

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Correlação entre Textura Superficial e  
Corrosão de Conjugados Processados  
por PAPVD : Monocamada e Duplex Cr-N”

Autora : Janaína Kizzi de Moraes Silva  
Orientadora : Prof<sup>a</sup> Geralda Cristina Durães de Godoy

Fevereiro/2004

Janaína Kizzi de Moraes Silva

“Correlação entre Textura Superficial e  
Corrosão de Conjugados Processados por PAPVD :  
Monocamada e Duplex Cr-N”

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de  
Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração : Ciência e Engenharia de Materiais

Orientadora : Prof<sup>ª</sup> Geralda Cristina Durães de Godoy

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2004

## **RESUMO**

Filmes finos processados por PAPVD têm sido utilizados como revestimentos em substratos como o aço, para otimizar o seu desempenho em desgaste, fadiga e corrosão.

Devido à natureza eletroquímica da corrosão metálica, a viabilidade da proteção anticorrosiva de filmes depositados por PAPVD depende de várias características do sistema conjugado (metal e revestimento) resultante. Dentre as principais características, pode-se citar a adesão do filme ao substrato, a presença de defeitos como poros e pinholes no filme, além da reatividade química da superfície do substrato após a deposição do filme.

Os recobrimentos duplex, resultantes da deposição do filme sobre o aço nitretado, têm apresentado um bom desempenho em várias solicitações, como desgaste abrasivo brando.

A nitretação do aço (tratamento duplex) altera a textura superficial (rugosidade) do sistema, o que influencia a sua reatividade química e, conseqüentemente, a sua resistência à corrosão.

Este trabalho avaliou a resistência à corrosão de quatro sistemas: aço H13 temperado e revenido; aço H13 temperado, revenido e nitretado; conjugado monocamada de Cr-N (aço recoberto com o filme depositado por PAPVD) e conjugado duplex de Cr-N (deposição do filme por PAPVD após a nitretação do aço).

A influência da nitretação na resistência à corrosão do aço tem sido estudada, sendo realizada a correlação entre textura superficial e corrosão. Para a realização dessa correlação, foram utilizados parâmetros de rugosidade superficial fornecidos pela técnica de perfilometria, além de parâmetros de corrosão fornecidos por técnicas de corrosão.

**PALAVRAS CHAVE:** Corrosão eletroquímica, Recobrimentos, PAPVD, Perfilometria.

## **ABSTRACT**

Thin films processed by PAPVD are used with coatings of steel to improve the steel performance in wear, fatigue and corrosion.

The performance of coatings processed by PAPVD depends of couple (substrate and coating) characteristics because of electrochemical action in the metallic corrosion. Examples of characteristics are the coating adhesion, the presence of porosity and pinholes in the coating and the chemical reactivity of substrate after the coating deposition.

The duplex coatings, consisting of nitriding of steel and subsequent deposition of coating, has high performance in abrasive wear applications.

The nitriding of steel (duplex treatment) changes the superficial texture (roughness) of the system, it influences the chemical reactivity and the corrosion resistance.

This work have evaluated the corrosion resistance of four systems: tempered H13 steel; tempered and nitrided H13 steel; Cr-N single-layered coupled (steel coated with a thin film processed by PAPVD) and Cr-N duplex coupled (steel nitrided and coated with a thin film processed by PAPVD).

The influence of nitriding of steel in the corrosion resistance had been studied and a correlation between superficial texture and corrosion was made. For this correlation, it was utilized parameters of superficial roughness provided through of the profilometry technique and parameters of corrosion provided through of the corrosion techniques.

**KEYWORDS:** Electrochemical corrosion, coatings, PAPVD, Profilometry

## SUMÁRIO

Resumo .....	i
Abstract .....	ii
Lista de figuras .....	vi
Lista de tabelas .....	xii
Lista de notações .....	xiv
CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2 : OBJETIVO .....	3
CAPÍTULO 3 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 Engenharia de Superfície .....	4
3.2 O processo de deposição PVD .....	6
3.2.1 Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma (PAPVD).....	8
3.3 Nitretação a plasma .....	10
3.4 Recobrimentos duplex .....	12
3.5 Corrosão eletroquímica .....	13
3.5.1 Testes acelerados de corrosão eletroquímica .....	17
3.5.2 Corrosão localizada .....	22
3.6 Avaliação da porosidade dos filmes através da polarização linear .....	23
3.7 Caracterização das fases presentes nos materiais .....	26

3.7.1	Análise estrutural do aço AISI H13 temperado e revenido.....	31
3.7.2	Análise estrutural do aço AISI H13 temperado, revenido e nitretado..	33
3.7.3	Análise estrutural do revestimento de Cr-N.....	35
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA.....		39
4.1	Produção dos conjugados e nitretação do aço .....	39
4.2	Difração de raios-X (DRX).....	40
4.3	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES) .....	41
4.4	Teste de adesão Rockwell C.....	42
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
4.6	Perfilometria.....	44
4.7	Testes de corrosão.....	48
CAPÍTULO 5 : RESULTADOS E DISCUSSÃO .....		51
5.1	Difração de raios-X (DRX) .....	51
5.2	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES).....	57
5.3	Teste de adesão Rockwell C.....	60
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) antes da corrosão.....	66
5.5	Testes de corrosão.....	70
5.6	Cálculo da porosidade dos filmes.....	79
5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após a corrosão.....	79
5.8	Perfilometria .....	85
5.8.1	Textura superficial: antes e após a corrosão .....	85

5.8.1.1 Sistemas-aço.....	85
5.8.1.2 Sistemas conjugados .....	88
5.8.2 Parâmetros de rugosidade superficial antes e após a corrosão.....	93
5.8.3 Avaliação do volume e profundidade dos pites de corrosão .....	103
5.8.3.1 Volume e profundidade dos vales para a corrosão ao maior potencial.....	103
5.8.3.1.1 Antes da corrosão .....	103
5.8.3.1.2 Após a corrosão.....	108
5.8.3.1.3 Cálculo do volume e profundidade dos pites de corrosão.....	114
5.8.3.2 Volume e profundidade dos vales para a corrosão ao menor potencial.....	115
5.8.3.2.1 Antes da corrosão.....	115
5.8.3.2.2 Após a corrosão.....	116
5.8.3.2.3 Cálculo do volume e profundidade dos pites de corrosão.....	119
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES .....	121
CAPÍTULO 7: RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS .....	123
CAPÍTULO 8: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
APÊNDICE .....	131

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Características e propriedades do sistema conjugado substrato/recobrimento.	5
Figura 3.2- Esquema de uma pilha eletroquímica clássica.....	13
Figura 3.3 – Dispositivo básico utilizado na determinação das curvas de polarização eletroquímica.....	19
Figura 3.4- Curva de polarização típica de materiais passivos.....	21
Figura 3.5- Desenho esquemático de uma célula unitária cúbica CCC.....	27
Figura 3.6- Desenho esquemático de uma célula unitária hexagonal.....	27
Figura 3.7- Desenho esquemático de uma célula unitária cúbica CFC.....	28
Figura 3.8- Diagrama de fase do sistema Cr-N, em função da temperatura e concentração de N.....	36
Figura 4.1 – Morfologias de falhas obtidas no teste de adesão Rockwell C.....	42
Figura 4.2 - Perfilômetro T4000 da HOMMELWERKE.....	45
Figura 5.1- Difratoograma do aço AISI H13.....	52
Figura 5.2 - Difratoograma do aço AISI H13 nitretado.....	52
Figura 5.3- Difratoograma do conjugado monocamada de Cr-N.....	54



Figura 5.4- Difratoograma do conjugado duplex de Cr-N.....	54
Figura 5.5-Varição da composição com a profundidade para o monocamada de Cr-N .....	58
Figura 5.6- - Variação da composição com a profundidade para o duplex de Cr-N.....	58
Figura 5.7- Imagens de microscopia óptica obtidas após a carga de 20 kgf de a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N ( 100X).....	61
Figura 5.8- Imagens de microscopia óptica obtidas após a carga de 31,25 kgf de a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (100 X).....	62
Figura 5.9- Imagens de microscopia óptica após a carga de 62,5 kgf de a) monocamada Cr- N e b) duplex Cr-N (100 X).....	63
Figura 5.10- Imagens de microscopia óptica obtidas após a carga de 125 kgf de a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (100 X).....	64
Figura 5.11- Imagens de microscopia óptica obtidas após a carga de 150 kgf de a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (100 X).....	65
Figura 5.12- Fotomicrografias dos sistemas conjugados antes da corrosão (ataque com Nital a 4%) a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (2500X).....	67

Figura 5.13- Fotomicrografias dos filmes dos conjugados antes da corrosão (ataque com Nital a 4%) a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (10000X).....	69
Figura 5.14- Curvas de estabilização do OCP em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N.....	70
Figura 5.15- Curvas de Polarização Potenciodinâmica dos sistemas estudados em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N.....	74
Figura 5.16- Curvas de Polarização Potenciodinâmica dos conjugados à maior faixa de potencial aplicada, em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N.....	77
Figura 5.17- Imagens dos conjugados corroídos à menor faixa de potencial (centro da amostra) a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (20X).....	80
Figura 5.18- Imagens dos conjugados corroídos à maior faixa de potencial (centro da amostra) a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (20X).....	83
Figura 5.19- Perfil de rugosidade do aço AISI H13 antes da corrosão.....	86
Figura 5.20- Perfil de rugosidade do aço AISI H13 nitretado antes da corrosão.....	86
Figura 5.21- Perfil de rugosidade do aço H13 após a corrosão.....	87
Figura 5.22- Perfil de rugosidade do aço H13 nitretado após a corrosão.....	87
Figura 5.23- Perfil de rugosidade do conjugado monocamada Cr-N antes da corrosão.....	89
Figura 5.24- Perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N antes da corrosão.....	89

Figura 5.25- Perfil de rugosidade do conjugado monocamada de Cr-N após a corrosão ao menor intervalo de potencial.....	90
Figura 5.26- Perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N após a corrosão ao menor intervalo de potencial.....	90
Figura 5.27- Perfil de rugosidade do conjugado monocamada de Cr-N após a corrosão ao maior intervalo de potencial.....	91
Figura 5.28- Perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N após a corrosão ao maior intervalo de potencial.....	91
Figura 5.29- Perfil original (sem filtragem) do conjugado monocamada de Cr-N antes da corrosão ao maior intervalo de potencial.....	104
Figura 5.30- Perfil original (sem filtragem) do conjugado duplex de Cr-N antes da corrosão ao maior intervalo de potencial.....	104
Figura 5.31- Histogramas das amplitudes dos perfis originais (sem filtragem) versus a quantidade de material para os conjugados antes da corrosão ao maior intervalo de potencial .....	105
Figura 5.32- Histogramas dos perfis de rugosidade dos conjugados antes da corrosão .....	106
Figura 5.33- Ilustração do cálculo do volume e profundidade dos vales dos conjugados antes da corrosão ao maior potencial.....	107
Figura 5.34 - Perfil original (sem filtragem) do conjugado monocamada de Cr-N após a corrosão ao maior intervalo de potencial.....	109

Figura 5.35 - Perfil original (sem filtragem) do conjugado duplex de Cr-N após a corrosão ao maior intervalo de potencial.....	109
Figura 5.36- Histogramas das amplitudes dos perfis originais (sem filtragem) versus a quantidade de material para os conjugados antes da corrosão ao maior intervalo de potencial.....	110
Figura 5.37- Histogramas dos perfis de rugosidade dos conjugados após a corrosão.....	111
Figura 5.38- Perfil de rugosidade invertido do conjugado monocamada de Cr-N corroído ao maior intervalo de potencial.....	112
Figura 5.39- Perfil de rugosidade invertido do conjugado duplex de Cr-N corroído ao maior intervalo de potencial.....	112
Figura 5.40- Ilustração do cálculo do volume e profundidade dos vales dos conjugados após a corrosão ao maior potencial.....	113
Figura 5.41- Ilustração do cálculo do volume e profundidade dos vales dos conjugados antes da corrosão ao menor potencial.....	116
Figura 5.42- Perfil de rugosidade invertido do conjugado monocamada de Cr-N corroído ao menor intervalo de potencial.....	117
Figura 5.43- Perfil de rugosidade invertido do conjugado duplex de Cr-N corroído ao menor intervalo de potencial.....	117
Figura 5.44- Ilustração do cálculo do volume e profundidade dos vales dos conjugados após a corrosão ao menor potencial.....	118

Figura A.1 – Modificação dos perfis de rugosidade e ondulação, de acordo com o filtro utilizado.....	132
Figura A .2 - Esquema para a determinação de picos, a partir de duas retas auxiliares, $C_1$ e $C_2$ .....	133
Figura A.3 – Condições a serem satisfeitas para que uma medida de perfilometria seja estatisticamente confiável.....	134
Figura A.4 – Esquema para a obtenção do parâmetro $R_a$ .....	135
Figura A.5 – Determinação dos parâmetros $R_p$ e $R_v$ .....	136
Figura A.6 – Parâmetros da família $R_k$ .....	137
Figura A.7 – Parâmetros da família $R_k$ .....	138
Figura A.8 – Perfis que possuem o mesmo $R_a$ e diferentes parâmetros da família $R_k$ .....	139
Figura A.9 – Curva de distribuição de amplitudes do perfil analisado.....	140
Figura A.10 – Variância da curva de distribuição de amplitudes.....	141
Figura A.11 – Skewness (assimetria) da curva de distribuição de amplitudes.....	142
Figura A.12 – Curtose da curva de distribuição de amplitudes.....	143

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1- Composição química nominal do aço H13.....	32
Tabela V.1 - Parâmetros de rede das fases cúbicas de cada sistema estudado.....	55
Tabela V.2 - Parâmetros de rede das fases hexagonais de cada sistema estudado.....	56
Tabela V.3- Resistências de polarização através do método de Polarização Linear.....	72
Tabela V.4- Potenciais de corrosão obtidos através do método de Polarização Linear.....	72
Tabela V.5 – Parâmetros de corrosão obtidos através do Teste Potenciodinâmico.....	75
Tabela V.6- Parâmetros de corrosão dos conjugados à maior faixa de potencial aplicada..	78
Tabela V.7- Concentrações de elementos químicos dos conjugados corroídos à menor faixa de potencial.....	81
Tabela V.8 - Concentrações de elementos químicos dos conjugados corroídos à maior faixa de potencial.....	84
Tabela V.9- Parâmetros do perfil de rugosidade dos sistemas antes da corrosão.....	94
Tabela V.10- Variação dos parâmetros de rugosidade dos sistemas-aço com a corrosão...	99
Tabela V.11- Variação dos parâmetros de rugosidade dos conjugados com a corrosão na menor faixa de potencial.....	101

Tabela V.12- Variação dos parâmetros de rugosidade dos conjugados com a corrosão na maior faixa de potencial..... 102

Tabela V.13- Volume e profundidade dos pites de corrosão dos conjugados corroídos ao maior intervalo de potencial..... 114

Tabela V.14- Volume e profundidade dos pites de corrosão dos conjugados corroídos ao menor intervalo de potencial..... 119

## LISTA DE NOTAÇÕES

$\rho$	Densidade da liga
$\eta$	Sobrepotencial gerado na célula
$\theta$	Metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original
$\beta$	Constante de Stern-Geary
$\beta\text{-Cr}_2\text{N}$	Nitreto de cromo hexagonal
$\varepsilon\text{-Cr}_2\text{N}$	Nitreto de cromo hexagonal
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	Nitreto de ferro hexagonal
$\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$	Nitreto de ferro hexagonal
$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$	Nitreto de ferro CFC
$\beta_a$	Inclinação anódica de Tafel do substrato (material de base)
$\Delta E_{\text{corr}}$	Diferença entre os potenciais de corrosão medidos (aço recoberto e substrato)
$\lambda_c$	Filtro ou cut-off
$\lambda$	Comprimento de onda do raio-X
$a$ ou $a_0$	Parâmetro de rede
$A_1$	Área entre a curva de distribuição de material e a linha superior que delimita $R_k$
$A_{\text{exp}}$	Área de exposição do material
$c$	Parâmetro de rede
CCC	Cubo de corpo centrado
CFC	Cubo de face centrada
Cr-N	Nitreto de cromo
CrN	Nitreto de cromo CFC
$\text{Cr}_7\text{C}_3$	Carbeto de cromo
$d_{hkl}$	Espaçamento interplanar em relação aos planos que difratam
DRX	Difração de raios-X
$E$	Potencial de equilíbrio ou potencial de corrosão
$E'$	Potencial externo aplicado



$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosão
$E_{\text{pc}}$	Potencial de passivação completa
$E_{\text{pp}}$	Potencial primário de passivação
$E_{\text{q.g}}$	Equivalente-grama ou peso equivalente da liga
$E_{\text{T}}$	Potencial de transpassivação ou potencial de pite
F	Constante de Faraday
F	Porosidade total do revestimento;
FeN	Nitreto de ferro
Fe <sub>2</sub> N	Nitreto de ferro
Fe <sub>3</sub> C	Carbeto de ferro
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
h, k, l	Índices dos planos que difratam.
i	Densidade de corrente aplicada
$i_{\text{c}}$	Corrente crítica de corrosão
$i_{\text{corr}}$	Densidade de corrente de corrosão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mo <sub>2</sub> C	Carbeto de molibdênio
$R_{\text{p}}$	Resistência de polarização do substrato (material de base);
$R_{\text{p}}$	Resistência de polarização medida;
Sa	Rugosidade média
$S_{\text{q}}$	Desvio padrão do perfil em relação a curva de distribuição de amplitudes
$S_{\text{p}}$	Altura máxima de picos
$S_{\text{v}}$	Profundidade máxima de vales
St	Altura total do perfil
Ssk	Assimetria da curva de distribuição de amplitudes
Sku	Curtose da da curva de distribuição de amplitudes
Sz	Média entre os cinco picos mais altos e cinco vales mais profundos
Smmr	Volume total de material
Smvr	Volume total de vazios
Spc	Densidade de pico

$S_k$	Profundidade da rugosidade do núcleo, reduzida dos vales
$S_{pk}$	Altura reduzida dos picos
$Svk$	Profundidade reduzida dos vales
VC	Carbeto de vanádio
$W_2C$	Carbeto de tungstênio

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

O sistema conjugado é composto pelo substrato (material protegido) e um recobrimento depositado sobre a superfície do substrato. Em várias aplicações, o desempenho do sistema conjugado pode ser superior ao do substrato utilizado individualmente, como em situações de desgaste, impacto, fadiga e corrosão.

