

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**MARESSA VILELA GARCIA**

**CEMENTAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DO AÇO INOXIDÁVEL  
MARTENSÍTICO A/S/ 410: MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO DAS SUPERFÍCIES TRATADAS**

**CURITIBA**

**2016**

**MARESSA VILELA GARCIA**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CEMENTAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DO AÇO INOXIDÁVEL  
MARTENSÍTICO A/S/ 410: MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO DAS SUPERFÍCIES TRATADAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obter o título de Mestre em Engenharia  
Mecânica da Universidade Federal do Paraná,  
na área de Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso  
Coorientador: Dr. Marcos A. Coelho Berton

**CURITIBA**  
**2016**

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

MARESSA VILELA GARCIA

### **CEMENTAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO A/SI 410: MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS SUPERFÍCIES TRATADAS**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso  
UFPR  
Orientador

Dr. Marcos A. Coelho Berton  
ISI / SENAI  
Co-orientador

Banca Examinadora:

Prof.Dr.Silvio Francisco Brunatto  
UFPR

Prof. Dr. Paulo César Borges  
UTFPR

Prof. Dr. Cristiano José Scheuer  
UFSM

Curitiba, 29 de julho de 2016.

Tudo o que foi criado e inventado ao longo da história da humanidade começou  
com um pensamento.



## AGRADECIMENTOS

Este é o momento no qual lembramos daqueles que compartilharam esse período conosco e acompanharam a nossa jornada. À todos que de alguma forma contribuíram e ainda que seus nomes não sejam aqui citados, aceitem meu sincero agradecimento.

Começo por agradecer a Deus e a minha família. Aos meus pais, Álvaro e Damaris, graças a essas pessoas tive exemplos de dignidade e determinação, sempre ofereceram o que tinham de melhor, a fim de me proporcionar o avanço nos estudos. À minha avó Edeltrauth, que sempre me presenteou com apoio, um chá e boa conversa.

Obrigada minha querida amiga Édelis Dallagnol, pela nossa amizade próxima e pelo incentivo no mestrado, quando isso era apenas uma idéia.

Obrigada por sempre orarem por mim; Agradeço às pessoas que me acompanharam durante essa fase e que tiveram paciência de entender minha ausência e volume de trabalho.

Agradeço ao meu orientador, Professor Perito, por abrir as portas e me incluir em seu grupo de trabalho. Sou-lhe grata pelo respeito, confiança e paciência, por ter compartilhado comigo este tema, e por disponibilizar seu tempo para exercer a orientação desta pesquisa;

Reconhecimento também darei ao Professor Sílvio Brunatto.

Aos membros da banca examinadora, que aceitaram o convite de participar da avaliação final deste trabalho e por suas contribuições para o aprimoramento deste;

Aos alunos de iniciação científica que contribuíram para a realização deste estudo, em especial ao Guilherme Seiti e também agradeço ao técnico José.

A todos os meus amigos e colegas da pós-graduação e graduandos do curso de engenharia mecânica da UFPR, pelo companheirismo que tornaram os meus dias de trabalho mais agradáveis.

Leonardo Santos, muito obrigada por sempre se mostrar pronto em ajudar.

Adriano Davi dos Anjos, por me ensinar, ao Gismar Schilive, Katherine Velez,

Cristiano Scheuer, Leon, Gustavo, e à todos que de alguma maneira fizeram parte do meu projeto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná.

Agradeço ao secretário do programa de pós-graduação, Márcio Tenório, que foi atencioso na resolução de assuntos administrativos e burocráticos.

Ao Professor Irineu Mazzaro e ao técnico Igor pela utilização do Laboratório de óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI).

Aos profissionais do ISI, primeiramente ao meu co-orientador Marcos Berton por ter me aberto o acesso ao laboratório. Ao Mestre Miguel e ao Dr. Orlando pela paciência e orientação nos ensaios. Também ao Nério, Paulo, Cláudio, Sandra, Marina, Raquel, que de alguma forma também contribuíram para que eu pudesse realizar minhas atividades com mais clareza.

Às profissionais da limpeza pela simpatia e por manterem os laboratórios e banheiros limpos .

Ao PRH-24 pelo suporte financeiro à pesquisa que resultou neste trabalho;

Muito obrigada a todos,

Mare Vilela.

Não é necessário ver a escada inteira.

Apenas dê o primeiro passo.

Dr. M. Luther King Jr.

## RESUMO

O processo de cementação assistida por plasma à baixa temperatura é um método eficiente para promover a modificação das propriedades mecânicas da superfície de aços inoxidáveis, com consequente melhora do comportamento tribológico, sem afetar negativamente a resistência à corrosão destes materiais. A aplicação deste tratamento para os inoxidáveis martensíticos é recente e muitos aspectos ainda merecem ser estudados. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar o tratamento termoquímico de cementação por plasma à baixa temperatura em amostra do aço inoxidável martensítico do tipo AISI 410, de forma a determinar a influência da temperatura de tratamento sobre a microestrutura, dureza e a resistência à corrosão da superfície tratada. O tratamento de cementação foi realizado a 300, 350, 400 e 450 °C, utilizando uma mistura gasosa composta contendo 99,5% de uma mistura gasosa de 80% H<sub>2</sub> + 20% Ar com 0,5% de CH<sub>4</sub> (em volume). O fluxo da mistura gasosa e a pressão foram de 1,67 x 10<sup>-6</sup> Nm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, e 400 Pa. As amostras tratadas foram caracterizadas quanto à microestrutura empregando-se técnicas de difratometria de raios-X e microscopia óptica e a dureza superficial e o perfil de dureza foram medidos pela técnica de microdureza. A resistência à corrosão das superfícies tratadas foi avaliada utilizando medidas eletroquímicas (potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização linear, croamperimetria multipotencial e ensaios de temperatura crítica de *pitting*). Não foi possível visualizar uma camada cementada na análise metalográfica, contudo observou-se um aumento na dureza superficial indicando que o processo de cementação foi bem sucedido. Os ensaios eletroquímicos permitem afirmar que é possível realizar o tratamento sem degradar a resistência a corrosão das superfícies. O conjunto dos resultados, permitem afirmar que existe uma relação direta entre a temperatura do processo de cementação e as propriedades da superfície tratada, em especial na resistência à corrosão das superfícies tratadas.

Palavras-chave: Cementação por plasma; Cementação a baixa temperatura; Aço inoxidável martensítico AISI 410; Resistência à corrosão; Temperatura crítica de *pitting*; Espectroscopia de impedância eletroquímica.

## ABSTRACT

Low-temperature plasma assisted carburizing is an efficient method to provide mechanical properties modifications in stainless steels, with a consequent improvement on its tribological behavior, without causing negative effects to the corrosion resistance of these materials. The application of this treatment to martensitic stainless steels is recent and there are many aspects that deserves attention. In this context, the purpose of this work is to study the low-temperature plasma assisted carburizing thermochemical treatment for the *AISI* 410 martensitic stainless steel, aiming to determine the influence of the treatment temperature in the treated surface microstructure, hardness and corrosion resistance. The carburizing treatment were carried out at 300, 350, 400 and 450 °C, using a gas mixture containing 99,5% of (80% H<sub>2</sub> + 20% Ar) + 0,5% de CH<sub>4</sub> (in volume). The gas mixture flow rate and pressure were fixed at  $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$  and 400 Pa. The treated samples were characterized according to its microstructure and properties using X-ray diffractometry, optical microscopy and surface hardness and hardness profile measurements. The treated surfaces corrosion resistance was evaluated using electrochemical measurements (open circuit potencial, electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization, multipotential chronoamperometry and *pitting* critical temperature tests). In this research it was not possible to visualize the carburized layer by optical microscopy. Although an increase in the surface hardness was observed, indicating that the process of carburized were succeeded. The electrochemical tests allows to attest that it was possible to increase the surface hardness without decreasing its corrosion resistance. All results confirm that there is a direct relationship between the carburizing temperature and the treated surface properties, especially regarding treated surface corrosion resistance.

Keywords: Plasma assisted carburizing; Low-temperature carburizing; *AISI* 410 martensitic stainless steel; Corrosion resistance; Critical *pitting* temperature; Electrochemical impedance spectroscopy.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	19
1.1 CONTEXTO E JUSTIFICATIVAS.....	19
1.2 OBJETIVOS .....	22
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	23
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS .....	25
2.1.1. AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS .....	27
2.2 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS .....	32
2.3 TATAMENTOS DE SUPERFÍCIES ASSISTIDOS POR PLASMA .....	33
2.3.1 CEMENTAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA.....	38
2.4 FUNDAMENTOS DE CORROSÃO.....	40
2.4.1 REAÇÕES ELETROQUÍMICAS .....	42
2.4.2 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS .....	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	53
3.2 O APARATO EXPERIMENTAL.....	54
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA .....	55
3.4 TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA .....	58
3.5 CARACTERIZAÇÕES MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS .....	59
3.5.1 Determinação do endurecimento superficial .....	59
3.5.2 Determinação da profundidade de endurecimento .....	60
3.5.3 Determinação das fases presentes na superfície tratada .....	60
3.5.4 Análise metalográfica por microscopia ótica .....	61
3.6 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS AMOSTRAS TRATADAS .....	61
3.6.1 Ensaio de Potencial de Circuito Aberto (OCP) .....	62
3.6.2 Medidas de espectroscopia de impedância (EIS).....	63
3.6.3 Polarização Linear .....	65
3.6.4 Cronamperometria multipotencial (step by step) .....	65
3.6.5 Determinação da Temperatura Crítica de <i>Pitting</i> (TCP) .....	66

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	67
4.1 Análises microestruturais e medidas de dureza .....	67
4.2 Análises Eletroquímicas .....	73
4.2.1 Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) .....	73
4.2.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) .....	75
4.2.3 Polarização Linear .....	82
4.2.4 Cronoamperometria multipotencial ( <i>step by step</i> ) .....	93
4.2.5 Temperatura crítica de <i>pitting</i> (TCP).....	103
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	110
5.1 CONCLUSÕES .....	110
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	113

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

### Abreviaturas

- AISI – *American iron and steel institute* (Instituto americano do ferro e aço)
- ASTM – *American society for testing and materials* (Sociedade americana para testes em materiais)
- ISO – *International organization for standardization* (Organização Internacional para padronização)
- JCPDS – *Joint committee on powder diffraction standards* (Comissão mista sobre normas em difração de pós)
- DRX – Difração de raios X
- sccm – Standard cubic centimeter per minute (centímetro cúbico normal por minuto)
- OCP – *Open circuit potential* (Potencial de circuito aberto)
- EIS – *Electrochemical impedance spectroscopy* (Espectroscopia de impedância eletroquímica)
- TCP – Temperatura crítica de *pitting*

### Símbolos

- $\gamma$  – Fase austenita
- $\alpha$  – Fase ferrita
- $\delta$  – Fase ferrita  $\delta$
- $E_{\text{corr}}$  – Potencial de corrosão
- $i_{\text{CORR}}$  – Corrente de corrosão
- $E_{\text{pit}}$  – Potencial de *pite*
- $E_r$  – Potencial de proteção ou repassivação
- $I$  – corrente
- $t$  - tempo
- $t_{\text{ON}}$  – Tempo de pulso ligado da fonte DC
- $t_{\text{ON+OFF}}$  – Tempo de pulso ligado mais tempo de pulso desligado da fonte, ou seja o período de pulso



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curvas de polarização cíclica em 0,6M (3,5 %) de NaCl para corpos de prova de PH13-8 Mo sem tratamento e cementados a 380 e a 450°C (adaptado de HEUER <i>et al.</i> , 2010).....	21
Figura 2. Evolução dos materiais de engenharia (adaptado de ASHBY <i>et al.</i> , 2004).....	24
Figura 3. Efeito da temperatura de revenimento na dureza do aço <i>AISI</i> 410 austenitizado a 1010°C por 30 min. e temperado em óleo de 65 a 95°C, para tempo de revenimento de 2h. (adaptado de ASTM, 1991).....	29
Figura 4. Diagrama pseudobinário Fe-C-13Cr com o conteúdo nominal de carbono do aço inoxidável <i>AISI</i> 410 sobreposto (adaptado de LIPPOLD, 2005). .....	30
Figura 5. Representação esquemática da estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado da martensita (KRAUSS, 1999).....	31
Figura 6. Esquema da distribuição de potencial entre os eletrodos quando o plasma está ativo (adaptados de Klein <i>et al.</i> , 2013).....	36
Figura 7. Interação física plasma/superfície (adaptado de Klein <i>et al.</i> , 2013). ...	37
Figura 8. Curvas de polarização obtidas em aço martensítico X12CrNiMoV12-3. Curva em negrito obtida a partir do $E_{corr}$ , curva clara obtida em ensaio contínuo iniciando no potencial catódico MARCELIN <i>et al.</i> (2013). ....	46
Figura 9. Curvas Nyquist do substrato T8 e do aço tratado por PEC em solução aquosa de NaCl 3,5% em peso. (Wu <i>et al.</i> , 2015). ....	49
Figura 10. Diagrama dos circuitos equivalentes utilizados (a) para curva EIS do substrato T8 e (b) para curva EIS do aço tratado por PEC. $R_s$ : resistência da solução; $C_{dl}$ :capacitância da camada dupla; $R_t$ : resistência de transferência de carga; CPE: elemento de constante de fase; $R_f$ : resistência do filme passivo no aço formado na solução aquosa. $R_L$ : resistência de indutância; L: indutância correspondente à formação de <i>pitting</i> . WU <i>et al.</i> (2015). ....	50
Figura 11. Esquema do aparato experimental (SCHEUER, 2011).....	55
Figura 12. Microestrutura do aço <i>AISI</i> 410 no estado recozido.....	56
Figura 13. Microestrutura do aço <i>AISI</i> 410 temperada ao ar após austenitização por 1h à 1010°C. ....	57

Figura 14. Difratoograma obtido para o aço A/S/ 410 no estado de recebimento (recozido) e após tempera.....	58
Figura 15. Esquema da célula eletroquímica utilizada para o ensaio de OCP e EIS. ....	62
Figura 16. Circuito equivalente utilizado para a amostra apenas temperada...	64
Figura 17. Circuito equivalente utilizado para as amostras com tratamento de cementação.....	64
Figura 18. Célula utilizada para os ensaios de TCP, polarização linear e cronoamperometria multipotencial. ....	65
Figura 19. Microestrutura do aço A/S/ 410 temperada ao ar 1010°C e cementado à: (a) 300°C; (b) 350°C ;(c) 400°C; e (d) 450°C.....	68
Figura 20. Dureza superficial das amostras do aço A/S/ 410 cementadas por plasma em diferentes temperaturas (topo - cementada; base não cementada equivalente a dureza do aço revenido). Tratamento realizado por 6 horas a um fluxo de 200 sccm, pressão de 3 Torr e Vpico de 700 V. ....	69
Figura 21. Perfil de dureza da seção transversal das amostras do aço A/S/ 410 cementadas por plasma em diferentes temperaturas. Tratamento realizado por 6 horas a um fluxo de 200 sccm, pressão de 3 Torr e Vpico de 700 V. ....	70
Figura 22. Comparação entre os espectros de DRX obtidos para as quatro temperaturas de cementação do aço A/S/ 410 avaliadas, e do material no estado temperado. ....	71
Figura 23. Detalhe do difratograma obtido para o aço A/S/ 410 para todas as condições de tratamento avaliadas e para a amostra somente temperada. Ampliação do espectro apresentado na Figura 22. ....	72
Figura 24. Variação do OCP (NHE) com o tempo de exposição ao meio corrosivo (solução a 3,5% NaCl) para a amostra não tratada e para as amostras cementadas a 300, 350, 400 e 450 °C. ....	74
Figura 25. Diagrama Nyquist de impedância para a amostra apenas temperada. ....	76
Figura 26. Diagrama Nyquist de impedância para a amostra cementada a 300 °C. ....	76
Figura 27. Diagrama Nyquist de impedância para amostra cementada a 350 °C. ....	77

Figura 28. Diagrama Nyquist de impedância para amostra cementada a 400 °C.	78
Figura 29. Diagrama Nyquist de impedância para amostra cementada a 450 °C	78
Figura 30. Gráfico $R_p \times t$ das amostras ensaiadas.	79
Figura 31. Superfície da amostra (a) apenas temperada, (b) cementada a 300 °C, (c) cementada a 350 °C, (d) cementada a 400 °C e (e) cementada a 450 °C, após o ensaio de EIS.	81
Figura 32. Curva $I \times V$ de polarização linear a 25 °C e 60 °C para a superfície apenas temperada (amostra antes do tratamento). $V \times Ag/AgCl$ .	82
Figura 33. Superfícies da amostra somente temperada, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização linear a 25°C.	83
Figura 34. Superfícies da amostra somente temperada, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização linear a 60°C.	83
Figura 35. Curva $I \times V$ de polarização linear a 25 °C e 60 °C para a superfície cementada a 300 °C por 6h. $V \times Ag/AgCl$ .	84
Figura 36. Superfícies das amostras cementadas a 300°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização linear a 25°C.	85
Figura 37. Superfícies das amostras cementadas a 300°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização linear a 60°C.	85
Figura 38. Curva $I \times V$ de polarização linear a 25 °C e 60 °C para a superfície cementada a 350 °C por 6h. $V \times Ag/AgCl$ .	86
Figura 39. Superfícies das amostras cementadas a 350°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização linear a 25°C.	87
Figura 40. Superfícies das amostras cementadas a 350°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização a 60°C.	87
Figura 41. Curva $I \times V$ da polarização linear a 25 °C e 60 °C para a superfície cementada a 400 °C por 6h. $V \times Ag/AgCl$ .	88
Figura 42. Superfícies das amostras cementadas a 400°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de resistência à polarização a 25°C.	88
Figura 43. Superfícies das amostras cementadas a 400°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de resistência à polarização a 60°C.	89

Figura 44. Ampliação da imagem da amostra cementada a 300 °C, antes do ensaio de polarização a 60 °C.....	90
Figura 45. Ampliação da imagem da amostra cementada a 400 °C, antes do ensaio de polarização a 60 °C.....	90
Figura 46. Gráfico do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25 °C e 60 °C para as superfícies apenas temperadas.....	94
Figura 47. Superfícies das amostras apenas temperadas, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25°C. ....	95
Figura 48. Superfícies das amostras apenas temperadas, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 60 °C. ....	95
Figura 49. Gráfico do ensaio de cronoamperometria multipotencia a 25 °C (azul) e 60 °C (vermelho) para as superfícies cementadas a 300 °C por 6h. ....	96
Figura 50. Gráfico do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25 °C e 60 °C para as superfícies cementadas a 350 °C por 6h.....	97
Figura 51. Superfícies das amostras cementadas a 300°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25°C.....	97
Figura 52. Superfícies das amostras cementadas a 300°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 60°C.....	98
Figura 53. Superfícies das amostras cementadas a 350°C, antes (a) e depois (b) do ensaio cronoamperometria multipotencial a 25°C.....	98
Figura 54. Superfícies das amostras cementadas a 350°C, antes (a) e depois (b) do ensaio cronoamperometria multipotencial a 60°C.....	99
Figura 55. Gráfico do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25 °C e 60 °C para as superfícies cementadas a 400 °C por 6h.....	100
Figura 56. Superfícies das amostras cementadas a 400°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoameperometria multipotencial a 25°C.....	100
Figura 57. Superfícies das amostras cementadas a 400°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 60°C.....	101
Figura 58. Corrente em cada patamar de potencial das amostras submetidas ao ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25°C. ....	101
Figura 59. Corrente em cada patamar de potencial das amostras submetidas ao ensaio de cronoamperometria multipotencial a 60°C .....	102

Figura 60. Gráfico do ensaio de temperatura crítica de <i>pitting</i> para a superfície apenas temperada. ....	104
Figura 61. Gráfico do ensaio de temperatura crítica de <i>pitting</i> para a superfície cementada a 300 °C por 6h.....	104
Figura 62. Gráfico do ensaio de temperatura crítica de <i>pitting</i> para a superfície cementada a 350 °C por 6h.....	105
Figura 63. Gráfico do ensaio de temperatura crítica de <i>pitting</i> para a superfície cementada a 400 °C por 6h.....	106
Figura 64. Gráfico I x T para todas as amostras ensaiadas. ....	107
Figura 65. Superfícies da amostra apenas temperada, antes (a) e depois (b) do ensaio de temperatura crítica de <i>pitting</i> . ....	108
Figura 66. Superfícies da amostra cementada a 300°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de temperatura crítica de <i>pitting</i> . ....	108
Figura 67. Superfícies da amostra cementada a 350°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de temperatura crítica de <i>pitting</i> . ....	108
Figura 68. Superfícies da amostra cementada a 400°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de temperatura crítica de <i>pitting</i> . ....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.Composição dos principais aços inoxidáveis martensíticos (Lippold, 2005).....	28
Tabela 2.Parâmetros para tratamento de têmpera e revenimento do aço AISI 410 e valores esperados de tensão limite de escoamento e dureza (ASTM, 1991).....	29
Tabela 3.Composição química do aço inoxidável martensítico AISI 410 (ASM,1991). ....	56
Tabela 4.Composição química do AISI 410 obtida através de fluorescência de raios-X. ....	56
Tabela 5.Valores de Ecorr, Icorr e Epit para as amostras ensaiadas.....	91
Tabela 6.Comparação entre OCP x NHE (V) com valores de Ecorr para as amostras ensaiadas com polarização linear convertidos para NHE.....	93

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 CONTEXTO E JUSTIFICATIVAS

Nas últimas décadas observa-se uma crescente preocupação da indústria com o cumprimento de normas que tangem a preservação ambiental. Essa busca tem incentivado pesquisadores a desenvolver técnicas de fabricação de forma a atender às exigências ambientais, como por exemplo, a ISO 14001.

No caso do processamento de aços, a escolha adequada do tratamento térmico possibilita a obtenção de microestruturas específicas, as quais são responsáveis pelas propriedades mecânicas necessárias para uma determinada aplicação. Muitas vezes, além do tratamento térmico, alguns componentes ainda precisam ser submetidos a tratamentos de superfície para suportar as solicitações á que estão sujeitos.

Com potencial elevado de aplicação, inovação e por se tratar de uma alternativa pouco poluente, as tecnologias de tratamento assistidas por plasma vêm ganhando espaço no setor de tratamento de superfície de materiais. Tal expansão se deve a diversos benefícios que sua adoção oferece, tornando o processo economicamente atrativo. Dentre os benefícios podem ser citados: qualidade nos tratamentos; baixo consumo de energia; baixa emissão de poluentes, menor distorção das peças tratadas; reprodutividade dos resultados; versatilidade, etc. (SUCHENTRUNK *et al.*, 1997).

No caso específico dos aços inoxidáveis, para aplicações onde a superfície está sujeita, por exemplo, ao desgaste, geralmente são necessárias alterações nas suas propriedades de superfície para que o componente apresente a performance desejada. Neste contexto, as técnicas de tratamento termoquímico assistidas por plasma em baixa temperatura, como a cementação e a nitretação, são importantes ferramentas para se conseguir uma combinação adequada entre propriedades mecânicas e de resistência à corrosão da superfície tratada. Conforme apresentado por CARDOSO, MAFRA e BRUNATTO (2016) o endurecimento da superfície por estas técnicas, em aços inoxidáveis austeníticos, tem sido um tema bastante estudado no campo da engenharia de superfícies, com grande número de publicações nas ultimas décadas. Por outro lado, os estudos destes tratamentos em aços inoxidáveis

martensíticos são menos abundantes e muitos aspectos ainda merecem tratamento adequado e/ou aprofundado.

Estudos vêm sendo realizados para aumentar a dureza da superfície tratada e melhorar seu comportamento tribológico, sempre com a preocupação de manter a superfície dos aços inoxidáveis resistente à corrosão. Em aços inoxidáveis austeníticos submetidos a tratamento termoquímico a baixa temperatura os ganhos de resistência ao desgaste e à corrosão envolve a incorporação de uma grande quantidade de carbono e/ou nitrogênio, em solução sólida, na superfície desses aços, o que é realizado por tratamentos em temperaturas suficientemente baixas para evitar a precipitação de carbonetos e/ou nitretos de cromo. Isso levou ao desenvolvimento do processo de cementação/nitretação assistida por plasma a baixa temperatura, que ocorre a temperaturas tipicamente entre 300 e 450°C e produz uma camada endurecida devido à supersaturação de carbono/nitrogênio na rede cristalina da austenita (SUN, 2005), formando uma fase conhecida como austenita expandida.

De acordo com LI e BELL (2007) tanto o tratamento de nitrocementação quanto o de cementação a baixa temperatura são vantajosos em relação à nitretação para aços inoxidáveis austeníticos, possibilitando para estes casos o aumento da espessura da camada tratada e/ou a redução do tempo de tratamento se comparados à nitretação.

Dentre esses processos, a cementação tem apresentado bons resultados, conforme descrito por EDENHOFER *et al.* (2001) e SCHEUER (2011). Estes estudos mostram melhorias tanto nas propriedades mecânicas como possíveis ganhos na resistência a corrosão da superfície tratada e motivou a escolha do tratamento utilizado no presente trabalho. No entanto, o processo de cementação, quando realizado em elevadas temperaturas, provoca a deterioração da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis (SCHEUER, 2015). Para aços inoxidáveis austeníticos, pesquisas demonstraram que a realização da cementação a baixa temperatura (abaixo de 450 °C) proporcionou propriedades mecânicas similares aos obtido nos tratamentos à elevada temperatura sem, no entanto, causar redução da resistência à corrosão do componente tratado (ERNST *et al.*, 2007; GOBBI *et*



al., 2006; SOUZA *et al.*, 2009; SUN, 2005; SUN, 2009; SUN e BELL, 2002; TSUJIKAMA *et al.*, 2008). Acredita-se que o mesmo poderá ser obtido para o caso dos aços inoxidáveis martensíticos cementados à baixa temperatura.

HEUER *et al.* (2010) publicou resultados promissores em cementação a baixa temperatura do aço PH13-8Mo (Figura 1). Segundo seu estudo, é possível estender a região passiva da superfície do aço inoxidável martensítico PH 13-8 Mo através da cementação, se a temperatura de cementação for corretamente escolhida. Além disto, observou-se que o tratamento também tem influência no potencial de circuito aberto, indicando alteração na nobreza da superfície tratada. A nobreza do material sem tratamento é menor que o tratado na temperatura correta e pior se a temperatura de tratamento for excessiva. Considerando o potencial de *breakdown*, o material cementado à menor temperatura tem um aumento nesse potencial com o aumento da região passiva, enquanto que a maiores temperaturas de cementação leva a uma redução do potencial de *breakdown* e da região passiva, se comparado com o aço não tratado.

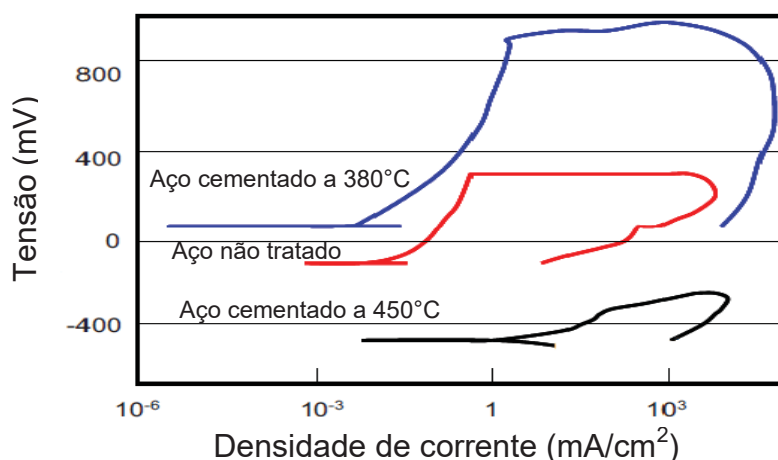


Figura 1. Curvas de polarização cíclica em 0,6M (3,5 %) de NaCl para corpos de prova de PH13-8 Mo sem tratamento e cementados a 380 e a 450°C (adaptado de HEUER *et al.*, 2010).

De acordo com a pesquisa de SCHEUER (2011) para o aço inoxidável A/ISI 420, anterior a este estudo, a cementação a baixa temperatura de aços inoxidáveis martensíticos apresenta um forte potencial para novas aplicações e desenvolvimento na área metal-mecânica. Uma melhoria combinada de dureza e resistência à corrosão pode ser alcançada o que já foi confirmado por SCHEUER (2015) para o aço A/ISI 420.

Assim, o endurecimento superficial de aços martensíticos pode ser obtido por cementação à baixa temperatura. É extremamente importante que os tratamentos sejam realizados em paraequilíbrio<sup>1</sup>, mantendo o carbono principalmente em solução sólida, para evitar a precipitação de carbonetos de cromo, que levaria à redução da resistência à corrosão da superfície tratada.

Pouco tem sido publicado a respeito de cementação e nitrocementação de aços inoxidáveis martensíticos, em especial os tratamentos realizados em baixa temperatura. Observando isso, identificou-se a oportunidade de realizar o estudo experimental do processo de cementação assistida por plasma em baixas temperaturas do aço inoxidável martensítico A/SI 410 e contribuir para o conhecimento neste campo de estudo, realizando o estudo de caracterização microestrutural, de dureza e por ensaios eletroquímicos (espectroscopia de impedância, resistência à polarização, cronoamperometria multipotencial e temperatura crítica de *pitting*) das superfícies tratadas em diferentes temperaturas, neste caso, além de um aço diferente os ensaios eletroquímicos vão além dos realizados anteriormente por SCHEUER (2015). Com isso, a presente pesquisa buscou avançar no entendimento da microestrutura, endurecimento e resistência à corrosão, do aço em questão, tema este ainda não explorado na literatura.

## 1.2 OBJETIVOS

Visto o exposto, pode-se então definir o objetivo dessa dissertação.

O objetivo geral dessa pesquisa é a realização do tratamento de cementação assistida por plasma à baixa temperatura sobre o aço inoxidável martensítico A/SI 410 e avaliar a influência da temperatura de tratamento sobre a resposta microestrutural, mecânica e eletroquímica da superfície tratada, buscando entender aspectos relacionados à resistência à corrosão.

---

<sup>1</sup> Aqui o termo paraequilíbrio é aplicado como em HEUER *et al.* (2010). Um tratamento em paraequilíbrio é definido como sendo um tratamento em que a temperatura é suficientemente baixa para que a difusão de átomos substitucionais possa ser desprezada, mantendo contudo uma difusão apreciável dos átomos intersticiais. No caso da cementação de aços inoxidáveis martensíticos o átomo intersticial é o carbono e o substitucional o Cr.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral proposto, os seguintes objetivos específicos foram perseguidos:

- i. Realizar a cementação por plasma dos aço *AISI* 410 em quatro temperaturas distintas: 300, 350, 400 e 450 °C;
- ii. Realizar análise microestrutural e medidas de dureza da camada tratada para avaliar a influência da temperatura nestes aspectos;
- iii. Realizar medidas eletroquímicas de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar a influência da temperatura de tratamento sobre a resistência à corrosão da superfície tratada, buscando identificar os mecanismos de corrosão.
- iv. Realizar ensaio de polarização linear, cronoamperometria multipotencial e temperatura crítica de *pitting* a fim de melhor caracterizar a resistência à corrosão das superfícies tratadas.

## 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação encontra-se estruturada da seguinte forma:

- Esta seção visa à introdução e contextualização do assunto abordado e apresentação dos objetivos do trabalho;
- A segunda seção apresenta uma revisão bibliográfica abordando a fundamentação teórica dos assuntos aqui tratados, contendo os seguintes temas principais: aços inoxidáveis, tratamentos termoquímicos, processamento por plasma e corrosão;
- A seção 3 aborda a metodologia utilizada para a realização dos experimentos, incluindo uma descrição do material usado, do reator de plasma e do procedimento aplicado para realização dos ensaios mecânicos e eletroquímicos.
- A seção 4 destina-se à apresentação dos resultados e sua discussão; e por fim;
- A seção 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O campo da engenharia de materiais vem apresentando, ao longo do tempo, crescente desenvolvimento e inovação. A Figura 2 apresenta a evolução histórica das diferentes classes de materiais de engenharia. O número crescente de opções de materiais representa um grande desafio para os engenheiros no que tange à seleção destes para melhor atender às necessidades de projeto, maximizando seu desempenho e minimizando o seu custo, uma vez que, estima-se que haja entre 40.000 e 80.000 tipos diferentes de materiais (ASHBY *et al.*, 2004).

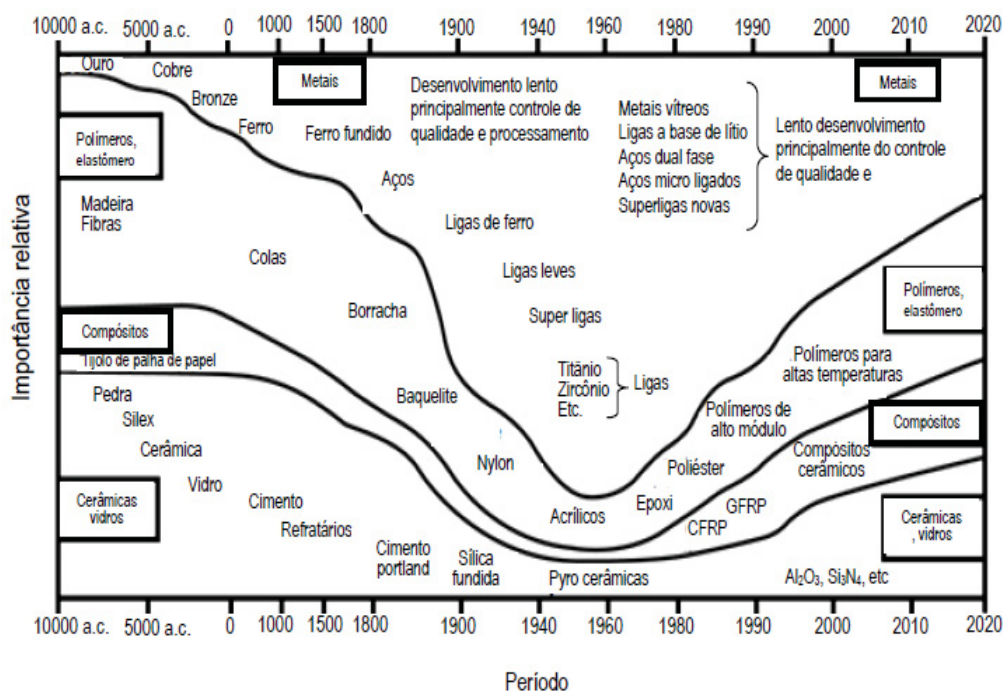


Figura 2. Evolução dos materiais de engenharia (adaptado de ASHBY *et al.*, 2004).

Entre os materiais, uma das classes mais importantes é a dos aços. Aço é uma liga contendo ferro e carbono, para teores de carbono de até 2,06% em peso, e eventualmente, outros elementos de liga. Elementos presentes como impurezas, por exemplo S e P, oriundos da matéria prima (com o minério, coque e fundentes), usada na produção do ferro gusa e seu refino também estão presentes.

A família dos aços possui um grande leque de propriedades, o qual é atribuído aos diversos tipos de ligas que a compõem, as quais são obtidas através de variações na sua composição e microestrutura. ASHBY *et al.* (2004) afirma que o custo relativo do aço é baixo comparado com o de outras ligas, e é um material extremamente competitivo para aplicações de engenharia devido à sua combinação entre propriedades mecânicas e baixo custo. Dentre os grupos de aços, uma categoria com alta aplicabilidade e importância é a dos aços inoxidáveis. Segundo LO *et al.* (2009), a plenitude das suas aplicações vai desde utensílios domésticos até veículos espaciais. Além disto, para algumas aplicações, para melhorar o desempenho de certos componentes, estes materiais são submetidos a tratamentos de superfície. Neste contexto, e por este ser tema deste trabalho, nas seções seguintes, serão apresentados: uma descrição global dos aços inoxidáveis, e uma descrição mais detalhada dos aços inoxidáveis martensíticos. Devido ao fato do aço ser submetido a um tratamento de superfícies, na sequência serão apresentados o processo de cementação à baixa temperatura assistida por plasma, aspectos relevantes das descargas elétricas luminescentes (plasmas), e noções de corrosão.

