

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PIPE – PROGRAMA INTERDISCIPLINAR DE POS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA

NITRETAÇÃO A PLASMA
COMO MEIO ALTERNATIVO OU COMPLEMENTAR À
OXIDAÇÃO NEGRA NA PROTEÇÃO À CORROSÃO DO AÇO
DE BAIXO TEOR DE CARBONO

Antonio Cesar Balles

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre, apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), área de concentração de engenharia e ciências dos materiais, do setor de tecnologia, da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientadores: Prof. Dr. Wido H. Schreiner
Prof. Dr. Luiz César Fontana

CURITIBA
2004

ANTONIO CESAR BALLE

**NITRETAÇÃO A PLASMA
COMO MEIO ALTERNATIVO OU COMPLEMENTAR À
OXIDAÇÃO NEGRA NA PROTEÇÃO À CORROSÃO DO AÇO
DE BAIXO TEOR DE CARBONO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre, apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), área de concentração de engenharia e ciências dos materiais, do setor de tecnologia, da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientadores: Prof. Dr. Wido H. Schreiner
Prof. Dr. Luiz César Fontana.

CURITIBA
2004

UFPR

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE
Setor de Tecnologia

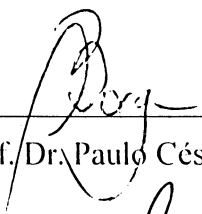
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e três dias do mês de março de 2004, no auditório do Simepar no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Oscar Felipe von Meien, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a quinquagésima Nona defesa de mestrado área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no Ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores Paulo César Borges (CEFET/PR), Luiz César Fontana (UDESC), José Maurílio da Silva. (LACTEC), Wido H. Schreiner (UFPR). Às 10:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Antônio César Balles** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**Nitretação a Plasma como meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra na Proteção á Corrosão do Aço de Baixo Teor de Carbono**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes.

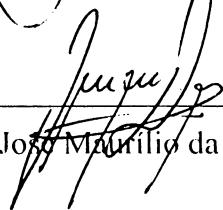
Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca aprovou o candidato.

(de acordo com a determinação dos Artigos 62 e 63 da Resolução 62/03 de 22.07.03).

Curitiba, 23 de março 2004.



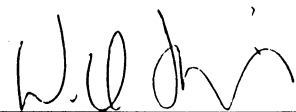
Prof. Dr. Paulo César Borges



Prof. Dr. José Maurílio da Silva.



Prof. Dr. Luiz César Fontana



Prof. Dr. Wido H. Schreiner

A minha esposa Alice
Aos meus filhos Vinícius e Daniela

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner, pela orientação, confiança e principalmente pela oportunidade singular deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz César Fontana, pela paciência e disponibilidade na co-orientação deste trabalho. Mais que um grande mestre, se revelou um grande amigo.

Ao Prof. Dr. José Maurílio da Silva pelas discussões e sugestões na área de corrosão. Com seus conhecimentos inestimáveis me ajudou não apenas nas caracterizações das amostras, mas também deu apoio e incentivo nos momentos que mais precisei.

Aos demais professores do Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do PIPE que ajudaram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

A empresa Trützschler que gentilmente cedeu os materiais para confecção dos corpos de provas e construção da campânula do reator de plasma, dando-me todo o apoio necessário.

À empresa Haas do Brasil, que me permitiu um horário de trabalho mais flexível para que eu pudesse me dedicar a este projeto.

À Elizete e Cida da secretaria do PIPE que, com muita competência e simpatia me ajudaram com os entraves burocráticos do curso.

Aos colegas do laboratório de corrosão do LACTEC pela acolhida e pelos auxílios prestados, em especial a Alan Bahls e José Lazaris pelo pela valiosa ajuda na caracterização eletroquímica das amostras.

À minha esposa pela paciência e apoio que por certo nunca faltaram. Sem este apoio, certamente eu não poderia chegar até aqui.

Aos meus filhos que souberam compreender os momentos em que deixamos de curtir juntos para que eu pudesse me dedicar aos estudos.

Aos meus pais, irmãos, sogra, cunhados e amigos pelos momentos vividos e pelas palavras de apoio que sempre me incentivaram a continuar esta empreitada.

E acima de tudo, agradeço a Deus, sem O qual nada disso seria possível.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VII
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
GLOSSÁRIO DE ABREVIACÕES	X
INTRODUÇÃO.....	1
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
1.1 Conceito de nitretação	4
1.2 NITRETAÇÃO A PLASMA.....	5
1.2.1 <i>A física de descargas e o plasma</i>	5
1.2.2 <i>Efeito do plasma na superfície do cátodo</i>	7
1.2.3 <i>Mecanismos de formação de nitretos na nitretação a plasma</i>	8
1.2.4 <i>Composição da camada nitretada em função dos parâmetros de processos....</i>	10
1.3 CORROSÃO	15
1.3.1 <i>Definição</i>	15
1.3.2 <i>Potencial de Eletrodo</i>	16
1.3.3 <i>Polarização</i>	17
1.3.4 <i>Inibidores de corrosão</i>	20
1.3.5 <i>Parâmetros Eletroquímicos</i>	20
1.4 OXIDAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS	21
1.5 OXIDAÇÃO NEGRA	23
2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	24
2.1 NITRETAÇÃO E OXIDAÇÃO A PLASMA DAS AMOSTRAS.....	24
2.1.1 <i>Equipamento utilizado</i>	24

2.1.2	<i>Preparação das amostras</i>	26
2.2	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	29
2.2.1	<i>Técnicas eletroquímicas</i>	29
2.2.2	<i>Células eletroquímicas:</i>	33
2.2.3	<i>Soluções eletrolíticas utilizadas:</i>	35
2.2.4	<i>Câmara de névoa salina (salt-spray)</i>	35
2.3	XPS - ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO DE RAIOS-X.....	36
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
3.1	CARACTERIZAÇÃO POR TÉCNICA DE SUPERFÍCIE.....	38
3.1.1	<i>XPS - Espectroscopia de fotoemissão de raios-x</i>	38
3.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	40
3.2.1	<i>Potencial de Corrosão em função do tempo</i>	40
3.2.2	<i>Potenciodinâmica reversa</i>	45
3.2.3	<i>Medidas potencioestáticas</i>	49
3.2.4	<i>Voltametria linear</i>	51
3.2.5	<i>Ensaio em câmara salt-spray</i>	56
	CONCLUSÕES.....	59
	REFERÊNCIAS.....	63

RESUMO

Descreve-se nesta dissertação um estudo sistemático sobre o uso da nitretação a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono.

Para este trabalho, amostras de aço SAE 1008, foram nitretadas a plasma com uma mistura nitretante de 80 vol.% N₂ e 20 vol.% H₂ à pressão de 2-5 mbar em lotes com temperaturas distintas (350, 400, 450, 500, 550, 550 e 600°C). Amostras de cada lote nitretado, juntamente com outras amostras de aço in natura, foram oxidadas negras a plasma a 400°C por 10min, tendo como mistura oxidante ar atmosférico a pressão de 1,5 mbar.

Para a avaliação da eficiência dos tratamentos, amostras de aço nitretadas, oxidadas e nitretadas pós-oxidadas são analisadas comparativamente através de ensaios eletroquímicos e testes de corrosão em câmara de névoa salina (salt spray). Análises adicionais da superfície foram feitas com a espectroscopia de fotoelétrons (XPS).

Os resultados obtidos, sob as condições experimentais aqui descritas, confirmam as propriedades protetoras da nitretação como barreira de proteção à corrosão no aço e chamam a atenção na importância da temperatura de nitretação, na eficiência deste tratamento: Amostras nitretadas a baixa temperatura (entre 350 e 450°C) apresentam um desempenho, frente à corrosão, superior ao das amostras nitretadas a alta temperatura (entre 450 e 600°C) dado ao favorecimento à formação da camada de nitreto ϵ -Fe₂₋₃N.

Neste trabalho também é verificado que a combinação de um fino filme de óxido negro sobre a camada de nitreto apresenta desempenho superior aos processos de nitretação e oxidação negra aplicados individualmente.

ABSTRACT

This dissertation describes a study on the use of plasma nitriding as an alternative or complementary treatment to black oxidation in the corrosion protection of low carbon steel. For this work, samples of SAE 1008 steel were plasma nitrided using a gas composition of 80 vol.% N₂ and 20 vol.% H₂ under a pressure of 2-5 mbar at distinct temperatures (350, 400, 450, 500, 550, 550 and 600°C). Samples of each nitrided lot, together with other steel samples in natura, were plasma oxidized at 400°C during 10min, using air as the treatment atmosphere.

The efficiency of the treatments was investigated comparatively by means of electrochemical methods and additionally with corrosion tests in a salt spray chamber. Additional characterization of the surface was done with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The results confirm the properties of the nitride barrier as a protection for the corrosion of steel. The importance the plasma process temperature in the efficiency of this treatment was assessed.

The combination of a fine black oxide film on the nitride layer presents a superior performance to the individual nitriding and oxidizing processes.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características de filme de óxido formado sobre o ferro a 400°C em diversos tempos de exposição ao ar.....	22
Tabela 2 - Amostras Nitretadas.....	27
Tabela 3 - Amostras oxidadas e nitretadas pós-oxidadas.....	28
Tabela 4 - Quantificação atômica na superfície das amostras por XPS após limpeza por pulverização de argônio (sputtering).....	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1: Representação esquemática das camadas de nitretação.....	4
Fig. 1.2: Curva tensão-corrente para diferentes regimes de descarga.....	6
Fig. 1.3: Distribuição do potencial em uma descarga luminescente anormal [CHAPMAN, 1980].....	6
Fig. 1.4: Efeitos da colisão de íons na superfície catódica:.....	8
Fig. 1.5: Formação de nitretos FeN na superfície de uma amostra na nitretação a plasma segundo a hipótese de Kölbl.....	9
Fig. 1.6: Variação da corrente de descarga em função da proporção de H ₂ no plasma N ₂ +H ₂	11
Fig. 1.7: Ilustração esquemática de dois metais A e B imersos em um solução eletrolítica, constituindo uma pilha eletroquímica.....	16
Fig. 1.8: Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica de dois eletrodos diferentes imersos em um eletrólito constituindo uma célula galvânica.....	18
Fig. 1.9: Esquematização da influência dos fatores de controle da reação de corrosão na forma das curvas de polarização (diagrama de Evans).....	19
Fig. 1.10: Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico.....	21
Fig. 1.11: Representação esquemática da película de óxidos.....	23
Fig. 2.1: Esquema do reator de nitretação a plasma utilizado para a preparação das amostra.....	25
Fig. 2.2: Diagrama esquemático da célula eletroquímica usada no ensaio de potencial de corrosão x tempo.....	29
Fig. 2.4: Diagrama esquemático da célula eletroquímica usada nos ensaios potenciodinâmicos e potencioestáticos.....	30
Fig. 2.5: Diagrama esquemático de uma curva potenciodinâmica reversa.....	32
Fig. 2.5: Representação esquemática da célula eletrolítica Tipo A.....	34
Fig. 2.6: Representação esquemática da célula eletrolítica Tipo B.....	34
Fig. 2.7: Esquema de transição de energia do elétron em um átomo.....	37
Fig. 3.1: Espectroscopias de XPS após limpeza por pulverização de argônio (sputtering): amostra nitretada a plasma a 360°C durante 90 min. amostra oxidada a plasma e amostra nitretada e oxidada a plasma.....	39
Fig. 3.2: Curvas de potenciais de corrosão em diferentes soluções eletrolíticas de amostras de Aço SAE 1008 in natura (sem tratamento).....	41
Fig. 3.3: Curvas de potenciais de corrosão em diferentes soluções eletrolíticas de amostras de aço SAE 1008 oxidado a plasma à 410 °C por 10 min.....	42
Fig. 3.4.a: Curvas de potenciais de corrosão em solução de Na ₂ SO ₃ de amostras de Aço SAE 1008 nitretadas a diferentes temperaturas.....	43
Fig. 3.5.a: Curvas de potenciais de corrosão em solução de Na ₂ SO ₃ de amostras de Aço SAE 1008 nitretadas por 90 min a diferentes temperaturas e pos-oxidadas a plasma à 410°C por 10 min....	44
Fig. 3.5.b: Curvas de potenciais de corrosão em solução de NaHCO ₃ de amostras de Aço SAE 1008 nitretadas por 90 min a diferentes temperaturas e pos-oxidadas a plasma à 410°C por 10 min....	44
Fig. 3.6: Curva potenciodinâmica reversa de amostra de aço SAE 1008 in natura em solução NaHCO ₃ a v=5 mV/s.....	45
Fig. 3.7: Curvas potenciodinâmicas reversa de amostras de aço SAE 1008 in natura, nitretado e oxidado em solução NaHCO ₃ a v=5 mV/s:.....	47

Fig. 3.8 Curva potenciodinâmica reversa de amostra de aço SAE 1008 in natura em solução Na_2SO_3 a $n=10$ mV/s.....	48
Fig. 3.9: Curvas potenciodinâmicas reversas em solução Na_2SO_3 a $v=5$ mV/s de amostras de aço SAE 1008	48
Fig. 3.10: Sobreposição de curvas potencioestáticas em solução de sulfito de uma amostra nitretada a plasma a 450°C durante 90 min.	50
Fig. 3.11: Sobreposição de curvas potencioestáticas em solução de sulfito de uma amostra nitretada a plasma a 380°C durante 90 min e Oxidação a plasma a 420°C durante 30 min.....	51
Fig. 3.12: Sobreposição de curvas potencioestáticas em solução de sulfito de uma amostra nitretada a plasma a 560°C durante 25 min.	51
Fig. 3.13: Voltametria linear de uma amostra de aço SAE 1008 in natuta. $V=10$ mV/s; solução: Na_2SO_3 (50g/l); Er: Calomelano (ECS).....	52
Fig. 3.14: Voltametria linear em de uma amostra de aço SAE 1008 nitretado e oxidadao a plasma. $V=10$ mV/s; solução: Na_2SO_3 (50g/l). Er: Calomelano.....	54
Fig. 3.15: Voltametria linear em de uma amostra de aço SAE 1008 nitretado a plasma a 400°C . $V=10$ mV/s; solução: Na_2SO_3 (50g/l). Er: Calomelano.....	54
Fig. 3.16: Representação esquemática dos diferentes tipos de poros e trincas:	55
Fig. 3.18: Amostra B6, nitretada à 600°C ; 30 min, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após (b) a limpeza	57
Fig. 3.19: Amostra B5, nitretada à 550°C ; 30 min, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após (b) a limpeza	57
Fig. 3.20: Amostra B4, nitretada à 500°C ; 30 min, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após (b) a limpeza	57
Fig. 3.21: Amostra B3, nitretada à 450°C ; 60 min, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após(b) a limpeza	58
Fig. 3.22: Amostra B2, nitretada à 400°C ; 120 min, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após (b) a limpeza	58
Fig. 3.23: Amostra B7, nitretada à 600°C por 10 min e pos-oxidado; resfriado ao ar, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após (b) a limpeza	58

GLOSSÁRIO DE ABREVIACÕES

α	Coeficiente de transferência de carga
ϵ	Nitreto Fe ₂₋₃ N
η	Sobrepotencial em uma fase ou interface
η'_a	Potencial de polarização anódica
η'_c	Potencial de polarização catódica
γ'	Nitreto Fe ₄ N
C_E	Contra eletrodo (eletrodo auxiliar de platina)
e	Carga de um elétron
E	Potencial de um eletrodo em relação a uma referência
E_λ	Potencial de inversão
E_a	Potencial anódico
E_c	Potencial catódico
E_{Corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de referência de calomelano saturado
E_f	Potencial final
E_{eq}	Potencial de equilíbrio
E_i	Potencial inicial
ENH	Eletrodo de referência normal de hidrogênio
E_{pit}	Potencial de Pite
E_R	Eletrodo de referência
E_T	Eletrodo de trabalho
i	Densidade de corrente
i_p	Densidade de corrente de pico
k	Constante de Boltzmann (1,38 x 10 ⁻²⁹ J/K)
l	Espessura do filme
M	Espécies metálicas oxidadas
n	Concentração de elétrons
R	a) Espécies reduzidas em solução
R	b) Constante dos gases (3,314 J/mol*K)
T	Temperatura absoluta (K)
v	Velocidade de varredura
v_a	Velocidade de varredura anódica
v_c	Velocidade de varredura catódica
V_p	Potencial de Plasma
XPS	Espectroscopia de fotoemissão de raios-x

INTRODUÇÃO

Tratamentos termoquímicos como a cementação e nitretação são amplamente utilizados para melhorar as propriedades químicas, físicas e mecânicas dos materiais aplicados na fabricação de máquinas e componentes mecânicos. Os aços e ferros fundidos, que representam a maioria destes materiais, são geralmente tratados por métodos denominados “convencionais”, que utilizam processos do tipo “banho de sal” ou “atmosferas gasosas”. [TOURNIER, 1991]

No passado, a simplicidade destes processos, aliada ao baixo custo operacional e a falta de uma lei ambiental mais rigorosa, uma vez que estes métodos utilizam insumos altamente poluentes além de um alto consumo energético, faziam destes métodos as únicas alternativas economicamente viáveis às indústrias que desejassem nitretar ou cementar suas peças.

Conhecido desde a década de 30, o processo de nitretação a plasma (conhecido também como nitretação iônica ou nitretação por descarga luminosa) somente começou a ser utilizado pela indústria na década de 60 com a evolução dos dispositivos de controle do plasma, e mesmo assim, limitado a alguns casos específicos, dado o alto custo do equipamento e a dificuldade de se trabalhar com grandes lotes. [SIMON, 1995]

Na década de 80, com a evolução da tecnologia de vácuo, que ao longo dos anos, adaptou-se às particularidades dos tratamentos térmicos e o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e softwares capazes de assegurar mais eficácia no controle do plasma e do processo em si, a nitretação a plasma de componentes mecânicos em grandes lotes, principalmente para a indústria automotiva, tornou-se comum.

O apelo mundial à preservação ambiental, tem levado as indústrias a preferirem processos cada vez menos poluentes [VENDRAMIN]. A nitretação a plasma utiliza em seu processo apenas nitrogênio e hidrogênio puros e em pequena quantidade, que podem se integrar ao ar atmosférico sem gerar poluição.

A crise energética vivida neste começo de milênio, leva à adoção de processos industriais que demandem menor consumo energético. Em um processo de nitretação em banho de sal é necessário aquecer um grande sistema para fundir e manter os sais do banho à temperatura de trabalho. Para tanto, o equipamento deve ficar ligado por um período prolongado, mesmo nos intervalos de recarga. Com a nitretação a plasma consome-se energia somente durante o processo, que também é muito mais eficiente, pois o aquecimento é realizado diretamente sobre a superfície da peça em tratamento, não necessitando aquecer nenhuma parede refratária, como ocorre nos fornos resistivos. Além disso, a baixa pressão da atmosfera do forno (reator) reduz a dissipação do calor por condução e convecção, de forma que o rendimento de um aquecimento a plasma chega até 80% [ALVER JR, 1995].

A qualidade assegurada é outro fator relevante para a indústria moderna. O processo de nitretação a plasma permite um perfeito controle do processo. Assim, é possível obter uma camada de nitretos uniforme na composição e espessura desejada com boa reprodutibilidade e de forma muito mais precisa que nos métodos convencionais.

A automação nos processos industriais, tende a privilegiar os procedimentos controláveis e cujos parâmetros sejam facilmente reproduzíveis. Assim, reatores de nitretação a plasma automáticos podem ser integrados a uma célula de manufatura flexível, permitindo a automação de todo um processo produtivo da usinagem ao tratamento de superfície.

Além das vantagens econômicas e ambientais, que impulsionam o desenvolvimento do processo, a nitretação a plasma tem seus méritos próprios, que lhe conferem propriedades superiores aos processos convencionais de nitretação. A cinética das reações produzida pelo plasma permite que a nitretação ocorra em uma faixa de temperatura inferior às necessárias para a nitretação convencional, reduzindo riscos de deformações nas peças ou permitindo que outros tratamentos sejam feitos antes da nitretação, como a têmpera e/ou revenido.

Recentemente o interesse pelo uso da nitretação como método de proteção à corrosão, apesar das escassas fontes literárias disponíveis, vem crescendo em aplicações industriais, devido ao barateamento do custo de produção pela possibilidade da utilização de materiais comuns em substituição a materiais nobres como o aço inoxidável.

O aspecto visual da superfície do aço ao ser nitretado é alterado dado a planarização da superfície produzida pelo bombardeamento iônico do plasma (sputtering) e a coloração acizentada característica da camada de nitretos formada. É possível, ademais, melhorar estas características eletroquímicas e visuais com uma posterior oxidação das peças, simplesmente esfriando-as ao ar, ou pós-oxidando-as por plasma. Tonalidades, que variam do azul ao preto, podem ser atingidas, conferindo nobreza visual às peças assim trabalhadas, sem significativa alteração das propriedades mecânicas adquiridas na nitretação [BORGIOLO, 2002], mas com acentuada melhora na resistência à corrosão.

O ato de nitretar e em si não basta para assegurar uma eficiente barreira de proteção à corrosão. Uma perfeita definição dos parâmetros de processo, a fim de assegurar uma composição adequada para a camada de nitreto, é crucial para a obtenção de resultados satisfatórios. Neste trabalho preparamos amostras de aço SAE 1008 nitretadas com diferentes camadas de nitretos e/ou óxidos, através de uma escolha apropriada de parâmetros de processo, para serem avaliadas comparativamente quanto ao seu desempenho frente à corrosão, por vários ensaios eletroquímicos, além de técnicas de caracterização física de superfície como a espectroscopia de fotoemissão de raios-x (XPS).

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo consiste em uma revisão da literatura referente ao processo de nitretação e corrosão.

A seção 1.1 trata da física de descarga em gases e da nitretação por plasma propriamente dita. A seção 1.2 trata dos conceitos teóricos de corrosão eletroquímica e oxidação em temperaturas elevadas.

1.1 CONCEITO DE NITRETAÇÃO

Na metalurgia, a nitretação é nome genérico dado às técnicas nas quais se introduz nitrogênio na superfície de um material, com o objetivo de conferir-lhe propriedades específicas [SIMON,1995], dentre as quais se destacam: dureza superficial elevada, maior resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão.

Estas propriedades devem-se à formação de nitretos na superfície e a difusão de nitrogênio na forma atômica ou combinada para o interior do material.

Dependendo dos parâmetros de processo, no ferro, a nitretação pode produzir duas camadas ou zonas superficiais distintas (Figura 1.1):

- a camada mais externa, constituída por uma ou duas fases de nitretos de ferro γ -Fe₄N e/ou ϵ -Fe₂₋₃N, e outros nitretos de elementos de liga presente [BORGIOLI et al, 2002], é denominada “camada de compostos”, também conhecida como camada branca devido à coloração característica quando observadas em ensaios metalográficos.
- a zona de difusão é a região do substrato sob a camada de nitretos, formada pela difusão do nitrogênio no metal. Possui dureza elevada que decai à medida que se afasta da superfície, em direção ao interior do metal, com a redução da concentração de nitrogênio.

