

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais-PPGEM

CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE CAMADAS
OBTIDAS POR NITRETAÇÃO A PLASMA E DEPOSIÇÃO FÍSICA DE
VAPOR SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316 L

Dissertação de Mestrado

Claudia Beatriz dos Santos

Porto Alegre, 2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais-PPGEM

CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE CAMADAS
OBTIDAS POR NITRETAÇÃO A PLASMA E DEPOSIÇÃO FÍSICA DE
VAPOR SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316 L

Claudia Beatriz dos Santos
Engenheira Metalúrgica

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de
Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

Porto Alegre
2002

**CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE CAMADAS
OBTIDAS POR NITRETAÇÃO A PLASMA E DEPOSIÇÃO FÍSICA DE
VAPOR SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316 L**

Dissertação

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para
obtenção do

Título de:

**MESTRE EM ENGENHARIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

Por:

Claudia Beatriz dos Santos
Engenheira Metalúrgica

2002

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos orientadores e pela Banca Examinadora do curso de Pós-graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Co-orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller

(Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM – UFRGS).

Prof. Dr. Roni Fábio Dalla Costa

(Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambiente e Materiais – PPGEAM – ULBRA/RS).

Prof. Dr. Augusto Oscar Kunrath Neto

(Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PROMEC – UFRGS)

Prof. Dr. Jair Koppe
Coordenador do PPGEM

2002

*" Tudo tem seu tempo determinado,
e há tempo para todo propósito debaixo do céu;
Há tempo de nascer e, tempo de morrer;
tempo de plantar e, tempo de se arrancar o que se plantou;
tempo de matar e, tempo de curar;
tempo de derribar e, tempo de edificar;
tempo de chorar e, tempo de rir;
tempo de prantear e, tempo de saltar;
tempo de espalhar pedras e, tempo de juntar pedras;
tempo de abraçar e, tempo de afastar-se de abraçar;
tempo de buscar e, tempo de perder;
tempo de guardar e, tempo de deitar fora;
tempo de rasgar e, tempo de coser;
tempo de estar calado e, tempo de falar;
tempo de amar e, tempo de aborrecer;
tempo de guerra e, tempo de paz."*

Eclesiastes 3:1 a 8

Dedico à minha amada família,
especialmente ao meu irmão Clodinho,
a todos os queridos amigos do caminho
e aos amigos da Casa do Sol.

AGRADECIMENTOS

A todos que no trabalho e na vida pessoal de alguma forma fizeram esta dissertação junto comigo, cada um cooperando no que era possível.

Agradeço a minha orientadora Dra. Jane Zoppas Ferreira por toda confiança, por acreditar em meu trabalho desde o começo - ainda quando eu era uma estudante de Iniciação Científica.

Ao meu co-orientador Dr. Telmo Strohaecker, que com sua visão sempre a frente, deu a diretriz para que um trabalho fosse realizado em conjunto por dois laboratórios - LACOR e LAMEF, dando apoio técnico e estrutural.

A Dr. Andréa Moura Bernardes que, com sua mente prática e ágil sempre tinha a saída certa nos momentos difíceis e a Dra. Deyse Carpenter pelo apoio na elaboração de artigos.

Ao Dr. Mário Wolfart Jr por compartilhar seu trabalho e conhecimentos comigo, ensinando-me a respeito do processo de nitretação a plasma.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório Célia, Ivone, Regina, Luciana, Virgínia, Vanessa, Evandro, Ricardo, Marco Antônio, Hugo, Paulette, Maria Ercília e Míriam por toda ajuda e amizade, alguns até antes do período de mestrado.

Ao Dr. Roni Fábio Dalla Costa pela ajuda preciosa na área de eletroquímica - tendo como marca pessoal o brilhantismo e a simplicidade.

Ao Msc. Marcelo Pimenta pelo apoio e confecção das amostras revestidas via PAPVD. A equipe do GES-LAMEF que auxiliou-me enormemente no processo de revestimento - em especial a Lelia Teichmann, Eduardo Tentardini e

Luciano Piana. Ao amigo Eduardo Blando e à equipe do GEPSI-PUCRS pelas medidas de nanodureza.

Aos alunos de iniciação científica Aline Benvegna (Ali), Felipe Sanches (Tigrão) que iniciaram em meu projeto com um trabalho voluntário e de grande qualidade e a Bruna V. e Souza (Scarlet) na realização de toda parte experimental. Aos alunos de iniciação científica do LAMEF Fabricio Santos (Ninja), Ricardo Cogo (Pagodeiro) e Marco Steban Valdebenito (Gringo) que fizeram boa parte do treinamento de meus estagiários. E finalmente as amigos do LACER, Antônio e Hugo, pelas belas fotos digitais dos equipamentos.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	<i>XII</i>
ÍNDICE DE TABELAS	<i>XVIII</i>
RESUMO	<i>XIX</i>
ABSTRACT	<i>XX</i>
INTRODUÇÃO	<i>1</i>
I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	<i>3</i>
I.1 CORROSÃO	<i>4</i>
I.1.1 Corrosão Química e Eletroquímica	<i>5</i>
I.1.2 Formas de Corrosão	<i>7</i>
I.1.2.1 Corrosão Generalizada	<i>7</i>
I.1.2.2 Corrosão Galvânica	<i>7</i>
I.1.2.3 Corrosão por Frestas	<i>7</i>
I.1.2.4 Corrosão por Pite	<i>7</i>
I.1.2.5 Corrosão Intergranular	<i>8</i>
I.1.2.6 Corrosão Seletiva	<i>8</i>
I.1.2.7 Corrosão sob Tensão	<i>8</i>
I.1.2.8 Corrosão-fadiga	<i>8</i>
I.1.2.9 Corrosão Erosão, Atrito e Cavitação	<i>9</i>
I.1.2.10 Danos Causados pelo Hidrogênio	<i>9</i>
I.1.3 Mecanismos de Nucleação do Pite	<i>11</i>
I.1.4 Mecanismos de Proteção	<i>14</i>
I.2 AÇOS INOXIDÁVEIS	<i>15</i>
I.2.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos	<i>16</i>
I.2.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos	<i>17</i>
I.2.3 Aços Inoxidáveis Austeníticos	<i>17</i>
I.3 NITRETAÇÃO IÔNICA	<i>18</i>

I.3.1 Processo	18
I.3.1.1 Descarga Elétrica	19
I.3.1.2 Formação da Camada Nitretada	23
I.3.2 Camadas Obtidas por Nitretação Iônica	26
I.4 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR	28
I.4.1 Processo	28
I.4.2 Camadas Obtidas por Deposição Física de Vapor	29
I.5 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	32
I.5.1 Introdução	32
I.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
I.5.3 Difração de Raios-X (DRX)	34
I.5.4 Métodos Eletroquímicos no Estudo da Corrosão	36
I.5.4.1 Voltametria Cíclica	37
I.5.4.2 Revisão do Uso de Estudos Eletroquímicos na Análise de Resistência à Corrosão em Camadas Duras	39
II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
II.1 PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DOS REVESTIMENTOS	43
II.1.1 Substrato – Aço Inoxidável AISI 316L	43
II.1.2 Pré-tratamento do Substrato	43
II.1.3 Obtenção das Camadas	44
II.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	47
II.2.1 Análise por Microscopia	47
II.2.2 Medidas de Rugosidade Superficial	47
II.2.3 Medidas de Dureza Superficial	48
II.2.4 Identificação das Fases por Difração de Raios-X	48
II.2.5 Medidas Eletroquímicas por Voltametria Cíclica	48

<i>II.2.5.1 Soluções Eletrolíticas</i>	<i>48</i>
<i>II.2.5.2 Células</i>	<i>49</i>
<i>II.2.5.3 Ensaios Eletroquímicos</i>	<i>50</i>
<i>II.2.5.4 Ensaios de Corrosão Acelerada</i>	<i>50</i>
<i>III - RESULTADOS E DISCUSSÕES</i>	<i>52</i>
<i>III.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</i>	<i>52</i>
<i>III.2 ESPESSURA DE CAMADA</i>	<i>58</i>
<i>III.3 RUGOSIDADE SUPERFICIAL</i>	<i>58</i>
<i>III.4 DUREZA SUPERFICIAL</i>	<i>60</i>
<i>III.5 DETERMINAÇÃO DAS FASES PRESENTES</i>	<i>62</i>
<i>III.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA E ANÁLISE MICROSCÓPICA DA REGIÃO ENSAIADA</i>	<i>68</i>
<i>III.7 ENSAIOS DE CORROSÃO ACELERADA</i>	<i>93</i>
<i>IV - CONCLUSÕES</i>	<i>100</i>
<i>V - TRABALHOS FUTUROS</i>	<i>101</i>
<i>VI -REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	<i>102</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Energia livre (G) para reações que convertem reagentes, A+B , em produtos C + D , através do estado de transição. Fonte: ref. 14	4
Figura 2: Representação esquemática de pilha eletroquímica de ação local. Fonte: ref. 15	5
Figura 3: Modelo esquemático da dupla camada elétrica. Fonte: ref. 17	6
Figura 4: Cano de aço carbono em trocador de calor – corrosão generalizada.	10
Figura 5: Corrosão galvânica em peça de aço revestida com TiN – ataque no fundo do poro.	10
Figura 6: Corrosão por pite em aço inoxidável AISI 304.	10
Figura 7: Equipamento básico para nitretação a plasma	18
Figura 8a: Regiões da descarga elétrica	19
Figura 8b: Diferença de potencial em relação à distância do cátodo	19
Figura 9: Produção de íons no espaço escuro	21
Figura 10: Trocas de carga no espaço escuro	22
Figura 11: Interação de íons com a superfície	23
Figura 12: Processos de colisão na pulverização	25
Figura 13: Aço AISI 316 tratado por nitretação a plasma por rádio frequência. a) nitretado com nitrogênio puro; b) nitretado com mistura gasosa contendo 15% N ₂ e 85% H ₂ . Fonte: ref. 24	27
Figura 14: Modelo por zonas de Thornton da microestrutura de filmes finos como função da temperatura do substrato e a pressão de argônio no processo. Fonte: ref. 32	31
Figura 15: Espectros emitidos pelo volume de interação entre elétrons incidentes e o material. Fonte: ref. 17	34
Figura 16: Princípio de funcionamento do difratômetro de raios-X. Fonte: ref. 18	35
Figura 17: Equipamento de nitreção iônica.	45
Figura 18: Célula eletrolítica constituída por configuração de três eletrodos.	49

Figura 19: Galvanostato/potenciostato modelo EG&G PAR 273 A usado em testes de voltametria cíclica.	50
Figura 20: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375 °C e mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂ (316LNIT1).	54
Figura 21: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂ (316LNIT2).	54
Figura 22: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 76%N ₂ -24%H ₂ (316LNIT3).	55
Figura 23: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço não tratado - acabamento superficial com polimento em pasta de diamante 1µm. Superfície padrão para obtenção dos revestimentos.	55
Figura 24: Micrografia de topo, obtida no MEV, da amostra de aço revestida com Ti/TiN via PAPVD (316LPVD).	56
Figura 25 : Micrografia de topo do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375 °C e mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂ e revestido com Ti/TiN via PAPVD (NIT1PVD).	56
Figura 26: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C , mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂ e revestido com Ti/TiN via PAPVD (NIT2PVD).	57
Figura 27: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C , mistura gasosa 76%N ₂ -24%H ₂ e revestido com Ti/TiN via PAPVD (NIT3PVD).**	57
Figura 28: Gráfico com valores de rugosidade superficial e nanodureza das amostras estudadas	61
Figura 29: Difratoograma de raios-x para a amostra não tratada.	64
Figura 30: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375 °C e mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂ (316LNIT1).	64
Figura 31: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂ (316LNIT2).	65
Figura 32: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 76%N ₂ -24%H ₂ (316LNIT3).	65
Figura 33: Difratoograma de raios-x para o aço recoberto com Ti/TiN via PAPVD (316LPVD).	66

Figura 34: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375 °C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberta com Ti/TiN via PAPVD (NIT1PVD). 66

Figura 35: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberta com Ti/TiN via PAPVD (NIT2PVD). 67

Figura 36: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C, mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ e recoberta com Ti/TiN via PAPVD (NIT3PVD). 67

Figura 37 : Voltamograma cíclico da amostra não tratada (316L) em meio SO₄²⁻ + Cl⁻ (solução C), com velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente. 70

Figura 37 a: Amostra não tratada (316L). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio SO₄²⁻ + Cl⁻ (solução C). 71

Figura 37 b: Amostra não tratada(316L). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio SO₄²⁻ + Cl⁻ (solução C). Detalhe da parede interna do pite contendo planos de dissolução parcial. 71

Figura 38: Voltamograma cíclico em meio SO₄²⁻ + Cl⁻ (solução C) para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375 °C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂. Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente. 72

Figura 38 a: Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375 °C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT1). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio SO₄²⁻ + Cl⁻ (solução C). 72

Figura 39: Voltamograma cíclico em meio SO₄²⁻ + Cl⁻ (solução C) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT2). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente. 73

Figura 39 a: Amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT2). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio SO₄²⁻ + Cl⁻ (solução C). 74

Figura 39 b: Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT2). Micrografia da seção transversal da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio SO₄²⁻ + Cl⁻ (solução C). 74

Figura 40: Voltamograma cíclico em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 76% N_2 -24% H_2 (316LNIT3). Velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente. 75

Figura 40 a: Amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 76% N_2 -24% H_2 (316LNIT3). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C). 75

Figura 41: Voltamograma cíclico da amostra não tratada (316L) em meio NaCl 0,6 M (solução B), com velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente. 79

Figura 41 a: Amostra não tratada (316L). Micrografia de corte transversal da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B). 80

Figura 41 b: amostra não tratada (316L). Micrografia de topo da amostra, obtida por MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B). 80

Figura 42: Voltamograma cíclico em meio NaCl 0,6 M (solução B) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375 °C e mistura gasosa 5% N_2 -95% H_2 (316LNIT1). Velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente. 81

Figura 42 a: amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375 °C e mistura gasosa 5% N_2 -95% H_2 (316LNIT1). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B). 81

Figura 43: Voltamograma cíclico do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 5% N_2 -95% H_2 (316LNIT2) em meio NaCl 0,6 M (solução B). Velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente. 82

Figura 43 a: Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 5% N_2 -95% H_2 (316LNIT2). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B). 82

Figura 44: Voltamograma cíclico do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 76% N_2 -24% H_2 (316LNIT3) em meio NaCl 0,6 M (solução B). Velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente. 83

Figura 44 a: Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 76% N_2 -24% H_2 (316LNIT3). Micrografia de topo, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B). 83

Figura 45: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos das amostras 316L (sem tratamento), 316LNIT1 (nitretada por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂), 316LNIT2 (nitretada por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂) e 316LNIT3 (nitretada por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂) em meio NaCl 0,6 M (solução B). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente. 84

Figura 46: Voltamograma cíclico em meio NaCl 0,6 M (solução B) da amostra de aço recoberto com Ti/TiN via PAPVD (316LPVD). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente. 88

Figura 46 a: Amostra do aço recoberto com Ti/TiN via PAPVD (316LPVD). Micrografia de topo, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B). 88

Figura 47: Voltamograma cíclico em meio NaCl 0,6 M (solução B) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT1PVD). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente. 89

Figura 47 a : Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT1PVD). Micrografia de topo, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B). 89

Figura 48 : Voltamograma cíclico em meio NaCl 3,5% (solução B) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT2PVD). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente. 90

Figura 48 a: amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT2PVD). Micrografia de topo, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 3,5% (solução B). 90

Figura 49 : Voltamograma cíclico em meio NaCl 3,5% (solução B) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT3PVD). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente. 91

Figura 49 a: Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT3PVD). Micrografia de topo, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 3,5% (solução B). 91

Figura 50: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos das amostras 316LPVD (aço recoberto com Ti/TiN via PAPVD), NIT1PVD (nitretada por 4 horas, 375°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberta com Ti/TiN via

PAPVD) , NIT2PVD (nitretada por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberta com Ti/TiN via PAPVD) e NIT3PVD (nitretada por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ e recoberta com Ti/TiN via PAPVD) em meio NaCl 0,6 M (solução B). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente.

92

Figura 51: Micrografia de topo da amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT1PVD) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 168 horas de ensaio em câmara de névoa salina.

96

Figura 52: Micrografia de topo da amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT2PVD) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 168 horas de ensaio em câmara de névoa salina.

96

Figura 53: Micrografia de topo da amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT2PVD) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 168 horas de ensaio em câmara de névoa salina.

97

Figura 54: Micrografia de topo da amostra de aço recoberto com Ti/TiN via PAPVD (316LPVD) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 720 horas de ensaio em câmara de névoa salina.

97

Figura 55: Micrografia de topo da amostra não tratada (316L) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 720 horas de ensaio em câmara de névoa salina.

98

Figura 56: Micrografia de topo da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT1) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 720 horas de ensaio em câmara de névoa salina.

98

Figura 57: Micrografia de topo da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT2) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 720 horas de ensaio em câmara de névoa salina.

99

Figura 58: Micrografia de topo da amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ (316LNIT3): (a) sem ataque corrosivo, (b) após 720 horas de ensaio em câmara de névoa salina.

99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela (1) – Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L.	43
Tabela (2) : parâmetros de obtenção das camadas nitretadas a plasma.	44
Tabela (3) : tipos de revestimentos dos corpos de prova estudados.	46
Tabela (4) – Espessura da camada nitretada para o processo com misturas gasosas 5%N ₂ - 95%H ₂ e 76%N ₂ - 24%H ₂ .	58
Tabela (5) –Ra (μm): Rugosidade superficial das amostras tratadas.	59
Tabela (6) –Valores de nanodureza (GPa) das amostras tratadas.	61

RESUMO

A técnica de revestimento duplex combina dois processos: o tratamento de nitretação a plasma da superfície e a deposição de uma camada via PVD. O processo de nitretação a plasma sob condições controladas pode produzir a chamada “fase S” sem a presença de nitretos de cromo, o que confere ao aço tratado maior dureza e melhor resistência à corrosão. Os revestimentos de nitreto de titânio melhoram a dureza superficial do material, porém defeitos e poros podem expor o substrato ao meio.

Este trabalho consiste no estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L revestido com camada duplex em meio contendo cloretos.

As camadas nitretadas a plasma foram obtidas pelo processo de nitretação iônica e os revestimentos Ti/TiN foram obtidos pelo processo de deposição física de vapor assistida por plasma (PAPVD). Os corpos de prova foram inicialmente avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição das fases foi identificada por difração de raios-x (DRX). A dureza foi avaliada por nanoidentação e a rugosidade superficial também foi medida. Os testes de resistência à corrosão foram feitos por voltametria cíclica (VC) e os ensaios de corrosão acelerada em câmara de névoa salina.

A amostra nitretada a 400°C por 4 horas e mistura gasosa de 5%N₂-95%H₂ apresentou o melhor desempenho de resistência à corrosão em meio contendo cloretos. A resistência à corrosão foi associada à estrutura obtida após o tratamento por nitretação a plasma e deposição física de vapores (PVD).

ABSTRACT

The duplex coating technique combines two processes: plasma nitriding treatment of surface and the hard coating deposition. The plasma nitriding process under controlled conditions can produce the “S-phase” without chromium nitrides and it increases the hardness and corrosion resistance of the steel. The titanium nitride coatings improve the metal hardness, but the process can generate defects and pinholes through the substrate that be exposed to the environment.

This work is a corrosion study of the AISI 316 L stainless steel (SS 316 L) with a duplex coating in chloride solution.

The plasma nitrided layer was produced by ion nitriding process and Ti/TiN coating was deposited by physical vapor deposition (PVD). The samples were characterized with a scanning electron microscopy (SEM) and the phase determination with x-ray diffraction analysis (XRD). Nanohardness was determined using a Vickers indenter and the superficial roughness was measured.

The corrosion resistance was determined with a cyclic voltametry (CV) using a chloride solution at room temperature and salt spray tests.

The sample nitrided at 400°C for four hours in gaseous mixture of 5%N₂-95%H₂ yielded the best corrosion resistance. The corrosion resistance was associated with the structure obtained after plasma nitriding and PVD process for this conditions.

INTRODUÇÃO

A nitretação a plasma e a deposição física de vapor (PVD) são processos de tecnologias limpas para a formação de filmes finos resistentes ao desgaste, os quais têm sido aplicados com sucesso na indústria há muitos anos para prolongar a vida útil de ferramentas e componentes, além de manter o acabamento superficial.

O processo de PVD é candidato à substituição de processos que utilizam componentes cancerígenos ou altamente tóxicos e de difícil destruição ou estabilização e disposição no meio ambiente. Como exemplo destes processos, tem-se a eletrodeposição a partir de banhos contendo cromo hexavalente. O processo de PVD apresenta como benefício à eliminação de componentes tóxicos, a redução de etapas do processo, custos de operação e nível de habilidade do operador relativamente baixos ⁽¹⁾. A nitretação a plasma, por sua vez, surgiu como um avanço em relação aos processos convencionais com banhos a base de sais contendo CN.

A aplicação destes processos em aços inoxidáveis austeníticos confere ao metal base um aumento de dureza e uma melhora na resistência ao desgaste, ampliando suas aplicações. Estes aços, devido à elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade, são utilizados em equipamentos para processos químicos, componentes expostos a condições ambientais adversas e em próteses ortopédicas. A baixa dureza e resistência ao desgaste atuam como fatores limitantes para a fabricação de componentes que venham a ser solicitados com altos níveis de carregamento.

O aço inoxidável austenítico AISI 316L tem uma vasta aplicação em implantes ortopédicos, no entanto, esses implantes podem apresentar complicações biológicas em função da insuficiência de propriedades tribológicas. Em geral, a prótese metálica é colocada junto a uma articulação de polietileno de ultra-alto peso molecular. O maior problema associado ao uso do metal de implante está na interface metal-polietileno. Os implantes metálicos também podem deixar traços de elementos no fluido biológico e os íons podem afetar células na região. O metal somente tratado por nitretação iônica pode ocasionar morte das células pela liberação de nitrogênio da camada para o meio, já o revestimento TiN, obtido via PVD diretamente sobre o aço inoxidável, pode apresentar uma baixa aderência no aço base. No caso do aço austenítico AISI 316L, a aplicação do sistema duplex

pode melhorar as propriedades mecânicas do metal base a ser submetido a solicitações mecânicas, produzindo camadas bem aderentes, com boa lubrificação e biocompatibilidade. É importante lembrar que a utilização de aços carbono em um processo de implante ortopédico pode acarretar em degeneração do membro ao menor sinal de rompimento da camada de TiN, uma vez que estes não apresentam característica de biocompatibilidade.

A obtenção de uma camada de proteção do metal pode ser feita para prevenir ou reduzir a corrosão do metal base, para modificar propriedades físicas e mecânicas do substrato ou pelo efeito decorativo. Quando o revestimento é usado para modificar propriedades físicas e mecânicas do substrato ou pelo efeito decorativo, a resistência à corrosão do sistema metal/revestimento também deve ser levada em conta, uma vez que esta pode afetar as propriedades desejadas ⁽²⁾.

No processo de PVD obtém-se filmes finos que podem atuar como barreira térmica e mecânica no sistema revestimento-substrato. Filmes finos gerados pelo processo de PVD possuem uma resistência à corrosão intrínseca excelente. Os revestimentos formados são geralmente catódicos em relação ao substrato. Revestimentos de nitretos podem apresentar defeitos resultantes do processo de obtenção (poros, estruturas colunares e descontinuidades) que podem afetar o desempenho de resistência à corrosão especialmente quando o substrato é um metal ativo. Sendo assim, o revestimento por si só, pode não conferir ao metal base uma boa resistência à corrosão ^(3,4,5,6 e 7).

Atualmente a atenção tem se voltado para a resistência à corrosão destas camadas ^(8,9,10,11e12). Estudos recentes mostram que a combinação de camadas no chamado sistema duplex otimiza propriedades, uma vez que as deficiências de uma camada são compensadas pela outra.

Neste trabalho, será testada uma série de depósitos simples e combinados (camadas duplex) de TiN obtidos por deposição física de vapores e camadas nitretadas a plasma sobre o aço inoxidável AISI 316 L , variando os parâmetros de trabalho (temperatura e composição gasosa) a fim de estudar os aspectos relativos à interação existente entre parâmetros de obtenção do revestimento, microestrutura obtida e sua resistência à corrosão.

I . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica apresenta uma breve introdução sobre o objetivo principal deste trabalho que é o estudo da corrosão.

Na primeira seção é abordado o princípio da corrosão, as principais formas pelas quais ela pode manifestar-se e os mecanismos de proteção. Os conceitos abordados nesta seção serão usados ao longo de todo trabalho. Numa forma mais detalhada, apresenta a forma de corrosão que mais comumente ocorre nos aços inoxidáveis: o pite. Abordando, entre outros aspectos, teorias a respeito de nucleação do pite e rompimento da camada passiva.

A segunda seção descreve a classificação dos aços inoxidáveis (metal base para este estudo), bem como a adição de elementos de liga e formação da camada passiva.

A terceira e quarta seção abordam os princípios das técnicas de endurecimento superficial usadas neste trabalho (nitretação iônica e deposição física de vapor), descrevendo os processos e as camadas geradas no metal base.

Na quinta seção são abordadas as técnicas de caracterização de revestimentos que foram utilizadas neste trabalho. Também é abordado o estado atual dos estudos eletroquímicos empregados na caracterização da resistência à corrosão de camadas duras obtidas pelos chamados processos de deposição a seco.

I.1 CORROSÃO

A corrosão, como processo destrutivo, causa danos a quase todos os setores da atividade humana. A consequência destes pode ser de ordem econômica, como é o caso de corrosão de veículos, eletrodomésticos, etc. Em outros casos pode causar sérios acidentes devido a falhas imprevisíveis de componentes de equipamentos industriais (caldeiras, vasos de pressão) e de estruturas (pontes e edifícios) ⁽¹³⁾.

A corrosão é um fenômeno causado pela natureza (interação do metal com o meio). Ela afeta o material e é governada pela troca de energia. A força motriz da corrosão é a energia química. Esta é particularmente derivada da energia interna do sistema. Somente uma fração desta energia interna está disponível (energia livre) para ser usada como agente destrutivo que causa a reação de corrosão.

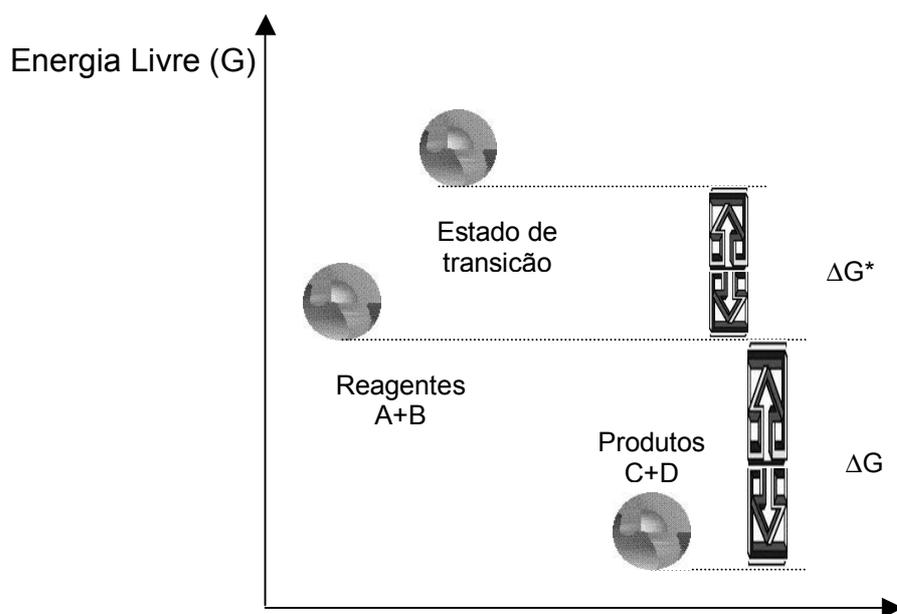
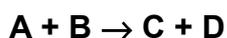


Figura 1: Energia livre (G) para reações que convertem reagentes ,A+B , em produtos C + D , através do estado de transição. Para a espontaneidade do processo é necessário que a variação de energia seja menor que zero (energia dos produtos menor que a energia dos reagentes)⁽¹⁴⁾.



A figura (1) mostra duas espécies onde A e B, conhecidos como reagentes, interagem para formar duas novas espécies C+D (produtos). A e B em contato formam uma espécie intermediária AB que é chamada de estado de transição⁽¹⁴⁾.

Para produzir novas espécies é essencial que A e B estejam formando uma espécie intermediária, AB. Na realidade, isto pode ocorrer somente por breves instantes, e somente quando os reagentes processam energia suficiente e orientação correta para a junção ocorrer. É a reorganização deste estado de transição AB que leva aos produtos C e D.

I.1.1 Corrosão Química e Eletroquímica.

A corrosão de um metal é conseqüência de uma reação de oxidação onde o átomo metálico passa a cátion em um meio contendo espécies receptoras de elétrons. Uma reação de oxi-redução pode ser de natureza química ou eletroquímica. Será química se a espécie reduzida e a espécie oxidada estiverem no mesmo local, ou seja, no mesmo ponto da superfície de um metal de modo que a transferência ocorra diretamente entre as duas espécies. E será eletroquímica quando a reação de oxidação do átomo metálico ocorrer em local diferente em que a espécie reduzida recebe elétrons.

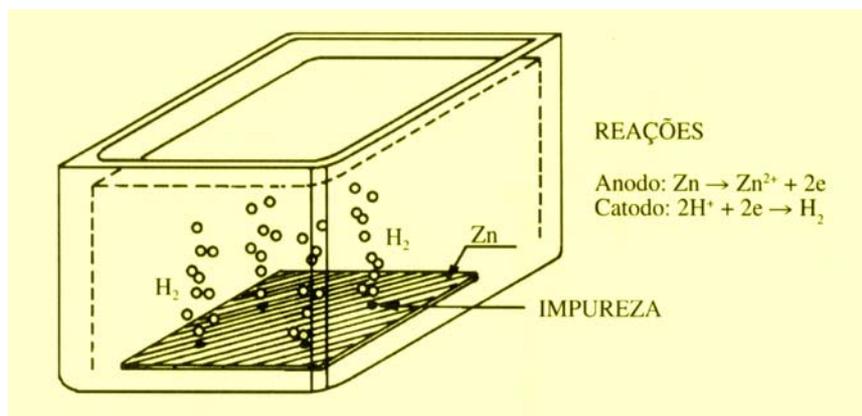


Figura 2: Representação esquemática de pilha eletroquímica de ação local⁽¹⁵⁾.

Segundo Evans, que estabeleceu a teoria sobre os mecanismos de corrosão eletroquímica, “toda superfície metálica que entra em contato com soluções

aquosas de sais poderia ser considerada como formada por um sistema mais ou menos complexo, constituído de micro e macro elementos galvânicos ou pilhas locais que, quando em funcionamento, favorecerão a dissolução de áreas com comportamento anódico (figura 2)”⁽¹⁶⁾.

Quando um metal é imerso em um eletrólito pode ocorrer a passagem de íons metálicos para o eletrólito aquoso a partir da interface metal/eletrólito. Os íons metálicos inicialmente permanecem associados ao metal sólido. Assim podemos imaginar o metal como um sólido carregado negativamente cercado por cátions. Essa distribuição não homogênea de íons resultante da imersão do metal em um eletrólito aquoso é chamada de dupla camada elétrica.

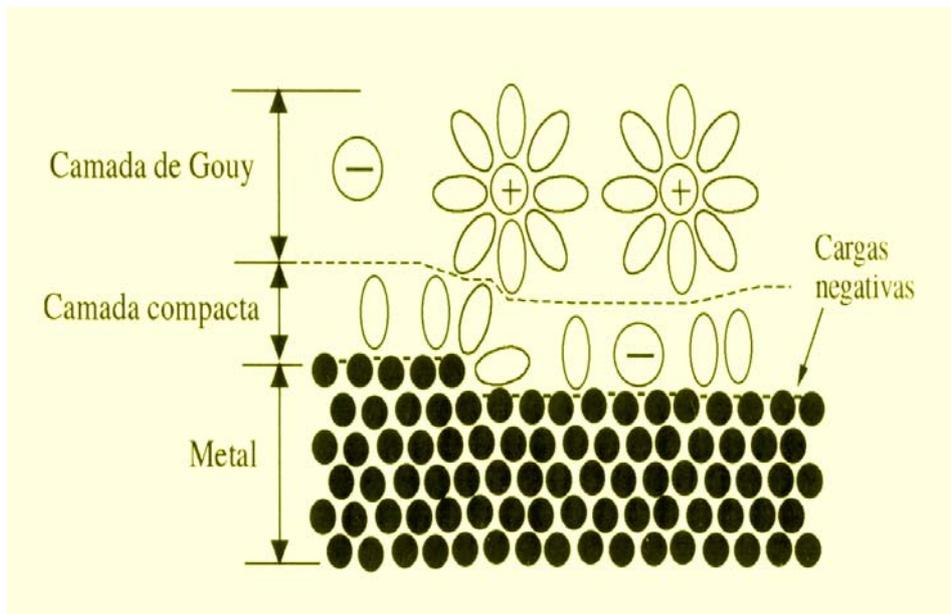


Figura 3: Modelo esquemático da dupla camada elétrica⁽¹⁷⁾.

