

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA
DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO
ABNT 4140 NITRETADO POR PLASMA

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS**

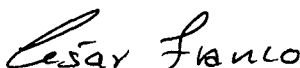
FRIEDRICH GEORG MITTELSTÄDT

Florianópolis, dezembro de 1993

AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DO AÇO ABNT 4140 NITRETADO POR PLASMA.

FRIEDRICH GEORG MITTELSTADT

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA
EXAMINADORA.



PROF. CÉSAR V. FRANCO, Dr.

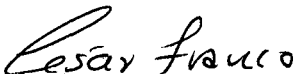
Orientador



PROF. BRUNO SPOGANICZ, Dr.

Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



PROF. CÉSAR V. FRANCO, Dr.



PROF. JOEL L. R. MUZART, Dr.



PROF. ALMIR SPINELLI, Dr.

Dedico este trabalho às pessoas que me incentivaram desde o início, deram o melhor de si para que eu pudesse frequentar uma universidade e que sempre foram minha fonte de energia e ambição,

meus pais.

AGRADECIMENTOS

- À minha noiva Bianca e aos meus pais pelo apoio e compreensão em todas as etapas deste trabalho.
- Ao prof. Dr. César V. Franco por sua orientação, amizade, confiança e principalmente pela oportunidade singular de trabalho.
- Ao prof. Dr. Joel L. R. Muzart pela amizade, sugestões e presteza na co-orientação da parte de nitretação, plasma e metalografia.
- Ao prof. Dr. Lisandro P. Cardoso pelo auxílio na caracterização por raios X
- Ao prof. Dr. Almir Spinelli pelas valiosas sugestões na montagem do trabalho.
- Ao prof. Dr. Aloísio N. Klein pela sua amizade, simpatia e inestimável apoio.
- A todos os professores e amigos que de alguma forma contribuíram.
- A todos os amigos do Depto de física e do LABMAT pela excelente acolhida em seu ambiente de trabalho e pelos auxílios prestados
- Aos meus inesquecíveis amigos e companheiros de laboratório Nilton C. Pereira (Nico), Marcos M. S. Paula (Bocão), Marcelo Metran, Marcia A. S. Ubatuba e Gladys V. Coelho pelo apoio e amizade, fatores indispensáveis para um bom desenvolvimento do trabalho.
- Aos meus amigos e colegas de curso, em especial para Jacir Dalmagro e Paulo C. de Jesus, colegas desde o início do curso de química e que venceram junto comigo mais esta etapa da vida.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.
- Aos amigos do Depto de Química, em especial para Jadir e Graça da secretaria de pós-graduação.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A_A e A_C - Áreas do cátodo e do ânodo, respectivamente.

A.B.N.T. - Associação Brasileira de Normas Técnicas.

β_A e β_C - Constantes de Tafel anódica e catódica, respectivamente

E - Potencial

E_{corr} - Potencial de Corrosão

E_{pit} - Potencial de pites

E_{pro} - Potencial de proteção

I - Corrente

i - Densidade de Corrente

i_{corr} - Corrente de corrosão

H_v - Microdureza Vickers

mV - Mili Volts

mPA - Mili polegadas por ano

REH - Razão de evolução de Hidrogênio

RRO - Reação de redução de oxigênio

R_p - Resistência de polarização

R - Re cozido nitretado com mistura 75% N_2 + 25% H_2 .

R-A - Re cozido nitretado com mistura 25% N_2 + 75% H_2 .

R-X - Re cozido nitretado em 75% N_2 + 25% H_2 e pós-oxidado superficialmente

TR - Temperado e revenido nitretado com mistura 75% N_2 + 25% H_2 .

TR-A - Temperado e revenido nitretado com mistura 25% N_2 + 75% H_2 .

TR-X - Temp. e revenido nitretado em 75% N_2 + 25% H_2 e pós-oxidado superfic.

ÍNDICE GERAL

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - GERAL	01
1.2 - TEORIA DOS PROCESSOS DE CORROSÃO	03
1.2.1 - Comportamento de um Metal em Soluções Eletrolíticas	03
1.2.2 - Determinação do Potencial de Eletrodos	06
1.2.3 - Espontaneidade das Reações de Corrosão	10
1.2.4 - Pilhas eletroquímicas	10
1.3 - FORMAS DE CORROSÃO	
1.3.1 - Corrosão Uniforme	14
1.3.2 - Corrosão Localizada	14
1.3.2.1 - Corrosão em Frestas	18
1.3.2.2 - Corrosão por Pites	20
1.3.2.3 - Corrosão Galvânica	23
1.4 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	
<u>A - Técnicas Eletroquímicas para Corrosão Uniforme</u>	
1.4.1 - Teoria da Corrosão Eletroquímica , Plote de Tafel	26
1.4.2 - Ensaio de E_{corr} vs Tempo	30
1.4.3 - Resistência de Polarização, R_p	30
1.4.4 - Impedância Eletroquímica	32

1.4.5 - Ensaio Potenciodinâmicos - - - - -	34
<u>B - Técnicas Eletroquímicas para Corrosão Localizada</u>	
1.4.6 - Polarização Cíclica - - - - -	36
1.4.7 - Ensaio Potenciostáticos - - - - -	37
<u>1.5 - NITRETAÇÃO POR PLASMA</u> - - - - -	39

2 - SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 - NITRETAÇÃO DO AÇO

2.1.1 - Preparo dos Corpos de Prova - - - - -	44
2.1.2 - Nitretação - - - - -	45
2.1.2.1 - Limpeza do Reator - - - - -	45
2.1.2.2 - Carga do Reator - - - - -	46
2.1.2.3 - Parâmetros de Nitretação - - - - -	47
2.1.3 - Resfriamento dos Corpos de Prova - - - - -	48

2.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS - - - - -

2.3 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS - - - - -

2.3.1 - Célula Eletroquímica - - - - -	50
2.3.2 - Gases e Soluções Eletrolíticas - - - - -	52
2.3.3 - Corpos de Prova - - - - -	53
2.3.4 - Ensaio Eletroquímicos - - - - -	53
2.3.5 - Parâmetros dos Ensaio Eletroquímicos - - - - -	53

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

<u>3.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS -</u>	56
3.1.1 - Análise Química	56
3.1.2 - Microscopia Ótica	57
3.1.3 - Perfis de Microdureza	59
3.1.4 - Difratometria de Raios X	61
<u>3.2 - ESTUDOS EM KNO₃ 1.25 M DO AÇO 4140</u>	
<u>NITRETADO</u>	
3.2.1 - Corrosão Uniforme	63
3.2.2 - Corrosão Localizada	63
<u>3.3 - ESTUDOS EM NaCl 3% DO AÇO 4140</u>	
<u>NITRETADO</u>	
3.3.1 - Corrosão Uniforme	65
3.3.1.1 - E _{corr} vs Tempo	65
3.3.1.2 - Resultados obtidos do plote de Tafel	68
3.3.1.3 - Resistência de Polarização	70
3.3.1.4 - Espectroscopia de Impedância de CA	71
3.3.1.5 - Ensaio Potenciodinâmico	74
3.3.2 - Corrosão Localizada	75
3.3.2.1 - Polarização Cíclica	75
3.3.2.2 - Ensaio Potenciostático	79
3.3.2.3 - Corrosão Galvânica	80

<u>3.4 - ESTUDOS EM NaCl 3% DEGASEADO DO AÇO 4140 NITRETADO</u> - - - - -	83
3.4.1 - E_{corr} vs Tempo - - - - -	83
3.4.2 - Resultados obtidos do plote de Tafel - - - - -	84
3.4.3 - Polarização Cíclica - - - - -	85
<u>3.5 - ESTUDOS EM NaCl 3% COM pH ÁCIDO DO AÇO 4140 NITRETADO</u> - - - - -	87
3.5.1 - E_{corr} vs Tempo - - - - -	87
3.5.2 - Resultados obtidos do plote de Tafel - - - - -	88
3.5.3 - Polarização Cíclica - - - - -	88
<u>3.6 - ESTUDOS EM NaCl 3% DO AÇO 4140 NITRETADO E PÓS-OXIDADO</u> - - - - -	91
3.6.1 - E_{corr} vs Tempo - - - - -	91
3.6.2 - Resultados obtidos do plote de Tafel - - - - -	92
3.6.3 - Ensaio Potenciodinâmico - - - - -	93
3.6.4 - Polarização Cíclica - - - - -	95
<u>3.7 - ESTUDOS EM NaCl 3% DO AÇO 4340 NITRETADO</u> - - - - -	96
3.7.1 - Corrosão Uniforme - - - - -	96
3.7.2 - Corrosão Localizada - - - - -	96
<u>4 - CONCLUSÕES</u> - - - - -	99
<u>5 - BIBLIOGRAFIA</u> - - - - -	103

ÍNDICE DE FIGURAS

1.2.1 - Comportamento teórico do ferro em sol. eletrolítica - - - - -	04
1.2.2 - Comportamento real de um metal M em sol. eletrolítica - - - - -	05
1.2.3 - Dependência do potencial de eletrodo em função da reação catódica - - - - -	09
1.3.1 - Aeração diferencial em gota de solução de NaCl - - - - -	16
1.3.2 - Aeração diferencial em fresta- - - - -	17
1.3.3 - Corrosão em fresta - - - - -	18
1.3.4 - Mecanismo proposto para corrosão em fresta- - - - -	19
1.3.5 - Mecanismo proposto para corrosão por pite estável - - - - -	22
1.4.1 - Célula Eletroquímica - - - - -	25
1.4.2 - Diagrama de potencial misto para oxidação de um metal M e redução de uma substância Z - - - - -	27
1.4.3 - Ilustração de um Plote de Tafel - - - - -	29
1.4.4 - Ilustração de um ensaio de resistência de polarização - - - - -	31
1.4.5 - Circuito elétrico ilustrando um sistema químico- - - - -	33
1.4.6 A e B - Plotes teóricos de Niquist e de Bode - - - - -	34
1.4.7 - Ilustração de um ensaio potenciodinâmico - - - - -	35
1.4.8 - Ilustração de um ensaio de polarização cíclica - - - - -	37
1.4.9 A e B - Ilustração de ensaios potencioestáticos - - - - -	38
1.5.1 - Características corrente-tensão de uma descarga - - - - -	40

1.5.2 A e B - Descarga anormal e distribuição de potencial- - - - -	41
2.1.1 - Reator de plasma para nitretações - - - - -	46
2.3.1 - Suporte do Corpo de Prova - - - - -	51
3.1.1 A e B - Metalografia de amostras nitretadas - - - - -	58/59
3.1.2 A e B - Perfis de microdureza do aço nitretado- - - - -	60
3.1.3 - Difratoograma de raios X - - - - -	61

ESTUDOS COM AÇO 4140 em KNO₃ 1.25 M

3.2.1 - E _{corr} vs tempo em KNO ₃ 1.25 M do aço nitretado - - - - -	64
3.2.2 - Polarização cíclica em KNO ₃ 1.25 M do aço nitretado - - - - -	64

ESTUDOS COM AÇO 4140 em NaCl 3%

3.3.1 - E _{corr} vs tempo do aço nitretado - - - - -	65
3.3.2 - E _{corr} vs tempo do aço não nitretado - - - - -	66
3.3.3 - E _{corr} vs tempo de amostra nitretada com baixa resistência - - - - -	68
3.3.4 - Plote de Tafel com aço nitretado - - - - -	69
3.3.5 - Ensaio de impedância com aço nitretado - - - - -	72
3.3.6 - Evolução da corrosão vista por ensaios de impedância - - - - -	73
3.3.7 - Ensaios potenciodinâmicos com aço nitretado - - - - -	74
3.3.8 - Ensaio de polarização cíclica com aço nitretado - - - - -	75
3.3.9 - Ensaios de polarização cíclica com aço nitretado do lote R-A - - -	76
3.3.10 - Ensaios de polarização cíclica com aço nitretado de baixa resistência à corrosão - - - - -	77

3.3.11 - Pite em amostra nitretada observado após ensaio de imersão - -	78
3.3.12 - Pite em amostra nitretada observado após ensaio eletroquímico -	78
3.3.13 - Ensaio potencioestáticos com aço nitretado - - - - -	79
3.3.14 - Potencial galvânico do par aço nitretado/aço não-nitretado - - - -	80
3.3.15 - Ensaio de corrosão galvânica com aço nitretado - - - - -	81
3.3.16 - Estimativa teórica da formação de pilha galvânica - - - - -	81

ESTUDOS COM AÇO 4140 em NaCl 3% DEGASEADO

3.4.1 - E_{corr} vs tempo do aço nitretado - - - - -	84
3.4.2 - Ensaio de polarização cíclica com aço nitretado - - - - -	85
3.4.3 - Estimativa teórica da formação de pilha de aeração diferencial - -	86

ESTUDOS COM AÇO 4140 em NaCl 3% em pH ÁCIDO

3.5.1 - E_{corr} vs tempo em NaCl pH 3.0 do aço nitretado - - - - -	87
3.5.2 - Ensaio de polarização cíclica em NaCl 3% com pH 3.92 - - - - -	89
3.5.3 - Ensaio de polarização cíclica em NaCl 3% com pH 3.0 - - - - -	90

ESTUDOS EM NaCl 3% COM AÇO 4140 NITRETADO E PÓS-OXIDADO

3.6.1 - E_{corr} vs tempo em NaCl 3% com amostra nitretada- - - - -	91
3.6.2 - Ensaio potenciodinâmicos comparativos - - - - -	93
3.6.3 - Ensaio potenciodinâmicos comparativos com o lote TR 03 - - - - -	94
3.6.4 - Ensaio de polarização cíclica com amostra nitretada- - - - -	95

ESTUDOS COM AÇO 4340 em NaCl 3%

3.7.1 - Ensaio de polarização cíclica com amostra nitretada - - - - -	97
---	----

ÍNDICE DE TABELAS

1.2.I - Potenciais de eletrodos irreversíveis - - - - -	08
3.1.I - Análise química do aço ABNT 4140 - - - - -	56
3.1.II - Análise química do aço ABNT 4340 - - - - -	56
3.1.III - Espessuras das camadas de nitretos dos lotes nitretados - - - - -	57
3.2.I - Valores de Tafel em KNO_3 1.25M - - - - -	63
3.3.I - Valores de E_{corr} em NaCl 3% - - - - -	67
3.3.II - Resultados de Tafel em NaCl 3% - - - - -	70
3.3.III - Resultados de i_{corr} a partir de R_p e Tafel em NaCl 3%- - - - -	71
3.4.I - Valores de E_{corr} em NaCl 3% degaseado - - - - -	83
3.4.II - Resultados obtidos do plote de Tafel em NaCl 3% degaseado - - -	84
3.5.I - Resultados obtidos do plote de Tafel em NaCl 3% pH ácido - - - -	88
3.6.I - Resultados obtidos do plote de Tafel em NaCl 3% com amostras pós-oxidadas - - - - -	92
3.7.I - Resultados obtidos do plote de Tafel em NaCl 3% com o aço ABNT 4340 - - - - -	96

1 - INTRODUÇÃO

I - INTRODUÇÃO

1.1 - GERAL.

A preocupação dos povos com a deterioração dos metais através da corrosão é fato conhecido desde a idade média, mas os maiores esforços para seu controle coincidem, por razões óbvias, com a revolução industrial e tecnológica através do mundo.

Os gastos mundiais decorrentes da corrosão são imensos e são causados principalmente por redução da vida útil de componentes mecânicos, custos de manutenção e processos de proteção. Existem ainda fatores secundários que contribuem para os gastos como, por exemplo, tempo gasto para reparo ou reposição do componente corroído, perdas de produtos (óleos, gases, líquidos, etc) através de vazamentos em sistemas industriais atacados por corrosão, perda de eficiência devido à presença de produtos de corrosão, etc.

Atualmente, muitos são os processos utilizados para aumentar a resistência à corrosão dos metais. Podemos citar como exemplos os revestimentos orgânicos (tintas), revestimentos inorgânicos (fosfatização, cromatação, etc.), revestimentos metálicos, proteção catódica, proteção anódica, mais recentemente a nitretação, etc.

A nitretação de metais é um processo que até não muito tempo atrás tinha a finalidade básica de melhorar propriedades mecânicas, tais como resistência ao desgaste e resistência à fadiga, trazendo associada uma melhora na resistência à corrosão. Os processos utilizados até então para a nitretação são conhecidos como nitretação líquida e nitretação gasosa, relativamente dispendiosos e altamente poluentes. Existe ainda uma outra técnica de nitretação, a nitretação por plasma (ou iônica), que será descrita detalhadamente mais adiante. A nitretação por plasma possui baixo custo de operação, índice de emissão de poluentes praticamente nulo e tem trazido excelentes resultados como processo de proteção contra a corrosão, além da melhoria nas propriedades mecânicas. Uma pesquisa feita em 1991 pelo *"Engineering Research Center for Plasma Aided Manufacturing"* informou que os investimentos na tecnologia de plasma alcançaram cerca de US\$ 50 bilhões na área de nitretação para proteção de metais contra corrosão, cerca de US\$ 26 bilhões em processamento de semicondutores, US\$ 40 bilhões em eletrônicas de plasma, US\$ 2 bilhões no endurecimento de ferramentas, e outros. Nela pode-se ver que os investimentos na área de proteção à corrosão utilizando tecnologia de plasma mereceram destaque.

Talvez a característica mais marcante da corrosão é a imensa variação de condições sob as quais ela aparece e o grande número de formas que ela pode ter. Caracterizar e catalogar o comportamento dos metais e suas ligas frente à corrosão não é tarefa fácil, devido justamente aos inúmeros fatores que afetam os processos de corrosão. Quando se quer optar por um material para aplicação em determinado ambiente, como elemento de trabalho, em geral deve-se proceder a testes preliminares de resistência à corrosão em meios que reproduzam da melhor forma possível tal ambiente.

Como técnicas de ensaios de resistência à corrosão podem ser citadas basicamente duas classes: os ensaios de campo e os ensaios eletroquímicos. Os ensaios de campo são executados deixando-se o corpo de prova exposto ao ambiente desejado e fazendo a avaliação da corrosão em função do tempo. Em geral são bastante demorados. Os ensaios eletroquímicos utilizam-se de técnicas que polarizam eletricamente os corpos de prova imersos na solução de ensaio, acelerando os processos de corrosão. Modelos teóricos são utilizados para calcular valores de constantes intrínsecas dos materiais e taxas de corrosão. Atualmente as técnicas eletroquímicas estão em franco desenvolvimento devido à versatilidade de seu uso e ao curto tempo necessário para as análises, fator este importante do ponto de vista prático e econômico.

Neste trabalho, técnicas eletroquímicas foram utilizadas para caracterizar o comportamento frente à corrosão do aço 4140 nitretado por plasma.

1.2 - TEORIA BÁSICA DOS PROCESSOS DE CORROSÃO.

Na natureza , a grande maioria dos metais encontrados tem tendência à formação de compostos mais estáveis, como por exemplo óxidos e sais. A estes compostos formados chamamos de produtos de corrosão.

Assim, o termo corrosão está relacionado com a oxidação de um metal para a formação de um composto mais estável termodinamicamente nas condições a que está submetido.

A oxidação de um metal é caracterizada pela perda de elétrons, representada pelo esquema :



Sempre que houver uma oxidação, deve haver uma redução associada para receber os elétrons cedidos pela oxidação. Esta oxidação pode ser representada genericamente por:



onde Z^z pode ser uma molécula neutra, um ânion ou ainda um cátion. Exemplos de reações catódicas serão dadas mais adiante.

1.2.1 - COMPORTAMENTO DE UM METAL EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Quando um metal é submerso em uma solução eletrolítica estabelece-se uma diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida, por fatores elétricos e químicos. Esta diferença de potencial é chamada de diferença de potencial eletroquímico.

Ao sistema complexo Metal imerso em solução eletrolítica dá-se o nome de Eletrodo.

A situação acima tende a evoluir espontaneamente de modo a atingir um estado de equilíbrio, que pode ser representado por:



De uma forma bem simplificada, a figura 1.2.1 mostra o comportamento do ferro em solução eletrolítica:

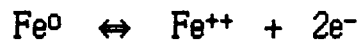
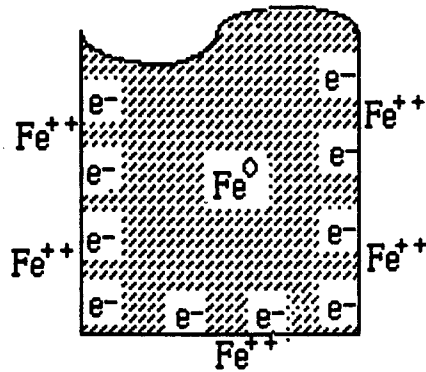


Figura 1.2.1 - Ilustração simplificada do comportamento do ferro em uma solução eletrolítica.

Na prática, através do acúmulo de elétrons na superfície metálica e adsorção de dipolos, íons, etc. na interface, observa-se a formação de uma dupla camada elétrica.

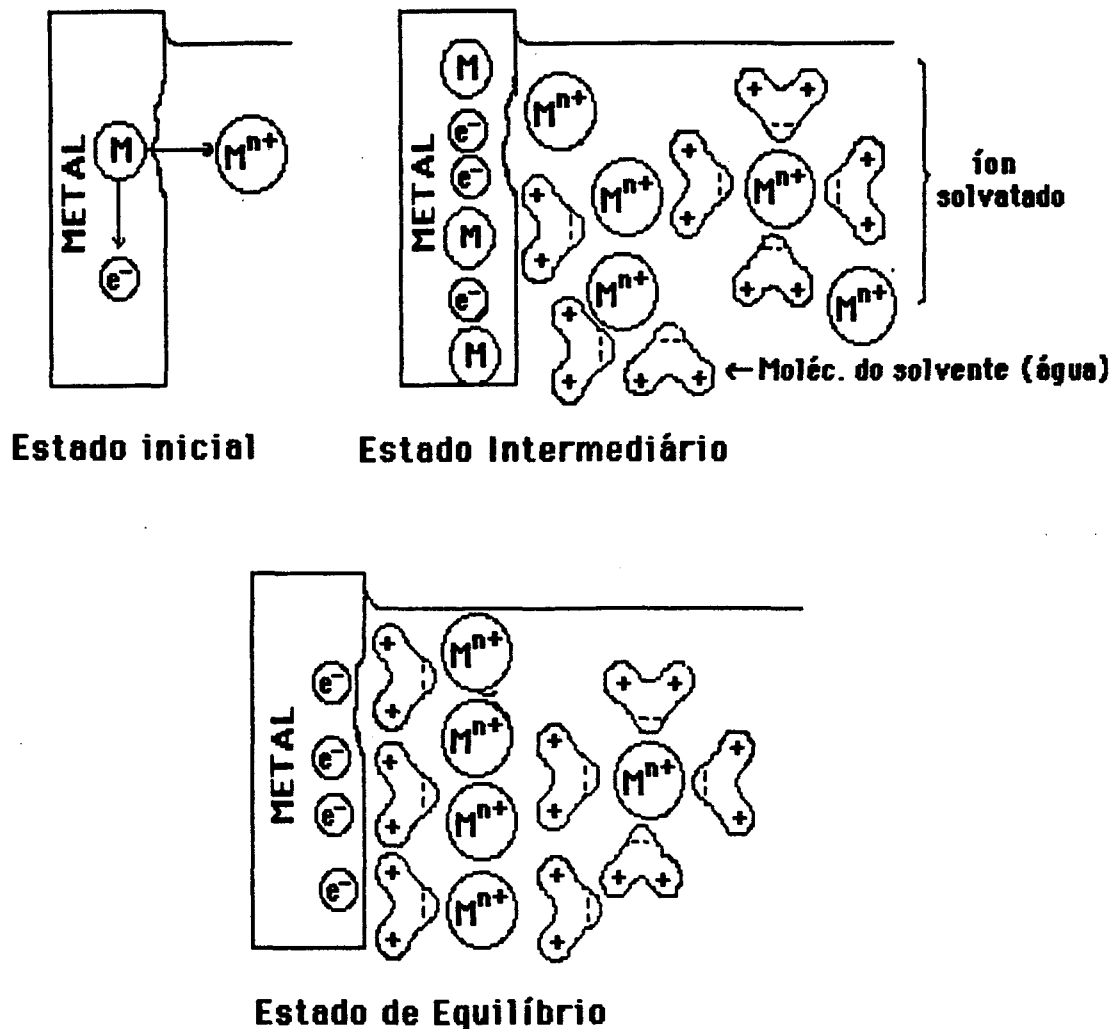


Figura 1.2.2 - Representação teórica da corrosão de um metal e formação de dupla camada elétrica.

Haverá sempre o estabelecimento da igualdade de potencial eletroquímico entre o metal e a solução à custa de uma diferença de potencial elétrico entre uma fase e outra.

Analisando em detalhes temos:

1) - Quando o potencial dos íons metálicos na rede cristalina do metal for maior que o potencial dos íons metálicos na solução, haverá tendência espontânea da passagem daqueles íons para a solução e a fase metálica ficará com excesso de carga elétrica negativa. A transferência destes íons prosseguirá até que o potencial da fase metálica tenha diminuído o suficiente para ser igual ao dos íons em solução. Nestas circunstâncias a fase metálica terá adquirido um potencial elétrico negativo em relação à solução.

2) - Caso Contrário, i. é, o potencial dos íons metálicos na rede cristalina do metal é menor que o potencial dos íons metálicos na solução, haverá tendência espontânea da passagem dos íons da solução para rede cristalina do metal e a fase metálica ficará com excesso de carga elétrica positiva. A transferência destes íons prosseguirá até que o potencial da fase metálica tenha aumentado o suficiente para ser igual ao dos íons em solução. Nestas circunstâncias a fase metálica terá adquirido um potencial elétrico positivo em relação à solução.

3) - Caso neutro, i. é, o potencial dos íons metálicos na rede cristalina do metal é igual ao potencial dos íons metálicos na solução, a fase metálica tem o mesmo potencial que a solução e o balanço da troca é igual a zero, isto é, um estado de equilíbrio ocorre instantaneamente.

1.2.2 - DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE ELETRODO.

Potencial de Eletrodo Padrão(1)

Os eletrodos padrão são também chamados de eletrodos reversíveis e são obtidos com a imersão de um metal puro em uma solução contendo seus próprios íons. Para se determinar o potencial dos eletrodos, estabeleceu-se uma condição: Concentração 1 molal dos íons em solução (Porque o potencial varia com a concentração dos íons). Para fins práticos usa-se 1 molar (em baixas concentrações $M \approx W$).

A medida do potencial é feita considerando-se o Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH) como referência quando o metal atinge o equilíbrio com a solução. Assim surgiu a série eletroquímica ou tabela de Potenciais de Eletrodo Padrão.

Como convenção de sinais adota-se a recomendada pela IUPAC, escrevendo a reação do eletrodo como sendo:



ou seja, o potencial de redução.

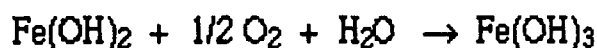
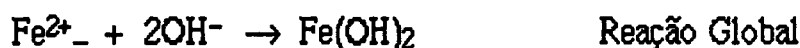
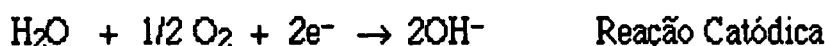
Para eletrodos reversíveis temos a equação de NERNST, que permite o cálculo de Potenciais de eletrodos fora das condições padrão de concentração:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{A_1}{A_2}$$

Onde: A_1 = Atividade do eletrodo no estado reduzido (Se sólido = 1, por definição)
 A_2 = Atividade do eletrodo no estado oxidado.

Potencial de Eletrodo Irreversível:

O potencial de eletrodo irreversível é observado na prática para os casos de corrosão metálica. É dito irreversível porque a reação de redução associada é composta pela redução de outros íons e não somente do metal em questão, não permitindo assim o reestabelecimento do equilíbrio do eletrodo. Como exemplo prático temos a oxidação do ferro em presença de água e ar:



A insolubilidade dos produtos da reação não permite que se alcance o estado de equilíbrio.

Uma vez que a equação de Nernst só é válida para reações de eletrodos reversíveis, tem-se que determinar os potenciais para cada sistema metal/solução. A tabela 1.2.1 reúne alguns exemplos de potenciais obtidos experimentalmente.

Tabela 1.2.I - Potenciais (em mV vs ENH) de alguns eletrodos irreversíveis obtidos experimentalmente.

Metal	Potencial em solução				Pot. Padrão
	NaCl 3%		NaCl 3% e H ₂ O ₂ 0,1 %		
	inicial	final	inicial	final	
Ag	+ 0.24	+ 0.20	+ 0.23	+ 0.23	+ 0.00
Cu	+ 0.02	+ 0.05	+ 0.20	+ 0.05	+ 0.34
Pb	- 0.39	- 0.26	- 0.35	- 0.24	- 0.12
Ni	- 0.13	- 0.02	+ 0.2	+ 0.05	- 0.22
Fe	- 0.34	- 0.50	- 0.25	- 0.50	- 0.43
Cr	- 0.02	+ 0.23	+ 0.40	+ 0.60	- 0.557
Al	- 0.63	- 0.63	- 0.52	- 0.52	- 1.34

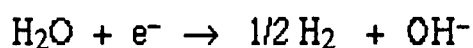
O potencial dos eletrodos irreversíveis tem dependência de vários fatores, como por exemplo a agressividade do meio, formação de películas passivantes, tipo de reação catódica associada, etc.

Em alguns casos é importante identificar o tipo de reação catódica presente na reação de corrosão para que se possa prever ou sugerir métodos de controle da mesma. As reações catódicas comumente observadas em corrosão aquosa são(2):

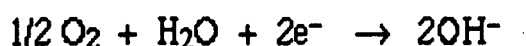
Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH)

Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

embora reações catódicas tais como $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, $Cl_2 \rightarrow Cl^-$ possam ocorrer sob certas condições. A maioria das soluções aquosas contém oxigênio dissolvido e portanto a RDH e a RRO são ambas possíveis e podem ocorrer simultaneamente. A RDH ocorre com maior probabilidade em soluções ácidas quando estas contêm um excesso de ions H_3O^+ ($H_3O^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2 + H_2O$). Em soluções neutras ou alcalinas o desprendimento de hidrogênio raramente ocorre, mas quando ocorre, o processo se dá conforme a equação:



A principal reação catódica em soluções neutras e alcalinas é a redução de oxigênio:



Termodinamicamente, o oxigênio dissolvido é um oxidante mais poderoso que o íon hidroxônio, H_3O^+ , em todos os valores de pH. Em soluções ácidas a concentração de íons H_3O^+ é alta, por volta de 1 mol/l, e assim a REH se sobressai. Entretanto em soluções aproximadamente neutras, a concentração de íons H_3O^+ é de apenas 10^{-7} mol/l, enquanto que a solubilidade do oxigênio a 25 °C é cerca de 10^{-3} mol/l, que é maior por um fator de 10^4 . Dessa forma, em soluções aproximadamente neutras, a RRO é termodinamicamente e cineticamente favorável.

Nos casos em que a concentração de oxigênio é reduzida por alguma razão, a RDH começa a competir com a RRO, mudando o potencial do eletrodo formado. Este fato traz como consequência um dos tipos de corrosão mais observados, a corrosão por aeração diferencial, que será abordada mais detalhadamente no item 1.2.4 Pilha de Aeração Diferencial, seção 1.2.

O esquema abaixo mostra hipoteticamente a dependência do potencial do eletrodo em função da reação catódica e da reação anódica.

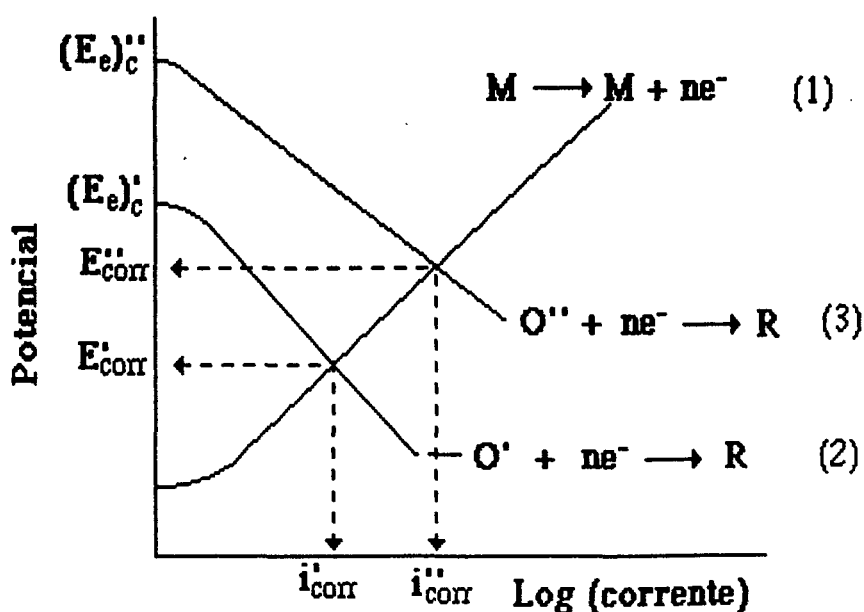


Figura 1.2.3 - Dependência do potencial de equilíbrio de um eletrodo em função da reação catódica, onde (1) representa a curva de polarização anódica de um metal e (2) e (3) representam duas reações catódicas diferentes.

1.2.3 - ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES DE CORROSÃO^(2,3)

A espontaneidade das reações de corrosão pode ser prevista através da lei da termodinâmica que relaciona o potencial da pilha eletroquímica envolvida com a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) do processo.

Para a determinação do potencial de uma pilha temos:

$$E_{\text{pilha}} = E_{\text{catódico}} - E_{\text{anódico}}$$

sendo que: $\Delta G = - nFE$

Se $\Delta G > 0$ a reação não é espontânea.

Se $\Delta G < 0$ a reação é espontânea.

Portanto, pode ser visto que quando o potencial de uma pilha é positivo temos uma reação espontânea e, caso contrário, temos uma situação não espontânea.

Deve ser lembrado que a termodinâmica examina e quantifica a tendência da corrosão e das reações parciais ocorrerem, sem fornecer dados com relação à velocidade com que elas ocorrem. A velocidade das reações de corrosão será abordada mais adiante (item 1.4.1).

1.2.4 - PILHAS ELETROQUÍMICAS^(1,2): Considerações gerais:

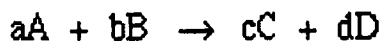
Como já foi visto, sempre que um metal é submerso em uma solução eletrolítica, forma-se um eletrodo. O potencial atingido depende da solução eletrólita, das características do metal e da superfície exposta. Assim, sempre que duas regiões distintas formando eletrodos com potenciais diferentes estão presentes e fazem parte do mesmo circuito elétrico, forma-se uma pilha eletroquímica. Nesta pilha há uma região onde ocorre uma oxidação e outra onde ocorre uma redução.

Nestes termos, é importante notar que o processo de corrosão está associado com a formação de pilha(s) sobre a superfície ou, até mesmo, no interior de corpos metálicos.

Uma pilha é composta basicamente por:

- a) Ânodo: Onde ocorre oxidação (corrosão) e onde a corrente elétrica, na forma de íons metálicos positivos, entra na solução.
- b) Eletrólito: Condutor (usualmente líquido) que através de íons transporta a corrente elétrica do ânodo para o cátodo.
- c) Cátodo: Onde ocorre redução. Os elétrons combinam-se com íons em solução provocando reações de redução.
- d) Circuito Metálico: Ligação metálica entre o ânodo e o cátodo por onde escoam os elétrons no sentido ânodo-cátodo.

Para uma reação de óxi-redução genérica do tipo:



Desenvolvendo a partir da equação de Nernst, a força eletromotriz da pilha é obtida como sendo⁽¹⁾:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

onde a_A e a_B são as atividades das espécies oxidadas A e B e a_C e a_D são as atividades das espécies reduzidas C e D.

Pela equação de Nernst pode-se ver que aparece uma diferença de potencial entre dois eletrodos quando:

- a) - Os eletrodos são constituídos por substâncias diferentes e possuem, portanto, E° diferentes.
- b) - Os eletrodos são da mesma substância mas as soluções possuem atividades diferentes.
- c) - Os eletrodos são da mesma substância, as soluções possuem atividades iguais mas os eletrodos são submetidos a diferentes pressões parciais de substâncias gasosas.

d) - Os eletrodos estão em temperaturas diferentes.

Assim, devem ser destacados os principais tipos de pilha observados nos casos de corrosão:

- Pilhas de Eletrodos metálicos diferentes (a).
- Pilhas de Concentração (b - c).
- Pilhas por temperaturas diferentes (d).