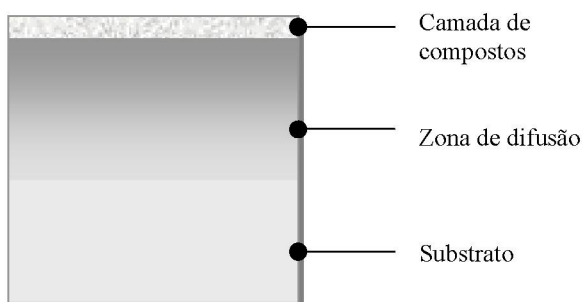


Fig. 1.1: Representação esquemática das camadas de nitretação

1.2 NITRETAÇÃO A PLASMA

1.2.1 A física de descargas e o plasma

A descarga em um gás neutro, contido em um recipiente fechado pode ser entendida como a passagem de uma corrente elétrica neste gás, que é estabelecida pela diferença de potencial entre dois eletrodos (cátodo e ânodo) imersos no recipiente [CONRADS, 2000]. Tanto as características quanto a manutenção da descarga dependem da geometria e do material do qual são feitos o ânodo e o cátodo, da voltagem aplicada e da pressão de trabalho [CHAPMAN, 1980].

Qualquer gás neutro contido em um recipiente sempre contém um pouco de elétrons e íons positivos que são formados, por exemplo, pelo choque inelástico entre os raios cósmicos e os átomos e moléculas do gás. Quando uma diferença de potencial é estabelecida entre os eletrodos, estes elétrons e íons positivos são acelerados e poderão colidir com os átomos ou moléculas do gás. O produto destas colisões resulta na formação de novos elétrons e íons positivos, e também na formação de átomos ou moléculas no estado excitado [CONRADS, 2000] [CHAPMAN, 1980].

A coexistência destas partículas carregadas e das espécies neutras forma o que chamamos de **plasma**. Assim, o plasma pode ser definido [CHAPMAN, 1980] como um gás parcialmente ionizado que contém partículas neutras (átomos e moléculas) e partículas carregadas (elétrons e íons positivos)¹.

Dependendo da tensão aplicada e da corrente de descarga, pode-se obter diferentes regimes de descarga, com características particulares [CONRADS, 2000], conforme ilustrado na figura 1.2.

A descarga luminescente anormal é caracterizada por uma dependência linear da corrente com a tensão. Para este regime, a descarga apresenta três regiões distintas conforme representado esquematicamente na figura 1.3 [CHAPMAN, 1980].

Nesta figura observa-se a existência de um campo elétrico nas regiões anódica e catódica. Na região luminescente, o campo elétrico é nulo.

Em virtude de o campo elétrico ser nulo, a região luminescente permanece num potencial constante V_p (potencial de plasma), que é da ordem de 10V. Isso ocorre pelo fato de que a energia cinética média dos elétrons é muito maior que a dos íons, fazendo com que os elétrons escapem mais rapidamente desta região, deixando-a com um potencial ligeiramente positivo [CHAPMAN, 1980].

¹ O plasma utilizado para a nitretação possui uma densidade de 10^{-4} íons por partícula neutra. Ou seja, um íon para cada 10.000 átomos [FONTANA, 1991]

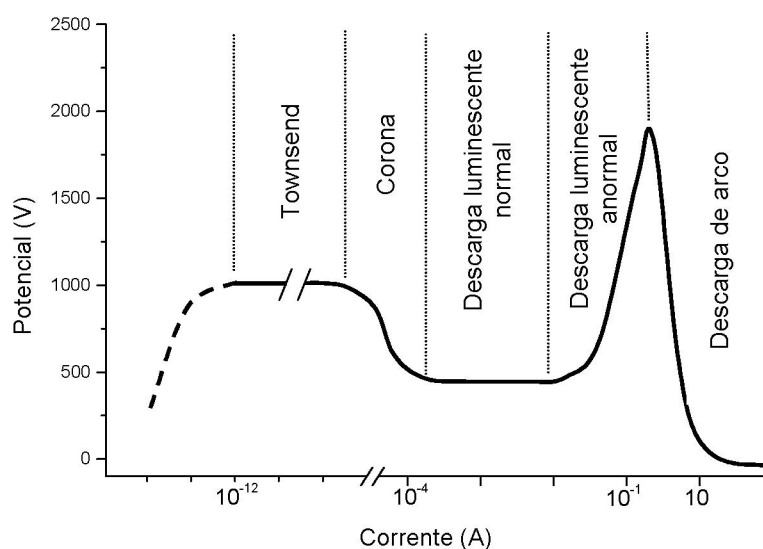


Fig. 1.2: Curva tensão-corrente para diferentes regimes de descarga.

Na região anódica, o potencial decresce de V_p até zero, e na região catódica, o potencial decresce de V_p até o potencial negativo do cátodo. Isso nos mostra que o campo elétrico na região catódica é muito mais intenso que na região anódica, possibilitando aos elétrons e íons adquirirem energia de magnitude superior na região catódica. Se aplicarmos, por exemplo, uma tensão de $-400V$ ao cátodo, essa energia será da ordem de $410V$ na região catódica e de apenas $10V$ na região anódica.

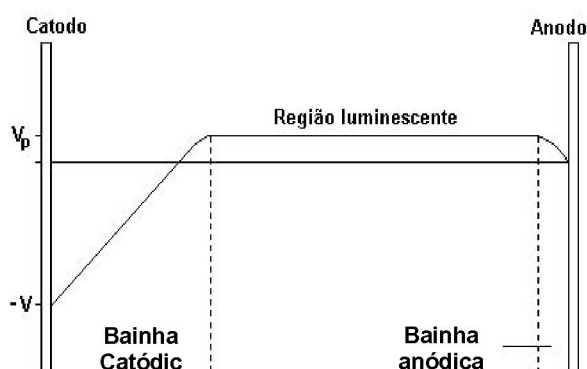


Fig. 1.3: Distribuição do potencial em uma descarga luminescente anormal [CHAPMAN, 1980].

Quando um íon se encontra na região catódica, proveniente da região luminescente, ele é acelerado em direção ao cátodo podendo chocar-se contra este. O efeito destes choques é a produção de um elétrons secundários, que também são acelerados, só que desta vez, em direção à

região luminescente. Neste percurso, o elétron se choca com as partículas neutras do gás, causando ionizações, dissociações ou excitações.

De forma análoga, quando um íon se encontra na região anódica, ele é acelerado em direção ao ânodo, e produzirá elétrons secundários. Esses elétrons também serão acelerados em direção a região luminescente, só que com energia muito menor. Por isso, esta região contribui muito pouco para a manutenção da descarga. Já os elétrons provenientes da região luminescente só alcançarão o ânodo se tiverem energia maior ou igual a V_p . Caso contrário, eles serão reinjetados para a região luminescente [CHAPMAN, 1980].

É na região luminescente que ocorre a maioria das ionizações, causada pela grande quantidade de elétrons secundários provenientes da bainha catódica, e a produção de átomos e moléculas no estado excitado. Estes átomos e moléculas, na grande maioria das vezes, devolvem, toda ou parte da energia absorvida da interação elétron-átomo/molécula na forma de radiação. É devido a esse fenômeno que esta região recebe o nome de região luminescente [CONRADS, 2000]. A dissociação, que é outra reação que ocorre nesta região, é devido ao choque inelástico entre o elétrons e as moléculas do gás [CONRADS, 2000] [CHAPMAN, 1980].

1.2.2 Efeito do plasma na superfície do cátodo

Os íons formados na região luminescente são acelerados na bainha catódica (figura 1.3) de modo a bombardearem a superfície do cátodo, ocasionando uma série de fenômenos que capazes de contribuir decisivamente no processo de nitretação e na própria manutenção do plasma:

- O efeito de bombardeamento de íons de alta energia na superfície catódica pode produzir a ejeção de átomos da amostra (veja figura 1.4.a). Este fenômeno, chamado de pulverização catódica (sputtering), é responsável pela presença dos átomos de ferro presentes no plasma durante a nitretação. Elétrons secundários também poderão ser ejetados da superfície da amostra. Estes elétrons, repelidos pelo cátodo, adquirem energia suficiente para ionizar espécies neutras do gás, assegurando a manutenção do plasma [FONTANA, 1991].
- Ao chocar-se com a superfície, os íons podem desencadear um efeito de colisão em cascata entre os átomos da rede cristalina da amostra, produzindo uma reorganização estrutural do material, gerando e deslocando defeitos de rede, nas vizinhanças do ponto de impacto. Estes defeitos contribuem de maneira significativa na difusão do nitrogênio.
- Os íons incidentes podem ser refletidos, provavelmente com perda de energia (figura 1.4.b) [FONTANA, 1991].

- Com o impacto, íons podem ser implantados na estrutura cristalina do alvo (figura 1.4.c). Este fenômeno raramente ocorre na nitretação, pois a implantação do nitrogênio no aço necessita de energias entre 10 a 500 keV. Estes valores são cerca de 3 ordens de grandezas superiores às voltagens utilizadas na nitretação a plasma. Cabe aqui mencionar, que implantação iônica é uma técnica de não equilíbrio, que permite introduzir nitrogênio em uma amostra sem depender de barreiras termodinâmicas tais como a difusibilidade e a solubilidade [SIMON, 1991] [FONTANA,1991].

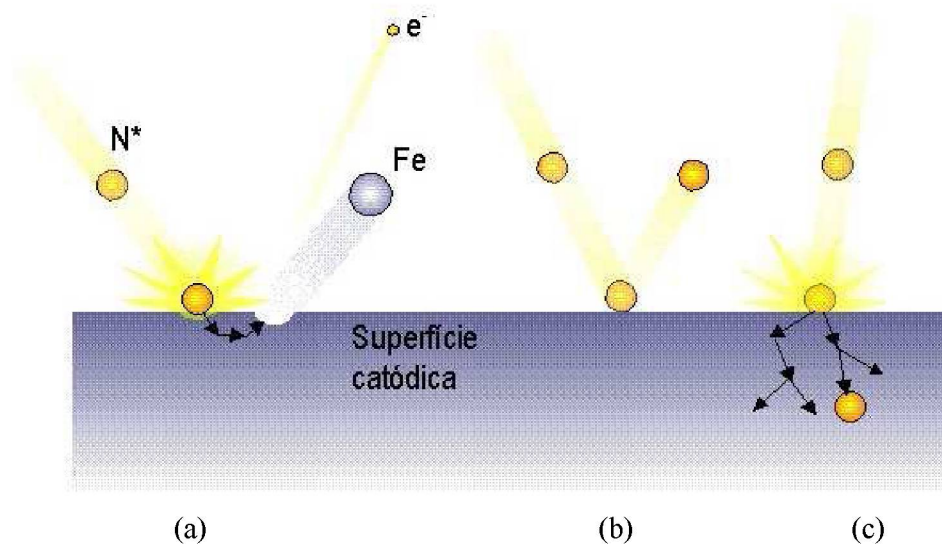


Fig. 1.4 : Efeitos da colisão de íons na superfície catódica:

(a) Átomos ou elétrons do alvo podem ser ejetados (sputtering); (b) os íons incidentes podem ser refletidos ou (c) implantados no alvo.

Uma grande parte da energia das partículas ao serem refletidas ou implantadas na superfície do alvo, é transferida em forma de calor. Cerca de 90% da energia das partículas incidentes é perdida sob forma de calor para o aquecimento do alvo. Parte desta energia é absorvida para aquecer o cátodo enquanto outra parte é dissipada por radiação, convecção ou condução para as paredes e o meio de reação [ALVES Jr., 2000].

1.2.3 Mecanismos de formação de nitretos na nitretação a plasma

Os mecanismos de formação dos nitretos no processo de nitretação a plasma ainda não foram bem esclarecidos. No entanto, a maioria dos estudos neste sentido convergem em duas hipóteses. Na primeira hipótese, o mecanismo de nitretação a plasma é baseado na quimissorção (adsorção, absorção e reações químicas) das espécies reativas formadas no plasma com a superfície da

amostra. Segundo esta hipótese, o nitrogênio (atômico ou molecular) é adsorvido pela superfície catódica (amostra) onde reage com os átomos de ferro para formar os nitretos. [SIMON, 1995]

A segunda hipótese, proposta por Kölbel [EDENHOFER, 1974], considera como fator preponderante o bombardeamento da superfície da amostra por átomos do plasma. Segundo Kölbel, os átomos de ferro resultantes da pulverização catódica combinam-se com as espécies reativas de nitrogênio ainda no plasma, na região adjacente à superfície catódica, formando nitretos FeN que se condensam na superfície da amostra conforme esquematizado na fig.1.5. O nitreto FeN é metaestável, e em contato com a superfície dissocia-se, formando fases mais pobres em nitrogênio (Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N). O nitrogênio atômico liberado se difunde para a estrutura cristalina do substrato de ferro formando a camada nitretada [FONTANA, 1991] [ALVES Jr, 2001]. Este modelo é aceito pela maioria dos pesquisadores da área e apresenta todas as possibilidades de ocorrência de efeitos sem, entretanto apontar que efeito é dominante [ALVES Jr, 2001].

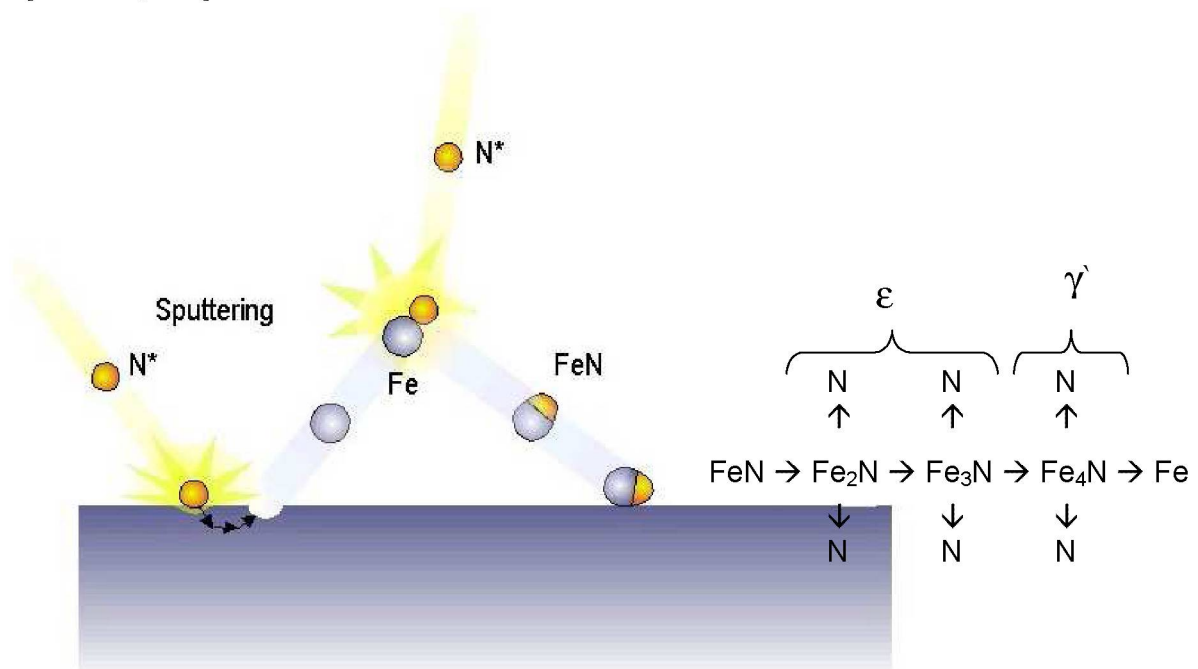


Fig. 1.5.: Formação de nitretos FeN na superfície de uma amostra na nitretação a plasma segundo a hipótese de Kölbel

Estudos vêm sendo feitos no sentido de esclarecer as questões relacionadas à formação de nitretos. Simon [SIMON, 1995], compara trabalhos de vários pesquisadores [EDENHOFER, 1974] [HUDIS, 1975] [MICHALSKI, 1993] [TIBEBBETS, 1979] que estudaram e comprovaram ambos os mecanismos de forma independente, e conclui que a nitretação a plasma é uma mistura de bombardeio do cátodo por espécies iônicas e neutras, pulverização do cátodo, reações químicas

no plasma com formação de nitretos, adsorção e difusão de nitrogênio. Processos que ocorrem de maneira intermitente, simultânea e fora do equilíbrio termodinâmico, dificultando o isolamento de fatores para análise. Além disso, a variação dos parâmetros de controle do plasma dificulta a comparação dos resultados e o esclarecimento das contradições observadas entre diferentes trabalhos encontrados na literatura.

1.2.4 Composição da camada nitretada em função dos parâmetros de processos

Segundo a hipótese de Kölbel, os nitretos FeN formados pela combinação de átomos de ferro pulverizados com nitrogênio ativo no plasma, se condensam na superfície catódica. Os nitretos FeN são metaestáveis para temperaturas de 350 a 600°C e dissociam-se formando fases mais estáveis (Fe₂N, Fe₃N, Fe₄N) liberando nitrogênio. Parte deste nitrogênio liberado retorna para o plasma e parte se difunde para a estrutura cristalina do substrato formando a zona de difusão [ALVES Jr, 2001]. Este processo difusivo se deve basicamente aos gradientes produzidos pelas colisões inelásticas durante a pulverização catódica (gradiente de concentração de nitrogênio, gradiente de defeitos e gradiente de temperatura) [SIMON, 1995]. Assim constatamos, pela hipótese de Kölbel, que as características finais da camada nitretada está relacionada à taxa de pulverização da superfície. Todavia a taxa de pulverização depende dos parâmetros de processo, como composição da mistura gasosa, do potencial de plasma e da temperatura. Modificando algumas destas variáveis, é possível obter diferentes estruturas de camadas nitretadas, tanto em relação às espessuras das camadas de compostos e difusão, quanto em relação às fases presentes na camada de compostos. Aumentando a taxa de pulverização, haverá um maior número de dissociações e de defeitos na rede contribuindo para a difusão do nitrogênio. Com isto espera-se que a profundidade da zona de difusão aumente. Por outro lado, nesta condição, a camada de compostos tende a diminuir e/ou tornar-se mais pobre para suprir de nitrogênio a zona de difusão. Além disso, o processo de pulverização remove mais facilmente o nitrogênio que o ferro da superfície da amostra [SIMON, 1995].

Uma camada de compostos pode ser completamente evitada se a taxa de sputtering for aumentada ou a concentração de nitrogênio na mistura for diminuída para valores abaixo de 10%, havendo apenas a formação da camada de difusão [ALVER JR, 1995].

1.2.4.1 Composição da camada nitretada em função da mistura gasosa

De modo geral a mistura gasosa usada na nitretação a Plasma é constituída de N_2 e H_2 em diferentes concentrações [SIMON]. A presença de H_2 no plasma N_2+H_2 , além de atuar na redução de impurezas na superfície da amostra [MICHEL, 1995], influencia na formação da camada nitretada: Grandes concentrações de H_2 na mistura nitretante produzem camadas de difusão com espessuras superiores às camadas produzidas apenas com N_2 puro. Por outro lado, o uso de N_2 puro, produzirá uma camada de compostos mais espessa por causa da maior pressão parcial de nitrogênio presente [ALVES Jr, 2001; INAL, 1989]. Assim, pela escolha adequada da mistura gasosa, é possível determinar qual a fase de nitreto que constituirá a camada nitretada [BRUNATTO, 1993]. O acréscimo de pequenas quantidades de H_2 à mistura gasosa gera um aumento da corrente, da temperatura (portanto aumento da taxa de pulverização) e da quantidade de espécies ativas no plasma [SIMON]. A figura 1.6 mostra uma curva experimental citada por Wanke [WANKE] relacionando a intensidade da corrente elétrica com a proporção de H_2 no plasma N_2+H_2 . Pode-se observar que a intensidade da corrente da descarga muda com a proporção de H_2 . Mantendo-se os demais parâmetros fixos ($T = 400^\circ C$, $p = 2,0$ mBar e $V = 400V$) observa-se que quando a porcentagem de H_2 é em torno de 20% tem-se um valor máximo para a corrente da descarga. Ou seja, a taxa de ionização do plasma é máxima para essa porcentagem de H_2 [WANKE]. Vários tratamentos, efetuados nesta condição, mostram que a taxa de nitretação e a dureza superficial também são maiores [PETITJEAN][ALVES JR]. Desta forma, tem-se que a melhor mistura N_2+H_2 para a nitretação, do ponto de vista do plasma, é aquela em que a porcentagem de H_2 varia entre 15 e 20% [WANKE].

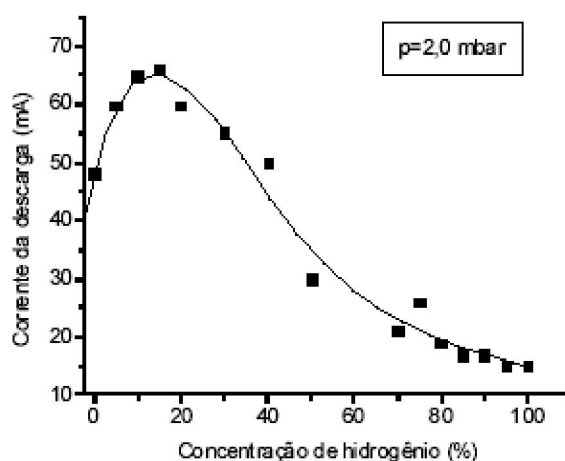


Fig. 1.6.: Variação da corrente de descarga em função da proporção de H_2 no plasma N_2+H_2 .

1.2.4.2 Composição da camada nitretada em função da temperatura

A temperatura é o parâmetro mais significativo na definição das camadas da nitretação devido a dois importantes fatores: 1) a natureza química, intrínseca de cada tipo de nitreto (γ - Fe₄N e ϵ - Fe₂₋₃N), que permite que certas fases permaneçam estáveis apenas em determinada faixa de temperatura, e 2) a difusividade do nitrogênio através do substrato e da própria camada de compostos, uma vez que a difusividade aumenta com a temperatura obedecendo a lei de Fick, propiciando a formação de camadas mais grossas com uma conseqüente redução de concentração de nitrogênio na superfície. Considerando-se estes dois fatores, em condições controladas de atmosfera, pressão e tempo de nitretação, é possível, em um processo de nitretação a plasma, estabelecer a composição de camadas de nitretos através da manutenção da temperatura de nitretação.

Fontana [FONTANA, 1991], com base em análises metalográfica e de difração de raios X, faz uma síntese bastante genérica, mas muito didática, da cinética de crescimento das camadas de nitretos em função da temperatura. Nitretadas para uma amostra de aço doce nitretada em uma atmosfera de 20 vol.% H₂ + 80 vol.% N₂:

A partir de 350°C já é possível ocorrer a nitretação a plasma no ferro e suas ligas. No entanto a baixa difusividade dificulta a migração do nitrogênio para o interior do substrato resultando em uma alta concentração de nitrogênio na superfície. Isto favorece a formação de uma fina camada de compostos ϵ - Fe₂₋₃N (muito rica em nitrogênio) na superfície da amostra.