A dupla camada elétrica (figura 3) é constituída de duas partes, sendo uma camada compacta próxima a superfície em que a distribuição de cargas e o potencial mudam linearmente com a distância da superfície do eletrodo (camada de Helmholtz), e uma outra camada, mais difusa, na qual o potencial muda exponencialmente (camada de Gouy-Chapman).

I.1.2 Formas de Corrosão ^(13,14 e 15)

O ataque corrosivo ocorre quando um metal está em contato com o meio e é uma função de fatores químicos, físicos e geométricos do sistema metal/meio.

I.1.2.1 Corrosão Generalizada: a corrosão generalizada (figura 4) é caracterizada pela corrosão em toda a superfície do metal exposto a um determinado meio, resultando em uma diminuição gradativa da espessura. Ela ocorre em consequência de múltiplas células espalhadas na superfície do metal, ou seja, áreas anódicas e catódicas distribuídas aleatoriamente (superfície metálica com uma grande heterogeneidade, impurezas, fases distintas e outros).

I.1.2.2 Corrosão Galvânica: é a forma de corrosão geralmente atribuída a união de dois materiais distintos em um determinado meio corrosivo (figura 5). Esses dois metais tem sua própria taxa de corrosão isoladamente, mas quando em contato elétrico, a corrosão do metal mais ativo é acelerada, reduzindo ou eliminando a corrosão do metal mais nobre. Na verdade todas as situações que dão origem ao surgimento de um par galvânico darão origem a uma corrosão galvânica (sempre que houver diferença de potencial).

I.1.2.3 Corrosão por Frestas: é caracterizada pela ocorrência de uma intensa corrosão (generalizada ou por pites) em frestas que se formam por fatores geométricos, por contato do metal com metal ou metal com não metal, devido a deposição de areia, produtos de corrosão permeáveis e incrustações marinhas e outros sólidos, trincas e outros defeitos metalúrgicos. Para que ocorra corrosão a fresta deve ser grande o suficiente para permitir o acesso do meio corrosivo, e pequena o suficiente para prevenir o transporte de matéria entre o ânodo e cátodo (célula oclusa).

I.1.2.4 Corrosão por Pite: é um tipo de corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica que se mantém quase intacta (figura 6). Ocorre em metais que se passivam e/ou mantêm em sua superfície uma camada uniforme de produtos de corrosão de caráter protetor. A célula

responsável por este tipo de ataque é constituída por pequenos ânodos (região atacada) e cátodos (grande área). As velocidades de corrosão são muito elevadas.

I.1.2.5 Corrosão Intergranular: é um ataque localizado, no qual uma faixa estreita, situada ao longo dos contornos de grão de uma liga metálica, é corroída preferencialmente. Esse tipo de ataque pode ter como origem a presença de precipitados de segunda fase nos contornos de grão, presença de segregações nos contornos de grão, enriquecimento de uma fina zona adjacente aos contornos por um dos elementos de liga e empobrecimento de uma fina zona adjacente aos contornos por um dos elementos de liga. A corrosão de um percentual mínimo da liga causa desintegração, pois os contornos de grãos são responsáveis pela coesão da estrutura. O caso mais conhecido é o da sensitização por soldagem do aço inox austenítico, que ocorre a partir da precipitação de carbonetos ricos em cromo no contorno de grão.

I.1.2.6 Corrosão Seletiva: a corrosão seletiva consiste na remoção de um dos elementos em uma liga. Toda superfície exposta pode ser atacada, deixando a forma geométrica da peça inalterada. No entanto a remoção do elemento mais ativo na liga deixa o material poroso e sem resistência mecânica. Algumas vezes o efeito é muito localizado e, neste caso, pode ocorrer uma perfuração. A causa primordial para este tipo de corrosão é o efeito galvânico entre os diferentes elementos ou fases que compõem a liga. Fatores como a diferença de aeração e temperatura também são importantes. Em particular, a perda de zinco em latões é chamada de deszincificação; a perda de níquel, alumínio e estanho em ligas de cobre são conhecidas respectivamente, como desniquelificação, desaluminização e desestanhificação.

I.1.2.7 Corrosão sob Tensão: esse processo é resultante da ação simultânea de um meio agressivo e de tensões residuais ou aplicadas sobre o metal ou liga. A falha resultante da corrosão sob tensão é o aparecimento de trincas sobre a superfície metálica aparentemente intacta.

I.1.2.8 Corrosão-fadiga: esta falha ocorre quando um componente é submetido a tensões cíclicas, num meio que é capaz de atacar continuamente o

metal. Pode ocorrer fratura do material abaixo do limite de escoamento e após um número elevado de ciclos. A resistência a fadiga é sensivelmente reduzida quando há ação do meio corrosivo. Pode ocorrer em qualquer material, preferencialmente em meios em que o material é suscetível a pites. Normalmente ocorrem trincas do tipo transgranular, sem ramificações.

I.1.2.9 Corrosão Erosão, Atrito e Cavitação: são formas de corrosão que aparecem num material exposto ao meio corrosivo e sujeito a um dos tipos de ação mecânica específica. Assim quando o metal está em contato com o fluxo turbulento, pode causar erosão no metal ou ainda cavitação, se houver variação de pressão hidrodinâmica. Se houver atrito entre duas superfícies de forma a haver pequenos deslizamentos repetitivos, então estaremos diante de um caso de corrosão-atrito.

I.1.2.10 Danos Causados pelo Hidrogênio: é o efeito produzido pela presença ou interação do hidrogênio com materiais metálicos. Esse tipo de corrosão ocorre quando o hidrogênio atômico difunde através da estrutura cristalina do metal.



Figura 4: Cano de aço carbono em trocador de calor – corrosão generalizada.

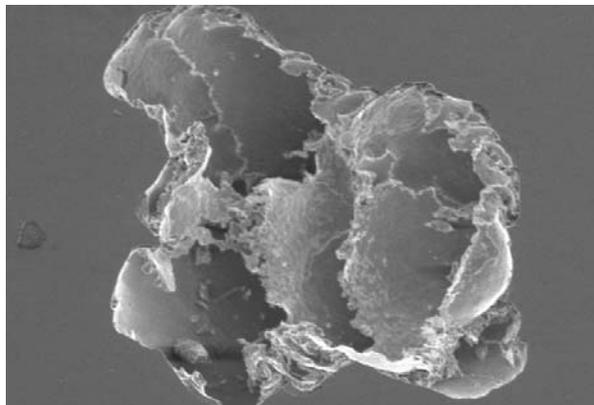


Figura 5: Corrosão galvânica em peça de aço revestida com TiN – ataque no fundo do poro.

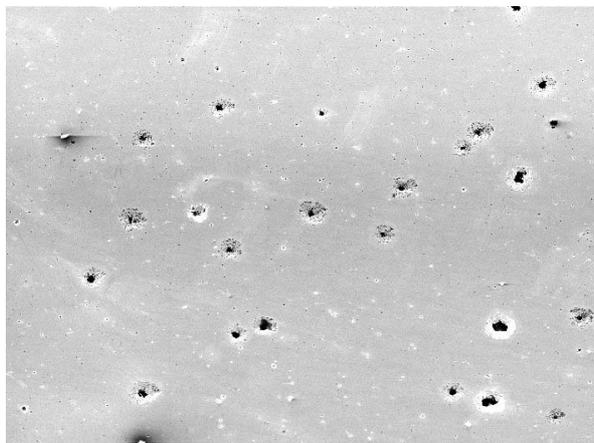


Figura 6: Corrosão por pite em aço inoxidável AISI 304.

I.1.3 Mecanismos de Nucleação do Pite.

Pite é um tipo muito localizado de corrosão que aparece sobre uma superfície metálica que apresenta baixa taxa de dissolução. De um ponto de vista mecanístico Galvele⁽¹⁸⁾ identifica três tipos diferentes de pite cuja morfologia são similares mas, aparentemente, seguem mecanismos diferentes.

O primeiro mecanismo é chamado de quebra eletroquímica de passivação e é encontrado quando curvas de polarização potencioestáticas ou potenciodinâmicas são produzidas em meio neutro ou alcalino contendo ânions agressivos. As curvas de polarização mostram, nestas soluções, uma zona passiva acima de certo potencial em que o pite inicia. Este tipo de pite é caracterizado pela existência de um potencial de pite. O segundo tipo é classificado como quebra de passivação química. Esta técnica consiste na passivação do metal em solução ácida, normalmente H_2SO_4 , onde é injetada uma solução contendo ânions agressivos, como uma solução de NaCl. Uma importante observação é que, em geral, não existe um potencial de pite mensurável. Após a injeção de íons cloreto, o pite é encontrado a potenciais onde observava-se a passividade na solução inicial. Neste segundo tipo de pite a corrosão localizada aparece como sendo independente do potencial, e iniciará com uma mudança da composição do meio. Há um terceiro tipo de pite, descrito por Galvele, Lumsden, e Staehle⁽¹⁸⁾ para o aço inoxidável ferrítico em soluções de HCl. A diferença dos outros dois tipos é que ele não se desenvolve na superfície do metal passivo, mas em um metal que é submetido a dissolução generalizada. Foi estudado para aços inoxidáveis ferríticos Fe-Cr-Mo em soluções HCl. Este tipo de pite mostrou um potencial de pite claro, mas contrariamente ao que é observado para a quebra de eletroquímica passivação, o potencial de pite não muda com o teor de um elemento de liga como o molibdênio.

Szklarska-Smialowska⁽¹⁹⁾, em trabalho recente, divide os modelos existentes de nucleação do pite em três grupos. No entanto, segundo a autora, existem diversos mecanismos de iniciação de pite que não podem ser explicados por nenhum dos modelos citados. O colapso do filme passivo é um fenômeno complicado, e que ainda não está bem entendido, não existindo nenhuma teoria geral que possa explicá-lo.

Segundo a autora, Evans, Rosenfeld, Hoar, Okamoto e McCafferty aceitam o modelo em que, antes da nucleação do pite (dissolução localizada do metal), ocorra

a penetração de íons Cl^- sem que haja a destruição do filme passivo. Hoar presume que o pite pode ser iniciado pela entrada de ânions, sob a influência de campo eletrostático, através da interface filme/solução e atravessa o filme passivo até a superfície do metal. Okamoto também aceita a influência de um campo eletrostático na migração de íons Cl^- ⁽¹⁹⁾.

Hoar aceita que o filme passivo torna-se mecanicamente tensionado e danificado por poros e falhas quando entra em contato com o meio eletrolítico, sendo resultado de mudanças nas forças interfaciais. Para Sato, o colapso ocorre quando o filme alcança uma espessura para a qual a tensão mecânica torna-se crítica, como resultado de uma pressão de eletroestricção. Sato também apresenta um modelo diferente - colapso por eletrocapilaridade do filme passivo em função da formação de poros que atravessam o filme. Xu e outros autores acreditam que o rompimento mecânico local do filme passivo ocorra nas concavidades de um metal microscopicamente rugoso devido à concentração da tensão eletrostática ⁽¹⁹⁾.

Uma outra gama de pesquisadores acredita que a dissolução localizada começa pela adsorção de ânions agressivos e formação de complexos transicionais solúveis com os cátions e óxidos da superfície. Com um potencial de ânodo constante, o campo elétrico aumenta em um ponto do filme causando a dissolução do filme até atingir o substrato nu ⁽¹⁹⁾.

McCafferty leva em consideração a adsorção de íons cloreto na superfície de óxidos hidroxilados, transporte de cloreto no filme óxido através de vacâncias de oxigênio e dissolução local dos átomos de alumínio na interface metal/óxido ⁽¹⁹⁾.

Pistorius e Burstein propuseram que íons cloreto atravessam o filme de óxido sob um alto campo elétrico em paralelo com íons oxigênio. Após chegar na superfície do metal, o oxigênio iônico forma um filme passivo além de íons clorados numa concentração suficiente para formar um cloreto metálico sólido. Como os cloretos metálicos possuem volume molar maior que o óxido metálico, ocorre uma expansão e o rompimento mecânico abrupto do filme ⁽¹⁹⁾.

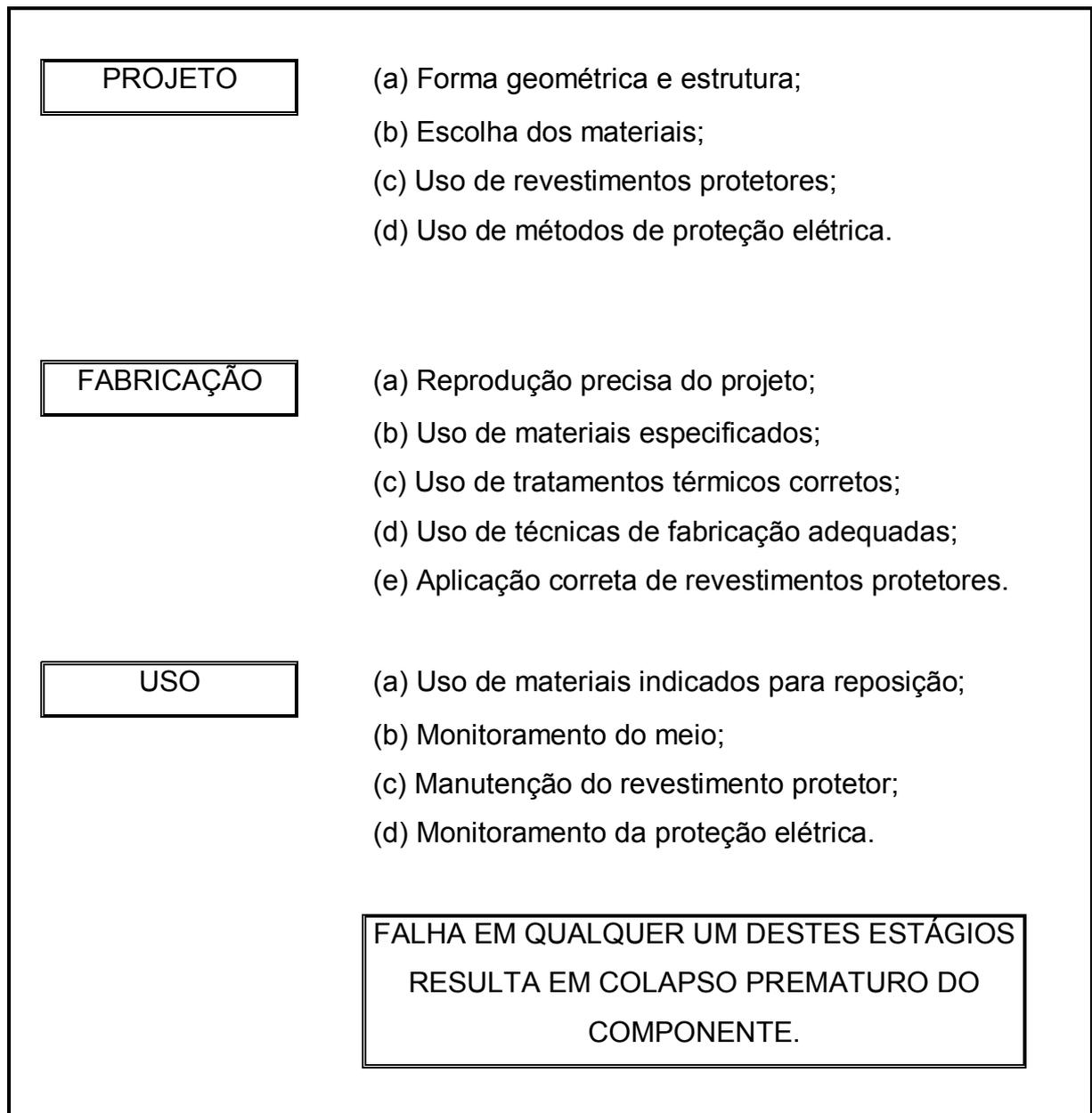
No modelo de defeitos pontuais, os íons cloreto não penetram no filme passivo, mas são absorvidos nas vacâncias de oxigênio na interface camada barreira / meio externo. A absorção do oxigênio na vacância interfacial aumenta a concentração local de vacâncias catiônicas e aumenta o fluxo de eletromigração de vacâncias da interface camada barreira / meio externo para a interface metal / camada barreira. As vacâncias catiônicas que chegam até a interface metal/barreira

são preenchidas por uma injeção oxidante de cátions do metal no filme. Entretanto, se a taxa de preenchimento não puder acomodar todo o fluxo de vacâncias catiônicas, ocorrerá um acúmulo crítico de vacâncias na interface metal/óxido causando um colapso no filme.

Szklarska-Smialowska⁽¹⁹⁾ , fez um estudo baseado na similaridade entre o colapso elétrico da camada isolante e o surgimento do pite, para o mecanismo de quebra do filme passivo dos metais de transição em solução contendo cloreto. Em seu trabalho, diz que a nucleação do pite ocorre por colapso elétrico, provavelmente pelo mecanismo de Zener. A criação de uma altíssima corrente localizada danifica o filme passivo e causa a dissolução do metal, formando pites estáveis e metaestáveis.

I.1.4 Mecanismos de Proteção.

Existem três estágios significativos que determinam o tempo de vida de um componente: projeto, fabricação e uso. O controle da corrosão tem um papel importante em cada um destes estágios conforme está, esquematicamente, demonstrado abaixo. A falha no controle da corrosão pode causar o colapso prematuro do componente ⁽¹⁴⁾.



O controle da corrosão pode ser feito de diferentes formas :

- Modificar o projeto evitando conexões ou formas que favoreçam o surgimento da corrosão;
- Modificar o metal, substituindo o metal ou liga por um que não reaja com o meio ou reaja com velocidade de reação desprezível;
- Modificar o meio, com controle de pH, gases dissolvidos ou uso de inibidores (isto no caso de sistemas fechados);
- Interpor barreira entre o metal e o meio – revestimentos orgânicos ou inorgânicos;
- Fornecer energia, no caso de corrosão espontânea, o sistema metal/meio perde energia, podendo-se interromper esta interação fornecendo energia ao sistema (proteção catódica e anódica)⁽¹³⁾.

I.2 AÇOS INOXIDÁVEIS

Geralmente a proteção de um metal é feita criando-se sobre a superfície do mesmo uma película protetora que separa o metal base do meio. Essa película pode ser criada artificialmente mediante um revestimento protetor ou naturalmente pela produção espontânea da película metálica por forças atômicas resultantes da reação de certos elementos de liga adicionados ao metal. Neste segundo caso, tem-se o princípio de proteção contra corrosão dos aços inoxidáveis.

Através da passividade (formação de camada ou película protetoras de óxido) certos metais e ligas permanecem inalterados quando em contato com o meio. Além do cromo, outros elementos também podem ser introduzidos na liga para melhorar suas características, tanto no aspecto de resistência à corrosão como para as propriedades mecânicas.

Os aços inoxidáveis apresentam um caráter de passividade onde cada elemento de liga tem um efeito na formação e manutenção desta película. O cromo é, de fato, o elemento mais importante, e quando usado em elevados teores – acima de 10% - é o mais eficiente de todos, na maioria das condições, embora os aços ao cromo e ao cromo-níquel não sejam resistentes a certos meios como o HCl. De qualquer forma, o cromo é o elemento essencial, podendo-se dizer que a ciência dos

aços inoxidáveis é a ciência do cromo como elemento de liga. Este elemento é o principal responsável pela formação da camada protetora na superfície do aço, originando o fenômeno conhecido como passivação. O filme de passivação é estabilizado com a presença de molibdênio, sendo que este elemento promove a melhora da resistência à corrosão por pite e por fresta.

O níquel tem o papel de favorecer a formação da austenita, aumentando o campo de existência desta fase, estendendo-o até a temperatura ambiente. Além disto também eleva a resistência ao calor e à corrosão. O níquel tem suas funções melhoradas quando é adicionado à liga pequenos teores de manganês. Reagindo com o enxofre, o manganês forma um sulfeto. Sua morfologia e composição pode ter um efeito pronunciado sobre a corrosão, em especial, à corrosão por pite.

Nos aços austeníticos o carbono favorece a formação da austenita, mas é prejudicial em relação à sensitização e, conseqüentemente, à formação de corrosão intergranular. Neste caso, é importante o controle do teor máximo do elemento. Assim alguns aços tem seu teor de carbono diminuído para reduzir a suscetibilidade à sensitização.

A passividade de aços resistentes à corrosão depende dos seguintes fatores: composição química, condições de oxidação, suscetibilidade ao pite (corrosão localizada), suscetibilidade a corrosão intergranular⁽²⁰⁾.

Em função das fases formadas à temperatura ambiente, os aços inoxidáveis dividem-se em austeníticos, martensíticos, ferríticos. Além destes, outros tipos de aços resistentes à corrosão vem sendo empregados em condições especiais: aços inoxidáveis duplex, aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação e aços inoxidáveis nitrônicos. Abaixo segue descrição dos principais grupos.

I.2.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos.

Os aços martensíticos são aços-cromo como teor de cromo entre 11,5 % e 18% em peso; eles tornam-se martensíticos e endurecem pela têmpera. Apresentam boa resistência à corrosão quando expostos ao tempo, à ação da água e de certas substâncias químicas. À medida que aumenta o teor de carbono, fica prejudicada a resistência à corrosão, o que é compensado pelo maior teor de cromo.

Normalmente são suscetíveis a precipitação de carbonetos no contorno de grão. O níquel adicionado melhora sua resistência a corrosão^(20,21).

I.2.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos.

No grupo dos aços inoxidáveis ferríticos o cromo é ainda o principal elemento de liga. O teor de cromo pode, neste caso, superar o máximo verificado nos aços martensíticos. O tipo AISI 430 é o mais usado devido a sua grande resistência a ação de ácidos, sobretudo o nítrico e ácidos orgânicos e a ação da água do mar. A adição de cobre como elemento de liga melhora a resistência ao ataque pelo ácido sulfúrico^(20,21).

I.2.3 Aços Inoxidáveis Austeníticos.

Os aços austeníticos apresentam simultaneamente cromo e níquel, com cromo variando entre 16% e 26% em peso e níquel 6% e 22% em peso. Os mais conhecidos popularmente são os 18-8 (18% de cromo e 8% de níquel). A introdução do níquel melhora consideravelmente a resistência à corrosão do aço e a resistência à oxidação em altas temperaturas, formando uma camada de óxido que protege o aço espontaneamente. Para comprovar isto, observa-se que a restauração da película protetora retirada de um aço inoxidável Cr-Ni é muito mais rápida do que em um aço somente com o cromo. Um fenômeno indesejável que pode ocorrer é a corrosão intergranular, devido à precipitação de carboneto de cromo. Um dos meios de evitá-la é com a adição de titânio e nióbio, porque esses elementos fixam o carbono na forma de carbonetos de Ti e Nb^(20,21).

I.3 NITRETAÇÃO IÔNICA

I.3.1 Processo

Nitretação iônica é um processo de modificação superficial que utiliza o princípio de uma substância portadora de corrente entre dois eletrodos – ânodo e cátodo. O material a ser nitretado é o cátodo e a câmara do reator atua como ânodo⁽²²⁾. Na figura 7, tem-se uma representação esquemática de um equipamento básico para o processo de nitretação iônica.

A nitretação iônica, ou a plasma, também é chamada alternativamente de descarga incandescente (Glow Discharge). É realizada em uma atmosfera contendo hidrogênio em baixa pressão. O gás é ionizado e excitado através da aplicação de um campo elétrico, formando um estado plasmático constituído de íons, elétrons e átomos neutros. Durante o processo, os íons positivos no plasma são acelerados em direção ao cátodo (substrato) pelo campo elétrico. Os íons se chocam com a superfície com uma energia cinética muito elevada. A liberação de energia durante o choque proporciona aquecimento do componente, não sendo necessário aquecimento externo⁽²³⁾.

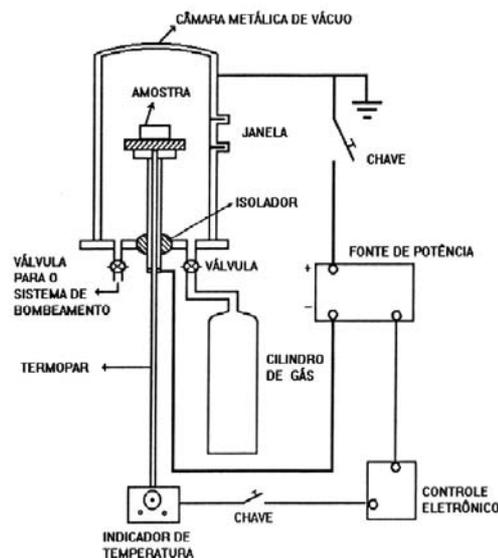


Figura 7: Equipamento básico para nitretação a plasma⁽²⁴⁾.

I.3.1.1 Descarga Elétrica ⁽²³⁾.

A descarga elétrica engloba quatro regiões distintas: zona do cátodo, zona da incandescência negativa, zona da coluna positiva e zona do ânodo (figura 8a).

Os fenômenos responsáveis pelo processo nitretante ocorrem na zona do cátodo e na zona de incandescência negativa. No cátodo ocorrem fenômenos termo-físico-químicos que têm papel significativo na manutenção da descarga e crescimento da camada nitretada no metal base. Entre estes fenômenos estão a emissão de elétrons secundários, a dissipação de calor, a emissão de radiação eletromagnética, a pulverização da superfície, a deposição de nitretos e a adsorção e difusão do nitrogênio. No cátodo existe uma sub-zona que é caracterizada por um intenso campo elétrico no qual os elétrons e íons são acelerados – é o espaço escuro. Seu comprimento, que é a distancia entre o cátodo e a nuvem de íons, dependa da natureza do gás e é inversamente proporcional a pressão. Nesta região ocorrem os fenômenos de ionização e excitação, troca de cargas e retropulverização.

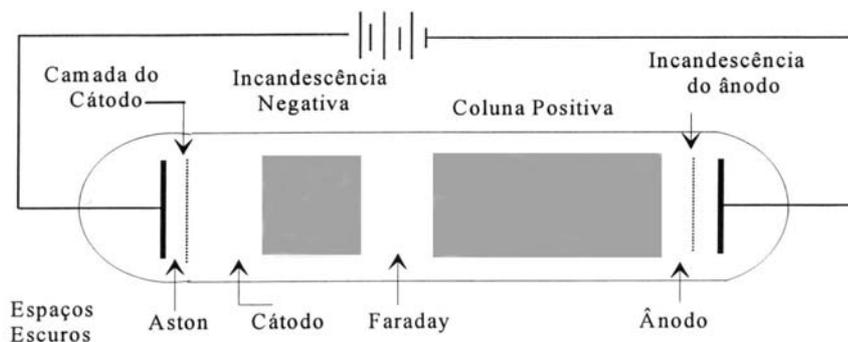


Figura 8a: Regiões da descarga elétrica⁽²⁵⁾.

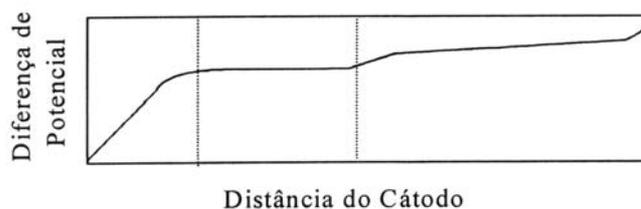


Figura 8b: Diferença de potencial em relação a distância do cátodo⁽²⁵⁾.

O campo elétrico decresce, de forma linear, desde o cátodo até a zona de incandescência negativa (figura 8b). Sendo esta, a zona mais luminosa da descarga, decrescendo suavemente até a borda do espaço escuro de Faraday. O decréscimo ocorre porque em função da perda de energia que os elétrons sofrem ao colidirem.

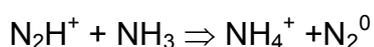
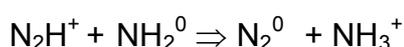
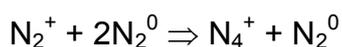
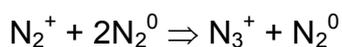
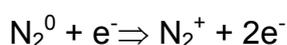
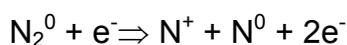
a) Emissão de Elétrons Secundários.

Quando uma superfície metálica é bombardeada por íons, fótons e átomos neutros (em estado excitado ou fundamental) ocorre a emissão de elétrons secundários. As colisões de fótons e átomos neutros contribuem em um grau menor.

b) Ionização e Excitação

A queda de tensão entre cátodo e incandescência negativa causa a aceleração de elétrons secundários. Na trajetória percorrida em direção ao cátodo, esses elétrons colidem com átomos e moléculas neutras de gás resultando em ionizações e excitações, alguns no espaço escuro e outros na incandescência negativa. Os novos íons que surgem, através das colisões, são acelerados em direção ao cátodo e os novos elétrons são acelerados na incandescência negativa, onde provocarão novas colisões de ionização e excitação. Para cada íon que colide com o cátodo, novos elétrons secundários são emitidos e para cada elétron que deixa o substrato novos íons são formados (figura 9).

A ionização pode ocorrer devido à colisão de elétrons com átomos neutros, moléculas neutras e metaestáveis do gás. Os principais íons formados numa descarga de N₂/H₂ são:



Assim, é possível verificar que a principal fonte de ionização na descarga é obtida pela colisão de elétrons com átomos e moléculas neutras do gás, além das

reações entre molécula ionizada e molécula neutra na incandescência negativa e, possíveis contribuições adicionais do impacto de íons no espaço escuro do cátodo.

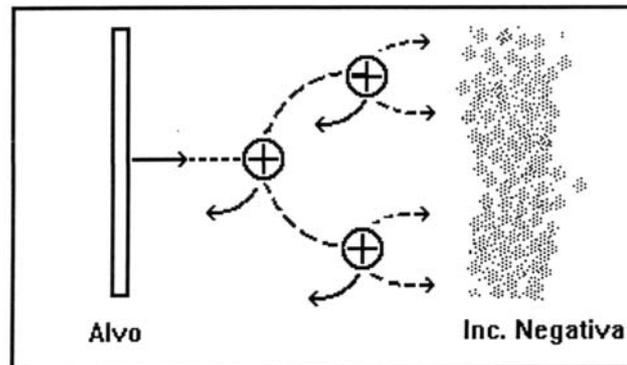
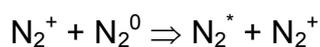
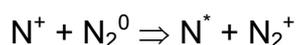
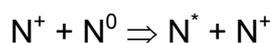


Figura 9: Produção de íons no espaço escuro ⁽²⁴⁾

c) Transferência de Cargas

A energia cinética de um íon na interface incandescência negativa / espaço escuro é desprezível quando comparada com a queda de tensão da região do espaço escuro. A energia de colisão do íon com o substrato é equivalente à queda de tensão do espaço escuro, quando não há colisões. No entanto, os íons normalmente colidem dentro do espaço escuro, com ou sem troca de cargas (figura 10).

Ocorre a colisão de um íon com um átomo neutro ou uma molécula neutra havendo transferência de carga, em geral, de forma simétrica, deixando o íon neutralizado e o átomo ionizado, como segue:



O íon atômico de nitrogênio, representado por N^+ , colide com nitrogênio neutro N^0 , formando um átomo neutro energético N^* e um íon lento N^+ . O processo repete-se para uma reação íon-molécula neutra e para uma reação molécula

ionizada / molécula neutra. Os íons são acelerados no espaço escuro até colidirem e serem neutralizados. Os novos íons gerados na colisão serão acelerados em direção ao cátodo e ambos bombardeiam o substrato. Assim, para que a carga tenha auto-sustentação, cada íon que é neutralizado no bombardeamento deve ser substituído por outro, gerando uma colisão ionizante com elétrons secundários.