Em aplicações industriais, os materiais utilizados como recobrimentos estão sujeitos ao ataque combinado de dois fenômenos, o desgaste e a corrosão. Alguns exemplos incluem ferramentas para moldes de extrusão e de injeção, que estão em contato com meios corrosivos (aditivos, corantes, etc.) e ferramentas de corte, cujos lubrificantes podem conter ácido sulfúrico. Outras aplicações demandam boas propriedades tribológicas, além de resistência à corrosão e fadiga. Exemplos de tais situações são encontrados na indústria química, em bombas que trabalham em ambientes quimicamente agressivos e também na indústria naval, em motores que sofrem corrosão por “pitting” (corrosão localizada), devido ao ataque localizado de íons cloreto que advêm do ambiente marinho. Pode-se dizer, em prática, que desgaste, corrosão e fadiga são os fatores que mais limitam a vida útil dos recobrimentos e conseqüentemente, do substrato protegido, uma vez que tais fatores estão intimamente ligados à degradação da superfície, podendo atuar conjuntamente.

Filmes de Cr-N depositados por PVD têm sido utilizados em aplicações práticas na indústria, exibindo excelente resistência à corrosão e a propriedades ao desgaste, além de possuir boa resistência à oxidação, bem como uma melhor adesão em aços-ferramenta em comparação com filmes de Ti-N (JUNHUA, 2002).

Sendo a corrosão resultante do contato entre o material e o meio, a textura superficial do conjugado, descrita por características como a rugosidade e a ondulação, constitui uma

fator de extrema importância para o desempenho dos recobrimentos em ambientes corrosivos.

Conjugados duplex consistem do processo de nitretação do substrato e a posterior deposição de um revestimento. Estes conjugados apresentam uma dureza superficial elevada, o que garante a sua boa aplicabilidade em processos de desgaste abrasivo brando. No entanto, a nitretação altera a textura superficial do conjugado e este fator pode ser decisivo no desempenho dos conjugados utilizados em meios que são mecânica e quimicamente agressivos.

Este estudo pretende analisar a influência da nitretação, bem como da deposição de um filme fino de Cr-N na resposta do aço AISI H13 à corrosão eletroquímica.

## **CAPÍTULO 2: OBJETIVO**

Este trabalho possui o objetivo de verificar a influência da nitretação de um aço ferramenta e da deposição de um filme fino na sua resistência à corrosão.

Serão comparados quatro sistemas: aço AISI H13 temperado e revenido; aço AISI H13 temperado, revenido e nitretado; conjugado monocamada de Cr-N (aço H13 recoberto com Cr-N) e conjugado duplex de Cr-N (aço H13 nitretado e recoberto com Cr-N).

Como a adição da camada nitretada altera a textura superficial do sistema, pretende-se associar a textura superficial com a corrosão (estudar a correlação entre rugosidade e corrosão).

A utilização da técnica de perfilometria será importante, pois fornecerá imagens topográficas, além de importantes dados estatísticos (parâmetros de superfície), que permitirão a descrição detalhada das texturas superficiais obtidas. Os parâmetros de superfície obtidos serão correlacionados com os parâmetros fornecidos pelos testes de corrosão, o que possibilitará avaliar uma possível correlação entre textura superficial e corrosão.

Pretende-se estabelecer uma metodologia para o cálculo da profundidade e volume dos pites de corrosão através da técnica de perfilometria.

## **CAPÍTULO 3 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Engenharia de Superfície**

A engenharia de superfície é definida como a engenharia que estuda o projeto de sistemas conjugados, que são constituídos por um metal e um revestimento. Os sistemas conjugados apresentam desempenhos diferentes, em comparação com os obtidos com a utilização individual do substrato ou do revestimento.

Em aplicações industriais, o desempenho dos componentes utilizados pode ser otimizado através de tratamentos superficiais ou do uso de revestimentos. Vários sistemas conjugados, como ligas metálicas revestidas com filmes, têm sido desenvolvidos para aplicações em elevadas temperaturas, além de alta resistência à corrosão e oxidação, alta dureza e resistência a impacto e fadiga etc.

Muitos fatores interferem no desempenho dos revestimentos, como a rugosidade e porosidade do filme, além de sua adesão à superfície do substrato. Eles podem estar relacionados tanto ao filme, à interface ou ao substrato, como indicado na Figura 3.1. Assim, torna-se complexo definir qual é o melhor revestimento para uma determinada aplicação (RICKERBY, 1991).

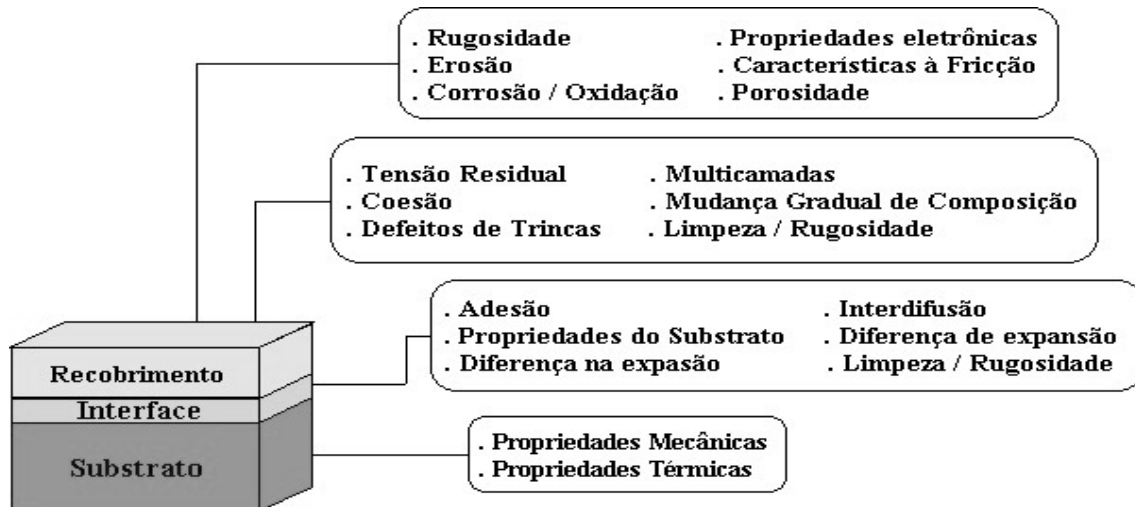


Figura 3.1 – Características e propriedades do sistema conjugado substrato / recobrimento (RICKERBY, 1991).

Existem vários processos de deposição usados para a produção de filmes. A escolha do processo depende de fatores, como (BUNSHAH, 1986):

1. O tamanho e forma do substrato;
2. O tipo de recobrimento;
3. A natureza e propriedades do substrato;
4. Considerações de custo.

O processo de deposição utilizado na síntese dos filmes pode afetar suas propriedades através do controle das variáveis do processo que podem influenciar a estequiometria, microestrutura e orientação preferencial (BUNSHAH, 1986).

Dentre os processos avançados de deposição, que constituem as técnicas mais recentemente desenvolvidas, pode-se citar os processos de Deposição Física de Vapor (PVD) (KENNETH, 1994).

### **3.2 O Processo de Deposição PVD**

Deposição Física de Vapor (PVD) é a terminologia genérica utilizada para algumas técnicas de deposição de recobrimentos. Essas técnicas utilizam a atomização ou vaporização do material que constituirá o recobrimento e a sua posterior deposição sobre o substrato (KENNETH, 1994).

Todos os processos de deposição incluindo a Deposição Física de Vapor (PVD) englobam três etapas principais para a formação e o crescimento do filme (BUNSHAH, 1986):

1. A obtenção da fase vapor (vaporização) do material que constituirá o recobrimento;
2. O transporte do material até a superfície do substrato;
3. O crescimento do filme sobre a superfície do substrato.

A formação e o crescimento do filme, resultam da condensação de átomos denominados adatomos. Os adatomos são átomos incidentes que transferem a sua energia cinética à rede cristalina do substrato, o que resulta na ligação átomos-substrato e a posterior formação do recobrimento (KENNETH, 1994).

Dentre as tecnologias PVD, pode-se citar os processos de PVD por evaporação, PVD por Sputtering e PAPVD (Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma).



No processo PVD por evaporação, é utilizada energia térmica para que ocorra mudança de fase do material, de sólido ou líquido para a fase vapor.

No processo PVD por Sputtering, a fase vapor é transferida pelo bombardeamento de íons positivos a partir de um plasma, através de um mecanismo de transferência de momento (BUNSHAH, 1986).

Esses processos envolvem a dissociação do material evaporante em fragmentos que são transportados ao substrato, onde se recombina na forma do composto depositado. A recombinação do material que constituirá o filme, na superfície do substrato, geralmente não possui a mesma estequiometria do material original. Assim, há alteração da estequiometria do material durante a constituição do filme.

Devido ao fato da etapa de fragmentação do composto possuir um difícil controle em processos PVD diretos, são utilizados preferencialmente, processos de deposição reativa, onde as espécies constituintes do composto são produzidas por evaporação ou sputtering em um ambiente de um gás reativo. Assim, a evaporação reativa envolve a evaporação do metal em um ambiente de um gás reativo.

O crescimento, as propriedades e a funcionalidade de filmes depositados por PVD dependem de propriedades químicas, mecânicas e físicas da superfície do substrato. A superfície do substrato influencia a forma e densidade de nucleação dos adatoms, além da formação da interface. A rugosidade da superfície do substrato afeta a distribuição do material depositado e a morfologia do filme resultante. Superfícies rugosas ocasionam o crescimento de um filme menos denso, devido a efeitos geométricos (MATTOX, 1996).

Os processos que utilizam um plasma para promover a reação, são denominados processos de Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma (PAPVD), sendo extensivamente usados em muitas aplicações industriais (BUNSHAH, 1986).

### **3.2.1 Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma (PAPVD)**

Em processos PAPVD, há vários tipos de reações das espécies depositantes em um plasma, com a formação de espécies neutras excitadas, íons e radicais livres que podem reagir para formar espécies precursoras que se depositam no substrato, migram na superfície, reagem e formam o filme (BUNSHAH, 1990).

A tecnologia PAPVD é constituída por dois processos básicos: Sputtering reativo e evaporação reativa ativada.

Em processos de PAPVD sputtering reativo, átomos do metal são lançados (arrancados) da superfície alvo através de íons positivos de um plasma (utiliza-se tipicamente argônio como gás reativo), o que resulta na deposição do filme. O gás inerte, como argônio, é adicionado para diluir o gás reativo com objetivo de controlar a estequiometria do filme depositado e possibilitar um bom controle do processo.

Em processos de PAPVD por evaporação reativa ativada, átomos do metal são produzidos a partir de uma fonte de evaporação que pode ser aquecida por um nuvem de elétrons termoiônica, por elétrons de um plasma, por resistência ou arco catódico (BUNSHAH, 1986).

A interação do plasma com o alvo é muito diferente para os dois processos mencionados, como por exemplo, na geração das espécies na fase vapor e no posicionamento do alvo.

Os mais importantes parâmetros de plasma que interferem no crescimento do filme são a densidade dos elétrons, a energia e a função de distribuição da energia dos elétrons. A eficiência da ionização eletrônica depende da energia dos elétrons. Quanto menor a energia dos elétrons, maior será a sua ionização, com a faixa ótima de energia em torno de (50-100eV).

Os parâmetros de deposição também influenciam características do processo, como o crescimento e as propriedades do filme. Os mais importantes parâmetros de deposição são (BUNSHAH, 1990):

1. A taxa de geração das espécies de vapor, que determina a taxa de deposição e a estequiometria dos filmes;
2. A pressão parcial de todas as espécies na fase gasosa, que afeta a reatividade das espécies e a taxa de crescimento. Em processos reativos, a pressão parcial também determina a probabilidade de ocorrência de reações colisionais entre várias espécies atômicas e moleculares durante a transição da fonte ao substrato, influenciando a formação de moléculas precursoras que afetarão o crescimento e as propriedades do filme;
3. A taxa de fluxo de gás é um importante parâmetro de processo, particularmente em processos reativos, por controlar a estequiometria dos filmes;
4. A temperatura do substrato, que controla a deposição, a estrutura e morfologia dos filmes, por afetar a mobilidade dos adatoms no substrato além da taxa de ocorrência de reações químicas na superfície do substrato;
5. A tensão BIAS aplicada, que juntamente com a temperatura do substrato, influencia a estrutura e morfologia, desde que controla a intensidade de bombardeamento de íons no crescimento do filme. Esse bombardeamento pode reduzir a quantidade de impurezas absorvidas.

Para um maior controle das propriedades do filme obtido, é necessário o monitoramento independentemente de todos esses parâmetros. Porém, deve-se considerar as limitações em relação à flexibilidade do processo. A natureza e o grau de interconexão das variáveis de controle determina as desvantagens e limitações de um certo processo de deposição.

A presença do plasma afeta significativamente a ocorrência de cada uma das três etapas de deposição do filme, com alteração de um processo de deposição do filme para outro. Essas

diferenças ocorrem em termos dos tipos e concentração das espécies metaestáveis, das espécies ionizadas etc. Muitas limitações são explicadas pela interdependência entre três reações, como plasma-fonte, plasma-volume e plasma-reações com o substrato.

Sendo muito discutido, o desenvolvimento de processos híbridos de deposição com o auxílio de plasma torna-se importante para otimizar o processamento, além de minimizar as limitações das técnicas individuais (BUNSHAH, 1990).

### **3.3 Nitretação a plasma**

A nitretação a plasma é um método de endurecimento superficial que utiliza a tecnologia de uma descarga glow para introduzir nitrogênio na superfície de um metal, sendo que o nitrogênio difunde-se ao longo do metal. No vácuo, energia elétrica de alta voltagem é utilizada para formar o plasma, através do qual os íons de nitrogênio são acelerados (O'BRIEN, 1996).

Durante o processo de nitretação a plasma, nitrogênio é adsorvido na superfície do aço, difundindo-se a temperaturas em torno de 773 K, sendo o endurecimento do aço resultante da precipitação de finos nitretos na zona de difusão. De acordo com a concentração de nitrogênio da atmosfera nitretante, podem ser formadas camadas de nitreto de ferro (compound layers ou camada de compostos de ferro), que podem ser constituídas de duas fases ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N com estrutura cúbica de face centrada ou  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N<sub>1-z</sub> com estrutura hexagonal compacta). A camada nitretada a plasma é geralmente caracterizada por uma camada superficial de nitretos de ferro, e por uma zona de difusão abaixo desta. A estrutura da camada nitretada (compound layer + zona de difusão) pode ser controlada através do ajuste dos parâmetros de nitretação, como a temperatura, a composição e pressão do gás, além do tempo de nitretação e da densidade de corrente. A camada de compostos monofásica ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) é geralmente produzida quando a temperatura de nitretação é muito alta ou o potencial de nitretação é suficientemente baixo. A redução da temperatura e do tempo de

nitretação, favorece a obtenção de uma camada de compostos monofásica ( $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}_{1-z}$ ). O processo de nitretação a plasma produz compound layers mais densas que a nitretação convencional. A homogeneidade da estrutura da compound layer e sua espessura influenciam a ductilidade e resistências a desgaste e atrito dos aços nitretados. Melhores propriedades mecânicas tem sido obtidas através da produção de compound layers monofásicas (O'BRIEN, 1996; SPALVINS, 1990; EDENHOFER, 1974).

O modelo proposto por Kolbel é o mais citado na descrição do mecanismo responsável pela nitretação a plasma, embora muitos outros mecanismos já tenham sido apontados por diversos pesquisadores. Ele baseia-se na formação instantânea de compostos de Fe e N na superfície. Tal formação se processa da seguinte forma (O'BRIEN, 1996; SPALVINS, 1990):

1. Produção de íons de nitrogênio e de nitrogênio atômico no plasma;
2. Sputtering de Fe e de contaminantes da superfície do material;
3. Formação de nitretos de ferro FeN;
4. Adsorção e condensação/deposição de FeN na superfície;
5. Posterior decomposição dos nitretos FeN em  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}_{1+x}$  e  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ , na superfície catódica, e liberação de nitrogênio atômico para difusão.