Aumentando a temperatura (a cerca de 400°C por exemplo) aumenta também a difusão do nitrogênio, dando início a formação de uma camada γ - Fe₄N abaixo da camada ϵ - Fe₂₋₃N, menos rica em nitrogênio. Tanto a camada ϵ - Fe₂₋₃N quanto a camada γ - Fe₄N constituem, individualmente ou combinadas, a camada de compostos e são indistinguíveis no microscópio óptico. Abaixo da camada branca, por sua vez, forma-se uma camada bifásica, composta de uma mistura de finos grãos de γ - Fe₄N na matriz de nitroferrita², muito pobre em nitrogênio denominada camada escura.

À temperatura de 530°C, a fase ϵ fica instável na região de interface com o substrato e passa a decair para a fase γ - Fe₄N. A alta difusividade do nitrogênio não mais permite sua grande concentração na superfície. Assim, toda a camada branca acaba por constituindo-se em compostos de fase γ - Fe₄N. A 570°C a difusividade do nitrogênio é tão alta que nem mesmo a

camada branca γ' - Fe₄N pode ser mantida, favorecendo a formação da fase escura que será predominante em toda camada de compostos. No substrato, a alta difusividade do nitrogênio permite a formação de uma zona de difusão bastante profunda. A 590°C o sistema Fe-N muda sua estrutura cristalina de CCC para CFC. Com a redução do parâmetro de rede a difusibilidade do nitrogênio diminui bastante, dificultando o crescimento da camada de nitretos. Por outro lado, a esta temperatura, os compostos ϵ - Fe_{2,3}N e γ' - Fe₄N não são estáveis o suficiente para formar uma camada branca, apesar da alta concentração de nitrogênio na superfície. Assim sendo, somente uma fina camada escura será formada sobre o substrato.

Portanto concluímos que baixas temperaturas (entre 350 e 490° C) favorecem a formação da camada branca, temperaturas altas (entre 570 e 600°C) favorecem a formação da camada escura e temperaturas intermediárias permitem camadas múltiplas de nitretos.

1.2.4.3 Formação da camada nitretada em função do tempo

O tempo de nitretação é outro fator preponderante na evolução das camadas de nitreto.

A evolução da camada de nitretos em função do tempo pode ser explicada pela seqüência abaixo. Considerando uma condição termodinâmica favorável à formação de uma camada de compostos, teremos:

1. Inicialmente, como a concentração de nitrogênio na superfície do substrato ainda é baixa, haverá uma grande difusão de nitrogênio na região interfacial da amostra, principalmente através dos contornos de grãos.
2. A medida que o nitrogênio adsorvido na superfície da amostra se difunde para o interior desta, os espaços intersticiais do material vão sendo ocupados, dificultando a sua migração. Assim, em dado momento, a superfície recebe mais nitrogênio do que é capaz de difundir, aumentando a concentração de nitrogênio na superfície o que propicia a nucleação das fases γ' - Fe₄N e/ou ϵ - Fe_{2,3}N em pontos da superfície da amostra.
3. Na seqüência, estes pontos evoluem para uma fina camada branca na superfície. Abaixo desta e nos contornos dos grãos adjacentes, precipita a formação da camada intermediária bifásica constituída de uma mistura de finas partículas de nitretos γ' em matriz de nitroferrita denominada camada escura,

² Nitroferrita é a solução sólida de nitrogênio no α -Fe. O teor máximo de nitrogênio no α -Fe é 0,1% a 590° C. [FONTANA, 1991]

4. À medida que a camada γ' - Fe₄N se homogeniza, cria-se um efeito de barreira dificultando a difusão. Este fato eleva a concentração de nitrogênio na superfície, favorecendo a formação da fase ϵ - Fe₂₋₃N. Atinge-se então o equilíbrio de entrada e saída na região de interação plasma/superfície para as condições termodinâmicas de nitretação. No entanto, a difusão continua a ocorrer a partir da face interna da camada branca para o interior da amostra. Assim, tanto a camada escura como a zona de difusão continuam a receber o nitrogênio à custas da deterioração da camada branca. Como a camada escura necessita de menos nitrogênio que a camada branca para ser formada, cresce mais rapidamente do que se reduz a camada branca. O mesmo ocorre com a zona de difusão que cresce virtuosamente com o nitrogênio proveniente da camada escura.

5. Na seqüência, com o passar do tempo, a camada de nitreto evoluirá para uma única e espessa camada escura entre uma larga zona de difusão e uma fina camada da fase ϵ que continua a se formar na superfície em consequência da atividade do plasma.

1.3 CORROSÃO

1.3.1 Definição

A corrosão metálica é um fenômeno natural que ocorre espontaneamente nos metais ao reagirem com o meio, causando sua deterioração para formar compostos mais estáveis termodinamicamente.

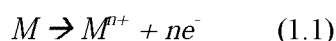
Em meio aquoso, a corrosão metálica é um processo essencialmente eletroquímico, e, para que ela ocorra, é necessário que se estabeleça o complexo composto por quatro elementos essenciais, constituindo uma pilha eletroquímica, conforme esquematizado na figura 1.7 [FONTANA, M. G. & GREENE, N. D., 1971]:

- uma superfície anódica, onde devem ocorrer as reações de oxidação do metal.
- uma superfície catódica, onde devem ocorrer as reações de redução das espécies existentes no eletrólito.
- um eletrólito em contato simultâneo com ambas as superfícies;
- um condutor eletrônico que deverá estabelecer o contato elétrico entre os elementos que constituem estas superfícies.

Aos elementos que constituem individualmente as superfícies anódica e catódica denominamos, respectivamente, de ânodo e cátodo ou simplesmente eletrodos. Eles ficam dispostos em áreas diferentes, geralmente, do mesmo corpo metálico ou podem, cada qual, situar-se em um corpo metálico distinto.

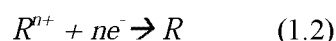
Durante a corrosão ocorrem simultaneamente dois tipos de reações denominadas, respectivamente, de reações anódicas e reações catódicas:

- A reação anódica consiste na oxidação (corrosão) do metal, devido à liberação de íons metálicos M^{n+} para o meio aquoso (eletrólito), segundo a equação:



onde M representa um átomo metálico do retículo cristalino do ânodo, M^{n+} representa um íon do metal diluído no eletrólito e ne^{-} representa os elétrons livres liberados no metal.

- A reação catódica consiste na redução de íons contidos no eletrólito, na superfície catódica, segundo a equação:



onde R^{n+} representa uma espécie iônica contida na solução e R a espécie reduzida.

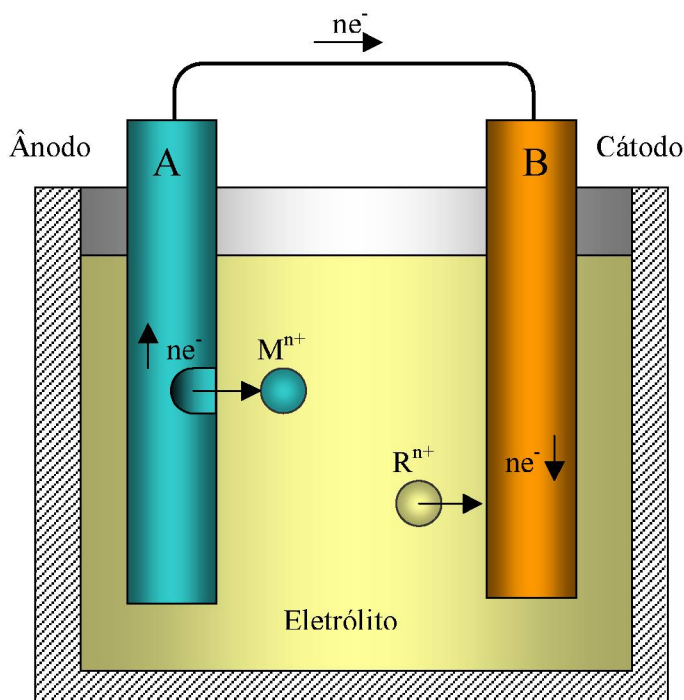


Fig. 1.7: Ilustração esquemática de dois metais A e B imersos em uma solução eletrolítica, constituindo uma pilha eletroquímica.

R^{n+} representa uma espécie iônica contida na solução, M^{n+} representa um íon do metal "A" diluído no eletrólito e ne^- representa os elétrons livres liberados no metal.

1.3.2 Potencial de Eletrodo

Ao mergulharmos um metal em uma solução eletrolítica se inicia uma troca contínua de íons metálicos entre a fase cristalina e a fase aquosa. A velocidade de troca em uma direção não será igual a da outra. Predominará a direção que diminua a energia livre do sistema [GALVELE, 1979]. À medida com que os íons do metal são dissolvidos na solução carregando-a positivamente, no metal cresce a carga negativa (devido ao excesso de elétrons deixados no metal). Cria-se então uma diferença de potencial na interface metal-solução. Esta diferença de potencial crescerá até alcançar um valor no qual a variação da energia de troca dos íons entre metal e solução seja nula. O valor desta diferença de potencial estável, denominado de "potencial de equilíbrio" E_{eq} , dependerá da natureza do metal e do eletrólito em que está submerso. Quando um metal é mergulhado em uma solução que contenha íons deste mesmo metal, ocorrerá que íons de metais nobres, como a platina, tenderão sempre a abandonar a solução para se depositar na superfície do metal, que terá um potencial positivo em relação à solução. Por outro lado, nos metais menos

nobres, como o ferro e o zinco, seus íons tenderão a passar para a solução conferindo ao metal potencial negativo em relação à solução [GALVELE, 1979].

Em técnicas experimentais, o potencial de um eletrodo não pode ser medido diretamente em termos absolutos. No entanto, a diferença de potencial entre dois eletrodos pode ser medida. Assim, torna-se possível obter o potencial de um eletrodo de trabalho E_T construindo-se uma pilha com este eletrodo mais um eletrodo de referência E_R cujo potencial seja estável e possa facilmente ser reproduzido. No estudo da eletroquímica, adotou-se como padrão de medidas o potencial do eletrodo normal de hidrogênio ENH cujo valor de potencial é, por convenção, igual a zero. [GENTIL, 1982] [GALVELE, 1979]. Como o eletrodo de hidrogênio é difícil de ser construído e usado, são preferidos na prática outros eletrodos de referência. Os potenciais de equilíbrio medidos com a ajuda desses eletrodos podem ser facilmente convertidos para a escala de hidrogênio se necessário. O ECS - eletrodo de calomelanos saturado ³, um dos mais usados, possui um potencial de $-241,5$ mV em relação ao ENH [RAMANATHAN, 1995].

A energia livre de um sistema eletroquímico varia com a concentração iônica na solução. Do mesmo modo varia o potencial do eletrodo e se obtém a equação de Nernst para potenciais de eletrodo [GALVELE, 1979]:

$$E = E^o + R T / (nF) \ln (S_O/S_R) \quad (1.3)$$

onde E é o potencial observado; E^o é o potencial padrão; R é a constante dos gases ideais; F é a constante de Faraday; T é a temperatura absoluta (em K), n é o número de elétrons envolvidos, S_O é a concentração da espécie oxidada e S_R é a concentração da espécie reduzida

1.3.3 Polarização

Quando um metal está em equilíbrio com uma solução que contenha seus próprios íons, na ausência de reações que interfiram, terá um potencial de equilíbrio E dado pela equação de Nernst (equação 1.3). Se uma corrente circular por este eletrodo, o potencial deste metal sofrerá uma alteração, em função desta corrente, para um novo valor E' . A diferença entre os dois potenciais é conhecida como sobrepotencial η [GENTIL, 1982] [GALVELE, 1979].

³ O eletrodo de calomelanos saturado consiste de mercúrio em equilíbrio com Hg^{2+} , cuja atividade é determinada pela solubilidade de Hg_2Cl_2 (também conhecido por calomelano ou simplesmente calomel). A reação de meia célula é: $2Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2 Cl_2(sólido) + 2 e^-$ [RAMANATHAN, 1995].

Quando dois eletrodos diferentes (em relação ao potencial de equilíbrio) são mergulhados em um eletrólito aquoso, de modo a constituir uma célula galvânica, haverá uma diferença de potencial entre eles. Ao se fechar o circuito elétrico, é estabelecido um fluxo de elétron do eletrodo anódico para o eletrodo catódico que dependerá da resistência total do circuito, isto é, a soma das resistências dos condutores metálicos e eletrolíticos e da resistência de películas (óxidos e produtos de corrosão) na superfície do metal [GENTIL, 1982]. No estudo da eletroquímica, este fluxo de elétrons é tratado na forma de densidade de corrente. Ao aumentar a densidade de corrente, o potencial do eletrodo anódico se afasta de seu potencial de equilíbrio e se aproxima do potencial do eletrodo catódico e vice-versa (ver figura 1.8). Com isso, a diferença do potencial entre os eletrodos diminui. Ao deslocamento dos potenciais de eletrodo a partir de seus valores de equilíbrio E_{eq} , como o resultado da passagem de uma corrente entre eles, é chamada de “polarização”, ou seja, a polarização anódica no ânodo e a polarização catódica no cátodo. [RAMANATHAN, 1995]

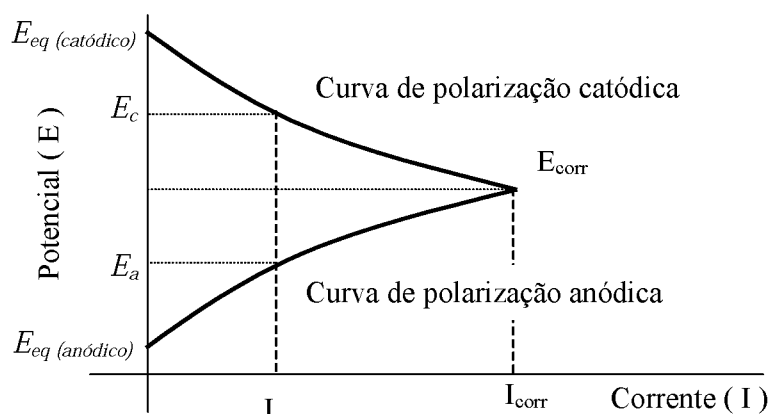


Fig. 1.8: Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica de dois eletrodos diferentes imersos em um eletrólito constituindo uma célula galvânica.

As Polarizações anódicas (η'_a) e catódicas (η'_c) de uma célula galvânica podem então ser descritas como:

$$\eta'_a = E_a - E_{eq}(\text{ânodo}) \quad (1.4)$$

$$\eta'_c = E_c - E_{eq}(\text{cátodo}) \quad (1.5)$$

No ponto de interseção das duas curvas, os dois processos ocorrem com a mesma intensidade de corrente, isto é, a intensidade de corrente anódica é igual à intensidade de corrente catódica, estabelecendo uma situação de estado estacionário. Esta corrente é denominada corrente de

corrosão I_{corr} e é proporcional à velocidade de corrosão do metal no sistema em questão. O potencial correspondente a este ponto é o potencial de corrosão do par E_{corr} .

Ao se estabelecer um sobrepotencial anódico η_a , ou seja:

$$\eta_a = E_{corr} - E_a > 0 \quad (1.6)$$

passa a haver um fluxo de carga I_a , mensurável positivo (corrente anódica), e sobre o metal ocorrem preferivelmente reações de oxidação. Por outro lado quando se estabelece um sobrepotencial catódico, ou seja:

$$\eta_c = E_{corr} - E_c < 0 \quad (1.7)$$

passa a haver um fluxo de carga I_c , mensurável negativo (corrente catódica), e sobre o metal ocorrem preferivelmente reações de redução.

Portanto, ao se medir o potencial de um metal corroendo, o valor obtido será algo entre o potencial do eletrodo metálico e o potencial do eletrodo de referência [GENTIL, 82].

Muitos fatores afetam as reações de corrosão e, portanto, também alteram as características de polarização dos eletrodos. Com ajuda de diagramas $E - I$, Evans explicou uma variedade de fenômenos de corrosão. Quando a polarização ocorre predominantemente nas áreas anódicas, a reação é controlada anodicamente e o diagrama de polarização terá o aspecto semelhante ao da figura 1.9.a. Se a polarização ocorre predominantemente nas áreas catódicas, a reação é então controlada catodicamente, assim o diagrama característico será o da figura 1.9.b. Enfim, se a polarização ocorre, em extensão apreciável, tanto no ânodo quanto no cátodo, tem-se, então, um controle misto, como mostra a figura 1.9.c. [RAMANATHAN, 1995].

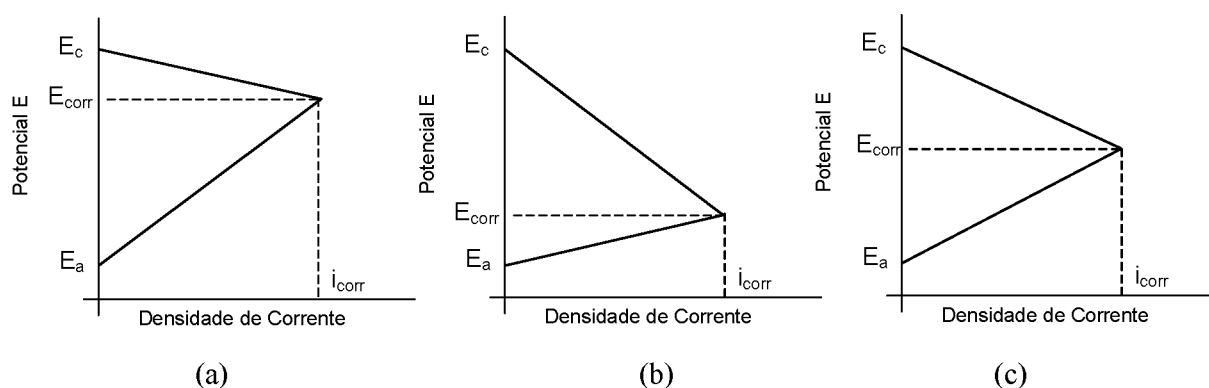


Fig. 1.9: Esquematização da influência dos fatores de controle da reação de corrosão na forma das curvas de polarização (diagrama de Evans): a) reação sob controle anódico; b) reação sob controle catódico; c) reação sob controle misto [RAMANATHAN].

1.3.4 Inibidores de corrosão

Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão [FOFANO].

Os **inibidores catódicos** atuam reprimindo reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de participar na reação catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico.

Os **inibidores anódicos** atuam reprimindo reações anódicas. Funcionam geralmente reagindo com o produto da corrosão inicialmente formado, criando um filme aderente e insolúvel, na superfície do metal, ocasionando a passivação da superfície que, por sua vez, causa a polarização na região anódica.

1.3.5 Parâmetros Eletroquímicos

Quando um potencial E , diferente de E_{corr} , é imposto a um metal através de uma fonte externa e a velocidade da reação é controlada pela etapa eletroquímica lenta que requer uma energia de ativação temos um sobrepotencial η :

$$\eta = E - E_{corr} \quad (1.8)$$

A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação η foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada empiricamente por Tafel [GENTIL, 1982]

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Equação de Tafel}) \quad (1.9)$$

Sejam I_a e I_c respectivamente as correntes anódica e catódica correspondente ao potencial E e β_a e β_c as constantes de Tafel correspondentes. Então podemos escrever:

$$\eta_a = a_a + \beta_a \log I_a \quad (1.10)$$

$$\eta_c = a_c - \beta_c \log I_c \quad (1.11)$$

sendo as constantes de Tafel:

$$a_a = -\beta_a \log i_{corr} \quad (1.12) \qquad \beta_a = 2,303 RT / \alpha nF \quad (1.13)$$

$$a_c = \beta_c \log i_{corr} \quad (1.14) \qquad \beta_c = 2,303 RT / (1-\alpha)nF \quad (1.15)$$

onde: R , F e α , são respectivamente a constante dos gases ideais, a constante de Faraday e o coeficiente de transferência de carga, T é a temperatura de trabalho em °K e n o número de oxidação da espécie eletroativa.

Nota-se que a equação 1.9 tem a forma $y = mx + n$ e uma curva η vs $\text{Log } i$ resulta em uma reta de inclinação β conforme ilustrado na figura 1.10 [MITTELSTÄDT, 1993].

Este diagrama é conhecido como diagrama de Tafel e é uma poderosa ferramenta para avaliação de parâmetros cinéticos da corrosão. A partir do potencial de corrosão são feitas duas varreduras distintas: uma para o sentido catódico e outra para o sentido anódico, medindo para cada sobrepotencial a corrente característica. Assim constroem-se dois ramos independentes que, à medida que a polarização avança, aproxima-se das retas de Tafel previstas na equação 1.9. A extrapolação destas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão I_{corr} .

As relações de Tafel são dependentes de processos ativados puramente por controle de energias de ativação ou controle de transferência de cargas, sendo aplicável apenas no estudo de corrosão uniforme.

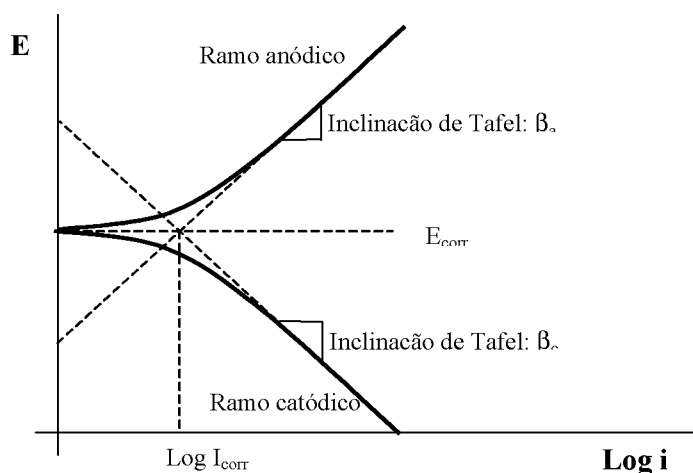


Fig. 1.10: Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico.

1.4 OXIDAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS

Segundo Gentil [GENTIL, 1982], O ferro quando exposto ao ar atmosférico reage com o oxigênio produzindo uma película de óxido cristalino em sua superfície. Este comportamento resulta do fato das reações de oxidação do ferro com o oxigênio serem reações exotérmicas e, portanto, termodinamicamente possíveis. Assim sendo, em temperaturas elevadas, onde o decréscimo da

energia livre é menor, a reação é favorecida cineticamente e a velocidade de oxidação é consideravelmente maior, favorecendo a formação de camadas de óxidos mais espessas em tempos menores.

À temperatura ambiente a película de óxido é muito fina, de difícil visualização. Com o aquecimento esta película cresce e pode-se observar entre certas espessuras uma coloração característica (tons que variam do amarelo, castanho, violeta, azul e preto), resultante da interferência da luz refletida nas superfícies interna e externa da película de óxido. A tabela abaixo apresenta as características [SCULLY, 1975] de filme de óxido formado sobre o ferro a 400°C em diversos tempos de exposição ao ar.

<i>Tempo de oxidação (minutos)</i>	<i>Cor da película</i>	<i>Espessura (μm)</i>
1	Amarela	$4,6 \times 10^{-2}$
1,5	Laranja	$5,2 \times 10^{-2}$
2	Vermelha	$5,8 \times 10^{-2}$
2,5	Violeta	$6,8 \times 10^{-2}$
3	Azul escuro	$7,2 \times 10^{-2}$

Tabela 1 - Características de filme de óxido formado sobre o ferro a 400°C em diversos tempos de exposição ao ar.

