

# PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DAS SUPERFÍCIES DO AÇO AISI 304L SUBMETIDAS A NITRETAÇÃO A PLASMA

Natanael Blanco Bená Filho<sup>1</sup>; Eliane Correia Nascimento Souza<sup>2</sup>; Rômulo Maziero<sup>3</sup>; Juan Carlos Campos Rubio<sup>4</sup>

## Resumo

Neste estudo amostras do aço inoxidável AISI 304L foram submetidas ao processo de nitretação a plasma em gaiola catódica, utilizando diferentes temperaturas de tratamento. Posteriormente foram realizados ensaios de corrosão nas superfícies nitretadas e também em amostras não nitretadas empregando técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Curva de Polarização Linear (PL). O objetivo foi verificar as propriedades eletroquímicas das amostras. Os resultados das análises indicam que as amostras nitretadas apresentaram característica capacitiva inferior à amostra sem tratamento, contudo, existe uma região onde a amostra nitretada a 800 °C apresenta maior resistência à corrosão.

**Palavras-chaves:** Nitretação a plasma, espectroscopia de impedância, corrosão.

## Abstract

In this study, 304L stainless steel samples were subjected to the plasma nitriding process in cathodic cage, using different treatment temperatures. Subsequently they were performed corrosion tests on nitrated surfaces and sample nitrated not employing spectroscopy techniques Electrochemical Impedance (IEE) and Linear Polarization curve (PL). The aim was to study the electrochemical properties of the samples. The results of the analyzes indicate that the capacitive characteristic nitrated samples showed less than the sample without treatment, however there is a region where nitrated sample at 800 °C is more resistant to corrosion.

**Keywords:** Nitriding plasma, spectroscopy impedance, corrosion.

## Introdução

Um dos pleitos da engenharia de superfícies é a modificação de planos superficiais para melhorar o desempenho de materiais, muitas técnicas podem ser utilizadas como a realização de nitretação a plasma. Durante a nitretação átomos de nitrogênio são difundidos para a superfície da liga e formam uma camada modificada que confere a superfície aumento de dureza, resistência à corrosão e ao desgaste (BELL et al., 1991).

Para investigar a resistência a corrosão nas superfícies tratadas uma das técnicas utilizadas é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) que analisa o comportamento das características elétricas na interface do eletrodo/solução. As reações ocorrentes nessa região

---

<sup>1</sup> Mestrando em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável pela Universidade Federal do Espírito Santo-UFES; E-mail: natanaelblanco\_@hotmail.com.

<sup>2</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Instituto Federal do Espírito Santo; E-mail: elianecns23@gmail.com.

<sup>3</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Instituto Federal do Espírito Santo; E-mail: maziero.ufes@gmail.com.

<sup>4</sup> Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade de São Paulo-USP, professor associado da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG; E-mail: juan@demec.ufmg.br.

envolvem a natureza da interface (eletrodo/solução), cinética de reações do eletrodo, além de efeitos de transporte de massa (CARVALHO et al., 2006).

A corrosão metálica em meio aquoso é um processo essencialmente eletroquímico, e, para que a mesma ocorra, é necessário que se estabeleça uma composição formada por quatro elementos essenciais, ânodo, cátodo, eletrólito e um condutor elétrico, constituindo uma pilha eletroquímica (BEECH, 2003). O metal que sofre corrosão em solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado potencial de corrosão. O método de polarização, a partir de um potencial inicial ( $E_i$ ) varia o potencial do eletrodo com velocidade de varredura ( $v$ ) constante até um potencial final ( $E_f$ ) e então retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial (GOMES, 2005). Esse processo possibilita obter as curvas de polarização experimentais que representam o efeito das reações que ocorrem sobre o eletrodo.

Neste contexto, o objetivo do trabalho foi caracterizar as propriedades eletroquímicas de amostras do aço inoxidável AISI 304L submetidas ao processo de nitretação a plasma em gaiola catódica.

## 1 Metodologia

As amostras de aço AISI 304L foram usinadas em formas cilíndricas, lixadas e polidas com pasta de alumina granulometria 0,3  $\mu\text{m}$ . Na limpeza das amostras e da gaiola catódica foi usado banho de imersão em álcool etílico em aparelho ultrassônico por tempo de cinco minutos. A gaiola catódica confeccionada com aço inoxidável AISI 304L possui formato cilíndrico com 112 mm de diâmetro, 25 mm de altura e 0,8 mm de espessura. A estrutura da gaiola apresenta furos com 8 mm de diâmetro e distância entre centros de furos de 9,2 mm.