Em 1982, foi demonstrado pela primeira vez, que era possível realizar um tratamento de nitretação em um equipamento de PAPVD, a baixa pressão. A partir de então, vários pesquisadores consideraram a realização da nitretação a plasma em baixa pressão. Desde então, tornou-se possível a produção de recobrimentos duplex (KORHONEN, 1983).

### 3.4 Recobrimentos duplex

Os recobrimentos duplex são caracterizados por uma camada nitretada, seguida pela deposição de um revestimento duro. Vários tipos de recobrimentos duplex têm sido produzidos para diversas aplicações. Entretanto, a maior parte dos trabalhos existentes estão concentrados em recobrimentos duplex formados por uma camada nitretada e revestimentos de Ti-N. Em muitos trabalhos, a produção de recobrimentos duplex não foi realizada em operações sucessivas no mesmo reator. A nitretação do substrato foi efetuada em reatores de nitretação a plasma (em configuração diodo) e, posteriormente, as amostras foram colocadas em um reator de PVD para serem recobertas. Entretanto, devido ao menor custo apresentado pela realização da nitretação e deposição do recobrimento em operações sucessivas no mesmo reator, esta opção vem sendo amplamente utilizada (PARK, 1990; VAN STAPPEN, 1991).

Um fator de crítico controle no processamento de recobrimentos duplex é a adesão do filme depositado por PVD sobre o aço nitretado. Muitos tratamentos duplex tem obtido filmes com adesão ruim. Sun e Bell têm proposto que a adesão do filme é prejudicada devido a formação de uma camada denominada black layer (camada preta), existente entre a camada de compostos e o filme depositado. A remoção da compound layer através do lixamento da amostra antes da deposição do filme, evita a formação da camada preta. Este camada preta é produzida a partir da decomposição da parte externa da camada de compostos durante o processo PVD. Como os nitretos de ferro são instáveis a temperaturas em torno de 773K, a desestabilização da camada de compostos (formação da camada preta) é muito dependente da temperatura de deposição do processo PVD ( SUN, 1991; SUN, 1992).

### 3.5 Corrosão eletroquímica

Ao se introduzir um metal em um eletrólito, ou seja, em uma solução contendo íons (inclusive íons desse metal), devido á diferença de potencial existente entre o metal e a solução, os potenciais do metal e da solução evoluem, no sentido de se igualarem, atingindo assim, o equilíbrio. A solução pode conter íons do metal, ou outros íons. A diferença de potencial estabelecida nessa situação, é denominada potencial do eletrodo, sendo eletrodo o nome dado ao metal mergulhado na solução, na situação de equilíbrio.

Se, porém, duas lâminas de metais diferentes estiverem imersas numa mesma solução, é possível que seus potenciais elétricos (de equilíbrio) sejam diferentes. Se elas forem ligadas por um condutor metálico, haverá a passagem espontânea de elétrons através do condutor, no sentido da lâmina em que a densidade de elétrons é maior, para a lâmina em que a densidade de elétrons é menor. Assim, os elétrons fluem da lâmina menos nobre para a mais nobre. Forma-se, assim, uma fonte geradora de corrente, uma pilha eletroquímica, demonstrada na Figura 3.2.

Assim, há dois tipos de corrente que fluem: a corrente anódica (flui a partir do elemento menos nobre) e a corrente catódica (flui a partir do mais nobre). Ao atingir a situação de equilíbrio eletroquímico, essas correntes tornam-se equivalentes, o que define a situação de corrosão eletroquímica (CASCUDO, 1997).

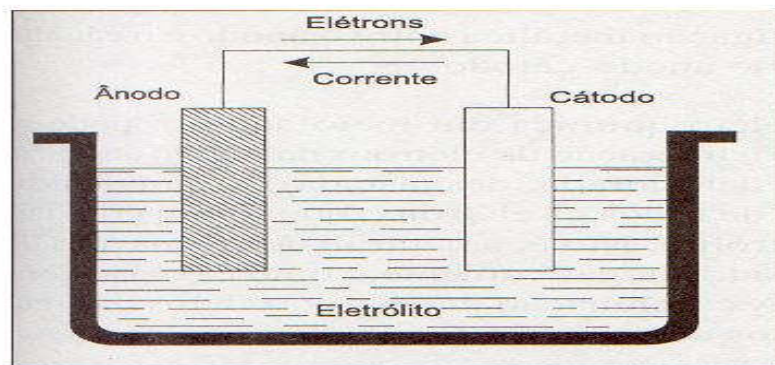


Figura 3.2- Esquema de uma pilha eletroquímica clássica (CASCUDO, 1997).

Portanto, o mecanismo de corrosão eletroquímica promove a formação de pilhas eletroquímicas, que não necessariamente se estabelecem entre dois metais diferentes em uma mesma solução, mas ocorrem também em regiões diferentes de um mesmo metal (CASCUDO, 1997).

A corrosão eletroquímica pode resultar da existência de heterogeneidades no sistema material metálico-meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de pilhas eletroquímicas. Pode-se citar como heterogeneidades do material metálico: a diferença de tamanho dos grãos, a diferença de orientação dos grãos, a existência de tratamentos térmicos diferentes e o polimento da superfície metálica.

Superfícies metálicas altamente polidas podem apresentar potenciais diferentes dos de superfícies rugosas. Essa diferença ocorre devido ao fato da película formada em uma superfície rugosa ser menos contínua do que a formada em uma superfície lisa (GENTIL, 1982).

Sendo de natureza eletroquímica, a corrosão de um metal em meio aquoso ocorre com a existência de duas reações químicas simultâneas: a reação de oxidação ou anódica (dissolução do metal ou formação de um óxido) e a reação de redução ou catódica (redução de oxigênio ou do íon  $H^+$  presente no eletrólito). Considerando o ferro em contato com um meio ácido aerado, observa-se as seguintes reações (SHOESMITH, 1987):

1. Reação de oxidação (anódica)



2. Reação de redução (catódica) para meio ácido aerado





### 3. Reação total para meio ácido aerado



A corrosão metálica é equivalente a uma célula que produz energia, em que energia é dissipada durante o consumo do reagente catódico e a formação de produtos de corrosão. Para manter o balanço de massa, a quantidade de reagente catódico consumido deve ser igual à quantidade de produto de corrosão formado. Devido ao fato dos elétrons serem liberados pela reação anódica e consumidos pela reação catódica, a corrosão pode ser expressa em termos de uma corrente eletroquímica.

De acordo com o balanço de massa em termos eletroquímicos, a corrente total que flui na reação catódica deve ser igual em módulo, à corrente que flui na reação anódica. Na situação de corrosão eletroquímica (equilíbrio dinâmico), a corrente resultante é nula (SHOESMITH, 1987).

Em virtude das reações de oxidação e redução envolverem espécies do eletrólito reagindo próximo à interface com o metal, a superfície metálica é carregada em relação à solução e as reações são associadas com potenciais de eletrodo específicos (diferença de potencial entre o eletrodo e a solução). A interface carregada resulta em um campo elétrico que estende na solução.

Uma solução que contém água como solvente é afetada pelo campo elétrico devido à sua estrutura. Neste campo ocasionado pela interface carregada, as moléculas de água atuam como pequenos dipolos e se alinham na direção do campo. Os íons presentes na solução também são carregados devido à perda ou ganho de elétrons. As moléculas de água contendo dipolos também são atraídas pelos íons carregados, alinhando-se para estabilizar a carga do íon. Devido à estabilização de carga e potencial na interface metal-solução, íons e moléculas de água são atraídos para a interface (maior campo elétrico). As moléculas de

água formam uma primeira camada na interface, que limita a aproximação dos íons hidratados. Assim, o mecanismo de corrosão eletroquímica resulta em uma dupla camada elétrica na interface metal-solução, com o eletrodo carregado negativamente e a solução, positivamente (NATALIE, 1997).

A formação do produto da corrosão eletroquímica reduz a energia livre do sistema, pois o metal é convertido na forma de óxido ou de menor energia livre. A alteração da energia livre do sistema é a força motriz para o processo de corrosão, que portanto, é termodinamicamente favorável (espontâneo). A termodinâmica (expressa em diferença de potencial químico) examina e quantifica a tendência à ocorrência da corrosão, não predizendo a velocidade do processo (sua cinética) (NATALIE, 1997; LEIDHEISER, 1997).

A base do controle da corrosão eletroquímica consiste em minimizar a cinética (velocidade) em que o processo ocorre. O controle cinético constitui a base para o desenvolvimento dos métodos de proteção, como o desenvolvimento de revestimentos (barreiras), que aumentam a lentidão da reação do material a ser protegido, com o meio corrosivo (NATALIE, 1997).

A velocidade da corrosão eletroquímica ou taxa de corrosão, pode representar a perda de massa do material metálico, em função do tempo, por unidade de área. Pode também expressar a velocidade de penetração do ataque nas camadas mais internas de uma seção de aço (CASCUDO, 1997).

Considerando-se a taxa de corrosão  $R_{\text{corr}}$  como a variação de massa por unidade de tempo, têm-se (ARAÚJO, 1999):

$$R_{\text{corr}} = I \times \text{Eq.g} / A_{\text{exp}} \times F \times \rho \quad (3.4)$$

$I / A_{\text{exp}}$  = densidade de corrente de corrosão

Eq.g = equivalente- grama ou peso equivalente da liga

$F$  = constante de Faraday

$\rho$  = densidade da liga

Pode-se verificar, então, que a velocidade de corrosão eletroquímica é diretamente proporcional à intensidade da corrente de corrosão e que, quanto maior for a densidade anódica de corrente (concentração da corrente em uma determinada área exposta), mais prejudicial será o processo.

A aeração do meio corrosivo ou presença de oxigênio dissolvido pode influenciar profundamente o valor da taxa de corrosão. Em geral, alguns metais e ligas são mais rapidamente corroídos na presença de oxigênio dissolvido, sendo que outros podem apresentar melhor resistência à corrosão (SPROWLS, 1987).

### **3.5.1 Testes acelerados de corrosão eletroquímica**

Os testes acelerados de corrosão eletroquímica apresentam vantagens em relação aos métodos de perda de massa (comumente usados), como a possibilidade de investigação quantitativa da cinética do processo corrosivo (SCULLY, 1997).

Estes testes baseiam-se no princípio da polarização eletroquímica. Essa técnica baseia-se no fato de que um metal em contato com um meio corrosivo, assume um potencial conhecido como potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ). Nesse potencial, a corrente total resultante é nula, pois consiste em uma situação de equilíbrio, em que todos os elétrons liberados nas reações anódicas de oxidação são consumidos nas reações catódicas de redução. Dessa forma, o metal está em equilíbrio com o meio, embora possa estar sendo visivelmente corroído. Estando o metal no seu  $E_{\text{corr}}$ , o princípio da técnica é da aplicação de sobretensões em relação ao  $E_{\text{corr}}$ , tanto no sentido anódico (valores de potenciais mais positivos que o  $E_{\text{corr}}$ ), como no sentido catódico (valores de potenciais mais negativos que o  $E_{\text{corr}}$ ), exercendo assim, uma polarização no metal (CASCUDO, 1997).

A polarização eletroquímica pode ser expressa por (ARAÚJO, 1999):

$$\eta = E' - E = a + b \times \log i \quad (3.5)$$

$\eta$  = sobrepotencial gerado na célula

$E'$  = potencial externo aplicado

$E$  = potencial de equilíbrio ou potencial de corrosão

$a, b$  = constantes

$i$  = densidade de corrente aplicada

A presente técnica trata, pois, das medidas das relações entre a corrente e o potencial aplicado (curva de polarização), sob condições controladas. Essas curvas podem ser potenciostáticas, potenciodinâmicas ou galvanostáticas. As duas primeiras tratam da resposta da corrente em função do potencial aplicado. Nas curvas galvanostáticas, correntes elétricas fixas são aplicadas ao sistema, sendo registradas as variações no potencial (CASCUDO, 1997).

O equipamento básico para a obtenção das curvas de polarização, denomina-se potenciostato / galvanostato, que possui a função de polarizar o metal. O aparelho é acoplado a um computador (onde as curvas são traçadas) e a uma sistema de três eletrodos, denominado célula eletroquímica (CASCUDO, 1997):

1. eletrodo de referência: é o responsável pela medição do potencial de corrosão, a partir do qual são exercidas as polarizações, tanto no sentido anódico, quanto no catódico;
2. eletrodo de trabalho: é a amostra a ser analisada, sendo efetivamente polarizada a partir do seu  $E_{corr}$ ;
3. eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo: é o eletrodo que completa a célula eletroquímica. Se o eletrodo de trabalho for polarizado anodicamente (forçado a se comportar como anodo), o eletrodo auxiliar agirá como um catodo.

Assim, mede-se a corrente que flui entre os eletrodos de trabalho e o eletrodo auxiliar.

Na Figura 3.3, há um esquema de um dispositivo básico para a determinação das curvas de polarização eletroquímica.

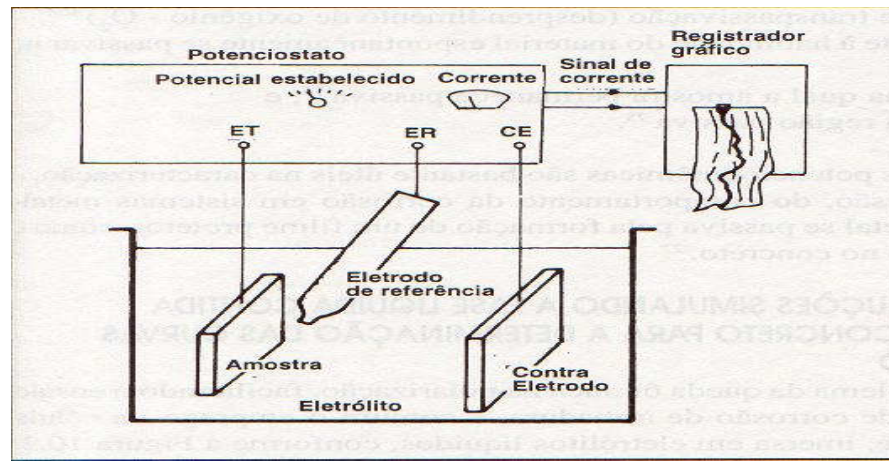


Figura 3.3 – Dispositivo básico utilizado na determinação das curvas de polarização eletroquímica (CASCUDO, 1997).

Os métodos eletroquímicos objetivam, principalmente, a obtenção da taxa de corrosão do material. Sendo este parâmetro proporcional á densidade de corrente de corrosão, deseja-se medir a corrente de corrosão, que flui no potencial de corrosão. Como neste potencial, a corrente líquida é nula, a sua medição pode ser realizada através de uma aproximação ou extrapolação denominada Análise de Tafel.

Este método é baseado no fato de que, plotando-se a curva do potencial versus o logaritmo da densidade de corrente, observa-se que a relação entre as duas grandezas não é linear. Porém, através da extrapolação de Tafel, ignora-se a não linearidade das duas curvas obtidas (anódica e catódica). Traçando a tangente a cada uma das duas curvas, aproximando-as de duas retas, considera-se que a interseção das duas retas no potencial de corrosão corresponde à densidade de corrente de corrosão. As inclinações das duas retas

nas regiões anódica e catódica, denominam-se respectivamente  $\beta_a$  (inclinação de Tafel anódica) e  $\beta_c$  (inclinação de Tafel catódica) (SHOESMITH, 1997).

O método de Tafel pode ser utilizado em faixas de potencial aplicado que englobem as duas regiões, catódica e anódica. Este método ocasiona grandes perturbações no sistema, devido à grande faixa de potencial aplicada.

O método eletroquímico de polarização linear utiliza uma pequena perturbação no sistema, que é polarizado em uma faixa de  $\pm 10$  mV em relação ao seu potencial de corrosão livre (potencial de corrosão sem a aplicação do potencial externo). O potencial de corrosão livre do sistema é denominado OCP (potencial de circuito aberto). Nesta faixa de potencial aplicada, a corrente medida no circuito externo torna-se igual à alteração na corrente de corrosão,  $\pm \Delta i$ , ocasionada pela pequena perturbação. Nesta pequena faixa de potencial, a relação entre  $\Delta E$  e  $\Delta i$  é praticamente linear. A razão  $\Delta E/\Delta i$  corresponde à resistência de polarização do sistema ( $R_p$ ). Este parâmetro eletroquímico é inversamente proporcional à densidade de corrente de corrosão, sendo um índice da resistência à corrosão do sistema (SHOESMITH, 1997).

A relação de Stern- Geary baseia-se na determinação do  $R_p$  do sistema através da técnica de polarização linear, correlacionando este parâmetro com a densidade de corrente de corrosão ou velocidade do processo (TIBURCIO, 2003):

$$I_{\text{corr}} = \beta / R_p \quad (3.6)$$

onde:

$\beta$  = constante de Stern-Geary

$R_p$  = resistência de polarização

De acordo com a relação de Stern-Geary, a resistência de polarização é inversamente proporcional à taxa de corrosão, sendo um parâmetro cinético que mede a resistência à corrosão do sistema (TIBURCIO, 2003).

O teste eletroquímico potenciodinâmico é utilizado para avaliar a corrosão localizada (corrosão por pites) de metais, que é associada à quebra de sua passividade.