## 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Harry Brearley através da invenção de uma liga ferrítica com 13% Cr, inicialmente chamada de "rustless steel", a qual posteriormente passou a ser denominada aço inoxidável, é considerado o precursor no estudo desta classe de aços. Ele foi o primeiro a identificar o aço inoxidável e a encontrar na comercialização em forma de talheres, uma de suas oportunidades de aplicação. Paralelamente, na Alemanha, Maurer e Strauss desenvolveram uma liga austenítica de Fe-Cr-Ni, que foi aplicado nas indústrias químicas e de alimentos, na Europa e nos Estados Unidos (LIPPOLD, 2005). Atualmente, suas diferentes aplicações devem-se ao fato do material apresentar grande variedade de propriedades. Estes aços apresentam sub-categoria, com propriedades distintas, que são definidas pelas fases predominantes na microestrutura dos aços inoxidáveis (LO *et al.*, 2009).

O adjetivo "inoxidável" implica na ausência de mudança de coloração, ferrugem e corrosão, em ambientes onde os demais tipos de aços estão

susceptíveis à corrosão. Para conferir a inoxidabilidade aos aços, um mínimo de cromo deve ser adicionado e deve estar presente em solução sólida na matriz do aço.

Dentre os aços, os aços inoxidáveis constituem um grupo de aços de alta liga baseados nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni. Para serem classificados como inoxidáveis devem conter um mínimo de 10,5% de cromo em peso dissolvido em solução sólida. Essa é a porcentagem mínima de cromo necessária para a formação de um filme de óxido rico em cromo na superfície do aço que protege o metal subjacente de ataque uniforme e localizado de agentes corrosivos. Entretanto, para resistir à corrosão em ambientes hostis (atmosferas úmidas ou ambientes poluídos, por exemplo), teores mais elevados de cromo são necessários (LO *et al.*, 2009). Tal filme é estável, aderente, impermeável ao oxigênio, e invisível a olho nu (KELLY, 2006; LIPPOLD, 2005; LO *et al.*, 2009; CUNAT, 2004). Tipicamente o filme passivo apresenta espessura entre 1 e 2 nm, e se cria espontaneamente quando o material é exposto ao oxigênio, sendo capaz de se autorregenerar, praticamente instantaneamente, caso seja danificado mecânica ou quimicamente, mantendo assegurada a resistência à corrosão do aço (WASHKO e AGGEN, 1993; CUNAT, 2004).

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco categorias: martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex e os endurecíveis por precipitação (CUNAT, 2004). Os duplex contêm aproximadamente 50% de fase austenita e 50% de fase ferrita, aproveitando as propriedades desejáveis de cada fase. Os endurecíveis por precipitação apresentam a formação de precipitados e o endurecimento é obtido pelo tratamento térmico de envelhecimento, sendo agrupados em função da matriz, na qual os precipitados são formados, sendo elas: martensítica, semi-austenítica ou tipo austenítica (LIPPOLD, 2005).

Uma vez que esse estudo tratará de um aço inoxidável do tipo martensítico, a seguir serão abordados alguns detalhes desta classe de aços inoxidáveis.

### 2.1.1. AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Os aços inoxidáveis martensíticos constituem uma classe de materiais de engenharia desenvolvida com o intuito de satisfazer uma necessidade da indústria de fabricação por ligas resistentes à corrosão e passíveis de endurecimento através de tratamento térmico. Estes aços são baseados no sistema ternário Fe-Cr-C e possuem tipicamente uma quantidade de cromo que varia entre 11,5 a 18% em massa. Possuem quantidades relativamente altas de carbono, que vão tipicamente de 0,15 a 1,2% em massa, e também podem ser adicionados outros elementos de liga substitucionais. Estes aços devem ser endurecidos através de tratamentos térmicos de têmpera a fim de obter o máximo de resistência à corrosão e dureza (CUNAT, 2004). Após este tratamento o aço possui estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC). Quando resfriado lentamente sua matriz torna-se ferrítica com precipitados dispersos de carbonetos de cromo. Devido ao teor de elementos de liga estes aços possuem elevada temperabilidade, podendo ser temperados ao ar (LIPPOLD, 2005). A transformação martensítica que sofre sob condições de têmpera resulta em uma combinação entre resistência moderada à corrosão, elevada dureza, boa resistência à fadiga e excelente resistência ao desgaste quando comparada às demais classes de aços inoxidáveis (FOLKHARD, 1988).

Possui aplicações variadas, como nas indústrias de medicamentos, alimentos, na confecção de instrumentos cirúrgicos, ferramentas de corte, peças estruturais, componentes automotivos, moldes para injeção de plástico e vidro, tubulações de vapor, pás de rotores de turbinas hidráulicas, tubulações e válvulas para a coleta e refino de petróleo, engrenagens, eixos, entre outras (KIM *et al.*, 2003; WU *et al.*, 2010; PINEDO e MONTEIRO, 2004; LIPPOLD, 2005). Esta grande variedade de aplicações é resultado das suas propriedades, com uma combinação muito interessante de temperabilidade, resistência mecânica e moderada resistência à corrosão (FIGUEROA *et al.*, 2005; LI e BELL, 2007). Seu emprego está limitado a temperaturas inferiores a 650°C, acima da qual ocorre importante degradação das suas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão (LIPPOLD, 2005).



A Tabela 1 apresenta uma lista com os tipos mais comuns de aços inoxidáveis martensíticos, forjados e fundidos, os quais podem ser divididos em três categorias com base em sua susceptibilidade à fratura a frio e à fratura induzida por hidrogênio. Este agrupamento é feito com base no teor de carbono, considerando que este elemento é o principal responsável pela dureza dos aços inoxidáveis martensíticos temperados, propriedade mecânica esta que influencia diretamente a susceptibilidade à fratura a frio.

O primeiro grupo apresenta aços com concentração igual ou menor a 0,06% de carbono em peso, o que limita a dureza a um valor máximo de 35 HRC. O segundo grupo é constituído por aços com teor de carbono na faixa de 0,06 a 0,3% em peso. Após têmpera, a dureza destes aços varia entre 35 a 55 HRC, e apresenta alto risco de fratura. O terceiro grupo é formado com os aços com mais de 0,3% de carbono em peso, com dureza, após tempera, de 55 a 65 HRC (KELLY, 2006; LIPPOLD, 2005).

Tabela 1. Composição dos principais aços inoxidáveis martensíticos (Lippold, 2005)

Tipo	UNS	Composição (%em peso) *					
	No	C	Cr	Mn	Si	Ni	Outros
403	S40300	0,15	11,5-13,0	1	0,5	—	—
410	S41000	0,15	11,5-13,5	1	1	—	—
410NiMo	S41500	0,05	11,4-14,0	0,5-1,00	0,6	3,5-5,5	0,50-1,00 Mo
414	S41400	0,15	11,5-13,5	1	1	1,25-2,50	—
416	S41600	0,15	12,0-14,0	1,25	1	—	0,15 S mín., 0,6 Mo
420	S42000	0,15 mín	12,0-14,0	1	1	—	—
422	S42200	0,20-0,25	11,5-13,5	1	0,75	0,5-1,0	0,75-1,25 Mo; 0,75-1,25 W; 0,15-0,3 V
431	S43100	0,2	15,0-17,0	1	1	1,25-2,50	—
440A	S44002	0,60-0,77	16,0-18,0	1	1	—	0,75 Mo
440B	S44003	0,75-0,95	16,0-18,0	1	1	—	0,75 Mo
440C	S44004	0,95-1,20	16,0-18,0	1	1	—	0,75 Mo
CA-15	—	0,15	11,5-14,0	1	1,5	1	0,50 Mo
CA-6NM	—	0,06	11,5-14,0	1	1	3,5-4,5	0,40-1,0 Mo

\* Quando não definida uma faixa de valores, o valor representa o máximo do elemento.

Considerando o aço inoxidável de interesse neste trabalho, o AISI 410, este possui em sua composição média 0,10% de carbono e 12% de cromo. No estado recozido, apresenta estrutura ferrítica com carbonetos de cromo



dispersos, e no estado temperado, estrutura predominantemente martensítica. Suas aplicações incluem pás e outras peças de turbinas de vapor, peças de válvulas, eixos e peças roscadas das indústrias química e petroquímica, eixos de bombas, material ferroviário, na indústria de papel e celulose, peças de fornos que operam abaixo de 400 °C, entre outras.

A fim de uma melhor escolha de temperatura de austenitização para o aço de interesse nesse trabalho, buscou-se os dados apresentados na tabela 2 que apresenta, de acordo com a ASTM, parâmetros de tratamento de têmpera e revenimento do aço inoxidável martensítico *AISI* 410 e valores esperados de tensão limite de escoamento e dureza. Quando a máxima resistência à corrosão é desejada o aço deve ser austenitizado até o valor máximo da faixa de temperatura (ASTM, 1991), o que foi aplicado neste trabalho.

Tabela 2. Parâmetros para tratamento de têmpera e revenimento do aço *AISI* 410 e valores esperados de tensão limite de escoamento e dureza (ASTM, 1991)

TIPO	AUSTENITIZAÇÃO	Meio da têmpera	Temperatura de revenimento (°C)		Tensão de Escoamento (MPa)	Dureza (HRC)
	Temperatura (°C)		mínima	máxima		
410	925-1010	ar ou óleo	205	370	1105-1515	38-47

A figura 3 apresenta a influencia da temperatura de revenimento na dureza do aço *AISI* 410 para austenitização a 1010°C por 30 min. e tempera em óleo de 65 a 95°C, com tempo de revenimento de 2h.

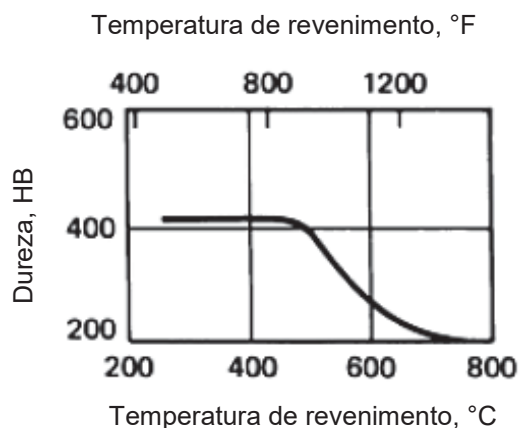


Figura 3. Efeito da temperatura de revenimento na dureza do aço *AISI* 410 austenitizado a 1010°C por 30 min. e temperado em óleo de 65 a 95°C, para tempo de revenimento de 2h. (adaptado de ASTM, 1991).

Apesar deste aço não ser aplicado com microestrutura de equilíbrio, faz-se conveniente conhecer as fases de equilíbrio esperadas nas temperaturas dos tratamentos utilizados aqui (tempera e cementação). Uma seção do sistema ternário Fe-Cr-C, com uma porcentagem constante de 13% de Cr em peso (Figura 4. Diagrama pseudobinário Fe-C-13Cr com o conteúdo nominal de carbono do aço inoxidável A/S/ 410 sobreposto (adaptado de LIPPOLD, 2005).), pode ser utilizada para determinar a estabilidade de fase a partir da temperatura de solidificação até a temperatura ambiente, para condições de equilíbrio (LIPPOLD, 2005). Na temperatura de austenitização espera-se a presença somente de austenita. No resfriamento (próximo a 900°C) a ferrita (Fe- $\alpha$ ) carboneto se formam e para temperaturas abaixo de aproximadamente 800 °C, as fases em equilíbrio são somente a ferrita e o carboneto ( $M_{23}C_6$ ). Um ponto a ser destacado é que o Cr tem afinidade química superior com o C, quando comparado ao Fe. Assim, carbonetos contendo ambos os elementos químicos poderão eventualmente formar-se durante o resfriamento da liga fora do equilíbrio. Como exemplo de carbonetos de Fe-Cr tem-se:  $(Cr_{10}Fe_{13})C_6$ ,  $(Cr_{18}Fe_5)C_6$ ,  $(Cr_4Fe_3)C_3$ ,  $(Cr_6Fe)C_3$  (XU, 2012).

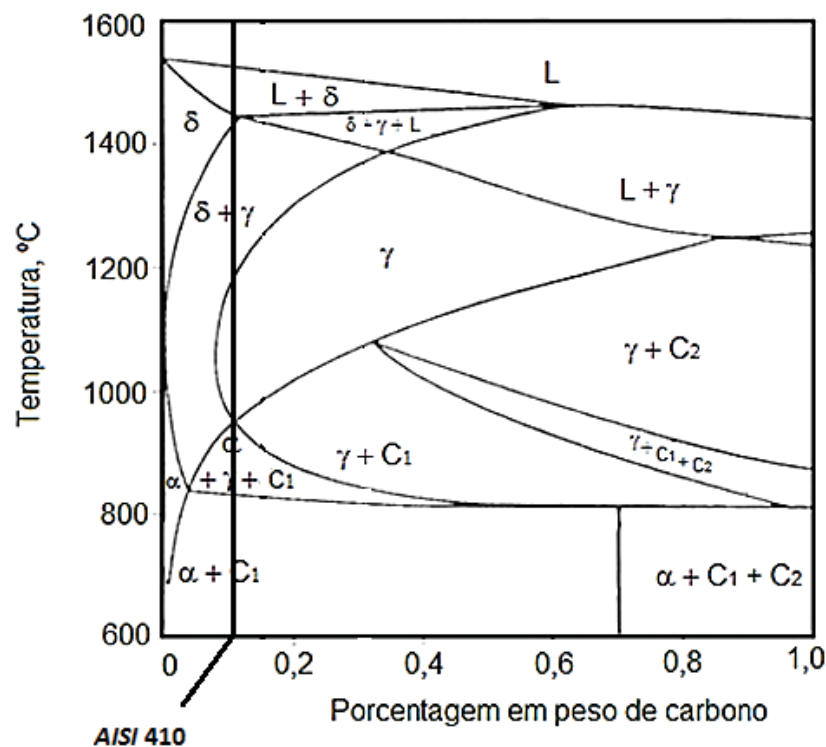


Figura 4. Diagrama pseudobinário Fe-C-13Cr com o conteúdo nominal de carbono do aço inoxidável A/S/ 410 sobreposto (adaptado de LIPPOLD, 2005).

Durante o tratamento térmico de têmpera, com o objetivo de endurecer o aço, as condições de equilíbrio termodinâmico previstas pelos diagramas de equilíbrio durante o resfriamento não são atendidas (pois para atender, a taxa de resfriamento deverá ser muito lenta). Neste caso, para condições de resfriamento fora do equilíbrio termodinâmico, a austenita, presente em altas temperaturas, tende a se transformar em martensita. A martensita corresponde a uma fase de alta dureza com a mesma composição química da austenita que dá origem a ela. A transformação martensítica é atérmica, portanto adifusional. Isto ocorre, pois a difusão atômica é impedida com a queda brusca de temperatura, fazendo com que o C fique retido em solução sólida nos interstícios da fase a ser obtida a partir da transformação alotrópica do Fe durante o resfriamento. Dessa forma, em condições de resfriamento rápido, ao invés de formar a fase de equilíbrio Fe- $\alpha$  (obtida sob resfriamento lento), forma-se a fase metaestável  $\alpha'$  (martensita), na qual o C é mantido em solução, supersaturando a rede cristalina do Fe, resultando na tetragonalização da tal estrutura. Sendo assim, adotando-se uma elevada taxa de resfriamento a partir da temperatura de austenitização, são formadas fases metaestáveis não previstas pelo diagrama de equilíbrio (GULLBERG, 1973; HILLERT e GIU, 1992; LIPPOLD, 2005; RAGHAVAN, 2002 *apud* SCHEUER, 2015). A solubilidade do carbono na estrutura CCC é aumentada quando forma-se a martensita, que por isso assume uma estrutura TCC, conforme ilustrado na Figura 5 (KRAUSS, 1999; KRAUSS, 1987).

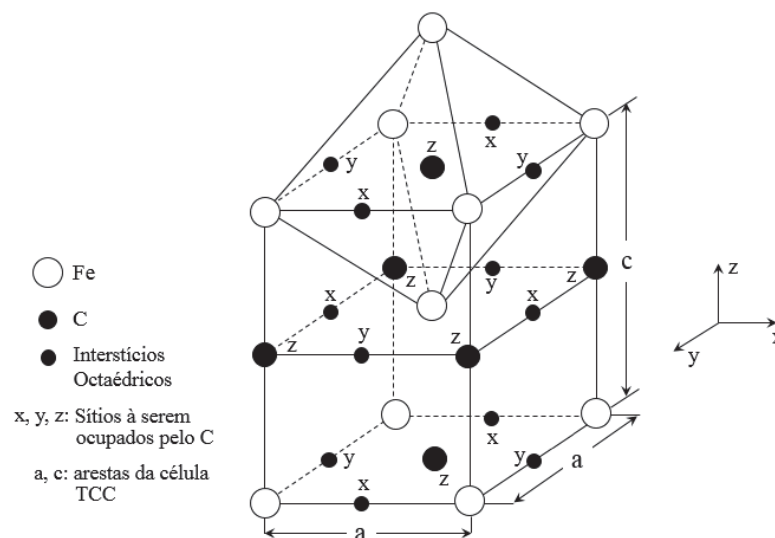


Figura 5. Representação esquemática da estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado da martensita (KRAUSS, 1999)

## 2.2 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Tratamentos termoquímicos são tratamentos que combinam a ação do calor com a ação química, empregando-se meios contendo elementos metálicos e não-metálicos que difundirão no material a ser tratado. Isso resulta na formação de uma camada na superfície da peça, que tem por objetivo melhorar suas propriedades superficiais, como dureza, resistência ao desgaste e/ou à corrosão (GRAFEN, 2005 *Apud* FERNANDES, 2012).

Assim, tratamentos termoquímicos baseiam-se na modificação da composição química do substrato que pode ou não ser sucedida por um tratamento térmico. A BS EN 10052:1994 (British standard, 1994) define tratamento termoquímico da seguinte maneira: tratamento térmico executado em um meio oportunamente escolhido para produzir mudança na composição química do metal base pelo intercâmbio com o meio.

Os tratamentos termoquímicos mais comuns são aqueles que empregam atmosferas com elementos não-metálicos, como carbono, nitrogênio, oxigênio e boro. A absorção dos átomos da atmosfera gasosa envolve três etapas básicas, fundamentadas na premissa de que existe uma diferença de potencial químico entre o gás e o substrato: inicialmente a transferência de moléculas do gás para a superfície via adsorção física; logo após, a dissociação e quimissorção na superfície, com penetração de átomos na superfície; e então, a difusão de átomos para o interior do substrato (American Society for Metals, 1994 *apud* FERNANDES, 2012).

Os processos termoquímicos envolvendo a difusão de carbono e/ou nitrogênio são comumente utilizados e incluem cementação, nitretação e nitrocementação. O carbono e o nitrogênio, por serem átomos pequenos, tendem a ocupar sítios intersticiais na rede cristalina do substrato. Em geral, na introdução de nitrogênio busca-se o aumento de dureza pela formação de nitretos na superfície, já na cementação, normalmente o objetivo é aumentar o teor de carbono na superfícies para posterior tratamento térmico de tempera, obtendo-se martensita na superfície cementada. Em ambos os casos observa-se um significativo aumento de dureza da superfície tratada. Em geral, as condições tipicamente utilizadas nestes tratamentos não são convenientes para

os aços inoxidáveis, pois neste caso os tratamentos levam à perda da resistência a corrosão da superfície tratada.

Na década de 80 foi demonstrada a possibilidade de aumentar a dureza e a resistência ao desgaste, sem, no entanto, comprometer a resistência à corrosão de aços inoxidáveis, via tratamentos por plasma à baixa temperatura (LEYLAND *et al.*, 1993 *apud* FERNANDES, 2012). Tais tratamentos alteram as propriedades da superfície tratada por mecanismos distintos dos tratamentos "convencionais". Nestes tratamentos fases metaestáveis são formadas, estas fases são soluções sólidas supersaturadas, conhecidas como fases expandidas, dando origem aos termos "austenita expandida", "ferrita expandida" e "martensita expandida" (FERNANDES, 2012).

De especial interesse neste trabalho, a martensita expandida é especificamente produzida em aços martensíticos e endurecíveis por precipitação de matriz martensítica. Pode ser chamada martensita expandida pelo nitrogênio ( $\alpha'_N$ ) ou martensita expandida pelo carbono ( $\alpha'_C$ ), para os tratamentos de nitretação e cementação, respectivamente. O termo "martensita expandida" é usado para designar a fase presente nas camadas produzidas pela inserção de nitrogênio, carbono ou ambos em materiais com estrutura martensítica produzida por tratamentos termoquímicos a baixa temperatura (FERNANDES, 2012). Estes tratamentos podem ser realizados por via gasosa ou por plasma, sendo necessário a retirada/redução da camada de óxido passiva da superfície do aço inoxidável, "impermeável" também ao C e ao N, para que os elementos C e/ou N possa difundir. Devido às características intrínsecas dos tratamentos por plasma, como bombardeamento da superfície por espécies energéticas e por formar atmosferas com alto poder redutor, estes se mostram bastante apropriados para tais tratamentos. Sendo este o processo aplicado para os tratamentos de cementação a baixa temperatura neste trabalho, o mesmo será tratado na próxima seção.

### 2.3 TATAMENTOS DE SUPERFÍCIES ASSISTIDOS POR PLASMA

Plasma, também conhecido como quarto estado da matéria, é um gás ionizado constituído por íons – positivos e negativos – elétrons e por partículas neutras (BOGAERTS *et al.*, 2002), que podem ser formados por exemplo em

descargas elétricas. As descargas elétricas são fenômenos observados quando um gás torna-se eletricamente condutor, sob essas condições observa-se a presença de cargas elétricas que podem se mover através do gás, usualmente sob a influência de um campo elétrico. Diz-se então que o gás está ionizado. Sua criação exige uma quantidade significativa de energia, de modo que esta seja suficiente para ionizar átomos e/ou moléculas, formando íons e elétrons (D'AGOSTINO *et al.*, 2005).

Os plasmas podem ser classificados pela forma como são produzidos ou pela energia associada ao mesmo (grau de ionização). A quantidade de partículas carregadas positivamente é equilibrada pela quantidade de partículas negativas, de modo que o sistema permanece eletricamente neutro. A transição da matéria para o estado de plasma ocorre de forma gradual ao longo de uma gama de condições, levando a diferentes graus de ionização (BOGAERTS *et al.*, 2002). Um plasma pode ainda ser classificado como quente ou frio, dependendo de sua proximidade ao equilíbrio termodinâmico. O plasma quente possui grande densidade de íons e elétrons estando estes próximos de condições de equilíbrio. Para nosso objeto de estudo, é de interesse o plasma frio.

O plasma frio, fora do equilíbrio termodinâmico, pode ser produzido por meio de descargas elétricas de corrente contínua, de rádio frequência ou pela excitação através de micro-ondas (CHAPMAN, 1980). Ele é um gás parcialmente ionizado com um número igual de cargas positivas e negativas, e um número muito maior de espécies neutras. Possuem grau de ionização<sup>2</sup> tipicamente entre  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$ , o que significa um íon para cerca de 10.000 a 100.000 espécies neutras. Este tipo de plasma não está em equilíbrio térmico, pois a temperatura dos elétrons é maior que dos íons, que por sua vez é muito maior que a das espécies neutras. Contudo, os poucos íons e elétrons com elevada temperatura levam a média da temperatura do gás para valores tipicamente entre 50 e 1000°C.

As descargas elétricas podem ser obtidas aplicando uma diferença de potencial entre dois eletrodos num sistema com gás a baixa pressão,

---

<sup>2</sup> Grau de ionização é definido como a razão entre a densidade de íons e a densidade total de espécies.

produzindo assim a ionização do gás, método utilizado neste trabalho. Tais descargas comportam-se de maneira diferentes dependendo dos parâmetros do processo. Devido às espécies que compõe o plasma estarem em movimento, têm-se grande número de colisões neste meio. Tais colisões entre as partículas do plasma são essenciais, pois o efeito das mesmas garante a manutenção da descarga elétrica. Numa região de campo elétrico nulo, considera-se que as partículas carregadas se comportam aproximadamente da mesma maneira que as neutras. Quando estiverem sob o efeito do campo elétrico, as espécies carregadas serão aceleradas e irão adquirir velocidade translacional. Os elétrons, por apresentarem menor massa, serão acelerados mais facilmente e consequentemente terão maior velocidade de translação.

Para entender como plasma pode ser aplicado nos tratamentos termoquímicos, é necessário entender como este é gerado, as principais reações no meio e como este interage com a superfície do material durante o tratamento (KLEIN *et al.*, 2013).

Inicialmente, partindo de um gás a baixa pressão, o campo elétrico gerado acelera os elétrons livres que podem causar ionização. Se a taxa de produção de íons for maior que a taxa de recombinação, o *breakdown* ocorre, e o gás passa a ser condutor elétrico (CHAPMAN, 1980). Quando um plasma em estado estacionário é gerado, a distribuição de potencial entre os eletrodos prontamente passa a ser aproximadamente a apresentada na Figura 6. O campo elétrico passa a ser restrito às bainhas catódica e anódica. Entre as duas bainhas forma-se uma região aproximadamente equipotencial, a região luminescente. O campo elétrico tem um papel importante no tratamento de materiais e, no caso de descargas DC, é de maior relevância na bainha catódica.

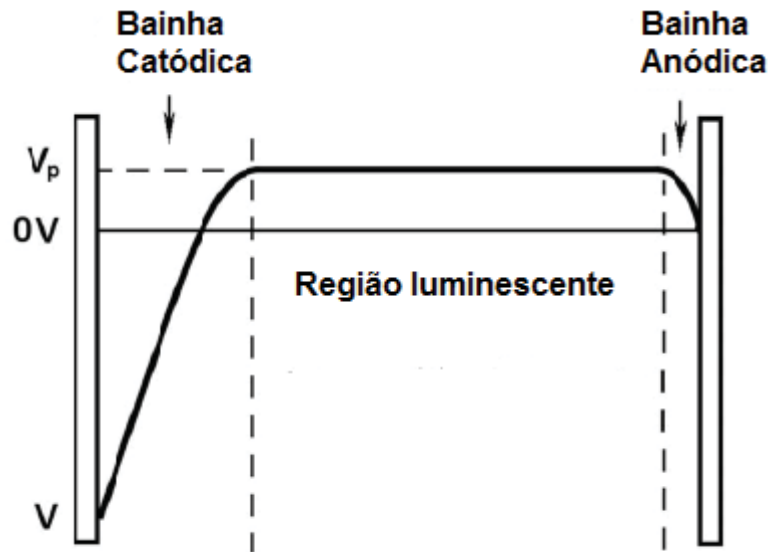


Figura 6. Esquema da distribuição de potencial entre os eletrodos quando o plasma está ativo (adaptados de Klein *et al.*, 2013).

De acordo com CHAPMAN (1980), espécies reativas podem ser produzidas por meios de diferentes reações, formando um meio fora do equilíbrio, logo de alta reatividade, sendo as mais importantes:

- ionização: produzindo íons atômicos e moleculares + elétrons;
- dissociação: produzindo espécies atômicas e radicais e;
- excitação: produzindo átomos ou moléculas excitadas.

A luminescência, típica do plasma, ocorre devido à relaxação espontânea de algumas espécies excitadas, a qual ocorre com a emissão de fótons quando o elétron decai para um nível energético menor. Isso se dá principalmente na região luminescente. A ausência de campo elétrico na região luminescente faz com que as espécies carregadas eletricamente não sofram aceleração. Essa região é caracterizada por possuir potencial positivo, luminescência característica e campo elétrico aproximadamente nulo (CHAPMAN, 1980).

Os íons positivos presentes na região luminescente são acelerados pela queda de potencial do cátodo. As colisões com troca de carga entre íons e espécies neutras resultam na produção de espécies neutras rápidas, sendo assim, o cátodo é bombardeado por íons e espécies neutras rápidas. Esse



evento é de suma importância, especialmente quando o substrato (a amostra) é o próprio cátodo, como no caso deste trabalho. Contudo, o substrato também pode ser o ânodo em alguns tipos de processamento. Nesse caso, devido à queda pequena de potencial na bainha anódica, ocorre um bombardeamento menos energético na superfície. Finalmente, o substrato pode agir como eletrodos eletricamente isolados, estando no chamado potencial flutuante caracterizado por um potencial negativo relativamente pequeno em relação ao plasma. Essa configuração é caracterizada por um número igual de íons positivos de baixa energia e elétrons atingindo a amostra.

Visto a importância da interação entre as espécies do plasma e a superfície a ser tratada, a Figura 7 apresenta a interação física plasma/superfície da amostra em um plasma DC. A emissão de elétrons secundários tem um papel relevante na manutenção da descarga. Além disso, o bombardeamento da superfície irá aquecer a amostra e retirar, por pulverização catódica, átomos da mesma. Nos tratamentos deste trabalho tendo importante papel na obtenção da temperatura de tratamento e na retirada da camada de óxidos passiva das superfícies das amostras de aço inoxidável.

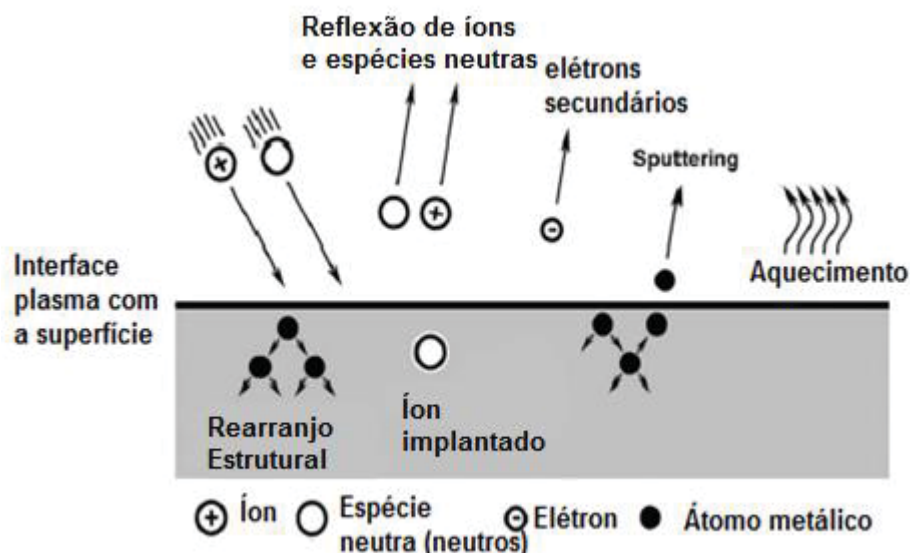


Figura 7. Interação física plasma/superfície (adaptado de Klein *et al.*, 2013).

O processamento por plasma DC é realizado em um reator, ou seja, uma câmara de vácuo, a baixa pressão (tipicamente sob pressão de 1 a 10 Torr). No processo de cementação aqui estudado, o substrato (material a

ser tratado) é acoplado ao cátodo e a própria câmara do reator atua como ânodo. Assim, por meio de uma descarga elétrica, o plasma é gerado e mantido. O processo de difusão é favorecido pela temperatura de tratamento a qual é conseguida via bombardeamento iônico, a qual a superfície da peça fica sujeita. Na interface entre o substrato e o plasma ocorrem fenômenos que permitem a manutenção da descarga elétrica e o transporte de carbono da fase gasosa para o interior do substrato.

Como o processo será realizado a baixa temperatura, não se faz necessário aquecimento suplementar, pois as temperaturas de tratamento serão atingidas devido ao fenômeno de bombardeamento de íons e por espécies neutras rápidas no cátodo. Assim, no processo de cementação a ser estudado, o plasma é responsável principalmente por "fornecer" carbono para difundir na superfície tratada, retirar/reduzir a camada de óxidos passiva e bombardear a superfície aquecendo a mesma até a temperatura de tratamento. Este processo será tratado em mais detalhes na seção a seguir.

### 2.3.1 CEMENTAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

De acordo com a literatura, dentre os diferentes tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, a cementação tem mostrado bons resultados em aplicações práticas, possibilitando melhoras nas propriedades superficiais dos aços inoxidáveis por meio da difusão de carbono e/ou formação de carbonetos com os elementos de liga do metal.

O interesse pelo desenvolvimento desse processo é motivado pelos benefícios comerciais alcançados através da sua aplicação. De acordo com GRUBE e VERHOFF (1991) e ARAUJO (1999), dentre as vantagens estão: baixo consumo de gás, processo facilmente realizável, maior e mais fácil integração com o sistema produtivo, menor tempo de processamento, menor poluição ambiental, não utilização de insumos nocivos à saúde, fácil variação nos parâmetros do processo; baixa variação dimensional das peças tratadas, entre outros.

Cementação, de uma maneira genérica, é um processo pelo qual o carbono é introduzido na superfície de uma peça de aço, aquecida ao campo

austenítico, em geral, em torno de 930°C, formando uma camada mais ou menos profunda com teor carbono mais elevado que o material base. No processo por plasma, o mecanismo de transferência de carbono para a superfície da peça em tratamento é regido pela transmissão dos átomos de carbono da mistura dos gases, por meio da ativação do plasma, conforme colocado por EDENHOFER *et al.* (2001). De um modo geral, são utilizados aços de baixa liga com menos que 0,2% de carbono. Assim, após tratamento, tem-se um núcleo tenaz, e uma superfície tratada com boa temperabilidade e resistência mecânica.

No tratamento por plasma, as moléculas do gás são dissociadas pelas espécies do meio, resultando na formação de espécies ativas. Tais espécies podem interagir com o cátodo e, devido à proximidade e/ou atração exercida pelo mesmo, passarão a estar disponíveis para a reação com sua superfície, podendo ser adsorvidas e difundidas para o interior da peça sendo tratada (GRUBE e VERHOFF, 1991).

Para essa pesquisa, por se tratar de substratos de aços inoxidáveis, o processo de cementação foi assistido por plasma e realizado a baixa temperatura, que se distingue do processo de cementação convencional descrito nos parágrafos anteriores. No tratamento termoquímico de cementação à baixa temperatura o objetivo é introduzir carbono em solução sólida na superfície do material, já temperado para o caso dos aços inoxidáveis martensíticos. Essa técnica permite o endurecimento da superfície tratada, propiciando um aumento das suas propriedades mecânicas, no caso dos aços inoxidáveis martensíticos pela formação da martensita expandida, descrita anteriormente.

Quando realizado à baixa temperatura, verifica-se que o tratamento ocorre em condições de paraequilíbrio (fora do equilíbrio). Ou seja, na temperatura de tratamento atinge-se a energia de ativação suficiente para a difusão dos átomos intersticiais, porém a energia de ativação é insuficiente para difusão dos átomos substitucionais (elementos de liga). Assim, evita-se a precipitação de carbonetos de cromo e a consequente sensitização da superfície tratada. Desta forma, as superfícies tratadas pelo processo de

cementação à baixa temperatura são aplicáveis tipicamente em componentes que operem em um limite de temperatura máxima de 300°C.

## 2.4 FUNDAMENTOS DE CORROSÃO

A corrosão pode ser entendida como a destruição parcial ou total de um material, metal ou liga metálica, por via química ou eletroquímica, aliado ou não a esforços mecânicos, onde esta interação físico-química entre material e meio de trabalho resulta em alterações no material, como: desgaste, variações químicas ou modificações na resistência mecânica, tornando-o inconveniente ao uso (GENTIL 1996; ASM ,1995). Em relação aos metais, todos podem sofrer corrosão, que pode ser entendido como o ataque destrutivo do metal por processos eletroquímicos. A força motriz para a ocorrência do mesmo é a energia livre da reação do metal para formar um óxido (FRANKEL, 1998).

O processo de corrosão em metais são reações químicas heterogêneas ou eletroquímicas que ocorre na interface metal/meio corrosivo, sendo a corrosão uma forma de destruição progressiva do material, que para os metais, é resultado de reações de oxidação-redução, onde o metal age como redutor, perdendo elétrons, os quais são recebidos pelo meio corrosivo, atuando como oxidante (GENTIL, 1996; AHMAD, 2006). De acordo com WOLYNEC (2002), a corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo. Para fim de estudo, costuma-se dividi-la conforme a extensão da corrosão e mecanismos dominantes, como:

- Corrosão generalizada: se desenvolve uniformemente em toda a superfície da peça atacada. Para os metais que sofrem esse tipo de corrosão, emprega-se a técnica de polarização linear para a medida da taxa de corrosão.
- Corrosão intergranular: ocorre nos contornos de grãos dos metais e frequentemente propaga-se pelo interior da peça, deixando poucos sinais visíveis na superfície. Sendo assim, a corrosão pode evoluir sem ser percebida. Sua causa principal em aços inoxidáveis é a precipitação

de carboneto de cromo nos contornos de grãos, resultante da permanência prolongada do aço nas temperaturas entre 400 e 900°C.