Antes do início da nitretação, a gaiola foi confinada na câmara de tratamento a plasma para um processo de limpeza por sputtering em atmosfera de hidrogênio (200 sccm) por um período de 30 minutos a temperatura de 300 °C. Colisões dos íons de H<sub>2</sub> sobre a superfície da gaiola promovem a limpeza final na superfície, bem como, da remoção de óxido da superfície da amostra que será tratada.

A nitretação foi realizada em uma mistura gasosa composta por 95% N<sub>2</sub> e 5% H<sub>2</sub> utilizando três temperaturas de tratamento, 700, 800 e 900 °C, sob uma pressão de 500 Pa durante um tempo de cinco horas.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Ivium Portable CompactStat™, no Laboratório de Corrosão do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal do Espírito Santo. Os eletrodos de

trabalho são representados pelas amostras do aço AISI 304L, um eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de referência de calomelano, ambos imersos na solução de NaCl 3,5% em peso. O tempo de imersão para o teste de impedância e polarização foi de 30 minutos.

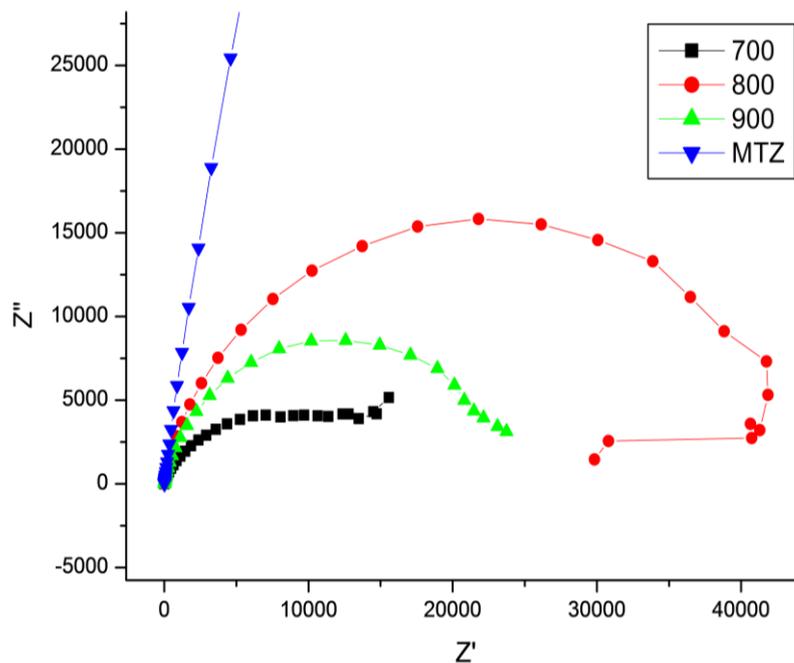
A área exposta ao contato com eletrólito é de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> e a frequência empregada na espectroscopia de impedância eletroquímica permaneceu situada na faixa entre 40 KHz e 4 MHz.

## 2 Resultados e discussão

### 2.1 Impedância eletroquímica - circuito equivalente

Os dados relativos à impedância obtidos no ensaio eletroquímico foram analisados utilizando o programa ZView e as imagens das curvas de impedância plotadas com auxílio do software Origin. A Figura 1 exibe o diagrama de Nyquist e as Figuras 2 e 3 o diagrama de Bode com os aspectos de impedância analisados.

**Figura 1** - Diagrama de Nyquist para amostras do aço AISI 304L em NaCl 3,5%. A legenda indica as temperaturas de tratamento, respectivamente, 700, 800 e 900 °C sendo que a amostra matriz (MTZ) não foi submetida ao processo de nitretação



