

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

JAIR PEDRALLI FILHO
KÁSSIA CRISTINA KÄFER ESCHER

**ESTUDO DA CORROSÃO POR FRESTA NO AÇO INOXIDÁVEL AISI 409
TRATADO POR SHTPN**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2015

JAIR PEDRALLI FILHO
KÁSSIA CRISTINA KA FER ESCHER

**ESTUDO DA CORROSÃO POR FRESTA NO AÇO INOXIDÁVEL AISI 409
TRATADO POR SHTPN**

Monografia de projeto de pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges
Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Cruz

CURITIBA

2015

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa **"ESTUDO DA CORROSÃO POR FRESTA NO AÇO INOXIDÁVEL AISI 409 TRATADO POR SHTPN"**, realizado pelos alunos Jair Pedralli Filho e Kássia Cristina Kafer Escher, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Paulo César Borges

Departamento de Engenharia Mecânica, UTFPR

Orientador

Prof. Dr. Carlos M. G. S. Cruz

Departamento de Química, UTFPR

Avaliador

Prof. Dr. Márcio Mafra

Departamento de Engenharia Mecânica, UTFPR

Avaliador

Curitiba, 16 de julho de 2015

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao professor Paulo César Borges, pela orientação e dúvidas esclarecidas durante a elaboração deste projeto, além da disposição em nos ajudar diversas vezes.

Ao professor Carlos Cruz pela co-orientação e pela dedicação para com os encontros que tivemos nas segundas-feiras, sobretudo pelo conhecimento transmitido.

Ao professor Euclides Bernardelli e Rodrigo Villanova pela ajuda na compreensão de diversos fatores inerentes ao trabalho.

Ao professor Fernando Castaldo e sua equipe pelo corte dos papéis filtro na máquina de corte a laser.

Aos amigos do grupo de estudo de corrosão Elisiane Berton, Felipe Possoli, Sabrina Rodrigues e Viviane Writzl pela ajuda na preparação de ensaios, discussões propostas e companheirismo ao longo do tempo de estudo.

Aos alunos Jackeline, Victor e Jean pelas medições nos perfilômetro 3D.

Ao técnico do MEV, Alexandre, por nos auxiliar nas imagens das micrografias.

Ao professor Mafra pelas críticas construtivas apresentadas na proposta de projeto e por aceitar participar da banca novamente.

Às demais pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À UTFPR pela bolsa destinada ao TCC.

RESUMO

ESCHER, Kássia Cristina Kafer; FILHO, Jair Pedralli. **Estudo da corrosão por fresta no aço inoxidável AISI 409 tratado por SHTPN**. 2015, 66f, Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

Estima-se que a corrosão seja responsável por afetar 25% da produção mundial de aço por ano, sendo que as perdas econômicas devido a este fenômeno podem representar de 2 a 5% do Produto Interno Bruto (PIB). No Brasil, as perdas podem chegar a cerca de US\$ 10 bilhões, sendo grande parte na indústria petrolífera. A fim de minimizar os danos provenientes da corrosão em algumas aplicações tais como indústria alimentícia, química e petroquímica, são utilizados os aços inoxidáveis, os quais possuem alta resistência à corrosão, impacto e abrasão, além de grande durabilidade e ampla aplicabilidade, porém, são suscetíveis à corrosão por pites, intergranular, sob tensão fraturante, sob fadiga, pelo hidrogênio e por fresta. O presente estudo propõe uma nova metodologia para avaliação da resistência à corrosão em frestas do aço AISI 409 no seu estado de fornecimento, tratado por SHTPN (*Solution heat treatment after plasma nitriding*) e NSTR₂₀₀ (SHTPN + Retêmpera + Revenido a 200°C). Os testes foram realizados em uma célula eletroquímica para controle de fresta adaptada das normas ASTM G 5, ASTM G 61, ASTM G 150 e ASTM F 746, as quais propõem células eletroquímicas e ensaios para a avaliação de corrosão localizada. Os tratamentos térmicos demonstraram uma melhora considerável na resistência à corrosão, tendo obtido o melhor resultado na amostra NSTR₂₀₀, seguida da SHTPN e estado de fornecimento. A metodologia proposta se mostra promissora, contudo algumas alterações devem ser implementadas na célula eletroquímica.

Palavras-chave: Corrosão em frestas, Célula Eletroquímica, SHTPN, Aço inoxidável, Têmpera, Revenido.

ABSTRACT

ESCHER, Kássia Cristina Kafer; FILHO, Jair Pedralli. **Study of crevice corrosion on AISI 409 stainless steel treated by SHTPN**. 2015, 66p, Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

It is estimated that corrosion is liable to affect 25% of world production of steel per year, and the economic losses due to this phenomenon may represent 2-5% of the Gross Domestic Product (GDP). In Brazil, losses may reach about \$ 10 billion, with much of the oil industry. In order to minimize the damage from corrosion in some applications such as food processing, chemical and petrochemical, stainless steels are used, which have high corrosion resistance, impact and abrasion, and great durability and wide applicability, however, are susceptible to pitting corrosion, intergranular, under fracture stress, under fatigue, by hydrogen and crack. This study proposes a new methodology for evaluating the crevice corrosion resistance of AISI 409 in its supply condition, treated by SHTPN (Solution heat treatment after plasma nitriding) and NSTR200 (SHTPN + Requenching + Tempering at 200 °C). The tests were performed in an electrochemical cell with crevice control adapted from the standards ASTM G 5, ASTM G 61 and ASTM G 150 ASTM F 746, which propose electrochemical cells and testing for the evaluation of pitting corrosion. The heat treatment showed a considerable improvement in corrosion resistance, having obtained the best result in the sample NSTR200, followed by SHTPN and supply condition. The proposed methodology shows promise, but some changes should be implemented in the electrochemical cell.

Key-words: Crevice corrosion, Electrochemical cell, SHTPN, Stainless steel, Quenching, Tempering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Corrosão como o inverso do processo metalúrgico	12
Figura 2 - Principais tipos de corrosão	15
Figura 3 - Exemplos de alguns tipos de fresta	16
Figura 4 - Diagrama esquemático da corrosão em frestas.....	18
Figura 5 - Célula proposta pela norma ASTM G 150	23
Figura 6 - Célula de acordo com a norma ASTM F 746	24
Figura 7 - Polarização catódica e anódica de um eletrodo.....	26
Figura 8 - Curva de polarização teórica de metais que apresentam o fenômeno de passivação em um determinado meio	27
Figura 9 - Curva típica de metais passiváveis que apresentam películas protetoras instáveis	28
Figura 10 - Diagrama de Schaeffler indicando o ponto do aço AISI 409 e sua trajetória após SHTPN	30
Figura 11 - Modelos de Wenzel e Cassie-Baxter	33
Figura 12 - Fluxograma das etapas do trabalho.....	35
Figura 13 - Representação esquemática do reator de Plasma	36
Figura 14 - Peça principal e detalhe do ângulo	40
Figura 15 - Montagem da célula.....	41
Figura 16 - Papéis filtro utilizados nos ensaios	43
Figura 17 - Micrografia do estado de fornecimento do aço AISI 409.....	44
Figura 18 - Camada nitretada.....	45
Figura 19 - Micrografia da amostra submetida ao tratamento de SHTPN.....	45
Figura 20 - Dureza no sentido do centro para o núcleo das condições de trabalho	46
Figura 21 – Comparativo entre os perfis de dureza das condições de trabalho	47
Figura 22 - Pite na amostra F (primeiro grupo de testes).....	47
Figura 23 - Curva potenciodinâmica cíclica para o estado de fornecimento no primeiro grupo de testes.....	48
Figura 24 - Pite indicado pela seta na amostra F (segundo grupo de testes) ..	49
Figura 25 - Curva potenciodinâmica cíclica para o estado de fornecimento no segundo grupo de testes	49
Figura 26 - Uso do papel filtro somente nas extremidades	50

Figura 27 - Seção da peça principal mostrando o papel filtro nas extremidades e na viga.....	51
Figura 28 - Morfologia da fresta na amostra F, com detalhe para a região mais crítica.....	51
Figura 29 - Morfologia da fresta na amostra NS, com detalhe na região mais crítica.....	53
Figura 30 - Morfologia da fresta na amostra NSTR200, com indicações nas bordas da fresta	53
Figura 31 - Curvas potenciodinâmicas cíclicas para as condições F, NS e NSTR200.....	54
Figura 32 - Perfil 3D da fresta na amostra F e profundidade aproximada da fresta no gráfico.....	56
Figura 33 - Perfil 3D da fresta na amostra NS e profundidade aproximada da fresta no gráfico.....	57
Figura 34 - Perfil 3D da fresta na amostra NSTR200 e profundidade aproximada da fresta no gráfico	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores que influenciam a corrosão em frestas	17
Tabela 2 - Principais ensaios normalizados para corrosão localizada	22
Tabela 3 - Composição química do aço AISI 409	34
Tabela 4 - Código das amostras	34
Tabela 5 - Parâmetros utilizados na nitretação a plasma.....	37
Tabela 6 - Valores dos potenciais do 3º grupo de testes	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Contexto do tema	10
1.2	Caracterização do Problema	11
1.3	Objetivos	11
1.4	Justificativa	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
2.1	Corrosão	12
2.1.1	Classificação	13
2.1.2	Corrosão em frestas.....	15
2.2	Aços inoxidáveis	19
2.2.1	Aços inoxidáveis ferríticos.....	20
2.2.2	Aços inoxidáveis martensíticos	20
2.2.3	Efeito do nitrogênio nos aços inoxidáveis.....	21
2.3	Ensaio eletroquímico normalizado para corrosão localizada	21
2.3.1	Norma ASTM G 150.....	22
2.3.2	Norma ASTM G 5	23
2.3.3	Norma ASTM F 476	24
2.4	Técnicas eletroquímicas.....	24
2.5	Diagrama de Schaeffler	29
2.6	Tratamentos térmicos	30
2.6.1	SHTPN	31
2.6.2	Solubilização	31
2.6.3	Nitretação por plasma.....	31
2.6.4	Têmpera e Revenido.....	31
2.7	Molhabilidade	32
2.7.1	Efeito da rugosidade no ângulo de contato.....	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Descrição da metodologia.....	34
3.2	Preparação das amostras	35
3.3	Processamento	35
3.3.1	SHTPN	36
3.3.2	Tratamento Térmico de Têmpera	37
3.3.3	Tratamento Térmico de Revenimento.....	38

3.4	Microdureza Vickers.....	38
3.5	Metalografia.....	38
3.6	Microscopia óptica.....	38
3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
3.8	Perfilômetro 3D.....	39
3.9	Design da Célula Eletroquímica.....	39
3.10	Ensaio eletroquímico.....	41
3.10.1	Primeiro grupo de testes.....	42
3.10.2	Segundo grupo de testes.....	43
3.10.3	Terceiro grupo de testes.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1	Estado de fornecimento.....	44
4.2	SHTPN.....	44
4.3	NSTR ₂₀₀	46
4.4	Testes da célula eletrolítica.....	47
4.4.1	Primeiro grupo de testes.....	47
4.4.2	Segundo grupo de testes.....	48
4.4.3	Terceiro grupo de testes.....	50
5	CONCLUSÕES.....	58
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
	REFERÊNCIAS.....	61
	ANEXO A – PROJETO DA CÉLULA ELETROLÍTICA PARA CONTROLE DE FRESTA UTILIZADA NESTE TRABALHO.....	65
	ANEXO B – PROPOSTA DE NOVO DESIGN DA CÉLULA ELETROLÍTICA PARA CONTROLE DE FRESTA.....	66

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto do tema

Para um projetista, a tarefa de escolher materiais para um determinado equipamento ou estrutura é bastante árdua, devido à grande variedade de materiais disponíveis. O material ideal será aquele que apresenta as propriedades desejadas com o menor custo possível e uma maior durabilidade. As propriedades físicas e mecânicas como a dureza, resistência mecânica, resistência ao impacto, ductilidade, condutividade elétrica e térmica, soldabilidade, conformabilidade etc. são intrínsecas aos materiais e de certa forma previsíveis (Panossian, 1993).

Entretanto, a durabilidade dos materiais, especificamente aquela relacionada à resistência a corrosão depende tanto da natureza do meio em que os mesmos ficarão expostos como das condições de exposição, sendo por isso de difícil previsão (Panossian, 1993).

Com a finalidade de elevar o tempo de vida útil dos materiais metálicos, os constantes estudos que visam tratamentos térmicos e/ou revestimentos aplicáveis a superfície dos mesmos vêm sendo desenvolvidos.

Este trabalho utilizou o tratamento termoquímico relativamente novo de SHTPN, desenvolvido pelo GrMaTS (Grupo de Materiais, Tribologia e Superfícies) da UTFPR.

Essa técnica consiste em duas etapas. Primeiro utiliza-se a nitretação por plasma, para inserir o nitrogênio na superfície do material, o qual apresenta-se na forma de nitretos e em solução sólida. Na sequência realiza-se o tratamento térmico de solubilização a fim de difundir o nitrogênio para a matriz na forma de solução sólida intersticial (Berton, 2014). Com a introdução do nitrogênio em solução a microestrutura pode mudar de ferrítica para martensítica ou austenítica dependendo do teor de nitrogênio dissolvido. Em trabalhos anteriores (Borges *et al*, 2011) (Reis *et al*, 2011) (Maftoum *et al*, 2012) verificaram que o SHTPN promove o aumento da dureza superficial e dependendo da microestrutura inicial pode estabilizar a austenita ou permitir a formação de martensita na superfície. Também verificou-se uma melhora na resistência à corrosão (Borges *et al*, 2011).

Outros trabalhos sugerem que a adição de nitrogênio em aços inoxidáveis pode induzir a precipitação de nitretos de cromo, com consequente redução da resistência à corrosão pelo empobrecimento de cromo na matriz (Gavriljuk e Berns, 1999).

1.2 Caracterização do Problema

Os aços inoxidáveis são indicados quando se necessita de resistência à corrosão, pois possuem alto teor de Cr (aproximadamente 12%), o qual forma um fino filme de óxido aderente à superfície do aço protegendo-a contra a corrosão. Buscando atender solicitações ainda mais severas, métodos que melhorem a relação resistência à corrosão por *pitting* e propriedades mecânicas destes aços tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores (Borges, Berton e Mafra, 2014). No entanto, a corrosão em frestas possui pouco aprofundamento, porém grande importância, pois sua prevenção é de interesse da indústria.

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver métodos de análise para a corrosão por frestas no aço AISI 409 associado ao tratamento SHTPN.

Os objetivos específicos são:

- Determinar o efeito do nitrogênio na resistência à corrosão em frestas do aço AISI 409 tratado por SHTPN;
- Testar e validar a célula eletrolítica com adaptação para avaliação da corrosão em frestas;
- Estudar o efeito do tratamentos térmicos de têmpera e revenimento na resistência à corrosão obtida na superfície do aço AISI 409 tratado por SHTPN.

1.4 Justificativa

A importância do estudo da corrosão se deve ao fato de a mesma causar perdas econômicas expressivas. Um estudo entre 1999 e 2001 estimou o custo da corrosão nos EUA em 3,1% do PIB, ou em valores monetários: 276 bilhões de dólares em um ano (Jambo, 2009).

Outro fator que valida o entendimento da corrosão é a segurança de qualquer projeto, pois sua prevenção e gerenciamento podem evitar acidentes. Devido à corrosão localizada por frestas não apresentar muitos estudos e por ser prejudicial ao material, deve ser estudada. Justifica-se assim a importância do desenvolvimento de uma célula eletroquímica com controle de fresta e também o estudo do tratamento SHTPN.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Corrosão

Segundo Gentil (1996), a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos.

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam.

Em alguns casos pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal. Assim muitas vezes o produto da corrosão de um metal é bem semelhante ao minério do qual é originalmente extraído, como representado na Figura 1 (Gentil, 1996).

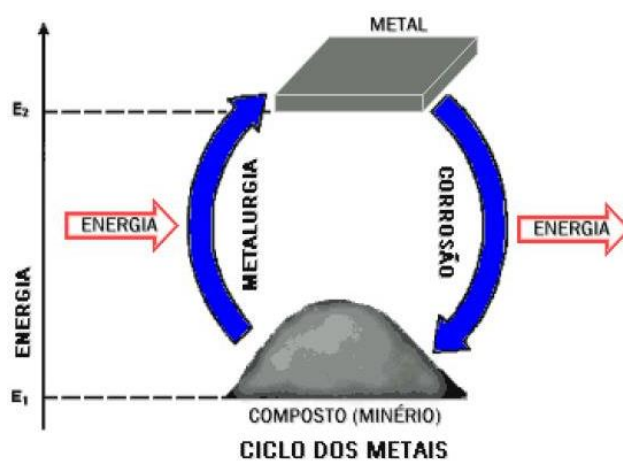


Figura 1 - Corrosão como o inverso do processo metalúrgico
Fonte: ABRACO, 2001

2.1.1 Classificação

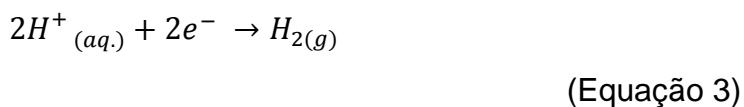
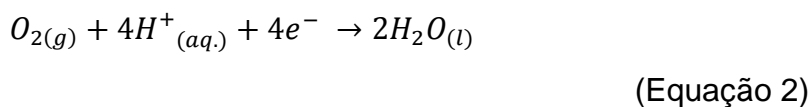
A corrosão de um metal é consequência de uma reação de oxidação visto que o átomo metálico perde elétrons, transformando-se, conseqüentemente, em íon positivo. Para que isto ocorra é necessário que no meio exista uma espécie ou espécies receptoras de elétrons. Portanto, a corrosão metálica ocorre via reações de oxi-redução. Esta reação de oxi-redução pode ser de natureza química ou eletroquímica. Será química se o doador de elétrons e o receptor de elétrons estiverem no mesmo local, de modo que a transferência de elétrons aconteça diretamente do doador ao receptor, não tendo condução elétrica. Já na reação eletroquímica, a reação de perda de elétrons do átomo metálico ocorre em local diferente daquele em que a espécie do meio recebe elétrons, não importando a distância entre estes locais. Neste caso, o local da superfície metálica onde ocorre a oxidação recebe o nome de ânodo e onde ocorre a redução recebe o nome de cátodo. Há, portanto, condução elétrica (eletrônica no metal e iônica no meio) (Zehbour, 1993).

Em metais o processo de corrosão é eletroquímico, ou seja, para que o metal passe a corroer, deve haver reações de oxi-redução.

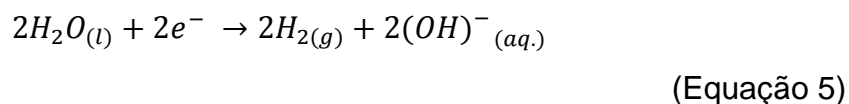
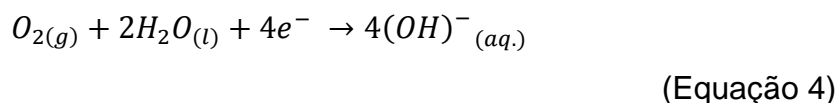
A reação de oxidação (potencial positivo) pode ser exemplificada através da equação 1, representando o processo corrosivo em materiais metálicos (ASM, 1992):



Já as reações de redução (potencial negativo), dependem principalmente do meio em que o metal está exposto (Shih, 2012). As reações de redução, ou catódicas são demonstradas pela equação 2 e 3 (meio ácido) e pelas Equações 4 e 5 (meio básico) (Panossian, 1993; ASM, 1992).



A Equação 2 ocorre em meios ácidos aerados formando água. Já na Equação 3 ocorre em meios ácidos gerando a prenda do hidrogênio.



A Equação 4, que representa a decomposição da água, ocorre em meios aerados, ou seja, meios alcalinos ou neutros na presença de oxigênio, no caso de água do mar e natural. A equação 5 representa a formação de íon hidróxido, comum em águas doces industriais (Panossian, 1993).

O processo oxidativo normalmente é prejudicial ao material. Mas há situações em que isto não se aplica, como por exemplo, os aços inoxidáveis, estes ao entrarem em contato com um ambiente oxidante cresce uma fina camada de óxido de cromo (Cr_2O_3). Esta camada adere à superfície do metal agindo como uma camada passivante, reduzindo a liberação de íons e diminuindo a velocidade de corrosão (Panossian, 1993).

2.1.1.1 Classificação segundo a morfologia

As diversas formas de corrosão podem ser classificadas considerando a diferentes causas, mecanismos, aparência ou forma de ataque. A classificação adotada neste trabalho é muito similar à proposta por Shreir (1994):

- a) Corrosão generalizada, muitas vezes conhecida por corrosão uniforme, consiste na perda generalizada da espessura ou massa e conseqüentemente diminuição da secção transversal da peça.
- b) Corrosão localizada ocorre em locais preferenciais, sem grande perda de massa. Este tipo de corrosão afeta a integridade estrutural e durabilidade de metais e ligas, pois ela penetra no interior do material. Há várias formas de se manifestar, entre elas:
 - a. Por *pitting*;
 - b. Em frestas;

- c. Intergranular;
- d. Sob tensão;
- e. Sob fadiga;

Na Figura 2 podemos observar os tipos de corrosão citados acima:

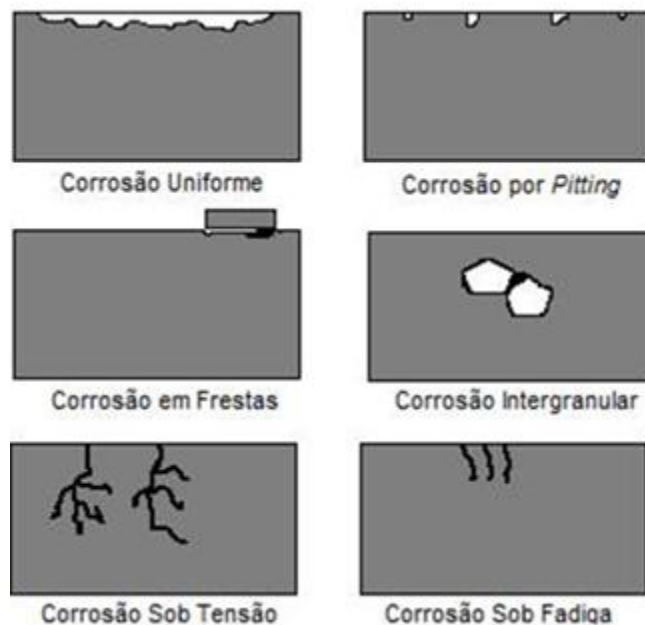


Figura 2 - Principais tipos de corrosão
Fonte: Adaptado de Panossian (1993)

As principais formas de corrosão suscetíveis aos aços inoxidáveis são: corrosão em frestas, por pites, intergranular, sob tensão e por hidrogênio. Neste projeto daremos ênfase à corrosão em frestas devido aos objetivos inerentes ao projeto.

2.1.2 Corrosão em frestas

De acordo com Shreir (1993) e Panossian (1993), a corrosão em frestas trata-se de uma corrosão localizada intensa, variando de pequenos pites a uma corrosão extensa em toda a superfície do material. Pode ocorrer em frestas estreitas, que se formam:

- Pela geometria da estrutura, juntas de rosca, soldas, etc.;
- Pelo contato do metal com metal ou metal com não-metal;
- Devido à deposição de areia, produtos de corrosão permeáveis, incrustações marinhas e outros sólidos (corrosão por depósitos);

- Em decorrência de trincas e outros defeitos metalúrgicos.

A Figura 3 representa alguns exemplos de frestas, onde percebemos as diferentes configurações das mesmas. Shreir (1993) estabeleceu um tamanho de fresta de 0,025 mm a 0,1 mm como ideal para o surgimento da corrosão, pois a fresta deve ser grande o suficiente para o acesso do meio corrosivo e pequena o suficiente para dificultar o transporte de matéria entre o ânodo e o cátodo, de modo que a fresta funcione como célula oclusa.

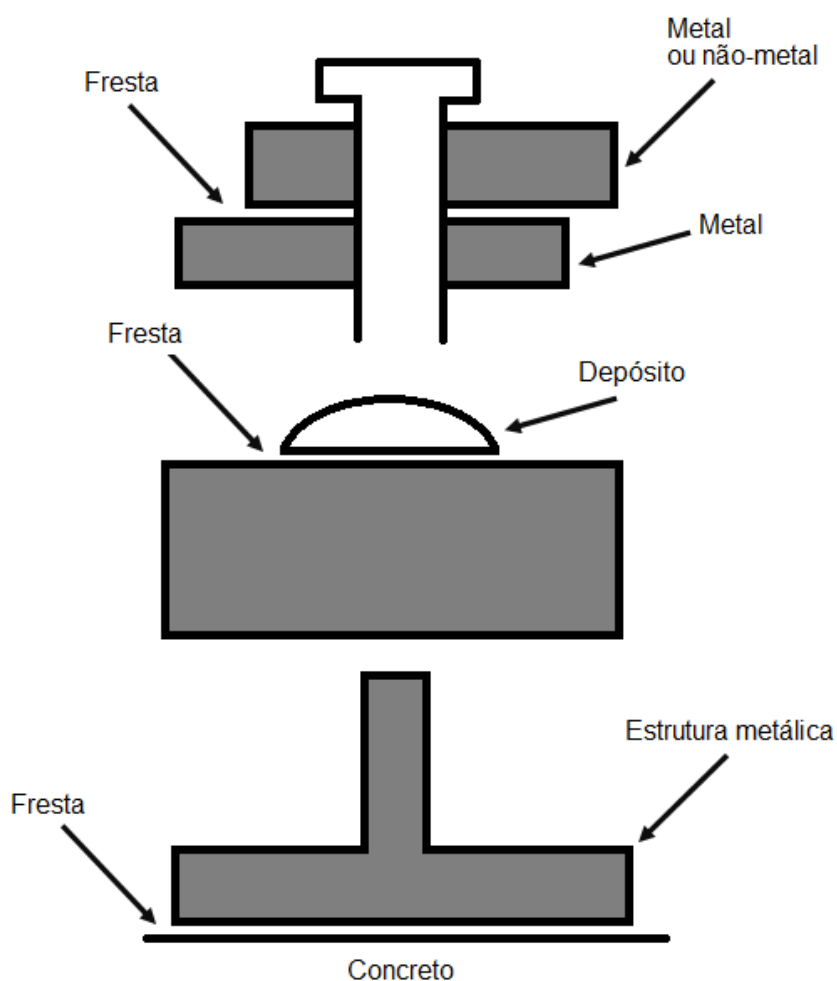


Figura 3 - Exemplos de alguns tipos de fresta
Fonte: Adaptado de Panossian (1993)

Na Tabela 1 encontram-se os fatores que influenciam a corrosão em frestas.

Tabela 1 - Fatores que influenciam a corrosão em frestas

Fatores	Exemplo
Tipo de frestas	Metal/metal Metal/não-metal Depósito
Geometria da fresta	Largura Profundidade Razão entre a área do metal exposto à fresta e fora dela
Metal	Composição da liga Impureza
Reações eletroquímicas	Dissolução metálica Redução de Oxigênio Redução de H ⁺
Reações na solução	Hidrólise
Composição de solução fora da fresta	Teor de Cl ⁻ Teor de O ₂ dissolvido pH Poluentes
Condições de solução	Temperatura Agitação Volume
Transporte de matéria	Difusão Migração Convecção

Fonte: Adaptado de Panossian, 1993

A corrosão em frestas está associada à diferença de potencial eletroquímico entre uma região com uma determinada concentração de íons oxigênio e outra com concentração diferente. A região menos aerada, por exemplo, apresenta característica anódica, enquanto que a região mais aerada apresenta comportamento catódico.

O ataque começa em uma falha da camada de óxido. O oxigênio, que é abundante na superfície do óxido, é raro no interior da fissura e isso acarreta a existência de uma diferença de potencial entre as áreas passivas (catódicas) aeradas e as regiões de fundo das falhas dos filmes (anódicas) pouco aeradas. (Jambo *et al*, 2009). A Figura 4 está ilustrando o mecanismo de corrosão em frestas.

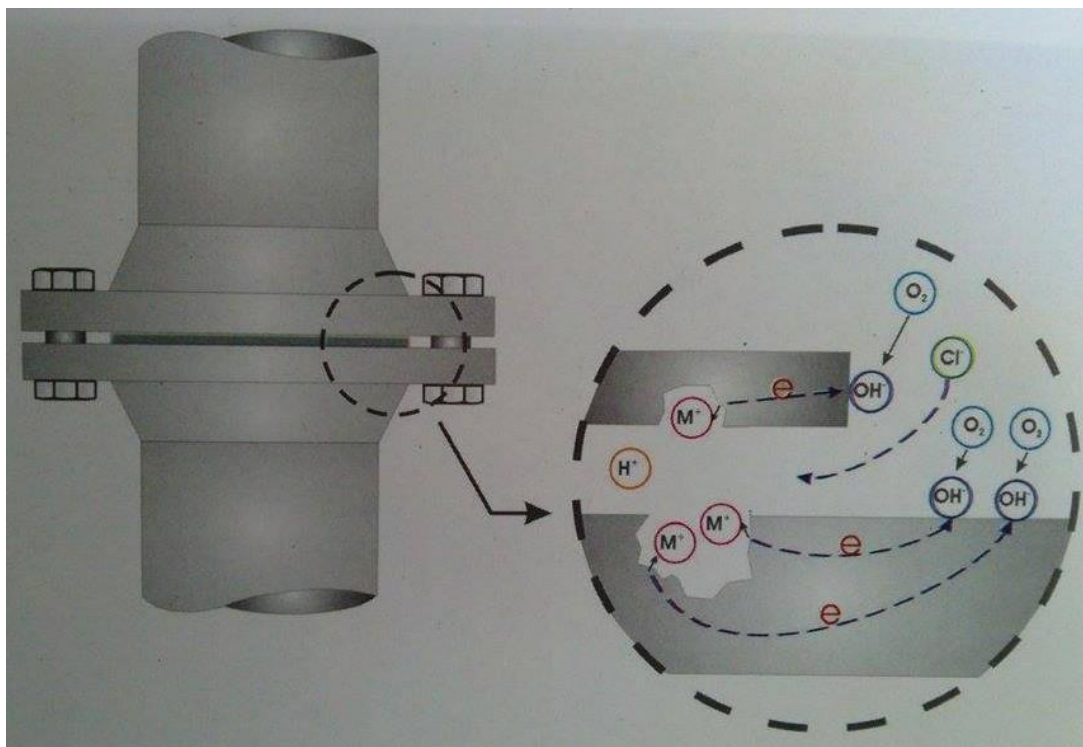


Figura 4 - Diagrama esquemático da corrosão em frestas
Fonte: Jambo e Fófano (2009)

Jambo e Fófano (2009) estabeleceram algumas formas de minimizar a corrosão em frestas:

- Utilizar, de preferência, juntas soldadas com soldas de penetração total sem a existência de frestas;
- Fechar as frestas existentes com solda contínua;
- Elaborar projetos que permitam drenagem completa, eliminação de cantos vivos e zonas mortas, além de facilidades para limpeza completa das zonas interiores dos equipamentos, evitando-se assim o acúmulo de depósitos;
- Realizar inspeção e remoção frequentes dos depósitos;
- Usar filtros para remoção de sólidos em suspensão;
- Remover materiais de revestimento provisório para períodos longos de não utilização;
- Utilizar juntas hidrofóbicas sempre que possível.

Deve ser enfatizado que a tendência à corrosão em frestas não é propriedade de uma classe particular de liga; pelo contrário, é uma função da resposta da liga a uma determinada condição do meio em que se encontra. Por

exemplo, os aços carbono não sofrem corrosão em frestas em soluções ácidas devido à ausência de uma película passiva, mas sofrem este tipo de corrosão em soluções alcalinas quando há uma película passiva. Do mesmo modo, algumas ligas sofrem corrosão em frestas na presença de um inibidor, ao passo que a corrosão ocorre fora da fresta na ausência do inibidor (Kearns, 2005).

2.2 Aços inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas ferrosas contendo pelo menos 10,5% de cromo. Com o aumento do teor de cromo, os aços inoxidáveis podem proporcionar uma excelente resistência à corrosão. São categorizados em cinco diferentes famílias, onde cada uma delas apresenta características diferentes em termos de propriedades mecânicas e resistência à corrosão (ASM, 2005).

A resistência à corrosão nos aços inoxidáveis é obtida através de uma camada fina de óxido sobre a superfície do material, camada esta que é rica em cromo e leva o nome de camada passiva. Possui alguns nanômetros de espessura, é altamente aderente, contínua, compacta e isola o material dos efeitos químicos externos (Ochoa, 2007).

A seleção de uma classe de aço inoxidável para alguma aplicação envolve a consideração de vários fatores, mas sempre começa com a resistência à corrosão, já que esta é sua principal característica (ASM, 2005).

As cinco famílias de aços inoxidáveis são definidas pela estrutura cristalográfica. Cada família é diferente no que se refere às suas propriedades mecânicas típicas. Além disso, tendem a compartilhar uma natureza comum, em termos de resistência/susceptibilidade a determinadas formas de corrosão. No entanto, dentro de cada uma delas, é possível ter uma variedade considerável de composição. Portanto, cada família é aplicável a uma ampla gama de meios corrosivos. Sendo assim, as famílias são: Aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis martensíticos, aços inoxidáveis duplex e aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (ASM, 2005).

Neste trabalho será utilizado o aço inoxidável ferrítico AISI 409 com e sem tratamento térmico de SHTPN que produz uma estrutura martensítica na superfície, portanto, estas famílias serão nosso objeto de estudo.

2.2.1 Aços inoxidáveis ferríticos

São essencialmente ligas binárias ferro-cromo, contendo de 10,5 a 30% de cromo. São denominados ferríticos porque sua estrutura se mantém essencialmente ferrítica (Cúbica de corpo centrado (CCC), do tipo ferro- α) após os tratamentos térmicos normais. O cromo, que também tem estrutura CCC como a ferrita- α , alarga a região da fase α e reduz a região da fase γ . Como consequência, forma-se um “anel γ ” no diagrama de fases Fe-Cr, que o divide em regiões CFC e CCC. Os aços inoxidáveis ferríticos, como contêm teores superiores a 10,5% de cromo, não sofrem em resfriamento a transformação CFC para CCC, e, por resfriamento desde temperaturas elevadas, obtém-se soluções sólidas de cromo no ferro- α (ASM, 2005).

Estes aços são relativamente baratos, pois não contêm níquel. São usados principalmente como materiais gerais de construção, em que se requer boa resistência à corrosão e ao calor (Smith e Hashemi, 2010).

2.2.2 Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas essencialmente compostas por Fe-Cr-C, possuindo estrutura cristalina Tetragonal de corpo centrado (TCC) quando temperadas. São ferromagnéticos e geralmente resistentes à corrosão em meios moderados. Seu teor de cromo é geralmente na faixa de 10,5 a 18% e o de carbono pode exceder 1,2%. Os teores de cromo e carbono são equilibradas para garantir uma estrutura martensítica. Elementos como nióbio, silício, tungstênio e vanádio podem ser adicionados para modificar a resposta ao revenido após o endurecimento. Para melhorar a resistência à corrosão neste tipo de aço podem ser adicionadas pequenas quantidades de níquel e molibdênio, contudo deve-se tomar cuidado, pois a adição destes elementos é de certa forma restrita devido à formação de uma estrutura que não é totalmente martensítica (Davis, 2005).

Em alguns casos a estrutura martensítica é obtida mesmo para teores muito baixo de carbono. Nestes casos adiciona-se outro elemento gamagênico como Ni ou Mn ou até mesmo o intersticial nitrogênio.

2.2.3 Efeito do nitrogênio nos aços inoxidáveis

O nitrogênio é benéfico aos aços inoxidáveis austeníticos aumentando sua resistência à corrosão por pite, retardando a formação da fase cromo-molibdênio, aumentando assim sua resistência mecânica. Este elemento é essencial à classe dos aços inoxidáveis duplex, pois aumentam o teor de austenita, diminuindo o conteúdo da segregação de cromo e molibdênio, elevando a resistência à corrosão da austenita. Já na classe dos aços inoxidáveis ferríticos este elemento é altamente prejudicial às propriedades mecânicas, pois o mesmo diminui a estabilidade da ferrita e por ser pouco solúvel precipita (ASM, 2005).

Neste estudo estamos produzindo um aço inoxidável martensítico na superfície. Segundo Gravičuk e Berns (1999), a adição de nitrogênio nos aços inoxidáveis martensíticos aumenta propriedades muito importantes como resistência à corrosão localizada, resistência ao desgaste e a resistência mecânica. O nitrogênio possui um efeito muito positivo sobre a resistência à corrosão localizada, por exemplo: por pite ou em frestas.

A melhora na resistência mecânica ocorre devido ao nitrogênio incorporado que, por ser um átomo pequeno, se localiza nos interstícios da rede cristalina do aço, assim como o carbono e por ser o mais eficiente entre os elementos de liga (Simmons, 1996).

2.3 Ensaios eletroquímicos normalizados para corrosão localizada

As principais normas utilizadas para a avaliação da corrosão localizada se encontram na Tabela 2, abaixo:

Tabela 2 - Principais ensaios normalizados para corrosão localizada

Modo de ataque	Teste	Norma ASTM
Corrosão por pite	Teste de imersão em cloreto ferrítico	G 48
	Polarização potenciodinâmica cíclica	G 61
	Determinação da temperatura crítica de pite/fresta	G 48
	Testes eletroquímicos para temperatura crítica de pite em aços inoxidáveis	G 150
	Teste para corrosão por pite ou fresta em materiais de implantes cirúrgicos	F 746
	Exposição à água do mar	G 78
	Teste de implante cirúrgico	F 2129
	Teste de potencial crítico de pite	G 5
Corrosão em frestas	Determinação da temperatura crítica de pite/fresta	G 48
	Testes eletroquímicos para temperatura crítica de pite/fresta em aços inoxidáveis	G 150
	Teste para corrosão por pite ou fresta em materiais de implantes cirúrgicos	F 746
	Gerador de múltiplas frestas	G 48

Fonte: Adaptado de ASM, 2005

Neste trabalho utilizou-se um apanhado de várias normas, visto que não há uma norma específica para o ensaio potenciodinâmico cíclico para corrosão em frestas. Sendo assim, as principais normas consultadas foram a ASTM G 150, ASTM G 5 e ASTM F 476.

2.3.1 Norma ASTM G150

Este método de ensaio abrange um procedimento para a avaliação da resistência de ligas de aço inoxidável à corrosão localizada do tipo pite com base no conceito da determinação de uma temperatura crítica de pite (TCP).

Além disto, esta norma propõe o uso de uma célula com controle de fresta, onde há a circulação de um fluxo de água para evitar a formação da fresta indesejada sob o anel de vedação. A célula proposta nesta norma encontra-se na Figura 5, abaixo:

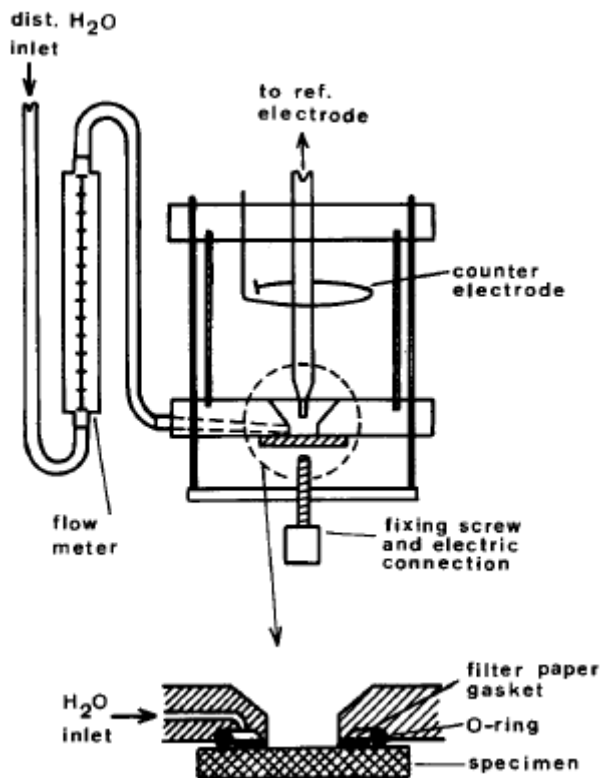


Figura 5 - Célula proposta pela norma ASTM G 150
Fonte: ASTM G 150

A Figura 5 mostra detalhadamente a forma como a solução de cloreto é forçada para fora a partir fresta. A água destilada é bombeada para uma câmara circular na placa de base da célula com o auxílio de uma microbomba.

2.3.2 Norma ASTM G 5

A norma ASTM G 5 propõe o uso de uma célula eletroquímica de um litro concebida para medições de corrosão eletroquímica. Esta célula contém uma fixação para prender a amostra a uma haste de suporte roscado. Um tubo do eletrodo de referência contém um eletrodo de calomelano saturado. A célula de corrosão também contém dois contra eletrodos de grafite. Há também como fazer a desaeração do sistema, pois existe uma entrada e uma saída para o gás.

2.3.3 Norma ASTM F 476

Esta norma prevê a construção de uma célula para avaliar o surgimento de pite ou frestas a partir da tendência de repassivação após polarização. É somente aplicável em ligas passivas.

Vale a pena observar a existência de um ângulo no design da célula, a fim de simular uma fresta (Figura 6).

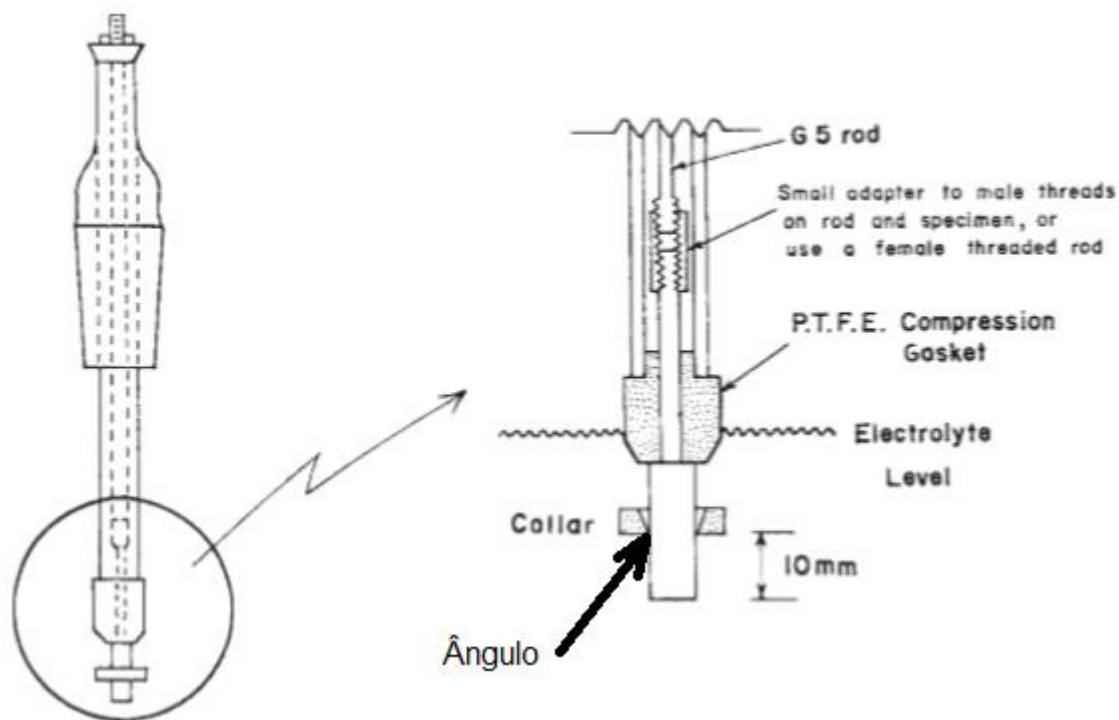


Figura 6 - Célula de acordo com a norma ASTM F 476
Fonte: Adaptado de ASTM F 476

2.4 Técnicas eletroquímicas

Sabendo que os mecanismos da corrosão por pite são muito semelhantes ao da corrosão em frestas, podem-se utilizar os mesmos métodos eletroquímicos de avaliação da susceptibilidade de um material à corrosão em frestas.

Estabelece-se uma diferença de potencial (DDP) entre os eletrodos resultantes quando dois metais diferentes são ligados e imersos em um eletrólito. Quando se fecha o circuito externo, observa-se uma diminuição desta DDP com o tempo, onde o potencial do ânodo se aproxima ao do cátodo e vice versa. Tem-se o que se chama de polarização dos eletrodos, ou seja, polarização anódica no ânodo e polarização catódica no cátodo (Gentil, 1996).

A polarização é a variação do potencial de corrosão quando uma corrente circula pelo eletrodo. Esta pode ocorrer por diversos motivos, sendo pela diferença de temperatura ou de aeração, presença de um meio oxidante, etc. A velocidade das reações anódicas e catódicas dependerá das características de polarização do sistema (Gentil, 1996).

Sabe-se que, quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica procede, tanto no sentido de oxidação como no de redução, com a mesma velocidade i_o (densidade de corrente de troca) e que, através dessa camada, se estabelece um potencial de equilíbrio E_e característico dessa reação. Se, por um processo qualquer (por exemplo, por imposição de um potencial externo) este potencial for alterado, diz-se então que o eletrodo sofreu *polarização*. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de *sobretensão* ou *sobrepotencial*, e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E , então:

$$\eta = E - E_e$$

Se η for positivo tem-se uma *polarização anódica* e, se η for negativo, uma *polarização catódica*, sendo as correspondentes sobretensões designadas por *sobretensão anódica* (η_a) e *sobretensão catódica* (η_c), respectivamente. Os dois tipos de polarização estão indicados na Figura 7, que é uma representação do eixo dos potenciais de eletrodo E .

A distinção entre sobretensão e polarização é semelhante à que existe entre a área e a superfície, sendo a primeira uma medida da segunda. Porém, do mesmo modo como se costuma confundir os termos área e superfície, também são confundidos os termos sobretensão e polarização, um assumindo o significado do outro, e vice-versa. Na maioria das aplicações, esta distinção é na realidade pouco importante.

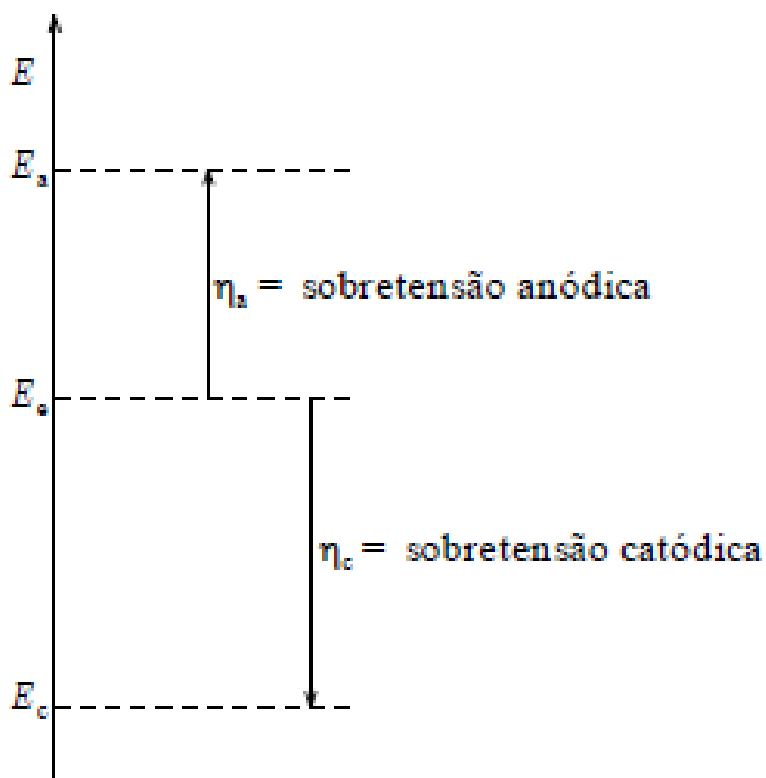


Figura 7 - Polarização catódica e anódica de um eletrodo
Fonte: Woly nec, 2003

Visando caracterizar o sistema metal/meio eletroquimicamente na região anódica através da varredura contínua do potencial e o registro da corrente resultante utiliza-se a técnica de polarização potenciodinâmica.

Nesta técnica efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio na direção anódica, a partir de um certo potencial, geralmente Potencial de Corrosão (E_c) e com uma velocidade de varrimento padronizada. Quando se atinge o potencial de pite ocorre um brusco aumento no valor da densidade da corrente. O potencial de pite é normalmente considerado como sendo a intersecção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento. Lembrando que para Corrosão em frestas o potencial de pite corresponde ao potencial de quebra, neste potencial ocorre a quebra da camada de passivação dentro da fresta e a densidade de corrente tende a aumentar significativamente (Woly nec, 2003).

Na técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, além do potencial de pite temos o potencial de repassivação (E_r) que pode ser determinado. Para corrosão em fresta este é denominado Potencial de Proteção (E_{pr}). Essa

técnica consiste inicialmente no mesmo procedimento ao descrito acima e quando a densidade de corrente, após o aumento brusco, atinge um determinado valor, faz-se a reversão da direção de varrimento do potencial. Com isso, a densidade de corrente em geral volta a diminuir e a varredura na direção catódica é continuado até a curva descendente cruzar com a curva ascendente (obtida durante a varredura inicial na direção anódica), ou até passar a assumir valores negativos. O potencial de repassivação corresponde ao potencial em que a curva descendente cruza o eixo dos potenciais de eletrodo, isto é, quando a densidade de corrente assume valor nulo (Wolyneec, 2003).

Como citado na seção 2.2, existem casos em que uma película é formada. Esta película funciona como barreira entre o metal e o meio, ocasionando uma diminuição do potencial de corrosão. Nestas condições diz se que o metal sofreu passivação. As curvas de potencial aplicado versus logaritmo da densidade de corrente medida para esses metais são mostradas na Figura 8.

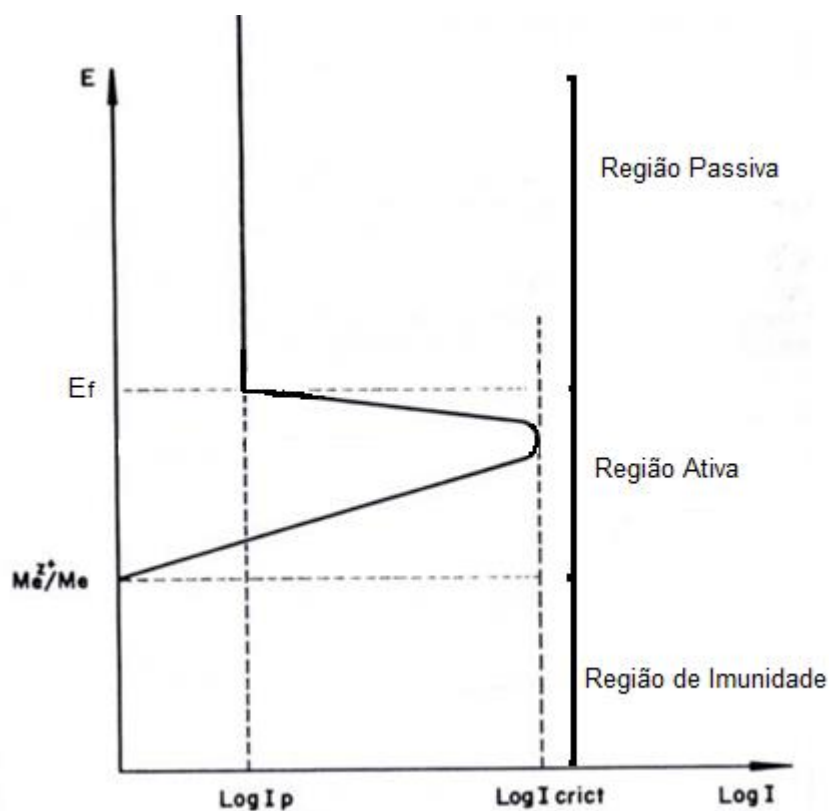


Figura 8 - Curva de polarização teórica de metais que apresentam o fenômeno de passivação em um determinado meio

Fonte: Adaptado Panossian, 1993

Na Figura anterior podemos notar regiões distintas, na região de imunidade o metal não sofre oxidação para o potencial ali aplicado. Na região ativa, a corrente aumenta com o aumento do potencial. No entanto, a partir de um determinado valor para cada sistema metal/meio (Potencial de Flade) verifica-se uma diminuição brusca de corrente.

No Potencial de Flade a corrente não mais variará com o aumento do potencial, devido a passivação. A corrente correspondente ao Potencial de Flade, a máxima corrente obtida antes da passivação é denominada corrente crítica (ICC). Após a passivação esta corrente se torna constante e baixa, recebendo o nome de corrente de passivação (IP). A região ativa o material ainda não passivou. Quando ele passiva, a região torna-se passiva.

Existem também, casos em que a película passiva não é estável, podendo sofrer dissolução eletroquímica a partir de um valor de potencial, voltando o metal a corroer. É o caso dos aços inoxidáveis em que a película protetora é o óxido de cromo, Cr_2O_3 , que passa para íon bicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_3^{--}$, após um determinado valor de potencial. Ao valor de potencial em que isto ocorre se dá o nome de potencial de transpassivação e a região acima deste potencial recebe o nome de região transpassiva. A curva de polarização típica os metais de passiváveis que apresentam películas protetoras instáveis está apresentada na Figura 9 (Panossian, 1993).

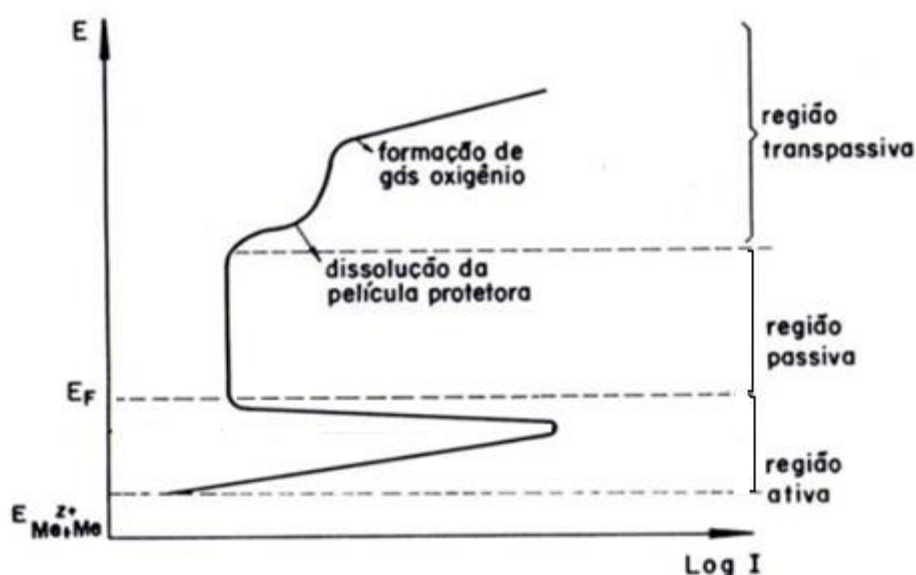


Figura 9 - Curva típica de metais passiváveis que apresentam películas protetoras instáveis

Fonte: Adaptado Panossian, 1993

2.5 Diagrama de Schaeffler

Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a sua microestrutura, que é definida pelos elementos de liga e tratamentos térmicos. Há duas classes de elementos de liga, os que estabilizam a fase austenita, chamados gamagenos (Ni, C, N e Mn) e os que estabilizam a fase ferrita, chamados alfagenos (Cr, Si, Mo, Ti e Nb).

Kakhovskii *et al.* (1980) apresentou o diagrama Schaeffler modificado, que quantifica a influência do nitrogênio no níquel equivalente (gamagenos) e a influência do titânio e de vanádio no cromo equivalente (alfagenos). Esse diagrama relaciona a microestrutura de um aço com a sua composição química, a temperatura ambiente. Embora o diagrama de Schaeffler seja usado para estimativa da microestrutura resultante após resfriamento rápido em soldagem de aços inoxidáveis, ele também é utilizado para se estimar a microestrutura quando outros elementos são adicionados. Contudo, estas estimativas não são muito precisas, pois não são específicas as temperaturas e nem as velocidades de resfriamento (Schaeffler, 1949 *apud* Ochoa, 2007).

Uma adaptação do diagrama de Schaeffler apresentado por Kakhovskii *et al.* (1980) está representado na Figura 10 e mostra, esquematicamente, a relação entre a microestrutura dos aços inoxidáveis com o teor de cromo e níquel equivalente em condições de resfriamento rápido. O teor de Cr e Ni equivalentes são calculados pelas Equações representadas nos eixos da figura abaixo.

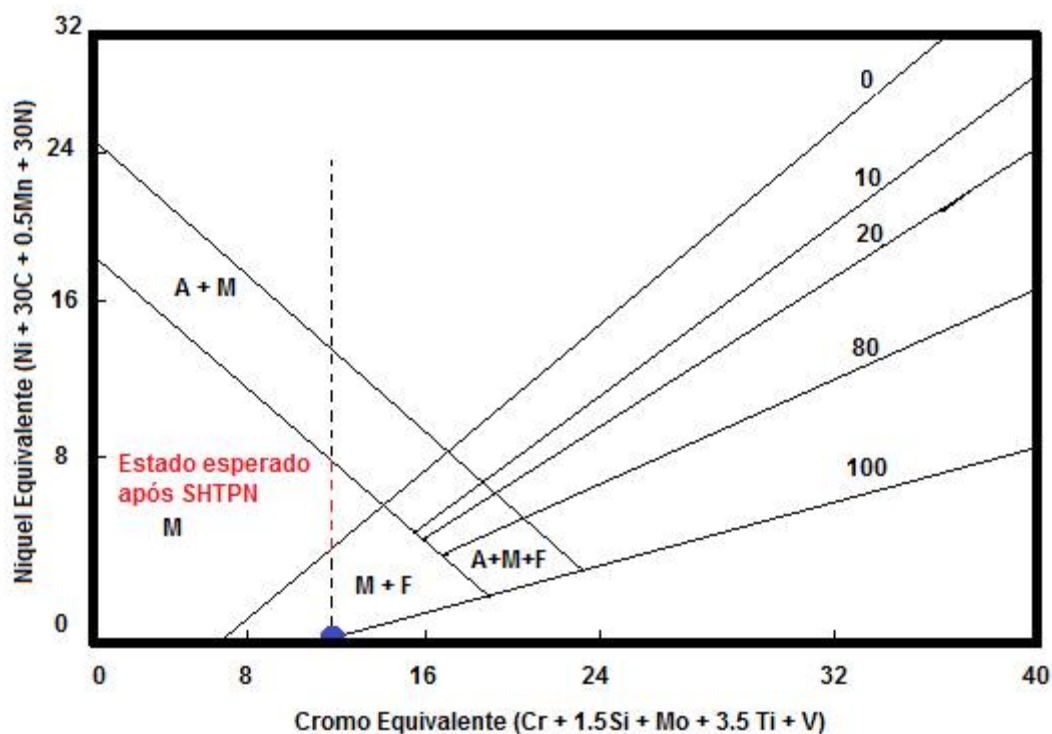


Figura 10 - Diagrama de Schaeffler indicando o ponto do aço AISI 409 e sua trajetória após SHTPN

Fonte: Adaptado de Kakhoviskii *et al*, 1980 *apud* Berton, 2014

Substituindo a composição química do AISI 409 nas equações que estão demonstradas na Figura 10 temos o local onde se encontra o estado de fornecimento (ponto azul), onde pode-se perceber que ele está em cima da linha do campo F (ferrita). Analisando o diagrama para o aço AISI 409 após SHTPN, suponhamos que irá ter um elevado aumento de teor de nitrogênio em solução sólida na sua microestrutura, devido ao efeito gamagênico do nitrogênio a estabilidade da austenita irá aumentar. Conseqüentemente após o resfriamento pode ocorrer a formação de várias microestruturas seguindo a linha pontilhada demonstrada na Figura 8.