Em pilhas de metais diferentes, o ânodo será o metal (ou liga metálica) de menor nobreza frente à corrosão e o cátodo será o de maior nobreza.

Exemplo: No caso da camada de nitretos em contato com um corpo de aço 4140, o ânodo será o aço e o cátodo a camada de nitretos.

Alguns metais tornam-se passivos através da formação de uma película fina e aderente de óxido ou outro produto insolúvel qualquer. Neste caso temos a formação de uma pilha onde a camada passivada funciona como cátodo. Este tipo de pilha é chamada de Pilha Ativa Passiva. Geralmente os íons Cl^- , Br^- e I^- destroem^(2,3,16,22) ou impedem a formação desta camada passivada, penetrando nela em pontos de falhas ou poros, atingindo o metal não passivado e promovendo a corrosão. Para casos em que o metal está totalmente passivado, como é comum no aço inox, cromados e etc., a corrosão ocorre sob a forma puntiforme, chamada de pites.

Pilhas de Ação Local ocorrem quando impurezas presentes na liga ou até mesmo grãos (elementos) da liga formam regiões de potenciais diferentes, gerando uma pequena pilha que inicia o processo de corrosão.

Em pilhas de concentração podemos ter dois casos:

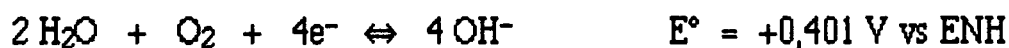
Iônica: Ocorre quando uma mesma superfície metálica está submetida à concentrações diferentes de eletrólitos. Para melhor compreensão do caso observemos o equilíbrio:



Para o caso do eletrólito mais diluído, o equilíbrio é deslocado para a esquerda aumentando assim a corrosão. Portanto temos um ânodo na região onde o eletrólito tiver menor concentração.

Aeração Diferencial^(1,2,3): Este fenômeno ocorre para metais que possuem regiões submetidas a concentrações de oxigênio diferenciadas como, por exemplo, metais parcialmente submersos em soluções. A região submersa, i. é, a que está sujeita à menor concentração de oxigênio é o ânodo e a outra é o cátodo. Isto pode ser provado pela equação de Nernst:

$$E_{\text{pilha}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} \quad (1)$$



$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{4} \cdot \log \frac{a^4[\text{OH}^-]}{p\text{O}_2}$$

supondo a reação anódica como sendo:

$$E_{\text{Anodo}} = 0,401 - \frac{0,0591}{4} \cdot \log \frac{a^4[\text{OH}^-]}{p\text{O}_2^{(A)}}$$

e a reação catódica como sendo:

$$E_{\text{catodo}} = 0,401 - \frac{0,0591}{4} \cdot \log \frac{a^4[\text{OH}^-]}{p\text{O}_2^{(C)}}$$

Substituindo em (1) temos:

$$E_{\text{pilha}} = \frac{0,0591}{4} \cdot \log \frac{p\text{O}_2^{(C)}}{p\text{O}_2^{(A)}}$$

Assim conclui-se que $E_{\text{pilha}} > 0$ se $p\text{O}_2^{(\text{Catodo})} > p\text{O}_2^{(\text{Anodo})}$. Portanto, o ânodo é a região com menor concentração de oxigênio.

Quando um mesmo material metálico ou outro condutor é imerso em eletrólitos de mesma composição inicial, porém regiões diferentes são expostas a temperaturas diferentes, temos a chamada pilha de Gradiente de Temperatura. Isto ocorre porque o potencial de eletrodos metálicos depende da temperatura.

1.3 - FORMAS DE CORROSÃO.

Neste ítem são descritas as principais formas de corrosão observadas. A identificação do processo corrosivo atuante quando se faz a avaliação da resistência à corrosão de determinado material é importante porque auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de formas adequadas de proteção.

De uma forma sucinta, as formas de corrosão podem ser classificadas como:

- Corrosão Uniforme.
- Corrosão Localizada.

Ao ítem "Corrosão Localizada" será dada maior ênfase porque é nele que se identificam as formas de corrosão mais importantes observadas no aço nitretado estudado.

1.3.1 - CORROSÃO UNIFORME⁽¹⁻³⁾

Neste caso, a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme da espessura. É chamada por alguns de corrosão generalizada. Ocorre geralmente em materiais bastante uniformes na composição e relativamente susceptíveis à corrosão.

1.3.2 - CORROSÃO LOCALIZADA

A corrosão localizada pode ser definida como a remoção seletiva do metal pela corrosão em pequenas áreas sobre a superfície metálica. Ela geralmente ocorre sob condições nas quais uma grande parte da superfície permanece sem ataque ou somente ligeiramente atacada⁽²⁾.

Algumas das diversas e mais importantes formas de corrosão localizada são:

- Corrosão em Frestas.
- Corrosão por Pites.
- Corrosão Galvânica.

Estes itens serão discutidos detalhadamente mais adiante.

Corrosão Intergranular, Filiforme e por Ação Biológica também são formas de corrosão localizada, mas neste trabalho não serão abordadas porque são casos em que os ensaios eletroquímicos não fornecem informações. Os casos de corrosão intergranular e filiforme ocorrem a nível microscópico e por ação biológica ocorrem devido à formação de depósitos de materiais orgânicos localizados onde concentrações diferenciais de eletrólitos são geradas.

Alguns fatores são comuns na maioria das formas de corrosão localizada, embora não em todas, os quais são discutidos abaixo:

Célula de Ação Local⁽²⁾. É caracterizada por uma pequena área superficial que sofre corrosão e contém ambas as regiões anódica e catódica, em locais separados. São causadas por diferenças entre pequenas áreas vizinhas sobre a superfície metálica e podem resultar de heterogeneidades no metal ou no meio ou de correntes impressas. Heterogeneidades podem ser, por exemplo, um constituinte de segunda fase com um potencial de corrosão diferente comparado àquele da solução sólida adjacente. Heterogeneidades no meio podem ser devidas a diferenças de temperatura, concentração, etc.

Relação entre a Área do Cátodo e a Área do Ânodo⁽²⁾. O princípio fundamental da corrosão estabelece que a soma das velocidades de todas as reações catódicas deve ser igual à soma de todas as reações anódicas. Assim, existe uma corrente elétrica proveniente da soma de todos os processos anódicos, I_A , e uma corrente elétrica, igual à anterior, proveniente da soma de todas as reações catódicas, I_C . Considerando-se agora a área da região anódica e a área da região catódica, obtemos as densidades de corrente anódica e densidade de corrente catódica, i_A e i_C , que são I_A / A_A e I_C / A_C , respectivamente. No caso da corrosão localizada, a área correspondente à região anódica é menor que a área correspondente à região catódica e, assim, temos que $i_A > i_C$, o que representa uma reação mais intensa na pequena região anódica. Dessa forma, quanto maior a diferença entre i_A e i_C , mais intensa é a corrosão localizada. Um exemplo é o caso de uma superfície passivada pela presença de um óxido exposta a um meio corrosivo. Se nesta camada passivante houver uma pequena descontinuidade, a reação anódica irá se localizar na descontinuidade e terá uma velocidade tal que supra de elétrons as reações catódicas que podem ocorrer em toda a área passivada que compreende o cátodo.

Aeração Diferencial(1,2,3) Uma das causas da formação de células de ação local é a aeração diferencial. Este tipo de heterogeneidade no meio representa um perigo considerável para o tempo de vida do aço nitretado, estudado neste trabalho.

A formação de pilhas de aeração diferencial (discutidos no item 1.2.4) origina-se quando, devido à geometria do sistema ou outros fatores, mais oxigênio difunde para algumas partes em comparação à outras. Um exemplo do princípio da aeração diferencial é dado pela figura 1.3.1, onde uma gota de uma solução de NaCl é colocada sobre uma superfície metálica. A concentração de oxigênio na borda da gota é maior que no centro devido ao contato com a atmosfera.

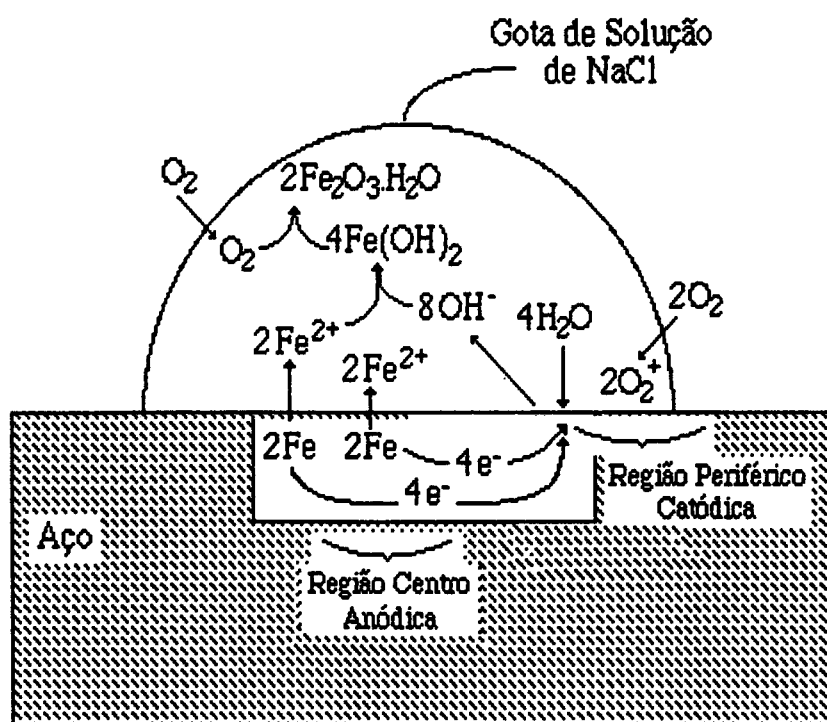


Figura 1.3.1 - Célula de Aeração diferencial observada em gota de solução de NaCl (2).

Outro exemplo pode ser observado na figura 1.3.2, onde as regiões mais internas da fresta são os ânodos devido à maior dificuldade de entrada de oxigênio.

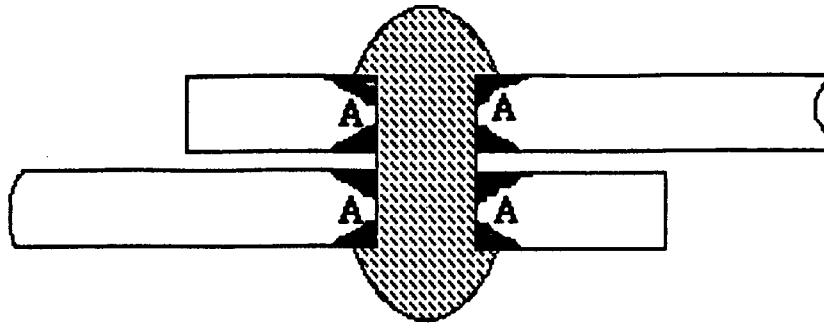
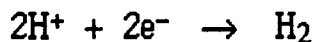


Figura 1.3.2 - Exemplo de aeração diferencial observado entre placas metálicas⁽¹⁾.

Variações de pH Durante a Corrosão Localizada⁽²⁾: Já que a maioria dos tipos de corrosão localizada ocorrem em soluções neutras contendo pouco oxigênio (devido à formação de pilhas de concentração diferencial), é importante estudar as áreas catódicas e anódicas. Se a reação catódica for a redução de oxigênio,



o pH da região aumenta pela formação de hidróxidos. Mesmo se a reação catódica for o desprendimento de hidrogênio temos:



e um aumento do pH é observado devido à diminuição da concentração dos íons H^+ próximo às regiões catódicas. Este aumento de pH, juntamente com a presença de oxigênio dissolvido, favorece a passivação e o aumento do potencial da região, aumentando o caráter catódico da mesma.

Nas regiões anódicas, a reação pode ser:



Se o hidróxido do metal for estável após sua formação, os íons formados baixam o pH. Portanto, se o sistema permite e o eletrólito for estagnado, ocorre uma variação de pH nas regiões anódicas e catódicas, que favorece o processo de corrosão. Pode ser interpretado como uma corrosão por concentração diferencial.

1.3.2.1 - Corrosão em Frestas(1,2,3,17,19,20)

Este tipo de corrosão representa um caso importante para o aço nitretado estudado devido à possibilidade de formação de células de concentração diferencial.

Frestas estreitas podem ser formadas devido a:

- 1) Geometria estrutural de um sistema, como no caso de placas rebitadas.
- 2) Devido ao contato com não metais, tais como plásticos, borrachas, etc.
- 3) Devido a depósitos de sujeiras ou produtos de corrosão permeáveis sobre a superfície metálica.

Como exemplos temos o caso de placas rebitadas, conforme mostra a figura 1.3.3.

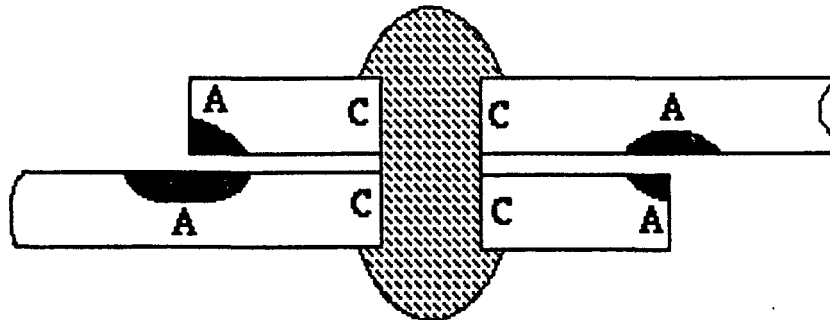


Figura 1.3.3 - Exemplo de corrosão em frestas entre duas placas rebitadas(1), onde as regiões representadas por A são anódicas e por C catódicas.

O princípio do mecanismo de corrosão em frestas é essencialmente do tipo célula de concentração diferencial. São observadas células do tipo aeração diferencial devido à dificuldade de difusão de oxigênio, concentração de eletrólitos e variação de pH. A figura 1.3.4 mostra um mecanismo proposto para a corrosão em frestas.

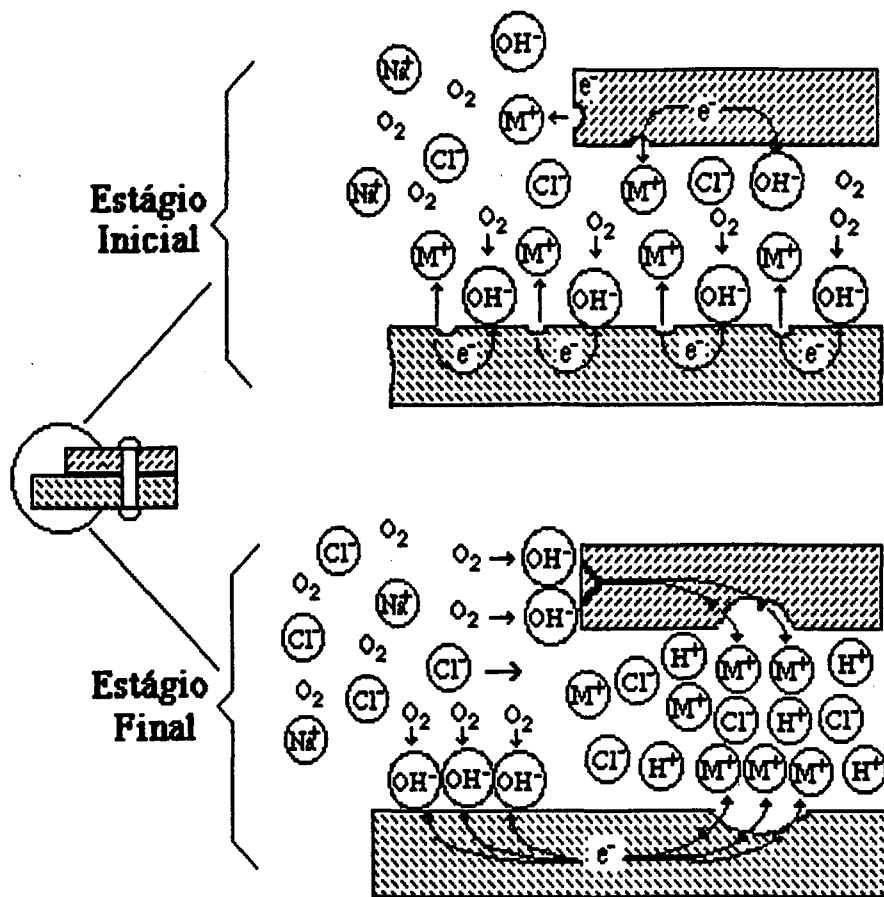


Figura 1.3.4 - Mecanismo proposto para corrosão em frestas(2).

Vários metais, inclusive nobres como o ouro e o cobre, sofrem corrosão em frestas. Tem-se observado que alguns metais que dependem de passivação para sua proteção são mais propensos à corrosão em frestas.

Alguns dos fatores que podem afetar a resistência à corrosão em frestas são dados abaixo(3):

Geométricos:

- Tipo de fresta: metal-metal, metal-não metal;
- Abertura da fresta;
- Profundidade da fresta;
- Relação entre áreas das superfícies interior e exterior.

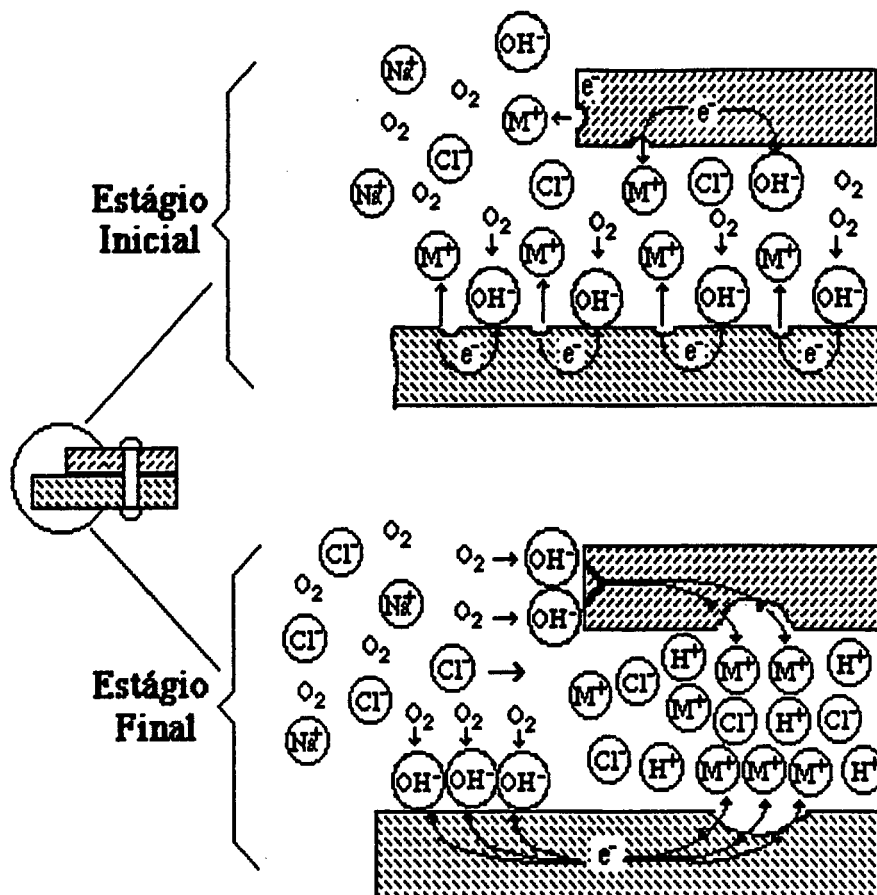


Figura 1.3.4 - Mecanismo proposto para corrosão em frestas⁽²⁾.

Vários metais, inclusive nobres como o ouro e o cobre, sofrem corrosão em frestas. Tem-se observado que alguns metais que dependem de passivação para sua proteção são mais propensos à corrosão em frestas.

Alguns dos fatores que podem afetar a resistência à corrosão em frestas são dados abaixo⁽³⁾:

Geométricos:

- Tipo de fresta: metal-metal, metal-não metal;
- Abertura da fresta;
- Profundidade da fresta;
- Relação entre áreas das superfícies interior e exterior.

Do meio:

- Conteúdo de oxigênio;
- pH, teor de cloretos, agitação;
- Transporte de massa e migração;
- Solução na fresta: equilíbrio de hidrólise.

Reações eletroquímicas:

- Dissolução do metal;
- Redução de oxigênio;
- Desprendimento de hidrogênio.

Metalúrgicos:

- Composição da liga;
- Características do filme passivante.

A corrosão em frestas é uma das formas de corrosão mais perigosas porque, como já foi comentado, atinge até algumas ligas consideradas muito resistentes. Alguns métodos usados para minimizar os efeitos ou prevenir a corrosão em frestas podem ser obtidos nas referências 2 e 3.

1.3.2.2 - Corrosão por Pites^(1-4,16-18,20-22)

A corrosão por pites representa uma limitação importante no uso com segurança de muitas ligas em diversas aplicações. Deterioração por pites é uma das formas mais perigosas e comum de corrosão localizada encontrada em meios aquosos. Nas indústrias de processamentos químicos, a corrosão localizada é a maior causa de falhas em serviço e estima-se que contribui com pelo menos 90% dos danos causados em corrosão de metais⁽³⁾. A formação de pites em componentes pode produzir o adiantamento da falha em serviço, porque estes podem prover

pontos para inícios de trincas, podendo diminuir a resistência total de componentes mecânicos.

Corrosão por pites é definida como sendo um ataque corrosivo extremamente localizado, produzindo pequenas áreas atacadas enquanto a maior parte da superfície permanece não afetada. Pites geralmente ocorrem sobre superfícies metálicas imersas em soluções ou solos e podem ser do tipo profundos ou rasos, dependendo da relação profundidade / área de ataque⁽³⁾.

Mecanismo e teorias:

A formação de pites geralmente ocorre pela quebra de passividade em regiões favorecidas em superfícies metálicas^(16,22). A película passivante pode ser muito fina, frequentemente invisível, aderente e protetora. São exemplos de materiais onde pites podem ocorrer o Magnésio, Alumínio, Titânio e Aços Inoxidáveis, onde estas películas superficiais se desenvolvem⁽²⁾. Embora a formação de pites possa ser atribuída à heterogeneidades no metal e ou meio^(20,21), pites podem ocorrer em sistemas metal/meio aparentemente livres de heterogeneidades, mas que contenham ânions agressivos como íons cloreto em solução. A quebra da passividade é seguida pela formação de uma célula eletroquímica, onde o ânodo é uma pequena área de metal ativo e o cátodo é uma área considerável de metal passivado. A diferença de potencial e de áreas, relativamente grandes entre as duas regiões, resulta em uma corrosão bastante vigorosa no ânodo. A resistência à corrosão do metal passivado ao redor do ânodo e as propriedades ativantes dos produtos de corrosão dentro de pites favorecem a penetração no metal ao invés da propagação através da superfície.

Na tentativa de compreender os fatores que controlam a iniciação de pites, várias teorias foram propostas⁽³⁾. Elas incluem teorias cinéticas que explicam a quebra da passividade em termos da competição entre a adsorção de íons cloreto e oxigênio em solução e teorias termodinâmicas que consideram o potencial de pites como sendo o potencial no qual o íon cloreto está em equilíbrio com o filme de óxido.

Quanto à formação e propagação dos pites, eles são classificados como pites Metaestáveis e Estáveis⁽⁴⁾. Os pites metaestáveis ocorrem mas não se propagam (repassivam), em função de condições do meio. Para os pites estáveis, uma vez iniciados eles podem continuar crescendo por um processo autocatalítico, isto é, o processo de corrosão dentro do pite produz condições que são estimulantes e necessárias para a continuação da atividade do pite. O mecanismo preciso de

formação de pites varia com o tipo de metal/liga e das condições ambientais, mas há alguns aspectos em comum entre um número de sistemas. A figura 1.3.5 ilustra a formação de um pite estável.

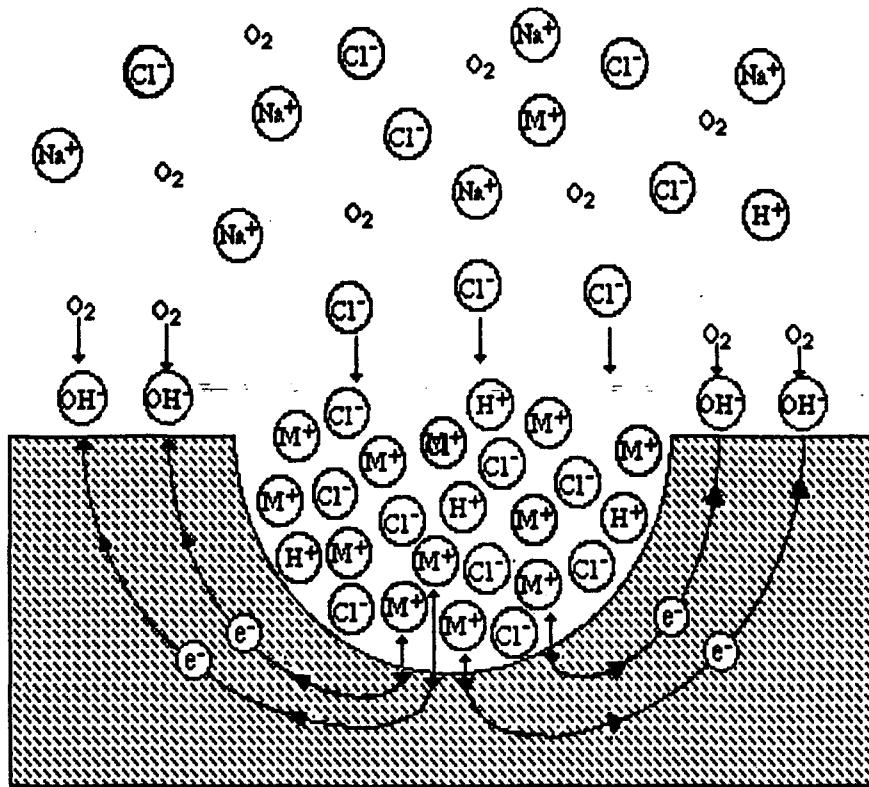
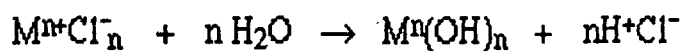


Figura 1.3.5 - Ilustração da formação de um pite estável (2).

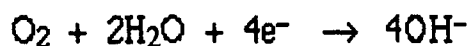
O crescimento de um pite é controlado pela velocidade de despolarização (consumo de elétrons) da região catódica. Em geral este controle é feito pela quantidade e disponibilidade de oxigênio dissolvido. Resumidamente, dentro de um pite ocorre a seguinte reação:



O aumento da concentração de Mⁿ⁺ dentro do pite provoca uma migração dos íons cloreto para manter a neutralidade elétrica. O cloreto metálico formado é hidrolisado pela água para formar um hidróxido metálico e ácido livre.



A geração deste ácido baixa o pH dentro do pite (pH é aproximadamente 1,5 a 1,0), favorecendo a dissolução do metal. Na superfície adjacente ao orifício do pite ocorre a reação catódica de redução de oxigênio, de acordo com:



seguida pela redução posterior do óxido hidratado para uma forma mais estável, que no caso dos aços é:



Esta área é passivada devido ao aumento de pH e parcialmente protegida catodicamente.

1.3.2.3 - Corrosão Galvânica^(1,2,3)

Ocorre quando dois (ou mais) metais (ou ligas) são imersos em uma solução corrosiva e contato elétrico existe entre os dois. Como já foi visto, cada metal na solução forma um eletrodo e tem o potencial característico. A diferença de potencial entre os eletrodos gera uma corrente elétrica que flui do metal menos resistente (ânodo) para o metal mais resistente (cátodo). O fluxo de corrente entre os dois metais de um par galvânico é mais alto que em uma célula de concentração.

Se dois metais diferentes estão em contato em um eletrólito condutor, os fatores que determinam a corrosão deste par são⁽²⁾:

- Os potenciais de corrosão dos dois metais no eletrólito.
- As reações catódicas e suas cinéticas na superfície do metal mais positivo.
- As reações anódicas e suas cinéticas na superfície do metal mais negativo.
- Áreas superficiais dos dois metais.
- A natureza e condutividade do eletrólito.

A corrosão galvânica pode ser descrita em termos da teoria de potenciais mistos. Considerando-se que os potenciais de dois metais diferentes M_x e M_y são E_x e E_y , e que E_x é mais positivo que E_y , então a transferência de elétrons ocorre de M_y para M_x , diminuindo conseqüentemente o potencial de M_x e aumentando o de M_y , assim como a velocidade de corrosão de M_y aumenta e a de M_x diminui (ou cessa). Portanto o metal com um potencial mais positivo eletroquimicamente torna-se o cátodo e o metal com o potencial mais negativo eletricamente, o ânodo.

1.4 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS para CÁLCULO de TAXAS de CORROSÃO e AVALIAÇÃO do COMPORTAMENTO dos MATERIAIS FRENTE aos VÁRIOS TIPOS de CORROSÃO.

Nesta seção segue uma descrição das técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho. Ela está dividida em técnicas para avaliação de corrosão uniforme e técnicas para avaliação de corrosão localizada.

Os ensaios de corrosão atualmente utilizados podem ser divididos basicamente em ensaios de laboratório e de campo.

Ensaio de Laboratório: Usam condições pré-determinadas e controláveis. Geralmente são muito mais rápidos que os ensaios convencionais. Os ensaios em laboratório são úteis para:

- Estudar o mecanismo do processo corrosivo;
- Indicar o material metálico mais apropriado para determinado meio corrosivo;
- Determinar a extensão do efeito de contaminação por dissolução corrosiva;
- Ensaios de controle para se fabricar um material metálico resistente a determinados meios corrosivos.

Ensaio de Campo: são indispensáveis para o estudo da eficiência de meios de proteção corrosiva e avaliação da resistência à corrosão de determinado material. Atualmente várias técnicas eletroquímicas estão sendo introduzidas para substituírem os ensaios de campo, principalmente por causa da morosidade que representam estes últimos. Como exemplos podem ser destacados os ensaios de Espectroscopia de Impedância de CA para avaliar a eficiência de filmes de proteção e os ensaios eletroquímicos baseados em polarizações potenciodinâmicas e potenciostáticas (3, 5, 6).

A seguir serão descritas algumas técnicas eletroquímicas utilizadas para a caracterização do comportamento de materiais frente à corrosão em meios corrosivos líquidos (sol. aquosas) e avaliação da taxa de corrosão.

O equipamento e material usado para a realização de ensaios eletroquímicos consiste essencialmente em:

— **Potenciostato:** Fonte externa que polariza o corpo de prova, coleta a corrente resultante e controla a variação linear da polarização.

— **Registrador:** Coleta os valores de potencial aplicados e a corrente resultante da polarização. Atualmente usam-se computadores interfaceados com o potenciostato.

— **Célula Eletroquímica:** Recipiente onde o corpo de prova é testado. É composta por três eletrodos: o eletrodo de trabalho que é o corpo de prova em estudo, o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar. Uma descrição detalhada da célula de três eletrodos é dada pela figura 1.4.1.

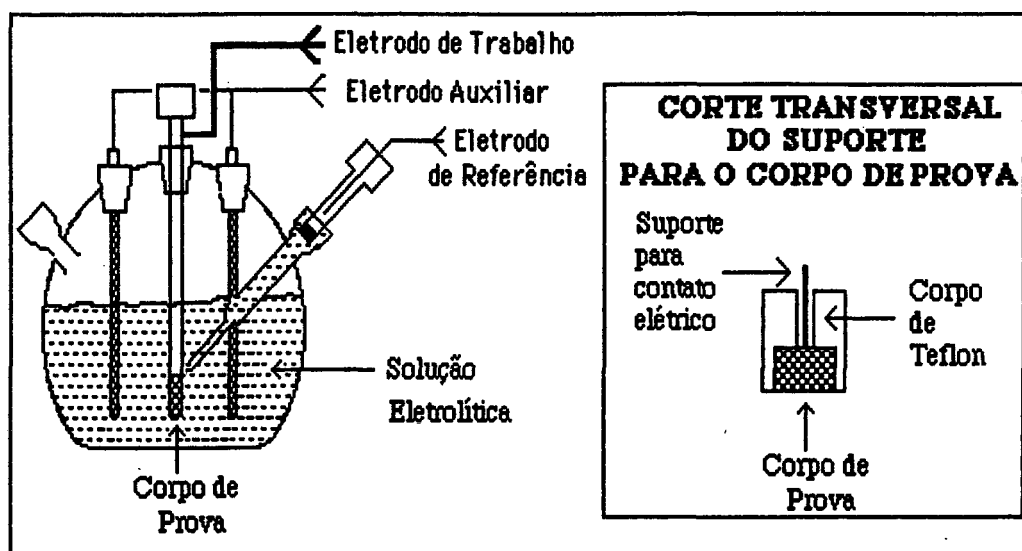


Figura 1.4.1 - Célula eletroquímica de três eletrodos, adaptada para degaseamento com gases inertes.

A Taxa de Corrosão para determinado material (em milipolegadas por ano) pode ser obtida através da seguinte equação:

$$\text{Taxa de Corrosão (mPA)} = \frac{0,13i_{\text{corr}}(E.W)}{A.d}$$

Onde: E.W. = peso do equivalente grama do metal sofrendo corrosão (g);
A = área do metal exposta (cm²);
d = densidade do metal (g/cm³)

O valor de i_{corr} é obtido através de técnicas eletroquímicas.

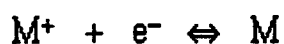
A - Técnicas eletroquímicas para Corrosão Uniforme:

1.4.1 - TEORIA DA CORROSÃO ELETROQUÍMICA. E O PLOTE DE TAFEL⁽³⁵⁾

Quando um corpo metálico é submerso em um meio corrosivo, ambos os processos de oxidação e de redução ocorrem sobre sua superfície. Tipicamente o metal oxida (é corroído) e o meio (solvente ou alguma espécie nele contida) é reduzido. Em meio ácido íons hidrogênio são reduzidos. O metal em contato com o líquido assume um potencial (relativo a um eletrodo de referência) chamado de potencial de corrosão, E_{corr} . Um corpo de prova no E_{corr} possui ambas as correntes anódica e catódica presentes sobre sua superfície. Entretanto estas correntes são exatamente iguais em grandeza e assim não há corrente resultante que possa ser medida. Diz-se que o corpo de prova está em equilíbrio com o meio (mesmo que ele esteja visivelmente sendo corroído).

As relações de Tafel são dependentes de processos ativados puramente por controle de energias de ativação ou controle de transferência de cargas, isto é, somente o processo de formação e liberação do íon metálico. São válidas somente para estudos de corrosão uniforme.

Considerando um sistema simples corroendo, onde apenas duas reações eletroquímicas estão presentes:



onde M = Metal

Z = usualmente uma espécie em solução.

A relação corrente-potencial deste sistema de potencial misto é dada pela figura 1.4.2. Os potenciais de equilíbrio são designados por $E_{eq,M}$ e $E_{eq,Z}$, respectivamente.

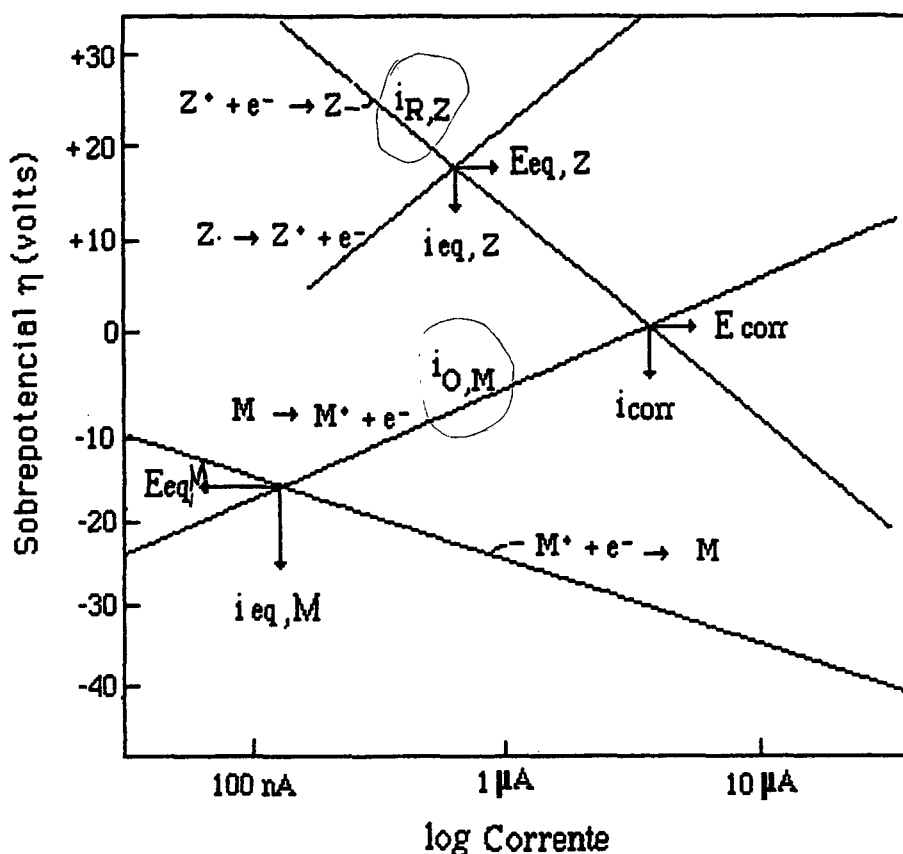


Figura 1.4.2 - Ilustração do diagrama de potencial misto para a oxidação de um metal **M** e redução de uma substância **Z**.

