



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-
GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TRATAMENTO TERMOQUÍMICO ASSISTIDO A PLASMA PARA
INCREMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇO-
CARBONO

Stevan Scussel Tomiello

Caxias do Sul, 2012

Stevan Scussel Tomiello

TRATAMENTO TERMOQUÍMICO ASSISTIDO A PLASMA
PARA INCREMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE
AÇO-CARBONO

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

T657t Tomiello, Stevan Scussel, 1986-
Tratamento termoquímico assistido a plasma para incremento da
resistência à corrosão de aço-carbono / Stevan Scussel Tomiello. -
2012.

84 p. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,
Programa de Pós-Graduação em Materiais.

“Orientação: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

1. Aço – Corrosão e anticorrosivos. 2. Ligas metálicas –
Tratamento termoquímico. 3. Metais – Oxidação. 4. Materiais –
Testes. I. Título

CDU 2.ed.: 669.14:620.19

Índice para catálogo sistemático:

| | |
|--|-----------------|
| 1. Aço – Corrosão e anticorrosivos | 669.14:620.19 |
| 2. Ligas metálicas - Tratamento termoquímico | 669.055 :549.43 |
| 3. Metais - Oxidação | 669.056.91 |
| 4 Materiais - Testes | 620.1 |

Catálogo na fonte elaborada pela bibliotecária
Cleoni Cristina G. Machado – CRB 10/1355

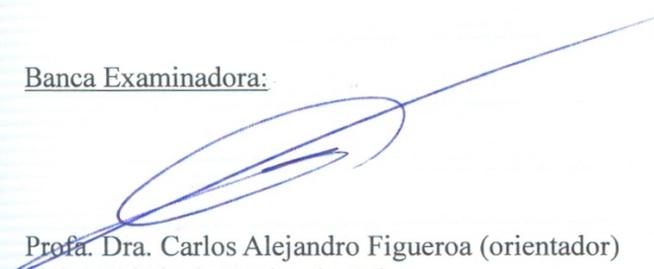
"Tratamentos termoquímicos assistidos à plasma para incremento da resistência à corrosão de aço-carbono".

Stevan Scussel Tomiello

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 31 de agosto de 2012.

Banca Examinadora:



Profa. Dra. Carlos Alejandro Figueroa (orientador)
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Fernando Alvarez
Universidade de Campinas



Prof. Dra. Cintia Lugnani Gomes de Amorim
Universidade de Caxias do Sul



Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias
Universidade de Caxias do Sul

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
Biblioteca Central

Agradecimentos

Gostaria de agradecer imensamente ao professor Dr. Carlos Alejandro Figueroa pela orientação e acompanhamento indispensável e providencial na realização deste trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul por disponibilizar os Laboratórios de Caracterização de Materiais e de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos.

À agência brasileira de fomento a pesquisa CNPq, pelo apoio financeiro.

À empresa colaboradora, a Fábrica Nacional de Amortecedores, por ceder as amostras de material para realização deste trabalho.

Aos meus pais Carlos e Carla por terem me apoiado e lutado por mim durante todos esses anos. Por sempre acreditarem em mim e por estarem sempre ao meu lado.

À minha namorada Greyce, principalmente por todo o apoio e paciência, mas também pelo carinho, amizade e companheirismo.

Aos amigos Ane Cheila Rovani e Fernando Graniero Echeverrigaray que ajudaram de forma decisiva para a conclusão deste trabalho.

E aos demais colegas que deram apoio necessário para que esse trabalho fosse realizado da melhor forma possível.

“Muito melhor é ousar grande feitos, ganhar gloriosos triunfos, mesmo salpicados de falhas, do que se alinhar com aqueles pobres espíritos que nem se alegram muito nem sofrem muito, porque eles vivem no crepúsculo cinzento que não conhece vitória ou derrota.”

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1. Objetivos | 17 |
| 1.1.1. Objetivo Geral | 17 |
| 1.1.2. Objetivos Específicos | 17 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 18 |
| 2.1. Corrosão em Aços | 18 |
| 2.2. Inclusões | 22 |
| 2.2.1. Mecanismos de corrosão por pites | 23 |
| 2.2.1.1. Iniciação em aço carbono | 24 |
| 2.2.1.2. Iniciação em aço inox | 25 |
| 2.2.1.3. Propagação do pite no aço | 27 |
| 2.3. Tratamentos Termoquímicos Assistidos a Plasma | 27 |
| 2.3.1. Nitretação a Plasma | 29 |
| 2.3.2. Oxidação a Plasma | 32 |
| 2.3.3. Processo duplex de nitretação com pós-oxidação a plasma | 34 |
| 2.3.4. Tratamento duplex para incremento da resistência à corrosão | 34 |
| 2.4. Técnicas de Caracterização | 37 |
| 2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 37 |
| 2.4.2. Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) | 39 |
| 2.4.3. Difração de raios X (DRX) | 41 |
| 2.4.4. Espectroscopia de descarga luminescente de emissão ótica (GD-OES) .. | 43 |
| 2.4.5. Ensaio de Corrosão | 45 |
| 2.4.5.1. Névoa Salina | 45 |
| 2.4.5.2. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica | 46 |
| 3. METODOLOGIA | 49 |
| 3.1. Preparação das amostras | 49 |
| 3.2. Nitretação e pós-oxidação a plasma | 49 |
| 3.3. Caracterização da camada modificada | 51 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 54 |
| 4.1. Análise das fases cristalinas | 54 |
| 4.2. Morfologia e espessura das camadas | 55 |
| 4.3. Ensaio de Corrosão | 61 |
| 4.3.1. Polarização Potenciodinâmica Cíclica | 61 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3.2. Névoa Salina..... | 65 |
| 4.4. Análise das inclusões..... | 68 |
| 4.5. Severidade das Inclusões Tipo (A) – Sulfetos | 71 |
| 5. CONCLUSÕES | 76 |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 78 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 79 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Valor do potencial eletroquímico para vários materiais..... | 21 |
| Tabela 2 - Composição química do aço carbono AISI 1045..... | 49 |
| Tabela 3 - Parâmetros de processo utilizados na nitretação a plasma..... | 51 |
| Tabela 4 - Parâmetros de processo utilizados na pós-oxidação a plasma..... | 51 |
| Tabela 5 – Resumo das fases cristalinas observadas na camada exterior (CE) e interior (CI) após diferentes tempos e temperaturas de processamento da pós-oxidação..... | 59 |
| Tabela 6 – Severidade para diferentes lotes de amostras..... | 73 |

Lista de Equações

| | |
|----------------|----|
| Equação 1..... | 42 |
| Equação 2..... | 72 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Representação das principais formas de corrosão em metais [14] | 20 |
| Figura 2 - Detalhe da corrosão por pite | 21 |
| Figura 3 - Ilustração esquemática do ataque inicial em uma inclusão de sulfeto no aço carbono. [Adaptado de 23] | 25 |
| Figura 4 - ilustração esquemática de inclusão de MnS em aço inoxidável. A adsorção preferencial de íons de cloreto ocorrem na inclusão, devido a sua elevada condutividade. [Adaptado de 23]. | 26 |
| Figura 5 - Primeira etapa de iniciação do pite num aço inoxidável: dissolução da inclusão de sulfeto. [Adaptado de 23]. | 26 |
| Figura 6 - Ataque anódico continuada sobre a inclusão de sulfeto em aço inoxidável sob a oxidação de H_2SO_3 e H_2SO_4 . [Adaptado de 23]. | 27 |
| Figura 7 - Ilustração esquemática (em seção transversal) o processo de implantação de nitrogênio em uma liga metálica [28] | 30 |
| Figura 8 - Perfil de concentração de nitrogênio em um material nitretado [26] | 31 |
| Figura 9 - Estrutura cristalina da magnetita [35] | 33 |
| Figura 10 - Estrutura cristalina do óxido de hematita [35] | 33 |
| Figura 11 - Aplicações diversas do processo IONIT OX® em peças da indústria automotiva | 36 |
| Figura 12 - Imagem de MEV (modo SE) em seção transversal do aço 1045 nitretado [44] | 38 |
| Figura 13 - Princípio do EDS [47] | 40 |
| Figura 14 - Dados obtidos na análise por EDS para aço baixa liga | 41 |
| Figura 15 - Representação geométrica da Lei de Bragg [50] | 43 |
| Figura 16 - Estrutura do espectrômetro de emissão ótica [54] | 44 |
| Figura 17 - Câmaras utilizadas para ensaios de névoa salina [55] | 45 |
| Figura 18 - Esquema da célula de corrosão utilizada nos ensaios [57] | 47 |
| Figura 19 - Diagrama esquemático de uma curva potenciodinâmica reversa [57] | 48 |
| Figura 20 - Equipamento construído pelo grupo do LESTT e detalhe de processo a plasma | 50 |
| Figura 21 - Difratograma da amostra nitretada e oxidada a plasma, à 480°C por 90 min. | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura (modo SE), em seção transversal, das amostras variando a temperatura de pós-oxidação: a) 480°C, b) 500°C e c) 550°C | 56 |
| Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura (modo SE), em seção transversal, variando o tempo de tratamento de pós-oxidação: a) 90 min, b) 120 min e c) 150 min. 57 | 57 |
| Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras (análise superficial) variando o tempo de tratamento de pós-oxidação: a) 45min, b) 90min, c)150min e d)180min..... | 58 |
| Figura 25 - a) Perfis característicos de oxigênio, ferro e nitrogênio na superfície obtido por GD-OES a partir da amostra pós-oxidada durante 45 minutos a 480°C. Uma imagem de MEV foi inserida em seção transversal. b) Imagem original de MEV tratadas nas mesmas condições | 60 |
| Figura 26 - Curvas de PPC do aço 1045 após tratamento de duplex a plasma (nitretação e oxidação), variando o tempo de processamento e mantendo temperatura constante. . | 62 |
| Figura 27 - Curvas de PPC do aço 1045 após tratamento de duplex a plasma (nitretação e oxidação), variando a temperatura de processamento e mantendo o tempo constante. | 63 |
| Figura 28 - Densidade de corrente medida para dois potenciais (0,5 V e 1,0 V) para amostras nitretadas e pós-oxidadas (a) variando o tempo de processamento e mantendo temperatura constante e (b) variando a temperatura e mantendo o tempo constante da pós-oxidação..... | 64 |
| Figura 29 - a) Amostra pequena com resina bloqueadora na lateral, para análise de corrosão no topo e b) amostra grande com resina bloqueadora no topo, para análise de corrosão na lateral..... | 66 |
| Figura 30 - Sem tratamento a) corrosão no topo e b) na lateral. | 66 |
| Figura 31 - Amostras nitretadas a) corrosão no topo após 24 horas e b) corrosão na lateral após 48 horas. | 67 |
| Figura 32 - Nitretação e pós-oxidação a) amostra pequena, sem corrosão no topo após 264 horas e b) amostra grande sem corrosão na lateral. | 67 |
| Figura 33 - Comparação de resultados para diferentes lotes de amostras, apresentando grande diferença nos resultados..... | 68 |
| Figura 34 - Detalhe da superfície de uma amostra após o teste de névoa salina..... | 69 |
| Figura 35 - (a) Imagem de MEV da seção transversal da amostra após aparecimento da corrosão por pite. (b) Detalhe no poço do pite | 69 |

| | |
|---|----|
| Figura 36 - (a) Imagem de MEV sobre a superfície de uma amostra de aço AISI 1045 sem tratamento, onde foram detectadas inclusões ricas em Mn e S. (b) EDS característico da inclusão..... | 70 |
| Figura 37 - Inclusão na seção transversal da amostra, danificando as camadas formadas durante a nitretação e pós oxidação..... | 71 |
| Figura 38 - Análise das inclusões..... | 72 |
| Figura 39 - Nível de severidade em função do tempo de resistência em névoa salina .. | 74 |

Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo para viabilizar a aplicação do tratamento duplex de nitretação e pós-oxidação a plasma como forma de incrementar a resistência à corrosão de aços-carbono. A influência da microestrutura, distribuição de fases cristalinas e composição química no comportamento à corrosão do material foram avaliadas, e o papel do teor de inclusões foi analisado. O estudo das fases cristalinas presentes foi realizado pela técnica de difração de raios X (DRX). A morfologia e a espessura das camadas foram avaliadas por microscopia eletrônica por varredura (MEV). As análises da composição química na superfície e em seção transversal foram determinadas por espectroscopia de descarga luminescente de emissão ótica (GD-OES) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). Duas técnicas complementares de avaliação da resistência à corrosão, polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) e névoa salina foram realizadas, sendo que a segunda é a técnica utilizada como referência pela indústria. O tratamento de pós-oxidação formou apenas a fase magnetita, desejável por possuir melhores propriedades mecânicas frente a hematita. Parâmetros de 90 min a 480°C de pós-oxidação apresentaram as melhores características da camada externa de óxidos em termos microestruturais devido à alta homogeneidade e ausência de defeitos. Os ensaios de PPC corroboraram que este tipo de microestrutura apresenta a maior resistência à corrosão. Em névoa salina não houve reprodutibilidade de resultados, e novas análises indicaram a presença de inclusões de sulfeto de manganês (MnS) danificando a camada oxidada. Calculou-se o nível de severidade das amostras seguindo a norma ASTM E-45 e esse valor foi relacionado com o tempo de resistência à corrosão no ensaio de névoa salina. Se o nível de severidade do aço 1045 for menor que 2, pode-se substituir a aplicação de cromo-duro industrial pelo processo de nitretação e pós-oxidação a plasma proposto, no que diz respeito a resistência à corrosão.

Abstract

This paper presents a study to facilitate the application of duplex treatment of nitriding and post oxidation plasma as a way of enhancing the corrosion resistance of carbon steel. The influence of microstructure, phase distribution and chemical composition of crystalline corrosion behavior of the material were evaluated, and the role of inclusions content was analyzed. The study of the crystalline phases present was determined by means of X-ray diffraction (XRD). The morphology and thickness of the layers was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). Analyzes of chemical composition on the surface and cross section were determined by spectroscopy of glow discharge optical emission (GD-OES) spectroscopy and X-ray energy dispersive (EDS). Two complementary techniques for evaluation of corrosion resistance, cyclic potentiodynamic polarization (CPP) and salt spray were performed, being the second is the technique used by the industry for reference. The treatment of post-oxidation was formed only the stage magnetite desirable to have improved mechanical properties compared to hematite. Parameters for 90 minutes at 480°C of post-oxidation provided the best characteristics of the outer layer in terms of oxide microstructural uniformity and high due to the absence of defects. PPC Tests corroborate this type of microstructure has the highest corrosion resistance. In salt spray there was no reproducible results, and further analysis indicated the presence of inclusions of manganese sulfide (MnS) damaging the oxidized layer. We calculated the severity level of the samples according to ASTM E-45 and this value was related with the time of corrosion resistance in salt spray test. If the level of severity of the 1045 steel is less than 2, one can replace the application of the industrial hard chromium by nitriding and post-oxidizing plasma process proposed, in regard to corrosion resistance.

1. INTRODUÇÃO

O aço, apesar de ser um dos materiais mais antigos produzidos e utilizados pelo homem, continua sendo a mais importante das ligas metálicas tanto em quantidade como em variedade de aplicações. Ele possui diversificadas características como tenacidade, dureza e ductibilidade, que podem ser bem controladas de modo a atender certos usos específicos [1]. Nos últimos anos, porém, estudos referentes à engenharia de superfícies vêm sendo motivados pela crescente exigência da indústria por materiais com melhores propriedades mecânicas, químicas e tribológicas, tais como alta dureza e tenacidade, baixo coeficiente de atrito e alta resistência à corrosão. Além disso, a conjugação de alguns tipos de tratamentos que forneçam as características técnicas necessárias à superfície de uma peça e que ainda possua um mínimo impacto ambiental, continua sendo um desafio em diversos segmentos industriais [2].

A correta relação entre a especificação do material e a seleção dos processos de tratamentos térmicos e superficiais torna-se um fator decisivo para a obtenção de peças com menores custos e propriedades específicas, tornando-as adequadas para sua determinada aplicação. As peças e ferramentas fabricadas a partir de ligas ferrosas, porém, estão sujeitas à degradação com o tempo de serviço, como por corrosão e desgaste, que não apenas reduzem a vida útil do produto, como também podem causar a falha catastrófica do mesmo, com danos proporcionais ao grau de responsabilidade de sua aplicação. Nesse sentido, tratamentos superficiais têm como característica proteger a superfície do material, formando uma barreira protetora e proporcionando um aumento, por exemplo, da resistência à corrosão e do desgaste, como também diminuindo o atrito, podendo ainda agir como auto-lubrificante [3-6].

Atualmente, a eletrodeposição de cromo ou zinco são umas das tecnologias mais utilizadas de tratamento superficial para melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste

(no caso do cromo duro) em componentes como cilindros hidráulicos, pinos de mola e outras peças técnicas da indústria automotiva. Entretanto, essas técnicas são altamente poluentes pela presença e dificuldade no descarte de Cr (VI) e cianetos, respectivamente [2]. A fim de mudar este panorama, tratamentos termoquímicos assistidos a plasma estão ganhando aplicações pela possibilidade de alinharem resultados mecânicos e químicos que atendem as especificações técnicas, a processos não poluentes. Dentre os processos de engenharia de superfícies, o tratamento duplex de nitretação ou carbonitretação seguido de oxidação a plasma está sendo proposto como alternativa para o cromo-duro eletrolítico devido à elevada resistência mecânica e à corrosão das camadas externas geradas e por também possuírem custo equivalente aos praticados hoje [7].

Para aços de baixa liga, o processo duplex de nitretação seguida por oxidação a plasma gera um composto metalúrgico que consiste em duas camadas. A camada interna possui elevada dureza e resistência à abrasão e que combinada à camada externa que possui resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito, reúnem as características necessárias para tornar-se viável para aplicações em meios abrasivos e corrosivos [7].

Embora hajam muitos estudos voltados para caracterizar a superfície modificada em termos cristalinos, morfológicos e microestruturais após tratamentos a plasma, não foram encontrados ainda trabalhos que vinculem estas propriedades físicas da camada modificada com a resistência à corrosão focando na aplicação final. Faltam estudos que avaliem a influência das inclusões presentes na camada modificada a plasma de aços-carbono e, além disso, não há uma receita de processo disponível que garanta uma resistência à corrosão semelhante ao especificado para revestimentos de cromo-duro eletrolítico em ensaios de névoa salina [2].

Apesar de passar por etapas de purificação, todos os aços comerciais possuem impurezas ou inclusões. As inclusões são compostos presentes desde a extração do minério de ferro ou adicionados propositalmente durante o processo de fabricação do aço. Os mais comuns são o enxofre (S), fósforo (P), molibdênio (Mo), vanádio (V), manganês (Mn), níquel (Ni) e cobre (Cu), que podem formar impurezas desejáveis e/ou indesejáveis no material. Para aços-carbono, as inclusões mais comuns são de sulfeto de ferro (FeS) e de sulfeto de manganês (MnS). Essas, por serem catódicas em relação ao aço carbono [8,9], tendem a agir facilitando o início e a propagação do pite e promovendo o processo de corrosão [10].

Neste trabalho foram otimizados os parâmetros do processo de pós-oxidação a plasma (temperatura e tempo) visando o aumento da resistência à corrosão do aço AISI 1045 nitretado e pós-oxidado por plasma pulsado. A influência da microestrutura, estrutura cristalina e composição química da superfície e em seção transversal na corrosão do material modificado a plasma foi determinada. O papel do teor de inclusões no material de base também é analisado. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX) para determinação das fases cristalinas presentes na superfície do material, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificar a morfologia e microestrutura das camadas formadas e espectroscopia de descarga luminescente de emissão ótica (GD-OES) para análise da composição química superficial das amostras em função da profundidade. Além disso, ensaios de névoa salina e polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) foram realizados visando estudar a resistência à corrosão da camada de oxinitretos nos diferentes tempos e temperaturas de pós-oxidação. As duas técnicas de caracterização eletroquímica foram utilizadas para avaliação complementar da resistência à corrosão das superfícies modificadas.

Finalmente, os resultados deste trabalho foram comparados com a especificação solicitada para superfícies de aço AISI 1045 revestidas com cromo-duro.

Em parceria entre indústria e universidade, este trabalho faz parte de um projeto mais amplo que, por meio de tecnologia de modificação de superfície a plasma, busca gerar alternativas a processos convencionais utilizados atualmente.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Desenvolver e aperfeiçoar um processo dúplex de nitretação e pós-oxidação a plasma no aço AISI 1045 como alternativa de menor impacto ambiental quando comparada à técnica de eletrodeposição de cromo-duro, obtendo resultados, em termos de resistência à corrosão, de acordo com as exigências impostas pela indústria consumidora.

1.1.2. Objetivos Específicos

Otimizar os parâmetros de processo, procurando obter uma camada de espessura, morfologia e microestrutura que possibilitem um aumento da resistência à corrosão do aço, variando tempo e temperatura;

Identificar a influência da microestrutura, da distribuição de fases cristalinas e composição química da superfície e em regiões próximas no comportamento à corrosão do material modificado a plasma;

Avaliar a influência da inclusão de MnS no material base na resistência à corrosão aplicando os parâmetros do tratamento otimizado;

Especificar o nível crítico de inclusões que assegurem a resistência à corrosão em névoa salina necessária para aplicação de tratamento termoquímico assistido a plasma de nitretação seguido de oxidação em hastes de cilindros pneumáticos utilizados pela indústria automotiva.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corrosão em Aços

A corrosão pode ser vista como nada mais que a tendência para o retorno a um composto estável. Assim, por exemplo, quando uma peça de aço oxida, o ferro, principal componente, está retornando à forma de óxido, que é o composto original do minério. Nos metais, os elétrons da camada de valência são fracamente ligados ao núcleo e podem ser facilmente removidos, favorecendo a reação com íons do meio ambiente [11].

