas por computador. Para esta finalidade há disponibilidade de linhas abertas e encapsuladas. A instalação automática mostrada na fig. 9 faz parte de uma grande linha de fabricação que trata peças seriadas de produção própria. Uma característica marcante desta linha é o ambiente de trabalho impecável.



Fig. 9: Instalação *CLIN* controlada por computador

Devido aos pequenos tempos de processo não é necessário considerar grandes estoques intermediários de peças. A montagem das cargas é realizada diretamente nos centros de usinagem. O sistema de controle computadorizado permite controle contínuo dos parâmetros de processo, assim como registro completo do ciclo de cada carga. Custos com mão de obra são reduzidos ao mínimo. Entre as etapas de carregamento, descarregamento e registro de cada carga no sistema, o usuário deve apenas esvaziar o dispositivo de filtração, uma ou duas vezes por semana, e alimentar a linha com insumos. A linha é provida de sistemas de controle de nível automáticos que notificam o usuário quando é necessário qualquer ajuste. A adição de sais de regeneração é realizada do lado de fora da cápsula, em um dispositivo especial que permite que o operário não precise nem interferir no processo de tratamento térmico, nem trabalhar diretamente em contato com o forno.

Deve-se mencionar também que a planta funciona sem gerar qualquer efluente líquido e está equipada com um eficiente sistema de purificação do ar. Concentrações de trabalho para substâncias prejudiciais encontram-se abaixo dos limites mínimos de detecção. Não há, portanto, qualquer problema em se obter autorização para início de novas plantas de operação.

Adicionalmente, uma avaliação de impacto ambiental do processo de nitrocarbonetação, publicada pela Universidade de Bremen (Alemanha) em 2001, concluiu que do ponto de vista ecológico, a nitrocarbonetação em banhos de sais (*CLIN*) é mais favorável que a nitrocarbonetação a gás (fig. 10). Se o estudo for considerado de forma objetiva, a opinião muitas vezes manifestada de que a tecnologia de banhos de sais prejudica o meio ambiente, e portanto não está adequada à filosofia ambiental dos tempos modernos, não pode ser confirmada.

**Avaliação de impacto ambiental de processos de nitrocarbonetação**  
 (conforme método do departamento alemão de meio ambiente)  
 Transformação de recursos (*throughput*): 1.390,5 ton/ano Fonte: J. Buchgeister

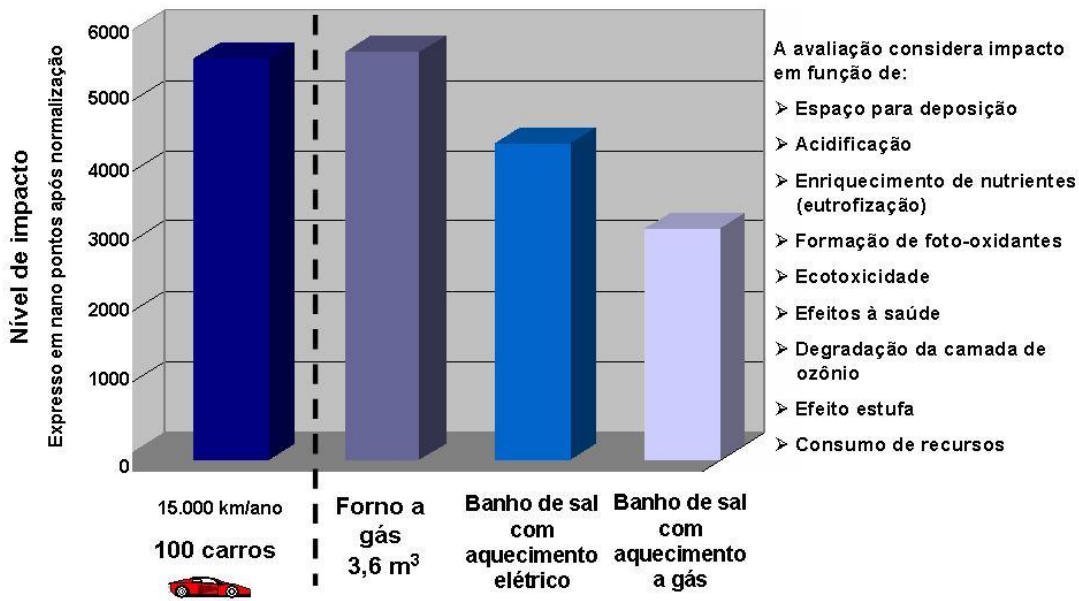


Fig. 10: Avaliação ecológica do processo de nitrocarbonetação

## 6. CONCLUSÃO

Os processos *CLIN* são muitas vezes a alternativa ideal para camadas galvânicas, para tratamentos térmicos que geram distorções, assim como processos de nitrocarbonetação a gás ou a plasma. Também encontram crescente aplicação como alternativa para aços inoxidáveis de alto custo, substituindo-os por materiais comuns, normalmente gerando grande redução de custos.

Com base nas seguintes características específicas de processo, o tratamento *CLIN* oferece excelente reprodutibilidade e alto nível de qualidade:

- Não é necessária pré-limpeza complexa
- Oferta de nitrogênio homogênea e abundante em todo o sal fundido
- Transferência de calor rápida e constante
- Apenas poucos parâmetros de processo devem ser controlados
- Estrutura e densidade da carga têm efeitos mínimos sobre os resultados
- Engenharia de processo simples permitindo completa automatização

Normalmente os resultados obtidos em condições de testes podem ser facilmente transferidos para produções seriadas.

O processo *TENIFER*<sup>®</sup> é conhecido na Europa e países de língua alemã por este nome, em países asiáticos de língua inglesa por *TUFFTRIDE*<sup>®</sup>, e nos Estados Unidos por *MELONITE*<sup>®</sup>. *TENIFER*<sup>®</sup>, *TUFFTRIDE*<sup>®</sup>, e *MELONITE*<sup>®</sup> são marcas registradas da Durferrit GmbH. *ARCOR*<sup>®</sup> é uma marca registrada da HEF França (CENTRE STEPHANOIS DE RECHERCHES MECANIKUES HYDROMECHANIQUE ET FROTTEMENT).

Para mais informações:

Dr. Joachim Boßlet  
 Durferrit GmbH, Mannheim, Alemanha  
[JBosslet@hef-durferrit.com](mailto:JBosslet@hef-durferrit.com)  
[www.durferrit.com](http://www.durferrit.com)

Danilo Assad Ludewigs  
 Durferrit do Brasil, Diadema, Brasil  
[danilo@durferrit.com.br](mailto:danilo@durferrit.com.br)  
[www.durferrit.com.br](http://www.durferrit.com.br)