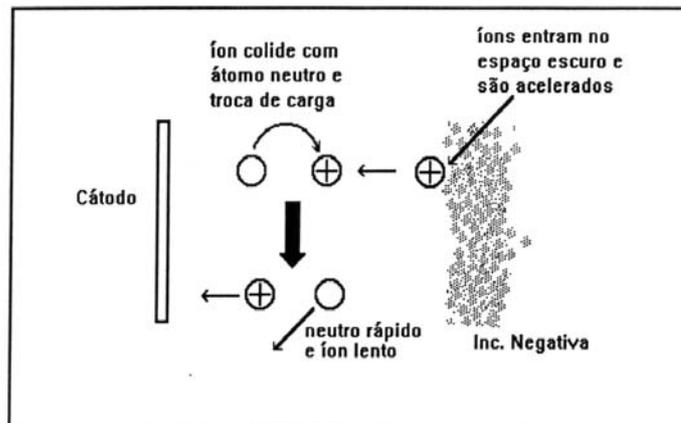


Figura 10: Trocas de carga no espaço escuro ⁽²⁴⁾

d) Dissipação de Calor.

Íons incidentes no substrato dissipam 90% de sua energia cinética sob forma de calor. Parte desta energia é absorvida para aquecer o substrato até a temperatura desejada para o tratamento e, outra parte, é dissipada por radiação para as paredes da câmara e o meio de reação. O restante da energia é transferido para íons refletidos e átomos arrancados.

e) Emissão de Radiação Eletromagnética

Através da passagem de elétrons para estados inferiores com emissão de fótons de energia, a molécula excitada tende a retornar ao seu estado fundamental, uma vez que o estado excitado é instável. O espectro gerado com o decaimento de elétrons abrange a luz visível e ultravioleta originando característica luminescente da descarga.

I.3.1.2 Formação da Camada Nitretada ^(22,23,24)

A introdução de nitrogênio atômico nos substratos ferrosos, nitretação a plasma, ocorre em função do bombardeamento iônico e da adsorção. O bombardeamento iônico produz nitrogênio atômico por dois mecanismos. No primeiro, os íons de nitrogênio gerados na incandescência negativa e espaço escuro são acelerados para o cátodo, em função da queda de tensão no espaço escuro, e ao colidirem podem ser implantados. No outro, íons se dissociam na colisão com partículas de gás de descarga ou, através de colisões com a superfície, produzindo nitrogênio atômico que pode ser adsorvido e difundir-se no substrato. Na figura 11, tem-se uma representação esquemática dos fenômenos que podem ocorrer através da interação de uma partícula energética (íon ou átomo neutro) com a superfície do metal.

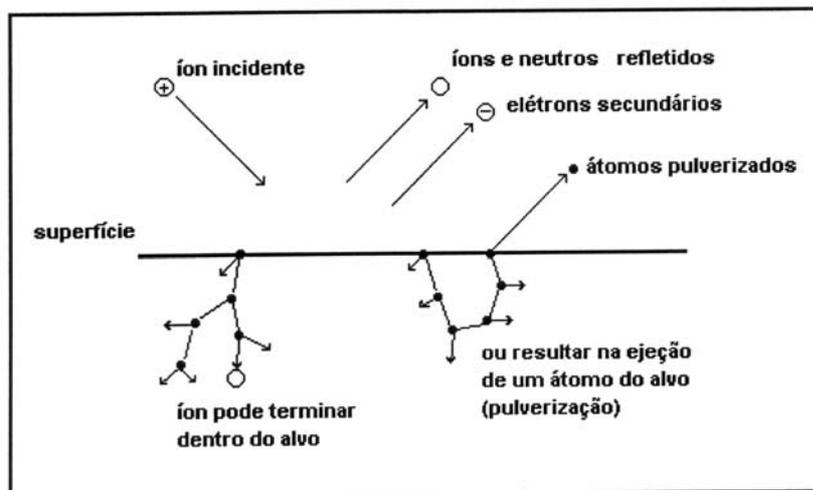


Figura 11: Interação de íons com a superfície⁽²⁴⁾.

a) Reações na Interface Plasma/Superfície.

As reações que ocorrem na interface metal/plasma são complexas. O gás a ser introduzido na descarga é dissociado pelo impacto com elétrons livres formando radicais livres e íons. Estas espécies formadas também podem reagir com o gás que está sendo introduzido no reator à medida que se dirigem para o cátodo.

Os íons ou moléculas são acelerados em direção ao cátodo pela diferença de potencial, adquirindo energia suficiente para causar modificações na superfície. Parte da energia dos íons que colidem com o cátodo é convertida em calor. No

processo o íon incidente pode ser refletido, ou causar a emissão de um elétron na superfície metálica (elétron secundário). O íon pode, também, ficar implantado no substrato (cátodo). O bombardeio da amostra pode dar início a uma série de colisões entre os átomos da rede do alvo, conduzindo a ejeção de alguns destes átomos (pulverização). O impacto da partícula pode provocar colisões em cascata, causando um grande número de rearranjos estruturais na superfície do substrato.

Enquanto houver o bombardeamento, o equilíbrio termodinâmico e químico não é atingido devido a contínuas mudanças sofridas na superfície da rede cristalina do substrato, pois esta é desintegrada pela pulverização e reintegrada pela retropulverização. A corrente das partículas do substrato é responsável pela interação entre a nuvem de íons da incandescência negativa e a superfície do metal, assim como pelos efeitos causados na rede cristalina e na química superficial.

b) Bombardeamento Iônico.

O bombardeamento iônico produz nitrogênio atômico por dois mecanismos. No primeiro, íons de nitrogênio gerados na incandescência negativa e espaço escuro do cátodo são acelerados em direção ao cátodo e, pela queda de tensão no espaço escuro, colidem e podem ser implantados. No segundo mecanismo, íons moleculares dissociam-se através da colisão com partículas do gás de descarga ou quando colidem com a superfície do cátodo, produzindo nitrogênio atômico que pode ser adsorvido e difundido no substrato.

Os parâmetros externos do processo como o fluxo e composição gasosa, pressão, voltagem, temperatura do cátodo e geometria do reator estão diretamente relacionados com as variáveis internas do processo de plasma (energia, densidade de corrente, fluxo de elétrons, moléculas neutras de gás e radicais livres).

c) Pulverização Catódica.

A pulverização catódica ocorre por transferência de momento entre a partícula incidente e os átomos da superfície seguida de colisões binárias sucessivas no interior do sólido próximo à superfície. O momento é transferido na direção dos átomos que estão em contato direto, resultando na ejeção dos átomos ao longo destas direções.

A série de colisões (figura 12) é conhecida como colisão em cascata (íon - átomo, átomo neutro - átomo). Ocorre então a ejeção de átomos da superfície nos

estados excitados, neutralizado e na forma de íons (menos de 5%), quando a energia fornecida for maior que a energia de ligação do sólido.

A maior parcela de íons provém da incandescência negativa, porém a maioria não atinge o cátodo sem antes interagir na região de espaço escuro em reações com transferência de carga. Essas reações diminuem a energia do íon provocando um decréscimo na taxa de pulverização. Entretanto, as colisões com trocas de carga produzem um fluxo de átomos neutros energéticos que colidirão com o substrato, que compensa a produção de átomos pulverizados.

Impurezas presentes no meio de reação podem depositar-se na superfície que está sendo pulverizada e tendem a ser adsorvidas quimicamente pela superfície inibindo a pulverização substrato base. O processo também ejeta elementos como o carbono, água, nitrogênio, oxigênio e outras impurezas provenientes da contaminação da superfície do substrato.

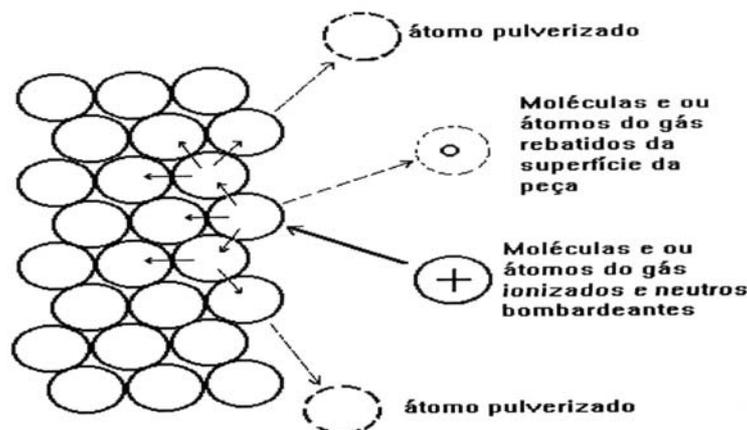


Figura 12: Processos de colisão na pulverização⁽²⁴⁾.

d) Retropulverização.

Na etapa de retropulverização, os átomos pulverizados da rede cristalina são lançados para a zona do cátodo, onde podem migrar para outras partes do sistema, como o ânodo, ou reagir e formar nitretos que, por sua vez, podem depositar-se na superfície do substrato. Este processo é responsável pelo crescimento da camada de nitretos na superfície do cátodo.

e) Adsorção.

A adsorção pode ocorrer de forma direta ou indireta. No mecanismo direto o nitrogênio atômico é obtido pela dissociação das moléculas de nitrogênio ionizado e por íons de nitrogênio e hidrogênio gerados na fase gasosa ao colidirem com a superfície. Alguns átomos são retroespalhados e outros são adsorvidos fisicamente pela rede. No mecanismo indireto os átomos pulverizados reagem com o nitrogênio nas proximidades do cátodo formando Fe_xN . Parte destes compostos redifundem para o substrato onde podem ser adsorvidos. Conseqüentemente o crescimento da camada superficial de nitretos depende, de certa forma, da capacidade da rede cristalina adsorver o nitrogênio.

f) Difusão.

Através de bombardeamento, os átomos da superfície são arrancados, proporcionando vazios interatômicos. Desta forma um grande número de vacâncias e espaços intersticiais migra do núcleo para a superfície. Conseqüentemente a região superficial encontra-se em um estado de alta mobilidade química e vibracional. O efeito cascata, a adsorção, as reações químicas, a difusão associada com a continuidade do momento da partícula incidente, são os mecanismos mais prováveis pelos quais a composição de elementos de segunda, terceira e camadas subseqüentes é alterada. O processo de pulverização sozinho não altera significativamente a composição da camada do topo mas, uma vez alterada a composição da camada, o processo difusivo influirá na composição das camadas inferiores. Com este fato é possível observar como o nitrogênio penetra no substrato durante a descarga. A fase rica em nitrogênio ($FeN-\alpha$) após o início do processo, é reduzido na superfície e o nitrogênio atômico penetra através dos contornos de grão. Conseqüentemente o nitreto de ferro depositado pela retropulverização é adsorvido na superfície ao decompor-se, aumentando assim a concentração de nitrogênio na interface e promovendo um fluxo difusivo desta região para as camadas interiores.

I.3.2 Camadas Obtidas por Nitretação Iônica.

Os processos de nitretação em aços inoxidáveis podem gerar camadas contendo nitretos de ferro ϵ - $Fe_{2-3}N$ e γ' - Fe_4N , chamadas de “camada branca”, na área próxima à superfície e nitretos de cromo. A presença de nitretos de cromo, que são

mais estáveis, reduzem a resistência à corrosão do metal base. Nitretações feitas sob condições controladas e em baixas temperaturas podem ser isentas de nitretos de cromo. A baixas temperaturas é possível formar uma camada com a chamada “fase S”. Recentes investigações ^(26,27,28) mostram que esta camada detectada nos aços inoxidáveis austeníticos possui resistência à corrosão e ao desgaste superior ao aço austenítico não nitretado.

Segundo Marchev ⁽²⁹⁾, a identificação estrutural desta fase está dividida em dois grupos principais: a “austenita expandida” e “tetragonal”. Collins⁽³⁰⁾, Xu⁽³¹⁾, Fewell ⁽³²⁾ e demais autores, defendem a estrutura de austenita expandida (fase S ou γ_N), considerando a superfície nitretada essencialmente como CFC com aumento do parâmetro de rede em função da incorporação de nitrogênio. Já Marchev considera a estrutura formada como tetragonal (fase m). Na figura 13 é possível observar o aço AISI 316 tratado por nitretação a plasma por rádio frequência. A nitretação foi feita com nitrogênio puro (figura 13a) e com mistura gasosa contendo 15% N_2 e 85% H_2 ⁽²⁷⁾.

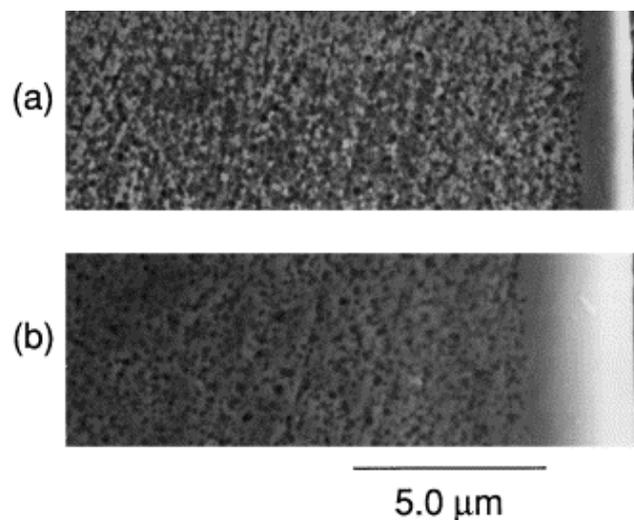


Figura 13: aço AISI 316 tratado por nitretação a plasma por rádio frequência. A região clara representa o contraste entre a resina epóxi e a camada nitretada. a) nitretado com nitrogênio puro; b) nitretado com mistura gasosa contendo 15% N_2 e 85% H_2 ⁽²⁷⁾.

I.4 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR (PVD).

I.4.1 Processo

A. Matthews⁽³³⁾ definiu PAPVD como um nome genérico dado a uma ampla faixa de processos de Deposição Física de Vapor que utilizam o plasma (descarga incandescente) para melhorar as características de um revestimento. O termo também é utilizado para denominar os processos que estavam sujeitos a um alto fluxo de energia antes e durante o processo de deposição. A assistência do plasma em um processo de deposição pode ser realizada independentemente do controle da evaporação ou do monitoramento da pressão do sistema, permitindo a realização de processos de difusão ou recobrimento, sob condições controladas.

Algumas das vantagens da utilização de descargas incandescentes em deposição de filmes são:

- melhor adesão do filme devido à possibilidade de realização de limpeza por *sputtering* e do pré-aquecimento por bombardeamento de íons e partículas neutras da superfície do substrato;
- melhor uniformidade de espessura, através do bombardeamento do filme em crescimento e da capacidade de movimentar o substrato em relação à fonte de vapor durante a deposição;
- a não necessidade de uma etapa de acabamento após a deposição, pois, geralmente, os revestimentos copiam o relevo da superfície;
- controle da estrutura do filme devido ao bombardeamento do filme em crescimento.
- deposição de uma ampla faixa de materiais, incluindo isolantes elétricos;
- controle de taxas de deposição;
- processo não poluente e sem presença de efluentes;
- deposição de filmes com alta pureza através do ambiente em vácuo e da utilização de fontes (alvos) de alta pureza.

Durante a evaporação temos a transformação da superfície sólida em vapor pelo efeito Joule. A evaporação em vácuo é um meio conveniente de se produzir um fluxo de átomos, os quais podem condensar em um substrato e formar um revestimento, como em um processo de PVD.

Há uma variedade de métodos e processos disponíveis para a evaporação de materiais, os quais são geralmente, classificados através do meio de geração de calor utilizado para a formação do vapor, com diversas variações. Existem diferentes métodos de evaporação: resistiva, indutiva, por feixe de elétrons, a arco, a laser. Neste trabalho o método de deposição utilizado foi a evaporação por feixe de elétrons.

No processo é utilizado um filamento, normalmente de tungstênio, o qual é aquecido por uma corrente para produzir elétrons. Temos, então, um canhão de elétrons em uma câmara em baixas pressões na qual o canhão é posicionado, permanecendo com uma pressão menor do que 10^{-4} torr. O feixe é, então, magneticamente defletido e varrido sobre a superfície a ser evaporada.

I.4.2 Camadas Obtidas por Deposição Física de Vapor.

Alguns defeitos podem ser incorporados ao revestimento durante o processo de PVD. Quando um aço revestido de TiN obtido por PVD é exposto em um meio aquoso, o revestimento do material não metálico (TiN) consiste de metais que tem sua reatividade química satisfeita pela interação com outros íons reativos.

Substratos metálicos como o aço e outras ligas, são usualmente constituídos de um metal simples ou por fases intermetálicas que tem a tendência a converterem-se em compostos mais estáveis, como óxidos, por exemplo. Por esta razão, o metal menos ativo irá conectar-se ao substrato mais ativo. Irá ocorrer ataque galvânico localizado na interface substrato/revestimento⁽⁸⁾.

Para minimizar os defeitos em um filme TiN, os parâmetros de deposição precisam ser adequadamente controlados. Existem poucos estudos enfocando a evolução de defeitos colunares com medidas eletroquímicas de curvas de polarização e/ou espectros de impedância.

H. Ushida⁽³⁴⁾ e demais autores realizaram uma série de experimentos para determinar a existência de defeitos nas camadas de TiN obtidas pelos processos de PVD. Eles compararam três diferentes formas de obtenção: evaporação resistiva ativada (ARE – um dos métodos de deposição iônica), sputtering reativo por rádio frequência (RFS) e deposição iônica de vapores (IVD). Como resultado observaram que os depósitos obtidos exibiam estrutura colunar com maior ou menor número de

defeitos. Para os filmes preparados por ARE a corrente crítica de corrosão decaía com o aumento da espessura do filme. Para filmes com uma espessura média de 1,5 μm ocorreu uma tendência de aumento de corrente crítica de corrosão devido a fratura e descolamento da camada tanto para o processo de ARE como IVD.

Segundo Matthews⁽³⁴⁾ é possível identificar diferentes estruturas do filme formado em função da relação de temperatura entre substrato e do íon depositado.

O modelo apresentado por Thornton (figura 14) , apresenta as zonas I, zona T (transição), zona II e zona III, de acordo com a relação T/T_m , onde T é a temperatura do substrato na deposição e T_m é o ponto de fusão do material do filme. Nos filmes duros como TiN, temos altos valores para T_m ($T_{m(\text{TiN})} = 2950^\circ\text{C}$), enquanto que os valores de T são relativamente baixos ($T_{(\text{aços rápidos})} = 550^\circ\text{C}$). Tais valores correspondem a um T/T_m em torno de 0,2 a 0,3 e correspondem as zonas I e T no modelo.

As zonas apresentadas por Thornton⁽³⁵⁾ são as seguintes zonas:

Zona I: ocorre em temperaturas homólogas (T/T_m) muito baixas onde não há difusão superficial. É constituída de colunas com dezenas de nanômetros, separadas por vazios de poucos nanômetros. As colunas que envolvem cristalinidade baixa (com muitos defeitos) normalmente são amorfas. Em filmes mais espessos, esta estrutura é superposta por uma série de cones, com amplos vazios entre eles. Os cones terminam em cúpula na superfície, e o tamanho dessas, aumenta com o aumento da espessura dos filmes.

Zona T: a zona seguinte contém colunas defeituosas similares a zona I. Mas os vazios e cúpulas são ausentes. Está associado aos processos que utilizam fontes auxiliares de energia com a aplicação de uma voltagem que possibilita o bombardeamento do filme em crescimento (bias).

Zona II: ocorre quando temos a relação $T/T_m > 0,3$ ou alta o suficiente para a difusão superficial tornar-se significativa. Consiste de colunas contendo contornos de grão apertados entre si, e com um diâmetro característico, o qual aumenta conforme a relação T/T_m é aumentada. As colunas apresentam certa cristalinidade, têm menor quantidade de defeitos do que nas zonas I e T, e são facetadas na superfície. A estrutura do zona II pode, também, ocorrer em filmes amorfos.

Zona III: a transição para a zona III ocorre em certas ocasiões em que $T/T_m > 0,5$ ou em temperaturas homólogas altas o suficiente, onde o recozimento do filme é levado em consideração durante a deposição. Na zona III há uma maior isotropia ou formação de cristalinos equiaxiais.

Nem sempre é possível identificar as quatro zonas em um dado material. Em particular, a zona III é raramente identificada. A transição de uma zona para outra é sempre abrupta com a variação de temperatura e depende dos parâmetros de obtenção da camada depositada.

A temperatura homóloga é considerada o principal fator determinante da microestrutura dos filmes. A zona I e a zona T são resultantes do resfriamento relativamente rápido, devido a baixas temperaturas do substrato e a baixíssima mobilidade térmica dos materiais adsorvidos. Já as zonas II e III são resultantes de rearranjos sobre o filme ou internamente neste.

Segundo Kadlec⁽³⁶⁾, as microestruturas correspondentes as zonas I e T exibem diferentes propriedades. Na zona I o filme é poroso, apresentando baixos valores de microdureza e baixa refletividade e, geralmente, com tensões residuais trativas.

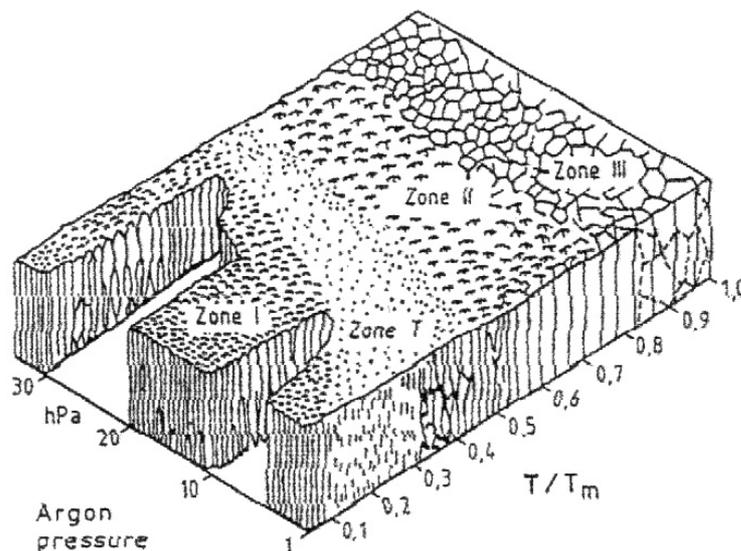


Figura 14: modelo por zonas de Thornton da microestrutura de filmes finos como função da temperatura do substrato e a pressão de argônio no processo. Onde T representa a temperatura do substrato na deposição e T_m a temperatura de fusão do material do filme⁽³⁵⁾.

I.5 CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS

I.5.1 Introdução

Existem diversas técnicas de caracterização de revestimentos. Entre elas pode-se citar algumas como a microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. A primeira tem sua principal aplicação em estudos de morfologia superficial de materiais e a segunda aplica-se em medidas de tamanho de grão, determinação de sistemas cristalinos, estudo de discordâncias e determinação de fases. Outra técnica é a microscopia Auger que auxilia na determinação de composição de revestimentos e localização de interfaces. Um método bastante sofisticado é a microscopia de tunelamento de elétrons utilizada para estudo de reações eletroquímicas “in-sito” de processos envolvendo corrosão, formação de novas fases, nucleação de depósitos, etc.... No entanto, técnicas eletroquímicas são mais amplamente utilizadas no estudo de processos corrosivos.

Nos itens seguintes é feita uma breve explicação das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX), as quais foram utilizadas no presente trabalho. Também será abordado o uso de métodos eletroquímicos em relação ao estudo de resistência à corrosão.

I.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O MEV é um instrumento eletrônico largamente utilizado para estudos de morfologia de materiais. Um feixe de elétrons produzido por um filamento aquecido de tungstênio é acelerado por uma alta tensão e direcionado para o corpo de prova. A tensão usualmente empregada é de 2 a 40 KeV. O feixe de elétrons é controlado por lentes antes de chegar ao corpo de prova. Um detector modula a imagem com uma varredura de feixe de elétrons na superfície do material ⁽³⁷⁾.

O alvo excitado emite diferentes espectros. Tais espectros são oriundos do volume de interação partícula-material, chamado pênula de emissão, cuja dimensão depende da intensidade e do diâmetro do feixe de elétrons incidentes, bem como a composição química do material irradiado.

A figura 14 ilustra o volume de interação de feixe de elétrons com o material e os espectros emitidos ou reemitidos. A interação dos elétrons emitidos com o alvo ocorre por meio de choques inelásticos e elásticos. Os elétrons que sofrem choques inelásticos perdem energia e são absorvidos pelo volume de interação, enquanto que os elétrons que sofrem choques elásticos praticamente não perdem energia e são reemitidos para fora da superfície do alvo. Estes últimos são chamados de elétrons retroespalhados. Quando um elétron se choca inelasticamente com um átomo do alvo, ele excita os elétrons das camadas eletrônicas deste átomo. Neste caso pode-se ter uma ionização do átomo ou apenas uma excitação temporária. No primeiro caso, um elétron excitado recebe energia suficiente para abandonar o átomo, enquanto que no segundo o elétron atinge um nível de energia maior. Sempre que um elétron passa de um nível de energia maior para um nível de energia menor, ele emite um fóton. A ionização dos átomos do alvo é responsável pela emissão de elétrons Auger e elétrons secundários. Assim no volume de interação tem-se os seguintes sinais: elétrons Auger, elétrons secundários, elétrons retroespalhados e fótons de raios-x característicos de cada material.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura utiliza os elétrons secundários e elétrons retroespalhados emitidos. Eles são projetados sobre uma tela reproduzindo a imagem do alvo. De acordo com o tipo de elétrons utilizados, duas imagens eletrônicas podem ser obtidas. As imagens com elétrons secundários apresentam um contraste devido à topografia do corpo de prova. Nas partes mais salientes do material a energia de ionização é maior e, portanto, maior é a quantidade de elétrons absorvidos pelo detector. Esses pontos aparecem mais claros na imagem da tela, ao contrário dos pontos mais profundos. Com elétrons retroespalhados, o sinal mostra essencialmente um contraste de composição química, as fases aparecem mais, ou menos, claras de acordo com a média do número de átomos dos elementos presentes ⁽¹⁷⁾.

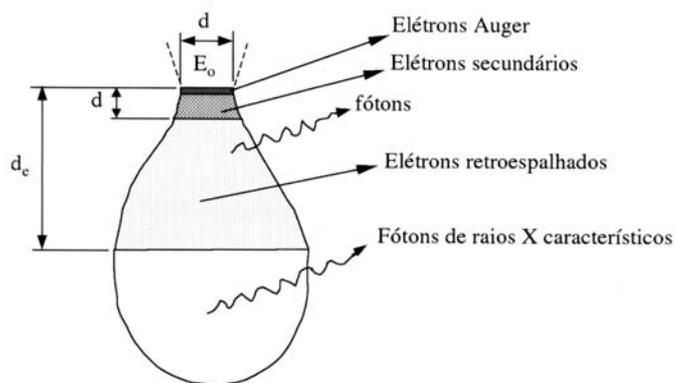


Figura 15: Espectros emitidos pelo volume de interação entre elétrons incidentes e o material⁽¹⁷⁾.

I.5.3 Difração de Raios-X (DRX).

Raios-x são ondas eletromagnéticas e, como tais, acompanhadas por um campo eletromagnético em flutuação periódica. Um elétron de um átomo, influenciado pelos raios-x, é excitado pelo campo elétrico flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e mesmo comprimento de onda que os raios-x incidentes. Assim um elétron dispersa o feixe incidente. As ondas dispersas pelos diversos elétrons do átomo combinam-se, daí pode-se dizer que o átomo difrata a radiação x. A intensidade da dispersão é dependente do número de elétrons no átomo, mas como os elétrons são distribuídos em todo o seu volume, e não em um ponto, a intensidade varia com a direção. Entretanto, em termos de geometria de direção, o átomo é considerado uma fonte pontual de dispersão. Quando um feixe de raios-x atinge um conjunto de átomos cada átomo difrata raios-x.

A difração de raios-x pelos cristais resulta de um processo em que os raios-x são dispersos pelos elétrons dos átomos em mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou Bragg) . Um feixe difratado é produzido por dispersão só quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg, são satisfeitas⁽³⁸⁾.

Na Difração os raios-X que incidem na amostra, são refletidos e recebidos pelo detector de raios-X que produz um espectro da reflexão como mostrado na figura 16.

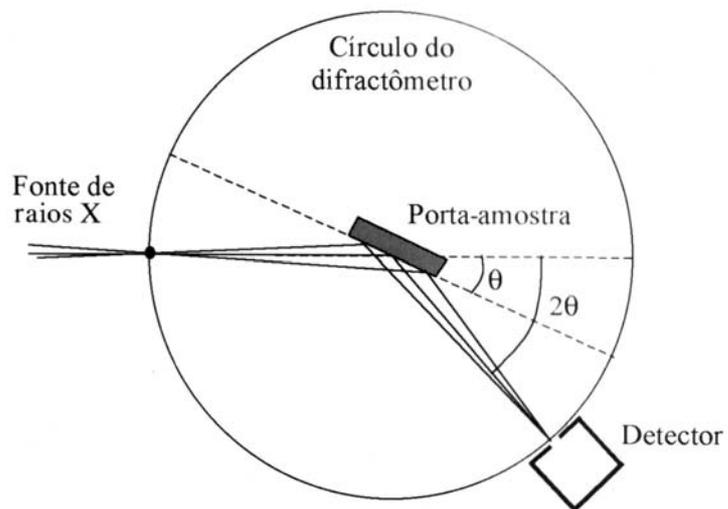


Figura 16: Princípio de funcionamento do difratômetro de raios-X⁽¹⁸⁾.

I.5.4 Métodos Eletroquímicos no Estudo da Corrosão.

HISTÓRICO

A eletroquímica é uma área bem desenvolvida da química com uma série completa de teorias e relações quantitativas. É uma das mais antigas especialidades da físico-química clássica e tem origem na metade do século dezanove.

Durante décadas os mecanismos e a dinâmica dos processos de transferência de elétrons têm sido estudados por numerosos grupos do mundo científico. Isto tem sido possível pela aplicação da teoria do estado de transição (figura 1) para o processo cinético e eletroquímico. Como resultado, a cinética e o processo de transferência de elétrons podem ser caracterizados quantitativamente⁽³⁹⁾.

O uso de células galvânicas para medir a concentração de uma espécie eletroativa desenvolveu, mais tarde, um grande número de outros métodos eletroquímicos. Em parte foi porque medidas potenciométricas de concentrações iônicas exigiram o desenvolvimento da termodinâmica e, em particular, sua aplicação para o fenômeno eletroquímico. O trabalho de J. Willard Gibbs em 1870 propiciou a fundamentação para a potenciometria. Entretanto a base real foi o desenvolvimento da bem conhecida equação de Nernst, uma década mais tarde. Com a relação quantitativa entre potencial e as concentrações das espécies eletroativas, o método foi logo aplicado para a detecção de um ponto de equivalência da titulação envolvendo as reações de oxidação e redução. As medidas potenciodinâmicas têm base nas relações termodinâmicas e, mais particularmente, a equação de Nerst que liga potencial à concentração da espécie eletroativa⁽⁴⁰⁾.

Com a formulação das leis da eletrólise por Michel Faraday em 1834, foram estabelecidas as bases para relacionar corrente de eletrólise com as quantidades químicas. Apesar do conceito de eletrólise ser conhecido anteriormente, sua utilidade em termos de análise química dependeu da relação quantitativa entre corrente e equivalentes da substância. Como uma corrente de eletrólise sempre necessita de transferência de massa, a formulação de Fick feita para a difusão foi um importante evento no desenvolvimento das relações quantitativas. Com as leis de eletrólise estabelecidas, o Professor Heyrovsky combinou-as de forma a obter um

método analítico prático, chamado polarografia. O eletrodo de mercúrio tornou-se parte importante para a efetividade desta técnica.

A voltametria do eletrodo sólido tem sido praticada desde a descoberta da polarografia. Com a instrumentação eletrônica, os princípios de voltametria e voltametria cíclica foram desenvolvidos ⁽⁴¹⁾.

Os diferentes ensaios eletroquímicos são utilizados para: estudo do processo corrosivo; indicação do sistema metal-meio mais adequado; determinação do valor protetor de revestimentos; controle no processo de fabricação de um material adequado para um determinado fim; determinação do efeito do processo de fabricação, das impurezas ou elemento de liga, do tratamento térmico e mecânico e do estado superficial sobre o comportamento químico do material metálico.

As técnicas eletroquímicas não deixam de ser ensaios acelerados, porém artifícios elaborados permitem a identificação do comportamento do material frente ao meio cada vez mais com maior precisão.

I.5.4.1 Voltametria Cíclica.

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que utiliza-se da polarização do eletrodo, em uma varredura triangular de potenciais. Através desta técnica é possível estudar a natureza eletroquímica de processos, bem como as reações de transferência de elétrons.