Com exceção dos metais nobres, como ouro e platina, todos os demais metais, em contato com o ar, reagem e transformam-se em óxidos, hidróxidos ou outras formas semelhantes. Ainda que em alguns casos a camada de óxido seja passiva e bloqueie o avanço da corrosão (como no caso do aço inoxidável, alumínio e titânio), aços com média ou baixa liga tem a tendência a sofrer com a ação degradante da corrosão. Estima-se, inclusive, que o prejuízo causado pela corrosão em peças metálicas gire entre 1,5 e 3% do PIB dos países industrializados [12, 13].

Para a indústria, os maiores problemas referentes à corrosão são a interrupção nas linhas de processo, que acarretam em altos custos e a manutenção que, quando preventiva gera atrasos na produção e, quando corretiva, pode causar danos a equipamentos ou falhas prematuras nos produtos acabados [13].

Os processos de corrosão podem ser classificados de acordo com o meio, em:

- **corrosão química:** são os casos em que o metal reage com um meio não iônico. Ocorre, por exemplo, nos casos de corrosão ao ar em alta temperatura.

- **corrosão eletroquímica:** são os casos de corrosão onde ocorre a participação de íons metálicos. Define-se corrosão eletroquímica quando há transporte simultâneo de

eletricidade através de um eletrólito. Pertencem a este grupo a corrosão em água salina e água do mar, a corrosão atmosférica, em solos, etc.

Pode-se classificar também a corrosão de acordo com o mecanismo de ataque, como mostrado na figura 1 [14].

- **corrosão uniforme:** forma menos agressiva de corrosão, onde ela se estende de forma homogênea sobre toda a superfície metálica, e sua penetração média é aproximadamente igual em todos os pontos. Este tipo de corrosão ocorre em geral devido à formação de micropilhas de ação local. Esta é a forma de corrosão mais comum no aço carbono sem revestimento protetor.

- **corrosão em placas:** abrange os casos intermediários entre corrosão uniforme e corrosão localizada. Ocorre em algumas regiões da superfície.

- **corrosão alveolar:** produz sulcos ou escavações, apresentando fundo arredondado e profundidade normalmente menor que seu diâmetro.

- **corrosão puntiforme (pite):** neste caso, o ataque se localiza em um ponto isolado da superfície metálica, e se propaga até o interior do metal, muitas vezes transpassando. É uma das formas mais perigosas em que a corrosão pode apresentar-se.

- **corrosão em frestas:** variação da corrosão puntiforme e apresenta-se em uniões ou zonas em que a renovação do meio corrosivo só pode ser obtida por difusão, ou seja, movimento de íons causado por um gradiente de concentração.

- **corrosão intergranular:** este tipo de corrosão localiza-se entre os grãos da estrutura cristalina do material metálico, o contorno de grão. O material perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos menores que o esperado.

- **corrosão intragranular**: processa-se no interior dos grãos cristalinos do material metálico, causando perda nas propriedades mecânicas e podendo ocasionar fraturas a menores solicitações mecânicas.

- **corrosão filiforme**: ocorre na forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorrem geralmente em superfícies metálicas revestidas em filmes poliméricos, tintas ou metais, ocasionando o deslocamento do revestimento.

- **corrosão por esfoliação**: forma-se em diferentes camadas, e o produto da corrosão separa as camadas, ocasionando num inchamento do material metálico.

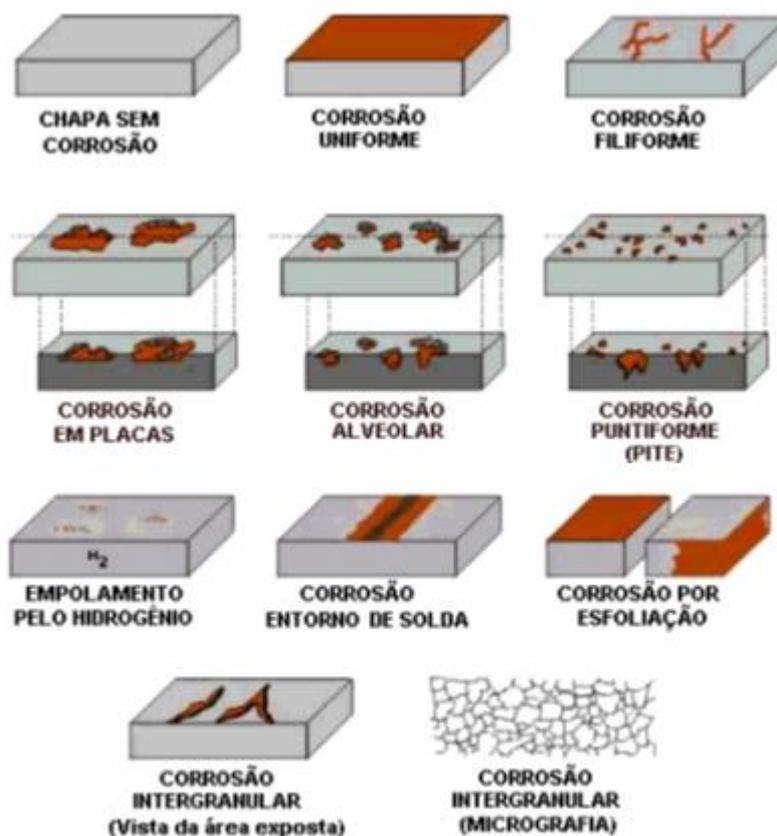


Figura 1 - Representação das principais formas de corrosão em metais [14]



Figura 2 - Detalhe da corrosão por pite

Os metais possuem diferentes tendências de sofrerem corrosão, e essa tendência é avaliada pelo valor do potencial eletroquímico do elemento, que é medido em volts e reflete sua facilidade em receber ou doar elétrons [11].

A tabela 1 apresenta os valores práticos de potenciais para vários metais, em solos e água, medidos em relação a um eletrodo de referência.

Tabela 1 - Valor do potencial eletroquímico para vários materiais.

| Material | Potencial (volts) |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Magnésio comercialmente puro | - 1,75 |
| Liga de Mg (6% Al, 3% Zn, 0,15% Mn). | - 1,60 |
| Zinco | - 1,10 |
| Liga de alumínio (5% Zn) | - 1,05 |
| Alumínio comercialmente puro | - 0,80 |
| Aço 1045 | -0,70 |
| Aço estrutural (limpo e brilhante) | - 0,50 / - 0,80 |
| Aço estrutural (enferrujado) | - 0,40 / - 0,55 |
| Ferro fundido branco, chumbo | - 0,50 |
| Aço estrutural no concreto | - 0,20 |
| Cobre, latão, bronze. | - 0,20 |

Quanto mais negativo for o potencial, mais anódico será a sua condição, ou seja, mais sujeito à corrosão [11].

2.2. Inclusões

Inclusões são impurezas que podem ser imaginadas como partículas de determinados elementos, esféricas ou globulares, e de pequenas dimensões, dispersas na matriz metálica. Quanto menor a quantidade de impurezas, diz-se que o aço é mais limpo, e essa relação tornou-se um tema de grande interesse para o responsável pelo térmico e de superfície, visto que o aço é uma das *commodities* mundialmente mais usadas [15].

As inclusões podem ser de origem externa e interna, e são classificadas como exógenas e endógenas, respectivamente. As inclusões exógenas formam-se como resultado de incorporações mecânicas de escória, partículas de refratários, ou de outros materiais que tem contato com o aço líquido durante o processamento. As inclusões endógenas são aquelas que formam precipitados como resultado de reações químicas que ocorrem no aço, proveniente de impurezas ou elementos adicionados propositalmente [16, 17]. Grandes inclusões não metálicas de qualquer tipo são indesejáveis, enquanto dispersões muito finas podem ser úteis ou prejudiciais. Isso porque inclusões maiores são responsáveis, em maior ou menor grau, por propriedades direcionais, sensibilidade ao entalhe, fluência e principalmente empobrecimentos das propriedades mecânicas. Já inclusões menores podem atuar como barreira ao movimento atômico, e propiciar uma granulação fina à matriz.

A formação das inclusões depende da composição química de cada aço, e podem ser provenientes de impurezas não-metálicas (elementos combinados), tais como transformações de óxidos, sulfetos, fosfetos, nitretos e carbonetos, ou inclusões metálicas (elementos puros), e neste caso pode haver formação de precipitados de cobre e de chumbo, inclusive a grafita [17, 18]. Dentre as inclusões, a não metálica de sulfeto

de manganês é o tipo mais comum em aços de baixa liga [14]. Neste caso, o manganês é adicionado propositalmente na matriz metálica para evitar a formação de sulfeto de ferro que gera um defeito chamado de fragilidade a quente, que deve ser evitado para conseguir uma conformação mecânica correta. A adição do manganês faz-se necessária então, pois o enxofre não pode ser totalmente eliminado durante os processos convencionais de processamento do minério de ferro. Como o enxofre tem maior afinidade com o manganês do que pelo ferro e o sulfeto de manganês formado, cujo ponto de fusão é em torno de 1600°C, elimina a fragilidade a quente do aço, justifica-se sua adição. Apesar disso, do ponto de vista de corrosão, tanto as inclusões de sulfeto de ferro como as de sulfeto de manganês são catódicas em relação ao aço-carbono, podendo causar ou acelerar o processo de corrosão localizada [19], sendo, entretanto, a inclusão de FeS mais prejudicial, pois estimula a ocorrência de corrosão mais rapidamente que inclusões de MnS [20].

Durante o processo de conformação mecânica, algumas dessas inclusões podem se alongar na direção da laminação, enquanto outras se mantêm intactas ou se fragmentam em partículas menores. Estas inclusões alteram as propriedades das ligas ferrosas em maior ou menor grau dependendo da sua quantidade, espessura e comprimento [16, 20]. Podemos calcular o grau de severidade de inclusões, com um número de sistemas de classificação e métodos para analisar a contagem de inclusão. Esses métodos incluem a norma ASTM E-45 (método padrão para determinação do teor de inclusões do aço) [21] e ASTM E 2142 (método padrão para avaliação e classificação das inclusões em aço usando microscópio eletrônico de varredura) [22].

2.2.1. Mecanismos de corrosão por pites

Desde o início do século passado já é sabido que a corrosão do aço, principalmente por pite, pode ser iniciada em inclusões de sulfeto [23]. Pites quase

sempre iniciam em alguma heterogeneidade química ou física na superfície, tais como inclusões, partículas de segunda fase, falhas, danos mecânicos, ou discordâncias. A maioria das ligas de engenharia têm muitos ou todos esses defeitos, e os pites tendem a formarem-se primeiramente nos locais mais sensíveis [24, 25]. Atualmente, na tentativa de evitar esse acontecimento, há a busca por metais mais limpos, ou seja, com menor teor de inclusões, além de tratamentos superficiais que atuem como uma barreira para o início dessa corrosão.

Os pites são iniciados principalmente em inclusões de sulfeto de Mn e Fe, tanto em aços carbono quanto em aços inoxidáveis, sendo extremamente comuns no segundo. Ao contrário dos aços inoxidáveis, aços carbono sofrem primeiramente com a corrosão generalizada na superfície, apresentando também pontos de corrosão por pites em alguns casos. O processo de iniciação do pite no aço carbono portanto é diferente do aço inoxidável, porém considera-se a etapa de propagação muito semelhante [23].

2.2.1.1. Iniciação em aço carbono

Em aços carbono, as inclusões geralmente são mais nobres que a matriz envolvente, sendo esta interface (matriz contaminada pelo sulfeto) atacada preferencialmente (figura 3). Com o tempo, todos os sulfetos presentes na superfície do aço carbono são atacados e, por certas vezes, pode iniciar no espaço vazio entre os sulfetos e a matriz.

O ataque em torno de um sulfeto provoca um poço microscópico no aço. Apesar disso, em aços comuns que contem pouca quantidade de sulfetos, a maioria desses poços cessam seu crescimento depois de atingir uma profundidade entre 100 e 200 μm . Depois que a matriz contaminada com enxofre tenha sido dissolvida, o aço puro é exposto e não é mais susceptível à corrosão do que a superfície do aço. A corrosão passará a ser, então, generalizada. Entretanto, se a proporção de sulfetos ativos é

elevada, e a dissolução do metal ativo em torno do sulfeto expor um novo volume ativo, referente a um sulfeto adjacente, um poço macroscópico pode ser gerado [23].

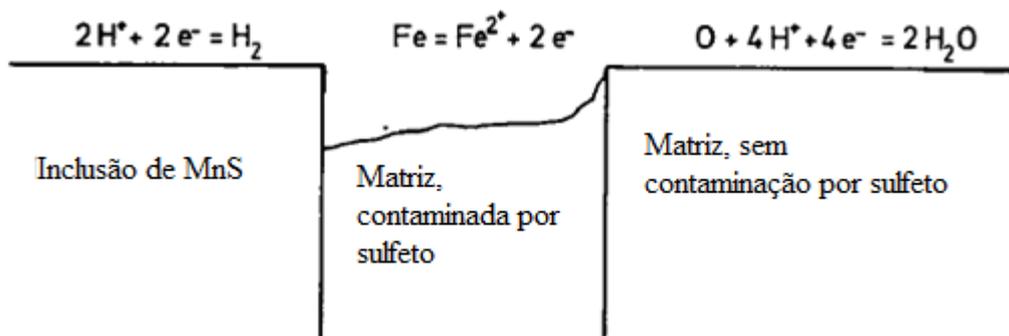


Figura 3 - Ilustração esquemática do ataque inicial em uma inclusão de sulfeto no aço carbono. [Adaptado de 23]

2.2.1.2. Iniciação em aço inox

Ao contrário do ocorrido em aços carbono, no inoxidável as inclusões de sulfeto geralmente são menos nobres do que a superfície passiva envolvente e são, portanto, preferencialmente dissolvidas. Estudos mostram que a dissolução de inclusões de sulfeto é a razão mais comum para iniciar-se corrosão por pite [26]. Isto pode ser explicado pela condutividade relativamente elevada dos elétrons das inclusões de sulfeto, em comparação com a película de óxido circundante, como mostrado esquematicamente na figura 4. De acordo com a teoria do potencial, a densidade de corrente será mais elevada sobre as arestas entre as inclusões de sulfeto [23].

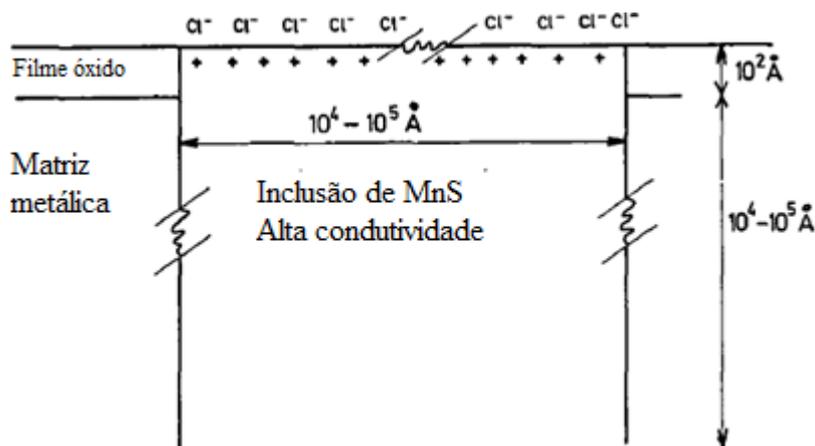


Figura 4 - ilustração esquemática de inclusão de MnS em aço inoxidável. A adsorção preferencial de íons de cloreto ocorrem na inclusão, devido a sua elevada condutividade. [Adaptado de 23].

Em seguida, num primeiro momento há a dissolução e separação do enxofre elementar, e a exposição do aço sem a camada passivante (figura 5). Finalmente, regiões de aço inoxidável sem proteção são expostas e podem, por sua vez, serem atacados (figura 6). Essa corrosão também pode ser considerada como corrosão intersticial em microescala.

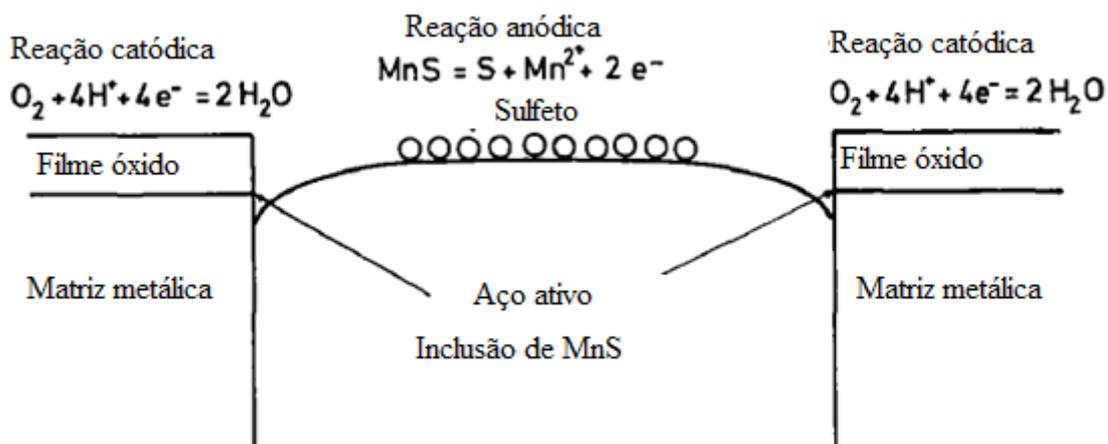


Figura 5 - Primeira etapa de iniciação do pite num aço inoxidável: dissolução da inclusão de sulfeto. [Adaptado de 23].

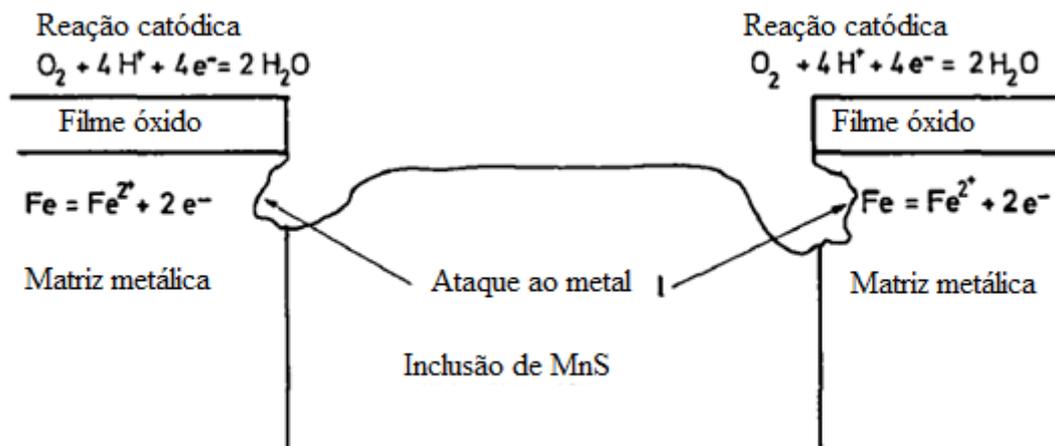


Figura 6 - Ataque anódico continuada sobre a inclusão de sulfeto em aço inoxidável sob a oxidação de H_2SO_3 e H_2SO_4 . [Adaptado de 23].

2.2.1.3. Propagação do pite no aço

Tanto em aços carbono como nos inoxidáveis, ataques por pites são iniciados nas ou nas regiões próximas às inclusões de sulfetos presentes na superfície do aço. Devido às condições potenciais, os mecanismos de iniciação são um pouco diferentes, como descritos acima. A propagação, entretanto, parece ser mais semelhante nos dois materiais mencionados.

Quando um poço atingiu certa profundidade, ele passa da fase de abertura e entra na fase de propagação. O poço agora forma uma célula de concentração de oxigênio. O interior do poço age como anodo, enquanto a superfície age como catodo. O poço cresce, então, por um mecanismo autocatalítico, através de um ciclo vicioso, criando condições favoráveis ao seu crescimento contínuo [23, 24], podendo danificar seriamente a estrutura do material.

2.3. Tratamentos Termoquímicos Assistidos a Plasma

Os tratamentos termoquímicos são um conjunto de operações que compreendem modificações na composição química da superfície da peça, em condições de

temperatura e meio adequados. Esses processos têm por objetivos principais aumentar a resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão da superfície. A utilização de feixes de alta energia, plasma e técnicas de deposição de vapor em ambientes de vácuo oferecem maior controle, garantindo modificações superficiais de melhor qualidade [2].

O plasma é considerado o quarto estado da matéria. O termo “plasma” também referido como “descarga elétrica” ou “descarga luminescente”, se aplica a um gás parcialmente ionizado, constituído por espécies neutras e eletricamente carregadas, como os íons, átomos e moléculas, em tal proporção que permaneça eletricamente neutros. Alguns exemplos de plasma são: Sol, aurora boreal, lâmpadas fluorescentes e raios (descargas atmosféricas) [25].

As técnicas assistidas por plasma oferecem vantagens quando comparadas aos processos convencionais, realizados em banhos de sais ou atmosfera gasosa, devido ao fato de serem mais versáteis, reproduzíveis, não poluentes, e envolverem temperaturas de tratamento menores [3]. As técnicas que fazem parte do presente trabalho são caracterizadas pelo bombardeamento de íons positivos no material, que serve como cátodo, onde há a geração de uma descarga luminescente, o plasma.