A Figura 3.4 ilustra a curva potenciodinâmica de um metal que apresenta comportamento eletroquímico passivo.

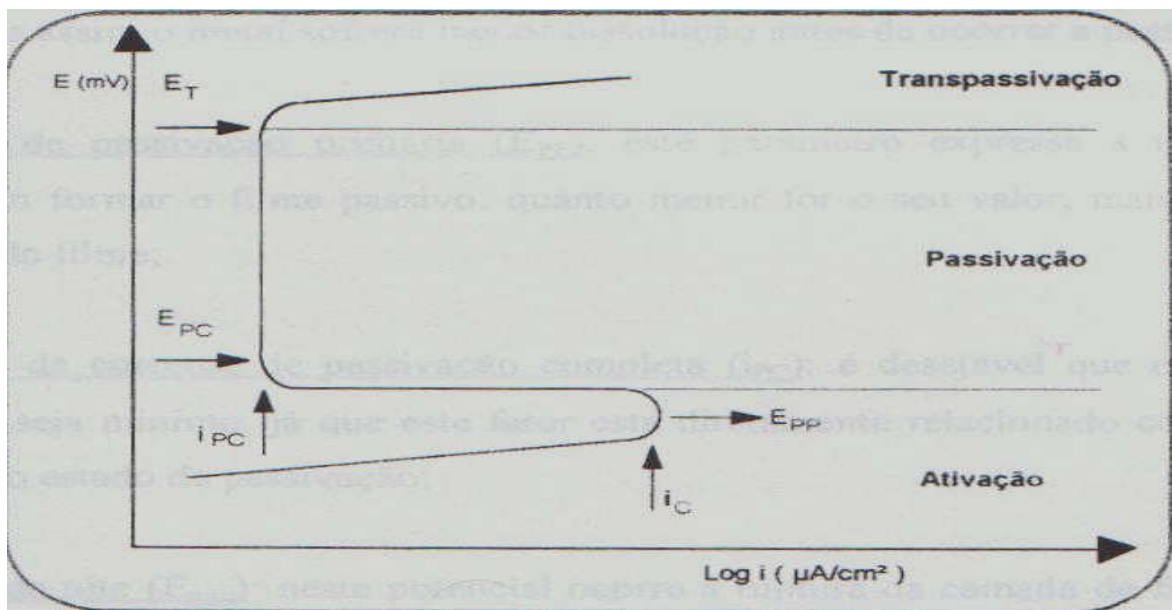


Figura 3.4- Curva de polarização típica de materiais passivos (ARAÚJO, 1999).

Esta curva expressa o logaritmo da densidade de corrente de corrosão, em função do potencial aplicado para polarizar o metal, apresentando três regiões distintas: região ativa, região passiva e transpassiva.

Na região ativa (ativação), o metal é forçado a se comportar como anodo (polarização anódica), e a densidade de corrente de corrosão aumenta como o aumento do potencial aplicado, o que significa um aumento da taxa de corrosão com o potencial. Isso ocorre até a corrente crítica de corrosão ( $i_c$ ). Nessa corrente, que corresponde ao potencial primário de passivação ( $E_{pp}$ ), a densidade de corrente repentinamente diminui, o que caracteriza o início da passivação. A causa mais comum deste comportamento é a formação de uma camada de óxido que se estabiliza na superfície do metal, constituindo uma barreira protetora, que persiste durante uma considerável faixa de potencial aplicado. No potencial de passivação completa ( $E_{pc}$ ), com a correspondente corrente de passivação completa ( $i_{pc}$ ), a densidade de corrente permanece constante com o aumento do potencial aplicado. Isso ocorre até atingir o potencial de transpassivação ou potencial de pite ( $E_T$ ). A partir desse potencial, a densidade de corrente cresce com o aumento do potencial aplicado, devido à ruptura do filme passivo e a conseqüente corrosão localizada (ARAÚJO, 1999).

No teste potenciodinâmico, o material é polarizado a uma faixa em torno de  $\pm 250$  mV em relação ao seu potencial de corrosão livre (Padrão ASTM G5-94), sendo um método utilizado para avaliar a propensão do material à corrosão localizada.

Os testes eletroquímicos de corrosão apresentam limitações, sendo que a viável aplicação destas técnicas inclui a implementação de um ambiente relevante, preparação superficial e perturbações mecânicas relevantes (SCULLY, 1997).

### **3.5.2 Corrosão localizada**

O pite é uma forma de corrosão localizada, que ocorre comumente em aplicações envolvendo metais e ligas que se passivam em ambientes corrosivos (SPROWLS, 1997).



O ataque localizado resulta em buracos (vales) na superfície do material. Estes buracos podem ser pequenos ou grandes em diâmetro, sendo em muitos casos, pequenos. Geralmente, um pite pode ser descrito como uma cavidade com diâmetro de superfície igual ou menor que a profundidade. Os pites crescem usualmente na direção da gravidade, apresentando um longo período de iniciação antes de se tornarem visíveis.

Os pites iniciam-se após a quebra da passividade em certas regiões da superfície do metal. Esta quebra ocasiona a formação de uma célula eletrolítica. O anodo da célula é a área ativa do metal, sendo o catodo considerado a área passiva. A grande diferença de potencial existente na célula ativa-passiva, ocasiona um fluxo considerável de corrente com a rápida corrosão na pequena área anódica, o que gera a penetração do ataque localizado em certas regiões do metal (ASPHAHANI, 1997).

A corrosão por pite é um tipo de reação anódica, sendo um processo autocatalítico, pois produz condições que estimulam a sua continuidade. A propagação dos pites envolve a dissolução do metal, sendo que a reação anódica no entorno do pite é balanceada pela reação catódica na superfície adjacente (FONTANA, 1986; ASPHAHANI, 1997).

Segundo um mecanismo proposto por Riggs, Sudbury e Hutchinson, na interface entre o pite e a superfície adjacente, formam-se íons hidroxila resultantes da reação catódica, que interagem com o produto de corrosão (dissolução anódica). A dissolução de oxigênio na solução produz  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e outros óxidos.

### **3.6 Avaliação da porosidade dos filmes através da polarização linear**

Um dos maiores problemas na utilização de recobrimentos em ambientes agressivos é a possibilidade de existência de poros e pinholes (poros interconectados) nos filmes. Esses

defeitos locais formam um contato direto entre o substrato e o meio corrosivo (CREUS,2000).

Se o filme for anódico em relação ao substrato, a presença de poros abertos não constitui um fator crítico, pois é obtida a proteção catódica do substrato. Se o filme for catódico em relação ao substrato, os defeitos presentes ocasionam um ataque galvânico localizado, com a ocorrência de corrosão por pite no substrato. O efeito galvânico, constituído por cada poro aberto, é intensificado pela diferença entre as áreas catódica e anódica, com a área anódica bem menor que a catódica. Como as reações de corrosão se iniciam na interface filme-substrato, a determinação da porosidade e da quantidade de pinholes do filme é fundamental para estimar a resistência à corrosão de partes recobertas (CREUS, 2000).

Os poros são geralmente classificados de acordo com sua geometria, em três categorias principais (CREUS, 2000):

1. Grandes poros (pites) visíveis sem uso de microscopia (a olho nu);
2. Poros finos, visíveis somente com lente de aumento ou microscópio;
3. Poros submicroscópicos (porosidade intrínseca), sem visualização em microscopia óptica.

Notter e Gabe (NOTTER, 1992) descrevem a natureza e o efeito da porosidade na resistência à corrosão de filmes eletrodepositados, apontando métodos para detectar a porosidade de recobrimentos metálicos em três categorias principais (CREUS, 2000):

1. Testes de porosidade física usando o microscópio;
2. Métodos químicos usando diferentes reagentes de teste;
3. Métodos eletroquímicos.

Os métodos eletroquímicos para a determinação da porosidade do filme baseiam-se na hipótese de que a baixa diferença de potencial existente entre o substrato e o conjugado

permite que a densidade de corrente do aço seja usada diretamente para a determinação da porosidade do filme (CREUS, 2000).

A porosidade dos recobrimentos pode ser estimada assumindo-se que os mesmos são eletroquimicamente inertes em potenciais anódicos baixos, através da relação (AROMAA, 1991):

$$F = (R_{p,s}/R_p) \times 10^{-|\Delta E_{\text{corr}}|/\beta_a} \quad (3.7)$$

F = porosidade total do recobrimento;

$R_{p,s}$  = resistência de polarização do substrato (material de base);

$R_p$  = resistência de polarização medida;

$\Delta E_{\text{corr}}$  = diferença entre os potenciais de corrosão medidos (aço recoberto e substrato);

$\beta_a$  = inclinação anódica de Tafel do substrato (material de base).

Este método é apropriado no caso de filmes eletroquimicamente inertes como nitretos, cerâmicos etc.

Para a determinação da porosidade do filme, a resistência de polarização deve ser medida através do método de polarização linear, em que é aplicada ao sistema uma faixa de potencial no máximo em torno de  $\pm 20$  mV em relação ao potencial de corrosão livre (OCP) do material.

Esse método considera o filme mais nobre do que o substrato, implicando que a taxa de corrosão do filme é desprezível (muito pequena) em comparação com a taxa de corrosão do substrato, o que é verificado no caso de substratos protegidos por nitretos. Para filmes de nitretos, valores consideráveis de porosidade obtidos a partir do método de resistência de polarização são 41% para Ti-N e 7% para Cr-N, que são taxas de porosidade relativamente altas.

O filme é considerado catódico em relação ao substrato, quando o seu potencial de corrosão é mais positivo que o potencial de corrosão do substrato. O filme será anódico em relação ao substrato, se o seu potencial de corrosão for mais negativo que o potencial de corrosão do substrato (CREUS, 2000).

### **3.7 Caracterização das fases presentes nos materiais**

Sendo a corrosão um fenômeno dependente de características do meio corrosivo e do material que estabelece contato com o meio, ressalta-se a importância da caracterização das fases presentes no material, para a avaliação do seu desempenho em meios quimicamente agressivos, possibilitando a diferenciar os materiais em relação à reatividade química.

A identificação das fases cristalinas presentes nos materiais é possibilitada pela técnica de difração de raios-X.

Um cristal pode ser definido como um arranjo periódico de átomos a longo alcance. Há sólidos cristalinos e sólidos amorfos, como o vidro, que não possuem arranjo atômico ordenado a longo alcance. Cada estrutura cristalina que se repete periodicamente (de forma idêntica) para formar sólido cristalino é denominada célula unitária. O tamanho e a forma de uma célula unitária podem ser descritos tridimensionalmente, por vetores denotados por  $a$ ,  $b$  e  $c$ , que correspondem às coordenadas dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Os vetores que definem a célula são denominados eixos cristalográficos da célula, podendo ser descritos em termos de seus comprimentos ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) e dos ângulos formados entre si ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ). Estes comprimentos e ângulos são as constantes de rede ou parâmetros de rede de uma célula unitária.

Se os comprimentos dos vetores forem iguais e os ângulos forem retos ( $a = b = c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), a célula unitária será cúbica, com o parâmetro de rede denotado por  $a$ . Se  $a = b \neq c$  e  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ , a célula unitária será hexagonal. Se  $a \neq b \neq c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , a célula unitária será ortorrômbica (CULLITY, 1978).

As Figuras 3.5 e 3.6 ilustram, respectivamente, uma célula unitária cúbica e uma célula unitária hexagonal .

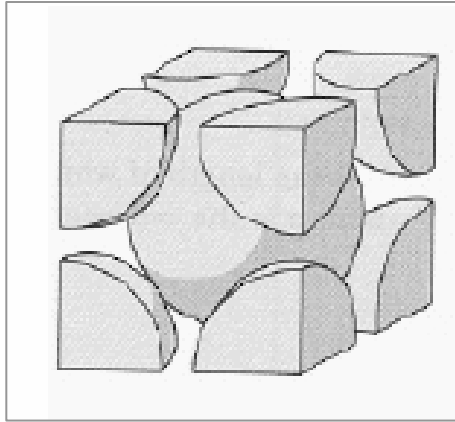


Figura 3.5- Desenho esquemático de uma célula unitária cúbica CCC (Fonte: [www.fei.edu.br/mecanica/LabMat/aula541](http://www.fei.edu.br/mecanica/LabMat/aula541)).

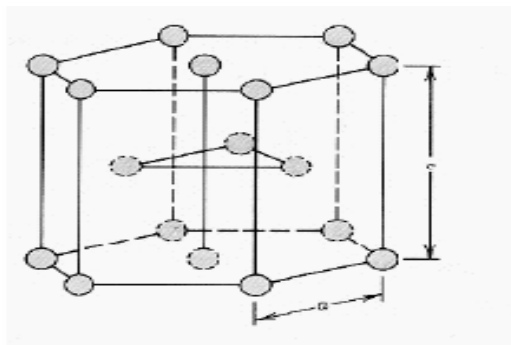


Figura 3.6- Desenho esquemático de uma célula unitária hexagonal (Fonte: [www.fei.edu.br/mecanica/LabMat/aula541](http://www.fei.edu.br/mecanica/LabMat/aula541)).

A célula unitária cúbica da Figura 3.5 é denominada Cúbica de Corpo Centrado (CCC) ou fase  $\alpha$ . O metal que possui este arranjo atômico, como o Fe- $\alpha$  ou Fe-CCC , possui uma

célula unitária contendo dois átomos. Um oitavo de um átomo está localizado em cada vértice do cubo (totalizando 1 átomo) e o outro átomo encontra-se no centro do cubo (VLACK, 1982).

Há outro tipo de arranjo atômico de uma célula unitária cúbica, sendo denominada de Cúbica de Face Centrada (CFC). O metal que possui este arranjo atômico, como o cobre, contém quatro átomos por célula unitária. Um oitavo de um átomo está localizado em cada vértice do cubo (totalizando 1 átomo) e há meio átomo em cada lado do cubo (totalizando 3 átomos) (VLACK, 1982).

O desenho esquemático de uma célula unitária CFC é ilustrado na Figura 3.7.

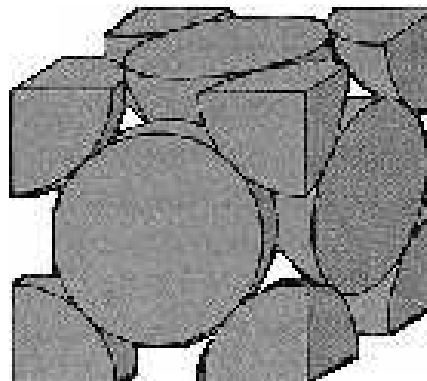


Figura 3.7- Desenho esquemático de uma célula unitária cúbica CFC (Fonte: <http://construtor.cimm.com.br>)

Além do parâmetro de rede, ressalta-se a descrição geométrica dos planos e direções cristalográficas existentes em uma estrutura cristalina, feita através de uma notação denominada Índices de Miller. Os planos são denotados pelo índices  $h,k,l$  que representam respectivamente, o inverso dos interceptos de cada plano com os eixos  $x, y$  e  $z$ . A distância entre dois planos paralelos adjacentes e que possuem os mesmos índices de Miller, é denominada  $d_{hkl}$  (ASKELAND, 1994).

A determinação dos parâmetros de rede das fases existentes em um material é principalmente aplicada em soluções sólidas (CULLITY, 1978).

A solução sólida consiste em uma solução envolvendo sólidos, como elementos metálicos. Como exemplo, pode-se citar átomos de cobre (estrutura CFC) que são substituídos por átomos de zinco, devido à proximidade entre os tamanhos de um átomo de cobre e um átomo de zinco, além da afinidade entre suas cargas. Esta estrutura é denominada solução sólida substitucional. A estrutura em que pode dissolver átomos de um segundo elemento é denominada solução sólida intersticial. Ela ocorre quando o átomo do soluto (em menor quantidade) é muito pequeno em comparação com o átomo do solvente, o que ocasiona a ocupação dos interstícios do solvente (espaços vazios) pelos átomos do soluto. Átomos de carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio, devido ao pequeno tamanho, podem dissolver intersticialmente no ferro (VLACK, 1982).

O fato do parâmetro de rede de uma solução sólida variar com a concentração do soluto, possibilita a determinação da composição da solução sólida através do parâmetro de rede calculado (CULLITY, 1978).

O parâmetro de rede de uma fase cristalina cúbica presente em um certo material, pode ser calculado através da Lei de Bragg, que expressa matematicamente o princípio da difração de raios-X. Quando um raio-x incide sobre uma amostra com um certo ângulo  $\theta$ , ocorrerá difração de todos os planos cristalinos de uma certa fase, que satisfazem a Lei de Bragg, em que (ASKELAND, 1994):

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (3.8)$$

onde:

$\theta$  = metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original;

$\lambda$  = comprimento de onda do raio-X;

$d_{hkl}$  = espaçamento interplanar em relação aos planos que difratam.

A partir dos valores do espaçamento interplanar e dos índices de cada plano de uma certa fase cúbica que difrata, obtém-se o valor do parâmetro de rede  $a_0$  (CULLITY, 1978):

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (3.9)$$

onde:

$d_{hkl}$  = espaçamento interplanar em relação aos planos que difratam;

$h, k, l$  = índices dos planos que difratam.