- Corrosão sob tensão: ocorre quando o metal encontra-se sob a ação simultânea de um meio corrosivo e de uma tensão mecânica, produzida por uma deformação a frio, por exemplo.
- Corrosão galvânica: ocorre quando dois metais de potenciais eletroquímicos diferentes se encontram imersos em um mesmo eletrólito e mantêm contato entre si. O mesmo processo pode realizar-se no caso de metais de igual potencial imersos em eletrólitos diferentes, ou no caso de metais diferentes em eletrólitos diferentes. A intensidade desse tipo de corrosão depende de vários fatores como o tipo de superfície, sua estrutura, seu estado, a passividade e outras características dos metais em contato galvânico;
- Corrosão alveolar ou localizada: conhecida também como “*pitting*”, consiste em um ataque localizado de uma peça por um agente corrosivo. Caracteriza-se por uma penetração do ataque em pontos isolados, que eventualmente causam a perfuração da peça, enquanto as regiões adjacentes permanecem praticamente intactas. Sua causa está geralmente relacionada ao estado da superfície da peça, à aeração, à composição do eletrólito, etc.
- Corrosão em frestas: como o próprio nome diz, ocorrem em frestas, cavidades e outros espaços confinados onde se acumula um agente corrosivo. É normalmente atribuída a uma deficiência de aeração local, que não permite a presença de oxigênio suficiente para formar e manter a camada passiva de óxido de cromo, no caso dos aços inoxidáveis.

Dentre essas formas, para a presente pesquisa, destaca-se a corrosão localizada, ou por *pitting*. De acordo com a norma ASTM G46, o *pitting* é uma forma extremamente localizada de ataque que resulta em desgaste de alta intensidade com a formação de pequenas cavidades no metal, rasas ou profundas, estreitos ou largos, elípticos, horizontais e verticais, dependendo da microestrutura e/ou composição química da liga (ASTM G46, 2013). A etapa de nucleação do *pitting* no material pode ser descrita através da teoria cinética, que explica a quebra da passividade através de adsorção competitiva entre

íons cloreto e oxigênio; e a teoria termodinâmica, que considera o potencial de *pitting* como sendo o potencial de eletrodo, onde o íon cloreto está em equilíbrio com a película de óxido (ABM, 2001).

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser reunidos em quatro grupos:

- Corrosão em meios aquosos (90% dos casos);
- Oxidação e corrosão quente (8% dos casos);
- Corrosão em meios orgânicos (1,8% dos casos);
- Corrosão por metais líquidos (0,2% dos casos).

Nota-se que, a corrosão em meios aquosos é a mais comum, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. A corrosão atmosférica ocorre principalmente pela condensação da umidade na superfície do metal (WOLYNEC, 2002). Assim, no presente estudo, o foco é em corrosão em meios aquosos. Dessa forma, é essencial o conhecimento dos fundamentos de eletroquímica em meio aquoso, apresentados na seção a seguir.

#### 2.4.1 REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas (íons, elétrons, ou ambos).

A reação de corrosão ocorre entre as partes catódicas e anódicas de um sistema, resultando em uma corrente elétrica no metal e uma corrente iônica no eletrólito. A quantidade de corrente produzida é uma medida da taxa de reação de oxidação ou redução, fornecendo informações a respeito da velocidade do processo (ASM, 1995).

A distância que a corrente elétrica percorre numa reação eletroquímica varia, desde uma dimensão da ordem de um tamanho de grão (micra) - como no caso da dissolução de um metal numa solução ácida, até quilômetros de distância - como no caso da corrosão por correntes de fuga de tubulações

enterradas nas vizinhanças de uma estrada de ferro eletrificada (WOLYNEC, 2002).

Na maioria das reações eletroquímicas, os íons se movimentam através de eletrólito líquido, normalmente aquoso. No entanto, em reações de oxidação não se tem eletrólito líquido e o movimento de íons ocorre através da película de óxido metálico que se forma na superfície do metal. Este óxido funciona como um eletrólito sólido e garante a natureza eletroquímica da reação (WOLYNEC, 2002).

O consumo do oxigênio pela reação catódica é responsável pelo aparecimento dos seguintes processos, que podem desempenhar um importante papel no desenvolvimento do processo corrosivo:

- Dissolução do oxigênio (passagem do oxigênio do ar para a solução através da interface eletrólito-atmosfera).
- Transporte do oxigênio através da solução por difusão e convecção.

Outra consequência das duas reações eletroquímicas básicas é a precipitação do produto marrom, conhecido como ferrugem. Trata-se de um produto final do processo corrosivo. Basicamente é constituído por compostos da forma  $\text{FeOOH}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A formação do primeiro composto ocorre por uma reação não eletroquímica do tipo:  $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$ . A ferrugem é resultante da reação entre o íon ferroso formado na área anódica e a hidroxila formada na área catódica, razão por que a sua precipitação ocorre entre as duas áreas em consequência do encontro dos dois íons. O segundo composto é formado a partir do primeiro, por uma reação eletroquímica catódica do tipo:  $8\text{FeOOH} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Como consequência das duas reações eletroquímicas básicas, ocorre na região periférica outra reação, denominada reação de passivação. Esta ocorre devido à elevação do pH, provocada pela produção de íons hidroxila, com isto criam-se condições favoráveis à formação de uma película de óxido na superfície do metal de acordo com a reação:  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ . Esta película é aderente ao metal e é extremamente fina (da ordem de 4 nm). Na região em que ela se forma o metal praticamente não é corroído. No entanto, ela não evita a passagem dos elétrons, necessários para a ocorrência da reação catódica, pois se trata de um óxido semicondutor.

## 2.4.2 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

Segundo a Princeton Applied Research, durante a década de 70 e 80, especialistas em corrosão descobriram que instrumentos eletroquímicos eram ferramentas importantes no estudo da corrosão. A NACE (National Association of Corrosion Engineers) e ASTM aceitaram vários métodos de corrosão eletroquímica como procedimento de rotina, garantindo mais credibilidade e popularidade às técnicas de eletroquímica para estudos de corrosão.

Os métodos eletroquímicos de medida de corrosão podem ser divididos em função da fonte de energia, classificadas em interna ou externa. Com fonte interna tem-se: medida de corrente e de potencial; Com fonte externa: medida de polarização, extrapolação de Tafel, medida de resistência à polarização e medida de impedância (WOLYNEC, 2003; ASM, 1995).

Mais detalhadamente, quando um metal é imerso em uma dada solução, reações eletroquímicas características da interface metal-solução ocorrem na superfície do metal, causando a corrosão do metal. Essas reações criam um potencial eletroquímico na interface citada, chamado de potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto.

O potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) da interface metal-solução é comparado ao potencial de um sistema de referência conhecido ( $E_{\text{ref}}$ ). Com um eletrodo de referência imerso na mesma solução que o metal, registra-se o  $E_{\text{corr}}$  com um dispositivo de medida de tensão.

Potencial e corrente são duas variáveis fundamentais em experimentos eletroquímicos. O potencial pode ser o produto da reação eletroquímica entre o metal e a solução, ou pode ser imposto no metal por um instrumento externo. Quando um instrumento libera energia elétrica para alterar o potencial natural de corrosão de um metal, a reação de oxidação ou de redução será estimulada. Nesse contexto, o potencial pode ser visto como uma força que perturba o equilíbrio de elétrons que normalmente existe no  $E_{\text{corr}}$ .

Quando um eletrodo que é mantido em um potencial que não seja o  $E_{\text{corr}}$  por um instrumento externo, é dito estar polarizado. Se um potencial mais positivo que o natural da reação for imposto ao sistema, a reação de oxidação irá predominar e uma corrente positiva (anódica) será medida. Analogamente,



se um potencial mais negativo for imposto ao sistema, a reação de redução irá predominar e uma corrente negativa (ou catódica) será medida.

A corrente elétrica gerada na reação pode ser relacionada com a taxa da reação eletroquímica, pois esta representa a medida do número de elétrons que fluem pelo sistema em um determinado período.

As medidas de polarização baseiam-se na aplicação de uma carga elétrica externa, onde os métodos distinguem-se pelo pré-ajuste de um potencial ou corrente, controlado por um potenciostato. Métodos que utilizam potencial constante são chamados de potenciostático e os que utilizam potencial dependente do tempo são chamados de potenciodinâmico (ASM, 1995).

Através da polarização de um sistema e realizando a medida da corrente resultante, é possível determinar  $I_{ox}$  e  $I_{red}$  no  $E_{corr}$ . Essa corrente é chamada de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e está diretamente relacionada à taxa de corrosão.

Para medir a resistência à corrosão de um metal por técnicas eletroquímicas, utiliza-se um potenciostato. O potenciostato tem duas funções principais: controlar a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referencia, por exemplo, impondo um potencial aplicado ( $E_{ap}$ ), e medir a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, que é usado para fornecer a corrente ao eletrodo de trabalho durante o teste; obtendo-se uma curva  $E_{ap}$  *versus*  $I_{total}$  (Princeton Applied Research).

Nos estudos de caracterização eletroquímica de um aço inoxidável martensítico X12CrNiMoV12-3 de MARCELIN *et al.* (2013), foi realizado uma série de medidas em solução de NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alterando a aeração, como parte de uma pesquisa de corrosão por fresta utilizando medida de polarização. Na Figura 8, observa-se as curvas de polarização experimentais para o aço que MARCELIN *et al.* (2013) ensaiou, obtida após 2 horas de imersão em meio aerado médio, plotado a partir de  $E_{corr}$  de -1V, da região anódica, até o potencial de pite ( $E_{pite}$ ) na região catódica.

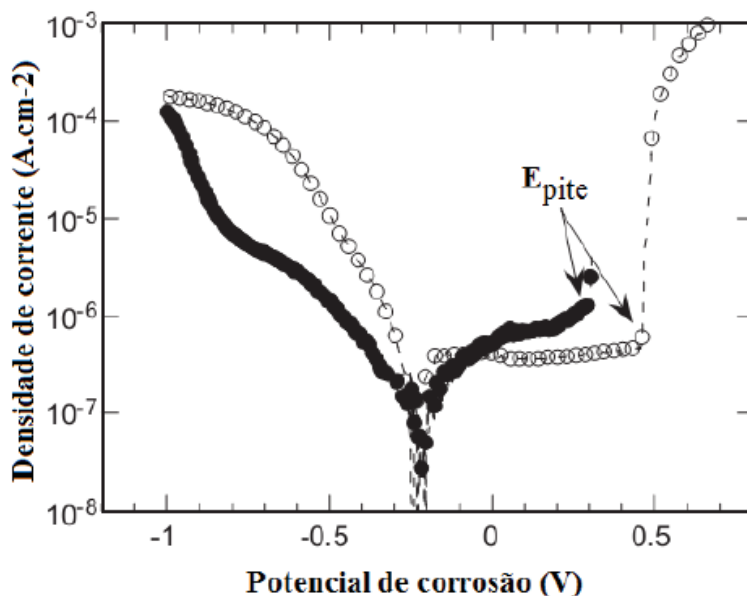


Figura 8. Curvas de polarização obtidas em aço martensítico X12CrNiMoV12-3. Curva em negrito obtida a partir do  $E_{corr}$ , curva clara obtida em ensaio contínuo iniciando no potencial catódico MARCELIN *et al.* (2013).

As curvas da Figura 8 diferem pela varredura de potencial. No domínio catódico, a esquerda, quando a curva é traçada a partir de  $E_{corr} = -0,3$  V, ocorre um pseudo platô devido à redução do oxigênio. Aproximadamente a  $-0,8$  V observa-se um aumento da densidade de corrente catódica. Tal comportamento explica-se pela contribuição da redução catódica da película de óxido formado durante a imersão. Isto confirma-se quando a curva é traçada a partir do potencial catódico e a densidade da corrente é muito mais elevada e o seu valor a  $-1$  V corresponde ao valor obtido sobre uma superfície uniformemente ativa. Sendo assim, nesse trabalho, durante a curva catódica a partir de  $-1$  V para  $E_{corr}$  ou quando o eletrodo é polarizado a  $-1$  V, a maior parte dos óxidos é reduzida e a superfície torna-se totalmente ativa para a redução de oxigênio (MARCELIN *et al.*, 2013).

No domínio anódico da curva, é observado um patamar de passividade antes de um aumento abrupto da densidade de corrente, devido à quebra do filme passivo para o desenvolvimento de *pitting*. O potencial de *pitting* ( $E_{pite}$ ) não se altera significativamente durante os dois procedimentos experimentais, com observação que o  $E_{pite}$  não é um parâmetro reprodutível (MARCELIN *et al.* 2013).

No trabalho de FIGUEROA *et al.* (2005) foi avaliada o comportamento em relação à corrosão do aço martensítico nitretado por plasma, utilizando medidas potenciodinâmica eletroquímicas. Os resultados mostraram que para temperaturas de tratamento de 360 °C a resistência à corrosão é melhorada. À temperaturas mais elevadas, exemplo 430°C, precipitados de CrN formam-se principalmente nos contornos de grão, levando à uma degradação da resistência à corrosão se comparado ao material sem tratamento. À temperaturas de 500°C, a relativamente boa mobilidade de nitrogênio e cromo na matriz induziu a precipitados randômicos de CrN, transformando a fase original da martensita em ferrita, também causando degradação da resistência a corrosão.

#### 2.4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As curvas de impedância fornecem informações mais detalhadas sobre a passivação do aço. As formas mais comumente usadas para apresentar os resultado de medidas de espectroscopia de impedância são diagramas Nyquist mostrando a relação entre parte real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) da impedância e diagramas Bode indicando a dependência da frequência em relação a impedância (SLEMNIK,2016).

Utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica, a camada passiva é detectada em cada ponto selecionado do potencial, que possibilita ver a cinética de corrosão e por conseguinte prever e investigar o comportamento em corrosão dos metais (SLEMNIK,2016).

Um típico ensaio de impedância eletroquímica consiste em uma célula eletroquímica (o sistema a ser investigado), um potenciostato, e um analisador da resposta da frequência (FRA – *frequency response analyser*). O FRA aplica a onda e analisa a resposta do sistema para determinar a impedância do mesmo.

A célula eletroquímica em um ensaio de impedância pode apresentar dois, três, ou quarto eletrodos. A configuração básica de uma célula apresenta dois eletrodos. Normalmente o eletrodo sob investigação é chamado de eletrodo de trabalho, e o eletrodo necessário para fechar o circuito elétrico é

chamado de contra eletrodo. Os eletrodos são normalmente imersos em um eletrólito.

Uma configuração com três eletrodos em célula eletroquímica é a mais comum para aplicações eletroquímicas típicas. O terceiro eletrodo, o de referência, é utilizado para determinar o potencial de forma precisa ao longo da interface eletroquímica. Como o potencial absoluto de um único eletrodo não pode ser medido, todas as medidas de potencial em sistemas eletroquímicos são realizadas em relação ao eletrodo de referência. Portanto, este eletrodo deve ser reversível e seu potencial deve permanecer constante durante o curso das medições.

Uma célula com quatro eletrodos é usada para analisar processos que ocorrem juntamente com o eletrólito, entre dois eletrodos de medida separados por uma membrana. Esse formato de célula é geralmente usado para estudar o transporte de íons através de uma membrana ou para apresentar medidas de condutividade de elétrons ou de íons. A impedância é medida então entre o eletrodo de referencia (RE) e o sense (S).

#### 2.4.3 ALGUNS TRABALHOS IMPORTANTES NA UTILIZAÇÃO DE MEDIDAS ELETROQUÍMICA PARA ESTUDO DE RESISTENCIA À CORROSÃO EM SUBSTRATOS DE AÇO INOXIDÁVEL SUBTETIDO A TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS À BAIXA TEMPERATURA

No trabalho de LI e BELL (2005) o aço *AISI* 410 foi nitretado por 20h a temperaturas de 420, 460 e 500 °C. A resistência à corrosão das amostras sem e com tratamento foi avaliada usando testes de polarização anódica em solução de 3,5% NaCl e testes de imersão em solução de 1% HCl. As amostras com tratamento mostraram potenciais de corrosão e de *pitting* mais elevados e redução significativa da densidade de corrente. A melhora da resistência à corrosão foi sugerida estar relacionada à camada de nitretos formada na superfície do aço martensítico durante a nitretação, que protegeu o metal abaixo de ataques corrosivos sob as condições testadas.

No trabalho de KANG *et al.* (2015) o comportamento de passivação em aços super martensíticos foi investigado por curvas de polarização no potencial

de passivação  $-0,1$  V e em soluções de 3,5% NaCl. O resultado apontou que a composição do filme passivo era composta em sua maior parte de óxido de ferro e óxido de cromo. O produto da oxidação do ferro e do cromo auxiliaria na melhoria da propriedade protetiva do filme passivo, o que poderia promover a formação da estrutura mais estável e densa do filme passivo.

No trabalho de Wu *et al.* (2015), através de cementação eletrolítica por plasma (PEC), obteve-se uma camada cementada de  $30\text{ }\mu\text{m}$  e uma camada de difusão de carbono de  $40\text{ }\mu\text{m}$  no aço carbono T8 (C: 0,75-0,84, Si:  $\leq 0,35$ , Mn:  $\leq 0,40$ , P:  $\leq 0,035$ , S:  $\leq 0,030$ , % em peso, Fe em balanço) em uma solução de glicerol a 380 V com 3 min de tratamento. O comportamento com relação à corrosão foi avaliado por polarização potenciodinâmica e EIS. O potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) e a resistência da polarização ( $R_p$ ) revelaram que o  $E_{\text{corr}}$  e  $I_{\text{corr}}$  do aço tratado por PEC são inferiores ao do substrato. A resistência à corrosão do aço tratado por PEC aumentou, considerando que a curva de polarização direciona-se para a região de menor densidade de corrente. Apesar de a  $I_{\text{corr}}$  poder ser afetada pela área superficial reduzida da amostra após polimento, o aumento do  $E_{\text{corr}}$  implica que a resistência à corrosão do aço com PEC e polido melhora comparado com o aço com PEC e não polido. A Figura 9 mostra os gráficos típicos Nyquist das amostras tratadas por PEC. Seus circuitos equivalentes estão apresentados na Figura 10.

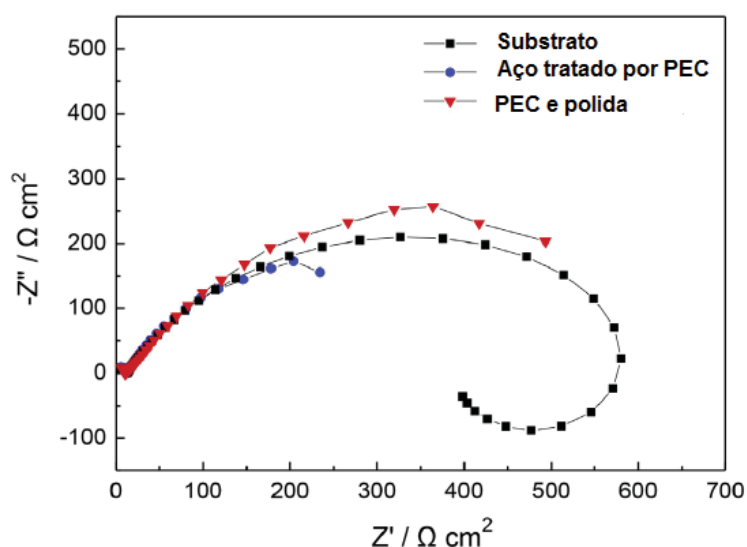


Figura 9. Curvas Nyquist do substrato T8 e do aço tratado por PEC em solução aquosa de NaCl 3,5% em peso. (Wu *et al.*, 2015).

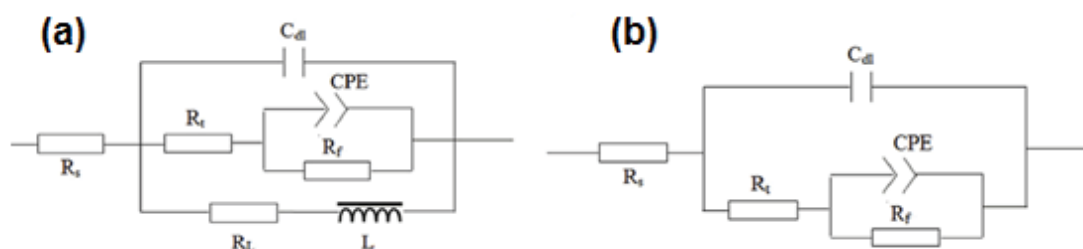


Figura 10. Diagrama dos circuitos equivalentes utilizados (a) para curva EIS do substrato T8 e (b) para curva EIS do aço tratado por PEC.  $R_s$ : resistência da solução;  $C_{dl}$ :capacitância da camada dupla;  $R_t$ : resistência de transferência de carga; CPE: elemento de constante de fase;  $R_f$ : resistência do filme passivo no aço formado na solução aquosa.  $R_L$  : resistência de indutância;  $L$ : indutância correspondente à formação de *pitting*.WU *et al.* (2015).

De acordo com pesquisa de WU *et al.* (2015) para o substrato do aço T8, a aparência de um loop indutivo á baixa frequência, significa que a corrosão por *pitting* facilmente ocorre no aço sem tratamento. Após o tratamento por PEC, o loop indutivo no gráfico EIS não aparece, o que implica que a camada cementada pode suprimir a ocorrência de *pitting*. Por outro lado, o diâmetro do loop capacitivo do aço tratado por PEC é similar ao substrato do T8. Após polimento da superfície da amostra, a amostra com PEC polida exibe uma melhor resistência à corrosão comparada com a amostra sem tratamento (substrato) e com a amostra sem polimento. O diâmetro do loop capacitivo da amostra com PEC polida é maior. Portanto, o tratamento de PEC melhora a resistência à corrosão do aço, o que foi consistente com os resultados de polarização.

NIU *et al* (2015), estudou o filme passivo do aço 316L em solução 0,1M (0,585 %) NaCl, usando EIS e XPS para determinar a composição química da camada cementada a baixa temperatura e do filme. Foi realizado fitting nos dados do EIS e analisados por um modelo de circuito equivalente com duas constantes, uma representando as propriedades da camada cementada e outro representando as propriedades do filme passivo. Nas amostras a espessura da camada cementada foi variada. Foi observada uma correlação entre a resposta do EIS e a composição química do filme passivo e camada cementada.

SCHEUER (2015) verificou que amostras de AISI 420 cementadas por plasma apresentaram um comportamento mais nobre à corrosão quando comparadas a amostra sem tratamento, com excessão daquelas cementadas a

elevada temperatura (500 °C por 8 e 12 h), e por tempos prolongados (16 h a 450 °C e 48 h a 400 °C). O autor sugere que melhora no comportamento eletroquímico se deve a formação da camada cementada ( $\alpha'_C + Fe_3C$ ) e que o decréscimo da resistência à corrosão para as amostras cementadas a elevada temperatura e tempo prolongado, é creditado à ocorrência da precipitação de fases carboneto de cromo, causando sensibilização.

#### 2.4.2.2 TEMPERATURA CRÍTICA DE *PITTING*

O ensaio de temperatura crítica de *pitting* é uma ferramenta adicional no estudo de resistência à corrosão. O ensaio de acordo com a ASTM G150 fornece uma previsão da resistência à propagação de *pitting* nos aços inoxidáveis. A norma ASTM G150 define temperatura crítica de *pitting* (TCP) como a menor temperatura na superfície de teste, na qual ocorre propagação estável de *pitting* sob condições específicas de ensaio, indicadas por um rápido aumento da densidade de corrente anódica medida da amostra.

Esse ensaio é realizado baseando-se na norma ASTM G150, que apresenta um procedimento para a avaliação da resistência à corrosão por *pitting* do aço inoxidável e ligas relacionadas, baseada no conceito da determinação de um potencial independente, que é definida na norma como sendo a temperatura crítica de *pitting* determinada á um potencial acima do potencial de corrosão, porém abaixo do potencial transpassivo.

O aparato necessário para determinar a temperatura crítica de *pitting* consiste em instrumentos para medir sinais eletrônicos, controlador de temperatura, suporte para amostra, e uma célula de teste. A temperatura crítica por *pitting* consiste em um experimento crono-amperométrico.

DENG *et al.* (2009) realizaram estudo para avaliar como *pittings* iniciam-se e propagam-se ao redor da fase  $\theta$  no aço inoxidável duplex UNS S31803 DSS em solução de NaCl 1 M (5,85%) usando a técnica de temperatura crítica de *pitting*. Para estabelecer a relação quantitativa entre a quantidade de fase e a resistência à corrosão por *pitting* realizou o tratamento térmico de envelhecimento a 850°C. Dentre diversas técnicas eletroquímicas, a TCP é considerada adequada por detectar a propagação de *pitting* em aços

inoxidáveis duplex devido a sua boa reprodutibilidade, sensibilidade e eficiência (DENG *et al.*, 2009). Neste trabalho concluiu-se que *pittings* tem sua nucleação preferencialmente na fase austenita para a amostra solubilizada enquanto o início da corrosão por *pitting* se dá ao redor da fase sigma, na austenita secundária recém formada para a amostra envelhecida, devido a diminuição de Cr e Mo ao redor desta fase (sigma) e observou-se que a TCP também identifica o início de pontos de *pitting* em microestruturas complexas.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os equipamentos e procedimentos experimentais empregados no decorrer da pesquisa. Inicialmente é realizada uma breve abordagem do procedimento para confecção das amostras e uma descrição do aparato experimental. Na sequência é apresentada a caracterização da matéria-prima e o procedimento empregado para o processo de cementação. Por fim, tem-se a descrição das técnicas de caracterização mecânica, microestrutural e eletroquímica empregadas para caracterizar as amostras tratadas.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras com dimensões de duas polegadas de diâmetro e um centímetro de altura para os ensaios de corrosão e caracterização metalográfica foram produzidas a partir de uma barra do aço *AISI* 410. As mesmas foram lixadas usando lixas 120 e 220 em ambas as faces do disco. Na sequencias as amostras sofreram têmpera após austenitização à 1010 °C por uma hora, seguindo as indicações da ASTM. Para garantir máxima dissolução de carbonetos e homogeneização de composição da austenita optou-se por utilizar o limite superior de temperatura de austenitização indicado, conforme tabela 2, para o aço inoxidável martensítico *AISI* 410.

Previamente à cementação, as amostras temperadas foram lixadas e polidas, para a eliminação de óxidos resultante da têmpera e para obtenção de uma superfície com acabamento espelhado. Isso foi feito usando lixas de carboneto de silício (gramaturas de 220 a 1200) e polimento utilizado suspensões abrasivas de 1 µm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O procedimento foi seguido de limpeza em banho de ultrassom com etanol, anteriormente ao armazenamento e tratamento de cementação. O mesmo procedimento foi realizado com amostras oriundas de uma barra recozida de 9,5 mm de diâmetro do aço *AISI* 410, utilizadas para o ensaio de polarização linear, cronoamperimetria multi-potencial e temperatura crítica de *pitting*.

### 3.2 O APARATO EXPERIMENTAL

O aparato para a realização dos tratamentos de cementação assistida por plasma foi o mesmo utilizado por SCHEUER (2011) e descrito em detalhes por ele, salvo a substituição/modernização de alguns componentes. O mesmo é apresentado esquematicamente na Figura 11. Tal sistema consiste em uma câmara de vácuo cilíndrica com diâmetro de 350 mm e altura de 380 mm feita em aço inoxidável acoplada a discos de aço e selados com anéis de silicone nas duas extremidades. O sistema é evacuado até uma pressão residual de  $\approx 1,33 \text{ Pa}$  ( $10^{-2} \text{ Torr}$ ), utilizando uma bomba mecânica de duplo estágio com capacidade de deslocamento de  $33 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ . A pressão da câmara de vácuo é medida por meio de um manômetro capacitivo marca MKS, série 600, com faixa de medição de 0 a  $1,33 \times 10^4 \text{ Pa}$  (0 a 10 Torr). Seu controle é realizado por meio de uma válvula borboleta automatizada. A leitura da pressão e alimentação do manômetro capacitivo é efetuada através de um display digital MKS, tipo PDR2000.

A tubulação de alimentação de gases é construída em tubos de cobre, de 6,35 mm de diâmetro, e as conexões são de latão. O controle do fluxo dos gases é realizado por três fluxímetros mássicos marca Edwards modelo 825 série B. Dois desses fluxímetros apresentam capacidade máxima de fluxo de 500 sccm e um 5 sccm (*standard cubiccentimeter per minute*), ou seja, respectivamente,  $8,33 \times 10^{-6}$  e  $8,33 \times 10^{-8} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ . O controle e alimentação dos fluxímetros são feitos por meio de um controlador de fluxímetros marca Edwards tipo 1605. A alimentação de gás foi realizada por meio de garrafas de Hidrogênio, Argônio e Metano ultrapuros (pureza de 99,999% para  $\text{H}_2$  e Ar, e 99,996% para o  $\text{CH}_4$ ), com os reguladores de pressão de ambas as garrafas ajustados em  $3 \text{ kgfcm}^{-2}$  no manômetro de baixa pressão.

Para gerar o plasma, foi utilizada uma fonte de tensão pulsada, com período de pulso ( $t_{\text{ON}+\text{OFF}}$ ) de 240  $\mu\text{s}$  (equivalente a uma frequência de 4,2 kHz), e tempo de pulso ligado ( $t_{\text{ON}}$ ) podendo variar no intervalo entre 10 e 230  $\mu\text{s}$ , e tensão de pico entre 400 e 700 V. A potência fornecida pela fonte é controlada pelo tempo do pulso ligado. Os parâmetros da descarga foram medidos por multímetros (medindo tensão e corrente). A temperatura foi medida utilizando-se um termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro

1,63 mm (bitola 14 AWG) com proteção metálica de aço A/S/ 310 e isolamento cerâmico. O erro máximo destes termopares, na faixa de medição de 0 a 1260°C, é de  $\pm 0,75\%$ . As leituras de temperatura do termopar foram tomadas através de um termômetro digital, marca Minipa, modelo MT600.

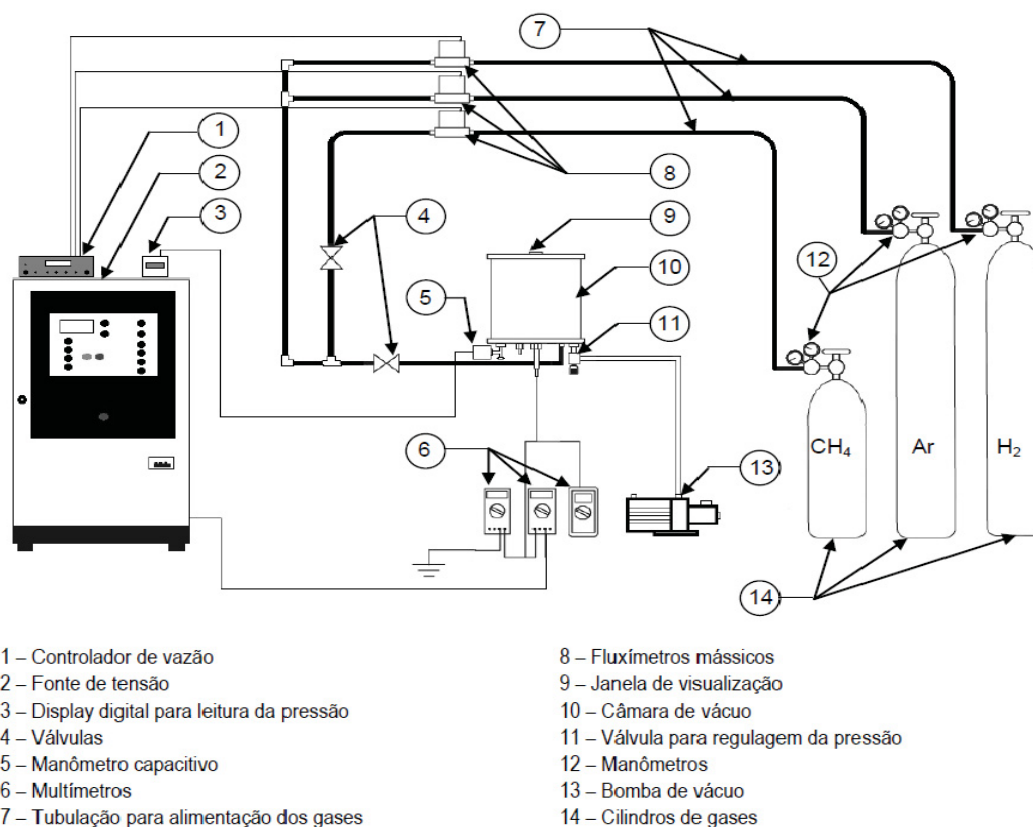


Figura 11. Esquema do aparato experimental (SCHEUER, 2011).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Nesse trabalho foi utilizado o aço inoxidável martensítico tipo A/S/ 410, procedente de lote industrial, recebido na forma de barra redonda, recozida, com as dimensões  $\varnothing=2"$  e  $L=1$  m e  $\varnothing=9,5$  mm e  $L=2$  m. Na Tabela 3 é apresentada a composição química do aço indicada pela ASM – American Society of Materials (WASHKO *et al.*, 1993) e a na Tabela 4 a composição obtida através de fluorescência de raios-X, em espectrômetro Philips PW 2400, em amostra do lote empregado para os experimentos.

Tabela 3.Composição química do aço inoxidável martensítico AISI 410 (ASM,1991).

Tipo do aço	Composição (%)						
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
410	0,15	1,00	1,00	11,5-13,5	...	0,04	0,03

Tabela 4.Composição química do AISI 410 obtida através de fluorescência de raios-X.

Tipo do aço	Composição (%)				
	Fe	Cr	Si	Ni	Mo
410	87,3	12,0	0,45	0,15	0,086

A microestrutura do material no estado recozido, como adquirido, é apresentada na Figura 12. Observa-se que esta é constituída de uma matriz ferrítica com uma dispersão de carbonetos esferoidizados, provavelmente do tipo  $M_{23}C_6$ . A dureza média medida no material como recebido é de 174HV<sub>0,3</sub>. Resultados de acordo com o esperado para o material em questão.

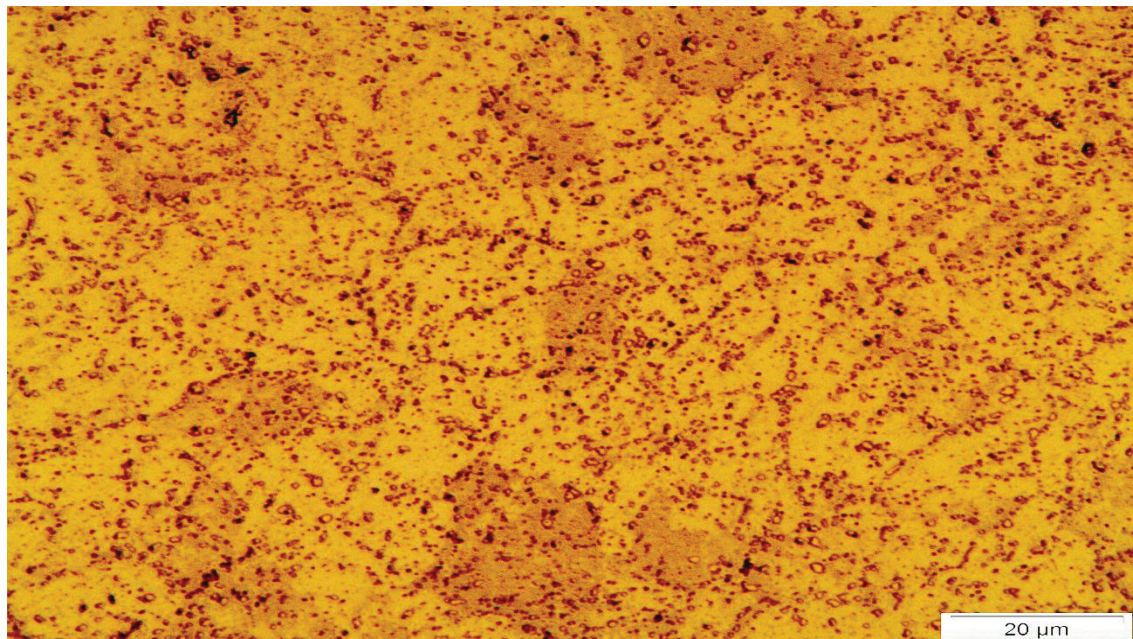


Figura 12. Microestrutura do aço AISI 410 no estado recozido.