Existem diversas tecnologias de geração de plasma. Neste sentido, podemos classifica-las em dois grupos: aquelas que apenas geram o plasma, e aquelas que, além de gerarem o plasma, aceleram os íons até a superfície do material. Para o primeiro grupo são incluídos equipamentos de RF (radiofrequência), de descarga luminescente, de microondas, entre outros, enquanto o segundo grupo é composto por equipamentos de plasma pulsado, plasma contínuo, canhões de íons, entre outros [7]. Dentro deste leque de processos utilizando o plasma como fonte energética para modificação superficial, encontra-se a nitretação iônica. Dessa forma, o controle da microestrutura do material é facilitado, por meio de ajustes nos parâmetros de plasma, como tensão e

corrente, composição da atmosfera gasosa, temperatura de processo e tempo de tratamento [11].

2.3.1. Nitretação a Plasma

Nitretação a plasma, ou nitretação iônica, é um método de modificação superficial que, utilizando íons e espécies ativas, introduz nitrogênio na superfície de peças de metal, para posterior difusão do mesmo para o interior do material [28]. Resistência ao desgaste e resistência à fadiga são conferidos a uma ampla variedade de materiais, especialmente aços de alta liga e aços inoxidáveis, em peças e ferramentas que necessitam de alta dureza superficial e controle dimensional [2]. O processo consiste em um complexo mecanismo de difusão reativa conduzindo a formação de compostos das fases γ' -Fe₄N e/ou ϵ -Fe₂₋₃N na superfície do material [26].

No processo, os componentes metálicos (peças a serem tratadas) são os catodos de um circuito elétrico, enquanto a câmara de vácuo (reator) torna-se o anodo. Introduzindo-se o gás nitretante (normalmente misturas de N₂ – H₂) e aplicando-se uma diferença de potencial entre o anodo e o catodo, que varia entre 400 e 1200 V, ocorre a geração do plasma que, a pressões na ordem de 100 – 2500 Pa, cobre o catodo (peça a ser nitretada). Os componentes podem sofrer aquecimento apenas pela transferência de energia associada à ação do bombardeamento iônico, que pode ser ajustado pela corrente aplicada no cátodo [27] (sistema “parede fria”) ou com auxílio de resistências aquecedoras para aquecimento externo (sistema “parede quente”).

Como resultado, o nitrogênio é transferido ao componente e se difunde para o interior da peça, como indicado na figura 7, onde se combina formando nitretos com o cromo, alumínio, vanádio e ferro do aço, produzindo a clássica estrutura nitretada, com

ou sem uma camada de compósitos na superfície e uma zona de difusão para suportá-la, gerando um gradiente de dureza [3, 26].

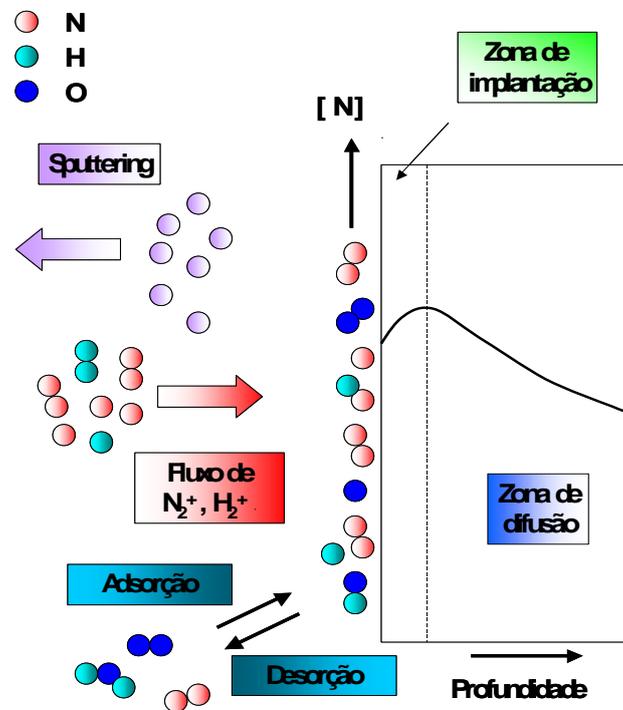


Figura 7 - Ilustração esquemática (em seção transversal) o processo de implantação de nitrogênio em uma liga metálica [28]

Nesse contexto, as fases formadas podem ser definidas assim:

- **Zona de Difusão:** Pode ser descrita como a microestrutura do núcleo original, com alguma solução sólida e endurecimento por precipitação, com espessuras na ordem de 50 a 300 μm . Em materiais à base de ferro, o nitrogênio existe como átomos em solução sólida, ocupando espaços em interstícios ou lacunas, até o limite de solubilidade do nitrogênio no ferro ($\sim 0,4$ wt% N) ser ultrapassado. Estes precipitados, nitretos de ferro ou de outro material, bloqueiam o movimento das discordâncias e escorregamentos no plano de átomos, causando o endurecimento do material [26].

- **Camada de Compostos:** É a região onde γ' -Fe₄N e/ou ϵ -Fe₂₋₃N são formados e geralmente possui espessuras entre 2 – 15 μm . Esta camada é conhecida como “camada

branca” por não ser afetada pelo ácido utilizado para ataque metalográfico, permanecendo branca quando analisada no microscópio [26]. As propriedades de corrosão do aço de baixa-liga podem ser melhoradas pela fina camada branca de nitreto de ferro [3].

Como mostra a figura 8, a camada mais superficial, a que tem maior concentração de nitrogênio, é a camada de compostos, característica por possuir dureza mais elevada. Abaixo dela há a zona de difusão, onde o nitrogênio encontra-se nos interstícios do aço, uma região onde a dureza decresce, até chegarmos numa região que não foi afetada pelo tratamento, onde a dureza do núcleo do aço é encontrada [26]. Este perfil, assim como as durezas relativas de cada fase, varia de acordo com o material e com os parâmetros utilizados no processo. Tempos e temperaturas maiores resultam em camadas mais espessas, enquanto maior concentração de nitrogênio na mistura altera a formação das fases de nitretos.

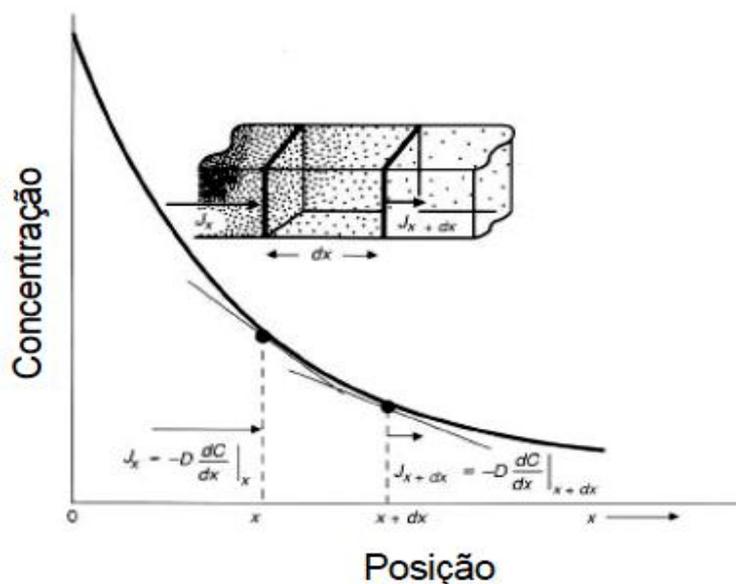


Figura 8 - Perfil de concentração de nitrogênio em um material nitretado [26]

A camada de compostos, porém, é frágil e pode apresentar uma estrutura porosa, motivos que acabam afetando o desgaste e a resistência à corrosão, restringindo as aplicações da técnica de nitretação a plasma [4, 29, 30].

2.3.2. Oxidação a Plasma

O processo de oxidação é uma variação do processo de nitretação, sendo que nesta ocorre a incorporação de oxigênio na superfície de metais ferrosos e não ferrosos. A formação de uma camada superficial de óxido pode proporcionar ao material uma queda no coeficiente de atrito, aumento na resistência à corrosão e alta estabilidade química [31]. Além disso, a qualidade e, principalmente, a resistência à corrosão podem ser melhoradas realizando o processo de pós-oxidação, nitretando ou nitrocarbonetando a peça previamente no mesmo equipamento [29, 32].

A camada formada pode apresentar duas fases importantes: a magnetita, que é um óxido com íons (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}), com boa estabilidade química, alta resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito, e a fase hematita, que também é um óxido de ferro estável, mas que possui baixa resistência à corrosão por formar uma superfície mais porosa, além de apresentar baixa resistência mecânica [33, 34].

A estrutura da magnetita (Fe_3O_4) foi estabelecida em 1915, como uma estrutura espinélio. Ela difere dos outros óxidos de ferro por conter ambos os íons, bivalente e trivalente, como mostrado na figura 9. Os íons bivalentes ocupam o sítio octaédrico, e os íons trivalentes ocupam ambos os sítios, tetraédrico e octaédrico. A estrutura consiste em uma mistura de camadas tetraédricas/octaédricas empilhadas ao longo do plano (111). A magnetita representa uma fase de óxido não porosa e com boas propriedades mecânicas [35].

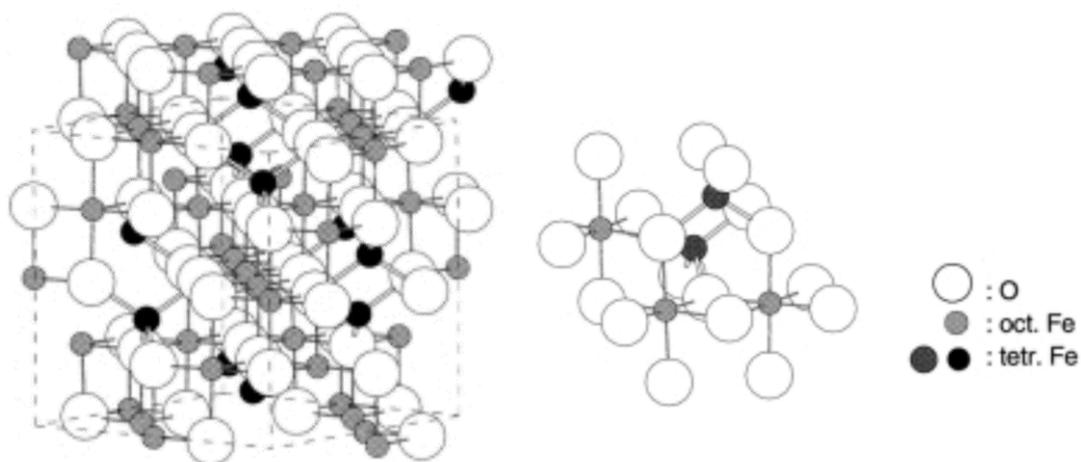


Figura 9 - Estrutura cristalina da magnetita [35]

Já a estrutura da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pode ser descrita como um conjunto de matrizes hcp de íons oxigênio empilhados ao longo do plano (001), como mostra na figura 10. Dois terços dos sítios são preenchidos com íons de Fe III, que são arranjados regularmente seguidos por uma vacância no plano do sítio (001). A hematita se apresenta com regiões de mesoporos vazios, indicando a porosidade desta fase.

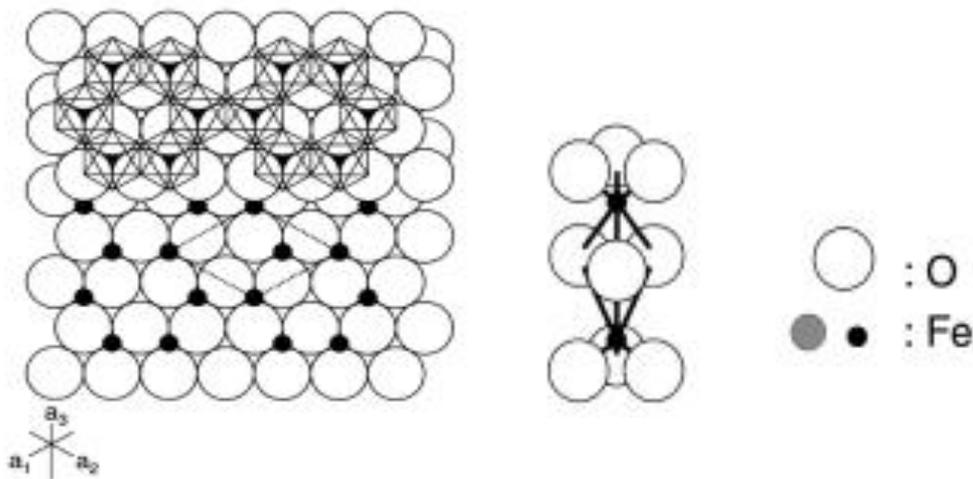


Figura 10 - Estrutura cristalina do óxido de hematita [35]

As fases formadas podem ser controladas alterando parâmetros do processo, como temperatura, tempo e proporção da mistura gasosa, a fim de evitar a hematita e formar apenas a fase magnetita na superfície da peça [3, 29, 34].

2.3.3. Processo duplex de nitretação com pós-oxidação a plasma

Há alguns anos, processos tipo duplex de nitretação com posterior oxidação vêm sendo propostos como substitutos para os atuais revestimentos para proteção contra corrosão, como cromo-duro, por motivos técnicos e ambientais. Enquanto processos a plasma não geram, ou geram muito poucos poluentes, no processo de cromagem há a geração de cromo hexavalente, altamente tóxico e prejudicial ao meio ambiente. Além disso, outra vantagem notável deste tratamento superficial em relação aos outros 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 [36].

A superfície de um material nitretado ou nitrocarbonetado e pós-oxidado é constituída por uma zona de difusão relativamente grossa, e uma camada dupla sobreposta. A parte interna do composto é γ' -Fe₄(N,C), enquanto ϵ -Fe₂₋₃(N,C), ou uma mistura de fases $\gamma + \epsilon$, juntamente com uma camada de óxido, que pode ser Fe₃O₄, Fe₂O₃ ou FeO, além de uma combinação destas, melhora as propriedades eletroquímicas do material e forma um conjunto de camadas fortemente resistentes à corrosão [33].

2.3.4. Tratamento duplex para incremento da resistência à corrosão

Tratamentos termoquímicos, assistidos por plasma ou convencionais (nitretação e pós-oxidação em banho de sal ou gás), com propriedades semelhantes ou melhores à eletrodeposição de cromo-duro já são oferecidos. Inclusive, em termos de resistência à corrosão, processos duplex também encontram crescente aplicação como alternativa para aços inoxidáveis de alto custo, substituindo-os por aços-carbono tratados superficialmente, normalmente gerando uma grande redução de custos. Processos patenteados como o TENIFER® prometem até 500 horas sem corrosão para ensaios de

névoa salina sobre o aço AISI 1045. Este tratamento utiliza tecnologia de banho de sal, a mais antiga entre os processos de nitretação e oxidação [37].

Outros processos também patenteados como o IONIT®, OX NIT® e IONIT OXR® utilizam o plasma, ao contrário dos métodos convencionais, para realizar a difusão do nitrogênio e oxigênio no material. Além de permitir o trabalho a temperaturas menores (cerca de 450°C contra 600°C das outras técnicas), é um sistema ambientalmente amigável, pois usa apenas uma pequena quantidade de gases puros e energia elétrica. Com essa tecnologia procura-se obter resistência à corrosão em névoa salina por 500 h, apesar de a exigência industrial usual ser de 200 h. Além disso, não é necessário retrabalho mecânico da peça tratada, que não só poupa tempo e dinheiro, mas também permite um processo contínuo e ininterrupto de produção com o uso de sistemas que podem ser facilmente integrados em linhas de produção existentes [37].

Apesar de alguns desses processos já serem utilizados em diversas peças da indústria automobilística (figura 11), como válvulas de motores, hastes de pistão, cilindros pneumáticos e buchas, em geral, as empresas detentoras dessas tecnologias são potências multinacionais, e os parâmetros de processo são controlados por patentes. Ainda assim, até agora, aços de alta liga ou aços cromados tem sido usados para uma variedade de aplicações que requerem alta proteção contra corrosão [4], por falta de garantias e de dados sobre a técnica a plasma, de forma que essa possa ser realmente equivalente [38].



Figura 11 - Aplicações diversas do processo IONIT OX® em peças da indústria automotiva

Estudos sobre a resistência à corrosão de aços tratados por duplex continuam sendo intensamente promovidos em centros de pesquisa. Trabalhos onde se variam o tempo de pós-oxidação (entre 15 e 180 min) [4, 33, 39], a temperatura (entre 350 e 500°C) [39, 40, 41] e a mistura de gás [3, 34, 41] ou apenas parâmetros da nitretação/carbonitretação sem [42] ou com pós-oxidação [30], já são publicados. Todos os resultados referentes à corrosão são avaliados por curvas de polarização potenciodinâmica, sendo definida a pós-oxidação como responsável por aumentar a resistência à corrosão em todos os casos. Neste sentido, o processo duplex tornou os materiais mais passivos, em maior ou menor grau, dependendo dos parâmetros utilizados.

Não há, porém, uma clara definição de qual processo gere apenas a fase magnetita, descrita por todos como a fase responsável pelos melhores resultados, nem uma comparação entre todos os resultados gerados de forma a obter-se um processo mais otimizado, que promova a maior resistência à corrosão. Além disso, não foram realizadas análises em seção transversal das amostras já corroídas, para real compreensão dos mecanismos de iniciação e propagação da corrosão. Finalmente, apesar do grande potencial do tratamento duplex como substituto em diversas

aplicações do cromo duro em elementos industriais, não existem estudos que avaliem a corrosão do material tratado em ensaios de névoa salina, que é a principal especificação das indústrias solicitantes destes tratamentos superficiais, como a automobilística.

2.4. Técnicas de Caracterização

2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV, é um equipamento capaz de fornecer rapidamente informações sobre a morfologia de uma amostra sólida. Seu princípio consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, capaz de explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas, transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica [43].

Na microscopia eletrônica de varredura, os elétrons são gerados através de um filamento que está aquecido em alto vácuo. Em seguida, estes elétrons são acelerados e incidem em um ponto da amostra varrendo a superfície da mesma. O feixe interage com a amostra e gera sinais como: retroespalhamento dos elétrons, elétrons secundários ou emissão de fótons, e raios X característicos. Tanto os elétrons retroespalhados quanto os elétrons secundários são usados para modular o brilho, gerando uma imagem da amostra, que é produzida através da variação de intensidade dos elétrons secundários ou retroespalhados emitidos pela amostra [43].

A imagem formada a partir do sinal capturado na varredura de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido, de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Dentre os diferentes sinais emitidos pela amostra, os mais utilizados para a obtenção de imagens são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados [43].

Elétrons secundários (SE): os elétrons secundários resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons são de baixa energia (<50 eV), e formarão imagens com alta resolução, na ordem de 3 a 5 nm, como na figura 12.

Elétrons retroespalhados (BSE): estes, com energia semelhante à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo), também se pode obter uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) [43].

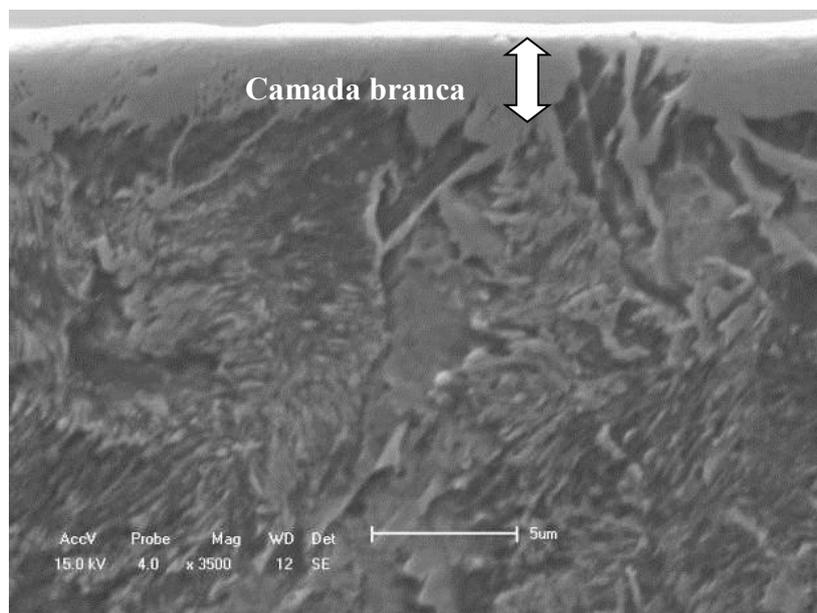


Figura 12 - Imagem de MEV (modo SE) em seção transversal do aço 1045 nitretado [44]

Com um microscópio eletrônico de varredura há a possibilidade da geração de imagens com até 100.000 vezes de aumento, permitindo uma análise detalhada dos compostos e das fases formadas no material.

2.4.2. Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

A técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS ou EDX) é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar e caracterização química de um material. Ela se baseia no resultado das interações entre os elétrons e a matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta ao ser colidida por partículas carregadas. Com isso, cada elemento do material pode ser caracterizado, visto que cada elemento tem uma única estrutura atômica, e os raios X emitidos, que são característicos de cada estrutura, são identificados individualmente [45].

Para estimular a emissão de raios X, é incidido um feixe alta energia de elétrons secundários sobre a amostra. Em repouso, um átomo dentro da amostra tem seus elétrons em estado não excitado, em níveis de energia discretos. O feixe incidente pode excitar um elétron em um nível de energia, expelindo-o do seu nível e criando um vazio. Um elétron de um nível superior de maior energia preenche o vazio, e a diferença de energia entre o reservatório de maior energia e do de menor energia pode ser liberada na forma de um raio X (figura 13). O número e a energia dos raios X emitidos a partir de uma amostra pode ser medido por um espectrômetro de energia dispersiva. Como a energia dos raios X é característica da diferença de energia entre os dois reservatórios e da estrutura atômica do elemento a partir do qual foram emitidas, consegue-se obter a composição química da amostra [46].