O parâmetro de rede de uma fase cúbica também pode ser calculado através de uma outra equação, resultante da combinação das outras duas equações (ASKELAND, 1994):

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.10)$$

Devido ao fato de uma fase cristalina (cúbica ou não) possuir vários planos paralelos que difratam, obtém-se mais de um valor para o parâmetro de rede. Para a obtenção do valor do parâmetro de rede de uma fase cúbica, pode ser utilizado um método baseado na difratometria do tipo Debye-Scherrer. Este método consiste em plotar uma curva dos parâmetros de rede obtidos em função dos valores de  $\sin^2\theta$ . Através de uma regressão linear, obtém-se a equação da reta. A extrapolação para  $\sin^2\theta$  igual a 1, fornece o valor do parâmetro de rede. Esse procedimento baseia-se no fato de que a linearidade entre as duas variáveis aumenta com o  $\sin^2\theta$ , o que evidencia a precisão do resultado obtido.

O parâmetro de rede de uma substância cúbica é diretamente proporcional ao espaçamento interplanar. Com a medição do ângulo de Bragg para estes planos, obtém-se o valor de  $d_{hkl}$



e conseqüentemente, o valor do parâmetro de rede. Como a Lei de Bragg refere-se a  $\text{sen}\theta$  e não a  $\theta$ , a precisão do parâmetro de rede calculado depende da precisão em  $\text{sen}\theta$  (quantidade derivada e não mensurável como  $\theta$ ). Devido ao fato do valor de  $\text{sen}\theta$  alterar muito pouco com  $\theta$  em torno de  $90^\circ$ , o  $\text{sen}\theta$  pode ser obtido com muita precisão para  $\theta$  próximo de  $90^\circ$ . Como exemplo, um erro em  $\theta$  de  $1^\circ$  ocasiona um erro de 1,7% em  $\text{sen}\theta$  a  $\theta = 45^\circ$  e um erro de somente 0,15% para  $\theta = 85^\circ$  (CULLITY, 1978).

Para uma célula unitária hexagonal, os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  podem ser calculados por (CULLITY, 1978):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.11)$$

onde:

$a$  e  $c$  = parâmetros de rede da estrutura hexagonal

### 3.7.1 Análise estrutural do aço AISI H13 temperado e revenido

Os aços ferramenta são usados em aplicações de trabalho a quente como extrusão e forjamento, apresentando características importantes, como (SMITH, 1993):

1. Resistência à deformação em temperaturas de trabalho a quente;
2. Resistência a choques mecânicos e térmicos (especialmente se refrigeração a água é utilizada);
3. Resistência a erosão e desgaste a temperaturas elevadas;
4. Resistência à deformação durante o tratamento térmico.

Dentre os aços ferramenta para trabalho a quente baseados em cromo, pode-se citar o aço H13, utilizado em moldes de injeção, em matrizes para fundição de ligas, além de ferramentas de extrusão. A composição química nominal do aço H13 está ilustrada na Tabela III.1.

Tabela III.1- Composição química nominal do aço H13 (SMITH, 1993).

Elemento	Composição
C	0,35%
Mo	1,5%
Cr	5%
V	1%
Outros	92,15%

Quando o aço H13 é austenitizado a 1010°C por 1 h, carbeto de cromo e molibdênio são dissolvidos em solução sólida. Somente o carbeto de vanádio permanece sem dissolver. A refrigeração a ar à temperatura ambiente produz uma estrutura contendo martensita, austenita retida e provavelmente, bainita. O duplo revenimento desta estrutura em torno de 578°C converte a austenita retida em martensita revenida. Durante o primeiro revenimento, a austenita retida a partir da refrigeração a ar após a austenitização é convertida em martensita. Durante o segundo revenimento, a nova martensita é transformada em martensita revenida. O duplo revenimento do aço H13 é necessário para obter a máxima estabilidade dimensional.

Ressalta-se que o aço H13 apresenta alta resistência ao amolecimento com a elevação de temperatura, sendo que a sua dureza Rockwell C igual a 45 é mantida após 4 h de revenimento a 610°C.

Em condições de têmpera, a aço H13 consiste de aproximadamente 3,5% em peso de carbeto de liga ( $M_6C$  contendo principalmente molibdênio,  $M_7C_3$  contendo principalmente cromo e  $MC$  contendo principalmente vanádio), dispersos na matriz ferrítica ( $Fe-\alpha$  ou  $Fe-CCC$ ). A estrutura após o resfriamento a ar e revenimento consiste de finos carbeto na matriz de martensita revenida (SMITH, 1993).

### 3.7.2 Análise estrutural do aço AISI H13 temperado, revenido e nitretado

Deve-se ressaltar que na nitretação do aço, o potencial químico de nitrogênio existente na atmosfera nitretante (concentração de nitrogênio) influenciará a formação e a composição química de diferentes nitretos de ferro, sendo os mais importantes o  $\gamma'$ - $Fe_4N$  e as fases  $\epsilon$ - $Fe_3N_{1+x}$  e  $\epsilon$ - $Fe_2N_{1-z}$ .

A estrutura cristalina das fases de nitreto de ferro é baseada em um arranjo do tipo hexagonal, em que o nitrogênio ocupa os interstícios octaédricos dos átomos de ferro (LIAPINA, 2004).

O cálculo dos parâmetros de rede da fase  $\epsilon$ - $Fe_2N_{1-z}$  (hexagonal) tem sido realizado baseando-se em um modelo que descreve a termodinâmica de ocupação dos interstícios octaédricos de átomos metálicos, pelo átomo de nitrogênio, na estrutura hexagonal. Esse modelo é denominado de Modelo de Ordenamento a Longo Alcance ou Long-range order (LRO). Através desse modelo, dados termodinâmicos como a Energia Livre de Gibbs, são avaliados a partir de observações experimentais de curvas que expressam a relação entre a quantidade de nitrogênio em equilíbrio na fase  $\epsilon$  e a atividade de nitrogênio existente em uma mistura gasosa, a várias composições do gás e temperaturas. Através da aplicação deste modelo, foram obtidas as relações entre os parâmetros de rede ( $a$  e  $c$ ) da estrutura  $\epsilon$ - $Fe_2N_{1-z}$  e o fator  $y_n$ , que corresponde à fração de ocupação de nitrogênio nos sítios octaédricos da rede hexagonal (SOMERS, 1996).

$$a = 0,44709 + 0,0673 y_n \text{ (nm)} \quad (3.12)$$

$$c = 0,42723 + 0,0318 y_n \text{ (nm)} \quad (3.13)$$

O modelo também obteve a relação entre  $y_n$  e  $1-z$  (SOMERS, 1996):

$$y_n = \frac{1}{2} (1-z) \quad (3.14)$$

Utilizando o modelo proposto, pode-se estimar a composição química da fase hexagonal  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}_{1-z}$ . A partir dos valores dos parâmetros de rede calculados pelas equações (3.12) e (3.13), obtém-se o valor de  $y_n$  e consequentemente, determina-se  $1-z$ .

Em relação à reatividade química dos nitretos de ferro resultantes da nitretação do aço, ressalta-se que a resistência à corrosão da superfície do aço pode decrescer ou aumentar devido à nitretação. A mais significativa alteração durante a nitretação em relação à corrosão é a presença de nitretos de ferro na camada superficial mais externa do aço. Sendo desconhecida a natureza eletroquímica dos nitretos de ferro, sabe-se que eles favorecem o ataque de íons cloreto promovendo a quebra do filme protetor ou prevenindo a sua formação (TOMLINSON, 1984).

O nitrogênio dissolvido no aço inox (em solução sólida com o ferro) aumenta a resistência à corrosão por pite. Porém, a formação de nitreto de cromo na camada nitretada ocasiona redução da resistência à corrosão. Em relação ao aço inox austenítico 316, a camada nitretada monofásica de nitrogênio expandido na austenita aumentou a resistência à corrosão (TOMLINSON, 1984; LI, 2004).

### 3.7.3 Análise estrutural do recobrimento de Cr-N

Aplicações industriais de recobrimentos de Cr-N incluem ferramentas de corte, moldes para proteção a desgaste e corrosão, além de ferramentas e seus componentes na indústria plástica. Em todas as técnicas de PVD utilizadas, observa-se em filmes de Cr-N a presença das fases Cr- $\alpha$  ou Cr-CCC,  $\gamma$ -CrN (podendo ser denotada por  $\gamma$ -Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ou CrN-CFC (com nitrogênio em solução sólida)),  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N hexagonal (podendo ser denotada por  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>) e uma mistura das fases  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> e  $\gamma$ -Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>. A composição das fases resultantes da deposição do filme depende da pressão parcial do gás reativo N<sub>2</sub> utilizado. Como o parâmetro de rede de uma fase também depende de sua composição, por exemplo, o nitrogênio em solução sólida aumenta o parâmetro de rede, essa variável também é função dos parâmetros de deposição do processo (BATISTA, 2002; REBHOLZ, 1999).

O diagrama de fases do sistema Cr-N ou Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (relacionado ao recobrimento) correlaciona as fases com a temperatura e a concentração de nitrogênio (Figura 3.8).

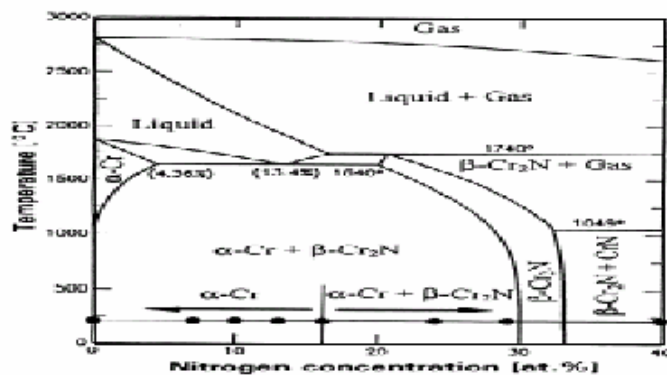


Figura 3.8- Diagrama de fase do sistema Cr-N, em função da temperatura e concentração de N (REBHOLZ, 1999).

A estrutura cristalina da fase  $\gamma\text{-Cr}_{1-x}\text{N}_x$  possui como protótipo a estrutura cúbica do NaCl, sendo cúbica de face centrada, com os átomos de cromo em solução sólida com nitrogênio, que ocupa interstícios octaédricos (BLIX, 1929; ASKELAND, 1994).

A estrutura cristalina do NaCl é do tipo AX, sendo a mais comum estrutura cristalina de cerâmicos. É cúbica (CFC) e cada íon positivo e negativo é coordenado (ligado) a 6 vizinhos (VLACK, 1982)

A estrutura cristalina  $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$  ou  $\text{Cr}_2\text{N}$  hexagonal possui o mesmo protótipo da estrutura hexagonal do tipo  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ , podendo ser denotada por  $\beta\text{-Cr}_2\text{N}_{1-z}$  (ERICKSSON, 1934).

Considerando os poucos estudos existentes sobre características em relação à corrosão de filmes de Cr-N com diferentes fases, Ahn et al (2002) realizaram estudos sobre a resistência

à corrosão do filme de Cr-N depositado sobre o aço AISI H13, em NaCl 3,5% à temperatura ambiente. Estes estudos comprovaram que os filmes de Cr-N com as fases  $\gamma$ -Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> e Cr- $\alpha$  predominantes apresentaram a maior resistência à corrosão em NaCl 3,5%, sendo que os filmes contendo a fase  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> predominante apresentaram a menor resistência à corrosão (AHN, 2002).

Em relação ao recobrimento duplex de Cr-N, testes eletroquímicos realizados por Dong et al (1997), evidenciaram a importância da camada nitretada anterior à deposição do filme na resistência à corrosão de recobrimentos duplex. Estes estudos concluíram que filmes de Ti-N, Cr-N e (TiAl)N depositados sobre o aço En40B protegeram o substrato contra a corrosão em NaCl 3,5%, devido em parte à passivação da camada de nitreto de ferro formada após a nitretação a plasma. O desempenho do filme depositado, aliado à habilidade de passivação da camada nitretada (reatividade química das fases presentes) foram os principais fatores que interferiram na resistência à corrosão dos recobrimentos duplex.

A efetividade da camada nitretada (fases resultantes da nitretação) em aumentar a resistência à corrosão do conjugado duplex relaciona-se à qualidade do conjugado produzido, além da ligação interfacial entre o recobrimento cerâmico e a camada de nitretos de ferro (DONG, 1996).

Estudos realizados por Munemasa et al (1991) indicaram que a resistência à corrosão da liga Hastelloy C-276 recoberta com Ti-N depositado por PVD, foi consideravelmente dependente da rugosidade da superfície do substrato. O aumento da rugosidade da superfície do substrato aumentou o número de pinholes (poros interconectados) por área do filme depositado, acarretando em um filme com maior quantidade de defeitos superficiais.

O aumento da espessura do filme depositado reduziu a concentração de pinholes, o que otimizou o desempenho do conjugado (MUNEMASA, 1991).



## **CAPÍTULO 4: METODOLOGIA**

Foram estudados quatro sistemas:

1. Aço AISI H13 temperado e revenido;
2. Aço AISI H13 temperado, revenido e nitretado;
3. Aço AISI H13 temperado, revenido e recoberto com Cr-N 5  $\mu\text{m}$  de espessura;
4. Aço AISI H13 temperado, revenido, nitretado e recoberto com Cr-N 5  $\mu\text{m}$  de espessura.

### **4.1 Produção dos conjugados e nitretação do aço**

Antes da nitretação do aço AISI H13 e da produção dos conjugados, foram disponibilizados corpos de prova de diâmetro igual a 25 mm e espessura igual a 5 mm. Todas as amostras foram lixadas e polidas manualmente até a pasta de diamante até 1  $\mu\text{m}$ .

A nitretação do aço AISI H13 e a produção dos conjugados monocamada e duplex de Cr-N foram realizadas na empresa TECVAC, localizada na Inglaterra. A produção dos conjugados ocorreu em duas etapas ou “corridas”.

A deposição do filme de Cr-N para a produção do conjugado monocamada de Cr-N ocorreu na faixa de temperatura entre 409°C e 465°C, durante 60 minutos. A deposição do filme para a produção do conjugado duplex de Cr-N ocorreu entre 368°C e 398°C, durante 60 minutos. A pressão de total variou entre  $0,9 \times 10^{-5}$  mbar e  $2,8 \times 10^{-5}$  mbar.

A nitretação a plasma para a obtenção do aço nitretado e do conjugado duplex de Cr-N ocorreu entre 455°C e 477°C, durante 120 minutos.

A produção do conjugado duplex de Cr-N englobou as etapas de nitretação do aço AISI H13 e a posterior deposição do filme, realizadas no mesmo reator. Antes da deposição do filme do conjugado duplex de Cr-N, realizou-se o bombardeamento de íons (*sputtering*) na superfície do substrato, para a retirada de nitretos de ferro (*compound layer*). A retirada desta camada ocorre em virtude de sua desestabilização ocasionar a formação da camada *black layer*, que prejudica a adesão do filme ao substrato (BUNSHAH, 1982).

#### **4.2 Difração de raios-x (DRX)**

Foram realizados testes de DRX para a caracterização dos sistemas estudados em relação às fases cristalinas presentes antes da corrosão. Foi utilizado o difratômetro PHILIPS, modelo PW 1710 com radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , voltagem do tubo= 40 KV, corrente= 20 mA) e cristal monocromador de grafita. A varredura utilizada foi de 0,02°/ s, no intervalo de 2 $\theta$  entre 10,01° e 109,99°. A DRX foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-x do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

A caracterização das fases cristalinas cúbicas e hexagonais dos sistemas, englobou o cálculo dos parâmetros de rede de cada fase, o que possibilitou a determinação da composição química da *compound layer*  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ , resultante da nitretação do aço H13.

Os parâmetros de rede das fases cúbicas foram calculados de acordo com as equações derivadas da Lei de Bragg. Para uma mesma fase cúbica, obteve-se mais de um valor de parâmetro de rede. Para a obtenção do parâmetro de rede resultante da fase, tentou-se utilizar o procedimento baseado na difratometria do tipo Debye- Scherrer. Porém, como foram obtidos apenas dois planos difratados para algumas fases cúbicas, optou-se por não realizar a extrapolação linear, que é um método impreciso para estes casos. Foi estabelecido o mesmo procedimento de cálculo do parâmetro de rede para todas as fases cúbicas, que baseou-se no aumento da precisão do parâmetro de rede com a maior precisão de  $\text{sen}\theta$  para

$\theta$  próximo de  $90^\circ$ . Assim, o parâmetro de rede obtido para cada fase cúbica foi o valor correspondente ao maior  $\theta$  (mais próximo de  $90^\circ$ ).

O cálculo dos parâmetros de rede das fases hexagonais utilizou a equação da Lei de Bragg para o sistema hexagonal. Para a obtenção das duas variáveis, foi construído um sistema de duas equações. Na primeira equação, foram substituídos os valores de  $h$ ,  $k$ ,  $l$  correspondentes ao pico mais intenso da fase (obtido através do difratograma). Na segunda equação, utilizou-se os valores de  $h$ ,  $k$ ,  $l$  do segundo pico mais intenso da fase.