Quando o potencial de corrosão é deslocado suficientemente de $E_{eq,M}$ e $E_{eq,Z}$, a velocidade de redução de M^+ torna-se insignificante comparando com a oxidação de M e a velocidade de oxidação de Z torna-se insignificante comparando com a velocidade de redução de Z^+ .

O potencial de corrosão do sistema é o potencial no qual a velocidade de oxidação de M (definido por uma corrente $i_{O,M}$) é igual à velocidade de redução de Z^+ (definido por uma corrente $i_{R,Z}$), dado pelas coordenadas E_{corr} e i_{corr} na figura 1.4.2.

Os termos corrente e velocidade são usados comutativamente porque a corrente é proporcional à velocidade de corrosão (ver equação da taxa de corrosão).

Uma vez que a corrente resultante no sistema é a diferença entre a corrente de oxidação do metal e a corrente de redução da solução, a corrente medida por um dispositivo externo será zero.

$$i_{medido} = i_{O,M} - i_{R,Z} = 0 \text{ no } E_{corr}.$$

$$e \quad i_{\text{corr}} = i_{0,M} = i_{R,Z}$$

Para calcular a taxa de corrosão, i_{corr} deverá ser conhecido.

Quando um potencial é imposto ao metal através de uma fonte externa e a velocidade da reação é controlada por uma etapa química lenta que requer uma energia de ativação (por exemplo, a saída do metal do retículo cristalino para a solução) temos:

$$i_{R,Z} = i_{\text{corr}} e (\eta/\beta')$$

$$i_{0,M} = i_{\text{corr}} e (\eta/\beta'')$$

Tomando o logaritmo das equações acima e rearranjando temos:

$$\eta_C = -\beta_C \log \frac{i_{0,M}}{i_{\text{corr}}}$$

$$\text{onde } \beta_C = 2.3.\beta' = \text{cte. catódica}$$

$$\beta_A = 2.3.\beta'' = \text{cte. anódica}$$

$$\eta = E_{\text{corr}} - E_{\text{aplicado}}$$

$$\eta_A = \beta_A \log \frac{i_{0,M}}{i_{\text{corr}}}$$

Estas são as chamadas equações de Tafel.

Quando o equilíbrio da reação é perturbado pela aplicação de um potencial externo a velocidade da reação no sentido de oxidação ou redução varia conforme pode ser visto na figura 1.4.3. Experimentalmente somente a corrente total pode ser medida e esta é dada por:

$$i_{\text{medido}} = i_{R,Z} - i_{0,M}$$

Substituindo na equação de Tafel temos:

$$\eta = -\beta_C \log \frac{i_{\text{medido}} + i_{0,M}}{i_{\text{corr}}}$$

Na prática usa-se a equação anterior na forma:

$$\eta = -\beta_C \log \frac{i_{\text{medido}}}{i_{\text{corr}}} \quad \text{ou} \quad \eta = -\beta_C (\log i_{\text{medido}} - \log i_{\text{corr}})$$

que é verdadeira para valores de η onde $i_{\text{medido}} \gg i_{0,M}$.

Esta equação tem a forma $y = mx + b$ e um plote de η vs i_{medido} resulta em uma reta de inclinação β . Note-se que quando $\eta = 0$ (E_{corr}), $\log (i_{\text{medido}} / i_{\text{corr}}) = 0$, ou $i_{\text{medido}} / i_{\text{corr}} = 1$, ou $i_{\text{medido}} = i_{\text{corr}}$.

As constantes de Tafel são calculadas então a partir da inclinação na região linear das partes anódica e catódica do plote de Tafel e i_{corr} é calculado extrapolando a corrente quando $\eta = 0$.

β_A e β_C são dados em mV ou Volts/ década de corrente.

O plote de Tafel é tipicamente uma varredura potenciodinâmica que varre uma faixa de aproximadamente ± 250 mV vs E_{corr} . É apresentado sob a forma de um plote de E vs $\log i/\text{área}$, como mostra a figura 1.4.3.

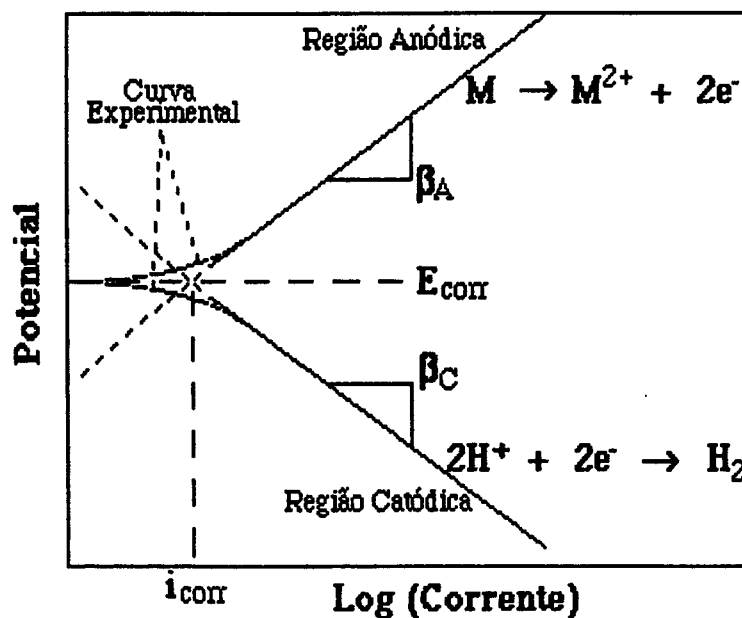


Figura 1.4.3 - Plote de Tafel ilustrativo.

Complicações envolvendo o plote de Tafel⁽³⁾

Técnicas de polarização podem ser afetadas por vários fatores, dos quais alguns mais importantes são descritos a seguir:

— **Resistência da solução:** A resistência da solução contribui para um erro na medida do sobrepotencial medido, conforme a fórmula $\eta_{\text{aplicado}} =$

$\eta_{\text{verdadeiro}} + \eta_{iR}$, onde $\eta_{iR} = i_{\text{aplicado}} \times R_{\text{solução}}$. Assim o sobrepotencial verdadeiro é sobreestimado a cada valor de densidade de corrente aplicada, e o plote de Tafel perde sua precisão. O problema da resistência da solução pode ser minimizado com o auxílio de um capilar de Luggin, que diminui a resistência entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Outras alternativas são o uso de compensadores eletrônicos que corrigem os valores de potencial automaticamente (compensadores de IR) ou calcular $R_{\text{solução}}$ e fazer as devidas correções.

— **Efeitos de Polarização por Concentração**: Quando a velocidade da reação de oxidação é grande o suficiente para acumular grande quantidade de espécies eletroativas na superfície reativa, a reação passa a ser controlada também por difusão. Assim, além do controle da reação por ativação ou transferência de cargas, ocorre também uma polarização pelo acúmulo de cargas no eletrodo.

— **Outras complicações**: Experimentalmente, há uma série de problemas que podem afetar o método da extrapolação das curvas de Tafel. Aplicações de grandes densidades de correntes podem não ser representativas do processo real de corrosão que ocorre no E_{corr} . Isto é particularmente verdadeiro nos casos de polarização anódica, onde a superfície muda muito em função de corrosão ou passivação do metal. Na região catódica, um excesso de hidrogênio adsorvido ou a formação de íons hidroxila na superfície metálica pode resultar em alterações da superfície química deixando esta de ser representativa do processo espontâneo de corrosão. Além disso, polarização por concentração pode eliminar completamente a região de Tafel.

1.4.2 - ENSAIO DE E_{corr} vs TEMPO

É um ensaio realizado precedente a qualquer outro. Tem a finalidade básica de permitir a estabilização do corpo de prova frente à solução de trabalho. Pode fornecer informações quanto à facilidade de corrosão ou de passivação do material, mas não pode ser tomado como parâmetro de corrosão (das taxas) sem se conhecer as características eletroquímicas do material (potenciodinâmico).

1.4.3 - RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO, R_p (35,20)

A técnica da Resistência de Polarização é usada para medir velocidades absolutas de corrosão, usualmente expressas em mili polegadas por ano (mPA). Um ensaio de R_p pode ser feito rapidamente, usualmente menos de 10 minutos. Frequentemente, excelente correlação existe entre R_p e ensaios de corrosão pelo método convencional de perda de peso.

O ensaio de R_p consiste em uma varredura potenciodinâmica numa faixa de potencial bastante próxima ao E_{corr} , usualmente ± 25 mV vs E_{corr} . A corrente resultante é plotada vs o potencial, conforme o gráfico abaixo.

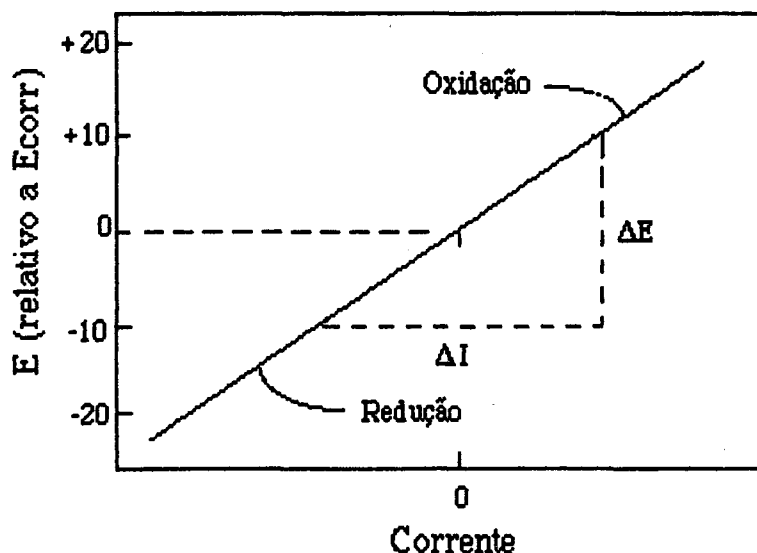


Figura 1.4.4 - Ilustração de um plote de Resistência de Polarização.

A corrente de corrosão, i_{corr} , é correlacionada com a inclinação do plote através da seguinte equação:

$$\Delta E / \Delta i = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 (i_{corr}) (\beta_A + \beta_C)} = R_p.$$

onde: $\Delta E / \Delta i$ = inclinação do plote de Resistência de Polarização, onde ΔE é expresso em Volts e Δi é expresso em $\mu A/cm^2$. Esta inclinação tem unidades de resistência, por isso, R_p .

β_A, β_C = Constantes de Tafel (tem que ser obtidas do plote de Tafel).

i_{corr} = corrente de corrosão, em μA .

A Resistência de Polarização também pode ser interpretada como a resistência oferecida pelo metal de ir para a solução.

Complicações envolvendo medidas de Resistência de Polarização(3):

Alguns casos envolvendo erros nas medidas de R_p foram registrados. Os três erros mais comuns que invalidam os resultados envolvem oxidação de alguma outra espécie eletroativa juntamente com o metal em questão, mudanças no valor de E_{corr} durante o tempo gasto para a execução do experimento e a aplicação de uma larga faixa de potencial resultando em um desvio accidental do comportamento linear da densidade de corrente vs potencial.

Uma outra fonte de erro ocorre quando os processos anódicos e catódicos não são controlados por transferência de carga, requisito este usado para a derivação da equação que determina R_p .

1.4.4 - MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (6-8, 25-30)

Uma aproximação para determinar a taxa de corrosão de um metal sem as complicações dicitadas anteriormente, envolve o método de impedância eletroquímica. Nesta técnica, uma pequena perturbação de potencial sob a forma de uma onda senoidal é aplicada ao eletrodo de trabalho a determinados valores de frequência. A cada uma destas frequências, a corrente resultante exibirá uma resposta também de forma senoidal, que estará fora de fase com o potencial aplicado por um certo valor.

A impedância eletroquímica é um fator de proporcionalidade dependente da frequência que atua como uma função de transferência, estabelecendo uma relação entre o sinal da voltagem de excitação e a corrente de resposta do sistema. Assim, uma impedância eletroquímica é uma característica fundamental do sistema eletroquímico que ela descreve.

A figura 1.4.5 ilustra, para a maioria dos casos mais simples, um modelo de circuito elétrico equivalente que descreve um metal corroendo.

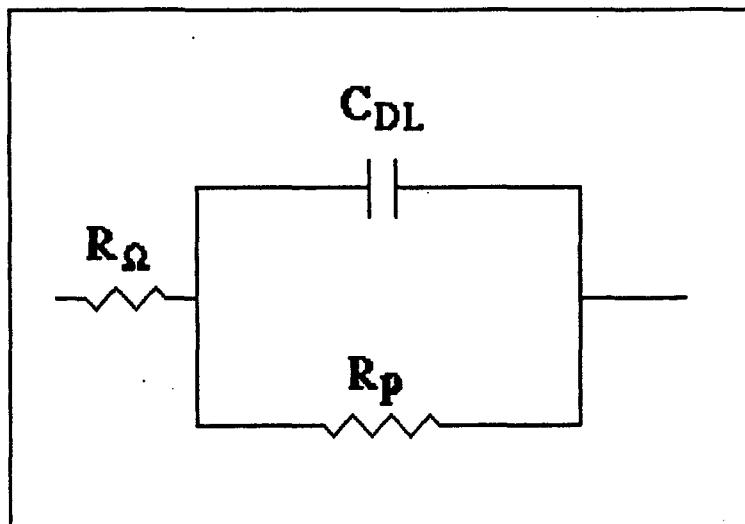


Figura 1.4.5 - Modelo de circuito elétrico para uma célula eletroquímica simples, também conhecido por circuito de Randles, onde R_{Ω} é a resistência da solução eletrolítica, R_p é a resistência de polarização ou resistência de transferência de carga e C_{dl} é a capacitância de dupla camada.

A seguinte expressão descreve a impedância para este sistema:

$$Z_{metal} = R_s + \frac{R_p}{(1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C^2)} - \frac{j \cdot \omega \cdot C \cdot R_p^2}{(1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C^2)}$$

onde: Z é a grandeza da impedância;

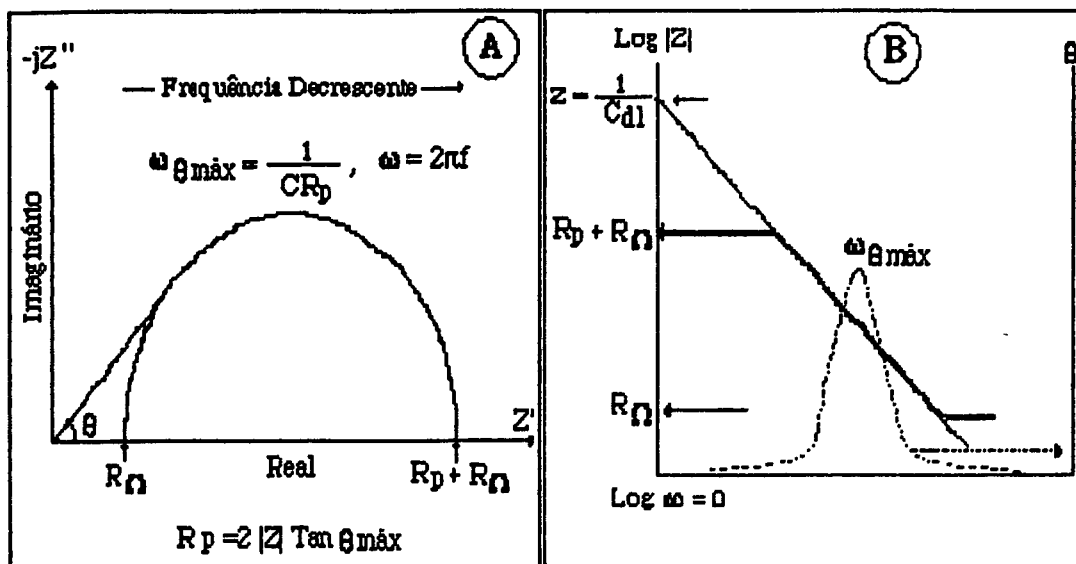
R_s é a resistência da solução;

$\omega = 2\pi f$ é a frequência do sinal aplicado, em rad/s.;

C é a capacitância de dupla camada;

$j = -1^{1/2}$.

Experimentalmente é fácil ver que a frequências muito altas a impedância do metal é igual a R_s ($Z_{metal} = R_s$) enquanto a frequências muito baixas $Z_{metal} = R_s + R_p$. Assim, com auxílio de várias formas de representação gráfica dos resultados, os valores de R_s e R_p são determinados e taxas de corrosão podem ser calculadas. Os plotes mais conhecidos em impedância eletroquímica são o de Niquist, representado pela figura 1.4.6-A e o de Bode, representado pela figura 1.4.6-B.



Figuras 1.4.6 A e B - Plotes de Niquist (A) e de Bode (B) teóricos.

1.4.5 - ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS⁽³⁵⁾

Tem o propósito de determinar as características ativo/passivas de um dado sistema metal/solução. Consiste numa varredura, partindo geralmente de E_{corr} , em direção a potenciais anódicos, usualmente até potenciais que oxidam o eletrólito (ou de transpassivação).

A velocidade de varredura geralmente varia de 0.1 mV/s a 15 mV/s⁽²⁵⁾, dependendo das características do material ou do que se quer observar. Geralmente o plote é dado em E vs $\log(i/A)$.

Nas varreduras potenciodinâmicas, em geral, diferenças relativas são observadas. A forma geral da curva potenciodinâmica é uma indicação do comportamento de corrosão do corpo de prova na solução teste e dela pode-se obter informações do tipo:

- 1) - Habilidade do material passivar espontaneamente ou não em determinado meio.
- 2) - A faixa de potencial na qual o corpo de prova permanece passivo.
- 3) - A taxa de corrosão na região passiva.
- 4) - Aparição de pites, quando o meio dá condições.

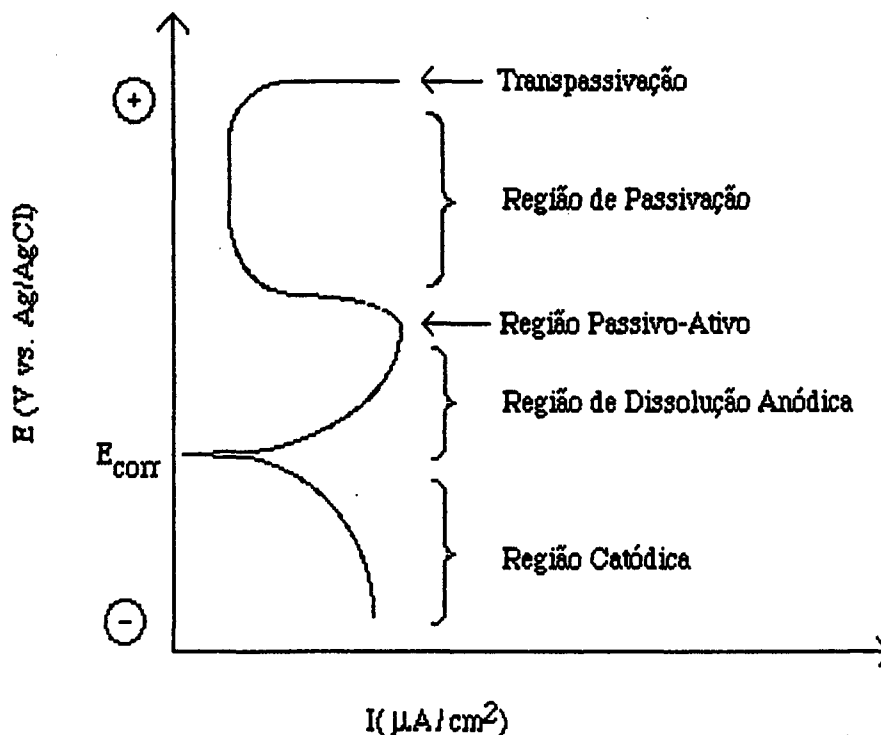


Figura - 1.4.7 - Ensaio potenciodinâmico ilustrativo.

Do plote podem ser obtidos ainda os valores de E_{critico} e i_{critica} (região ativa/passiva), que fornecem informações importantes a respeito da tendência de passivação de determinado corpo de prova em determinado meio corrosivo. Quanto menor a i_{critica} mais rápido ele passiva e quanto mais próximo E_{critico} de E_{corr} , maior a tendência de passivação.

A corrente na região passiva e o valor do potencial de transpassivação dão uma noção da estabilidade do filme passivante.

B - Técnicas eletroquímicas para Corrosão Localizada.

Testes para avaliação da susceptibilidade a pites e corrosão em frestas de um determinado material incluem testes potenciodinâmicos, galvanostáticos, potenciostáticos, potenciostáticos associados ao método de arranhar o corpo de prova e outros. Neste ítem serão descritas as técnicas utilizadas neste trabalho.

1.4.6 - POLARIZAÇÃO CÍCLICA(35,18)

Constitui uma varredura potenciodinâmica partindo geralmente de E_{corr} , atingindo valores de potencial desejados ou então certa densidade de corrente. Usualmente, o potencial é variado a uma velocidade de varredura baixa (0.2 mV/s) até que um grande aumento da densidade da corrente ocorra e então a direção da varredura é invertida e mantida até um potencial desejado. O potencial no qual a corrente aumenta consideravelmente é definido como sendo o potencial de pites (E_{pit}). Quando pites ocorrem na varredura positiva (sentido inicial), a varredura reversa traçará um "loop" de histerese. O potencial no qual a varredura reversa fecha o "loop" é chamado de potencial de proteção (E_{pro}).

Em geral, quanto mais nobre o potencial de pites, menor é a tendência do material sofrer ataque por pites. Se o potencial de pites, E_{pit} , é igual ao potencial de proteção, E_{pro} , haverá pouca tendência à formação de pites. Se $E_{pro} > E_{pit}$ então não haverá tendência ao ataque por pites. Se $E_{pro} < E_{pit}$ então ataque por pites pode ocorrer. Muitas vezes a magnitude do "loop" de histerese é um indicativo da susceptibilidade a pites. Quanto maior o "loop", maior a susceptibilidade(35).

Experimentos de polarização cíclica podem ser usados para prever corrosão em frestas assim como corrosão por pites. Em geral, E_{pro} é o potencial abaixo do qual nem corrosão em frestas nem corrosão por pites ocorrem. O potencial de pites é o potencial acima do qual pites e corrosão em frestas ocorrem. Entre E_{pit} e E_{pro} , a corrosão em frestas e pites se propagam, mas novos pites não devem ocorrer.

A técnica de polarização cíclica é descrita em uma norma da ASTM como padrão relativo de susceptibilidade à corrosão localizada, principalmente em ligas à base de ferro e de níquel. A figura 1.4.8 ilustra um ensaio de polarização cíclica.

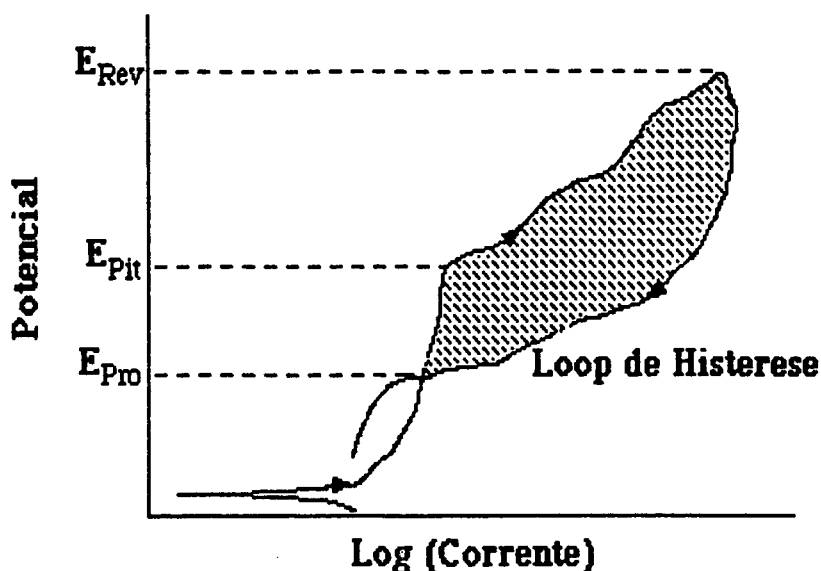


Figura 1.4.8 - Ensaio de polarização cíclica ilustrativo.

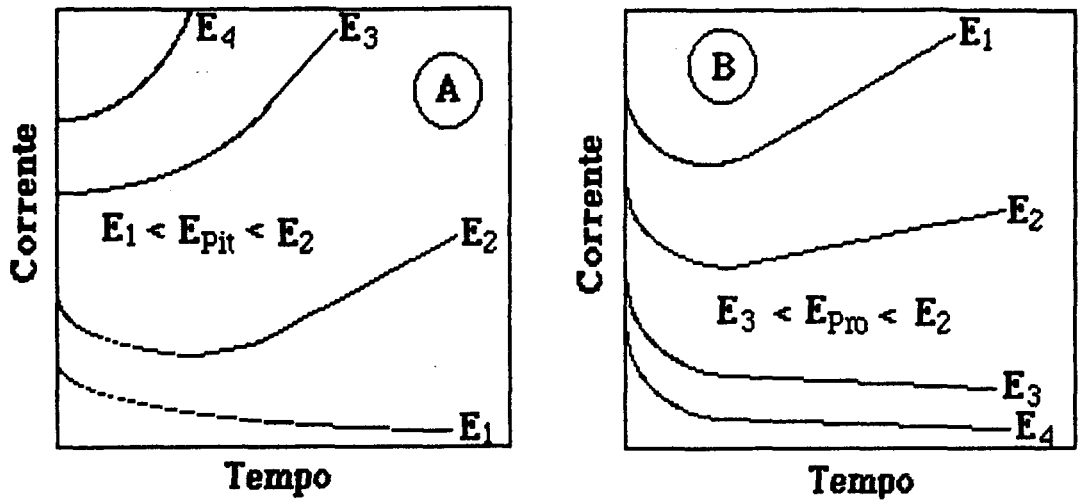
Complicações com a Técnica de Polarização Cíclica⁽³⁾

Embora ela seja um método razoável para a determinação da susceptibilidade a pites, algumas complicações foram observadas. A principal delas é a forte dependência de E_{pit} e E_{pro} com a velocidade de varredura do potencial. Este problema está predominantemente relacionado com o tempo necessário para a indução de pites, a velocidade de repassivação e as complicações decorrentes de permitir a propagação excessiva de pites acompanhadas de variações químicas antes de iniciar a varredura reversa.

1.4.7 - ENSAIOS POTENCIOSTÁTICOS⁽³⁵⁾

São ensaios onde o corpo de prova é polarizado em potenciais desejados e as correntes resultantes analisadas. Os ensaios potenciostáticos são geralmente usados para complementar os resultados obtidos de potenciodinâmicos ou polarização cíclica e evitar os problemas decorrentes da velocidade de varredura do potencial.

Os potenciais aplicados geralmente ficam na região de E_{pro} e E_{pit} observados. Exemplos do comportamento da corrente em função do potencial aplicado podem ser observados nas figuras 1.4.9 A e B.



Figuras 1.4.9 A e B - (A) Sobreposição de ensaios potencioestáticos com amostra passivada, onde os potenciais aplicados crescem de E_1 para E_4 e (B) sobreposição de ensaios potencioestáticos com amostra atacada por pites, onde os potenciais aplicados decrescem de E_1 para E_4 . E_{pro} = Potencial de proteção (Repassivação de pites) e E_{pit} = Potencial de Pites.

1.5 - NITRETAÇÃO POR PLASMA

A nitretação de aços geralmente é feita para aumentar a dureza superficial do material com a finalidade de aumentar a resistência ao desgaste, abrasão, fadiga e, mais recentemente, resistência à corrosão. As principais técnicas de nitretação conhecidas são:

- Gasosa;
- Líquida ou em banho de sais;
- Plasma ou iônica.

Informações a respeito das duas primeiras podem ser obtidas na referência (13).

A nitretação por plasma é uma técnica relativamente recente e pode perfeitamente substituir, com vantagens, os processos atualmente utilizados. Dentre as vantagens podem ser citadas a boa reprodutibilidade na formação das camadas de nitretos, a versatilidade na operação do processo, possibilidade de automação e a ausência de emissão de poluentes.

Uma descarga luminescente é formada quando se aplica uma tensão entre dois eletrodos imersos num gás a baixa pressão. Logo que a tensão é aplicada surge uma pequena corrente elétrica. Esta é devida à presença de um pequeno número de íons e elétrons gerados por vários processos, por exemplo, ionização por radiação cósmica, choque entre partículas do gás e emissão termo-iônica. No início, a corrente é aproximadamente constante. Com o aumento da tensão, suficiente energia é dada às partículas carregadas, de modo que elas possam produzir mais partículas carregadas por colisão com os eletrodos (emissão de elétrons secundários) e com átomos neutros do gás. Como mais cargas são criadas, a corrente aumenta uniformemente mas a voltagem é limitada pela impedância de saída da fonte de potência. Esta região é conhecida como descarga Townsend. Eventualmente ocorrerá uma avalanche neste processo. Íons são acelerados em direção ao cátodo, chocando-se com este e liberando mais elétrons secundários que formam mais íons por colisão com átomos neutros do gás. Estes íons retornam para o cátodo, produzindo mais elétrons, que novamente produzem mais íons. Quando o número de elétrons gerados é suficiente para produzir íons que regeneram o mesmo número de elétrons, a descarga é auto-sustentada. O gás torna-se luminescente, a voltagem cai e a corrente aumenta abruptamente. Neste ponto a descarga é chamada descarga

normal. Como a taxa de emissão de elétrons secundários da maioria dos materiais é da ordem de 0,1, mais que um íon deve bater a uma dada área do cátodo para produzir outro elétron secundário⁽¹⁴⁾. Inicialmente o bombardeamento não é uniforme em toda a superfície do cátodo, mas é concentrado próximo às bordas deste ou outras irregularidades da sua superfície. Com mais potência aplicada, o bombardeamento aumenta cobrindo a superfície do cátodo até que seja alcançada uma densidade de corrente aproximadamente uniforme. É característica desta região que a tensão da descarga permaneça constante com a variação da corrente. Após a descarga cobrir toda a superfície do cátodo, o aumento da tensão produz um aumento correspondente na corrente da descarga. Esta região é chamada de descarga anormal. Se o cátodo não é resfriado quando a densidade de corrente alcança valores em torno de 0,1 A/cm², a temperatura do cátodo aumenta bastante e, além de elétrons secundários, este passa a emitir elétrons termoiônicos promovendo outra avalanche. A impedância de saída da fonte de potência limita a voltagem e forma-se uma descarga de arco de baixa voltagem e alta corrente. Esta região é chamada de descarga em arco.

No processo de nitretação por plasma trabalha-se no regime de descarga anormal^(12, 13, 14), representada na figura 1.5.1. Esta região é usada

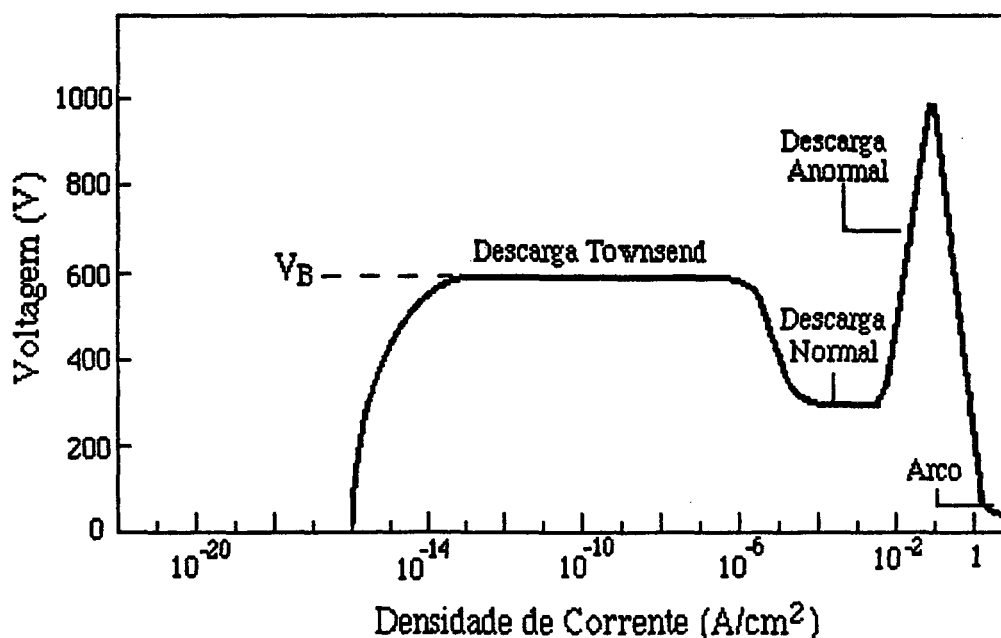


Figura 1.5.1 - Característica corrente-tensão de uma descarga⁽¹⁴⁾.

por ser ela a única na qual a descarga envolve total e uniformemente os corpos a serem nitretados (cátodo). Esta região também é a única que permite, dentro de

uma faixa razoável de trabalho, o controle da corrente nos eletrodos através da variação da tensão aplicada entre eles. Deve-se ter o cuidado para que a descarga não entre em regime de arco porque as amostras podem ser danificadas.

A figura 1.5.2-A ilustra as diversas regiões luminosas entre dois eletrodos num processo de descarga luminescente DC em um gás, na descarga anormal. A região luminosa adjacente ao cátodo (luminosidade do cátodo) é devida à radiação emitida pelos processos de excitação e relaxamento do material do cátodo e também dos próprios íons do gás quando ocorre a colisão com o cátodo.