A película de óxido de ferro pode apresentar várias fases. Assim, dependendo das condições em que ocorrer a oxidação, a película formada pode ser constituída por até três camadas de óxidos sobrepostas: FeO (wustita), Fe₃O₄ (magnetita) e Fe₂O₃ (hematita), nesta seqüência a partir do substrato (veja figura 1.11). A quantidade de cada um destes constituintes na película de óxido dependerá da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. O constituinte FeO, que forma a camada mais interna da película de óxido, é favorecido com a elevação da temperatura. Porém este óxido é muito instável e com o resfriamento se decompõe segundo a expressão abaixo:



Como exemplo, pode-se citar que em uma película de óxido a 1000°C, sob a pressão de uma atmosfera, a camada de FeO ocupa cerca 95% do total da massa da película, a camada de Fe₃O₄ ocupa 4% e a camada de Fe₂O₃ apenas 1%. Já a uma temperatura abaixo de 570°C, a camada de FeO pode ficar ausente, formando uma dupla camada composta basicamente de Fe₃O₄ e Fe₂O₃. Em temperaturas mais baixas, encontra-se principalmente o Fe₃O₄, com muito pouco Fe₂O₃. [GENTIL, 1982]

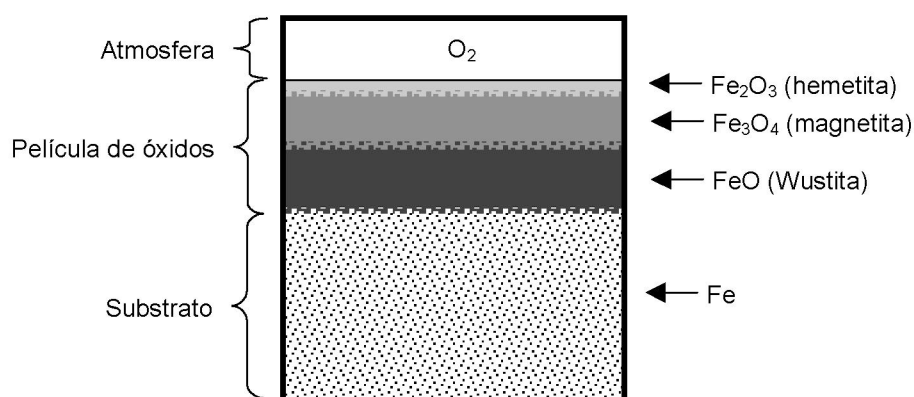


Fig. 1.11. Representação esquemática da película de óxidos. A quantidade de cada um dos constituintes na película de óxido dependerá da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Os limites entre as diferentes camadas apresentam misturas de óxidos devido a interpenetração das camadas.

1.5 OXIDAÇÃO NEGRA

O processo conhecido industrialmente por oxidação negra consiste em produzir um filme de óxido preto uniforme e aderente o qual apresenta uma proteção média, contra a corrosão.

Este processo é utilizado no tratamento de peças ferrosas tais como: fixadores, engrenagens, componentes de máquinas, moldes, etc.

O acabamento reduz a reflexão da luz nas peças minimizando a fadiga ocular. O brilho do filme de óxido depende do estado da superfície da peça. Superfícies polidas produzirão filmes pretos brilhantes; superfícies foscas permanecerão foscas após o tratamento. Embora o filme propicie uma proteção média, após a oxidação deve ser feito um tratamento com óleo, cera ou verniz, para aumentar a resistência à corrosão em peças que forem expostas a ambientes externos.

A oxidação negra pode ser obtida por processos térmicos e ou químicos. No primeiro caso, a camada de óxido é obtida pelo aquecimento da peça a temperaturas em torno de $400\text{ }^\circ\text{C}$, permitindo que a superfície reaja com o ar atmosférico, até formar a camada de óxido com a aparência desejada. A peça então é resfriada ao ar ou num banho de óleo.

Pelo método químico a oxidação negra é obtida mergulhando-se a peça em uma série de banhos químicos que produzirão o filme de óxido. Existem comercialmente, diversas patentes industriais para este processo. Apesar deste processo ser mais prático e eficiente que a oxidação térmica, possui o inconveniente de produzir rejeitos químicos uma vez que utiliza soluções altamente alcalinas no banho de oxidação [FOLDES, 1973].

2 TECNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo consiste na descrição das técnicas e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. A seção 2.1 descreve em detalhes o processo de tratamento de superfície das amostras (nitretação e oxidação a plasma). A seção 2.2 descreve os procedimentos e a aparatos utilizados na caracterização eletroquímica das amostras. Na seção 2.3 temos a descrição do ensaio de corrosão acelerado por câmara de névoa salina (Salt-Spray).

2.1 NITRETAÇÃO E OXIDAÇÃO A PLASMA DAS AMOSTRAS

2.1.1 Equipamento utilizado

Para a nitretação das amostras foi utilizado o reator de nitretação a plasma do Departamento de Física da UDESC – Joinville. O aparato consiste de uma campânula (câmara de descarga), um sistema de vácuo, um sistema de alimentação de gás e uma fonte de alta tensão (alimentação elétrica). A figura 2.1 representa o modelo esquemático deste reator:

A campânula (3), construída em aço inoxidável ABNT/SAE 304, consiste de um corpo tubular, medindo 320 mm de diâmetro por 320 mm de altura, uma base e uma tampa. O conjunto é fixado sob a ação do próprio vácuo produzido na campânula quando em uso. A estanqueidade do sistema é assegurada por juntas de vedação de silicone. Três janelas de inspeção dotadas de lentes de vidro boro-silicato, localizadas uma na tampa e duas na parede lateral do corpo da campânula, permitem a inspeção visual do plasma.

Dentro do reator, um porta-amostras adequado (6) permite a fixação das amostras a serem tratadas (7). Um termopar, alojado internamente a este porta amostras, é ligado a um voltímetro de alta impedância (15), que permite a medição da temperatura de trabalho por escala de equivalência.

O sistema de vácuo consiste de uma bomba de vácuo mecânica (16) conectada ao reator por uma válvula de esfera (10) que auxilia na manutenção da pressão do reator. O monitoramento da pressão é feito através de um pressostato (14) conectado ao reator e a um medidor de pressão tipo Pirani.

O sistema de alimentação do gás consiste de um reservatório (1) onde é preparada a mistura gasosa usada no tratamento. Uma válvula agulha (8) assegura um fluxo de gás apropriado ao processo.

A fonte de alta tensão consiste de um transformador Varivolt, que controla a tensão de entrada de um transformador. Na saída do transformador, a tensão é pulsada e pode chegar a 1000V. A corrente e a tensão de trabalho são monitoradas respectivamente com o auxílio de um amperímetro (13) e um voltímetro (12).

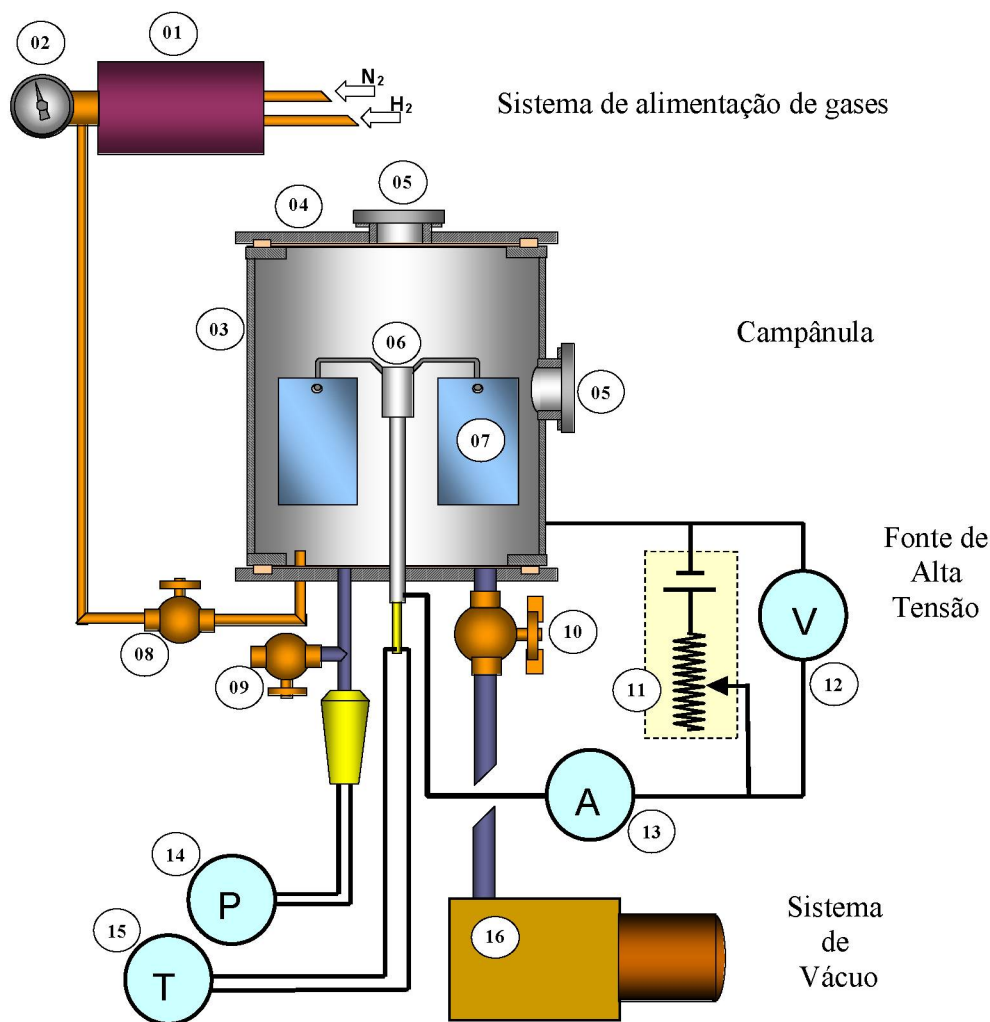


Fig. 2.1: Esquema do reator de nitretação a plasma utilizado para a preparação das amostra

- | | |
|---|---|
| 1. câmara misturadora | 9. válvula de entrada de ar (descompressão) |
| 2. manômetro de controle da pressão de admissão | 10. válvula de evacuação da campânula |
| 3. campânula | 11. fonte |
| 4. tampa de acesso | 12. voltímetro de controle da tensão do plasma |
| 5. janela de inspeção | 13. amperímetro de controle da corrente do plasma |
| 6. porta amostras | 14. pressostato |
| 7. amostra | 15. termopar |
| 8. válvula agulha para controle do fluxo de gás | 16. bomba de vácuo |

2.1.2 Preparação das amostras

2.1.2.1 Corte das amostras

As amostras obtidas de uma chapa fina laminada a frio de aço ABNT/SAE 1008 com 0,8 mm de espessura, foram cortadas em uma guilhotina hidráulica nas dimensões de 74 x 125 mm, conforme a norma ABNT NBR 8094 [ABNT, 1983]. Um furo de 3,5 mm de diâmetro executado em uma das bordas permite a fixação da placa no porta-amostras do reator. Os cantos vivos e rebarbas são removidos com uma lima.

2.1.2.2 Limpeza das amostras

As peças antes de serem nitretadas, foram lixadas com uma lixa número 600, lavadas com acetona e pentacloroetileno e secadas com ar quente. Tão logo concluído este processo, as peças são introduzidas no reator e em seguida é produzido o vácuo para minimizar o efeito da oxidação atmosférica sobre a superfície.

A etapa seguinte consiste na limpeza superficial das amostras por descarga elétrica com hidrogênio. Na câmara evacuada (6×10^{-2} mbar), o hidrogênio é introduzido a uma baixa pressão (cerca de 1 mbar). Em seguida é aplicada uma voltagem negativa no cátodo até a formação da descarga luminescente. Então, em plasma de H_2 , durante 15 minutos é feita a eliminação de óxidos e resíduos dos solventes utilizados na limpeza por bombardeamento iônico.

2.1.2.3 Nitretação das amostras.

Concluída a limpeza, desliga-se a tensão aplicada ao cátodo e o hidrogênio é substituído pela mistura nitretante. Para este trabalho optou-se por misturas ricas em nitrogênio (80 e 90%) com o objetivo de favorecer a formação da camada de compostos. O fluxo da mistura e a pressão no reator (1,5-5,0 mbar) são definidos pelo ajuste sincronizado da válvula de controle de fluxo de gás e da válvula de evacuação da campânula (componentes 8 e 10 da figura 2.1) e monitorado pelo pressostato. Aplica-se então, gradativamente, a tensão entre o ânodo e o cátodo até atingir o regime de descarga luminescente anormal. A partir daí, a cada incremento de voltagem ($\pm 20V$) aguarda-se um intervalo de tempo de ± 1 min para que a descarga e a temperatura se estabilizem.

Atingida a temperatura desejada, a descarga permanece estável, necessitando eventualmente, de pequenos ajustes na tensão do cátodo para manter a amostra na temperatura desejada.

A última etapa do tratamento consiste no desligamento da fonte de potência e resfriamento das amostras. Nas amostras nitretadas o resfriamento é feito a “vácuo” (5 mbar) no interior da câmara, até se atingir temperaturas baixas o suficiente para que a câmara possa ser aberta sem risco de oxidação das amostras. As amostras, classificadas em lotes segundo os parâmetros de nitreção, estão discriminadas na tabela 2.

Tabela 2 - Amostras Nitretadas.

Lote	Mistura	Temperatura	Tempo	Resfriamento
A1	80% N ₂ + 20% H ₂	360°C	90 min	a vácuo
A2	80% N ₂ + 20% H ₂	400°C	90 min	a vácuo
A3	80% N ₂ + 20% H ₂	450°C	90 min	a vácuo
A4	80% N ₂ + 20% H ₂	560°C	25 min	a vácuo
B1	90% N ₂ + 10% H ₂	350°C	120 min	a vácuo
B2	90% N ₂ + 10% H ₂	400°C	120 min	a vácuo
B3	90% N ₂ + 10% H ₂	450°C	60 min	a vácuo
B4	90% N ₂ + 10% H ₂	500°C	30 min	a vácuo
B5	90% N ₂ + 10% H ₂	550°C	30 min	a vácuo
B6	90% N ₂ + 10% H ₂	600°C	30 min	a vácuo
B7	90% N ₂ + 10% H ₂	600°C	10 min	ao ar

2.1.2.4 Pós-oxidação das amostras.

Após a nitreção, amostras dos lotes A1, A2 e A3 juntamente com amostras de aço in natura (sem tratamento) foram reintroduzidas no reator com o objetivo de gerar uma camada de óxido negro na superfície. Em um processo semelhante ao de nitreção, as amostras foram oxidadas a plasma, usando como mistura gasosa o próprio ar atmosférico, à pressão média de 1,5 mbar e temperatura de 400°C, durante 10 minutos. O resfriamento das amostras foi feito ao ar, abrindo-se a válvula de descompressão, liberando-se a entrada do ar atmosférico para dentro do reator. A família das amostras oxidadas e nitretadas pós-oxidadas estão discriminadas, com seus respectivos parâmetros de processo, na tabela 3.

Tabela 3. Amostras oxidadas e nitretadas pós-oxidadas.

Lote	Tratamento	Mistura	Temperatura	Tempo	Resfriamento
C1	Nitretação	80% N ₂ + 20% H ₂	360°C	90 min	a vácuo
	Oxidação	Ar atmosférico	410°C	10 min	ao ar
C2	Nitretação	80% N ₂ + 20% H ₂	400°C	90 min	a vácuo
	Oxidação	Ar atmosférico	410°C	10 min	ao ar
C3	Nitretação	80% N ₂ + 20% H ₂	450°C	90 min	a vácuo
	Oxidação	Ar atmosférico	410°C	10 min	ao ar
C4	Oxidação	Ar atmosférico	410°C	10 min	ao ar

2.2 ENSAIOS DE CORROSÃO

2.2.1 Técnicas eletroquímicas

2.2.1.1 Ensaio de potencial de corrosão em função do tempo

Este ensaio tem por finalidade fornecer informações prévias do comportamento de estabilização química das amostras frente às soluções de trabalho. O processo consiste basicamente em monitorar a evolução (ou regressão) espontânea do potencial de corrosão (E_{corr}) das amostras em relação a um eletrodo de referência “ER” em função do tempo⁴, com auxílio de um voltímetro e um cronômetro montados conforme representação esquemática abaixo (figura 2.2). A leitura se inicia no instante em que a amostra é mergulhada na solução. Os valores medidos são registrados em uma tabela para posterior plotagem. Este procedimento fornece informações quanto à tendência de corrosão ou passivação do material no meio, mas não pode ser tomado como parâmetro de taxa de corrosão sem conhecer as características eletroquímicas do material [MITTELSTÄDT, 1993].

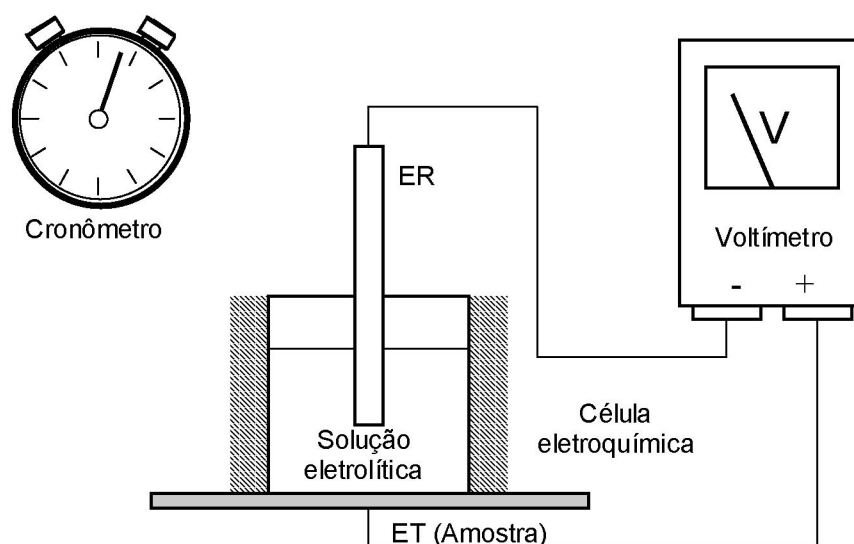


Fig. 2.2: Diagrama esquemático da célula eletroquímica usada no ensaio de potencial de corrosão x tempo. ER é o eletrodo de referência e ET é o eletrodo de trabalho, ou seja, a própria amostra a ser analisada.

⁴ Neste trabalho foi adotado um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

2.2.1.2 Ensaios potenciodinâmicos

Por este ensaio é possível obter informações da natureza cinética e termodinâmica para um processo redox de um sistema metal/solução. Consiste em avaliar as propriedades eletroquímicas da amostra frente a solução de trabalho pela observação do comportamento da densidade de corrente com polarização do eletrodo de trabalho E_T .

Para este ensaio utiliza-se uma célula de três eletrodos. A montagem desta célula, representada esquematicamente na figura 2.4, consiste em um eletrodo de trabalho " E_T " (amostra a ser analisada), um contra-eletrodo de platina " C_E ", e um eletrodo de referência de calomelano " E_R ". Para reduzir ao mínimo a queda ôhmica da solução, utiliza-se o E_R dentro de um capilar de Luggin. O fornecimento e controle do potencial de polarização são feitos através de um potenciostato/galvanostato modelo 173 da EG&G Princeton Applied Reserctch "PARC" acoplado a um programador (rampa) modelo 175 EG&G para permitir a varredura de potencial em velocidades preestabelecidas. Para registrar os resultados, utilizou-se um registrador gráfico x-y e x-t da Hewlett Packard (HP), capaz de plotar uma curva $E \times I$ durante o processo. A montagem desta célula é representada esquematicamente na figura 2.4.

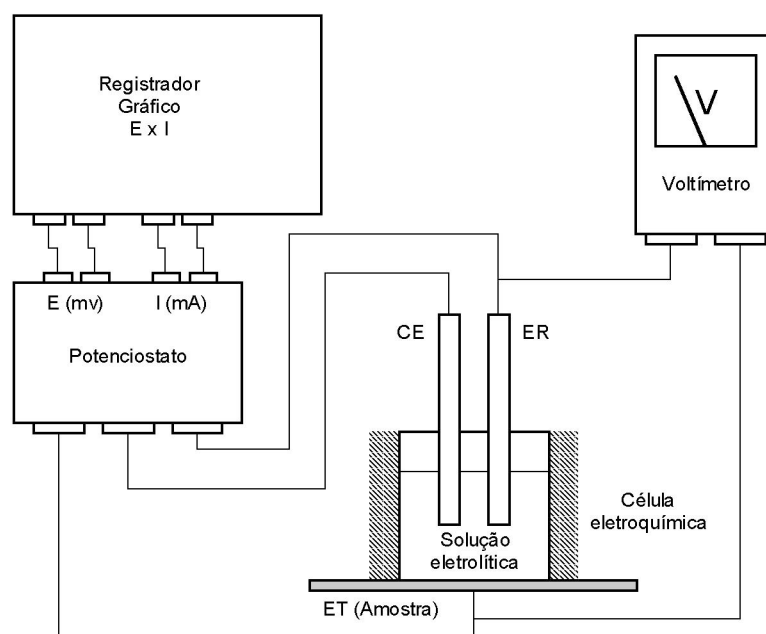


Fig. 2.4: Diagrama esquemático da célula eletroquímica usada nos ensaios potenciodinâmicos e potenciostáticos. E_R é o eletrodo de referência, C_E é o contra eletrodo e E_T é o eletrodo de trabalho (amostra).

Pela técnica da potenciodinâmica reversa é possível prever a formação da corrosão por pite nas amostras no meio em estudo.

