



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E**  
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**

**COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-**  
**GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU***

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO NO AÇO AISI 4140**  
**NITROCARBONETADO E PÓS-OXIDADO A PLASMA EM**  
**ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL**

**Rosiana Boniatti**

Caxias do Sul

2012

ROSIANA BONIATTI

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO NO AÇO AISI 4140  
NITROCARBONETADO E PÓS-OXIDADO A PLASMA EM  
ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL**

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

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, 18 de setembro de 2012.

---

**Trabalho Financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).**

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

B715a Boniatti, Rosiana  
Avaliação da corrosão no aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado a plasma em etanol hidratado combustível / Rosiana Boniatti. 2012.  
86 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2012.  
“Orientação: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa”

1. Aço de alta resistência. 2. Materiais - Testes. 3. Biocombustíveis. 4. Oxidação. 5. Corrosão. I. Título.

CDU : 669.14.018.8

Índice para catálogo sistemático:

1. Aço de alta resistência	669.14.018.8
2. Materiais - Testes	620.1
3. Biocombustíveis	620.952
4. Oxidação	66.094.3
5. Corrosão	620.193

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Kátia Stefani – CRB 10/1683

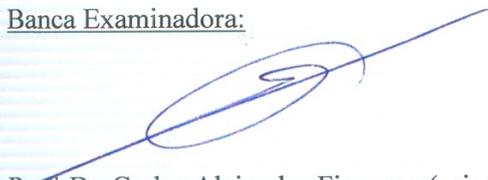
**"Avaliação da corrosão no aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado a plasma em etanol hidratado combustível"**

**Rosiana Boniatti**

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, 18 de setembro de 2012.

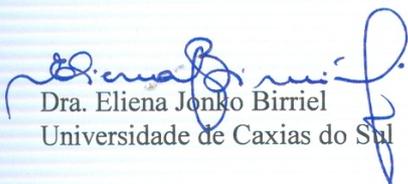
Banca Examinadora:



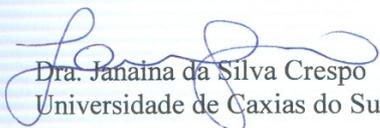
Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



Profa. Dra. Célia Aparecida Lino dos Santos  
Instituto de Pesquisas Tecnológicas  
Universidade de São Paulo



Dra. Eliena Jonko Birriel  
Universidade de Caxias do Sul



Dra. Janaina da Silva Crespo  
Universidade de Caxias do Sul



Dra. Maria Cristina Moré Farias  
Universidade de Caxias do Sul

*Aos meus queridos pais Arlinda e Juarez,  
meu irmão Douglas,  
e ao meu amor Samuel.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço imensamente e incondicionalmente aos meus pais e meu irmão por estarem sempre ao meu lado, sendo meu porto seguro, dando-me carinho, amor e confiança.

À minha mãe, Arlinda, que sempre me incentivou, ensinando-me a enfrentar os desafios da vida sem nunca desistir, mostrando que basta acreditar em mim, para que eu possa realizar todos meus sonhos e desejos. Ao meu pai, Juarez, que me ensinou que a ética e o respeito ao próximo são as maiores virtudes que alguém pode possuir. Ambos trabalharam muito e abdicaram de seus sonhos para me proporcionar educação e conhecimento. Ao meu irmão Douglas, que sempre me deu seu incentivo e seu abraço.

Ao meu namorado, Samuel, pela enorme paciência, amor e carinho que me dedicou, ouvindo meus lamentos, aconselhando e confortando-me com suas palavras sensatas e seu sorriso, tornando essa minha jornada mais leve com seu grande apoio. Obrigada por compreender minha ausência e oferecer seu ombro nos momentos difíceis. Sou uma pessoa completa e feliz ao seu lado.

Ao meu orientador, professor Dr. Carlos Alejandro Figueroa, pela oportunidade e contribuição para o meu crescimento profissional, e por ter me dado à chance de compartilhar de seu conhecimento científico ao realizar este trabalho.

Ao Felipe Cemin e à Vania Sonda pela amizade e por me receberem abertamente no mestrado e no laboratório, ajudando e ensinando-me a arte de lixar, polir e nitrocarbonetar amostras.

À Angela Crespi pela amizade e pelas valiosas horas dedicadas ao MEV.

Aos meus grandes amigos: Aline Bandeira, Ana Claudia Rangel Faria, Israel Krindges, LÍlian Rossa Beltrami, Ronaldo Trentin e Tatiana Pacheco Soares, por nossa grande troca de conhecimento, além dos incríveis momentos de descontração e amizade.

À Margarida Henz Borges, uma grande profissional, que sempre atuou com muito bom humor e dedicação, e que através de seus conselhos, tornou-se uma amiga.

Aos professores e colegas do Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais, e a todos os demais que colaboraram, direta ou indiretamente, na elaboração desse trabalho.

*"Nunca se esqueça de quem é, porque é certo que o mundo não se lembrará.  
Faça disso sua força. Assim, não poderá ser nunca a sua fraqueza.  
Arme-se com essa lembrança, e ela nunca poderá ser usada para magoá-lo..."*

*(A Guerra dos Tronos - George R. R. Martin).*

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO II.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Corrosão em Aços e Etanol.....	18
2.2 Engenharia de Superfícies.....	37
2.3 Engenharia de Superfícies a plasma.....	39
2.4 Processos duplex de nitrocarbonetação e pós-oxidação a plasma.....	41
CAPÍTULO III.....	44
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	44
3.1 Difração de raios X (DRX).....	44
3.2 Nanoindentação.....	46
3.3 Microscopia Óptica (MO).....	49
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
3.5 Espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDS).....	53
CAPÍTULO IV.....	55
4 MÉTODOS E TÉCNICAS.....	55
4.1 Preparação das amostras.....	55
4.2 Nitrocarbonetação e pós-oxidação a plasma.....	56
4.3 Caracterização da Camada Modificada.....	58
4.4 Ensaio de Imersão em Etanol.....	58
CAPÍTULO V.....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1 Caracterização das camadas nitrocarbonetadas e pós-oxidadas a plasma.....	61
5.1.1 Estruturas cristalinas das camadas modificadas.....	61
5.1.2 Morfologia e microestruturas das camadas modificadas.....	62
5.1.3 Nanodureza.....	63
5.2 Ensaio de imersão em EHC e avaliação da corrosão.....	64
5.2.1 Monitoração e identificação do tipo de corrosão.....	64
5.2.2 Avaliação quantitativa: densidade e tamanho de pites.....	71
CAPÍTULO VI.....	80
6 CONCLUSÕES.....	80
CAPÍTULO VII.....	82
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática das principais formas de corrosão em metais [13].....	19
Figura 2: Micrografias obtidas por MEV das superfícies do aço ASTM A-36 que sofreram corrosão CST (a) intragranular e (b) intergranular [20]. .....	29
Figura 3: Aparência das ligas: (a) X14CrMoS; (b) CuZn39Pb3; (c) AW-AlMgSi1 e (d) AC-AlSi12, após exposição durante um ano à temperatura ambiente em combustíveis especificados [21]. .....	30
Figura 4: Micrografias obtidas por MEV mostrando as morfologias dos pites na superfície do aço X-65, com concentração de água em etanol de grau simulado de (a) 2,5% v/v ;(b) 10% v/v e (c) 5% v/v [23]. .....	31
Figura 5: Imagem esquemática do sistema utilizado para avaliar a corrosão galvânica de zamac 5 [1]. .....	32
Figura 6: Aparência das ligas zamac 5 que foram mantidas em contato com o aço AISI 1010, depois de três semanas imersas nas soluções 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), e 5 (e) [1]. .....	33
Figura 7: Micrografias obtidas por MEV do aço ASTM A-36 imerso 48 h em etanol contendo diferentes concentrações de água: (a) 3% v/v; (b) 5 % v/v; (c) 7% v/v e (d) 10% v/v, com 19,4 mg/L de cloreto em cada uma [24]. .....	34
Figura 8: Esquema representativo apresentando as subdivisões da engenharia de superfícies [26]. .....	38
Figura 9: Esquemática da Lei de Bragg [41]. .....	45
Figura 10: Esquema simplificado de um Difratômetro de Raios X [41]. .....	46
Figura 11: Representação esquemática da curva típica de carregamento/descarregamento [45]. .....	47
Figura 12: Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato [45]. .....	47
Figura 13: Principais componentes de um microscópio óptico moderno configurado para trabalhar com luz transmitida e refletida [49]. .....	50
Figura 14: Representação esquemática dos componentes básicos do MEV [51]. .....	51
Figura 15: Princípio do EDS, com elétron migrando para banda de valência de menor energia e liberando raios X. ....	54
Figura 16: Equipamento de processos a plasma do LESTT da UCS. ....	56
Figura 17: Aparato experimental para ensaio de imersão em EHC simulado. ....	59

Figura 18: Exemplo da contagem e tamanho de eventos em uma imagem, gerados automaticamente através do software do MO. ....	60
Figura 19: Difratoograma referente aos diferentes tempos de tratamento na pós-oxidação a plasma.....	61
Figura 20: Micrografias obtidas por MEV em seção transversal do aço AISI 4140 a) somente nitrocarbonetado e b) nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 90 min. ....	63
Figura 21: Perfis de nanodureza das amostras tratadas a plasma em profundidade constante de 200 nm. ....	64
Figura 22a-e: Imagens obtidas por MO: (a) aço AISI 4140 sem tratamento; e após imersão do mesmo em EHC simulado durante: (b) 7 dias; (c) 14 dias; (d) 21 dias; (e) 77 dias.....	65
Figura 23a-e: Imagens obtidas por MO: (a) aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 30 min; e após imersão do mesmo em EHC simulado durante: (b) 7 dias; (c) 14 dias; (d) 21 dias; (e) 77 dias. ....	66
Figura 24a-e: Imagens obtidas por MO: (a) aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 90 min; e após imersão do mesmo em EHC simulado durante: (b) 7 dias; (c) 14 dias; (d) 21 dias; (e) 77 dias. ....	67
Figura 25a-e: Imagens obtidas por MO: (a) aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 150 min; e após imersão do mesmo em EHC simulado durante: (b) 7 dias; (c) 14 dias; (d) 21 dias; (e) 77 dias. ....	68
Figura 26a-c: Micrografias obtidas por MEV do aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante: (a) 30 minutos; (b) 150 minutos; (c) 180 minutos, após serem submetidas a 14 dias de imersão em EHC simulado.....	69
Figura 27: Análise de EDS sobre um dos pites identificados.....	70
Figura 28: Evolução da massa total das amostras tratadas com diferentes tempos de pós-oxidação, em função do tempo de imersão em EHC simulado. ....	70
Figura 29: Densidade de pites em diferentes tempos de tratamento a plasma, após 77 dias de imersão das amostras em EHC simulado. ....	72
Figura 30: Tamanho dos pites em diferentes tempos de tratamento a plasma, após 77 dias de imersão das amostras em EHC simulado. ....	73
Figura 31: Micrografia obtida por MEV da camada nitrocarbonetada antes da imersão em EHC simulado. ....	74
Figura 32: Micrografia obtida por MEV da camada nitrocarbonetada e pós-oxidada durante 90 min, antes da imersão em EHC simulado.....	75

Figura 33: Micrografias obtidas por MEV da camada nitrocarbonetada e pós-oxidada durante 30 min, antes da imersão em EHC simulado, evidenciando-se na superfície: (a) poros; (b) e (c) deplacamento; (d) trincas. ....	76
Figura 34: Micrografias obtidas por MEV da camada nitrocarbonetada e pós oxidada durante 150 min, antes da imersão em EHC simulado, evidenciando-se na superfície: (a) e (b) poros abertos; (c) e (d) falhas. ....	77
Figura 35: Micrografia obtida por MEV da seção transversal do aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 30 min. ....	78
Figura 36: Micrografia obtida por MEV da seção transversal do aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 90 min. ....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre autores com relação à corrosão manifestada em diferentes aços imersos em diversas soluções etanólicas. ....	35
Tabela 2: Composição química do aço carbono AISI 4140. ....	55
Tabela 3: Parâmetros de processo utilizados na nitrocarbonetação a plasma. ....	57
Tabela 4: Parâmetros de processo utilizados na pós-oxidação a plasma. ....	57
Tabela 5: Composição etanol hidratado combustível simulado, baseado no Regulamento ....	58

## RESUMO

Questões ambientais e de sustentabilidade energética têm promovido a busca por biocombustíveis produzidos a partir de fontes renováveis, como o etanol obtido após processamento da cana-de-açúcar. Porém, essa nova geração de biocombustíveis pode provocar efeitos negativos em contato com as superfícies dos diversos materiais metálicos. Em particular, o etanol hidratado combustível (EHC) que pode conter impurezas, tais como água, ácido acético, e íons cloreto que aumentam a corrosividade, principalmente em relação aos aços-carbono. Apesar da importância dos biocombustíveis na matriz energética mundial e as aplicações da tecnologia de difusão assistida por plasma em autopeças, nenhuma investigação foi dedicada em termos de comportamento da corrosão nos aços tratados por técnicas de modificação de superfície a plasma, em ambiente etanólico. Portanto, neste trabalho, o aço baixa liga AISI 4140 foi nitrocarbonetado e pós-oxidado a plasma, variando-se o tempo de tratamento de oxidação. A identificação das fases cristalinas formadas na superfície do material foi obtida pela técnica de difração de raios X (DRX), e a análise da morfologia e microestrutura da camada formada foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ensaio de nanoindentação foram realizados para avaliação da nanodureza superficial. A fim de estudar o comportamento frente à corrosão de superfícies modificadas, as amostras foram mantidas em contato com o EHC de acordo com a norma brasileira NBR 8265/1983 e em duplicata. Durante várias semanas, a alteração na massa das amostras e a evolução da morfologia na superfície monitorada por MEV e microscopia óptica (MO) foram registradas. O principal mecanismo de corrosão é através da formação de pites. Por conseguinte, a densidade e o tamanho de pites foram monitorados nas superfícies do aço tratado em diferentes tempos de tratamento de pós-oxidação e períodos de imersão em EHC simulado. Esta ferramenta de análise permitiu concluir que o melhor tempo de tratamento é de 90 minutos. No entanto, a amostra só nitrocarbonetada apresenta uma resistência relativamente alta à corrosão em comparação com as amostras pós-oxidadas. Finalmente, a resistência à corrosão depende mais fortemente da morfologia e microestrutura da camada de óxidos que da sua espessura.

Palavras-chave: Nitrocarbonetação, pós-oxidação, corrosão.

## **ABSTRACT**

Environmental and energy sustainability issues have promoted the search for biofuels produced from renewable sources, such as ethanol obtained from sugarcane processing. However, this new generation of biofuels can cause negative effects in contact with several metal surfaces. In particular, fuel-grade ethanol (FGE) can contain impurities such as water, acetic acid and chloride ions that increase the corrosivity, especially with regard to carbon steels. Despite the importance of biofuels in the worldwide energy matrix and the several applications of the plasma-assisted diffusion technologies in autoparts, no investigation was performed concerning the corrosion behavior of steels with surfaces modified by plasma when exposed to ethanol environment. Thus, in this work, the low carbon steel AISI 4140 was nitrocarburized and post-oxidized by plasma with variable times in the oxidation treatment. The identification of the surface crystalline phases was performed by the X-ray diffraction technique (XRD) and the morphological and microstructural analyses were performed by scanning electron microscopy (SEM). Nanoindentation tests were performed aiming to evaluate surface nanohardness. In order to study the behavior against corrosion of surfaces modified, the samples were kept immersed in FGE according to the Brazilian Standard NBR 8265/1983 and in duplicate. During several weeks the total weight was registered and the surface morphology changes were monitored by SEM and optical microscopy (OM). The main corrosion mechanism consists in pitting formation. The pitting density and average size in the steel surfaces treated by post-oxidation and immersed in FGE were followed and quantified. This analysis tool allows determining that the best treatment time is 90 minutes. However, the nitrocarburized samples presented enough corrosion resistance when compared to the post-oxidized samples. Finally, corrosion resistance depends more strongly on morphology and microstructure of the oxide layer than in its thickness.

**Key-words:** nitro-carburizing plasma post-oxidizing, corrosion.

## CAPÍTULO I

---

### 1 INTRODUÇÃO

O setor de transportes é um dos grandes consumidores de combustíveis fósseis [1]. Entretanto, questões ambientais e de sustentabilidade energética têm promovido a busca por combustíveis alternativos, produzidos a partir de fontes renováveis, sendo estes menos poluentes que os derivados do petróleo. Geralmente, estes combustíveis são obtidos a partir de biomassa e são chamados de biocombustíveis [1,2].

Sob o aspecto da geração de energia, o termo biomassa envolve os derivados recentes de organismos vivos utilizados como combustíveis ou para a sua produção. Já sob o aspecto da ecologia, biomassa é a quantidade total de matéria viva existente num ecossistema ou numa população animal ou vegetal. Ainda que sejam diferentes, os dois conceitos estão interligados [3].

Na produção de energia, a biomassa é aproveitada a partir de processos como a combustão de material orgânico, produzida e acumulada em um ecossistema, contudo nem toda a produção primária aumenta a biomassa vegetal do ecossistema, pois parte dessa energia acumulada é empregada pelo ecossistema para sua manutenção. A queima de biomassa provoca a liberação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera, entretanto como este composto havia sido previamente absorvido pelos vegetais que originaram o combustível, o balanço de emissões de  $\text{CO}_2$  se torna nulo [3].

Surgindo como potencial fonte de energia alternativa, um dos biocombustíveis mais conhecidos e amplamente utilizados para substituição da gasolina em sistemas de combustão existentes é o bioetanol (álcool combustível), que pode ser utilizado individualmente ou adicionado aos combustíveis convencionais [1].

No Brasil, o etanol combustível pode ser comercializado e classificado de duas formas: anidro e hidratado. Estes são produzidos de maneira a atender requisitos de qualidade estabelecidos conforme Resolução N°7/2011 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) [4]. O etanol anidro combustível (EAC) é utilizado em determinadas porcentagens para compor a mistura com gasolina e o etanol hidratado combustível (EHC) é utilizado puro, destinado à venda no posto revendedor para o consumidor final [4]. Os motores de combustão interna utilizam quantidades variáveis de etanol combustível misturado à gasolina, essas misturas comuns do etanol combustível com gasolina, são conhecidas como "gasool". A proporção entre ambos é indicada pela porcentagem de etanol combustível precedido pela letra E maiúscula. Desta maneira, a mistura E10, por exemplo, é composta de 10% de etanol combustível e 90% de gasolina em volume, mas essa mistura pode ser usada em concentrações mais elevadas, tais como E85 ou E95.

O Brasil utiliza, desde a criação do Programa Nacional do Alcool (Pró-álcool), na década de 70, o etanol proveniente da cana-de-açúcar como combustível de veículos leves, e atualmente a maior parte da frota de veículos é capaz de usá-lo [2]. Porém, a fabricação de carros com tecnologia multcombustível demanda certos cuidados na especificação dos materiais que constituem o sistema interno e injeção de combustível dos veículos.

Está estabelecido que materiais como aço-carbono, baixa ligas e ligas de zamac são corroídos quando certos tipos de impurezas estão presentes no etanol combustível [2]. Este efeito destrutivo pode vir a causar falhas e danos ao material, reduzindo assim sua vida útil. Como solução, os tratamentos superficiais têm como atributo proteger e funcionalizar a superfície do material, formando uma barreira protetora que pode vir a proporcionar um aumento da resistência à corrosão e ao desgaste, bem como a diminuição do coeficiente de atrito, podendo ainda atuar como autolubrificante [5-8].

Nos últimos anos, a indústria automobilística foi incorporando novas tecnologias de engenharia de superfícies [9]. Estas técnicas de modificação superficial de ligas metálicas visam melhorar as propriedades mecânicas e químicas das superfícies das autopeças. Como exemplo de aplicações atuais, pode-se citar os anéis de pistão que são nitretados e as válvulas de injeção de motores a diesel que possuem revestimentos DLC (*diamond-like carbon*) [10,11]. Além disso, existem trabalhos mostrando camisas de cilindros modificadas por plasma *spray* [10].

A nitrocarbonetação a plasma é um processo amplamente utilizado na área de engenharia de superfícies por plasma, devido à formação de uma camada nitrocarbonetada que pode vir a conter as fases  $\alpha$ -Fe(N,C),  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>(N,C) e/ou  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(N,C), que proporcionam uma dureza relativamente elevada e melhoram efetivamente a resistência ao desgaste de uma grande variedade de ligas ferrosas [5,12]. Entretanto, estas propriedades podem ser mais diversificadas e melhoradas com o tratamento de pós-oxidação, onde uma fina camada compacta de óxido é formada sobre a camada nitrocarbonetada, propiciando uma barreira de proteção contra a corrosão e atribuindo um baixo coeficiente de atrito à superfície do material. A dureza e resistência ao desgaste alcançadas pela camada nitrocarbonetada, em combinação com a resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito obtidos no processo de oxidação, proporcionam um alto desempenho em sistemas hidráulicos e mecânicos aplicados na indústria automobilística como, por exemplo, válvulas de admissão em motores de combustão.

Por um lado, a engenharia de superfície está modificando a química da superfície do material base de autopeças. Por outro lado, a interação deste tipo de superfícies modificadas por plasma com o bioetanol pode vir a mudar as propriedades das mesmas. Embora haja trabalhos publicados sobre a corrosão de ligas metálicas utilizadas na indústria

automobilística em meio etanólico, não foram encontrados trabalhos sobre a interação de etanol em aços nitrocarbonetados e pós-oxidados a plasma.

Portanto, este trabalho pretende primeiramente obter e caracterizar camadas nitrocarbonetadas com diferentes tempos de pós-oxidação a plasma em amostras de aço baixa liga AISI 4140.

Após, estudar e avaliar o comportamento das mesmas frente à corrosão em função do tempo de imersão, devido à exposição de suas superfícies modificadas em EHC simulado. Por fim, entender a influência e determinar um mecanismo de resistência à corrosão em função do tempo de pós-oxidação, através da comparação dos diversos comportamentos obtidos nas amostras.

As amostras nitrocarbonetadas e pós-oxidadas obtidas neste trabalho foram analisadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX) para identificar as fases cristalinas formadas na superfície do material, ensaios de nanoindentação para avaliação da nanodureza superficial e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificar a microestrutura da camada formada. Para monitoramento, identificação e avaliação dos tipos de corrosão no teste de imersão em EHC simulado, as superfícies das amostras foram analisadas por microscopia óptica (MO), MEV e massa total em intervalos de sete dias. Finalmente, um mecanismo de resistência à corrosão em função do tempo de pós-oxidação das superfícies modificadas foi determinado através de análises microestruturais e morfológicas por MEV e químicas por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) das superfícies no topo e em seção transversal, antes e após 77 dias de imersão em EHC simulado.