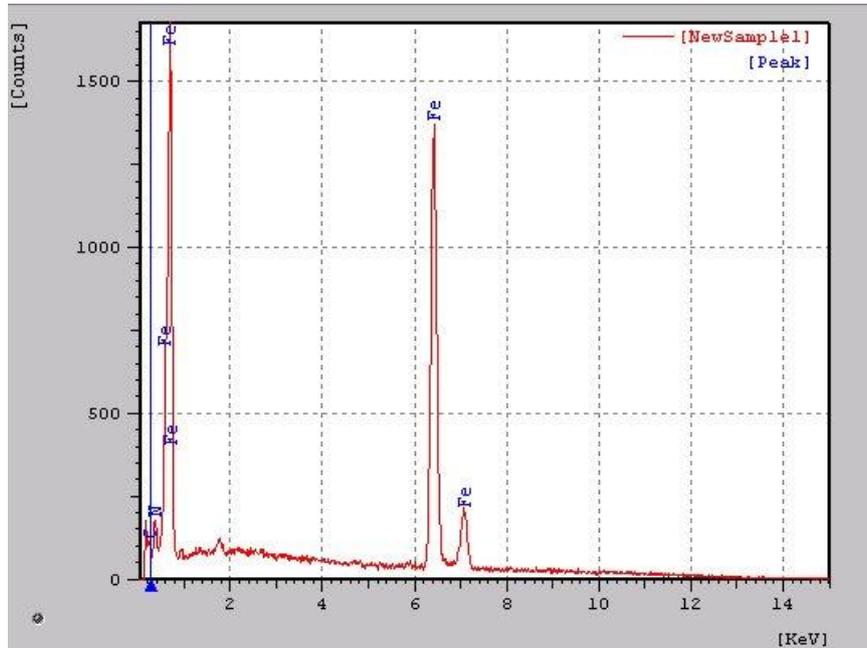


Figura 14 - Dados obtidos na análise por EDS para aço baixa liga

2.4.3. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) nos permite estudar e caracterizar a estrutura cristalina dos materiais [48, 49]. Podemos obter informações sobre as estruturas, fases, orientação preferencial dos cristais, tamanho médio dos grãos e cristalinidade, por exemplo [50].

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada em um sólido. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron gerado no cátodo de um tubo catódico colida com a amostra, o ânodo. Quando há a colisão, um elétron da camada K é arrancado, liberado na forma de fotoelétron, deixando, por sua vez, uma vacância. Quando um elétron de uma camada mais externa ocupa o espaço deixado, é liberado então energia, na forma de raio X, que é colimado e direcionado, na forma de um feixe de raios X. A energia desse fóton de raio X corresponde à diferença de energia entre as duas camadas [48].

Incidindo o feixe de raios X em ângulos variáveis em um sólido cristalino, e colocando essas intensidades em função do ângulo de espalhamento, se obtém um

gráfico chamado difratograma, que analisado de acordo com a Lei de Bragg, fornecerá as distâncias entre os planos cristalinos do cristal. Com um comprimento de onda definido e conhecido, determinam-se os ângulos de deflexão, sendo possível então definirmos as estruturas e dimensões da rede cristalina. Para cada tipo de cristal, existe um único padrão de difração correspondente. Desta forma, é possível determinar, entre outros, a posição dos elementos no sólido através de comparações entre padrões de difração bem conhecidos [7].

A teoria básica que define o estudo dos materiais cristalinos por difração de raio X baseia-se no fato de que as distribuições espaciais dos elétrons no material definem diferentes planos atômicos. Os raios X, que tem natureza ondulatória, são então espalhados pelos planos, ocasionando em interferências construtivas e destrutivas. A ocorrência desses máximos e mínimos é regida pela Lei de Bragg [7].

A Lei de Bragg define o ângulo de reflexão com interferência construtiva quando a diferença de caminho percorrido pela onda é um número inteiro de comprimento de onda da radiação incidente [48]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação 1

sendo: n é o número inteiro;
 λ é o comprimento de onda;
 d é a distância interplanar;
 θ é o ângulo de reflexão.

Visto que parte do feixe incidente é refletido pelo primeiro plano de átomos, o restante penetra na estrutura, sendo refletido pelos planos subjacentes, como mostrado na figura 15.

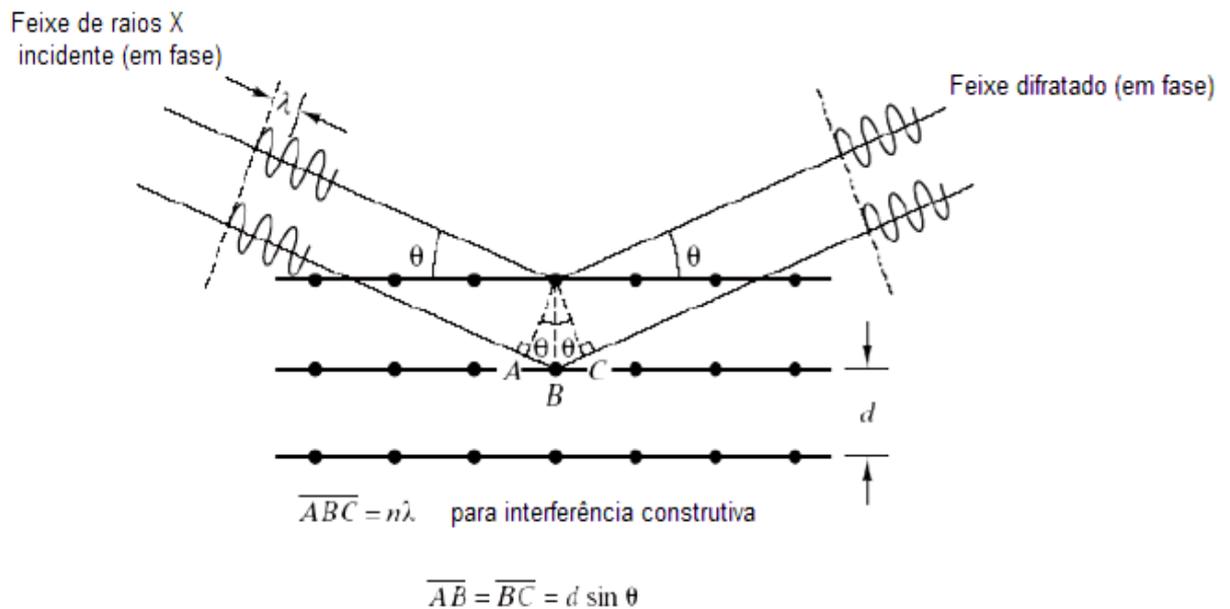


Figura 15 - Representação geométrica da Lei de Bragg [50]

A diferença de caminhos percorridos gera uma diferença de fase entre as ondas refletidas, determinando, enfim, a condição de interferência construtiva ou destrutiva [50].

2.4.4. Espectroscopia de descarga luminescente de emissão ótica (GD-OES)

Os avanços na instrumentação, juntamente com o desenvolvimento paralelo de estratégias e metodologias próprias, têm dado origem a um crescimento extraordinário de aplicações analíticas de descargas luminescentes (GD's), acoplado a espectrometria de emissão ótica (OES) ou espectrometria de massas (MS). GD's ganharam importância devido à sua capacidade para gerar átomos excitados e populações de íons diretamente a partir de uma amostra sólida, num sistema "camada por camada" atômica, permitindo a análise do perfil de profundidade no sólido com alta resolução de profundidade [51, 52].

No GD-OES, processos de *sputtering* e emissão atômica são combinados para possibilitar uma técnica extremamente rápida para analisar produtos sólidos e

superfícies, revestimentos e interfaces, em perfis de profundidade. Desde que a amostra seja compatível com vácuo, o material pode ser analisado por GD-OES. Outras de suas vantagens são a possibilidade de análise, inclusive para amostras arredondadas, baixos limites de detecção (na ordem de 0,1 a 50 ppm – exceto para cloro e flúor), boa relação custo/benefício (quando comparado a outras técnicas) e alta resolução, garantindo grande reprodutibilidade de resultados [53].

Na técnica, partículas de argônio são ionizadas através de uma aplicação de tensão e, devido à diferença de potencial, acelerados contra o cátodo (amostra a ser analisada). Como resultado, partículas são ejetadas, e seus fótons analisados em um espectrômetro de emissão ótica. Os fótons são registrados por uma lente de grade holográfica, onde há a separação dos comprimentos de onda característicos, como esquematizado na figura 16. Assim, é possível medir as linhas espectrais características de todos os elementos simultaneamente. Acoplado a um sistema computadorizado, é possível analisar as mudanças de concentração de todos os elementos presentes ao longo do eixo de profundidade da amostra [53].

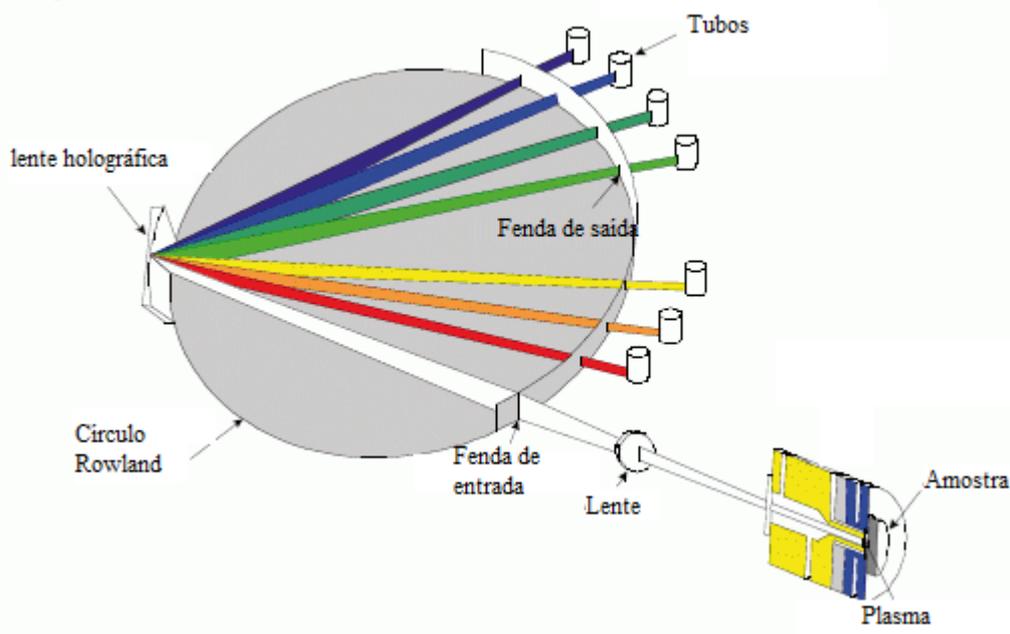


Figura 16 - Estrutura do espectrômetro de emissão ótica [54]

2.4.5. Ensaio de Corrosão

2.4.5.1. Névoa Salina

Ensaio de corrosão em câmaras de névoa salina (*salt spray*) são amplamente utilizados pela indústria para avaliação da corrosão dos materiais. Este ensaio é um método padronizado para verificar a resistência à corrosão das amostras, e produz um ataque corrosivo na amostra tratada de forma a prever sua adequação no uso como revestimento protetor. O aparecimento de pontos de corrosão no material é avaliado ao longo do tempo de ensaio, ou seja, quanto mais tempo de ensaio um material resiste sem o surgimento de pontos de corrosão, maior sua resistência à corrosão [12].

O equipamento para o ensaio consiste de uma câmara fechada, onde uma solução de cloreto de sódio é atomizada para a superfície da amostra tratada. Dessa forma, é produzido um ambiente corrosivo de névoa salina densa no interior da câmara, de modo que as peças expostas estão sendo atacadas sob uma atmosfera de corrosão severa [49]. Na figura 17 é mostrado um modelo de câmara utilizada para ensaios de névoa salina.



Figura 17 - Câmaras utilizadas para ensaios de névoa salina [55]

A névoa salina é obtida pela pulverização contínua ou cíclica da solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) com concentração de 5 (+/- 1)%, pH entre 6,5 e 7,3 e sob temperatura de 32 (+/-2)°C. O ensaio visa reproduzir de forma bastante severa, mas controlada, a atmosfera marinha, de modo a acelerar a corrosão da amostra [18] e, com o tempo de proteção contra a corrosão atingido por cada material, comparar o resultado com outros testes, sempre obedecendo a norma ASTM B117:2007 [56].

2.4.5.2. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

Em materiais metálicos, a corrosão eletroquímica por reação com o meio ambiente dá origem a uma transformação química, que é ocasionada por um fluxo de elétrons. Esse fluxo de elétrons ocorre devido a uma diferença de potencial entre o metal e a solução em que está imerso. A análise é feita a partir da variação do potencial do metal, por meio de um potenciostato, no sentido anódico ou catódico, em relação a um eletrodo de referência. Para cada valor do potencial imposto, o sistema demanda certa corrente que é suprida pelo próprio potenciostato, e assim, avaliam-se as propriedades eletroquímicas da amostra.

Para isso, observa-se o comportamento da densidade de corrente com a polarização do eletrodo de trabalho E_T , que é a amostra a ser analisada. Neste ensaio é utilizada uma célula com três eletrodos. A montagem da célula, representada esquematicamente na figura 18, consiste num eletrodo de trabalho " E_T ", um contra-eletrodo de platina " C_E ", e um eletrodo de referência de calomelano " E_R ". Para reduzir ao mínimo a queda ôhmica da solução, utiliza-se o E_R dentro de um capilar de Luggin. O potenciostato é constituído de uma fonte de tensão, um voltímetro de alta impedância e um amperímetro [7].

O processo de medida tem início quando a fonte de tensão varre uma determinada faixa de potencial que é aplicado à superfície da amostra sendo medido no meio de interesse, usando um contra-eletródo inerte. O fluxo de elétrons fornecido pela bateria através do contra-eletródo causa mudança no potencial do metal que antes exibía valor referente ao circuito aberto quando não existia fluxo de corrente. O potencial da amostra *versus* o potencial do eletródo de referência é determinado pelo voltímetro de alta impedância e a corrente fluindo pelo sistema é medida pelo um amperímetro. O resultado é uma curva de polarização do potencial da amostra *versus* a corrente aplicada [7].

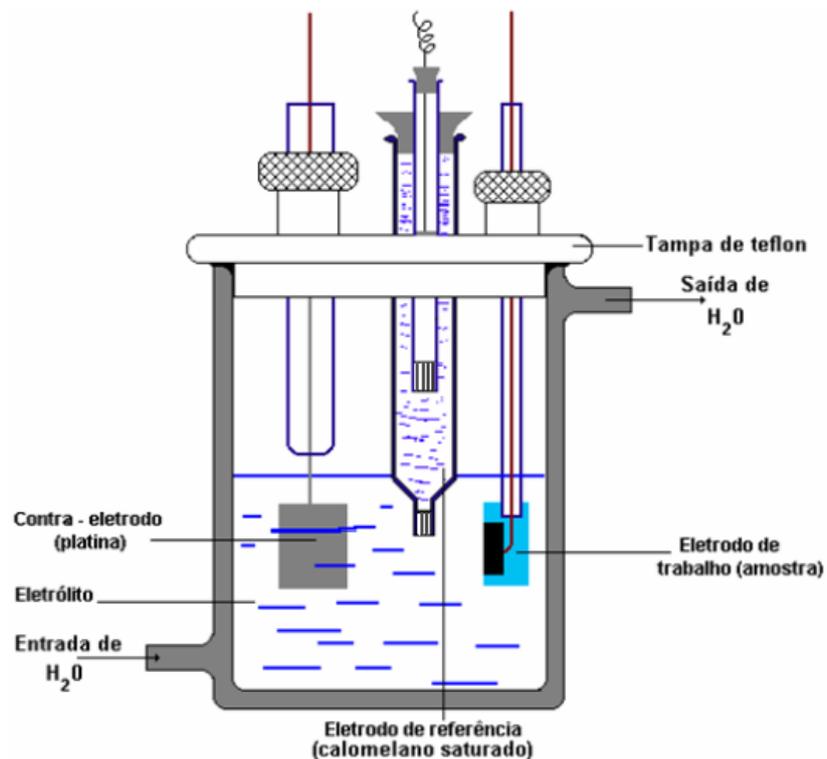


Figura 18 - Esquema da célula de corrosão utilizada nos ensaios [57]

Pela técnica de polarização potenciodinâmica é possível prever a formação da corrosão por pites nas amostras no meio em estudo. Partindo de um potencial estacionário E_{est} , faz-se uma varredura potenciodinâmica anódica (no sentido positivo) a

uma velocidade de varredura constante v_v , até certo limite de potencial. Uma possibilidade desse processo é inverter o sentido de varredura para o sentido catódico de modo a retornar ao valor do potencial inicial [7]. Essa técnica é conhecida como polarização potenciodinâmica cíclica.

A figura 19 ilustra uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica típica. Na curva da varredura anódica (linha contínua) pode-se perceber inicialmente a polarização na zona ativa, caracterizada por um crescimento acentuado da densidade de corrente. Logo em seguida, depois de alcançar certo valor de potencial aplicado, ocorre a passivação. Ao atingir um potencial muito elevado, ocorre a ruptura e a degradação do filme passivante. A curva, então, pode apresentar um grande aumento da corrente, com pouca variação da tensão, caracterizando o fenômeno chamado de transpassivação. Nesta etapa de transpassivação pode aparecer um ataque localizado (formação de pites) e o potencial no qual inicia esse ataque pode ser definido como sendo o potencial de pites (E_{pit}), justamente no ponto onde a corrente começa a subir. Esse potencial é efetivamente quando o material sofrerá ataque por pites [57]. É geralmente considerado que os materiais que exibem valores mais elevados de E_{pit} são mais resistentes à corrosão localizada, e as experiências de polarização cíclicas são comumente usados para esta finalidade [24].

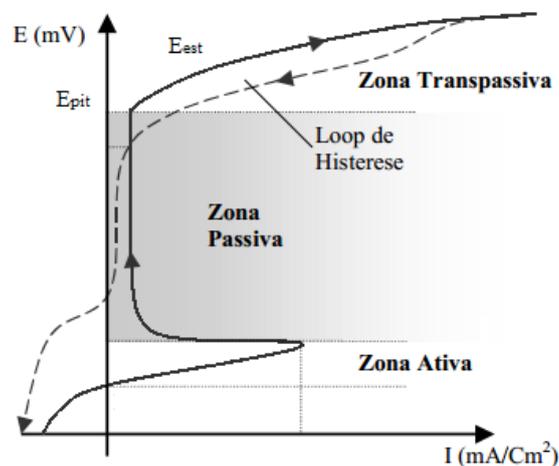


Figura 19 - Diagrama esquemático de uma curva potenciodinâmica reversa [57]

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação das amostras

Barras de aço ao carbono AISI 1045 foram cedidas para a realização deste projeto pela Fábrica Nacional de Amortecedores (FNA), de Caxias do Sul - RS. Este material não sofreu nenhum tratamento térmico ou superficial, e sua composição foi fornecida pelo fornecedor e está descrita na tabela 2.

Tabela 2 - Composição química do aço carbono AISI 1045

| Elemento | C | Mn | Si | P | S | Ni | Mo |
|-------------------|------------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
| Amostra % (wt) | 0,445 | 0,71 | 0,218 | 0,02 | 0,01 | 0,011 | 0,002 |
| Padrão % (wt) | 0,43 – 0,5 | 0,6 – 0,9 | <0,26 | <0,04 | <0,05 | <0,06 | <0,009 |

A composição química do material cedido corresponde à norma AISI 1045, onde a quantidade de carbono deve ficar entre 0,43% e 0,5%, a de silício entre 0,1% e 0,3% e a de manganês entre 0,6% e 0,9% [58].

Inicialmente as barras cedidas pela empresa, com diâmetro de 8 mm e comprimento de 230 mm, foram cortadas em amostras de 10 mm e 15 mm de comprimento, seguindo para etapas de lixamento e polimento com diferentes granulometrias, finalizando com polimento com pasta de diamante de 3 µm. Para a limpeza final, as amostras foram submetidas a 30 minutos de ultrassom, em banho de acetona PA, para então serem submetidas aos tratamentos de nitretação seguidos de oxidação a plasma.

3.2. Nitretação e pós-oxidação a plasma

Os processos a plasma foram realizados num equipamento que gera descarga luminescente, mostrado na figura 20, projetado e construído pelo grupo do Laboratório

de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT), da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Este equipamento trata-se de uma câmara construída em aço inoxidável 304, operada com uma fonte CVD 041000-P, podendo ser operada no modo corrente contínua (CC) ou pulsada (DC), sendo este último o modo escolhido para as amostras.