A partir dos valores dos parâmetros de rede obtidos, estimou-se a composição química da fase  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ , utilizando-se o Modelo de Ordenamento a Longo Alcance (LRO). A partir dos valores de  $a$  e  $c$  obtidos, utilizou-se as equações do Modelo para calcular o fator  $y_n$ , a partir do qual obteve-se o valor de  $1-z$ , que corresponde à porcentagem atômica de nitrogênio presente na fase.

#### ***4.3 Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)***

Foi utilizada a técnica de GDOES nos sistemas conjugados para avaliar a variação da composição dos elementos Cr, N e Fe ao longo da profundidade do conjugado. Esta análise foi feita no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, com uso do aparelho GDLS 9950.

Assim, foram obtidos gráficos da composição química dos conjugados em função da profundidade.

A partir das curvas obtidas, foi estimada a composição química média do filme de Cr-N dos conjugados, através da relação entre a quantidade média de cromo e de nitrogênio existente no filme, sabendo-se que filmes de Cr-N são do tipo  $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$  (REBHOLZ, 1999).

#### 4.4 Teste de adesão Rockwell C

Estudos mencionam a possibilidade da avaliação qualitativa da adesão de um filme através de testes de indentação (J. R. Tuck and A. M. Korsusky, 2000). A adesão do revestimento tem sido avaliada industrialmente por uma recente técnica conhecida como *'teste de adesão Rockwell C'* (W. Heinke et al, 1995). Neste método, é utilizado um indentedor cônico (padrão Rockwell C), que após aplicação de uma carga máxima de 1471N, pode gerar microtrincas laterais ao contorno da impressão de indentação, que podem se visualizadas por microscopia ótica . A adesão do filme ao substrato é classificada de acordo com um estudo comparativo dessas trincas e os padrões, indicados na figura 4.1.

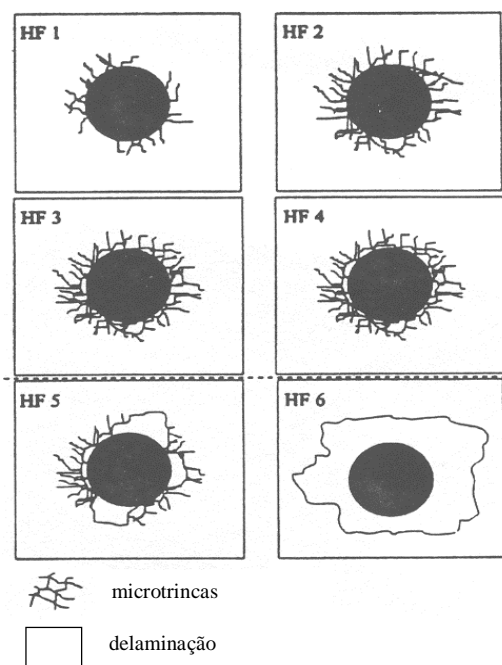


Figura 4.1 – Morfologias de falhas obtidas no teste de adesão Rockwell C ( HEINKE, 1995).

Os padrões de trincas, representados em HF1 a HF4, representam morfologias típicas de revestimentos de boa adesão. As trincas representadas em HF5 e HF6, evidenciam um aspecto de delaminação do filme.

As grandes vantagens da aplicação deste método são baixo custo e facilidade operacional, sendo a mesma preferencialmente utilizada em controle de qualidade de revestimentos produzidos (Heinke et al, 1995; H. Ollendorf et al, 1999). Este teste de adesão por indentação foi desenvolvido na Alemanha e padronizado na VDI *guidelines* 3198 (1991) e está sendo padronizado pela Associação de Normas DIN.

Foram realizados testes comparativos de adesão Rockwell C para avaliar a adesão dos filmes dos conjugados, utilizando o Durômetro Zwick  $\delta$  Co.KG- Einsinger bei ULM (modelo Z302), com indentador cônico (padrão Rockwell C), do Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais da UFMG. Foram utilizadas cargas cumulativas de 20 Kgf, 31,25 Kgf, 62,5 Kgf, 125 Kgf e 150 Kgf. Foram registradas imagens das indentações através do microscópio óptico LEITZ LABOR LUX 12 POL 5 (software digitalizador Q600 WIN), com a finalidade de avaliar a adesão dos filmes dos conjugados com o aumento da carga aplicada.

#### **4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura da JEOL JSM 6360LV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais da UFMG. Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica dos sistemas conjugados (corte na transversal) antes da corrosão, para a avaliar sua morfologia e estimar a espessura dos filmes. A espessura dos filmes foi estimada através da escala do MEV. Para a obtenção destas imagens, as amostras foram atacadas com Nital 4%. Após a corrosão potenciodinâmica dos conjugados em duas faixas diferentes de potencial, registrou-se as fotomicrografias com a finalidade de mostrar a morfologia dos pites de corrosão e a sua evolução com a agressividade da corrosão. Foi realizada a análise química dos elementos presentes após a corrosão dos conjugados (duas faixas de potencial),

utilizando o EDS da THERMO NORAN, modelo QUEST para verificar e quantificar a dissolução anódica de elementos dos filmes e dos substratos com a corrosão.

#### **4.6 Perfilometria**

Foram obtidas imagens topográficas das texturas superficiais dos sistemas estudados antes e após a corrosão, através da técnica de perfilometria. Utilizou-se o perfilômetro T4000 da HOMMELWERKE, do Laboratório de Recobrimentos Tribológicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Foi utilizado o apalpador móvel TK 100/60; a área varrida foi de 15 x 15 mm, sendo realizadas 150 medições com espaçamento de 100  $\mu\text{m}$ . Utilizou-se uma velocidade de medição de 0,5 mm/s. A obtenção das imagens topográficas e a elaboração da metodologia utilizada foram realizados através do software Turbo Roughness e Hommelmap Expert 3.0 (*Mountains*).

O perfilômetro utilizado é ilustrado na figura 4.2.

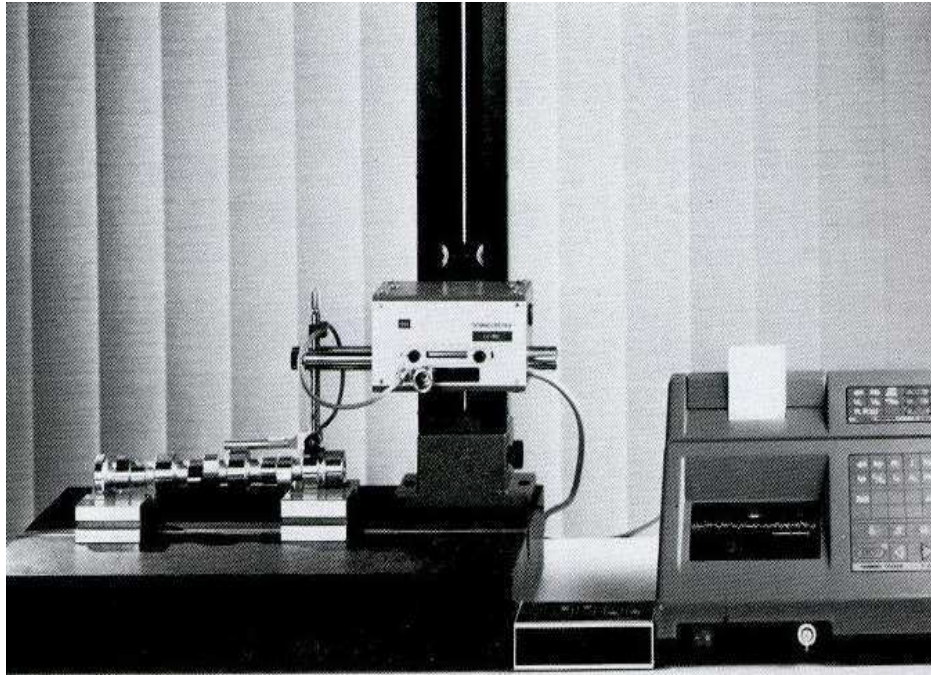


Figura 4.2 - Perfilômetro T4000 da HOMMELWERKE.

Antes da corrosão, foram obtidas texturas superficiais e parâmetros de rugosidade dos sistemas estudados, para a descrição e diferenciação das texturas superficiais dos sistemas, possibilitando a correlação entre a textura superficial de uma material e sua resistência à corrosão. Obteve-se imagens topográficas e parâmetros de rugosidade superficial após a corrosão, com a finalidade de demonstrar a alteração da textura superficial (rugosidade) dos sistemas com a corrosão. Ressalta-se que cada amostra utilizada foi varrida no mesmo sentido, antes e após a corrosão, possibilitando o registro da mesma área, necessário para validar a influência da corrosão em uma certa região de cada sistema estudado.

A partir das imagens topográficas e parâmetros obtidos após a corrosão, foi elaborada uma metodologia para o cálculo do volume e profundidade dos pites de corrosão, com a sua posterior comparação entre os sistemas estudados. A elaboração desta metodologia ocorreu com o uso de recursos do software utilizado.

A metodologia completa utilizada antes e após a corrosão para a obtenção das imagens, parâmetros de rugosidade, volume e profundidade dos pites foi composta pelas seguintes etapas:

1. A partir de varredura bidimensionais da amostra em estudo, obtenção do perfil tridimensional;
2. Utilização do recurso de remoção de forma com polinômio de grau 2 no perfil original tridimensional para otimizar o cálculo dos parâmetros topográficos, através da redução da interferência de uma possível ondulação do perfil obtido;
3. Realização de um corte na imagem 3D, excluindo 1% das cotas mais altas do perfil (correspondentes às maiores alturas), que podem contribuir com pouca quantidade de material. A altura considerável de uma pequena (desprezível) quantidade de material pode interferir no cálculo dos parâmetros, acarretando a não confiabilidade nestes parâmetros que descrevem a textura superficial. A exclusão das cotas mais altas (picos maiores) dos sistemas estudados, possibilitou estabelecer um plano de referência para o cálculo do volume e profundidade dos vales (buracos) dos perfis antes e após a corrosão. Definiu-se que a variação da profundidade e volume dos vales (valor após a corrosão – valor antes da corrosão), corresponde à profundidade e volume dos pites (buracos) provenientes da corrosão;
4. Utilização de histogramas correspondentes à frequência das alturas de cada perfil antes do corte de 1% e após o perfil de rugosidade para mostrar e diferenciar a frequência das amplitudes nos perfis dos conjugados;
5. A partir do perfil obtido após o corte, foi gerado o perfil de rugosidade superficial, utilizando um filtro de 2,5 mm. Este filtro foi adequado à área varrida (15 mm x 15 mm), o que tornou a medição estatisticamente confiável. A escolha do filtro baseou-se no objetivo de obter mais informações de rugosidade superficial do que de ondulação para estudar o fenômeno corrosivo, o que acarretou a escolha do maior filtro possível de acordo com a área varrida (15 mm x 15 mm);



6. No perfil de rugosidade dos conjugados após a corrosão, utilização de um recurso de inversão dos perfis em relação ao eixo z, para ilustrar melhor os pites de corrosão (os buracos (pites) tornam-se picos com a inversão da imagem);
7. Utilização de histogramas do perfil invertido, referentes à densidade de picos (que correspondem aos vales);
8. Obtenção dos parâmetros de rugosidade a partir do perfil de rugosidade antes e após a corrosão. Através da diferença entre o valor de cada parâmetro após e antes da corrosão, obteve-se a influência do fenômeno corrosivo nos parâmetros que descrevem a textura superficial;
9. Obtenção do volume, profundidade e superfície dos vales e picos dos perfis a partir do perfil de rugosidade dos conjugados antes e após a corrosão.
10. Realização, na mesma amostra, da diferença entre os volumes e profundidades dos vales após e antes da corrosão para a determinação da variação destes parâmetros devido a nucleação dos pites de corrosão (buracos), o que indica o volume e profundidade dos pites de corrosão.

A parte desta metodologia que possibilita a obtenção do perfil de rugosidade foi utilizada para os quatro sistemas estudados antes e após a corrosão. Ressalta-se que antes da corrosão, foram varridas uma amostra de aço AISI H13; uma amostra de aço AISI H13 nitretado e quatro amostras (réplicas) dos conjugados monocamada e duplex de Cr-N.

A partir das imagens das texturas superficiais (perfil de rugosidade) dos sistemas antes e após a corrosão (teste potenciodinâmico), foram obtidos parâmetros de rugosidade superficial.

Após a corrosão, as imagens e parâmetros foram obtidos para todos os sistemas corroídos a uma faixa de agressividade menor (de  $-0,668$  a  $1,2V$ ) e apenas para os conjugados monocamada e duplex de Cr-N corroídos a uma agressividade maior (de  $-0,668$  a  $1,8V$ ).

Após a corrosão a uma faixa de potencial mais ampla, foi adotada a metodologia para o cálculo do volume e profundidade dos pites de corrosão dos conjugados, o que possibilitou

o registro do maior ataque localizado, permitindo diferenciar e ilustrar a corrosão localizada dos sistemas conjugados. Também foi realizado o cálculo do volume e profundidade dos pites de corrosão nucleados em duas amostras dos conjugados corroídos ao menor potencial, com a finalidade de registrar a evolução do ataque localizado com o potencial aplicado.

Em relação aos parâmetros de rugosidade obtidos através da perfilometria, para os conjugados antes da corrosão, foi realizada a média entre os valores dos parâmetros das quatro amostras utilizadas, o que resultou na obtenção de um valor de cada parâmetro para a descrição das texturas superficiais dos conjugados antes da corrosão. Para ilustrar a variação de cada parâmetro com a corrosão, foram obtidos os parâmetros de rugosidade de cada sistema após a corrosão. Para os sistemas-aço (aço H13 e aço H13 nitretado), foi calculada em relação à mesma amostra, a variação percentual entre o valor de cada parâmetro após e antes da corrosão  $((\text{valor após a corrosão} - \text{valor antes da corrosão}) / \text{valor antes da corrosão})$ . Para os conjugados, foi escolhida uma amostra de cada conjugado corroído à menor faixa de potencial, na qual foi obtida a variação percentual do parâmetro. Também foi determinada a variação percentual de cada parâmetro para a amostra de cada conjugado corroída ao maior intervalo de potencial.

O cálculo da variação de cada parâmetro de rugosidade com a corrosão possibilitou avaliar a influência da corrosão na textura superficial dos sistemas estudados.

#### **4.7 Testes de corrosão**

Foram realizados testes eletroquímicos de corrosão (potenciodinâmicos e polarização linear) dos sistemas estudados, em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, utilizando o Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30, do Laboratório de Materiais do Departamento de Química da UFMG. A célula eletroquímica foi composta pelo eletrodo de trabalho (a amostra a ser corroída), pelo eletrodo de referência (calomelano saturado) e pelo eletrodo auxiliar (placa de platina).

Antes de iniciar os testes (aplicação de potencial externo), o eletrodo de trabalho foi mergulhado na solução durante 1 h para a estabilização do potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão livre(OCP). Durante este procedimento, foi obtida a curva de estabilização do OCP de cada material em função do tempo. A escolha deste tempo baseou-se na Norma ASTM G5-94.

A solução corrosiva foi mantida aerada durante os testes, com a finalidade de simular melhor as condições reais de um meio corrosivo. A escolha da concentração de  $H_2SO_4$  também baseou-se na Norma ASTM G5-94. A área de exposição das amostras à solução foi de  $4,9 \text{ cm}^2$ .

Após a obtenção das curvas de estabilização do OCP, foram realizados testes de polarização linear (não destrutivos) em todos os sistemas estudados, para a obtenção mais precisa do parâmetro cinético  $R_p$  (resistência de polarização). Este parâmetro foi calculado através da inclinação da curva do potencial em função da corrente, ou seja, a partir da relação  $\Delta E/\Delta i$ . Além disso, a obtenção do  $R_p$  através da polarização linear objetivou a determinação da porosidade do filme de Cr-N dos conjugados (CREUS, 2000). Neste teste, o eletrodo de trabalho foi polarizado a uma faixa de potencial de  $\pm 10 \text{ mV}$  em relação ao seu OCP, sendo utilizada a varredura de  $0,6 \text{ V/h}$ . A varredura foi definida de acordo com a Norma ASTM G5-94. Através deste teste, também foram obtidos através da Análise de Tafel, os valores dos potenciais de corrosão dos sistemas estudados e da constante anódica  $\beta_a$  dos sistemas-aço (aço H13 e aço H13 nitretado). Os valores de  $R_p$ ,  $E_{corr}$  e  $\beta_a$  obtidos por este teste são necessários para o cálculo da porosidade dos filmes (equação 3.7).

Posteriormente à polarização linear, foram realizados testes de polarização potenciodinâmica, com o objetivo de atingir a região de transpassivação ( nucleação dos pites de corrosão) do material, além da obtenção de parâmetros de corrosão. Todos os sistemas foram polarizados de  $-0,668\text{V}$  a  $1,2\text{V}$ . Esta faixa de potencial foi escolhida através da realização de um teste preliminar em uma amostra de duplex Cr-N, cuja faixa de

potencial aplicada foi suficiente para atingir a transpassivação. Isto foi visualizado através da curva potenciodinâmica obtida para esta amostra. O teste potenciodinâmico à menor faixa de potencial foi realizado com uma amostra dos aços AISI H13 e AISI H13 nitretado e com três amostras dos conjugados monocamada e duplex de Cr-N (um teste e duas réplicas).