Polarizar um eletrodo consiste na aplicação de um potencial controlado ao material em estudo, imerso em meio cuja interação se deseja estudar, medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado. O objetivo é alterar o potencial de corrosão, polarizando o sistema e, conseqüentemente, modificando a velocidade das reações anódica e catódica que participam do processo corrosivo.

No processo a potencial controlado, as curvas de polarização podem ser divididas em: potenciocinética, onde ocorre uma variação contínua de potencial em função do tempo e potencioestática, onde a variação do potencial é gradual, medindo-se a corrente correspondente ponto a ponto após sua estabilização ou um tempo pré determinado.

Um potencial controlado é mantido entre eletrodo de trabalho e de referência, aplicando-se uma diferença de potencial no sistema eletrodo de trabalho e contra-

eletrodo através de uma fonte externa (potenciostato). A corrente que circula no sistema é proporcional ao potencial aplicado. A curva I-V obtida após a varredura de potencial fornece uma indicação sobre a resistência do revestimento à passagem de corrente. Quanto mais alto for o potencial correspondente ao aparecimento de uma corrente elétrica, melhor será o sistema.

Este método se diferencia da medida do potencial de corrosão por se afastar da situação de equilíbrio, já que o sistema é polarizado, ou seja, sofre a aplicação de uma sobretensão.

Outra maneira de se obter uma curva de polarização é através do controle da corrente, registrando os valores de potencial. Neste processo, a curva obtida pode ser galvanostática (variação descontínua em função do tempo) ou galvanocinética (variação contínua em relação ao tempo)⁽⁴²⁾.

Em uma polarização cíclica ou voltametria cíclica o sentido da varredura de potenciais irá depender do objetivo do estudo e do meio eletrolítico empregado. Para análise de potenciais de deposição e dissolução de revestimentos eletrodepositados, o potencial é variado desde valores mais positivos até valores mais negativos (varredura catódica), então ao chegar a um potencial de vértice a varredura retorna com a variação do potencial de valores mais negativos para valores mais positivos (varredura anódica). A partir dos picos de redução catódica é possível identificar os potenciais de deposição dos elementos contidos em solução iônica e através dos picos de oxidação anódica, os seus potenciais de dissolução. No entanto, a técnica por si só não fornece informações precisas a respeito de qual elemento está sendo depositado ou dissolvido, no caso de ligas eletrodepositadas - por exemplo, sendo necessário fazer uso de outras técnicas de análise como ferramentas de apoio ao estudo.

Quando o objetivo é o estudo do comportamento de resistência à corrosão de um dado revestimento frente ao meio, a variação de potenciais é feita de forma inversa, iniciando-se pela varredura anódica até o potencial de vértice e retornando com a varredura catódica. Neste caso, é importante observar a histerese entre varredura anódica e catódica, que será proporcional à degradação sofrida pelo eletrodo de trabalho. Quando o recobrimento não apresenta comportamento ativo no meio eletrolítico em que está inserido, as varreduras se sobrepõem, desde que o sistema seja controlado apenas por transporte de massa. Se houver controle por difusão, não ocorre sobreposição.

I.5.4.2 Revisão do Uso de Estudos Eletroquímicos na Análise de Resistência a Corrosão em Camadas Duras.

Os estudos de resistência à corrosão de filmes obtidos pelos chamados processos de “revestimento a seco” tiveram seu desenvolvimento a partir do início dos anos 90 - inicialmente em aços carbono e mais recentemente em aços inoxidáveis. Alguns autores empregaram técnicas eletroquímicas para analisar os revestimentos obtidos através destes tratamentos, fazendo uma correlação entre a melhora de propriedades tribológicas e a resistência à corrosão. Os principais meios eletrolíticos empregados foram aqueles contendo íons cloreto e meios que simulam condições do organismo humano.

Lei, Bordji e Raimondi^(10,43,44) estudaram características de biocompatibilidade de camadas duras. Lei⁽¹⁰⁾ e demais autores realizaram curvas de voltametria cíclica em solução de Ringe (NaCl, KCl e CaCl) com pH variando entre 3,2 e 7,2 para testar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 321 e AISI 316L. Esses aços foram endurecidos pelo processo de nitretação iônica na temperatura de 380°C, havendo formação da fase γ_N . Para os valores de pH de 5,5 e 7,2 não foi observada corrosão por pite nas amostras tratadas. Para o pH de 3,5 o potencial de pite aumentou em 500 mV para o aço AISI 321 e em 600 mV para o aço AISI 316L, em relação à peça não tratada. Bordji⁽⁴³⁾ analisou o aço inoxidável AISI 316 L após três diferentes tratamentos superficiais: implantação de nitrogênio por descarga iridiscente, aço inoxidável cementado por bombardeamento iônico em temperatura de 200°C e atmosfera argônio-CH₄ e nitretação a plasma com temperatura em torno de 400°C e atmosfera N₂-H₂. Em relação à dureza, desgaste e resistência à corrosão, todos três tratamentos conferiram uma melhora ao substrato. No entanto, em estudos feitos com culturas de fibroblastos e osteoblastos, o aço nitretado a plasma apresentou uma baixa citocompatibilidade, provavelmente devido à dissolução parcial de nitrogênio atômico no meio de cultura. Já os processos de implantação iônica e cementação não alteraram as características de biocompatibilidade do substrato. Raimondi⁽⁴⁴⁾, realizou estudos “in-vivo” de revestimentos de TiN sobre prótese de cabeça de fêmur constituída pela liga Ti6Al4V. Os testes demonstraram que a fraca adesão do revestimento resultou em fragmentação da camada, não sendo esta adequada para aplicação em mecanismos “in-vivo”.

Flies e Kliauga^(45,46), em publicações recentes, desenvolveram trabalhos com aços inoxidáveis nitretados a plasma em diferentes temperaturas. Flies⁽⁴⁵⁾ utilizou aços inoxidáveis AISI 321 e AISI 431 para o processo de nitretação a plasma em mistura gasosa N_2-H_2 nas temperaturas de 585°C e 440°C. Através de estudos por espectrometria de emissão ótica foi encontrado um acúmulo de carbono na região de transição entre a camada nitretada e o substrato. O estudo de resistência à corrosão foi feito em meio Na_2SO_4 0,05M através de curvas de polarização anódica potenciodinâmicas. Os resultados mostraram uma pequena redução das propriedades anticorrosivas para a região mais próxima à superfície (camada de nitretos) e um decréscimo bastante acentuado para as regiões mais profundas (zona de difusão). Segundo os autores, isso deve-se, provavelmente, ao acúmulo de carbono no contorno de grão em forma de carbetos de Cr. Kliauga⁽⁴⁶⁾ investigou o efeito da temperatura de nitretação a plasma em aço inoxidável duplex X2 CrNiMoN 22 5 3, discutindo a influência da temperatura em termos de distribuição de nitrogênio entre camada nitretada e o seio do material. Foram utilizadas as temperaturas de 350°C e 400°C com mistura gasosa de $1H_2:2N_2$ para o processo de nitretação a plasma. O estudo de resistência à corrosão foi feito por curvas de polarização anódica em meio NaCl 3,5%. Constatou-se uma melhora na dureza, módulo de elasticidade, resistência ao desgaste e coeficiente de fricção para as amostras nitretadas. No entanto, as amostras tratadas na temperatura de 400°C apresentaram perda da resistência à corrosão por pite, enquanto que as amostras obtidas a 350°C mantiveram esta propriedade quase inalterada.

Diversos trabalhos foram desenvolvidos^(4,7,8,12,47) sobre revestimentos TiN em diferentes substratos. Aspectos como porosidade do revestimento, sistemas de multicamadas para minimização de falhas e poros nas camadas obtidos e, conseqüentemente melhorar a resistência à corrosão do sistema substrato/revestimento, bem como o uso de intercamada de Ti e a influência de tensões residuais foram enfocados por estes autores.

Tato⁽⁷⁾ e outros estudaram o efeito da porosidade de revestimentos obtidos via PVD sobre latão. Foi feita uma comparação entre o metal não revestido, o metal revestido com Ti, o metal revestido com TiN e o metal revestido com Ti/TiN. Uma primeira aproximação foi feita através da comparação da resistência de polarização

do substrato revestido e não revestido submetido a um potencial constante. Outra aproximação foi feita através da comparação da corrente máxima observada durante a dissolução do substrato de latão na presença e na ausência do revestimento. O terceiro método usou espectroscopia de impedância eletroquímica para determinar a resistência de polarização do substrato revestido e não revestido. A menor porosidade foi encontrada para o sistema Ti/TiN sobre o latão.

Rudenja⁽⁴⁷⁾ e outros estudaram a resistência à corrosão, em solução de ácido clorídrico (HCl), de revestimentos TiN obtidos por deposição a arco sobre aço AISI 304 nitretado. Foi observado que a pré-nitretação confere ao metal uma elevada resistência à corrosão devido à formação de um filme passivo na superfície.

A resistência à corrosão de aço carbono revestido com sistema de camadas simples e multi-camadas de TiN e CrN foram estudadas por Liu⁽⁸⁾ e demais autores. Os revestimentos foram obtidos por PAPVD (deposição física de vapores assistida por plasma) com feixe de elétrons. As camadas simples receberam uma intercâmara de Ti. Os revestimentos de multicamadas foram obtidos por quatro corridas seqüenciais do procedimento usado na deposição de camadas simples. A avaliação da resistência à corrosão foi feita em meio NaCl 0,5 N por medidas de potencial de corrosão e corrente ao longo do tempo de imersão, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As camadas simples tiveram processo de dissolução do substrato comandado pelas reações ocorridas através de poros existentes. Já as multicamadas apresentaram um período de dissolução bastante reduzido, seguido por regime passivo - provavelmente porque os poros tenham sido bloqueados por produtos de corrosão. A aplicação do sistema de multicamadas apresentou uma melhora na resistência à corrosão, não somente pelo aumento de espessura mas por sua microestrutura e composição de fases. Entre elas, os revestimentos CrN apresentaram uma resistência à corrosão superior aos revestimentos TiN, com uma estrutura densa (não colunar) que continha a mistura de três fases: Cr (CCC), Cr₂N (hexagonal e CrN (CFC).

Rossi⁽⁴⁾ e colaboradores estudaram a combinação dos fenômenos corrosão-desgaste. Revestimentos TiN com e sem intercâmara de Ti e revestimentos (Ti,Cr)N sobre aço inoxidável AISI 304 foram testados sob diferentes condições de desgaste em meio NaCl. Os resultados foram analisados em função da textura do filme e da tensão residual causada pelo processo de PVD. A camada (Ti,Cr)N que possui uma

resistência à corrosão intrínseca superior aos demais sistemas, apresentou uma perda nas propriedades anti-corrosivas, provavelmente devido à elevada tensão residual da camada quando comparada com o revestimento TiN, tornando o revestimento mais fragilizado e com menor aderência ao substrato. Os revestimentos Ti/TiN apresentaram um melhor desempenho à corrosão, o que pode ser explicado pela melhor adesão do revestimento, promovida pela intercamada de Ti. Esta intercamada ainda auxiliou na redução da tensão residual do revestimento.

Dong⁽¹²⁾ e demais autores testaram a resistência à corrosão de camadas duplex. Foram utilizados ensaios de polarização anódica e medidas de potencial de corrosão em circuito aberto para investigar o desempenho frente ao meio corrosivo dos revestimentos TiN, CrN, e (Ti,Al)N obtidos por deposição física de vapores em aço baixa liga En40B nitretado a plasma. A nitretação a plasma foi feita em atmosfera de (NH₃) a pressão de 3 mbar. O revestimento PVD foi obtido pelo processo de deposição iônica. Os resultados demonstraram que para os três tipos de revestimentos duplex obtidos, houve uma melhora na resistência à corrosão quando comparados ao aço somente nitretado ou somente recoberto por PVD. O aumento da resistência à corrosão ocorreu na seguinte ordem: TiN/aço nitretado, CrN/aço nitretado e (Ti,Al)N/aço nitretado.

II – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1 PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DOS REVESTIMENTOS

II.1.1 Substrato – Aço Inoxidável AISI 316 L.

O metal base para o estudo desenvolvido foi o aço inoxidável austenítico AISI 316 L que caracteriza-se por uma boa resistência à corrosão. É um aço cromo-níquel-molibdênio austenítico com baixo teor de carbono, não sendo passível de endurecimento por tratamento térmico. Possui os melhores resultados de resistência à corrosão no estado solubilizado e com superfície finamente polida.

Na tabela abaixo segue a composição química de um aço austenítico AISI 316 L previsto na Norma e a composição do aço usado como substrato para este estudo.

Tabela (1) – Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
	máx	máx	máx	máx	máx			
Analisado %	0,02	1,88	0,03	0,026	0,36	17,49	12,26	2,52
Norma %	0,03	2,00	0,045	0,030	1,00	16,0 a 18,5	11,5 a 14,5	2,13

II.1.2 Pré-tratamento do Substrato.

As amostras de aço inoxidável AISI 316 L foram inicialmente solubilizadas em temperatura de 1100 °C durante uma hora em atmosfera normal e resfriadas rapidamente. Esta primeira etapa de pré-tratamento do material teve por objetivo garantir uma estrutura austenítica a temperatura ambiente e evitar a precipitação da fase $(FeCr)_4C$ nos contornos de grãos, o que poderia provocar uma corrosão intergranular do aço.

Após remoção de carepas resultantes do processo de solubilização, por lixamento grosseiro, as amostras eram novamente lixadas mecanicamente nas granulometrias 240, 320, 400, 600, 900 e 1200. Posteriormente eram polidas em

pasta de diamante de 4 μm e 1 μm e colocadas em acetona com agitação ultra-sônica por 20 minutos.

II.1.3 Obtenção das Camadas.

As amostras nitretadas foram obtidas em equipamento de Nitretação Iônica construído no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF-DEMET) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (figura 17). Este equipamento é constituído, basicamente, de uma câmara, cilindros de gases, bomba de vácuo, fonte de potência e instrumentação de controle e medição. O controle de temperatura foi feito através de um termopar tipo K Cromel-Alumel conectado a uma amostra que atua como padrão de temperatura.

O processo de recobrimento foi feito com variação de temperatura e mistura gasosa. As temperaturas usadas foram de 375°C e 400°C, o tempo foi de 4 horas com misturas gasosas de 76% N₂ e 5 % N₂ e balanço de hidrogênio (em volume).

Inicialmente as amostras pré-tratadas foram colocadas na câmara de nitretação sob vácuo 0,08 mbar. Uma mistura gasosa de argônio/hidrogênio foi introduzida na câmara na proporção 30% e 70% (em volume), respectivamente, pressão de 1 mbar, durante 30 minutos a 150° C para ser efetuada a limpeza física (*sputtering*), eliminando óxidos e sujidades.

Com a introdução da mistura de Ar/H₂, foi aplicado ao sistema uma diferença de potencial entre o ânodo (câmara) e o cátodo (corpo de prova) para elevação da temperatura, criando-se um plasma na região catódica.

Tabela (2) : Parâmetros de obtenção das camadas nitretadas a plasma.

Amostra	Mistura de gases	Temperatura (°C)	Tensão média aplicada (V)	Corrente média medida (A)
316LNIT1	5% N ₂ e 95% H ₂	375	385	0,28
316LNIT2	5%N ₂ e 95% H ₂	400	524	0,32
316LNIT3	76% N ₂ e 24% H ₂	400	296	0,48

O tratamento feito com temperatura de 375°C e mistura gasosa de 76% N₂ e 24% H₂ apresentou resultado semelhante ao obtido no tratamento feito com mesma mistura gasosa e temperatura de 400°C.

Após *sputtering*, as amostras foram nitretadas seguindo três parâmetros como descrito na tabela 2.



Figura 17: Equipamento de nitretação iônica

As amostras limpas por *sputtering* foram aquecidas até a temperatura desejada de nitretação e a pressão elevada gradualmente até o valor de 5 mbar. Na câmara foi introduzida a mistura nitretante e mantida a pressão constante pelo tempo de 4 horas. Ao término do processo de nitretação a peça foi resfriada sob atmosfera de plasma até 150°C.

A obtenção de camadas por deposição física de vapores assistida por plasma (PAPVD) foi feita em equipamento industrial. O recobrimento foi realizado em linha de produção, segundo os parâmetros utilizados pela empresa.

Os corpos de prova estudados apresentavam diferentes recobrimentos, conforme a tabela 3.

Tabela (3): Tipos de revestimentos dos corpos de prova estudados.

Referência	Recobrimento
1) 316L	Aço AISI 316L não revestido.
2) 316LNIT1	Camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂
3) 316LNIT2	Camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂
4) 316LNIT3	Camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N ₂ -24%H ₂
5) 316LPVD	Aço AISI 316 L revestido com camada de Ti/TiN via PAPVD.
6) NIT1PVD	Amostra 316LNIT1 com revestimento de Ti/TiN via PAPVD (camada duplex).
7) NIT2PVD	Amostra 316LNIT2 com revestimento de Ti/TiN via PAPVD (camada duplex).
8) NIT3PVD	Camada nitretada a plasma a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N ₂ -24%H ₂ e revestimento de Ti/TiN via PAPVD. (camada duplex).

II.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

II.2.1 Análise por Microscopia.

A análise microscópica das amostras foi feita por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura. Para a primeira análise foi utilizado um microscópio ótico da marca Olympus PMG3. Para a microscopia eletrônica de varredura utilizou-se equipamento Philips XL20 com sistema computacional de aquisição de imagem.

As amostras estudadas foram observadas de topo para identificação da morfologia superficial e em corte transversal para observação da camada de revestimentos. A análise feita antes e após os ensaios de voltametria cíclica e corrosão acelerada teve por objetivo demonstrar o efeito do meio corrosivo sobre a amostra e a modificação sofrida pelo revestimento, em especial, na identificação do tipo e corrosão sofrida pelo material e o grau de deteriorização da peça.

As amostras analisadas em corte transversal receberam anteparo de cobre como reforço para serem seccionadas, embutidas e lixadas mecanicamente nas granulometrias 240, 320, 400, 600, 900 e 1200 e, posteriormente, foram polidas em pasta de diamante de 4 μ m e 1 μ m.

II.2.2 Medidas de Rugosidade Superficial.

As medidas de rugosidade superficial foram realizadas em equipamento aferido - rugosímetro da marca Mahr Perthen. As amostras foram fixadas em uma morsa e a distância percorrida sobre a peça, durante o ensaio, foi de 5,6 mm. Com a utilização do perfil 1, foram realizadas 3 medidas por peça, sendo que o valor final representa uma média dos 3 valores obtidos para cada condição.

A avaliação de rugosidade superficial é uma ferramenta auxiliar no monitoramento das modificações superficiais sofridas pelas amostras em função dos processos a que são submetidas. Assim, a rugosidade superficial foi avaliada inicialmente para a amostra na condição somente polida, sem tratamento termoquímico ou deposição de nitreto e, posteriormente, para as amostras que foram submetidas ao processo de aquecimento e bombardeamento iônico nos tratamentos de nitretação iônica e recobrimento via PAPVD.

II.2.3 Medidas de Dureza Superficial.

Para a avaliação de dureza das camadas foi utilizada a técnica de nanodureza. Esta técnica consiste na aplicação gradual de uma carga progressiva, onde o indentador vai penetrando de forma lenta na superfície da peça. Essa técnica permite obter-se um valores de dureza de camadas finas com uma menor interferência do substrato.

As medidas foram realizadas em um Sistema de Medida de Microdureza FISCHERSCOPE HV 100, acoplado a um microcomputador. Os dados obtidos sofreram uma correção de ponta ISE através de um programa que fornece a dureza média da amostra. A carga utilizada foi de 25 mN e indentador do tipo Vickers. A profundidade máxima atingida pelo indentador foi de 0,5 μm .

II.2.4 Identificação das Fases por Difração de Raios-X.

As amostras foram analisados em equipamento Philips X-PERT MPT. A radiação usada foi de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e passo de 0,02. Os difratogramas foram registrados no intervalo de de $30^\circ < 2\theta < 100^\circ$. Foram identificadas as fases presentes no aço não tratado, no aço nitretado a plasma nas três diferentes condições e o aço recoberto com Ti/TiN via PAPVD com e sem nitretação prévia. Também o substrato não tratado foi avaliado.

II.2.5 Medidas Eletroquímicas por Voltametria Cíclica.

II.2.5.1 Soluções Eletrolíticas.

Foram empregados dois diferentes meios para os ensaios eletroquímicos. A solução de NaCl com concentração 3,5% foi escolhida por simular um ambiente marinho e a solução Na_2SO_4 com concentração 0,05 M + NaCl 3,5% foi escolhida para o estudo da corrosão por pite do aço sem a presença de frestas. Nesta segunda solução tem-se dois fatores importantes – a presença do íon SO_4^{2-} que atua como inibidor na superfície do aço e a redução de íons Cl^- diminuindo a agressividade do eletrólito na superfície da peça.

A preparação das soluções foi feita com reagentes PA e água destilada e deionizada. A solução NaCl 0,6 M foi usada com pH 6. Para a solução Na₂SO₄ + NaCl foi seguido o seguinte procedimento:

- ⇒ Preparação da solução Na₂SO₄ com concentração 0,05 M e acidificada com H₂SO₄ até pH 3 (solução A);
- ⇒ Preparação da solução NaCl com concentração 0,6 M e pH 6 (solução B);
- ⇒ Mistura de 200mL da solução A (Na₂SO₄ 0,05M) com 40 mL da solução B (NaCl 0,6 M) solução C, cujo pH foi de 3,2.

Além da utilização da solução C para estudo de corrosão por pite, também foi necessário passivar a superfície da amostra em uma solução contendo HNO₃ e Na₂Cr₂O₇ durante 2 horas em temperatura ambiente.

II.2.5.2 Células

As células eletrolíticas utilizadas nos ensaios possuíam configuração de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho era o aço na condição revestida e não revestida, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE). Todos os potenciais do texto referem-se ao eletrodo SCE.

A célula de trabalho era constituída de um compartimento cilíndrico de acrílico (figura 18) com diâmetro de 100 mm e comprimento de 120 mm, possuindo abertura lateral para encaixe do corpo de prova e abertura na parte superior para entrada do eletrodo de referência e contra-eletrodo.

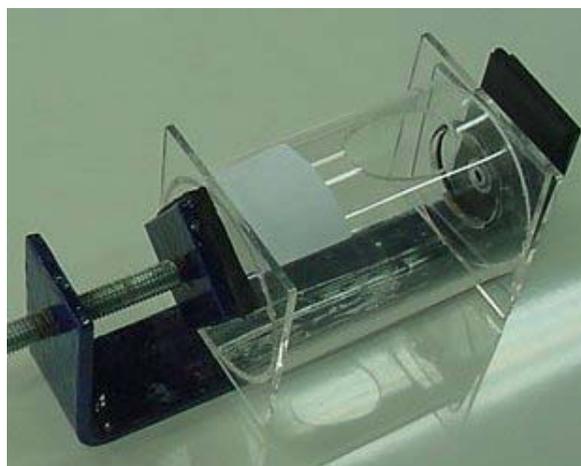


Figura 18: Célula de trabalho em acrílico, usada nos ensaios eletroquímicos.

II.2.5.3 Ensaio Eletroquímico

O método eletroquímico usado neste estudo foi a voltametria cíclica (VC). As curvas de VC foram realizadas num potenciostato EG&G PAR 273A acoplado a um micro computador (figura 19). A faixa de potenciais abrangida foi de 100 mV abaixo do potencial de corrosão até 1600 mV e retornando ao ponto inicial. A velocidade de varredura adotada foi de 1 mVs^{-1} . Todos os ensaios foram feitos em temperatura ambiente, após imersão inicial de 15 minutos na solução de análise para estabilização do potencial.

Os ensaios tiveram como objetivo avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos e do metal não revestido frente à solução eletrolítica empregada como meio corrosivo.



Figura 19: Galvanostato/potenciostato modelo EG&G PAR 273A usado em testes de voltametria cíclica.

II.2.5.4 Ensaio de Corrosão Acelerada.

Os ensaios de corrosão acelerada foram realizados em câmara de névoa salina segundo a norma ASTM - B117 (NBR 8094), onde os parâmetros observados foram os seguintes:

- Temperatura da câmara: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Pressão de ar : mínima de $0,7 \text{ kgf/cm}^2$ e máxima de $1,4 \text{ kgf.cm}^{-2}$.
- Concentração de NaCl: $50 \pm 5 \text{ g.L}^{-1}$;
- pH da solução: entre 6,5 e 7,2;
- Condensação para 80 cm^2 : $1,5 \pm 0,5 \text{ mL.h}^{-1}$;
- Posição das amostras em relação a posição vertical: 30° ;

- Capacidade interna da câmara: 680 L.

A avaliação do grau de corrosão da superfície foi feita com uma escala gradual crescente de área atacada – desde o surgimento de pontos de corrosão até a corrosão completa da superfície ao longo do tempo de ensaio.

III – RESULTADOS E DISCUSSÕES.

III.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

A micrografia da figura 20 apresenta a morfologia superficial da amostra nitretada por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT1). Esta amostra apresenta uma distorção superficial do metal base com o aparecimento do contorno de grão, em uma estrutura característica do aço austenítico. O mesmo é observado para as amostras 316LNIT2 e 316LNIT3, figuras 21 e 22 respectivamente, que foram tratadas pelo processo de nitretação iônica. Comparando-se as amostras tratadas na mesma mistura gasosa de 5%N₂-95%H₂, mas com temperaturas diferentes (375°C e 400°C), é possível verificar que ambas apresentam morfologia superficial similar, com contorno de grão bem marcado, embora nenhum ataque metalográfico tenha sido feito (figura 20 e 21). Já para a peça 316LNIT3 (figura 22), tratada com mistura gasosa de 76%N₂-24%H₂ e temperatura de 400°C, a superfície apresenta uma distorção maior quando comparada às demais amostras. A distorção se torna bastante evidente principalmente nos contornos de grão e nos planos de clivagem. Para efeito comparativo é possível observar o aço com superfície polida (figura 23), sendo esta a condição inicial do substrato. Observa-se que a variação dos parâmetros do processo causou um efeito diferenciado na morfologia superficial da peça, havendo um aumento das distorções na morfologia do metal com o aumento da temperatura e do teor de N₂ mistura gasosa.

Alguns estudos sobre nitretação a plasma em baixas temperaturas, apontam mudanças na área nitretada. Trabalhos realizados^(43,49) mostram que o relevo na microestrutura de aços inoxidáveis austeníticos, após processo de nitretação, desaparece quando as amostras são aquecidas a 550°C por 2 horas. As causas destas distorções são atribuídas ao processo em si, podendo este microrelevo também significar uma corrosão localizada induzida.

Considerando-se o processo de formação da camada nitretada, onde ocorre introdução de nitrogênio na camada próxima à superfície com a distorção da estrutura cristalina da peça, associado ao fenômeno de pulverização e

retropulverização dos átomos da superfície, é esperado que o processo em si cause alterações superficiais. Além disto, a possibilidade de formação de nitretos que tendem a se localizar em regiões energeticamente favoráveis, ou seja, em contornos de grão e possíveis falhas da estrutura, colaboram para a alteração superficial da peça. Além disso, no processo de preparação da amostra, tem-se o bombardeamento iônico com mistura gasosa contendo argônio – moléculas maiores que ao chocarem-se contra o substrato fazem a limpeza por processo mecânico.

Para as amostras revestidas com Ti/TiN via PAPVD (figuras de 24 a 27), é possível verificar que o recobrimento não nivelou o substrato, mas seguiu a forma da superfície, deixando aparente o relevo que a peça apresentava antes de ser recoberto via PAPVD. Isso indica, que o tratamento não causou transformações profundas a ponto de modificar completamente a morfologia superficial da peça. A amostra 316LPVD (figura 24) apresenta superfície suavizada, seguindo o acabamento polido do substrato. Já para as amostras NIT1PVD (figura 25) e NIT2PVD (figura 26) observa-se os microrelevos revelados no substrato após nitretação iônica, indicando que novamente a camada de topo seguiu a morfologia do substrato. Na figura 27 (NIT3PVD) observa-se o recobrimento superficial com algumas trincas.

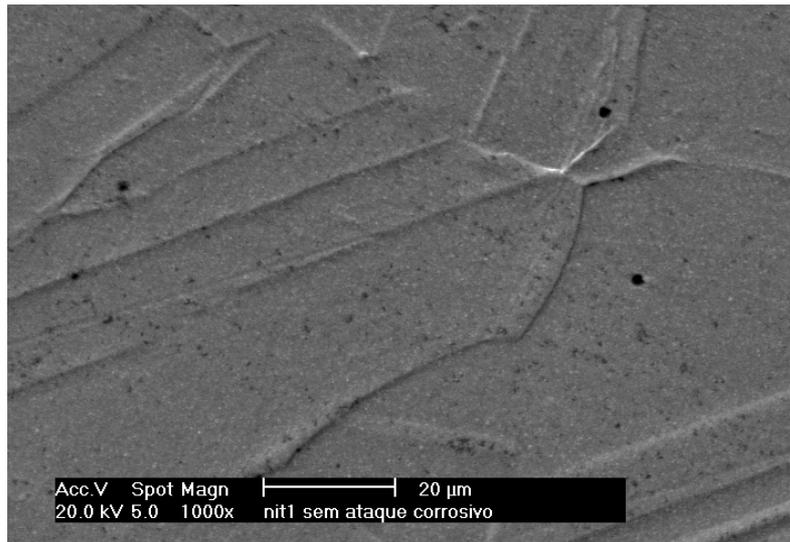


Figura 20: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT1).

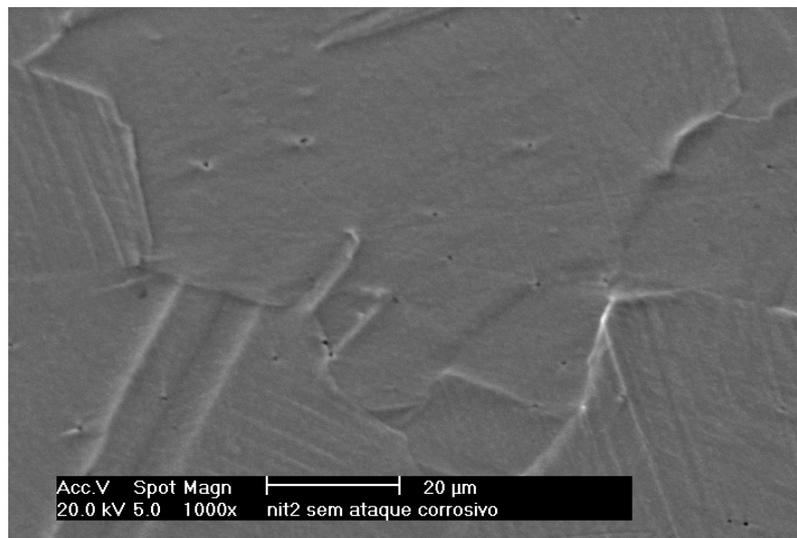


Figura 21: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT2).

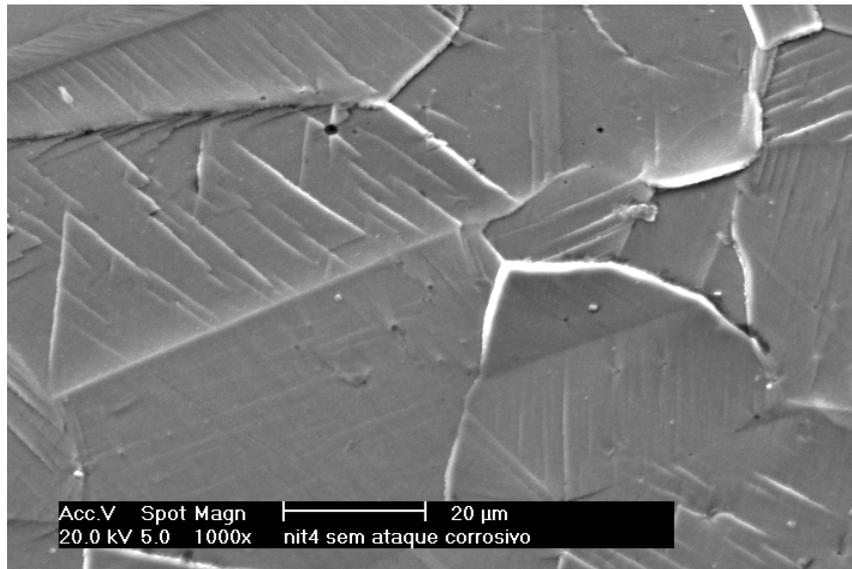


Figura 22: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ (316LNIT3).