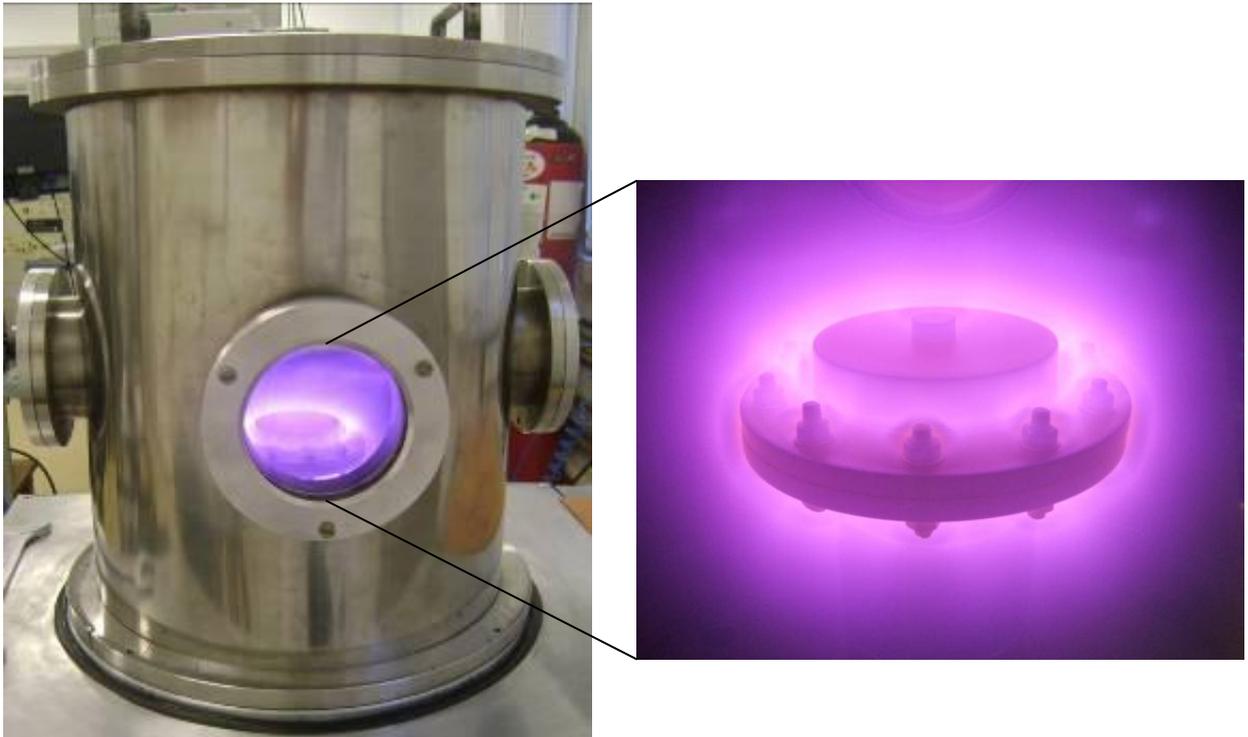


Figura 20 - Equipamento construído pelo grupo do LESTT e detalhe de processo a plasma

A fonte possui uma tensão de saída ajustável de 0 a 1000 V e corrente de pulso de intensidade contínua ajustável de 0 – 4 A. A frequência de operação é ajustável de 1 kHz a 22 kHz e a duração do pulso pode ser ajustada entre 5% a 90%. A pressão é medida por um sensor de pressão tipo Pirani. Para o aquecimento foram utilizadas resistências com uma potência de 350 W, localizadas logo abaixo do porta-amostra, e fabricadas sob medida pela RESISTEC[®], empresa de Caxias do Sul - RS.

As condições de operação do processo de nitretação a plasma são descritas na tabela 3:

Tabela 3 - Parâmetros de processo utilizados na nitretação a plasma

| Propriedade | Parâmetro |
|--|----------------------|
| Pressão de Base (mbar) | $2,6 \times 10^{-2}$ |
| Pressão de Trabalho (mbar) | $9,2 \times 10^{-1}$ |
| Tempo de nitretação (h) | 5 |
| Temperatura (°C) | 550 |
| Proporção dos gases N ₂ :H ₂ (%) | 9:1 |
| Corrente (mA) | 200 |
| Frequência (kHz) | 10 |
| Duração do pulso (%) | 40 |
| Fonte | DC pulsada |

Após o término do processo de nitretação, iniciou-se a oxidação a plasma. Este processo foi realizado em sequência, após o tratamento de nitretação, variando tempo e temperatura, mantendo uma das variáveis constante em cada série. A 1ª série foi realizada variando-se o tempo de oxidação de 45 a 180 minutos e mantendo a temperatura constante em 480°C. A 2ª série foi realizada variando a temperatura de 480°C a 550°C e mantendo o tempo constante em 90 minutos, como detalhado na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de processo utilizados na pós-oxidação a plasma.

| Propriedade | Parâmetro |
|--|-----------------------|
| Pressão de Base (mbar) | $2,6 \times 10^{-2}$ |
| Pressão de Trabalho (mbar) | 1,12 |
| Tempo de oxidação (min) | 45 - 180 (T: 480°C) |
| Proporção dos gases N ₂ :H ₂ :O ₂ (%) | 7:2:1 |
| Temperatura (°C) | 480 - 550 (t: 90 min) |
| Corrente (mA) | 500 |
| Frequência (kHz) | 10 |
| Duração do pulso (%) | 40 |
| Fonte | DC pulsada |

3.3. Caracterização da camada modificada

O estudo da estrutura cristalina das amostras foi realizado mediante análises de difração de raios X, em um Difratorômetro de Raios X Shimadzu, modelo XRD-6000,

com radiação Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) presente no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMat) da UCS. Utilizou-se na configuração de ângulo rasante em 2 graus, com 2θ variando de 30° a 90° e intervalos de $0,02^\circ$ por segundo. A análise dos difratogramas foi realizada através da consulta padrão dos dados de difração, arquivo JCPDS. Os padrões utilizados foram: para a fase α -Fe₂O₃, ficha 33-0664, para a fase Fe₃O₄, ficha 11-0614, para a fase ϵ -Fe₂₋₃N, ficha 1-1236 e para a fase γ' -Fe₄N, ficha 6-627.

Para o estudo da morfologia e da microestrutura do material no topo e em seção transversal foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura marca Shimadzu, modelo SSX-550 e um Microscópio Óptico Carl Zeiss, modelo AxioScope A-1, localizados também no LCMat. Para estas análises, as amostras foram seccionadas em seção transversal, passando por uma solução de Nital (5%) para revelar as fases presentes. Além disso, foi utilizado um equipamento de espectroscopia de descarga luminescente de emissão ótica (GD-OES), modelo GD-Profilier 2, da Horiba, presente no LCMat, para análise da composição química superficial das amostras em função da profundidade.

Para avaliação da resistência à corrosão foram realizados os ensaios de névoa salina (corrosão acelerada) e de polarização potenciodinâmica. Ambos estão no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR), da UCS. O primeiro ensaio utiliza uma câmara fechada de marca Bass, modelo USC-01/2004. As condições de ensaio de névoa salina foram realizados de acordo com a norma ASTM B117:2007 [59]. A solução usada para a névoa salina foi de $5 \pm 1 \text{ wt.}\%$ NaCl com pH variando entre 6,5 e 7,2, há temperatura de $35 \pm 2^\circ\text{C}$, num tempo máximo de 264 h, com intervalo para análise visual da superfície a cada 24 horas. Com o objetivo de confrontar o resultado do tratamento na superfície e na lateral da amostra, dois corpos de prova de cada

tratamento foram separados, sendo um de 10 mm de altura e outro de 15 mm. Na amostra menor a lateral foi bloqueada com resina para evitar a corrosão, sendo o topo exposto e analisado, enquanto na amostra maior o topo foi bloqueado e a lateral exposta.

Já a análise de polarização potenciodinâmica foi realizada em um equipamento Ecochemie-Autolab/PGSTAT20, com interface para computador, utilizando software GPES. Três células eletroquímicas convencionais de 250 ml foram usadas. Os eletrodos de trabalho foram feitos a partir do aço AISI 1045 nitretado e pós-oxidado e a área exposta ao eletrólito (0,9 wt.%NaCl) foi constante de 0,25 cm². As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) foram registradas de acordo com a norma ASTM G5, que é indicada para avaliar o efeito da corrosão por pite em materiais [59].

A quantificação da severidade das inclusões do tipo A foi feita tendo como referência as normas ASTM E 45:2011 [20] e ASTM E 2145:2003 [21] que estabelecem métodos quantitativos baseados na técnica de comparação de quadros e na análise digital de imagens, para identificar e classificar as inclusões [22, 23]. Estas imagens foram realizadas nas amostras sem nenhum ataque químico, com o auxílio do microscópio ótico do LESTT, sendo classificadas as inclusões do tipo A através da sua tonalidade e formato alongado numa área 120 mm² e, enfim, medido o comprimento total que leva à medida de severidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise das fases cristalinas

Primeiramente as amostras nitretadas e pós-oxidadas a plasma foram avaliadas quanto à estrutura cristalina. A figura 21 apresenta a análise de DRX de uma amostra tratada à 480°C por 90 min de pós-oxidação.

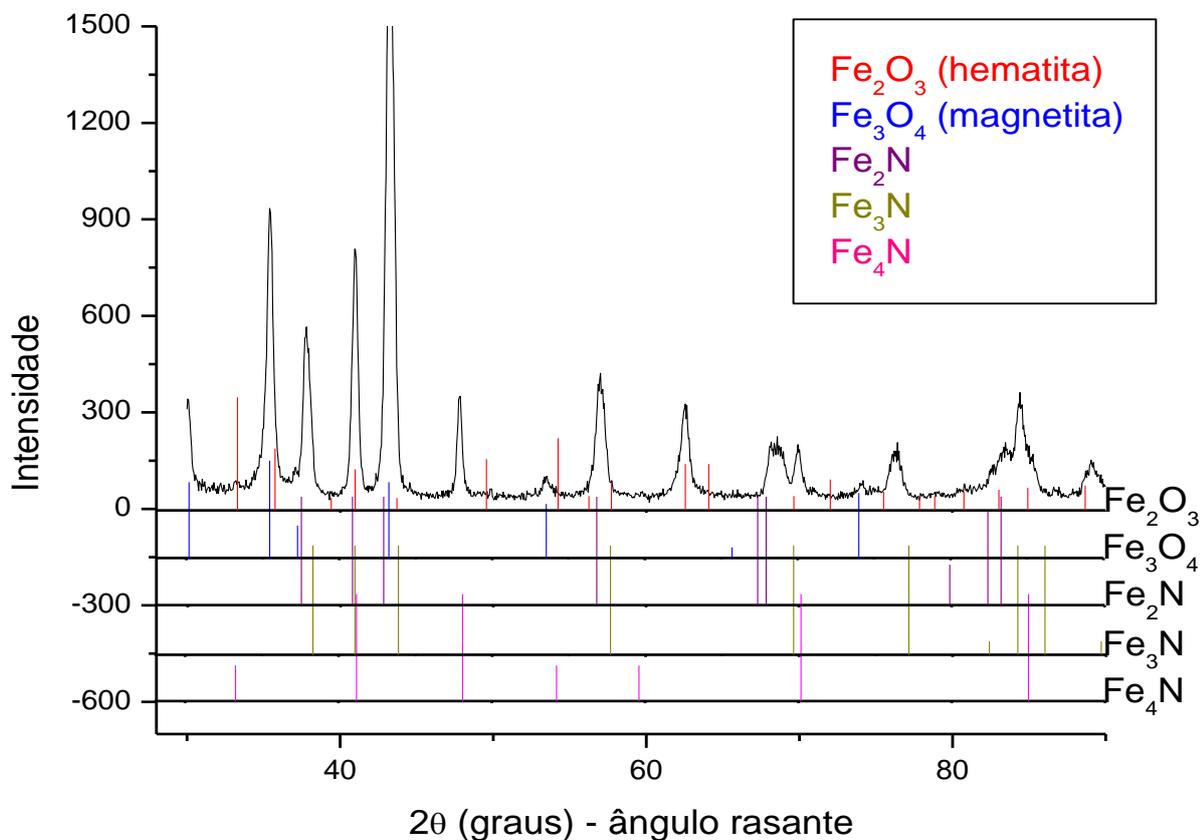


Figura 21 - Difratograma da amostra nitretada e oxidada a plasma, à 480°C por 90 min.

Para o tratamento de nitretação e pós-oxidação, independente do tempo ou temperatura utilizado, percebeu-se a presença de nitretos, tais como as fases α -Fe, ϵ -Fe₂₃N e γ' -Fe₄N, que são obtidas no processo de nitretação. O processo de oxidação gerou apenas a fase magnetita Fe₃O₄ no material nitretado e pós-oxidado, sem picos correspondentes à fase hematita (Fe₂O₃).

A mistura de gases, fator chave para a formação das fases, utilizados para realizar o processo de oxidação sem formação de hematita já foi estudada. Foi detectado que a incorporação de hidrogênio no tratamento de pós-oxidação causa uma diminuição considerável na quantidade de hematita. Esta razão chega à zero com uma proporção de 25% de hidrogênio na mistura oxidante, condição na qual se obtém uma camada oxidada composta de 100% de magnetita, sem a presença da fase hematita [49]. Neste caso comprovou-se a eficiência da mistura oxidante (7:2:1 – N₂:H₂:O₂), formando apenas a fase com melhores propriedades de resistência à corrosão.

4.2. Morfologia e espessura das camadas

As imagens da figura 22 mostram em seção transversal as microestruturas das amostras nitretadas e pós-oxidadas, realizadas com diferentes temperaturas no processo de pós-oxidação. Foi mantido constante o tempo de tratamento, em 90 min.

Em todas as amostras tratadas, observa-se claramente que a microestrutura é dividida em três camadas bem definidas. As imagens a presença de uma camada de óxido presente na superfície do material, obtida durante o processo de pós-oxidação. Observa-se também revelam uma fina camada de compostos, conhecida como camada branca, com uma espessura de até 5 µm obtida durante o processo de nitretação. Finalmente, uma estrutura perlítica semelhante a presente no núcleo da liga ferrosa é detectada.

As diferenças morfológicas são observadas a diferentes tratamentos atribuídos durante o processo de pós-oxidação, sendo que a temperatura tem uma influência significativa em termos de qualidade de camada de óxido. Nota-se que a temperaturas mais elevadas a camada de óxido parece ser mais porosa, e a temperaturas intermediárias e mais baixas a camada de óxido apresenta-se mais compacta e homogênea. É importante notar que a espessura da camada de óxido varia com a

temperatura, sendo que com o aumento da temperatura há um aumento gradual da espessura da camada oxidada.

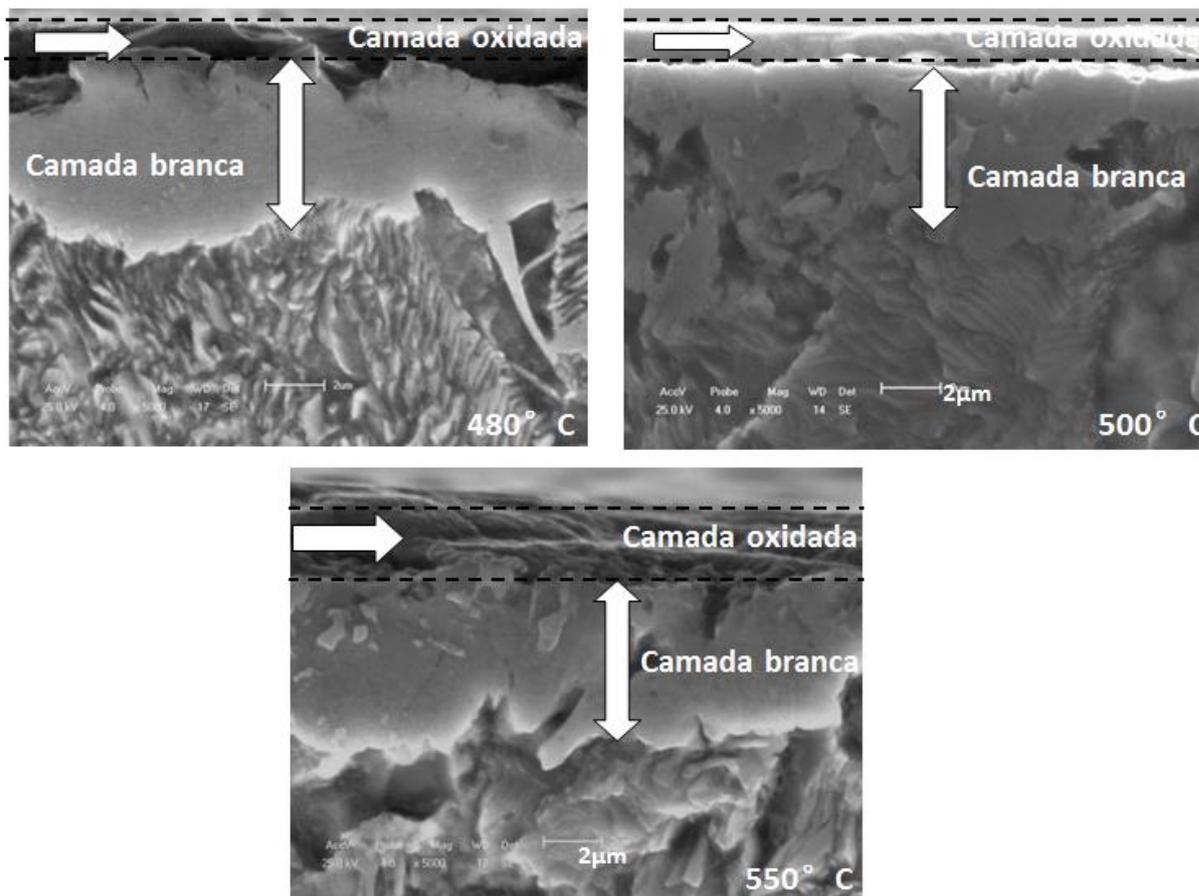


Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura (modo SE), em seção transversal, das amostras variando a temperatura de pós-oxidação: a) 480°C, b) 500°C e c) 550°C

As imagens da figura 23 revelam por microscopia eletrônica de varredura as microestruturas das amostras nitretadas e pós-oxidadas em seção transversal, variando o tempo do tratamento de pós-oxidação. Neste caso, a temperatura do tratamento foi mantida constante em 480°C.

Percebe-se, assim como nas imagens anteriores, que em todas há a presença de três camadas bem definidas, onde a camada mais externa é a camada de óxido. Sob esta camada de óxido, a camada de compostos é identificada. Abaixo delas há a estrutura perlítica, característica do núcleo desta liga ferrosa. Neste caso podemos notar que o tempo tem grande influência na morfologia da camada de óxido. Em tempos menores a camada de óxido parece ser mais homogênea do que em tempos maiores. O

aumento do tempo também influencia na espessura da camada, sendo que com o aumento do tempo de oxidação tem-se um aumento gradual na espessura da camada oxidada. Pode-se perceber, assim como a temperaturas maiores, a camada de óxidos torna-se menos compacta e com defeitos (ver figura 22c e 23c). Além disso, a camada mais abaixo (zona de compostos) é mais irregular do que a camada mais externa, em termos de morfologia e microestrutura. Vê-se claramente que, com o aumento de tempo, há a formação de estruturas tipo triângulo, crescendo a partir da parte mais superficial para o interior (ver linhas tracejadas na figura 23b e c). Esta forma microestrutural altera a espessura da camada de compostos ao longo da superfície, alternando-a em regiões mais finas e grossas.

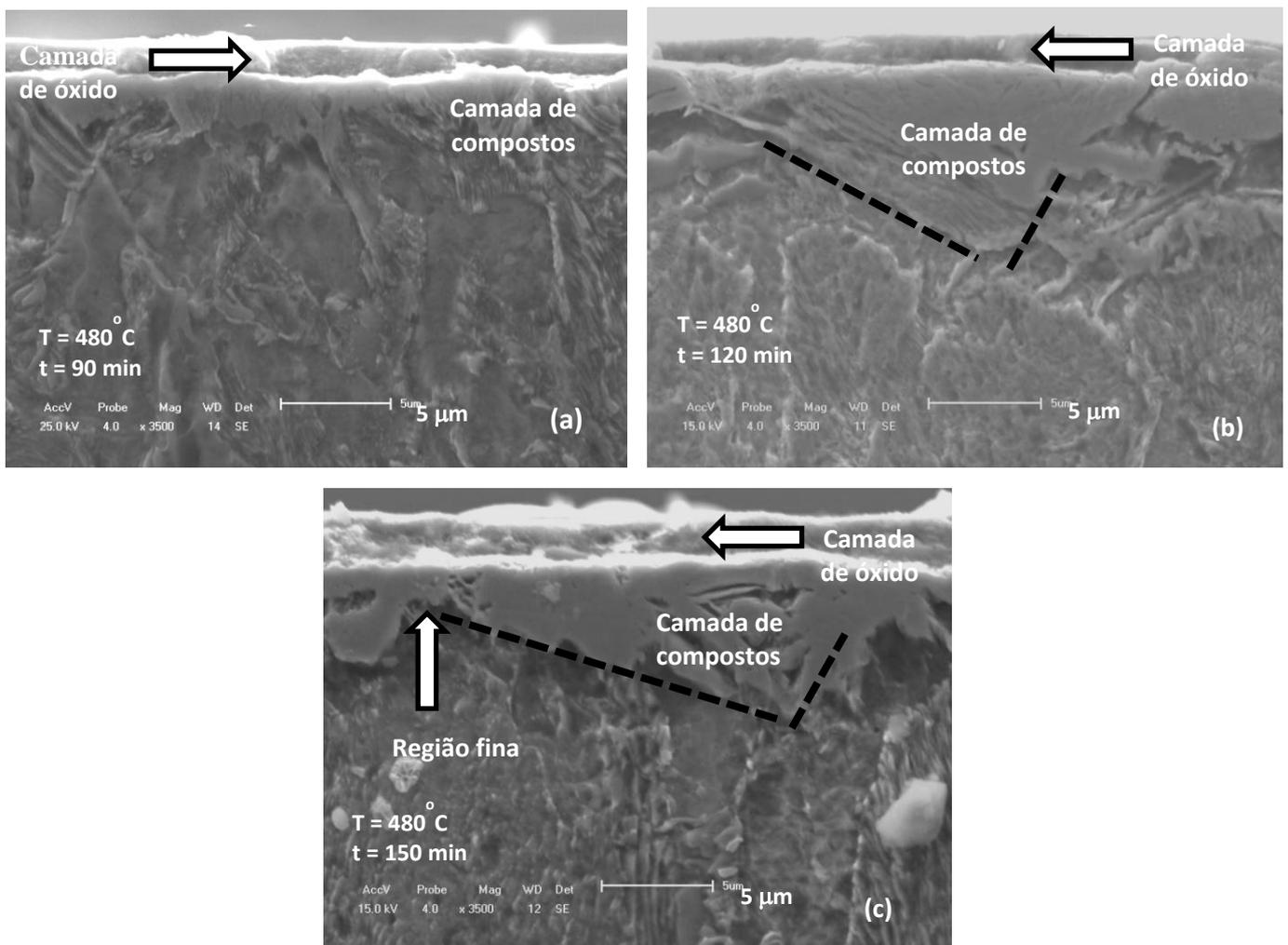


Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura (modo SE), em seção transversal, variando o tempo de tratamento de pós-oxidação: a) 90 min, b) 120 min e c) 150 min.