## CAPÍTULO II

---

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Corrosão em Aços e Etanol

Num aspecto de amplo consenso pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, normalmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente ligado ou não a esforços mecânicos [13]. A corrosão pode se manifestar de diversas formas e sua ação pode gerar a destruição e inutilização desses materiais, por isso, sua perfeita identificação auxilia no conhecimento dos mecanismos envolvidos, além da escolha da melhor forma de proteção contra sua ocorrência.

Nos metais, os elétrons das camadas de valência são fracamente ligados ao núcleo e podem ser removidos com facilidade, favorecendo a reação com íons do meio ambiente [14,15]. Esta tendência espontânea que os metais apresentam, para retornar ao seu estado estável, é a razão básica para o surgimento da corrosão.

Todos os metais quando em contato com o ar, exceto os metais nobres, como o ouro, reagem e transformam-se geralmente em hidróxidos e óxidos [13]. Em certas situações a camada de óxido formada é passiva, ou seja, impede o avanço da corrosão, como o que ocorre com o aço inoxidável, porém aços com média e baixa liga são extremamente afetados pela intensa ação da corrosão.

Resumidamente, a corrosão pode se manifestar de forma uniforme (corrosão generalizada) ou pontual (corrosão localizada) [13-16]:

- Corrosão generalizada: a corrosão se processa em toda a extensão da superfície do material, não existindo uma região mais favorável para essa manifestação. Nessa corrosão ocorre perda uniforme de espessura.

- Corrosão localizada: é o tipo de corrosão manifestada em regiões propícias, não ocorrendo grande perda de massa, porém como seu ataque é localizado pode acontecer grande concentração de tensões e induzir o material à perda de propriedades mais ligeiramente em comparação à corrosão generalizada. A corrosão localizada pode se revelar de forma macroscópica ou microscópica, sendo esta última, a forma mais preocupante, pois neste tipo de corrosão não se consegue observar facilmente sua ocorrência, sendo assim mais difícil de prever suas consequências.

As formas (ou tipos) de corrosão como as observadas na Figura 1, podem ser classificadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos.

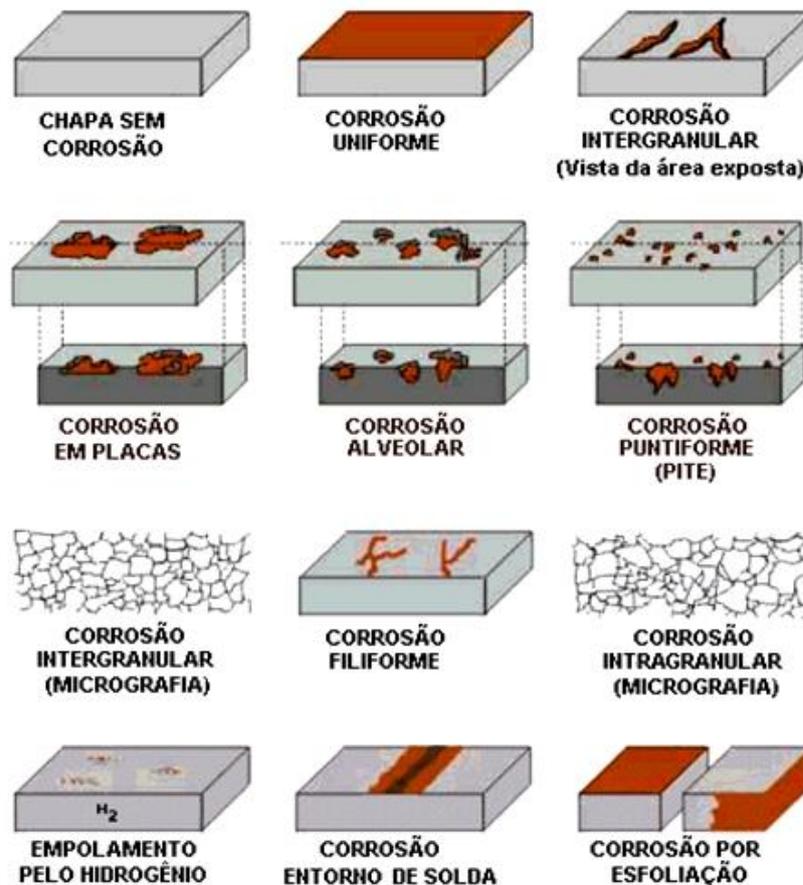


Figura 1: Representação esquemática das principais formas de corrosão em metais [13].

Sendo assim, algumas das formas mais comuns de corrosão podem ser classificadas como:

**- Corrosão Sob Tensão:**

Corrosão sob tensão (CST), é uma forma de corrosão que é provocada pela existência de tensões de tração em algumas regiões da peça (residuais ou aplicadas) e pelo meio corrosivo. Por essa razão, a corrosão sob tensão é comumente chamada de corrosão sob tensão fraturante (CSTF) [13,17].

Manifesta-se pelo aparecimento de trincas perpendiculares à direção das tensões, podendo ser intergranulares ou intragranulares, ramificadas ou não. Essas trincas, uma vez iniciadas, vão aumentando e se propagando até causarem a ruptura da peça [16].

A morfologia de ataque manifesta-se semelhantemente aos tipos de corrosão intergranular ou intragranular, no entanto, a manifestação de tensões na CST pode ser de origem interna e externa, o que a distingue das mesmas [13].

De uma forma geral, não existe perda de espessura e massa ou qualquer outro dano no material adjacente às trincas. O tempo necessário para o início da propagação de uma trinca pode levar de alguns minutos a anos, a princípio revelando-se, microscópicas, mas uma vez iniciadas, o progresso é em geral muito rápido, podendo acontecer uma ruptura da peça inesperadamente [16].

Para que as trincas se iniciem, deve-se ter (em pelo menos um ponto da peça em contato com o meio corrosivo) a soma total das tensões de tração acima de um certo limite, considerando-se as tensões devido a cargas externas, bem como as tensões residuais internas consequentes de soldagem, de trabalhos de deformação a frio e de dilatações desiguais ou contidas [16].

Para essa forma de corrosão, quando não há meio corrosivo, as tensões podem ser incapazes de causar danos ao material, mutuamente, o meio corrosivo pode ser inofensivo ao

material que não estiver tensionado, sendo agravada por alguns fatores como: nível de tensões de tração, concentração e temperatura do meio corrosivo e altos valores do limite de escoamento e da dureza do material [16].

Em resumo a apresentação simultânea de três fatores: tensão de tração elevada, meio corrosivo e material metálico suscetível (devido à estrutura e composição do mesmo) originam esse tipo de corrosão [16].

#### **- Corrosão Intergranular ou Intragranular:**

Os materiais metálicos apresentam defeitos cristalinos (lacunas, discordâncias, contornos de grãos) e heterogeneidades químicas (impurezas, precipitados, inclusões, etc). Geralmente, as heterogeneidades químicas são encontradas com mais facilidade nos defeitos cristalinos por apresentarem maior energia livre. Dependendo do potencial dos defeitos cristalinos e/ou da heterogeneidade química, o material pode ser atacado através do grão ou nos seus contornos, sendo estes fenômenos conhecidos como corrosão intragranular ou intergranular, respectivamente [13,17].

Os mecanismos responsáveis por esse tipo de ataque não são bem conhecidos. No entanto, sabe-se que uma vez iniciado, o processo de ataque cria condições favoráveis à sua propagação [17].

O início do ataque depende do material e do eletrólito. Se os produtos de corrosão são solúveis, as causas mais prováveis são: defeitos de superfície (contornos de grãos, discordâncias, lacunas), microsegregação nos contornos de grãos, inclusões superficiais ou solicitações mecânicas [16].

Ambas são tipos de corrosões perigosas, pois a quantidade de metal oxidado é pequena, mas as características mecânicas do material são alteradas pelas fissuras produzidas em profundidade.

**- Corrosão por Placas:**

Essa corrosão ocorre quando os produtos de corrosão formam placas que se localizam em regiões da superfície do material e não em toda sua extensão, se desprendendo progressivamente. É comum em metais que formam uma película inicialmente protetora, mas que ao se tornarem espessas, fraturam e perdem aderência, expondo o metal a um novo ataque [13].

**- Corrosão Filiforme:**

Essa corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções e que não se ultrapassam, pois admite-se que o produto de corrosão, em estado coloidal, apresenta carga positiva, daí a repulsão. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com tintas ou com metais, ocasionando o deslocamento do revestimento. Tem sido observada mais frequentemente quando a umidade relativa do ar é maior que 85% e em revestimentos mais permeáveis à penetração de oxigênio e água ou apresentando falhas, como riscos, ou em regiões de arestas [13].

**- Corrosão em Frestas:**

A corrosão por frestas também é conhecida como corrosão sob contato, corrosão por célula de concentração e por corrosão intersticial.

Considerada um tipo de corrosão localizada, advém da existência de frestas, cavidades ou quaisquer espaços confinados que sejam suficientemente largos para deixar líquidos corrosivos retidos ou estagnados em seus interiores, mas de largura insuficiente para a renovação da solução. Como nesses espaços confinados, o fluxo do líquido corrosivo é difícil ou mesmo nulo, o suprimento de oxigênio fica diminuído, possibilitando a corrosão por pilha de aeração diferencial ou por pilha de concentração iônica diferencial [16].

O mecanismo de crescimento da corrosão em frestas não é fundamentalmente diferente daquele da corrosão por pites. Entretanto, a cinética e a morfologia do ataque são

diferentes. A corrosão em frestas avança preferencialmente em largura na superfície do interstício ou sob o depósito, e não em profundidade, como a corrosão por pites [17].

Frestas entre juntas e superfícies, folgas entre uma peça e um parafuso, porca, arruela ou rebite, frestas entre chapas superpostas, cavidades resultantes de irregularidades ou mordeduras de soldas, cavidades ou folgas por baixo de camada de tinta de ferrugem ou de qualquer revestimento protetor e depósitos de detritos, são alguns exemplos de cavidades confinadas. Essas regiões tornam-se áreas anódicas (onde a corrosão poderá se formar), formando pilhas de corrosão com as áreas passivadas e catódicas adjacentes [16].

#### **- Corrosão Galvânica:**

O nome "corrosão galvânica", embora de uso consagrado, não é um nome apropriado porque, estritamente falando, todas as formas de corrosão eletroquímica resultam de ações galvânicas [16].

É a corrosão característica que se dá quando dois metais ou duas ligas metálicas diferentes estão em contato mútuo em um meio eletrolítico, formando uma pilha ativa-passiva, e na qual o material menos nobre (ânodo) é corroído. A corrosão galvânica é um tanto mais intensa quanto mais distanciados entre si estiverem os dois materiais na série de potencial elétrico ou quanto melhor condutor de eletricidade for o meio eletrolítico. Em princípio, não se devem colocar em contato materiais com grande diferença de potencial, principalmente quando o meio ambiente for bom condutor de eletricidade, como água salgada, por exemplo. A intensidade da corrosão galvânica depende também da relação de áreas entre o metal anódico e o metal catódico. Para o mesmo par de materiais, a corrosão é mais intensa quando a área anódica for muito menor, porque haverá, nesse caso, a corrosão localizada em uma pequena área [16].

Para os casos em que for inevitável o uso de materiais distanciados entre si na série galvânica, pode-se controlar a corrosão evitando-se o contato direto entre os materiais, o que

pode ser obtido pela colocação de uma junta, arruela ou outro elemento de um material dielétrico (borracha, plásticos etc.) entre as peças metálicas. Entre dois materiais com pequena diferença de potencial, a corrosão galvânica é, em geral, insignificante [16].

A corrosão galvânica pode, também, ser controlada pela colocação de ânodos de sacrifício, presos ao metal anódico e próximos ao local de contato dos dois materiais. Os ânodos de sacrifício são constituídos por elementos de metais altamente anódicos e que, por isso, são corroídos preferencialmente, protegendo o equipamento. Apesar de ser um recurso eficiente, quando bem feito, é dispendioso e abriga a um constante cuidado de inspeção e de troca de ânodos de sacrifício [16].

#### **- Corrosão por Pites:**

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades de pequeno diâmetro e maior profundidade na peça metálica. Ocorre em determinados pontos da superfície que podem chegar a perfurar toda a espessura da peça, enquanto que o restante do material pode permanecer praticamente sem ataque. Geralmente as cavidades progridem no sentido da ação da gravidade, e a velocidade de penetração normalmente é crescente. Devido à distribuição irregular do ataque corrosivo, é muito difícil estimar o tempo de vida do material. É um tipo de corrosão característica dos materiais passiváveis, que são materiais que apresentam grande resistência à corrosão uniforme devido à passivação [16].

Um pite cresce proporcionalmente à velocidade de dissolução anódica do fundo de sua cavidade. A velocidade de penetração pode ser controlada pelas reações de eletrodo, transporte de massa ou pela resistência ôhmica entre o ânodo e o cátodo [17].

De modo geral, a convecção é desprezível dentro da cavidade. Os íons metálicos provenientes da reação de oxidação no fundo da fissura são transportados por difusão e por migração. O processo pode ser então controlado pelo transporte de massa. O crescimento de

pites por transporte de massa predomina em eletrólitos de alta condutividade e quando os produtos de dissolução apresentam baixa solubilidade [17].

Áreas de estagnação do meio corrosivo possibilitam o ataque por pite, pois favorecem a presença de depósitos e permanência de solução em frestas. Muitas vezes o aumento da velocidade do fluido faz decrescer o ataque por pite, pois diminui a possibilidade da existência de áreas de estagnação ou deposição [13].

A composição química do meio corrosivo ou do material metálico pode influenciar bastante no ataque por pite. Assim, a presença de cloreto no meio corrosivo acelera a formação de pites no aço inoxidável, e as inclusões de sulfetos são responsáveis pelo início do ataque por pite em aço-carbono e aço inoxidável [13].

Os mecanismos propostos para explicar o início da formação de pites admitem [13]:

- O íon, como, por exemplo, cloreto penetrando na película de passivação, como a rede cristalina de óxido, existente na superfície do material metálico, aumenta a condutividade iônica da película e ocasiona ataque anódico localizado com formação de pite;

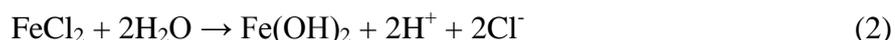
- o íon é adsorvido na interface "película de passivação (óxido) - solução", baixando a energia interfacial, ocorrendo fraturas da película ou deslocamento da mesma.

No início, a formação do pite é lenta, mas, uma vez formado, há um processo autocatalítico que produz condições para um contínuo crescimento do pite. Admitindo-se aço em presença de água aearada contendo cloreto, a ação autocatalítica pode ser explicada considerando-se as possíveis reações no interior do pite [13]:

- na área anódica, dentro do pite, ocorre a oxidação do aço com formação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , e exemplificando com o ferro tem-se



produzindo um excesso de carga positiva nessa área e ocasionando a migração, para dentro do pite, de íons cloreto que têm maior mobilidade do que os íons  $\text{OH}^-$ , para manter a compensação de cargas, com o conseqüente aumento da concentração do sal,  $\text{FeCl}_2$ . Este sal sofre hidrólise, formando ácido clorídrico,  $\text{HCl}$  ( $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ )



ou



essa reação torna mais difícil a repassivação do fundo do pite por causa da diminuição do pH. Além disso, a migração de ânions agressivos para o fundo do pite, devida ao efeito do campo elétrico, torna ainda mais difícil a desativação da região atacada. Por causa desses fenômenos, uma vez formado, o pite cria condições favoráveis ao seu crescimento. Portanto, a corrosão por pites é, de alguma maneira, um fenômeno autocatalítico [17].

Para que o crescimento de um pite chegue ao fim é preciso que a solução do interior do pite seja renovada por convecção e que o potencial diminua a um valor inferior ao potencial de pite [17].

O potencial de repassivação, geralmente inferior ao potencial de pite, varia em função dos parâmetros experimentais que determinam as condições eletroquímicas no fundo dos pites [17].

- o aumento da concentração de íons  $\text{H}^+$ , isto é, decréscimo de pH, acelera o processo corrosivo, pois tem-se o ataque do material metálico pelo  $\text{HCl}$  formado [13]



ou



com conseqüente formação de  $\text{FeCl}_2$ , que voltará a sofrer a hidrólise conforme reação (2), mantendo a continuidade do processo corrosivo;

- como o oxigênio tem a solubilidade praticamente nula em solução aquosas concentradas de sais, não se tem no interior do pite a redução do oxigênio segundo a reação [13]



e sim a reação



- as inclusões de sulfeto no aço aceleram a formação de pites e a razão está no fato de que o decréscimo do pH, no interior do pite, ocasiona a solubilização de inclusões como  $\text{MnS}$  [13]:



e o  $\text{H}_2\text{S}$  pode se dissociar nos Íons  $\text{S}^{2-}$  ou  $\text{HS}^-$ , que aceleram o ataque corrosivo.

Verifica-se que, se forem adicionadas ao aço pequenas quantidades de cobre, ocorre a formação de sulfeto de cobre (I),  $\text{Cu}_2\text{S}$ , que reduz a atividade dos íons  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  para um valor tão baixo que não catalisam mais o ataque anódico do aço [13].

Como a corrosão por pites é consequência da existência de pequenas áreas tendencialmente anódicas no material, em relação às áreas catódicas adjacentes, formando as

conhecidas "pilhas passivo-ativo", pode-se citar, entre os agentes que desencadeiam esse fenômeno [16]:

- defeitos locais na superfície ou na camada passivadora do material como: inclusões, fases secundárias, regiões de composição heterogênea etc., originando regiões localizadas com menor resistência à corrosão;

- danificação, destruição ou não regeneração, em determinados pontos da camada passivadora. Esses eventos podem ocorrer na superfície passiva, por danos mecânicos ou por penetração de íons halogêneos agressivos (principalmente os íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), brometos ( $\text{Br}^-$ ), iodetos ( $\text{I}^-$ ) e fluoretos ( $\text{F}^-$ )) presentes no eletrólito. O resultado é a formação de pequenas regiões altamente anódicas em relação ao material próximo passivado catódico;

- quaisquer defeitos ou discontinuidades em revestimentos anticorrosivos como: falhas, trincas, bolhas, arranhões etc., admitindo a penetração do meio corrosivo e o seu contato com o metal em pequenas áreas;

- produtos de corrosão uniforme, desenvolvendo uma camada descontínua ou irregular (crostas) sobre o material.

Em qualquer caso, as áreas passivas em volta do pite funcionam como cátodo, agravando a corrosão na pequena área anódica do próprio pite [16].

O uso de combustíveis derivados de petróleo e de biocombustíveis em máquinas e equipamentos implica no seu contato com os diversos materiais metálicos constituintes dos sistemas de armazenamento, transporte e uso. Conseqüentemente, esta interação pode vir a causar algum tipo de corrosão. Entretanto, estudos recentes mostraram que o etanol puro não é corrosivo, mas algumas impurezas como água, ácido acético, íons cloreto e nível de gás oxigênio, que podem surgir durante o transporte e armazenamento inadequados, processo de

produção ou a prática de adulteração, podem afetar a integridade do combustível, tornando-o corrosivo para determinados materiais metálicos [1,2].

Cavalcanti e colaboradores [19] estudaram o comportamento da corrosão no aço carbono AISI 4140 em soluções etanólicas contendo diferentes teores de água e íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), através de testes de corrosão por imersão durante 78 dias. Além de observarem que o aço não apresentou nenhum tipo de corrosão em etanol P.A., também concluíram que a corrosão causada pela solução etanólica contendo 4,8% em volume de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) aumenta gradualmente quando a concentração de sulfato (na forma de ácido sulfúrico) é acrescida na solução (0,5 para 2,0 mg/L). Outra conclusão importante é que para as soluções etanólicas que continham 4,8% (v/v) de  $\text{H}_2\text{O}$  e 1,0 mg/L de  $\text{SO}_4^{2-}$ , nenhum ataque corrosivo pôde ser notado quando o pH foi ajustado entre 8,0 e 9,0 pela introdução de hidróxido de sódio.

Sridhar e colaboradores [20] analisaram os efeitos de diversas impurezas como ácido acético, gás oxigênio e íons cloretos presentes no etanol em contato com o aço grau ASTM A-36 e concluíram que utilizando os teores máximos dessas impurezas no etanol combustível, especificados na norma ASTM D 4806, ocorre corrosão sob tensão (CST) tanto intragranular quanto intergranular no aço em questão, como pode ser visualizado respectivamente nas micrografias da Figura 2, sendo o oxigênio o principal fator causador este tipo de corrosão.

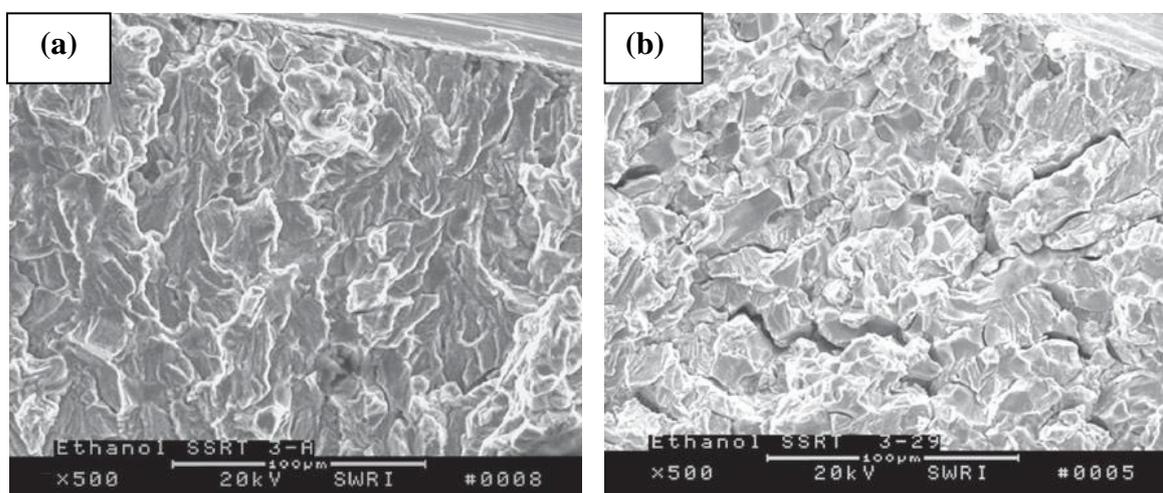


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV das superfícies do aço ASTM A-36 que sofreram corrosão CST (a) intragranular e (b) intergranular [20].

Eppel e colaboradores [21] investigaram o comportamento de materiais tais como aço inoxidável, liga de latão e ligas de alumínio que são normalmente utilizados em peças técnicas de automóveis, em etanol combustível contendo misturas com gasolina. As amostras foram expostas a três misturas diferentes: gasolina convencional (adquirida em posto de gasolina); combustível E10 (10% etanol e 90% de gasolina convencional em volume) com adição de cloretos; e por último ao combustível de teste de acordo com a norma ASTM D471 [ASTM combustível C: 50% tolueno P.A. e 50% isooctano P.A.] com combustível E10 e adição de cloretos e ácido acético.

As amostras que foram expostas ao combustível com as impurezas íons cloreto e ácido acético apresentaram corrosão por pites e corrosão filiforme, como pode ser visto na Figura 3.