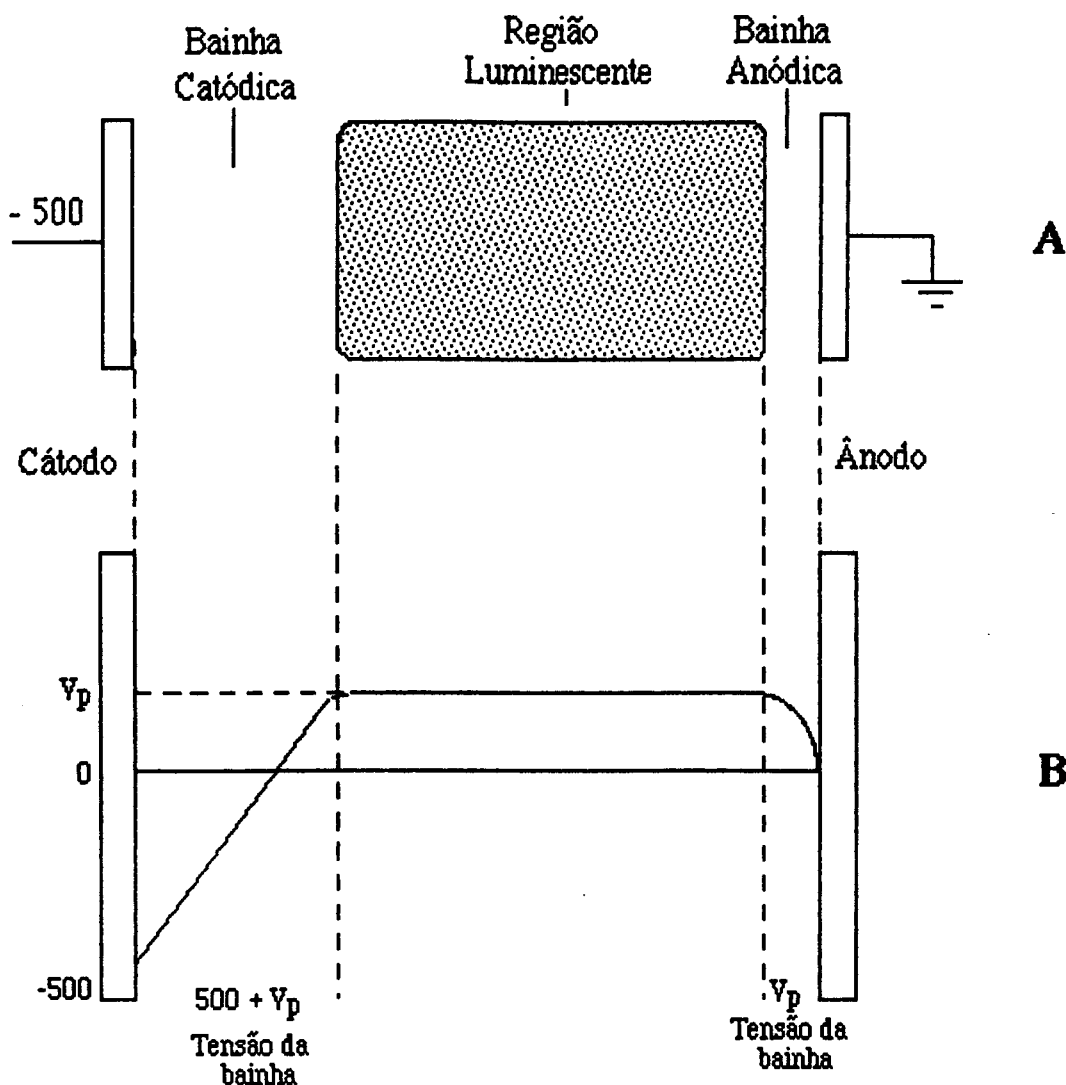


Figura 1.5.2 - A e B - Regiões de uma descarga anormal (A) em função da distribuição do potencial (B).

Os elétrons secundários são acelerados em alta velocidade em direção ao cátodo e com a energia cinética ganha participam na manutenção da descarga.

A variação do potencial do plasma entre dois eletrodos (ânodo e cátodo) numa descarga DC luminescente anormal é representada na figura 1.5.2-B. Na região central, região luminescente, a colisão de elétrons energéticos com moléculas do gás pode provocar ionização, dissociação e excitação, formando espécies que reagem com o substrato. As espécies reativas em um plasma de N_2 são N , N^* , N^+ , N_2^+ , e se tivermos um plasma de $N_2 + H_2$ pode-se ter espécies reativas do hidrogênio ou do tipo $N_1 - H_j$ e $(N_1 - H_j)^+$. Estas últimas têm papel importante no processo de nitretação⁽³⁰⁾. A liberação de luz ocorre devido à recombinação de íons e o relaxamento de espécies excitadas. Esta região tem um potencial V_p (potencial do plasma) que é da ordem de 10 V em relação ao ânodo (aterrado). Próximo ao cátodo, o campo elétrico é mais intenso. Esta região é conhecida como bainha catódica. A bainha catódica, devido ao seu grande potencial negativo, é bem mais extensa que a bainha anódica. Nela a diferença de potencial é de V_p mais o potencial negativo do cátodo (V), dado pela fonte. Na bainha catódica, as espécies positivas formadas na região luminescente são aceleradas violentamente em direção ao cátodo e adquirem alta energia. Estas espécies acabam colidindo com o cátodo aquecendo-o e reagindo com ele, formando os nitretos. Como a amostra é aquecida pelo bombardeamento dos íons e das moléculas, existe o fenômeno de difusão no material e a obtenção de camadas de nitretos.

A camada de nitretos geralmente é composta por uma mistura de dois nitretos de ferro diferentes (além dos nitretos de outros elementos, como o cromo, molibdênio, titânio e outros, quando estes estão presentes na liga), que diferem entre si no teor de nitrogênio. Estes nitretos são conhecidos como fases γ' e ϵ . A fase γ' corresponde a um composto de fórmula Fe_4N e estrutura cúbica de face centrada. A fase ϵ corresponde a um composto de fórmula $Fe_{2-3}N$ e estrutura hexagonal compacta⁽¹²⁾.

2 - SEÇÃO EXPERIMENTAL

2 - SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 - NITRETAÇÃO DO AÇO:

2.1.1 - PREPARO DOS CORPOS DE PROVA:

A amostragem do material de teste e a preparação dos corpos de prova são variáveis extremamente importantes em testes de corrosão. O comportamento da corrosão pode ser significativamente influenciado por variações na estrutura do material e nas condições da superfície metálica. A consideração primária deve ser o uso de corpos de prova que sejam realmente representativos do material em estudo, isto é, deve-se observar a homogeneidade da liga, condições metalúrgicas, a forma do produto, etc. Por exemplo, deve-se ter o cuidado para que a forma de confecção do corpo de prova não resulte em mudanças de estrutura metálica por acúmulo de tensões ou outro fator, porque estes resultariam em um comportamento diferenciado de resistência à corrosão. Outro fator importante que merece atenção é o tratamento da superfície com abrasivos, polidores, substâncias químicas, etc. Em geral as superfícies mais ásperas são mais susceptíveis à corrosão que as polidas^(3, 4).

O material usado para os ensaios eletroquímicos foi uma barra de aço ABNT 4140 com aproximadamente 15 mm de diâmetro, tratada termicamente de acordo com dois parâmetros:

1 - Temperado a 850 °C e em seguida revenido a 600 °C durante 1 hora.

2 - Recozido a 900 °C durante 1 hora.

Os dois tratamentos térmicos são identificados no texto a seguir como **TR** (temperado e revenido) e **R** (recozido).

A intenção do tratamento térmico é a pré-homogeneização da liga para o processo de nitretação (que é equivalente a um revenido a 540 °C durante 2 horas). Este procedimento elimina um parâmetro variável que é a microdureza em função do tratamento térmico, observado por J. L. R. Muzart *et al.* ⁽¹⁰⁾ e que poderia ser fator influente no comportamento frente à corrosão. Em outras palavras, o desconhecimento do passado térmico do aço utilizado na nitretação poderia resultar em um parâmetro sem controle e com consequências desconhecidas no comportamento do material frente à corrosão.

Após o tratamento térmico, o aço foi usinado para o diâmetro de aproximadamente 11 mm e depois cortado em pequenos discos com aproximadamente 5 mm de altura. Uma das faces do disco foi perfurada (sem transpassar o mesmo) com uma broca de 2.9 - 3.0 mm para facilitar a fixação do corpo de prova no suporte de nitretação. A outra face do corpo de prova foi tratada inicialmente com lixas variando do grau 320 (grossa) até 600 (fina) e em seguida polida com alumina de 1.0 μm até obter-se uma face bem espelhada. No final, os corpos de prova foram limpos cuidadosamente, secados com álcool etílico e guardados em dessecador até o momento da nitretação.

2.1.2 - NITRETAÇÃO:

A figura 2.1.1 mostra um esquema que representa o reator de plasma.

2.1.2.1 - Limpeza do reator:

Inicialmente é feita a limpeza do reator usando-se álcool etílico ou acetona e uma solução de HCl na proporção de 1 : 2 de ácido em água. A solução ácida remove facilmente produtos de oxidação e depósitos de materiais metálicos provenientes do processo de nitretação na parede do reator sem agredir o material do mesmo, constituído essencialmente por aço inox e vidro. A aplicação dos agentes de limpeza é feita por meio de um pedaço de pano ou papel macio, na seqüência de solução ácida e em seguida limpeza final com álcool ou acetona. Deve-se ter o cuidado para que o pano ou papel não libere muitos resíduos porque, por serem materiais orgânicos, os mesmos podem provocar um aumento significativo de densidade de corrente localizada e em conseqüência aumentar o risco da descarga entrar em regime de arco durante a nitretação. Terminada a limpeza, o contato com as mãos nuas no interior do reator deve ser evitado porque a gordura liberada pelas mãos também pode provocar faíscas ou arcos.

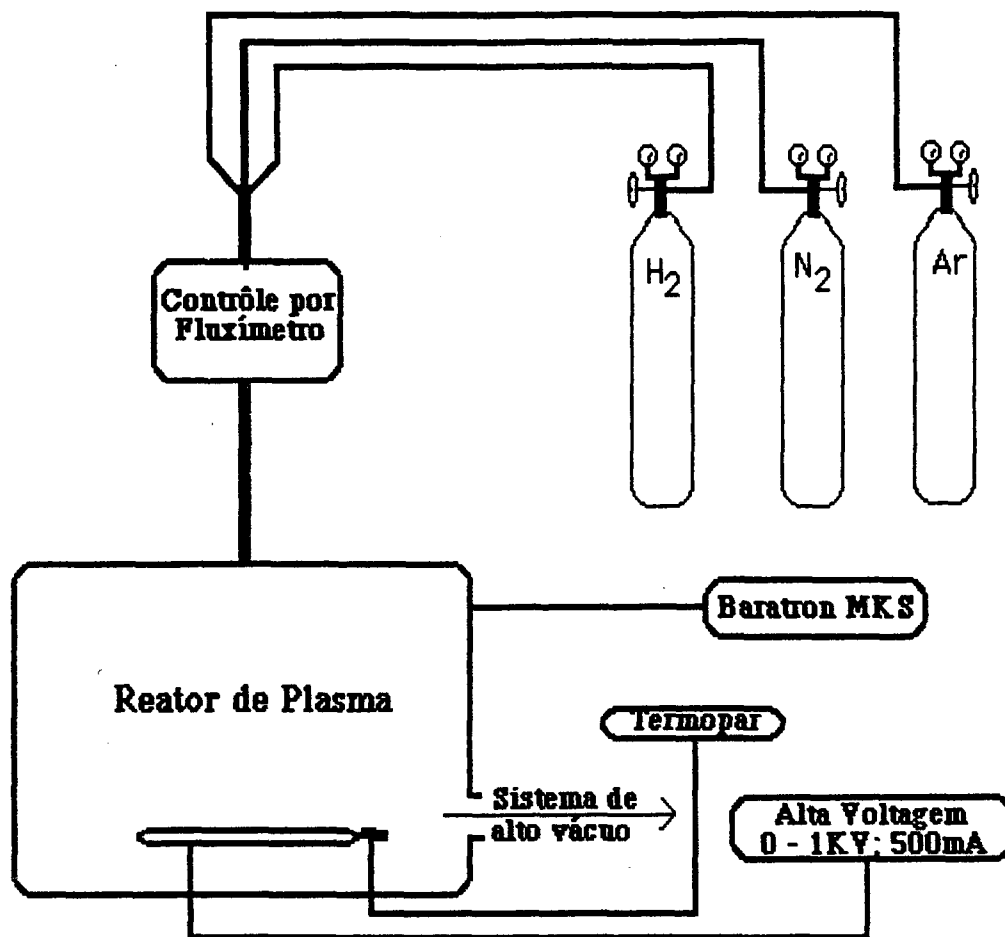


Figura 2.1.1 - Esquema ilustrando um reator de plasma para nitretações em laboratório.

2.1.2.2 - Carga do Reator:

Antes da colocação dos corpos de prova no reator, os mesmos são submetidos a uma limpeza final em acetona ou éter de petróleo com auxílio de ultrassom durante 20 minutos. Uma vez limpos, os corpos de prova são fixados no suporte de nitretação (sempre evitando contato direto com as mãos). A seguir, com auxílio de uma bomba mecânica, a câmara é evacuada até atingir uma pressão de aproximadamente 2×10^{-2} torr.

2.1.2.3 - Parâmetros de Nitretação:

Inicialmente uma descarga de limpeza com hidrogênio é aplicada sobre os corpos de prova, de acordo com os seguintes parâmetros:

Fluxo de Hidrogênio = 2.66 cm³/s.

Fluxo na Bomba = Máximo (Válvula totalmente aberta).

Pressão Interna do Reator = 1.6 Torr.

Tempo = de 45 minutos a 1 hora.

Temperatura Atingida = 15.8 a 16 mV (386 a 391 °C)^a

Potencial Aplicado = 600 Volts.

a - medida no termopar.

Esta descarga de limpeza tem por objetivo retirar possíveis resíduos orgânicos e produtos de oxidação da superfície que por ventura tenham resistido à limpeza prévia.

Após a descarga de limpeza, inicia-se a descarga de nitretação. Para ambos os tratamentos térmicos foram experimentados dois parâmetros de nitretação, descritos abaixo.

1 - Mistura nitretante com 75% de nitrogênio e 25% de hidrogênio:

Usada para obtenção de camadas mais espessas de nitretos, compostas geralmente por misturas das fases γ' e ϵ . Estes parâmetros de nitretação são identificados no texto a seguir simplesmente pela designação dos lotes por TR e R. Foram os seguintes os parâmetros de nitretação:

Fluxo de Nitrogênio = 0.75 cm³/s.

Fluxo de Hidrogênio = 0.25 cm³/s.

Fluxo Total = 1 cm³/s.

Pressão Interna do Reator = 3 Torr.

Potencial Aplicado = 420 a 440 Volts.

Temperatura = 22.0 a 22.4 mV (532 a 542 °C)

Tempo de Nitretação = 2 horas (salvo indicações contrárias).

2 - Mistura nitretante com 75% de hidrogênio e 25% de nitrogênio:

Com ela obtém-se camadas de fases γ' e ϵ menores, mas a camada de difusão é maior. A camada de difusão maior muitas vezes proporciona qualidades mecânicas melhores. Estes lotes nitretados são identificados por TR-A e R-A. Foram os seguintes os parâmetros de nitretação:

Fluxo de Nitrogênio = $0.25 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Fluxo de Hidrogênio = $0.75 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Fluxo Total = $1 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Pressão Interna do Reator = 3 Torr.

Potencial Aplicado = 540 a 560 Volts.

Temperatura = 22.0 a 22.4 mV (532 a 542 °C)

Tempo de Nitretação = 2 horas

2.1.3 - PARÂMETROS DE RESFRIAMENTO DOS CORPOS DE PROVA.

Decorrido o tempo estipulado para a nitretação, a descarga foi desligada e as amostras resfriadas de acordo com dois parâmetros:

1 - Resfriamento na mistura nitretante:

As amostras são resfriadas em uma atmosfera composta pela mistura gasosa nitretante sob uma pressão de aproximadamente 15 Torr. As amostras apresentam-se com cor levemente acinzentada e são identificadas no texto por TR e R.

2 - Resfriamento ao ar:

As amostras são resfriadas sob atmosfera e pressão ambiente. Neste caso as amostras apresentam uma cor azulada, característica de uma oxidação superficial da camada de nitretos. Estes lotes são identificados no texto por TR-X e R-X.

2.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.

A análise química dos aços utilizados nas nitretações foi obtida junto à Escola Técnica Tupy, Joinville, SC.

A camada de nitretos foi caracterizada com auxílio de um microscópio Carl Zeiss Neophot e Espectroscopia de Raios X de Baixo Ângulo, realizada em um difratômetro para policristais da Philips (PW 1140), com radiação Fe(K alpha) e com filtro de manganês (Instituto de Física da Unicamp).

A espessura das camadas de nitretos foi determinada de acordo com o seguinte procedimento⁽¹²⁾. As amostras são embutidas em baquelite e cortadas ao meio com auxílio de um disco de diamante de tal forma que o corte faça um ângulo reto com a face do corpo de prova e a camada de nitretos. A face cortada é inicialmente lixada e posteriormente polida em alumina ou pasta de diamante até que o corte apresente-se em boas condições para observação sob o microscópio. Esta face polida é atacada com uma solução de Nital 2% (2% de ácido nítrico conc. em álcool etílico) durante 5 a 10 segundos, lavada com água em abundância e em seguida com álcool etílico para acelerar a secagem e evitar oxidações. Após este tratamento a camada de nitretos apresenta cor branca (e bem contrastada com o metal) sob o microscópio ótico e, com um aumento de aproximadamente 500 vezes, pode ser medida facilmente.

Para os ensaios de microdureza⁽¹²⁾ são utilizados os mesmos corpos de prova usados nas medidas de camada. As amostras são presas a um microscópio ótico provido de uma ponta de diamante de forma pirâmidal que pode ser pressionada sobre a superfície de interesse com uma pressão controlada. De acordo com a dimensão da marca feita pela ponta de diamante, pode-se determinar a microdureza do material naquele ponto. Assim, um perfil de microdureza é feito através de impressões que cobrem uma faixa desde a camada de nitretos até aproximadamente 500 μm para o interior da amostra

A caracterização por raios X da camada de nitretos do lote R 03, foi obtida com uma seqüência de três polimentos (desbastes) da camada e difratogramas para cada polimento, até que finalmente somente o pico do aço foi detectado. Os lotes X (pós-oxidados superficialmente) seguiram procedimento idêntico, tendo sido detectada a presença de óxidos na superfície e seu desaparecimento com o polimento. As camadas dos outros lotes foram caracterizadas com apenas um difratograma porque nenhuma informação adicional era obtida com os polimentos.

2.3 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.

2.3.1 - CÉLULA ELETROQUÍMICA:

Quando um sistema está em repouso e não há uma corrente significativa fluindo, o uso de apenas um outro eletrodo de referência é suficiente para medir o potencial do corpo de prova. Quando uma corrente passa espontaneamente numa célula galvânica ou é imposta a uma célula eletrolítica, as reações em ambos os eletrodos não estão mais no equilíbrio e há conseqüentemente um sobrepotencial (polarização) em cada um deles. A diferença de potencial observada entre estes eletrodos inclui então o valor dos dois sobrepotenciais e o potencial do corpo de prova não pode ser determinado desta medida. Para obter este valor de potencial, um terceiro eletrodo, o eletrodo auxiliar, precisa ser usado. Desta forma, a corrente flui somente entre o eletrodo auxiliar e o de trabalho. Um voltímetro de alta impedância introduzido entre o eletrodo de referência e o de trabalho previne a passagem de correntes significantes através do eletrodo de referência e evita assim o deslocamento do potencial devido ao sobrepotencial (polarização). Assim, o potencial do eletrodo de trabalho e suas variações devido à passagem de corrente podem ser determinadas versus o potencial do eletrodo de referência utilizado.

O sistema de três eletrodos (Figura 1.4.1) é o mais utilizado em medidas de potenciais em ensaios eletroquímicos. A escolha dos eletrodos deve seguir alguns requisitos, dentre os quais se destacam:

— o eletrodo de referência deve oferecer um potencial estável e reprodutível, livre de grandes flutuações e baixa polarizabilidade, isto é, o potencial do eletrodo não deve ser influenciado muito por pequenas correntes que nele passem e deve minimizar ao máximo o efeito do potencial de junção líquida⁽³⁾.

— para diminuir o efeito de resistência existente entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho deve-se usar um capilar de Luggin.

— o eletrodo auxiliar deve ser escolhido de maneira que haja uma boa inércia do mesmo em solução e que as reações catódicas ocorram sem maiores problemas. Geralmente usam-se eletrodos auxiliares de platina ou grafite, sempre observando que a área do mesmo seja suficiente para suprir a reação catódica de acordo com intensidade da reação anódica.

O eletrodo de trabalho pode ser exposto diretamente à solução corrosiva ou então acondicionado num suporte. Para o aço nitretado houve a necessidade de uso

de um suporte que expusesse somente a face do corpo de prova por causa de defeitos na camada de nitretos na região da borda. O suporte do corpo de prova é ilustrado pela figura 2.3.1.

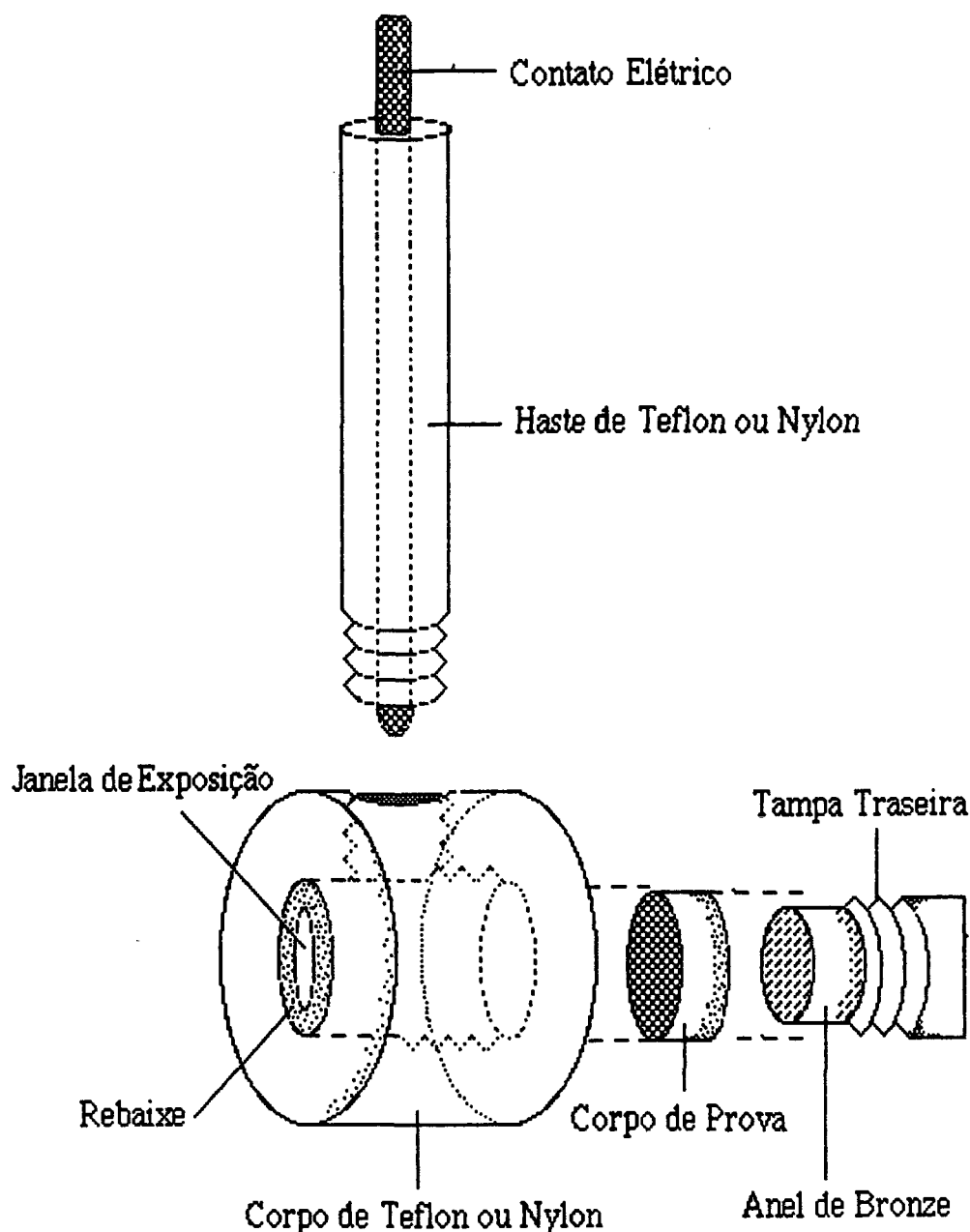


Figura 2.3.1 - Suporte do corpo de prova.

Neste trabalho, uma célula eletroquímica de três eletrodos adaptada para degaseamento com gases inertes foi utilizada. O suporte contendo o corpo de prova constituía o eletrodo de trabalho, 2 hastes de grafite serviam de eletrodo auxiliar e como referência foi usado um eletrodo de $Ag/AgCl$.

O eletrodo de referência foi montado a partir de um fio de Ag/AgCl obtido de um eletrodo desativado de pHmetro e uma solução 3M de NaCl saturada com AgCl da EG & G PARC. O potencial obtido para o eletrodo foi de aproximadamente - 30 a -40 mV vs SCE (202 a 212 mV vs NHE)

O suporte para o corpo de prova é ilustrado pela figura 1.5.2. Para evitar que imperfeições nas bordas dos corpos de prova, decorrentes de motivos quaisquer, proporcionem resultados errôneos com relação ao comportamento frente à corrosão da camada de nitretos, somente uma região limitada da face do corpo de prova foi exposta. Esta área exposta compreende 0.358 cm² e representa a face mais interna do corpo de prova.

2.3.2 - GASES E SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS:

O comportamento face à corrosão de um dado material depende do meio e das condições de exposição, assim como das condições do corpo de prova. Em geral a escolha de determinado meio corrosivo ou envolve a intenção de reproduzir o ambiente de trabalho ao qual o material vai ser submetido ou então pode-se escolher o meio tal que ele represente a situação mais agressiva à qual o material consegue suportar. Seja qual for o tipo da solução teste escolhida é importante que se atente para a reprodutibilidade dos ensaios, exercendo para tal rigoroso controle sobre fatores como concentração de reagentes e contaminantes, pH da solução, temperatura, concentração de oxigênio, velocidade de agitação (se for o caso) e outros.

Como soluções eletrolíticas foram utilizadas soluções de NaCl 3% neutro, NaCl 3% neutro e degaseado, NaCl 3% pH ácido e KNO₃ 1.25 M. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e microfiltrada por um sistema Milli Q da *Millipore* e com sais de grau de pureza analítico.

As soluções ácidas de NaCl 3% foram obtidas por adição de HCl 0.513 M e controle com pHmetro da *Cole Parmer* modelo Chemcadet 5986-60.

O degaseamento de soluções eletrolíticas foi feito com os gases argônio e nitrogênio, ambos de grau ultrapuro da *White Martins*, através de borbulhamento em solução por aproximadamente 30 a 45 minutos. Após o borbulhamento, o gás foi mantido sobre a superfície da solução para constituir uma "manta" protetora e impedir a re-difusão de oxigênio.

2.3.3 - CORPOS DE PROVA.

No momento da utilização, os corpos de prova são submetidos a limpeza através de leve polimento da face com alumina de 1 μm seguida por lavagem rigorosa com acetona ou etanol.

2.3.4 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS:

Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando um Potenciostato/Galvanostato da EG & G PAR, modelo 273A, interfaceado com um micro-computador PC 386 via interface GPIB (General Purpose Interface Board). Para ensaios de impedância usou-se um Analisador de Resposta de Frequência Solartron da Schlumberger, modelo SI 1255. O software *Corrosion Analysis* modelo 352 da EG & G PAR gerenciava a aquisição de dados eletroquímicos de corrosão e o software *Electrochemical Impedance* modelo 388 da EG & G PAR gerenciava a aquisição de dados de impedância eletroquímica.

Precedente a qualquer ensaio eletroquímico, o corpo de prova é submetido a um ensaio de E_{corr} vs Tempo durante 30 minutos. Este tempo foi adotado como padrão e suficiente para uma razoável estabilização do corpo de prova na solução eletrolítica, de acordo com a referência (9).

O corpo de prova é imerso na solução eletrolítica e o experimento iniciado logo em seguida, para manter o padrão de 30 minutos. Geralmente, o computador é programado para iniciar o ensaio eletroquímico de interesse (Tafel, Polarização Cíclica, Potenciodinâmico) logo após o término da aquisição de E_{corr} vs Tempo.

2.3.5 - PARÂMETROS DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS:

Abaixo são listados os parâmetros mais importantes usados nos principais ensaios eletroquímicos. As letras entre parênteses são a abreviação do termo em inglês, utilizado pelo software. Para as amostras nitretadas temos:

E_{corr} vs Tempo (OC): Tempo padronizado em 30 minutos.

Potenciodinâmico: Velocidade de Varredura (SR) = geralmente 0.3 mV/s.

Referência (REF) = 0.197 AgCl.

Potencial Inicial (IP) = - 50 mV vs Ecorr (OC)

Potencial final (FP) = Depende da solução eletrólita.

Geralmente até o potencial de transpassivação.

Faixa de Corrente (CR) = Automática.

Área do eletrodo (AR) = 0.358 cm².

Polarização Cíclica: Velocidade de Varredura (SR) = geralmente 0.3 mV/s.

Referência (REF) = 0.197 AgCl.

Potencial Inicial (IP) = - 50 mV vs Ecorr (OC)

Potencial final (FP) = -100 mV vs Ecorr (OC).

Faixa de Corrente (CR) = Automática.

Potencial de Reversão (V1) = 100 mV vs Referência.

Corrente de Reversão (IT) = 150 μA/cm²

Área (AR) = 0.358 cm².

Potenciostático: Área (AR) = 0.358 cm².

Referência (REF) = 0.197 AgCl.

Potencial Inicial (IP) = Potencial de interesse vs Ref.

Tempo do Ensaio (T1) = Geralmente 14400 s (4 horas).

Faixa de Corrente (CR) = Automática.

Tafel: Velocidade de Varredura (SR) = 0.2 mV/s.

Referência (REF) = 0.197 AgCl.

Potencial Inicial (IP) = - 180 mV vs Ecorr (OC)

Potencial final (FP) = Depende da solução eletrólita. Geralmente até + 250 mV vs AgCl.

Faixa de Corrente (CR) = Automática.

Área do eletrodo (AR) = 0.358 cm².

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são discutidos os resultados obtidos nas análises dos materiais e nos ensaios eletroquímicos dos aços R (recozidos) e TR (temperado e revenido) nitretado e não-nitretado. Pode ser adiantado que, nos ensaios de polarização potenciodinâmica, nenhuma diferença perceptível entre o comportamento dos lotes TR e R foi observada e por este motivo as discussões a seguir não fazem ênfase ao tipo de tratamento térmico presente. Entretanto, a partir dos resultados obtidos dos cálculos de Tafel, pôde ser observada uma pequena diferença em favor do aço TR, a qual será discutida mais adiante.

Alguns lotes nitretados, mais especificamente os lotes R 03, TR 02 e TR 07-X, apresentaram resistência frente à corrosão bem inferior à observada para os demais lotes. Os resultados obtidos para estes lotes são discutidos no decorrer deste trabalho.

3.1 - CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.

3.1.1 - ANÁLISE QUÍMICA:

A análise química do aço utilizado forneceu os seguintes resultados:

Tabela 3.1.I - Análise química do aço ABNT 4140.

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
Teor (%)	0.3 - 0.4	0.223	0.856	0.966	0.141	0.162

que está de acordo com a composição do aço ABNT 4140.

Para o aço ABNT 4340, usado nos ensaios preliminares, a análise química forneceu os seguintes resultados:

Tabela 3.1.II - Análise química do aço ABNT 4340.

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
Teor (%)	0.47	-----	0.65	0.89	1.67	0.21

3.1.2 - MICROSCOPIA ÓTICA:

Com auxílio da microscopia ótica foi possível caracterizar a camada de nitretos com relação à sua espessura e regularidade. As figuras 3.1.1 A e B mostram a camada de nitretos através de um corte transversal dos corpos de prova.

Tabela 3.1.III - Espessuras das camadas de nitretos obtidas para os diversos lotes nitretados com aço 4140.

LOTE	Tempo de Nitretação	Espessura da Camada (μm)		
		Mínima	Média	Máxima
TR 01	2 h	3	4 a 5	6
TR 02	2 h	6.5	8 a 9	11
TR 03	2 h	9	10 a 12	13
TR 04	2 h	8.5	10 a 11	12
TR 05	3 :10' h	8.5	11 a 13	16
TR 06	6 h	10	12 a 14	22
TR 07-X	3 :30' h	9	10 a 12	17
TR 01-A	2 h	3	4 a 5	6
R 01*	2 h	5	9 a 10	11
R 02	2 h	6	9 a 10	11
R 03	2 h	6	8 a 10	12
R 04	2 h	7	10 a 12	13
R 05-X	2 :30' h	8.5	12 a 14	18
R 06	3 h	3.5	8	11.5
R 01-A	2 h	4	5 a 6	7

* Lote que apresentou "ilhas" de substrato dentro da camada de nitretos, onde a camada apresentou por volta de $3\mu\text{m}$ de espessura.

Da tabela acima, uma série de observações importantes podem ser feitas. As amostras nitretadas dos lotes TR e TR-X (Temperado e Revenido, nitretadas na

mistura 75% N₂ + 25% H₂) apresentaram em média uma camada branca (também chamada de camada composta) da ordem de 10 a 12 μm de espessura, um pouco maiores que as observadas para o aço R (Recozido, nitretado na mistura 75% N₂ + 25% H₂) que estão por volta de 9 a 10 μm de espessura. Pode-se observar também que o aumento no tempo de nitretação não altera significativamente a espessura da camada de nitretos e tempos maiores que 2 horas são desnecessários, mesmo que a espessura máxima tenha atingido por volta de 22 μm (TR 06, por exemplo). Isto porque o fator que vai determinar a boa resistência à corrosão da amostra nitretada é a espessura mínima da camada.

Para o lote TR 01 observou-se uma camada com espessura bem inferior às observadas para os outros lotes nitretados sob as mesmas condições. Este fato pode ser decorrente de vazamentos no reator de plasma e contaminação da mistura nitretante com oxigênio, o que baixa o rendimento do processo de nitretação. Isto demonstra que um controle rigoroso do processo de nitretação é muito importante.

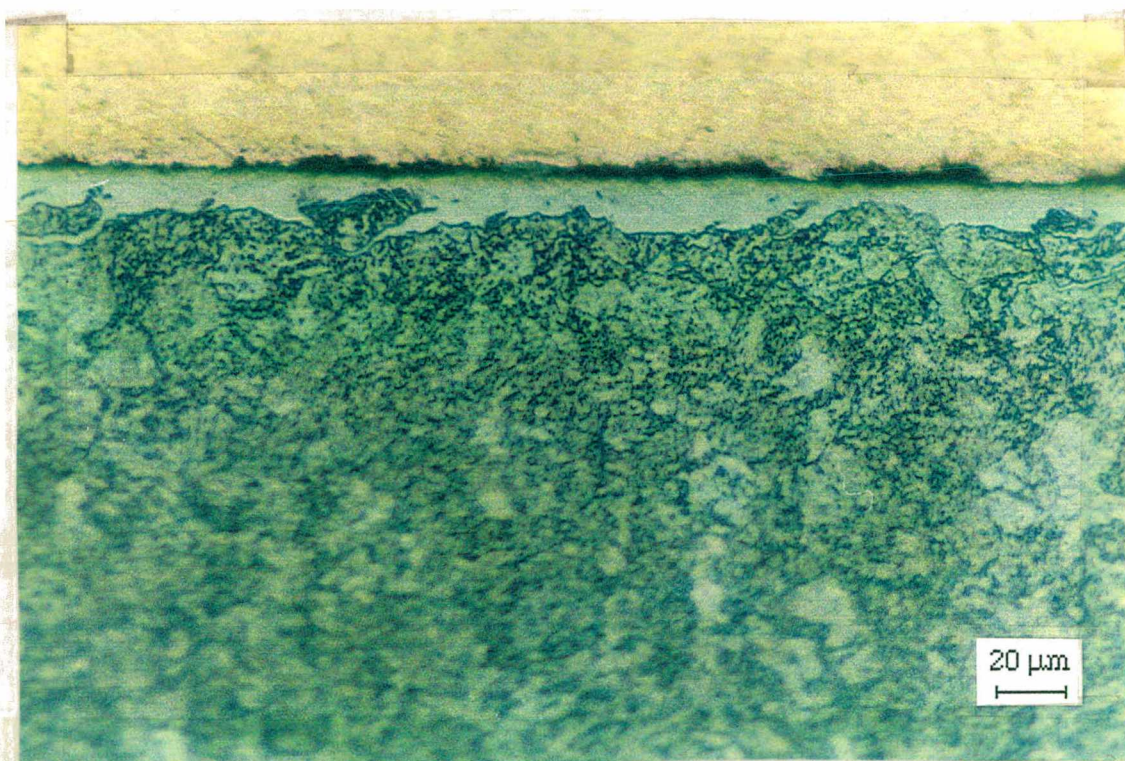


Figura 3.1.1 A - Corte transversal de um corpo de prova nitretado do lote R 01. Camada branca irregular. Aumento de 500 vezes. Ataque com Nital 2%. Note-se a presença de pequenas "ilhas" de substrato. Este lote apresentou um desempenho médio frente à corrosão inferior a outros lotes com camadas mais homogêneas.