Partindo do potencial estacionário E_{est} , faz-se a varredura potenciodinâmica anódica (no sentido positivo) a uma velocidade de varredura constante v_v , até que um grande aumento da densidade de corrente ocorra. Então o sentido da varredura é invertido para o sentido catódico de modo a retornar ao valor do potencial inicial. A figura 2.5 ilustra uma curva potenciodinâmica reversa típica: Na curva da varredura anódica (linha contínua) observamos inicialmente a polarização na zona ativa, caracterizada por um crescimento acentuado da densidade de corrente, mas, depois de alcançar certo valor de potencial aplicado (potencial de Flade), ocorre a passivação. A passivação é devida a dois fatores: 1 - o produto da solubilidade de um hidróxido é atingido ou 2 - há mudança estrutural num filme hidróxido já existente numa forma porosa e que muda para a forma não porosa. [BRETT, 1993]. Ao atingir um potencial muito elevado, pode iniciar a ruptura e a degradação do filme passivador dissolvendo-o na solução. A curva, então, sofre um aumento abrupto da corrente caracterizando o fenômeno chamado de transpassivação. Juntamente com a transpassivação pode aparecer um ataque localizado e o potencial no qual inicia esse ataque pode ser definido como sendo o potencial de pites (E_{pit}). Quando pites ocorrem na varredura anódica (sentido inicial), a varredura reversa pode traçar um “loop” de histerese. O potencial correspondente ao ponto no qual a curva da varredura reversa cruza a curva da varredura anódica fechando o “loop” é chamado de potencial de proteção (E_{prot}). Em geral quanto maior o valor de E_{pit} , menor é a tendência do material sofrer ataque por pites. Se $E_{pit} = E_{prot}$ haverá pouca tendência à formação de pites. Se $E_{pit} < E_{prot}$, então não haverá tendência ao ataque por pite. Se $E_{pit} > E_{prot}$ então o ataque por pite pode ocorrer. Muitas vezes a magnitude do “loop” de histerese também é um indicativo da susceptibilidade a pites. Quanto maior o “loop” maior a susceptibilidade. [MITTELSTÄDT, 1993]

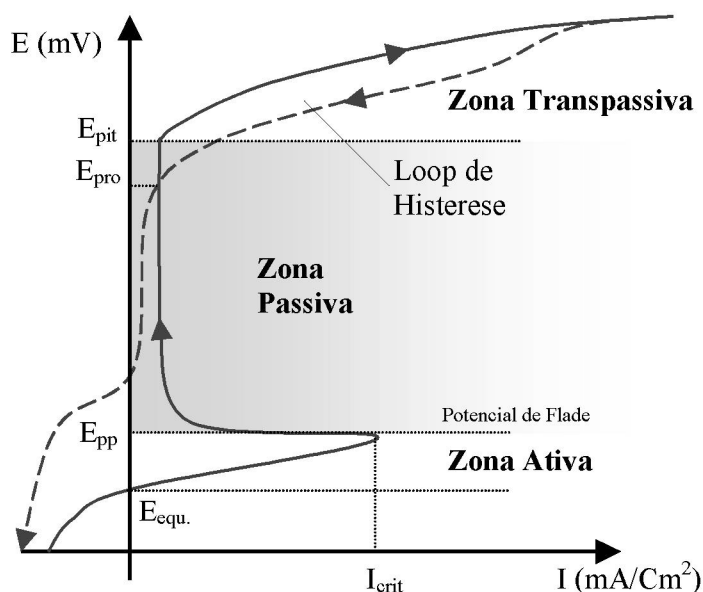


Fig. 2.5: Diagrama esquemático de uma curva potenciodinâmica reversa.

Neste trabalho, para a determinação das curvas potenciodinâmicas reversas das amostras, foi adotado o mesmo aparato utilizado na voltametria linear (fig. 2.4).

2.2.1.3 Ensaio Potenciostático

O ensaio potenciostático é um procedimento complementar aos ensaios potenciodinâmicos. Os valores de E_{pit} e o E_{pro} têm uma forte dependência com a velocidade de varredura do potencial. Este problema está relacionado a vários aspectos de ordem cinética dos fenômenos que ocorrem nesta região, tais como o tempo necessário para a indução de pites e a velocidade de repassivação. [MITTELSTÄDT, 1993]. Tais fatos impõem certas limitações aos ensaios potenciodinâmicos. O ensaio potenciostático busca contornar este problema, mostrando o comportamento da amostra com o tempo sob determinado potencial.

Este ensaio consiste na monitoração do comportamento da densidade de corrente, em função do tempo, na amostra sujeita a potenciais constantes previamente definidos. Geralmente são tomados valores de potenciais na região do E_{prot} e E_{pit} , determinados pelas curvas potenciodinâmicas. [MITTELSTÄDT, 1993]

Como não é possível determinar com exatidão os potenciais críticos E_{prot} e E_{pit} na curva, analisa-se pontos anterior e posteriormente próximos à região da curva aonde se manifesta o fenômeno.

As curvas da corrente em função do tempo para estes potenciais críticos, serão determinadas pelo método de aproximação com base nas curvas analisadas.

2.2.2 Células eletroquímicas:

Para a realização dos trabalhos foram construídos dois tipos de células eletroquímicas:

A primeira célula, que chamaremos de **célula tipo A**, consiste de um copo de poliestireno de 50ml (do tipo descartável), fixado pelas bordas sobre a amostra com cola epóxi-poliâmida marca Araldite[®] cura lenta, deixando a superfície a ser analisada exposta dentro do copo conforme esquematizado na figura 2.5. O fundo do copo é removido com acetona antes da montagem para permitir a introdução da solução e dos eletrodos na célula.

Este aparato, muito usado em estudos eletroquímicos de chapas e peças planas de grande porte, tem a vantagem de não necessitar cortar a amostra para a confecção de corpos de prova, reduzindo o seu manuseio e, conseqüentemente, a probabilidade de danos ou contaminações na superfície. O baixo custo e a facilidade de fabricação, também viabiliza a construção de células independentes para cada amostra, o que confere maior rendimento no processo, uma vez que torna-se possível analisar várias amostras de forma seriada, ou seja, enquanto aguarda-se o tempo de medição do potencial em uma amostra analisa-se uma outra. A economia de solução, cerca de 15 ml por amostra, também é um fator positivo neste tipo de célula eletroquímica.

As desvantagens deste tipo de célula são a demora de secagem da cola (cerca de 24 horas). Este fato impõe restrições na análise de materiais altamente reativos com o ar atmosférico, uma vez que a superfície da amostra deve ser preparada antes da colagem; como a célula é fixa e utiliza grande área da amostra, este tipo de aparato, torna-se inconveniente para analisar pontos diferentes de uma mesma amostra, pois a célula é destruída ao ser removida da amostra .

Para os ensaios que demandam da utilização contínua do equipamento, foi utilizada a célula eletroquímica representada na figura.2.6 que chamaremos de **célula tipo B**. Este tipo de célula, também dispensa o corte da amostra, mas por ser mais laboral e cara, permite o ensaio de apenas uma amostra de cada vez. No entanto, é possível analisar facilmente diversos pontos da amostra, uma vez que a preparação da mesma é simples, rápida e segura.

A célula é composta de três partes: Corpo, tampa e sistema de fixação da amostra.

O corpo, confeccionado em PVC, possui um furo passante cujo lado superior é a abertura por onde são colocados a solução e os eletrodos de referência. O lado inferior do furo expõe a

amostra constituindo o eletrodo de trabalho. Um anel de borracha (O'ring) garante a vedação do sistema e a uniformidade da área a ser ensaiada.

O lado externo do corpo possui uma aba com dois furos roscados onde está montada a barra de fixação, que por sua vez possui um parafuso central com um mordente rotular, cuja finalidade é fixar a amostra na célula. A tampa, também de PVC, possui orifícios por onde são introduzidos e fixados os eletrodos.

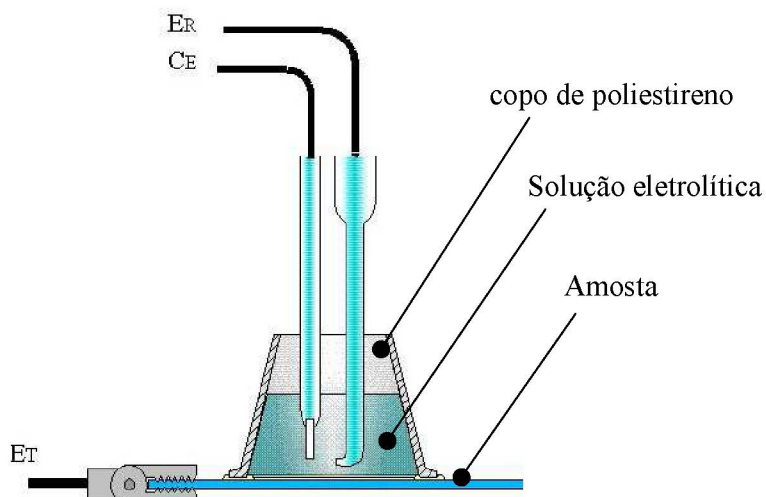


Fig. 2.5: Representação esquemática da célula eletrolítica Tipo A, onde Et, Er e Ce são respectivamente as conexões do eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e do contra eletrodo.

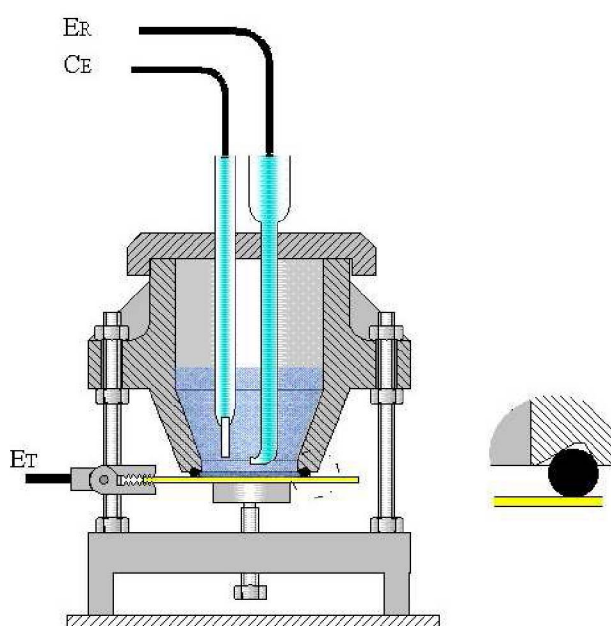


Fig. 2.6: Representação esquemática da célula eletrolítica Tipo B, onde Et, Er e Ce são respectivamente as conexões do eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e do contra eletrodo

2.2.3 Soluções eletrolíticas utilizadas:

O comportamento de um determinado material face à corrosão depende do meio e das condições de exposição. Em geral, ao se realizar um ensaio de corrosão procura-se utilizar soluções eletrolíticas que reproduzam o meio no qual o material será utilizado, normalmente usando condições extremas de agressividade. Muitas vezes, porém, certas informações somente são obtidas em processos mais lentos. Neste caso, soluções eletrolíticas menos agressivas se fazem mais interessantes.

Seja qual for o tipo da solução de trabalho escolhida, é importante que se atente à reprodutibilidade dos ensaios, exercendo rigoroso controle na preparação e manipulação das soluções. Fatores como concentração de reagentes e contaminantes, pH da solução, temperatura de trabalho, entre outros, devem ser monitorados e registrados

Para os ensaios eletroquímicos deste trabalho, foram utilizadas duas soluções:

- Solução de Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3); 0,75 M; pH=8,5.
- Solução de Sulfito de Sódio (Na_2SO_3); 50g/l; pH=9,7.

O Na_2SO_3 nesta solução atua como inibidor da reação catódica que atua dificultando o equilíbrio da reação de redução do oxigênio.

O uso da solução de Bicarbonato de sódio tem como objetivo, simular o comportamento das amostras nitretadas em um ambiente de agressividade similar ao ar atmosférico. O uso da solução de sulfito tem como objetivo, verificar o comportamento das amostras em presença de um inibidor (simulando um ambiente com pouca agressividade ou ambiente confinado).

2.2.4 Câmara de névoa salina (salt-spray)

Ensaio de corrosão em câmaras de névoa salina (salt-spray) são amplamente utilizados pela indústria para avaliação da corrosão em materiais.

Neste ensaio as amostras são confinadas a uma câmara de salt-spray e submetidas a uma atmosfera de névoa salina durante um período que pode variar de 2 a 1000 horas. A névoa salina é obtida pela pulverização contínua ou cíclica de uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) com concentração de 5(\pm 1)%, pH entre 6,5 a 7,3, sob uma temperatura de 35(\pm 2)°C. O ensaio visa reproduzir de forma bastante severa, porém controlada, uma atmosfera marinha de modo a

acelerar a corrosão das amostras. A avaliação é feita através de controle visual ou pela medição da perda de massa através de pesagem.

Cuidados especiais no preparo da câmara são tomados para evitar gotejamento ou pulverização direta sobre as amostras. Parâmetros para a construção destas câmaras, preparação das amostras, execução do ensaio e tratamento dos resultados, são determinados por normas estabelecidas por diversas organizações normalizadoras. No Brasil os ensaios de corrosão por exposição à névoa salina, em materiais metálicos revestidos e não revestidos é normalizado pela ABNT NBR 8094 [ABNT, 1983], no entanto a norma mais conhecida é a ASTM C117-90 salt-spray (fog) testing [ASTM, 1990].

Este ensaio tem severas limitações, pois os produtos da corrosão se espalham e impedem uma análise quantitativa. Além disto, é considerado um ensaio destrutivo e muito demorado [MAUL].

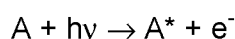
Para este trabalho, as amostras nitretadas foram confinadas a câmara de salt spray durante 96 horas. Após o ensaio as amostras foram cuidadosamente removidas e lavadas em água corrente, a fim de eliminar os depósitos de sal da superfície. A secagem é feita imediatamente após a limpeza. Em seguida deve ser efetuada uma cuidadosa avaliação quanto a extensão da corrosão e de outras falhas.

Para o ensaio de Névoa Salina (salt-spray), foi utilizado uma solução aquosa de 5% de NaCl com pH=7 conforme a norma ABNT NBR 8094 [ABNT, 1982].

2.3 XPS - ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO DE RAIOS-X

A Espectroscopia de fotoemissão de raios-x, conhecida também por XPS (“X-Ray Photoelectron Spectroscopy”), constitui uma importante técnica de estudo na engenharia de superfícies, sendo que uma grande quantidade de informações pode ser obtida através do estudo da forma da linha do espectro de foto-emissão. [SIERVO, 1998]

O processo de XPS desenrola-se em 3 passos, ilustrados na figura 2.7. No primeiro passo, um feixe de raios-X bombardeia a superfície da amostra ionizando átomos da superfície. A ionização destes átomos se dá quando um elétron, ao absorver a energia $h\nu$ do fóton de raios-X incidente, é liberado deixando o átomo em estado excitado, ou seja;



No segundo passo ocorre a desexcitação do átomo com o rearranjo eletrônico de modo que a lacuna inicialmente formada seja preenchida com um dos elétrons de um dos níveis mais

externos; finalmente, no terceiro passo, para compensar o balanço energético dos processos acima, dois fenômenos podem acontecer (ignorando outros processos menos prováveis): a fluorescência de raios-X ou a emissão de um terceiro elétron, o elétron Auger.

No primeiro caso, o elétron de um nível mais alto de energia, ao ocupar a vaga deixada pelo o fotoelétron, imite um fóton de raio-X; e no segundo caso a energia emitida pelo elétron ao ocupar a vaga deixada pelo fotoelétron, é absorvida por outro elétron, o elétron Auger, que também é liberado da superfície da amostra para o vácuo onde poderá ser detectado e mensurada sua energia. [SIERVO, 1998] [GOMES, 1977] [OHRING,1992]

Cada elemento químico emite elétrons Auger com energias cinética bem definida, o que permite a sua fácil identificação. A área de diferentes picos, nos espectrogramas de XPS, é por sua vez, proporcional à concentração atômica do elemento. Assim o processo permite a caracterização química de uma superfície sólida com grande precisão. O XPS é sensível a todos os elementos da tabela periódica, com exceção do Hélio e do Hidrogênio.

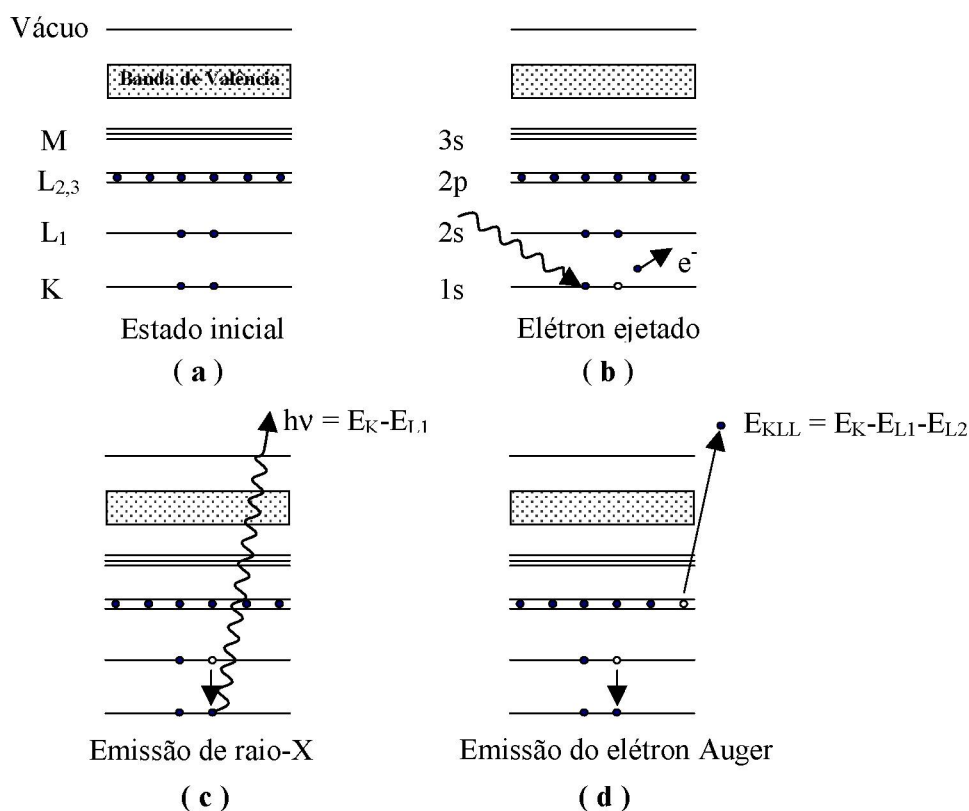


Fig. 2.7: Esquema de transição de energia do elétron em um átomo:

(a) estado inicial; (b) um fóton de raio-X incide sobre a amostra e um elétron da camada K é ejetado. A lacuna produzida é ocupada por um elétron da camada L que para manter o equilíbrio energético, pode: (c) liberar um outro fóton de raio-X ou (d) ceder energia para a ejetar um elétron Auger.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente pelas técnicas eletroquímicas, ensaios de corrosão e técnica de caracterização de superfície, no que diz respeito às diferentes condições de tratamento da superfície. Amostras nitretadas em diferentes temperaturas, assim como amostras oxidadas e nitretadas pós-oxidadas, são avaliadas comparativamente quanto ao seu desempenho frente à corrosão.

3.1 CARACTERIZAÇÃO POR TÉCNICA DE SUPERFÍCIE

3.1.1 XPS - Espectroscopia de fotoemissão de raios-x

Através do XPS é possível analisar a superfície das amostras tratadas para identificar a composição provável da superfície: Na figura 3.1 observamos os picos que caracterizam os principais elementos da superfície das amostras. Nota-se que apenas a amostra nitretada apresenta nitrogênio, caracterizando a presença de nitretos na superfície. A presença do oxigênio é observada nos espectrogramas de todas as amostras. Como termodinamicamente a combinação do oxigênio com o ferro é bastante favorável, podemos concluir que o oxigênio quantificado no ensaio deve estar combinado em forma de óxido de ferro. A tabela 4 mostra a composição calculada para cada amostra. Observe que o nitreto ϵ - Fe_{2-3}N , identificado na superfície da amostra B3, corresponde ao tipo de nitreto esperado para os parâmetros de nitretação utilizados. A ausência de nitrogênio no espectrograma da amostra nitretada pós-oxidada, demonstra que o filme de óxido gerado sobre a superfície nitretada é bastante uniforme. O mesmo não se pode dizer da superfície da amostra apenas nitretada, pois nestas amostras o XPS revela a presença de óxidos formados pela ação atmosférica sobre a superfície nitretada. Este fato revela a existência de ferro livre na superfície nitretada. Imperfeições e porosidade na camada de nitretos também podem ter contribuído na formação de óxidos, uma vez que as mesmas podem permitir a comunicação da superfície com o substrato.

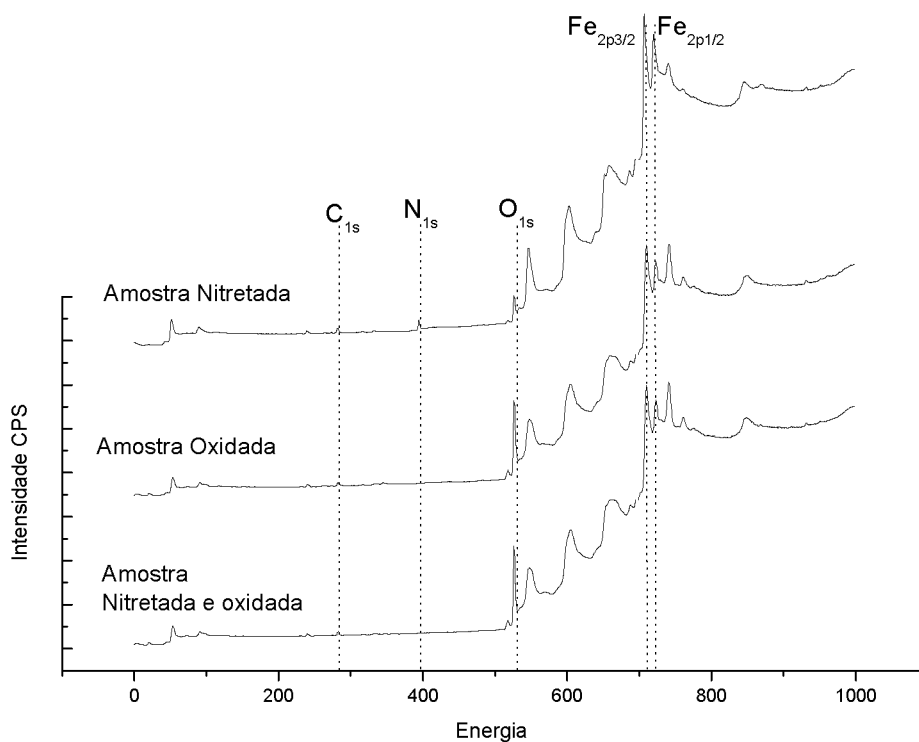


Fig. 3.1: Espectroscopias de XPS após limpeza por pulverização de argônio (sputtering): amostra nitretada a plasma a 360°C durante 90 min. amostra oxidada a plasma e amostra nitretada e oxidada a plasma (vide amostras A1, C1 e C4 na tabela 3 e 4)

Elemento	Quantidade atômica na superfície (%)		
	Nitretada	Nitretada e oxidada	Oxidada
C _{1s}	16,985	10,161	9,617
O _{1s}	16,977	54,431	59,329
Fe _{2p3/2}	50,061	35,409	31,054
N _{1s}	15,978	-	-
Composição da superfície estimada	Fe _{2,3} N + Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe _(1,9) O

Tabela 4 - Quantificação atômica na superfície das amostras por XPS após limpeza por pulverização de argônio (sputtering).

3.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

3.2.1 Potencial de Corrosão em função do tempo

Neste ensaio são analisadas as evoluções dos potenciais de corrosão de amostras de aço SAE 1008 nos estados in natura, oxidado, nitretado a 360, 450 e 560°C e nitretado pós-oxidado, frente às soluções de sulfito de sódio (Na_2SO_3) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3).

3.2.1.1 Amostras de Aço SAE 1008 in natura.

O comportamento de uma amostra de aço SAE 1008 in natura, frente às soluções de trabalho, é observado no gráfico da fig. 3.2: A diferença de potenciais na região de estabilização entre as duas curvas dessa Figura, está relacionada com a ação do sulfito como efeito polarizante na reação de redução do oxigênio, devido ao efeito sequestrante de oxigênio.