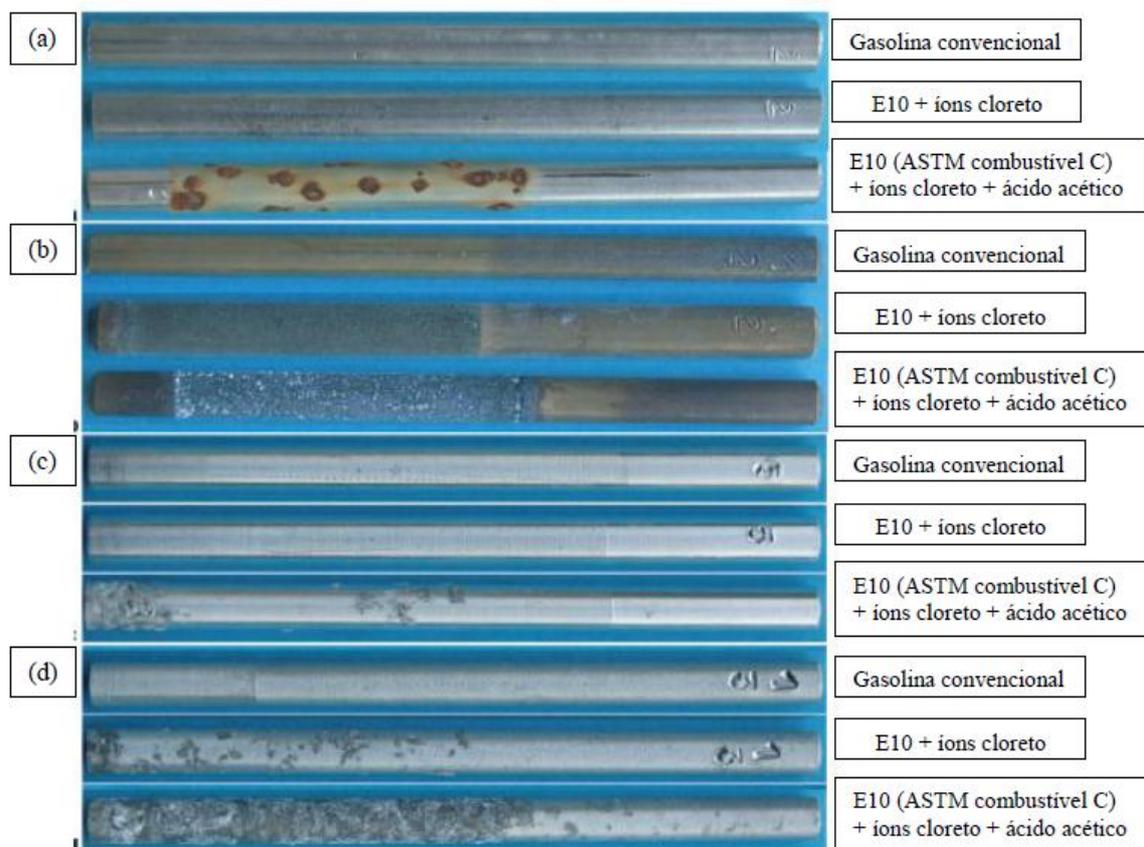


Figura 3: Aparência das ligas: (a) X14CrMoS; (b) CuZn39Pb3; (c) AW-AlMgSi1 e (d) AC-AlSi12, após exposição durante um ano à temperatura ambiente em combustíveis especificados [21].

Lou e colaboradores [22,23] estudaram o efeito da presença da água, íons cloreto, do valor de pH e nível de gás oxigênio em etanol de grau combustível simulado no aço X-65. Os pesquisadores concluíram que os íons cloreto têm efeito de forma direta no início e no desenvolvimento da CSTF, e uma concentração mais elevada conduz a maior densidade de fissuras e maior velocidade de propagação de trincas. Outro fator determinante é a adição de água no etanol, visto que o etanol com concentração de água até 2,5% v/v possui corrosão do tipo CSTF, acima dessa concentração existe corrosão por pites na superfície do aço, evidenciados nas micrografias da Figura 4. Também foram encontradas neste aço, inclusões (alumínio e silício), que causaram deformação plástica local mais elevada. Este fato promoveu próxima das mesmas, o início precoce da CSTF quando em ambiente etanólico.

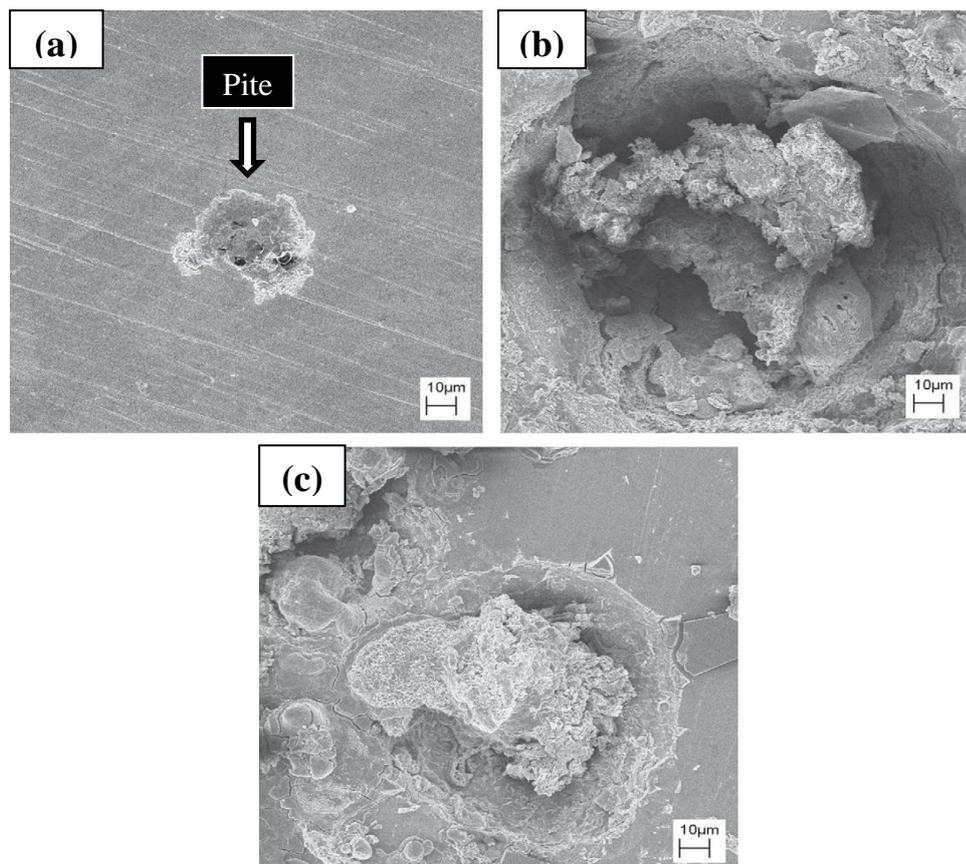


Figura 4: Micrografias obtidas por MEV mostrando as morfologias dos pites na superfície do aço X-65, com concentração de água em etanol de grau simulado de (a) 2,5% v/v ;(b) 10% v/v e (c) 5% v/v [23].

Além disso, Ambrozin e colaboradores [1] investigaram a corrosão galvânica entre materiais metálicos que comumente constituem os motores, bem como armazenamento dos sistemas de transporte de combustíveis, esse contanto pode vir a provocar a corrosão de tais materiais.

Os materiais investigados foram ligas de zamac 5 e aço carbono AISI 1010 que estiveram em contato através de um dispositivos contruídos (Figura 5) e imersos em soluções etanólicas. Esses materiais metálicos foram cortados de forma retangular e perfurados no centro, um parafuso de teflon permitiu a formação do par galvânico. O par galvânico foi constituído pelo ânodo, que sofreu o processo de corrosão, neste caso o zamac 5 (por ter o índice anódico mais alto), e o AISI 1010 foi o cátodo. Após a construção dos dispositivos, os mesmos foram imersos em cinco diferentes soluções etanólicas, determinadas a partir dos padrões brasileiros estabelecidos pela ANP: Solução 1: etanol anidro combustível (EAC); Solução 2: etanol hidratado combustível (EHC); Solução 3: EAC + 6% (v/v) de "água corrosiva"; Solução 4: EHC + 6% (v/v) de "água corrosiva"; Solução 5: EAC + 6% (v/v) de "água de torneira". A "água corrosiva" era constituída por 5 mL de acetato de etila; 4 mL de acetaldeído; 1 mL de ácido acético; 0,1g de sulfato de sódio; 0,1 g de cloreto de sódio e 3 L de água destilada. Com relação a "água de torneira", as suas concentrações de íons cloreto e fluoreto foram na faixa de 0,5-2,0 mg.L<sup>-1</sup> e 0,6-0,8 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

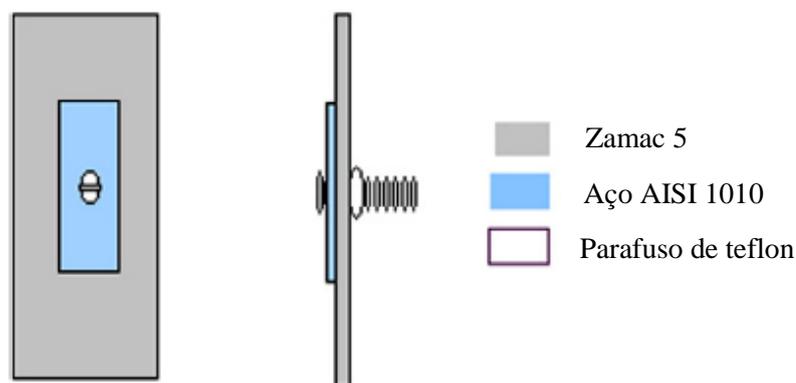


Figura 5: Imagem esquemática do sistema utilizado para avaliar a corrosão galvânica de zamac 5 [1].

A Figura 6 apresenta imagens da aparência desse contato após três semanas de imersão nas diferentes soluções etanólicas contendo impurezas. Pode-se perceber uma menor resistência a corrosão quando o etanol hidratado combustível possui 6% v/v de concentração de água e outras impurezas tais como cloretos e sulfatos (Figura 6 (d)).

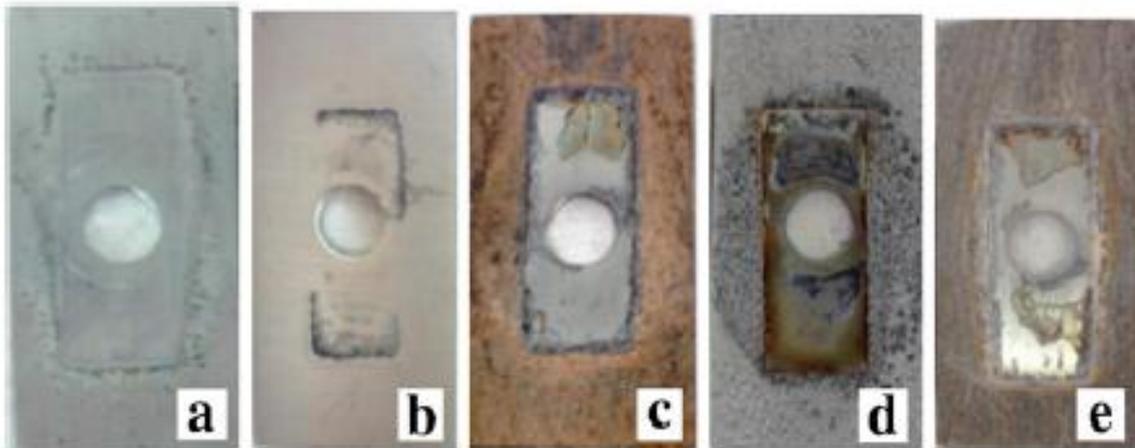


Figura 6: Aparência das ligas zamac 5 que foram mantidas em contato com o aço AISI 1010, depois de três semanas imersas nas soluções 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), e 5 (e) [1].

Em outra pesquisa de Ambrozin e colaboradores [25], utilizaram as mesmas 5 soluções anteriores e suas respectivas concentrações [1] e avaliaram o efeito da água e dos outros contaminantes como acetato de etila, acetaldeído, ácido acético, sulfato de sódio e cloreto de sódio no álcool combustível, sobre o comportamento da corrosão em diferentes materiais, que constituem os sistemas de transporte e armazenamento de combustíveis em veículos. Para tal, cinco materiais metálicos (zamac, aço baixo carbono, aço inoxidável e duas ligas diferentes de alumínio) foram escolhidos e imersos durante dois meses a 50°C, nas diferentes soluções etanólicas. Os resultados demonstraram que a corrosão intersticial observada em todos os materiais ocorreu principalmente nas Soluções 3, 4 e 5, que continham uma elevada quantidade de água e impurezas. Algumas taxas de corrosão em tais soluções foram de 90-400 vezes maior do que os obtidos em EAC e EHC. Entre os materiais utilizados, zamac e aço baixo carbono foram os que sofreram ataque corrosivo grave. As propriedades

físico-químicas de soluções alcoólicas empregadas nos testes também mudaram, apresentando aumento principalmente nos valores de pH e condutividade.

Bhola e colaboradores [24] observaram (Figura 7) amostras de aço grau ASTM A-36 imersos por 48 h em etanol contendo diferentes concentrações de água e 19,4 mg/L de cloreto. As soluções etanólicas continham concentrações de água variando entre 3, 5, 7 e 10 % v/v de água e os resultados indicaram que o acréscimo da concentração de água no etanol resulta num aumento do tamanho dos pites e a redução de sua profundidade, que pode ser devido à transição da corrosão por pites para a corrosão uniforme, mostrando que o aço teve menor resistência à corrosão, com o aumento da concentração de água na solução.

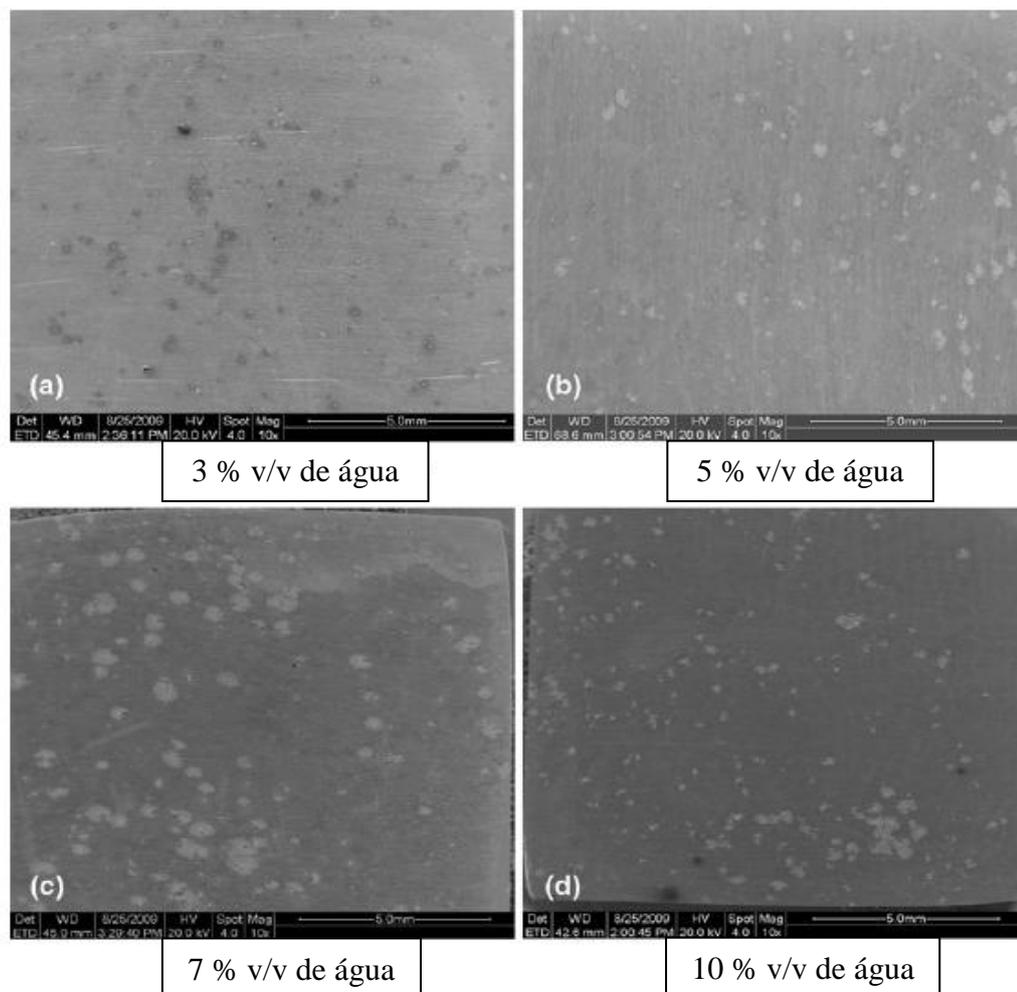


Figura 7: Micrografias obtidas por MEV do aço ASTM A-36 imerso 48 h em etanol contendo diferentes concentrações de água: (a) 3% v/v; (b) 5 % v/v; (c) 7% v/v e (d) 10% v/v, com 19,4 mg/L de cloreto em cada uma [24].

Em linhas gerais, os resultados dos trabalhos apresentados sobre a ação corrosiva do etanol em aços demonstraram que o controle de qualidade do etanol combustível é essencial, a fim de evitar danos das peças de motor e sistemas de armazenamento e transporte.

Os autores utilizam a densidade e aumento da área de pites como ferramenta quantitativa de análises, como pode ser visualizada na Tabela 1, onde há uma comparação entre diversas soluções etanólicas e suas ações sobre diferentes aços.

Tabela 1: Comparação entre autores com relação à corrosão manifestada em diferentes aços imersos em diversas soluções etanólicas.

Autores	Material base	Composição do etanol	Tempo de imersão em etanol	Tipo de corrosão	Principal causa da corrosão e suas consequências
Calvalcanti <i>et al.</i> [19]	Aço AISI 1010	- 93,2% etanol; - 4,8% água; - 1,2 mg/100 mL ácido acético; - 4,0 mg/100 mL aldeído; - 9,0 mg/100 mL éter; - 5,96 mg/L sulfato; - 1,97 mg/L cloreto; - álcoois superiores 29 mg/ 100 mL.	78 dias	Pites	Maior densidade de pites na presença de água com maiores concentrações de sulfato.
Sridhar <i>et al.</i> [20]	ASTM A-36	- 92,1% etanol; - 0,5% metanol; - 1,0% água; - 5mg/100 L resina removida por solvente; - 4,76% conteúdo desnaturante; - 32 mg/L cloreto inorgânico; - 0,1 mg/kg cobre; - 5,6 mg/kg ácido acético; oxigênio.	-	Sob tensão fraturante intragranular e intergranular	Oxigênio

Autores	Material base	Composição do etanol	Tempo de imersão em etanol	Tipo de corrosão	Principal causa da corrosão e suas consequências
Lou <i>et al.</i> [22,23]	Aço X-65	- 98,5% etanol; - 0,5% metanol; - 0; 1; 2,5; 5; 10; 50 e 100 % água; - 50 e 56 mg/L ácido acético; - 0, 32 e 160 mg/L cloreto de sódio; - oxigênio.	8 dias	Pites e Uniforme	<b>Água</b> Até 5% v/v maior densidade e tamanho de pites; Acima de 50% v/v há a transição de corrosão por pites para uniforme.  <b>Cloreto</b> Quanto maior % v/v menor a densidade de pites e há a formação de corrosão uniforme, porém o tamanho dos pites é maior.  <b>Acidez</b> Quanto menor % v/v menor será a densidade e tamanho dos pites.  <b>Oxigênio</b> Quanto maior % v/v maior a densidade e tamanho de pites.
Bhola <i>et al.</i> [24]	ASTM A-36	- 90 – 99 % etanol; - 1, 3, 5, 7 e 10 % água; - 19,4 mg/L cloreto.	48 h	Pites	Densidade e tamanho de pites aumentam com o aumento da % v/v água na solução.
O presente trabalho	Aço AISI 4140	- 94,5% etanol; - 1,0% metanol; - 4,5 % água; - 30 mg/L ácido acético; - 1,0 mg/kg cloreto; - 4,0 mg/kg sulfato; - 5,0 mg/kg ferro; - 2,0 mg/kg sódio.	141 dias	Pites	Quanto maior o tempo de exposição à solução etanólica, maior a densidade e tamanho de pites.

A mesma revela que impurezas como a água, os íons cloreto, íons sulfato, teor de acetato e gás oxigênio contidas no etanol combustível são fatores determinantes para o surgimento da corrosão em aços e por esse motivo devem ser monitoradas, visto que a adulteração, contaminação ou transporte e armazenamento inadequados podem aumentar a sua ação corrosiva.

## 2.2 Engenharia de Superfícies

A Engenharia de Superfícies foi definida por Tom Bell, como sendo a engenharia que aborda a aplicação de tecnologia tradicional ou inovadora, para alterar as propriedades de componentes e/ou materiais, gerando um novo material composto (conhecido como compósitos) que combina as características desejáveis da superfície modificada e do material de base no mesmo material.

Materiais compósitos são definidos como aqueles que possuem pelo menos dois componentes ou duas fases, com propriedades físicas e químicas claramente diferentes, em sua composição. Individualmente os constituintes do compósito conservam suas características, entretanto quando combinados formam um composto com propriedades impossíveis de se obter com apenas um deles. Alguns exemplos são as combinações de metais e polímeros, metais e cerâmicas ou polímeros e cerâmicas.

A crescente utilização desses compósitos e o desenvolvimento de novos materiais tem colaborado para otimização e a melhor utilização dos componentes (ferramentas, engrenagens, eixos, etc.) em diferentes aplicações [26]. Em 2001, Davis deliberou a Engenharia de Superfícies como sendo uma atividade interdisciplinar que se propõe a desenvolver modificações nas propriedades das superfícies de componentes de engenharia, de forma a aperfeiçoar sua aplicabilidade e seu desempenho. O seu conceito foi evoluindo com o tempo, deixando cada vez mais claro que a superfície de componentes de engenharia é uma ciência que necessita de estudo e pesquisa, uma vez que o desempenho insatisfatório destes decorre de falhas que ocorrem justamente a partir de suas superfícies. A corrosão, a oxidação, o desgaste e a fadiga são exemplos de falhas que se iniciam na superfície pela exposição do material e por uma maior propensão a degradação pelo meio, além da intensidade de carga aplicada na superfície.

Neste contexto, a engenharia desenvolveu uma área que estuda fenômenos que ocorrem a partir da superfície dos materiais, a engenharia de superfícies, que surgiu como uma solução para minimizar ou eliminar estas falhas superficiais, através do aperfeiçoamento das propriedades superficiais das mesmas, por meio da modificação somente microestrutural na região da superfície, ou também através de modificações na composição química do material adicionada as modificações microestruturas [27].

Nos materiais, os processos de modificação superficial podem ser mecânicos, físicos, químicos ou ainda um determinado revestimento que assumirá parcialmente as propriedades do material de base.

Conforme observado no esquema da Figura 8, a engenharia de superfícies é essencialmente classificada em duas áreas: a modificação superficial do material base e o processo de revestimento superficial.

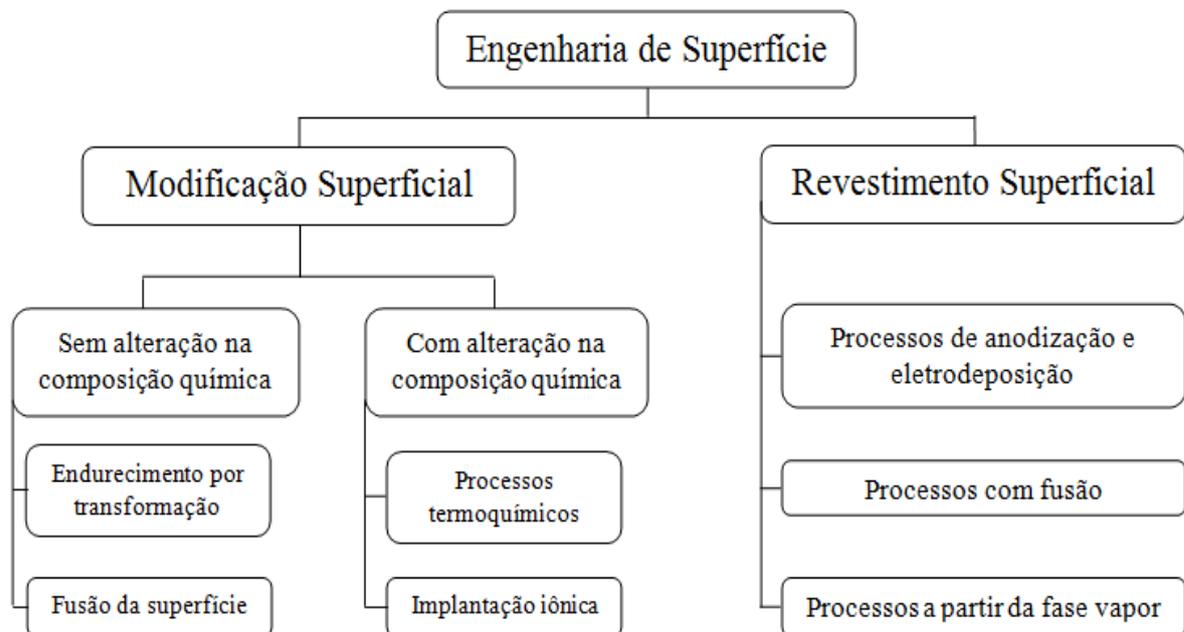


Figura 8: Esquema representativo apresentando as subdivisões da engenharia de superfícies [26].

A modificação superficial do material base pode se dar através de uma alteração gradual em termos de composição química, microestrutura e níveis de tensões no material, partindo-se da superfície para o núcleo. Os tratamentos térmicos, termoquímicos e mecânicos utilizados para essas modificações superficiais proporcionam um enriquecimento significativo nas propriedades tribológicas do material tratado [26]. Citam-se como exemplos de modificação superficial, os vários tipos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma, cementação, recozimento, normalização têmperas e revenido superficiais.

Em contrapartida, os processos de revestimento não envolvem a modificação gradual do material base, mas permitem através da deposição superficial, que os materiais sejam revestidos por múltiplas camadas, podendo-se controlar as espessuras das mesmas, bem como a sequencia dos seus componentes. Desta maneira, é geralmente uma transição mais efetiva na composição e propriedades, em comparação a modificação superficial. Revestimentos por soldas, pinturas, aspensão térmica, deposição física a vapor e eletrodeposição são alguns exemplos da utilização dos revestimentos superficiais [26,27].

### **2.3 Engenharia de Superfícies a plasma**

As técnicas as quais se incorporam plasmas têm por objetivo aumentar a resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão da superfície. Essa tecnologia vem substituindo gradativamente as técnicas convencionais em grande parte do campo de tratamentos superficiais.

As vantagens em relação aos tratamentos termoquímicos convencionais incluem: menor tempo de ciclo, maior versatilidade e eficiência energética, baixo consumo de gás, ausência de problemas ambientais pela inexistência de resíduos tóxicos, obtenção de superfícies sem a necessidade de acabamentos posteriores, entre outras [28].

O termo plasma foi aplicado pela primeira vez por Tonks e Langmuir, em 1929 [26], para descrever a região do interior de um gás ionizado e brilhante produzido por uma descarga elétrica em um tubo, o gás ionizado assim como todo o restante é eletricamente neutro.

O plasma é considerado o quarto estado da matéria, e pode ser definido como um gás ionizado, constituído por íons (positivos e negativos), elétrons e partículas neutras [29]. O que diferencia um plasma pouco ionizado de um gás é a alta energia das partículas ionizadas. Normalmente não existem gases ionizados na natureza. É preciso fornecer energia interna às espécies do gás neutro, sob a forma de energia de excitação de transições eletrônicas, para romper as forças eletrostáticas que unem os elétrons aos orbitais externos do núcleo atômico [26]. A condição para que um gás possa ser definido como plasma é que suas espécies carregadas eletricamente tenham um comportamento "coletivo", apresentando a mesma concentração de cargas positivas e negativas sendo, portanto um gás eletricamente neutro [30]. Entende-se por comportamento coletivo a capacidade de cargas livres se distribuírem espacialmente e de produzir uma perturbação eletrostática no gás, de maneira que o plasma é isolado desta perturbação e sua condição neutra é conservada. Pode-se citar como exemplos de plasma: o Sol e as estrelas, os plasmas naturais como as auroras Austral e Boreal, descargas atmosféricas (raios) e as lâmpadas fluorescentes [31].

As técnicas utilizadas neste trabalho são caracterizadas pelo bombardeamento de íons positivos no material, que serve como cátodo, onde existe a geração de uma descarga luminescente, o plasma [5]. Através disso, é possível manter um maior controle sobre a microestrutura do material tratado através do ajuste dos parâmetros de plasma, como por exemplo, a composição da atmosfera gasosa, a pressão, tensão, corrente, temperatura e tempo de processo [32,33].

## 2.4 Processos duplex de nitrocarbonetação e pós-oxidação a plasma

Buscando tratamentos ecologicamente corretos, com qualidade e eficiência, para proteção contra a corrosão e o desgaste de aços, os processos duplex de nitretação/nitrocarbonetação com pós-oxidação a plasma têm sido propostos [5,34].

A nitrocarbonetação é uma variação do tratamento termoquímico de nitretação a plasma. A estrutura da superfície de uma amostra de aço nitrocarbonetado por plasma é constituída por uma camada de compostos e uma camada de difusão.

A camada de compostos é a camada mais superficial e de maior dureza sendo a região onde as fases intermetálicas  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N) são formadas. Após há a formação da camada de difusão, que pode ser descrita como a microestrutura da matriz original, com alguma solução sólida e endurecimento pela precipitação de carbonitretos. Estes precipitados bloqueiam o movimento das discordâncias e os deslocamentos no plano dos átomos, causando o endurecimento do material. Após essas duas camadas, atinge-se então à dureza do material tratado [35]. Porém, a formação dessas camadas, assim como as durezas relativas de cada fase, altera-se de acordo com o material a ser tratado e podem ser controladas variando-se os parâmetros utilizados no processo.

No processo de nitrocarbonetação, acontece a difusão simultânea de nitrogênio e carbono pela superfície de materiais ferrosos e não ferrosos, ou seja, (zona ferrítica do diagrama de fases Fe-N) [28,31]. O tratamento utilizando gases que contém carbono, como o CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, e temperaturas abaixo de 590 °C.

O resultado é a formação de carbonitretos de ferro do tipo  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N);  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C, formadas na superfície do material (camada de compostos), sobre a zona de difusão do nitrogênio, sendo que a exata composição varia de acordo com a composição dos gases, temperatura e tempo de tratamento nos diferentes tipos de metais e ligas [28,35,36].

A camada composta pela fase  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ , melhora as propriedades superficiais, conferindo ao material resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão [37,38]. Além disso, apresenta grande resistência ao desgaste abrasivo e ao desgaste adesivo, enquanto a zona de difusão aumenta significativamente o limite de resistência à fadiga, especialmente em aços de baixa liga [35]. A incorporação de carbono na camada de compósitos não promove apenas a formação da fase  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ , mas mais importante que isso, confere a mesma, alta ductilidade [28].

O processo de oxidação é outra variação do processo de nitretação. Nesta etapa ocorre a incorporação de oxigênio na superfície de metais ferrosos e não ferrosos. A qualidade e principalmente as propriedades de resistência à corrosão podem ser melhoradas realizando-se a nitrocarbonetação do material e em seguida o processo de oxidação a plasma, no mesmo equipamento [28,39].

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 [38].

A camada formada consiste duas fases: a magnetita, que é um óxido com íons ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e ( $\text{Fe}^{3+}$ ), com boa estabilidade química, alta resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito e a fase hematita, que também é um óxido estável ( $\text{Fe}^{3+}$ ), mas que possui baixa resistência à corrosão por compor uma superfície mais rugosa, além de proporcionar baixa resistência mecânica [36,37]. Por esse motivo, esta última fase deve ser evitada.

Adquire-se então, a camada mais externa do material, conhecida como camada de compostos, passa a ser constituída pelas fases  $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{N},\text{C})$  e/ou  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$  seguida da camada de difusão onde a fase ferrítica encontra-se satura em nitrogênio e carbono. Após o processo de pós-oxidação, existe a formação da camada de óxidos que consome uma parte

da camada de compostos e que pode ser constituída por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{FeO}$ , ou uma combinação destas.

O processo duplex de nitrocarbonetação com posterior oxidação a plasma tem sido proposto em substituição aos revestimentos convencionais, por oferecer várias vantagens, tais como: ser um processo ecologicamente correto, possuir leis regulamentadas, melhor responsabilidade social, por ser uma técnica bastante versátil, pois, admite realizar o processo de nitreção/nitrocarbonetação com posterior oxidação no mesmo equipamento, e ainda exigir baixas temperaturas ao longo do processo não afetando, assim, o material tratado [29].

É um método escolhido principalmente para componentes que sofrem ações corrosivas e tribológicas, tais como engrenagens, eixos e rolamentos, devido à combinação de resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito da camada de óxidos e de resistência ao desgaste da camada nitrocarbonetada [36].

## CAPÍTULO III

---

### 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) consiste em determinar a intensidade da radiação difratada por uma amostra em função da sua posição angular em relação ao feixe incidente. Com a identificação da intensidade de radiação, é possível obter a estrutura eletrônica e a estrutura cristalina do material analisado. Além de obter informações sobre o tamanho, orientação e perfeição dos cristais que compõem a estrutura cristalina do material analisado [40].

A difração ocorre quando um feixe de raios X interage com os elétrons de átomos ou íons arranjados em uma estrutura cristalina. Quando os átomos estão regularmente espaçados em uma estrutura cristalina e o comprimento de onda do feixe incidente tem o tamanho deste espaçamento, irão ocorrer interferências construtivas em certas direções e destrutivas em outras direções.

Quando o elétron acelerado colide com o material, "arranca" um elétron de uma camada mais interna, geralmente a camada K, permitindo a formação de uma vacância na mesma. Há então o preenchimento dessa vacância com outro elétron pertencente à camada mais externa, que por possuir maior energia libera este excedente na forma de fóton de raios X. A difração de raios X é uma consequência do espalhamento desses fótons, que podem ser direcionados e colimados, formando um feixe de raios X [41].

O resultado dessas difrações construtivas pelos planos cristalinos gera um difratograma com picos de intensidades, em ângulos de incidência específicos, que corresponde às diferentes estruturas cristalinas presentes nas amostras analisadas. As fases

presentes em um determinado material são identificadas com auxílio de difratogramas padrões, através da comparação direta da distância interplanar ( $d$ ) e da intensidade relativa do feixe difratado, como esquematizado na Figura 9.

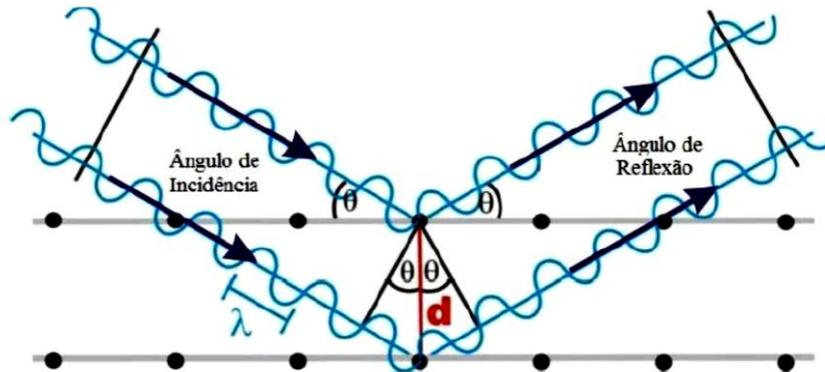


Figura 9: Esquematização da Lei de Bragg [41].

Considerando que os planos paralelos da rede são separados por uma distância  $d$ , a diferença de caminho percorrida pelos feixes refletidos é  $2d \sin \theta$ , e como a interferência construtiva acontece somente quando a diferença de caminho for igual a múltiplos inteiros do comprimento de onda do feixe, temos a conhecida Lei de Bragg que é expressa pela equação:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (9)$$

Onde:  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de difração,  $n$  é o número inteiro correspondente à ordem de difração e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidente.

Os instrumentos de medida mais habituais são conhecidos como difratômetros. O difratômetro, apresentado na Figura 10, é composto basicamente de um tubo que emite os feixes de raios X, um porta amostra e um detector. O tubo de raios X varia o seu ângulo em  $\theta$  em relação à amostra e o detector varia o seu ângulo em  $\varphi$  em relação ao feixe de raios X, onde  $\varphi = 2\theta$ .

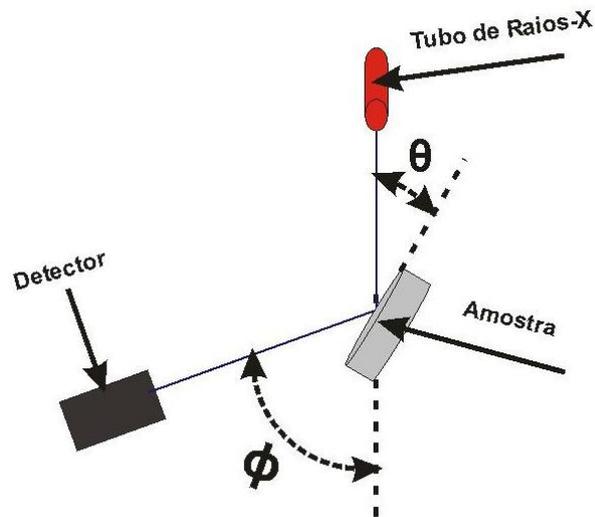


Figura 10: Esquema simplificado de um Difratorômetro de Raios X [41].

Os feixes de raios X são emitidos em diferentes ângulos  $\theta$  e após interação com o material é detectado o número de eventos referentes a cada ângulo  $\theta$ , denominado intensidade ou contagem. Colocando-se a intensidade em função do ângulo de espalhamento ( $\varphi = 2\theta$ ), obtém-se o difratograma.

### 3.2 Nanoindentação

Dureza é a propriedade mecânica de um material e sua medida indica a resistência do material à deformação localizada através de uma pequena penetração ou um arranhão [42].

A indentação instrumentada é uma ferramenta muito útil para medir propriedades mecânicas (elásticas e plásticas) de materiais com superfícies modificadas, filmes finos, revestimentos e materiais em geral em escala de força ou de profundidade muito pequena (micrométrica) [33, 43, 44].

A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material controlando e registrando os valores da carga aplicada e da profundidade de penetração.

Como ilustrado na Figura 11, existe uma curva de carga aplicada ( $P$ ) versus deslocamento ( $h$ ), utilizando, normalmente, o método desenvolvido por Oliver e Pharr.

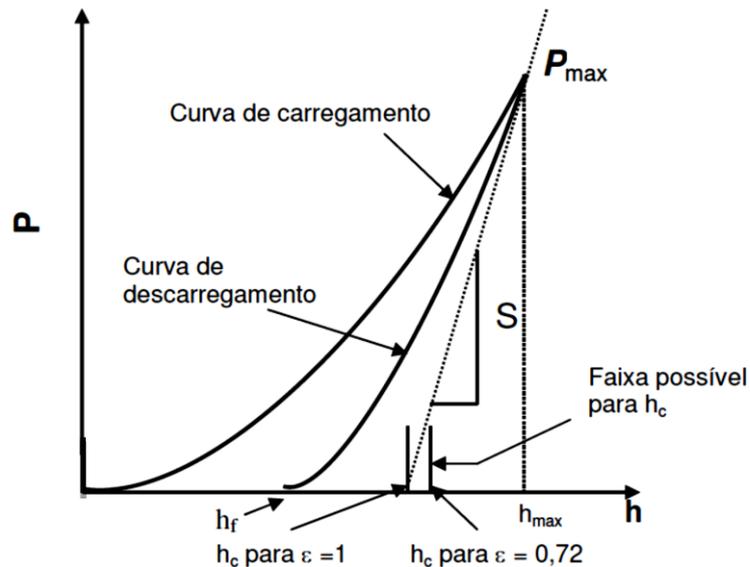


Figura 11: Representação esquemática da curva típica de carregamento/descarregamento [45].

O valor de dureza é resultado da curva carga e descarga como se observa na Figura 12.

Essas curvas fornecem o conhecimento sobre certo ensaio, servindo para caracterizar a amostra [45].

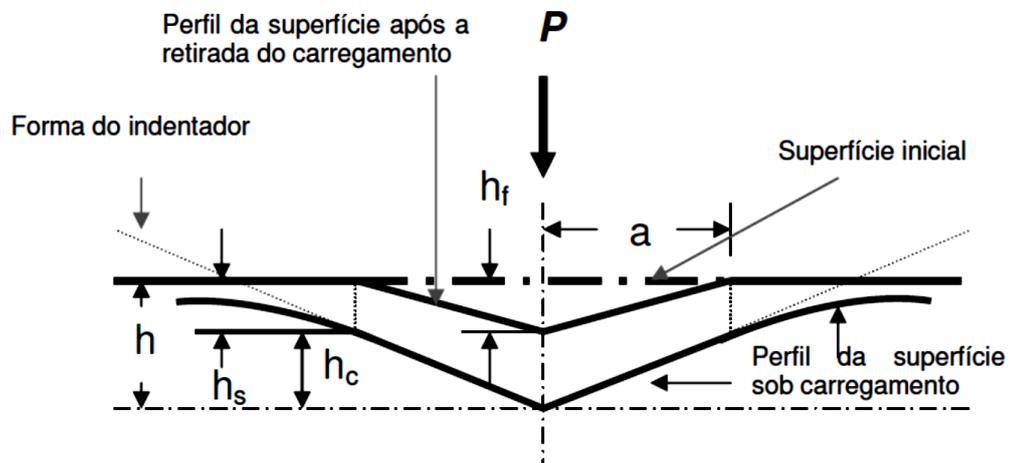


Figura 12: Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato [45].

Onde:

$h_f$ : profundidade de impressão residual (depois da recuperação elástica);

$h_c$ : profundidade de contato (onde o indentador está realmente em contato com o material);

$h_s$ : profundidade de depressão da amostra ao redor do indentador ( $h_s = h - h_c$ );

$h_{max}$ : profundidade máxima de penetração no indentador;

$h_p$ : profundidade por extrapolação.

Portanto, no ensaio de nanoindentação, a dureza é definida como a carga máxima ( $P_{max}$ ) de penetração dividida pela área de contato ( $A_c$ ) sob essa carga máxima (Equação 10), é a pressão média que um material pode suportar sob uma determinada carga [46].

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (10)$$

Para uma ponta piramidal perfeita, por exemplo, com três faces tipo Berkovich, a área de contato é obtida pela Equação 11:

$$A = 24,5hc^2 \quad (11)$$

Vários tipos de penetradores podem ser utilizados. Os mais empregados são os piramidais, mas os esféricos e cônicos também são eventualmente utilizados. Em testes de indentações em revestimentos, os penetradores pontiagudos são os eleitos, pois comportam que as propriedades de revestimentos bem finos sejam medidas [44].

A medição de propriedades elásticas tais como o módulo de elasticidade, além da medição da dureza ( $H$ ) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos e a possibilidade de dispensar a visualização da impressão residual plástica para a medição da área de contato,

são algumas das vantagens da técnica de indentação instrumentada com relação aos métodos convencionais de medição de dureza.

### **3.3 Microscopia Óptica (MO)**

A microscopia óptica é uma técnica de caracterização de materiais, utilizada principalmente por ser rápida, simples e econômica.

Os microscópios ópticos são instrumentos com capacidade máxima de magnificação de aproximadamente 1500 a 2000 vezes, sendo o limite da observação com luz visível. O microscópio apresenta essencialmente dois sistemas de lentes convergentes: a objetiva e a ocular [47,48]. A objetiva é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto que é observado. A ocular, também formada por lentes convergentes, funciona como uma lupa, que fornece uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou pela objetiva.

A objetiva e a ocular são dispostas nas extremidades de um cilindro oco, constituindo a coluna do microscópio e que possui a capacidade de se aproximar ou afastar da amostra para que se tenha a focalização perfeita. Vinculando os dois conjuntos de lente, permanece um tubo óptico de comprimento óptico padronizado, comumente com 160 mm [49].

A potência do microscópio é resultado do produto da ampliação linear da objetiva pela potência da ocular, seu valor será elevado quando as distâncias focais da objetiva e ocular forem pequenas. O esquema mostrando os múltiplos elementos que compõe o microscópio óptico está apresentado na Figura 13.