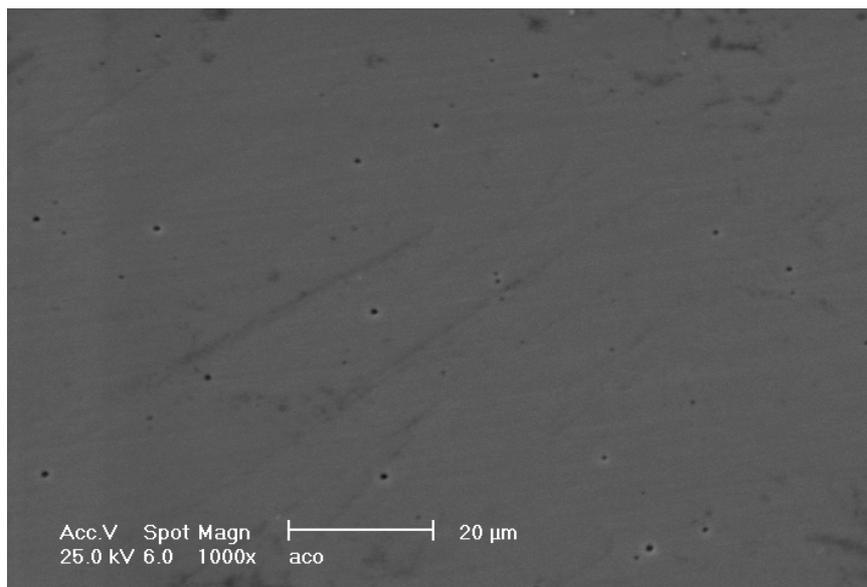


Figura 23: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço não tratado - acabamento superficial com polimento em pasta de diamante 1μm. Superfície padrão para obtenção dos revestimentos.

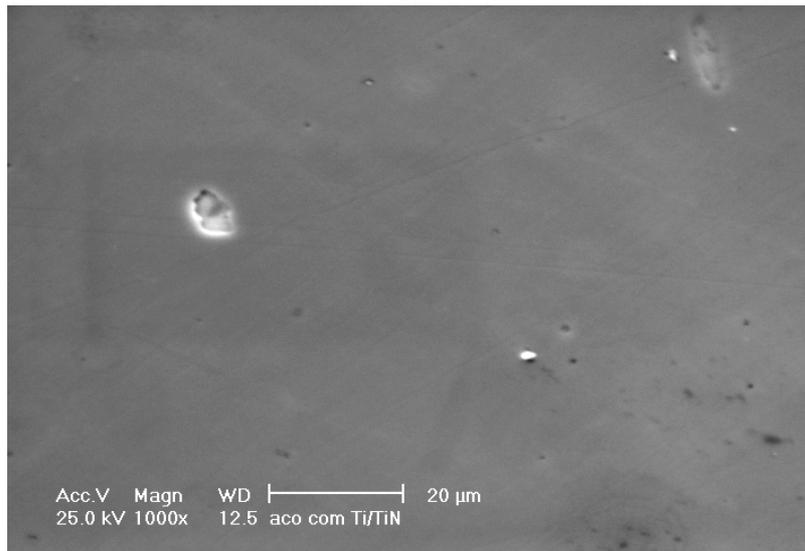


Figura 24: Micrografia de topo, obtida no MEV, da amostra de aço revestida com Ti/TiN via PAPVD (316LPVD).

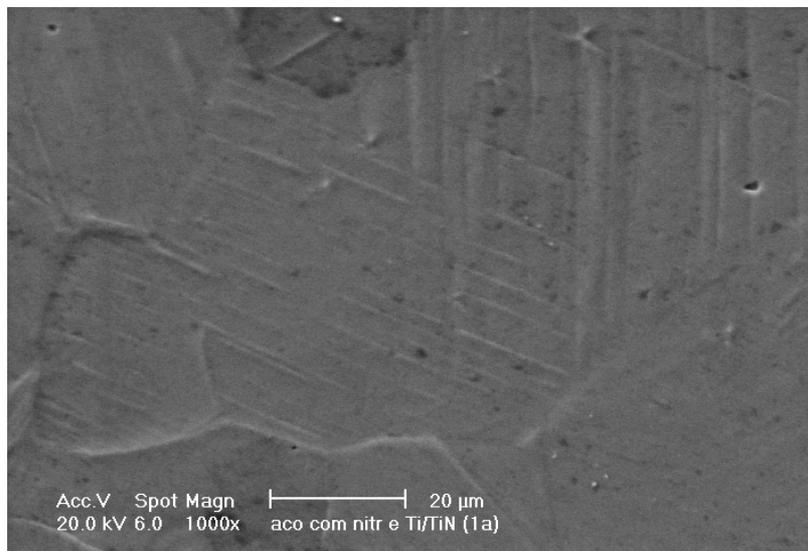


Figura 25 : Micrografia de topo do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e revestido com Ti/TiN via PAPVD (NIT1PVD).

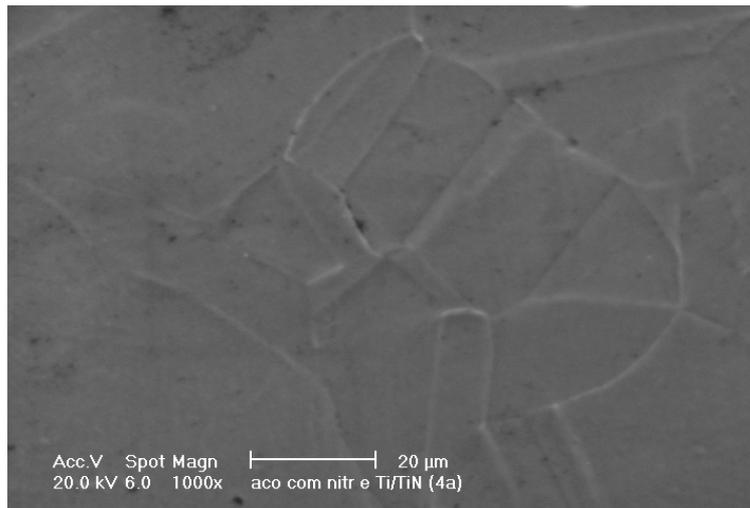


Figura 26: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e revestido com Ti/TiN via PAPVD (NIT2PVD).

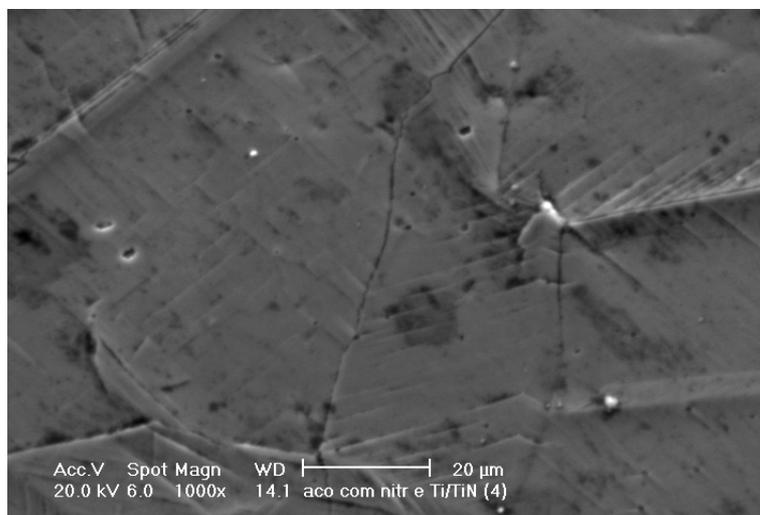


Figura 27: Micrografia de topo, obtida no MEV, do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ e revestido com Ti/TiN via PAPVD e revestido com Ti/TiN via PAPVD (NIT3PVD).

III.2 ESPESSURA DE CAMADA.

Na tabela 4 estão listados os valores de espessura das camadas obtidos pelo processo de nitretação iônica. Verifica-se que o aumento de temperatura e do teor de N₂ na mistura gasosa favoreceram o crescimento da camada, tornando o processo mais efetivo em relação à obtenção do revestimento. Assim, para a maior temperatura e maior teor de N₂ na mistura, obteve-se a maior espessura de camada.

A camada Ti/TiN obtida numa mesma corrida, em processo industrial, apresenta uma espessura média de 0,98 μm sobre os corpos de prova com e sem nitretação prévia.

A avaliação da espessura de camada foi realizada em microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra com ataque metalográfico .

Tabela (4) – Espessura da camada nitretada para o processo com misturas gasosas 5%N₂ - 95%H₂ e 76%N₂ - 24%H₂.

Amostra	Mistura Gasosa	Temperatura (°C)	Espessura (μm)
316LNIT1	5%N ₂ - 95%H ₂	375	4,5
316LNIT2	5%N ₂ - 95%H ₂	400	6,5
316LNIT3	76%N ₂ - 24%H ₂	400	7,8

III.3 RUGOSIDADE SUPERFICIAL.

A rugosidade superficial das amostras antes do tratamento foi de 0,003 μm. A tabela 5 mostra os valores de rugosidade superficial, Ra (μm), para todas as amostras tratadas.

Assim como nas medidas de espessura de camada, também aqui foi observada a variação do valor de rugosidade superficial em função dos parâmetros de obtenção dos revestimentos. O aumento da temperatura e da proporção de N₂ na mistura gasosa implicaram num aumento da rugosidade superficial das amostras tratadas por nitretação iônica. Os recobrimentos via PAPVD também conferiram ao substrato aumento de rugosidade superficial, tanto no caso de amostras pré-nitretadas como naquela que não recebeu endurecimento prévio.

Tabela (5) –Ra (μm): Rugosidade superficial das amostras tratadas.

Amostra	Revestimento	Ra (μm)
316LNIT1	Camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂	0,440
316LNIT2	Camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂	0,895
316LNIT3	Camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N ₂ -24%H ₂	1,128
316LPVD	Aço AISI 316 L revestido com camada de Ti/TiN via PAPVD	0,551
NIT1PVD	Amostra 316LNIT1 com revestimento de Ti/TiN via PAPVD (camada duplex).	0,556
NIT2PVD	Amostra 316LNIT2 com revestimento de Ti/TiN via PAPVD (camada duplex).	1,236
NIT3PVD	Amostra 316LNIT3 com revestimento de Ti/TiN via PAPVD (camada duplex).	1,776

No processo de nitretação iônica, para os valores mais elevados de temperatura (400°C), obteve-se aumento da rugosidade superficial em relação a amostra tratada a 375°C. Também o mesmo ocorre quando a nitretação é feita com 76% N₂ ou 5% N₂ e balanço de H₂ em uma mesma temperatura - o aumento do teor de N₂ na mistura implicou num aumento de rugosidade superficial. Similar ao observado para a espessura de camada.

O sistema de recobrimento via PAPVD acentua ainda mais esta variação de rugosidade na superfície do corpo de prova, pois as peças foram novamente submetidas a uma pré-limpeza por bombardeamento iônico e posterior deposição física. Assim observa-se que as amostras com recobrimento duplex apresentaram rugosidade superior às amostras correspondentes que receberam somente a nitretação iônica e em relação à amostra sem nenhum tratamento.

III.4 DUREZA SUPERFICIAL.

O ensaio de nanoindentação permitiu a realização de medidas de dureza com uma pequena profundidade de penetração do indentador ($0,5 \mu\text{m}$) na superfície da peça, minimizando os efeitos do substrato.

Através dos valores obtidos (tabela 6) é possível verificar a eficiência dos processos utilizados para obter uma camada superficial com maior dureza para o aço inoxidável austenítico. O aço não tratado apresentou uma dureza superficial média de $2,003 \text{ GPa}$. Já no aço tratado por nitretação iônica com mistura gasosa de $5\% \text{N}_2\text{-}95\% \text{H}_2$, esse valor foi quadruplicado, tanto na temperatura de 375°C como na temperatura de 400°C , amostras 316LNIT1 e 316LNIT2, respectivamente. Com o aumento de N_2 na mistura ($76\% \text{N}_2\text{-}24\% \text{H}_2$) obteve-se uma dureza superficial cinco vezes maior que a dureza do aço na forma original. Assim, observa-se que o aumento do teor de N_2 na mistura gasosa fornece uma maior dureza superficial ao substrato – fato similar foi verificado nas medidas de espessura de camada e rugosidade superficial.

As camadas obtidas via PAPVD também apresentam uma excelente característica de endurecimento superficial. O valor de dureza foi de duas a seis vezes maior do que o valor obtido para o substrato não revestido. A amostra 316LPVD conferiu ao substrato uma dureza duas vezes e meia maior do que aquela encontrada para o material não tratado. Nas amostras do sistema duplex tem-se um aumento considerável quando comparado à amostra somente nitretada. Um aumento de aproximadamente 2 GPa foi observado para a amostra NIT1PVD em relação a amostra 316LNIT1. Comportamento similar é observado para as amostras NIT2PVD e NIT3PVD quando comparadas as amostras 316LNIT2 e 316LNIT3, respectivamente.

O tratamento de nitretação iônica promove uma camada superficial com elevada dureza ao substrato. Quando adicionada a camada Ti/TiN tem-se uma elevação ainda maior destes valores, conferindo ao processo de endurecimento superficial uma maior eficiência.

Tabela (6) –Valores de nanodureza (GPa) das amostras tratadas.

Amostra	Revestimento	Nanodureza (GPa)
316L	Aço não tratado	2,003
316LNIT1	Camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂ .	8,832
316LNIT2	Camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N ₂ -95%H ₂ .	8,431
316LNIT3	Camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N ₂ -24%H ₂ .	10,355
316LPVD	Aço AISI 316 L revestido com camada de Ti/TiN via PAPVD.	5,450
NIT1PVD	Amostra 316LNIT1 com revestimento de Ti/TiN via PAPVD (camada duplex).	10,707
NIT2PVD	Amostra 316LNIT2 com revestimento de Ti/TiN via PAPVD (camada duplex).	11,579
NIT3PVD	Amostra 316LNIT3 com revestimento de Ti/TiN via PAPVD (camada duplex).	12,075

No gráfico da figura 28, é possível observar a relação entre rugosidade e dureza das amostras estudadas.

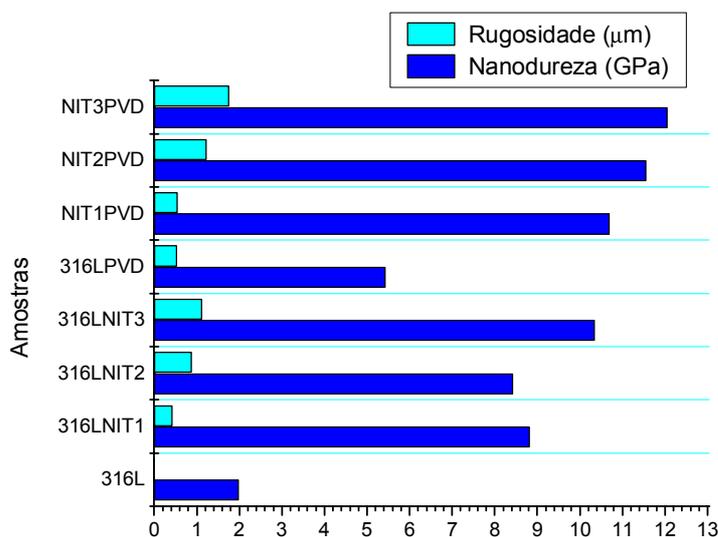


Figura 28: Gráfico com valores de rugosidade superficial e nanodureza das amostras estudadas.

III.5 DETERMINAÇÃO DAS FASES PRESENTES.

Nos difratogramas das figuras 29 a 32, são observadas as fases presentes no substrato e nas amostras tratadas por nitretação iônica.

A figura 29 apresenta o difratograma de raios-x da amostra antes do tratamento com as fases presentes. Aparece a fase austenítica Fe- γ com orientação cristalina nas direções (111), (202) e (021). Sendo que a maior intensidade de pico se dá na direção (202), sendo esta a orientação preferencial do substrato.

No difratograma da amostra 316LNIT1 (figura 30) é possível identificar a presença da fase S, bem como a fase austenítica (Fe- γ). A fase austenítica apresenta orientação cristalina nas direções (111), (111), (200) e (311). A maior intensidade de pico ocorreu para a austenita expandida (fase S).

Para as amostras 316LNIT2 (figura 31) e 316LNIT3 (figura 32) identifica-se também as fases presentes nas peças anteriores, mas com orientação cristalina um pouco diferenciada. Para o corpo de prova 316LNIT2, a fase austenítica apresenta orientação cristalina nas direções (111), (200) e (220). Já para 316LNIT3 esta fase teve sua orientação nos planos (111) e (020). A maior intensidade de pico, para ambas, ocorreu para a austenita expandida.

Uma busca detalhada foi feita nos difratogramas das amostras nitretadas a plasma para tentar identificar a presença de CrN, no entanto, a partir da técnica de difração de raios-X, com ângulo 2θ , não foi possível encontrar tais compostos na estrutura.

Nos espectros das figuras de 33 a 36, são observadas as fases presentes nos revestimentos obtidos via PAPVD.

No aço recoberto com o revestimento Ti/TiN, sem prévia nitretação (figura 33), observa-se a formação de fases de TiN com orientação cristalina (111) e (202), notadamente com uma orientação preferencial da camada na direção (111).

As amostras com nitretação prévia e posterior recobrimento com a camada Ti/TiN (NIT1PVD, NIT2PVD e NIT3PVD), apresentaram uma orientação cristalina para o revestimento de topo nos planos (111) e (222) (figuras de 34 a 36), sendo que este segundo plano possui orientação diferenciada do segundo plano identificado na amostra sem prévia nitretação (figura 22).

Através dos difratogramas de raios-x pode-se identificar a presença da fase S em todas as amostras tratadas por nitretação iônica sob condições controladas de processamento. Um dos interesses deste estudo foi a formação dessa fase, para avaliar sua influência na resistência a corrosão do aço base. Nos revestimentos obtidos via PAPVD observa-se uma orientação preferencial da camada na direção (111). Assim o filme apresenta uma maior texturização.

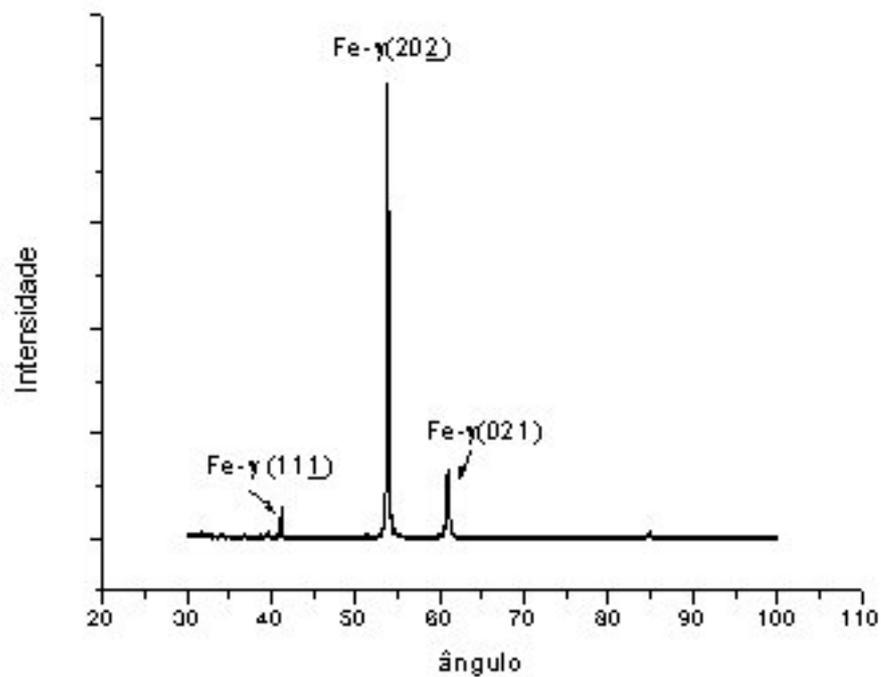


Figura 29: Difratoograma de raios-x para a amostra não tratada (316L).

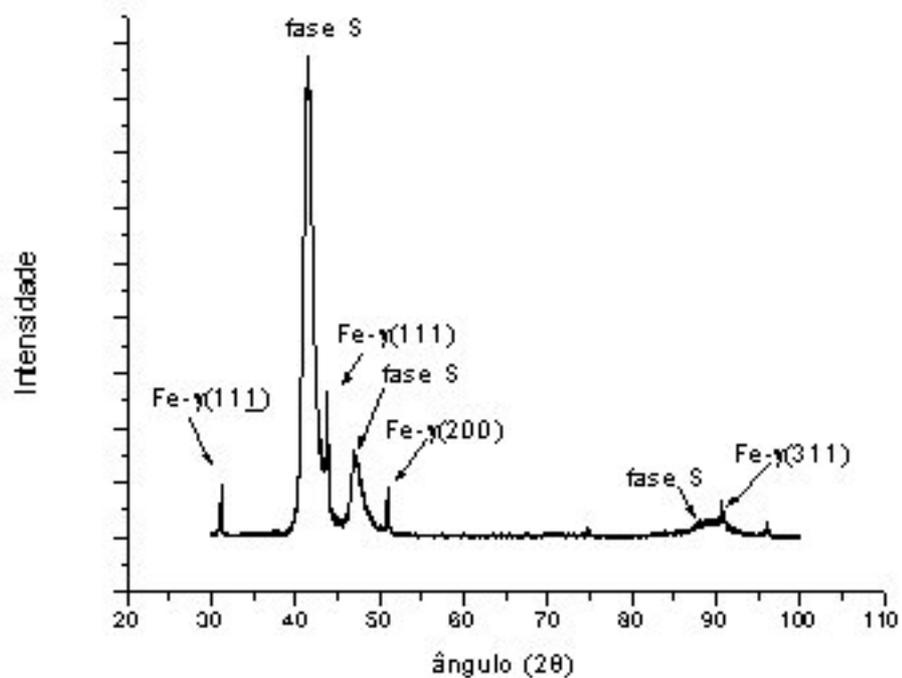


Figura 30: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT1).

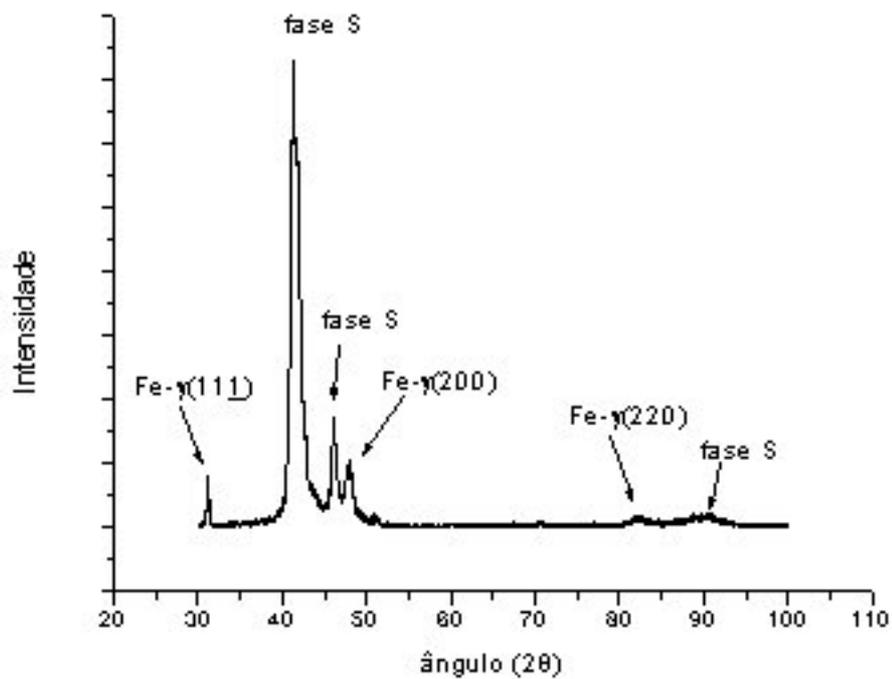


Figura 31: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT2).

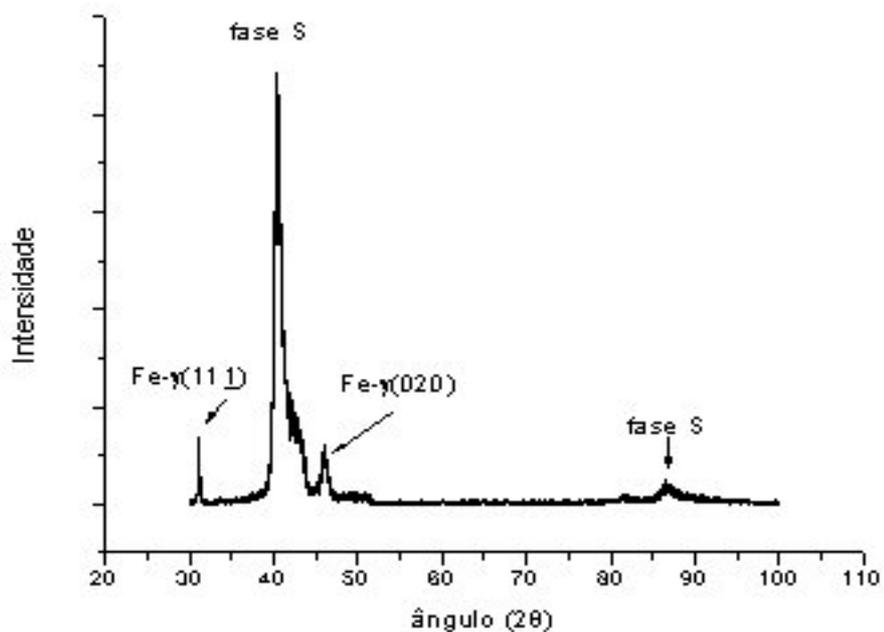


Figura 32: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ (316LNIT3).

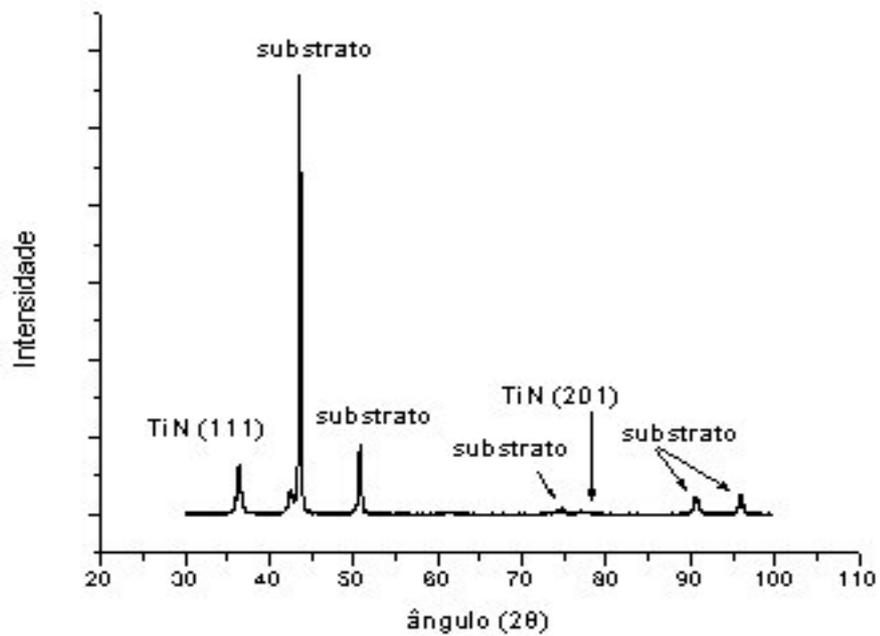


Figura 33: Difratoograma de raios-x para o aço recoberto com Ti/TiN via PAPVD (316LPVD).

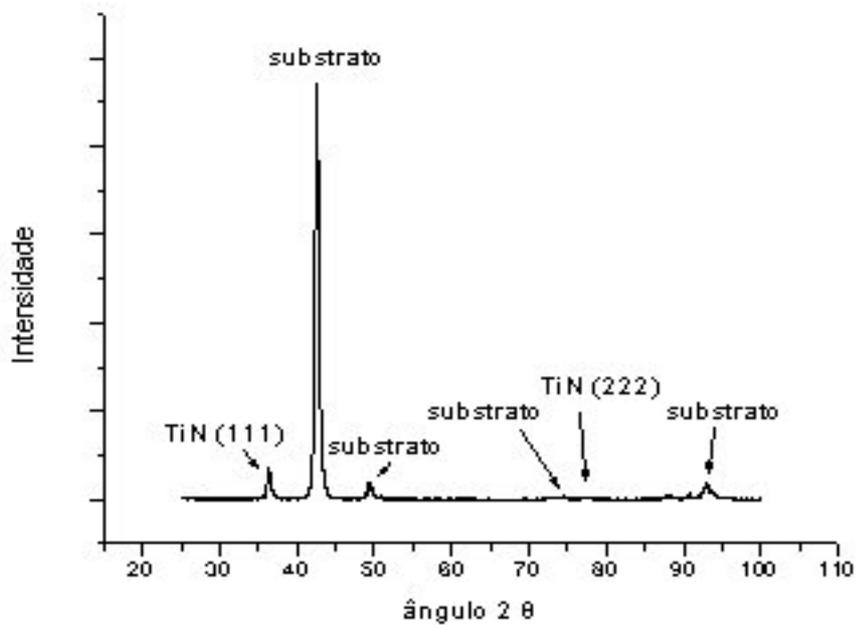


Figura 34: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberta com Ti/TiN via PAPVD (NIT1PVD).

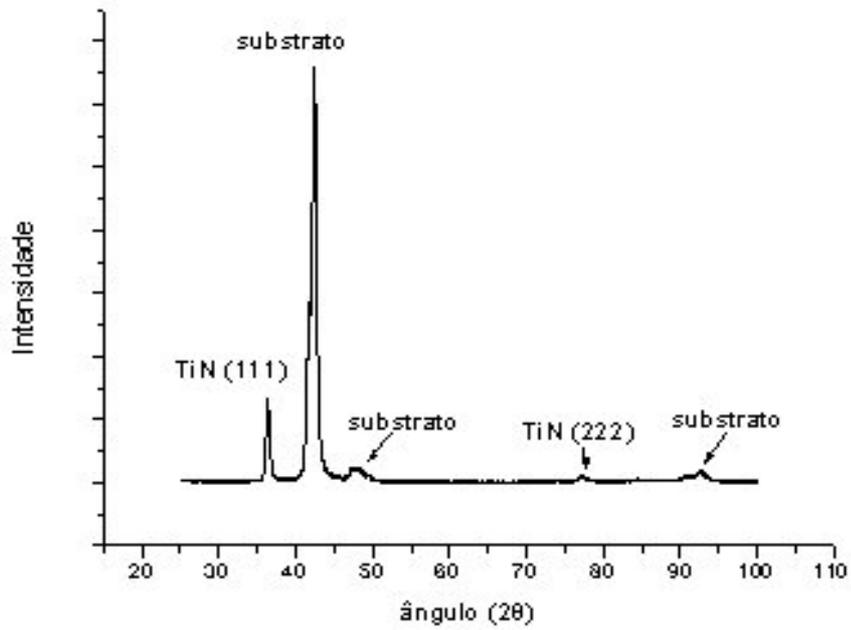


Figura 35: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberta com Ti/TiN via PAPVD (NIT2PVD).

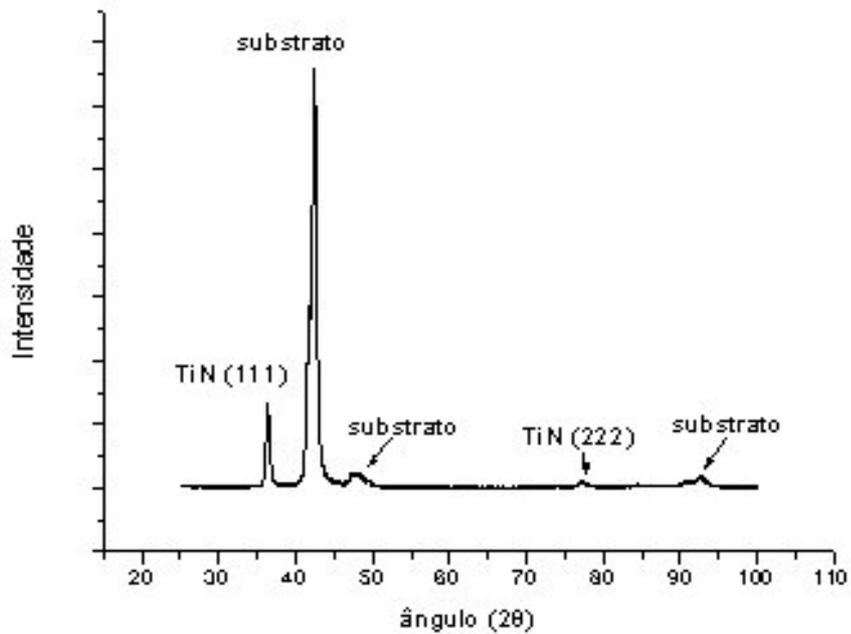


Figura 36: Difratoograma de raios-x para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ e recoberta com Ti/TiN via PAPVD (NIT3PVD).