A análise de MEV da superfície das amostras revelou que o processo de oxidação à temperatura de 480°C por 90 minutos gerou uma superfície regular e sem porosidade, como identificado na figura 24. Maiores tempos ou temperaturas geraram defeitos superficiais, que devem influenciar a resistência à corrosão. As trincas (figura 24a) podem ser associadas a pouca espessura da camada oxidada, que podem gerar *stress* e má formação, enquanto a porosidade é causada pela nucleação do nitrogênio incorporado durante o processo de nitretação, que cria poros na camada de composto e na interface óxido de nitreto durante o processo de oxidação, e que acabam por abrir durante os processos mais longos (figura 24c e d) [61, 62].

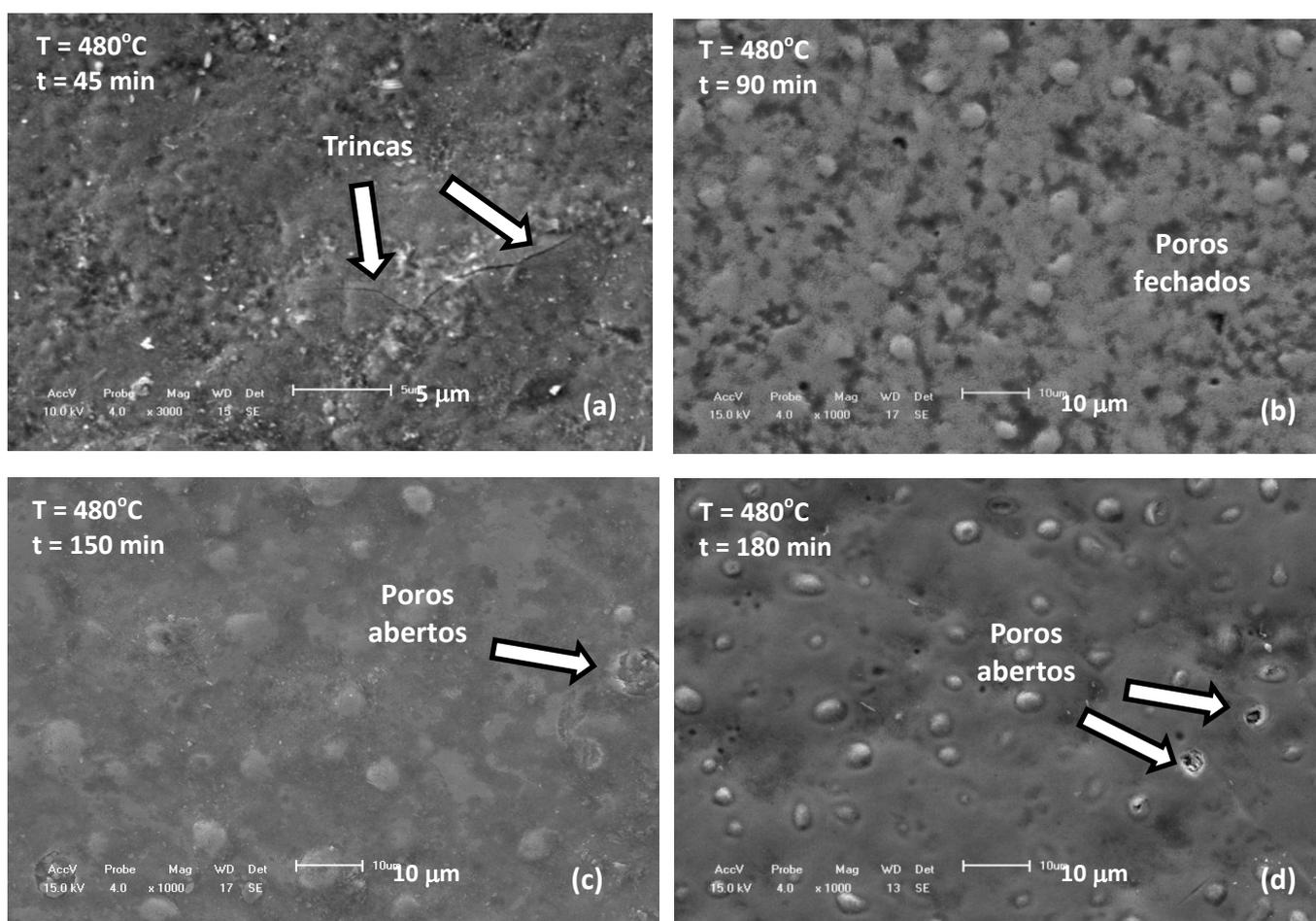


Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras (análise superficial) variando o tempo de tratamento de pós-oxidação: a) 45min, b) 90min, c)150min e d)180min.

De acordo com a análise microestrutural e de fases cristalinas, a camada mais exterior é constituída apenas pela fase magnetita (Fe_3O_4). Além disso, a camada abaixo é formada por γ' - Fe_4N e ε - Fe_{2-3}N . Pode-se notar que a fase γ' - Fe_4N cresce em função do aumento da temperatura do processo de oxidação, enquanto a proporção de ε - Fe_{2-3}N diminui em função da temperatura e do tempo, devido ao processo de difusão contínua dos elementos, diminuindo a concentração de nitrogênio na camada.

A tabela 5 resume todas as estruturas cristalinas observadas em função dos diferentes tempos e temperaturas de processamento. Em todas as amostras, a camada mais externa (CE), formada durante o processo de oxidação, é caracterizada por uma fase de óxido de ferro composto de magnetita, que aumenta como uma função do tempo de processamento. Já a camada interior (CI) é constituída por duas fases de nitretos de ferro: ε - Fe_{2-3}N e γ' - Fe_4N . A proporção destas fases depende tanto da temperatura de processamento quanto ao tempo de pós-oxidação. A mistura que foi apenas nitretada apresentou apenas uma camada constituída apenas pelas fases ε - Fe_{2-3}N e γ' - Fe_4N .

Tabela 5– Resumo das fases cristalinas observadas na camada exterior (CE) e interior (CI) após diferentes tempos e temperaturas de processamento da pós-oxidação.

| Tempo / Temperatura | 480°C | 510°C | 550°C |
|--------------------------------|---|---|---|
| 45 min | CE: + Fe_3O_4 ; CI: + ε - Fe_{2-3}N , + γ' - Fe_4N | N/A | N/A |
| 90 min | CE: ++ Fe_3O_4 ; CI: + ε - Fe_{2-3}N , + γ' - Fe_4N | CE: ++ Fe_3O_4 ; CI: - ε - Fe_{2-3}N , ++ γ' - Fe_4N | CE: ++ Fe_3O_4 ; CI: -- ε - Fe_{2-3}N , +++ γ' - Fe_4N |
| 120 min | CE: ++ Fe_3O_4 ; CI: - ε - Fe_{2-3}N , + γ' - Fe_4N | N/A | N/A |
| 150 min | CE: +++ Fe_3O_4 ; CI: - ε - Fe_{2-3}N , + γ' - Fe_4N | N/A | N/A |
| 180 min | CE: +++ Fe_3O_4 ; CI: - ε - Fe_{2-3}N , + γ' - Fe_4N | N/A | N/A |

A figura 25 mostra um perfil característico de oxigênio, ferro e nitrogênio na região superficial obtido por GD-OES, a partir de uma amostra pós-oxidada durante 45 minutos a 480°C. A fim de explicar melhor, foi inserida uma imagem de microscopia eletrônica de varredura, correspondente à amostra pós-oxidada na mesma condição. Vê-se claramente que a camada mais externa contém principalmente oxigênio e ferro, e por baixo desta há principalmente nitrogênio e ferro. Além disso, uma zona de transição de menos de 1 μm é observada, onde há o incremento do nitrogênio e o decréscimo do oxigênio.

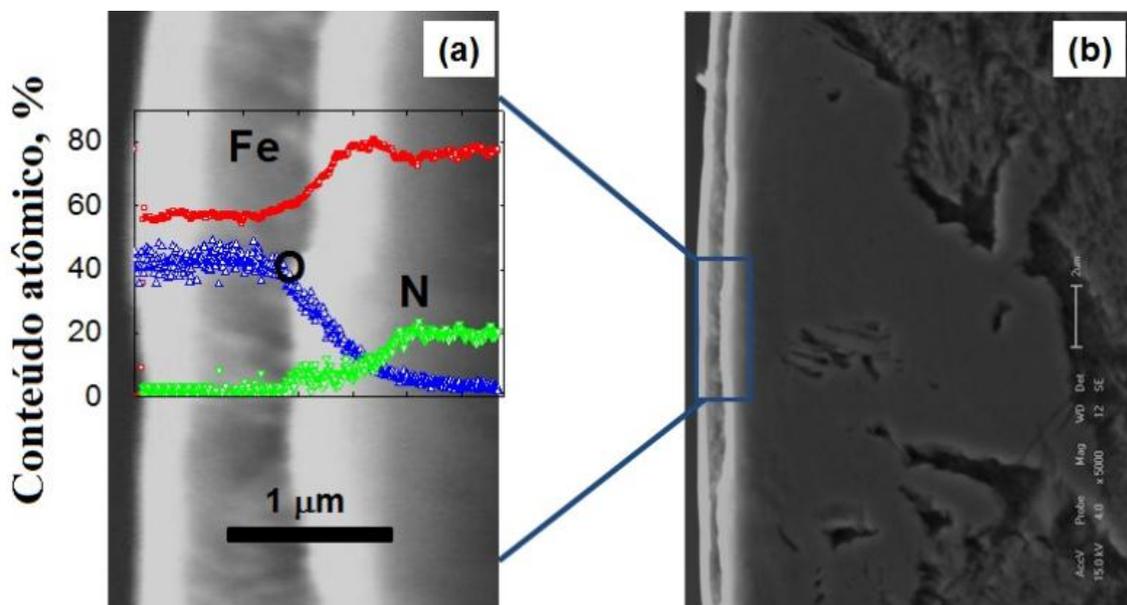


Figura 25 - a) Perfis característicos de oxigênio, ferro e nitrogênio na superfície obtido por GD-OES a partir da amostra pós-oxidada durante 45 minutos a 480°C. Uma imagem de MEV foi inserida em seção transversal. b) Imagem original de MEV tratadas nas mesmas condições

Pode-se perceber que o processo de oxidação altera a região modificada anteriormente, durante a nitretação. Os nitretos de ferro são transformados em óxidos de ferro e o nitrogênio sobressalente difunde ou é expelido pela superfície do metal. Este evento pode ocasionar em porosidade da camada oxidada. Neste sentido fica evidente a relação entre os processos de nitretação e de oxidação, e a importância de selecionar

parâmetros adequados de forma a evitar quebras, trincas e porosidade após o processo duplex.

4.3. Ensaio de Corrosão

Ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica e testes de névoa salina podem produzir comportamentos diferentes devido a diferentes produtos químicos e ambientes elétricos em cada teste. Esses fatores podem levar a diferentes tipos de corrosão [63, 64]. A fim de apoiar essa declaração, novas evidências serão mostradas a seguir.

4.3.1. Polarização Potenciodinâmica Cíclica

As figuras 26 e 27 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) para as amostras nitretadas e pós-oxidadas a plasma, variando tempo e temperatura de processos, respectivamente. A título de comparação, também foram incluídas amostras apenas nitretadas e sem tratamento superficial nas duas análises. Os resultados indicaram que a amostra não tratada não apresenta estado passivo e a curva de polarização encontra-se totalmente em potenciais negativos. Este comportamento é característico de aços em análises similares [33]. Essa amostra não apresenta corrosão por pites, mas sim generalizada em toda sua superfície. Já as amostras tratadas demonstram um estado passivo com um potencial crítico de corrosão para formação de pites bem definido. Além disso, as amostras apenas nitretadas apresentaram um valor de formação de pites bem inferior às amostras pós-oxidadas, caracterizando uma maior proteção da segunda, devido à formação da camada de magnetita.

Variando o tempo de processo, o potencial de pites (E_{pit}), ou seja, valor de tensão aplicada onde efetivamente inicia a corrosão por pites, é ligeiramente constante para todos os tempos de oxidação, como mostrado na figura 26. Isto é, a ocorrência de pites foi presenciada com a mesma aplicação de tensão, conseqüentemente a resistência

à formação de pites foi semelhante. A densidade de corrente demandada, porém, foi menor na amostra tratada por 90 minutos, significando que, apesar de todas apresentarem corrosão por pites no mesmo potencial, essa amostra foi a que menos se corroeu.

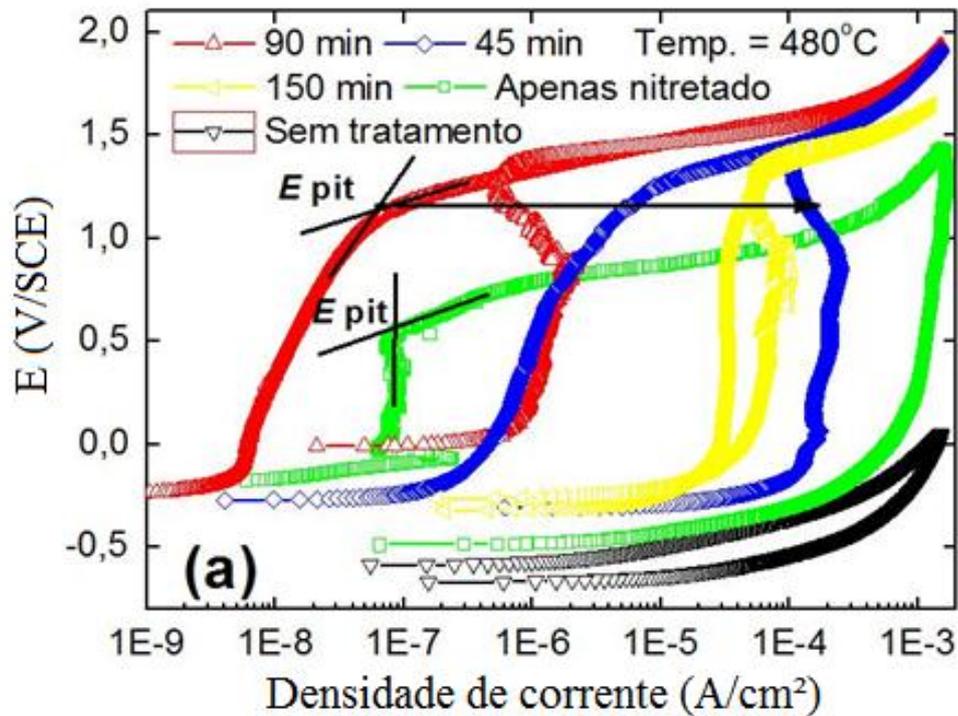


Figura 26 - Curvas de PPC do aço 1045 após tratamento de duplex a plasma (nitretação e oxidação), variando o tempo de processamento e mantendo temperatura constante.

Na figura 27, onde a temperatura foi a variável, pode-se perceber E_{pits} mais negativos em função do aumento da temperatura, ou seja, uma menor resistência à corrosão por pites. O melhor resultado foi na amostra oxidada a 480°C. Além do E_{pits} mais positivo, essa amostra apresentou menores valores de densidade de corrente. Isso significa que, além de resistir mais, foi a amostra que menos corroeu após sofrer ataque por pites.

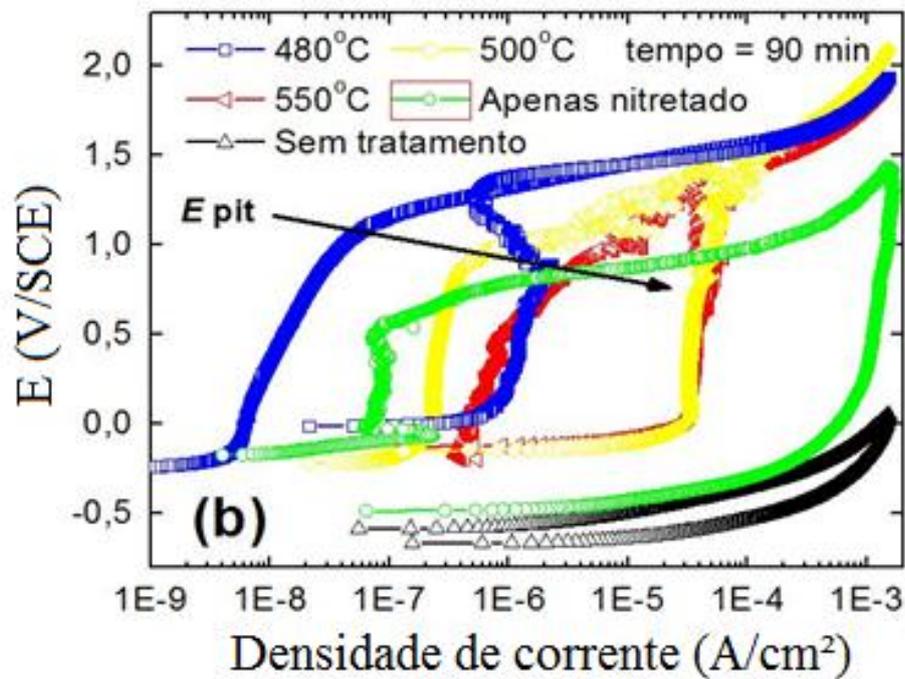


Figura 27 - Curvas de PPC do aço 1045 após tratamento de duplex a plasma (nitretação e oxidação), variando a temperatura de processamento e mantendo o tempo constante.

A figura 28 representa a densidade de corrente para duas tensões constantes, de 0,5 V e 1,0 V, em função da variação do tempo e temperatura, respectivamente. Todos os dados foram retirados das figuras das curvas de PPC, e estes gráficos foram gerados para melhor visualização dos resultados obtidos em função da densidade de corrente. Avaliou-se a densidade de corrente para identificar a amostra que menos sofreu com a corrosão. Neste caso, selecionou-se um valor de tensão fixo (no caso, 0,5 e 1 V) nos tempos fixos de processo (figura 28a) e nas temperaturas de processo (figura 28b) e avaliou-se a densidade de corrente dispersa nesta tensão e nesse tempo ou temperatura. A menor densidade de corrente corresponde à menor perda de elétrons pela amostra, ou seja, menor corrosão. Portanto, pode-se compreender facilmente que a melhor condição encontrada para o processo de pós-oxidação é a 480°C e 90 minutos.

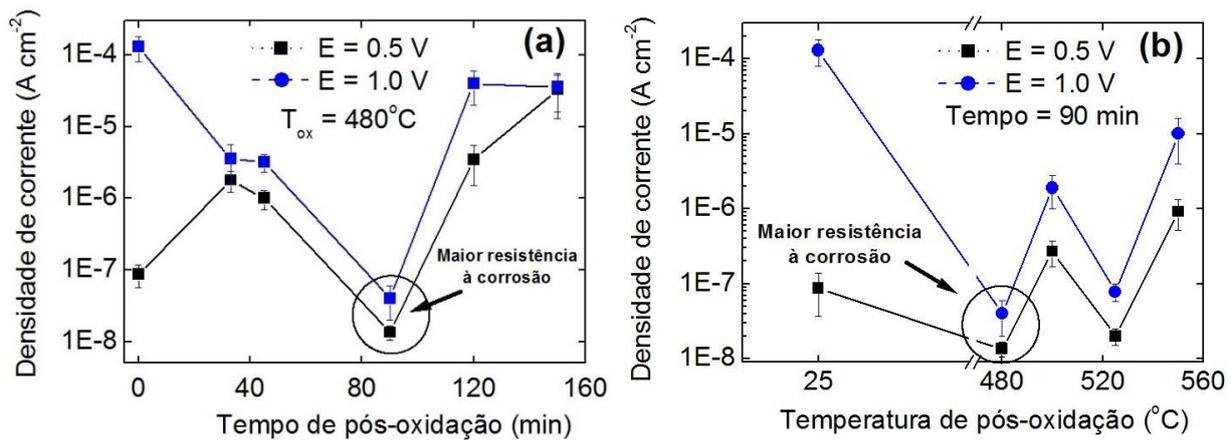


Figura 28 - Densidade de corrente medida para dois potenciais (0,5 V e 1,0 V) para amostras nitretadas e pós-oxidadas (a) variando o tempo de processamento e mantendo temperatura constante e (b) variando a temperatura e mantendo o tempo constante da pós-oxidação

Sendo então que a maior resistência à corrosão é associada com a menor densidade de corrente na faixa de estado da região passiva, a melhor condição de tratamento está de acordo com o avaliado nas análises de MEV, onde constatou-se principalmente nas análises da superfície, que a amostra tratada nessas condições aparentava regularidade e ausência de poros e crateras.