A Figura 13 apresenta a microestrutura das amostras após têmpera e mostra uma microestrutura típica de martensita, como esperado, apresentando valor de dureza de  $\approx 410$  HV<sub>0,3</sub>, novamente dentro do esperado para o material em questão.



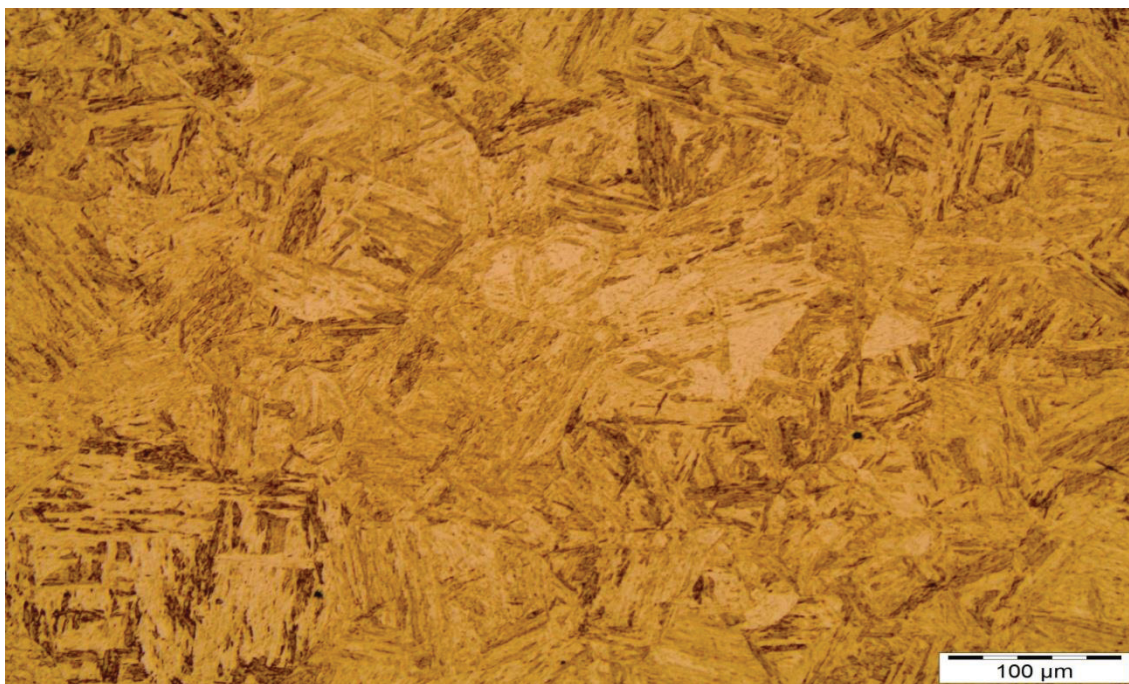


Figura 13. Microestrutura do aço A/S/ 410 temperada ao ar após austenitização por 1h à 1010°C.

Na Figura 14 é apresentado o espectro de difração de Raios-X obtido do material no estado recozido (como recebido) e apenas temperado. Para a amostra no estado de fornecimento observa-se a presença de picos com maior intensidade referentes à  $\alpha$ -Fe (ferrita) e picos de baixa intensidade (muito próximo ao ruído para as condições de medida utilizadas), referentes aos carbonetos. Após tempera, observam-se picos referentes à martensita ( $\alpha'$ ) e picos de menor intensidade atribuídos à austenita retida.

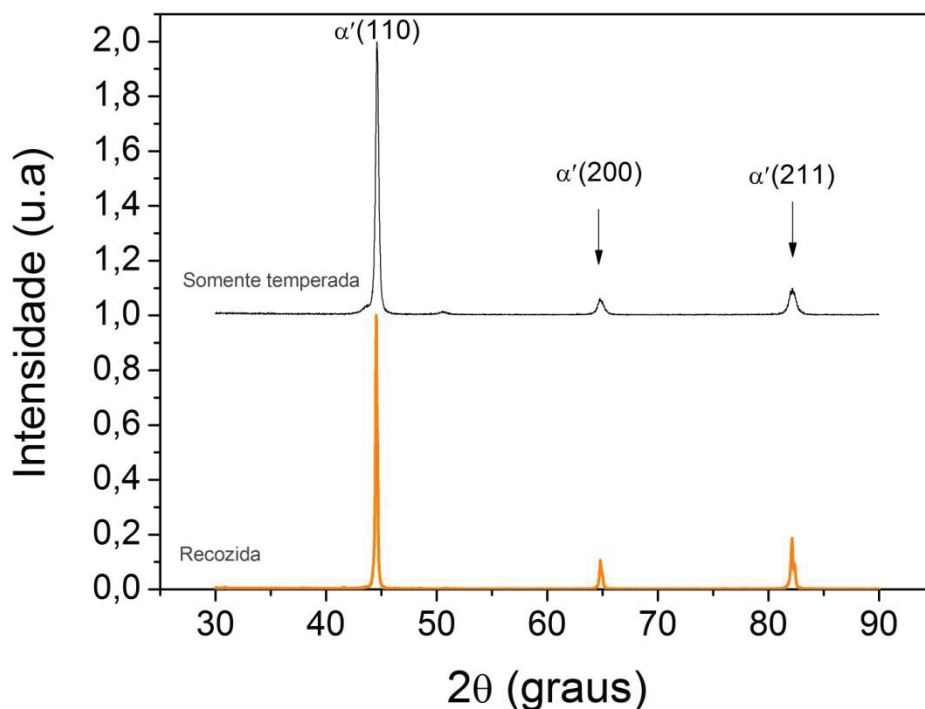


Figura 14. Difratoograma obtido para o aço AISI 410 no estado de recebimento (recozido) e após tempera.

Todos os resultados da caracterização da matéria prima estão de acordo com o esperado para o aço AISI 410, mostrando que o material adquirido esta dentro das especificações esperadas.

### 3.4 TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

Neste trabalho optou-se por realizar o tratamento de cementação à baixa temperatura em amostras temperadas, não submetidas ao revenimento. Considerando que para o revenimento é necessário somente o aumento de temperatura, esse tratamento térmico foi realizado simultaneamente com o tratamento termoquímico de cementação no interior do reator de plasma.

Anteriormente ao tratamento de cementação propriamente dito, com a finalidade de degasagem do reator, limpeza da superfície das amostras e remoção da camada de óxido, para que seja possível a difusão de carbono no substrato, foi realizado o procedimento de limpeza com pulverização catódica, em plasma, usando uma mistura gasosa de 80% H<sub>2</sub> + 20% Ar, sob fluxo de  $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ , a uma pressão de 400 Pa na temperatura de 300°C por

0,5 h. Como esta etapa envolve aquecimento, o revenimento já inicia-se durante a limpeza. Considerando a mistura gasosa, foi utilizado argônio para aumentar a taxa de pulverização catódica, com o intuito de desestabilizar a camada passiva e pulverizá-la. O hidrogênio esteve presente para garantir uma atmosfera fortemente redutora, se combinando com o oxigênio residual e/ou proveniente da camada passiva e formando  $H_2O$ , que é retirado do sistema por fluxo de gás.

A cementação assistida por plasma foi realizada com uma mistura gasosa composta de 99,5 % de mistura gasosa de 80%  $H_2$  + 20% Ar, e 0,5% de  $CH_4$  (em volume), sob fluxo de  $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$  e pressão de 400 Pa, parâmetros estes definidos por SCHEUER (2011) que trabalhou no mesmo sistema mas com o aço A/SI 420. Todo o tratamento foi realizado com tensão de pico de 700 V. Com base nos resultados de SCHEUER (2011), as temperaturas de tratamento escolhidas foram 300, 350, 400 e 450°C e o tempo de tratamento foi de 6h. O aquecimento da amostra (peça/substrato) foi obtido unicamente pelo bombardeamento das espécies no plasma (íons e espécies neutras aceleradas), sendo esta controlada através do ajuste do  $t_{on}$  da fonte (relacionada a potencia média transferida ao plasma). Terminada a cementação, as amostras foram resfriadas na câmara sob fluxo gasoso para evitar a oxidação.

### 3.5 CARACTERIZAÇÕES MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS

As amostras cementadas por plasma foram caracterizadas em termos de microdureza e microestrutura. Na sequência, será apresentada a descrição dos materiais e métodos utilizados para caracteriza-las.

#### 3.5.1 Determinação do endurecimento superficial

Seguindo o procedimento já utilizado por SCHEUR (2011), o endurecimento superficial das amostras tratadas foi determinado através da realização de medidas de dureza Vickers por meio de um microdurômetro

marca Shimadzu tipo HMV-2T. A mesa de movimentação possui um sistema micrométrico X-Y, com divisão de escala mínima de 0,010 mm.

As medições de microdureza foram realizadas no topo (região exposta ao plasma), e na base (região mantida em contato com o suporte, não exposta à descarga luminescente). A fim de determinar a dureza da superfície tratada, foi usada uma carga de 300 gf com tempo de aplicação de carga de 15 segundos, sendo o mesmo método repetido para as medições na base. A média de cinco medições foi considerada como sendo o valor da microdureza medida e as barras de erro apresentadas representam  $\pm$  o desvio padrão das medidas.

### 3.5.2 Determinação da profundidade de endurecimento

A profundidade de endurecimento foi determinada através de medições do perfil de microdureza na seção transversal da amostra. O perfil de microdureza Vickers foi medido utilizando uma carga de 25 gf com tempo de carga de 15 segundos, sendo realizado na direção perpendicular à superfície tratada do substrato, a cada 10 $\mu$ m, iniciando numa distância de 10 $\mu$ m do topo da amostra, respeitando o espaçamento mínimo entre indentações de 2,5 vezes a diagonal das impressões, conforme especificação da norma ABNT NBR 6672/81. A média de cinco medições foi considerada como sendo o valor da microdureza para cada profundidade e as barras de erro apresentadas representam  $\pm$  o desvio padrão das medidas.

### 3.5.3 Determinação das fases presentes na superfície tratada

A evolução e determinação das fases presentes no material, antes e após tratamento, foi investigada pela técnica de difratometria de raios-X (DRX). Para tanto, foi utilizado um difratômetro, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  na configuração  $\theta$ -2 $\theta$ . O intervalo de varredura foi fixado entre 30 à 90°, e a velocidade de varredura foi de 1  $\theta$ /min.

As fases foram identificadas através da comparação dos espectros de difração obtidos com cartas do JCPDS - "*Joint Committee on Powder Diffraction*



*Standards*" utilizando o software Search Match. As cartas do JCPDS apresentam as distâncias interplanares "d", os ângulos de difração (2θ), as intensidades de reflexão (I) e os índices (h k l) referentes a cada pico de difração. A análise foi também realizada através de comparação com dados publicados em artigos da literatura, principalmente para as fases expandidas, para as quais os picos têm posições dependentes do grau de supersaturação.

#### 3.5.4 Análise metalográfica por microscopia ótica

Para análise metalográfica, as amostras foram cortadas de modo a obter uma seção transversal da camada cementada, com objetivo de investigar sua microestrutura. Essa seção foi embutida em baquelite, sendo na sequência lixada com lixas de carboneto de silício (SiC) nas gramaturas entre 220 à 1200 e polidas mecanicamente utilizando um disco de feltro e uma suspensão abrasiva de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com partículas de 1 µm (segundo o procedimento descrito por VANDER VOORT e JAMES (1992) e SCHEUER (2011)). Posteriormente, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico por 10 minutos.

As observações foram realizadas após submeter às amostras ao ataque químico utilizando o reagente Villela (1 g de C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (ácido pícrico) + 5 ml de HCl + 100 ml de álcool absoluto). O ataque foi realizado mergulhando as amostras na solução durante um período de aproximadamente 60 segundos sob agitação manual. As amostras atacadas foram examinadas por microscopia ótica com aumento de até 1000X.

#### 3.6 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS AMOSTRAS TRATADAS

Para esses ensaios foram utilizadas amostras cementadas nas diferentes temperaturas e amostras não tratadas para fim de comparação. Primeiramente foram medidos os potenciais de circuito aberto e realizadas medidas de impedância eletroquímica das amostras, usando amostras de 2". Também foram realizados ensaios de polarização, cronoamperometria multipotencial (step by step), e de temperatura crítica de *pitting*, usando as

amostras de 9,5 mm. O procedimento empregado para todos os ensaios será descrito nas seções a seguir.

### 3.6.1 Ensaio de Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O objetivo desse ensaio foi determinar a tendência do material à oxidação ou à formação de um filme passivo no meio eletrolítico usado, no caso uma solução de água deionizada com 3,5 % NaCl.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos de OCP empregou-se um sistema composto por uma célula eletroquímica de três eletrodos: o contra eletrodo, composto por uma lâmina de platina; o eletrodo de trabalho, aço em estudo (tratado ou não); e o eletrodo de referencia, Ag/AgCl. No contra eletrodo foi aplicada cola de silicone na extremidade da lâmina a ser exposta ao eletrólito a fim de evitar o contato direto do eletrodo com a superfície da amostra. A área de contato com o eletrólito nesse eletrodo foi considerada aproximadamente 400mm<sup>2</sup>. Para promover a vedação entre a amostra e a célula eletroquímica, utilizou-se uma seção de um tubo PVC de 30 mm de altura e diâmetro 25 mm, colado na superfície a ser analisada. O esquema da célula está representado na Figura 15.

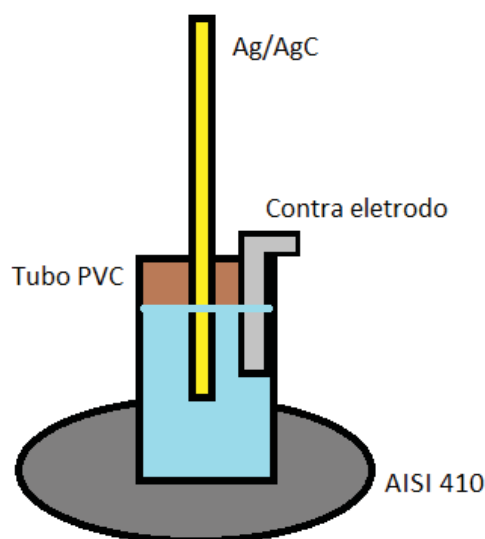


Figura 15. Esquema da célula eletroquímica utilizada para o ensaio de OCP e EIS.

O potencial de circuito aberto (OCP – do inglês *open circuit potencial*) foi medido por um período de aproximadamente uma hora, a fim de se atingir o

regime estacionário, e o valor do potencial em regime estacionário foi registrado. Resultados de FATTAH-ALHOSSEINI e VAFAEIAN (2015) mostram que com 1200 s uma condição estável é alcançada para o teste eletroquímico no aço inoxidável ferrítico AISI 430. Após 1200 s, a variação do potencial com o tempo é muito pequena verificando que o estado estacionário é dominante. O alcance de um OCP estável em um curto período também foi reportado por outros pesquisadores como ZHENG *et al.* (2012) e CHENG *et al.* (2013). Foram ensaiadas as amostras cementadas a 300, 350, 400 e 450°C e também a amostra apenas temperadas. Os ensaios eletroquímicos foram realizados a temperatura ambiente e usando um potenciostato, marca Autolab e Modelo PGSTAT302N. O software utilizado para a leitura de todas as medidas foi o Nova 1.11.

### 3.6.2 Medidas de espectroscopia de impedância (EIS)

Logo após a medição do OCP, foi realizada a medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS - do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). O equipamento foi configurado para um tempo de espera de 2,5 h e após esse intervalo foi realizada a medição de OCP durante 300 s, então mediu-se a impedância e novamente aguardou-se o tempo de espera. Esse ciclo foi repetido para aproximadamente sete, quinze e trinta dias após a primeira medida com o eletrólito em contato com a superfície da amostra. Estas medidas tiveram por objetivo acompanhar a evolução da superfície ao longo do tempo, quando expostas a um meio agressivo (aqui uma solução 3,5% NaCl).

Foi utilizado contra eletrodo e eletrodo de trabalho, como sendo o caminho por onde circula a corrente elétrica. O sense e o eletrodo de referência foi utilizado para a medida de potencial. A frequência utilizada foi de 0,01 Hz até 100 kHz e potencial de pico de 10 mVp.

Os dados provenientes da EIS foram apresentados em diagrama Nyquist e a aquisição de dados foi gerenciada pelo software Nova 1.11. Para ajustar os dados provenientes da EIS, foram propostos dois modelos de circuito elétrico equivalente (Figura 16 e Figura 17). A fim de obter o valor dos elementos dos mesmos e discuti-los, assim como em BONORA (1996).

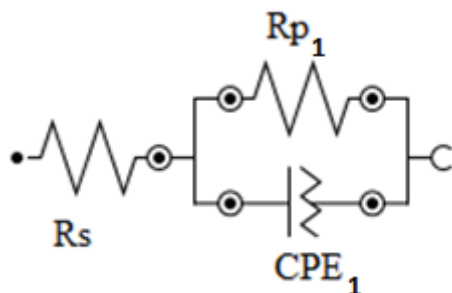


Figura 16. Circuito equivalente utilizado para a amostra apenas temperada.

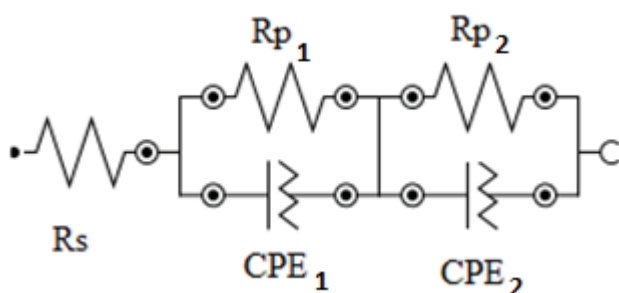


Figura 17. Circuito equivalente utilizado para as amostras com tratamento de cementação.

A diferença de um circuito para outro se deve ao fato de que considerou-se que as amostras com tratamento de cementação tem uma camada a mais em sua superfície.

Assim como em JINLONG e HONGYUN (2013) e (2014) o  $R_p$  representa a resistência a polarização e  $R_s$  a resistência da solução. Os demais parâmetros foram considerados, como sendo:

- $R_{p1}$ : resistência de transferência de carga da camada passiva;
- $R_{p2}$ : resistência de transferência de carga da camada cementada;
- $CPE_1$ : elemento de constante de fase da camada passiva que representa Cdl: capacitância da camada dupla;
- $CPE_2$ : elemento de constante de fase da camada cementada que representa Cdl:capacitância da camada dupla;

Para melhor analisar os resultados dos ensaios, obteve-se o  $R_p$  através dos circuitos equivalentes. Neste caso um  $R_p$  maior representaria uma maior resistência a passagem da carga na camada e consequentemente uma tendência a menor taxa de corrosão.

### 3.6.3 Polarização Linear

Esse ensaio foi realizado para amostras tratadas a 300, 350 e 400°C. Inicialmente foi feita a leitura do OCP durante 30 minutos, afim de se ter uma leitura estável do mesmo. Em seguida, variou-se o potencial de -200 mV á + 800 mV em relação ao OCP encontrado, e velocidade de varredura foi de 50 mV/s. Esse ensaio foi realizado com a temperatura fixa de 25°C e repetido para 60°C, utilizando o mesmo potenciostato citado anteriormente.

Tanto para esse ensaio, quanto para cronoamperometria multipotencial (step by step) e para a determinação da TCP a temperatura foi controlada usando um banho termostático e um sensor de temperatura na célula de medida. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 1M (5,85 %)e um sensor de temperatura e pH (Metrohm PT 1000 (6.0258.010)) conectado ao módulo pX1000. Na Figura 18 é mostrado o arranjo experimental utilizado para a realização deste ensaio. O contra eletrodo utilizado foi uma haste de carbono referenciada como Metrohm (6.1248.040), e o eletrodo de referência foi de Ag/AgCl 3M de KCl marca Metrohm (6.0726.100).

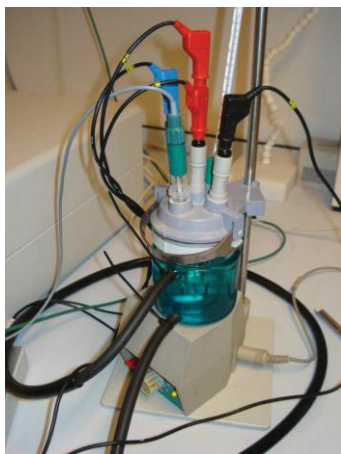


Figura 18. Célula utilizada para os ensaios de TCP, polarização linear e cronoamperometria multipotencial.

### 3.6.4 Cronamperometria multipotencial (step by step)

Para este ensaio utilizou-se o mesmo aparato experimental utilizado para medida da resistência à polarização, descrito na seção 3.6.3. Para a realização deste ensaio, variou-se o potencial de 200 mV a 700 mV, acima do

OCP medido, com um passo de 100 mV. Inicialmente, mediu-se o OCP durante trinta minutos, afim de se ter um potencial de circuito aberto com certa estabilidade, então mediu-se a corrente durante 60 segundos em cada potencial acima citado. Esse procedimento foi realizado para amostras tratadas a 300, 350 e 400°C e para a amostra apenas temperada. Tal experimento foi realizado para as temperaturas de 25°C e 60°C. A obtenção do resultado desse ensaio objetiva analisar qual o potencial no qual ocorre a formação de *pitting*.

### 3.6.5 Determinação da Temperatura Crítica de *Pitting* (TCP)

Para este ensaio utilizou-se o mesmo aparato experimental utilizado para medida da resistência à polarização, descrito na seção 3.6.3. Com o objetivo de encontrar a faixa de temperatura na qual ocorre o *pitting*, nesse ensaio mediu-se o OCP por um período de 30 minutos, a fim de se ter um potencial de circuito aberto com certa estabilidade e aplicou um potencial de +100 mV, durante 60 segundos, em relação ao mesmo e mediu-se a corrente ao longo dos 60s. Este procedimento foi repetido a cada 5°C, no intervalo de 30°C a 55°C, para a mesma amostra. Esse ensaio foi realizado para amostras tratadas a 300, 350 e 400°C e a amostra apenas temperada.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo os resultados serão apresentados e discutidos à luz da fundamentação teórica apresentada na seção 2 e de resultados apresentados em trabalhos similares presentes na literatura especializada. Serão expostos os dados referentes ao estudo que avaliou a resposta do material ao tratamento de cementação. Iniciaremos pela análise microestrutural apresentando resultados de microscopia ótica, dureza, e difração de raios -X, seguida da caracterização eletroquímica, onde foram realizados ensaios de OCP (*open circuito potential* - potencial de circuito aberto), espectroscopia de impedância eletroquímica, medida da resistência à polarização, cronoamperometria multipotencial (step by step) e temperatura crítica de *pitting*.

### 4.1 Análises microestruturais e medidas de dureza

As micrografias das quatro condições de cementação estudadas são apresentadas na Figura 19. Nestas, observa-se que as microestruturas são típicas de martensita. Para a temperatura de 450°C observa-se, próximo à superfície tratada regiões mais escuras, supostamente mais atacadas que o núcleo da peça. Sugere-se que a presença dessas partes escurecidas se dá devido ao fato que o acréscimo da temperatura provoca precipitação de carbonetos de cromo, com à redução local na concentração de Cr em solução sólida, sensitizando esta região da amostra.



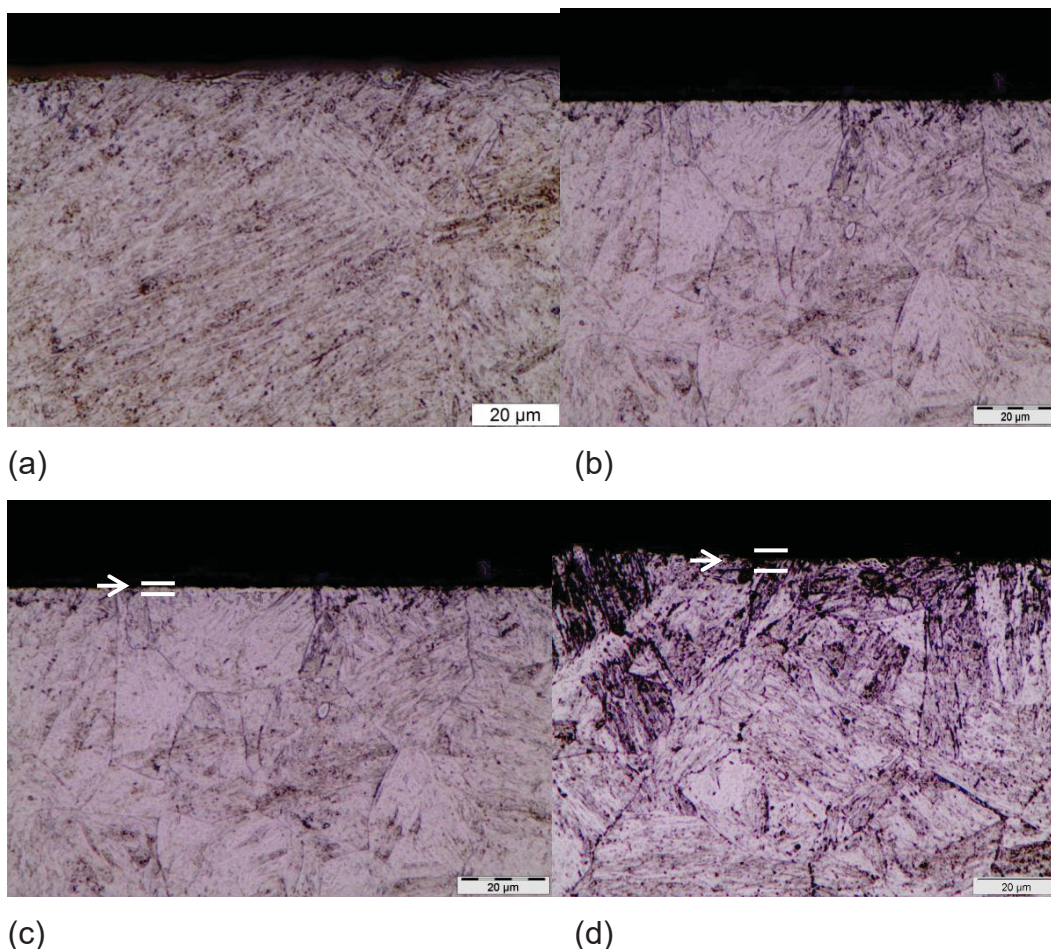


Figura 19. Microestrutura do aço *AISI* 410 temperada ao ar 1010°C e cementada à: (a) 300°C; (b) 350°C ;(c) 400°C; e (d) 450°C.

Ao contrário do observado na pesquisa de SCHEUER (2011) para o aço *AISI* 420, a camada cementada no aço *AISI* 410 aqui apresentado não é evidente. Há indícios de formação de uma pequena camada externa, conforme indicado pela seta na Figura 19 (c) e (d). Adicionalmente para a maior temperatura de tratamento, devido o revenimento ocorrido simultaneamente à cementação, a amostra apresentou indícios de sensitização em contorno de grão austenítico (anterior a tempera). Uma possível explicação para a diferença entre os resultados aqui apresentados e de SCHEUER (2011) é a diferença de teor de carbono entre os aços *AISI* 410 e *AISI* 420. O menor teor de carbono no *AISI* 410 leva à formação de uma martensita com menor grau de deformação da estrutura cristalina, o que poderia dificultar sua posterior expansão pela introdução de carbono na martensita inicial (antes da cementação) durante o tratamento. Isso sugeriria uma forte correção entre o



coeficiente de difusão do carbono na martensita expandida com o teor de carbono presente na martensita expandida.

Apesar da análise microestrutural não revelar claramente a presença de uma camada tratada/modificada, os ensaios de microdureza, apresentados na Figura 20, trazem forte indício de aumento no teor de carbono. Essas medições foram feitas sobre o topo (cementada) e base (não cementada) das amostras, com cargas de 25 gf e 300 gf. Comparando os valores de dureza obtidos na superfície tratada e não tratada, pode-se observar que a dureza aumentou ao menos para tratamento a 350, 400 e 450°C.

As medidas de dureza da base de todas as amostras resultaram em valores na ordem de 410 HV, conforme esperado, segundo a Figura 3 ( $\approx 411$  HB). Considerando que o revenimento ocorre durante o tratamento por plasma, os valores de dureza medidos na base das amostras após o processo são comparáveis com a condição apenas temperada e onde observa-se uma variação desprezível de dureza com a temperatura de revenimento para temperatura de revenimento de até  $\approx 450^\circ\text{C}$ .

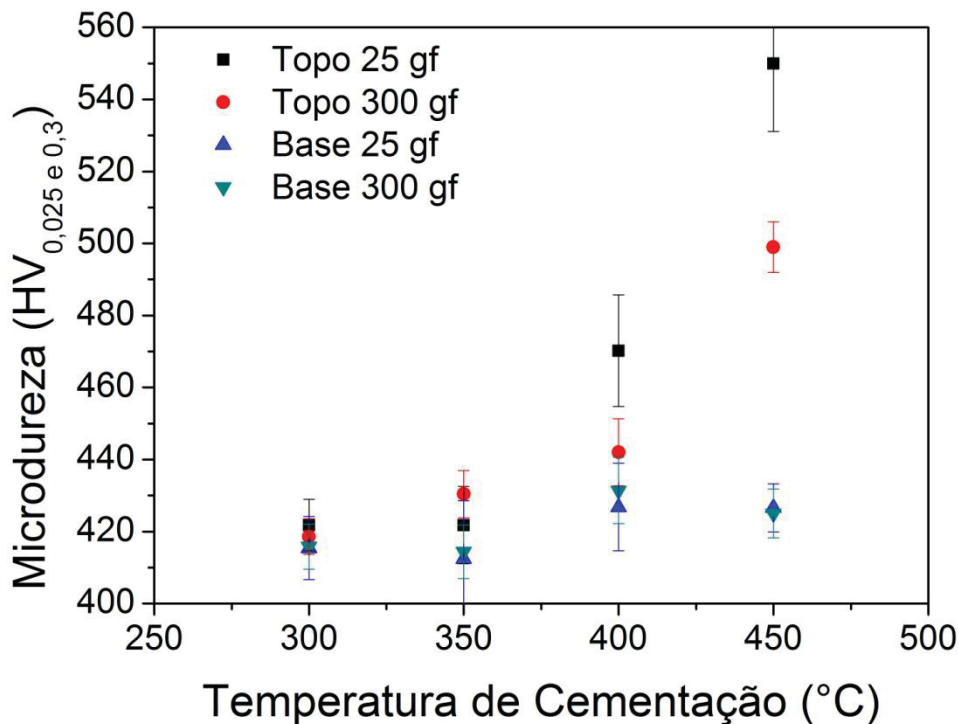


Figura 20. Dureza superficial das amostras do aço AISI 410 cementadas por plasma em diferentes temperaturas (topo - cementada; base não cementada equivalente a dureza do aço revenido). Tratamento realizado por 6 horas a um fluxo de 200 sccm, pressão de 3 Torr e  $V_{\text{pico}}$  de 700 V.

Deve-se destacar que a dureza de topo das amostras deve ser interpretada como um valor aparente, uma vez que a profundidade de indentação não é desprezível quando comparada à espessura da camada esperada, sendo possivelmente maior que um décimo da camada tratada. Estima-se que as profundidades de indentação para 25 gf apresentem valor na ordem de  $1,5\mu\text{m}$  e para carga de 300gf na ordem de  $5\mu\text{m}$ . Os valores de dureza superficial aqui medidos para o aço A/S/ 410 foram inferiores aos obtidos por SCHEUER (2011) para o aço A/S/ 420. Considerando isso, realizou-se a medição dos perfis de microdureza das amostras tratadas, apresentados na Figura 21. Em todas as condições estudadas, a microdureza diminui a partir da superfície em direção ao núcleo da amostra se compararmos valores medidos no topo. Entretanto, dentro dos limites da técnica empregada, somente identificou-se claramente um perfil de dureza para a amostra tratada a  $450^{\circ}\text{C}$ , indicando que para as demais temperaturas a espessura da camada modificada é inferior a  $10\mu\text{m}$ . Como no caso das micrografias, aqui novamente os valores são bastante distintos dos apresentados por SCHEUER (2011), com a mesma provável explicação.

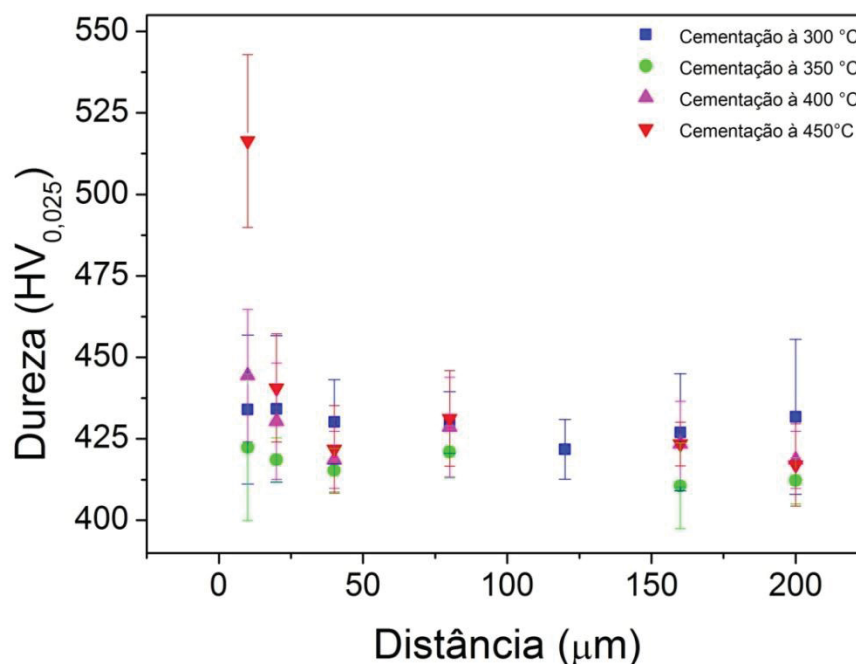


Figura 21. Perfil de dureza da seção transversal das amostras do aço A/S/ 410 cementadas por plasma em diferentes temperaturas. Tratamento realizado por 6 horas a um fluxo de 200 sccm, pressão de 3 Torr e  $V_{\text{pico}}$  de 700 V.

Os dados de DRX de cada uma das condições de tratamento avaliadas e do material apenas temperado são apresentados na Figura 22. A mesma mostra que o material pós tempera produziu três picos  $\alpha'$  ( $110$ ),  $\alpha'$ ( $200$ ) e  $\alpha'$ ( $211$ ) como esperado. Através da comparação entre os espectros das condições apenas temperada com as amostras cementadas, observa-se a expansão dos picos após a cementação, o que se deve ao estado de tensões da matriz martensítica devido a sua supersaturação por átomos de carbono e consequente expansão do parâmetro de rede. O que é ainda mais claro na Figura 23.