III.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA E ANÁLISE MICROSCÓPICA DA REGIÃO ENSAIADA.

A figura 37 apresenta um voltamograma cíclico do aço não tratado em meio SO_4^{2-} e Cl^- (solução C). A amostra teve comportamento passivo até 608 mV, quando então a densidade de corrente cresceu abruptamente para uma pequena variação de potencial, até um máximo de $180 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A formação de uma histerese, onde as densidades de corrente desenvolvidas na varredura catódica foram superiores às densidades de corrente desenvolvidas na varredura anódica caracteriza uma corrosão por pite ou fresta.

As micrografias feitas de topo das figuras 37a e 37b mostram a corrosão por pite sofrida pela amostra não tratada. Observa-se pites maiores cercados por pites menores na superfície. Na figura 37b, que é um detalhe do pite de maior dimensão, observa-se planos remanescentes abaixo da camada superficial apresentando perfurações e dissolução parcial.

A utilização do meio com $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C) foi apropriada para o estudo de ataque localizado em ensaio voltamétrico, além disso a passivação da superfície da amostra auxiliou na prevenção de frestas no local de contato da amostra com a célula de ensaio.

Segundo Zuo ⁽⁴⁸⁾ e colaboradores que estudaram o efeito de alguns ânions, entre eles o SO_4^{2-} , sobre o pite no aço 316 L através de testes de polarização potenciodinâmicos em solução NaCl, este ânion teve efeito retardante sobre a nucleação do pite. Tanto o potencial de pite metaestável (E_m) quanto o potencial de pite estável (E_p) diminuíram linearmente com o aumento da concentração do ânion. A nucleação e propagação do pites metaestáveis aumentou com o aumento da concentração de NaCl.

O voltamograma cíclico apresentado na figura 38 mostra que a amostra tratada 316LNIT1 apresentou um comportamento passivo até o potencial de 1380 mV, quando então observa-se um aumento brusco de densidade de corrente caracterizando este valor como o potencial de pite da amostra. É possível observar que houve o deslocamento do potencial de pite do material tratado para valores mais anódicos e uma diminuição da área de histerese quando comparado com a amostra não tratada. A amostra 316LNIT1 apresentou, portanto, uma melhora na

resistência à corrosão por pite para o meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C). A observação da micrografia na figura 38a revela uma superfície pouco atacada, apresentando um número reduzido de pites.

A amostra 316LNIT2 (figura 39) apresenta um bom desempenho frente ao ensaio eletroquímico. Observa-se que a quebra de passividade na varredura anódica ocorre em torno de 1380 mV (potencial de pite da amostra), como na peça anterior, e o pico máximo de corrente atingido é de $11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na varredura de retorno tem-se a menor histerese entre todas as amostras ensaiadas, indicando que para este parâmetro de nitretação iônica atinge-se a melhor condição de proteção contra corrosão por pite para o aço inoxidável austenítico AISI 316 L.

Nas micrografias das figuras 39a e 39b temos o aspecto da amostra após o ensaio. No primeiro caso, tem-se uma micrografia de topo do aço ensaiado com pequenos pites, similar a amostra 316LNIT1 (figura 38a). Pela micrografia em corte transversal (figura 39b) observa-se que não houve ataque profundo da camada. Isso mostra o efeito que o processo de nitretação iônica em baixas temperaturas tem sobre o metal base, agindo como uma barreira à propagação de pite.

A peça tratada sob condições mais severas (316LNIT3), apresentou um voltamograma cíclico um pouco diferenciado das demais amostras (figura 40). Observa-se que o potencial de pite é atingido em torno de 1350 mV e o pico máximo de corrente está em $11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, no entanto, a histerese entre varredura anódica e catódica é superior quando comparada com as amostras 316LNIT1 e 316LNIT2. Além disso, tem-se um pequeno pico de dissolução anódica em torno de 950 mV. A observação da superfície após o ensaio (figura 40a), mostra uma degradação preferencial em contorno de grão.

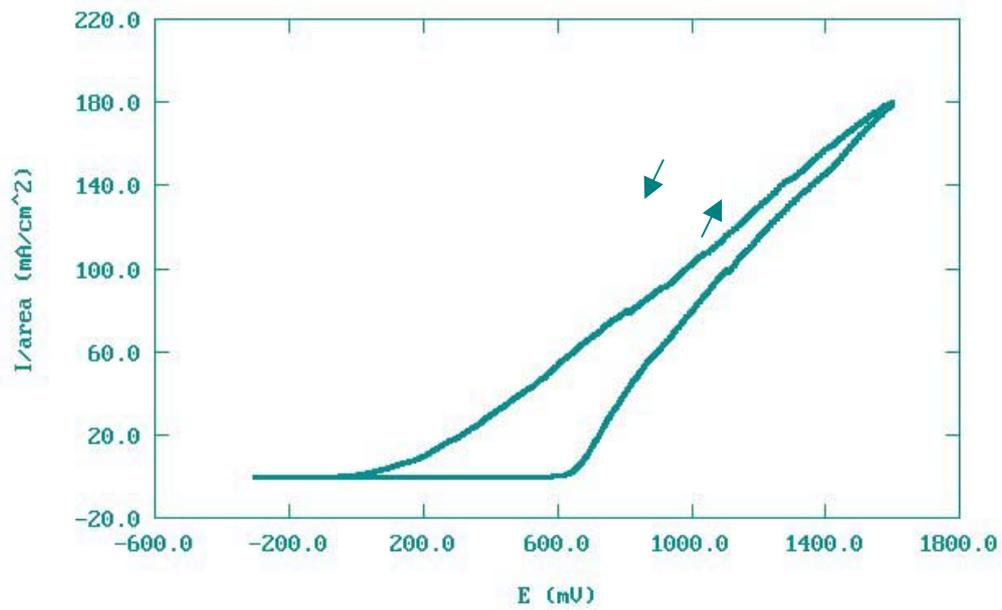


Figura 37 : Voltamograma cíclico da amostra não tratada (316 L) em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C), com velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente.

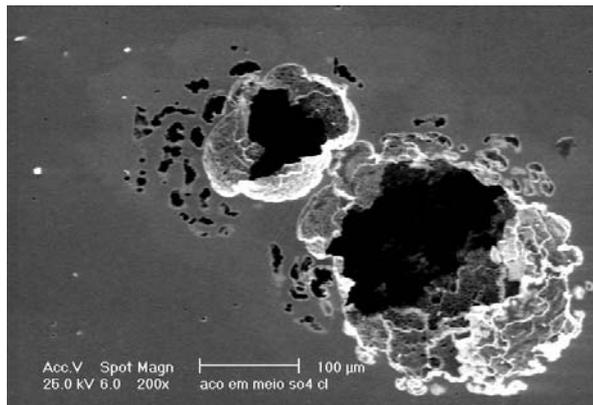


Figura 37 a: Amostra não tratada (316 L). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C).

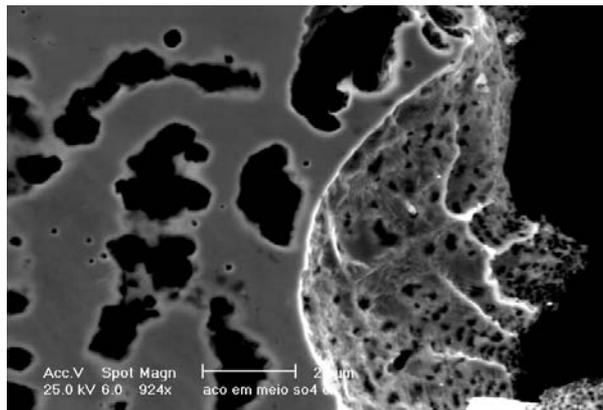


Figura 37 b: Amostra não tratada (316 L). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C). Detalhe da parede interna do pite contendo planos de dissolução parcial.

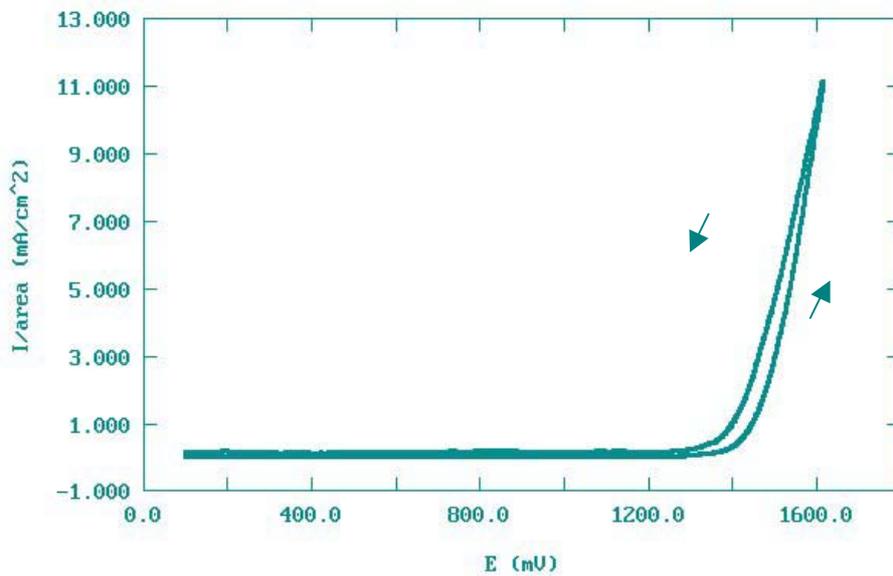


Figura 38 : Voltamograma cíclico em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C) para o aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa $5\%\text{N}_2\text{-}95\%\text{H}_2$ (316LNIT1). Velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente.

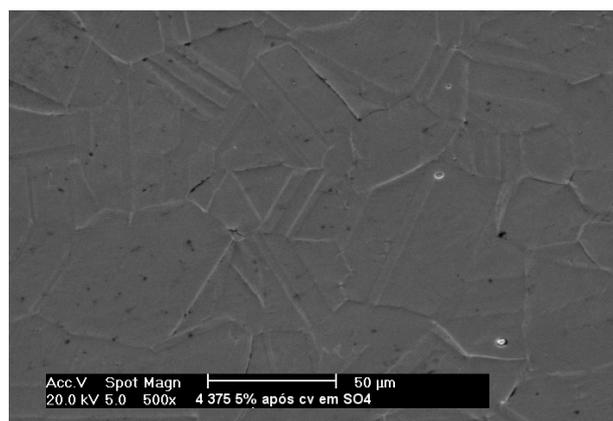


Figura 38 a: Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa $5\%\text{N}_2\text{-}95\%\text{H}_2$ (316LNIT1). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C).

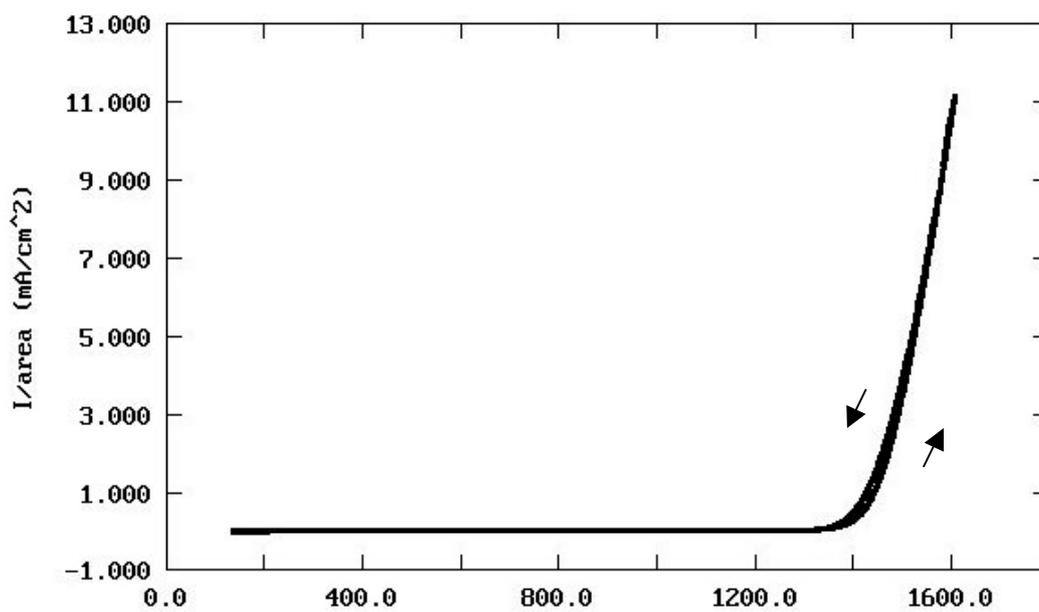


Figura 39 : Voltamograma cíclico em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa $5\%\text{N}_2\text{-}95\%\text{H}_2$ (316LNIT2). Velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente.

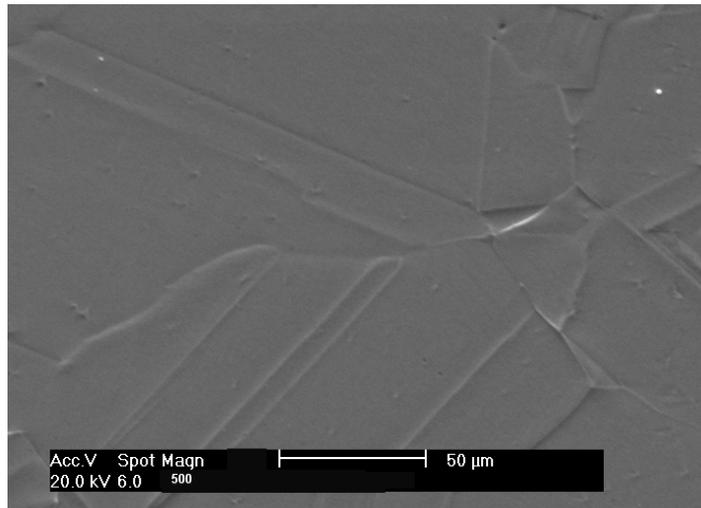


Figura 39 a: Amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT2). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio SO₄²⁻ + Cl⁻ (solução C).

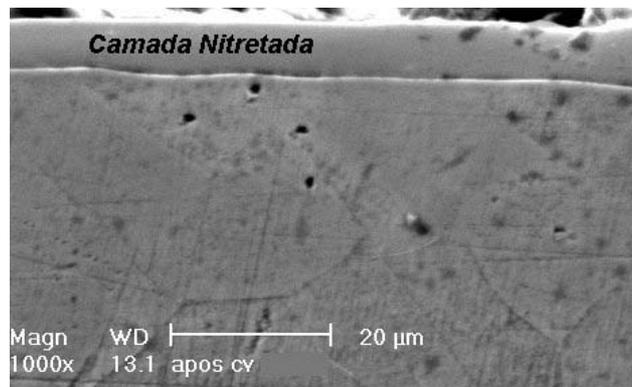


Figura 39 b: Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT2). Micrografia da seção transversal da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio SO₄²⁻ + Cl⁻ (solução C).

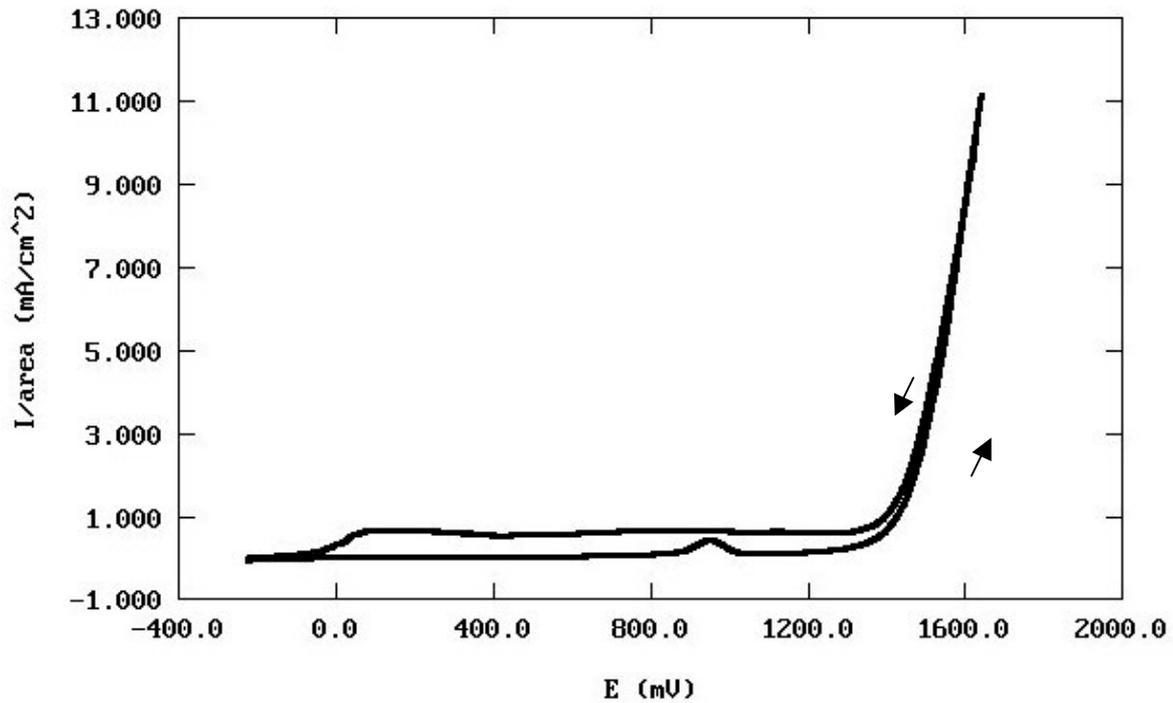


Figura 40 : Voltamograma cíclico em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa $76\%\text{N}_2\text{-}24\%\text{H}_2$ (316LNIT3). Velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente.

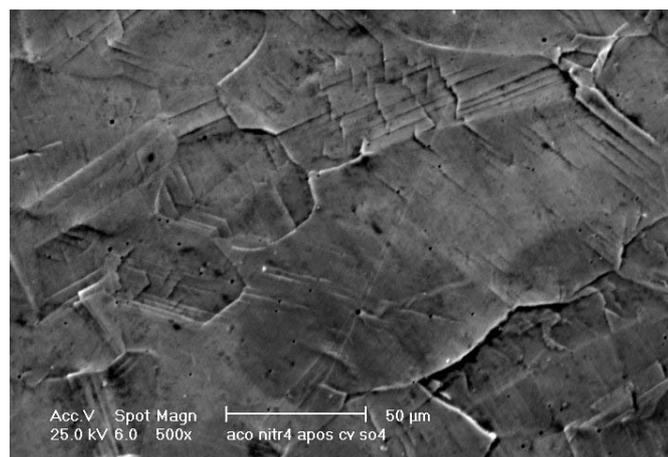


Figura 40 a: Amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa $76\%\text{N}_2\text{-}24\%\text{H}_2$ (316LNIT3). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C).

As figuras de 41 a 44 apresentam os voltamogramas da amostra não tratada e das amostras tratadas pelo sistema de nitretação iônica, bem como as micrografias das amostras após ensaio voltamétrico na solução B (NaCl 0,6 M).

No ensaio de voltametria cíclica (figura 41) realizado em meio NaCl 0,6 M, a amostra não tratada (316L) mostrou um comportamento passivo até um potencial em torno de 400 mV, quando então a densidade de corrente aumentou bruscamente (varredura anódica). Ao observar-se a superfície da peça que sofreu ataque corrosivo nota-se a presença de pites e frestas – não podendo assim ser este potencial classificado como potencial de pite do material no meio em estudo. O maior valor de corrente alcançado foi de $94,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ em 1600 mV. A varredura catódica apresentou densidade de corrente – em relação a uma mesma faixa de potenciais – superiores às densidades de corrente desenvolvidas na varredura anódica, indicando corrosão por pite ou fresta.

Ao comparar-se os voltamogramas da amostra não tratada realizados em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C) na figura 37 e em meio NaCl 0,6 M (solução B) na figura 41, observa-se que no segundo caso temos uma maior histerese da curva. Isso deve-se, entre outros fatores, à maior agressividade da solução B e a susceptibilidade que possui o material à corrosão por fresta e por pite .

Através da análise superficial por MEV após voltametria cíclica (figura 41a) observa-se pites na superfície do metal. A figura 41a mostra a seção transversal de um pite cuja profundidade está em torno de $75\mu\text{m}$, conjugado com uma possível extensão do próprio pite abaixo da camada passiva ou então com outro pite formado a partir da superfície. A figura 41b apresenta uma vista de topo da amostra com pite superficial em estágio bastante avançado e outros pequenos pites nucleados ao redor.

Para a varredura anódica da amostra tratada por nitretação iônica (316LNIT1), observa-se uma faixa maior de passividade, estendendo-se até 950 mV, quando então a densidade de corrente sofre aumento (figura 42). Inicialmente, este aumento se dá de forma gradual e, em torno de 1400 mV, varia bruscamente. Este estágio inicial de aumento de densidade de corrente (entre 950 mV e 1400 mV) sugere um início de dissolução generalizada da superfície. O maior valor de densidade de corrente alcançado foi de 12 mA.cm^{-2} em 1600 mV. Para faixas de potenciais entre 1550 mV a 1600 mV as densidades de corrente desenvolvidas na varredura anódica e catódica são muito próximas. Fora desta faixa, temos

densidades de corrente anódicas e catódicas com comportamento similar à amostra não tratada.

Ao comparar-se os voltamogramas da amostra 316LNIT1 em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C) na figura 38 e em meio NaCl 0,6 M (solução B) na figura 42, observa-se um aumento significativo da histerese da curva até 1550 mV para o ensaio realizado em meio NaCl 0,6 M (figura 42). Novamente indicando, assim como no ensaio anterior, que a amostra sofreu um ataque corrosivo mais intenso para o meio com maior concentração de íons Cl^- .

A micrografia de topo da figura 42a apresenta ataque corrosivo localizado, resultando em pite de menor tamanho quando comparado a amostra não tratada. A superfície apresenta-se livre de novos pites nucleados, ou seja, uma menor densidade de pites na amostra tratada do que no aço não revestido.

Comportamento semelhante é observado para o voltamograma (figura 43) da amostra 316LNIT2. A amostra mantém um comportamento passivo até 1350 mV, quando então a corrente aumenta bruscamente. O maior valor de corrente alcançado foi de $16 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, valor inferior a amostra não tratada. Para faixa de potenciais entre 1500 mV a 1600 mV as densidades de corrente desenvolvidas na varredura anódica e catódica são muito próximas. Fora desta faixa, temos valores de densidade de corrente na varredura catódica e densidades de corrente na varredura anódica com comportamento similar as demais amostras, porém com histerese muito menor.

Os voltamogramas da amostra 316LNIT2 em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (solução C) na figura 39 e em meio NaCl 0,6 M (solução B) na figura 43, quando comparados, apresentam a mesma característica de aumento de histerese para o meio com maior teor de Cl^- , como nos casos anteriores. No entanto, para este parâmetro de nitretação iônica, a ação corrosiva do meio é menor do que para as demais condições.

A análise feita ao microscópio (figura 43a), após ensaio voltamétrico, apresenta superfície atacada por corrosão por pite – tamanho médio de $25\mu\text{m}$ e superfície livre de novos pites nucleados. Evidenciando um revestimento mais resistente ao pite em relação à amostra não tratada e à amostra 316LNIT1. A superfície possui regiões onde parte da camada encontra-se destacada do substrato, provavelmente por uma ataque em contorno de grão.

Já é possível observar dois fatores importantes nos ensaios voltamétricos e na análise microscópica: a) a peça tratada é menos suscetível a fresta do que a peça não tratada – para o meio NaCl 0,6 M; b) O potencial onde a passividade é quebrada (950 mV para 316LNIT1 e 1350 mV para 316LNIT2) é deslocado para valores mais anódicos na amostra tratada, quando comparada a amostra não tratada (400 mV).

A amostra 316LNIT3, apresentou um desempenho frente ao meio corrosivo, inferior às demais amostras nitretadas (figura 44). Na faixa de varredura anódica, manteve uma passividade até 550 mV, quando então a densidade de corrente aumenta e surgem pequenos picos de dissolução anódica – um a 700 mV e outro a 1150 mV. A partir de 1350 mV, a densidade de corrente segue o comportamento das demais amostras nitretadas. A histerese entre varredura anódica e catódica apresenta o comportamento típico de corrosão localizada. O maior pico de corrente ocorreu em 350 mV com valor de 20 mA.cm^{-2} na varredura catódica.

A histerese apresentada nos voltamogramas dos ensaios realizados em meio NaCl 0,6 M (figura 37) e em meio $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (figura 40), mantém relação similar à vista nas amostras anteriores. Importante salientar, que para esta condição de nitretação iônica observa-se uma maior influência do aumento no teor de íons Cl^- do que o observado para as demais condições do processo.

A figura 44a apresenta um ataque que pode ter iniciado em contorno de grão, causando corrosão intergranular. A amostra apresenta uma região degradada bastante extensa e contornos de grão bem salientes.

Uma sobreposição de curvas é observada na figura 45. Apesar de haver um deslocamento no potencial onde a corrente aumenta de forma mais pronunciada, de 400 mV (amostra não tratada) para em torno de 1350 mV (316LNIT3), esta última apresenta uma maior histerese entre varredura anódica e catódica.

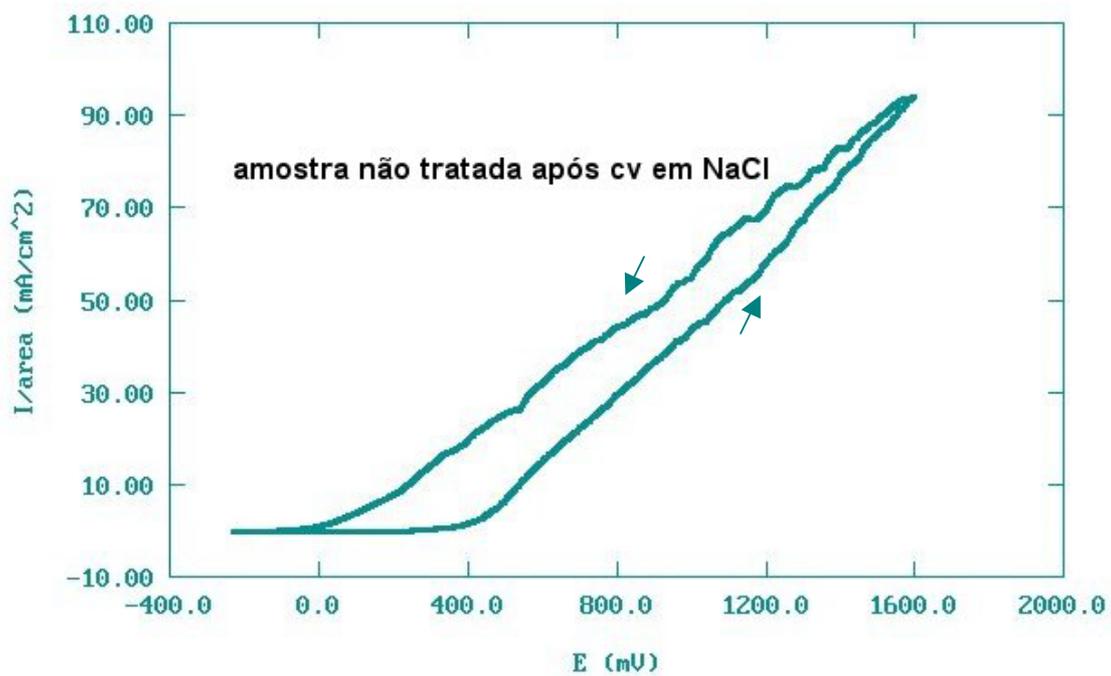


Figura 41: Voltamograma cíclico da amostra não tratada (316 L) em meio NaCl 0,6 M (solução B), com velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente.

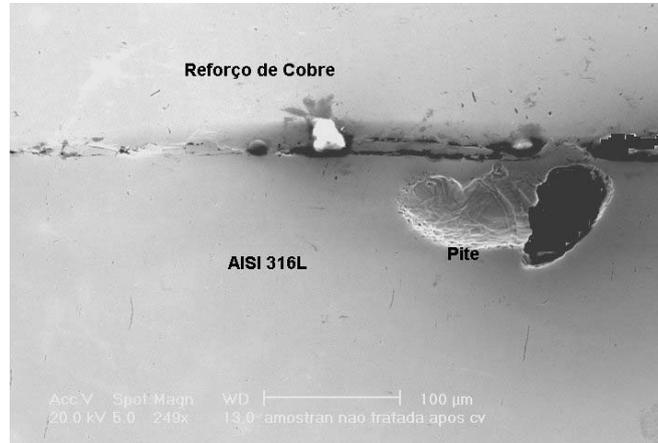


Figura 41 a: Amostra não tratada (316L). Micrografia de corte transversal da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 (solução B).

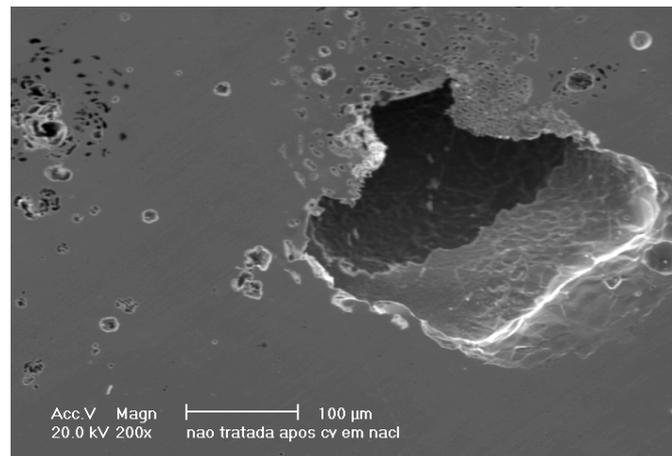


Figura 41 b: Amostra não tratada (316L). Micrografia de topo da amostra, obtida por MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B).

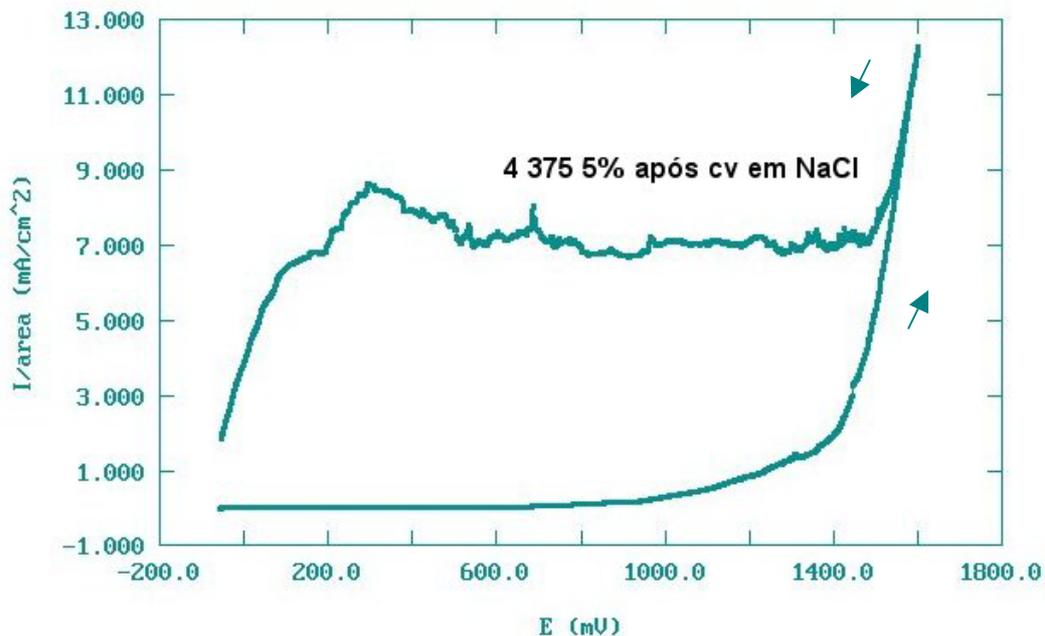


Figura 42: Voltamograma cíclico em meio NaCl 0,6 M (solução B) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT1) . Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente.