A curva “A” obtida da amostra em solução de sulfito revela a reação catódica como processo determinante. Este fato deve-se à migração das espécies produzidas durante as reações eletroquímicas existentes na interface eletrodo/solução. A rápida evolução do potencial para valores mais negativos, observada no início da curva, deve-se possivelmente à redução de um fino filme de óxido pré-existente. Este filme é formado na superfície da amostra quase que imediatamente após o lixamento pela ação da atmosfera sobre a superfície nua do metal.

Ao submetermos a amostra à solução de bicarbonato (curva “B”), observa-se, como processo determinante, a formação do filme de óxido sobre a superfície. Este filme produz uma queda ôhmica, à medida que cresce, causando uma evolução do potencial a valores mais positivos com o decorrer do tempo.

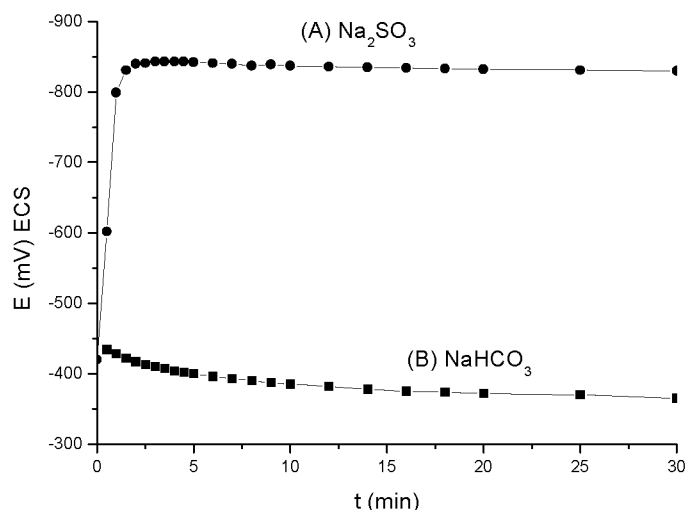


Fig. 3.2: Curvas de potenciais de corrosão em diferentes soluções eletrolíticas de amostras de Aço SAE 1008 in natura (sem tratamento).

3.2.1.2 Amostras oxidadas a plasma:

Dada às condições termodinâmicas do processo de oxidação a plasma (ver tabela 3, amostra C4), a camada de óxido térmico depositada na amostra é relativamente espessa criando uma barreira de proteção significativa para o aço frente às soluções eletrolíticas utilizadas neste trabalho. Este fato eleva o potencial de corrosão a valores mais nobres como se pode constatar ao se comparar as curvas de potenciais de corrosão da amostra de aço in natura (fig 3.2) com as curvas de potenciais de corrosão de uma amostra de aço oxidado a plasma (fig.3.3). A diferença de potencial entre as curvas existente na região de estabilização, refere-se ao mesmo fenômeno já comentado na Fig.3.2, sobre a ação do sulfito como sequestrante de oxigênio.

Na curva “A” da figura 3.3 verifica-se que a amostra oxidada quando imersa na solução de sulfito tem inicialmente um potencial próximo de zero. Este potencial evolui lentamente para valores mais negativos, enquanto é destruída uma camada de óxido residual produzida pela ação atmosférica, até estabilizar-se em torno de -600 mV vs ECS. Este valor de potencial é mais nobre que o valor de -800mV vs ECS encontrado para o ferro in natura para a mesma solução.

Na solução de bicarbonato, foi obtido um potencial de corrosão estável de -250 mV vs ECS para as amostras oxidadas, que também é superior ao desempenho da amostra in natura, que apresentaram um Potencial de corrosão em torno de -400mV vs ECS.

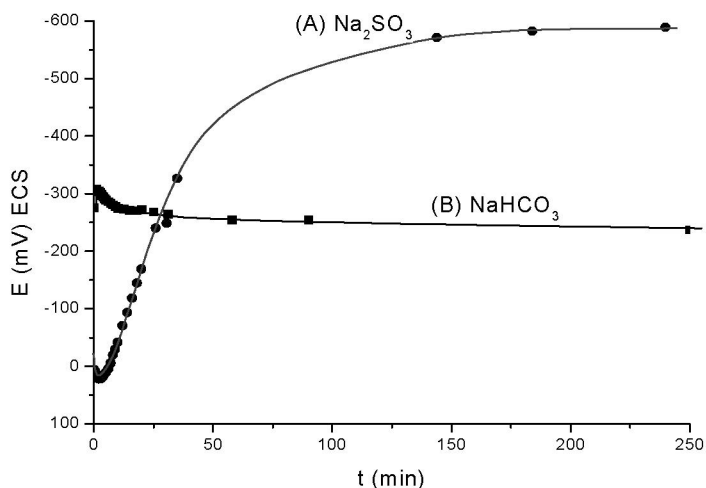


Fig. 3.3. Curvas de potenciais de corrosão em diferentes soluções eletrolíticas de amostras de aço SAE 1008 oxidado a plasma à 410 °C por 10 min

3.2.1.3 Amostras nitretadas a plasma

Conforme comentado na subseção 1.2.4, os parâmetros de processo definem a composição da camada de nitreto. Nitretação a baixa temperatura produz na superfície do ferro, uma fina camada de compostos predominantemente constituída por nitretos tipo ϵ (Fe_{2-3}N). Por outro lado, altas temperaturas de nitretação favorecem a formação de camadas mais espessas predominantemente compostas por nitretos do tipo γ' (Fe_4N) e γ' +nitroferrita.

Para caracterizar o potencial de corrosão do aço SAE 1008 apenas nitretado, foram usadas quatro amostras nitretadas em uma atmosfera de 80 vol.% N_2 + 20 vol.% H_2 sob diferentes condições:

Amostra A1: Nitretado a 360° C durante 90 minutos

Amostra A3: Nitretado a 450° C durante 90 minutos

Amostra A4: Nitretado a 560° C durante 25 minutos

Os desempenhos destas amostras frente às soluções de trabalho, no tocante à variação do potencial de corrosão em função do tempo, estão representadas nas figuras 3.4.a e 3.4.b:

A camada de nitreto oferece uma barreira protetora resultando em uma queda ôhmica e portanto os potenciais de corrosão iniciais das amostras nitretadas geralmente possuem valores mais positivos do que os potenciais da amostra in natura. Nota-se que a amostra nitretada a 360°C, parâmetro que favorece a formação de uma camada mais rica em nitrogênio, apresenta valor de potencial mais positivo do que na amostra nitretada a 560°C, parâmetro que favorece a formação

de camadas mais pobre em nitrogênio. Isto nos leva a conclusão de que aumentando a temperatura de nitretação de modo a inibir a formação da camada ϵ , diminui o efeito de barreira contra a corrosão da camada nitretada.

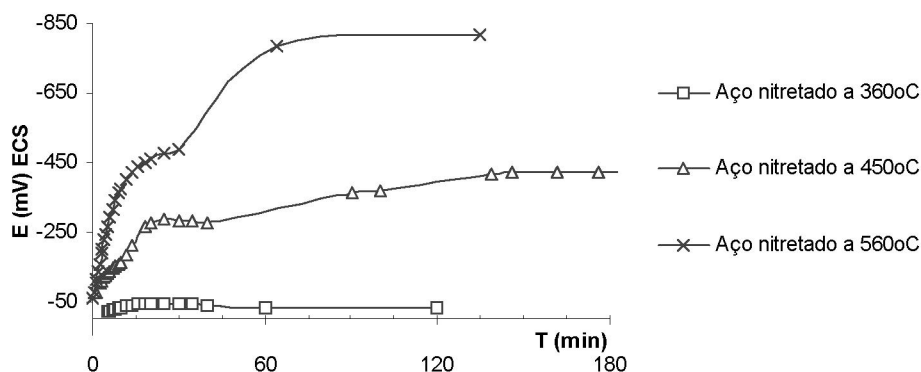


Fig. 3.4.a: Curvas de potenciais de corrosão em solução de Na_2SO_3 de amostras de Aço SAE 1008 nitretadas a diferentes temperaturas.

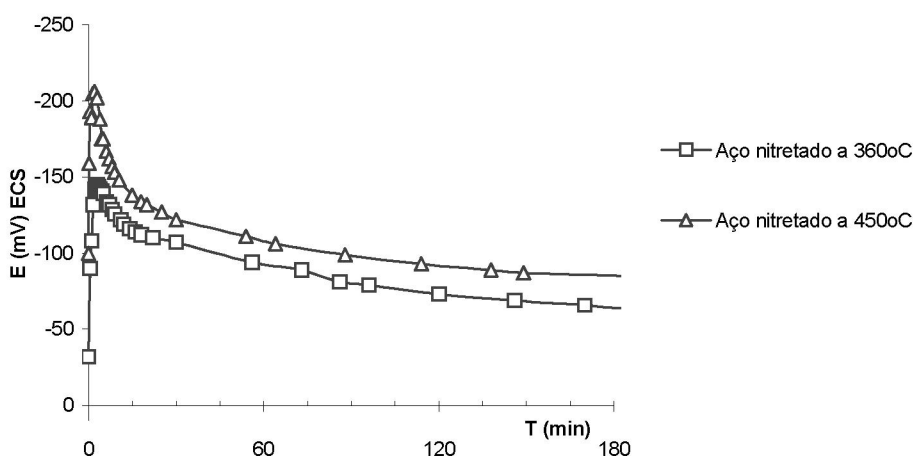


Fig. 3.4.b: Curvas de potenciais de corrosão em solução de NaHCO_3 de amostras de Aço SAE 1008 nitretadas a diferentes temperaturas.

3.2.1.4 Amostras nitretadas pós-oxidadas.

Em meio à solução de sulfito, a combinação de uma camada de óxido depositada sobre uma camada de nitreto oferece uma barreira mais eficiente que qualquer destas camadas aplicadas individualmente (vide figuras 3.3, 3.4.a e 3.5.a). Nesta solução, praticamente não são observadas diferenças de propriedades em função da temperatura de nitretação do substrato sob a camada de óxido. Nota-se que em solução de sulfito as amostras nitretadas e oxidadas apresentam uma

barreira mais eficiente do que na solução de bicarbonato, possivelmente devido ao efeito inibidor da reação catódica pelo sulfito. (comparar figuras 3.5.a e 3.5.b).

Em solução de bicarbonato, no entanto, as curvas das amostras nitretadas pós-oxidadas são semelhantes ao das amostras de aço somente oxidadas, tanto em forma quanto em grandeza. Por outro lado, observa-se que a oxidação térmica sobre uma superfície nitretada em temperaturas mais elevadas é mais eficiente. Este fato deve-se possivelmente ao de favorecimento à formação de uma superfície mais rica em ferro durante o processo de nitretação que, por sua vez, favorece a formação e uma melhor aderência da camada de óxido.

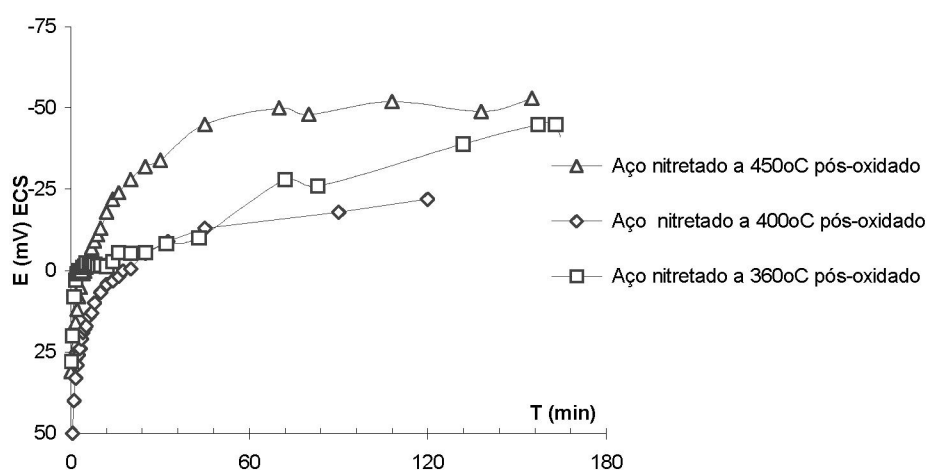


Fig. 3.5.a: Curvas de potenciais de corrosão em solução de Na_2SO_3 de amostras de Aço SAE 1008 nitretadas por 90 min a diferentes temperaturas e pos-oxidadas a plasma à 410°C por 10 min.

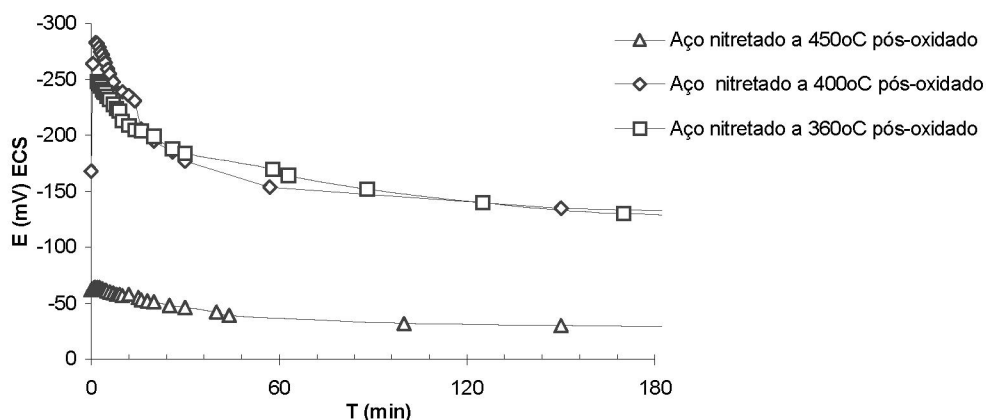


Fig. 3.5.b: Curvas de potenciais de corrosão em solução de NaHCO_3 de amostras de Aço SAE 1008 nitretadas por 90 min a diferentes temperaturas e pos-oxidadas a plasma à 410°C por 10 min.

3.2.2 Potenciodinâmica reversa

A figura 3.6 representa o comportamento de uma amostra de aço SAE 1008 in natura frente à solução tampão de bicarbonato:

Ao varrer o potencial na direção anódica (sentido positivo) observamos inicialmente um comportamento ativo-passivo. Na região de passivação observam-se os picos que caracterizam a formação de dois filmes passivadores, possivelmente óxidos: Fe_3O_4 e Fe_2O_3 respectivamente [LAZARIS, 2001]⁵. Os filmes gerados passam a preservar a amostra enquanto cresce o potencial em uma longa região passiva. Quando o potencial fica muito elevado (cerca de 950 mV vs. ECS) inicia a degradação do filme devido ao fenômeno de transpassivação com possível evolução de oxigênio [BRETT, 1993]. O pico existente na zona de transpassivação indica uma ligeira fase de repassivação que pode estar relacionada à presença de oxigênio na solução, uma vez que tal fenômeno não ocorre nas curvas obtidas na solução de sulfito (um inibidor de oxigênio) que serão analisadas mais adiante.

Na varredura do ciclo reverso (sentido catódico), verifica-se a redução dos óxidos formados nas regiões ativa e de passivação. Nota-se que esta curva não intercepta a curva anódica, portanto não haverá tendência à formação de pite na solução de bicarbonato para a faixa de potencial de varredura utilizada.

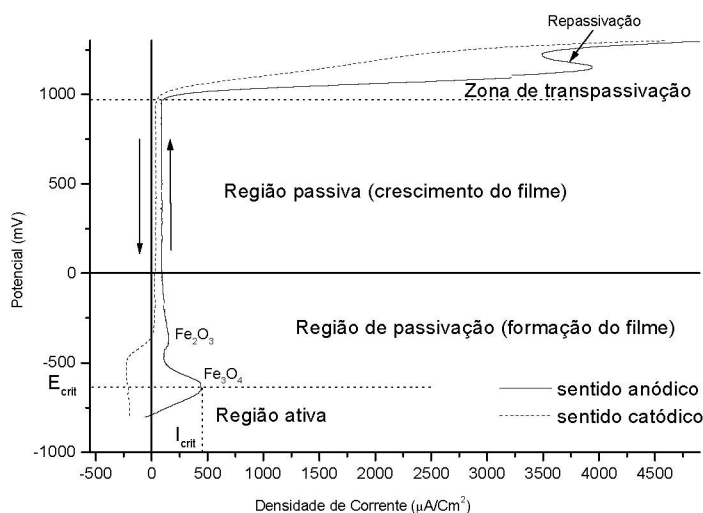


Fig. 3.6. Curva potenciodinâmica reversa de amostra de aço SAE 1008 in natura em solução NaHCO_3 a $v=5$ mV/s.

A figura 3.7 permite comparar o desempenho das amostras de aço nitretadas com as amostras in natura oxidada frente à solução de bicarbonato: Nas amostras nitretadas a 360°C, onde a camada superficial é composta predominantemente de nitretos tipo ϵ , os picos da região de passivação são menos intensos que na amostra de aço SAE 1008 in natura, demonstrando um bom efeito de barreira desta camada de nitreto. No entanto, na amostra nitretada a 560°C, onde a camada superficial é composta predominantemente de nitretos tipo γ' , os picos da região ativa apresentam-se os maiores dentre as amostras nitretadas. Este baixo desempenho da amostra nitretada a alta temperatura pode estar relacionado a uma soma de fatores relacionados à qualidade da superfície. Uma camada superficial de nitretos tipo γ' pobre em nitrogênio associada à presença de defeitos na superfície da amostra em muito favorecem o processo de oxidação na solução de bicarbonato.

Na amostra oxidada a plasma, por já possuir a camada de óxido depositada na superfície, não ocorre a formação de espécies durante a voltametria e portanto não apresenta uma região ativa definida.

A figura 3.8 representa o comportamento de uma amostra de aço SAE 1008 in natura frente à solução de sulfito: na região de passivação observam-se os dois picos que caracterizam a formação dos óxidos Fe_3O_4 e Fe_2O_3 seguidos de uma região passiva. A transpassivação se inicia aos 250mV vs ESC, este potencial é bem menor que o valor de 950mV vs ESC obtido para a mesma amostra na solução de bicarbonato (vide figura 3.7). Esta antecipação da transpassivação deve-se possivelmente à presença do sulfito na solução eletrolítica que atua dificultando as reações catódicas do oxigênio, que é fundamental para a formação dos filmes passivadores, deixando a amostra mais vulnerável à corrosão.

A curva do ciclo reverso (sentido catódico) na solução de sulfito apresenta um “loop” de histerese que é constatado nas figuras 3.8 e 3.9. Como este fenômeno se faz presente apenas nas curvas das amostras caracterizadas em solução de sulfito, também pode estar relacionada à fraca ação do oxigênio nesta solução. O “loop” de histerese parece mostrar a existência de pites, cujo potencial de pite está próximo de 700mV e cujo potencial de proteção do pite está próximo 250mV.

⁵ Lazaris [LAZARIS; 2002] faz descrição detalhada dos potenciais de pico na formação do filme anódico de ferro em um sistema aquoso carbonato/bicarbonato pH 9, com base em estudos de diversos autores.

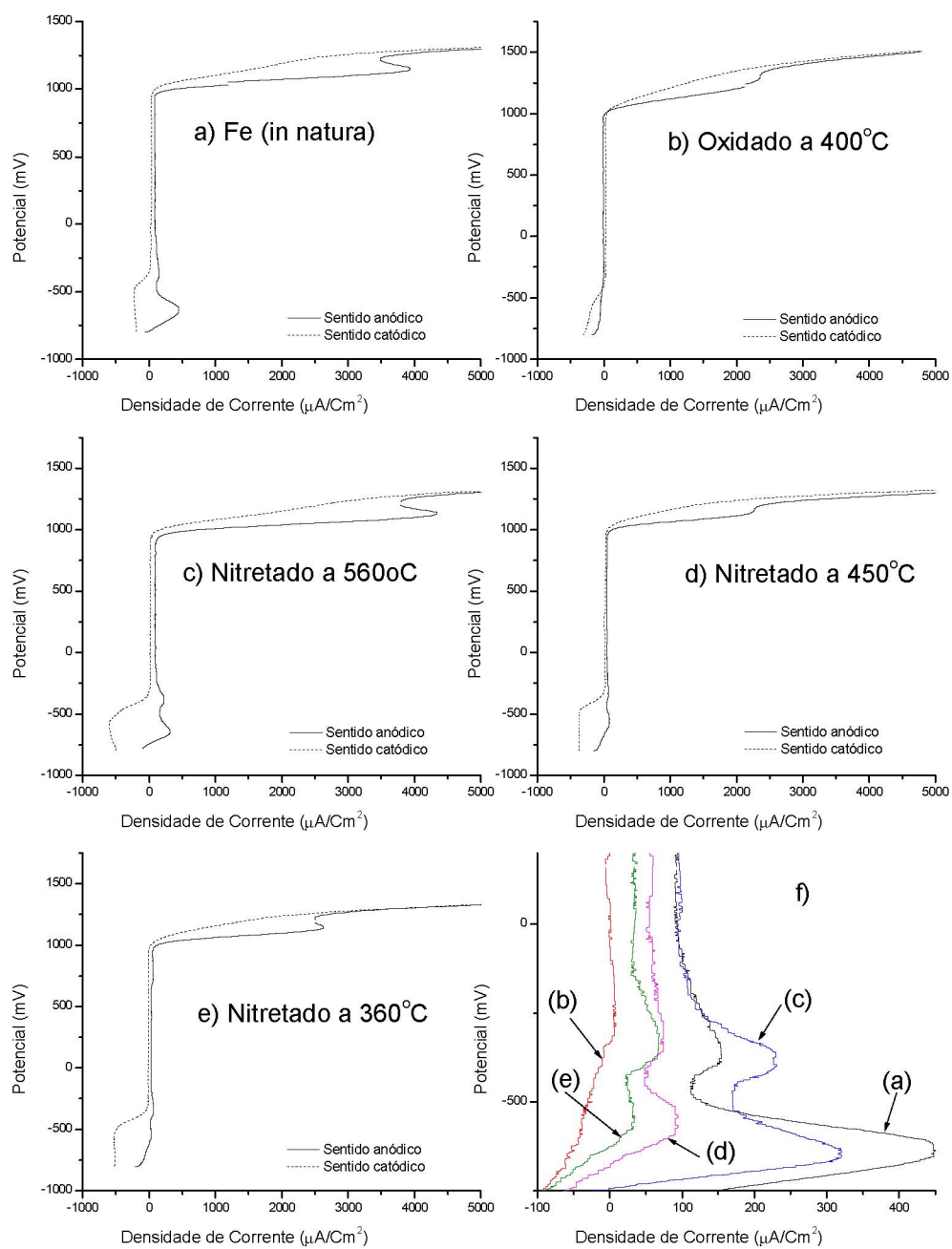


Fig. 3.7. Curvas potenciodinâmicas reversa de amostras de aço SAE 1008 in natura, nitretado e oxidado em solução NaHCO_3 a $v=5$ mV/s:

a) amostra do aço sem tratamento; b) amostra de aço oxidado a plasma à 410°C ; c) amostra do aço nitretado a plasma a 560°C ; d) amostra do aço nitretado a plasma a 450°C ; e) amostra do aço nitretado a plasma a 360°C ; f) detalhe da sobreposição das curvas das regiões ativas e regiões de passivação das amostras a, b, c, d e e

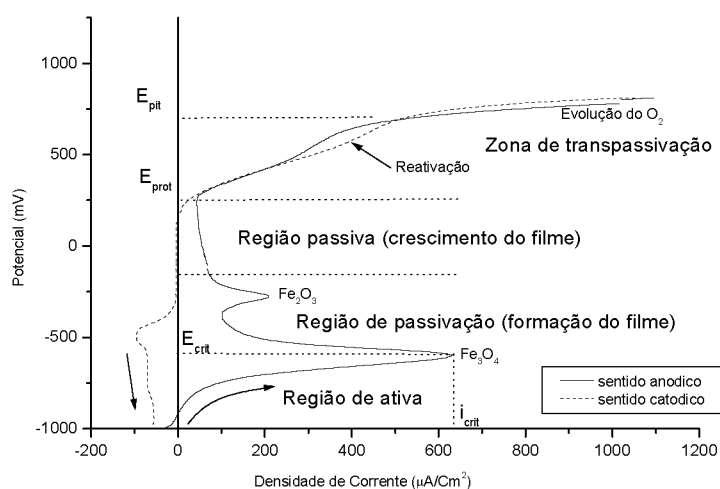


Fig. 3.8 Curva potenciodinâmica reversa de amostra de aço SAE 1008 in natura em solução Na_2SO_3 a $n=10$ mV/s.