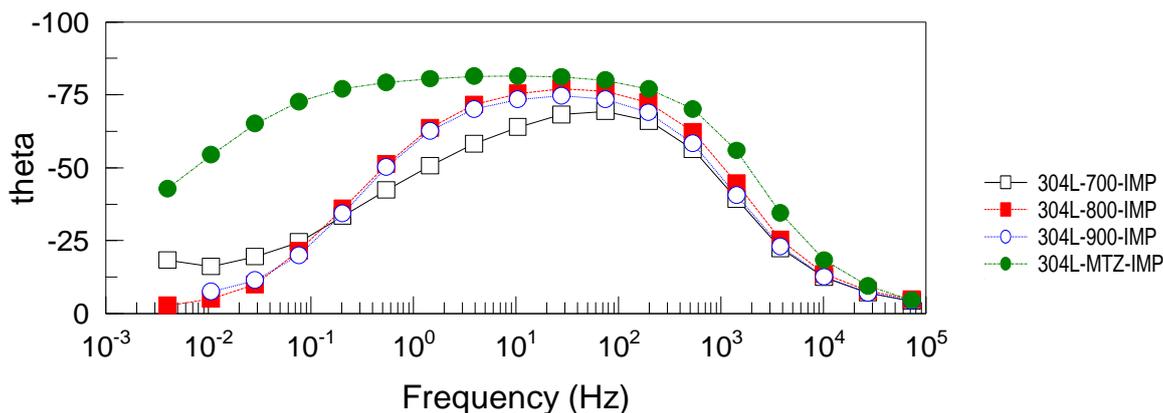
Fonte: Autor, 2016.

No diagrama de Nyquist o eixo da ordenada corresponde a componente imaginária da impedância ( $Z''$ ) e a abscissa representa a componente real da impedância ( $Z'$ ). A característica capacitiva é referenciada no eixo  $Z''$  e a parte resistiva no eixo  $Z'$  de modo que amostras com valores mais elevados no eixo da ordenada possuem maior desenvoltura capacitiva, ou seja,

tendência a não ceder elétrons e assim, maior resistência a corrosão. Na Figura 1, verifica-se que a amostra (MTZ) que não foi submetida ao processo de nitretação possui a melhor característica capacitiva e por conseguinte menor inclinação ao processo corrosivo.

A amostra tratada com menor temperatura, 700 °C, apresenta um alcance baixo no índice capacitivo, no entanto foi à única que não sofreu declínio dessa característica. As amostras tratadas com maior temperatura inicialmente apresentaram um índice crescente da característica capacitiva, principalmente a amostra nitretada a 800 °C. Essa amostra, assim como as outras, também apresentou um arco capacitivo na alta frequência, entretanto na baixa frequência a mesma apresenta um arco indutivo que pode ser devido a adsorção de espécies químicas na interface eletrodo/eletrólito. O comportamento indica que as amostras possuem regiões com comportamentos capacitivo/resistivo. Os diagramas de Bode, Figuras 2 e 3 apresentam informações sobre ângulo de fase ( $\theta$ ) e módulo da impedância ( $|Z|$ ).

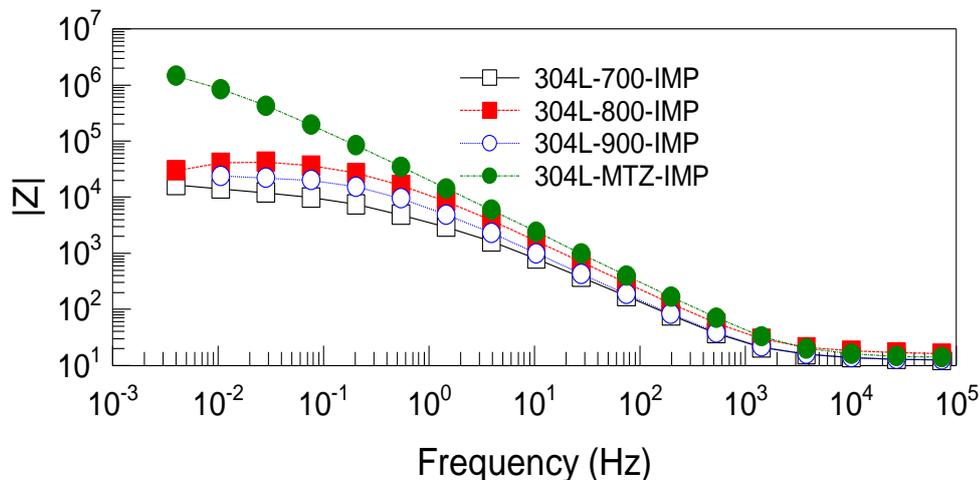
**Figura 2** - Representação de Bode do ângulo de fase *versus* logaritmo da frequência para amostras de aço AISI 304L



Fonte: Autor, 2016.