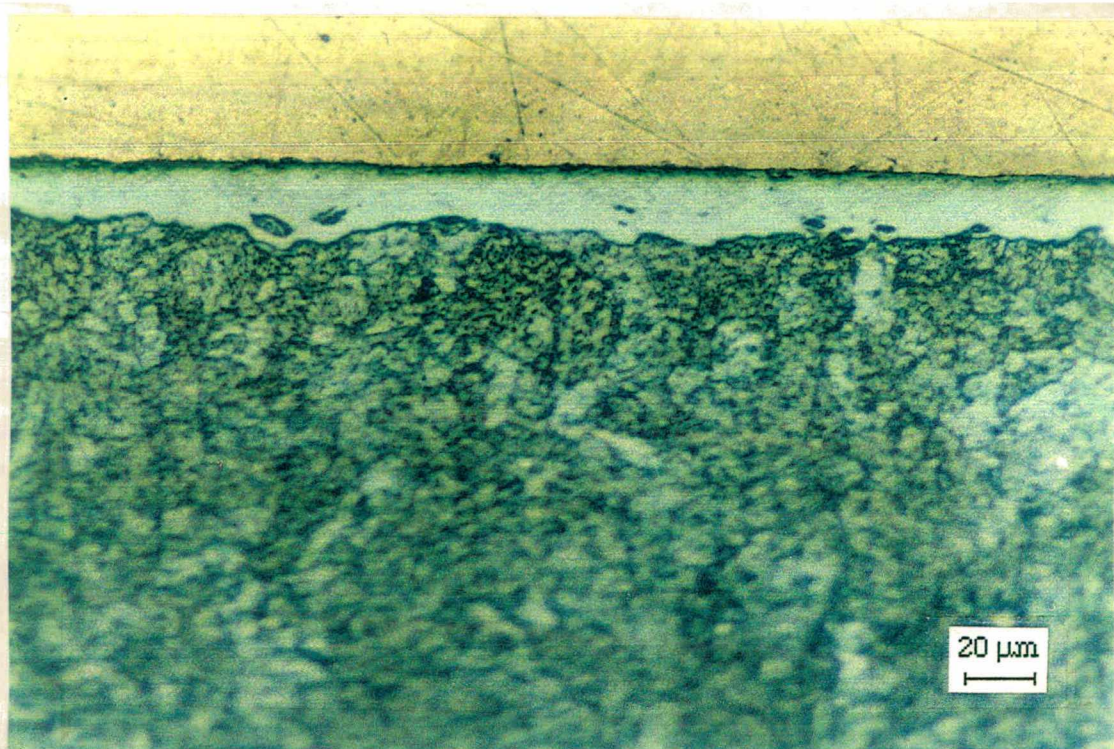


Figura 3.1.1 B - Corte transversal de um corpo de prova do Lote R 05-X. Camada de nitretos bem uniforme. Aumento de 500 vezes. Ataque com Nital 2%.

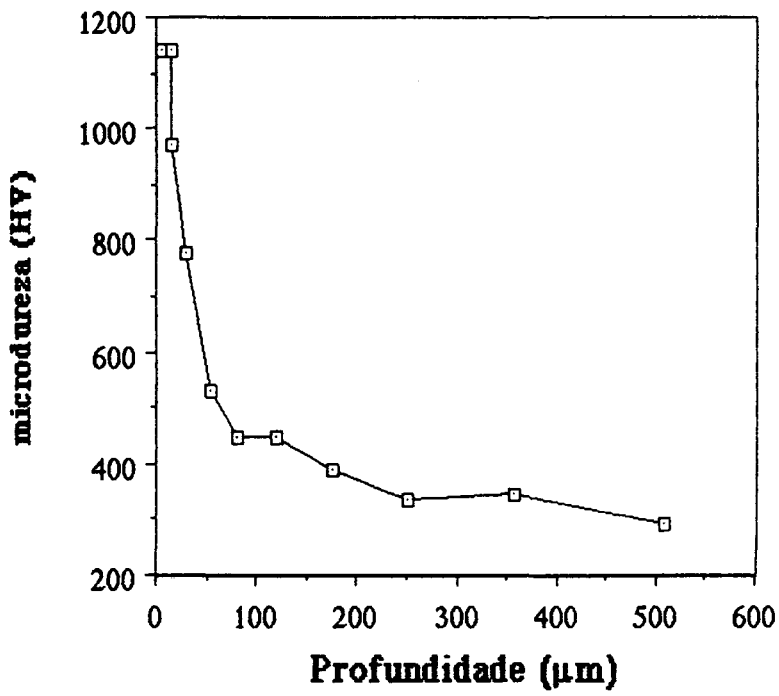
Pode-se observar nestas figuras que há regiões onde a camada de nitretos encontra-se mais fina e regiões onde pequenas "ilhas" de material não nitretado estão presentes, quase aflorando à superfície. Estas regiões podem representar pontos fracos da camada nitretada.

3.1.3 - PERFIL DE MICRODUREZA:

As figuras 3.1.2 A e B mostram o perfil de microdureza da camada de nitretos de uma amostra R (A) e de uma amostra TR (B). Neles pode ser observado que para a amostra TR a dureza da camada branca de nitretos é de aproximadamente 1150 H_V (Dureza Vickers, carga de 20 gramas) e que há uma região, logo abaixo da camada branca, de dureza intermediária.

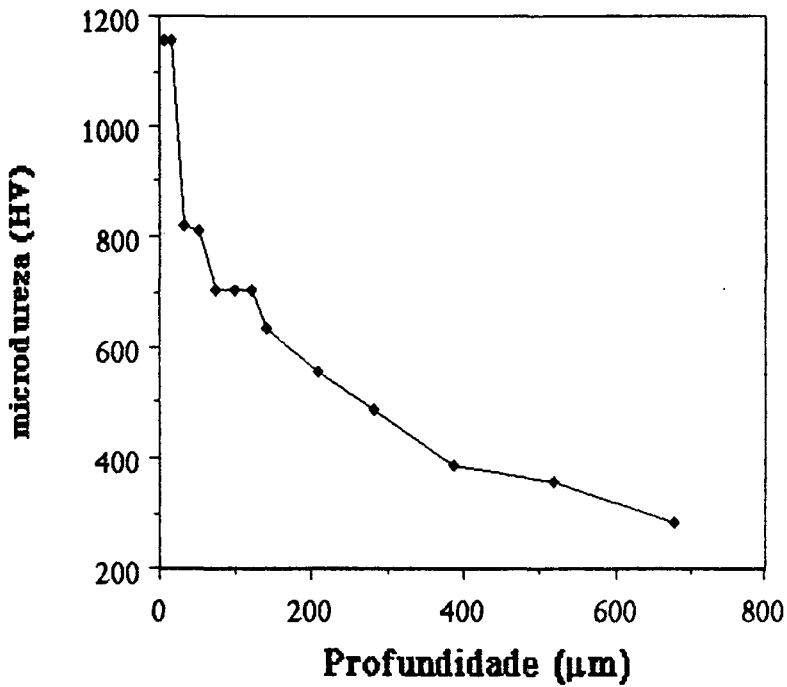
Para a amostra R observa-se que a dureza da camada branca também atinge aproximadamente 1150 H_V , entretanto a região de dureza intermediária não está presente.

Microdureza R 05-X



A

Microdureza TR 06



B

Figuras 3.1.2 A e B. - Perfis de microdureza (Hv 20) para amostras nitretadas de aço Recozido (A) e Temperado e Revenido (B).

Destes resultados pode-se esperar que a nitretação de aço temperado e revenido forneça os melhores resultados.

3.1.4 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X:

A figura 3.1.3 mostra um difratograma de raios X obtido com uma amostra de aço nitretado. Nela pode-se observar perfeitamente a presença das fases γ' e ϵ na camada de nitretos. Infelizmente, por problemas de absorção do feixe de raios X pelas camadas de nitretos e de óxidos, não foi possível quantificar as fases γ' , ϵ e óxidos presentes. Assim, não foi possível detectar nenhuma diferença relativa entre os diferentes lotes, principalmente para os lotes que apresentaram fraca resistência à corrosão.

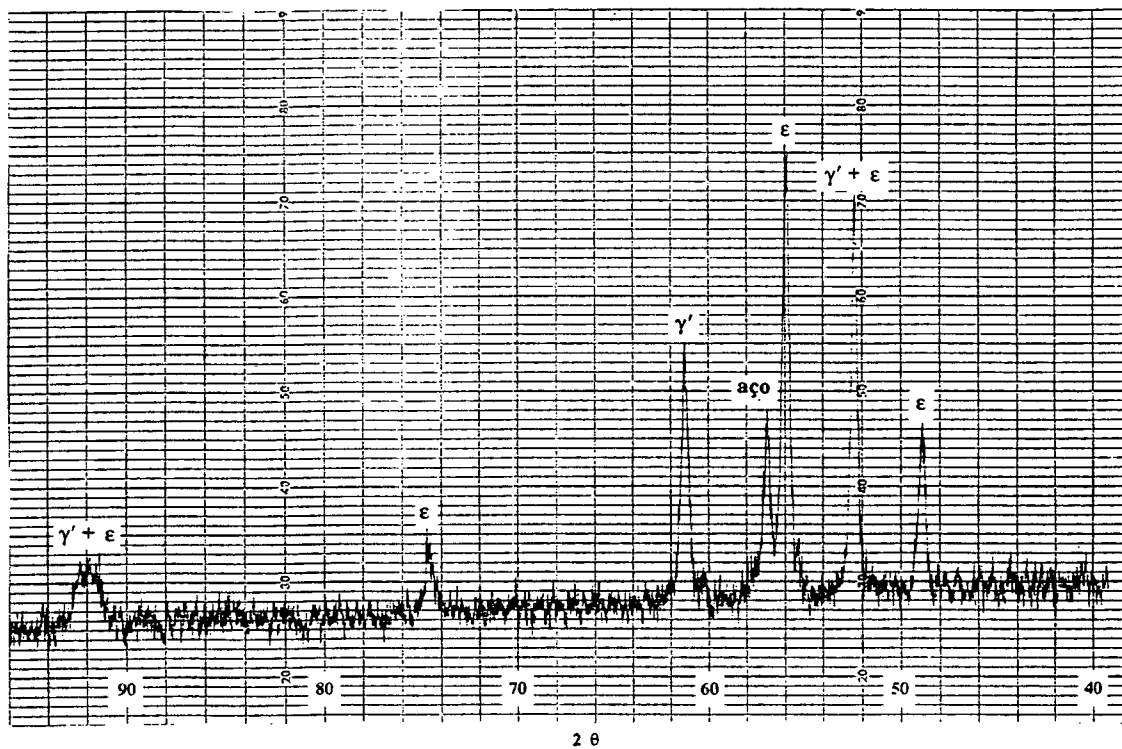


Figura 3.1.3 - Difratograma de Raios X obtido com corpo de prova nitretado (Lote R 03).

Para os lotes resfriados segundo o parâmetro X, foi observada a presença de óxido na camada superficial. Tudo indica ser Fe_3O_4 , mas não se pode afirmar sem sombra de dúvidas porque só foram detectados dois picos, os quais concordam com os picos mais intensos deste óxido.

Com relação à formação de uma camada passivante sobre a superfície nitretada, uma amostra do lote TR 05 foi polarizada potenciostaticamente em 380 mV vs AgCl durante três horas para posterior avaliação de uma camada passivante. Neste caso, picos de óxido foram razoavelmente detectados, mas devido à baixíssima espessura desta camada, não foi possível caracterizá-la com precisão. Em outros corpos de prova, também já ensaiados eletroquimicamente, foram observados picos de óxidos.

No caso dos lotes nitretados segundo o parâmetro A (TR-A e R-A), foram observados com intensidade os picos referentes ao aço matriz, provavelmente em função da baixa espessura da camada de nitretos.

3.2 - ESTUDOS DO AÇO 4140 EM KNO₃ 1.25 M.

Devido à alta resistência à corrosão do aço nitretado e por ser a solução de KNO₃ um meio fracamente agressivo, pouco tempo foi investido em ensaios eletroquímicos neste caso. Os resultados abaixo descritos certamente são representativos para todos os lotes nitretados de bom desempenho frente à corrosão.

3.2.1 - CORROSÃO UNIFORME.

Os resultados obtidos para os ensaios de corrosão uniforme são listados na tabela 3.2.1. Pode-se observar que i_{corr} é relativamente baixo, quando comparado aos valores observados em NaCl 3%. R_p exibe um valor significativamente alto, indicando baixíssima tendência à corrosão neste meio.

Tabela 3.2.1 - Resumo das constantes obtidas do plote de Tafel em KNO₃ 1.25 M com o aço nitretado.

Lote	E_{corr} ^a	β_A ^b	β_C ^b	i_{corr} ^c	R_p ^d
R 06	- 82	641	277	0.122	2208

a: mV vs AgCl; b: mV/década; c: $\mu A/cm^2$; d: KOhms

Nos ensaios de E_{corr} vs Tempo observou-se que o aço nitretado apresenta as características de um metal que tem a superfície passivada, conforme pode ser visto na figura 3.2.1.

3.2.2 - CORROSÃO LOCALIZADA.

A figura 3.2.2 mostra um ensaio de polarização cíclica em KNO₃ 1.25 M. Conforme já era esperado, não foi observada tendência ao ataque por pites. A varredura no sentido reverso apresentou densidade de corrente inferior à observada na varredura inicial (sentido positivo) e não ocorreu formação do "Loop" de histerese (ver seção 1.4.6). O pico na varredura reversa (onde a corrente tende a zero) indica que a superfície foi passivada pela varredura anódica.

A performance geral do aço nitretado frente à corrosão eletroquímica em KNO₃ 1,25M foi muito boa.

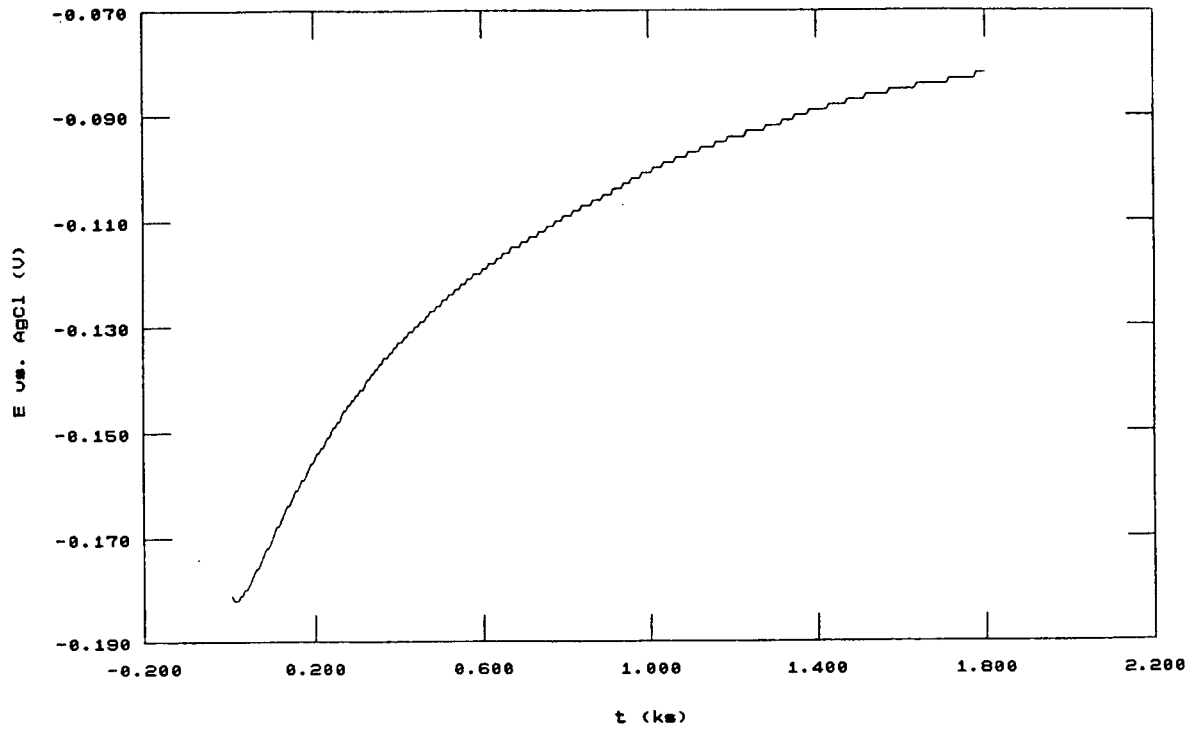


Figura 3.2.1 - Ensaio de E_{corr} vs Tempo em KNO_3 1.25 M com corpo de prova nitretado.

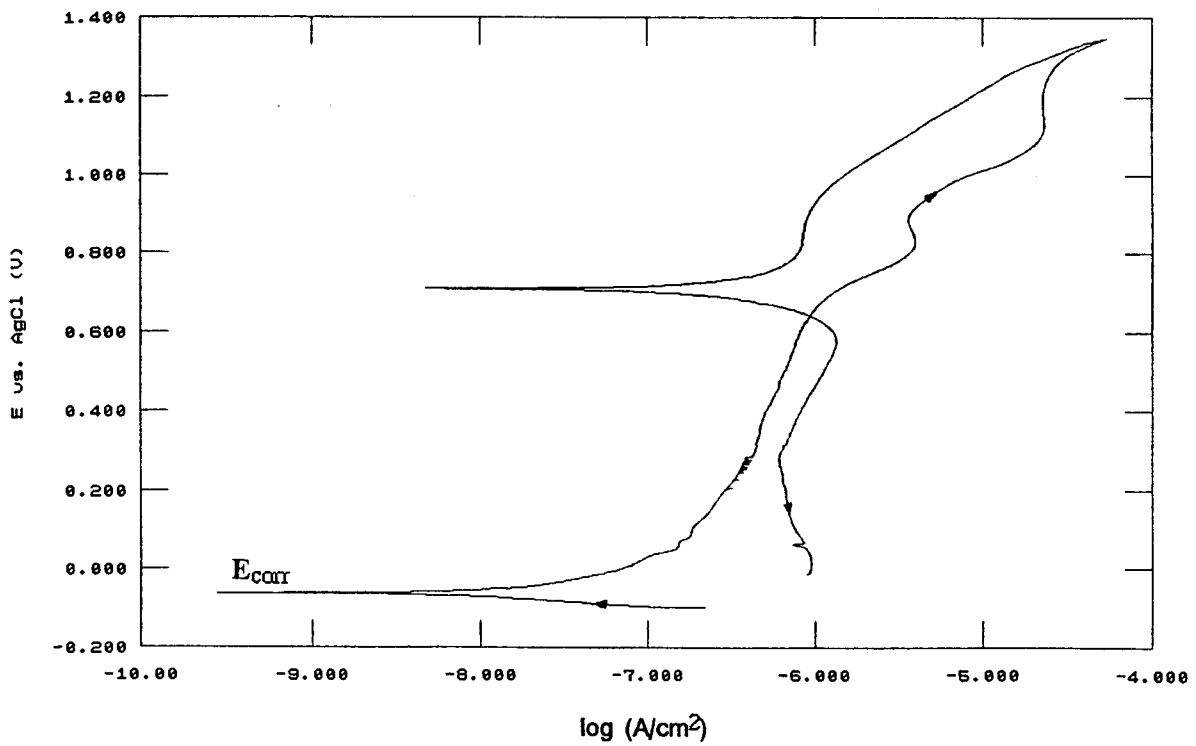


Figura 3.2.2 - Ensaio de polarização cíclica em KNO_3 1.25 M com corpo de prova nitretado.

3.3 - ESTUDOS DO AÇO 4140 EM NaCl 3% NEUTRO.

Atenção especial foi dada a este meio corrosivo por ser ele considerado um dos mais agressivos em pH neutro, representando assim um teste realmente rigoroso.

3.3.1 - CORROSÃO UNIFORME:

3.3.1.1 - E_{corr} vs Tempo:

As figuras 3.3.1 e 3.3.2 mostram os resultados obtidos para uma amostra do aço nitretado e uma amostra não nitretada, respectivamente. Os ensaios de E_{corr} vs Tempo mostram um comportamento bastante desejável para o aço nitretado. O perfil é idêntico ao de materiais que sofrem passivação superficial e atingem assim um estado mais "nobre". É o caso do cromo, níquel, aço inox^(2,3,16) (ver tabela 1.2.1). Devido à indisponibilidade de técnicas adequadas ainda não foi possível ter certeza da presença da camada passivante sobre o aço nitretado, mas as análises de raios X mostram alguns resultados neste sentido e já existe uma indicação desta hipótese dada por Chyou e Shih (11).

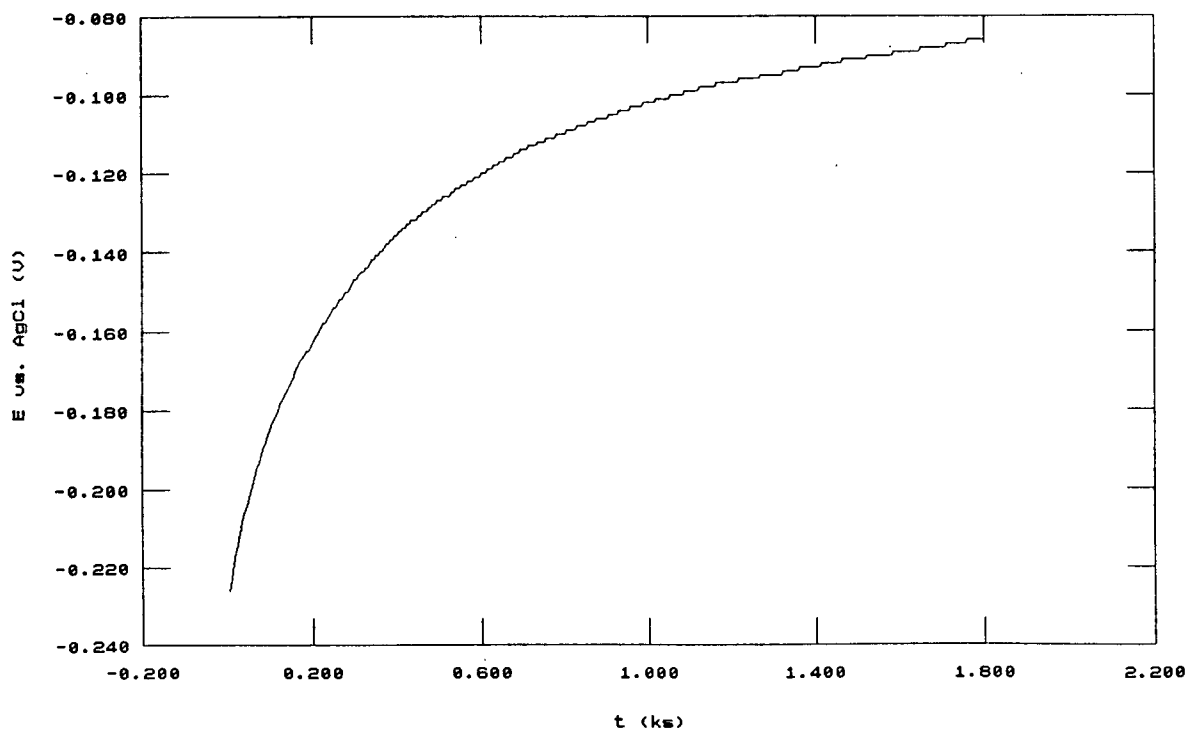


Figura 3.3.1 - Ensaio de E_{corr} vs Tempo para amostra nitretada.

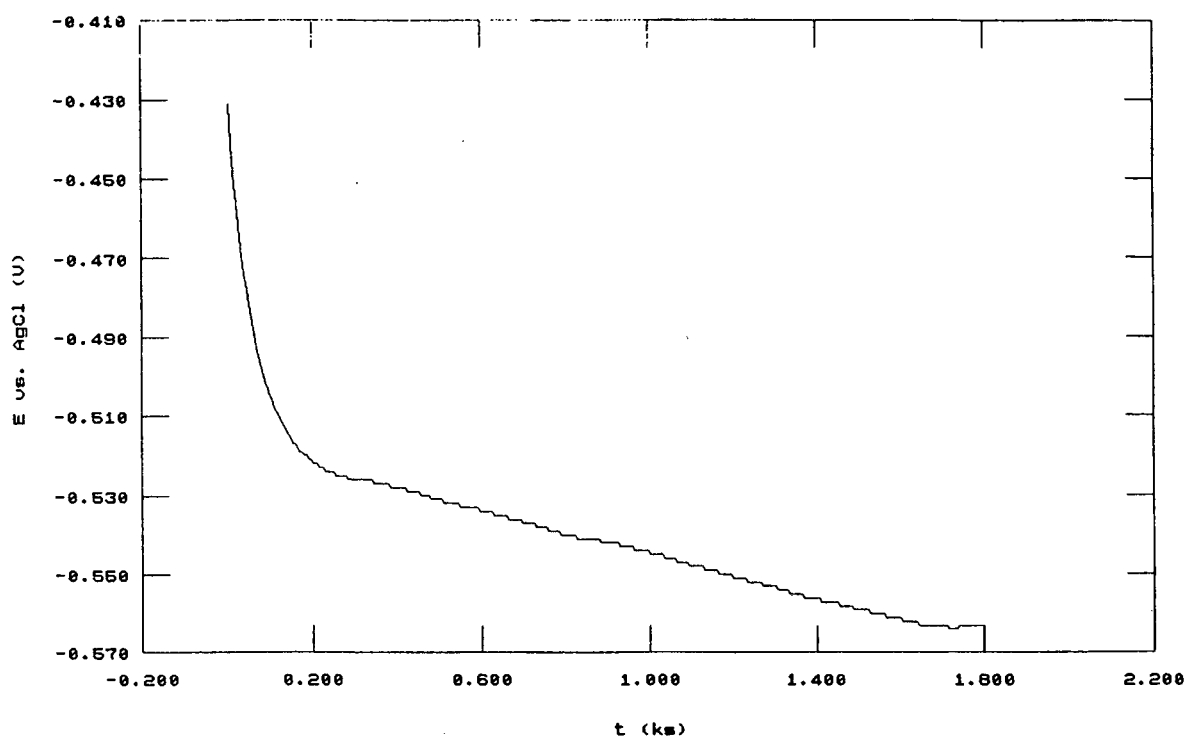


Figura 3.3.2 - Ensaio de Ecorr vs Tempo para o aço 4140.

O tempo de 30 minutos adotado como padrão geralmente permitia boa estabilização do eletrodo, entretanto o potencial do mesmo continuava avançando em direção a potenciais mais nobres, podendo chegar a valores de +50 a +100 mV vs Ag/AgCl após alguns dias. Nestes casos foi observado que o potencial oscila muito quando atinge a faixa de valor máximo, indicando possivelmente o ataque de íons cloreto à camada passivante. O comportamento de vários lotes é descrito na tabela 3.3.I.

Para a maioria dos lotes nitretados observou-se uma grande susceptibilidade à corrosão localizada nas bordas dos corpos de prova, sendo os mesmos atacados rapidamente em ensaios de imersão. Este fato resultou na necessidade de proteger as bordas, para que as medidas fossem referentes à uma camada de nitretos perfeita. Para tal foi usado o suporte ilustrado pela figura 2.3.1. A interpretação do motivo para corrosão preferencial nas bordas merece atenção para um estudo mais aprofundado, porque estes resultados indicam que a nitretação por plasma como tratamento anti-corrosão em amostras de geometria irregular pode ter limitações de uso em soluções mais agressivas onde corrosão localizada é favorecida.

Tabela 3.3.1 - Valores de Ecorr observados em NaCl 3% para alguns dos vários lotes nitretados.

LOTE	Ecorr (mV vs Ag/AgCl)	
	30 minutos	1 dia
TR 02*	- 220	- 416
TR 04	- 115	+ 17
TR 05	- 110	+ 25
TR 06	- 110	+ 46
TR 07-X*	- 245	- 450
TR 01-A	- 112	- 456
R 02	- 130	+ 25
R 03*	- 250	- 320
R 04	- 135	+ 24
R 05-X	- 80	+ 65
R 01-A	- 110	- 360

* Lotes com boas camadas de nitretos mas que apresentaram fraco desempenho frente à corrosão.

Nos casos em que a camada de nitreto mostra-se de inferior qualidade, o gráfico de Ecorr vs Tempo apresenta um comportamento sensivelmente diferente, marcado por oscilações e queda do potencial de equilíbrio. A figura 3.3.3 mostra tal comportamento, obtido com corpos de prova dos lotes R 03, TR 02 e TR 07-X. A camada de nitretos obtida nestes lotes é de espessura idêntica aos demais lotes e não foi possível identificar a natureza do defeito. Uma suposição é que a camada apresenta defeitos físicos que permitem a exposição do substrato (aço ou camadas mais internas menos nobres) com maior facilidade. Tais defeitos poderiam ser decorrentes de arcos elétricos durante a nitretação, presença de óxidos dentro da camada de nitretos ou outros. É interessante observar que, dentro de um mesmo lote, todos os corpos de prova apresentaram comportamento idêntico. Estes

resultados mostram que as técnicas eletroquímicas podem ser uma excelente opção para o controle de qualidade de amostras nitretadas, uma vez que detectam falhas que por análises de microscopia ou raios X não são detectadas. Isto é muito importante do ponto de vista da corrosão porque, para uma amostra com estes defeitos na camada de nitretos, a nitretação pode resultar em um tempo de vida útil menor que se ela não fosse nitretada.

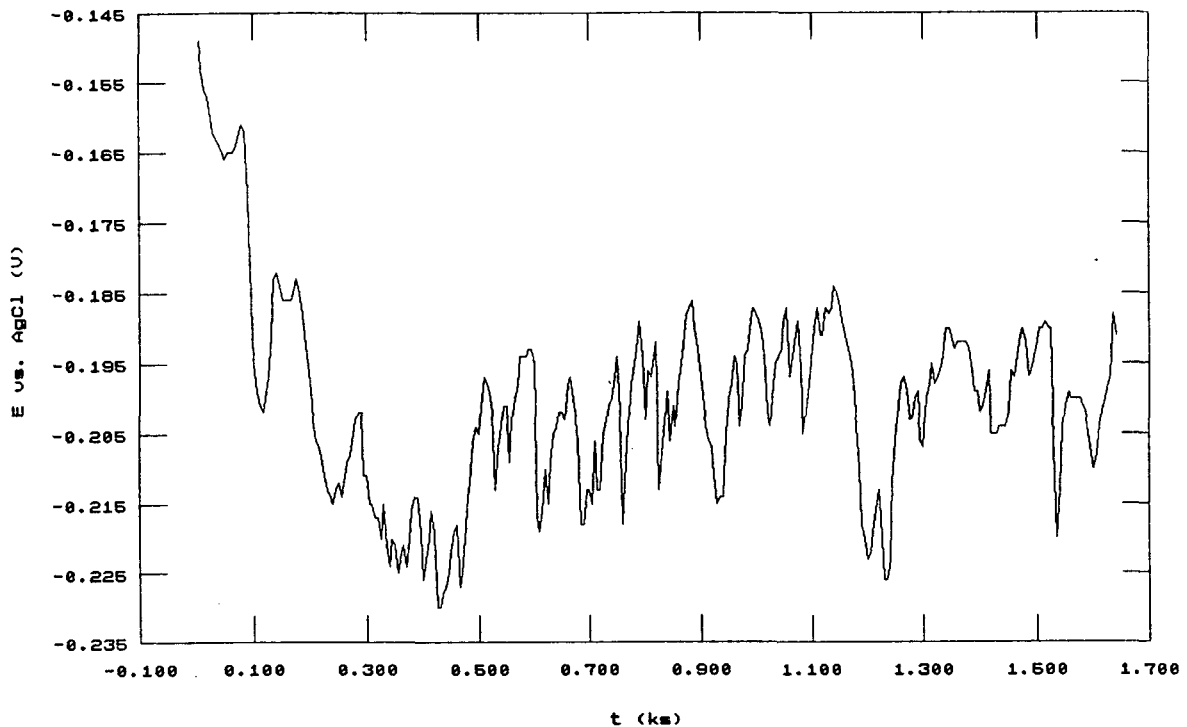


Figura 3.3.3 - Ensaio de Ecorr vs Tempo obtido em NaCl 3% com um corpo de prova de performance ruim frente à corrosão (Lote TR 02).

3.3.1.2 - Resultados obtidos do plote de Tafel:

As constantes de Tafel foram obtidas a partir dos plotes de Tafel, ensaios potenciodinâmicos e de polarização cíclica na região representada pela figura 3.3.4, através de cálculos feitos com ajuda de programas de computador (baseados na teoria da seção 1.4.1).

Considerável falta de reprodutibilidade entre os experimentos foi observada, provavelmente por problemas de passivação da superfície estudada (ver item 1.4.1.1). Outro fator que merece atenção e que pode ser responsável pela falta de reprodutibilidade dos valores é o programa de computador que calcula o valor das constantes. Foi observado que pequenas variações nos limites da região utilizada

para os cálculos resultavam, muitas vezes, em grandes variações nos valores de β ou baixa correlação entre os pontos e o ajuste da curva. Dependendo da fonte causadora da variação, a seguinte observação pode ser feita:

considerando-se um valor constante de R_p e β_c , uma variação de 200 mV/década no valor de β_a implica numa variação de 10 % no valor de i_{corr} , o que não representa um erro tão alarmante, desde que R_p seja realmente constante.

A tabela 3.3.II resume alguns resultados obtidos para R_p , β_c , β_a e i_{corr} . Deles pode-se observar que o aço Temperado e Revenido nitretado apresenta valores de i_{corr} menores que os observados para o aço Recozido nitretado, significando uma corrosão geral menor para o primeiro. Este comportamento pode estar associado à presença de possíveis precipitados de carbeto mistos no aço Temperado e Revenido nitretado, os quais estão ausentes no aço Recozido nitretado⁽¹⁰⁾. Esta observação merece ainda um estudo complementar.

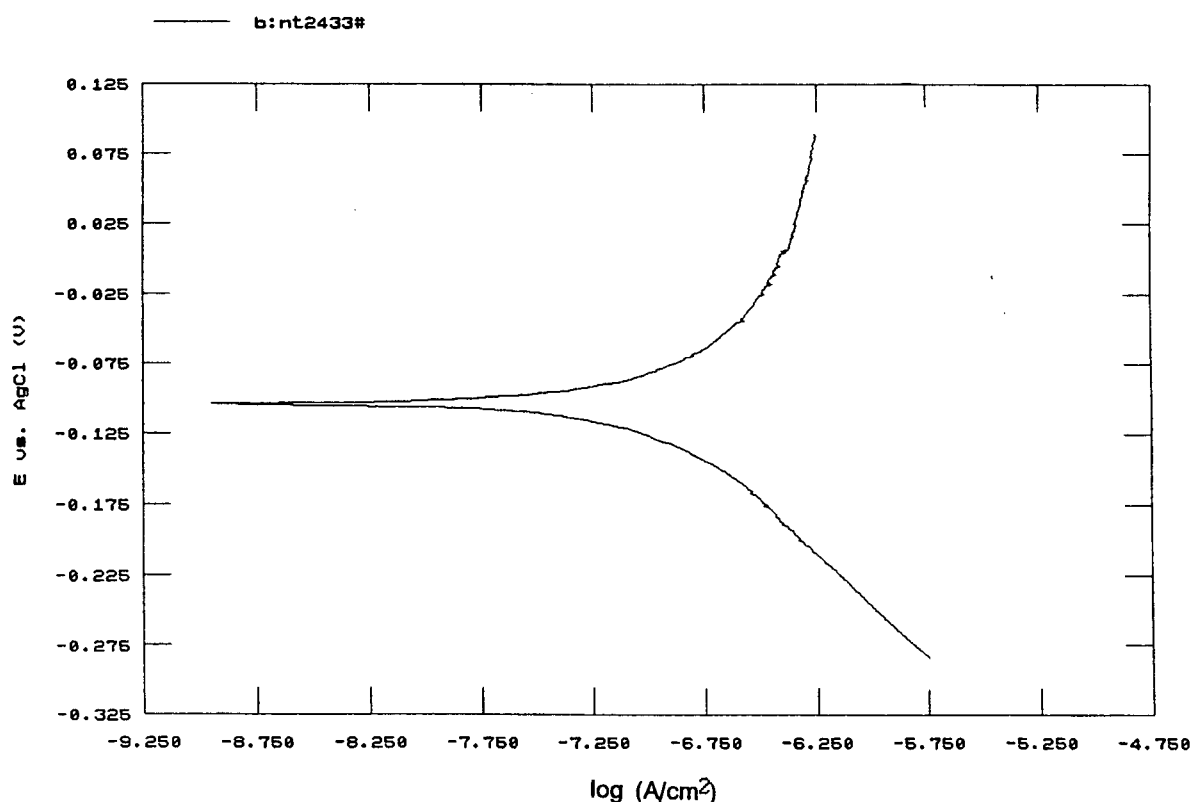


Figura 3.3.4 - Plote de Tafel em NaCl 3% com corpo de prova nitretado.