Amostras de aço 1008 revestidas com boas camadas de nitretos ou óxidos, em solução de sulfito, apresentaram curvas de aspecto bastante semelhantes entre si, conforme se pode verificar na figura 3.9. Nota-se que nas amostras revestidas, não há formação de espécies passivantes na região ativa-passiva.

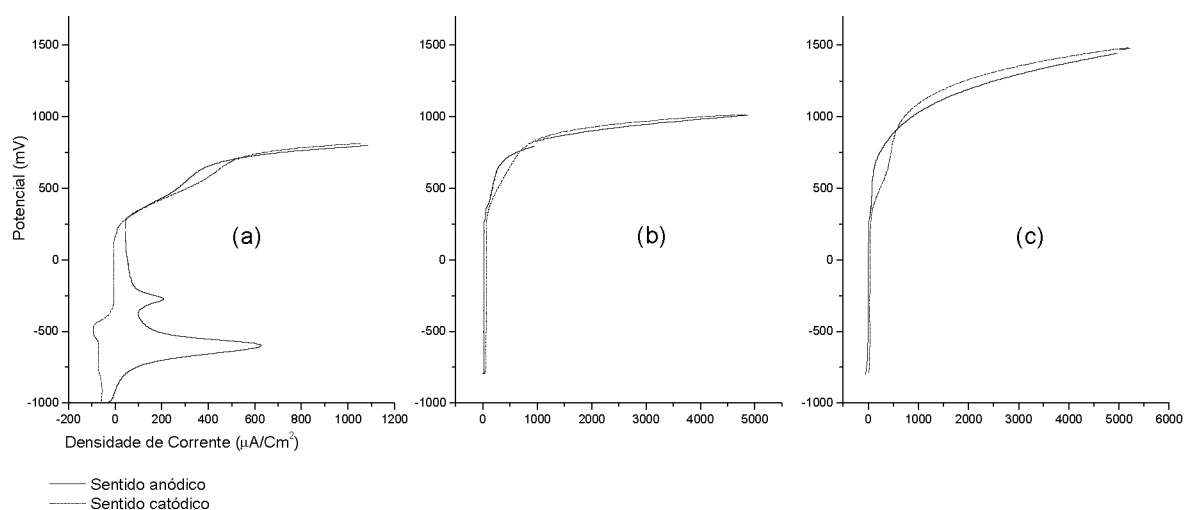


Fig. 3.9: Curvas potenciodinâmicas reversas em solução Na_2SO_3 a $v=5$ mV/s de amostras de aço SAE 1008 (a) in natura, (b) nitretada a plasma a 450°C por 90min e (c) oxidada a plasma a 400°C por 10min.

3.2.3 Medidas potencioestáticas

O ensaio Potencioestático é um procedimento complementar aos ensaios potenciodinâmicos e visa demonstrar o comportamento eletroquímico da amostra com o tempo quando submetida a potenciais constantes (vide capítulo 2.2.1.5).

A figura 3.10 mostra o resultado de ensaios potencioestáticos realizados em solução de sulfito em uma amostra nitretada a 450°C. As curvas A, B, C e D representadas neste gráfico correspondem respectivamente aos potenciais E_A , E_B , E_C e E_D , determinados experimentalmente a partir das à curvas potenciodinâmicas reversa com base aos seguintes critérios:

E_A pertence à faixa de potenciais da “Zona Passiva” e $E_B < E_{pro} < E_C < E_{pit} < E_D$.

Sendo E_{pro} e E_{pit} os valores estimados para os potenciais de proteção e pite respectivamente.

A curva “A”, obtida de uma polarização potencioestática a 197 mV vs ECS, mostra que o corpo de prova não é agredido por reações eletroquímicas durante a potencioestatização pois não apresenta nenhum acréscimo de densidade de corrente. O mesmo efeito é verificado em curvas de baixo potencial em amostras oxidadas e nitretadas pós-oxidadas. Portanto a “Zona Passiva” observada nos ensaios potencioestáticos para a solução de sulfito é estável, não se alterando com o tempo.

Na curva B, obtida de uma polarização a 707 mV vs ECS, observa-se inicialmente uma rápida queda da densidade de corrente seguido de um posterior crescimento. Esta curva revela que o filme formado tem uma tendência a se dissolver quando potencioestatizado nesta região de potenciais.

Nas curvas C e D, cujos potenciais cercam o valor estimado do E_{pit} , observa-se um pico de corrente inicial que decai rapidamente estabilizando-se em altos valores de densidade de corrente. Estas curvas revelam um provável início de formação de pite que torna-se a passivar impedindo sua evolução. Com o início da formação de pite há um aumento significativo da área envolvida nas reações, tornando o valor da corrente quase constante, embora o filme formado esteja sendo dissolvido.

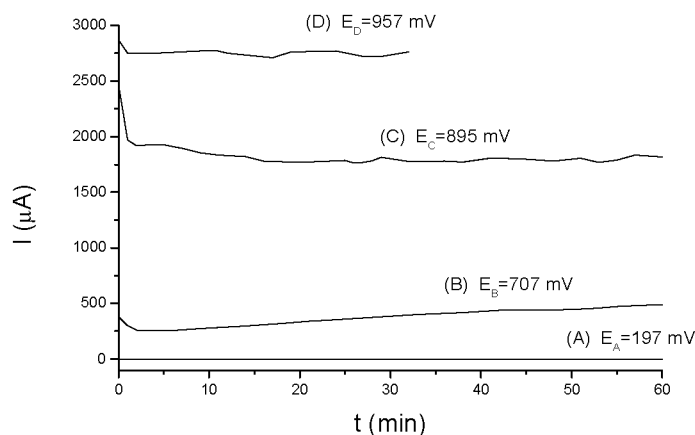


Fig. 3.10: Sobreposição de curvas potencioestáticas em solução de sulfito de uma amostra nitretada a plasma a 450°C durante 90 min. As curvas A, B, C e D correspondem respectivamente aos potenciais E_A , E_B , E_C e E_D , determinados experimentalmente a partir das à curvas potenciodinâmicas reversa, de modo que: $E_A < E_B < E_{pro} < E_C < E_{pit} < E_D$.

A figura 3.11 mostra as curvas potencioestáticas obtidas de uma amostra nitretada e pos-oxidada em solução de sulfito. Nota-se para as curvas A e B, comparativamente às curvas da amostra apenas nitretada (figura 3.10), menores densidades de correntes, mesmo para potenciais mais positivos, o que nos permite afirmar que não haverá tendência a formação de pite nesta amostra, quando caracterizado com solução de sulfito, nestas faixas de potenciais. Para potencioestatização em 1406 mV vs ECS (um potencial bem superior ao E_{pro}) foi observado uma densidade de corrente constante, porém alta. Estas curvas constantes em alto potencial podem induzir à interpretação errônea de uma falsa passivação da superfície. A alta densidade de corrente significa, numa interpretação mais precisa, uma leve formação de pite e portanto um aumento da área na superfície exposta, tomado o valor da corrente quase constante, embora o filme formado esteja sendo dissolvido.

A Fig. 3.12 mostra uma característica própria quando é feito potencioestatização em 568mV na amostra de aço 1008 nitretado a 580°C em solução de sulfito. Esta curva mostra inicialmente uma corrente da ordem de $1500\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este valor de corrente aumenta com o tempo, mostrando uma certa degradação, mas que após cerca de uma hora este processo perde intensidade e a passivação está novamente presente, dando início a uma pobre repassivação, pois a corrente se estabiliza em um valor bastante alto.

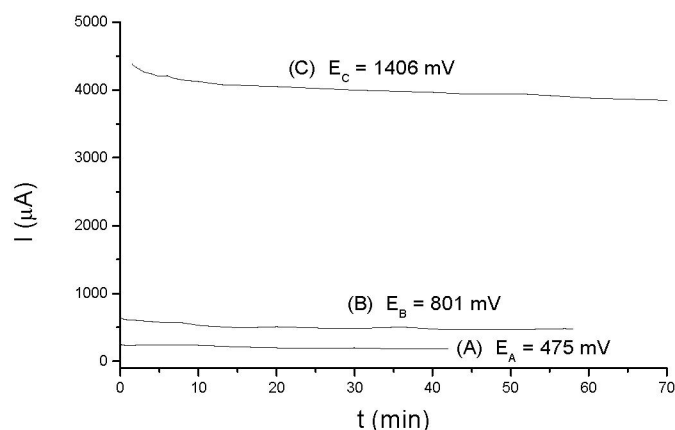


Fig. 3.11: Sobreposição de curvas potenciostáticas em solução de sulfito de uma amostra nitretada a plasma a 380 °C durante 90 min e Oxidação a plasma a 420 °C durante 30 min . As curvas A, B e C correspondem respectivamente aos potenciais E_A , E_B e E_C , determinados experimentalmente a partir de curvas potenciodinâmicas reversas, de modo que: $E_A < E_B < E_{pro} < E_{pit} < E_C$.

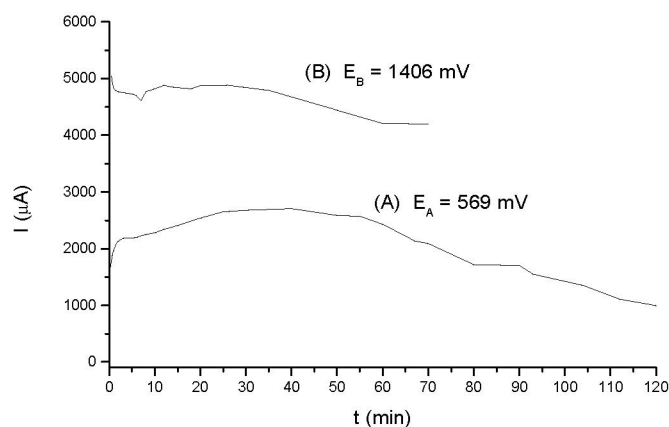


Fig. 3.12: Sobreposição de curvas potenciostáticas em solução de sulfito de uma amostra nitretada a plasma a 560°C durante 25 min. As curvas A e B correspondem respectivamente aos potenciais E_A e E_B , determinados experimentalmente a partir de curvas potenciodinâmicas reversas, de modo que: $E_A < E_{pro} < E_{pit} < E_B$.

3.2.4 Voltametria linear

A figura 3.13 apresenta a voltametria linear de uma amostra de aço 1008 in natura em solução de sulfito. Esta curva é compatível com os resultados descritos pela literatura para voltametrias do ferro em soluções levemente alcalinas [LAZARIS, 2002]. Nota-se a -600 mV vs ECS o pico correspondente à ativação de espécies Fe(II-III) na forma de óxido ferroso-férrico ou magnetita (Fe_3O_4) e a -250mV vs ECS o pico correspondente às espécies Fe(III) na forma de óxido férrico ou hematita (Fe_2O_3).

As alturas destes picos, denominadas correntes de pico “Ip”, indicam a intensidade com que ocorrem as reações na superfície da amostra. A “Ip” está relacionada principalmente à qualidade da superfície de tal modo que quanto maior seu valor menor será a nobreza da superfície da amostra.

O comportamento de uma amostra nitretada e oxidada a plasma é ilustrado na Figura 3.14. Esta figura mostra a sobreposição de várias curvas de voltametrias obtidas sucessivamente de uma mesma amostra. Nota-se que na primeira varredura há um pequeno pico próximo na faixa de potencial referente às espécies de Fe (III). A densidade de corrente (Ip) deste pico cresce a cada novo ciclo formando apenas óxido ferroso, sem formar as outras espécies características do ferro. Podemos aceitar que a camada protetora estará totalmente comprometida a partir da décima terceira varredura, quando densidade de corrente de pico (Ip) atinge um valor próximo de $300\mu\text{A}/\text{cm}^2$, que equivale ao valor obtido em uma única varredura na amostra de aço SAE 1008 sem cobertura (ver fig. 3.13).

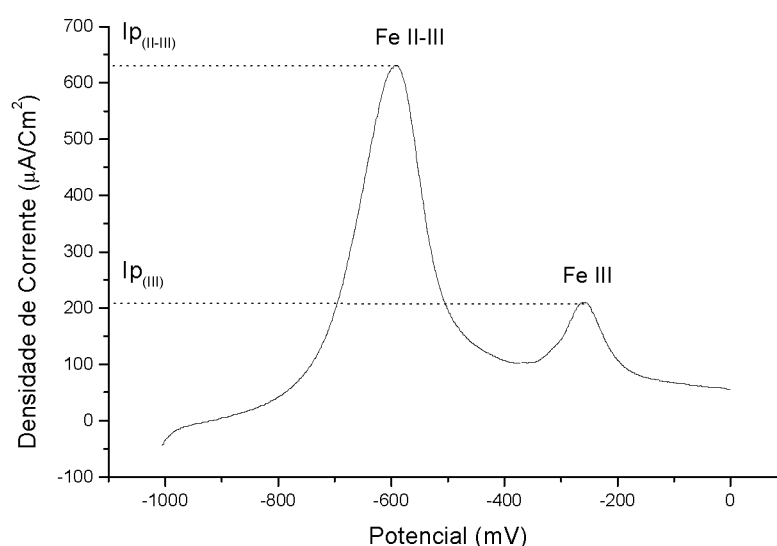


Fig. 3.13: Voltametria linear de uma amostra de aço SAE 1008 in natuta. $V=10\text{ mV/s}$; solução: Na_2SO_3 (50g/l); Er: Calomelano (ECS).

O fato de aparecer somente um pico de oxidação na figura 3.14 para a amostra nitretada pós-oxidada, induz a pensar na existência de poros e trincas neste revestimento. Por definição, poros são defeitos com expansão predominantemente em três dimensões, a qual não é preenchida com materiais sólidos ou líquidos, enquanto que trincas são defeitos predominantemente em uma dimensão e estão localizadas em regiões que houve um rompimento do revestimento e conseqüente exposição do substrato [MAUL, 2000].

Na amostra estudada pela Fig.3.14, deve existir apenas poros e/ou trincas do tipo 2 e 3 conforme mostrado na Fig.3.16. Estes defeitos são poros ou trincas do tipo não passantes aberto (aberto para a superfície do revestimento) e/ou fechado (não possui abertura para a superfície do revestimento). Tanto um quanto o outro não alcança o substrato. Estes defeitos aumentam em quantidade com o número de varreduras voltamétricas anódicas.

A Fig. 3.14 também induz a pensar que a oxidação térmica realizada sobre a camada de nitreto é rica em óxido ferroso-férrico. Este óxido é transformado em óxido férrico durante a varredura anódica. Quanto maior o número de varreduras anódicas, maior o número de poros e trincas e como consequência maior é a transformação do ferroso-férrico em férrico. É importante salientar que as curvas desta figura não sugerem a oxidação direta do substrato pois não há formação de espécies com menores números de oxidação.

A figura 3.15 mostra a sobreposição de voltametrias sucessivas obtidas de uma mesma amostra nitretada. Na primeira varredura observa-se que apenas o pico correspondente às espécies de Fe(III), que possivelmente formam-se através de pequenas trincas ou poros não passante da camada de nitreto (vide pontos 1, 2 e 3 na figura 3.16).

A medida que repetimos a voltametria constatamos um aumento da densidade de corrente e a ativação das espécies Fe(II) na forma de hidróxido ferroso e Fe(II-III) na forma de ferroso-férrico, que possivelmente formam-se através de poros ou trincas passantes fechados (vide pontos 4 e 5 na Fig.3.16) que não possui abertura para o revestimento e alcança o substrato. O número destes tipos de poros ou trincas deve aumentar com o aumento da varredura anódica e pode estar relacionada com a evolução da densidade de corrente de pico dos dois primeiros processos.

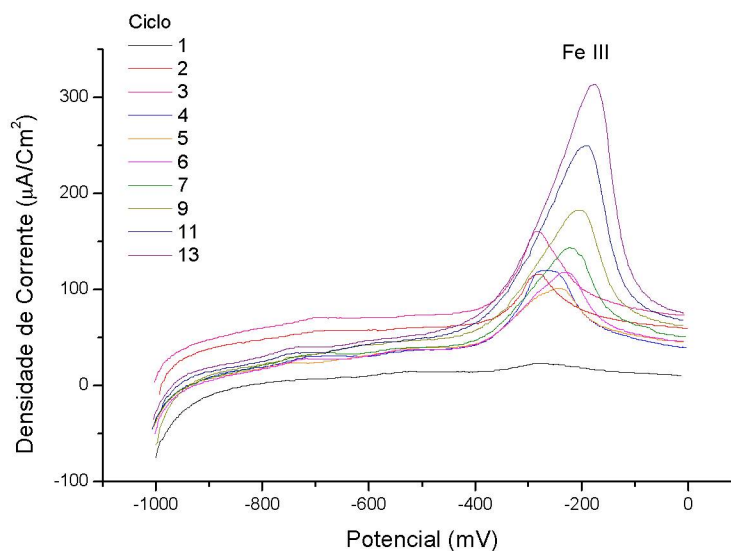


Fig. 3.14: Voltametria linear em de uma amostra de aço SAE 1008 nitretado e oxidada a plasma. $V=10$ mV/s; solução: Na_2SO_3 (50g/l). Er: Calomelano

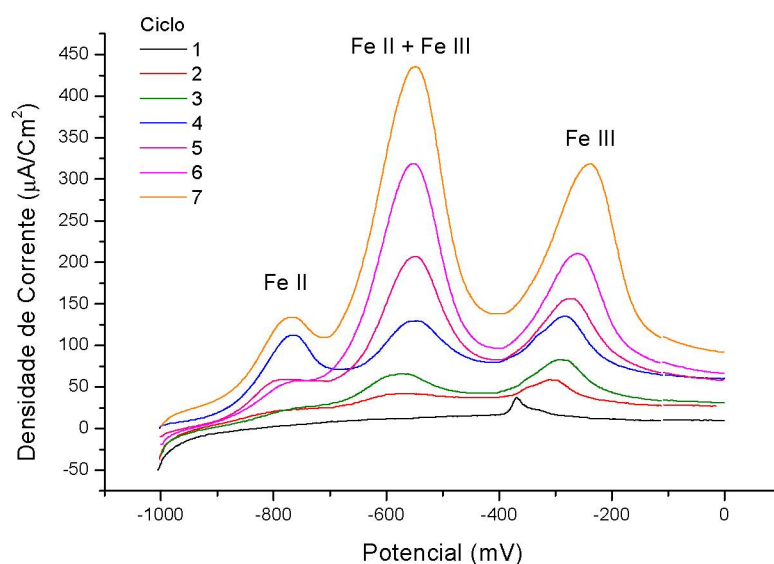


Fig. 3.15: Voltametria linear em de uma amostra de aço SAE 1008 nitretado a plasma a 400°C . $V=10$ mV/s; solução: Na_2SO_3 (50g/l). Er: Calomelano

O crescimento da área de exposição do metal base pode ser resultante da deterioração da camada nitretada, a cada novo ciclo, de tal modo que a partir do 4^a varredura começa aparecer o pico de oxidação referente ao processo relacionado com o óxido de Ferro (II).

Ao comparar os picos de oxidação próximos a -600mV vs ECS nas figuras 3.15 e 3.13, pode-se sugerir uma idéia de quantificar percentualmente o número de poros e/o trincas passantes fechados existentes em uma amostra nitretada a plasma. O estudo a ser desenvolvido consiste na medida da densidade de carga envolvida nestes picos de oxidação em estudo. A razão entre as densidades de cargas destes picos da figura 3.13, com a densidade de carga deste pico na Figura 3.15, pode fornecer o aumento da porcentagem de carga envolvida e conseqüentemente o aumento da porosidade, na medida em que aumenta o número de varreduras anódicas. Também pode deduzir que na figura 3.15, uma possível a presença de poros e/ou trincas passantes e não passantes.

Pelas medidas voltamétricas pode-se concluir (comparação das Fig.s 3.14 e 3.15) que a camada de nitreto é menos eficaz que a camada de nitreto pós-oxidado.

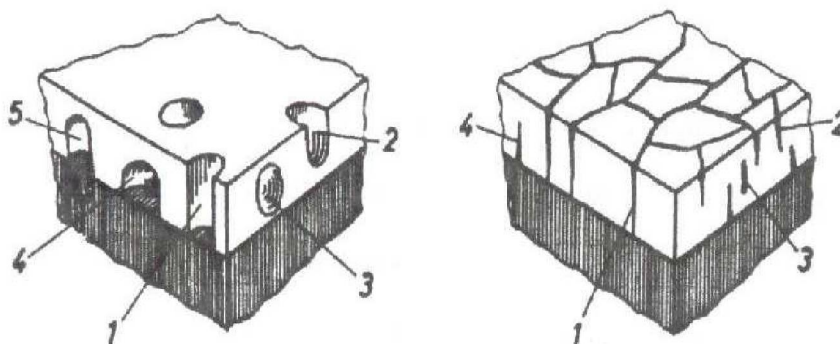


Fig. 3.16: Representação esquemática dos diferentes tipos de poros e trincas:

Tipo 1: poro/trinca passante, tipo 2: poro/trinca aberto não passante, tipo 3: poro/trinca fechado, restrito inteiramente no revestimento, tipo 4 e 5 poros/trincas fechados contíguos e penetrante no substrato, respectivamente [MAUL, 2000].

3.2.5 Ensaio em câmara salt-spray

As amostras nitretadas foram confinadas a uma câmara de Salt Spray sob uma atmosfera de névoa salina, em ciclos de 24 horas a temperatura 35°C. A névoa salina é obtida de uma solução aquosa de 5% NaCl e pH 7.

As figuras 3.18 A à 3.23 mostram o aspecto qualitativo das amostras após 96 horas de ensaio.

A sequência “A” mostra o aspecto das amostras na câmara de salt spray, a sequência “B” mostra o aspecto das amostras após a limpeza.