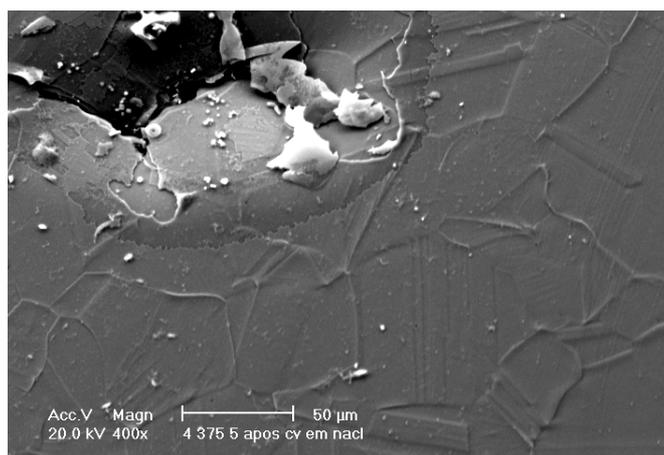


Figura 42 a: Amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT1). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B).

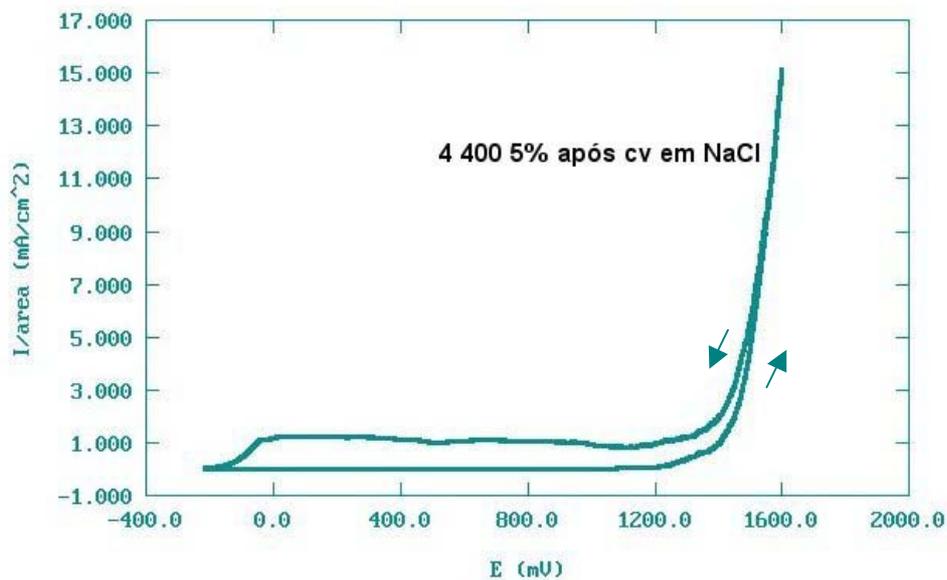


Figura 43: Voltamograma cíclico do de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT2) em meio NaCl 0,6 M (solução B). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente.

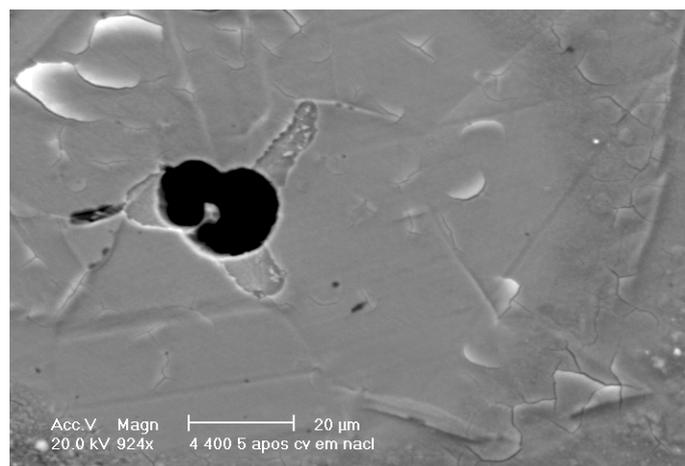


Figura 43 a: amostra do de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT2). Micrografia de topo da amostra, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 (solução B).

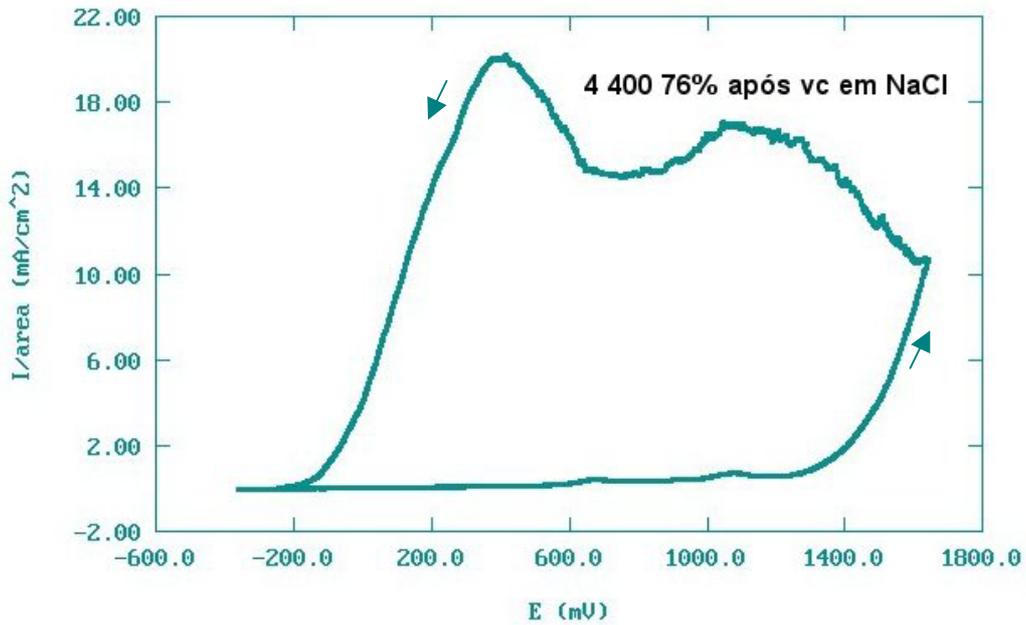


Figura 44: Voltamograma cíclico do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ (316LNIT3) em meio NaCl 0,6 (solução B). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente.

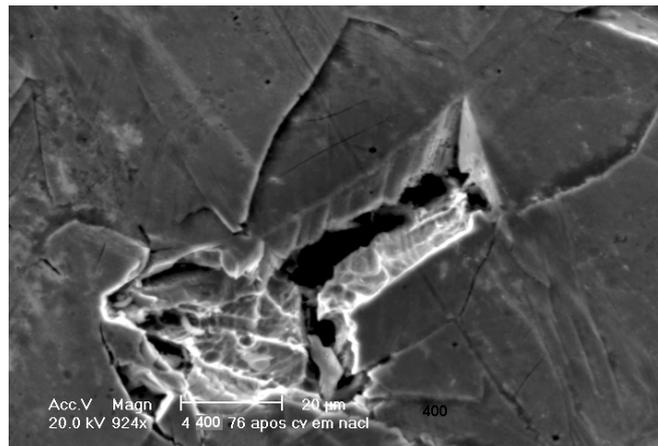


Figura 44 a: Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ (316LNIT3). Micrografia de topo, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 (solução B).

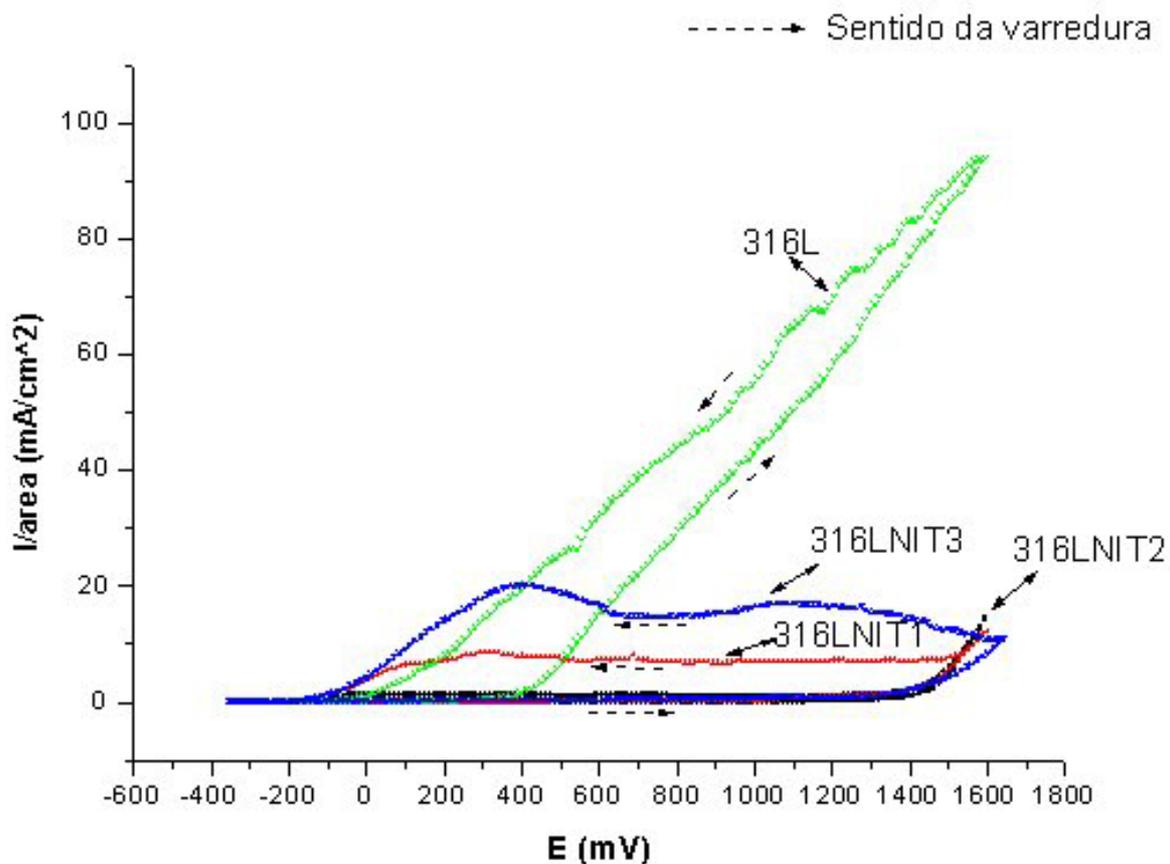


Figura 45: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos das amostras 316L (sem tratamento), 316LNIT1 (nitretada por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂), 316LNIT2 (nitretada por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂) e 316LNIT3 (nitretada por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂) em meio NaCl 0,6 M (solução B). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente.

As figuras de 46 a 49 apresentam os voltamogramas das amostras recobertas pelo sistema PAPVD com e sem nitretação prévia e as micrografias realizadas após ensaio voltamétrico.

O voltamograma cíclico da amostra 316LPVD (figura 46) apresenta um comportamento passivo, na varredura anódica, para os potenciais entre -260mV até 450 mV , quando então ocorre aumento brusco de corrente. O maior valor de corrente alcançado foi de $140\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na varredura catódica os valores de densidade de corrente são superiores aos desenvolvidos na varredura anódica, indicando ataque localizado.

A micrografia da figura 46a apresenta um ataque corrosivo localizado, onde a região abaixo da camada superficial mostra planos não dissolvidos mas transversalmente perfurados, dando uma idéia da direção de propagação da corrosão. Neste caso, pode ter ocorrido um ataque inicial em pontos onde o revestimento Ti/TiN apresentava falhas e poros – formando com o substrato um par galvânico. Após iniciado o ataque, ocorre então a propagação abaixo da camada passiva até que o revestimento de topo não tenha mais sustentação. Esse tipo de ataque é descrito por Tato⁽⁷⁾ para o sistema Ti, TiN e Ti/TiN sobre latão.

Para amostra NIT1PVD o voltamograma (figura 47) apresenta uma pequena faixa de potenciais com comportamento passivo que varia de -360 mV até -50 mV . Acima deste potencial ocorre aumento gradual da densidade de corrente até que em 1350 mV ela sobe bruscamente (varredura anódica). A varredura catódica desenvolve densidades de corrente superiores a varredura anódica como na amostra anterior. O maior valor de densidade de corrente alcançado foi de $57\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Na Micrografia feita de topo (figura 47a), observa-se que a amostra NIT1PVD apresenta ataque nos contornos de grão, estando isenta de pites profundos. Também é importante salientar que a amostra não apresenta mais a camada Ti/TiN, que pode ter sido dissolvida e/ou simplesmente ter perdido a aderência sofrendo descolamento. Provavelmente mecanismo similar ao da amostra 316LPVD pode ter ocorrido, sendo que neste caso, houve ataque na região do revestimento de topo sobre o contorno de grão, em pontos de falha do revestimento.

Comparando-se o ensaio de voltametria cíclica da amostra 316LNIT1 (figura 42) com o da amostra NIT1PVD (figura 47), observa-se que a adição do

revestimento Ti/TiN na amostra pré-nitretada resultou em uma redução da resistência a corrosão, havendo uma maior histerese entre varredura anódica e catódica para o sistema duplex (NIT1PVD). As micrografias apresentam ataques diferenciados – corrosão por pite na amostra 316LNIT1 (figura 42a) e corrosão intergranular na NIT1PVD (figura 47a). Isso pode ser decorrente do uso de temperaturas elevadas durante o processo de revestimento via PAPVD, levando a uma precipitação em contorno de grão e posterior corrosão intergranular.

O voltamograma da figura 48 mostra um pequeno aumento de densidade de corrente para a amostra NIT2PVD na varredura anódica até 1350 mV, quando então a densidade de corrente aumenta bruscamente. A histerese da curva está relacionada à corrosão localizada. O maior valor de densidade de corrente alcançado foi de 55 mA.cm⁻² na varredura catódica. A amostra NIT3PVD, apresentou voltamograma similar (figura 49), no entanto com maior pico de densidade de corrente (90 mA.cm⁻²) e uma maior histerese. Neste segundo caso, tem-se a menor resistência à corrosão entre as camadas do sistema duplex.

Na análise da micrografia da amostra NIT2PVD (figura 48a) e da amostra NIT3PVD (figura 49a), observa-se a forma de ataque da camada. A primeira amostra apresenta uma superfície menos atacada e no segundo caso observa-se uma superfície com maior ataque corrosivo – principalmente na região de contorno de grão. Ambas amostras, assim como na amostra NIT1PVD, não apresentaram mais a camada Ti/TiN após ensaio voltamétrico.

É possível que o mecanismo de corrosão tenha sido acelerado por falhas existentes no revestimento Ti/TiN, como poros. Também, a amostra NIT3PVD pode conter na região de contorno de grão precipitação de nitretos, o que aceleraria o processo nos locais onde a camada de topo (Ti/TiN) apresentasse porosidade.

Comparando-se o voltamograma da figura 42 (amostra 316LNIT2) com o da figura 48 (amostra NIT2PVD), observa-se uma perda de resistência a corrosão no sistema duplex. O mesmo ocorre para as amostras 316LNIT3 e NIT3PVD, figuras 44 e 49, respectivamente. A comparação entre estes dois sistemas – camada nitretada à plasma e revestimento duplex - dá indícios de que o processo de deposição via PAPVD possa ter causado precipitação de nitretos em contornos de grão.

Na figura 50 tem-se a sobreposição das amostras com camadas duplex e a amostra somente revestida via PAPVD. Observa-se, para as amostras do sistema

duplex, um deslocamento do valor de potencial onde ocorre um aumento brusco de corrente para valores mais positivos (em torno de 1350 mV), quando comparado com a amostra somente revestida com Ti/TiN (450 mV). Porém, as amostras com sistema duplex, apresentam uma histerese bem mais pronunciada.

Os resultados mostrados até aqui apresentam o melhor desempenho de resistência à corrosão para amostra 316LNIT2. O controle das condições de obtenção da camada nitretada confere ao substrato um aumento de dureza associado a uma melhora na resistência à corrosão.

O sistema substrato-Ti/TiN apresentou um pobre desempenho de resistência à corrosão. Por isso é importante que os parâmetros de deposição de filmes TiN sejam adequadamente controlados, para que imperfeições na camada sejam minimizadas.

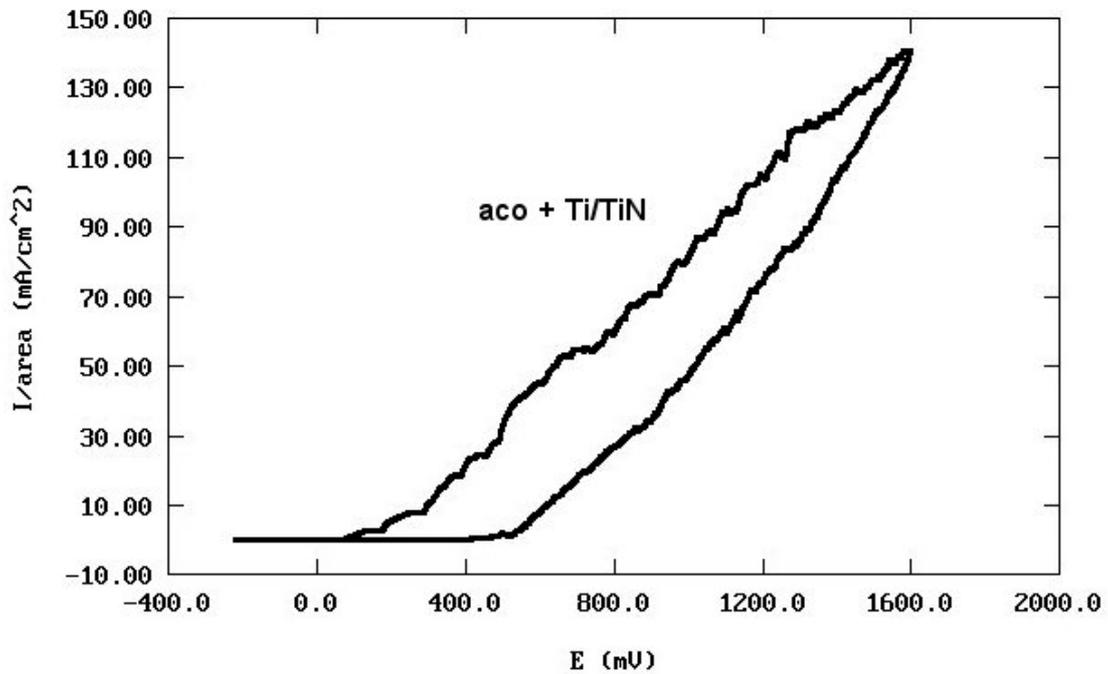


Figura 46 : Voltamograma cíclico em meio NaCl 0,6 M (solução B) da amostra de aço recoberto com Ti/TiN via PAPVD (316LPVD) . Velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura ambiente.

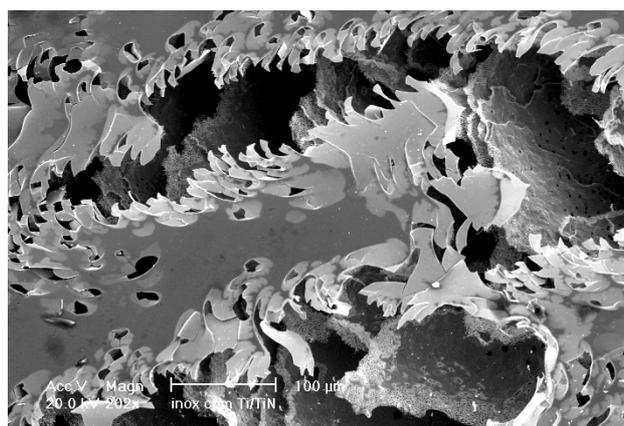


Figura 46 a: Amostra do aço recoberto com Ti/TiN via PAPVD (316LPVD). Micrografia de topo, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B).

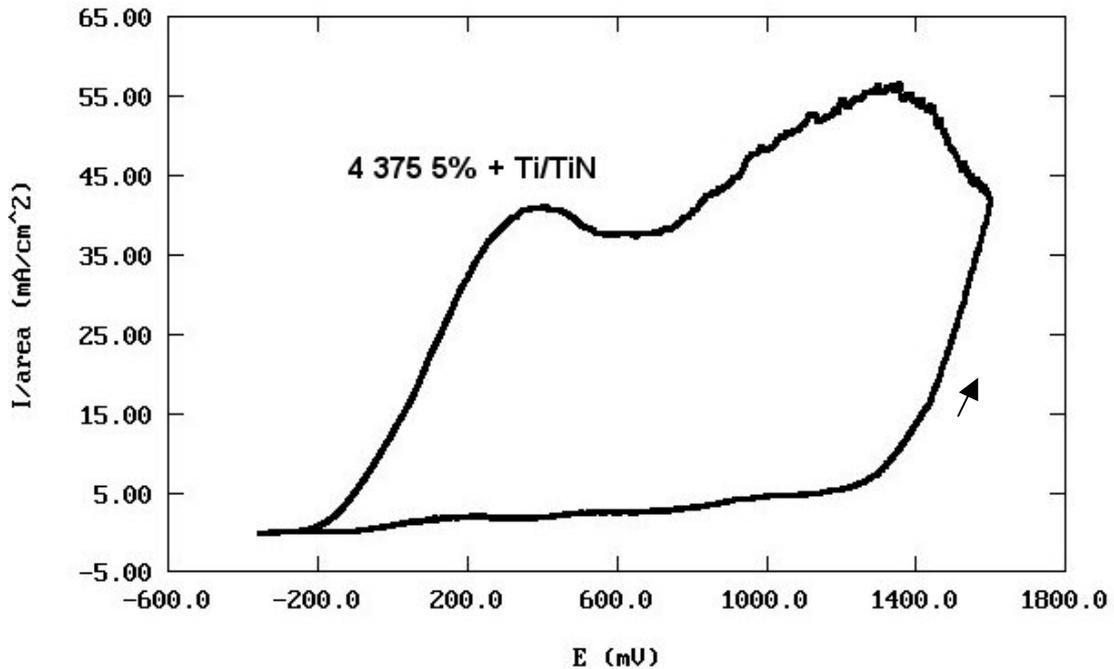


Figura 47: Voltamograma cíclico em meio NaCl 0,6 M (solução B) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT1PVD). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente.

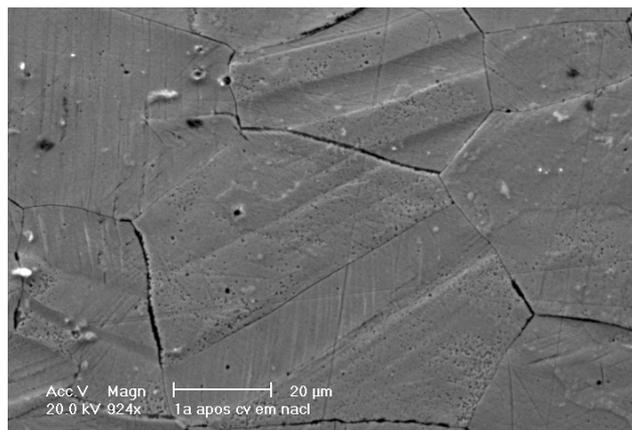


Figura 47a : Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT1PVD). Micrografia de topo, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B).

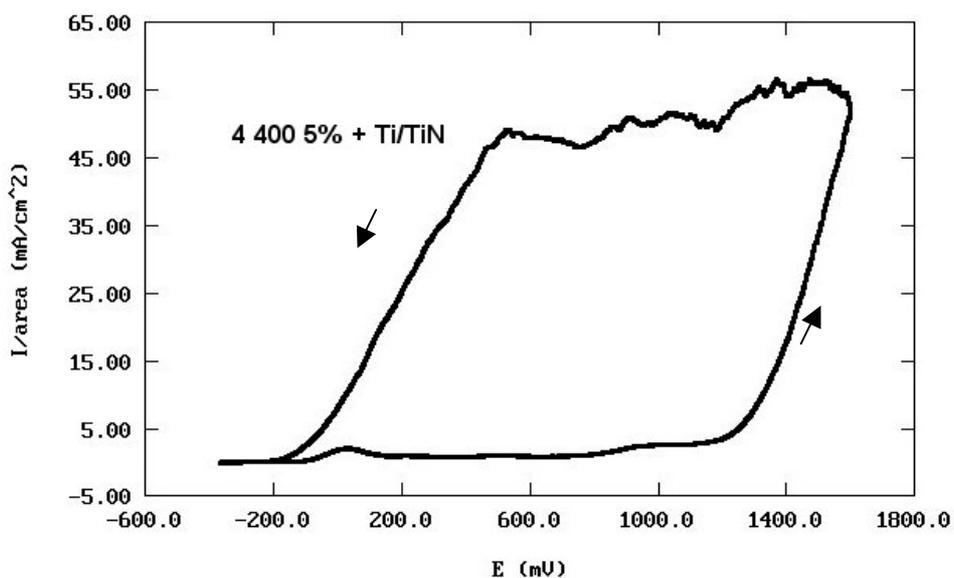


Figura 48 : Voltamograma cíclico em meio NaCl 0,6 M (solução B) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD(NIT2PVD). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente.

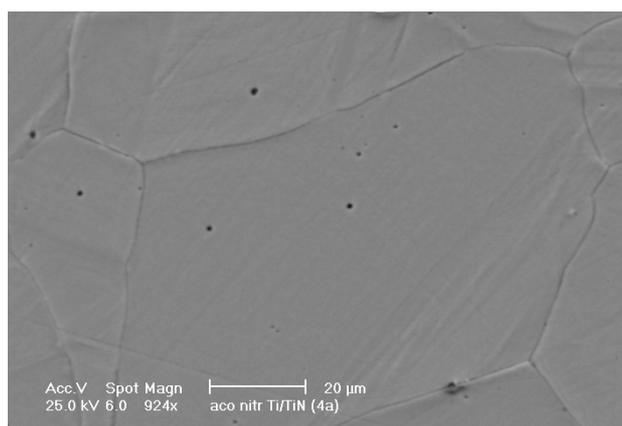


Figura 48 a: Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT2PVD). Micrografia de topo, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B).

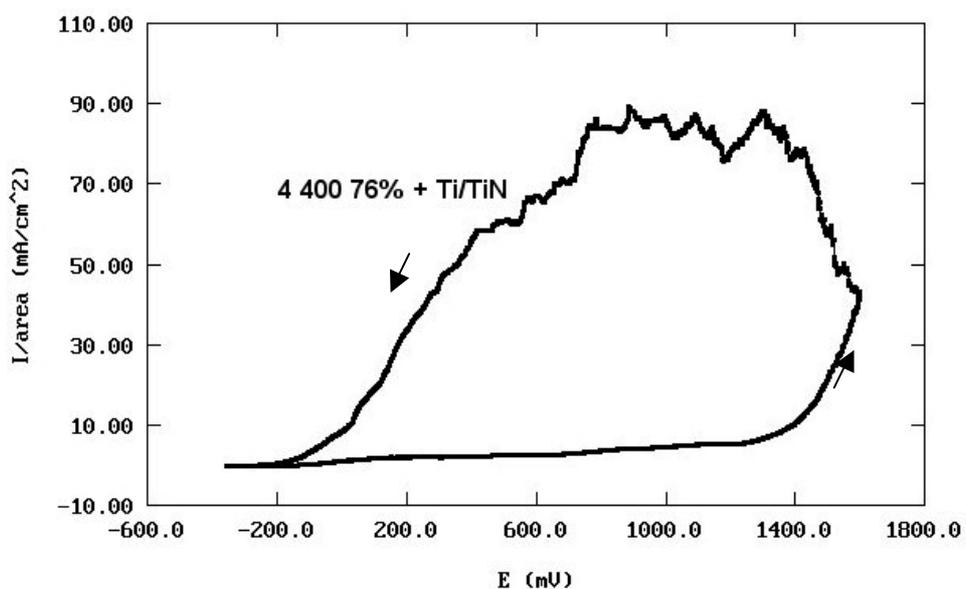


Figura 49 : Voltamograma cíclico em meio NaCl 0,6 M (solução B) da amostra de aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT3PVD) . Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente.

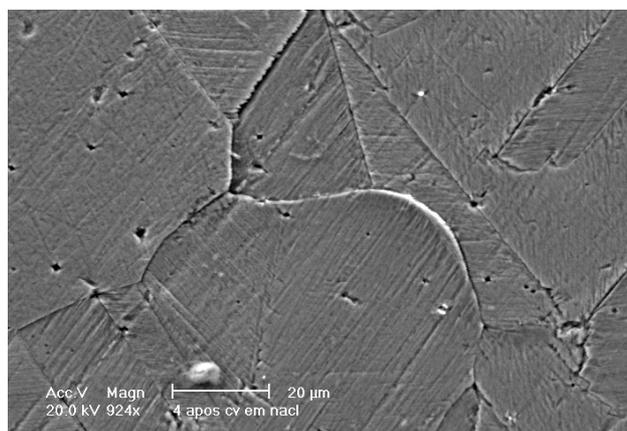


Figura 49 a: Amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT3PVD). Micrografia de topo, obtida no MEV, após voltametria cíclica em meio NaCl 0,6 M (solução B).

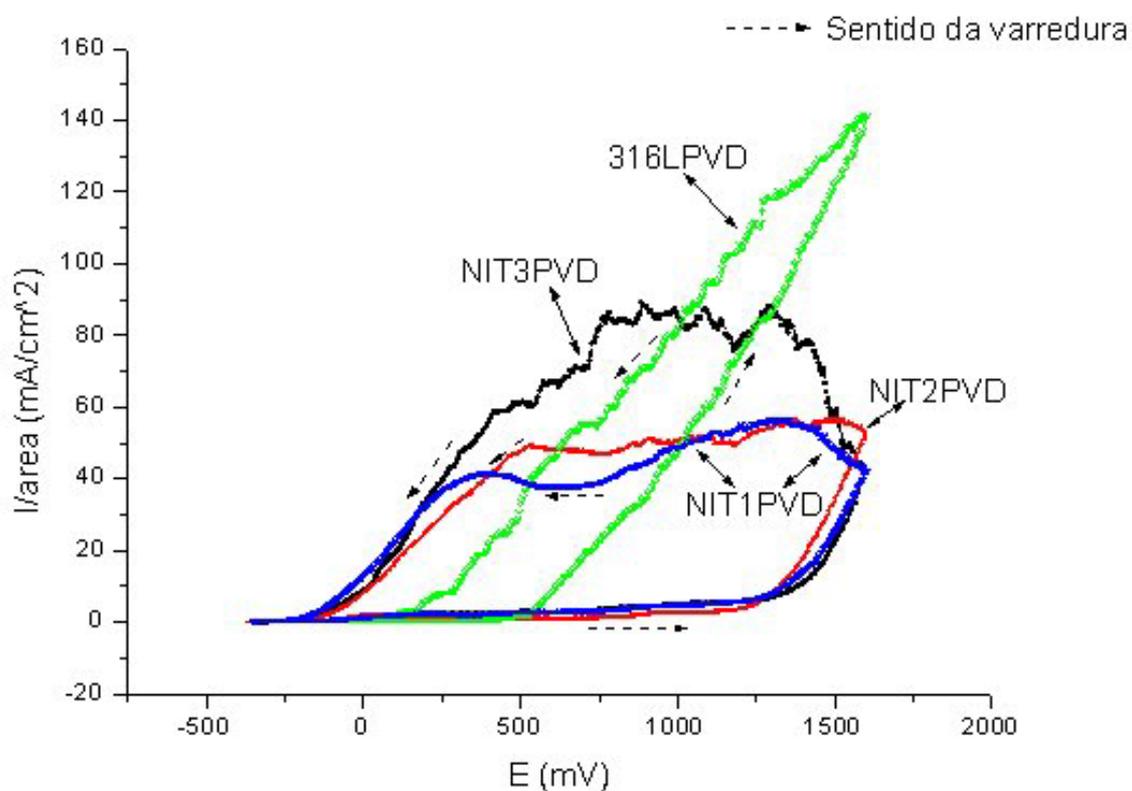


Figura 50: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos das amostras 316LPVD (aço recoberto com Ti/TiN via PAPVD), NIT1PVD (nitretada por 4 horas, 375°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberta com Ti/TiN via PAPVD), NIT2PVD (nitretada por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberta com Ti/TiN via PAPVD) e NIT3PVD (nitretada por 4 horas, 400°C, mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ e recoberta com Ti/TiN via PAPVD) em meio NaCl 0,6 M (solução B). Velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e temperatura ambiente.

III.7 ENSAIOS DE CORROSÃO ACELERADA.

A figura 51 apresenta o aspecto superficial da amostra NIT1PVD após 168 horas de ensaio em névoa salina. A superfície demonstra um descolamento e/ou dissolução do revestimento Ti/TiN. O substrato nitretado apresenta um grande número de ataques localizados e pouco profundos. Na micrografia 51b, a região retangular amarelada representa parte do revestimento Ti/TiN, as regiões mais escuras ou em tom amarelo claro são os produtos de corrosão. O substrato também apresenta uma região mais brilhante. A partir destas observações pode-se levantar a seguinte hipótese: ataque local do substrato através do fundo de possíveis poros presentes no revestimento Ti/TiN e oxidação da região na interface camada nitretada/Ti-TiN ocasionando a degradação da camada obtida via PAPVD.

A região retangular amarelada da micrografia 52b representa parte do revestimento Ti/TiN. Observa-se a mesma relação de tonalidade de cores. A micrografia de topo da amostra NIT2PVD (figura 52b) apresenta uma morfologia superficial em forma de escamas, onde a camada Ti/TiN apresenta-se totalmente fissurada tanto horizontal como verticalmente. As fissuras no sentido horizontal apresentam um maior afastamento entre as partículas remanescentes. Essas partículas apresentam-se de forma retangular e com regiões onde o tamanho de cada partícula apresenta uma certa uniformidade, sugerindo assim que pode haver tensionamento na camada Ti/TiN e/ou no substrato nitretado a plasma. Ocorrendo isto, pode-se formular uma segunda hipótese: a colaboração do fator tensão na corrosão do sistema revestimento substrato .

A amostra NIT3PVD (figura 53) possui uma região onde a camada Ti/TiN apresenta degradação acentuada no contorno de grão do substrato, quando comparada com a região dentro do grão. Para esta degradação diversos mecanismos podem ter concorrido, um deles pode ser a presença de precipitados na região de contorno de grão - o que colaboraria para o surgimento de uma corrosão intergranular. Obviamente que, se houvesse uma barreira bem aderida uniforme e compacta, essa degradação não ocorreria. No entanto a presença de imperfeições na camada Ti/TiN podem ser fator de agravamento para o processo corrosivo intergranular.

Na observação a olho nu, a amostra NIT1PVD apresentou uma perda gradual do revestimento Ti/TiN após 96 horas de ensaio, seguido de corrosão vermelha no substrato. Já na observação a olho nu da peça NIT2PVD via-se uma superfície intacta até 168 horas de ensaio, após este período, surgiram regiões de corrosão vermelha no substrato. A coloração da camada, por se aproximar do tom da corrosão vermelha, dificultou a avaliação convencional do ensaio. A amostra NIT3PVD foi a que primeiro apresentou sinais de corrosão superficial dentre as amostras recobertas por PAPVD, com 24 horas de ensaio.

Paras a amostra somente revestida de Ti/TiN (figura 54) e para aquela que não recebeu qualquer tratamento de endurecimento superficial (figura 55) não foi observada corrosão vermelha após 720 horas de ensaio em névoa salina. A superfície da amostra não tratada, avaliada a olho nu, apresentava-se brilhante e somente no microscópio ótico (100X) foi possível observar pequenos ataques localizados por toda a peça. O mesmo ocorre para a peça 316LPVD.

O revestimento 316LNIT1 apresentou pontos de corrosão sobre toda superfície após 336 horas de ensaio, na observação a olho nu. A amostra 316LNIT1 foi mantida em ensaio na câmara até 720 horas com o objetivo de observar-se o desenvolvimento do pite na amostra. Após 720 horas de ensaio (figura 56) apresentou corrosão vermelha superficial, no entanto não é observado um ataque severo por pites. O sistema duplex NIT1PVD apresentou pontos de corrosão vermelha após 144 horas de ensaio, de difícil identificação em função da coloração da camada.

A amostra 316LNIT2 apresentou alguns pontos de corrosão vermelha após 720 horas de ensaio (figura 57), apresentando um bom desempenho neste meio corrosivo.

Na figura 58 observa-se a amostra 316LNIT3 após 168 horas de ensaio, com degradação da camada superficial possivelmente iniciada no contorno de grão. Para esta condição de recobrimento o ataque corrosivo (áreas de corrosão vermelha) iniciou-se após 24 horas de teste.

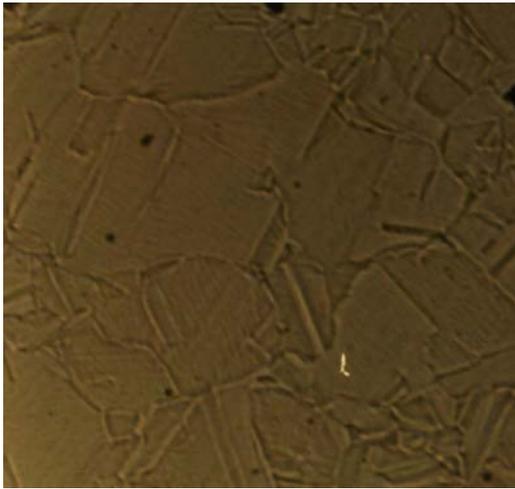
Para a avaliação a olho nu, o melhor comportamento em câmara de névoa salina é observada para as amostras 316L e 316LPVD que após 720 horas de ensaio apresentaram apenas poucos pontos de corrosão que não eram observáveis a olho nu. Os corpos de prova que apresentaram menor resistência à corrosão em ensaio acelerado foram 316LNIT3 e NIT3PVD (amostras nitretadas a plasma por 4

horas, 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ com e sem camada de Ti/TiN depositada via PAPVD) . Surgiram pontos de corrosão vermelha após as primeiras 24 horas de ensaio e após 168 horas, a amostra NIT3PVD já apresentava corrosão generalizada na superfície, enquanto a amostra 316LNIT3 apresentava corrosão vermelha parcial (áreas e pontos) .

Entre as amostras nitretadas a plasma, a 316LNIT2 foi que apresentou melhor resistência, estando 192 horas isenta de corrosão (na verificação a olho nu). Também a amostra NIT2PVD apresentou melhor desempenho entre as camadas duplex, 168 horas, quando então foram observados pontos de corrosão vermelha em toda a superfície. Em geral, pode-se verificar que a adição da camada Ti/TiN via PAPVD reduziu a resistência à corrosão das amostras pré-nitretadas.

É possível que as camadas nitretadas não apresentem a película de passividade, que é característica do aço inoxidável, deixando a superfície do metal exposta ao meio. Hipótese esta que é reforçada pelo surgimento de corrosão vermelha na superfície da peça em um período inferior ao da amostra não tratada ou mesmo da amostra somente recoberta com Ti/TiN.

Embora, através de análise por difração de raios-x, os revestimentos de topo Ti/TiN apresentassem orientação preferencial em um plano mais texturizado (111), esse fator não foi suficiente para garantir uma boa resistência à corrosão do conjunto duplex. Fatores como má aderência, tensionamento, imperfeições do substrato que levam a imperfeições na camada de topo (poros e falhas) e pouca espessura do revestimento Ti/TiN podem ser considerados como agentes de corrosão. Isso pode ser verificado tanto nos resultados de corrosão acelerada como nos resultados dos ensaios eletroquímicos.



(a)

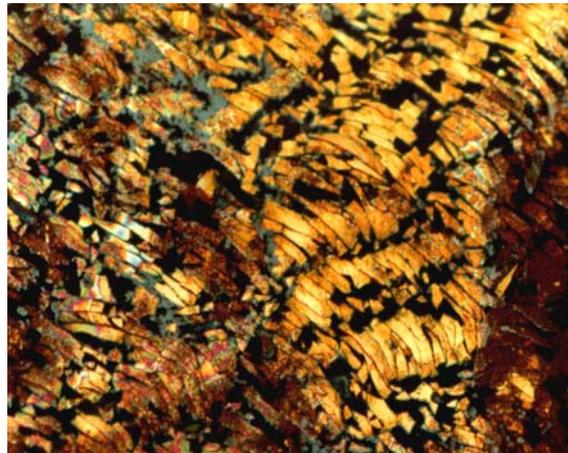


(b)

Figura 51: Micrografia de topo da amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375 °C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT1PVD) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 168 horas de ensaio em câmara de névoa salina. Aumento de 100X ao microscópio ótico.



(a)



(b)

Figura 52: Micrografia de topo da amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT2PVD) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 168 horas de ensaio em câmara de névoa salina. Aumento 100 X ao microscópio ótico.

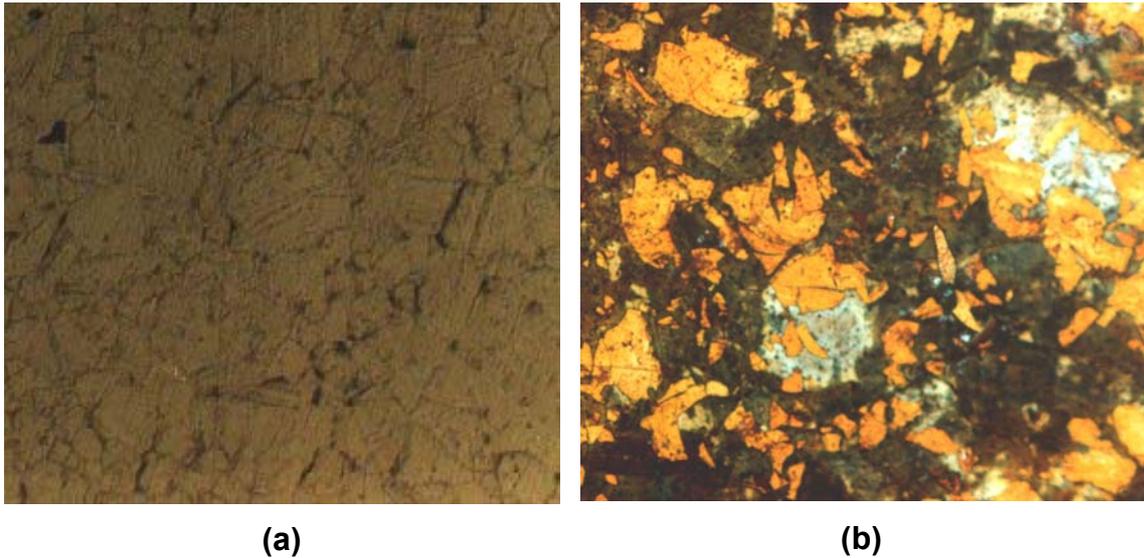


Figura 53: Micrografia de topo da amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ e recoberto com Ti/TiN via PAPVD (NIT3PVD) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 168 horas de ensaio em câmara de névoa salina. Aumento de 100x no microscópio ótico.

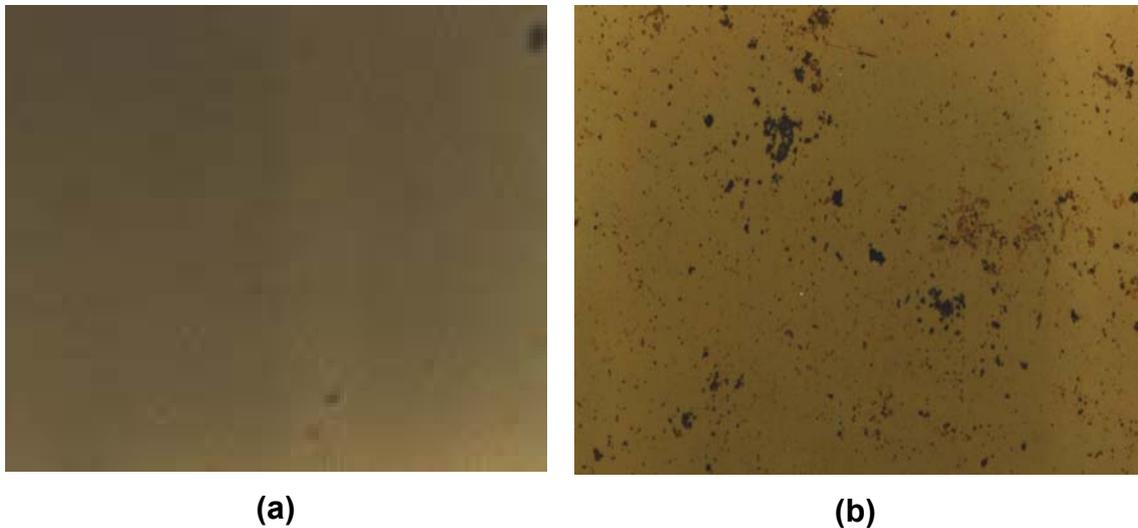
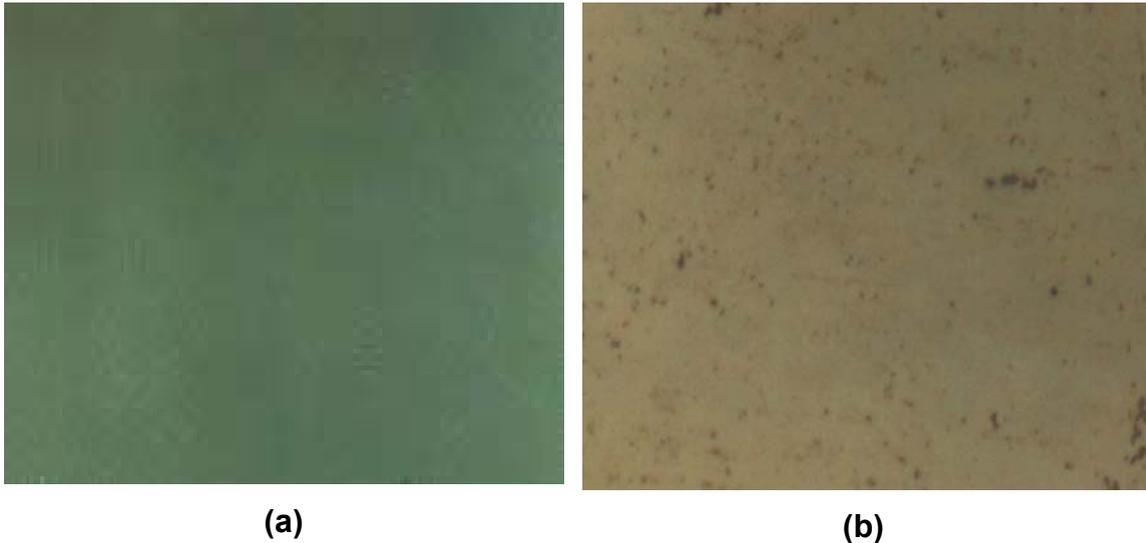
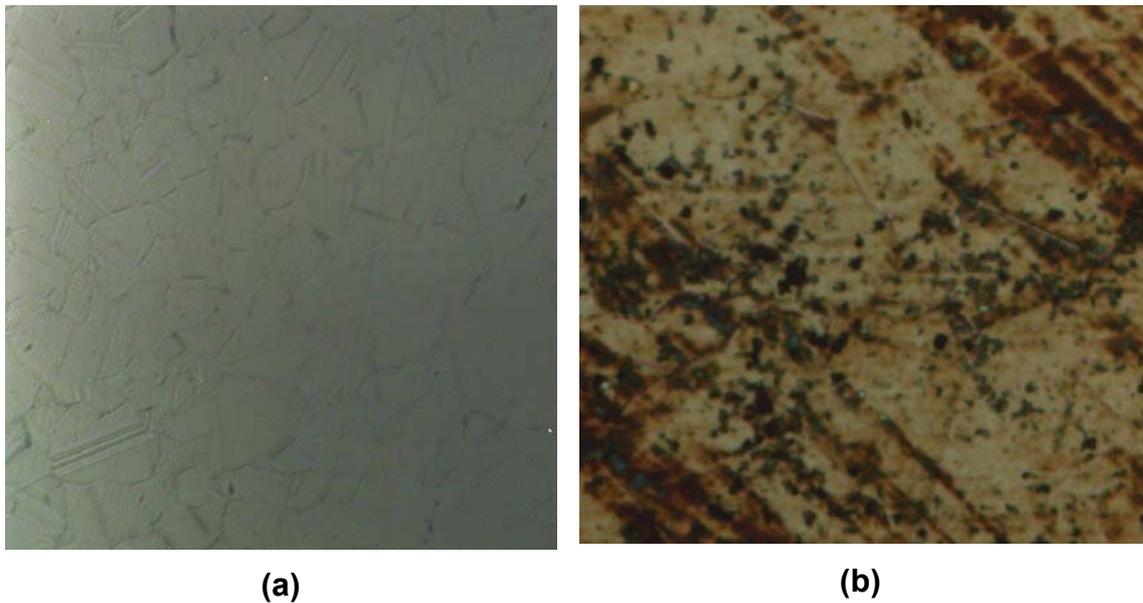


Figura 54: Micrografia de topo da amostra do recoberto com Ti/TiN via PAPVD (316LPVD) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 720 horas de ensaio em câmara de névoa salina. Superfície apresenta pequenos pontos de corrosão ao longo de todo revestimento. Aumento de 100X ao microscópio ótico.



(a) **(b)**

Figura 55: Micrografia de topo da amostra não tratada (316L) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 720 horas de ensaio em câmara de névoa salina. Observa-se pequenos ataques dispersos sobre toda superfície da peça (aumento 100X no microscópio ótico).

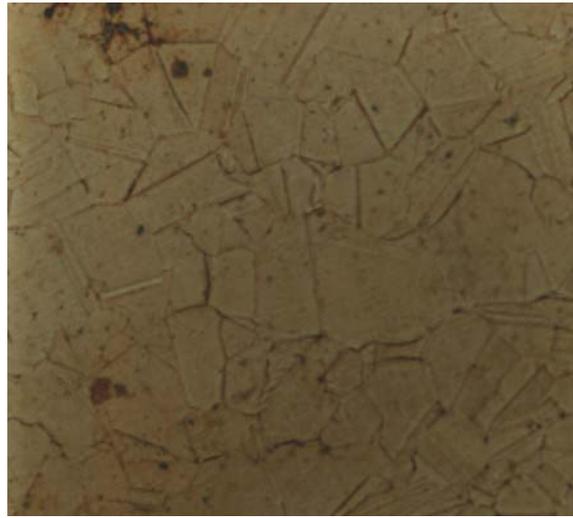


(a) **(b)**

Figura 56: Micrografia de topo da amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 375°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT1) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 720 horas de ensaio em câmara de névoa salina. Superfície apresenta corrosão vermelha em regiões e pontos localizados. Aumento de 100X ao microscópio ótico.

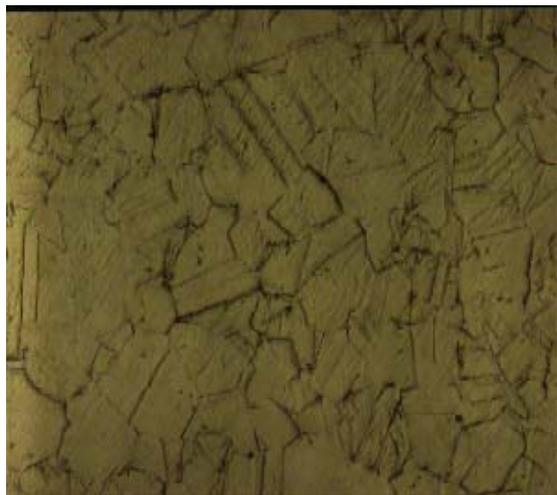


(a)

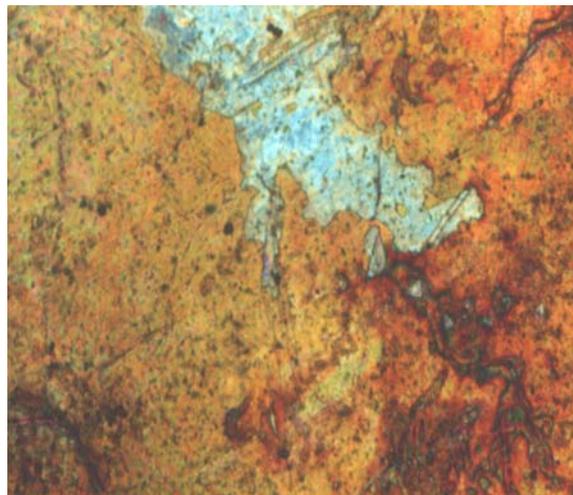


(b)

Figura 57: Micrografia de topo da amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂ (316LNIT2) : (a) sem ataque corrosivo, (b) após 720 horas de ensaio em câmara de névoa salina. Aumento 100X no microscópio ótico.



(a)



(b)

Figura 58: Micrografia de topo da amostra do aço com camada nitretada a plasma por 4 horas, 400 °C e mistura gasosa 76%N₂-24%H₂ (316LNIT3): (a) sem ataque corrosivo, (b) após 720 horas de ensaio em câmara de névoa salina. Observa-se corrosão vermelha acentuada na região ao redor do contorno de grão e alguns pontos localizados. Aumento 100 X no microscópio ótico

IV - CONCLUSÕES.

- O tratamento de nitretação iônica confere ao aço inoxidável austenítico uma melhora na dureza superficial da peça. O aumento de dureza é favorecido com a adição da camada Ti/TiN via PAPVD.
- Sob condições controladas de nitretação iônica é possível obter-se um revestimento constituído pela fase S na superfície do aço inoxidável AISI 316L.
- O aumento de teor de N₂ na mistura gasosa e temperatura de tratamento na nitretação iônica, leva a um aumento de dureza e rugosidade superficial da peça, sendo que o processo PAPVD, acentua ainda mais estes efeitos.
- A fase S atua como barreira na superfície do aço tratado, melhorando significativamente a resistência à corrosão por pite. Todas as amostras tratadas por nitretação iônica apresentaram potencial de pite em torno de 1350 mV para o meio contendo SO₄⁻ + Cl⁻.
- O melhor desempenho de resistência à corrosão em meio NaCl 0,6 M foi apresentado pela amostra 316LNIT2 (4 horas, temperatura de 400°C e mistura gasosa 5%N₂-95%H₂), sendo esta a condição de recobrimento que melhor suporta o meio agressivo. O mesmo é observado para ensaio voltamétrico em solução contendo SO₄⁻ + Cl⁻.
- A amostra 316LNIT3 (4 horas, temperatura de 400°C e mistura gasosa 76%N₂-24%) apresentou acentuada corrosão intergranular, provavelmente em função de precipitação em contorno de grão de fases mais estáveis (nitretos). Isso pode ser observado tanto em ensaios de voltametria cíclica como nos ensaios de corrosão acelerada.
- Os revestimentos de Ti/TiN produzidos por processo industrial causaram uma perda de resistência à corrosão do aço com e sem nitretação prévia.
- A amostra 316LPVD (aço recoberto com Ti/TiN via PAPVD) apresentou uma baixa resistência à corrosão nos ensaios voltamétricos, sendo inferior à amostra não tratada. O que vem a reforçar a ação de barreira da fase S.
- Através do tratamento de nitretação iônica é possível obter-se um revestimento superficial com elevada dureza e boa resistência à corrosão em meio contendo íons Cl⁻.

V - TRABALHOS FUTUROS.

- Estudo de difração de raios-x em baixo ângulo com o objetivo de identificar os compostos na superfície das amostras, tanto após nitretação iônica e revestimento PAPVD, como após ensaio eletroquímico (produtos de corrosão);
- Análise de tensões residuais, por difração de raios-x, no sistema substrato/camada nitretada/Ti-TiN, que possivelmente podem interferir na resistência à corrosão e aderência dos revestimentos.
- Análise por Espectroscopia Raman da região de contorno de grão, para verificar a existência de compostos estáveis.
- Investigações em microscopia eletrônica de transmissão na região de interface das camadas para avaliar orientação de crescimento dos revestimentos;
- Estudar as camadas obtidas em meios contendo íons PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} e NO_3^- combinados com íons Cl^- , para avaliar o desempenho de resistência à corrosão para diferentes composições iônicas.
- Alterar a proporção $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$, verificando a relação existente entre o teor de Cl^- com o potencial de pite do revestimento.
- Realizar microscopia eletrônica de alta resolução para identificar as modificações sofridas na superfície exposta ao processo corrosivo.
- Estudar, através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, os fenômenos relacionados à porosidade do sistema substrato/revestimento.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1) EPA – USA; Guide to Cleaner Technologies, p.39, 1994.
- 2) Shreir L. L.; Corrosion: Corrosion Control, v.2 cap. 14 Newnes – Butter Worths, London, 1976.
- 3) Konyashin I. Yu , Chukalovskaya T.V. “A technique for measurement of porosity in protective coatings”. Surface & Coating technology 88, p. 5, 1996.
- 4) Rossi S. , Fedrizzi L. , Leoni M. , Scardi P. e Massiani Y. “(Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: wear-corrosion behavior”. Thin Solid Film 350, pg. 161, 1999.
- 5) Lakatos-Varsanyi M. , Hanzel Darko “Cyclic voltammetry measurement of different single- , bi- and multilayer TiN and single layer CrN coatings on low - carbon - steel substrates”. Corrosion Science 41, p.1585, 1998.
- 6) Massiani Y., Medjahed A, Gravier P. e Crosier J. P. “Effect of a titanium underlayer on the corrosion behaviour of physically vapour deposited titanium nitride films”. Thin Solid films 217, p.31, 1992.
- 7) Tato W. e Landolt D. “Electrochemical Determination of the Porosity of Single and Duplex PVD Coatings of Titanium and Titanium Nitride on Brass”. Journal of Electrochem. Soc., 145 (12), p. 4173, 1998.
- 8) Liu C. , Leyland A. , Bi Q. e Matthews A. “Corrosion resistance of multi-layered plasma assisted physical vapor deposition TiN and CrN coatings”. Surface & Coatings Technology 141 p. 164, 2001.
- 9) Yilbas S. B. , Khaled M.M. ,Kahraman R. , Qutub A. , Khan Z. ,Abdulaleem B.J. and Ouerfelli M. “The corrosion behavior of TiN coated and uncoated incoloy 800 alloy”. Journal of materials engineering and performance 7, p. 812, 1998.

- 10) Lei M.K., Zhu X. M. "In Vitro Corrosion Resistance of Plasma Source Ion Nitrided Austenitic Stainless Steels". *Biomaterials* 22 (7), p. 641 ,2001.
- 11) Dingremont N. , Bergmann E. , Hans M. and Collignon P. "Comparison of the corrosion resistance of different steel grades nitrided, coated and duplex treated". *Surface & Coating technology* 76-77, p. 218, 1995.
- 12) Dong H. , Sun Y. , Bell T. "Enhanced corrosion resistance of duplex coatings". *Surface & Coatings Technology* 90, p. 91, 1997.
- 13) Panossian Z. " Corrosão e proteção em equipamentos e estruturas metálicas", 1º ed., IPT- SP, 1993.
- 14) Trethewey K. R. and Chamberlain J. " Corrosion for Science and engineering", Longman Scientific & Technical ed., p. 139, 1995.
- 15) Gentil V. "Corrosão", 3º ed., editora LTC, p. 32, 1996.
- 16) Mautone A. "Tecnologia de combate à corrosão" , PPGEM-UFRGS, 1982.
- 17) Gemelli E. " Corrosão de materiais Metálicos e sua Caracterização", Ed. LTC, p.10, 2001.
- 18) Galvele J. R. " Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation". *Proceedings of the International Symposium on Passivity*, 1977.
- 19) Szklarska-Smialowska Z. "Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of passive film". *Corrosion Science* 44, p. 1143, 2001.
- 20) Chiaverini V. "Aços e ferros fundidos." Associação Brasileira de Metalurgia, 7º ed. , 1996.

- 21) Metal's Handbook. " Properties and selection: iron, steel and high performance alloys" , ASM International ,10° ed., Vol. 1, 1990.
- 22) Wolfart Jr M. " Nitretação iônica de aço ferramenta para trabalho a frio - ABNT-D6" , Dissertação de Mestrado, PPGEM-UFRGS, p. 20, 1996.
- 23) Tier M. C. D. "Avaliação da resistência ao desgaste de aço AISI M2 nitretado a plasma", Dissertação de Mestrado, PPGEM-UFRGS, p. 30, 1998.
- 24) Kunrath Neto A "Tratamentos térmicos em plasma", LAMEF-UFRGS,PoA, 1995.
- 25) Knüppel H., Brotzmann K., Eberhard F. "Glow discharge nitriding of steel", Iron & Steel , oct, p.463, 1959.
- 26) Zhu X.M. and Lei M.K. "Pitting corrosion resistance of high nitrogen f.c.c. phase in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel". Surface & Coating Technology 131, p. 400, 2000.
- 27) Kumar S., Baldwin M.J., Fewel M. P. Haydon S. C. Short K. T., Collins G. A e Tendys J. "The effect of hydrogen on the growth of the nitrided layer in r.f.-plasma-nitrided austenitic stainless steel AISI 316". Surface & Coating Technology 123, p. 29, 2000.
- 28) Bell T. e Sun Y. "Nitriding of austenitic stainless steel for combined improvement in wear and corrosion resistance". International Conference of Surface Science Eng., China, 1995.
- 29) Marchev K. , Cooper C.V. , Blucher J.T. and Giessen B.C. "Conditions for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel". Surface & Coating Technology 99, p.225, 1998.
- 30) Collins G.A. , Hutchings R. , Short K.T. , Tendys J. , Li X. and Samandi M. "Nitriding of austenitic stainless steel by plasma immersion ion implantation" Surface & Coating Technology 74-75, p. 417, 1995.

- 31) Xu X.L. , Wang I. , Yu Z.W. and Hei Z.K. "Microestrutural characterization of plasma nitrated austenitic stainless steel". Surface & Coating Technology 132, p. 270, 2000.
- 32) Fewell M. P., Mitchell D. R. G., Priest J. M., Short K. T. e Collins G. A. ' The nature of expanded austenite". Surface & Coating Technology 131 p. 300, 2000.
- 33) Matthews A. "Developments in ionization assisted processes". Journal of Vacuum Science Technology, 3 (6),1995.
- 34) Uchida H., Yamashita M. " Pinhole defect evolution of TiN prepared by dry coatings process". Vacuum 59, p. 312, 2000.
- 35) Thornton J. A. " High rate thick film growth". Annual Review Science 7, p. 239, 1977.
- 36) Kadlec S., Musil J. e Vyscosil J. " Growth and properties of hard coatings prepared by physical vapor deposition methods." Surface & Coating Technology 54-55, p. 287, 1992.
- 37) Carpenter D. " Electrodeposited zinc-cobalt alloy.", Tese de doutorado, School of Metallurgy and Materials- University of Birmingham, England, 1999.
- 38) Skoog D., Holler J. F. e Nieman T. "Principles of instrumental analysis" , 5° ed., editora Saunders Golden Burst, USA, p. 294, 1998.
- 39) Sawyer D., Donald T. , Roberts J., Julian L ." Experimental Electrochemistry for Chemists" , USA, cap.1, 1974.
- 40) Sawyer D., Donald T. , Roberts J., Julian L ." Experimental Electrochemistry for Chemists." , USA, cap.6, 1974.

41) Sawyer D., Donald T. , Roberts J., Julian L ." Experimental Electrochemistry for Chemists." , USA, cap.7, 1974.

42) Torma R. "Uso de técnicas eletroquímicas na avaliação de sistemas de pintura sobre aço galvanizado. Comparação com ensaios acelerados." Dissertação de Mestrado, PPGEM -UFRGS, 1994.

43) Bordji K., Jouzeau J. e Mainard D. "Evolution of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells." *Biomaterials* 17(5), p. 491, 1996.

44) Raimondi M. T. e Pietrabissa R. "The in-vivo performance of prosthetic femoral heads with titanium nitride coating". *Biomaterials* 21(9), p. 907, 2000.

45) Flies J., Mankowski J. e Zakroczymski T. "Elemental composition and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel". *Corrosion Science* 42, p. 313, 2000.

46) Kliuga A M. e Pohl M. "Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 duplex stainless steel". *Surface and Coatings Technology* 98, p. 1205, 1998.

47) Rudenja S. , Leygraf C. , Pan J. , Kulu P. , Talimentds E. , Mikli V. "Duplex TiN coatings deposited by arc plating for increased corrosion resistance of stainless steel substrates". *Surface & Coatings Technology* 114, p. 129, 1999.

48) Zuo Y., Wang H., Zhao J. e Xiong J. "The effects of some ions on metastable pitting of 316 L stainless steel.", *Corrosion Science* 44, p. 13 , 2002.

49) Saker A . " Etude des produits de pulverisation cathodique magnetron et de nitruration à basse température des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs contenant de l'azote". Tese do l'Institut Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1993.