Para a melhor utilização da metodologia de cálculo do volume e profundidade dos pites de corrosão, realizou-se o teste potenciodinâmico de uma amostra dos conjugados monocamada e duplex de Cr-N a uma faixa de potencial mais ampla: de  $-0,668\text{V}$  a  $1,8\text{V}$ . A aplicação de uma maior faixa de potencial nos conjugados possibilitou a obtenção de mais pites de corrosão, com maior volume e profundidade, além da avaliação da evolução destas variáveis com o potencial aplicado.

Através dos testes potenciodinâmicos, foram obtidas curvas de polarização e parâmetros de corrosão para avaliar a resistência à corrosão dos sistemas estudados, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N aerado. Os parâmetros de corrosão do teste potenciodinâmico foram obtidos através da Análise de Tafel. Os parâmetros de corrosão do teste potenciodinâmico à menor faixa de potencial aplicada foram obtidos para as três amostras (réplicas) de cada conjugado. Para a obtenção de um valor representativo para cada parâmetro de corrosão dos conjugados ao menor potencial, foi considerado o valor médio de cada parâmetro.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Difração de raios-x (DRX)

De acordo com os difratogramas obtidos (Figuras 5.1 a 5.4), foram identificadas as fases Fe- $\alpha$  ou Fe-CCC e Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> ortorrômbico, características do aço AISI H13 temperado e revenido. Ressalta-se que uma estrutura de equilíbrio à temperatura ambiente, composta por carbeto do tipo M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> é comumente encontrada na matriz ferrítica, em que M corresponde a um metal de transição, sendo os mais comuns, Cr e Mn (KRAUSS, 1993).

A nitretação do aço AISI H13 ocasionou o surgimento da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> (*compound layer*), como é demonstrado na Figura 5.2. Assim, o processo de nitretação do aço AISI H13 produziu uma *compound layer* monofásica, constituída por uma estrutura hexagonal, que contém átomos de ferro em solução sólida com átomos de nitrogênio ocupando interstícios octaédricos da estrutura hexagonal. Deve-se ressaltar que os picos correspondentes à essa estrutura cristalina estão deslocados no eixo x (2 $\theta$ ), em comparação com os valores de 2 $\theta$  expressos na Ficha Padrão, correspondente à fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N, o que sugere a presença da fase não-estequiométrica do tipo  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> (SOMERS, 1996).

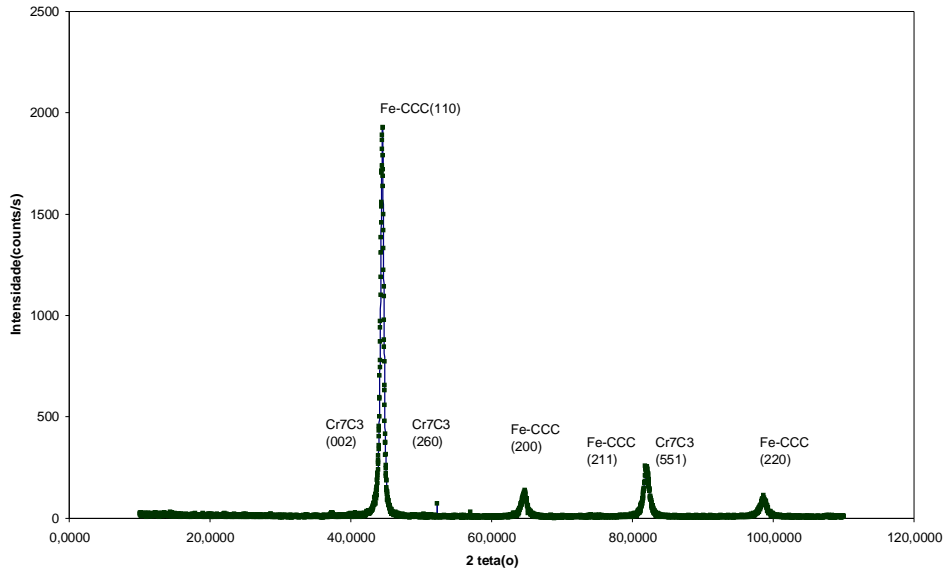


Figura 5.1- Difratoograma do aço AISI H13.

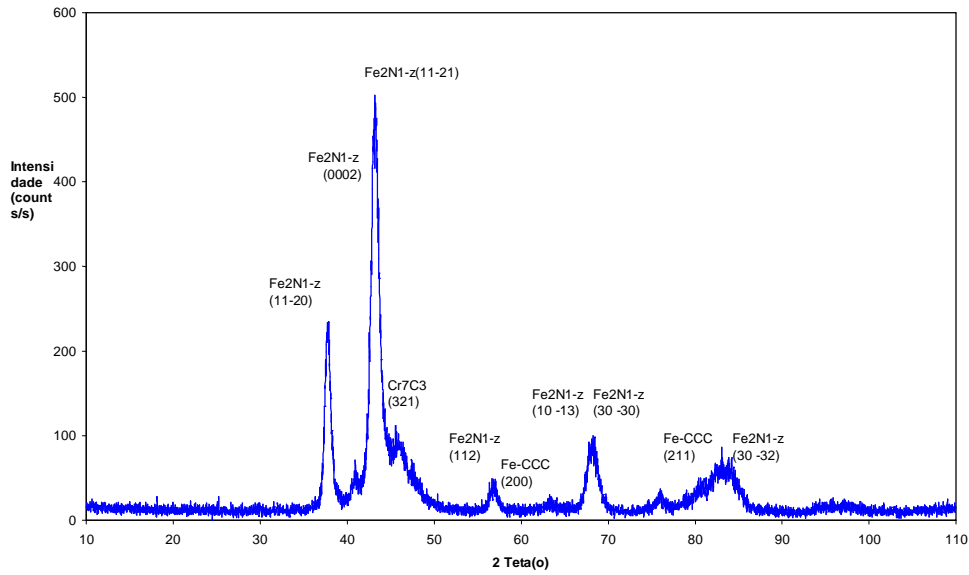


Figura 5.2 - Difratoograma do aço AISI H13 nitretado.

O conjugado monocamada de Cr-N apresentou a fase cristalina  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> do tipo hexagonal,  $\gamma$ -Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (protótipo do tipo AX) e Cr-CCC, o que ilustra a Figura 5.3. Picos de difração correspondentes ao ferro do substrato e ao Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> também estão presentes. Observa-se que a fase  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> (pico mais intenso) apresentou orientação preferencial (11  $\bar{2}$ 1) e a fase  $\gamma$ -CrN apresentou orientação preferencial (200).

O conjugado duplex de Cr-N também cristalizou nas fases  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>,  $\gamma$ -Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> e Cr-CCC (Figura 5.4). A fase  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> (pico mais intenso) obteve orientação preferencial (11  $\bar{2}$ 1), sendo (200) a orientação preferencial da fase  $\gamma$ -Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>. Também observa-se, para o conjugado duplex de Cr-N, a presença da fase Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

Ressalta-se para os sistemas conjugados monocamada e duplex de Cr-N, a presença das mesmas fases devido à deposição do filme de Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>, além da maior intensidade da fase Cr<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>, sugerindo reatividades químicas semelhantes para os sistemas conjugados.

Os difratogramas obtidos para os sistemas-aço estudados (aço e aço nitretado), evidenciaram as diferentes fases existentes, com o Fe- $\alpha$  como fase predominante no aço AISI H13 e a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> predominante no aço AISI H13 nitretado. Este fato evidencia diferentes reatividades químicas para os sistemas-aço estudados.

O difratograma obtido para o conjugado duplex de Cr-N não apresentou a presença da camada de nitreto de ferro (*compound layer*). O bombardeamento de íons realizado na superfície do substrato do conjugado duplex de Cr-N acarretou a retirada da camada de nitreto de ferro, que provavelmente foi formada durante o processo de nitretação.

O fato do aço AISI H13 nitretado ter apresentado a camada de nitretos de ferro (*compound layer*) monofásica, o que não ocorreu com o conjugado duplex de Cr-N, evidencia que o aço H13 nitretado não é estruturalmente similar ao substrato do conjugado duplex de Cr-N. Este fato deve ser considerado nas análises das respostas de ambos à corrosão.

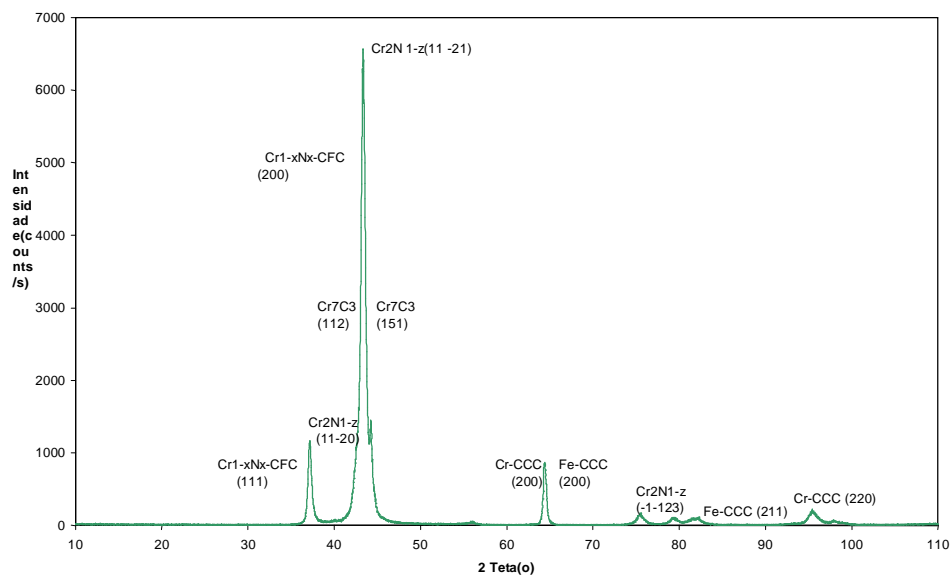


Figura 5.3- Difratoograma do conjugado monocamada de Cr-N

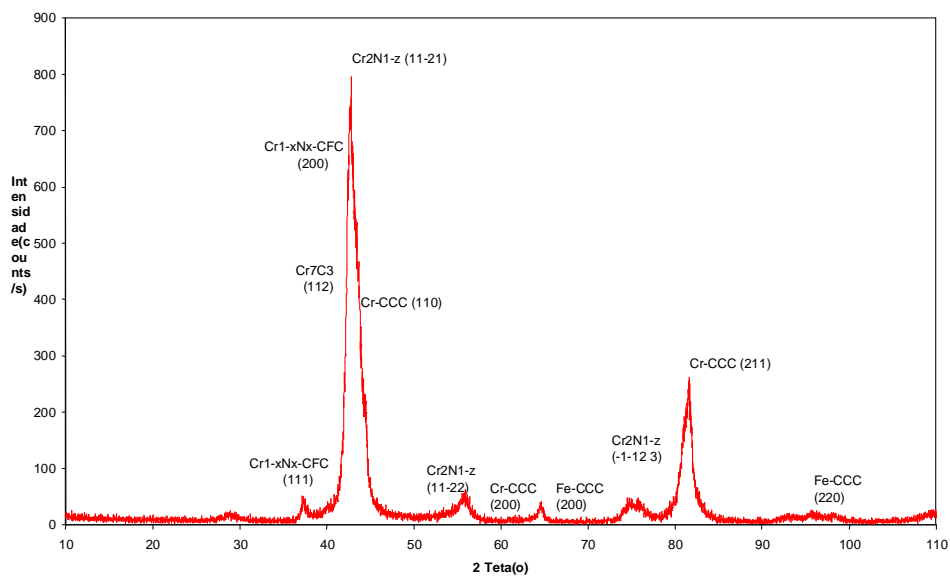


Figura 5.4- Difratoograma do conjugado duplex de Cr-N.



Os resultados dos cálculos dos parâmetros de rede das fases cúbicas de cada sistema estudado, estão contidos na Tabela V.1.

Tabela V.1 - Parâmetros de rede das fases cúbicas de cada sistema estudado.

Sistema	Fases	a calculado (Å)	a padrão (Å)
aço H13	Fe- $\alpha$	2,8738	2,8664
aço H13 nitretado	Fe- $\alpha$	2,8216	2,8664
monocamada Cr-N	Fe- $\alpha$	2,8708	2,8664
	$\gamma$ -Cr <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub>	4,1579	4,14
	Cr- $\alpha$	2,9441	2,8839
duplex Cr-N	Fe- $\alpha$	2,9393	2,8664
	$\gamma$ -Cr <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub>	4,1439	4,14
	Cr- $\alpha$	2,8879	2,8839

Comparando o valor do parâmetro de rede obtido para o Fe- $\alpha$  do aço H13 com o valor estabelecido pela Ficha Padrão (correspondente a esta fase “pura”), observa-se que o parâmetro de rede do Fe- $\alpha$  no aço é maior, provavelmente devido à introdução de carbono nos interstícios do Fe- $\alpha$  (formação de solução sólida intersticial).

No aço nitretado, observa-se um valor menor do parâmetro de rede do Fe- $\alpha$ . Um fator que justifica este resultado é que grande parte do nitrogênio não está em solução sólida na ferrita, devido à formação de nitreto de ferro neste aço, como pode ser observado no difratograma do aço H13 nitretado (Figura 5.2). Ressalta-se que um valor obtido para o parâmetro de rede menor que o da Ficha Padrão pode ser função de problemas de calibração do difratômetro.

No conjugado duplex de Cr-N, o parâmetro de rede do Fe- $\alpha$  é maior em relação à Ficha Padrão, provavelmente devido à ausência de precipitados de nitretos, o que indica que o nitrogênio proveniente da nitretação deve estar em solução sólida.

Em relação à fase  $\gamma$ -Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> presente nos conjugados, também observa-se uma pequena variação do parâmetro de rede em relação à Ficha Padrão, indicando que a composição química é diferente de  $\gamma$ -CrN (composição química relativa à Ficha Padrão), sendo do tipo  $\gamma$ -Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>.

Este resultado evidencia o fato dos parâmetros de deposição do processo PAPVD interferirem na composição química das fases presentes, que podem não ser estequiométricas. Este fato confirma a dificuldade ou impossibilidade de controle da estequiometria de filmes depositados pelas tecnologias PVD (BUNSHAH, 1990).

Os valores dos parâmetros de rede calculados para as fases  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>, encontrada no aço H13 nitretado e  $\epsilon$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>, determinada nos recobrimentos Cr-N, estão contidos na Tabela V.2.

Tabela V.2 - Parâmetros de rede das fases hexagonais de cada sistema estudado.

Sistema	Fases	a calculado	a padrão	c calculado	c padrão
		(Å)	(Å)	(Å)	(Å)
aço H13 nitretado	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N <sub>1-z</sub>	4,7685	4,787	4,4946	4,42
monocamada Cr-N	$\epsilon$ -Cr <sub>2</sub> N <sub>1-z</sub>	4,8251	4,752	4,1438	4,429
duplex Cr-N	$\epsilon$ -Cr <sub>2</sub> N <sub>1-z</sub>	4,7873	4,752	4,5393	4,429

Os parâmetros de rede calculados para as fases hexagonais também são diferentes dos valores fornecidos pelas Fichas-Padrão, evidenciando que as composições químicas destas

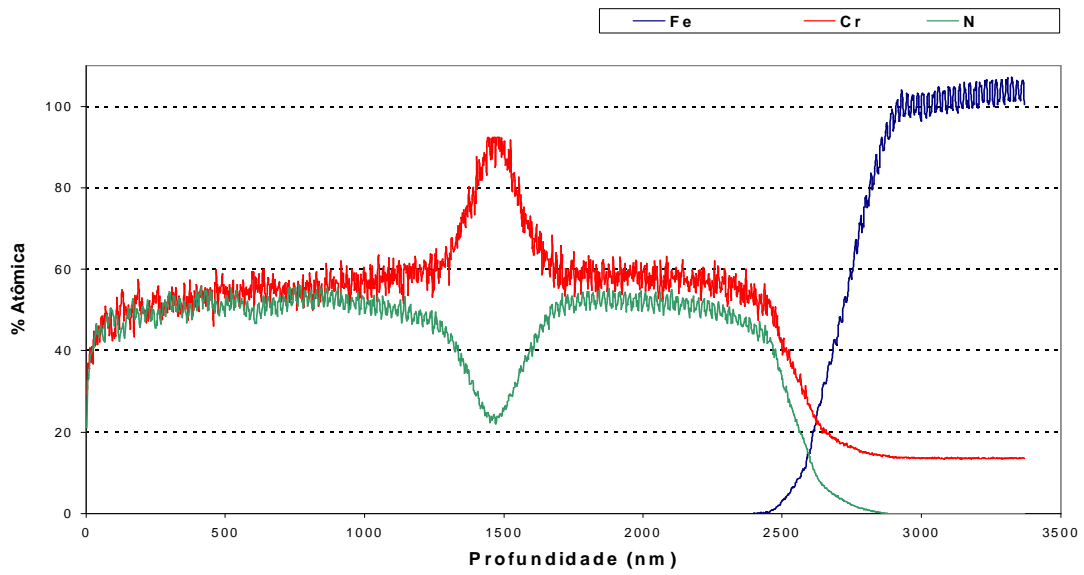
fases podem ser diferentes de  $\text{Fe}_2\text{N}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}$  (composições químicas relativas à Ficha Padrão), sendo do tipo  $\text{Fe}_2\text{N}_{1-z}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}_{1-z}$ .