O desempenho observado no ensaio foi organizado qualitativamente no esquema da figura 3.24: Observa-se que as amostras B6 e B5 (fotos 3.18 e 3.19) nitretadas à 600 e 550°C respectivamente durante 30 minutos foram as que obtiveram o pior desempenho, apresentando corrosão do tipo pite. Nas condições de nitretação destas amostras, conforme comentado no capítulo 1.1.5.1, é favorecida a formação de uma camada de nitretos pobre em nitrogênio.

Por outro lado, a amostra B2 (fotos 3.22) nitretada à 400°C durante 2 horas obteve excelente desempenho. Nestas condições é favorecida a formação de uma camada de compostos rica em nitrogênio. Nesta amostra assim como nas amostras B4 e B3 (fotos 3.20 e 3.21) é observado corrosão do tipo “placas” em camadas por esfoliação.

A amostra B7 (fotos 3.23) nitretada à 600°C por 10 minutos e resfriada ao ar obteve um desempenho equivalente à amostra B2, porém o tipo de corrosão se assemelha bastante às amostras B5 e B6. O baixo tempo de nitretação não possibilitou formação de uma camada de nitreto muito espessa (embora deva-se levar em conta o elevado tempo de aquecimento que permite a formação de camadas de nitretos nas fases intermediárias). A camada de óxido formada no resfriamento certamente contribuiu de forma bastante significativa no desempenho da amostra.

Podemos concluir portanto, que a camada de compostos ricas em nitrogênio são mais resistentes à corrosão, no entanto tal afirmativa não pode ser feita com segurança, uma vez que comparamos superfícies com diferentes tempos de nitretação.

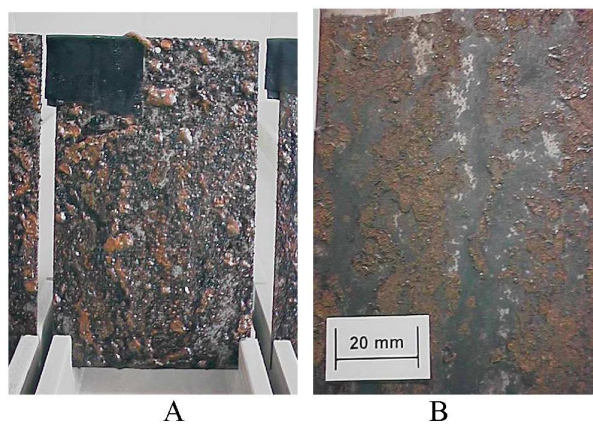


Fig. 3.18: Amostra B6, nitretada à 600 °C; 30 min, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após (b) a limpeza

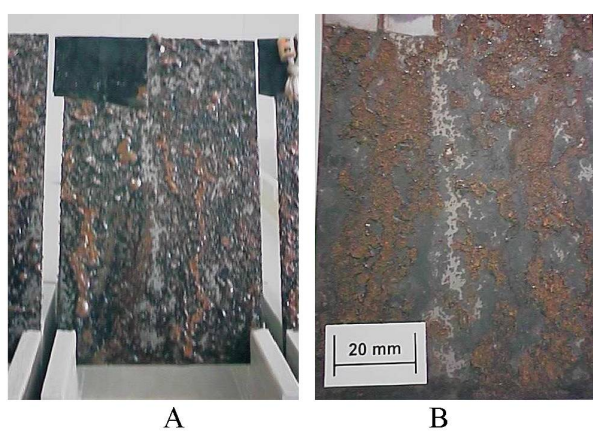


Fig. 3.19: Amostra B5, nitretada à 550 °C; 30 min, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após (b) a limpeza

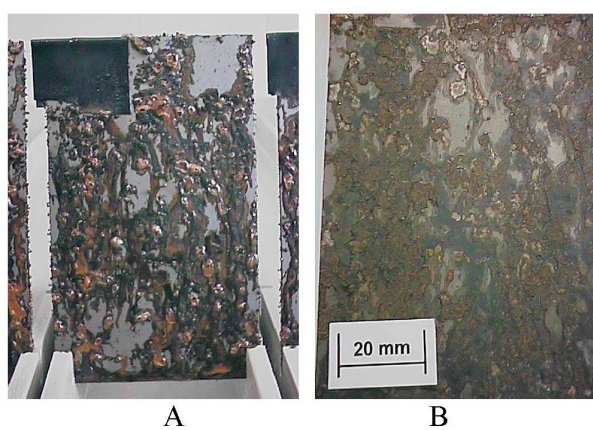


Fig. 3.20: Amostra B4, nitretada à 500 °C; 30 min, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após (b) a limpeza

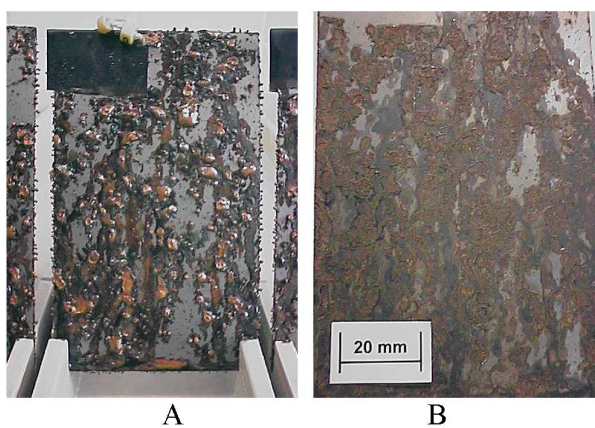


Fig. 3.21: Amostra B3, nitretada à 450 °C; 60 min, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após (b) a limpeza

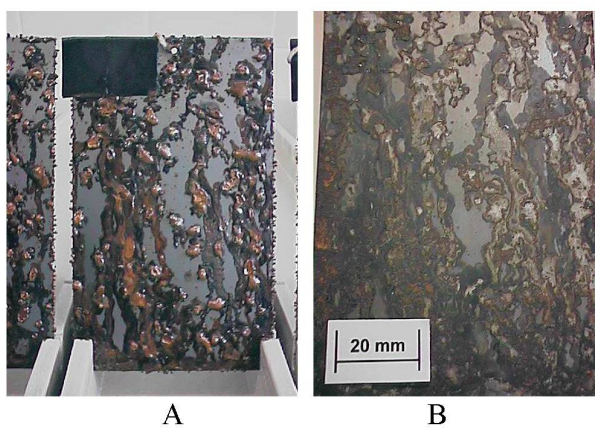


Fig. 3.22: Amostra B2, nitretada à 400 °C; 120 min, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após (b) a limpeza

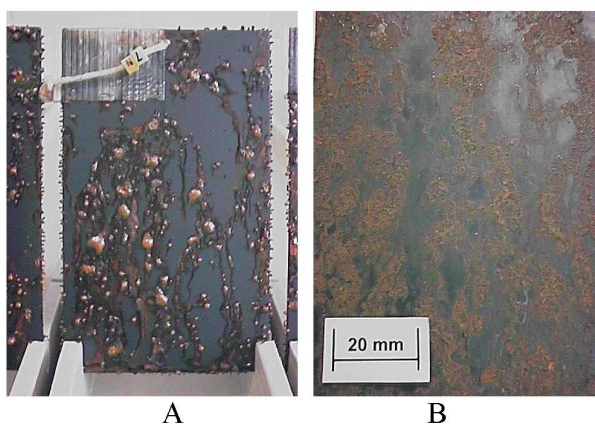


Fig. 3.23: Amostra B7, nitretada à 600 °C por 10 min e pos-oxidado; resfriado ao ar, após 96 h de Salt Spray, antes (a) e após (b) a limpeza

CONCLUSÕES

A nitretação a plasma confere ao aço maior resistência à corrosão, atuando como uma barreira de proteção, isolando o substrato metálico do meio corrosivo. A eficiência desta barreira, no entanto, está condicionada aos parâmetros de processos que asseguram a composição e a qualidade da camada nitretada. Certamente neste sentido, o fator mais relevante é a temperatura de nitretação. Com base neste enfoque, amostras de aço SAE 1008, com e sem tratamento foram analisadas e caracterizadas por meio de ensaios eletroquímicos em soluções de sulfito de sódio Na_2SO_3 (pH 9,7) e bicarbonato de sódio NaHCO_3 (pH 8,5).

Os potenciais estacionários ou potenciais de corrosão (E_{corr}) das amostras foram determinados através de ensaios de E_{corr} x tempo. Amostras nitretadas a 360°C , em solução de Na_2SO_3 , por exemplo, apresentaram valores de E_{corr} superiores a -100 mV vs ECS. Estes valores são bastante satisfatórios quando comparados aos valores do aço SAE 1008 in natura para a mesma solução (com -850 mV vs ECS) ou mesmo quando comparados aos valores de amostras de aço apenas oxidadas a plasma (com cerca de -600 mV vs ECS).

A evolução do E_{corr} a valores mais positivos indica a presença, sobre o substrato, de uma camada de revestimento bastante uniforme e com poucos defeitos, evidenciado pela grande queda ôhmica observada.

Com o aumento da temperatura de nitretação, no entanto, o E_{corr} cai significativamente para valores menos nobres. Amostras nitretadas a plasma a 550°C , por exemplo, apresentaram valores de E_{corr} na ordem de -750 mV, valor bastante próximo ao do aço sem revestimento.

Amostras nitretadas pós-oxidadas apresentaram, em geral, valores de E_{corr} ainda mais nobres aos das amostras apenas nitretadas ou apenas oxidadas (cerca -45 mV em solução de Na_2SO_3 , e -140 mV x ECS para a solução de NaHCO_3).

Nos ensaios de polarização por potenciodinâmica reversa, foi constatada baixa tendência à formação de pite na solução de NaHCO_3 em todas as amostras tratadas analisadas. A curva da varredura no sentido reverso registrou uma densidade de corrente inferior à da varredura anódica inicial. Portanto, não se observa um “loop” de histerese. Resultado semelhante foi observado por Mittelstädt [MITTELSTÄDT, 1993] em voltametrias de amostras nitretadas para a solução de KNO_3 .

Por outro lado, em solução de Na_2SO_3 , as curvas potenciodinâmicas reversas apresentam um pequeno “loop” de histerese, caracterizando uma certa tendência à formação de pites. Porém, pelas medidas potenciostáticas conclui-se que esses pites não são ativos.

Segundo as curvas potenciodinâmicas obtidas em solução de Na_2SO_3 , a transpassivação se inicia aos 250mV vs ECS, este potencial é bem menor que o valor de 950mV vs ECS obtido para a mesma amostra na solução de NaHCO_3 . Esta antecipação da transpassivação deve-se possivelmente à presença do sulfito na solução eletrolítica que atua como inibidor de oxigênio.

Os picos na região passiva das curvas potenciodinâmicas, que revelam a formação de espécies da oxidação do ferro, permitem avaliar a qualidade da superfície das amostras nitretadas: Nas amostras nitretadas a baixa temperatura, os picos de densidade de corrente da região de passivação são menos intensos que na amostra de aço SAE 1008 in natura, demonstrando um bom efeito de barreira desta camada de nitreto. Deste modo, fica claro que os picos existentes nas amostras nitretadas estão relacionados com a oxidação do substrato através dos poros da camada de revestimento.

Para solução de NaHCO_3 verifica-se que, nas amostras nitretadas a alta temperatura, os picos apresentam-se maiores que nas amostras nitretadas a baixa temperatura. Este baixo desempenho da amostra nitretada a alta temperatura pode estar relacionado a uma soma de fatores relacionados à qualidade da superfície. Uma camada superficial de nitretos tipo γ' pobre em nitrogênio associada à presença de defeitos na superfície da amostra, muito favorecem o processo de oxidação do substrato através dos poros dessa camada.

Nas amostras apenas nitretadas, a qualidade da camada revestida, foi avaliada através da voltametria cíclica. A degradação da superfície se dá a cada ciclo, de modo que, após o sexto ciclo, a densidade de corrente de pico (I_p) atinge um valor próximo de $300\mu\text{A}/\text{cm}^2$, que equivale ao valor da densidade da corrente de pico obtido em uma única varredura na amostra de aço SAE 1008 sem cobertura. Isto indica que, a camada revestida é atacada pela solução de bicarbonato, fazendo com que os defeitos, assim como o número de poros aumente a cada ciclo, até que se torna totalmente dissolvida após o sexto ciclo. Para a amostra nitretada pós-oxidada, a destruição total da camada ocorre após o décimo terceiro ciclo. Nota-se que nesta amostra, a oxidação é realizada durante o processo de obtenção da camada de revestimento e, portanto, não deve ocorrer durante o ensaio eletroquímico a oxidação anódica de algo já formado. Assim, não se verifica uma região ativa-passiva durante as primeiras voltametrias.

Também pode ser verificado pela voltametria, que a oxidação térmica realizada sobre a camada de nitreto é rica em óxido ferroso-férrico. Este óxido é transformado em óxido férrico durante a varredura anódica. Quanto maior o número de ciclos anódicos, maior o número de poros e trincas e como consequência maior é a transformação do ferroso-férrico em férrico. É importante salientar que as curvas destas amostras sugerem a não oxidação do substrato, pois não há formação de espécies com menores números de oxidação.

Apesar da camada de nitreto ser inerte aos eletrólitos utilizados, a nitretação, como barreira de corrosão, apresenta limitações relacionadas à qualidade da camada de nitreto. Porosidade e falhas na camada nitretada permitem uma certa comunicação do substrato com o meio, deixando a peça tratada um tanto vulnerável. No entanto, este problema pode ser minimizado, com a aplicação de um filme de óxido térmico na superfície, que além de melhorar consideravelmente a eficiência da camada nitretada, confere nobreza visual às amostras, com tons que variam do azul ao negro. A oxidação a alta temperatura (oxidação térmica), pode ser obtida após o processo de nitretação pelo o resfriamento ao ar ou pela pós-oxidação a plasma. O primeiro método é mais simples e usual, mas este último, tem a vantagem de permitir maior controle da espessura da camada de óxido depositada.

Como barreira de corrosão, camadas de óxido mais espessas, são naturalmente mais eficientes, no entanto problemas de aderência foram observados ao se tentar produzir filmes de óxidos mais grossos sobre superfícies nitretadas de amostras preparadas com maior grau de polimento. Portanto, uma certa porosidade na superfície pode contribuir favoravelmente à aderência do filme de óxido térmico.

Em ensaio de corrosão em câmara de névoa salina neutra (salt spray), observa-se nas amostras nitretadas à alta temperatura (550 e 600°C) focos de corrosão localizada em toda a superfície. Estes focos de corrosão apresentam-se inicialmente na forma de pites até romper a camada de nitreto e depois evoluem para uma corrosão uniforme ou generalizada que tende a se alastrar por toda a superfície da amostra. Amostras nitretadas à baixa temperatura (350 e 400°C) apresentaram predominantemente corrosão tipo em placas, ou seja, ao ser rompida a barreira protetora de nitretos, a corrosão evolui abaixo da mesma. Estas amostras, porém, apresentaram menores áreas danificadas e, portanto, um melhor desempenho que as amostras nitretadas à alta temperatura. A amostra nitretada à 600°C e pós-oxidada, apesar de também apresentarem alguns pites de corrosão, obteve um desempenho global equivalente ao das amostras nitretadas a baixa

temperatura. A camada de óxido formada sobre a superfície nitretada certamente contribui de forma bastante significativa no desempenho desta amostra.

Como pode ser constatado nos ensaios realizados, as amostras nitretadas a baixas temperaturas (entre 350 e 400°C) apresentaram uma resistência a corrosão bastante superior ao de amostras nitretadas a alta temperatura (entre 550 e 590°C). Uma possível explicação para estes resultados reside no fato de que a baixa temperatura tem-se uma baixa difusividade do substrato, dificultando a migração do nitrogênio para o interior do substrato, o que resulta em uma alta concentração de nitrogênio na superfície. Isto favorece a formação de uma camada de compostos rica em nitretos do tipo ϵ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ na superfície da amostra. Esta baixa temperatura de processo, em muito, viabiliza a aplicação da nitretação a plasma na proteção à corrosão do aço, pois se evita as indesejáveis distorções dimensionais tão comuns em tratamentos a maiores temperaturas. A nitretação a baixa temperatura também tem pouco efeito sobre um tratamento térmico anterior, conservando as propriedades mecânicas do núcleo da peça tratada.

As amostras nitretadas pós-oxidadas mostraram-se também mais eficientes do que as amostras de aço apenas oxidadas ou apenas nitretadas. Sabe-se que o crescimento de uma película de óxido de ferro se dá pela difusão de íons de ferro através desta. Na oxidação do ferro in-natura, íons do metal migram do substrato através da película de óxido para que sejam oxidados na superfície. Uma camada de nitreto, na interface película-substrato, atua como barreira de difusão, impedindo ou dificultando a migração do ferro para o filme de óxido.

A temperatura de nitretação não se apresentou significativa em relação ao desempenho das amostras nitretadas pós-oxidadas. No entanto, supõe-se que, camadas nitretadas mais pobres em nitrogênio são mais apropriadas como suporte da camada de óxido, oferecendo uma maior aderência dada a uma maior afinidade química. Esta é uma observação prática apenas, que merece um estudo mais detalhado.

REFERÊNCIAS

- (1) ABNT. **Material metálico revestido e não revestido: Corrosão por Exposição à Névoa Salina**. NBR 8094. Rio de Janeiro, 1983.
- (2) ALVES Jr, Clodomiro. **Nitretação em plasma** – Fundamentos e aplicações: EDUFRN, Natal, 2001.
- (3) ALVES Jr, Clodomiro. **Nitretação em plasma pulsado**, São Carlos, 2000. Dissertação (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do São Carlos.
- (4) ASTM. **Standard test method of salt spray (fog) testing**. B 117-90. Philadelphia, 1990.
- (5) BARD, Allen J. FAULKNER, Lanry R. **Electrochemical Methods** – Fundamentals and Applications. Ed. John Wiley and Sons. New York, 1980 p.103
- (6) BARHARTT, S. **Electrochemical nature of corrosion**: Electrochemical techniques for corrosion, Bobaian R ed. Houston, Nace, 1977; p.1-10
- (7) BORGIOLI, F.; GALVANETTO, E.; FOSSATI, A.; BACCI, T., **Glow-discharge nitriding and post-oxidising treatments of AISI H11 steel**. Surface and Coating Technology, 162 (2002).
- (8) BRETT, Christopher M. A. **Electrochemistry**. New York: Oxford University, 1993
- (9) BRUNATTO, Silvio F. **Nitretação por plasma de ferro sinterizado**. Florianópolis, 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina.
- (10) CHAPMAN, B. **Glow Discharge Process**, Ed. John Wiley & Sons; New York, 1980.
- (11) CHIAVERINI, Vicente. **Aços e ferros fundidos**. 6^a. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1990
- (12) COLPAERT, Hubertus. **Metalurgia dos produtos siderúrgicos comuns**. 3^a. ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1974.
- (13) CONRADS, H.; SCHIMIDT, M. **Plasma generation and plasma sources**. Plasma Sources Science Technology, v. 9, n. 4, 441-454, 2000.
- (14) EDENHOFER, B. **Physical and metallurgical aspects of ionitriding**. Heat Treatment of Metals, v. 1, 1974.
- (15) FÓFANO, Socrates. **Avaliação de técnicas eletroquímicas na monitoração de corrosão por sulfetos em sistema de água de resfriamento industrial**. Curitiba, 2000.

- Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná.
- (16) FOLDES, P. A. **Galvanotécnica Prática** - Editora Polígono da USP, São Paulo, 1973.
- (17) FONTANA, Luis Cesar. **Nitretação iônica em aços de baixo carbono**. Florianópolis, 1991. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina.
- (18) FONTANA, M. G. & GREENE, N. D. **Corrosion engineering** - McGraw-Hill, 1971.
- (19) GALVELE, Jose R. **Corrosion**: Secretaria Geral de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y tecnológico, Washington, 1979.
- (20) GENTIL, Vicente. **Corrosão**. Rio de Janeiro: A. Neves, 1982.
- (21) GOMES, Uilame Umlerino. **Estudos de Fe e Fe₅Si₃ por espectroscopia de foto-elétrons (XPS)**. Campinas, 1977. Dissertação de Mestrado – Instituto de Física Cleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas.
- (22) INAL, O. T. et al. **A review of plasma surface modification: process, parameter, and microestrutural characterization**. In: International Conference On Ion Nitriding/Carburizing, 2. Cincinnati, 1989. Proceedings. Materials Park, ASM International, 1989.
- (23) HUDIS, M. **Study of ion-nitriding**, Journal of Applied Physics, 1973, v.44, n.4; p.1489-1496.
- (24) KAJIMOTO, Zehbour P. **Estudo da corrosão de aços carbono em meio ácido**. São Paulo. 1981. Dissertação (livre docência) – Escola Politécnica da USP.
- (25) LAZARIS, jose. **Comportamento eletroquímico e caracterização fotoeletroquímica de óxidos de ferro em solução de bicarbonato de sódio**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná.
- (26) MAUL, Alexandre Michel. **Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas**. Curitiba, 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná.
- (27) MICHALSKI, J. **Ion nitriding of Armco iron in various glow discharge regions; surface and coating technology**; 59; 1993. p.321-224.

- (28) MITTELSTÄDT, Friedrich G. **Avaliação eletroquímica da resistência à corrosão do aço ABNT 4140 nitretado por plasma**. Florianópolis, 1993. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal de Santa Catarina
- (29) OHRING, Milton. **The Materials Science of Thin Films**. Academic Press Hoboken, 1992.
- (30) PETIJEAN, L. **Etude d'une décharge électrique dans un mélange azote-hydrogène pour la nitruration de surfaces métalliques**. Orsay, Université Paris – Sud, 1982. 153p. (Rapport L.P.198).
- (31) RAMANATHAN, Lalgudi V. **Corrosão e seu controle**. Hemmus. São Paulo [c.a 1995].
- (32) SCULLY, J.C. **The Fundamentals of Corrosion**. Pergamon Press, 1975.
- (33) SIERVO, Abner. **Estudo de níveis de caroço dos metais de 5º período por espectroscopia de elétrons (XPS e Auger)**. Campinas, 1998. Dissertação de Mestrado – Instituto de Física Cleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas.
- (34) SIMON, Gabriel . **Aços nitretados a plasma**. Porto Alegre, 1995. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- (35) TANAKA, D. K. **Corrosão e proteção contra corrosão de metais – IPT**, 1983.
- (36) TIBBERTS, G.G. **Role of nitrogen atoms in “ion-nitriding”**, Journal of Applied Physics, 1974; v.45, n.11, p. 5072-5073.
- (37) TOMASHOV, N. D. **Theory of corrosion and protection of metals**, The MacMillin Company, New York, 1967, p. 32.
- (38) TOURNIER, C. O vácuo, um triunfo interessante para tratamentos térmicos. **Máquinas e Metais**, Aranda Editora Técnica, São Paulo, n. 309, p. 36-44, out.1991.
- (39) VENDRAMIN, João Carmago. **Processo de nitretação a plasma**. Santo Amaro: Brasimet. [ca.1995].
- (40) WANKE, César Henrique, **Influência da temperatura e da atmosfera do plasma na nitretação iônica do aço rápido M2 convencional e sinterizado**. Joinville, 2003. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais e processos avançados) - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina