

Influência da Variação da Temperatura do Meio Eletrolítico na Resistência à Corrosão da Camada Martensítica de Nitrogênio Formada no Aço AISI 409 após SHTPN

Elisiane Maria Berton¹, Paulo César Borges², Márcio Mafra³

Resumo

Este trabalho tem por objetivo estudar a variação da temperatura na resistência à corrosão por pite da camada martensítica de nitrogênio formada na superfície do aço inoxidável AISI 409 pelo processo SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*) seguido de têmpera e revenido. A resistência à corrosão foi avaliada pela técnica de polarização cíclica nas temperaturas de 0 °C, 20 °C e 40 °C em uma solução de NaCl 0,5 mol/L. A camada resultante foi analisada em relação à dureza Vickers, DRX e Microscopia Óptica. Os resultados indicam que a camada martensítica de nitrogênio formada apresenta espessura superior a $700 \pm 10 \mu\text{m}$ e dureza $>580 \pm 5 \text{HV}$. O aumento da temperatura resulta em um deslocamento das curvas de polarização para potenciais mais negativos, contudo a adição de nitrogênio pelo processo SHTPN garante uma melhora na resistência à corrosão, principalmente após o revenimento a 240 °C. Esta condição apresentou região passiva bem definida e os maiores valores de potencial de corrosão e de nucleação de pite mesmo com o aumento da temperatura.

Palavras-chave: Martensita de Nitrogênio, SHTPN, Temperatura, Corrosão.

Introdução

Mudanças estruturais ou na composição superficial de materiais metálicos por meio de processos a Plasma têm sido aplicados em diferentes classes de aços inoxidáveis a fim de obter melhorias nas propriedades mecânicas e eletroquímicas sem a necessidade de utilizar ligas de elevado valor, obtendo assim melhor custo-benefício (1-4). Embora processos a Plasma, quando realizados em baixas temperaturas ($<400 \text{ °C}$), resultem em um aumento da dureza superficial, as camadas formadas apresentam pequena espessura ($<10 \mu\text{m}$). Já os tratamentos a Plasma com temperaturas superiores a 450 °C resultam em camadas mais espessas ($>50 \mu\text{m}$), contudo o ganho de dureza está associado com a elevada precipitação de compostos de cromo (carbeto e nitreto de cromo), que reduzem a concentração de cromo na matriz, com conseqüente perda da resistência à corrosão (1).

Com o intuito de aliar boas propriedades mecânicas com resistência à corrosão, a combinação de tratamentos de superfície tem apresentado vantagens significativas. Como é o caso do processo SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*) que combina a nitretação por plasma seguido de um tratamento térmico de solubilização, para dissolver os nitretos formados, garantindo assim as propriedades de corrosão, além disso, resulta em uma dureza superior a do substrato e camadas espessas (500 a $1000 \mu\text{m}$) em curtos tempos de processos (4,5). De acordo com Berton *et al.* (5) o SHTPN também permite a difusão do nitrogênio para o substrato, garantindo assim a estabilização da fase austenítica em aços ferríticos, resultando na formação de martensita de nitrogênio em solução sólida intersticial com o resfriamento.

Para tanto, este trabalho tem por objetivo avaliar a resistência à corrosão da camada martensítica de nitrogênio formada na superfície do aço inoxidável ferrítico AISI 409 após o

¹Química, Ma. Eng. Mec. e de Materiais, Doutoranda, PPGEM, UTFPR, Curitiba, PR.

²Eng. Mecânico, Dr., Prof, GrMaTS/DAMEC, UTFPR, Curitiba, PR.

³Eng. de Prod. Mecânica, Dr., Prof, GrMaTS/DAMEC, UTFPR, Curitiba, PR.

processo SHTPN e após a aplicação dos tratamentos térmicos de têmpera e revenido a 240 °C e 640 °C, quando submetida a diferentes temperaturas.

Metodologia

O material utilizado para a realização dos ensaios foi o aço inoxidável ferrítico AISI 409. A composição química obtida por espectrometria de absorção atômica deste material é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química (% em peso) do aço AISI 409.

Elementos (% wt)									
	C	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Cu	P	Ti
Medida	0,006	10,8	0,32	0,418	0,20	0,053	0,023	0,033	0,215

Para a realização dos testes as amostras foram cortadas, retificadas e lixadas até lixa #600 mesh com posterior limpeza em banho ultrassônico com álcool etílico. O Fluxograma do procedimento experimental está apresentado na Figura 1.

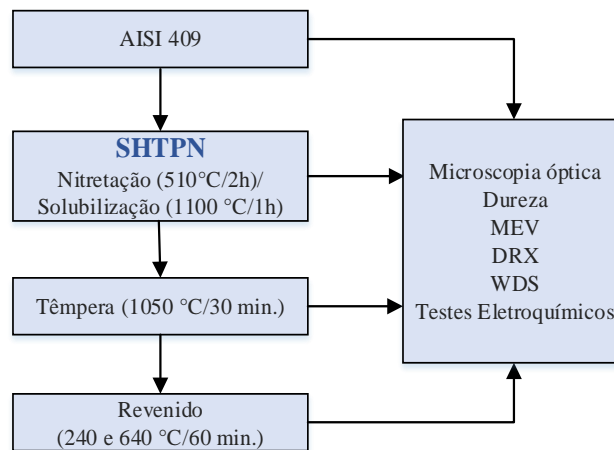


Figura 1 – Fluxograma do procedimento experimental.

Primeiramente as amostras foram submetidas ao processo SHTPN que consiste em uma nitretação por plasma seguido de um tratamento térmico de solubilização. Para a nitretação, as amostras foram posicionadas no cátodo do reator a plasma, iniciando por um ciclo de limpeza com fluxo de H₂ e Ar na temperatura de 160 °C por 1 h, e em seguida foram nitretadas por plasma por um período de 2 h na temperatura de 510 °C. O resfriamento foi realizado por convecção de H₂ e N₂ sob vácuo. Na sequência as amostras foram solubilizadas a 1100 °C por 1 h com posterior resfriamento em óleo (25 ± 3 °C). Os parâmetros utilizados para o processo SHTPN estão de acordo com Berton *et al* (5).

Após o processo de SHTPN, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de têmpera na temperatura de 1050 °C, por 30 minutos com posterior resfriamento em óleo (25 ± 3 °C). E então submetidas ao revenimento a 240 °C e 640 °C por 60 minutos sob atmosfera controlada de argônio, seguidas de resfriamento ao ar.

Após os tratamentos térmicos as amostras foram retificadas (150 µm), lixadas e polidas para a realização dos testes de corrosão. Os ensaios eletroquímicos de E_{corr} versus tempo e polarização cíclica, foram realizados utilizando um potenciostato EmStat³⁺ da PalmSens, uma célula eletroquímica confeccionada segundo a Norma G150, um eletrodo de referência de prata cloreto de prata e um contra-eletrodo de grafite.

Os experimentos consistiram em manter as amostras em contato com uma solução eletrolítica de cloreto de sódio (NaCl 0,5 mol/L) em três diferentes temperaturas 0 °C, 20 °C 40 °C. As

medidas foram programadas para iniciarem após 1 h de estabilização no potencial de circuito aberto (OCP). As curvas de polarização cíclica iniciaram no potencial de -0,1 V abaixo do potencial de corrosão em relação ao OCP e foram obtidas através da varredura de potenciais no sentido anódico com velocidade de 1 mV/s e revertida em 0,8 V ou na corrente de 1,25 μ A.

Para análise da microestrutura e espessura das camadas após os tratamentos, as amostras foram preparadas metalograficamente e polidas com pasta diamantada de granulometria de 9, 3, 1 e 1/4 micron. Para revelar a microestrutura foi feito um ataque químico com reagente Villela sob agitação durante 40 segundos. Então, os corpos de prova foram analisados por microscópio óptico. As fases formadas foram identificadas por DRX com uma radiação incidente de CuK- α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), velocidade de varredura de 0,02 °/s, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, na faixa de 20 a 110° (2 θ), de acordo com a norma ASTM E 975 – 95. Além disso, a porcentagem de nitrogênio foi medida pela técnica de WDS.

Os perfis de dureza Vickers foram obtidos de acordo com as recomendações da norma NBR 6672 (1981), a carga aplicada foi de 0,05 Kgf e tempo de 10 segundos. Os valores utilizados são a média de quatro perfis diferentes realizados em cada amostra.

Resultados e discussão

As imagens obtidas por microscopia óptica para o aço ferrítico AISI 409 após o processo SHTPN e têmpera podem ser visualizados na Figura 2. Observa-se que o SHTPN favoreceu a formação de uma camada martensítica na superfície (Figura 2-a). Isso porque a combinação dos processos de nitretação e solubilização proposto pelo SHTPN dissolve os nitretos formados, garantindo a difusão do nitrogênio para o substrato e a formação de uma camada martensítica rica em nitrogênio com espessura de $600 \pm 10 \mu\text{m}$. Conforme apresentado nos trabalhos realizados por Berton *et al.* (5). A têmpera após SHTPN resultou em um refino da microestrutura martensítica, além de aumentar a espessura da camada solubilizada formada para $>750 \pm 10 \mu\text{m}$, devido a maior difusão resultante do segundo ciclo de austenitização (Figura 2-b). A porcentagem de nitrogênio medido na superfície para as amostras após SHTPN foi 1,1 % wt (em peso) e após a têmpera foi 0,8 % wt.

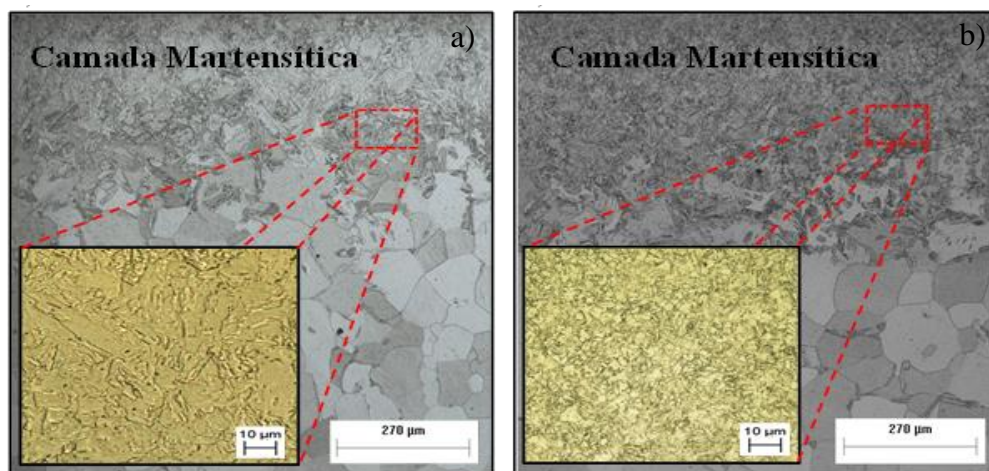


Figura 2 – Micrografia do aço inoxidável AISI 409 a) após SHTPN, b) após SHTPN seguido de têmpera (Ataque: Villela).

A Figura 3-a mostra os difratogramas obtidos por DRX para as condições em estudo. Observa-se que a amostra sem tratamento apresenta apenas picos referentes a fase ferrita (α -Fe) relacionados ao substrato do aço AISI 409. Após os tratamentos térmicos os picos identificados referem-se apenas a fase martensita (α'), comprovando a formação de uma camada martensítica em toda a superfície. No gráfico de dureza, apresentado na Figura 3-b,

pode-se observar que a dureza aumentou de 160 ± 5 HV para 580 ± 5 HV após o processo de SHTPN e têmpera. Já a diferença entre os revenimentos realizados a $240\text{ }^\circ\text{C}$ e $640\text{ }^\circ\text{C}$ é muito visível. A queda da dureza observada no revenido a $640\text{ }^\circ\text{C}$ é devido ao coalescimento dos precipitados com o aumento da temperatura.

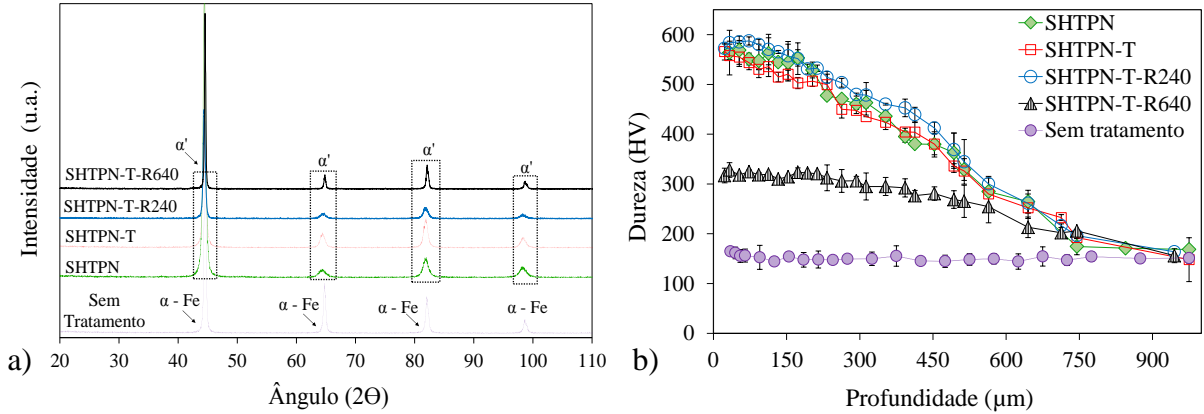


Figura 03 – Difratograma das fases obtidas. b) Perfil de dureza Vickers para as condições em estudo.

Os resultados de polarização cíclica para as diferentes temperaturas estudadas são apresentados na Figura 4. Analisando os gráficos obtidos observa-se que as curvas deslocam-se para menores potenciais com o aumento da temperatura.

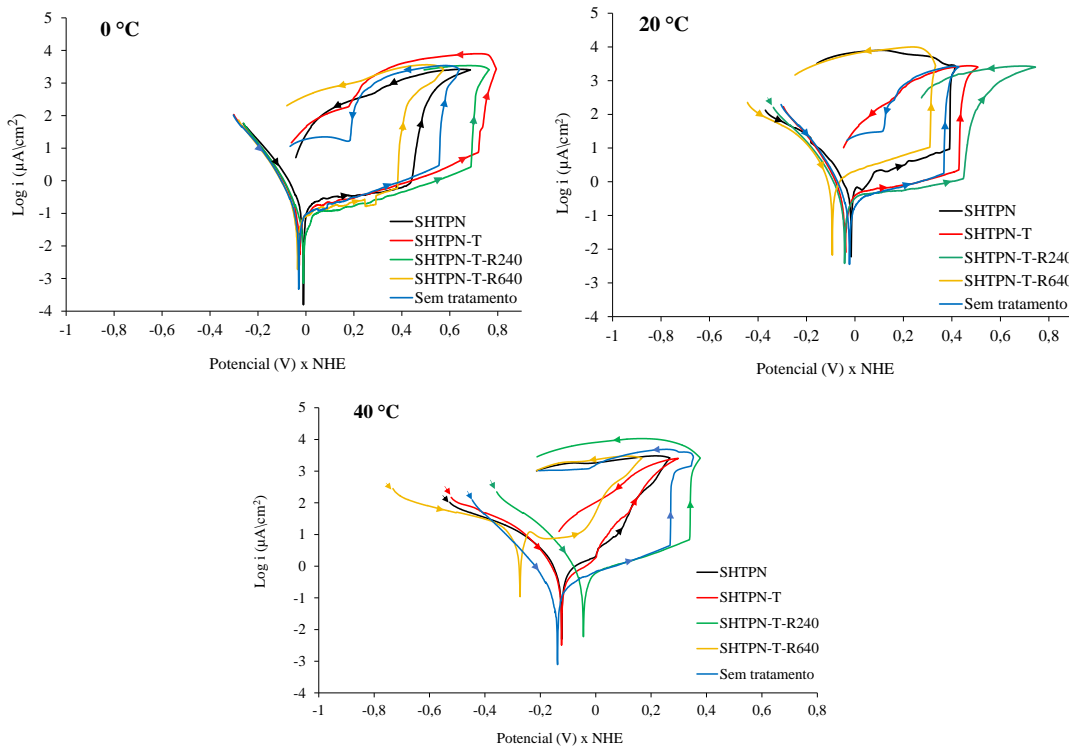


Figura 4 – Curvas de polarização cíclica obtida nas temperaturas de $0\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$ e $40\text{ }^\circ\text{C}$, das amostras tratadas por SHTPN, SHTPN seguido de têmpera e após os revenimentos a $240\text{ }^\circ\text{C}$ e $640\text{ }^\circ\text{C}$.

Em $0\text{ }^\circ\text{C}$ o potencial de corrosão para todas as condições apresentam valores próximos a ferrita do material não tratado. Contudo, o potencial de nucleação de pite para as amostras temperadas e revenidas a $240\text{ }^\circ\text{C}$ apresentam valores mais nobres. Com o aumento da temperatura para $40\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se que tanto o potencial de corrosão quanto os potenciais de nucleação de pite das amostras deslocam-se para potenciais mais negativos.

Comparando a amostra temperada (condição SHTPN-T) com a amostra tratada por SHTPN, é possível observar que em baixas temperaturas (0 °C e 20 °C) as amostras temperadas apresentam maiores valores de potencial de nucleação de pite, contudo com o aumento da temperatura os valores de potenciais entre essas duas condições se igualam e os resultados se tornam muito próximos. Essa diferença inicial pode ser resultante do refino da microestrutura que resulta em uma maior homogeneização e distribuição do cromo e nitrogênio na microestrutura. O aumento da temperatura também resultou em uma queda brusca na resistência a corrosão com elevado aumento na densidade de corrente para a amostra revenida a 640 °C. Essa queda nos potenciais de corrosão pode ser decorrente da formação de pequenos precipitados de cromo que podem alterar a homogeneidade da camada e ocasionar a sensitização do material, além disto, o aumento da temperatura de revenido pode ter favorecido um superenvelhecimento nessas amostras.

O melhor comportamento eletroquímico observado foi para a amostra revenida a 240 °C. Esta condição apresentou os melhores potenciais de corrosão e de nucleação de pite mesmo com o aumento da temperatura. Tais resultados se tornam melhores que a condição sem tratamento devido à formação da camada martensítica de nitrogênio pelo processo SHTPN. Isso porque o nitrogênio reduz a tendência à precipitação de cromo tornando a camada passiva mais estável, além disso, apresenta grande afinidade pelos íons H^+ da solução favorecendo a formação de íons amônio (NH_4^+), que elevam o pH e neutralizam o efeito da acidez no interior do pite, inibindo assim, a cinética de dissolução da superfície metálica. Além disso, as amostras revenidas em menor temperatura (240 °C) possuem uma camada isenta de precipitados, o qual resulta em uma microestrutura mais homogênea com melhor distribuição dos elementos, favorecendo assim a rápida formação do filme passivo na superfície, resultando em um aumento da resistência à corrosão por pite e menores valores de densidade de corrente.

Conclusões

O tratamento de SHTPN + têmpera se apresentou como uma técnica eficiente para obter tanto um aumento na resistência à corrosão como uma melhora na dureza do aço AISI 409. O revenimento a 240 °C possibilitou resultados ainda melhores, visto que as amostras apresentaram resistência à corrosão superior para todas as faixas de temperatura estudadas. A martensita de nitrogênio refinada e isenta de precipitados com elevada dureza e espessura mostrou-se mais resistente ao meio de NaCl 0,5 mol/ que a amostra sem tratamento. Essa melhoria comprova que a adição de nitrogênio é uma opção para melhorar a vida útil e permitir o emprego de aços inoxidáveis em ambientes mais agressivos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação Araucária (Processo FA CP08/2017) pelo financiamento parcial e ao CMCM pelas análises de MEV e DRX.

Referências

- (1) LIANG, W. Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding. **Applied Surface Science**, v. 211, n. 1-4, pp. 308–314, 2003.
- (2) Li, C. X.; Bell, T. Corrosion properties of plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n.8, p. 2036–2049, 2006.
- (3) CARDOSO, R.P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S.F. **Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions, Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction**, 1ª ed, InTech, Rijeka, v. 1, p. 135-158, 2016.
- (4) 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.**, v. 49, n. 2, pp. 107-117, 2011.
- (5) BERTON, E. M., DAS NEVES, J. C. K., MAFRA, M., BORGES, P. C. Nitrogen enrichment of AISI 409 stainless steel by solution heat treatment after plasma nitriding. **Kovove Mate.**, v. 55, n. 5, p. 317–321, 2017.