2.6 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos nos aços inoxidáveis servem para promover mudanças nas propriedades mecânicas, nas condições físicas e para principalmente restaurar sua resistência à corrosão quando esta propriedade foi afetada por processos de fabricação feitos previamente (ASM, 2005). Abaixo serão discutidos os tratamentos térmicos realizados neste trabalho, como o SHTPN, solubilização, nitretação a plasma e têmpera e revenido.

2.6.1 SHTPN

A partir de estudos de Borges e Rocha (2011), Reis (2007) e Maliska (2007), foi criado o tratamento térmicoquímico de SHTPN que tem a finalidade de inserir nitrogênio na superfície de peças em forma de solução sólida. Para que isto aconteça, são necessárias duas etapas: a primeira consiste na nitretação a plasma, onde o nitrogênio (na forma de nitretos) é inserido na superfície da peça desejada. Já a segunda etapa consta no tratamento térmico de solubilização, que tem por objetivo dissolver os nitretos na matriz.

2.6.2 Solubilização

Este tratamento consiste no aquecimento do metal a altas temperaturas (1065°C a 1120°C) seguido de rápido resfriamento, determinando a obtenção de uma liga supersaturada de carbono, livre de carbonetos ricos em cromo (Panossian, 1993).

Borges e Rocha (2011) estabeleceram temperaturas na faixa de 1100°C e 1275°C e tempo de 30 a 60 minutos para a realização deste tratamento.

2.6.3 Nitretação por plasma

O processo de nitretação por plasma usa a tecnologia da descarga incandescente que introduz nitrogênio nascente na superfície do aço. Para formar plasma no vácuo, necessita-se de alta voltagem (entre 500 e 1000 V), de modo a excitar o gás e ionizá-lo, o que resulta em um brilho ou incandescência. Íons de nitrogênio são acelerados através do plasma com o objetivo de bombardear a superfície do aço, ocorrendo absorção do nitrogênio e difusão em direção ao núcleo (Chiaverini, 2002).

2.6.4 Têmpera e Revenido

Como o teor de carbono é baixo (máximo de 0,2%), a faixa austenítica dos aços inoxidáveis ferríticos é totalmente eliminada e, em consequência, esses aços não são endurecíveis pela têmpera (Chiaverini, 2002). Sendo assim, a martensita será obtida através do nitrogênio adicionado na superfície pela nitretação a plasma.

Os aços martensíticos são temperáveis e devido a sua alta temperabilidade conferida pelo alto teor de cromo podem, geralmente, ser esfriados ao ar; alguns são esfriados em óleo ou água (carbono mais baixo). Após a têmpera aplica-se um revenido a baixa temperatura (entre 150°C e 400°C) que constitui mais em um alívio de tensões, pois não afeta de modo significativo as propriedades mecânicas, além de pouco favorecer a possível precipitação de carbonetos (Chiaverini, 2002). Estes aços podem sofrer uma diminuição da resistência à corrosão quando temperados ao ar, pois há a chance de precipitar carbeto nos contornos de grão se grandes seções forem resfriadas lentamente ao ar em intervalos de temperatura de 540°C a 870°C (ASM, 1991).

2.7 Molhabilidade

2.7.1 Efeito da rugosidade no ângulo de contato

A molhabilidade de uma superfície sólida é afetada por dois fatores: a estrutura química da superfície e a rugosidade. Entre os modelos teóricos que descrevem o efeito da rugosidade no valor do ângulo de contato, os mais conhecidos são os de Wenzel (1936) e Cassie-Baxter (1944). A teoria ou modelo de Wenzel assume que o líquido estabelece contato com toda a superfície rugosa, preenchendo as suas depressões, sendo o aumento do ângulo de contato originado pelo aumento da área de superfície associada a uma maior rugosidade.

Em oposição ao modelo anterior, o modelo de Cassie-Baxter assume que o líquido não molha completamente a superfície rugosa, devido à permanência de ar entre as depressões da superfície. Neste caso o líquido vai interagir com uma superfície que pode ser aproximada a um composto de material do substrato e ar. Os modelos podem ser visualizados na Figura 11:

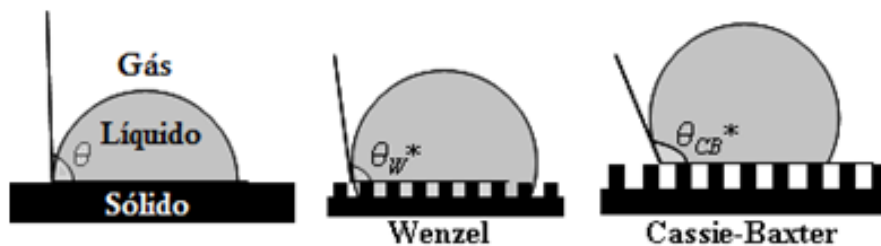


Figura 11 - Modelos de Wenzel e Cassie-Baxter
 Fonte: Adaptado de Physics, 2013

Neste estudo, considerou-se o modelo de Wenzel, devido ao ângulo de contato medido em uma superfície de acrílico lisa e uma com rugosidade produzida intencionalmente, a fim de reproduzir o ângulo da célula eletroquímica. A medida do ângulo de contato com a rugosidade acabou por aumentar o ângulo de contato, comprovando que a rugosidade piora a molhabilidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A célula eletroquímica com controle de fresta foi fabricada em acrílico de 10 mm de espessura, adquirido na empresa Brasflex. O material das amostras foi escolhido pela análise do diagrama de Schaeffler. Como o objetivo é adicionar nitrogênio em um aço inoxidável, ou seja, de baixo teor de carbono e conseqüentemente formar a martensita devido ao nitrogênio adicionado, foi determinado que o material devesse ser predominantemente ferrítico em seu estado de fornecimento.

Consultando empresas fornecedoras de materiais, nos deparamos com o aço AISI 409, o qual atende todas as especificações acima citadas. Este aço foi adquirido da empresa Jatinox, sob formas de chapas laminadas com 5,0 mm de espessura. A Tabela 3 apresenta a composição química do aço AISI 409, sendo a primeira medida correspondente aos valores obtidos nos testes de espectrometria de absorção atômica e a segunda correspondente aos valores certificados do fornecedor. Este estudo baseou-se na escolha de materiais que Berton (2014) adotou, por se tratar de uma continuação de seu trabalho.

Tabela 3 - Composição química do aço AISI 409

	Elementos (%wt)									
	C	Cr	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Ti
Medida	0,00	10,8	0,041	0,023	0,2	0,053	0,32	0,033	0,000	0,215
Certificado	0,006	10,9	0,017	0,022	0,21	0,038	0,21	0,029	0,001	0,172

3.1 Descrição da metodologia

Para a identificação do experimento foi criado um código para cada condição a ser estudada com a finalidade de diferenciar as amostras do estado de fornecimento (F), após o processo de SHTPN (Nitretada e Solubilizada-NS), e da amostra Nitretada, Solubilizada, Temperada e Revenida à 200°C (NSTR₂₀₀). A Tabela 4 apresenta o código das amostras de acordo com o trabalho.

Tabela 4 - Código das amostras

	CONDIÇÕES
F	Fornecimento
NS	SHTPN – Nitretada e Solubilizada
NSTR ₂₀₀	Nitretada, Solubilizada, Temperada a 1050°C e Revenida a 200°C.

A Figura 12 apresenta o fluxograma das etapas deste trabalho:

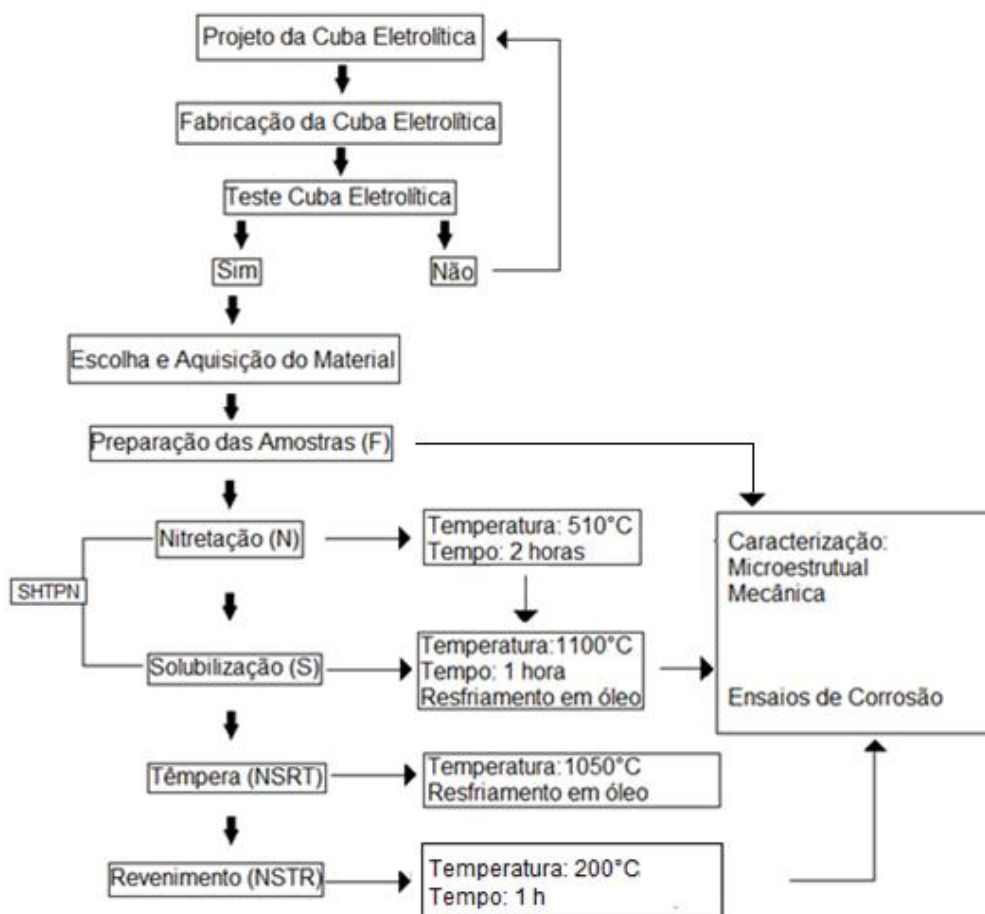


Figura 12 - Fluxograma das etapas do trabalho

3.2 Preparação das amostras

Após a aquisição da chapa do aço AISI 409, as amostras foram cortadas com dimensão de 30x30x5 mm e então retificadas. Devido à eliminação dos defeitos geométricos e de laminação do material o processo de retificação usado foi a plana tangencial de passagem.

Antes de aplicar os tratamentos efetuou-se a limpeza dos corpos de prova mantendo-os submersos em álcool etílico durante 20 minutos em banho por ultrassom.

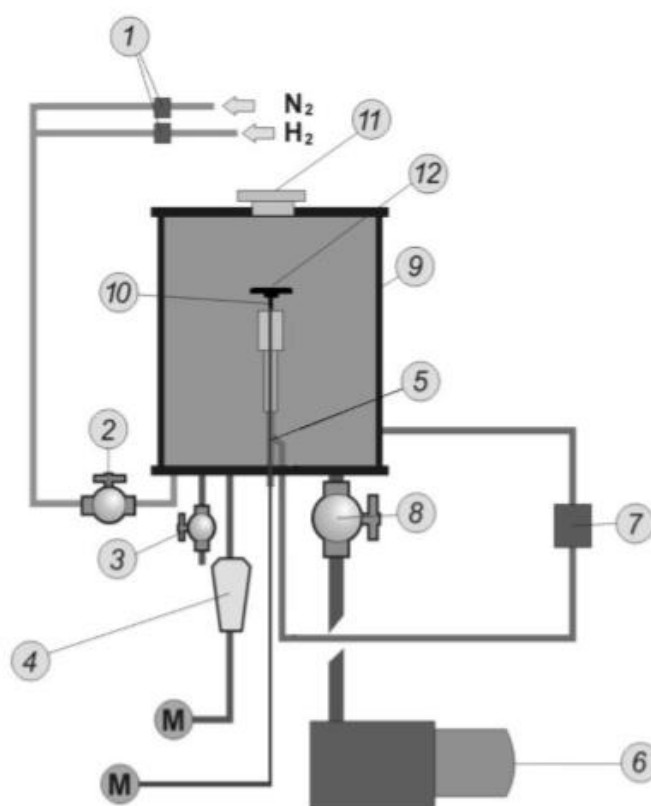
3.3 Processamento

O Processamento das amostras seguiu quatro etapas: SHTPN, dividido em nitretação por plasma e solubilização e têmpera e revenido. As etapas do processo das amostras foram realizadas de acordo com o trabalho de Berton (2014).

3.3.1 SHTPN

3.3.1.1 Nitretação por Plasma

Os experimentos de nitretação por plasma foram realizados no Laboratório de Plasma (LabPlasma) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Um esquema do reator utilizado pode ser visualizado na Figura 13. O sistema é constituído basicamente por uma câmara de nitretação (onde é gerado o plasma), sistema de vácuo (bomba mecânica), sistema de alimentação de gases e fonte de tensão pulsada.



- | | |
|--|---|
| 01 - Fluxímetros | 07 - Fonte de tensão pulsada |
| 02 - Válvula da entrada da mistura | 08 - Válvula do controle do vácuo |
| 03 - Válvula para quebra do vácuo | 09 - Câmara de nitretação |
| 04 - Medidor de pressão | 10 - Porta amostra |
| 05 - Medidor de temperatura (termopar) | 11 - Janela para observação da descarga |
| 06 - Bomba mecânica | 12 - Amostra |

Figura 13 - Representação esquemática do reator de Plasma
Fonte: Adaptado de Reis, 2006

As letras M, na figura acima, representam multímetros acoplados aos sensores em questão para a leitura dos parâmetros de trabalho.

Os parâmetros da nitretação podem ser observados na Tabela 5, abaixo:

Tabela 5 - Parâmetros utilizados na nitretação a plasma

Parâmetros	Limpeza Superficial	Nitretação por plasma
Temperatura (°C)	160 ±10	510±10
Tensão (V)	400	600
Pressão (Torr)	1,5±0,2	3,0±0,2
Tempo (horas)	1	2
Atmosfera gasosa	H2	80%N2 + 20%H2
T _{on} (µs)	220 - 250	95 a 125
T _{off} (µs)	250	250

3.3.1.2 Solubilização

Após a nitretação, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de solubilização, com a finalidade de dissolver os nitretos e obter nitrogênio em solução sólida. Para isto utilizou-se um forno da marca EDG EQUIPAMENTOS. Este possui um termopar ligado ao painel, manômetro analógico de pressão negativa, bomba de vácuo e alimentação de argônio. O tratamento de solubilização foi realizado seguindo os seguintes passos:

1. Introdução das peças no forno, fechamento da porta e abertura da refrigeração das borrachas de vedação;
2. Execução do vácuo até uma pressão de aproximadamente -700 mmHg (indicado no vacuômetro);
3. Enchimento da câmara do forno com argônio até pressão de -50 mmHg, a fim de minimizar a oxidação;
4. Aquecimento do forno até a temperatura de 1100°C, e em seguida manutenção nesta temperatura por 1 hora;
5. Retirada das amostras seguida de resfriamento em óleo.

3.3.2 Tratamento Térmico de Têmpera

O tratamento térmico de têmpera foi feito após a solubilização, onde os passos 1 a 3 foram realizados da mesma maneira. A temperatura de austenitização foi de 1050°C durante 30 minutos. Este tratamento tem por finalidade refinar o tamanho do grão e homogeneizar a microestrutura da

martensita, que vai ser adquirida pela adição de nitrogênio na superfície. O tratamento foi realizado sob vácuo em um forno da marca EDG Equipamentos.

3.3.3 Tratamento Térmico de Revenimento

O tratamento térmico de revenimento tem por finalidade aliviar tensões residuais, aumentar a tenacidade e reduzir a dureza. As amostras foram submetidas a uma temperatura de revenido de 200°C, sendo o tempo de revenido de 1 hora após atingir o patamar de temperatura, seguidas de resfriamento ao ar. Esta temperatura foi escolhida devido ao trabalho de Berton (2014) apresentar melhor resultados.

3.4 Microdureza Vickers

A microdureza foi feita no microdurômetro Shimadzu, modelo HMV – 2. A carga utilizada foi de 0,1N durante um tempo de aplicação de 10 segundos.

3.5 Metalografia

Após os tratamentos térmicos foi determinada a microestrutura das amostras. O processo iniciou-se com o corte transversal dos corpos de prova seguido de embutimento em baquelite e de lixamento em granas 220, 320, 400, 600 e 1200. O próximo passo foi o polimento em pasta de diamante de ¼ micron. O ataque químico foi feito com o reagente Vilela com duração entre 3 e 5 segundos. Após o ataque, as amostras foram fotografadas no microscópio Olympus BX51 em diferentes ampliações.

3.6 Microscopia óptica

Com o objetivo de observar o aspecto morfológico da fresta, e caracterizar as alterações ocorridas no aço desde o início (condição F) até o final do processo de SHTPN, têmpera e revenimento, todas as amostras foram observadas em um microscópio da marca Olympus BX51 com ampliações entre 50 e 1000x. Esse equipamento possui um sistema de aquisição de imagem acoplado a um computador provido de um software (ImagePro-Plus®) como ferramenta de auxílio para análise das imagens capturadas.

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras também foram observadas por um microscópio eletrônico de varredura a fim de obter informações detalhadas das características microestruturais. O equipamento utilizado foi o EVO MA15 da marca Zeiss pertencente à UTFPR. O MEV utilizada um feixe de elétrons (raio x) o qual atinge a amostra revelando a sua superfície.

3.8 Perfilômetro 3D

As amostras que tiveram o aparecimento de fresta foram submetidas ao perfilômetro 3D sem contato, CCI lite, da marca Taylor Hobson, a fim de se obter o tamanho aproximado da fresta. Este equipamento mapeia uma área pré-selecionada e em seguida gera uma imagem 3D. O software utilizado para as medições foi o Talymap Platinum. A resolução do aparelho é de 0,01 nm. A fonte de luz utilizada neste equipamento é o led que escaneia a superfície no sentido z medindo pontos. O numero de pontos medidos é 1024x1024. Nas medições do terceiro grupo de teste deste estudo foram usadas lentes de 5x para a amostra F (distância focal de 4,7 mm e a interferometria utilizada foi a Miral) e para as amostras NS e NSRT200 foram utilizadas lentes de 20x (distância focal de 9,3 mm e a interferometria utilizada foi a Michelson).

3.9 Design da Célula Eletroquímica

O design da célula eletroquímica desenvolvido neste trabalho foi adaptado de Qvaarfort (1988), o qual estudou uma célula eletroquímica para testes de corrosão por pite. Como se sabe, o mecanismo da corrosão em frestas é muito semelhante ao da corrosão por pite. Por esse motivo, os ensaios eletroquímicos de avaliação da suscetibilidade de um material à corrosão em frestas podem, em princípio, ser os mesmos da corrosão por pite desde que se tenha algum tipo de dispositivo em contato com a amostra formando uma fresta (Wolyneec, 2003).

O dispositivo proposto neste trabalho é semelhante à célula eletroquímica usada por Berton (2014). A adaptação feita foi a inserção de um perfil (viga bi-apoiada) no furo passante desta célula. Este perfil entrará em contato com a amostra formando uma fresta. Para facilitar a estagnação da

solução e produto de corrosão foi proposto um ângulo de 3° nesta viga bi-apoiada. Este ângulo foi escolhido de forma empírica, através de cálculos trigonométricos para ter se um tamanho de fresta desejável (0,025 mm a 0,1 mm).

O projeto da célula eletroquímica está anexado ao final deste trabalho (Anexo A). A Figura 14 apresenta a vista da peça principal da célula eletroquímica, juntamente com um detalhe do ângulo, representando a abertura máxima da fresta projetada (0,18mm) e a distância onde a fresta passa a ocorrer (0,10mm), indicada pelo ponto vermelho. Percebe-se que pelo menos metade da extensão do ângulo permitirá a aparição da fresta.

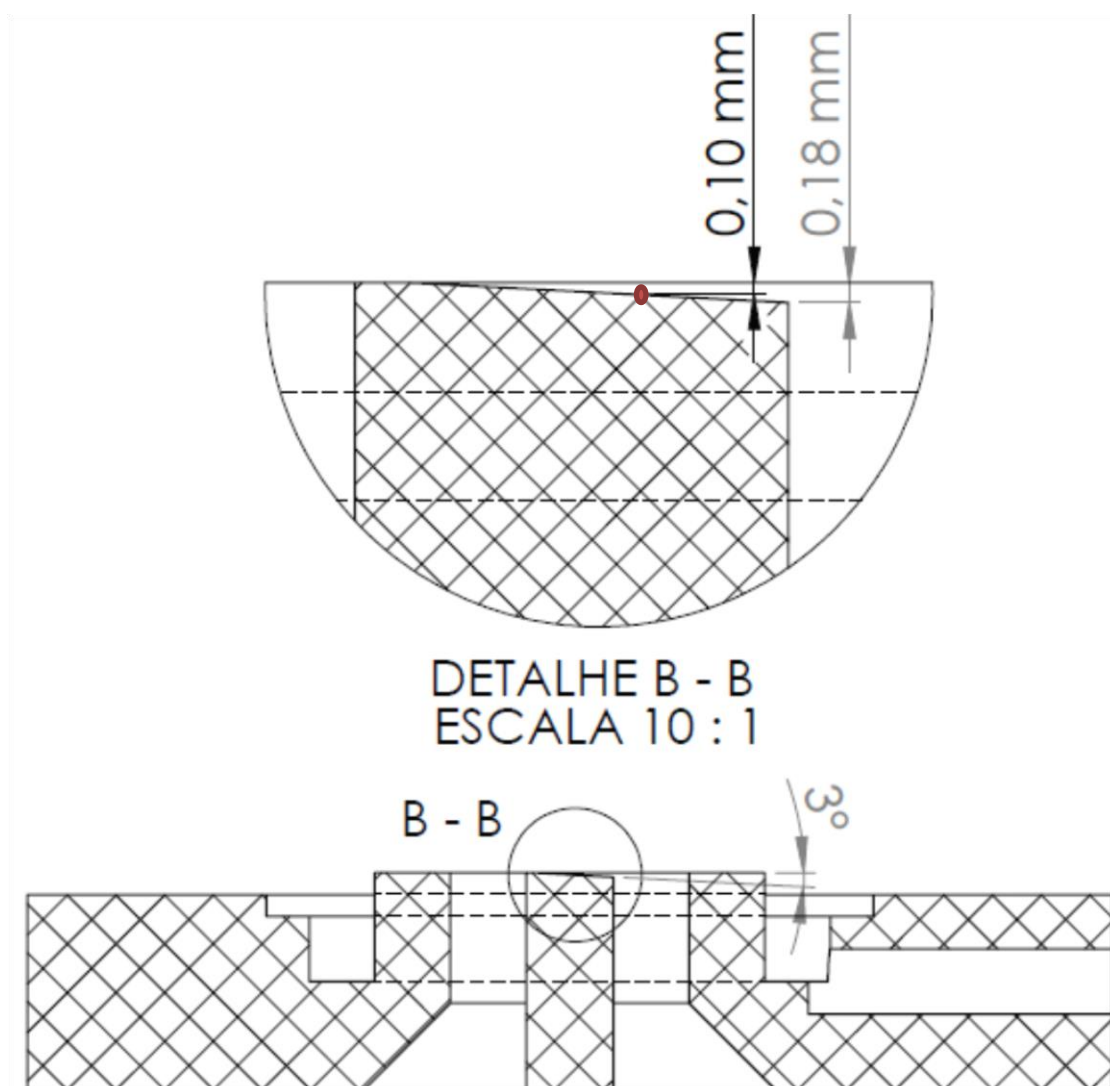


Figura 14 - Peça principal e detalhe do ângulo

Na Figura 15 pode-se visualizar um desenho esquemático da montagem da célula, incluindo a fixação da amostra e posição dos eletrodos.

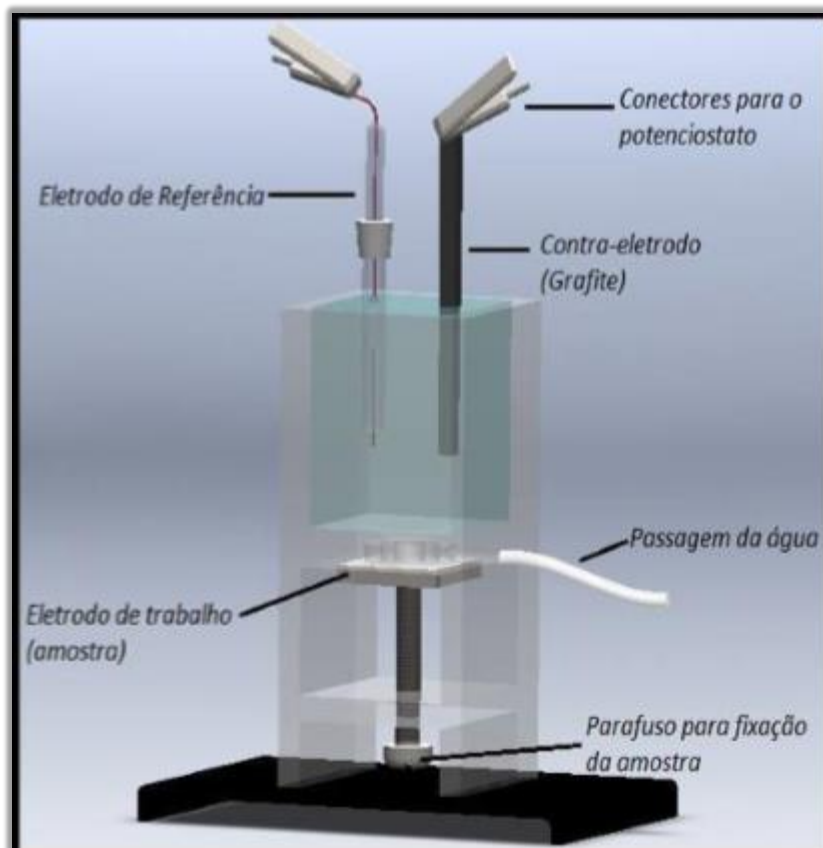


Figura 15 - Montagem da célula
Fonte: Berton, 2014

A região entre a amostra e o eletrodo de referência é definida por meio de dois semicírculos presentes na célula, sendo a área de trabalho de aproximadamente $0,544 \text{ cm}^2$. Para a vedação, foi utilizado um anel de borracha (*o'ring*) com 1,78 mm de espessura. A célula também apresenta um canal para a passagem de água, que tem por finalidade evitar a corrosão em fresta junto ao anel de vedação. O fluxo de água que passa pelo canal é de aproximadamente 2 mL/h, de acordo com a norma ASTM G-150.

3.10 Ensaios eletroquímicos

O teste eletroquímico de polarização potenciodinâmica cíclica é utilizado para avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada. Este teste aplica-se em soluções contendo íons cloreto e/ou brometo. Para a realização do ensaio utilizou-se um potenciostato multicanais da marca Ivium Technologies, modelo

Ivium–n–Stat, conectado a um computador que possui um software de análise eletroquímica (Analysis M352), a partir do qual foram levantadas as curvas de potencial versus densidade de corrente, através da variação do potencial aplicado. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em temperaturas próximas a 25 °C e consistem em manter as amostras em contato com uma solução eletrolítica de cloreto de sódio (NaCl) 0,5 mol/L, obtida a partir da mistura de NaCl de alta pureza (99%) com água destilada. As quantidades em gramas necessárias de NaCl foram mensuradas em uma balança analítica. Em todos os ensaios foi utilizado um sistema de três eletrodos, sendo estes: um eletrodo de referência de Prata Cloreto de Prata saturado (Ag/AgCl sat KCl), que manterá o seu potencial constante a fim de obter uma referência para o potencial do material avaliado, um eletrodo auxiliar ou contra eletrodo de grafite que servirá para gerar uma diferença de potencial em relação ao eletrodo de trabalho, provocando assim a corrente elétrica, e um eletrodo de trabalho, sendo este o próprio corpo de prova. As medidas foram programadas para iniciarem após 1 hora de estabilização no potencial de circuito aberto (OCP).

3.10.1 Primeiro grupo de testes

Inicialmente foram realizados em média 20 testes de polarização cíclica seguindo alguns dos parâmetros usados por Berton (2014). A curva de polarização cíclica foi obtida através da varredura de potenciais no sentido anódico e velocidades de 1 mV/s, partindo de um potencial de -0,2 V abaixo do potencial de corrosão até 1,5 V, onde este foi revertido até o potencial inicial ou quando a corrente atinge 1677,00 μA . Nestes testes o design do papel filtro foi usado de acordo com a Figura 16a. Também foram testadas vazões para o canal de água que variaram de 1 mL/h até 10mL/h. As amostras utilizadas foram todas do tipo F.

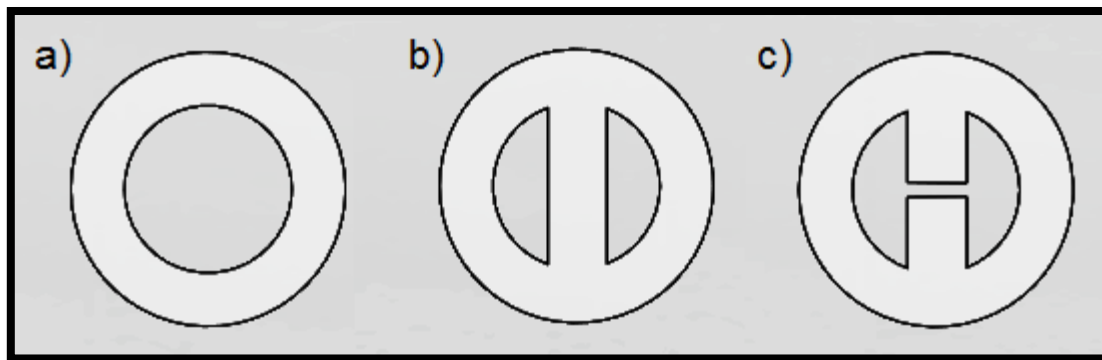


Figura 16 - Papéis filtro utilizados nos ensaios

3.10.2 Segundo grupo de testes

Neste grupo de testes, o único parâmetro variado foi a velocidade de varredura, a qual foi modificada para 0,166 mV/s de acordo com a norma ASTM G 5-14. A vazão foi mantida de acordo com a norma ASTM G 150, que especifica uma vazão maior de 2 mL/h para a área da célula proposta nela. Devido a célula desenvolvida neste trabalho possuir uma área menor foi decidido usar o mínimo especificado, sendo realizados em média 10 testes com uma vazão de 2 mL/h. As amostras utilizadas foram todas as do tipo F.

3.10.3 Terceiro grupo de testes

No terceiro grupo de testes foram realizados 32 testes, variando o formato do design do papel filtro, mantendo constantes os parâmetros utilizados no segundo grupo de testes. A Figura 14b e 14c mostra os papéis filtro utilizados. Os primeiros 15 testes foram realizados com amostras do tipo F. O restante foi dividido entre as amostras NS e NSTR₂₀₀.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Estado de fornecimento

A Figura 17 apresenta a micrografia do aço inoxidável AISI 409 no estado de fornecimento. O material apresenta microestrutura ferrítica e sua dureza está de acordo com o material utilizado por Berton (2014), sendo de 160 HV com ± 6 HV de erro.

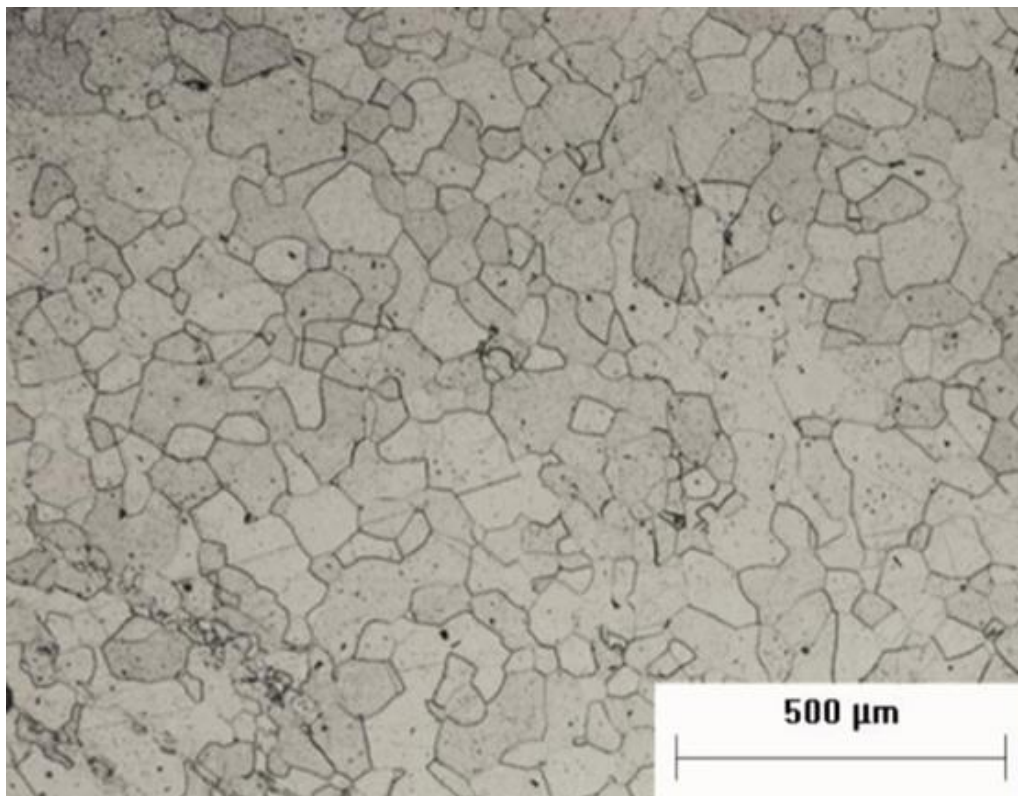


Figura 17 - Micrografia do estado de fornecimento do aço AISI 409

4.2 SHTPN

Devido ao tratamento térmico de SHTPN ser dividido em duas etapas, é necessário acompanhar a microestrutura em ambas as partes. A Figura 16 apresenta a espessura da camada nitretada formada após a nitretação por plasma. É possível observar uma espessura média de camada de nitretos de aproximadamente 51 ± 4 μm . Segundo os trabalhos de Pinto *et al* (2011), realizados também para o aço AISI 409, essa camada de difusão apresenta grande quantidade de nitrogênio na forma de nitretos enquanto que o material base não apresentou sinais deste elemento, resultados esses confirmados pelas análises de EDS.

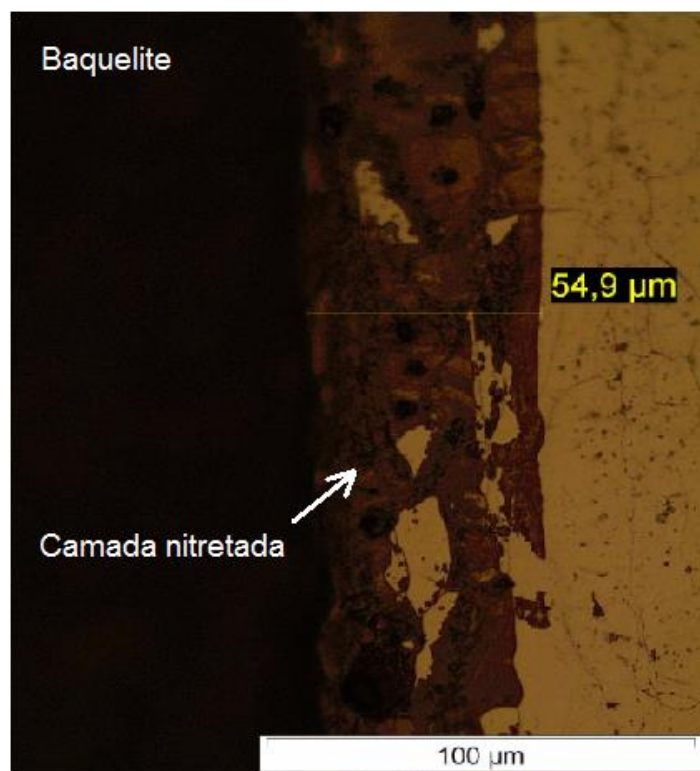


Figura 18 - Camada nitretada

Já a Figura 19 apresenta a micrografia óptica do aço inoxidável AISI 409 após SHTPN (NS) a 1100°C por 1 hora. A flecha indica o crescimento de martensita nos contornos de grão.

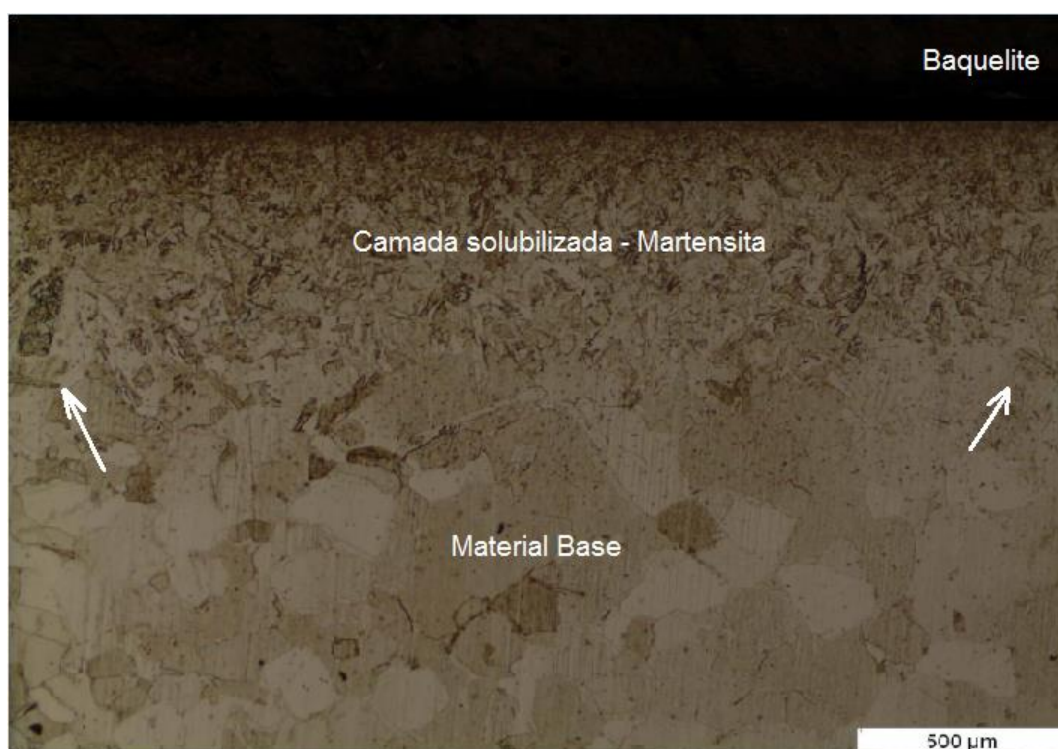


Figura 19 - Micrografia da amostra submetida ao tratamento de SHTPN

A Figura 20 apresenta o perfil de dureza Vickers das etapas do processo SHTPN, onde a amostra passa por uma nitretação a plasma seguido da solubilização (NS), comparado com a amostra fornecida (F). Observamos que a camada nitretada alcançou uma dureza de 1400 HV enquanto que o núcleo apresenta uma dureza de 160 HV. Este aumento da dureza provocado pela adição de nitrogênio também foi obtido em diferentes estudos realizados por Pinto *et al* (2013), Reis *et al* (2011), Borges *et al* (2011) e Berton (2014).

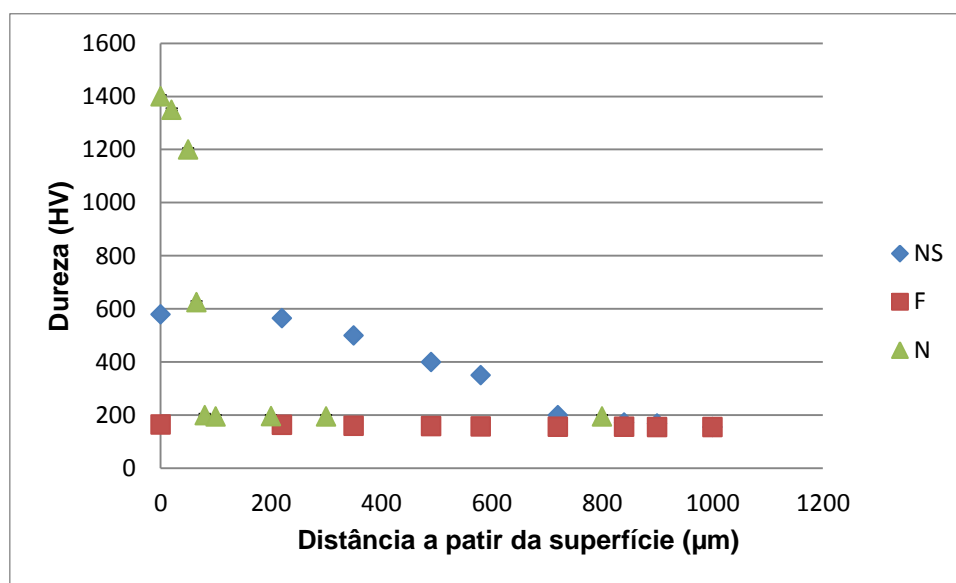


Figura 20 - Dureza no sentido do centro para o núcleo das condições de trabalho

4.3 NSTR₂₀₀

Segundo Berton (2014) a temperatura que obteve uma melhor resistência à corrosão foi a do tratamento de tempera realizado a 1050°C e a temperatura de revenido de 200°C. Devido a isto, este trabalho utilizou-se estas temperaturas. O perfil de dureza comparando as amostras F, NS e NSTR₂₀₀ é observado na Figura 21, abaixo:

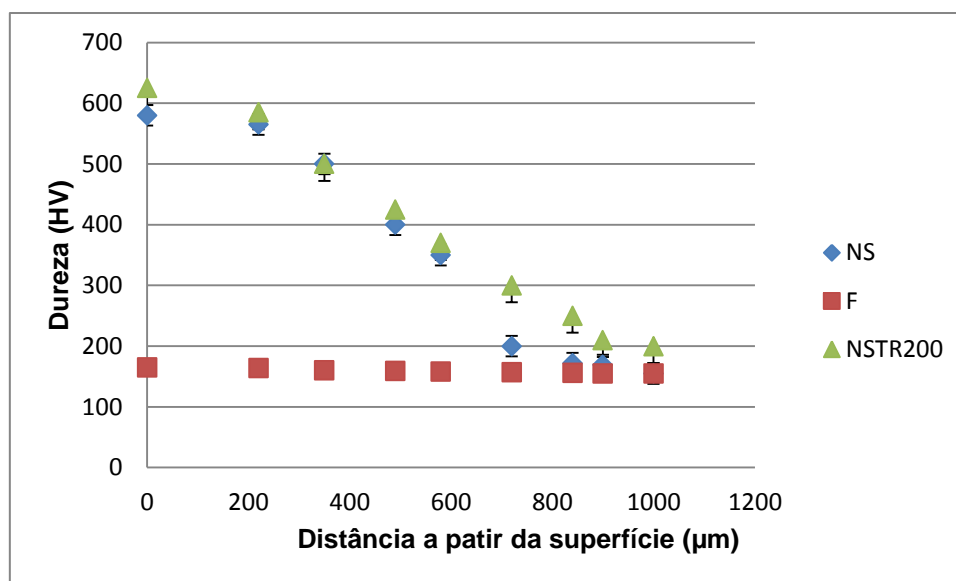


Figura 21 – Comparativo entre os perfis de dureza das condições de trabalho

4.4 Testes da célula eletrolítica

4.4.1 Primeiro grupo de testes

Neste primeiro grupo de testes, variou-se a vazão de água que passa pelo canal. A Figura 22 apresenta a micrografia realizada por MEV na amostra F (primeiro grupo de testes) com vazão de 2 mL/h. Observa-se somente a formação de um pite.

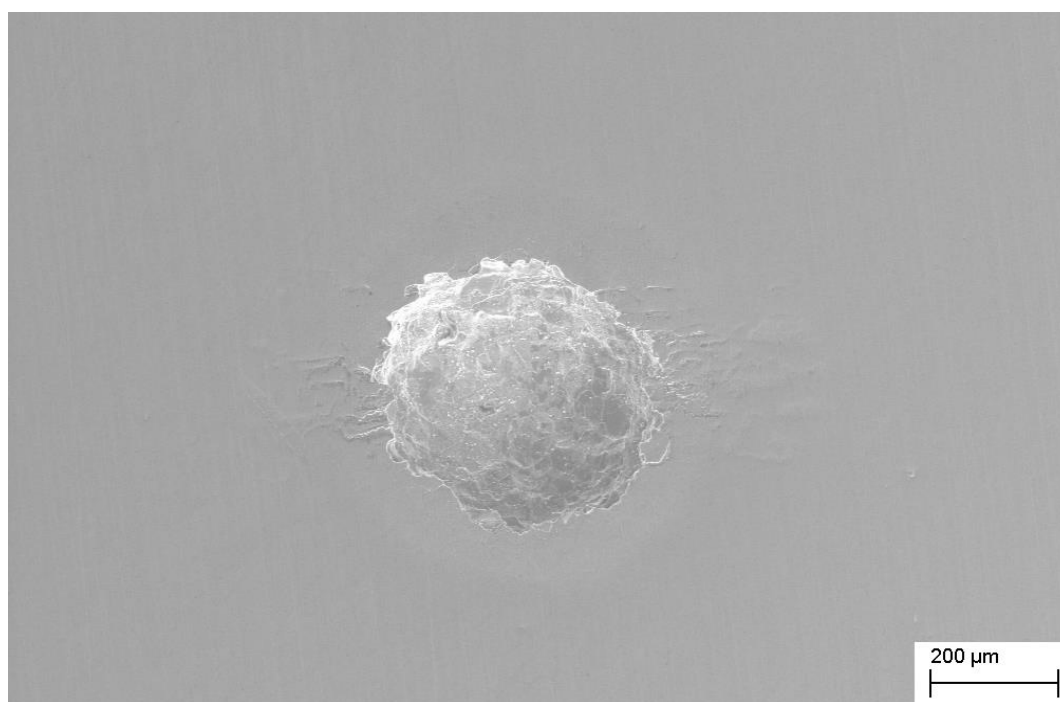


Figura 22 - Pite na amostra F (primeiro grupo de testes)

A curva deste teste é apresentada na Figura 23, onde pode-se levantar o potencial de pite (E_p), sendo ele de aproximadamente 160 mV. Nos ensaios onde a vazão foi muito maior que 2 mL/h não houve corrosão, visto que uma vazão elevada muda a concentração do reagente devido a uma maior injeção de água. Já aqueles onde a vazão foi menor não houve o controle de fresta no o'ring. Analisando estes resultados, percebe-se que a vazão deve ser aproximadamente 2 mL/h e que outro parâmetro precisa ser variado.

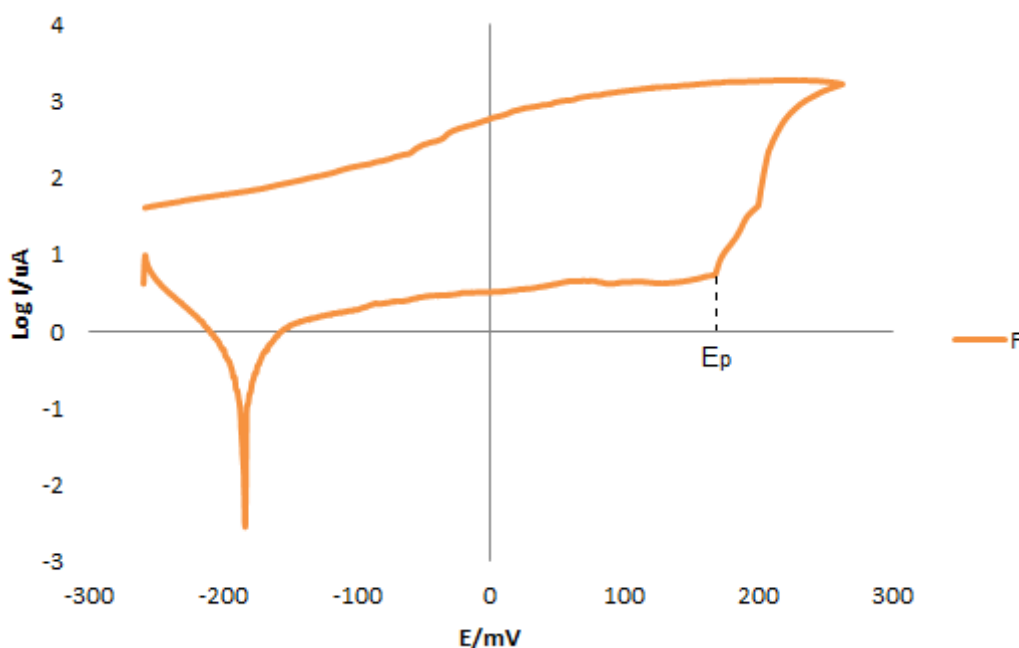


Figura 23 - Curva potenciodinâmica cíclica para o estado de fornecimento no primeiro grupo de testes

Como não houve a formação da fresta no anel de vedação como esperado e também na região da “viga” onde tentou-se provocar a fresta, foi levantada a hipótese da velocidade de varredura estar muito elevada, não havendo tempo para a estagnação do material corrosivo para a geometria da fresta criada entre a “viga” e o eletrodo de trabalho. Foi decidido que este seria o próximo parâmetro a ser avaliado.

4.4.2 Segundo grupo de testes

Reduzindo a velocidade de varredura para 0,166 mV/s também não houve formação da fresta controlada, como pode ser observado Figura 24, a

qual apresenta a micrografia realizada por MEV na amostra F (segundo grupo de testes), tendo novamente a formação de pites.



Figura 24 - Pite indicado pela seta na amostra F (segundo grupo de testes)

Da Figura 25, a qual apresenta a curva potenciodinâmica cíclica da amostra em questão, retira-se o potencial de pite (E_p). O E_p neste caso é de aproximadamente 40 mV.

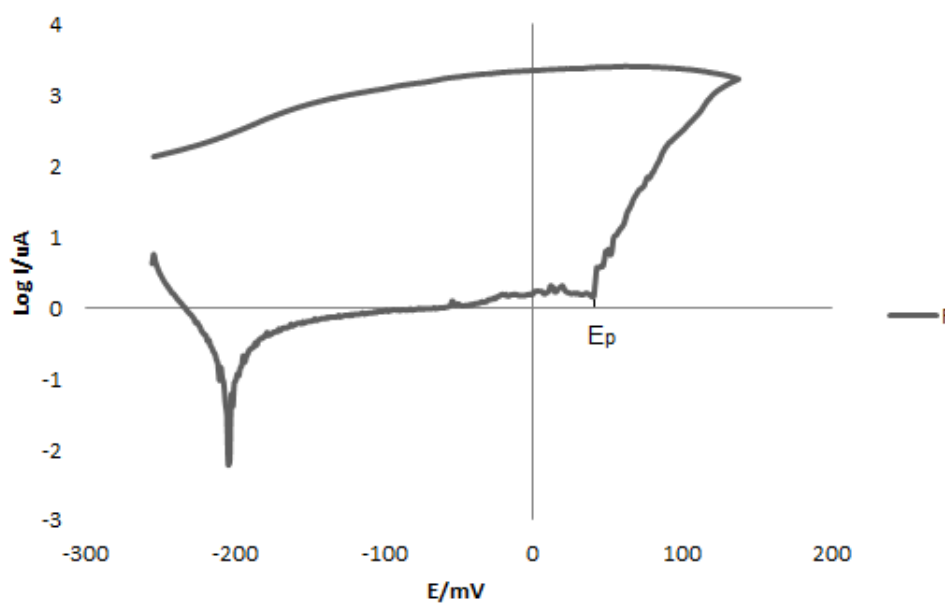


Figura 25 - Curva potenciodinâmica cíclica para o estado de fornecimento no segundo grupo de testes

Sendo assim, foram levantadas hipóteses devido o não surgimento da fresta. Uma hipótese levantada foi a de o acrílico ser um material hidrofóbico, possuindo um ângulo de contato grande demais. Porém, após medições do ângulo de contato, esta hipótese foi descartada, pois o valor foi de aproximadamente 60° , o que não caracteriza o acrílico como material hidrofóbico. Analisando o projeto criteriosamente, percebeu-se que a espessura do papel filtro não havia sido levada em questão na hora em que a célula foi projetada. Esta distância é percebida pela área demarcada pelo círculo vermelho na Figura 26:

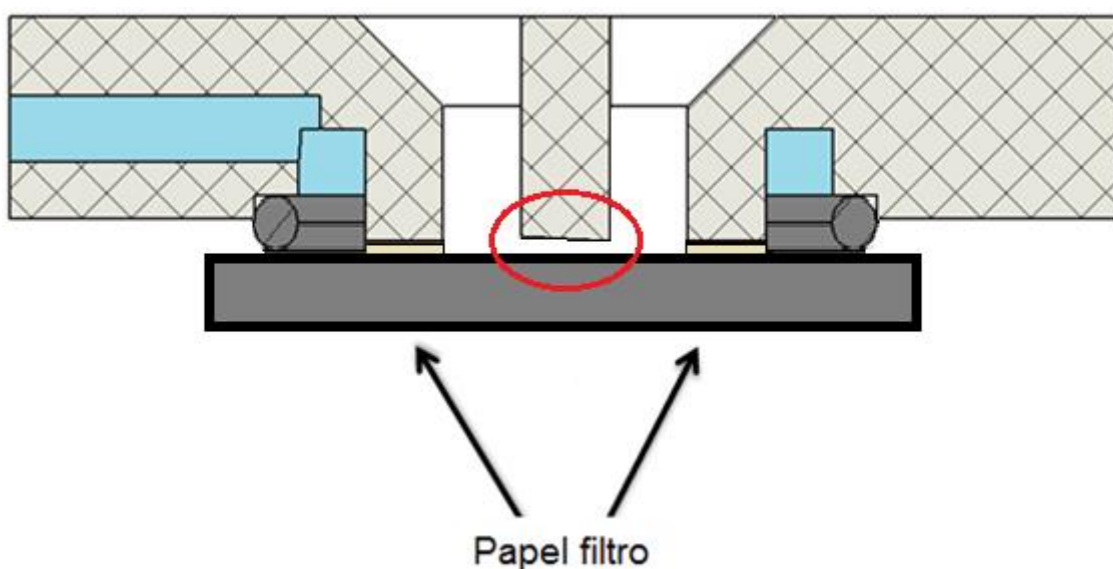


Figura 26 - Uso do papel filtro somente nas extremidades

Levando-se em conta o tamanho do papel filtro (0,205 mm), não havia o tamanho mínimo para a formação da fresta.

4.4.3 Terceiro grupo de testes

Sabendo-se que o papel filtro possui uma espessura de 0,205 mm e que nos testes anteriores este só foi usado no círculo exterior (Figura 16a), a viga estava ficando mais baixa que o necessário. Sendo assim, o espaço para acontecer a fresta está grande o suficiente para não deixar estagnar produto de corrosão. Para corrigir este problema, foi utilizado um papel filtro que também permanece em cima da viga (Figura 27).

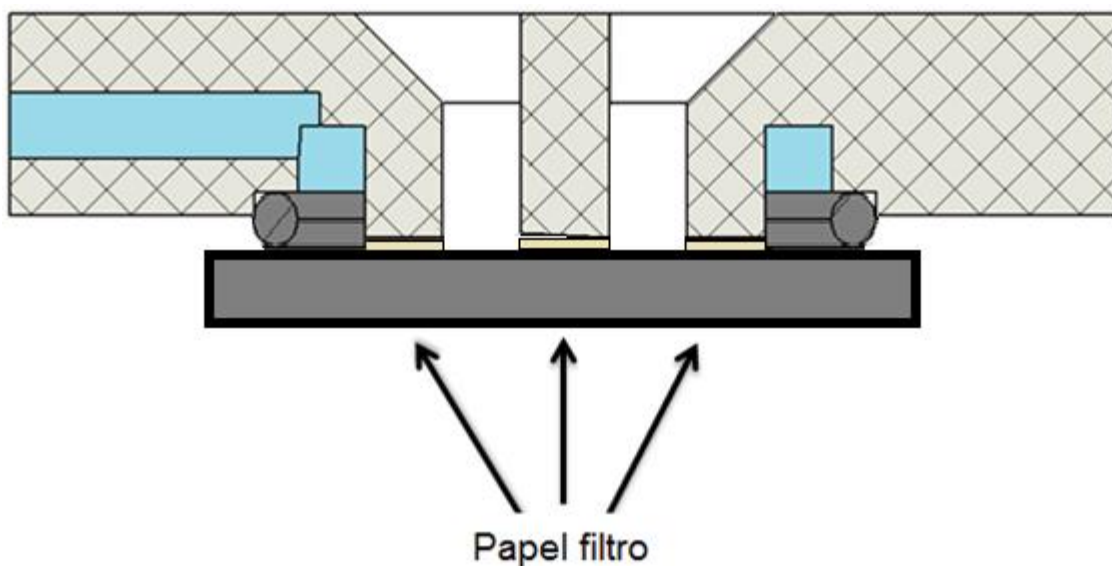


Figura 27 - Seção da peça principal mostrando o papel filtro nas extremidades e na viga

Neste grupo de testes, utilizaram-se dois tipos diferentes de papel filtro, sendo o mais eficaz, ou seja, o que deixa a região mais crítica e controla a fresta desejada, o papel da Figura 16c.

A Figura 28 demonstra a morfologia da fresta formada na amostra F, tendo a sua maior criticidade na região onde entra em contato com a parte reta do perfil da célula eletroquímica e diminuindo a sua criticidade à medida que o ângulo aumenta. O detalhe representa uma parte da região mais crítica.

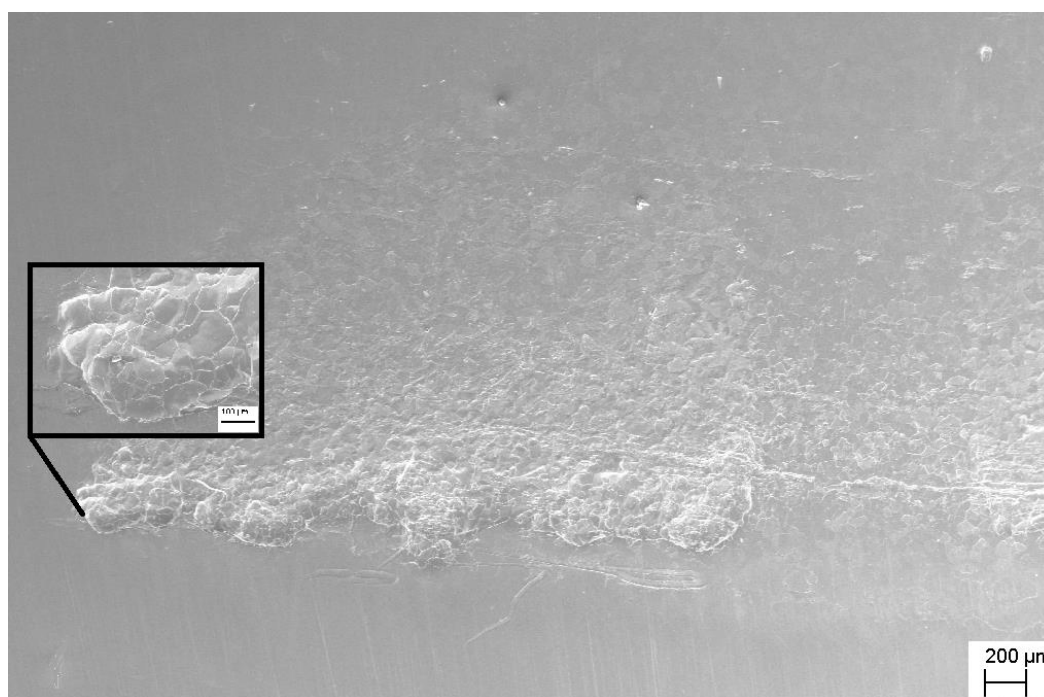


Figura 28 - Morfologia da fresta na amostra F, com detalhe para a região mais crítica

Após a repetição do controle da fresta em amostras no estado de fornecimento, partiu-se para testes nas próximas condições, NS e NSTR₂₀₀. A validação da ocorrência da fresta se dá após a observação no MEV, com posterior análise da curva potenciodinâmica.

Abaixo seguem as morfologias da amostra NS (Figura 29) e NSTR₂₀₀ (Figura 30). Percebe-se que em ambos os casos a fresta foi muito menos intensa do que na condição F, fato que será comprovado posteriormente na análise das curvas potenciodinâmicas. Isto se deve ao nitrogênio presente na camada de compostos difundido que se mantém em solução sólida, eliminando os nitretos de cromo e estabilizando a fase gama na temperatura de solubilização, possibilitando a formação da martensita com alto teor de nitrogênio (Borges *et al*, 2011) (Maftoun *et al*, 2011) (Reis, Maliska e Borges, 2011). Isto faz com que o a resistência à corrosão do aço após o processo de SHTPN apresente resistência à corrosão maior que a fornecida. Este resultado está de acordo com a literatura apresentada por Borges *et al* (2011). A amostra NSTR₂₀₀ apresentou uma fresta menos crítica quando comparada com as outras, chegando a ser confundida com uma corrosão generalizada. Isto deve estar associado à maior homogeneidade obtida no segundo ciclo de aquecimento, bem como ao refinamento da microestrutura com possível redução das tensões residuais.

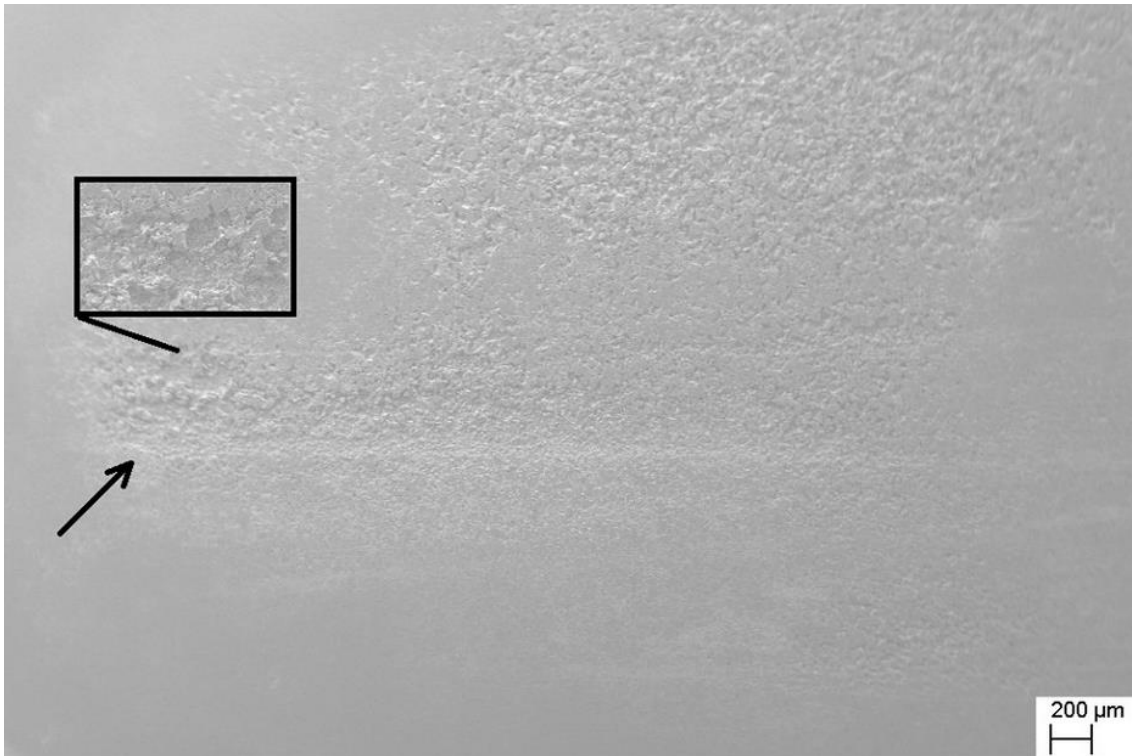


Figura 29 - Morfologia da fresta na amostra NS, com detalhe na região mais crítica

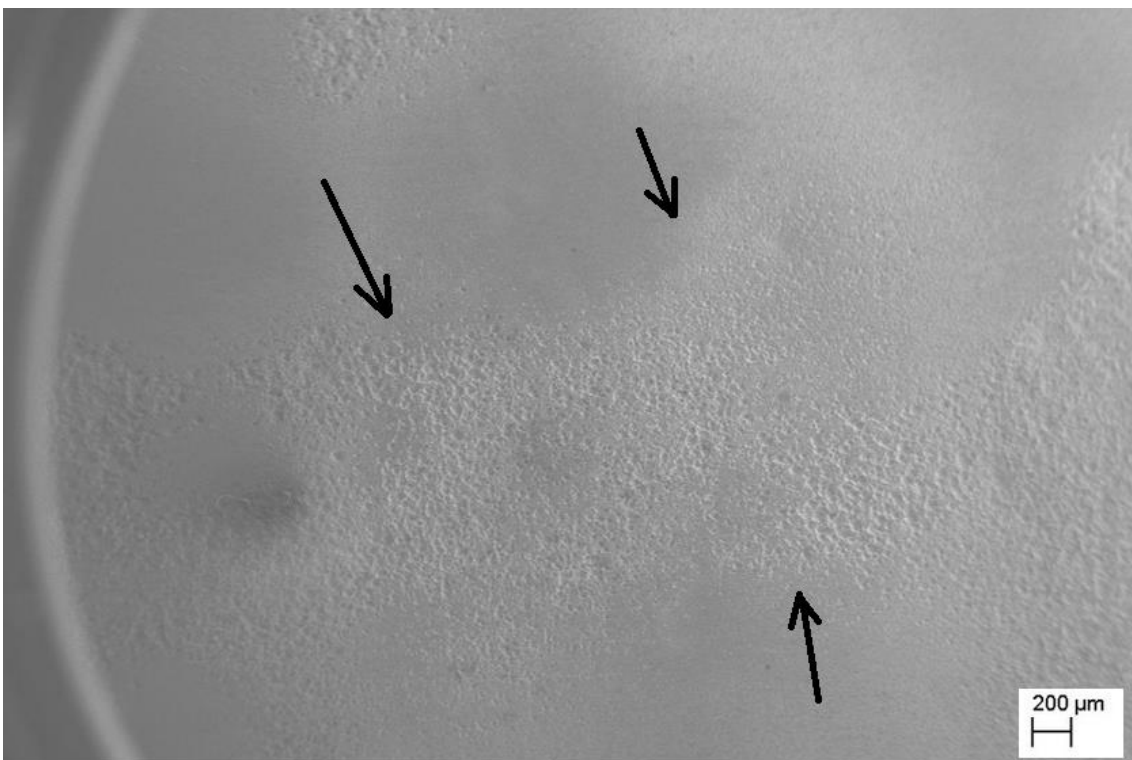


Figura 30 - Morfologia da fresta na amostra NSTR200, com indicações nas bordas da fresta

Com a fresta controlada, o resultado das curvas potenciodinâmicas cíclicas das amostras F, NS e NSTR200 podem ser visualizados na Figura 31, localizada abaixo:

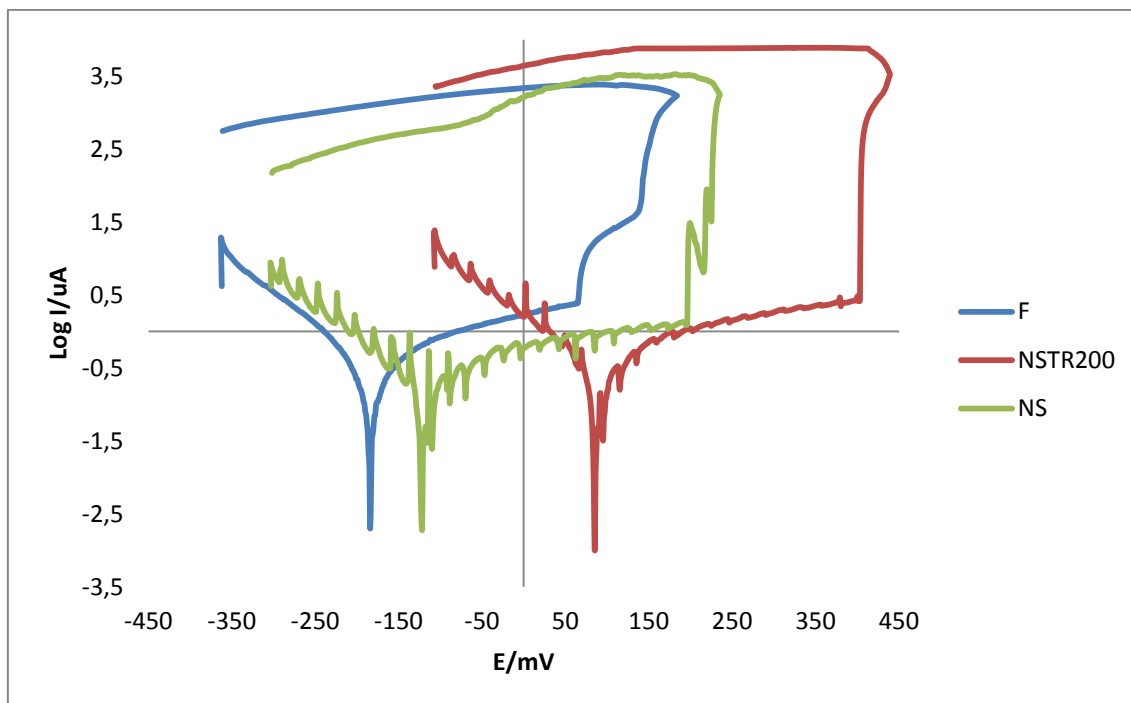


Figura 31 - Curvas potenciodinâmicas cíclicas para as condições F, NS e NSTR₂₀₀

A partir da análise da figura acima, percebe-se que a amostra NSTR₂₀₀ obteve a melhor resistência à corrosão, seguida da amostra NS e por último a F. Observa-se que o potencial de corrosão e o potencial de quebra são diferentes em ambas as amostras, sendo que as curvas condizem com as morfologias das amostras representadas nas Figuras 25, 26 e 27.

O aumento da corrente na amostra NSTR₂₀₀ pode ser atribuído à grande corrosão generalizada que ocorreu na amostra. Os potenciais de corrosão e os potenciais de quebra podem ser observados na Tabela 6, sendo que a amostra NSTR₂₀₀ obteve grande diferença nos potenciais, podendo isto ser estudado em próximos trabalhos. Observando os valores dos potenciais, pode-se dizer que o nitrogênio quando adicionado na superfície do aço ajuda a melhorar a resistência à corrosão.

Tabela 6 - Valores dos potenciais do 3º grupo de testes

POTENCIAIS 3º GRUPO TESTES		
Amostra	Potencial de corrosão (Ec)	Potencial de quebra (Eq)
F	56mV	-184mV
NS	186mV	-121mV
NSTR200	403mV	85mV

Constata-se também nas curvas acima que houve picos durante o processo. As principais hipóteses levantadas inicialmente sobre aparecimento dos picos foram:

- Oscilações da rede elétrica – descartada, pois a rede está aterrada e o potenciostato esta conectado a um nobreak senoidal;
- Potencial dos eletrodos incorreto – descartada, já que os potenciais foram medidos e estão dentro no padrão;
- Comportamento da fresta – não descartada, devido ao fato de não haver gráficos como comparativo;
- Canal de água com uma pequena área – provavelmente este é o motivo da aparição dos picos, pois a água bombeada neste local causa uma grande pressão quando liberada.

A fim de se observar a profundidade das frestas, realizou-se o perfil 3D das três amostras. A Figura 32 corresponde à fresta da amostra F, a qual se mostrou muito intensa, enquanto as Figuras 33 e 34 representam as frestas das amostras NS e NSTR200, respectivamente.

Nota-se que o tamanho estimado da fresta da amostra F é aproximadamente 55 µm. Para a obtenção do gráfico foi realizado um corte transversal à fresta no software do perfilômetro 3D, onde este representa a profundidade pontual. O perfilômetro 3D da UTFPR não tem a capacidade de calcular a média da profundidade das frestas, nem de fazer um perfil das mesmas e também não é possível calcular o volume de material que foi arrancado.

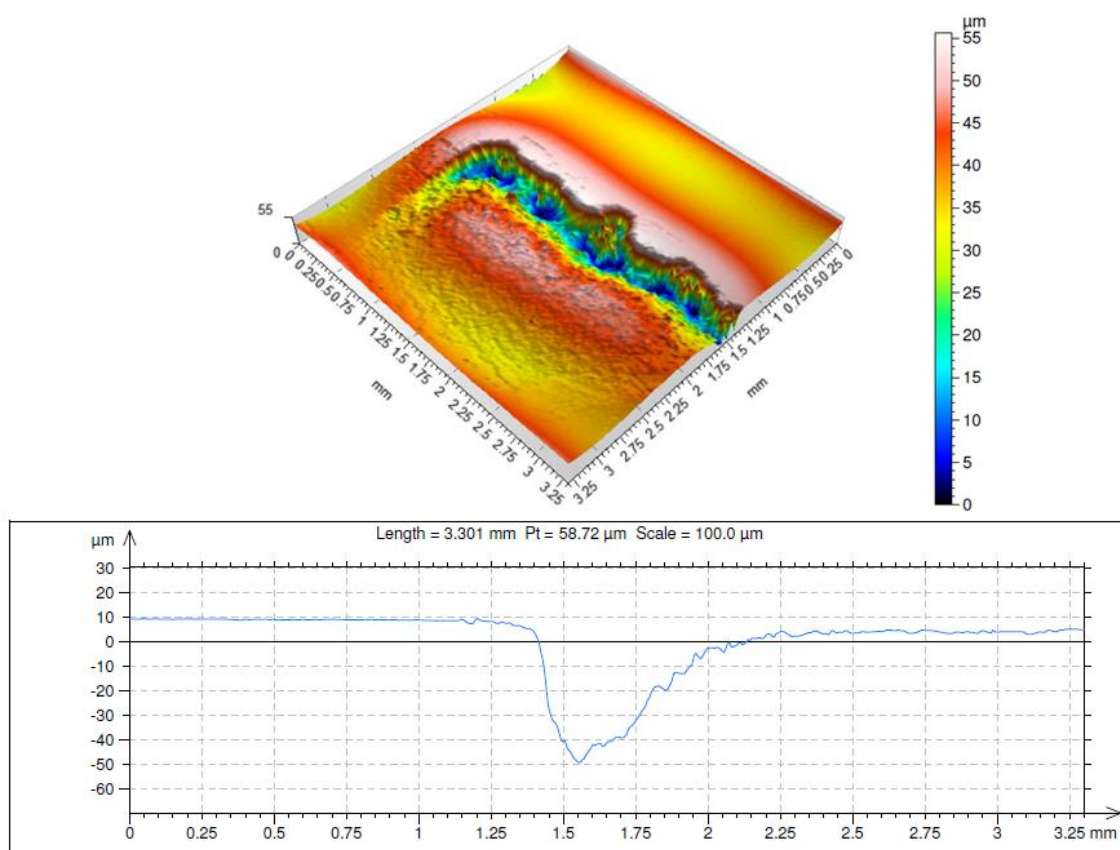


Figura 32 - Perfil 3D da fresta na amostra F e profundidade aproximada da fresta no gráfico

A fresta da amostra NS teve uma profundidade de 10 μm , enquanto que a da amostra NSTR200 foi de aproximadamente 7 μm . Isto comprova os resultados anteriormente discutidos, ou seja, os tratamentos térmicos melhoram a resistência à corrosão em frestas.

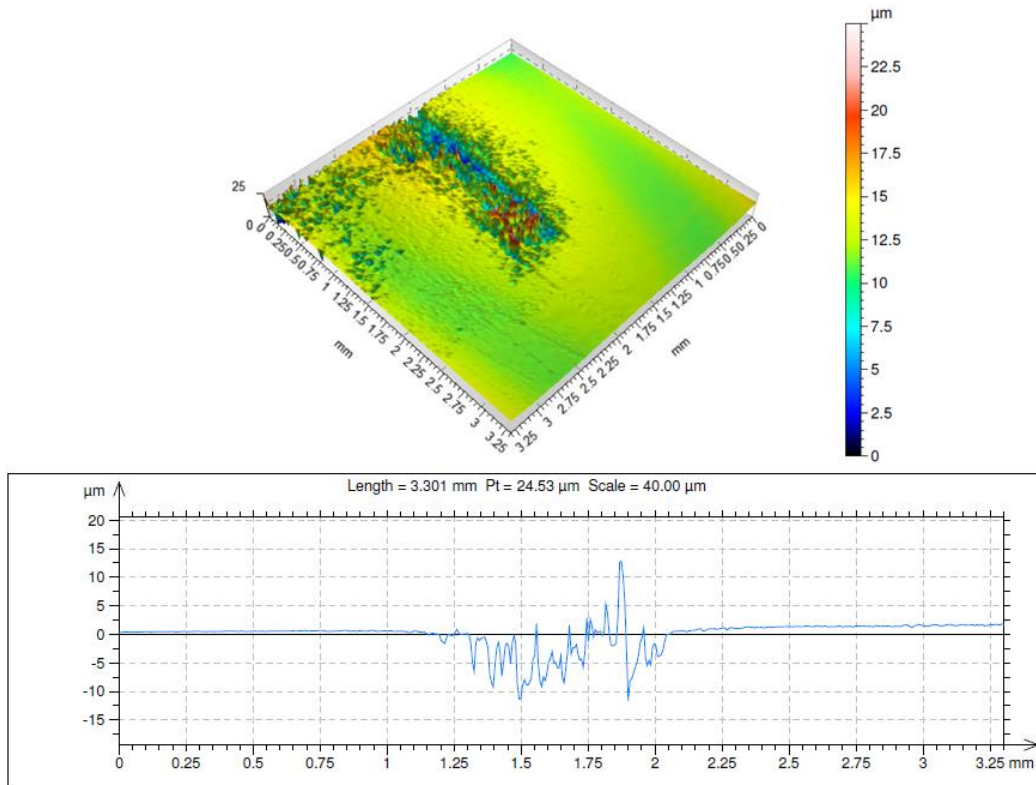


Figura 33 - Perfil 3D da fresta na amostra NS e profundidade aproximada da fresta no gráfico

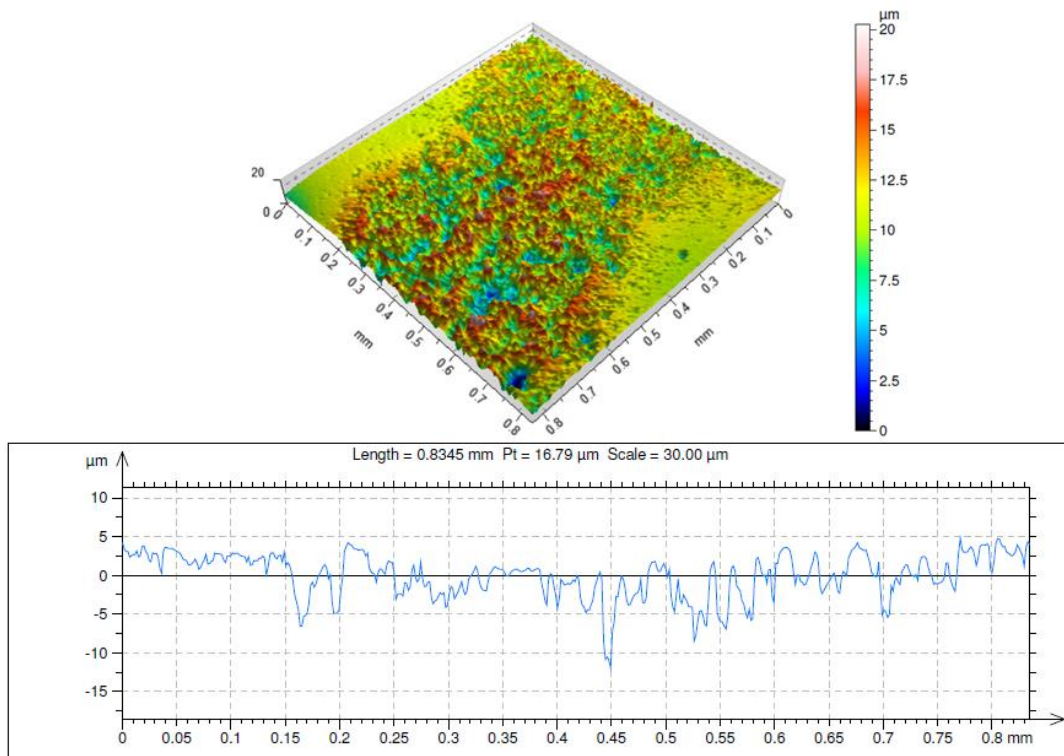


Figura 34 - Perfil 3D da fresta na amostra NSTR200 e profundidade aproximada da fresta no gráfico

5 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou um novo design de célula eletroquímica para controle de frestas, bem como o efeito da martensita na superfície obtida através do tratamento térmico SHTPN do aço inoxidável AISI 409 na microestrutura, dureza e resistência à corrosão em fresta. As principais conclusões obtidas foram:

- É possível gerar fresta em uma região específica do eletrodo de trabalho;
- A Célula Eletroquímica para controle de fresta necessita de um novo design.
- Com o tratamento de SHTPN obteve-se uma melhora na resistência mecânica, aumentando a dureza de 160 HV para 580 HV.
- O SHTPN melhora a resistência a corrosão devido à formação da camada martensítica de nitrogênio em solução sólida, o processo de solubilização permitiu melhor homogeneização dos nitretos o que evita a formação de precipitados e de regiões de depleção de cromo.
- O tratamento térmico de têmpera seguido de revenido proporciona uma melhora na dureza quando comparadas com as outras condições estudadas.
- As imagens obtidas por MEV mostraram claramente que houve a formação da fresta. O controle da fresta aconteceu, pois ela surgiu apenas na viga, situação desejada, fato que pode ser visto em uma inspeção visual da amostra.
- Os perfis de rugosidade 3D da amostra de fornecimento (no terceiro grupo de testes) comprovam que a fresta possui sua criticidade maior onde a amostra entra em contato com a parte reta da viga no acrílico. A criticidade da fresta diminui tornando corrosão generalizada com o aumento do ângulo.
- Analisando os perfis de rugosidade 3D das amostras do terceiro grupo de testes, pode-se concluir que as amostras tratadas NS e NSTR200 apresentaram menores profundidades na fresta, sendo isto outro fato

que comprova que o nitrogênio na superfície da amostra atua diminuindo a corrosão.

- As curvas potenciodinâmicas confirmam que os potenciais de corrosão, assim como os potenciais de quebra da película passivante aumentam quando as amostras são tratadas, ou seja, quando possuem nitrogênio na sua superfície.
- Os tratamentos térmicos realizados ajudam a retardar o início da corrosão e diminuir sua intensidade. O que pode ser observado nas curvas potenciodinâmicas, nos perfis de rugosidade 3D e nas micrografias realizadas nas amostras do terceiro grupo de testes.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Projetar a célula eletroquímica conforme anexo B para que não seja preciso a inserção do papel filtro em cima da viga;
- Aumentar o canal de água a fim de evitar possíveis aparições de picos durante a elaboração da curva potenciodinâmica cíclica;
- Desenvolver modelo matemático para calcular o tempo de incubação da fresta;
- Estudar a fresta em meios que contém outras soluções;
- Estudar a influência do pH;

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). Heat Treatment. In: **Metals Handbook**, vol. 4, p. 769, 1991.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). Corrosion. In: **Metals Handbook**, vol 13, p. 243-244, 1992.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). Corrosion: Materials. In: **Metals Handbook**, vol. 13A, p. 237, 2003.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). Corrosion: Materials. In: **Metals Handbook**, vol. 13B, p. 54-57 e 58, 2005.

ASTM G 5-14. **Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.**

ASTM G 150. **Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels.**

ASTM F 746. **Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials.**

ASSUMPÇÃO, R. L. de. **Resistência a corrosão da camada martensítica formada na superfície do aço inoxidável ferrítico 409 tratado por SHTPN.** 2013. Dissertação (Mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba – PR.

BERTON, E. M. **Efeito das temperaturas de têmpera e de revenido na resistência à corrosão da camada martensítica de alto nitrogênio produzida por SHTPN sobre o aço AISI 409.** Dissertação (Mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba – PR.

BERTON, E. M.; BORGES, P. C.; MAFRA, M. **Efeito do SHTPN, da têmpera e do revenido na resistência à corrosão do aço AISI 409.** 69º Congresso anual da ABM, São Paulo – SP, 2014.

BORGES, P. C.; ROCHA, L. A. **Solution heat treatment of plasma nitrided 15-5PH stainless steel Part I. Improvement of the corrosion resistance.** *Kovove Mater.* 2011.

CASSIE, A. B. D.; **Baxter, S.**; **Transactions of the Faraday Society.** 1944, 40, 546.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos.** 7 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2002.

DAVIS, J. R. **Corrosion of weldments.** EUA: ASM International, 2005.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering.** 3 ed. Singapura: McGraw-Hill, 1986.

GENTIL, V. **Corrosão.** 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GRAVILJUK, V. G.; BERNS, H. **High nitrogen steels.** Berlin: Springer – Verlag: 1999.

JAMBO, M.; FÓFANO, S. **Corrosão: Fundamentos, monitoração e controle.** Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2009.

KAKHOVSKII, N., I.; LIPODAEV, V.; N.; FADEEVA, G.; V.; **The arc welding of stable austenitic corrosion-resisting steels and alloys,** *Avtomaticheskaya Svarka*, 33 (5), p 55-57, 1980.

KEARNS, J. R.; **Corrosion tests and Standards: Application and interpretation.** Baltimore: American Society for Testing and Materials, p 221, 2005.

MAFTOUM, R. A.; BORGES, P. C.; BUSCHINELLI, A. J. A. **Influência do nitrogênio adicionado por SHTPN na resistência à erosão por cavitação do aço inoxidável Martensítico.** VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. 2012. São Luiz – Maranhão.

OCHOA, D. M. L. **Estudo do desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento.** 2007. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas.** 1 ed. São Paulo: IPT, 1993.

REIS, R. F.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C. **Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1.** 2011. 846–854. doi:10.1007/s10853-010-4827-3.

SHIH, H. **A systematic study and characterization of advanced corrosion resistance materials and their applications for plasma etching process in semiconductor silicon wafer fabrication.** *Corrosion resistance* (p 472), Croatia: InTech.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion: Metal/environment reactions.** Vol 1. 3 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993.

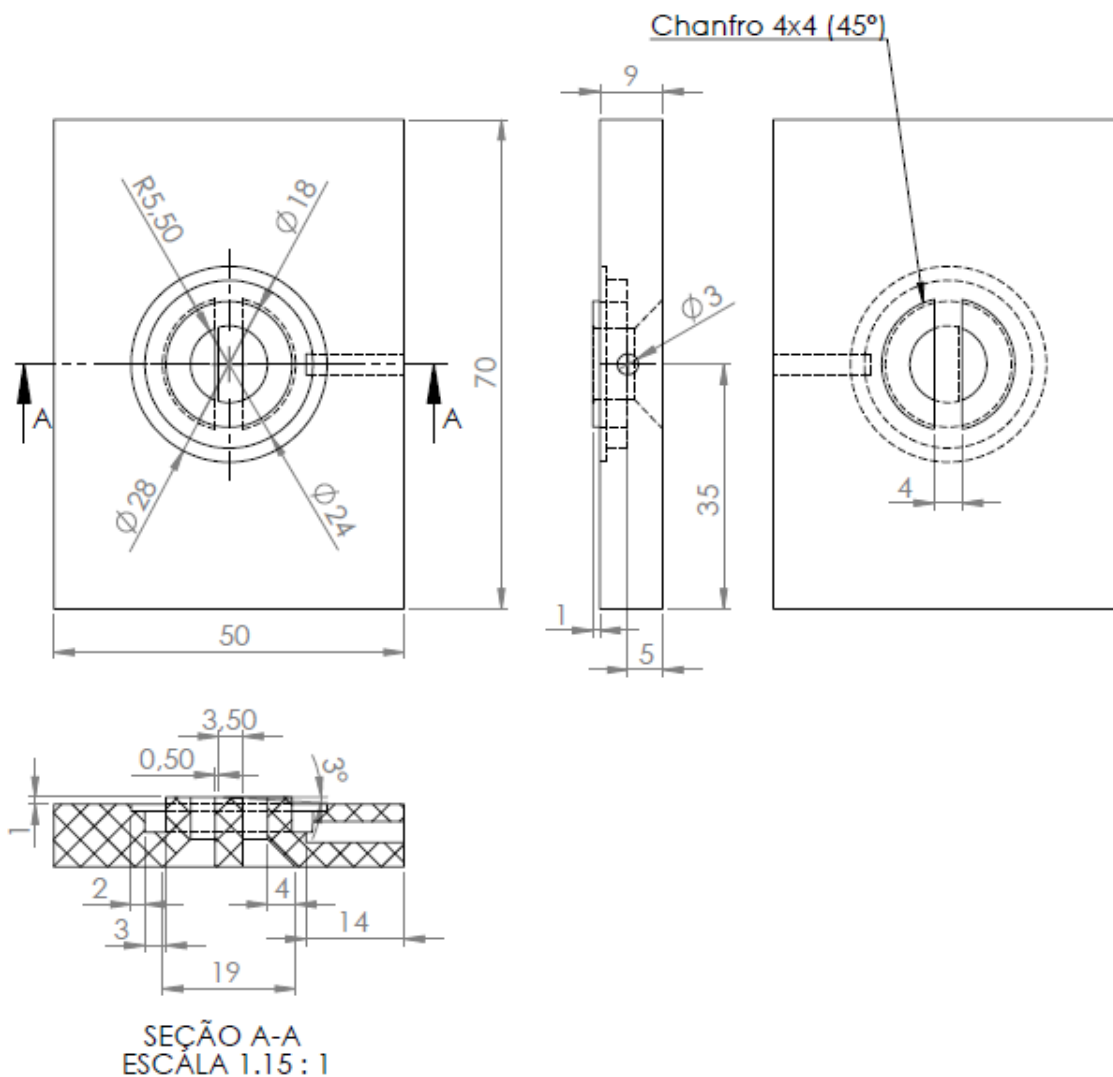
SIMMONS, J. W., **Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels.** *Materials Science and Engineering*, v. 207, p. 159-169, 1996.

SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais.** 5 ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2010.

WENZEI, R. N.; **Industrial & Engineering Chemistry.** 1936, 28, 988.

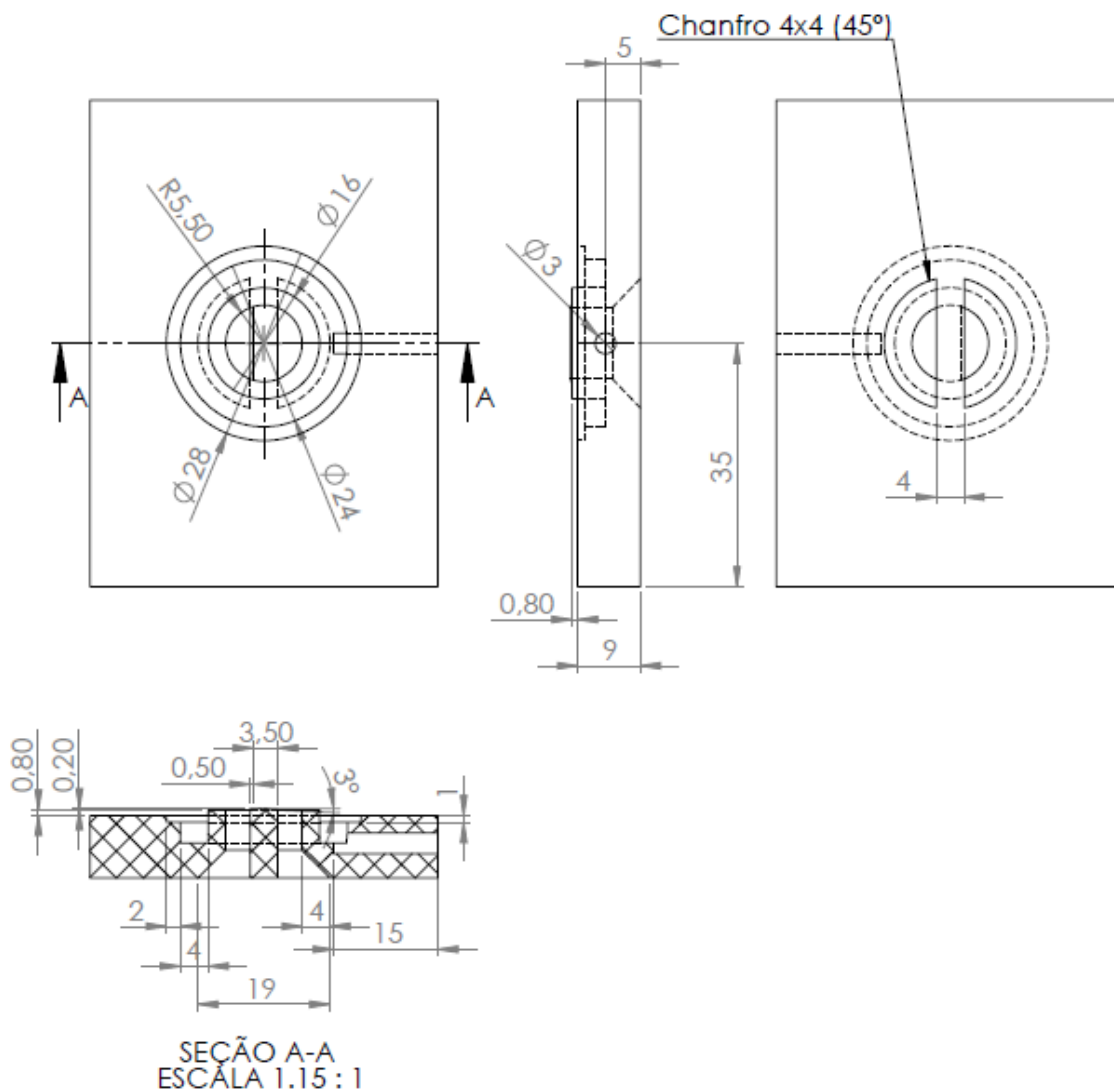
WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1 ed. p. 144 e 147.
São Paulo: Edusp, 2003.

ANEXO A – PROJETO DA CÉLULA ELETROLÍTICA PARA CONTROLE DE FRESTA UTILIZADA NESTE TRABALHO



- Dimensões em mm;
- Material: acrílico;
- Problemas de projeto:
 - Canal de água com dimensões menores do que o necessário, sendo isto a causa mais provável do aparecimento de picos durante o ensaio potenciodinâmico cíclico;
 - Necessidade da utilização de papel filtro na viga para que a distância de 0,2mm entre o corpo de prova e a viga fosse suprida, obedecendo assim o tamanho necessário para a ocorrência da fresta (0,025mm a 0,1mm).

ANEXO B – PROPOSTA DE NOVO DESIGN DA CÉLULA ELETROLÍTICA PARA CONTROLE DE FRESTA



- Dimensões em mm;
- Material: acrílico;
- Mudanças em relação à célula utilizada:
 - Canal de água com dimensões maiores, a fim de eliminar os picos durante o ensaio potenciodinâmico cíclico;
 - Elevação de 0,2mm da viga em relação ao círculo exterior, a fim de descartar o uso dos papéis filtro das Figuras 16b e 16c, utilizando somente o da Figura 16a para a ocorrência na interface acrílico/corpo de prova.