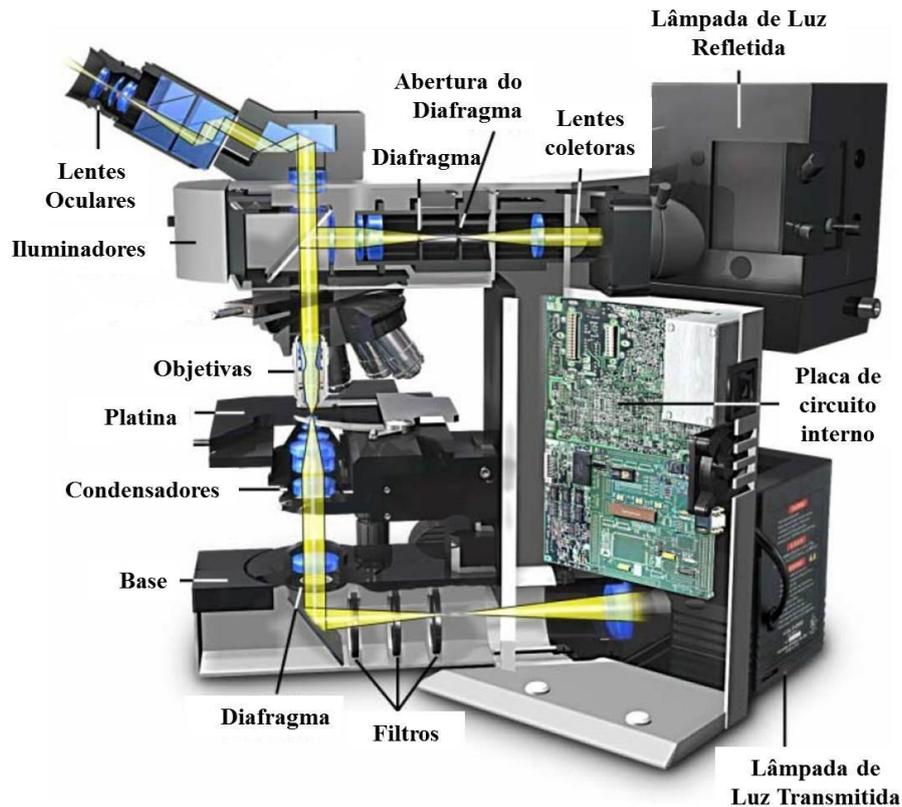


Figura 13: Principais componentes de um microscópio óptico moderno configurado para trabalhar com luz transmitida e refletida [49].

Neste tipo de microscópio, a observação de metais não é realizada com luz transmitida, uma vez que os elétrons da camada condutora dos metais interagem intensamente com os fótons, tornando-os pouco transparentes. Por isso, através de sistemas de iluminação do próprio tubo, emprega-se a iluminação por meio de luz refletida. Além das técnicas comuns de iluminação, frequentemente é utilizada na microscopia óptica a propriedade de luz polarizada, com o intuito de obter efeitos especiais e identificar fases [49].

Com a evolução do conhecimento científico básico em física óptica e a expansão dos campos de aplicação de microscopia na área de materiais, no campo da microscopia óptica foram desenvolvidos instrumentos cada vez mais poderosos, com uma gama de técnicas de contraste, que aliadas ao surgimento de software especializado e acessórios para processamento e análise de imagem, tornaram a microscopia uma ferramenta imprescindível na ciência moderna.

### 3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos instrumentos mais versáteis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos, fornecendo rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos dos mesmos [50].

A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) fornece imagens de até 300.000 vezes de aumento, permitindo uma análise mais minuciosa dos compostos e das fases formadas no material, se comparada à microscopia ótica [50].

A Figura 14 mostra que o MEV consiste basicamente de uma coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de magnificação), da unidade de varredura, da câmara a vácuo com porta amostra aterrado, sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

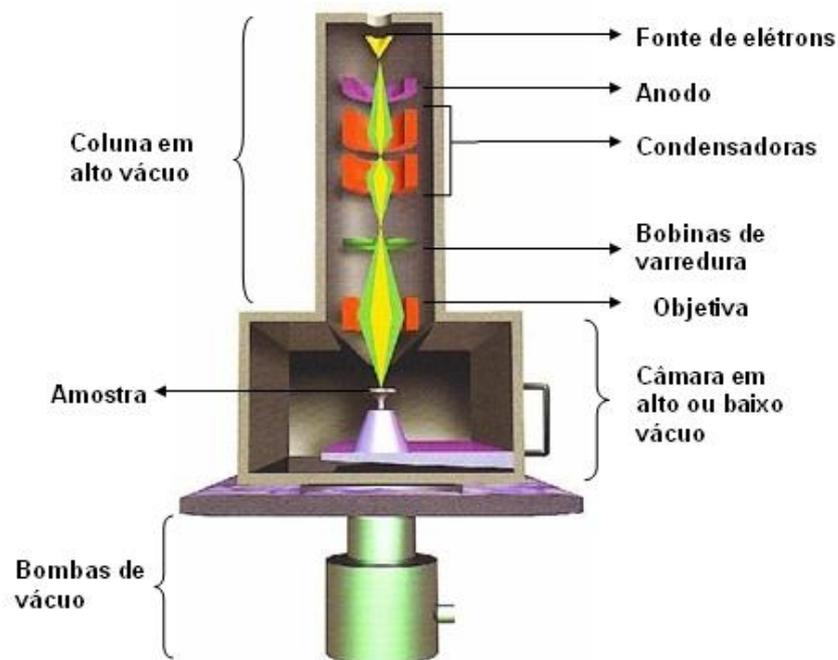


Figura 14: Representação esquemática dos componentes básicos do MEV [51].

O canhão de elétrons é constituído por um filamento aquecido em alto vácuo, que é utilizado para a geração do feixe de elétrons, pois possui energia suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons que explore a superfície da amostra.

A incidência do feixe sobre a superfície promove a excitação dos átomos do material gerando múltiplos efeitos como a emissão de elétrons Auger, elétrons primários e secundários, retroespalhados, transmitidos e absorvidos como de raios X e cátodo-luminescência [50].

A modulação do brilho dos elétrons retroespalhados e secundários geram uma imagem da amostra, que é produzida através da variação de intensidade desses elétrons emitidos pela amostra. Sendo estes elétrons secundários e/ou retroespalhados, entre os diversos sinais emitidos pela amostra, os mais utilizados para a formação de imagens.

Os elétrons secundários (ES) são elétrons que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas com o feixe eletrônico. São considerados elétrons de baixa energia, inferiores a 50 eV, e formarão imagens com alta resolução, na ordem de 3 à 5 nm [50].

Já os elétrons retroespalhados (ERE) têm seus sinais resultantes de uma sequência de colisões elásticas com os núcleos dos átomos constituintes da amostra. A imagem gerada por esses elétrons provê informações diferentes em relação ao contraste que originam, pois além de uma imagem topográfica, pode-se obter uma imagem com diferentes tons de cinza que estão relacionados à composição da amostra [50]. Cabe ressaltar, que a topografia gerada pelos ERE não apresentam uma boa resolução quando comparada a gerada pelos ES.

### 3.5 Espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDS)

A técnica de espectroscopia por dispersão de raios X (EDS ou EDX) é um dos recursos do MEV que permite a análise composicional dos materiais. Esta técnica de microanálise eletrônica consiste na medida de raios X característicos e emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. Como as linhas de raios X característicos são específicas pra cada estrutura da amostra e cada elemento possui uma única estrutura atômica, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação [52].

A emissão de raios X é estimulada através da incidência de um feixe com alta energia de elétrons secundários sobre a amostra, pois em repouso, um átomo dentro da amostra tem seus elétrons em estado não excitado, em níveis de energia discretos. Então quando o elétron do feixe incidente interage com os elétrons de camadas mais interna causa a ejeção do mesmo, deixando uma vacância nesta camada. Um elétron de um nível superior de maior energia preenche essa vacância, e a diferença de energia entre o reservatório de maior energia e do reservatório de menor energia pode ser liberada na forma de raios X, como pode ser observado na Figura 15.

A quantidade e a energia dos raios X emitidos a partir da amostra são medidas por um espectrômetro de energia dispersiva. Dessa forma se pode obter a composição química da amostra pela diferença de energia entre os dois reservatórios e pela estrutura atômica do elemento a partir do qual foram emitidas, sendo estas características da energia dos raios X [52].

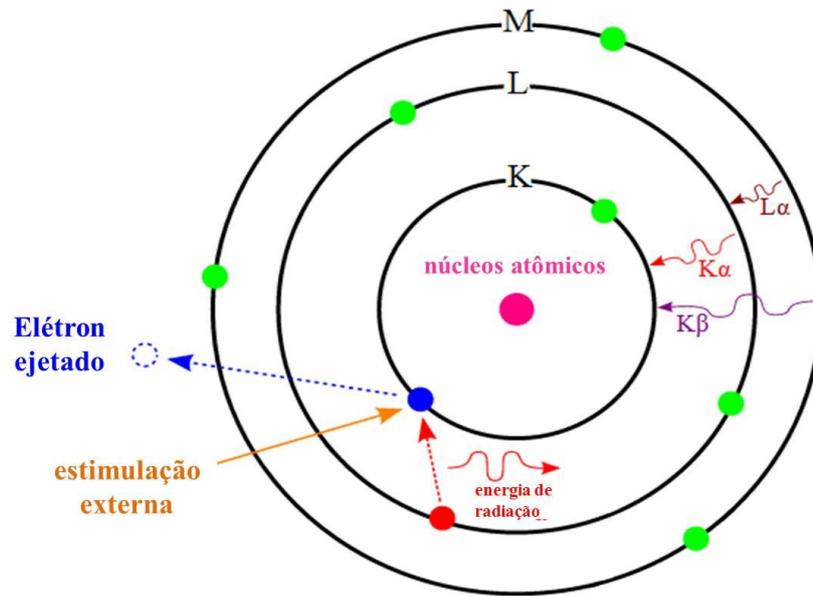


Figura 15: Princípio do EDS, com elétron migrando para banda de valência de menor energia e liberando raios X.

Desvios do processo ideal de detecção dos raios X resultam no aparecimento de artefatos, principalmente alargamento, distorção e sobreposição dos picos, alterando a exatidão das análises.

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia em determinado domínio energético. Portanto, é importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se quer analisar.

## CAPÍTULO IV

---

### 4 MÉTODOS E TÉCNICAS

#### 4.1 Preparação das amostras

Para execução dos ensaios de corrosão, foram usadas amostras do aço de baixa liga AISI 4140. Este aço exibe temperabilidade relativamente alta. Mesmo apresentando uma soldabilidade ruim, possui excelente forjabilidade, usinabilidade aceitável e boa resistência à fadiga e à torção [53]. O aço AISI 4140 é empregado na indústria mecânica e automotiva na execução de componentes que necessitem de elevada dureza, resistência e tenacidade, como por exemplo, engrenagens, anéis, peças para equipamentos de perfuração de petróleo.

Inicialmente, as barras de aço carbono AISI 4140 foram adquiridas na empresa Favorit de Caxias do Sul – RS, com tratamento térmico de recozimento prévio. A composição química padrão do material está descrita na Tabela 2, informada pelo fornecedor.

Tabela 2: Composição química do aço carbono AISI 4140.

<b>Elemento</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>
<b>% (wt)</b>	0,43	0,35	1,00	0,03	0,04	1,10	0,25

As barras possuíam diâmetro de 10 mm e após serem cortadas com aproximadamente 5 mm de espessura, as mesmas foram lixadas (em apenas uma das seções e nas laterais) com várias granulometrias (250, 320, 400, 600 e 1200 mesh) e em seguida, polidas com pasta de diamante de 3  $\mu$ m. Posteriormente, as amostras foram limpas em solvente orgânico (acetona P.A.) em banho de ultrassom durante 30 min e secas em ar quente. Após a limpeza, as amostras foram submetidas aos tratamentos de nitrocarbonetação e pós-oxidação a plasma, descritos no próximo item.

## 4.2 Nitrocarbonetação e pós-oxidação a plasma

O processo de nitrocarbonetação das amostras foi realizado em um equipamento que gera uma descarga luminescente, mostrado na Figura 16. Este foi projetado e construído pela equipe do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Trata-se de uma câmara construída em aço inoxidável austenítico 304, operada com uma fonte DC de tensão contínua com uma tensão de saída ajustável de 0 a 1000V e corrente de intensidade ajustável de 0 – 0,5 A. A pressão é medida por um sensor de pressão Pirani. Para o aquecimento foram utilizadas resistências com uma potência de 350 W fabricadas sob medida pela RESISTEC<sup>®</sup>, empresa de Caxias do Sul – RS.

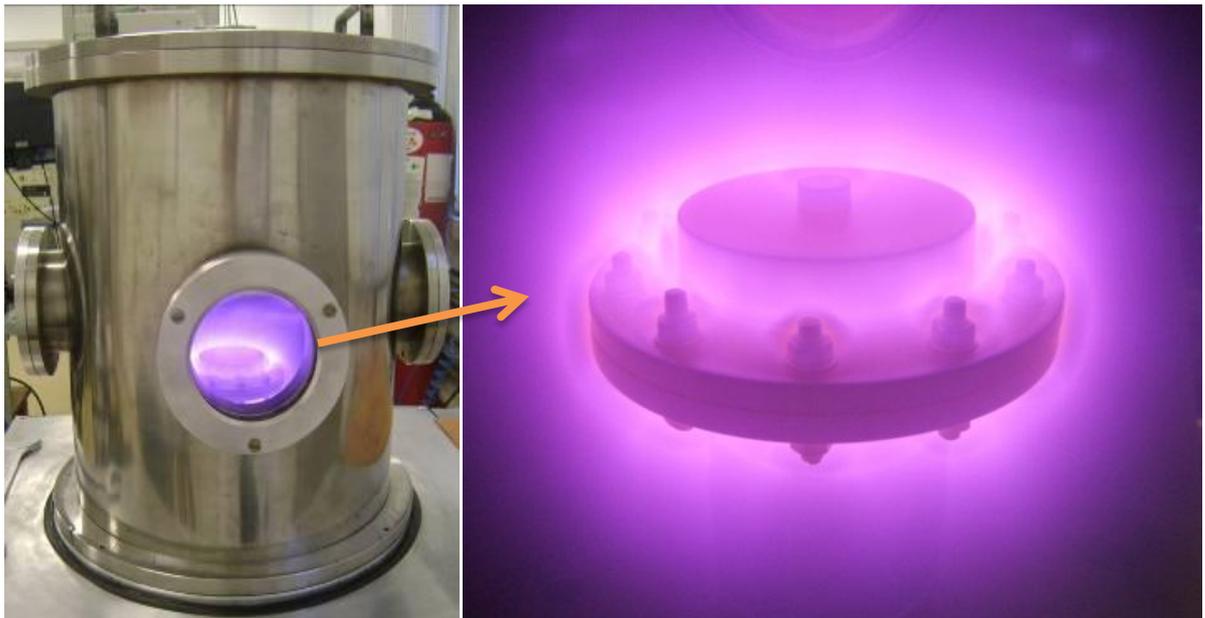


Figura 16: Equipamento de processos a plasma do LESTT da UCS.

As condições de operação do processo de nitrocarbonetação a plasma estão informadas na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de processo utilizados na nitrocarbonetação a plasma.

Parâmetro	Valor
Pressão de Base (mbar)	$2,6 \times 10^{-2}$
Pressão de Trabalho (mbar)	$1,25 \times 10^0$
Tempo de nitretação (h)	5
Temperatura (°C)	550
Proporção dos gases N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> (%)	9:1
Proporção do gás CH <sub>4</sub> (%)	3
Corrente (mA)	300
Fonte	DC contínua

Após o processo de nitrocarbonetação, as amostras foram submetidas ao processo de pós-oxidação a plasma, sequencialmente, no mesmo equipamento apresentado no item anterior e sem exposição à atmosfera. Com a intenção de estudar o efeito do tempo de tratamento do processo nas superfícies das amostras que posteriormente seriam imersas em EHC simulado, variou-se o tempo de pós-oxidação a plasma das mesmas. A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados na pós-oxidação a plasma.

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

Parâmetro	Valor
Pressão de Base (mbar)	$2,6 \times 10^{-2}$
Pressão de Trabalho (mbar)	$2 \times 10^0$
Tempo de oxidação (min)	30; 90; 120; 150 e 180
Proporção dos gases N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> (%)	6,5:1
Proporção do gás H <sub>2</sub> (%)	2,5
Temperatura (°C)	480
Corrente (mA)	300
Fonte	DC contínua

### 4.3 Caracterização da Camada Modificada

O estudo da estrutura cristalina das superfícies modificadas a plasma foi realizado mediante análises de difração de raios X, utilizando-se uma faixa de ângulo  $2\theta$  de  $30^\circ$  a  $90^\circ$ , tempo de integração de 5 s por ponto, com incidência rasante, em um difratômetro de raios X marca Shimadzu, modelo XRD-6000. Para o estudo da morfologia e da microestrutura das camadas modificadas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura marca Shimadzu, modelo SM – 550. Os ensaios de nanodureza das amostras foram realizados em um nanodurômetro marca Micro Materials LTDA, modelo Nano Test 600.

### 4.4 Ensaios de Imersão em Etanol

Para avaliação do processo de corrosão, ensaios de imersão expondo as superfícies modificadas ao etanol foram realizados. Neste trabalho, uma solução simulada de etanol hidratado combustível foi preparada. A Tabela 5 apresenta a composição do EHC produzido, a qual segue as especificações estabelecidas no Regulamento Técnico N°3/2011 sendo esse parte integrante da Resolução ANP N°7 [4]. Estabeleceu-se que o EHC produzido e usado nos ensaios de imersão iria conter a porcentagem máxima de impurezas possível perante legislação vigente.

Tabela 5: Composição etanol hidratado combustível simulado, baseado no Regulamento Técnico N°3/2011 [4].

<b>Etanol (%v/v)</b>	<b>Metanol (%v/v)</b>	<b>Água (% v/v)</b>	<b>Ácido acético (mg/L)</b>	<b>Cloreto (mg/kg)</b>	<b>Sulfato (mg/kg)</b>	<b>Ferro (mg/kg)</b>	<b>Sódio (mg/kg)</b>	<b>pH</b>
<b>94,5</b>	<b>1,0</b>	<b>4,5</b>	<b>30,0</b>	<b>1,0</b>	<b>4,0</b>	<b>5,0</b>	<b>2,0</b>	<b>6,19</b>

Os testes de imersão foram realizados com base na norma NBR 8265/1983 [53], a 22°C e em duplicata para cada uma das diferentes condições de tratamento termoquímico duplex. A Figura 17 mostra como foi realizado o teste. O aparato experimental consistia em um recipiente de vidro de 30 mL, onde as amostras foram totalmente imersas em EHC simulado. A vedação foi realizada utilizando-se uma tampa que era inerte ao meio, provida de um respiro, sendo este, um capilar de vidro para entrada e saída de ar.

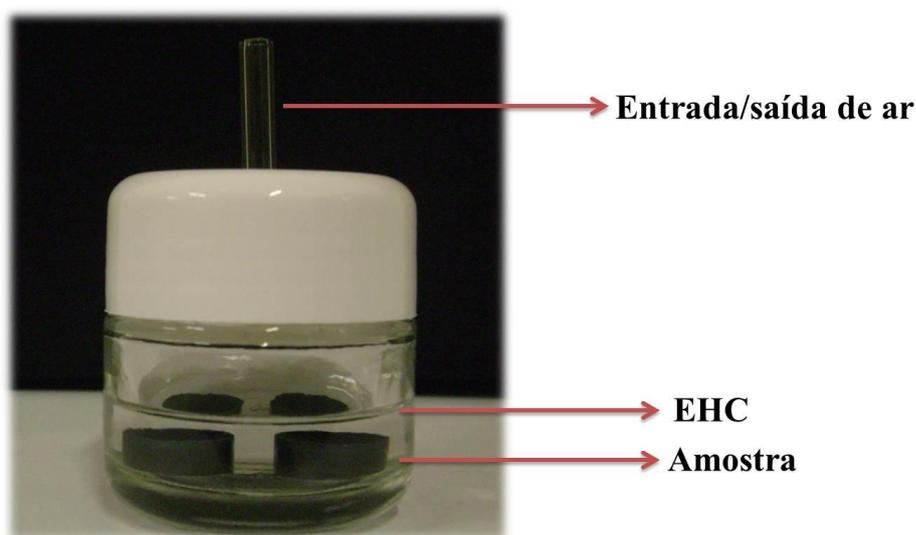


Figura 17: Aparato experimental para ensaio de imersão em EHC simulado.

O monitoramento da manifestação e classificação do tipo de corrosão foi realizado com o auxílio do microscópio óptico, modelo A1 marca Zeiss Axio Scope e microscópio eletrônico de varredura, além da análise de massa total das amostras, em intervalos de tempo de 7 dias.

Por meio do software do microscópio óptico pode-se obter automaticamente, através do contraste da imagem, a contagem de eventos e a identificação da corrosão do tipo pite, auxiliando também nas avaliações de densidade e tamanhos dos mesmos. A Figura 18 é um exemplo de como o software contrasta a imagem, sendo possível a análise da quantidade de eventos (pites) e tamanho dos mesmos (a linha verde que circula os eventos é gerada para informar o tamanho dos pites), gerando então, uma tabela com esses dados (quantidades e

área dos pites). Para a realização do cálculo do desvio padrão selecionou-se cinco imagens em distintas regiões para todas as diferentes amostras a cada semana.



Figura 18: Exemplo da contagem e tamanho de eventos em uma imagem, gerados automaticamente através do software do MO.

Finalmente, as técnicas de MEV e EDS foram usadas para determinar um mecanismo de resistência à corrosão em função do tempo de pós-oxidação mediante o estudo da microestrutura, morfologia e análise química qualitativa das superfícies modificadas no topo e em seção transversal, antes e após os ensaios de imersão.

## CAPÍTULO V

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 Caracterização das camadas nitrocarbonetadas e pós-oxidadas a plasma

##### 5.1.1 Estruturas cristalinas das camadas modificadas

A Figura 19 mostra em geometria rasante, os picos que representam as fases cristalinas presentes no material tratado mudando-se os tempos de tratamento na pós-oxidação. A análise dos difratogramas foi realizada através da consulta de padrões de difração *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Os padrões utilizados foram: para a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ficha 35000, para a fase  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ , fichas 20389 e 20390, para a fase  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ , ficha 40766 e para a fase  $\text{Fe}_3\text{C}$ , ficha 99017.

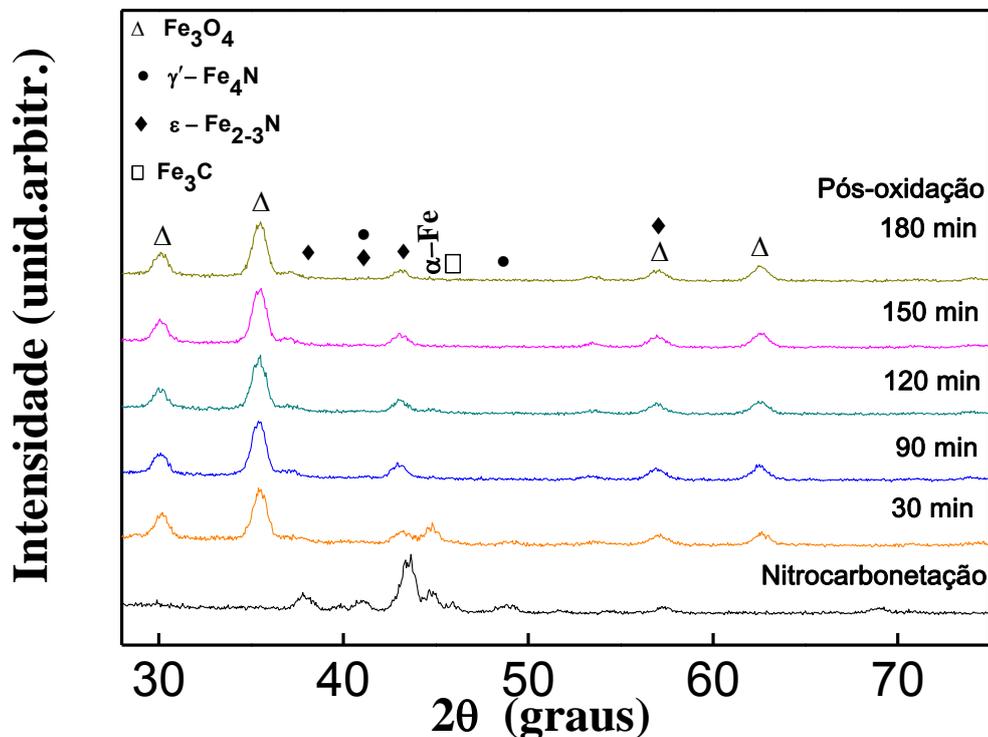


Figura 19: Difratograma referente aos diferentes tempos de tratamento na pós-oxidação a plasma.

No difratograma foram identificadas as fases  $\alpha$ -Fe(N,C),  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>(N,C) e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(N,C) obtidos durante a nitrocarbonetação. Foi identificada também a fase magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) formada durante o processo de pós-oxidação, livre da fase hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Além disso, percebe-se que, com o aumento do tempo de processamento pós-oxidação a plasma, há um aumento na proporção de magnetita. Finalmente, foi identificado um pequeno pico em 45,8°, contribuição referente à fase cementita ( $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C). É importante ressaltar que a presença da fase magnetita fornece alta estabilidade química à superfície do material devido à resistência à corrosão, como também um bom desempenho tribológico devido ao baixo coeficiente de atrito [6,12,36,54].

### 5.1.2 Morfologia e microestruturas das camadas modificadas

As Figuras 20a e 20b apresentam, em seção transversal, a microestrutura do aço AISI 4140 nitrocarbonetado e nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 90 min, respectivamente. Para estas análises as amostras foram seccionadas em seção transversal, passando por uma solução de Nital (5%) para revelar as fases presentes. Observa-se a presença de uma camada de compostos espessa e uniforme, formada pelos nitretos de ferro  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N (segundo DRX) tanto na Figura 20a como na Figura 20b. Na Figura 20b, além da camada de compostos, observa-se a presença de uma camada fina externa que se identifica como a camada oxidada e está constituída por magnetita.

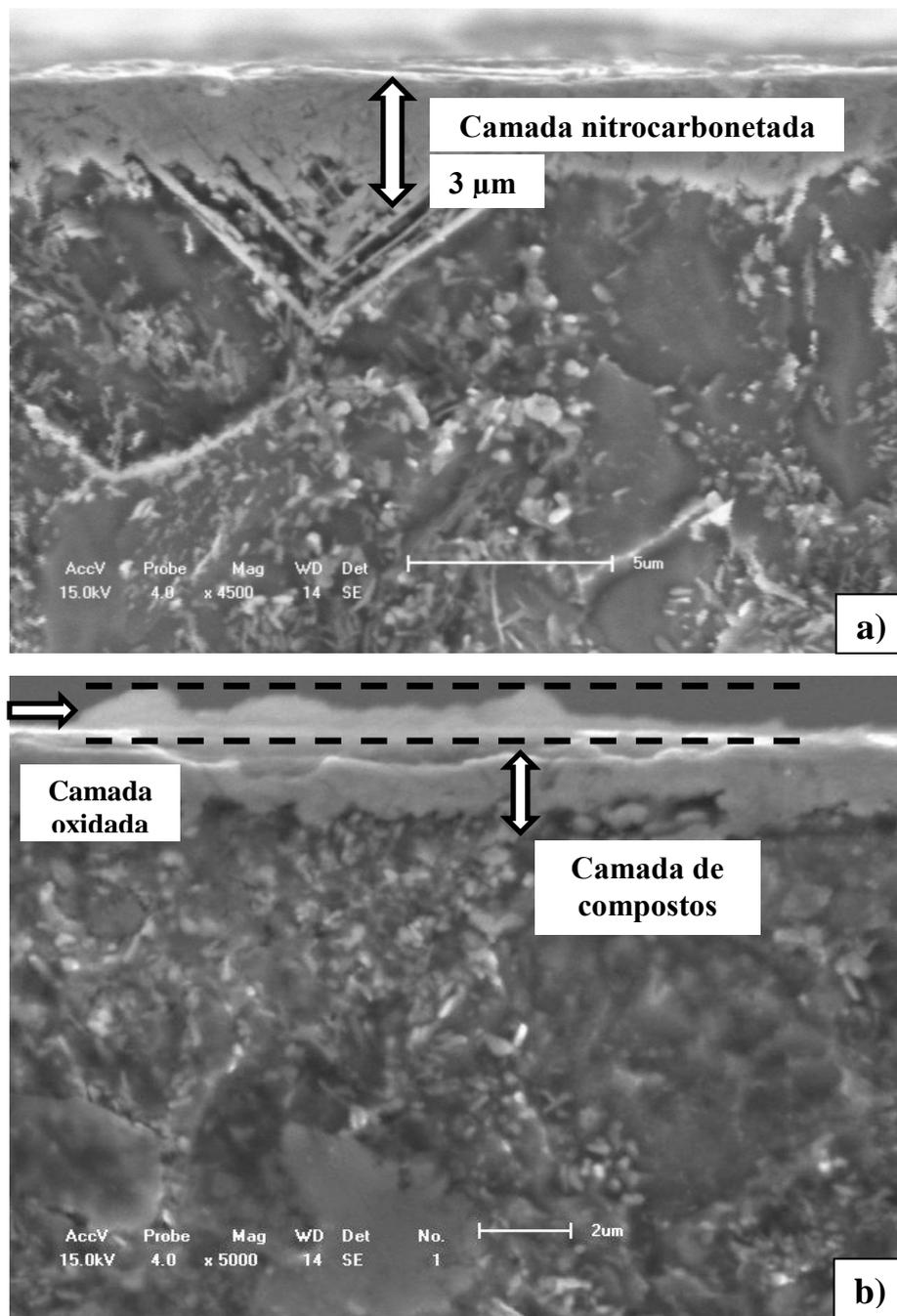


Figura 20: Micrografias obtidas por MEV em seção transversal do aço AISI 4140 a) somente nitrocarbonetado e b) nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 90 min.

### 5.1.3 Nanodureza

A Figura 21 mostra as medidas de nanodureza das amostras sem tratamento, somente nitrocarbonetada e nitrocarbonetadas e pós-oxidadas durante 30, 90 e 120 min de pós-oxidação a plasma, em uma profundidade constante de 200 nm. Nota-se uma evolução

decrecente da dureza como uma função do tempo de oxidação. Por conseguinte, observa-se que a amostra nitrocarbonetada possui uma dureza mais elevada se comparada com as amostras nitrocarbonetadas seguidas de pós-oxidação. Isto se deve ao fato de que a dureza dos carbonitretos é superior à dureza dos óxidos de ferro.

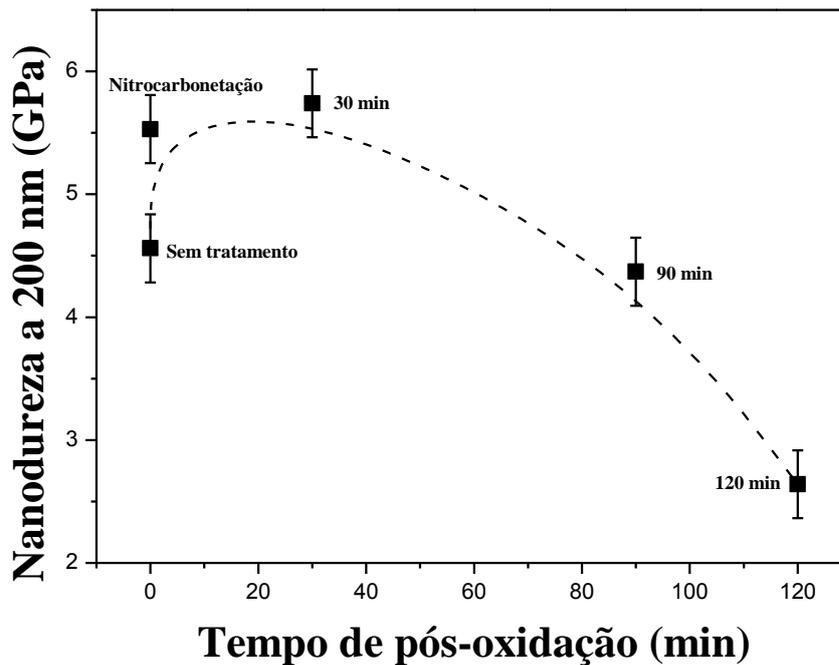


Figura 21: Perfis de nanodureza das amostras tratadas a plasma em profundidade constante de 200 nm.

## 5.2 Ensaios de imersão em EHC e avaliação da corrosão

### 5.2.1 Monitoração e identificação do tipo de corrosão

A monitoração das amostras quanto à resistência à corrosão foi realizado através do ensaio de imersão em EHC simulado, e foi acompanhada durante 77 dias, com o controle e registro de imagens no MO e MEV semanalmente. A partir de 77 dias, a corrosão passou a ser generaliza.

As Figuras 22a-e correspondem às superfícies do aço AISI 4140 do aço sem nenhum tratamento. Nota-se na imagem 22a obtida por MO o aspecto do aço polido. A partir da

Figura 22b, correspondente a 7 dias de imersão em EHC simulado, nota-se a formação de pites na superfície do material. O aumento do tempo de exposição ao EHC simulado provoca o aumento no tamanho e na quantidade total de pites, como pode ser visualizado nas Figuras 22b-e.

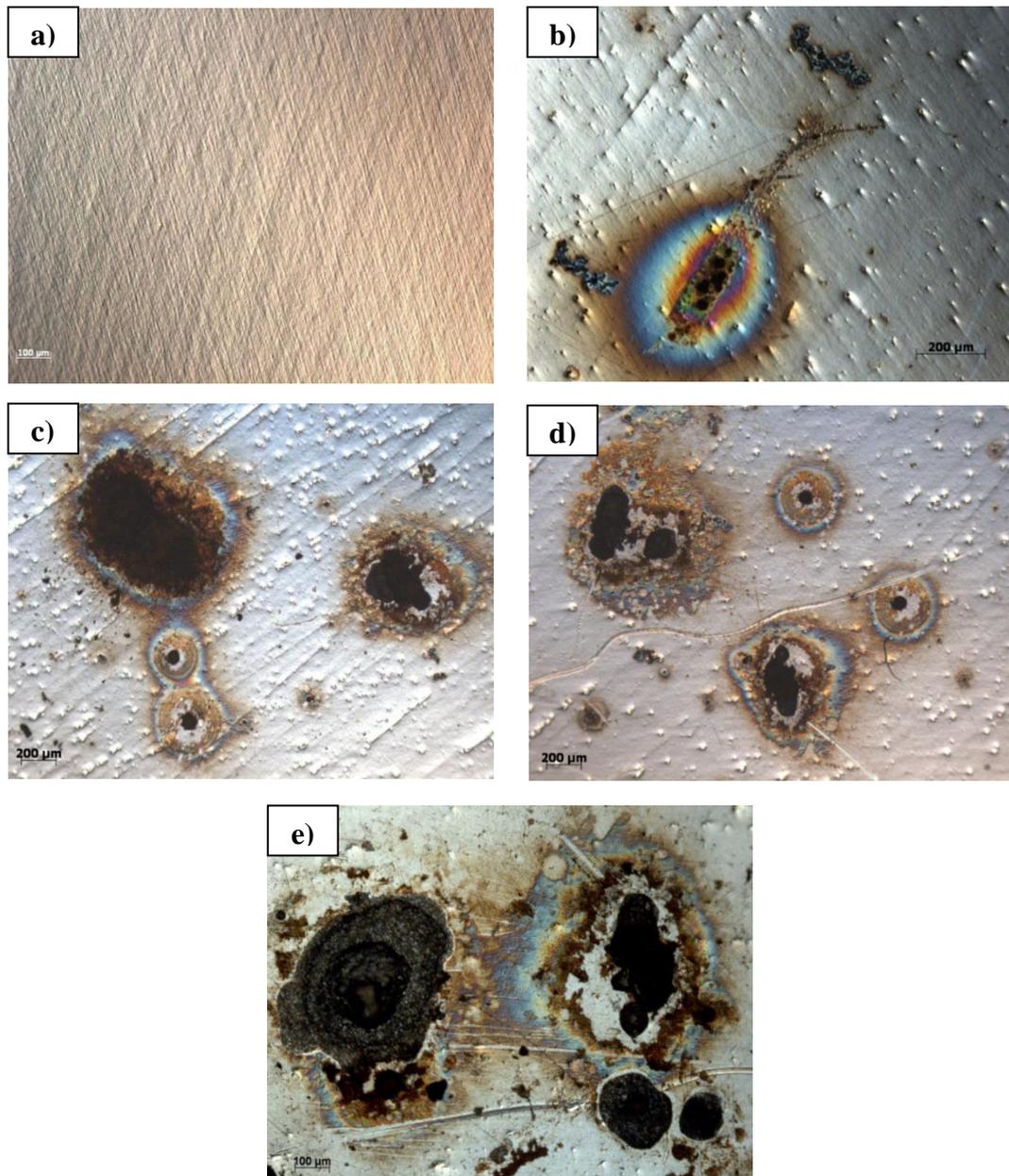


Figura 22a-e: Imagens obtidas por MO: (a) aço AISI 4140 sem tratamento; e após imersão do mesmo em EHC simulado durante: (b) 7 dias; (c) 14 dias; (d) 21 dias; (e) 77 dias.

As Figuras 23a-e correspondem às superfícies da amostra de aço AISI 4140 nitrocarbonetada e pós-oxidada durante 30 min em diferentes tempos de imersão em EHC simulado. Já na imagem 23b pode ser observado o resultado após 7 dias de imersão em EHC simulado, onde a presença de pites na superfície do material modificado é evidente. O aumento do tempo de exposição ao EHC simulado provoca não só um aumento no tamanho de pites, como também um aumento da sua quantidade total (vide figuras 23d-e) dos mesmos.

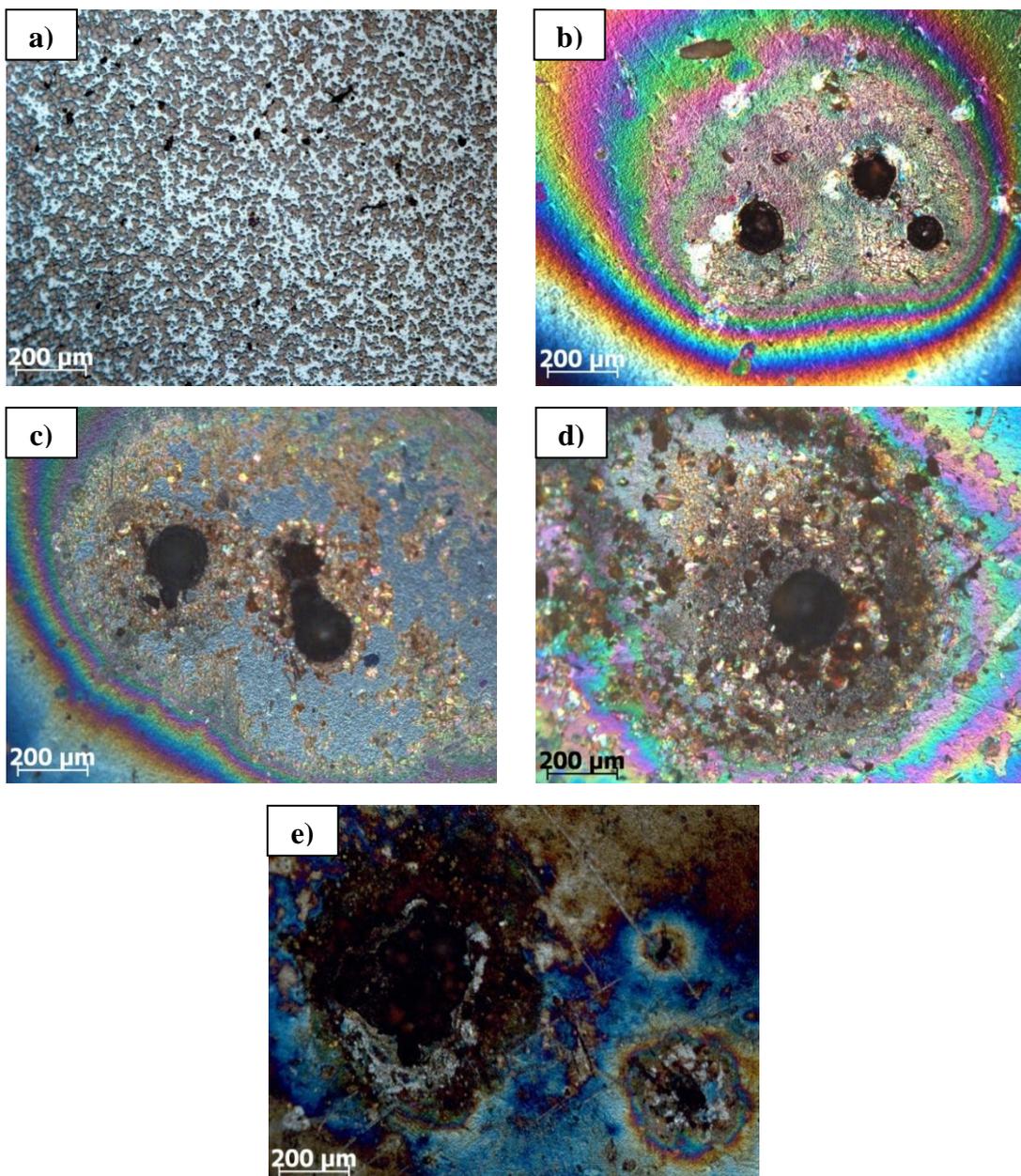


Figura 23a-e: Imagens obtidas por MO: (a) aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 30 min; e após imersão do mesmo em EHC simulado durante: (b) 7 dias; (c) 14 dias; (d) 21 dias; (e) 77 dias.

Por outro lado, a melhor resistência à corrosão foi observada na amostra de aço AISI 4140 nitrocarbonetada e pós-oxidada durante 90 min, como mostrada nas Figuras 24a-e. Nestas condições de preparo da superfície, observou-se a formação de pites isolados e o tamanho não se alterou no tempo.

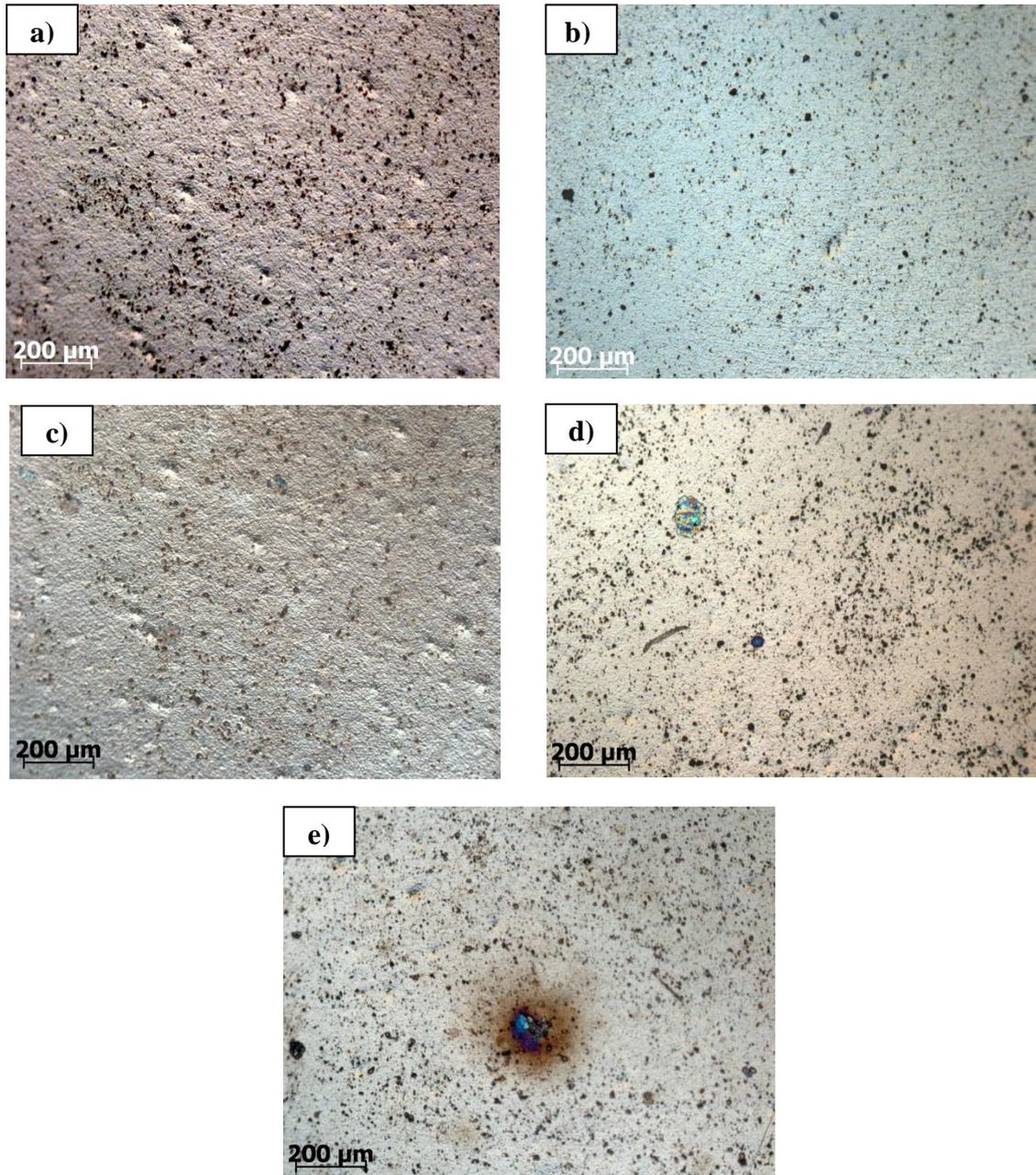


Figura 24a-e: Imagens obtidas por MO: (a) aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 90 min; e após imersão do mesmo em EHC simulado durante: (b) 7 dias; (c) 14 dias; (d) 21 dias; (e) 77 dias.

O mesmo comportamento e evolução do tipo de corrosão das amostras de aço AISI 4140 nitrocarbonetada e pós-oxidada durante 30 minutos, como uma função do tempo de imersão, ocorreu com as amostras de aço AISI 4140 nitrocarbonetada e pós-oxidada durante 150 minutos, como mostra a Figura 25a-e.

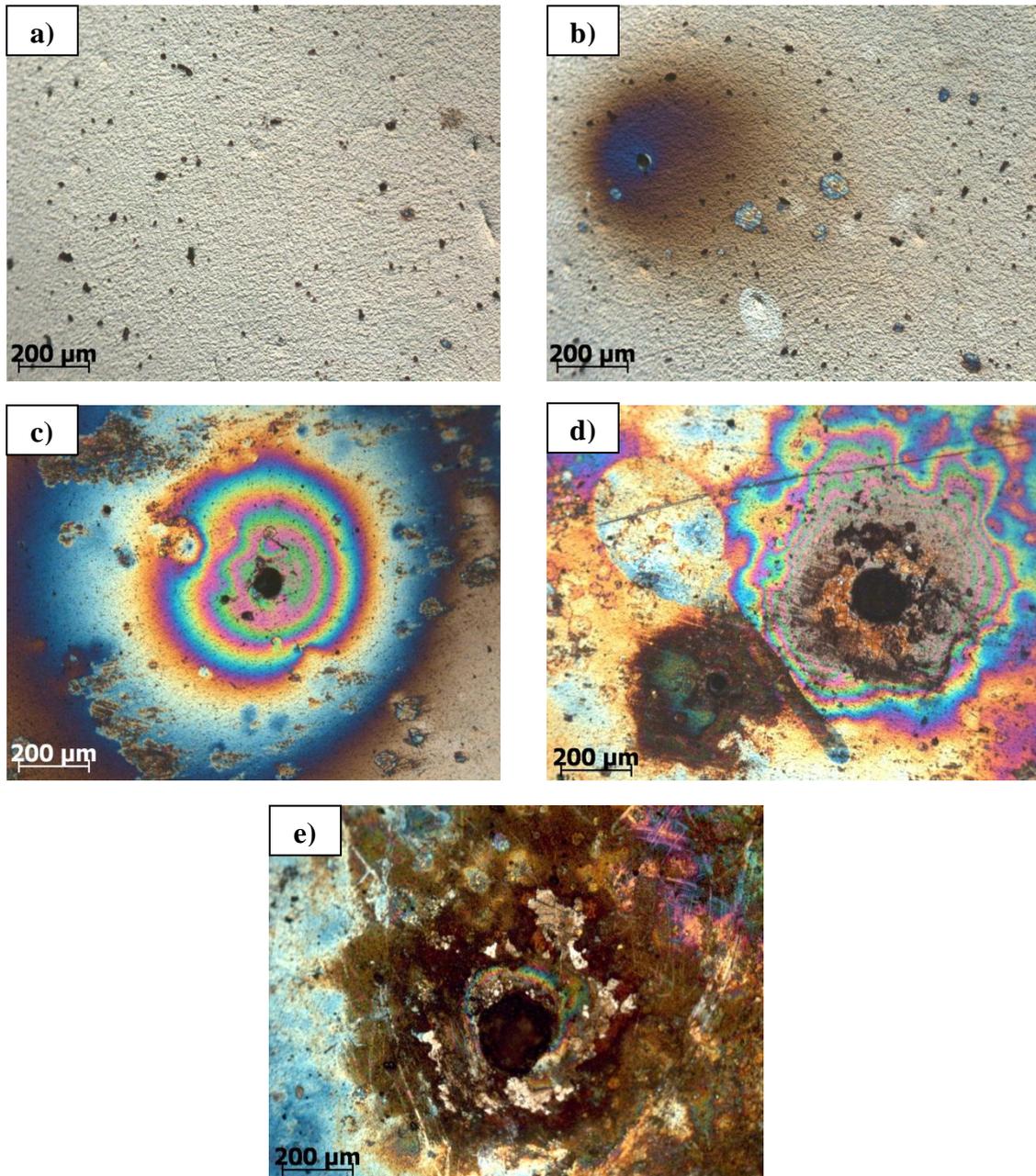


Figura 25a-e: Imagens obtidas por MO: (a) aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 150 min; e após imersão do mesmo em EHC simulado durante: (b) 7 dias; (c) 14 dias; (d) 21 dias; (e) 77 dias.

Como uma ferramenta adicional de análise, o monitoramento das superfícies expostas ao EHC também foi realizado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 26a-c apresentam as imagens MEV das amostras de AISI 4140 nitrocarbonetadas e pós-oxidadas durante 30, 150 e 180 minutos, respectivamente, após serem submetidas a 14 dias de imersão em EHC simulado. As micrografias confirmam o tipo de corrosão observada através das imagens de MO, mostrando corrosão por pites.

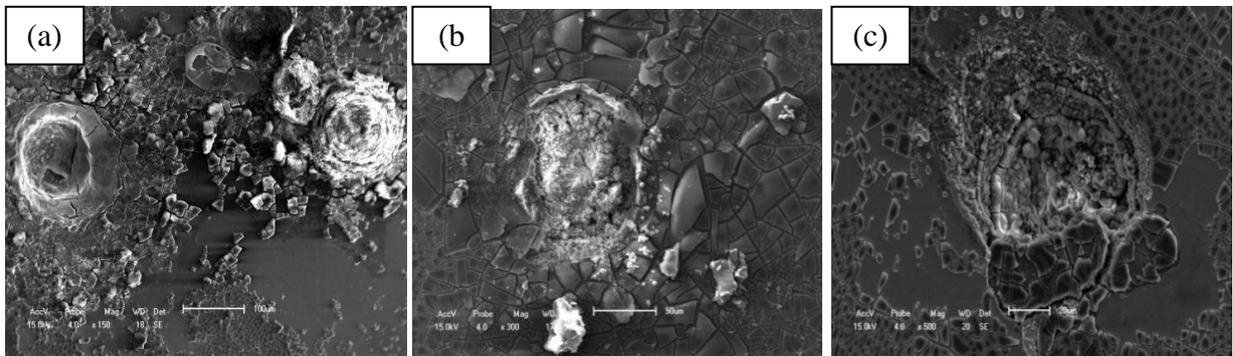


Figura 26a-c: Micrografias obtidas por MEV do aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante: (a) 30 minutos; (b) 150 minutos; (c) 180 minutos, após serem submetidas a 14 dias de imersão em EHC simulado.

Através destas imagens realizou-se a identificação da composição química dos pites por meio de EDS (Figura 27). Pode-se perceber a presença de oxigênio, possivelmente referente aos óxidos de ferro formados nos resíduos na região em torno do pite.

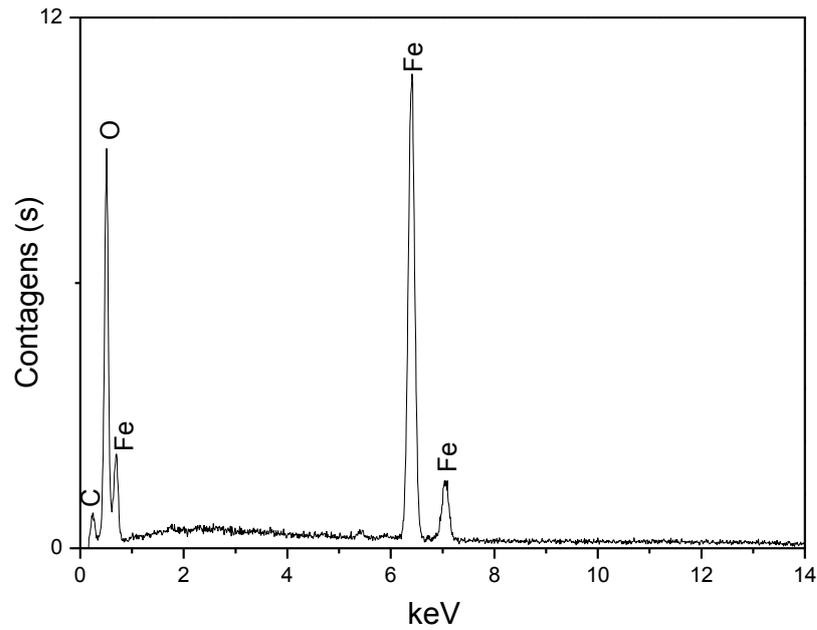


Figura 27: Análise de EDS sobre um dos pites identificados.

Finalmente, a Figura 28 apresenta a evolução da massa total para três tempos de pós-oxidação como uma função do tempo de imersão em EHC simulado. Observa-se que não existem mudanças evidentes na massa das amostras, proporcionando mais uma evidência que durante o intervalo de tempo avaliado não há corrosão generalizada.

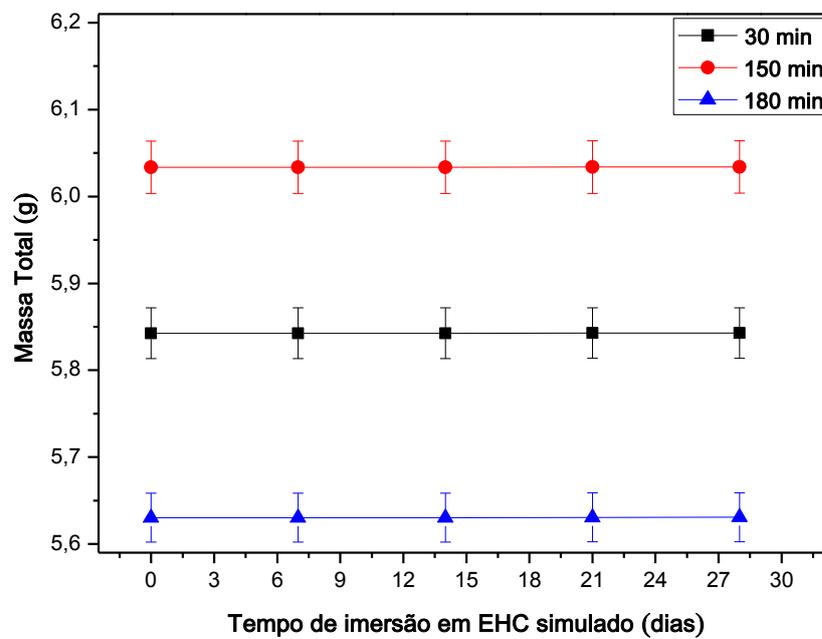


Figura 28: Evolução da massa total das amostras tratadas com diferentes tempos de pós-oxidação, em função do tempo de imersão em EHC simulado.

### 5.2.2 Avaliação quantitativa: densidade e tamanho de pites

Na seção anterior, demonstrou-se que existe corrosão das amostras pós-oxidadas a plasma quando expostas ao EHC simulado e que ela se enquadra como corrosão localizada por pites. Além disso, desde um ponto de vista qualitativo as superfícies pós-oxidadas durante 30 e 150 min apresentam uma menor resistência à corrosão quando comparadas à superfície pós-oxidada durante 90 min. Entretanto, não foi estabelecida uma avaliação quantitativa da resistência à corrosão. Por conseguinte, as imagens obtidas por MO neste trabalho, foram analisadas mediante software específico e como já exposto na metodologia, a fim de obter a densidade e tamanho de pites nas condições estudadas.

A Figura 29 mostra a densidade de pites nos diferentes tempos de tratamento de pós-oxidação a plasma, após 77 dias de imersão em EHC simulado. Pode-se visualizar que a densidade de pites é maior nas amostras com tempos superiores e inferiores a 90 min de pós-oxidação, corroborando com os resultados já apresentados em forma qualitativa. Por outro lado, a amostra só nitrocarbonetada apresenta uma relativa alta resistência à corrosão, demonstrando a eficiência contra a corrosão, dos tratamentos a plasma utilizados neste trabalho.

Além disso, pode-se observar que a amostra de aço AISI 4140 sem tratamento apresenta um número consideravelmente maior de pites, se comparada com as amostras tratadas a plasma. Esta densidade de pites que em 7 dias de imersão em EHC simulado foi de  $1,00 \times 10^6 / \text{m}^2$  encontra-se uma ordem de grandeza de diferença em relação aos resultados já publicados por Lou *et al.* [23] que apresentaram uma densidade de  $1,38 \times 10^7 / \text{m}^2$  em 8 dias para amostras de aço baixo carbono sem tratamento a plasma. Esta diferença pode ser justificada devido o fato de que os aços e às soluções de etanol utilizados não serem idênticos em ambos os experimentos.

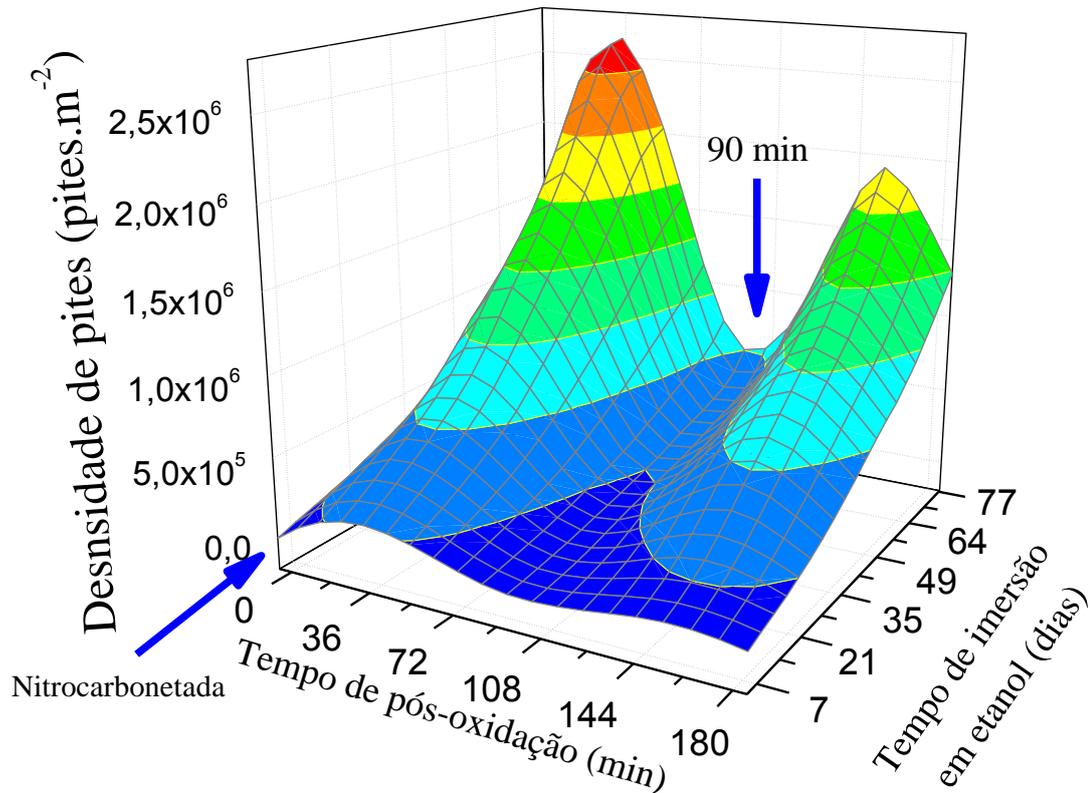


Figura 29: Densidade de pites em diferentes tempos de tratamento a plasma, após 77 dias de imersão das amostras em EHC simulado.

Através da Figura 30 também se pode observar a evolução dos tamanhos dos pites durante os 77 dias de imersão em EHC simulado, evidenciando que as amostras com 30 e 150 min de pós-oxidação apresentaram o maior acréscimo no tamanho dos pites ao longo do tempo de imersão em EHC simulado. Em ambas as análises, o desvio padrão da densidade de pites (Figura 29), bem como o tamanho dos pites (Figura 30) varia entre 10% e 50 %. Além disso, o ensaio em duplicata apresentou o mesmo comportamento tanto em termos do mecanismo de corrosão como também na evolução da densidade e tamanho de pites em função do tempo de pós-oxidação e imersão em EHC simulado.

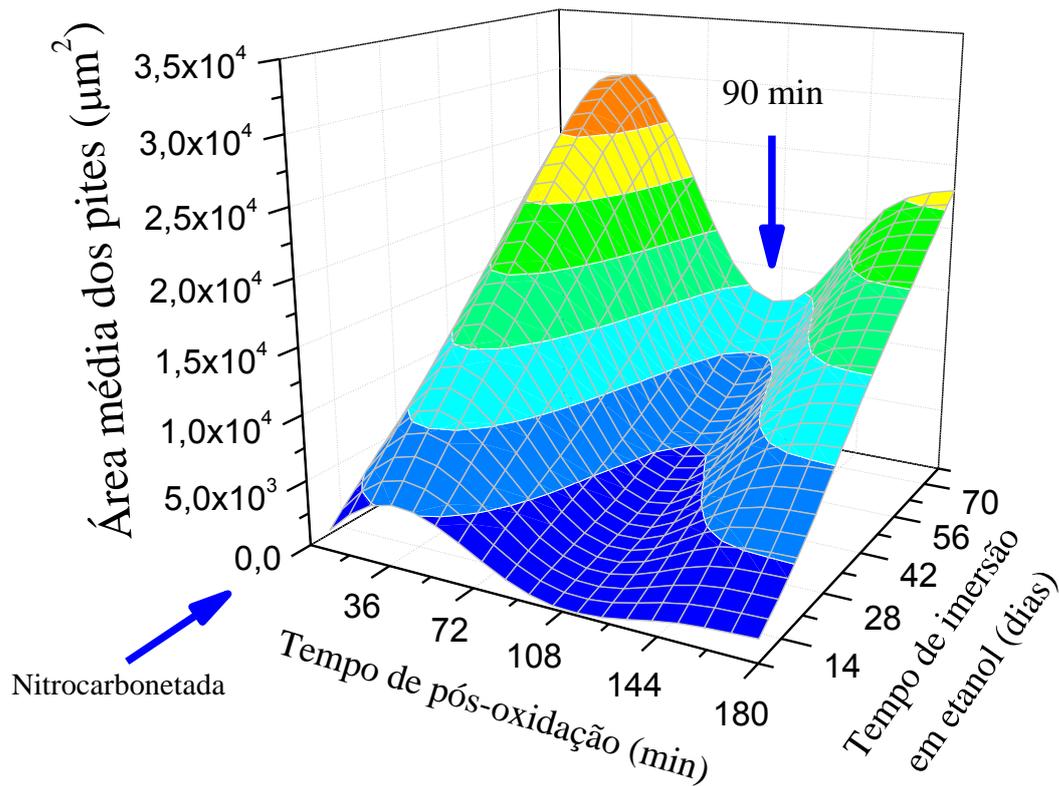


Figura 30: Tamanho dos pites em diferentes tempos de tratamento a plasma, após 77 dias de imersão das amostras em EHC simulado.

A densidade de pites obtida neste trabalho é menor se comparada aos resultados já publicados por Lou *et al.*[23] para 8 dias de imersão em EHC simulado, entretanto a área média dos pites encontrada para o aço sem tratamento foi de  $9983 \mu\text{m}^2$ , maior que a encontrada por Lou *et al.* [23] que foi de  $5550 \mu\text{m}^2$ . Porém, para as amostras com o tratamento a plasma, percebe-se uma maior diferença de área média, pois para o aço nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 90 min o tamanho médio de pites obtido foi de  $124 \mu\text{m}^2$ , encontrando-se uma ordem de grandeza menor em comparação aos resultados obtidos por Lou *et al.* [23], e em duas ordens de grandeza menor para a duplicata, cujo a área média de pites foi de  $55 \mu\text{m}^2$ .

Devido ao elevado desvio padrão, pode-se concluir que ambos estão dentro da mesma ordem de grandeza de área média de pites, evidenciando-se que realmente o tratamento a

plasma realizado mostra maior resistência à corrosão devido à menor densidade e área média de pites encontrados nos aços tratados a plasma.

O comportamento descrito acima com relação à densidade e tamanho dos pites nos diferentes tempos de tratamento de pós-oxidação, pode estar relacionado com a espessura, morfologia e microestrutura da camada de óxidos, que esta diretamente vinculada ao tipo e tempo de processo [55]. A relativa alta resistência à corrosão da camada só nitrocarbonetada pode ser explicada devido ao fato de ser compacta e sem defeitos aparentes, como pode ser visualizado na micrografia da Figura 20a (visualizada na seção de caracterização da camada modificada) e na micrografia da Figura 31.

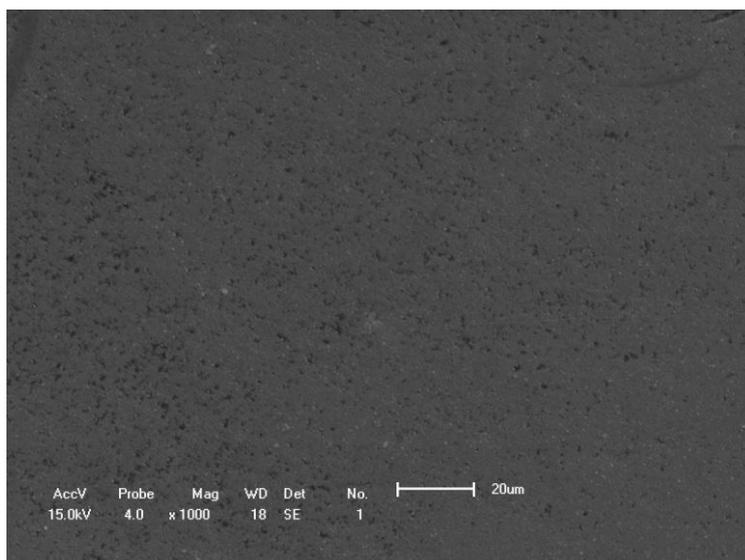


Figura 31: Micrografia obtida por MEV da camada nitrocarbonetada antes da imersão em EHC simulado.

No caso das superfícies pós-oxidadas, existe um tempo de oxidação ótimo de 90 min, ou seja, um tempo que otimiza a resistência à corrosão. É importante destacar novamente, que se observou uma morfologia semelhante no topo da amostra pós-oxidada durante 90 min, que pode ser observada na Figura 32, quando comparada com a morfologia da amostra só nitrocarbonetada. Através da mesma é possível visualizar também, a formação da camada pós-oxidada, revelando-a homogênea e sem defeitos aparentes, entretanto, poros fechados são

observados. Concluí-se que esta morfologia gera uma microestrutura livre de defeitos nas superfícies das amostras e aumentam a resistência à corrosão nestes sistemas materiais.

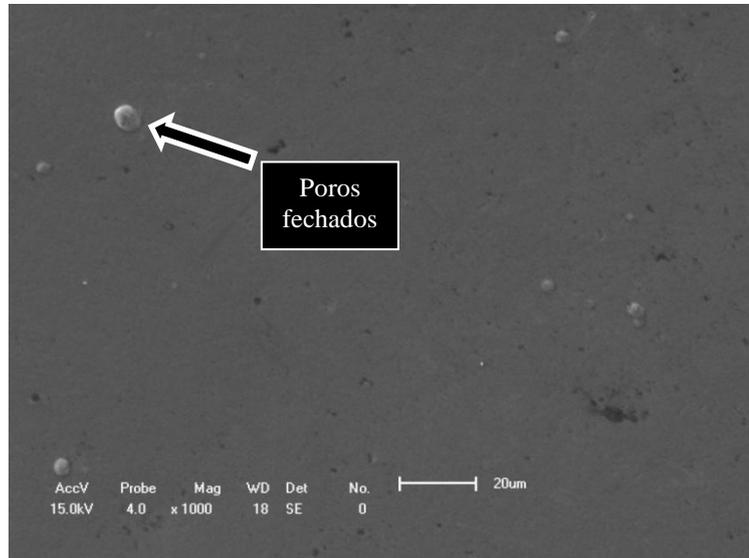


Figura 32: Micrografia obtida por MEV da camada nitrocarbonetada e pós-oxidada durante 90 min, antes da imersão em EHC simulado.

Por meio da Figura 33 é possível visualizar o aspecto da camada com 30 min de pós-oxidação. Existe a formação de poros, rachaduras e o deslocamento da mesma, acarretando na exposição da camada nitrocarbonetada que é mais fina e menos rica em nitrogênio e carbono que a original, o que diminui a resistência à corrosão por pites.

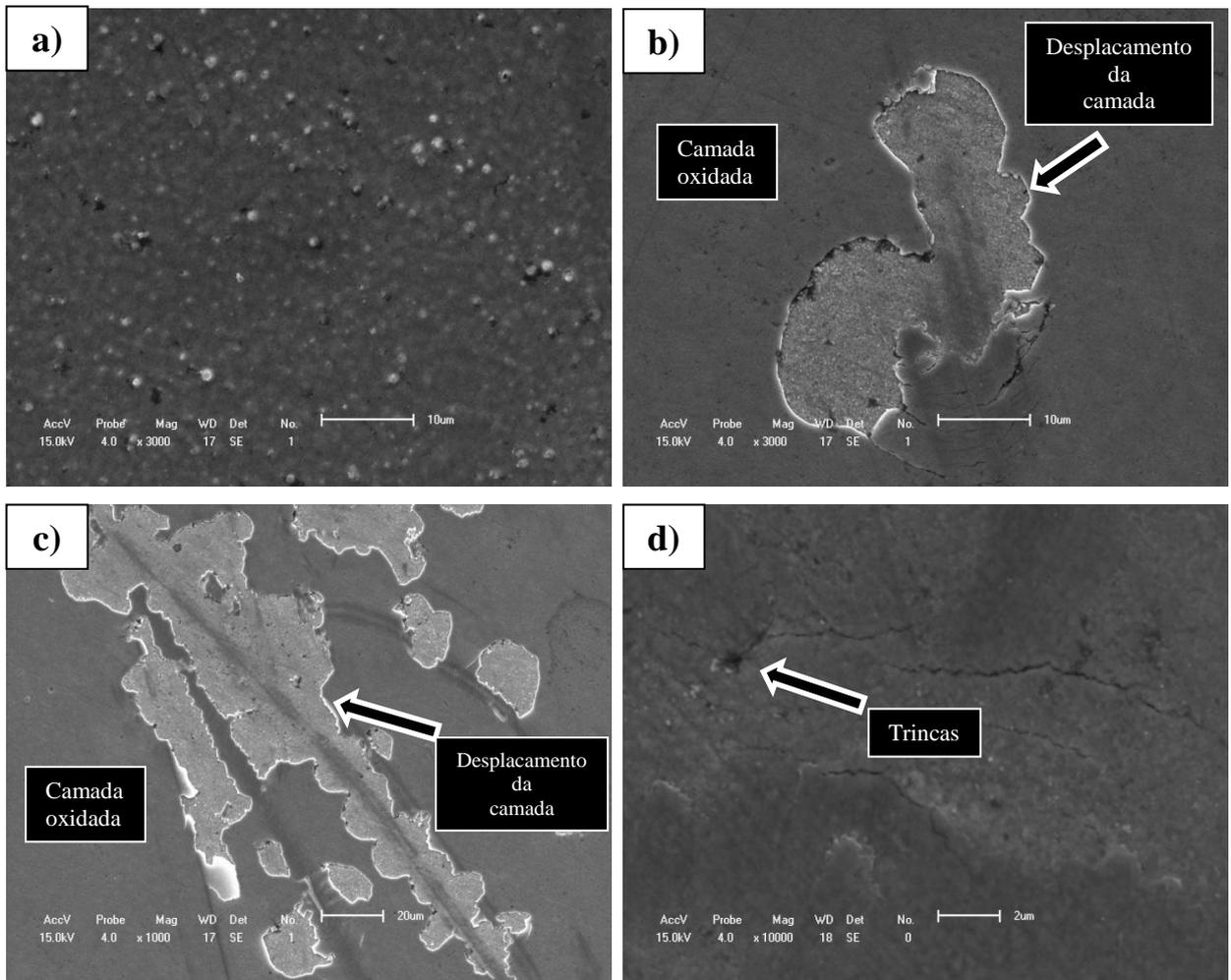


Figura 33: Micrografias obtidas por MEV da camada nitrocarbonetada e pós-oxidada durante 30 min, antes da imersão em EHC simulado, evidenciando-se na superfície: (a) poros; (b) e (c) deslocamento; (d) trincas.

Já tempos superiores a 90 min produzem defeitos na camada de óxidos como rachaduras e poros, como pode ser visualizado na Figura 34, que também prejudicam a resistência à corrosão do material modificado, pois durante a formação da camada oxidada, o crescimento de óxido consome e degrada a camada nitrocarbonetada (os nitrocarbonetos são oxidados) deixando de ser compacta e sem defeitos aparentes e com uma espessura inferior à original.

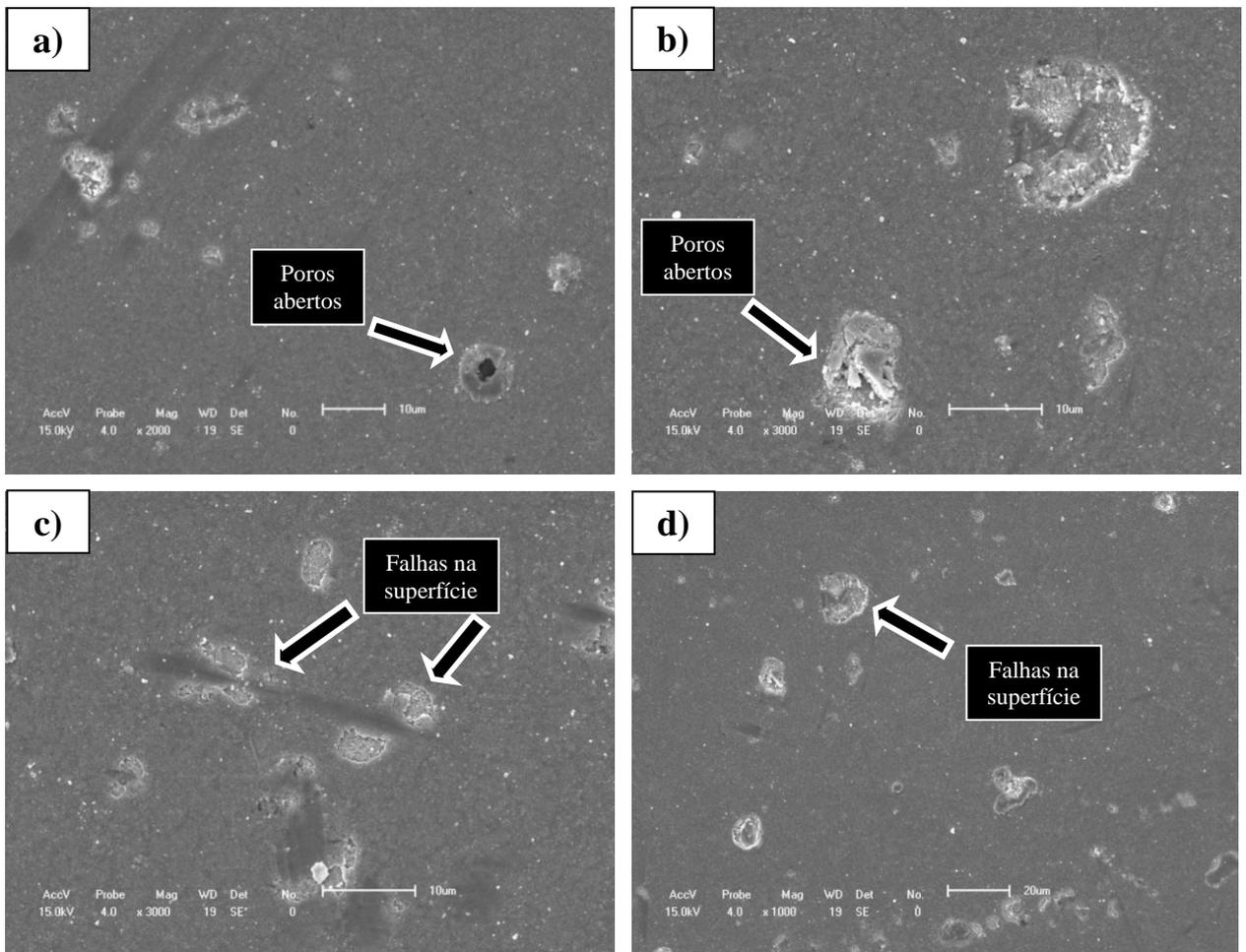


Figura 34: Micrografias obtidas por MEV da camada nitrocarbonetada e pós oxidada durante 150 min, antes da imersão em EHC simulado, evidenciando-se na superfície: (a) e (b) poros abertos; (c) e (d) falhas.

Na Figura 35, apresenta-se a microscopia obtida por MEV da seção transversal da amostra nitrocarbonetada e pós-oxidada durante 30 min, após 77 dias de imersão em EHC simulado, podendo-se observar claramente a formação dos pites, onde os mesmos adentram da superfície para o interior do material.

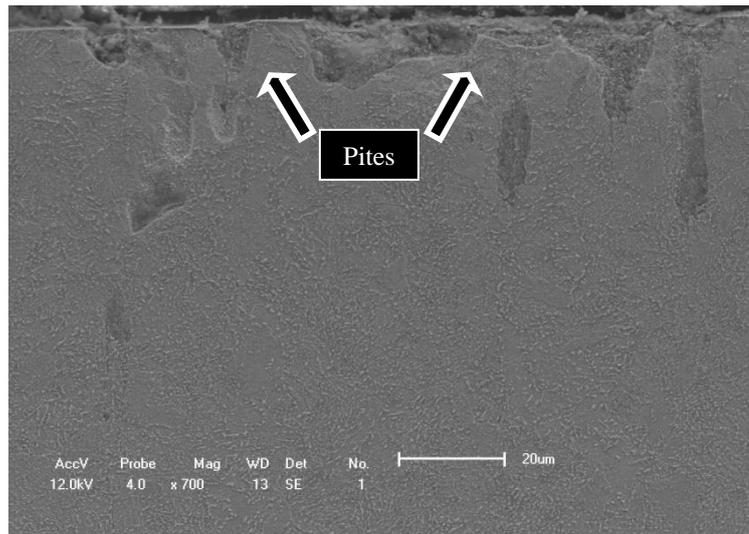


Figura 35: Micrografia obtida por MEV da seção transversal do aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 30 min.

Já na Figura 36, observa-se a microscopia obtida por MEV da seção transversal da amostra nitrocarbonetada e pós-oxidada durante 90 min, após 77 dias de imersão em EHC simulado. Nota-se que existe uma menor formação de pites em comparação com a amostra pós-oxidada durante 30 min, corroborando com os demais resultados encontrados.

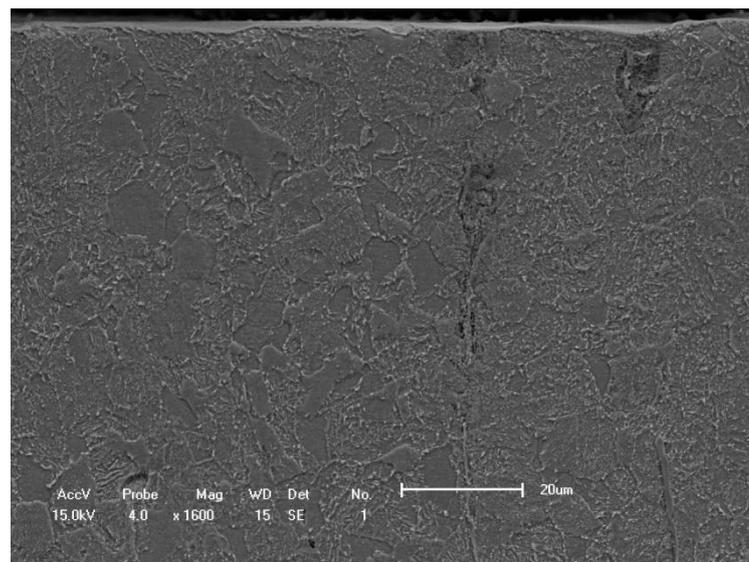


Figura 36: Micrografia obtida por MEV da seção transversal do aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado durante 90 min.

Finalmente, pode-se concluir que a resistência à corrosão das superfícies pós-oxidadas depende mais fortemente da morfologia e microestrutura da camada de óxidos do que da sua espessura.

## CAPÍTULO VI

---

### 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se o efeito da corrosão do EHC simulado em superfícies do aço AISI 4140 nitrocarbonetado e pós-oxidado a plasma.

Realizou-se de maneira bem sucedida tratamentos a plasma de nitrocarbonetação e pós-oxidação em amostras de aço AISI 4140 onde uma camada de compostos e uma camada de óxidos livre de hematita foram formadas.

A exposição ao EHC simulado das superfícies modificadas a plasma provoca corrosão localizada do tipo pite nas mesmas, e a quantidade e o tamanho dos pites aumentam com o aumento do tempo de imersão em EHC simulado em todas as amostras pós-oxidadas.

Através da densidade de pites, pôde-se estabelecer uma ferramenta quantitativa de avaliação indicando que a maior resistência à corrosão foi atingida pelas amostras nitrocarbonetadas e pós-oxidadas durante 90 min. A mesma tendência foi verificada após ensaios de imersão em duplicata. Dentre os ensaios, a relativa alta resistência à corrosão da camada só nitrocarbonetada pode ser explicada devido ao fato de ser compacta e sem defeitos aparentes. Já no caso das superfícies pós-oxidadas, existe um tempo de oxidação ótimo. Um tempo de oxidação inferior a 90 min gera uma camada de óxidos que apresenta deslocamento prematuro, deixando exposta uma camada de nitrocarbonetos mais pobre em nitrogênio e carbono que é mais facilmente corroída. Já tempos superiores a 90 min provocam defeitos na camada de óxidos como rachaduras e poros que também prejudicam à resistência a corrosão do material modificado. Este mecanismo de resistência à corrosão proposto está mais relacionado com a morfologia e microestrutura da camada de óxidos que com a sua espessura.

Pose-se concluir também que a modificação a plasma da superfície de aços baixa liga aumenta sua resistência à corrosão, entre duas a três ordens de grandeza e quando avaliada a densidade e área média de pites destas superfícies e nas condições de trabalho avaliadas, comparando-se ao substrato sem tratamento a plasma.

## CAPÍTULO VII

---

### 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMBROZIN, A.R.P. et al. Evaluation of galvanic corrosion of a Zn alloy in alcohol fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p.1687-1690, 2010.
- [2] MONTEIRO, M.R.; AMBROZIN, A.R.P.; KURI, S.E. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.
- [3] VASCONCELLOS, G.P. **Biomassa**. 1.ed. São Paulo: Senac São Paulo, 2002. 139 p.
- [4] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). Resolução nº 7, de 9 de fevereiro de 2011. Disponível em: [www.upop.com.br/download/legislacao/comercializacao/institucional/site\\_juridico/res\\_anp\\_07\\_amplia\\_nomenclatura\\_alcool.pdf](http://www.upop.com.br/download/legislacao/comercializacao/institucional/site_juridico/res_anp_07_amplia_nomenclatura_alcool.pdf). Acesso em: 19 de outubro de 2011.
- [5] MAHBOUBI, F.; FATTAH, M. Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel. **Vacuum**, v. 79, p. 1 – 6, 2005.
- [6] ALSARAN, A. et al. Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5140 steel. **Surface and Coating Technology**, v. 176, p. 344 - 348, 2004.
- [7] LEE, I; JEON, E-K.; PARK, I. M. Plasma post-oxidation of nitrocarburized SUM 24L steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 449 – 551, p. 868 – 871, 2007.
- [8] SUZUKI, T. et al. Dominant species for oxidation of stainless steel surface in water vapor plasma. **Thin Solid Films**, v. 506 – 507, p. 342 – 345, 2006.
- [9] MERLO, A.M. The contribution of surface engineering to the product performance in the automotive industry. **Surface and Coatings Technology**, v. 174-175, p. 21-26, 2003.
- [10] VETTER, J. et al. Surface treatment selections for automotive applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 1962-1968, 2005.
- [11] TOYOTA S. All Toyota tribological innovation to realize “Zeronize” and “Mazimize” Society. **Tribology Online**, v.2, n.1, p.19-22, 2007.
- [12] HUCHEL, U. et al., Single cycle, combination layers with plasma assistance. **Surface and Coating Technology**, v. 76 – 77, p. 211 – 217, 1995.
- [13] GENTIL, V. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 345 p.

- [14] DUTRA, A.C.; NUNES, L.P. **Proteção Catódica – Técnica de Combate a Corrosão**. 1.ed. São Paulo: JR Editora Técnica Ltda, 1987.
- [15] PONTE, H. A. **Fundamentos da Corrosão**. Disciplina : eletroquímica aplicada e corrosão. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2003.
- [16] PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. 1.ed. São Paulo: IPT, 1993.
- [17] TELLES, P.C.S. **Materiais para Equipamentos de Processo**. 6.ed., Rio de Janeiro: Interciência, 2003.
- [18] GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- [19] CAVALCANTI, E. et al. The effect of water, sulphate and pH on the corrosion behavior of carbon steel in ethanolic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 6, p. 935-937, 1987.
- [20] SRIDHAR, N. et al. Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Ethanol. **Corrosion**. v.62, n. 8, p. 687-702, 2006.
- [21] EPPEL, K. et al. Corrosion of metals for automotive applications in ethanol blended biofuels. **Energy Materials**, v.3, n. 4, p. 227-231, 2008.
- [22] LOU, X.; YANG, D.; SINGH, P.M. Effect of ethanol chemistry on stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol. **Corrosion**, v. 65, n. 12, p. 785-797, 2009.
- [23] LOU, X.; SINGH, P.M. Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behavior of carbon steel in fuel-grade ethanol. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2303-2315, 2010.
- [24] BHOLA, S.M. et al. Corrosion behavior of mild carbon steel in ethanolic solutions. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 20, n. 3, p. 409-416, 2011.
- [25] MONTEIRO, M.R. et al. Evaluation of metallic corrosion caused by alcohol fuel and some contaminants. **Materials Science Forum**, v. 636-637, p. 1024-1029, 2010.
- [26] RAMOS, F. D. **A Influência das Tensões sobre a Difusão de Nitrogênio no Processo de Nitretação a Plasma**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre. 2003.

- [27] PIANA, L. A. **Caracterização e Avaliação da Adesão de Filmes de Nitreto de Titânio Depositados Via PAPVD**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre. 2001.
- [28] BELL, T.; SUN; Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. *Vacuum*, v. 59, p. 14-23, 2000.
- [29] SCHEUER, C.J., **Cementação a Baixa Temperatura do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 Assistida por Plasma**. 2011. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- [30] SCHMITZ, C., **Comportamento Tribológico de Filmes Duros depositados por PAPVD em substrato de metal duro**. 2006. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2006.
- [31] BASSO, R. L. de O. **Efeito do carbono no processo de nitrocarburização com plasma pulsado da liga metálica AISI H13**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.
- [32] BALLE, A. C. **Nitreção a Plasma Como Meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra na Proteção à Corrosão do Aço de Baixo Teor de Carbono**. 2004. Dissertação (Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais) – PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- [33] FIGUEROA, A. C. **Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.
- [34] HONG, J. M. et al. Plasma post-oxidation process for nitrocarburized layer. *Surface Coatings Technology*, v. 131, p. 548 – 552, 2000.
- [35] ASM International Handbook: Heat Treating, Vol 4, 1991, p 420 – 435.
- [36] LEE, K. H. et al. Effect of post-oxidizing time on corrosion properties of plasma nitrocarburized AISI 1020 steel. *Materials Letters*, v. 57, p. 2060 – 2065, 2003.
- [37] Esfahani, A., et al., **Effect of treating atmosphere in plasma post - oxidation of nitrocarburized AISI 5115 steel**. *Vacuum*, 82: p. 346 - 351. 2008.
- [38] Hoppe, S., **Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburising and oxidizing**. *Surface and Coating Technology*, 98: p. 1199 - 1204. 1998.
- [39] Li, Y., Wang, L., Zhang, D., Shen, L. **Improvement of corrosion resistance of nitrified low alloy steel by plasma post-oxidation**. *Applied Surface Science*, 256: p. 4149 – 4152. 2010

- [40] BECERRA, E. A. O. **Aceleração da Nitretação Iônica pela Nanoestruturação de Superfícies Metálicas Induzida por Bombardeio com Gases Nobres**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.
- [41] CAMPOS, M. **Investigação por Espectroscopia Mossbauer das Fases Formadas e sua Influência na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Austenítico AISI 316L Nitretado**. 2009. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2009.
- [42] TEDESCO, M.E. **Varição Dimensional e Microestrutural do Aço AISI 4140 em Peças Usinadas por Torneamento**. 2007. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2007.
- [43] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n.6, p. 1564 – 1583, 1992.
- [44] MICHÉL, M. D. **Propriedades mecânicas e fraturas induzidas por nanoindentação em filmes de carbono amorfo hidrogenado**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- [45] W. C. Oliver e G. M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal Materials Research**. v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- [46] X. Li e B. Bhushan. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. **Materials characterization**. v. 48, p.11-36, 2008.
- [47] Haines, R. **Optical Microscopy of Materials**. International Textbook Company, Glasgow, 1984. Disponível na Biblioteca PMT da EPUSP.
- [48] BRADBURY, S. **An Introduction to the Optical Microscopy**. Royal Microscopy Society, microscopy Handbooks 01, Oxford Science Publications, 1989.
- [49] DAVIDSON, M. W. ; ABRAMOWITZ, M. **Optical Microscopy**. National High Magnetic Field Laboratory e Olympus America. Florida e New York, 2000.
- [50] DEDAVID, A. B.; GOMES, I. C.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicação e preparação de amostras**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [51] Universidade de São PAULO – DEPARTAMENTO DE FILMES FINOS LABORATÓRIO DE FILMES FINOS . Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em: 10 de abril de 2012.
- [52] GOLDSTEIN, G. I. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. 3 ed., 1981, Nova York: Plenum Press, 1981.

- [53] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8265**: Materiais Metálicos – Corrosão por imersão em meios alcóolicos. Disponível em: <[www.abnt.org.br](http://www.abnt.org.br)>. Acesso em: 02 de novembro de 2011.
- [54] KARAKAN, M.; ALSARAN, A.; ÇELIK, A. Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel. **Materials Characterization**, v. 49, p. 241 – 246, 2003.
- [55] ROVANI A.C. et al. Plasma post-oxidation mechanisms of nitride ferrous alloys. **Surface & Coatings Technology**. v. 205, p.3422-3428, 2011.