De acordo com o mecanismo de pós-oxidação de camadas nitretadas obtidas em trabalho anterior [49], sugere-se neste trabalho que a resistência à corrosão da camada de óxido depende de sua espessura, sendo que, quanto maior sua espessura, maior sua resistência à corrosão. Neste sentido, tempos menores que 90 min não são suficientes para formar uma camada de óxido de ferro compacta e uniforme capaz de conferir resistência à corrosão, como se pode observar pela presença de quebras na camada, identificado na figura 24a. Porém, tempos mais longos que 90 min também se mostraram prejudiciais à resistência à corrosão. Para tempos mais curtos do que 90 minutos, a resistência à corrosão aumenta com a espessura da camada de óxido, enquanto que tempos mais longos tornam a morfologia da camada o fator mais relevante. As figuras 24c e d mostram que há a formação de defeitos superficiais que

podem atuar como vias para as espécies corrosivas. Além disso, percebe-se que, em tempos mais longos, os grãos de óxido tornam-se maiores do que em comparação a tempos mais curtos, enquanto os poros são detectados destruindo a característica de vedação da camada de óxido atingido após 90 minutos de processamento. Esse conjunto de alterações morfológicas aumenta a densidade de defeitos superficiais e, conseqüentemente, as espécies corrosivas podem interagir facilmente com a camada nitretada, que apresenta menor resistência.

Em função da temperatura de oxidação, e mantendo o tempo constante, identificou-se o processo em 480°C o melhor resultado. Temperaturas mais altas resultaram em menor resistência à corrosão, devido a uma camada de óxido mais irregular, com poros e fissuras (ver figura 22b e c). De acordo com as presentes observações, a espessura menor de óxido não fornece uma camada resistente à corrosão, ao passo que camadas mais espessas podem conter poros que também impedem a proteção contra a corrosão.

4.3.2. Névoa Salina

Esta análise foi efetuada com o objetivo de estudar a possível substituição de banhos de cromo duro por processos termoquímicos de nitretação e pós-oxidação a plasma, mantendo o mesmo aço como base. Para avaliar o efeito do tratamento no aço AISI 1045, também seguiram para esta análise amostras sem tratamento e apenas nitretados, comparando com resultados de cromo-duro, onde um mínimo de 200 h de ensaio sem corrosão é solicitado [65]. A figura 29 mostra como foram preparadas as amostras.

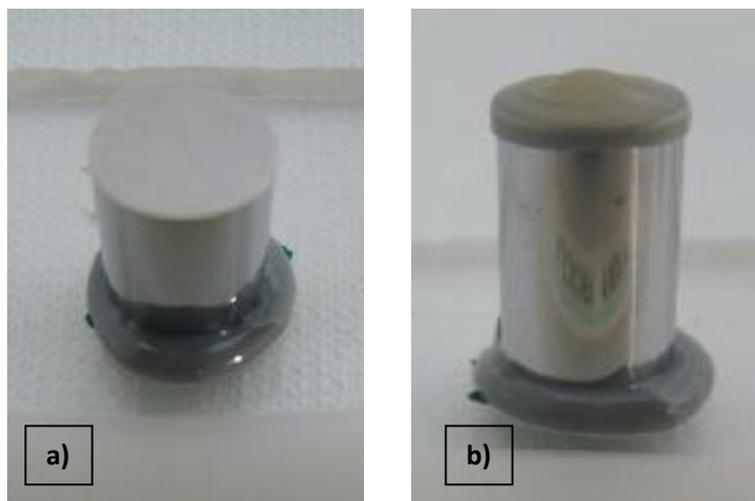


Figura 29 - a) Amostra pequena com resina bloqueadora na lateral, para análise de corrosão no topo e b) amostra grande com resina bloqueadora no topo, para análise de corrosão na lateral.

A figura 30 apresenta as amostras do material sem tratamento, já fixado no suporte e com seus devidos bloqueios após 24 horas de ensaio de névoa salina. Neste intervalo de tempo, a amostra apresentou grande corrosão tanto na parte superior quanto na lateral.



Figura 30 - Sem tratamento a) corrosão no topo e b) na lateral.

A figura 31 apresenta as amostras com tratamento de nitretação. Com 24 horas de ensaio, houve corrosão abundante no topo da amostra menor, enquanto não havia sinais de corrosão na lateral da amostra maior. Após 48 horas, a lateral apresentava corrosão e escoamento de produto de corrosão vermelha.

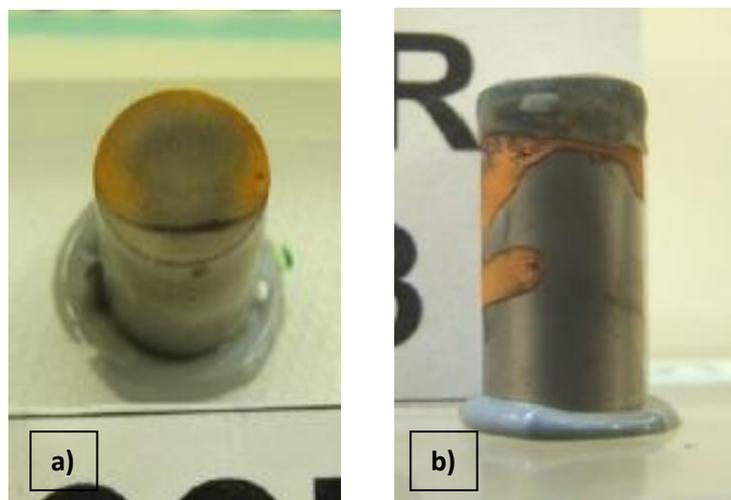


Figura 31 - Amostras nitretadas a) corrosão no topo após 24 horas e b) corrosão na lateral após 48 horas.

A figura 32 compara as amostras com tratamento de nitretação e pós-oxidação nos melhores parâmetros indicados pelos ensaios anteriores, oxidação por 90 minutos à 480°C. Tanto o topo quanto a lateral não apresentaram sinais de corrosão depois de 264 horas, quando o ensaio foi interrompido.

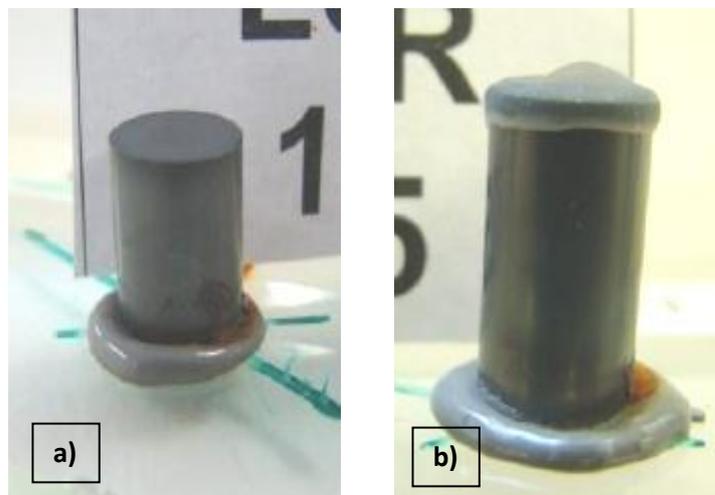


Figura 32 - Nitretação e pós-oxidação a) amostra pequena, sem corrosão no topo após 264 horas e b) amostra grande sem corrosão na lateral.

Novos ensaios de névoa salina, porém, não acusaram reprodutibilidade de resultados, como mostra a figura 33. Repetindo os ensaios nas amostras tratadas em condições de melhor resultado encontrado, que resistiu até 264 horas, a amostra duplicada, figura 33a e 33b, apresentou forte corrosão no centro da amostra após 48 horas de ensaio. Este comportamento também foi verificado alterando os parâmetros de

oxidação, com algumas amostras resistindo maiores tempos, como mostra a imagem em 33c e 33d (48 horas sem pontos de corrosão), enquanto seu ensaio duplicado apresentou pontos de corrosão após o mesmo tempo de ensaio, como mostra a imagem 33e e 33f.

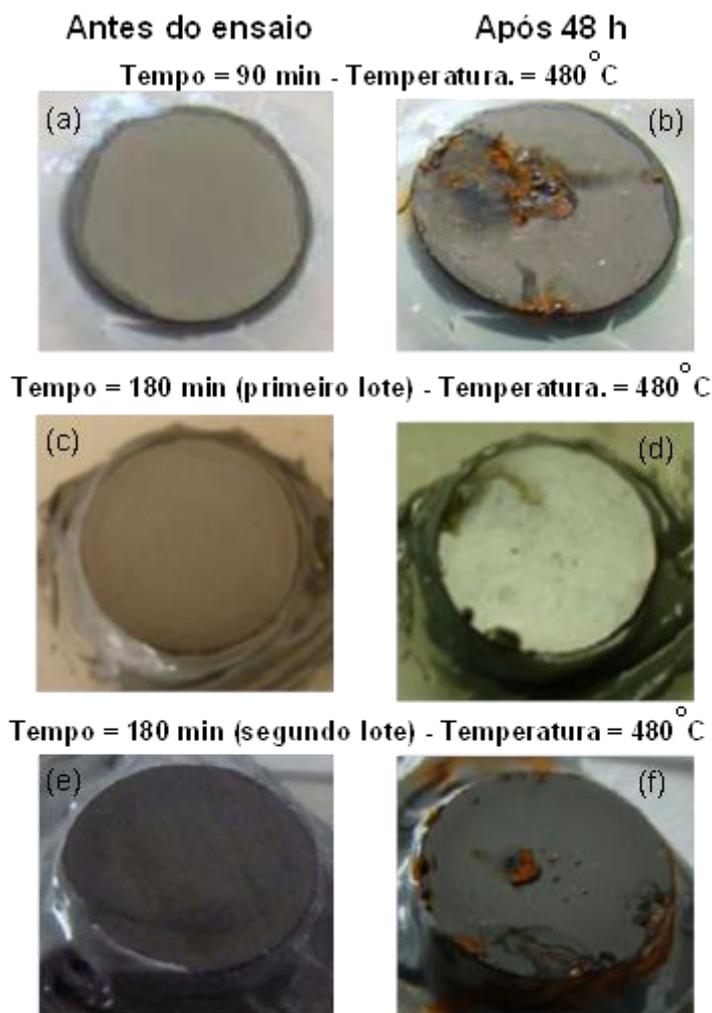


Figura 33 - Comparação de resultados para diferentes lotes de amostras, apresentando grande diferença nos resultados.

4.4. Análise das inclusões

Na tentativa de entender a grande variação de resultados nos ensaios de névoa salina, amostras após esse processo passaram por nova análise no topo e de seção transversal. As análises de MEV da superfície após o tratamento de névoa salina

indicaram pontos de pites, degradando a superfície oxidada, como mostrado na figura 34.

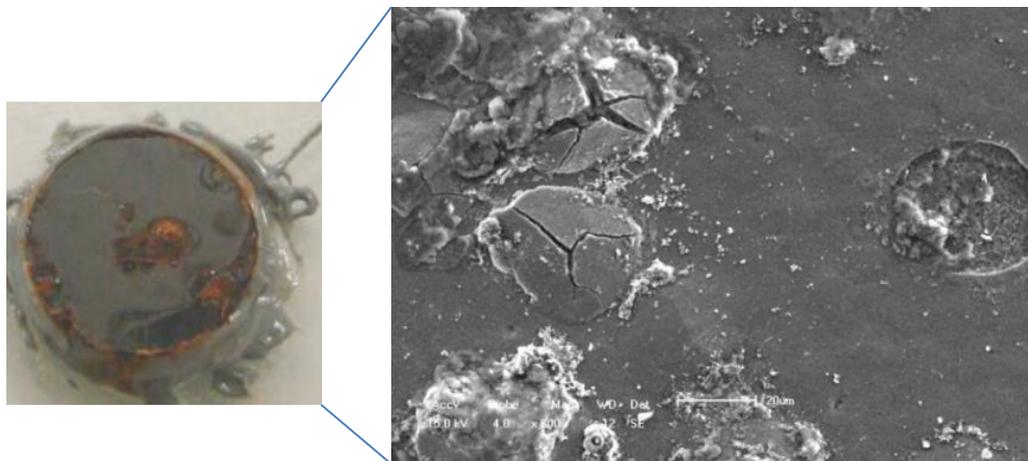


Figura 34 - Detalhe da superfície de uma amostra após o teste de névoa salina

Em seguida as amostras corroídas foram analisadas em seção transversal. A figura 35a apresenta pontos de corrosão por pite, e a ampliação em 35b indica que a corrosão iniciou numa inclusão, que segue o sentido de trefilação do aço e danifica a camada oxidada, gerando uma cratera após o ensaio de corrosão acelerada.

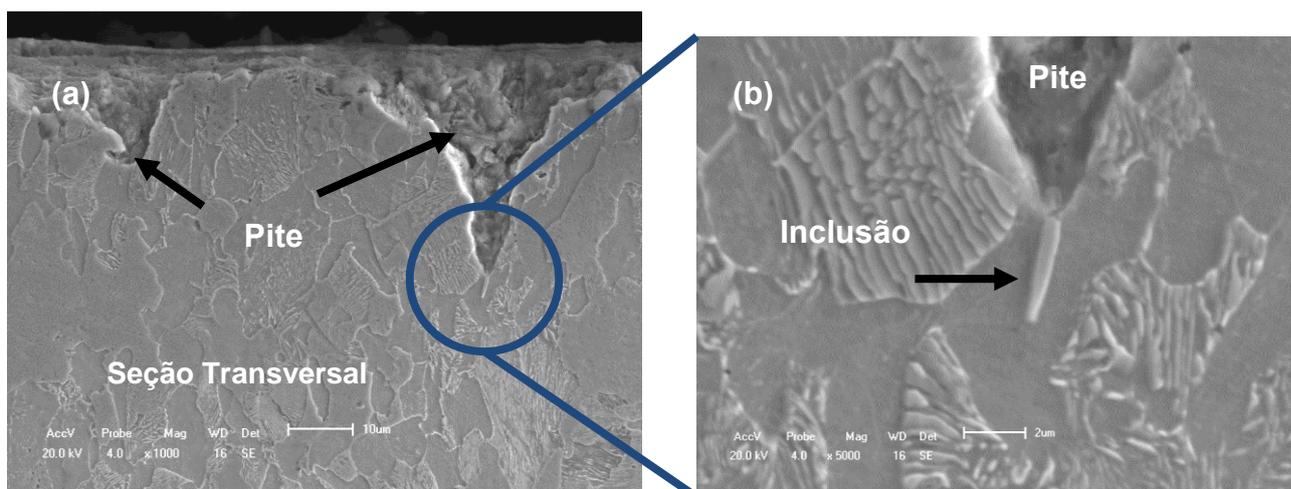


Figura 35 - (a) Imagem de MEV da seção transversal da amostra após aparecimento da corrosão por pite. (b) Detalhe no poço do pite

Visando caracterizar estas inclusões, foram realizadas análises via MEV e EDS da superfície e seção transversal de diferentes grupos de amostras, ainda sem tratamento. A figura 36a apresenta a superfície do aço AISI 1045 analisada por MEV onde pontos e “iscas” escuras são determinados e interpretados como inclusões. Mediante análise por EDS das “iscas”, como indicado na figura 36b, constatou-se a presença de manganês e enxofre. O mesmo resultado foi obtido nas análises das inclusões no sentido transversal da amostra. Ou seja, estas inclusões são ricas em Mn e S e, segundo a bibliografia, o AISI 1045 possui MnS como inclusão típica [66].

Já foi estabelecido que as inclusões de sulfetos são as principais responsáveis pela corrosão tipo pite em aços carbono e inoxidáveis [67] e segundo Domizzini *et Al* (2000), a distribuição de MnS depende de onde a amostra é analisada [68]. A partir disso, pode-se explicar a variação de resultados no ensaio de névoa salina, pois o comportamento apresentado frente a corrosão acelerada é dependente da presença e quantidade deste tipo de inclusão. Este dado apresenta novas variáveis no processo, como a qualidade do substrato, assim como a distribuição e tamanho das inclusões de MnS. Estes fatores podem variar entre fornecedores e inclusive entre amostras do mesmo fornecedor, e são parâmetros incontrolláveis.

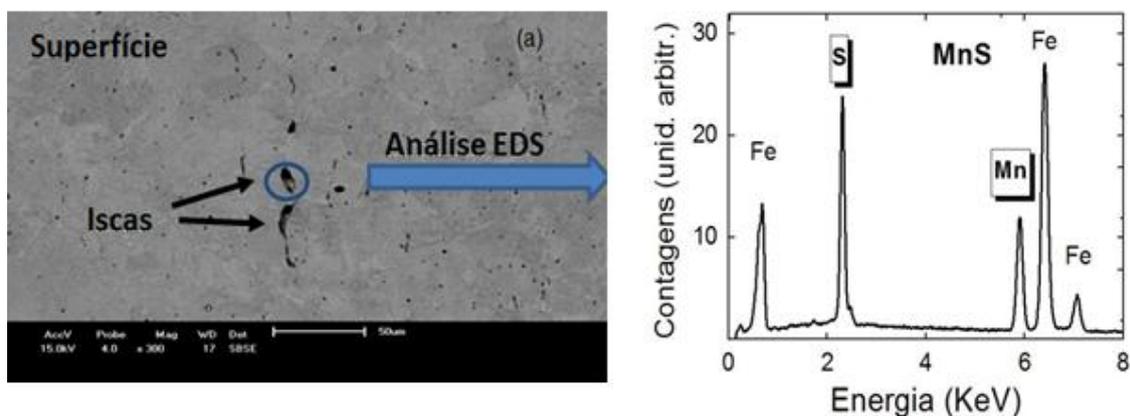


Figura 36 - (a) Imagem de MEV sobre a superfície de uma amostra de aço AISI 1045 sem tratamento, onde foram detectadas inclusões ricas em Mn e S. (b) EDS característico da inclusão.

Em casos específicos, o MnS pode ser favorável melhorando a usinabilidade do aço, criando uma película protetora sobre a superfície da ferramenta de corte e reduzindo o desgaste da mesma. No entanto, estas impurezas mostram influência prejudicial sobre a resistência à corrosão no AISI 1045 oxinitretado por plasma devido à sua orientação e comprimento. O MnS, por ser uma impureza catódica em relação ao aço carbono, além de danificar a camada oxidada, facilita a corrosão e deterioração do material [10]. Estas inclusões, como mostrado na figura 37, formam um caminho desde a superfície oxidada da amostra até o núcleo sem tratamento, conseqüentemente facilitando a corrosão por pite.

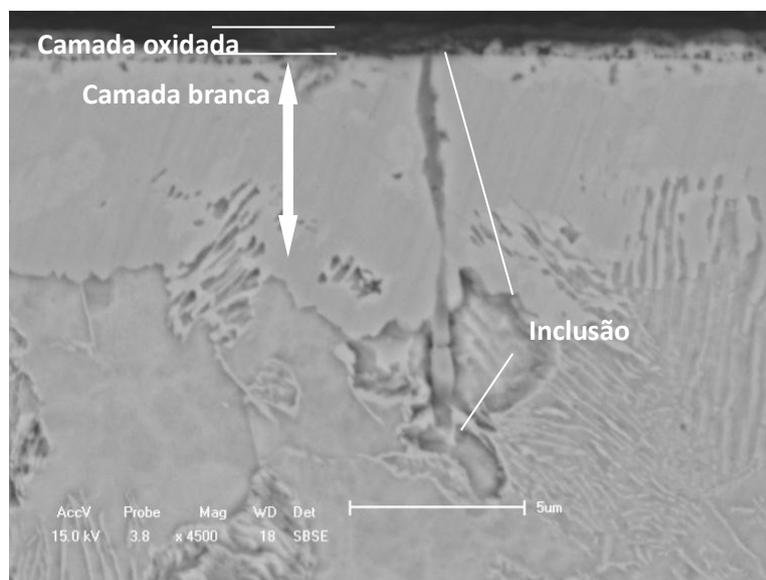


Figura 37 - Inclusão na seção transversal da amostra, danificando as camadas formadas durante a nitretação e pós oxidação

4.5. Severidade das Inclusões Tipo (A) – Sulfetos

De forma a analisar o nível de inclusões máximo para que o processo duplex seja eficaz na proteção contra corrosão em névoa salina, calculamos o nível de severidade das inclusões nas amostras, em função do tempo de resistência no ensaio de corrosão acelerada. Esse estudo foi feito com auxílio do microscópio ótico (MO), onde mediu-se as “iscas” (seqüências de inclusões alinhadas na direção da laminação ou

trefilção, com espaçamento máximo definido pela norma ASTM E-45). As “iscas” são visualizadas pela tonalidade mais clara em relação à matriz metálica, e dessa forma mediu-se seu comprimento total, para então obter-se a medida de severidade das inclusões do tipo A existentes nas amostras.

As imagens da figura 38 foram obtidas pelo MO, em seção transversal, através de (a) luz polarizada e (b) campo negro (*darkfield*). Pode-se perceber novamente o formato das inclusões, característico do tipo A. Seu formato alongado e tonalidade cinza-azulada gera grande facilidade para a medição do seu comprimento, permitindo um erro máximo nas medições de 6,5%. Estas diferenças podem ser causadas por pequenos erros de calibração, distorções durante a digitalização, ou até mesmo por erros nas medidas de referência, que foram realizadas pelos métodos manuais tradicionais.

As medidas das inclusões foram feitas pelo software do MO e estão representadas na figura 38. O cálculo da severidade foi realizado manualmente a partir do comprimento total das “iscas” através da equação 2.