Tabela 3.3.II - Resumo dos resultados obtidos com os Plotes de Tafel.

Lote	$E_{i=0}$ ^a	β_A ^b	β_C ^b	i_{corr} ^c	R_p ^d
Aço 4140	- 584	137	—	126.5	4
R 01	- 105	486	163	0.359	437
R 04	- 136	325	152	0.230	346
R 06	- 127	470	155	0.268	636
TR 01	- 39	303	110	0.146	687
TR 03	- 111	349	120	0.197	400
TR 04	- 88	443	169	0.178	500
TR 05	- 92	389	156	0.198	617

a: mV vs AgCl; b: mV/década; c: $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; d: $\text{K}\Omega\text{hms}\cdot\text{cm}^2$.

Todos os resultados listados foram obtidos como média de dois experimentos.

3.3.1.3 - Resistência de Polarização:

A maioria dos valores de R_p foram obtidos dos ensaios potenciodinâmicos, plotes de Tafel e ensaios de polarização cíclica e estão listados na tabela 3.3.II. Estes valores foram obtidos a partir da inclinação da curva de polarização potenciodinâmica, conforme discutido na seção 1.4.3. Pode-se observar que os valores de R_p para o aço nitretado são muito maiores que o observado para o aço não nitretado, situando-se numa faixa que vai de 150 a 800 $\text{k}\Omega\text{hms}\cdot\text{cm}^2$, dependendo do grau de passivação da superfície. Quanto mais passivada a superfície maior o valor de R_p . Não foi observada qualquer correlação entre os valores de R_p e os valores de E_{corr} associados.

A tabela 3.3.III resume alguns resultados de i_{corr} calculados a partir dos valores de β_A , β_C e R_p da tabela 3.3.II. Nela pode-se observar que os valores de i_{corr} estão razoavelmente de acordo com os obtidos através dos plotes de Tafel e que novamente os valores de i_{corr} observados para o aço TR são inferiores aos observados para o aço R.

Tabela 3.3.III - Resumo dos resultados obtidos para i_{corr} .

Lote	i_{corr}^a	i_{corr}^b	Diferença %
R 01	0.359	0.345	- 3.90
R 04	0.230	0.238	+ 3.48
R 06	0.268	0.246	- 8.21
TR 01	0.244	0.306	+ 25.41
TR 03	0.134	0.141	+ 5.22
TR 04	0.178	0.182	+ 2.25
TR 05	0.198	0.208	+ 5.05

a: valores obtidos a partir de cálculos de Tafel; b: valores obtidos a partir de R_p .
Todos os valores de i_{corr} são dados em $\mu A/cm^2$.

3.3.1.4 - Espectroscopia de Impedância de CA:

Os ensaios de impedância de CA com o aço nitretado revelaram características interessantes, embora em muitos casos a complexidade dos resultados não permitisse maiores conclusões.

Os problemas encontrados nestes ensaios foram vários, como por exemplo, a necessidade de varreduras até frequências bastante baixas (da ordem de 0.001 Hz) para se obter razoavelmente o semi-círculo de Niquist, o que acarretava em um tempo de ensaio excessivamente longo. Este tempo demasiadamente longo (frequentemente de 4 a 6 horas) resultava em variações significantes na superfície do eletrodo (como por exemplo a passivação) impossibilitando a coleta de R_p dentro do tempo estimado nos ensaios eletroquímicos e dificultando a comparação destes valores. Outro problema observado é que o semi-círculo de Niquist não apresenta o formato de um circuito simples como o de Randles, apresentado na seção 1.4.4. Seu formato é bastante "achatado", representando possivelmente que a superfície não é homogênea (6).

A figura 3.3.5 mostra um plote de Niquist obtido com um corpo de prova nitretado. Nela pode-se ver o semi-círculo característico deste plote e como a simulação por computador obtém o valor de R_p .

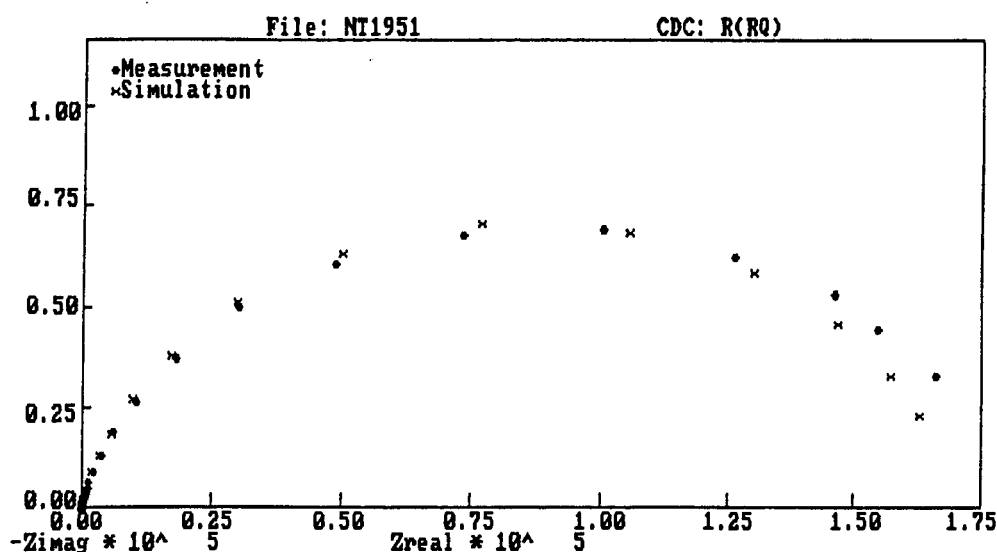


Figura 3.3.5 - Plote de Niquist obtido com um corpo de prova nitretado. Varredura de 100 KHz até 0.00158 Hz. Amplitude AC de 10 mV. Solução de NaCl 3%.

A interpretação dos resultados foi feita com auxílio do programa Equivalent Circuit que, através dos resultados de impedância, simula uma curva que se ajusta aos pontos experimentais e deriva um circuito equivalente (ver figura 3.3.5). Como resultado obteve-se um circuito equivalente do tipo $R_1(R_2Q)$, de onde foram obtidos os valores de R_p (R_2) e R_s (R_1). De imediato já se vê que o sistema aço nitretado não se comporta como o circuito $R(RC)$ estimado Circuito de Randles.

Q , no circuito acima, é um elemento relacionado, de uma forma muito geral, com a difusão e é conhecido como Elemento da Constante de Fase. É encontrado com frequência em eletroquímica do estado sólido, entretanto não se conhece ainda uma interpretação física geral. Em alguns casos tem-se associado seu significado com características geométricas da rugosidade superficial da interface. Afinal, dos valores observados pode-se sugerir que Q represente um misto de capacitância de dupla camada e circuito difusional de Warburg.

Os valores de R_p obtidos encontram-se, na maioria dos casos, dentro da faixa observada nos ensaios eletroquímicos, com exceção do lote R 05-X. Verificou-se uma tendência para valores mais baixos na maioria dos lotes, enquanto que para o lote R 05-X os valores apresentaram-se muito acima dos normalmente observados. Alguns dos valores obtidos estão listados na tabela 3.3.IV.

Tabela 3.3.IV - Resultados de R_p obtidos a partir dos plots de Niquist.

LOTE	R 02	TR 03	TR 05	TR 06	R02-X	R05-X	TR03-X
E_{corr}^a	- 129	13	- 17	- 31	- 25	+ 46	- 40
R_p^b	264	624	701	225	273	2688	312

a: mV vs AgCl; b: KOhms.cm².

Uma das observações mais interessantes feitas nos ensaios de Impedância de AC é o comportamento da curva de Niquist na região de altas frequências com relação ao avanço da corrosão sobre o material. A figura 3.3.6 mostra a sobreposição de três ensaios de impedância com o mesmo corpo de prova, após diferentes tempos de imersão. Nela observa-se que, com o aumento do tempo de imersão e o avanço da corrosão, um pequeno semi-círculo aparece, indicando a presença de mais um componente no circuito equivalente. Nestes casos, este pequeno semi-círculo indica a exposição de uma região do material com resistência de polarização sensivelmente menor, isto é, uma fase bem menos nobre, como por exemplo, o substrato. Destes resultados pode-se fazer um controle bastante efetivo dos passos que ocorrem sobre o metal quando da sua corrosão.

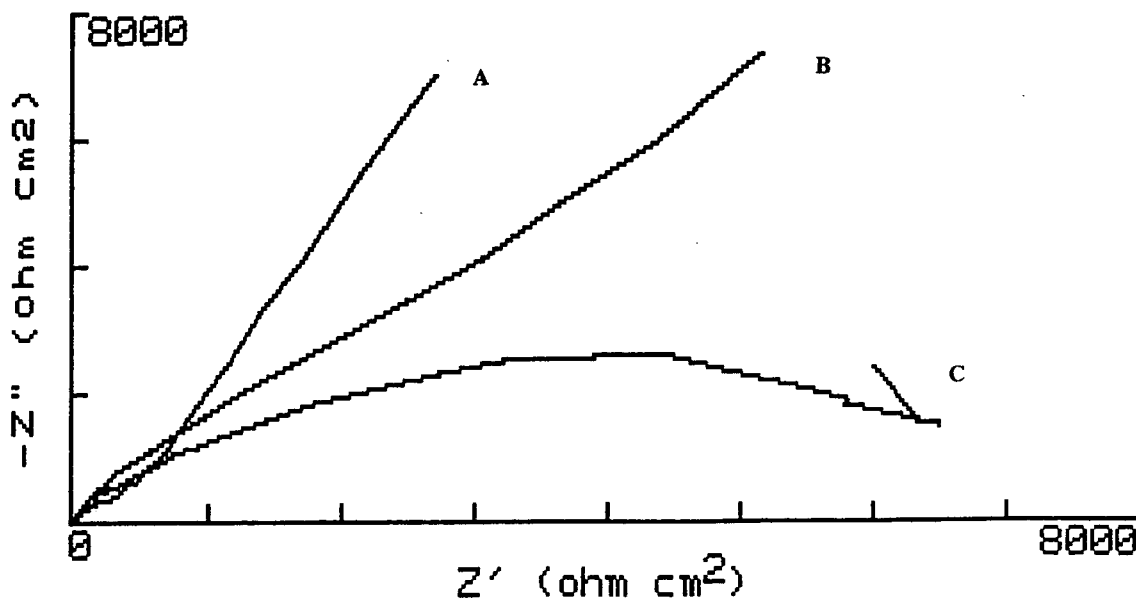


Figura 3.3.7 - Sobreposição de ensaios de impedância com corpo de prova nitretado submergido a diferentes tempos de imersão em NaCl 3%. Tempo de imersão de 5:30 horas (A), 3 dias e 7 horas (B) e 5 dias (C).

Baseados nestes resultados preliminares, pretendemos estender os estudos de impedância no sentido de avaliar melhor o comportamento do aço nitretado frente à polarização potenciodinâmica ou potencioestática nas regiões de ataques de corrosão localizada, através de monitoramento das curvas. acreditamos que a técnica pode ser muito útil na identificação com precisão de potenciais como E_{pit} e E_{pro} .

3.3.1.5 - Ensaio Potenciodinâmico:

Os ensaios potenciodinâmicos revelaram características muito interessantes do aço nitretado frente à corrosão eletroquímica. Como pode ser visto na figura 3.3.7 (A), o perfil potenciodinâmico representa o comportamento de um material muito resistente à polarização anódica, idêntico ao de materiais como o titânio e aço inox, que geralmente apresentam-se passivados. Não se observa nenhuma transição por potenciais críticos para ocorrer a passivação. A figura 3.3.7 mostra a sobreposição de um ensaio potenciodinâmico de uma amostra nitretada e do aço em branco (não nitretado). Nela pode-se observar significativa melhora na resistência à corrosão do aço nitretado quando comparado ao aço não nitretado. As densidades das correntes de dissolução anódica para o aço nitretado são da ordem de 10^{-6} A/cm² (1 μ A) enquanto que para o aço não nitretado as densidades das correntes são da ordem de 0.1 A/cm², representando uma diferença de 5 ordens de grandeza.

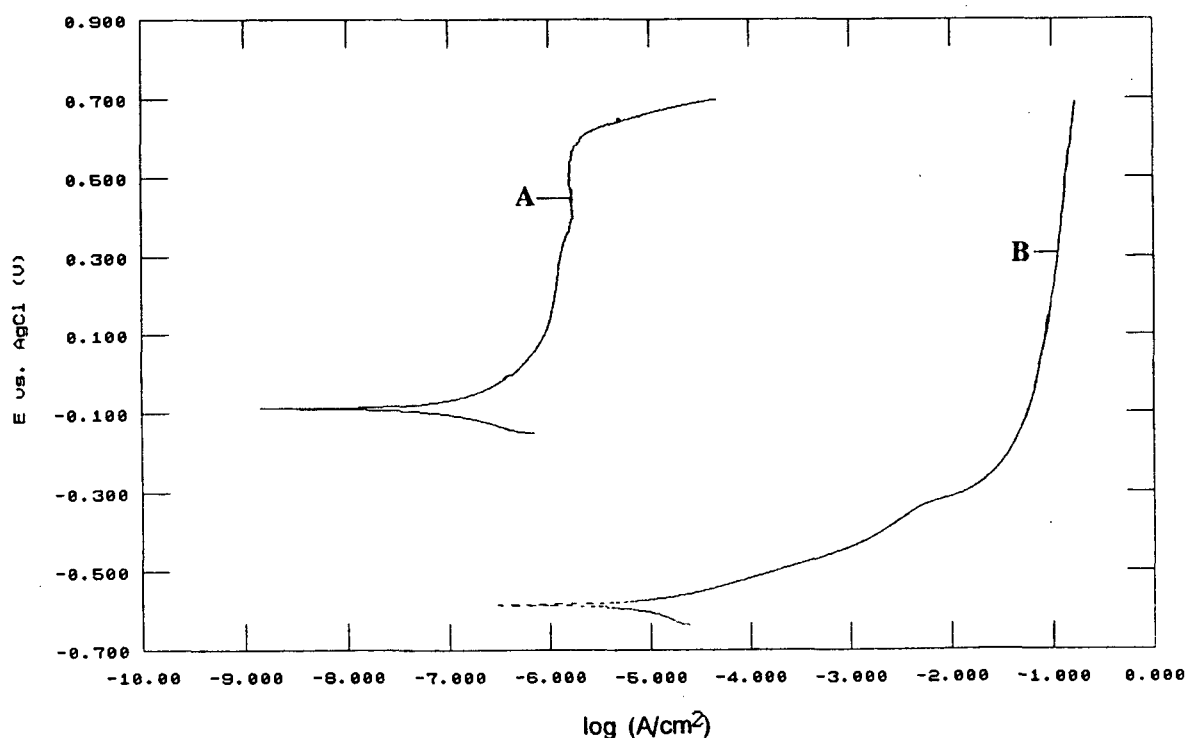


Figura 3.3.7 - Sobreposição de ensaios potenciodinâmicos em NaCl 3% obtidos com um corpo de prova nitretado (A) e não nitretado (B).

3.3.2 - CORROSÃO LOCALIZADA:

3.3.2.1 - Ensaio de Polarização Cíclica:

A tendência a ataques por corrosão tipo pites foi avaliada pela técnica de polarização cíclica (conforme seção 1.4.6). A figura 3.3.8 representa o comportamento de um corpo de prova nitretado com uma camada de aproximadamente 12 μm de espessura e sem falhas físicas. Nela pode-se observar que E_{pit} (potencial de pites) está localizado em aproximadamente 580 mV vs Ag/AgCl, o "loop" de histerese é relativamente pequeno e que E_{pro} (potencial de proteção) está bem próximo a E_{pit} (por volta de 500 a 560 mV). Estas características associadas ao alto valor de E_{pit} indicam boa resistência ao ataque por pites. Não foram observadas diferenças entre os tratamentos térmicos usados.

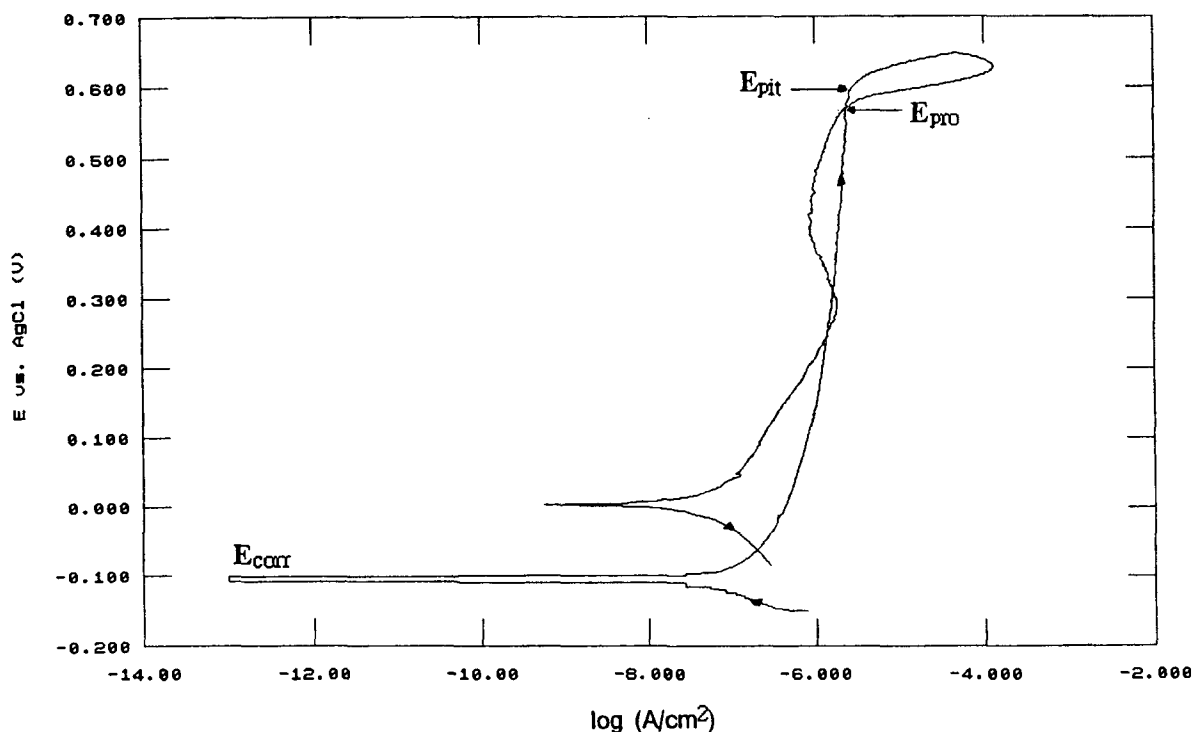


Figura 3.3.8 - Ensaio de polarização cíclica obtido em NaCl 3%.

Para o aço nitretado segundo o parâmetro A (TR-A e R-A), no início da varredura potenciodinâmica, o perfil da curva é idêntico. Entretanto, como a espessura da camada nitretada é muito menor (cerca de 5 μm), o risco de pites perfurarem a mesma e exporem o substrato é muito maior, principalmente devido à presença das já citadas "ilhas" de substrato. A figura 3.3.9 mostra o comportamento

do lote R-A. Nela pode ser observado que o corpo de prova resiste bem no início da varredura mas "estoura" em um potencial bem abaixo de E_{pit} , expondo o substrato na varredura reversa (alta densidade de corrente na varredura reversa). Tal comportamento também foi observado para o aço TR-A.

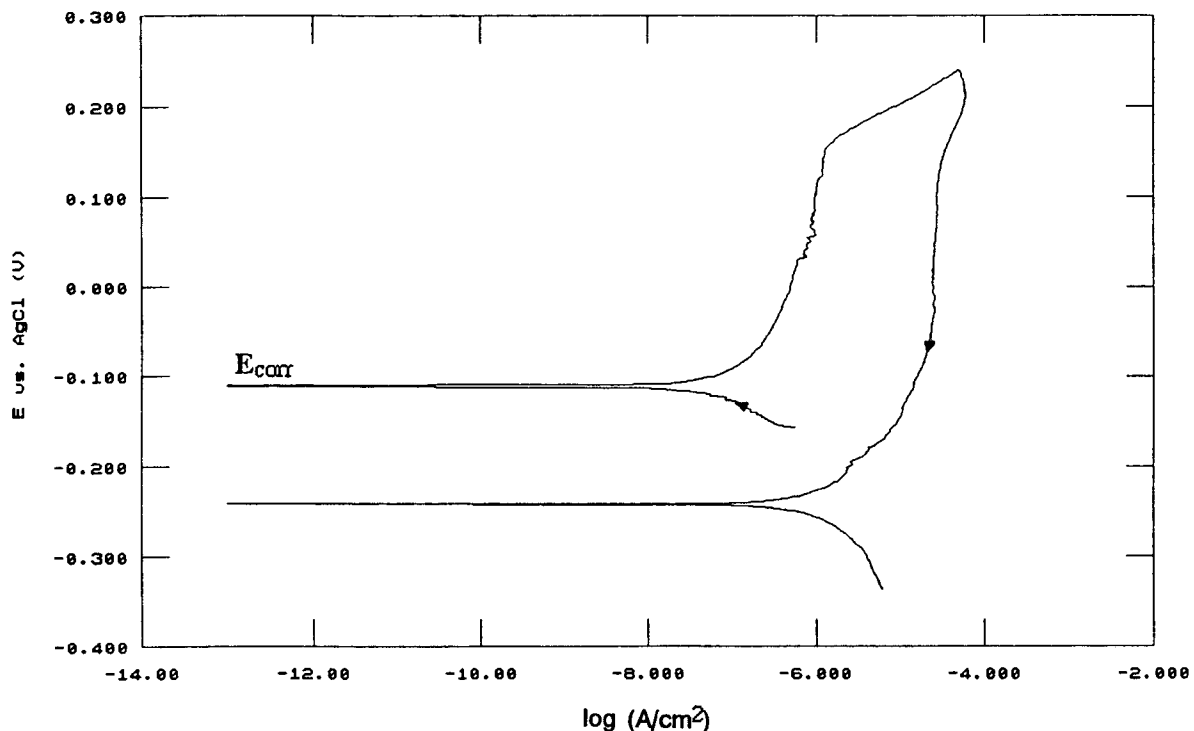


Figura 3.3.9 - Ensaio de polarização cíclica com corpo de prova nitretado do lote R 01-A, com uma camada branca de aproximadamente 4 a 6 μm de espessura.

Nos ensaios de polarização cíclica ficou bem evidenciado o fraco desempenho dos lotes R 03, TR 02 e TR 07-X, já comentados anteriormente. A figura 3.3.10 mostra um ensaio de polarização cíclica obtido com o lote TR 07-X, onde pode-se observar que o corpo de prova não resiste à polarização anódica e que o substrato é exposto já em potenciais bem inferiores aos observados normalmente. Este comportamento revela uma situação de extremo perigo para um componente mecânico em serviço porque, uma vez perfurada a camada de nitretos, o forte efeito galvânico entre a camada e o aço certamente resultará em uma rápida deterioração do material. O efeito galvânico entre as duas fases é apresentada no item 3.3.2.3, de Corrosão Galvânica.

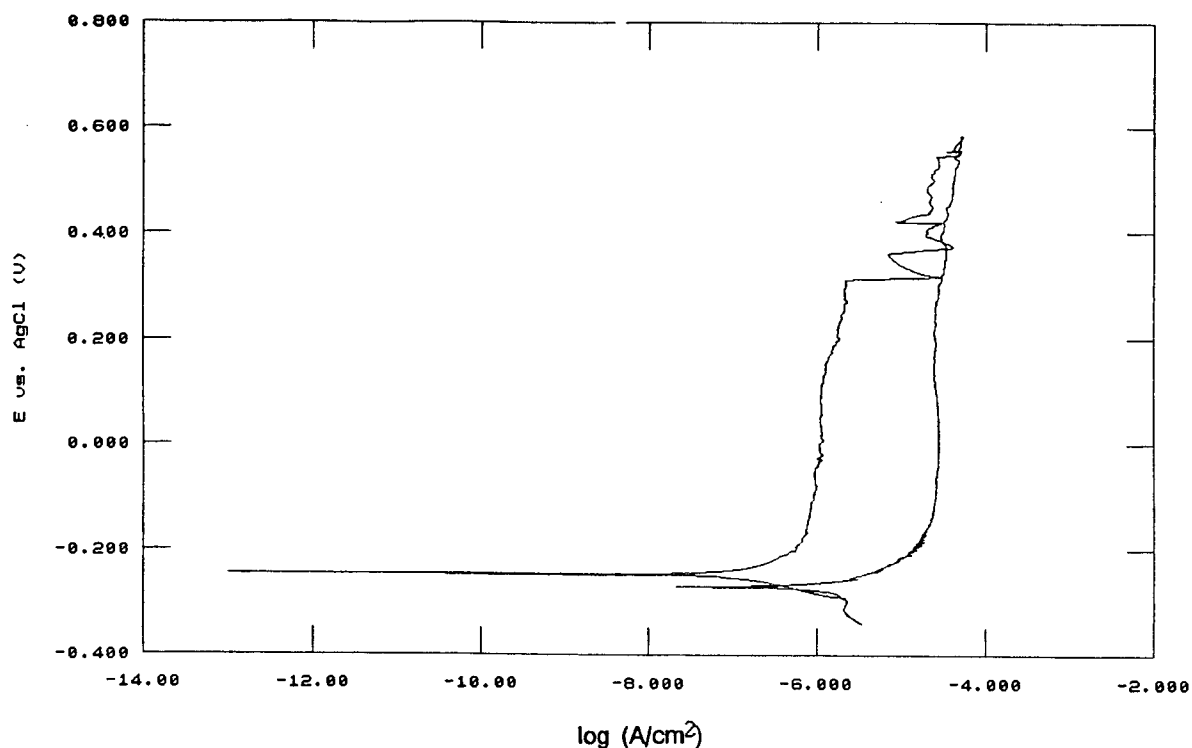


Figura 3.3.10 - Ensaio de polarização cíclica em NaCl 3% com corpo de prova do lote TR 07-X, de baixa resistência à corrosão.

A figura 3.3.12 mostra o aspecto de um pite observado na camada de nitretos após ensaio eletroquímico e a figura 3.3.11 mostra o aspecto de um pite observado na camada de nitretos após ensaio de imersão. É interessante observar que o formato do pite na figura 3.3.11 sugere corrosão preferencial de certas partes da camada. Possivelmente haja correlação destas partes com as "ilhas" de substrato ou então com precipitados de composição diferenciada dentro da camada de nitretos que representem heterogeneidades. Este ponto merece retorno para um estudo bem mais aprofundado.

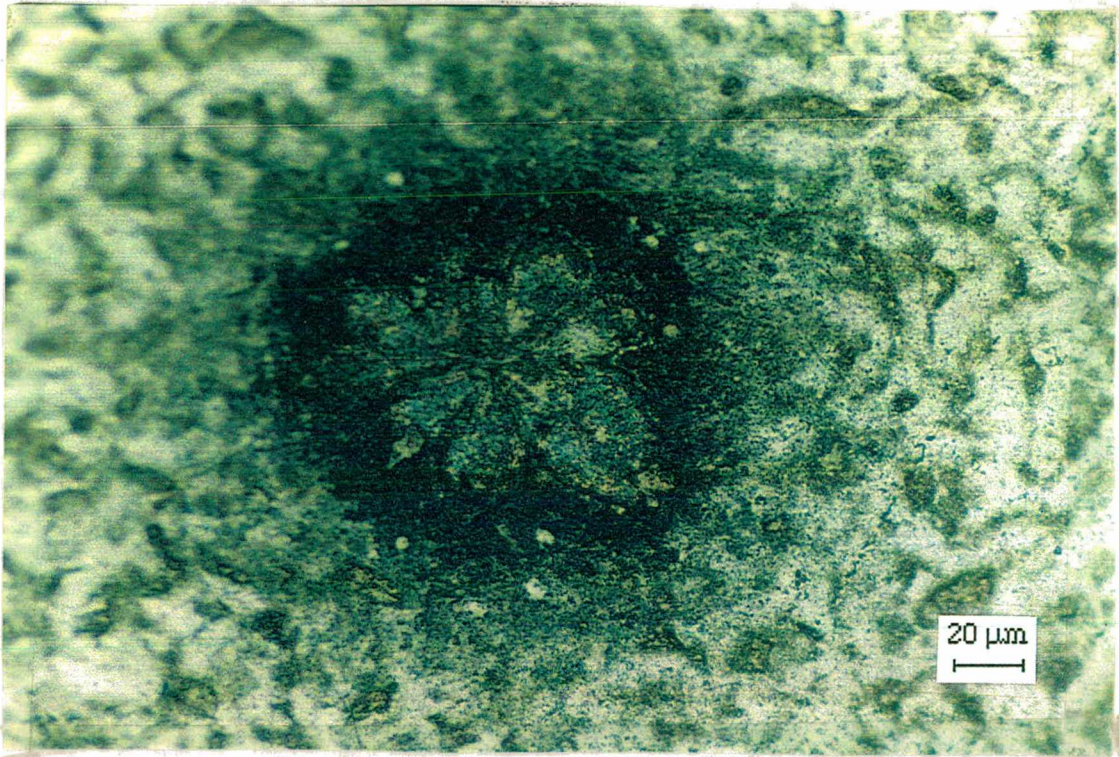
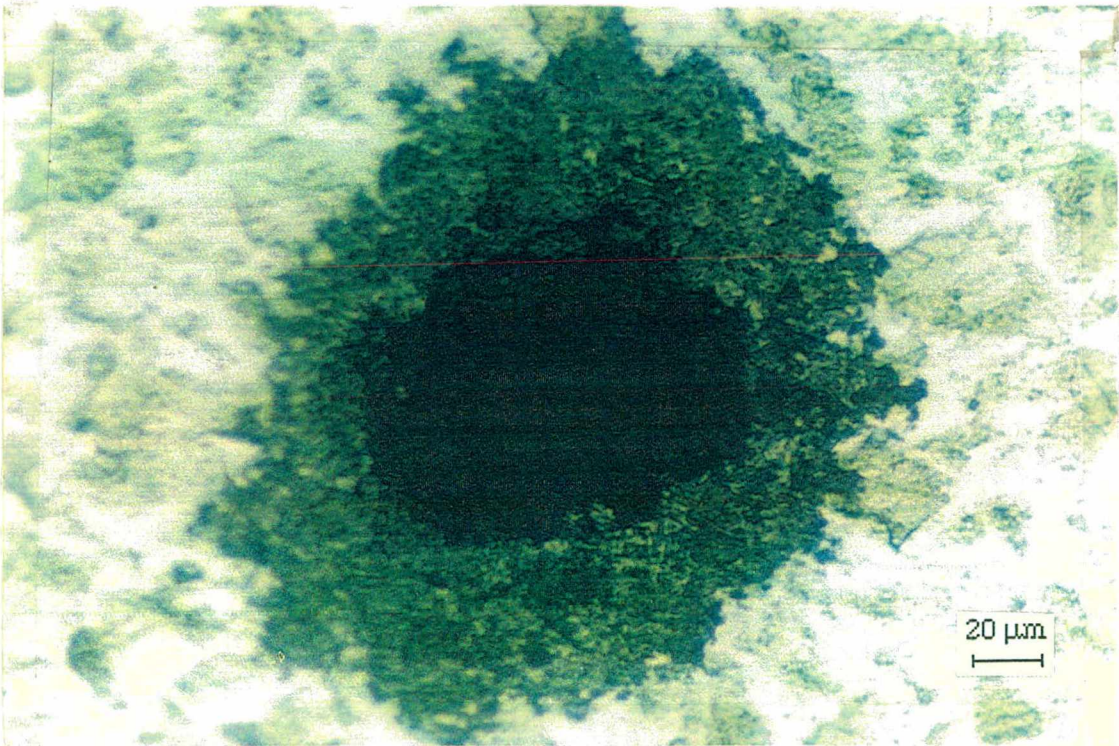


Figura 3.3.11 - Corrosão localizada tipo pite em amostra nitretada submetida a ensaio de imersão em NaCl 3%. Aumento de 500 vezes.



Figuras 3.3.12 - Corrosão localizada tipo pite em amostra nitretada submetida a ensaio eletroquímico em NaCl 3%. Aumento de 500 vezes.

3.3.2.2 - Ensaios Potenciostáticos:

Os ensaios potenciostáticos com os corpos de prova nitretados confirmam os resultados observados nos ensaios de polarização cíclica. A figura 3.3.13 mostra a sobreposição de vários ensaios potenciostáticos em polarizações diferentes.

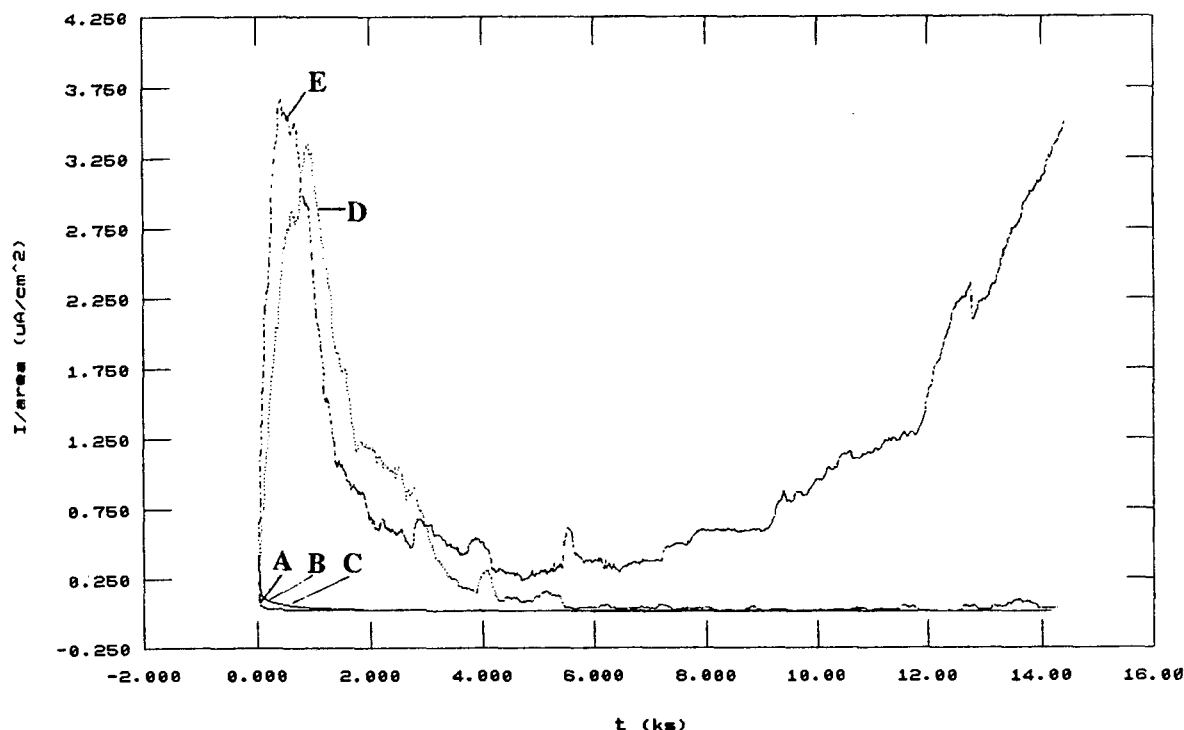


Figura 3.3.13 - Sobreposição de ensaios potenciostáticos com polarizações em 265 mV (A), 500 mV (B), 580 mV (C), 600 mV (D) e 615 mV vs AgCl (E).

A curva **A** representa o comportamento da densidade de corrente em função do tempo para uma polarização de 265 mV vs Ag/AgCl. Dela pode-se ver que o corpo de prova não é agredido por nenhuma reação eletroquímica (não há nenhum acréscimo na densidade de corrente).

A curva **B** foi obtida com uma polarização de 500 mV e apresenta comportamento idêntico à curva **A**.

A curva **C** foi obtida com uma polarização de 580 mV e também apresenta comportamento idêntico à curva **A**.

A curva **D** foi obtida com uma polarização de 600 mV e nela observa-se um pico de corrente no início que em seguida decai e praticamente estabiliza em valores idênticos aos anteriores, com pequenas oscilações na corrente. Esta curva representa a formação de um pite que torna a passivar e se desenvolve lentamente. Este potencial deve estar entre E_{pit} e E_{pro} .