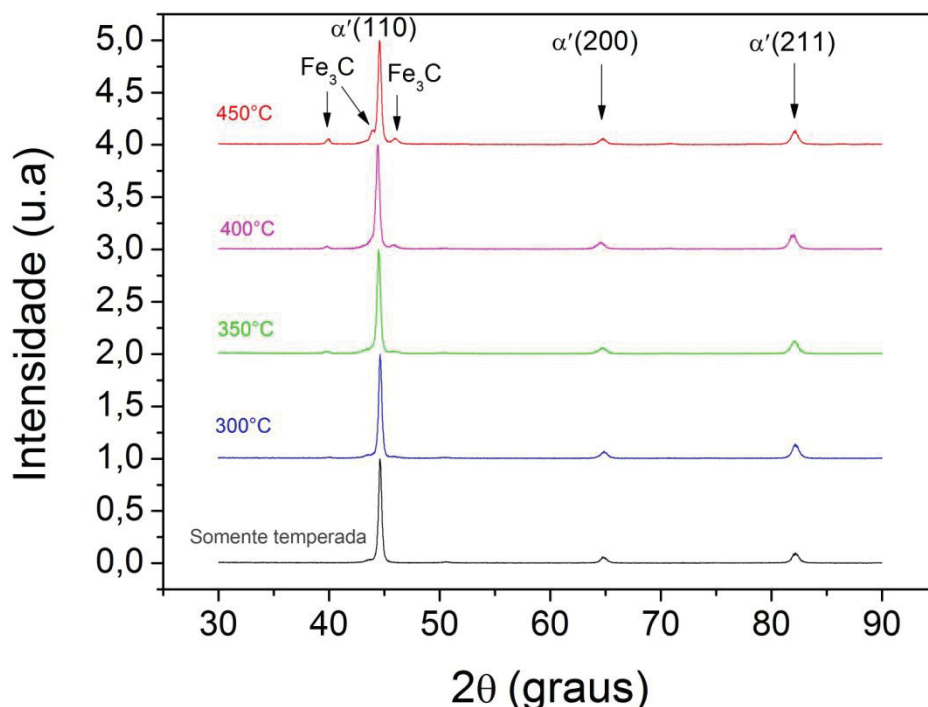


Figura 22. Comparação entre os espectros de DRX obtidos para as quatro temperaturas de cementação do aço A/SI 410 avaliadas, e do material no estado temperado.

Com a ampliação do espectro de DRX para a faixa de ângulos entre 43 a 45° (Figura 23), observa-se que os picos referentes às amostras cementadas apresentam alargamento e leve deslocamento à esquerda, se comparados com a condição apenas temperada, o que ocorre devido à presença de carbono em solução sólida na martensita. Em outras palavras, o aumento da temperatura de tratamento favorece a difusão de carbono, expandindo assim o parâmetro de rede. A 300°C, a temperatura é muito baixa para uma difusão satisfatória. Porém, a 450°C, quando a temperatura é excessiva, há início da decomposição

da martensita expandida, com provável precipitação de carbonetos de cromo e redução do teor de carbono em solução sólida. Assim, a rede já não se encontra tão expandida, interferindo nas distâncias interplanares e consequentemente na posição dos picos, o qual tende a voltar para a posição da ferrita ( $\alpha$ ). O que estaria de acordo com o observado nas micrografias da Figura 19, com indícios de sensitização para o tratamento a 450 °C.

O deslocamento máximo do pico da martensita expandida encontrado na figura foi de 0,2°, que é equivalente ao medido no trabalho de SCHEUER (2015). Isso estaria associado a um teor similar de carbono na martensita expandida. Entretanto, pelos resultados até aqui apresentados era de esperar que para o aço aqui estudado, por possuir teor inferior de C em relação ao aço 420 do referido trabalho, o deslocamento deveria ser inferior, sendo um ponto a ser esclarecido em trabalhos futuros.

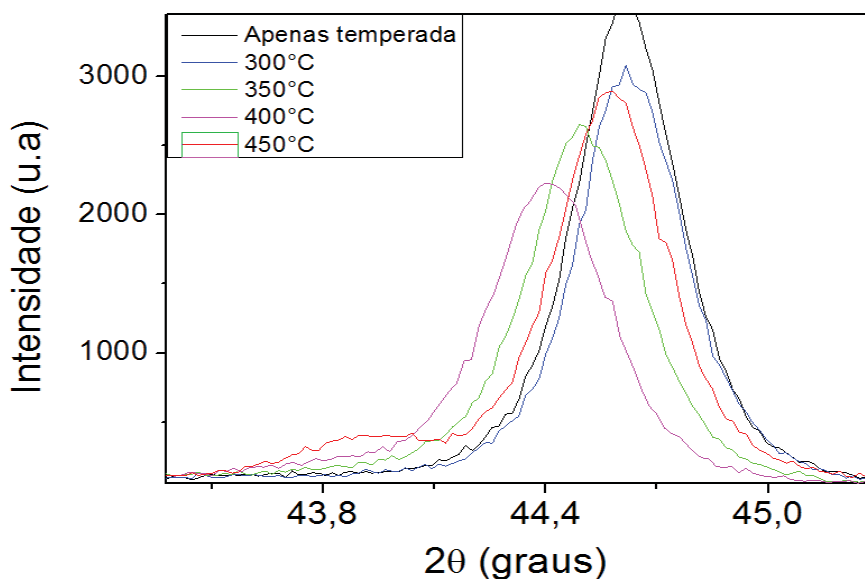


Figura 23. Detalhe do difratograma obtido para o aço AISI 410 para todas as condições de tratamento avaliadas e para a amostra somente temperada. Ampliação do espectro apresentado na Figura 22.

A técnica de caracterização aqui empregada não identifica a precipitação manométrica de fases secundárias ou quando a fração volumétrica da fase precipitada é muito baixa. Sendo assim, supõe-se que embora a caracterização utilizada não ter evidenciado a presença de carbonetos de Cr para as condições de tratamento aqui abordadas, é possível que a partir de 400 °C se tenha mobilidade suficiente dos átomos de cromo com início de precipitação

destes, sendo esta precipitação praticamente certa para temperatura de 450 °C visto a forte evidência de sensibilização.

## 4.2 Análises Eletroquímicas

Conforme explicado no procedimento experimental, antes da realização de cada ensaio de EIS foi efetuada a medida do potencial de circuito aberto (OCP) durante 1 h. Assim sendo, iniciaremos apresentando e discutindo os resultados referentes às análises eletroquímicas pelas análises de OCP, seguida dos resultados IES e somente então serão apresentados e discutidos os resultados de polarização linear, cronoamperometria (*step by step*) e temperatura crítica de *pitting*.

### 4.2.1 Medidas de potencial de circuito aberto (OCP)

Na Figura 24 são apresentados os valores de OCP, em função o tempo de imersão na solução de 3,5% NaCl, para uma amostra não tratada e para todas as amostras cementadas. O valor de OCP corresponde a um parâmetro eletroquímico que fornece dados relevantes com relação à resistência a corrosão de filmes de óxidos passivadores, sendo determinado por uma análise não destrutiva. O valor do OCP depende da estrutura, composição química, espessura do filme passivo, morfologia e natureza da interface entre este e o substrato sobre o qual se forma (SCULLY e TAYLOR, 1992 *apud* SCHEUER, 2015).

Comparando os valores de OCP apresentados na Figura 24, observa-se que para tempos suficientemente longos de exposição, as superfícies tratadas tendem a ser mais nobres que a do material não tratado. Valores de OCP mais positivos, representam um material com maior nobreza, sendo assim, espera-se que a superfície tratada seja mais resistente à degradação no meio corrosivo utilizado nos ensaios. Com exceção da amostra cementada a 450 °C e a apenas temperada, que apresentam um pequeno aumento no OCP nas primeiras horas de ensaio, o comportamento global observado para todas as amostras corresponde a uma diminuição do valor de OCP nas horas iniciais da imersão da amostra na solução corrosiva aparentando tender a um valor

constante. Apesar da precipitação de carboneto de cromo a 450 °C (Figura 19) este efeito não é claramente identificado na Figura 24. Para as amostras tratadas a 400 e 450 °C, a camada externa formada (contendo cementita), possivelmente atua da mesma forma que o filme passivador de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), protegendo o núcleo da amostra do meio agressivo.

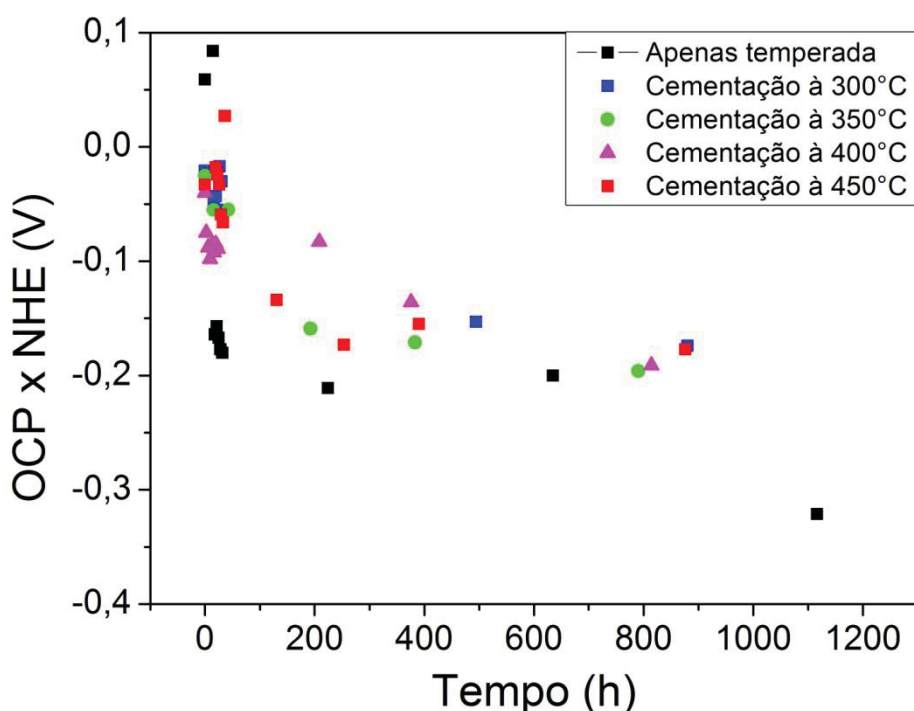


Figura 24. Variação do OCP (NHE) com o tempo de exposição ao meio corrosivo (solução a 3,5% NaCl) para a amostra não tratada e para as amostras cementadas a 300, 350, 400 e 450 °C.

O fato das curvas de OCP tenderem a potenciais mais negativos com o tempo de ensaio sinaliza possivelmente a dissolução do filme no meio eletrolítico, tendo como consequência a tendência à diminuição do potencial em função do tempo. Os resultados indicam que o valor do OCP depende das condições de processamento adotadas no tratamento assistido por plasma, ou seja, da microestrutura e composição química da camada externa, assim como também observado por SCHEUER (2015).

A Figura 24 indica que há uma diferença entre amostra AP e as amostras cementadas, contudo não é evidente a diferença entre as diferentes condições de tratamentos. É válido considerar que a variação de OCP significativa observada dá-se devido ao longo tempo no qual as amostras

estiveram expostas ao meio corrosivo. Por todas aparentemente tenderem ao mesmo valor, sugere-se que isto esteja associado à subtração (corrosão/dissolução) da camada e o OCP representa possivelmente o substrato para longos tempos de ensaio. Entretanto, aparentemente a existe uma incerteza experimental que dificulta uma discussão detalhada destes resultados, o que poderia estar, por exemplo, associado a variações de temperaturas entre as medidas ao longo dos trinta dias de ensaio.

#### 4.2.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os resultados de EIS (Figura 25 à Figura 29) apresentados na forma de diagramas Nyquist mostram semi-círculos imperfeitos. O objetivo final da caracterização de EIS é ajustar as curvas considerando um circuito equivalente e obter os valores dos componentes do circuito elétrico equivalente (resistência, capacitância, etc), interpretando estes como propriedades físicas que caracterizam o sistema. Procedimento este empregado aqui.

A Figura 25 apresenta o diagrama Nyquist para a amostra apenas temperada. No início do teste, essa amostra demonstrou a tendência ao maior diâmetro de semi-círculo perante as medidas para tempos mais longos de exposição, que apresentaram valores mais baixos de impedância, indicando menor resistência à transferência de carga, que é um indicativo da maior taxa de corrosão para tempos mais longos de exposição ao meio. Isso pode ser explicado devido ao fato de que não há camada cementada para proteger o substrato. Nota-se que o diâmetro do semi-círculo para a medida de 15 dias tende a ser maior do que para o de 7 dias, indicando que possivelmente há uma repassivação e/ou que o filme passivo volta a ficar mais espesso com o passar do tempo.

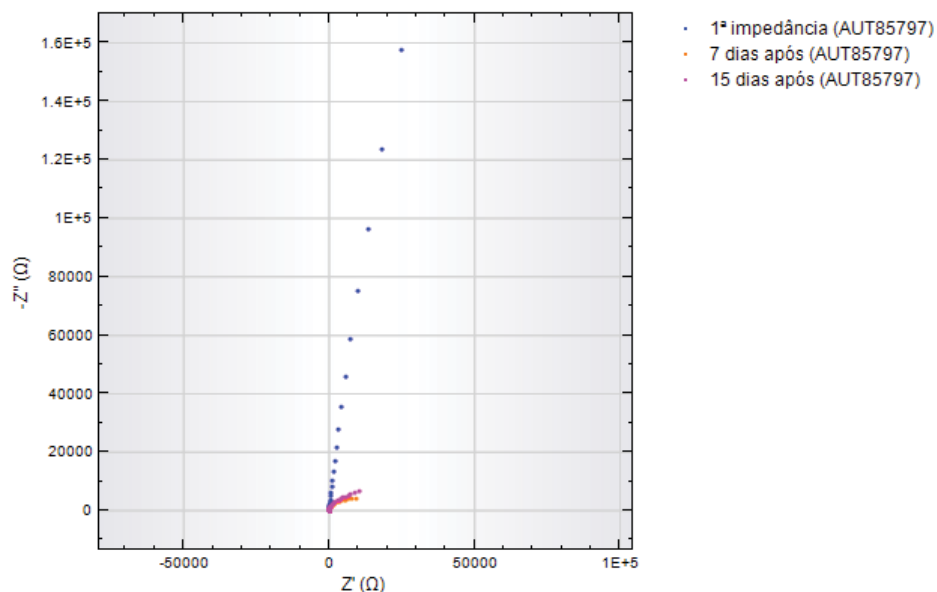


Figura 25. Diagrama Nyquist de impedância para a amostra apenas temperada.

A Figura 26 mostra o diagrama Nyquist, com *fitting*, para a amostra cementada a 300 °C. No início do teste, essa amostra demonstrou a tendência ao maior diâmetro de semi-círculo perante as medidas para tempos mais longos de exposição, que apresentaram valores mais baixos de impedância, indicando menor resistência à transferência de carga, que é um indicativo da maior taxa de corrosão. Comportamento este qualitativamente similar ao da amostra não tratada (Figura 25). Isso pode ser explicado devido à camada cementada, que possivelmente é muito fina, degrada-se rapidamente, levando ao consumo da camada, ou perda de passividade no meio.

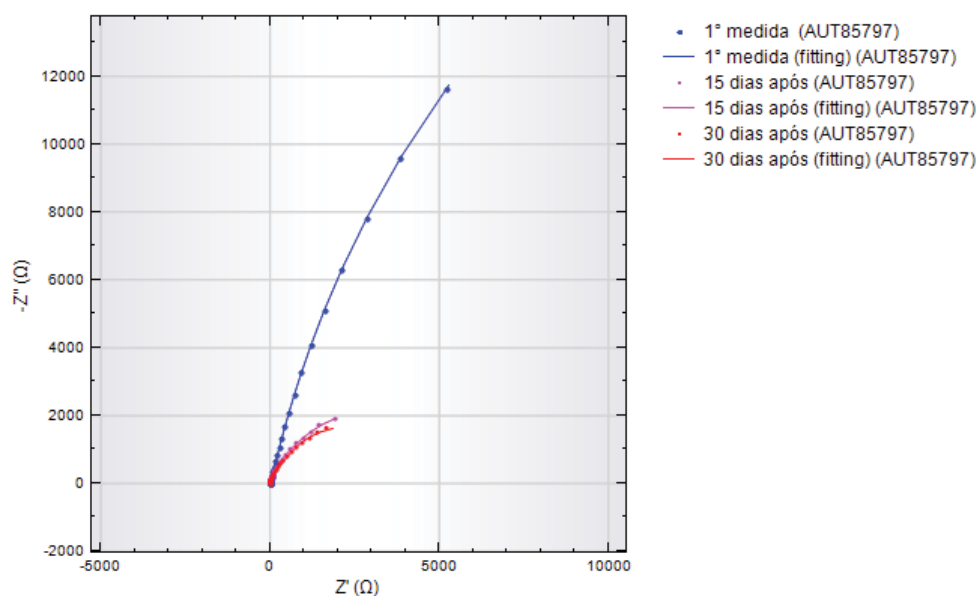


Figura 26. Diagrama Nyquist de impedância para a amostra cementada a 300 °C.



A Figura 27 mostra o comportamento da amostra cementada a 350 °C. O gráfico apresenta indícios de uma repassivação, entre as medidas de sete e a trinta dias aproximadamente, dado ao fato de que a curva para a penúltima medida (15 dias) tem diâmetro maior, estando localizada acima da curva para o 7º dia, indicando que a amostra após 15 dias exposta ao meio corrosivo está tendendo à valores de impedância maiores, ou seja, mais resistentes à corrosão. Comportamento semelhante também foi observado para a Figura 29, diferente da amostra cementada a 400 C, mostrada na Figura 28, na qual esse comportamento não é observado. Como no caso dos valores de OCP, aqui novamente algumas diferenças observadas poderiam estar associados à incerteza experimentais, visto que não houve controle de temperatura ao longo dos trinta dias do ensaio, assim estes comportamento poderia ser um artefato experimental e estar associado a incertezas experimentais.

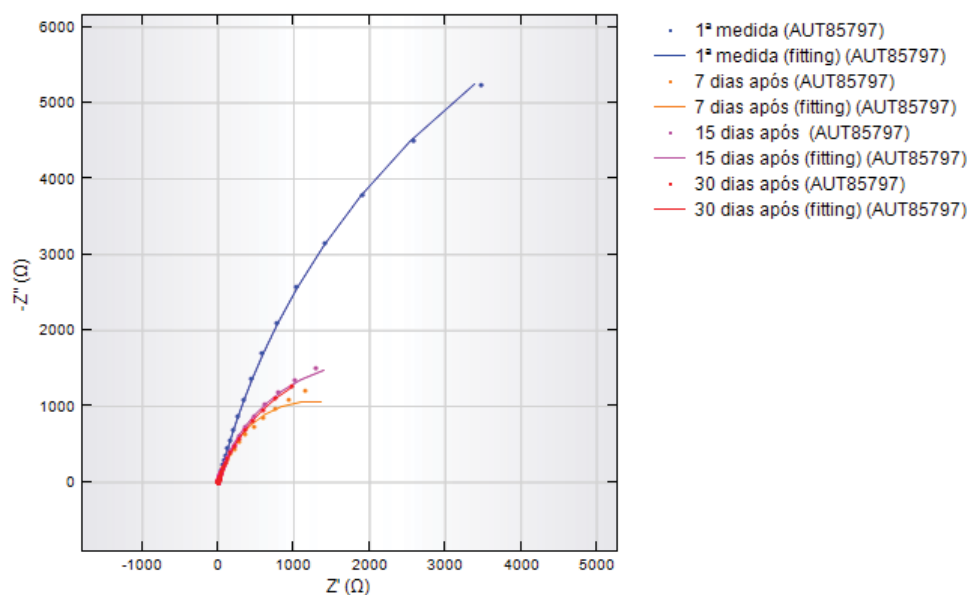


Figura 27. Diagrama Nyquist de impedância para amostra cementada a 350 °C.

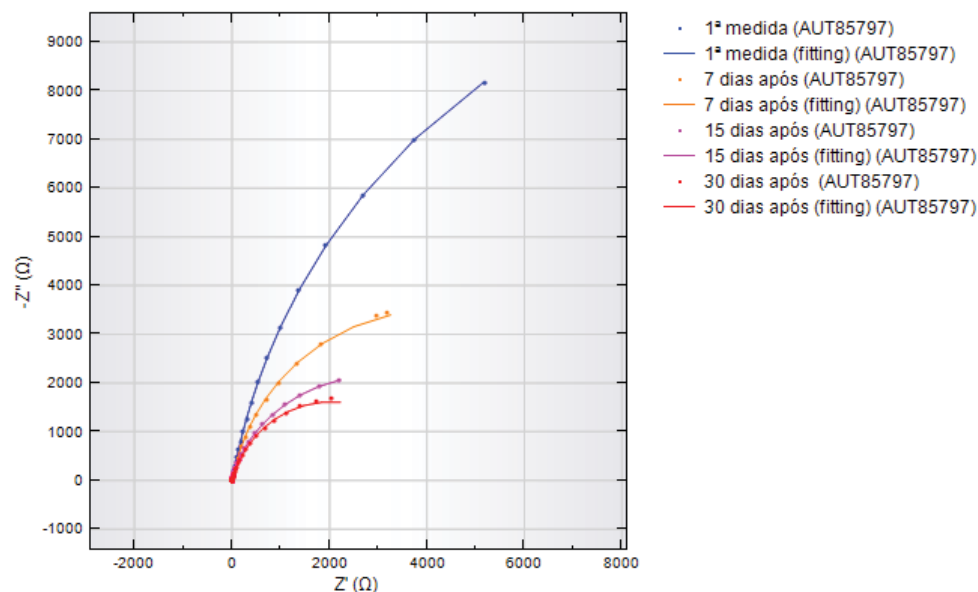


Figura 28. Diagrama Nyquist de impedância para amostra cementada a 400 °C.

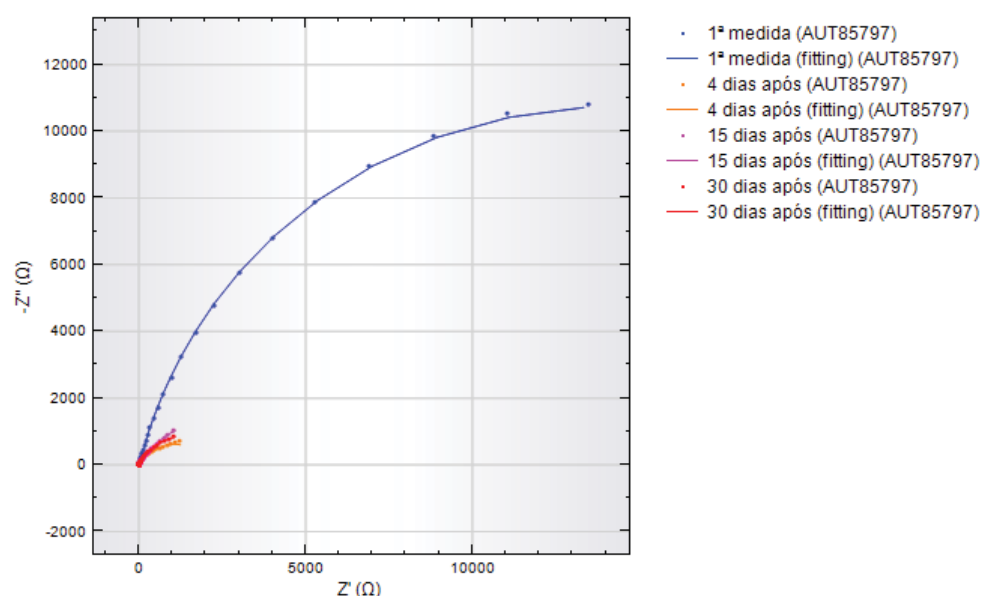


Figura 29. Diagrama Nyquist de impedância para amostra cementada a 450 °C

O *fitting*, considerando os circuitos equivalente apresentados nas figuras Figura 16 e Figura 17 foi realizado para todos os diagramas Nyquist gerados para todas as condições de ensaio realizados. Na seqüência será apresentado e discutido o gráfico  $R_p \times t$  (Figura 30) que traz informações relevantes no que diz respeito ao comportamento das amostras no meio agressivo. O diâmetro do arco do Nyquist da amostra sem tratamento é maior do que aqueles das amostras com tratamento para alguns tempos, indicando maior resistência à corrosão em comparação com os aços tratados, similar ao

trabalho de Thong-on (2016) usando outra técnica alternativa para cementação do AISI 420, para EIS realizado em um intervalo de frequência de  $10^{-1} - 10^5$  Hz.

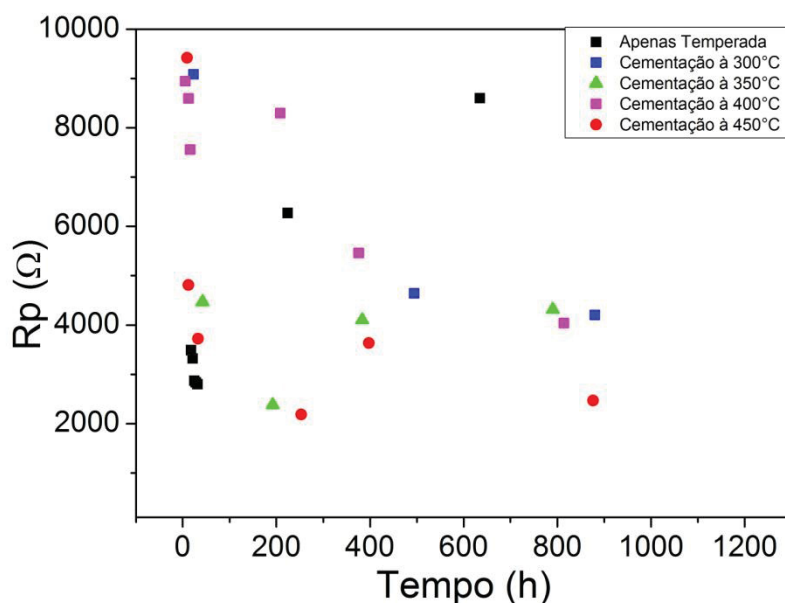


Figura 30. Gráfico Rp x t das amostras ensaiadas.

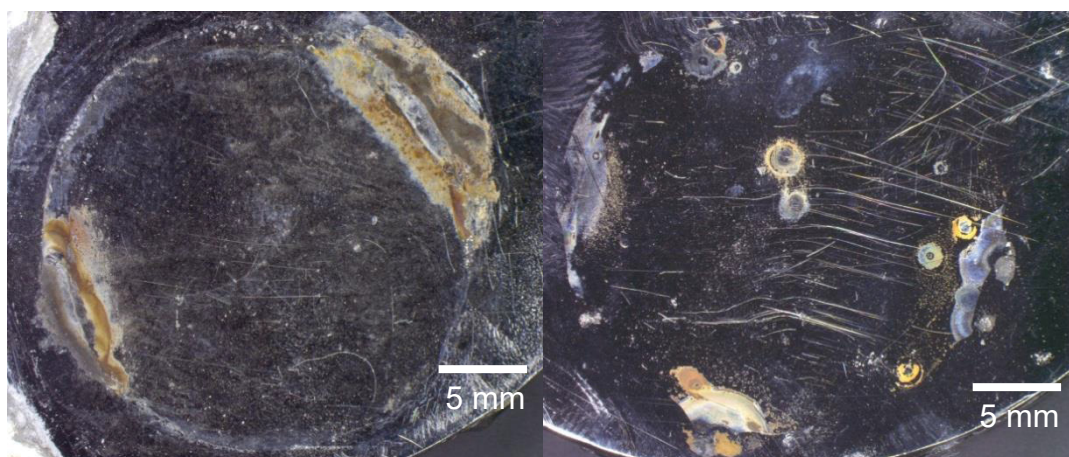
Percebe-se no gráfico uma tendência geral dentre as amostras cementadas, com tendência a redução de Rp com o tempo de exposição ao meio, isto estaria supostamente associado à formação e pilha eletrolítica (corrosão galvânica) devido à diferença de potencial de corrosão da camada tratada se comparada ao material do núcleo da peça. Assim, com maior tempo de exposição ao meio, maior seria a corrosão da camada e consequente exposição de materiais com potencial de corrosão diferente ao meio corrosivo. Dos resultados apresentados, aparentemente a incerteza experimental associado à determinação de Rp é grande, sendo difícil discutir detalhadamente a diferença entre as condições ensaiada. Aparentemente estes resultados indicariam que a amostra cementadas a 400 °C, apresentam melhor comportamento enquanto a amostra cementada a 450 °C, possui baixa resistência. Para a amostra cementada a 300, 400 e 450 °C, na primeira medida apresentam uma maior resistência a corrosão, entretanto o valor de Rp cair rapidamente para a amostra cementada a 450 °C. Na última medida (30 dias), a amostra cementada a 350 °C apresentou um valor maior que as demais, porém a diferença é mínima comparada com a cementada a 300 e a 400 °C. Considerando a amostra apenas temperada o comportamento é o

inverso do observado para as amostras cementadas, indicando que o filme passivo fica mais espesso com o tempo de ensaio. Ao contrário das superfícies cementadas, o material é homogêneo do ponto de vista do potencial de corrosão e o efeito pilha não é esperado.

Do comportamento global das amostras cementadas, observa-se que a resistência a polarização da amostra cementada a 400 °C tende a ser maior durante todo o ensaio, indicando que dente as condições de tratamento estudadas esta temperatura apresenta maior resistência do filme passivo.

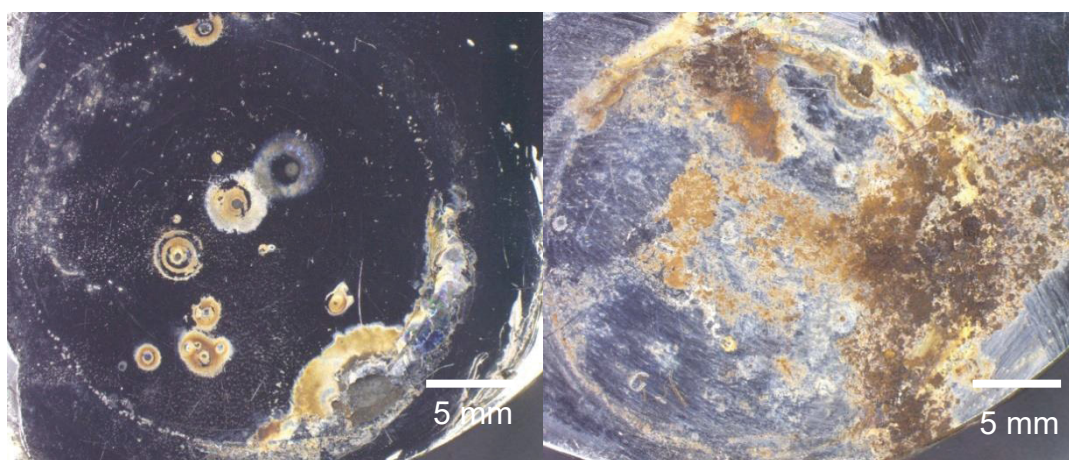
Niu et al (2015) sugeriu que há uma correlação consistente entre a resposta ao EIS e as composições químicas observadas do filme passivo no aço inoxidável AISI 316L endurecido intersticialmente com carbono em ensaios em solução 0,1M NaCl (0,585%). Esta correlação não parece clara nos resultados aqui apresentados, existindo provavelmente influencia de aspectos relacionados à microestrutura da camada tratada.

A resistência à corrosão foi também avaliada indiretamente examinando a superfície das amostras após o ensaio de EIS (com duração de 30 dias, imerso no meio corrosivo). Entretanto, essas imagens devem ser analisadas com cuidado, pois foram feitas aproximadamente dois meses após o fim do ensaio de trinta dias, o que significa que representam “somente” a condição da superfície após esse período de armazenamento (as amostras foram armazenadas ao ar). Adicionalmente, as fotos não revelam a profundidade dos pontos de corrosão. A Figura 31 mostra que os pontos de corrosão nas amostras apenas temperada e com tratamento de cementação a 300 °C e 350 °C são menores e menos intensos do que os da amostra cementadas a 400 °C e a 450 °C. Estando, para a amostra cementada a 400 °C, aparentemente em desacordo com os resultados da Figura 30.



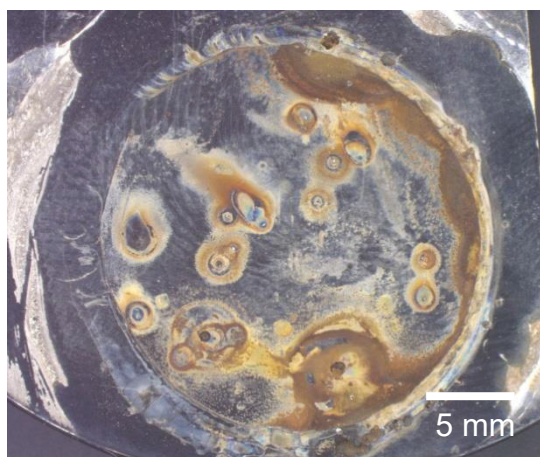
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 31. Superfície da amostra (a) apenas temperada, (b) cementada a 300 °C, (c) cementada a 350 °C, (d) cementada a 400 °C e (e) cementada a 450 °C, após o ensaio de EIS.



#### 4.2.3 Polarização Linear

Outro ensaio eletroquímico empregado para caracterizar superfícies é o ensaio de polarização linear. Aqui, ao contrário dos ensaios anteriores, realizou-se apenas ensaios rápidos a temperaturas de 25 e 60 °C. Foram ensaiadas amostras somente temperadas e amostras cementadas a 300, 350 e 400 °C, visto a forte evidência de sensitização a 450 °C (Figura 19) esta condição não foi ensaiada.

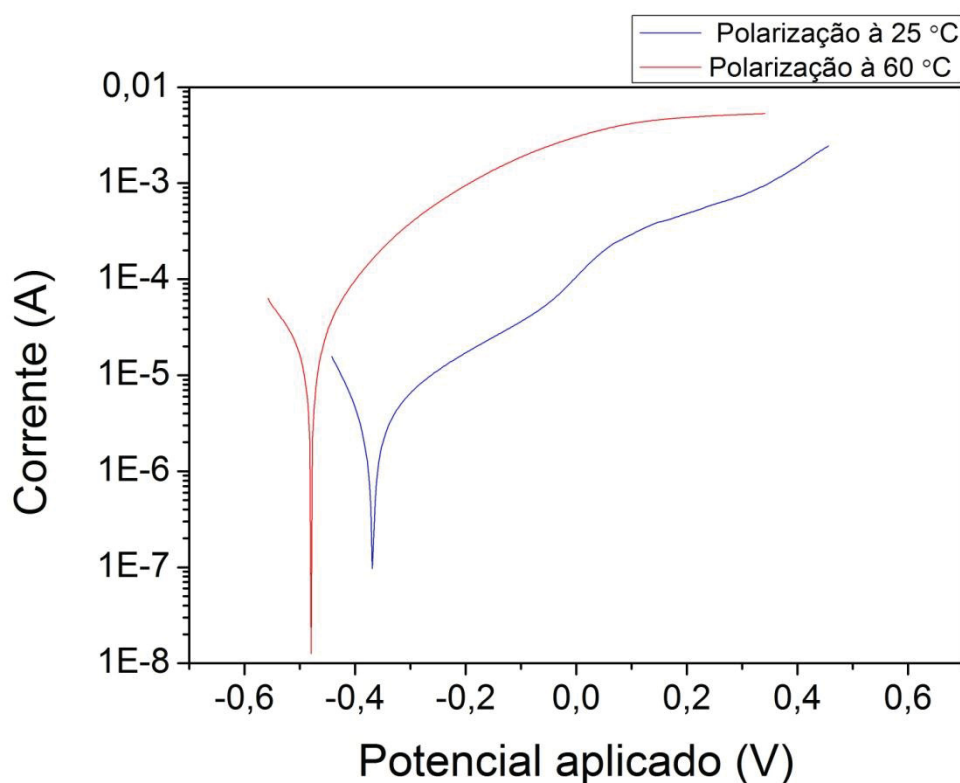


Figura 32. Curva  $I \times V$  de polarização linear a 25 °C e 60 °C para a superfície apenas temperada (amostra antes do tratamento).  $V \times Ag/AgCl$ .

A Figura 32 apresenta as curvas de polarização linear a 25 e 60 °C para a amostra apenas temperada. O gráfico representa a varredura catódica-anódica passando pelo OCP. O ponto inferior de cada curva (menor corrente) corresponde ao  $E_{corr}$ . Nota-se que para a temperatura mais baixa de ensaio o potencial de corrosão é mais positivo, no caso a  $\approx -0,37$  V, apresentando supostamente uma região passiva com potencial de *pitting* de  $\approx -0,04$  V, enquanto que a 60 °C, o potencial de corrosão é de  $\approx -0,48$  V e a corrente já é relativamente altas desde este valor, não observa-se claramente a região passiva, indicando maior taxa de corrosão ao longo de todo o ensaios

(correntes maiores). Como esperado a altas temperaturas, o meio é mais agressivo.

Para comparação visual, apresentam-se nas Figura 33 e Figura 34 as imagens da superfície da amostra antes e depois do ensaio da Figura 32. Observa-se que para o ensaio a 60 °C a incidência de corrosão é mais intensa.

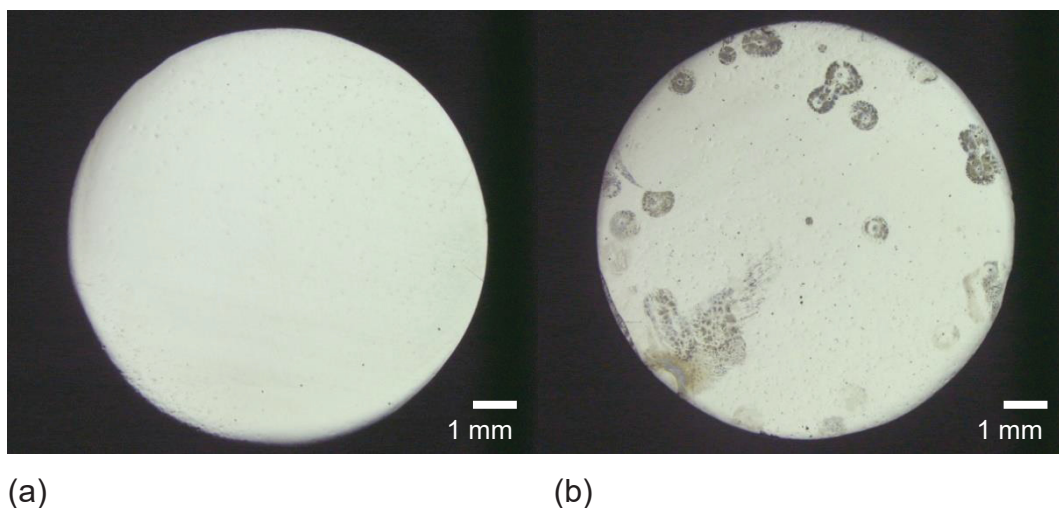


Figura 33. Superfícies da amostra somente temperada, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização linear a 25°C.

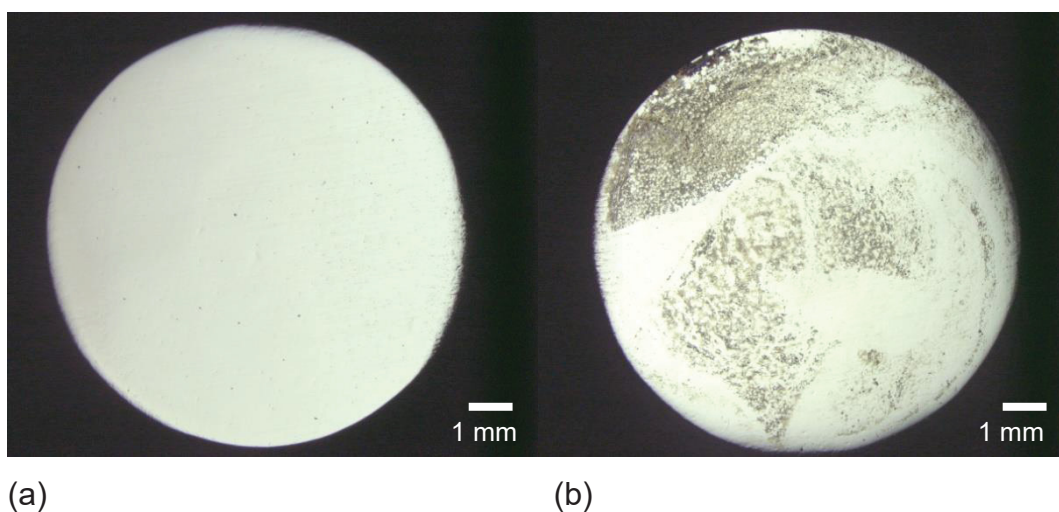


Figura 34. Superfícies da amostra somente temperada, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização linear a 60°C.

A Figura 35 apresenta as curvas de polarização linear a 25 e 60 °C para a amostra cementada a 300 °C. Nota-se que para a temperatura mais baixa, o potencial de corrosão é de  $\approx -0,48$  V, enquanto que a 60 °C é de  $\approx -0,42$  V. Este resultado é inesperado e por isso os ensaios para essa amostra foram repetidos a fim de confirmação, sendo as amostras utilizadas para as repetições cementadas em dias diferentes, mas utilizando os mesmos

parâmetros, indicando que esse comportamento é reprodutível, não se tratando de um erro de medida. Entretanto os demais ensaios eletroquímicos não confirmam este resultado, indicando provável erro de medida, e este ponto resta a ser melhor entendido. Neste trabalho não encontrou-se uma explicação física provável para este fenômeno e o comportamento resta ser investigado.

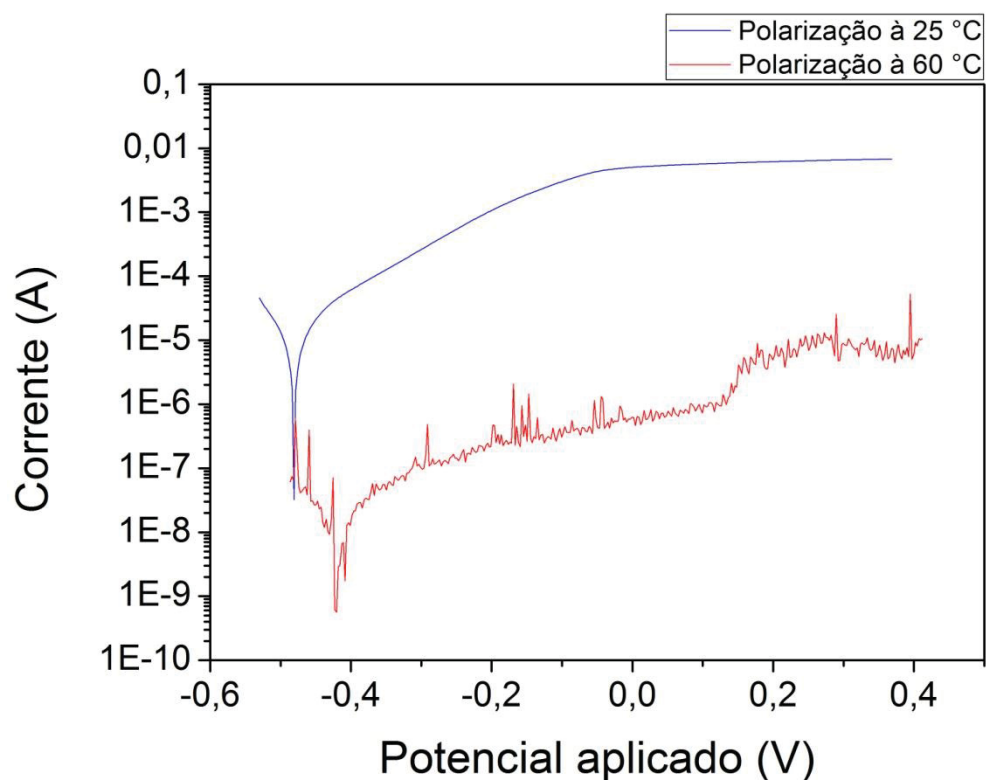
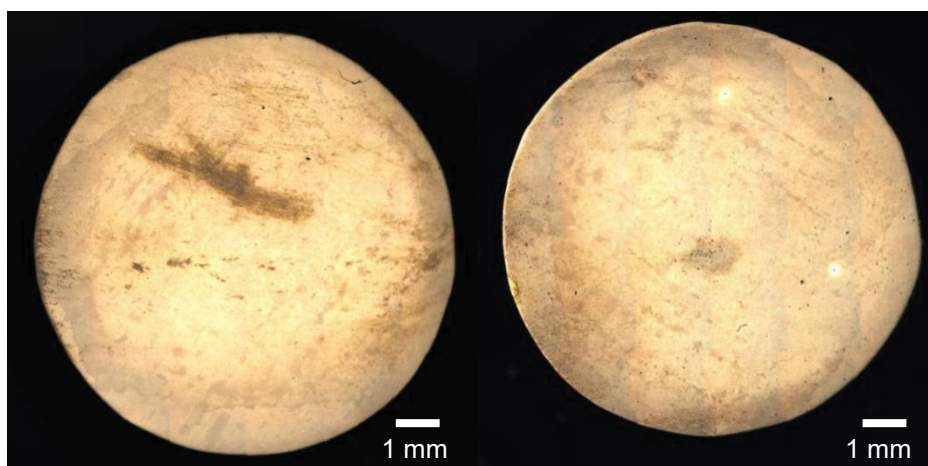


Figura 35. Curva  $I \times V$  de polarização linear a 25 °C e 60 °C para a superfície cementada a 300 °C por 6h.  $V \times Ag/AgCl$ .

Para comparação, apresentam-se nas Figura 36 e Figura 37 as imagens da superfície da amostra antes e depois do ensaio da Figura 35. Observa-se que para o ensaio a 60 °C a incidência de corrosão é mais intensa, contrariando a curva para 60 °C da Figura 35, sugerindo novamente algum problema nesta medida.

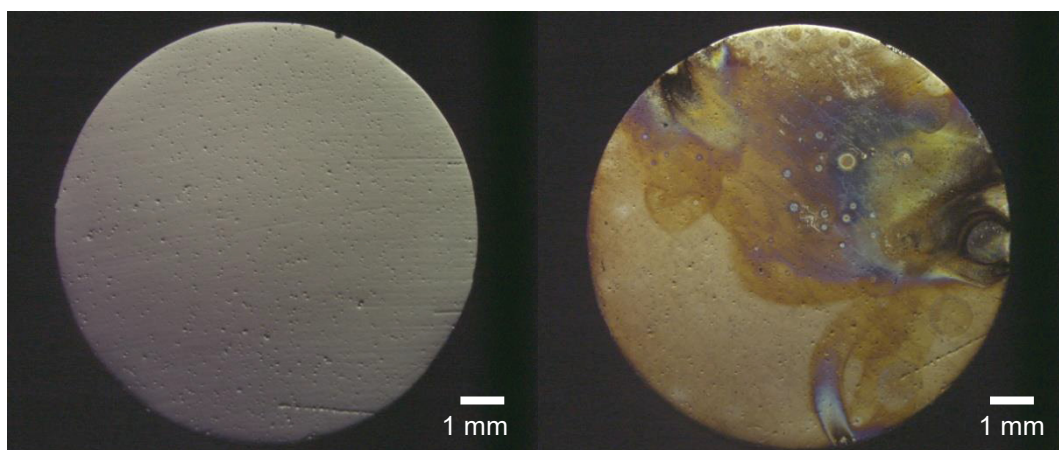




(a)

(b)

Figura 36. Superfícies das amostras cementadas a 300°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização linear a 25°C.



(a)

(b)

Figura 37. Superfícies das amostras cementadas a 300°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização linear a 60°C.

A Figura 38 apresenta as curvas de polarização linear a 25 e 60 °C para a amostra cementada a 350 °C. Nota-se que para a temperatura de 25 °C, o potencial de corrosão ocorre à  $\approx -0,28$  V com potencial de *pitting* de  $\approx 0,16$  V, enquanto que a 60 °C, o potencial de corrosão é de  $\approx -0,4$  V com potencial de *pitting* de  $\approx -0,02$  V, mas a corrente já é relativamente altas desde potencial, indicando maior taxa de corrosão. Novamente dentro do esperado, pois a altas temperaturas, o meio é mais agressivo.

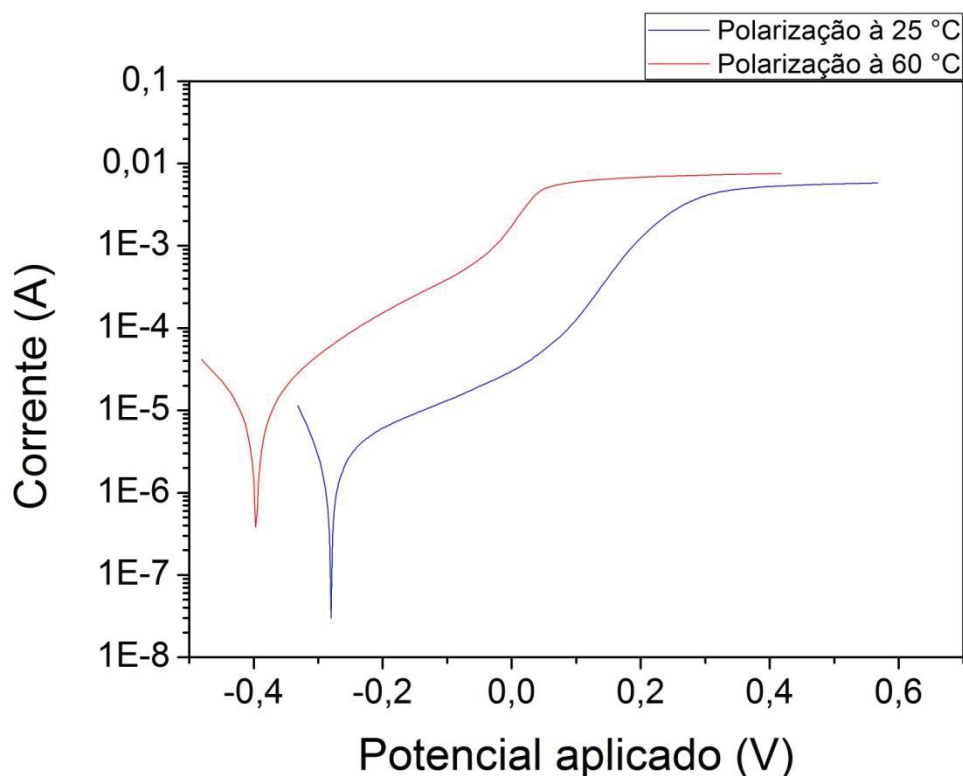


Figura 38. Curva  $I \times V$  de polarização linear a 25 °C e 60 °C para a superfície cementada a 350 °C por 6h. V x Ag/AgCl.

Para comparação, apresentam-se nas Figura 39 e Figura 40 as imagens da superfície da amostra antes e depois do ensaio da Figura 38. Observa-se que para o ensaio a 60 °C a incidência de corrosão é mais intensa, ocorrendo em quase toda a extensão das bordas enquanto a 25 °C observa-se a ocorrência de *pitting* concentrados em uma região relativamente longe da borda da amostra.

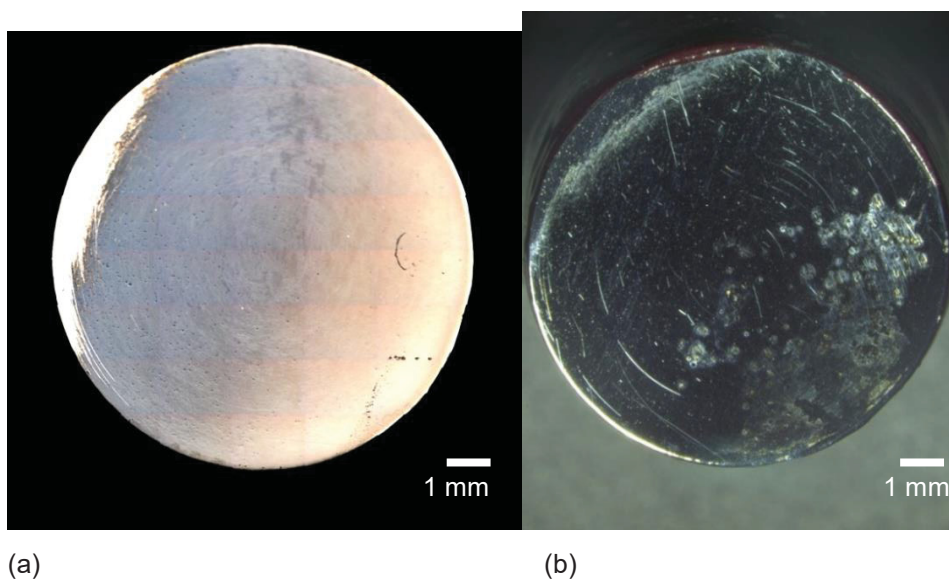


Figura 39. Superfícies das amostras cementadas a 350°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização linear a 25°C.

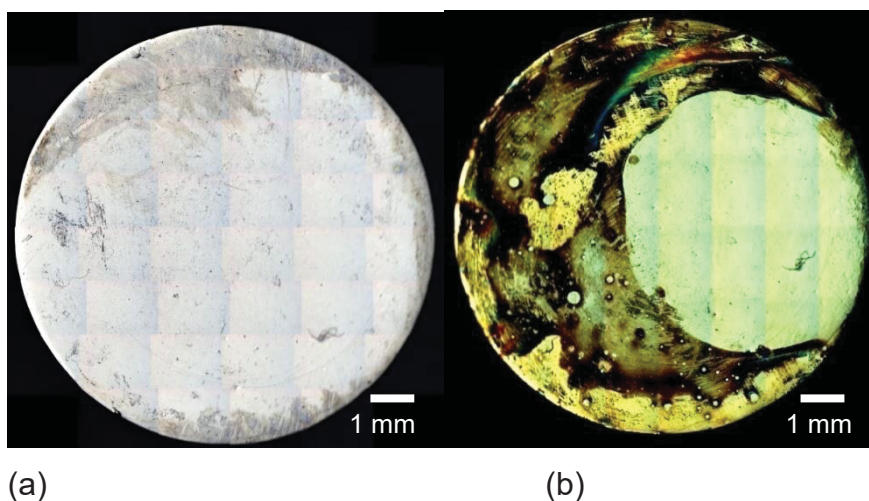


Figura 40. Superfícies das amostras cementadas a 350°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de polarização a 60°C.

Finalmente a Figura 41 apresenta as curvas de polarização linear a 25 e 60 °C para a amostra cementada a 400 °C. Nota-se que para a temperatura de 25 °C, o potencial de corrosão é similar ao do ensaio com 60 °C, no caso  $\approx -0,41$  e  $-0,37$  V, respectivamente. O potencial de *pitting* é mais bem definido para o ensaio a 60 °C, mas os valores também são semelhantes  $\approx -0,06$  e  $-0,04$ V, respectivamente. Como nos casos anteriores, esperavam-se resultados distintos para as temperaturas de ensaio e a similaridade entre os resultados resta a ser explicado.

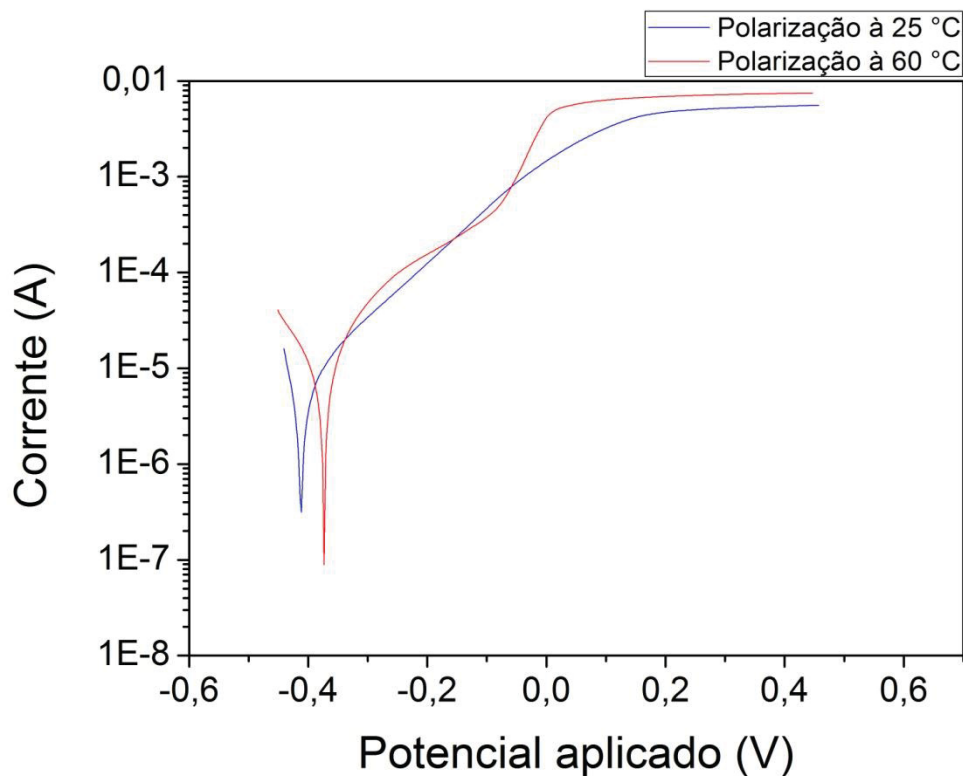


Figura 41. Curva  $I \times V$  da polarização linear a 25 °C e 60 °C para a superfície cementada a 400 °C por 6h.  $V \times Ag/AgCl$ .

Para comparação, apresentam-se na Figura 42 e Figura 43 as imagens da superfície da amostra antes e depois do ensaio da Figura 41. Observando as imagens, percebe-se que as superfícies para ambas as temperaturas ensaiadas apresentam aspecto visuais semelhantes quanto à corrosão, corroborando com o gráfico apresentado na Figura 41.

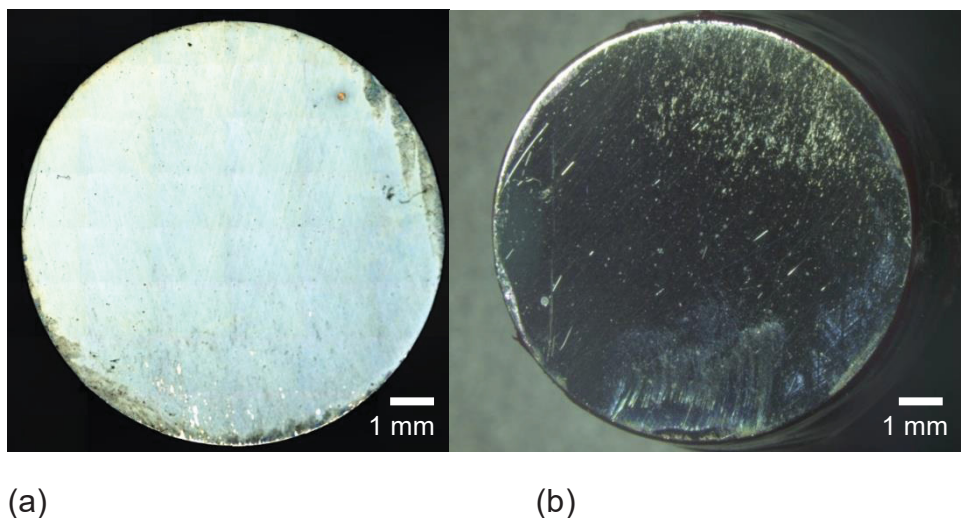


Figura 42. Superfícies das amostras cementadas a 400°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de resistência à polarização a 25°C.

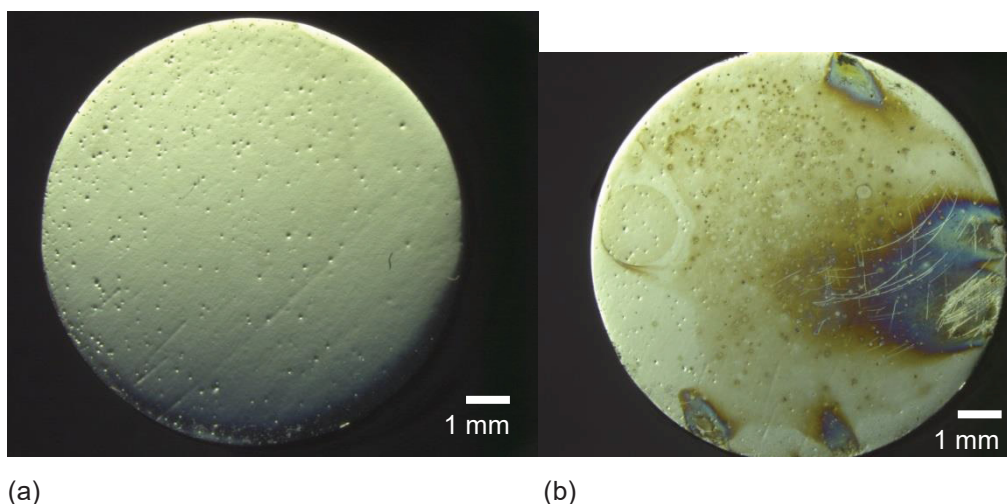


Figura 43. Superfícies das amostras cementadas a 400°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de resistência à polarização a 60°C.

Nota-se que para o ensaio realizado a 60 °C para as amostras cementadas a 300 e a 400, com resultados não esperados, em seu aspecto visual antes do ensaio apresentam pontos, como se fossem pontos de *pitting*. Supõe-se que possa ter ocorrido fuligem, não detectada visualmente, que deve estar acompanhada de uma deposição de carbono amorfo, semelhante ao observado por SCHEUER (2013) para maiores concentrações de metano. Possivelmente uma pequena mudança na geometria do cátodo pode ter ocasionado uma variação na descarga fazendo com que pequenas quantidades de fuligem fossem depositadas mesmo com o baixo teor de metano na mistura gasosa. Isso explicaria o porquê dessas amostras com "aspecto de *pitting*" previamente ao ensaio terem apresentado comportamento inesperado com relação à corrosão.

A seguir, nas Figura 44 e Figura 45, tem-se uma imagem aumentada das figuras em questão.



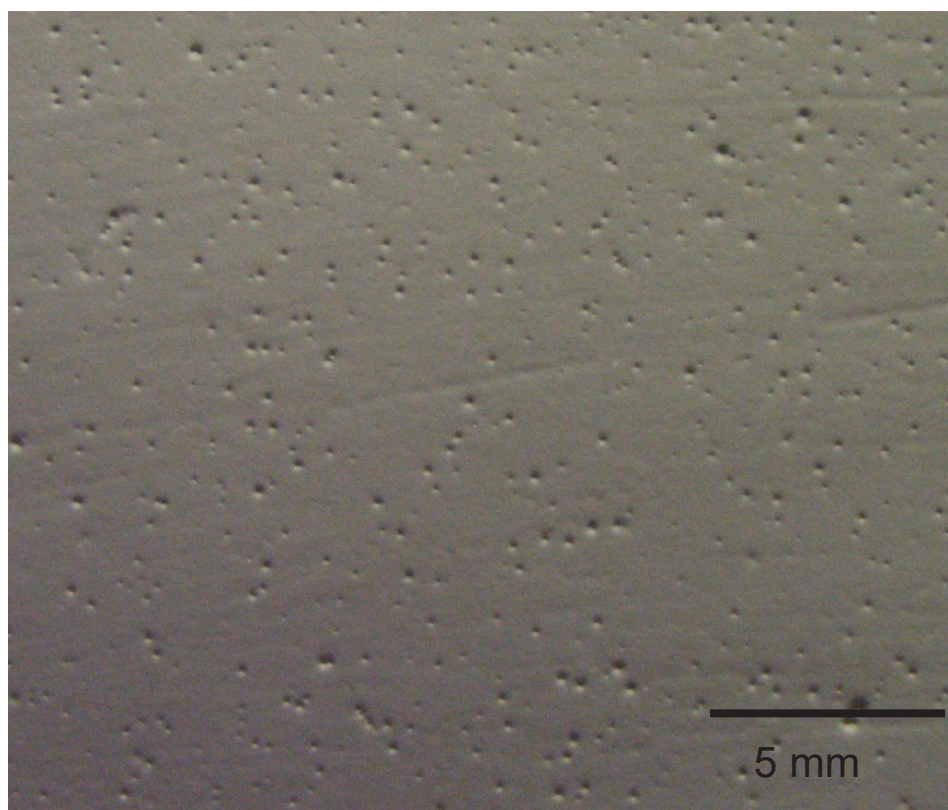


Figura 44. Ampliação da imagem da amostra cementada a 300 °C, antes do ensaio de polarização a 60 °C.

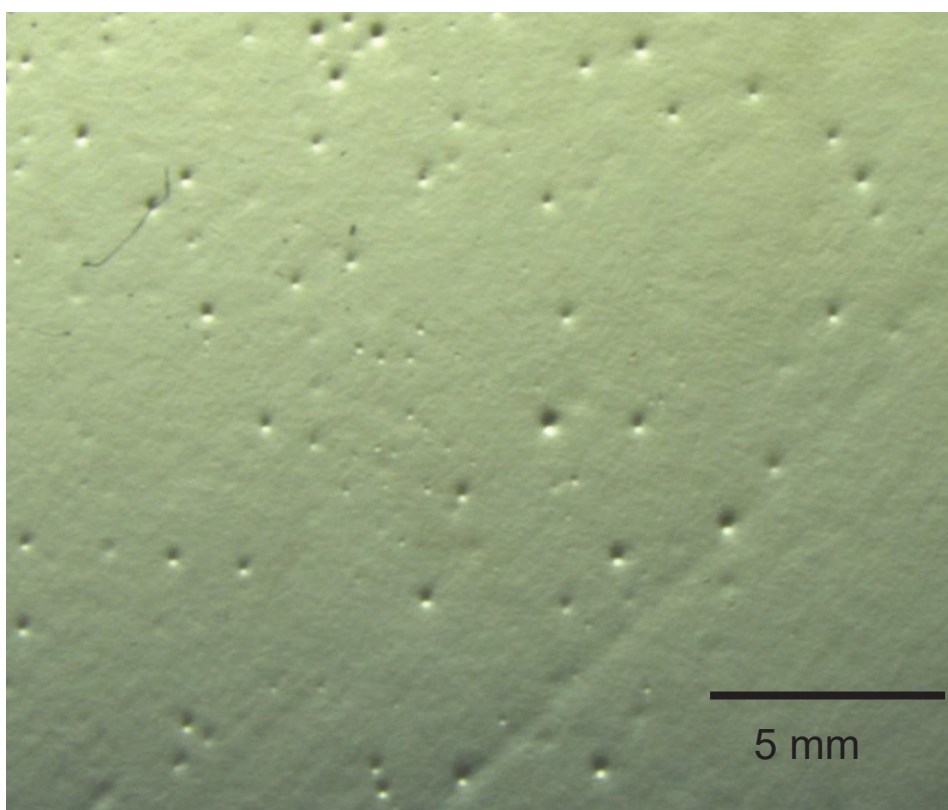


Figura 45. Ampliação da imagem da amostra cementada a 400 °C, antes do ensaio de polarização a 60 °C.

Com o intuito de comparar os resultados apresentados, os parâmetros  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$  e  $E_{pit}$  foram obtidos dos ensaios de polarização apresentados nas Figura 32, Figura 35, Figura 38 e Figura 41 e são apresentados na tabela 3. Considerando  $E_{corr}$  a 25 °C a amostra tratada a 350 °C apresentou uma superfície mais nobre, o mesmo não é observado para os ensaios a 60 °C, mas neste caso a diferença entre os potenciais medidos é menos marcante.

Considerando o  $E_{pit}$  a 25 °C, novamente o potencial mais positivo foi medido para a amostra tratada a 350 °C. Para ensaios a 60 °C, desconsiderando o valor para a amostra tratada a 300 °C, possivelmente com problema, o mesmo comportamento é observado.

Finalmente, considerando o  $I_{corr}$ , que estaria relacionado com a taxa de corrosão generalizada, novamente os menores valores estão associados ao tratamento realizado a 350 °C para ambas as temperatura ensaiadas (novamente desconsiderando a medida a 60 °C para a superfície tratada a 300 °C, supostamente com problema). Todos este resultados indicam que entre as condições testadas, a amostra que apresentou melhor comportamento à corrosão seria a cementada a 350 °C, o que seria válido ao menos para tempo relativamente curtos, em torno de 2 h, de exposição ao eletrólito. O que esta de acordo com os resultados da análise microestrutural apresentados anteriormente na seção 4.1.

Tabela 5. Valores de  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$  e  $E_{pit}$  para as amostras ensaiadas<sup>3</sup>.

Condição de tratamento	$E_{corr}$ (V)		$I_{corr} 10^{-5}$ (A)		$E_{pit}$ (V)	
	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C
AP	-0,368	-0,479	0,215	1,46	-0,037	-0,254
300 °C	-0,4809	-0,4205*	0,708	$9,43 \times 10^{-4}$ *	-0,215	0,1*
350 °C	-0,2801	-0,3971	0,167	0,815	0,161	-0,0197
400 °C	-0,411	-0,3733*	0,198	7,035*	-0,06	-0,04*

\*pontos de experimentos com resultados a ser esclarecidos (ver discussão das Figura 36 e Figura 41)

<sup>3</sup> Para a determinação do  $I_{corr}$  seguiu-se o procedimento apresentado em Miranda (2012). O  $E_{pit}$  foi determinado utilizando o resultado das Figura 32, Figura 35, Figura 38 e Figura 41, entretanto utilizando-se a escala linear para a corrente e traçando retas para identificar a forte variação de corrente, supondo que esta seja devida à formação de pitting.

A curva de polarização do aço A/S/ 410 foi modificada após o tratamento de plasma. A maioria das amostras cementadas teve uma região de passivação, durante a qual a densidade de corrente aumentou vagarosamente com o potencial. Em outras, essa região não foi evidente. Similarmente ao trabalho de Li e Bell (2005), para o mesmo aço nitretado por plasma nas temperaturas de 420, 460 e 500 °C durante 20 h, nesse trabalho o  $E_{corr}$  maior e maiores potenciais de *pitting* e menor densidade de corrente das amostras cementadas são indicadores de que as propriedades de corrosão do aço A/S/ 410 foram melhoradas pelo tratamento de cementação por plasma na temperatura adequada.

Em trabalho realizado sobre a cementação do aço AISI 420, SCHEUER (2015) apresenta o estudo de resistência à corrosão por ensaio de polarização cíclica, da superfície das amostras cementadas por 8 h a 350, 400, 450 e 500 °C. Para todas as condições a degradação se dá por *pitting*. Os valores de  $E_{corr}$  e os valores de corrente antes da ocorrência de *pitting* indicam que os melhores resultados são aqueles obtidos para as amostras tratadas a 400 e 450 °C, como observado aqui. Considerando o aspecto visual das amostras após o ensaio, as amostras cementadas a 400 e 450 °C apresentam-se menos atacadas quando comparadas àquelas tratadas a 350 e 500 °C. O autor sugere que a maior resistência à corrosão das amostras tratadas a 400 e 450 °C quando comparada a de 350 °C estaria relacionada à maior espessura da camada cementada obtida nestas condições.

Para concluir a discussão, a fim de comparar os valores de OCP x NHE (V) para o tempo zero, apresentados na seção 4.2.1, com os valores de potenciais encontrados nos ensaios de polarização a 25 °C convertidos para a mesma referência (NHE) foi construída a Tabela 4 onde os valores de potencial da tabela 3 foram convertidos para o potencial de referência do eletrodo de hidrogênio (NHE).



Tabela 6.Comparação entre OCP x NHE (V) com valores de Ecorr para as amostras ensaiadas com polarização linear convertidos para NHE.

Condição de tratamento	OCP x NHE (V)	Ecorr (V)
AP	0,059	-0,170
300 °C	0,021	-0,283
350 °C	-0,025	-0,082
400 °C	-0,040	-0,213

Percebe-se que os valores não são os mesmos como era de se esperar, pois a concentração do eletrólito não é o mesmo. Contudo, esperava-se um comportamento qualitativo equivalente. Vale ressaltar que a temperatura para os valores da coluna de OCP não foi controlada podendo ter influencia nos resultados. Essa diferença poderia ainda ser função do tempo de exposição da amostra cementada ao eletrólito. Outra possível explicação estaria em diferenças de composição entre o aço das barras de 2 polegadas com aquela de 9,5 mm. Apesar de não se poder afirmar com certeza, baseando-se nos valores de OCP extremamente próximos, acredita-se que variações na metodologia de medida estejam na origem das diferenças observadas.

#### 4.2.4 Cronoamperometria multipotencial (*step by step*)

A Figura 46 apresenta o gráfico  $I$  (A) x  $t$  (s) dos ensaios de cronoamperometria realizados a 25 e 60 °C para a amostra apenas temperada. Os resultados indicam que a formação de *pitting* ocorre mais cedo na temperatura mais elevada, ou seja, o aumento brusco de corrente ocorre a um potencial de +400 mV (1929 s) acima do OCP, enquanto que para a amostra ensaiada a 25 °C, esse aumento ocorreria mais tarde, +500 mV (2011s). Contudo, como será mostrado na Figura 47, aparentemente para o ensaio a 25 °C não ocorreu a formação de *pitting*.

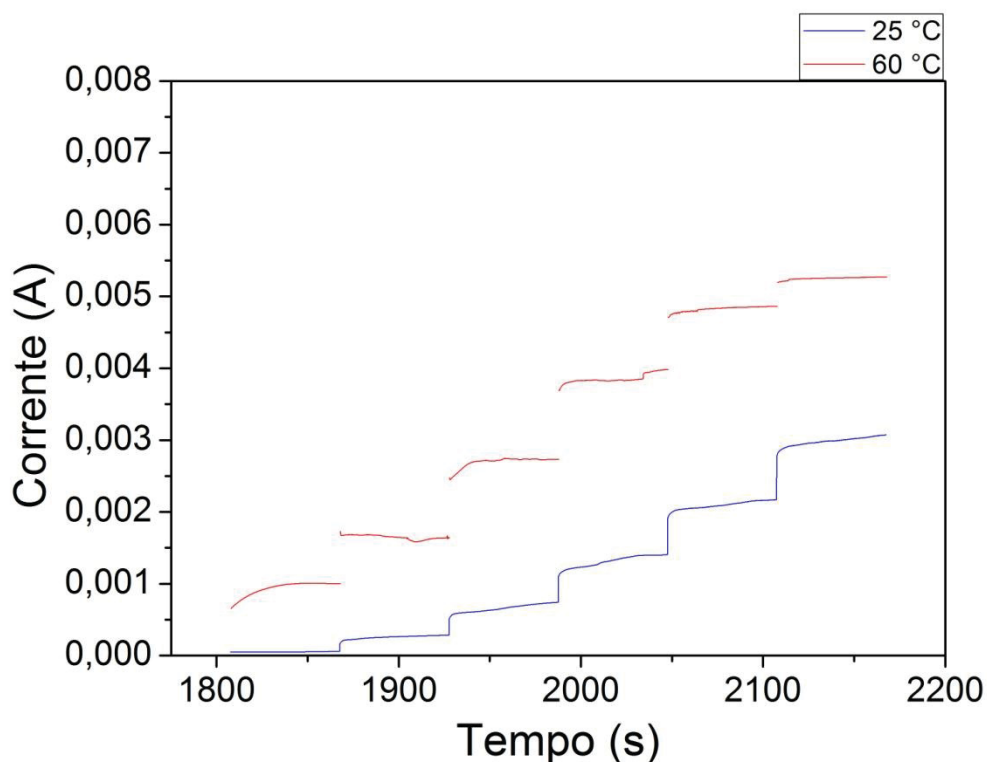
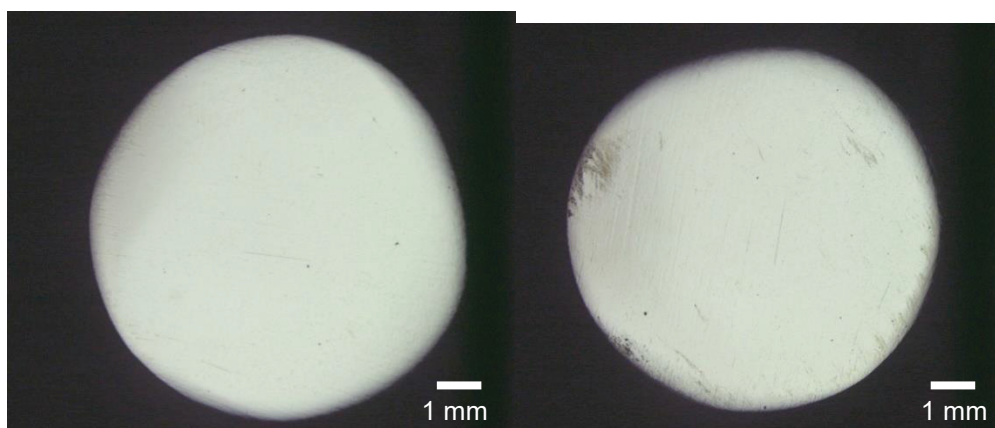


Figura 46. Gráfico do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25 °C e 60 °C para as superfícies apenas temperadas.

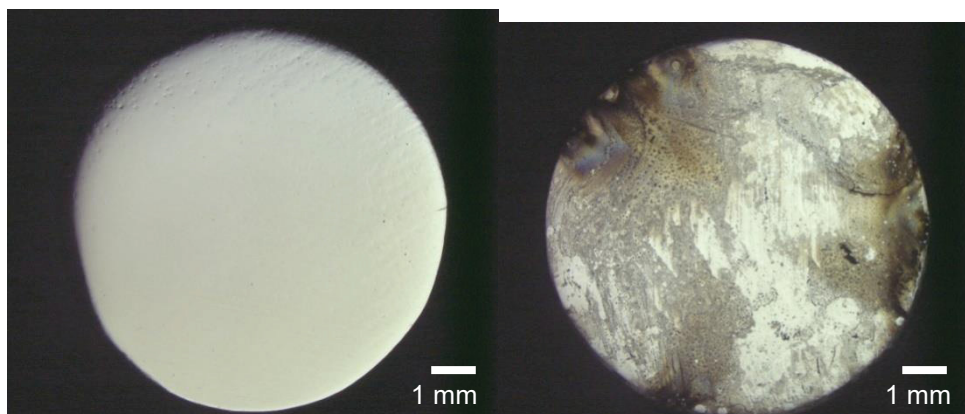
Na Figura 47 e Figura 48 são apresentadas as micrografias da superfície para ilustrar o ocorrido com a superfície em cada ensaio. Visualmente, nota-se que para o ensaio realizado a 25 °C, a amostra não sofreu alterações significativas em sua superfície, sugerindo que, apesar do potencial (OCP +0,7 V), segundo a Figura 32, já ser suficiente para formação de *pitting*, o tempo de ensaio não foi suficiente para início da sua formação, enquanto o contrário ocorre no ensaio realizado a 60 °C, que segundo a Figura 32, apresenta potencial de *pitting* bem mais negativo.



(a)

(b)

Figura 47. Superfícies das amostras apenas temperadas, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25 °C.



(a)

(b)

Figura 48. Superfícies das amostras apenas temperadas, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 60 °C.

O gráfico  $I(A) \times t(s)$  dos ensaios de cronoamperometria realizados a 25 e 60 °C para a amostra cementada a 300 °C é apresentado na Figura 49. Os resultados indicam que a formação de *pitting* ocorre antes em maior temperatura, ou seja, para o ensaio realizado a 60 °C, a variação brusca de corrente ocorre a um potencial de +300 mV (1867 s) acima do OCP e para um tempo menor de ensaio. Para o ensaio realizado a 25 °C percebe-se que a corrente aumenta fortemente nos potenciais de +300 mV (1885 s) e +400 mV (1927 s) indicando possivelmente que apesar da formação de *pitting* ter iniciado a +300 mV, 60 s não foi o suficiente para a formação completa de *pitting*. Percebe-se que ao final dos ensaios, ambas apresentam densidades de correntes com valores próximos, possivelmente devido a ambas já estarem corroídas e com corrente de corrosão suficientemente alta para que a

resistência à transferência de cargas na solução passe a ser importante comparativamente à resistência transferência de cargas da superfície. O mesmo pode ser observado no gráfico para a amostra cementadas a 350 °C (Figura 50), com valores aproximadamente iguais de potencial e tempo de aparição de *pitting*.

Este ensaio mostrou que apesar de reduzir a taxa de corrosão homogênea, o potencial de *pitting* e/ou a região passiva, não é aumentada, como mostrado por HEUER *et al.* (2010) Comparando com as medidas de polarização linear, seção 4.2.3, o mesmo é observado, o que deve estar associado com a cinética de corrosão e com a metodologia de medida empregada. Cabe-se lembrar que os ensaios de polarização linear não foi realizado com velocidade de varredura de potencial relativamente alto.

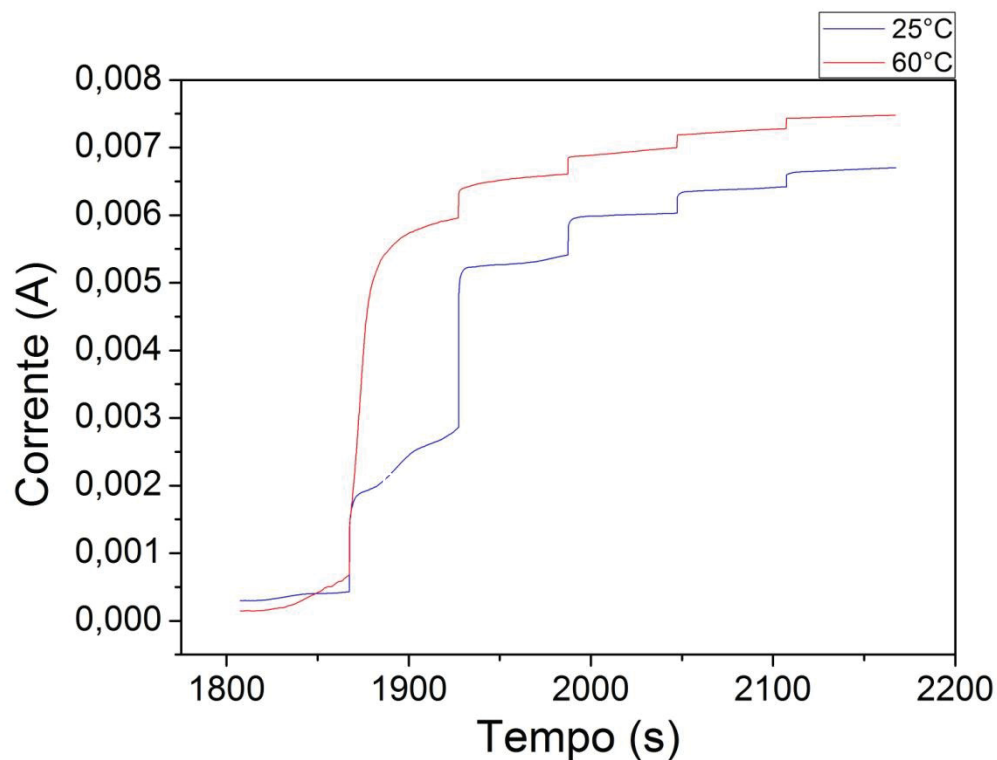


Figura 49. Gráfico do ensaio de cronoamperometria multipotencia a 25 °C (azul) e 60 °C (vermelho) para as superfícies cementadas a 300 °C por 6h.

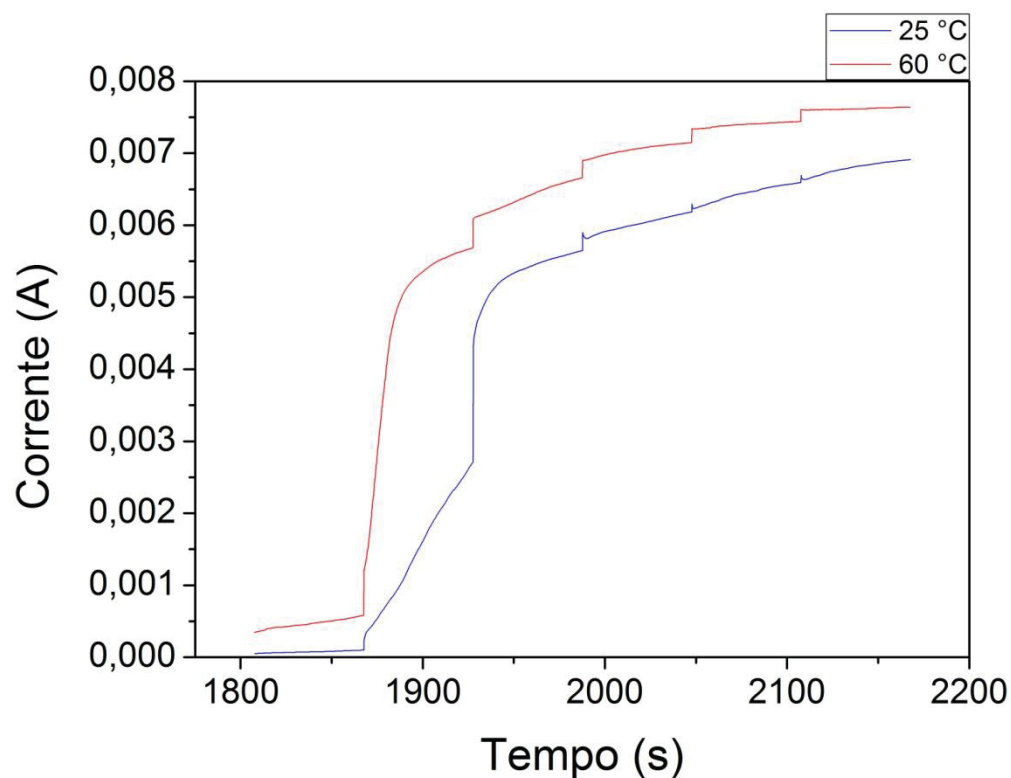


Figura 50. Gráfico do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25 °C e 60 °C para as superfícies cementadas a 350 °C por 6h.

As informações da Figura 49 estão de acordo com o aspecto visual da superfície das amostras antes e após ensaio, apresentadas nas Figura 51 e Figura 52, uma vez que a superfície com ensaio realizado a 60 °C aparenta estar mais danificada.

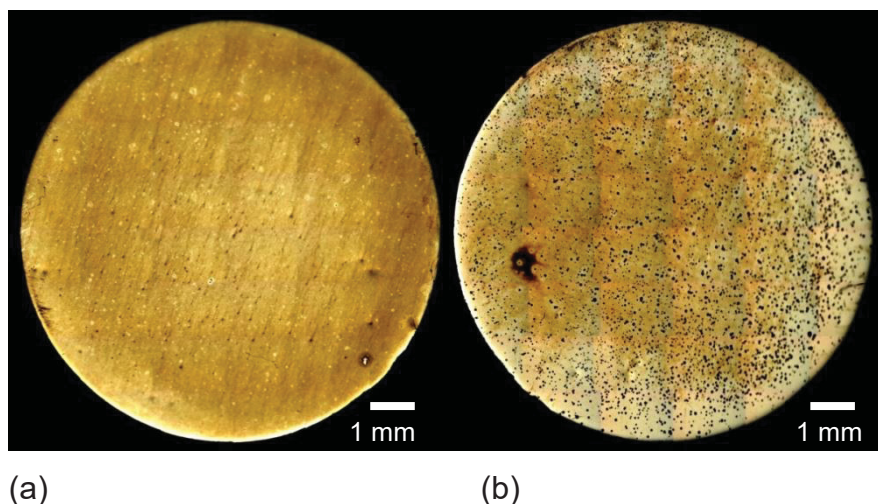
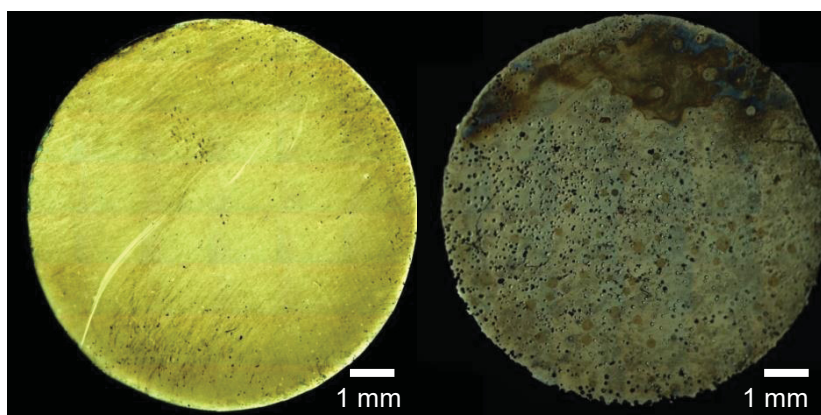


Figura 51. Superfícies das amostras cementadas a 300°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25°C.

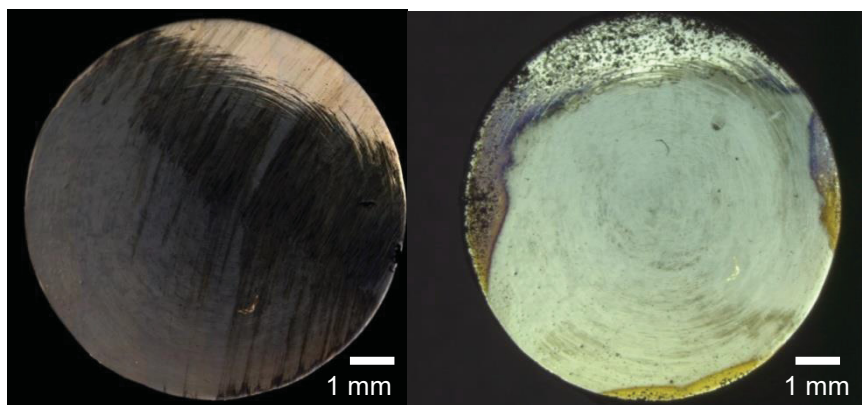


(a)

(b)

Figura 52. Superfícies das amostras cementadas a 300°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 60°C.

As imagens da Figura 53 e Figura 54 (ensaios apresentados na Figura 50) apontam que a amostra ensaiada a 60 °C apresenta alterações mais evidentes do que aquela ensaiada a 25 °C. Pode-se notar que para a amostra ensaiada a 25 °C boa parte da amostra não apresentou formação de *pitting*, o que poderia estar de acordo com o maior potencial de *pitting* obtidos nos ensaios de polarização (Tabela 5 e Figura 32). Neste ensaio, aparentemente a corrosão iniciou-se e ficou restrita às bordas da amostra, o que estaria possivelmente a um efeito de borda no tratamento ou no ensaio eletroquímico.

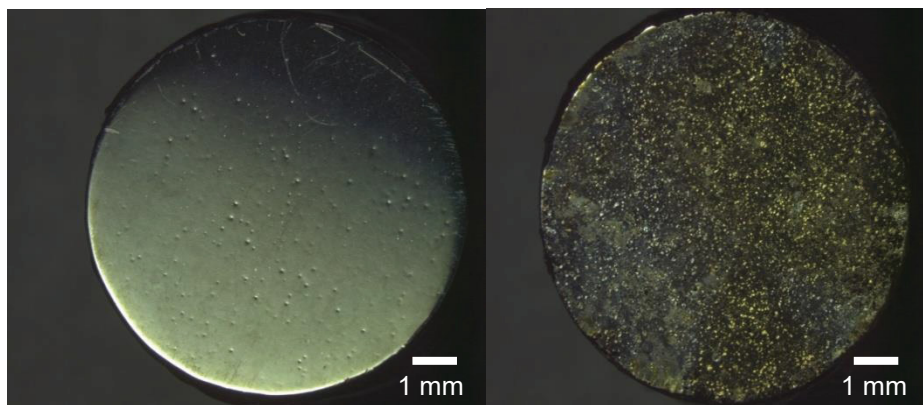


(a)

(b)

Figura 53. Superfícies das amostras cementadas a 350°C, antes (a) e depois (b) do ensaio cronoamperometria multipotencial a 25°C.





(a)

(b)

Figura 54. Superfícies das amostras cementadas a 350°C, antes (a) e depois (b) do ensaio cronoamperometria multipotencial a 60°C.

A Figura 55 apresenta os dados da medida de cronoamperometria multipotencial para amostras cementadas a 400 °C. Observa-se que, para o ensaio a 25 °C, a corrente tem seu aumento abrupto à +200 mV (1813 s) enquanto que a amostra ensaiada a 60 °C o aumento ocorre a +200 mV (1833 s) e + 300 mV (1867 s). Isso indica que para a cementação a 400 °C, as superfícies têm comportamentos muito semelhantes quanto à formação de *pitting*, corroborado com o ensaio de polarização linear (Figura 41) para a mesma condição de cementação e com as imagens das superfícies após ensaio, que estão apresentadas nas Figura 42 e Figura 43. O aspecto da superfície (Figura 56 e Figura 57) sugere uma menor densidade de *pitting* se comparado às Figura 51, Figura 52 e Figura 54, possivelmente estes seriam mais profundos no presente caso. Aparentemente a corrosão é preferencial na borda, sugerindo que há um efeito de borda na medida e que a camada é mais resistente. Cabe notar ainda que no início do ensaio a corrente é menor no ensaio a 60 °C o que estaria aparentemente de acordo com os resultados de polarização linear (Figura 41).

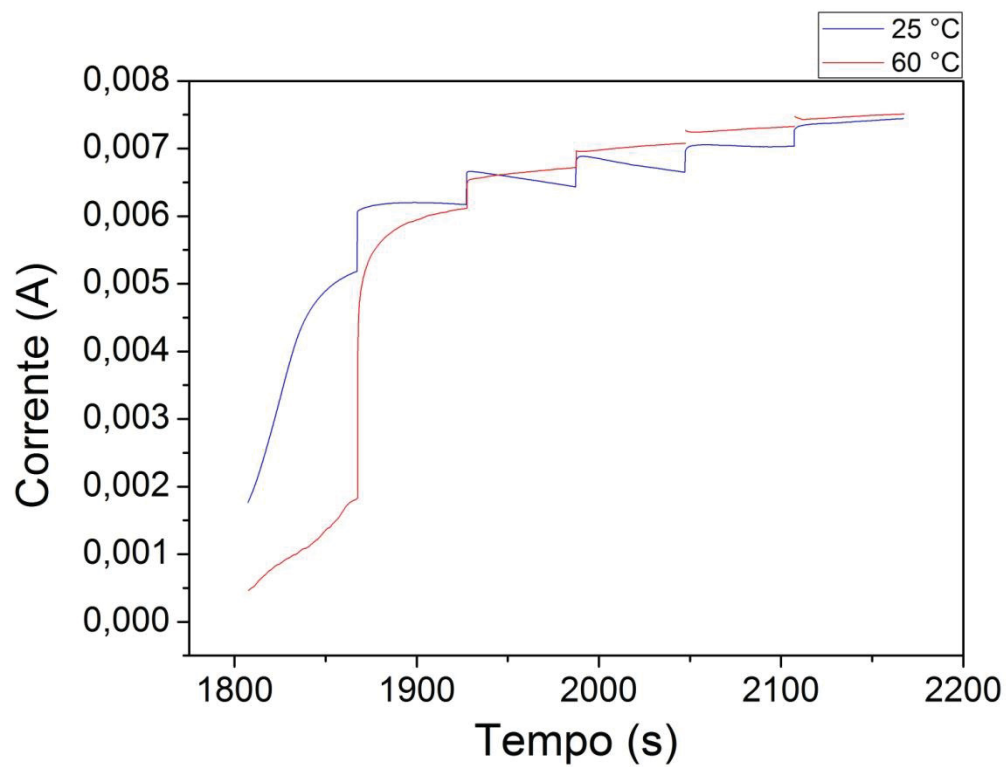


Figura 55. Gráfico do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25 °C e 60 °C para as superfícies cimentadas a 400 °C por 6h.

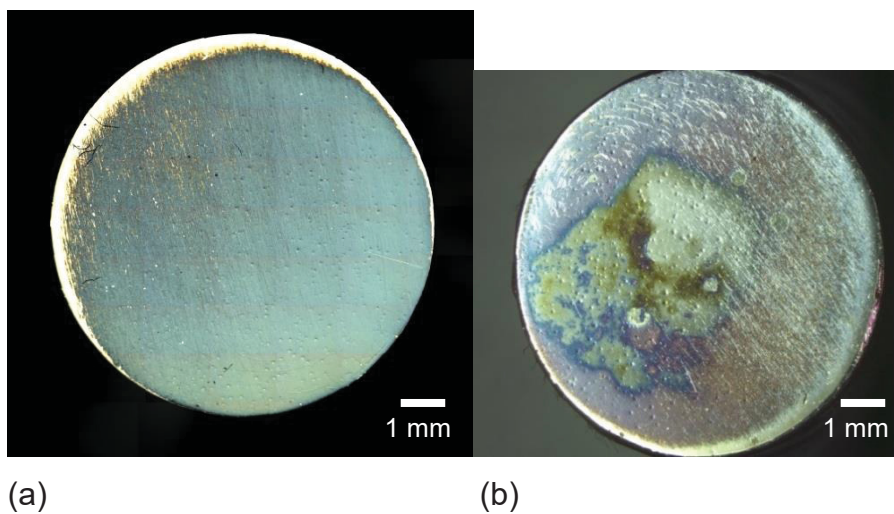
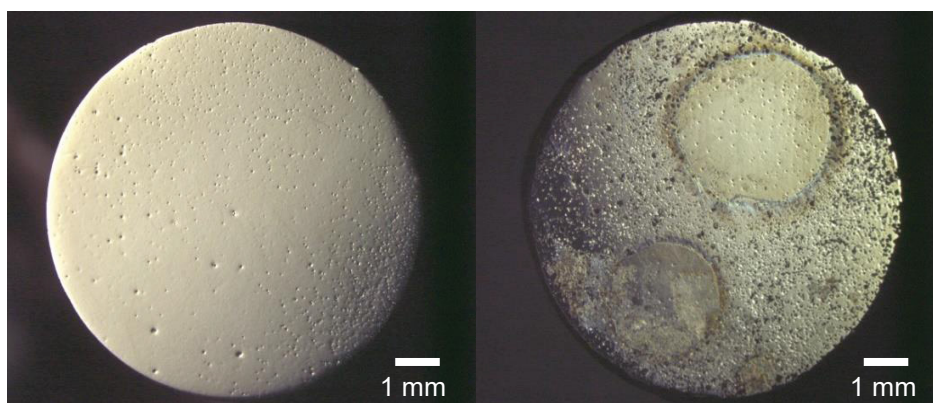


Figura 56. Superfícies das amostras cimentadas a 400°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25°C.





(a)

(b)

Figura 57. Superfícies das amostras cementadas a 400°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de cronoamperometria multipotencial a 60°C.

Para comparar os resultados apresentados anteriormente, na Figura 58 é apresentado o gráfico da corrente<sup>4</sup> x patamar de potencial para todas as condições de tratamento das amostras ensaiadas a 25 °C e a Figura 59 apresenta o mesmo para as amostras ensaiadas na temperatura de 60 °C. Entende-se por patamar de potencial, o potencial que foi induzido acima do OCP, conforme já mencionado na metodologia.

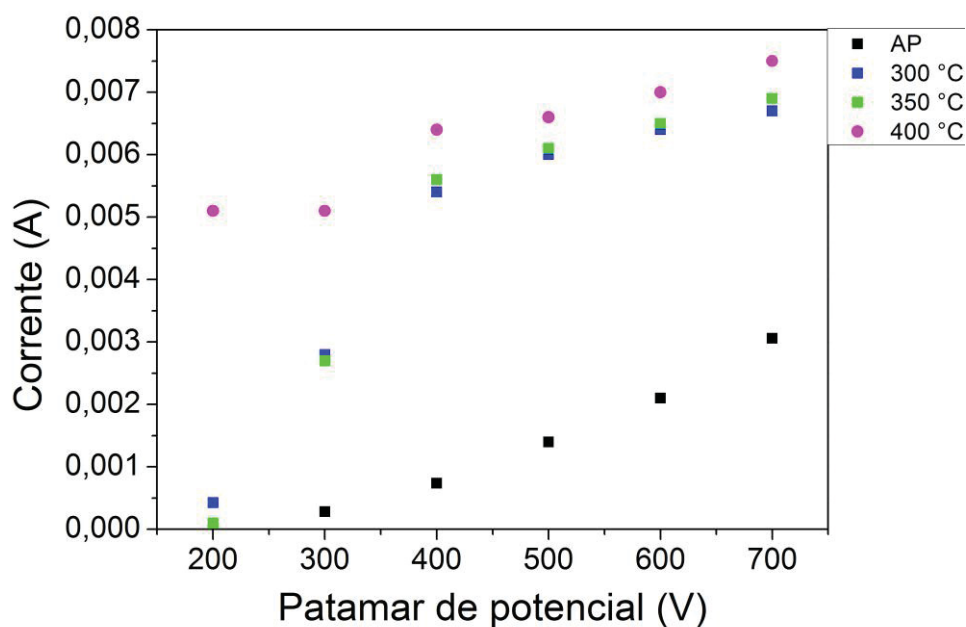


Figura 58. Corrente em cada patamar de potencial das amostras submetidas ao ensaio de cronoamperometria multipotencial a 25°C.

<sup>4</sup> A corrente apresentada nos gráficos representa o valor ao fim de cada patamar de polarização, após 60s no potencial do patamar.

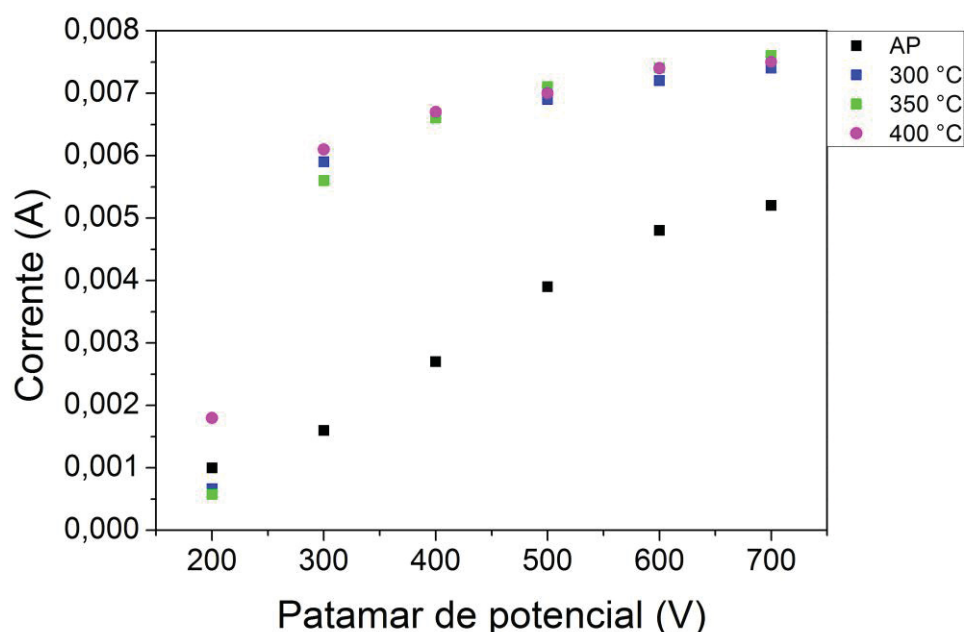


Figura 59. Corrente em cada patamar de potencial das amostras submetidas ao ensaio de cronoamperometria multipotencial a 60°C

Em ambos os gráficos (Figura 58 e Figura 59), pode-se perceber que após o início da formação de *pitting* (maiores tensões) a corrente é sempre maior para as amostras tratadas, indicando que após a formação de *pitting* esta teria comportamento à corrosão pior que a não tratada. Isto poderia ser explicado pelo fato de a camada tratada ser mais nobre que o material do substrato, conforme visto pelo  $E_{\text{corr}}$  dos ensaios de polarização (Tabela 5). Assim sendo, após perfuração da camada tratada, ocorreria a formação de uma pilha entre o material do substrato e da camada tratada (corrosão galvânica), de tal maneira que o substrato seria preferencialmente corroído e o efeito da pilha aumentaria a corrente de corrosão. Entretanto, antes da formação de *pittings*, as correntes medidas para as superfícies tratadas são similares ou até mesmo inferiores à amostra não tratada, o que esta de acordo com os dados da Tabela 5 dos ensaios de polarização. Assim sendo, os resultados sugerem que a superfície cementada apresenta resistência à corrosão equivalente ou um pouco superior à amostra não tratada até que ocorra a formação de *pitting*. Entretanto, após a ocorrência de *pittings* e penetração deste até o substrato, a diferença de potencial de corrosão do material da camada e do substrato intensificam o processo corrosivo, fazendo que a peça tratada se degrade mais rapidamente do que a peça não tratada.

Pode-se dizer que das condições de tratamento testadas os melhores resultados seriam aqueles obtidos para a temperatura de 350°C e os piores os obtidos para 400 °C.

Com base nos resultados dos ensaios eletroquímicos apresentados e discutidas até aqui, percebe-se que para as amostras cementadas a 400 °C ocorre perda de resistência à corrosão, o que está de acordo com a análise metalográfica (Figura 19) que sugeria início de sensitização para esta condição de tratamento. Por outro lado se a temperatura de cementação for adequada pode-se afirmar que este tratamento não piora as condições de resistência à corrosão ou que este melhora levemente o comportamento em corrosão a superfície tratada desde que a formação de *pitting* não seja iniciada.

#### 4.2.5 Temperatura crítica de *pitting* (TCP)

O gráfico  $I \times t$  para o ensaio de temperatura crítica de *pitting* para a amostra apenas temperada é apresentado na Figura 60. Gráfico do ensaio de temperatura crítica de *pitting* para a superfície apenas temperada. Observa-se que a corrente aumenta com o aumento da temperatura indicando maior taxa de corrosão para as superfícies tratadas a maior temperatura. Observa-se ainda que à partir de 45 °C a amostra está fortemente comprometida (com *pitting*), indicada pela ausência de diferença significativa na densidade de corrente.

O gráfico  $I \times t$  da amostra cementada a 300 °C é representado na Figura 61. Observa-se que para o ensaio realizado a densidade de corrente aumenta com a temperatura, entretanto se mantendo sempre inferior à correntes medidas para a amostra não tratada após a ocorrência de *pitting*, 0,0002 para a Figura 61 e 0,006 A para a Figura 60.

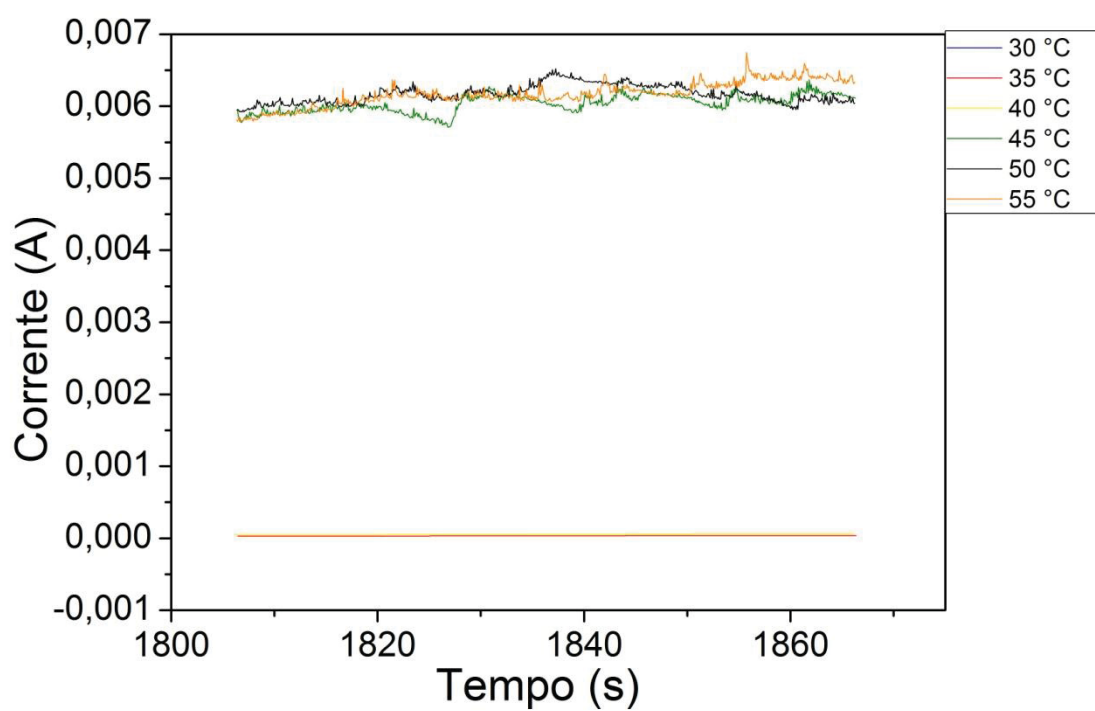


Figura 60. Gráfico do ensaio de temperatura crítica de *pitting* para a superfície apenas temperada.

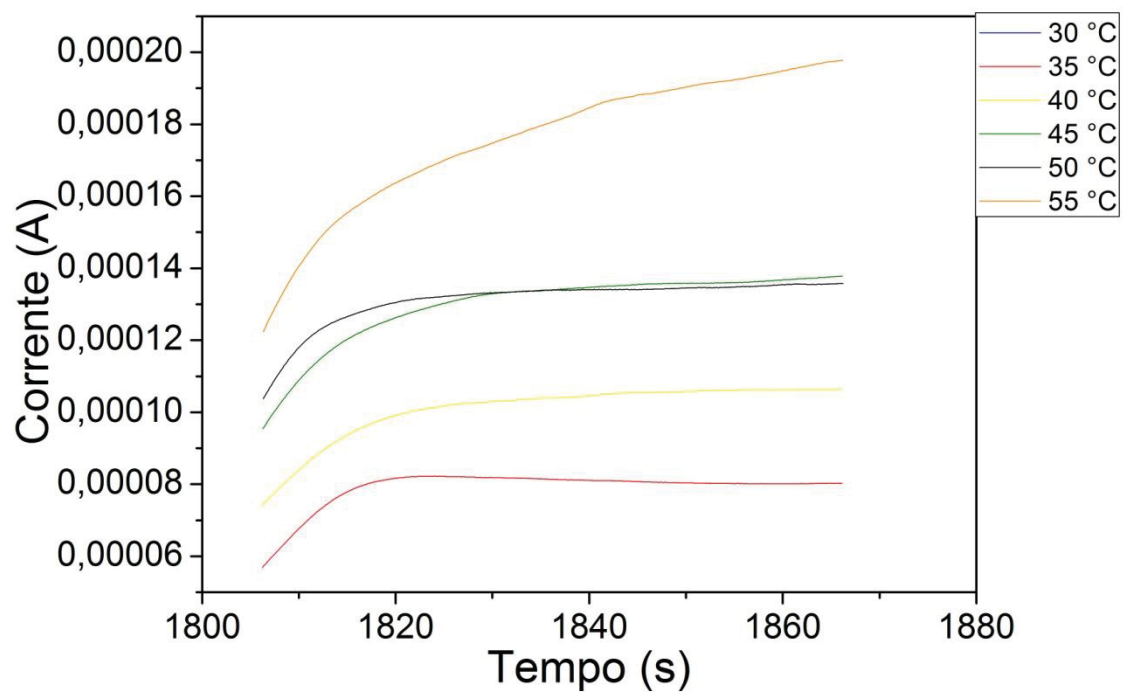


Figura 61. Gráfico do ensaio de temperatura crítica de *pitting* para a superfície cementada a 300 °C por 6h.

O gráfico  $I \times t$  da amostra cementada a 350 °C é representado na Figura 62. Se compara à amostra cementada a 300 °C, a máxima corrente para a amostra cementada a 350 °C é menor, 0,0002 na Figura 61 (300 °C) e 0,00015A na Figura 62 (350 °C).

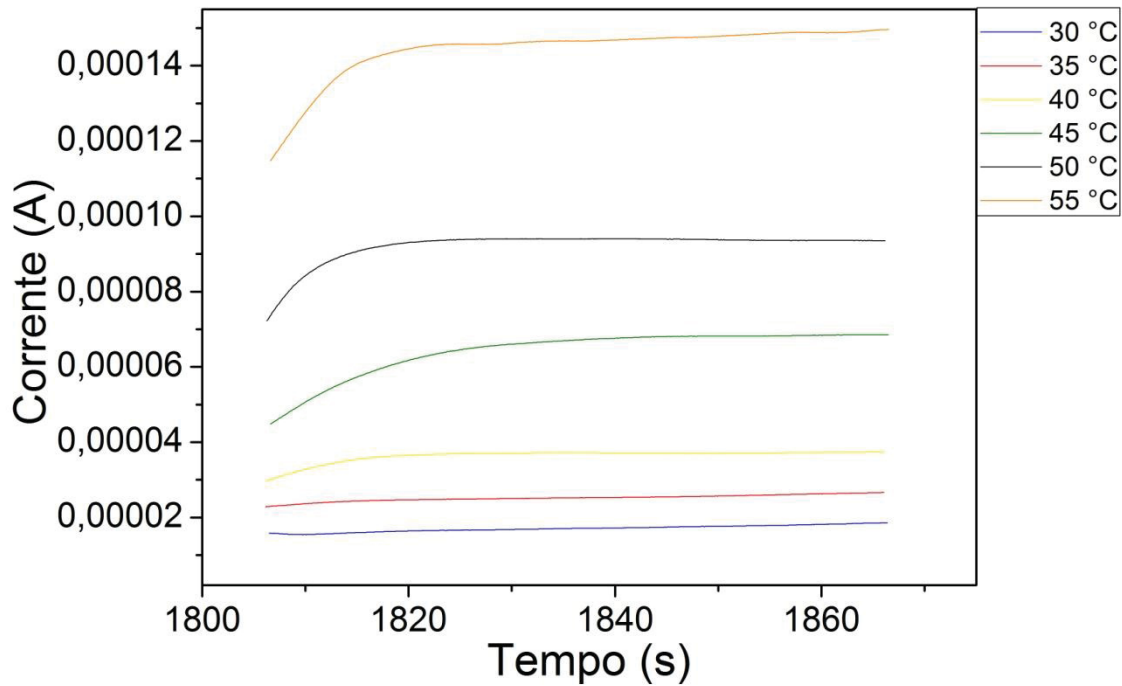


Figura 62. Gráfico do ensaio de temperatura crítica de *pitting* para a superfície cementada a 350 °C por 6h.

O gráfico  $I \times t$  para a amostra cementada a 400 °C é representado na Figura 63. Se compara à amostra cementada a 350 °C, a máxima corrente para a amostra cementada a 400°C é maior, 0,00015 na Figura 62 (350 °C) e 0,00026A na Figura 63 (400 °C).

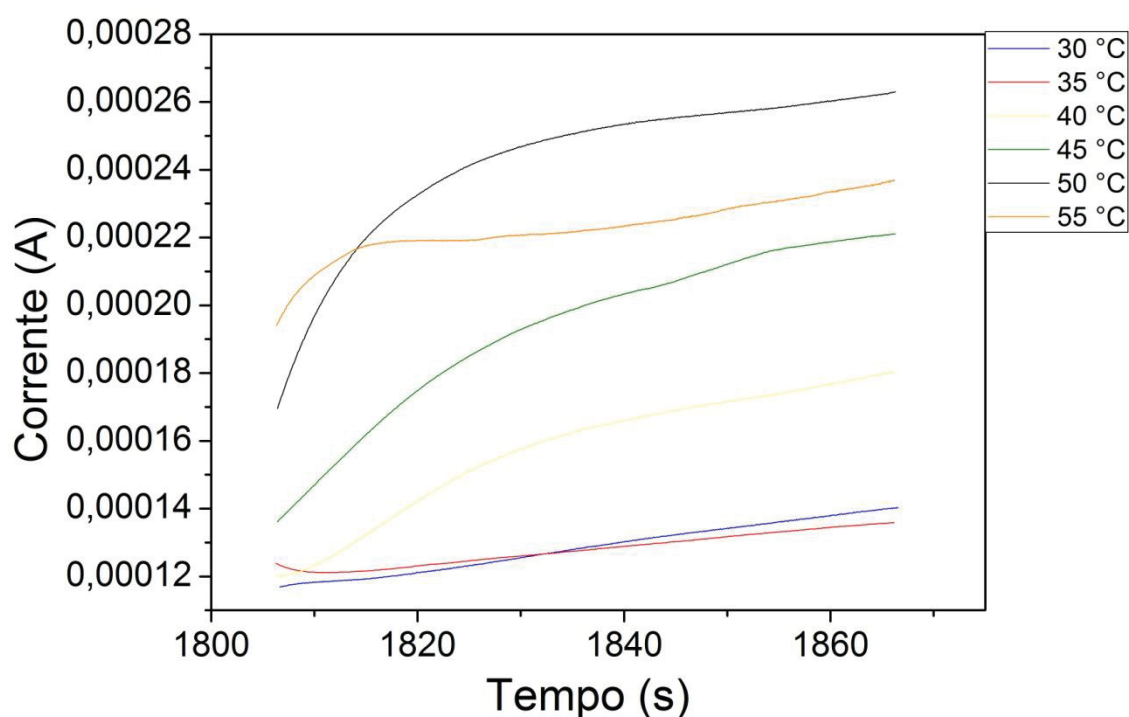


Figura 63. Gráfico do ensaio de temperatura crítica de *pitting* para a superfície cementada a 400 °C por 6h.

Para facilitar a comparação dos resultados de temperatura crítica de *pitting*, foi construído um gráfico que apresenta a corrente de estabilização (ou corrente após 60s na temperatura quando a estabilidade não for atingida) em cada temperatura de ensaio para cada condição de superfície analisada (Figura 64). Observa-se no gráfico que a amostra apenas temperada apresenta maior corrente, indicando maior taxa de corrosão, concordando com as imagens das superfícies corroídas que estão apresentadas a seguir.

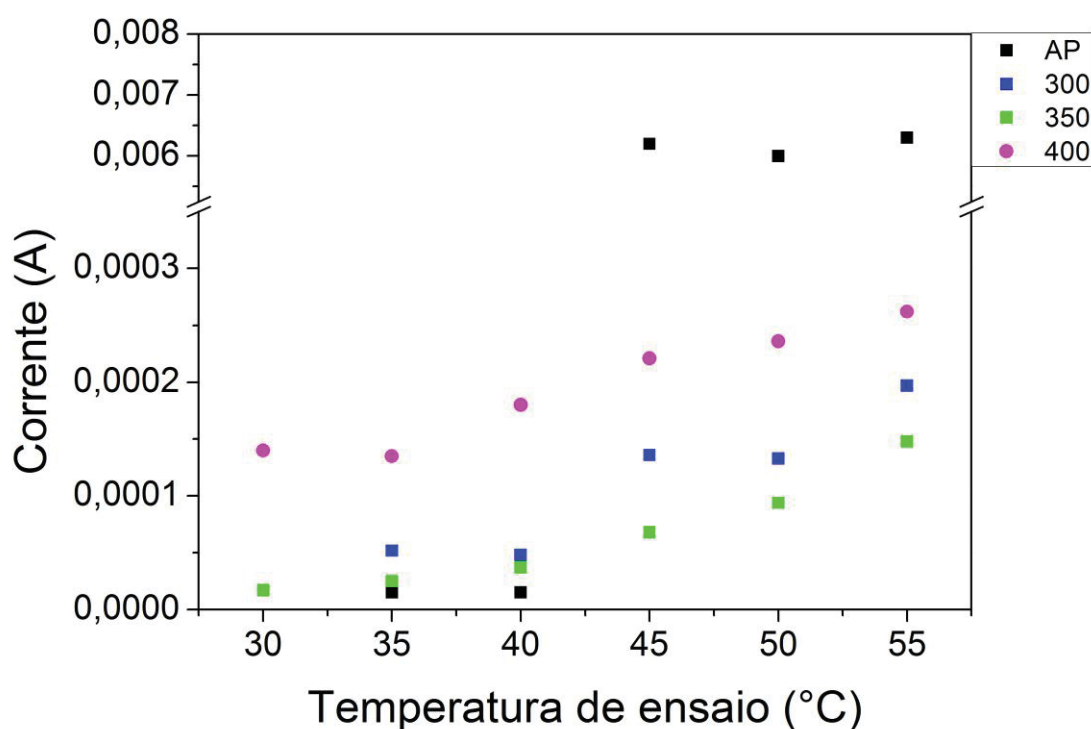


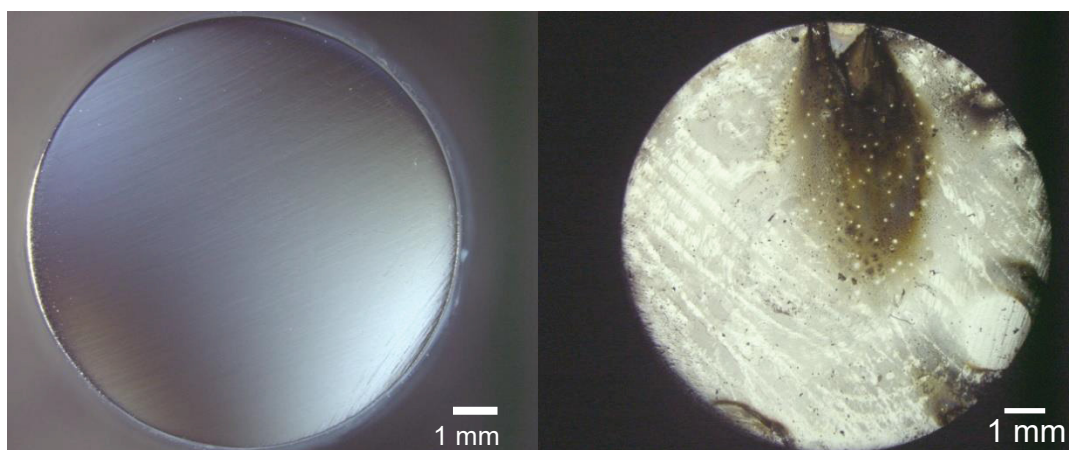
Figura 64. Gráfico I x T para todas as amostras ensaiadas.

O gráfico apresentado na Figura 64 também aponta que dentre as amostras cementadas, aquela com cementação a 350 °C teve menor corrente, indicando maior resistência à corrosão, corroborando com os demais resultados aqui apresentados.

Comparando as Figura 65 e Figura 66 é difícil diferenciar claramente o aspecto da amostra não tratada daquela tratada a 300 °C após ensaios da TCP. De acordo com as imagens da Figura 66, a superfície tratada a 300 °C sofreu *pitting* mais severo que a superfícies da amostra cementada a 350 °C (Figura 67), de acordo com o gráfico da Figura 64.

Considerando todas as micrografias após ensaio de TCP (Figura 65, Figura 66, Figura 67 e Figura 68) as superfícies das amostras apenas temperada e cementada a 400 °C (Figura 68) são as que aparentemente apresentam mais pontos de corrosão.

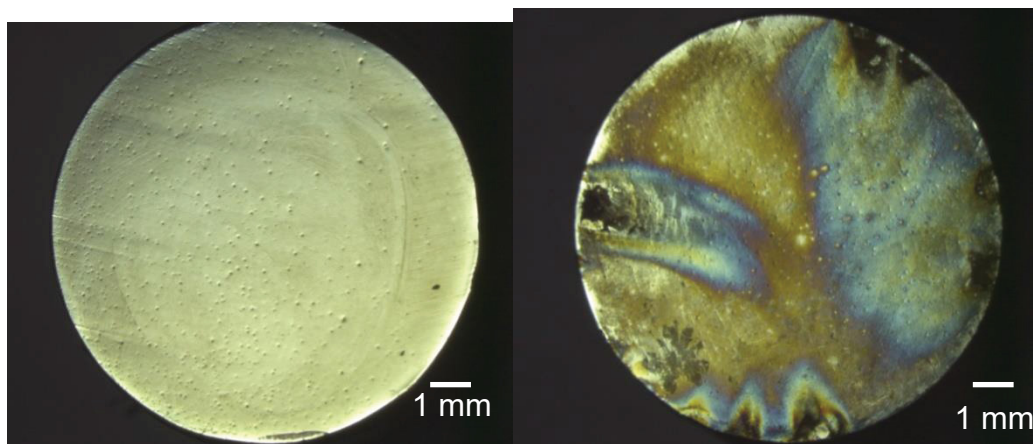




(a)

(b)

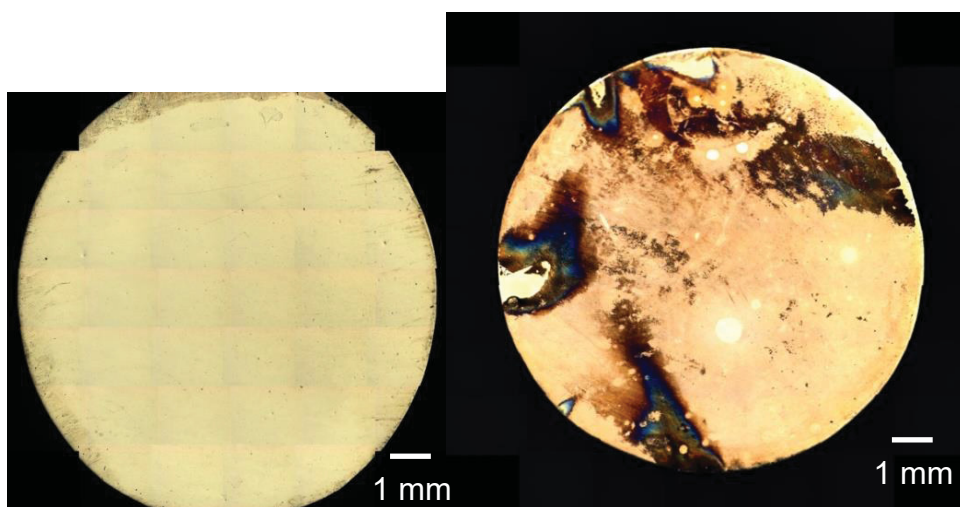
Figura 65. Superfícies da amostra apenas temperada, antes (a) e depois (b) do ensaio de temperatura crítica de *pitting*.



(a)

(b)

Figura 66. Superfícies da amostra cementada a 300°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de temperatura crítica de *pitting*.

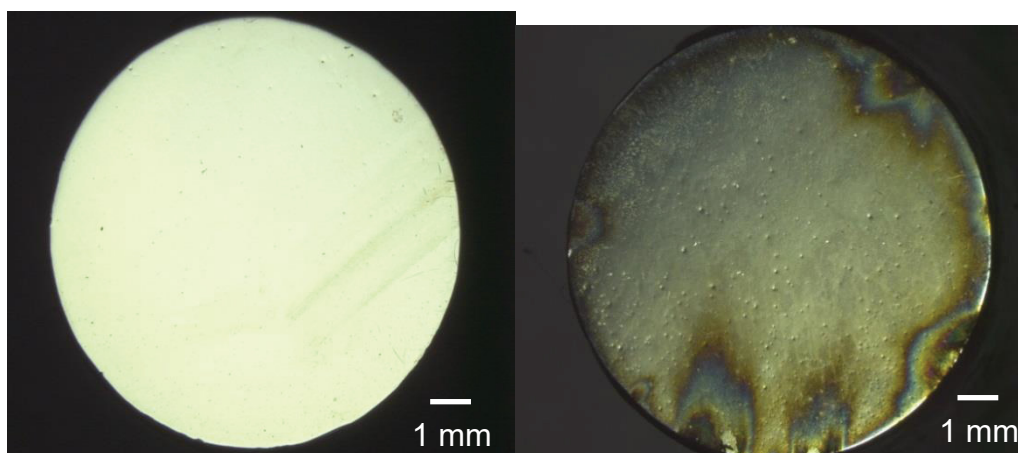


(a)

(b)

Figura 67. Superfícies da amostra cementada a 350°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de temperatura crítica de *pitting*.





(a)

(b)

Figura 68. Superfícies da amostra cementada a 400°C, antes (a) e depois (b) do ensaio de temperatura crítica de *pitting*.

Diante do exposto, a amostra apenas temperada, a partir de 45 °C já apresenta *pitting*. A amostra com cementação a 300 °C tem sua densidade de corrente aumentada, mas se mantém inferior se comparada à apenas temperada. A amostra cementada a 350 °C tem sua corrente máxima menor que à cementada a 300 °C. E por fim, a amostra cementada a 400 °C tem sua corrente máxima maior se comparada com a amostra cementada a 350 °C. Sendo assim, para esse ensaio a temperatura de tratamento que fornece melhor comportamento com relação resistência à corrosão pelo mecanismo de *pitting* é 350 °C, corroborando com os demais resultados eletroquímicos já expostos aqui.

Cabe lembrar que segundo os parametros do ASTM, tabela 2, para o aço 410, a máxima temperatura de revenimento aconselhada é de 370°C, a qual possivelmente está relacionada com o comportamento com a corrosão (ver figura 3) , também de acordo com o observado nos tratamentos aqui abordados.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 CONCLUSÕES

A partir das evidências produzidas nesta pesquisa, segundo a análise e discussão dos resultados aqui apresentados, obtém-se as seguintes conclusões:

- A análise microestrutural revelou que as microestruturas são típicas de martensita, não sendo a camada cementada evidente. Há somente indícios de formação de uma pequena camada externa para as amostras tratadas a 400 e 450 °C. Para a maior temperatura de tratamento, devido ao revenimento ocorrido simultaneamente à cementação, a amostra apresentou indícios de sensitização em contorno de grão austenítico (anterior a tempera).
- Os ensaios de microdureza trazem forte indício de aumento no teor de carbono nas superfícies tratadas. Comparando os valores de dureza obtidos na superfície tratada e não tratada, pode-se observar que a dureza aumentou após tratamento, obtendo-se uma máxima dureza de 550 HV<sub>0,025</sub> para a superfícies da amostra cementada a 450 °C;
- Os perfis de microdureza das amostras tratadas mostrou que a microdureza diminui a partir da superfície em direção ao núcleo da amostra se compararmos valores medidos no topo. Entretanto, somente identificou-se claramente um perfil de dureza para a amostra tratada a 450°C, indicando que para as demais temperaturas a espessura da camada modificada é inferior a 10 µm;
- Os dados de DRX mostram que após cementação obtém-se martensita expandida na superfície tratada e picos de menor intensidade de cementita. A máxima expansão de rede ocorreu para a amostra cementada a 400 °C. A 450°C, quando a temperatura é excessiva, há início da decomposição da martensita expandida, com provável precipitação de carbonetos de cromo e redução do teor de carbono em solução sólida;

- Os valores de OCP mostram que para tempos suficientemente longos de exposição, as superfícies tratadas tendem a ser mais nobres que a do material não tratado. O comportamento global observado para as amostras corresponde a uma diminuição do valor de OCP nas horas iniciais da imersão da amostra na solução corrosiva aparentando tender a um valor constante. Os valores de OCP tenderem a potenciais mais negativos com o tempo de ensaio sinaliza possivelmente a dissolução do filme no meio eletrolítico;
- Nas medidas de EIS há uma tendência geral dentre as amostras cementadas, com tendência a redução de  $R_p$  com o tempo de exposição ao meio, o que estaria supostamente associado à formação de pilha eletrolítica (corrosão galvânica). Os resultados de  $R_p$  indicam que a amostra cementadas a 400 °C apresentam melhor comportamento enquanto a amostra cementada a 450 °C, possui baixa resistência à corrosão. Considerando a amostra apenas temperada o comportamento é o inverso do observado para as amostras cementadas;
- Os ensaio de polarização mostraram que para 350 °C tem-se um aumento de nobreza da superfície tratada que é indicado pelo  $E_{corr}$  mais positivo associado à um  $I_{corr}$  menor, além disso, para essa condição observou um maior  $E_{pit}$ . De uma maneira geral, a curva para 350 °C apresentou menores correntes e potenciais mais positivos indicando melhor comportamento a corrosão;
- Através dos resultados obtidos com o ensaio de cronoamperometria multipotencial percebe-se que para as amostras cementadas a 400 °C ocorre perda de resistência à corrosão, o que sugeria inicio de sensitização para esta condição de tratamento. Neste ensaio indica novamente que as amostras cementadas a 350 °C apresentam o maior resistência à corrosão entre as amostras tratadas;
- Finalmente, os resultados obtidos no ensaio de TCP apontam que a amostra apenas temperada apresenta maior corrente, indicando maior taxa de corrosão após ocorrência de *pitting*. Para esse ensaio a temperatura de tratamento que fornece melhor comportamento das

superfícies tratadas com relação resistência à corrosão pelo mecanismo de *pitting* é a de 350 °C.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho contribuiu para o entendimento da microestrutura, propriedades mecânicas e de resistência à corrosão das superfícies do aço inoxidável martensítico A/SI 410 enriquecidas por carbono via cementação assistida por plasma. A realização dessa pesquisa abriu algumas possibilidades dentro do tema, as quais poderão ser seguidas, afim de avançar mais no assunto em trabalhos futuros, sendo elas:

- Expandir o estudo das propriedades para aços desta mesma classe com composições químicas diferentes do aço A/SI 410, de modo a avaliar o efeito dos elementos de liga sobre a cinética de difusão do carbono na martensita, afim de comparar as diferenças entre cada aço com relação a espessura de camada e nas propriedades da camada tratada;
- Repetir o tratamento nas temperaturas de 350 °C e 400 °C, com melhor desempenho dos ensaios eletroquímicos, e ensaiar as amostras com voltametria cíclica para avançar no entendimento do comportamento em corrosão das superfícies tratadas buscando entender a possibilidade ou não de repassivação após ocorrência de *pitting*;
- Fazendo uso de microscopia eletrônica de transmissão (MET), avaliar os precipitados formados durante a cementação na superfície tratada, em especial de carbonetos de cromo, buscando um melhor entendimento do mecanismo de nucleação e crescimento destes durante o tratamento de cementação a determinadas temperaturas, fenômeno este na origem da perda da resistência à corrosão em aços inoxidáveis; e
- Verificar a estabilidade térmica da martensita expandida pelo carbono, no intuito de elaborar uma especificação das temperaturas e tempos de exposições à temperatura, nas quais os componentes feitos a partir do aço A/SI 410 e processados pela técnica de cementação por plasma a baixa temperatura poderão operar sem que ocorra redução da sua resistência à corrosão e degradação de suas propriedades mecânicas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABM. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAS. Apostila 0020 do curso de Corrosão de Metais Não Ferrosos. São Paulo,p.200, 2001.

AHMAD,Z. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. **Elsevier Ltd.**2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.**G46-94:** Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.**G150-99:** Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steel.

ARAUJO, V. B. Estudo das Potencialidades do Processo de Cementação por Plasma sem Aquecimento Auxiliar. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

ASHBY, M.F.; BRÉCHET, Y.J.M.; CEBON, D.; SALVO, L. Selection strategies for materials and processes.**Materials and Design**, v. 25, p. 51-67, 2004.

ASM – (American Society for metal). **Heat Treating of Stainless Steels.**In; ASM International. ASTM Handbook; heat treating,v.4, 1991.

ASM Metals Handbook.Surface Engineering. United States of America: ASM Internacional, 1995. v. 5. 2535p.

BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; VAN DER MULLEN, J. Gas discharge plasma and their applications. **Spectrochimica Acta: Part B**, v.57, p. 609–658, 2002.

BONORA, P.L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n 7/8, pp. 1073–1082, 1996..

BRITISH STANDARD EN 10052:1994, **Vocabulary of heat treatment terms for ferrous products**, BSI, London, Disponível em: [www.bsi-global.com](http://www.bsi-global.com)

CARDOSO, R.P.; MAFRA, M.; BRUNATTO S.F. Low temperature thermochemical treatments os stainless stells- An introduction, **Plasma Science and Technology** - Progress in Physical States and Chemical Reactions Prof. Tetsu Mieno (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/61989. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/plasma-science-and-technology-progress-in-physical-states-and-chemical-reactions/low-temperature-thermochemical-treatments-of-stainless-steels-an-introduction>.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

CHENG, X.Q. ; DONG, C.F. ; LI, X.G. ; LI, W.D. Novel surface treatment for 316L stainless steel using magnetisation technology, Mater. Res. Innov. 17,557–560,2013.

CUNAT,P.J. **Alloying Elements in Stainless Stell**. International Chromium Development Association, 2004.

D'AGOSTINO, R.; FAVIA, P.; OEHR, C.; WERTHEIMER, M. R.: Low temperature plasma processing of materials: past, present and future. **Plasma Processes and Polymers**, v. 2, p. 7-15, 2005.

DENG, B.; WANG,Z.; JIANG,Y.; WANG,H.; GAO,J.; LI,J. Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steel aged at 850°C with critical pitting temperature measurement. **Electrochimica Acta**, v.54,pp. 2790-2794, 2009.

EDENHOFER, B.; GRÄFEN, W.; MÜLLER-ZILLER, J. Plasma-carburising – a surface heat treatment process for the new century. **Surface and Coatings Technology**, v. 142, pp. 225–234, 2001.

ERNST, F.; CAO, Y.; MICHAL, G.M.; HEUER, A.H. Carbide precipitation in austenitic stainless steel carburized at low temperature. **Acta Materialia**, v. 55, pp. 1895–1906, 2007.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; VAFAEIAN, S. Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott–Schottky analysis and EIS measurements. **Journal of Alloys and Compounds**, 639, 301-307, 2015.

FERNANDES, F.P.; Produção e caracterização de camadas nitretadas e nitrocementadas por plasma nos aços UNS S31254 e S41425. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2012.

FIGUEROA, C.A.; ALVAREZ, F.; ZHANG, Z.; COLLINS, G.A.; SHORT, K.T. Structural modifications and corrosion behavior of martensitic stainless steel nitrided by plasma immersion ion implantation. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 23, n. 4, 2005.

FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**, Springer, Vienna, 1988.

FRANKEL, G.S. Pitting corrosion of metals. **Journal of Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 2189-2198, 1998.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, p. 345, 1996.

GOBBI, S.J.; SANTOS, C.B.; JACQUES, R.; TEISCHMANN, L.; STROHECKER, T.R.; ZOPPASFERREIRA, J. Endurecimentos superficial dos aços AISI 316L e AISI 304 por cementação a plasma em baixas temperaturas.



In: 17º CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

GRUBE, W.L.; VERHOFF, S. **Plasma (ion) carburizing**. In: ASM Internacional. ASM Handbook: heat treating, v.4, 1991.

GULLBERG, R. Kinetics of Dissolution of  $M_{23}C_6$ -carbides in Austenite. **Journal of The Iron and Steel Institute**, pp. 59 – 65, 1973.

HEUER, A.H.; KAHN, A.; O'DONNELL, L.J.; ERNST, F.; MICHAL, G.M.; RAYNE, R.J.; MARTIN, F.J.; NATISHAN, P.M. Carburization-Enhanced Passivity of PH13-8 Mo: A Precipitation-Hardened Martensitic Stainless Steel. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13 (12), pp. C37–C39, 2010.

HILLERT, M.; GIU, C.A. Reassessment of the Fe – Cr – Mo – C System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 13 (5), pp. 513–521, 1992

JINLONG, .L.; HONGYUN, L.; IUSHIZHONGGUO. Effect of nano/ultrafine grain on passive film properties of metastable austenitic stainless steels with and without loading, **Mater. Chem. Phys.** 139 ,674–680, 2013.

JINLONG, L.; HONGYUN, L.; Comparison of corrosion behavior between coarse grained and nano/ultrafine grained 304 stainless steel by EWF, XPS and EIS, **J.Nucl.Mater.** 452, 469–473, 2014.

KANG, J.; LI, J.; ZHAO, K.; BAI, X.; YONG, Q.; SU, J. Passivation behaviors of super martensitic steel in weak alkaline NaCl solutions. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v.22 (12), p.1156-1163, 2015.

KELLY, J. **Stainless Steel**. Mechanical Engineer's Handbook: *Materials and Mechanical Design*, Capítulo 2 – Vol. 1, Ed. 3. 2006.

KIM, S.K.; YOO, J.S.; PRIEST, J.M.; FEWELL, M.P. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 163–164, pp. 380–385, 2003.

KLEIN, A.N.; R. P. CARDOSO, R.P.; PAVANATI, H.C.; BINDER, C.; MALISKA, A.M.; HAMMES, G.; FUSÃO, D.; SEEGER, A.; BRUNATTO, S.F.; MUZART, J.L.R. DC Plasma Technology Applied to Powder Metallurgy: an Overview. **Plasma Science and Technology**, v.15, No.1, pp.3-4, 2013.

KRAUSS, G. Martensite in steel: strength and structure. **Materials Science and Engineering A**, v. 273–275, pp. 40–57, 1999.

KRAUSS, G. **Principles of Heat Treatment of Steel**, American Society for Metals, 1987.

LEYLAND, A.; LEWIS, D.B.; STEVENSON, P.R.; MATTHEWS, A. Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 62, p. 608–617, 1993.

LI, C.X.; BELL, T. A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 355–361, 2007.

LI, C.X.; BELL, T. Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. **Corrosion Science**, 48, 2036-2049, 2005.

LIPPOLD, C.J.; DAMIAN, K.J.; **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Canada. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. 2005.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 65, pp. 39–104, 2009.

MARCELIN,S.; PÉBÈRE, N.; RÉGNIER, S. Electrochemical characterization os a martensitic stainless steel in a neutral chloride solution. **Electrochimica Acta**, 87, p32-40, 2013.

MIRANDA,M.;RODRIGUES,L.; BRITO,P. Estudo da corrosão da tubagem à saída de um permutador de calor num sistema industrial de co-geração. *Corros. Proteção de Materiais*. v.31 n.3-4 Lisboa , 2012.

NIU, W.;LILLARD, R.S.; LI,Z.; ERNST, F. Properties of passive film formed on interstitially hardened AISI 316L stainless steel.**Electrochimica Acta**, v.176, pp.410-419, 2015.

PINEDO, C.E.; MONTEIRO, W.A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **SurfaceandCoatings Technology**, v. 179, p. 119-123, 2004.

PRINCETON APPLIED RESEARCH, application note CORR-4.**Eletrochemistry and corrosion: overview and techniques**.

RAGHAVAN, V. C – Cr – Fe (Carbon – Chromium – Iron).**Journal of Phase Equilibria**, v. 23 (6), pp. 513-514, 2002.

SCHEUER,C.J. Cementação a Baixa Temperatura do Aço Inoxidável Martensítico *AISI* 420 Assistida por Plasma. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SCHEUER,C.J. Comportamento Tribológico e Resistência à Corrosão Do Aço Inoxidável Martensítico *AISI* 420 Cementado por Plasma a Baixa Temperatura. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

SLEMNIK,M. Activation energies ratio as corrosion indicator for diferente heat treated stailless steels.**Materials and Design**,v. 89,p. 795-801,2016.

SOUZA, R.M.; IGNAT, M.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, pp. 1102–1105, 2009.

SUCHENTRUNK, R.; STAUDIGL, G.; JONKE, D.; FUESSER, H.J. Industrial applications for plasma processes-examples and trends. **Surface and Coatings Technology**, v. 97, p. 1–9, 1997.

SUN Y.; BELL, T. Effect of layer thickness on the rolling-sliding wear behavior of low-temperature plasma-carburized austenitic stainless steel. **Tribology Letters**, v. 13, p. 29, 2002.

SUN, Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v.168, p. 189-194, 2005.

SUN, Y. Response of cast austenitic stainless steel to low temperature plasma carburizing. **Materials and Design**, v. 30, p. 1377-1380, 2009.

Thong-on,A.; Boonruang,C. Surface modification of low carbon martensitic stainless steel by current heating technique in graphite, **Surface & Coatings Technology**, *In Press*, 2016.

TSUJIKAWA, M.; EGAWA, M.; UEDA, N.; OKAMOTO, A.; SONE T.; NAKATA, K. Effect of molybdenum and copper on S-phase layer thickness of low-temperature carburized austenitic stainless steel. **Surface& Coatings Technology**, v. 202 p. 5888-5492, 2008.

VANDER VOORT, G. F.; JAMES, H. M. Wrought Stainless Steels, in ASM Handbook – Metallography and Microstructures, Ed. ASM International, pp.: 279-296, 1992.

XU, L.M. Secondary carbide dissolution and coarsening in 13% Cr martensitic stainless steel during austenitizing.157 f. PhD thesys.Northeastern University, Boston, Massachusetts, 2012.

ZHENG,Z.J.; GAO,Y.;GUI,Y.;ZHU,M. Corrosion behaviour of nanocrystalline 304 stainless steel prepared by equal channel angular pressing, **Corros. Sci.** 54,60–67, 2012.

WASHKO, S.D.; AGGEN, G. **Properties and Selection:** Irons Steels and High Performance Alloys. Wrought Stainless Steels. In: ASM Internacional. ASM Handbook.Volume 01 - Ed.10. 1993.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: Editora da Universidade de São Saulo, 2002.

WU, K.; LIU, G.Q.; WANG, L.; XU B.F. Research on new rapid and deep plasma nitriding techniques of AISI 420 martensitic stainless steel. **Vacuum**, v. 84, p. 870–875, 2010.

WU,J.; WANG, B.;ZHANG, Y.;LIU,R.;XIA,Y.;LI,G.; XUE,W. Enhanced wear and corrosion resistance of plasma electrolytic carburized layer on T8 carbon steel, **Materials Chemistry and Physics**, 2015.

## **ASSINATURAS**

---

Assinatura da aluna  
Maressa Vilela Garcia

Declaro que sou orientador deste trabalho e aprovo este projeto de dissertação.

---

Assinatura do orientador  
Dr. Rodrigo Perito Cardoso

---

Assinatura do co-orientador  
Dr. Marcos Antonio Coelho Berton