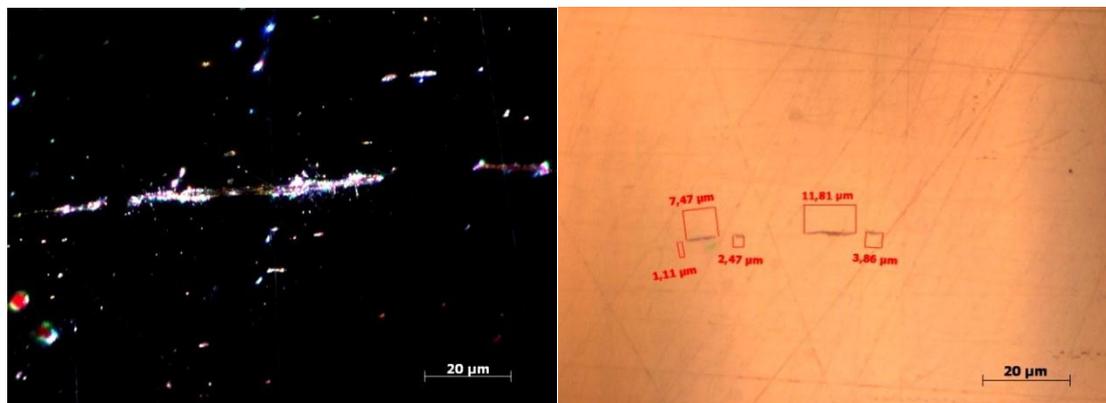


Figura 38 - Análise das inclusões

$$\text{Log} (Sev.) = 0,5616 \cdot \text{Log} (A) - 1,1814$$

(Equação 2)

Abaixo está detalhada a resolução obtida para um dos valores de severidade que se encontram na tabela 6, estes foram comparados com os valores informados na norma

ASTM E 45-11. Para determinado lote de amostras (S1) analisadas, tem-se como comprimento total das “iscas” ($A = 468,69 \mu\text{m}$), portanto:

$$\text{Log}(Sev.) = 0,5616 \cdot \text{Log}(468,7) - 1,1814$$

$$\text{Log}(Sev.) = 1,4999 - 1,1814$$

$$10^{Sev.} = 10^{0,3185}$$

$$Sev. = 2,08$$

Essa análise foi realizada para 4 lotes diferentes de amostras, chegando nos resultados apresentados na tabela 6;

Tabela 6 – Severidade para diferentes lotes de amostras

| AISI 1045 oxinitretado – amostras | Severidade | Tamanho médio das inclusões (μm) | > largura medida (μm) |
|-----------------------------------|------------|---|------------------------------------|
| S1 | 2,08 | 9,8 | 22 |
| S2 | 1,84 | 7,5 | 15,6 |
| S3 | 2,52 | 13,2 | 15,4 |
| S4 | 2,60 | 13,4 | 24,3 |

Pela equação pode-se perceber que a severidade aumenta com a quantidade de inclusões presentes no material. Comparando esse resultado com os ensaios de corrosão acelerada, este aumento na severidade das inclusões prejudicou a resistência à corrosão de todas as amostras. O melhor resultado apresentado foi o lote de amostras oxidadas que apresentaram severidade de série fina abaixo de 2. A diferença dos resultados dos ensaios de névoa salina encontrada entre as amostras está intimamente relacionada com a severidade de inclusões dispostas nas ligas ferrosas. A relação entre os níveis de severidade e a resistência ao ensaio de névoa salina é apresentado na figura 39. Observou-se que o aumento das inclusões do tipo A (sulfetos) faz com que a resistência

à corrosão do material tratado decaía exponencialmente com o passar do tempo de ensaio.



Figura 39 - Nível de severidade em função do tempo de resistência em névoa salina

Apesar de tanto os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica quanto névoa salina utilizarem íons de cloreto como espécies corrosivas, os mecanismos de corrosão dessas técnicas são diferentes. Variações de material, assim como das condições de testes, podem acarretar nessas diferenças, como por exemplo uma concentração maior que 5% de cloreto nos ensaios de névoa salina. Em aços Corrax®, por exemplo, PPC indica que, após a nitretação a plasma, há diminuição da resistência à corrosão, ao passo que por testes de névoa salina, a resistência é mantida [69]. Nos resultados apresentados, acredita-se que o ensaio de névoa salina é mais sensível à presença de inclusões de MnS, enquanto os ensaios de PPC podem detectar inclusões, bem como defeitos morfológicos como poros e crateras. Basicamente, a diferença mais importante é que a aplicação de tensão nos testes PPC pode acelerar a corrosão por pite por meio das inclusões e também dos poros e crateras ao mesmo tempo. Conseqüentemente, os resultados aqui obtidos são independentes um do outro, embora ambas as técnicas forneçam informações complementares.

As amostras tratadas sob as melhores condições de processo e que apresentaram índice de severidade de inclusões menor que 2 tiveram tempos semelhantes de resistência à corrosão frente o cromo duro. A solicitação de resistência por 200 horas em ensaio de corrosão acelerada foi obtida, tornando o processo duplex de nitretação e pós-oxidação estudado uma alternativa viável às aplicações atuais de cromo duro, em diversas áreas da indústria automobilística, onde essa resistência é solicitada. Deve, entretanto, haver um grande controle em relação a quantidade de inclusões de sulfeto de manganês presente no material de base, sendo que o nível de severidade de série fina não pode ser maior que 2, de forma a garantir a resistência à corrosão exigida.

5. CONCLUSÕES

Amostras de aço AISI 1045 foram tratadas através de processo duplex de nitretação e pós-oxidação a plasma, com o objetivo de otimizar os parâmetros para tratamento deste aço, de forma a maximizar a resistência à corrosão do sistema e avaliar alternativas à aplicação de cromo-duro.

Este processo de difusão assistido por plasma formou um sistema metalúrgico composto por uma camada exterior de óxido de ferro de magnetita pura (Fe_3O_4) e abaixo uma camada de nitreto de ferro de $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$. A distribuição das fases cristalinas da camada interna é dependente do tempo e temperatura de pós-oxidação.

As avaliações das imagens de MEV no topo e em seção transversal das amostras indicaram que tanto o aumento de temperatura quanto o acréscimo de tempo, acarretaram numa maior espessura da camada oxidada. Além disso, amostras tratadas em menores tempos e temperaturas apresentaram uma camada de óxido homogênea e compacta.

De acordo com os resultados de PPC, existe uma condição ótima de processamento com tempo de 90 min e temperatura de 480°C para a etapa de pós-oxidação, a fim de alcançar a melhor resistência à corrosão por pite. Isso é devido a uma determinada espessura máxima, porém livre de defeitos (poros e fissuras), que garante boa resistência contra íons corrosivos de cloreto. Amostras sem tratamento apresentaram resultados significativamente inferiores, além de corrosão generalizada. Ficou claro também que o tratamento de pós-oxidação promoveu aumento na resistência à corrosão do aço AISI 1045 frente a uma amostra apenas nitretada.

No ensaio de névoa salina, porém, os resultados apresentaram grande variabilidade. Ensaio duplicado (mesmos parâmetros de processo) indicaram resistência à corrosão completamente diferentes, com amostras resistindo por mais de

264 horas, enquanto outras apresentavam corrosão em apenas 24 horas de teste. Novos estudos por MEV e EDS acusaram uma nova variável no processo: o teor de inclusões de MnS no aço SAE 1045.

Finalmente, calculou-se o nível de severidade das inclusões, de acordo com a norma ASTM E-45, e confirmou-se que ele está intimamente relacionado com a resistência do material ao ensaio de névoa salina. Quanto menor o nível de inclusões de série fina, maior a sua resistência à corrosão após o processo duplex realizado.

O sistema liga ferrosa AISI 1045 nitretado e pós-oxidado por plasma pulsado aumentou a resistência à corrosão do material em névoa salina, atingindo o nível mínimo de 200 horas sem sinais de corrosão, como recomendado para superfícies revestidas com cromo duro em diversas aplicações automotivas. A qualidade do aço, porém, é um fator determinante, e seu nível de severidade de inclusões de série fina deve ser menor que 2 para garantir a eficácia da camada protetora. Com essa especificação e controle do material, o presente trabalho fornece as condições otimizadas de processo duplex em termos de resistência à corrosão que podem vir a ser uma alternativa à aplicação de cromo-duro em peças metálicas de aços-carbono.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar o tratamento termoquímico caracterizado como melhor resultado nesta dissertação em amostras de aço AISI 1045 com nível de severidade de inclusões menor que 2, para posterior análise tribológica.

Comparar o resultado de resistência ao desgaste do sistema duplex de nitretação e pós oxidação à plasma com o obtido na deposição de cromo-duro, a fim de propor uma alternativa também em termos de resistência ao desgaste.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BATES, W. Historical Structural Steelwork Handbook. **The British Constructional Steelwork Association Limited**. 1991.
- [2] KRAUSS, G. Steels: Heat Treatment and Processing Principles. **ASM International**, 4^a ed, 1995, Ohio, p. 319 – 325. 1995.
- [3] MAHBOUBI, F. M. Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel. **Vacuum**, 79: p. 1 - 6. 2005.
- [4] ALSARAM, A., et al., Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5140 steel. **Surface and Coating Technology**, 176: p. 344 - 348. 2004.
- [5] JEON, E., PARK, M. I., LEE, I., Plasma post-oxidation of nitrocarburized SUM 24L steel. **Materials Science and Engineering**, 449 - 551: p. 868 - 871. 2007.
- [6] SUZUKI, T., et al., Dominant species for oxidation of stainless steel surface in water vapor plasma. **Thin Solid Films**, 506 - 507: p. 342 - 345. 2006.
- [7] BASSO, R. L. d. O., **Efeito do carbono no processo de nitrocarburização com plasma pulsado da liga metálica AISI H13**. 147f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- [8] CHAGAS, F. C. **Introdução ao Estudo dos Efeitos das Inclusões nos Aços Elétricos**. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação do Depto de Engenharia de Materiais e Metalurgia da Escola Politécnica da USP - São Paulo, 2004.
- [9] STEPHENSON, E. T. The effect of Sulfide and Oxide Inclusions on the Core Loss and Permeability of Motor Lamination Steels. **Soft and Hard Magnetic Materials With Applications**, p. 55-62. 1986.
- [10] WRANGLÉN, G. Pitting and Sulphide Inclusions in Steel. **Department of electrochemistry and Corrosion Science**, Royal Institute of Technology, Stockholm – Swenden, 1970.
- [11] GENTIL, V. Corrosão. 2^a ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara 5.A. 1987.
- [12] BALLE, C. A., Nitretação a plasma como meio alternativo o complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono, in PIPE - Programa Interdisciplinar. Universidade Federal do Paraná: Curitiba. p. 64, 2004.
- [13] PONTE, H. A. Fundamentos da Corrosão. Universidade Federal do Paraná: Curitiba – PR, 2003.

[14] Associação Brasileira de Corrosão – ABRACO. Tubos ERW - **Formas e Taxas de Corrosão**. São Paulo/SP, 2011. Disponível em: <<http://tubos.comze.com/pages/corrosao.php>>. Acessado em: 03 de setembro de 2011.

[15] HERRING, D. H. **Steel Cleanliness: Inclusions in steel Industrial Heating**. Disponível em: http://www.industrialheating.com/Articles/Column/BNP_GUID_9-5-2006_A_1000000000000637614 - acessado em: 15 de maio de 2012

[16] TREADGOLD, C. J. Behaviour of inclusions in RH vacuum degasser. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 30, n.2, p. 120-124, 2003.

[17] GOSTA, W. Review Article on the Influence of Sulphide Inclusions on the Corrodibility of Fe and Steel. **Corrosion Science**, v.9, p.585-602, 1969.

[18] ALMEIDA, N.L.; TIROEL L.C.O.; BERNAL A.G.; LAURINO, E.W.; NAGAYASSU V.Y.; JORGE V.A. Causas da ocorrência de pites em cupons de aço carbono. In 30º Congresso Brasileiro de Corrosão - INTERCORR' 2010 – Fortaleza – CE, 2010

[19] WRANGLÉN, G. Review article on the influence of sulphide inclusions on the corrodibility of Fe and steel. **Corrosion Science**, 1969, Vol. 9, pp. 585 to 602.

[20] KIESSLING, R. Non-metallic inclusions in steel (Part III: The origins and behaviour of inclusions and their influence on the properties of steel). **The Iron and Steel Institute**. London, 1968.

[21] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard test methods for determining inclusion content in steel; E 45-11. Annual Book of ASTM Standards, 2011.

[22] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard Test Methods for Rating and Classifying Inclusions in Steel Using the Scanning Electron Microscope; E2142-10. Annual Book of ASTM Standards, 2010.

[23] WRANGLÉN, G. Pitting and sulphide inclusions in steel. **Corrosion Science**, 1974, Vol. 14, p. 331 a 349.

[24] FRANKEL, G. Pitting Corrosion of Metals A Review of the Critical Factors. **Journal of the Electrochemical Society**, Vol. 145, No. 6, 1998, pp. 2186-2198.

[25] ROSSNAGEL, S.M., et al. Handbook of plasma processing technology – fundamentals, etching, deposition and surface interactions. New Jersey, Noyes, 1989.

[26] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS International Handbook: Heat Treating, Vol 4, 1991, p 420 – 435

[27] ALVES, J. C. Nitretação a plasma. Fundamentos e Aplicações. Disponível em: <http://www.labplasma.ct.ufrn.br/index.php?id=5>. Acessado em: 22 de março de 2012.

- [28] FIGUEROA, A. C. **Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio**. 178f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- [29] LI, Y., WANG, L., ZHANG, D., SHEN, L. Improvement of corrosion resistance of nitrided low alloy steel by plasma post-oxidation. **Applied Surface Science**, 256: p. 4149 – 4152. 2010
- [30] EBRAHIMI M., SOHI M. H., RAOUF A. H., MAHBOUBI F., Effect of plasma nitriding temperature on the corrosion behavior of AISI 4140 steel before and after oxidation. **Surface and Coating Technology**, Vol. 205: p. 5261 – 5266. 2010.
- [31] HOPPE, S., Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburising and oxidizing. **Surface and Coating Technology**, 98: p. 1199 - 1204. 1998.
- [32] BELL, T., SUN Y., SUHADI A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, 59: p. 14 – 23. 2000.
- [33] LEE, K. H., et al., Effect of post-oxidizing time on corrosion properties of plasma nitrocarburized AISI 1020 steel. **Materials Letters**, 47: p. 2060 - 2065. 2003.
- [34] ESFAHANI, A., et al., Effect of treating atmosphere in plasma post - oxidation of nitrocarburized AISI 5115 steel. **Vacuum**, 82: p. 346 - 351. 2008.
- [35] CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U., The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses. **Weinheim**: Willey VHC, ed. 2. 2003
- [36] BRINKE, T., KRUG, T.G. Plasma-Assisted Nitriding Offers Production Flexibility. **Industrial Heating**. Maio de 2001. – Disponível em: http://www.industrialheating.com/Articles/Feature_Article/d5b51d0dacbb7010VgnVCM100000f932a8c0_____ - acessado em: 20 de maio de 2012
- [37] BOBLET, J., LUDEWIGS, D. Processos de nitrocarbonetação iônica em banhos de sais (Tenifer® e Arcor®) como alternativa a camadas galvânicas. **Industrial Heating**. Agosto de 2010 – disponível em: [http://www.durferrit.com.br/downloads/Industrial%20Heating_Processos%20de%20nitrocarboneta%C3%A7%C3%A3o%20i%C3%B4nica%20em%20banhos%20de%20sais%20\(TENIFER%20e%20ARCOR\)%20como%20alternativa%20a%20camadas%20galv%C3%A2nicas_alta.pdf](http://www.durferrit.com.br/downloads/Industrial%20Heating_Processos%20de%20nitrocarboneta%C3%A7%C3%A3o%20i%C3%B4nica%20em%20banhos%20de%20sais%20(TENIFER%20e%20ARCOR)%20como%20alternativa%20a%20camadas%20galv%C3%A2nicas_alta.pdf) – acessado em: 21 de maio de 2012
- [38] ZLATANOVIC, M., et al., Plasma post oxidation of nitrocarburized hot work steel samples. **Surface and Coating Technology**, 177 - 178: p. 277 - 283. 2004.
- [39] LEE, I. Post-oxidizing treatments of the compound layer on the AISI 4135 steel produced by plasma nitrocarburizing. **Surface & Coatings Technology**, 188–189 (2004) 669– 674

- [40] BORGIOLO, F; GALVANETTO, E; FOSSATI, A; BACCI, T. Glow-discharge nitriding and post-oxidizing treatments of AISI H11 steel. **Surface and Coatings Technology**, P. 61-66. 2002
- [41] YASAVOL, N; MAHBOUBI, F. The effect of duplex plasma nitriding-oxidizing treatment on the corrosion resistance of AISI 4130 steel. **Materials and Design**, Vol 38: p. 59 – 63. 2012
- [42] BASSO, R; CANDAL, R; FIGUEROA, C; WISNIVESKY, D; ALVAREZ, F. Influence of microstructure on the corrosion behavior of nitrocarburized AISI H13 tool steel obtained by pulsed DC plasma. **Surface & Coatings Technology**. Vol 203, p. 1293–1297. 2009
- [43] DEDAVID, A. B., GOMES, I.C., MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicação e preparação de amostras**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007
- [44] KAUFMANN, E. N., **Characterization of Materials**. Vol. 2, New Jersey. 2003
- [45] GOLDSTEIN G. I., NEWBURY D. E., ECHLIN P., JOY D. C., FIORI, C., LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. Springer Science, Third Edition, New York: Plenum Press. 1981
- [46] HEINRICH K.F. J. Electron Beam X-Ray Microanalysis. **Van Nostrand Reinhold**, New York, 1981.
- [47] Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy - acessado em: 27 de março de 2012.
- [48] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956.
- [49] ROVANI, A. C. **Efeito do hidrogênio e mecanismos na pós-oxidação por plasma pulsado de ligas ferrosas nitretadas**. 2010. 83f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) Universidade de Caxias do Sul: Caxias do Sul, 2010.
- [50] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. LTC, São Paulo. 2002
- [51] SUZUKI, S., KAKITA, K. Comparative Study of GDOES, SIMS and XPS Depth Profiling of Thin Layers on Metallic Materials. **Journal of Surface Analysis**, Vol.12 No.2 .2005
- [52] PEREIRO, R., SOLÀ-VÁZQUEZ, A., LOBO, L., PISONERO, J., BORDEL, N., COSTA, J., SANZ-MEDEL, A. Present and future of glow discharge – Time off light mass spectrometry in analytical chemistry. **Spectrochimica Acta** 66: p. 399 – 412. 2011.

- [53] PISONERO, J., FERNÁNDEZ, B., PEREIRO, R., BORDEL N., SANZ-MEDEL, A. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films. **Trends in Analytical Chemistry**, Vol. 25, No. 1, 2006
- [54] Esquema do funcionamento do GD-OES – disponível em: http://lamp.tu-graz.ac.at/~nanoanal/de/sub_loesungen.php?cms_id=L54 – acessado em: 18 de set. de 2012
- [55] Câmaras de névoa salina – disponível em: <http://www.ucs.br/site/pos-graduacao/formacao-stricto-sensu/engenharia-de-processos/infraestrutura/pgeprotec-laboratrio-de-corroso-e-proteo-superfici/> - acessado em 10 de set. de 2012
- [56] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus; B 117 – 03. **Annual Book of ASTM Standards**, 2003.
- [57] PASCHOAL, A, L. **Avaliação da resistência À corrosão em meio fisiológico de metais revestidos com TiN**. 1998. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, 1998.
- [58] 1045 Medium Tensile Carbon Steel Bar. **Interlloy**. Disponível em http://www.interlloy.com.au/data_sheets/carbon_steels/1045.html - acessado em 27/05/1012.
- [59] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard test methods for determining inclusion content in steel; B:117. **Annual Book of ASTM Standards**, 2007.
- [60] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS International Handbook: Heat Treating, Vol. 4, p. 420-435. 1991.
- [61] RAMESH, R; GNANAMOORTHY, R. Effect of post oxidation on the fretting wear behavior of liquid nitrided En 24 steel. **Surface and Coating Technology**. Vol. 200: p.3926 – 3932. 2006.
- [62] LEITE, M; FIGUEROA, C; GALLO, S; ROVANI, A; BASSO, R; MEI, P; BAUMVOL, I; SINATORA; A. Wear mechanisms and microstructure of pulsed plasma nitrided AISI H13 tool steel. **Wear**. Volume 269, p.466–472. 2010.
- [63] MALIK, A. U., SIDDIQI, N. A., AHMAD, S., ANDIJANI, I. N. The effect of dominant alloy additions on the corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels in seawater. **Corrosion Science**, Vol. 37, Issue 10, p.1521-1535. 1995
- [64] FENKER, M., BALZER, M., KAPPL, H., SAVAN, A. Corrosion behaviour of MoS_x-based coatings deposited onto high speed steel by magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, Volume 201, Issue 7, p.4099-4104. 2006
- [65] TYLER, J.M. Automotive applications for chromium. **Metal Finishing** – p. 11 – 14. 1995
- [66] ROVANI, A.C., *et al.* Plasma post-oxidation mechanisms of nitrided ferrous alloys. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 205: p. 3422–3428. 2011

[67]AHMAD, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. Types of Corrosion: Materials and Environments – Chapter 4.,2006.

[68] DOMIZZI, G; ANTERI, G;GARCÍA, J. Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels, **Corrosion Science** - p.325-339. 2000

[69] BRÜHL, S; CHARADIA, R; SIMISON, S; LAMAS, D; CABO, A. Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding, **Surface Coating Technology** - p. 3280-3286. 2010.