A curva E foi obtida com uma polarização de 615 mV e nela observa-se um pico seguido por relativa estabilização e posterior aumento indefinido da corrente. Esta curva representa a formação de um pite, sua relativa estabilização e em seguida o ataque por vários pites e conseqüente consumo da superfície nitretada. Este potencial aplicado é igual ou maior ao E_{pit} .

3.3.2.3 - Corrosão Galvânica.

O acoplamento de uma amostra de aço 4140 e outra de aço 4140 nitretado, cada uma delas com área exposta de 0.358 cm^2 , resultou em um potencial de equilíbrio (E_{corr}) por volta de -545 a -570 mV vs AgCl. A figura 3.3.14 mostra a evolução do potencial E_{corr} em função do tempo. Considerando a área do ânodo (0.358 cm^2 , aço 4140), a densidade de corrente de corrosão observada foi de aproximadamente $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, conforme mostra a figura 3.3.15.

A figura 3.3.16 mostra uma estimativa, segundo as referências 3 e 9, de uma pilha de ação galvânica entre o substrato e a camada de nitretos. É interessante observar que os valores das densidades de corrente e do potencial da pilha são idênticos aos observados no experimento de corrosão galvânica.

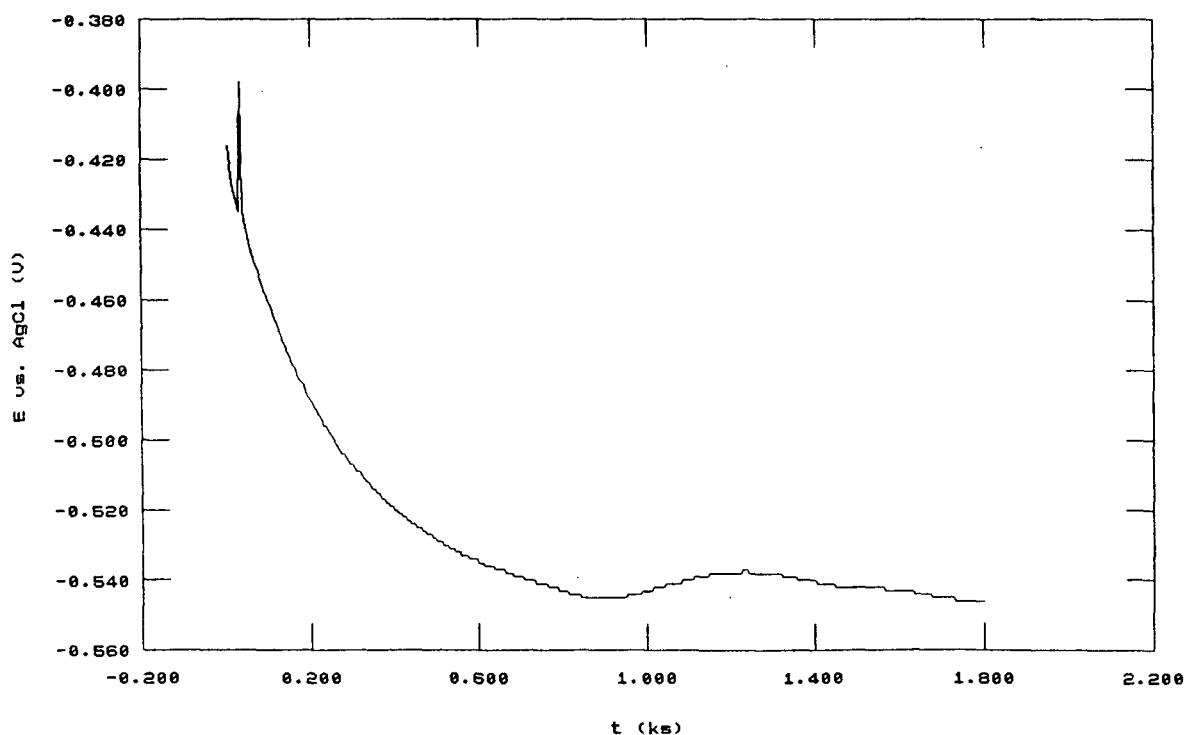


Figura 3.3.12 - Evolução do potencial do par galvânico aço nitretado/ aço 4140 imerso em uma solução de NaCl 3%. Área anódica e catódica de 0.358 cm^2 cada.

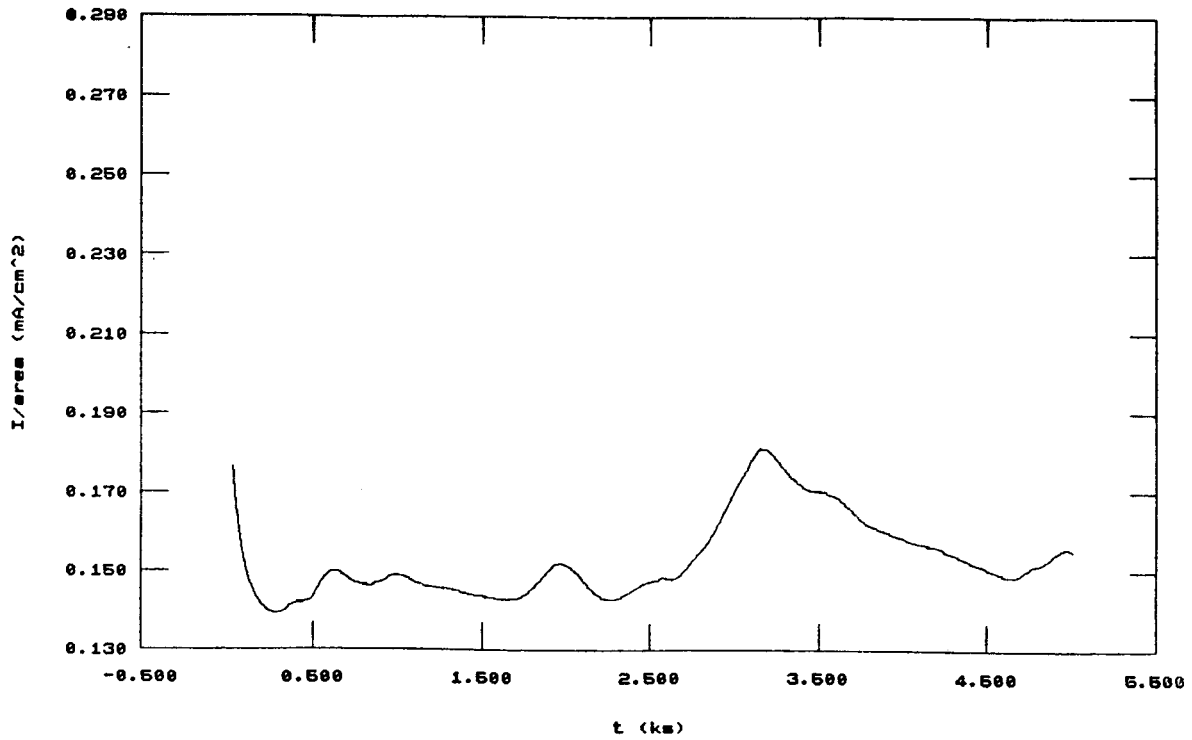


Figura 3.3.13 - Corrosão galvânica medida para o par galvânico acoplado da figura 3.3.12.

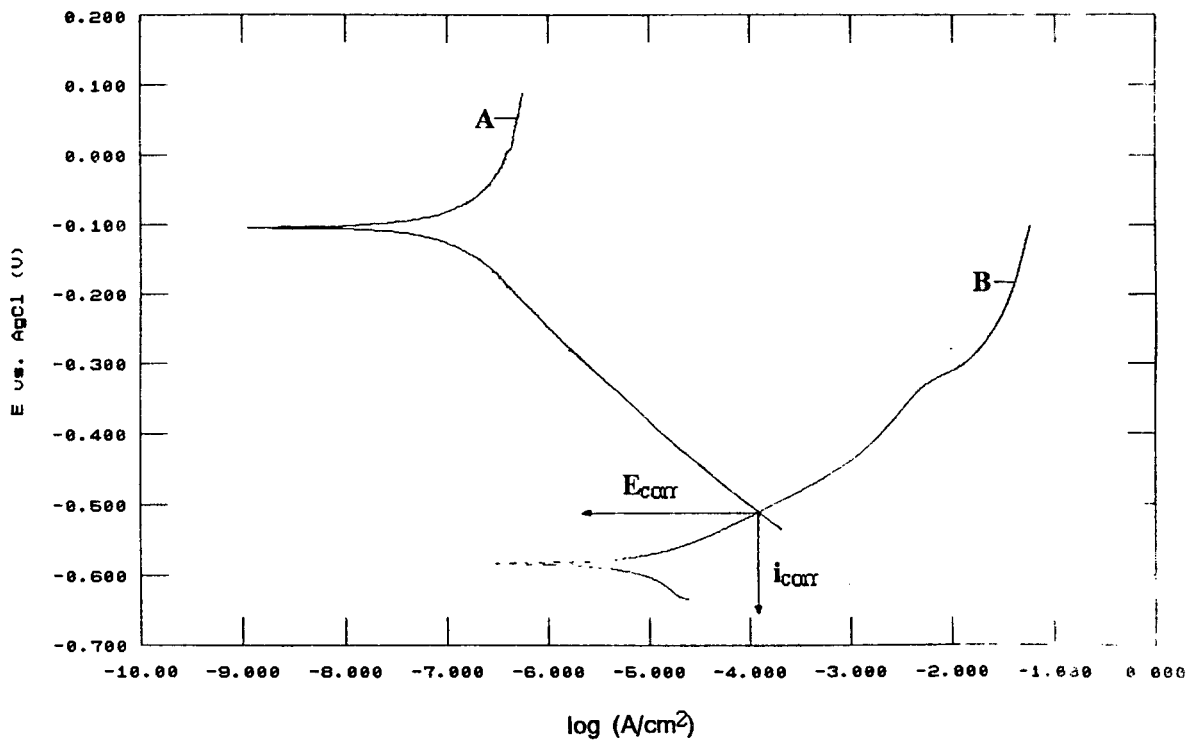


Figura 3.3.14 - Estimativa do comportamento de um par galvânico acoplado eletricamente e imerso em uma solução de NaCl 3%, composto por uma superfície nitretada (A) e outra não nitretada (B). A área de cada superfície é de 0,358 cm².

Baseado no valor da densidade de corrente galvânica observada, é possível calcular a massa de ferro consumida no ânodo (aço não nitretado) através da equação:

$$m = \frac{PM \cdot Q}{96490 \cdot ne^-}$$

onde: PM = Peso molecular da espécie;
Q = Quantidade de carga envolvida no processo;
 ne^- = nº de elétrons envolvidos no processo;
m = massa da substância.

Considerando a reação de oxidação presente como sendo somente a do ferro, de acordo com a equação:



e a corrente de corrosão como sendo de $150 \mu A/cm^2.s$, em um dia teríamos:

$$Q = 150 \text{ E-6} \times 3600 \times 24 = 12,96 \text{ C/dia}$$

$$m = \frac{56 \cdot 12,96}{96490 \cdot 2} = 3,76 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ de ferro consumidas por dia}$$

ou então $37,6 \text{ g/m}^2$ por dia que, segundo a referência (1), representa corrosão ascentuada.

3.4 - ESTUDOS DO AÇO 4140 EM NaCl 3% DEGASEADO.

A intenção dos ensaios em NaCl 3% degaseado com gases inertes foi a de verificar o comportamento do aço nitretado em soluções eletrolíticas com baixa concentração de oxigênio e avaliar a possibilidade de corrosão localizada por formação de pilhas de aeração diferencial e corrosão em frestas.

3.4.1 - Ecorr vs TEMPO:

Nestes ensaios foi possível observar que o potencial Ecorr é muito sensível à presença ou não de oxigênio e que o degaseamento ineficiente ou a difusão de quantidades mínimas de oxigênio podem resultar em medidas de potencial incorretas.

A figura 3.4.1 mostra o comportamento do aço nitretado em NaCl 3% degaseado. Pode-se observar que em ausência de oxigênio desaparece o comportamento típico de passivação da superfície, observado em NaCl 3%. O perfil da curva neste caso é idêntico ao do aço não nitretado e os valores de Ecorr encontram-se deslocados para uma faixa em torno de -680 mV vs AgCl, muito próximos aos valores observados para o aço não nitretado.

A tabela 3.4.I resume os resultados observados para o aço nitretado e não nitretado.

Tabela 3.4.I - Valores de Ecorr observados em NaCl 3% normal e degaseado para o aço 4140 nitretado e não nitretado.

Material	Ecorr vs Tempo (30 minutos)	
	NaCl 3% Degaseado	NaCl 3% Normal
Aço Nitretado	- 650 a - 720 mV	- 110 a - 140 mV
Aço não Nitretado	- 600 a - 640 mV	- 580 a - 620 mV

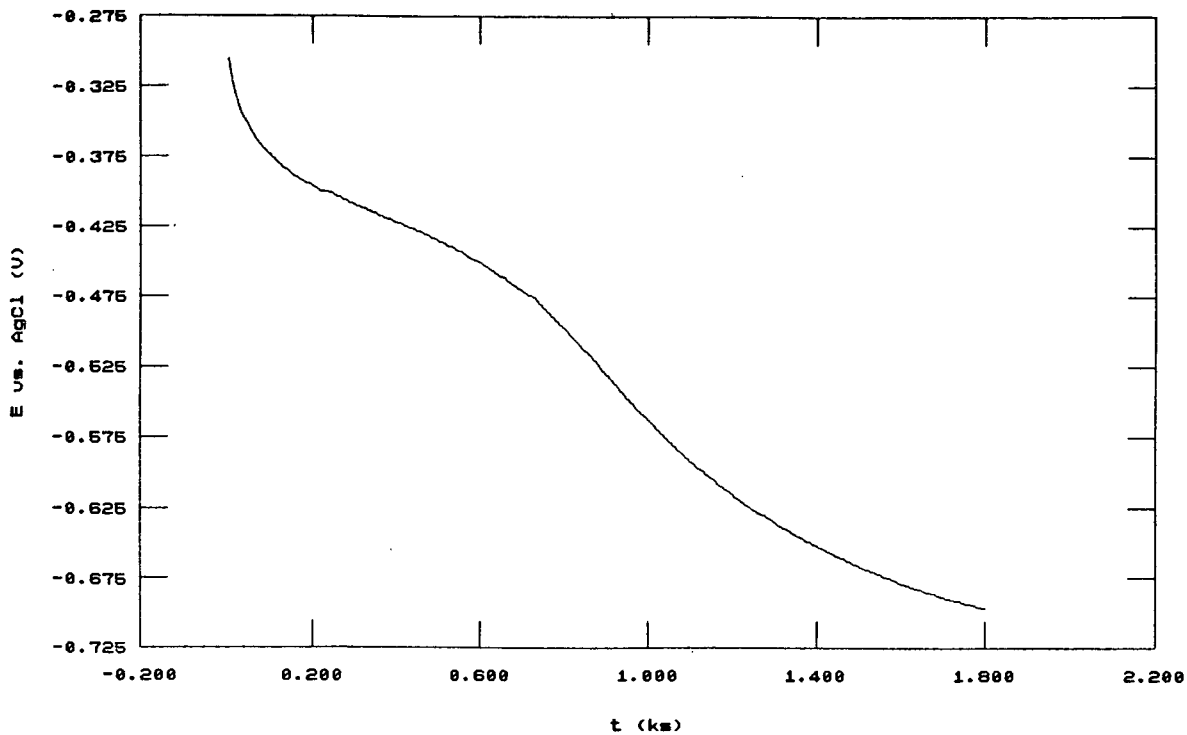


Figura 3.4.1 - Ensaio de Ecorr vs Tempo em NaCl 3% degaseado com argônio.

3.4.2 - RESULTADOS OBTIDOS COM O PLOTE DE TAFEL:

Alguns resultados de Tafel são listados na tabela 3.4.II. Neles pode-se ver, através dos valores de i_{corr} e R_p , que o comportamento do aço nitretado ensaiado em soluções degaseadas muda com relação a soluções não degaseadas.

Tabela 3.4.II - Resultados de Tafel obtidos em NaCl 3% degaseado com corpos de prova nitretados e não nitretados.

Lote	$E_{i=0}$ ^a	β_A ^b	β_C ^b	i_{corr} ^c	R_p ^d
TR 05*	- 660	509	210	3.30	23.6
Branco	- 571	44	176	1.49	8.38

a: mV vs AgCl; **b:** mv/Década; **c:** $\mu A/cm^2$; **d:** KOhms

*: Média de três resultados.

3.4.3 - POLARIZAÇÃO CÍCLICA:

A figura 3.4.2 mostra o comportamento do aço nitretado em NaCl 3% degaseado frente à polarização potenciodinâmica cíclica. O perfil da curva mostra-se diferente em relação às polarizações em NaCl 3%. As densidades de corrente são maiores e o perfil mostra-se mais irregular, indicando que as reações de dissolução anódica são mais intensas, possivelmente diferentes e que a presença de oxigênio tem um papel importante nos processos de corrosão do aço nitretado.

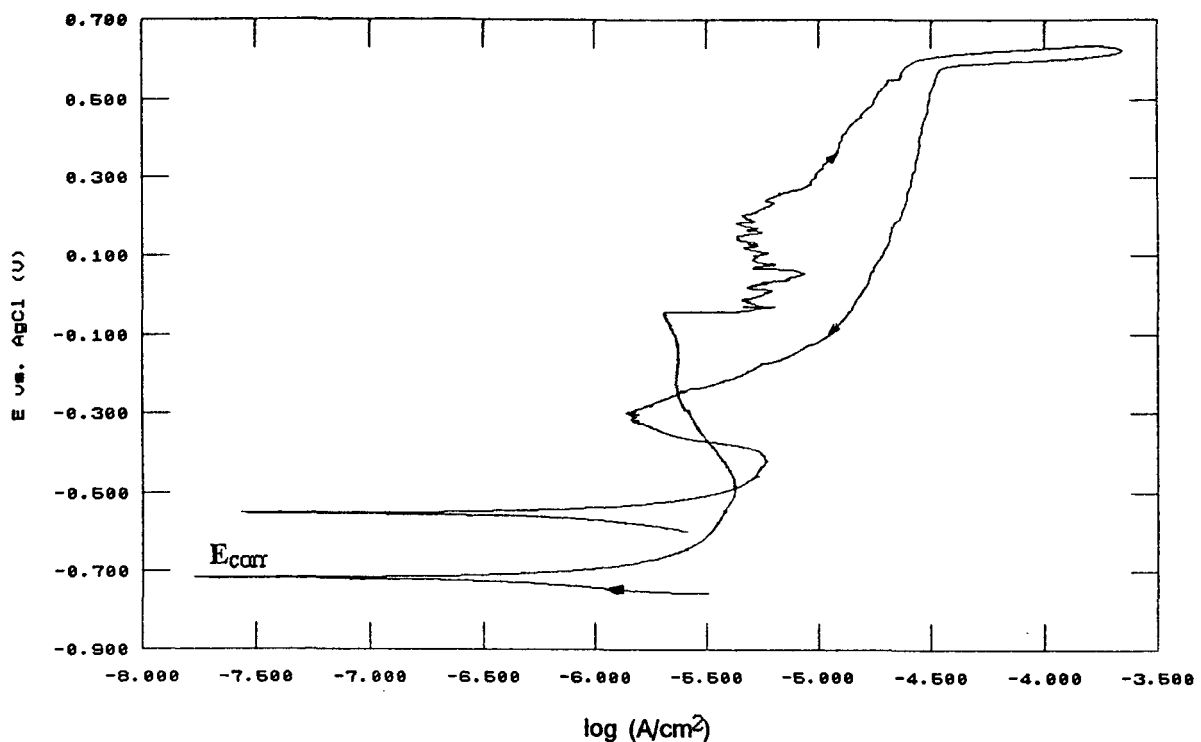


Figura 3.4.2 - Ensaio de polarização cíclica em NaCl 3% degaseado, obtido com corpo de prova nitretado.

A figura 3.4.3 mostra uma estimativa, segundo as referências (3 e 9), da grandeza que pode atingir uma pilha de aeração diferencial composta por duas ou mais regiões de uma superfície nitretada quando expostas a diferentes concentrações de oxigênio na solução. Nela vê-se a sobreposição de um perfil potenciodinâmico de um corpo de prova nitretado ensaiado em NaCl 3% e de um corpo de prova nitretado ensaiado em NaCl 3% degaseado. O ponto de encontro da curva catódica do aço nitretado ensaiado em NaCl 3% com a curva anódica do aço nitretado ensaiado em NaCl 3% degaseado define o valor de E_{corr} e de i_{corr} do par acoplado

que forma a pilha de aeração diferencial. Neste exemplo há que ser lembrado que as áreas das duas regiões são iguais e que a situação representa um caso extremo, onde a ausência de oxigênio em uma das regiões é quase total.

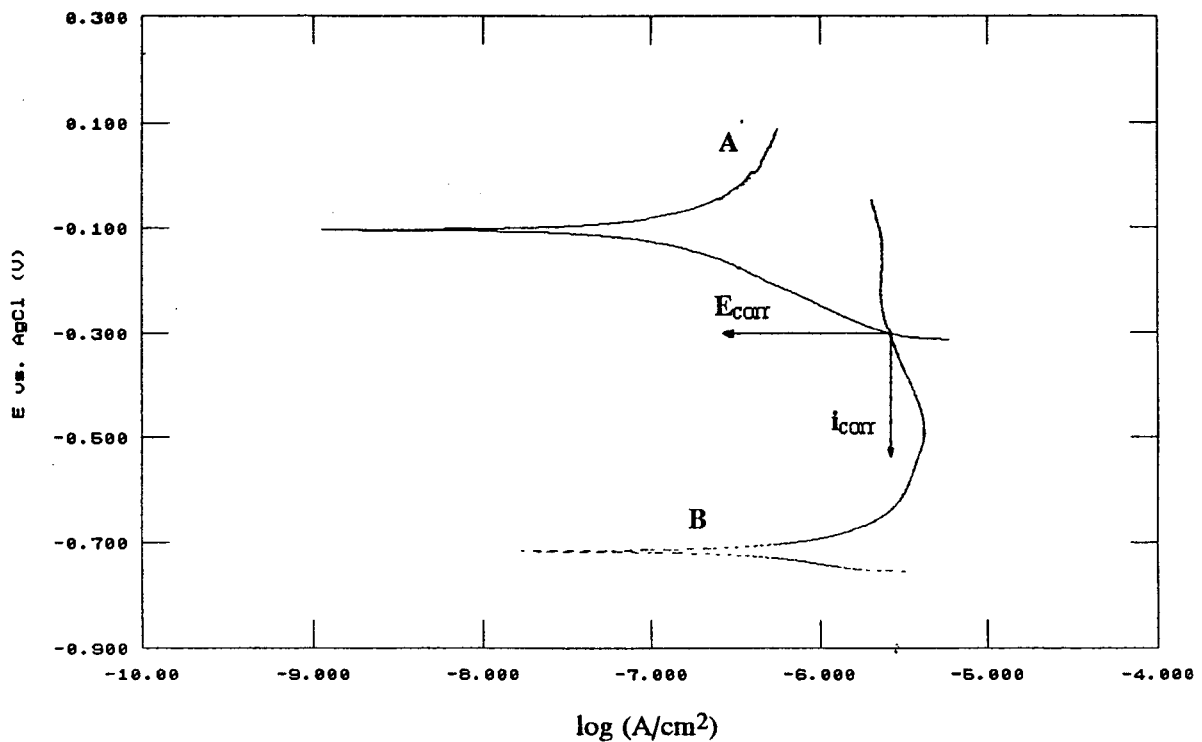


Figura 3.4.3 - Pilha de aeração diferencial composta por uma superfície exposta a uma solução de NaCl 3% com baixa concentração de oxigênio (B) e outra exposta a uma solução normal (A). Potencial de corrosão da pilha de aproximadamente - 300 mV e densidade de corrente de corrosão de aproximadamente $2.6 \mu A/cm^2$.

3.5 - ESTUDOS COM AÇO ABNT 4140 EM NaCl 3% COM pH ÁCIDO.

O aço 4140 nitretado foi ensaiado em soluções de NaCl 3% em pH 3.0 e pH 3.92. Observou-se um significativo decréscimo da resistência à corrosão do material neste meio. Os resultados obtidos são discutidos a seguir.

3.5.1 - E_{corr} vs TEMPO:

Para ensaios em NaCl 3% a pH 3.92, não houve mudança perceptível no perfil da curva de E_{corr} vs tempo com relação aos perfis obtidos em NaCl 3% neutro. Já em NaCl 3% a pH 3.0, o comportamento do aço nitretado foi muito diferente, revelando baixa resistência à corrosão neste meio. Os valores de E_{corr} observados encontram-se deslocados para uma faixa em torno de -640 a -660 mV vs AgCl e o perfil da curva deixou de ter características de um material passivado e adquiriu forma parecida com a do aço não nitretado. A figura 3.5.1 mostra o resultado obtido em NaCl 3% a pH 3.0. Ao final do ensaio observou-se uma camada preta, composta por produtos de corrosão, que cobriam toda a face exposta do corpo de prova.

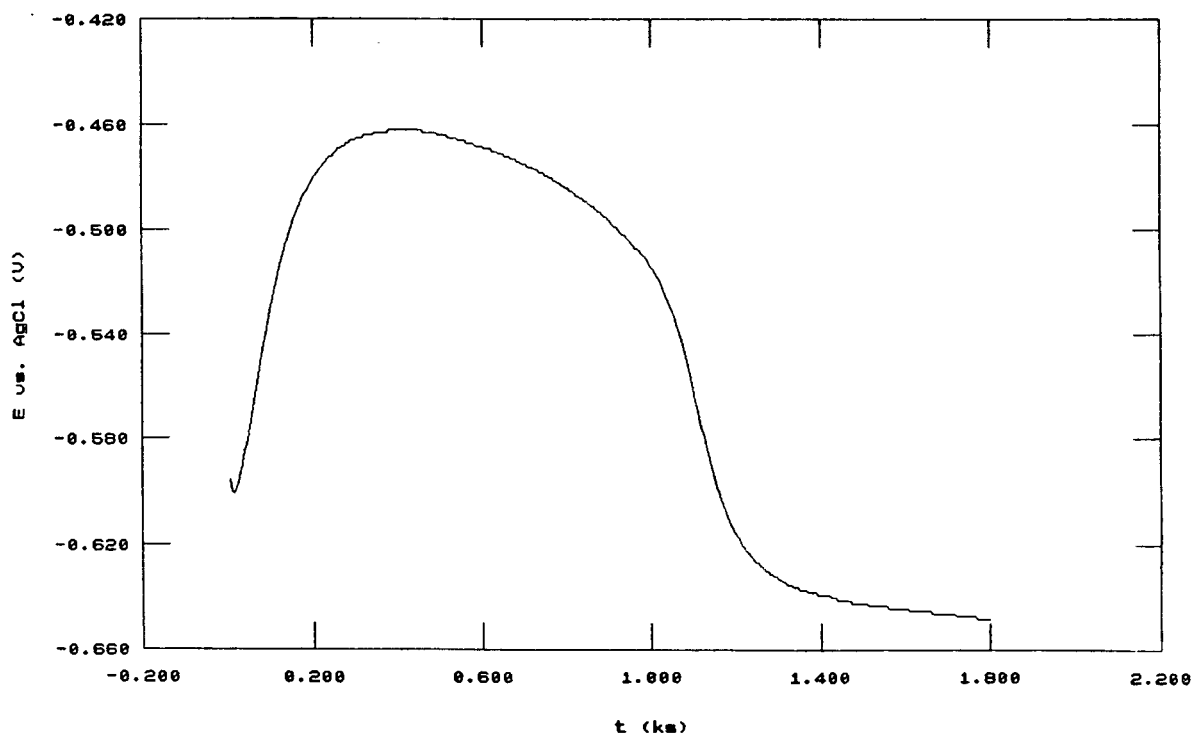


Figura 3.5.1 - Ensaio de E_{corr} vs Tempo obtido em NaCl 3% a pH 3.0 com corpo de prova nitretado.

3.5.2 - RESULTADOS OBTIDOS COM O PLOTE DE TAFEL:

A tabela 3.5.I resume alguns resultados obtidos para o aço 4140 nitretado, ensaiado em soluções de NaCl 3% a pH ácido.

Tabela 3.5.I - Resultados obtidos com o plote de Tafel para o aço nitretado ensaiado em NaCl 3% com pH ácido.

Lote	pH	$E_{i=0}$ ^a	β_A ^b	β_C ^b	i_{corr} ^c	R_p ^d
TR 05	3.92	- 87	890	184	3.19	20.1
R 06	3.92	- 110	—	—	2.45	217
R 02	3.0	- 670	705	85	15.18	5.4
R 04	3.0	- 657	577	74	11.3	6.6
TR 06	3.0	- 654	—	—	12.41	5.2

a: mV vs AgCl; b: mV/Década; c: $\mu A/cm^2$; d: KOhms

Embora os resultados de E_{corr} vs Tempo não indiquem alterações no comportamento do aço nitretado em NaCl 3% a pH 3.92, dos resultados de Tafel pode-se observar que i_{corr} do material aumenta com a acidez da solução, indicando aumento da velocidade de corrosão uniforme do aço. Para os ensaios em pH 3.0, é visível o aumento na corrosão geral (em torno de 100 vezes a do aço nitretado em NaCl normal)

3.5.3 - ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA:

O perfil da curva em NaCl 3% a pH 3.92 não se alterou muito, com excessão de um pico observado na região de 360 mV vs AgCl. Pelo formato do pico pode-se supor que seja um potencial de quebra de filme de passivação ou potencial de nucleação de pites, mas nenhum estudo mais aprofundado foi feito para caracterizar melhor esta região. A figura 3.5.2 mostra o resultado obtido em NaCl 3% a pH 3.92.

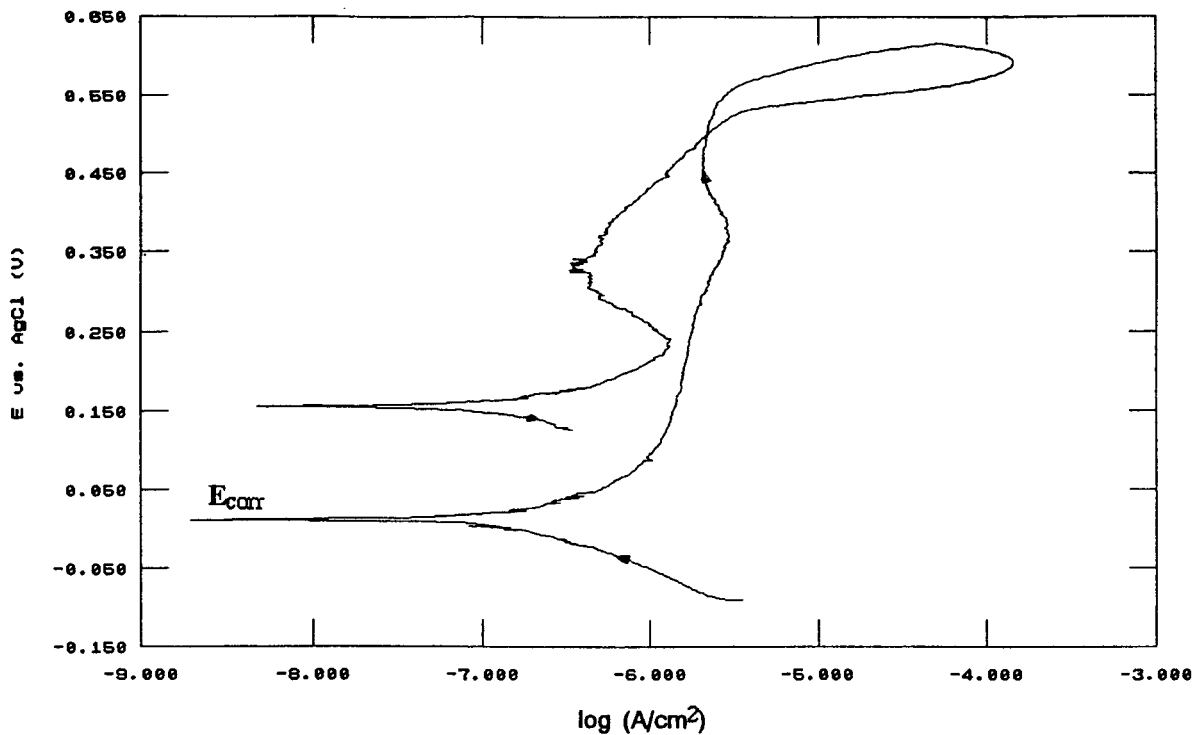


Figura 3.5.2 - Ensaio de polarização cíclica em NaCl 3% a pH 3.92, obtido com corpo de prova nitretado.

Já em soluções de NaCl 3% a pH 3.0 os resultados obtidos para o aço nitretado revelam um comportamento significantemente inferior ao observado em NaCl 3% neutro. Conforme mostra a figura 3.5.3, pode ser observado pelo perfil da curva que a camada de nitretos é agredida pelo meio e que formação e quebra de filmes ocorrem durante o ensaio. Os picos de formação e quebra de filmes referem-se ao acúmulo de produtos de corrosão na face dos corpos de prova, que acabam congestionando o acesso de eletrólitos e saída de material oxidado. Os produtos de corrosão observados, de coloração escura, não foram analisados quimicamente, mas de acordo com a referência (11), trazem em sua composição sais de amônio, resultantes da decomposição da camada de nitretos.

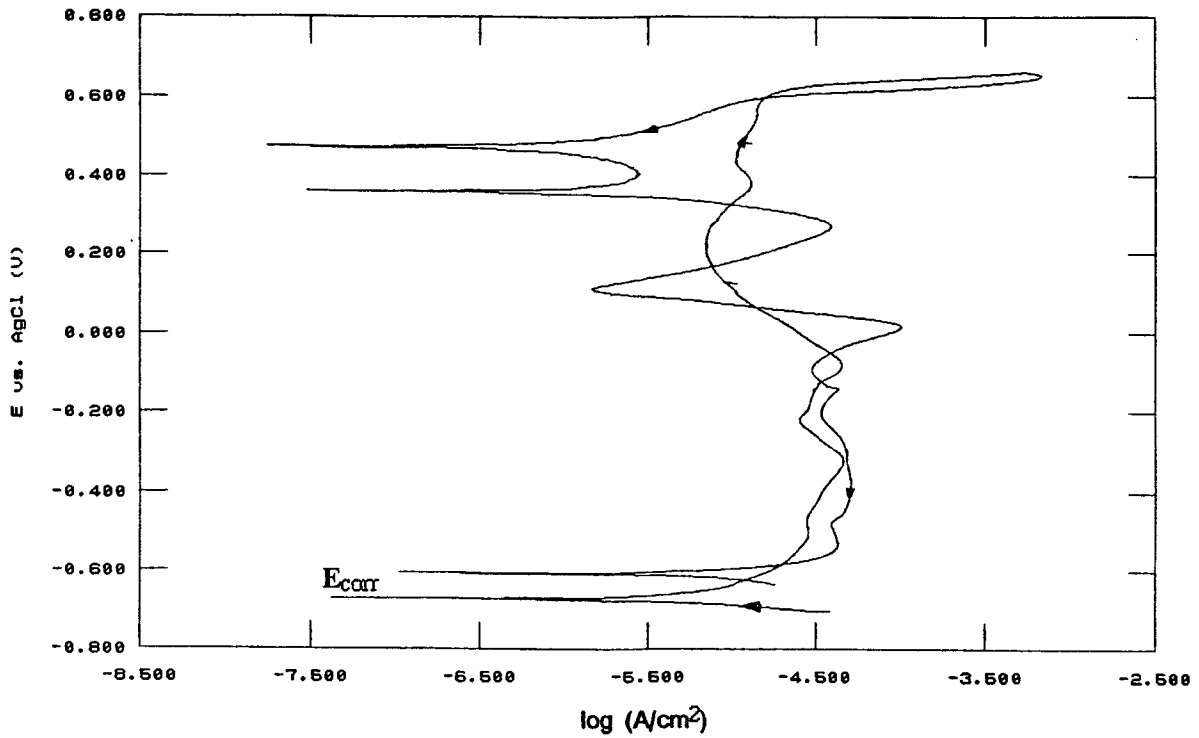


Figura 3.5.3 - Ensaio de polarização cíclica em NaCl 3% a pH 3.0, obtido com corpo de prova nitretado.

Destes resultados pode-se concluir que a utilização de aços nitretados em meios ácidos não é aconselhada. Em soluções de NaCl 3% a pH 3.0 o aço nitretado possui resistência à corrosão muito baixa, assemelhando-se ao aço não nitretado.