Na Figura 2 observa-se a presença de apenas uma constante de tempo em todas as amostras. Entretanto a faixa de frequências da amostra não tratada é de  $10^3$  Hz a 0,1 Hz, enquanto as amostras tratadas em todas as temperaturas apresentaram uma faixa inferior, entre  $7 \times 10^2$  Hz a 3 Hz. Essa constante de tempo é relativa a transferência de carga na interface metal/eletrólito. Outro ponto em destaque é o maior ângulo de fase apresentado pela amostra não tratada e o menor pela amostra tratada na menor temperatura de 700 °C, enquanto as amostras tratadas a 800 e 900 °C apresentam valores ligeiramente menores do que a não tratada.

**Figura 3** - Representação de Bode do logaritmo da impedância *versus* logaritmo da frequência para amostras de aço AISI 304L

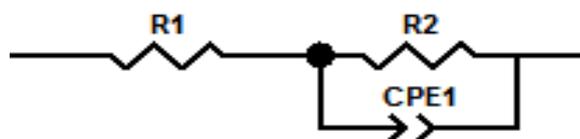


Fonte: Autor, 2016.

Os desempenhos observados na Figura 2 são refletidos na representação da Figura 3, visto que as amostras nitretadas apresentam comportamento similar com menor valor de módulo de impedância, portanto com menor resistência superficial à passagem de corrente.

A utilização de um *software* denominado *Zview*, permitiu a montagem de um circuito equivalente que gera uma curva que se assemelha a curva obtida no experimento de impedância eletroquímica. O circuito possibilita a obtenção de valores das variáveis envolvidas para o ajuste do sistema, de modo que o circuito equivalente que melhor representa os processos ocorridos nas amostras, inclusive na amostra matriz (MTZ), é apresentada na Figura 4 e os parâmetros de ajustes do espectro de impedância estão descritos na Tabela 1.

**Figura 4** - Modelo de circuito equivalente para o aço AISI 304L



Fonte: Autor, 2016.

**Tabela 1** - Parâmetros de ajustes do espectro de impedância

Amostra	R1	R2	CPE1-T	CPE1-P	Chi-Squared
304L – (MTZ)	14,1 (1)	2,03 (3) E06	1,01(4) E-05	0,894(3)	0,002 (1)
304L – 700 °C	11,7 (5)	1,34 (3) E04	5,90(1) E-05	0,762(5)	0,010 (7)
304L – 800 °C	16,4 (7)	3,71 (2) E04	1,61(7) E-05	0,873(1)	0,004 (1)
304L – 900 °C	12,7 (1)	2,31(5) E04	2,96(3) E-05	0,848(4)	0,001 (1)

Fonte: Autor, 2016.

Análises dos circuitos evidenciam que o valor de R1, resistência do eletrólito, apresentou pequena variação, entretanto a amostra tratada a 800 °C destacou-se por apresentar valor de R1 maior que a da peça não tratada, esse fato pode ser justificado pela presença das espécies químicas na interface eletrodo/eletrólito, já demonstrado pela presença de um arco indutivo. Percebe-se também que entre as peças nitretadas o maior valor de R2, resistência de polarização, pertence à amostra nitretada a 800 °C, o comportamento pode indicar maior resistência à corrosão, pois segundo Freire (2006), esse apontador representa a inércia que o sistema possui em propiciar um processo de transferência de carga.