3.6 - AÇO NITRETADO E PÓS-OXIDADO SUPERFICIALMENTE.

O resfriamento dos corpos de prova na atmosfera ambiente é uma alternativa importante porque economiza tempo e versatiliza o uso do reator. Os corpos de prova assim resfriados adquirem uma camada superficial oxidada de cor azul que, de acordo com os resultados discutidos a seguir, melhoram a performance geral do aço nitretado frente à corrosão geral.

Para os vários lotes oxidados produzidos, observou-se uma certa irregularidade na aparência da camada oxidada, i.é, em alguns casos a formação da camada oxidada azul é mais pronunciada (possivelmente por diferenças na umidade relativa do ar).

3.6.1. - E_{corr} vs TEMPO:

Os ensaios de E_{corr} vs tempo revelaram que a presença da camada azul desloca os valores de E_{corr} para uma faixa em torno de -45 a -20 mV vs AgCl. O perfil da curva é mostrado pela figura 3.6.1 e nela pode-se ver a característica passivante do material.

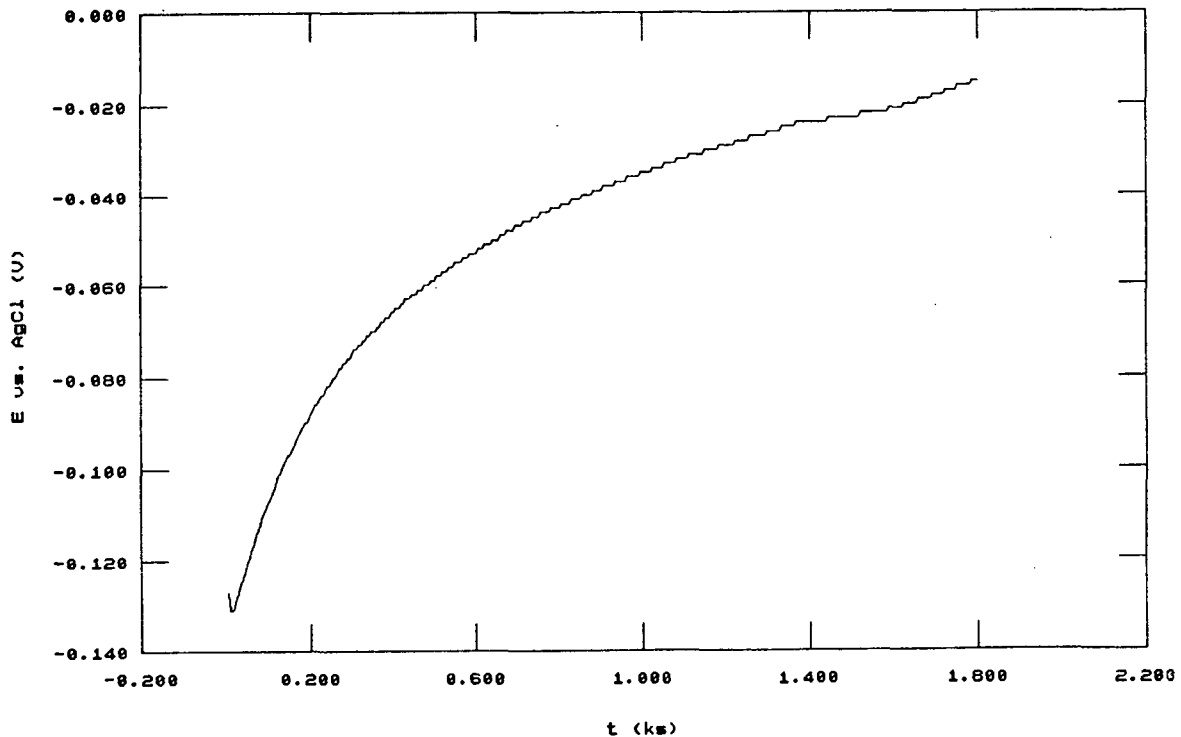


Figura 3.6.1 - Ensaio de E_{corr} vs Tempo obtido em NaCl 3% com corpo de prova nitretado e pós-oxidado superficialmente.

Uma diferença perceptível do aço nitretado oxidado superficialmente com relação ao aço nitretado normal é que no início do experimento o valor de E_{corr} já se encontra por volta de -130 a -100 mV vs AgCl e avança em direção a valores mais positivos, enquanto que o aço nitretado normal inicia em torno de -200 a -170 mV e avança até valores por volta de -140 a -110 mV vs AgCl.

3.6.2 - RESULTADOS OBTIDOS DO PLOTE DE TAFEL:

A tabela 3.6.1 mostra um resumo de alguns resultados de corrosão obtidos para o aço nitretado pós-oxidado.

Tabela 3.6.1 - Resumo dos resultados de Tafel obtidos em NaCl 3% com os corpos de prova nitretados e pós-oxidados.

Lote	$E_{i=0}$ ^a	β_A ^b	β_C ^b	i_{corr} ^c	R_p ^d
TR 03-X	- 40	689	88	0.132	802
TR 07-X*	- 219	607	101	0.453	252
R 02-X	- 21	457	66	0.126	604
R 05-X*	- 63	390	122	0.059	1447

a: mV vs AgCl; **b:** mV/Década; **c:** $\mu A/cm^2$; **d:** KOhms

***:** Média de três resultados.

Dos resultados obtidos do plote de Tafel pode-se observar o excelente comportamento do lote R 05-X, que apresenta um valor de i_{corr} bastante baixo. Este lote apresentava uma camada oxidada bem azulada e homogênea, visivelmente a melhor de todos os lotes X. Nos demais lotes a camada azul não era tão pronunciada e perfeita. Pode-se também observar o fraco desempenho do lote TR 07-X, que apresenta um valor de i_{corr} relativamente alto. Comparando-se estes valores com os observados para o aço nitretado normal, pode-se ver que houve acréscimo na resistência à corrosão uniforme. Pode ser um trabalho interessante comparar o processo de pós-oxidação superficial de amostras nitretadas com o processo de ferroxidação, também usado para aumentar a resistência à corrosão de componentes metálicos através da proteção por uma película de óxidos superficial.

3.6.3 - ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS:

Os resultados mais expressivos do incremento na resistência à corrosão uniforme do aço nitretado oxidado podem ser vistos nos ensaios potenciodinâmicos. Os ensaios revelam que as densidades da corrente de dissolução anódica baixaram, em alguns casos, até uma ordem de grandeza, encontrando-se por volta de 0.1 a 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A figura 3.6.2 mostra a sobreposição de um ensaio potenciodinâmico do aço nitretado oxidado com um ensaio potenciodinâmico do aço nitretado normal e outro do aço em branco. Nela pode-se ver claramente a diferença entre as densidades das correntes de dissolução anódica e o deslocamento do valor de E_{corr} para regiões mais nobres.

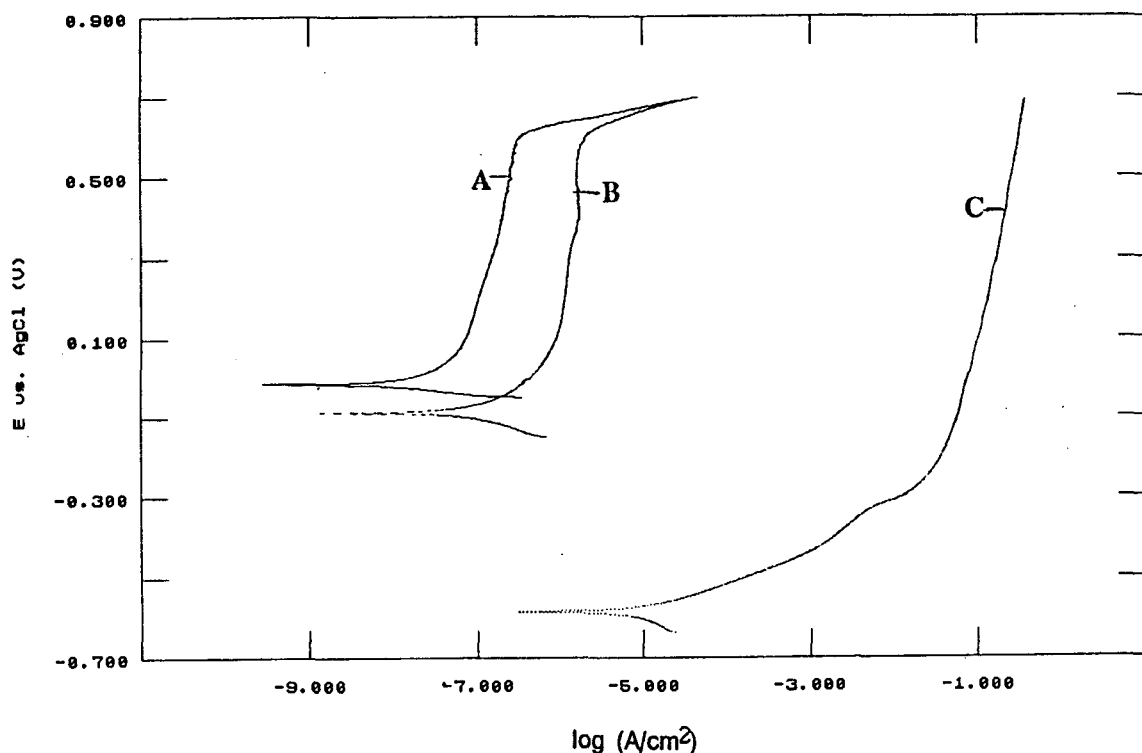


Figura 3.6.2 - Sobreposição de ensaios potenciodinâmicos obtidos em NaCl 3% com corpo de prova nitretado pós-oxidado (A), corpo de prova nitretado (B) e aço não nitretado (C).

Outro exemplo é dado pela figura 3.6.3. Nela temos a sobreposição de dois ensaios potenciodinâmicos, um deles de um corpo de prova nitretado do lote TR 03

e o outro de um corpo de prova do mesmo lote TR 03 reaquecido numa descarga de plasma até 540 °C, mantido nesta temperatura por aproximadamente 5 minutos e resfriado sob atmosfera ambiente para oxidação superficial. Novamente é possível observar o deslocamento do valor de E_{corr} e o decréscimo na densidade da corrente de dissolução anódica.

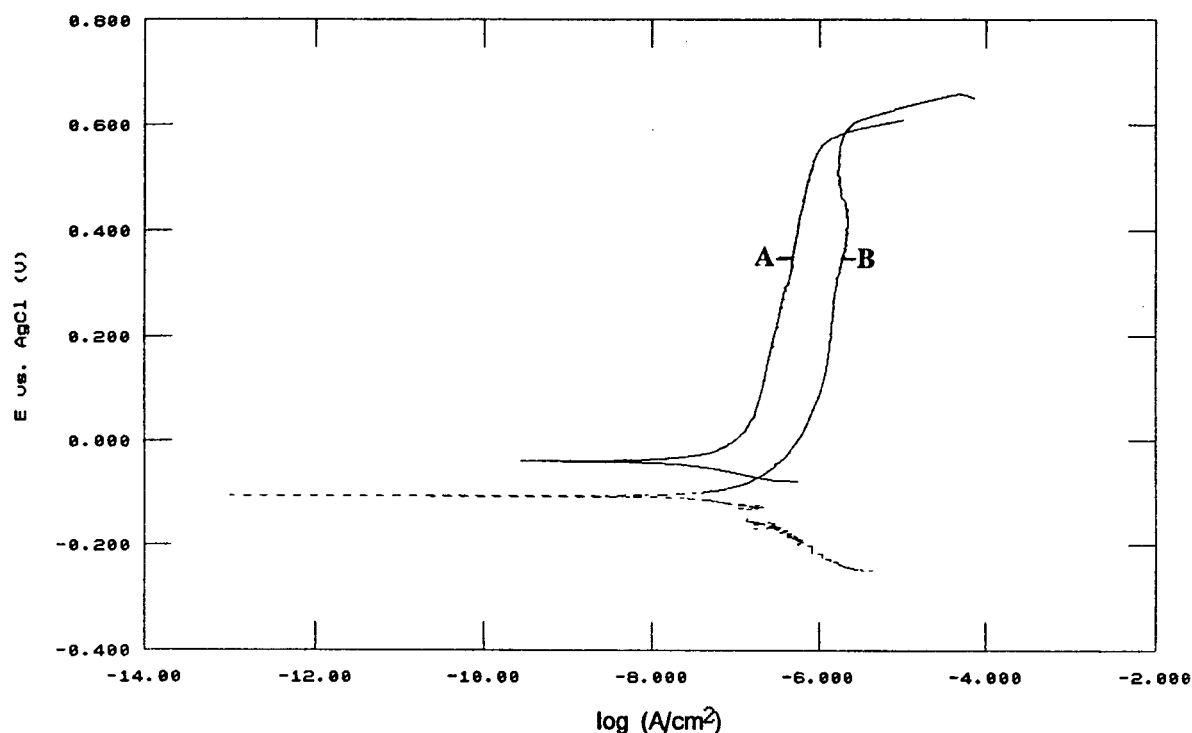


Figura 3.6.3 - Sobreposição de ensaios potenciodinâmicos obtidos em NaCl 3% com corpo de prova do lote TR 03 (B) e corpo de prova do mesmo lote reaquecido em descarga de plasma e pós-oxidado (A).

Apesar de bons resultados para a maioria dos lotes pós-oxidados, havia um lote (TR 07-X) que mostrou baixo desempenho frente à corrosão, como observado para os lotes TR 02 e R 03. Neste caso também não foi possível identificar o motivo para tal comportamento, mas novamente é provável que as causas sejam defeitos físicos na camada de nitretos.

3.6.4 - ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA:

Ensaio de polarização cíclica mostram que a camada oxidada é agredida pela varredura potenciodinâmica, conforme pode ser visto na figura 3.6.4, onde se observa na varredura reversa uma densidade de corrente maior que na varredura inicial. Nesta figura também pode ser visto que o "loop" de histerese (ver seção 1.4.6) fecha em um valor de E_{pro} (aprox. 75 mV vs AgCl), bem inferior aos observados para o aço nitretado normal, o que indica uma susceptibilidade maior ao ataque por pites. Este comportamento pode ser atribuído à relativa fragilidade da camada oxidada frente ao ataque dos íons cloreto^(3,16), que podem provavelmente perfurá-la mais facilmente que a camada de nitretos, iniciando assim corrosão por diferença de potencial entre as diferentes camadas expostas.

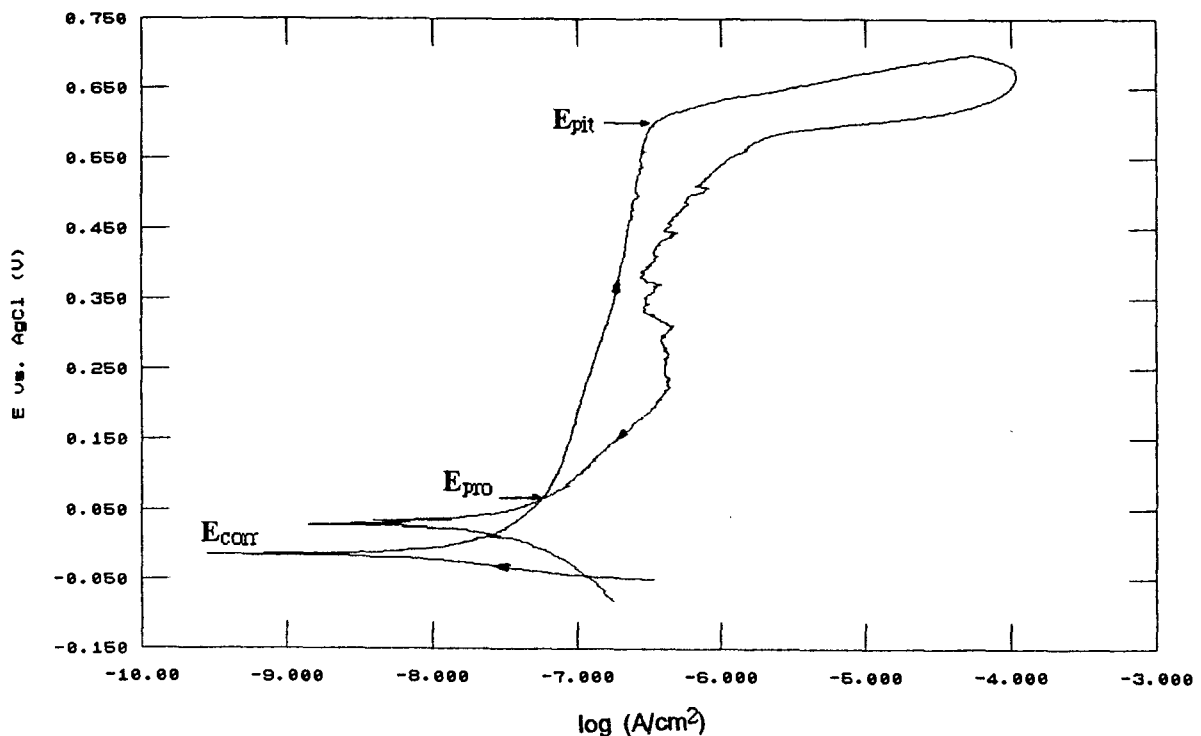


Figura 3.6.4 - Ensaio de polarização cíclica obtido em NaCl 3% com corpo de prova nitretado pós-oxidado.

3.7 - AÇO 4340 NITRETADO ENSAIADO EM NaCl 3%.

Neste item são discutidos rapidamente alguns resultados obtidos com corpos de prova de aço 4340 (sem tratamento térmico) nitretados com uma mistura gasosa de 75% de nitrogênio e 25% de hidrogênio e resfriados sob atmosfera da mistura nitretante. Os resultados são idênticos aos encontrados para o aço 4140, com uma diferença significativa apenas no comportamento frente à corrosão por pites, a qual será descrita e comentada a seguir.

3.7.1 - CORROSÃO UNIFORME.

A tabela 3.7.1 resume os resultados mais expressivos obtidos para os ensaios de corrosão em NaCl 3% com o aço 4340 nitretado:

Tabela 3.7.1 - Resumo de alguns resultados obtidos com o plote de Tafel em NaCl 3% com o aço 4340 .

Material	E_{corr}^a	R_p^b	β_A^c	β_C^c	i_{corr}^d
Aço nitretado	-180 a -120	150 a 200	348^e	177^e	0.3265
Aço 4340	-470 a -510	aprox. 1.5	118	428	---

a: mV vs AgCl; b: mV/década; c: $\mu A/cm^2$; d: KOhms

Da mesma forma que para o aço 4140 nitretado, uma certa irreprodutibilidade nos valores de E_{corr} , R_p , i_{corr} , β_A e β_C foi observada, provavelmente pelos mesmos motivos já abordados anteriormente.

3.7.2 - CORROSÃO LOCALIZADA:

De acordo com os dados de polarização cíclica mostrados na figura 3.7.1, pode-se observar a presença de um pico que se inicia por volta de 240 mV vs AgCl e se estende até aproximadamente 470 mV, apresentando um máximo por volta de 370 mV. A este pico está associado o aparecimento de pites (nucleação de pites) e sua passivação. O potencial de pites ou transpassivação de pites foi observado por volta de 580 a 620 mV.

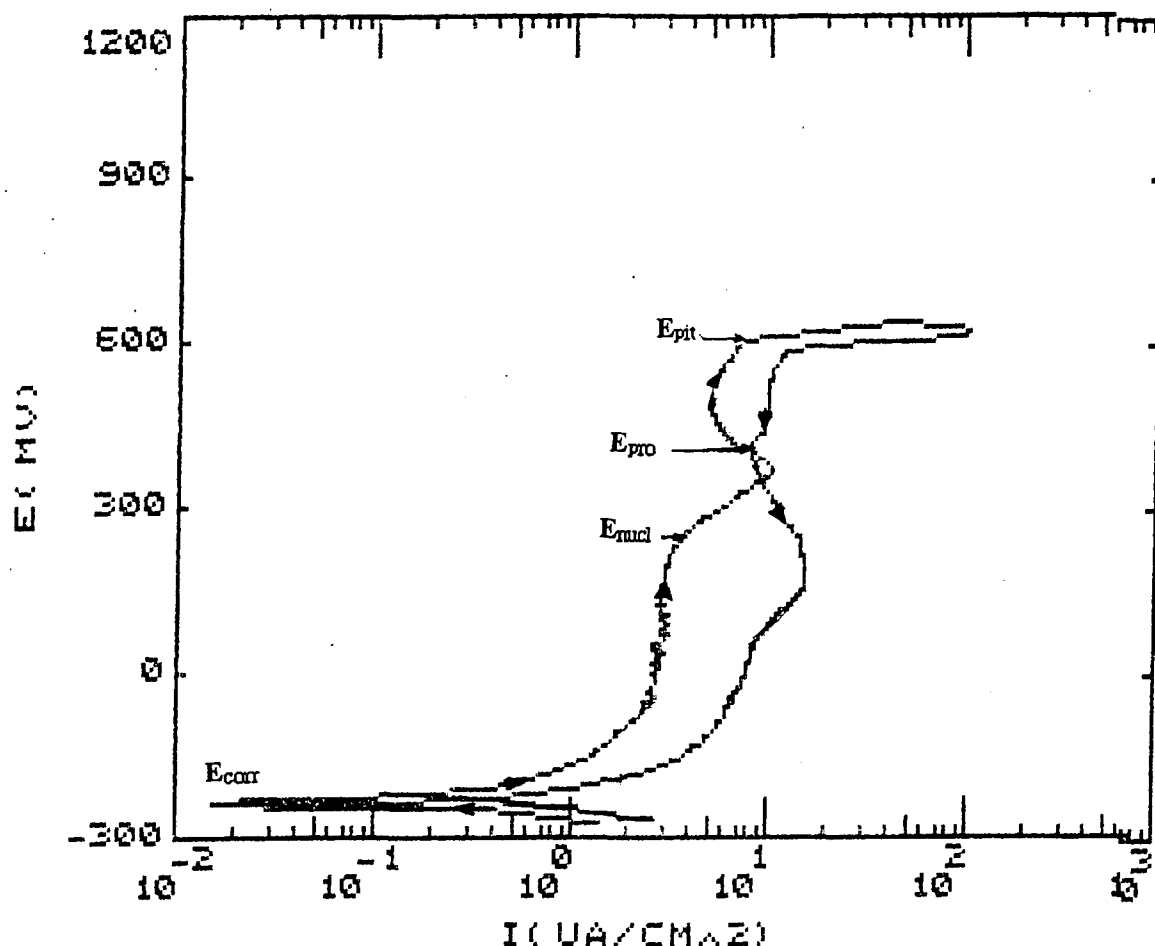


Figura 3.7.1 - Ensaio de polarização cíclica obtido em NaCl 3% com corpo de prova de aço 4340 nitretado.

Ensaaios de polarização potencioestática confirmam que pites surgem na faixa de aproximadamente 240 a 370 mV. Abaixo de 240 mV os pites não surgem. Em 470 mV observa-se a passivação de pites através do decaimento da densidade de corrente, entretanto, em alguns casos, observou-se que a corrente volta a subir após certo tempo (aprox. 45 minutos). Com auxílio do microscópio foi possível constatar que o aumento da corrente estava associado com o crescimento de alguns pites que já atingiam o substrato.

Afinal, o importante a se observar neste item é a presença de um pico iniciando por volta de 240 mV que assinala o surgimento de pites e que não é observado nos ensaios com aço 4140 nitretado. Conforme comentado no item de *Polarização Cíclica* da seção 1.4.6, ligas à base de níquel são indicadas pela ASTM como materiais que podem ser ensaiados pela técnica de polarização cíclica para avaliação da tendência ao ataque por pites⁽³⁾. Isto sugere que a presença de níquel nas ligas pode ser um fator que contribui com a susceptibilidade ao ataque por pites. Neste sentido, novos estudos para avaliar de forma mais detalhada o papel do níquel dentro das ligas devem ser feitos.

4 - CONCLUSÕES

4 - CONCLUSÃO.

A nitretação de aços é sem dúvida uma excelente opção para aumentar a resistência à corrosão destes materiais. É marcante o incremento na resistência à corrosão observado para o aço nitretado comparado ao aço não nitretado. Entretanto, dependendo da agressividade do meio ao qual o material será exposto, alguns cuidados com a qualidade da camada de nitretos devem ser tomados. É importante lembrar que a maioria dos ensaios foram conduzidos em NaCl 3%, considerado um meio bastante agressivo. É de se esperar que a performance do aço nitretado seja melhor em meios menos agressivos, a exemplo do KNO_3 1.25 M, com exceção de soluções ácidas. As conclusões a respeito dos resultados obtidos são dadas a seguir.

A camada de nitretos protege consideravelmente o aço dos ataques de corrosão. Em soluções de NaCl 3% neutro os valores do potencial de equilíbrio (E_{corr}) são deslocados cerca de 400 a 500 mV vs AgCl para regiões mais nobres e os valores de R_p aumentaram de 5 Kohms/cm² (aço não nitretado) para em torno de 150 a 600 Kohms/cm².

O tipo de tratamento térmico dado ao aço antes da nitretação influencia no comportamento da camada de nitretos frente à corrosão. O aço temperado e revenido nitretado apresentou significantes vantagens sobre o aço recozido, as quais são:

- espessuras médias das camadas de nitretos maiores.
- além da dureza normal da camada branca de nitretos, forma-se uma região de dureza intermediária que se estende até aproximadamente 100 μm de profundidade.
- maior resistência à corrosão uniforme.

A grande diferença de potencial entre a camada de nitretos e o aço 4140 resulta em um forte efeito galvânico, quando estas partes estão expostas simultaneamente a uma solução eletrolítica. Este efeito representa grande perigo para componentes nitretados que apresentam falhas na camada de nitretos e que venham a desenvolver corrosão localizada por este motivo. A corrente de corrosão

para o par galvânico é de aproximadamente $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, representando uma corrosão uniforme em torno de 1000 vezes maior que a normalmente observada.

A principal forma de corrosão observada para o aço nitretado é do tipo localizada. Ela é extremamente perigosa para o material estudado porque a perfuração da camada de nitretos expõe o substrato (aço) e o forte efeito galvânico entre as duas fases deteriora rapidamente o material. As principais formas de corrosão localizada observadas são do tipo pites e aeração diferencial.

Pites atacam o material nitretado, embora ensaios de polarização cíclica indiquem baixa tendência. O potencial de pites observado é bastante alto, aproximadamente 580 a 600 mV vs AgCl e o potencial de proteção é de aproximadamente 520 a 570 mV vs AgCl, formando um "loop" de histerese relativamente pequeno. Para camadas de nitretos perfeitas, o ataque por pites deve ocorrer devido à quebra de passividade da superfície e formação de células galvânicas.

A basicidade do nitrogênio presente na camada de nitretos pode ser um fator positivo na resistência ao ataque por pites, devido à neutralização de regiões ácidas autocatalíticas dentro de pites iniciados. Esta neutralização se daria através da formação de íons amônio, NH_4^+ (ou outros compostos à base de nitrogênio), a partir do nitrogênio e de prótons (H^+) gerados na hidrólise ácida dos produtos de corrosão.

Os ataques de corrosão iniciam-se preferencialmente nas bordas dos corpos de prova, provavelmente devido à presença de falhas ou descontinuidades nas camadas de nitreto. Este comportamento leva à necessidade de se proteger as bordas e expor somente a face, para que as medidas eletroquímicas de corrosão sejam referentes a uma camada de nitretos perfeita.

A susceptibilidade aos ataques por pites está relacionada com a espessura e homogeneidade da camada de nitretos. Possíveis regiões onde a camada apresente falhas ou espessuras inferiores representam pontos de fraqueza e podem comprometer a boa performance do material nitretado.

O formato de pites observados em casos de corrosão localizada espontânea mostra corrosão preferencial de certas regiões do material, sugerindo a presença de heterogeneidades nas camadas de nitretos.

Em soluções degaseadas praticamente desaparece o efeito galvânico entre a camada de nitretos e o aço, mas por outro lado, o acoplamento de partes nitretadas

expostas a diferentes concentrações de oxigênio resultará em um efeito galvânico acentuado entre estas regiões, constituindo uma célula de aeração diferencial.

Como esperado, na célula de aeração diferencial a região exposta à menor concentração de oxigênio constitui um ânodo. A simulação de um caso extremo, onde o ânodo está exposto a uma solução praticamente ausente de oxigênio, mostra que E_{pilha} é de aproximadamente - 300 mV e a corrente de corrosão desta pilha é de aproximadamente $2.6 \mu A/cm^2$ (10 a 15 vezes o i_{corr} observado normalmente).

O aço nitretado apresenta fraca resistência à corrosão em soluções de NaCl 3% com pH ácido. Este comportamento deve estar relacionado com o caráter básico do nitrogênio que por este motivo tem afinidade por prótons (H^+) e permite a deterioração da camada de nitretos para a formação de compostos de amônio.

Em soluções de pH 3.0, os valores de R_p baixam para aproximadamente 7 a 10 Kohms/cm², idênticos aos do aço não nitretado. Os valores de E_{corr} caem para uma faixa em torno de -650 mV vs AgCl e a face do eletrodo é agredida, acumulando uma camada escura de produtos de corrosão.

A pós-oxidação superficial das amostras nitretadas aumenta ainda mais sua resistência à corrosão geral. As densidades de corrente de dissolução anódica baixam para valores por volta de $0.1 \mu A/cm^2$ a $0.5 \mu A/cm^2$.

Para o aço nitretado pós-oxidado, a tendência ao ataque por pites sofre um pequeno acréscimo, comparado ao material nitretado normal. A provável causa disto é a menor resistência da camada de óxidos à penetração de íons cloreto e a conseqüente exposição de superfícies com potenciais diferentes, desencadeando o processo de corrosão localizada.

O comportamento frente à corrosão geral do aço 4340 nitretado é idêntico ao comportamento do aço 4140 nitretado. Os valores de E_{corr} para o aço nitretado estão próximos aos observados para o 4140, entretanto, devido à presença de níquel na liga do aço 4340, o valor de E_{corr} para o aço não nitretado é de aproximadamente -470 a -490 mV vs AgCl e conseqüentemente a diferença de potencial entre a camada de nitretos e o aço cai para aproximadamente 250 a 350 mV.

A presença de níquel na liga do aço 4340 (1,67%) parece ter papel importante no mecanismo de ataque por pites às camadas nitretadas. O pico de nucleação de pites, observado para o aço 4340 nitretado não aparece para o aço 4140, que contém pouco níquel (0,14%).

5 - BIBLIOGRAFIA

5 - BIBLIOGRAFIA.

- (1) - **Corrosão**, Vicente Gentil, 2ª edição, Editora Guanabara SA. 1987.
- (2) - **Corrosão e seu Controle**, Lalgudi V. Ramanathan, Hemus Editora Ltda.
- (3) - **ASM METALS HANDBOOK series**, Vol. 13, Corrosion. 1992.
- (4) - **"Growth of Corrosion Pits on Stainless Steel in Chloride Solution Containing Dilute Sulfate"**, P. C. Pistorius and G. T. Burstein, *Corrosion Science*, Vol. 33, Nº 12 (1992), pp. 1885 - 1892.
- (5) - **EG & G PAR - Application note CORR-4**, Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques.
- (6) - **EG & G PAR - Application note AC-1**, Basics of Electrochemical Impedance.
- (7) - **EG & G PAR - Application note AC-3**, Electrochemical Impedance Measurements; Instrumental and Techniques.
- (8) - **"Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction"**; K. Headky, L. M. Callow and J. L. Dawson, *Br. Corrosion J.*, Vol. 15, Nº 1 (1980), pp 20 - 25.
- (9) - **"Plasma Nitriding and Oxidizing to Improve Corrosion Resistance of Mechanical Components"**, H. Michel, H. Mazille, J. P. Millet, *Journées AITT*, (Sept. 77), pp. 1 - 15.
- (10) - **"Influence of Temper Temperature on Plasma Nitrided Layer in AISI 4340 Steel"** J. L. R. Muzart, R. Binder, I. K. Arroio, A. R. de Souza, *J. of Materials Science Letters*, Nº 12 (1993), pp 773 - 774.

- (11) - "The Effect of Nitrogen on The Corrosion of Plasma-Nitrided 4140 Steel", S. D. Chyou and H. C. Shih, *Corrosion* Vol. 47, Nº 1 (1991), pp 31 - 34.
- (12) - **Nitretação Iônica em Aços Baixo Carbono**, L. C. Fontana,
Dissertação de Mestrado, UFSC, Fev. 1991.
- (13) - **Nitretação por Plasma do Aço ABNT 4340**, I. T. Lawall,
Dissertação de Mestrado, UFSC, Set. 1991.
- (14) - **GLOW DISCHARGE PROCESSES**, B. Chapmann,
John Wiley & Sons - USA, 1980.
- (15) - "Ion Nitriding of Austenitic Stainless Steels", E. Angelini; A. Burdese, B. De Benedetti; *Metallurgical Science and Technology*, Vol. 6, Nº 2 (1988), pp 33 - 39.
- (16) - "The Localized Breakdown and Repair of Passive Surfaces During Pitting", H. S. Isaacs; *Corrosion Science*, Vol. 29, Nº 2/3 (1989), pp 313 - 323.
- (17) - "The Pitting and Crevice corrosion of 304 Stainless Steel in Phosphate-Borate Buffer containing Sodium Chloride",
J. Morales; P. Esparza; R. Salvarezza and S. Gonzalez; *Corrosion Science*, Vol. 33, Nº 10, pp. 1645 - 1651.
- (18) - "Pitting Potential and Protection Potential of Carbon Steel for Chloride Ion and the Effectiveness of Different Inhibiting Anions", M. Ergum; A. Y. Turan; *Corrosion Science*, Vol. 32, Nº 10 (1991), pp. 1137 - 1142.
- (19) - "Crevice corrosion Initiation and the Potential of Zero Charge"
R. J. Brigham; *Corrosion Science*, Vol. 29, Nº 08, pp. 995 - 1001.
- (20) - "Influência da Microestrutura Sobre os Valores do Potencial de

Proteção e do Potencial de Pite", L. Sathler; U. Q. Cabral;
Corrosão e Proteção, Março/Abril 1977, pp. 10 - 14.

- (21) - **"The Significance of the Local Electrode Potential Within Pits, Crevices and Cracks", H. W. Pickering.** *Corrosion Science*, Vol. 29, Nº 2/3 (1989), pp. 325 - 341.
- (22) - **"An Experimental Study of Potential Fluctuation During Passive Film Breakdown and Repair on Iron", M. Hashimoto; S. Miyajima and T. Murata.** *Corrosion Science*, Vol. 33, Nº 6 (1992), pp. 905 - 912.
- (23) - **"The Effect of Potential Scan Rate on the Parameters Used to Synthesize Anodic Curves", Y. Otieno-Alego, G. A. Hope, H. J. Flitt, G. A. Cash and D. P. Schweinsberg.** *Corrosion Science*, Vol. 33, Nº 11, pp. 1719 - 1734.
- (24) - **"A Contribution to the understanding of the Linear Polarization Method", G. Rocchini.** *Corrosion Science*, Vol. 33, Nº 10, pp. 1593 - 1606.
- (25) - **"Recording and Analysis of Ac Impedance data for Corrosion Studies", F. Mansfeld.** *Corrosion-NACE*, Vol. 36, Nº 5, pp. 301 - 307.
- (26) - **"The Nature of the Passive Film on Iron: II. Impedance Studies", B. D. Cahan, C. T. Chen.** *J. Electrochem Soc.*, (1982), 129, pp. 474 - 480.
- (27) - **"Corrosion Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Impedance Techniques", A. Bonnel et al.** *J. Electrochem Soc.*, (1983), 130, pp. 753 - 761.
- (28) - **"Evaluation of Corrosion Behavior of Coated Metals with AC Impedance Measurements, F. Mansfeld, M. W. Kendig, S. Tsai.** *Corrosion*, (1982), 38, pp. 478 - 485.

- (29) - "Application of impedance Measurements to Study Performance of Painted Metals in Aggressive Solutions", G. W. Walter, *J. Electroanal. Chem.*, (1981), 118, pp. 259 - 273.
- (30) - "Toward a Better Understanding of Corrosion Beneath Organic Coatings", Jr. H. Leidheiser, *Corrosion* (1983), 39, pp. 189 - 201.
- (31) - "Study of ion nitriding", M. Hudis, *J. Appl. Phys.*, Vol. 44, april 1988, pp. 1489 - 1496.