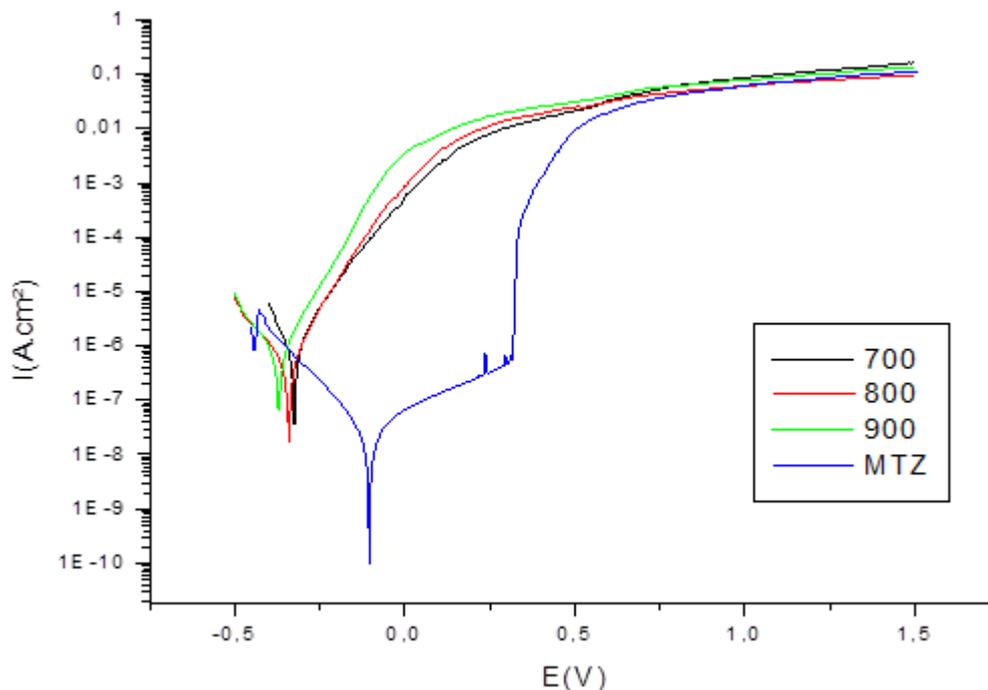
O identificador CPE1-T está associado à admitância do substrato e o CPE1-P refere-se a características de rugosidade e irregularidade do substrato e para ambos a amostra matriz (MTZ) apresentou o maior valor. Entre as peças nitretadas a amostra com valor de CPE1-P mais próximo de 1 foi a amostra nitretada a 800 °C. De acordo com Oliveira (2006), quando esse expoente assume valores próximos de 1, maior é a probabilidade do CPE se comportar como capacitor ideal, para valores mais afastados de 1 a distribuição de capacitâncias não ocorre de forma homogênea, passando a corresponder como um pseudocapacitor.

## **2.2 Curvas de polarização**

Os testes laboratoriais possibilitaram a obtenção dos potenciais de corrosão e a capacidade de armazenamento de cargas. As informações obtidas sobre as curvas de polarização foram analisadas com a utilização do programa Ivium.

A Figura 5 apresenta as curvas de polarização das amostras em solução de cloreto de sódio (NaCl) a 3,5%.

**Figura 5** - Curvas de polarização (amostras do aço AISI 304L plotadas em um único gráfico utilizando Software ORIGIN 6.0)



Fonte: Autor, 2016.

Observa-se na Figura 5 que as curvas de polarização das amostras do aço AISI 304L nitretadas nas temperaturas 700, 800 e 900 °C obtiveram desempenhos aproximados, apresentando boa densidade de corrente e adequado potencial à resistividade. Porém, a amostra matriz, sem tratamento, apresenta um melhor comportamento em evidenciando valores de potencial à resistividade e densidade de corrente superiores as amostras submetidas ao processo de nitretação.

Os valores obtidos na análise de Tafel para as amostras nitretadas indicam boa resistência à corrosão do material, fato comprovado pelos valores de resistência a polarização que ficaram entre 0,000640 e 0,001536 indicando taxas de corrosão satisfatórias. Segundo Fontana (2013) as taxas de corrosão na faixa de 0,001589 a 0,002000 estão relacionadas a materiais com excelente resistência a corrosão.

### 3 Conclusões

A técnica de nitretação a plasma é efetiva para formar camadas superficiais no aço AISI 304L, no entanto, sob as condições experimentais descritas, as amostras nitretadas apresentaram característica capacitiva inferior à amostra de aço 304L que não foi submetida ao tratamento termoquímico. Nota-se que a faixa de temperatura aplicada nos testes não pôde

indicar uma temperatura ótima onde a camada superficial modificada seja de excelente qualidade, contudo é possível mencionar que existe uma região próxima a 800 °C onde as características de resistência de corrosão são melhores.

## **Referências**

BEECH, I. B. Sulfate-reducing bacteria in biofilms on metallic materials and corrosion. **Microbiology Today**. v. 30, 2003.

BELL, T. et al. Gaseous and plasma nitrocarburizing of steels. In: **ASM Handbook: Heat-treating**. USA: ASM International, 1991. v. 4, p. 954.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering (Materials Science & Engineering)**. 3 ed Edition, 2013.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2006.

GOMES, A. C. T. **Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2005.

OLIVEIRA, M. F. **Estudo da Influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal de São Paulo, 2006.