Utilizando o modelo desenvolvido por Somers et al (1996), equações 3.12, 3.13 e 3.14, para o cálculo da razão estequiométrica entre Fe e N, estimou-se a composição química da fase  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$  como igual a  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{0,88}$ .

O modelo de Somers foi desenvolvido a partir de dados experimentais para a determinação da composição química da fase  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ , desta forma não se aplica à fase  $\epsilon\text{-Cr}_2\text{N}_{1-z}$ , que é baseada no mesmo protótipo da fase  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$ . No entanto, a metodologia adotada por estes autores poderia ser desenvolvida para aplicação na análise estrutural de recobrimentos de Cr-N. Esta constatação consiste em uma sugestão deste trabalho para pesquisas posteriores.

## ***5.2 Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)***

As curvas obtidas pela análise de GDOES, que representam a variação das porcentagens atômicas de Cr, N e Fe com a profundidade, são descritas nas Figuras 5.5 e 5.6.



**Figura 5.5- Variação da composição com a profundidade para o monocamada de Cr-N.**

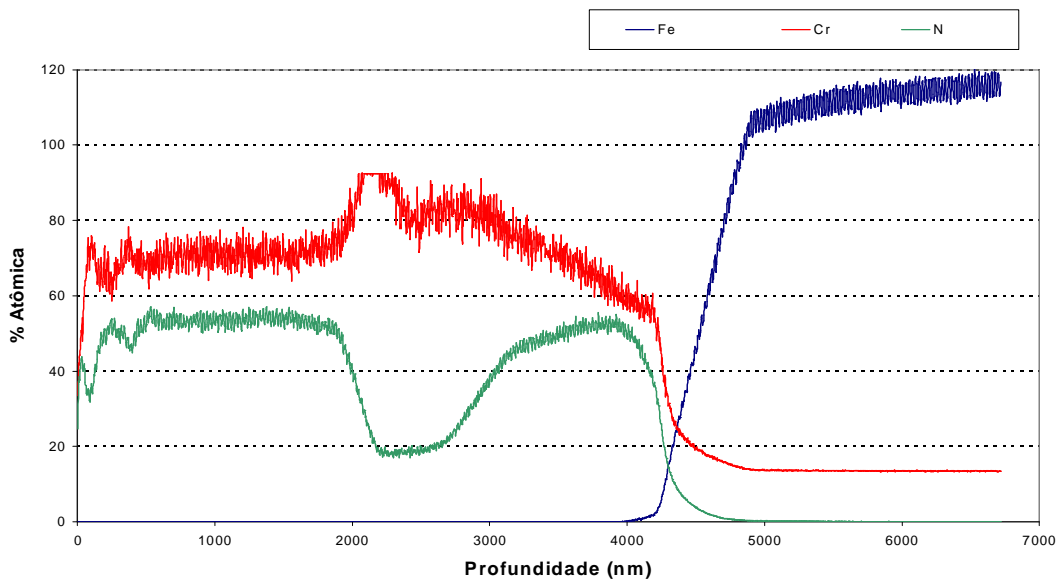


Figura 5.6- - Variação da composição com a profundidade para o duplex de Cr-N.

De acordo com as curvas obtidas, ambos os conjugados apresentaram mudança na variação das quantidades de cromo e nitrogênio presentes no filme. Esta variação ocorreu, aproximadamente, na metade da espessura do filme, que é em torno de  $5\mu\text{m}$ . Este fato resulta provavelmente do processo de deposição de ambos os conjugados, que foi realizado em duas etapas ou duas “corridas”. Este fato observado evidencia recobrimentos não uniformes estruturalmente, o que pode afetar as propriedades dos conjugados. A presença da fase metálica Cr- $\alpha$  em ambos os conjugados (Figuras 5.3 e 5.4) pode estar associada a esta região de ruptura de composição química, que corresponde ao menor fluxo ou concentração de nitrogênio, que favorece a formação de Cr- $\alpha$  metálico (vide Figura 3.9) (REBHOLZ, 1999).

O maior parâmetro de rede obtido para a fase Cr- $\alpha$  (em ambos os filmes), em relação ao valor da Ficha Padrão, pode ser atribuído ao nitrogênio em solução sólida nesta fase.

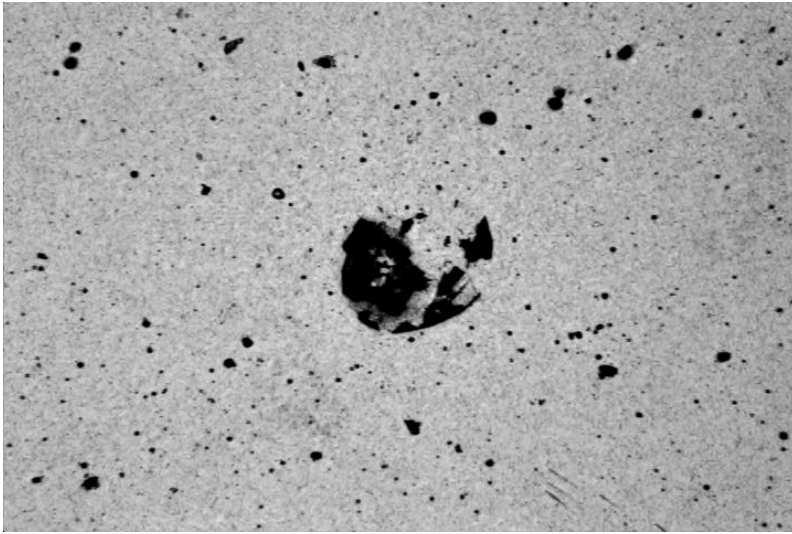
As concentrações de cromo e nitrogênio permaneceram mais altas para profundidades inferiores a  $5\mu\text{m}$ , que correspondem ao filme. Em profundidades próximas à interface filme-substrato, observa-se diminuição das concentrações de cromo e nitrogênio em ambos os conjugados. Isso evidencia a menor quantidade de cromo no aço H13 em comparação

com o filme de Cr-N. O surgimento de ferro a profundidades em torno de 5 $\mu$ m para os dois sistemas, evidencia a transição do filme para o substrato.

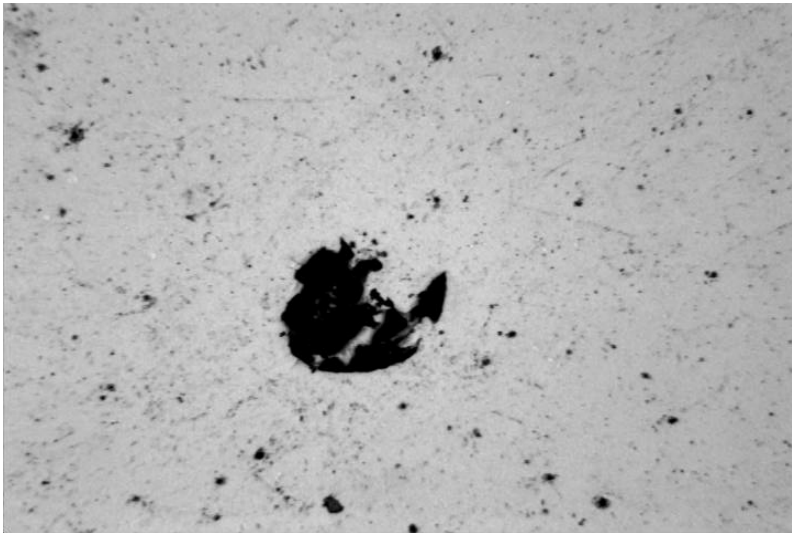
De acordo com a razão entre Cr e N de cada filme (obtida através das Figuras 5.5 e 5.6), estimou-se a composição química média do filme de Cr-N para os conjugados. O filme do conjugado monocamada de Cr-N apresentou composição química média igual a CrN (razão média Cr/N =1). O filme do conjugado duplex de Cr-N apresentou composição química média igual a CrN<sub>0,72</sub> (razão média Cr/N =1,38). Este resultado indica que o conjugado duplex de Cr-N estudado é mais rico em cromo, fator que deve ser considerado na diferenciação da resistência à corrosão dos conjugados. Assim, a análise de GDOES evidenciou diferentes reatividades químicas entre os conjugados estudados, em virtude da diferença entre a composição química média dos seus filmes.

### **5.3 Teste de adesão Rockwell C**

As imagens de microscopia óptica, obtidas para os sistemas conjugados, após os carregamentos aplicados, estão ilustradas nas Figuras 5.7 a 5.11.

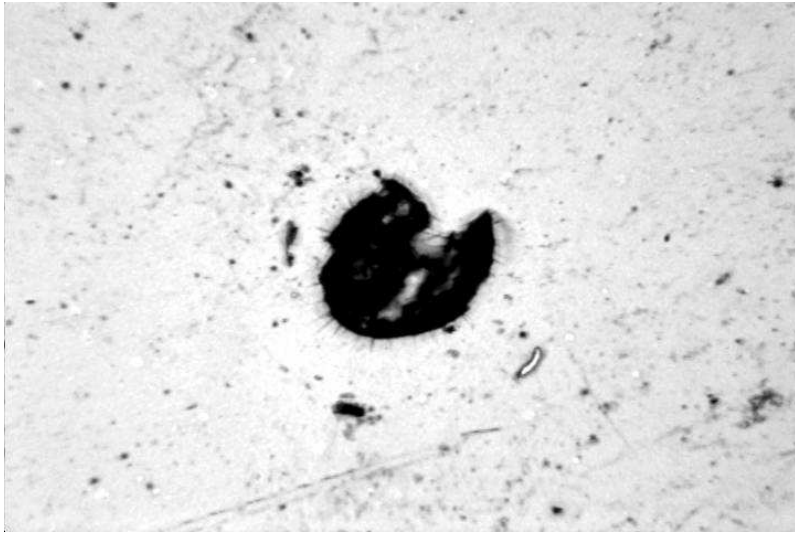


a)

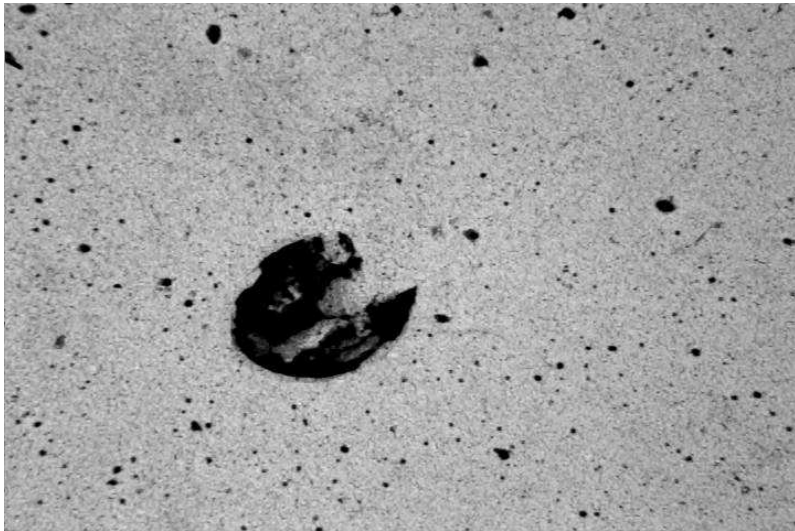


b)

Figura 5.7- Imagens de microscopia óptica obtidas após a carga de 20 kgf de a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N ( 100X).



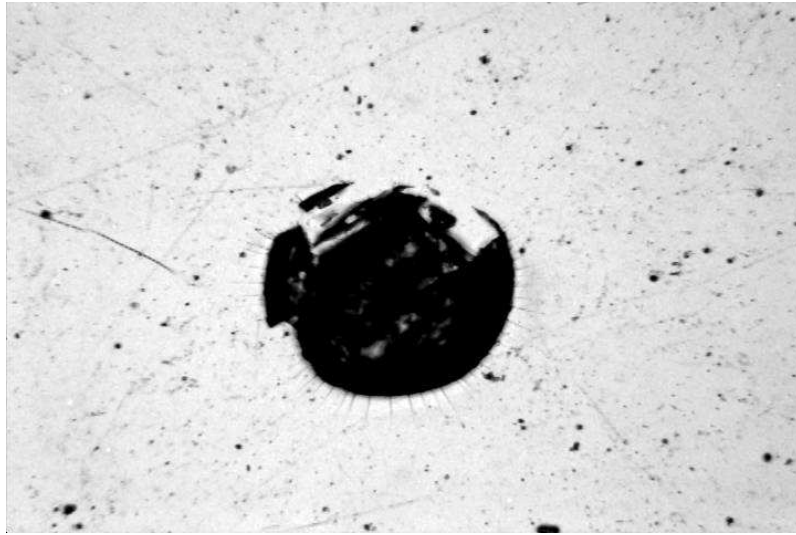
a)



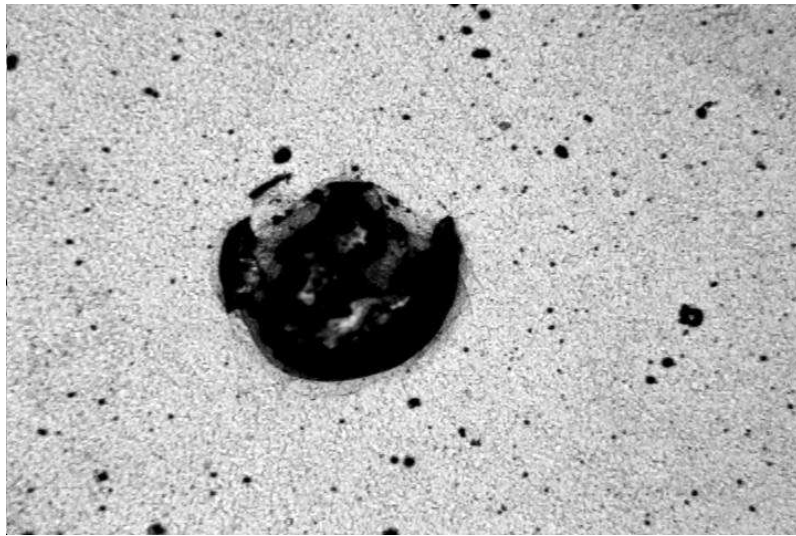
b)

Figura 5.8- Imagens de microscopia óptica obtidas após a carga de 31,25 kgf de a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (100 X).



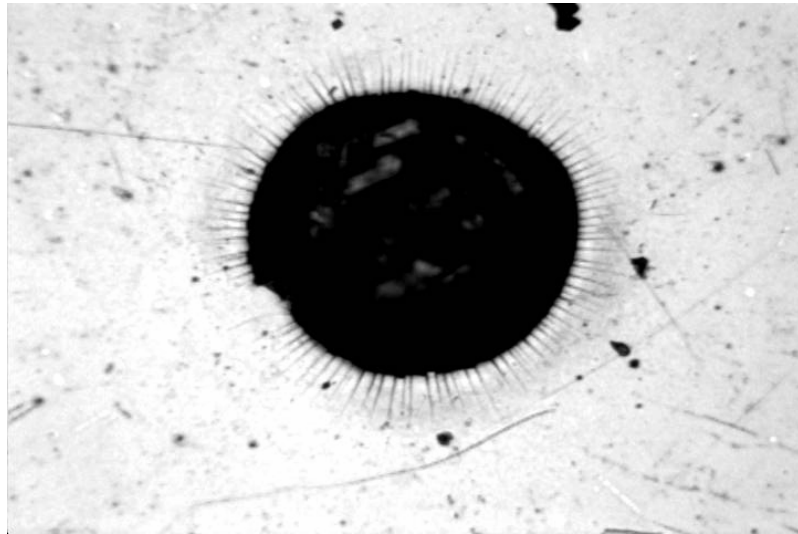


a)

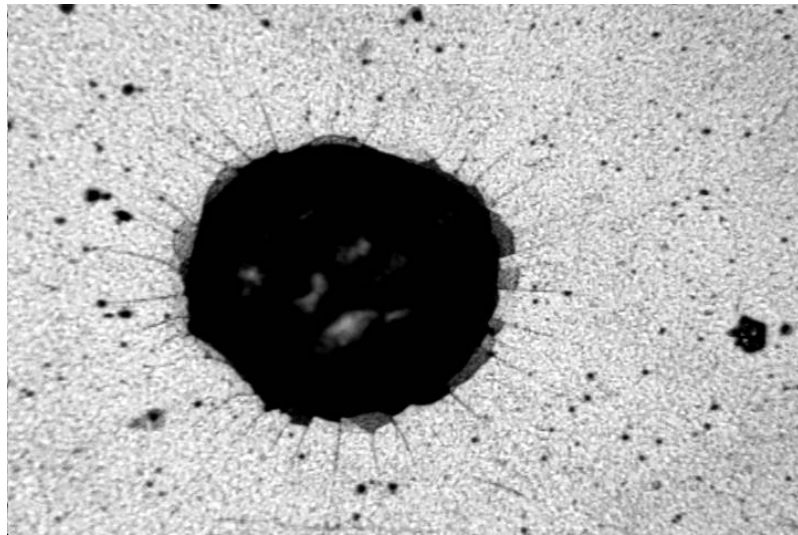


b)

Figura 5.9- Imagens de microscopia óptica após a carga de 62,5 kgf de a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (100 X).

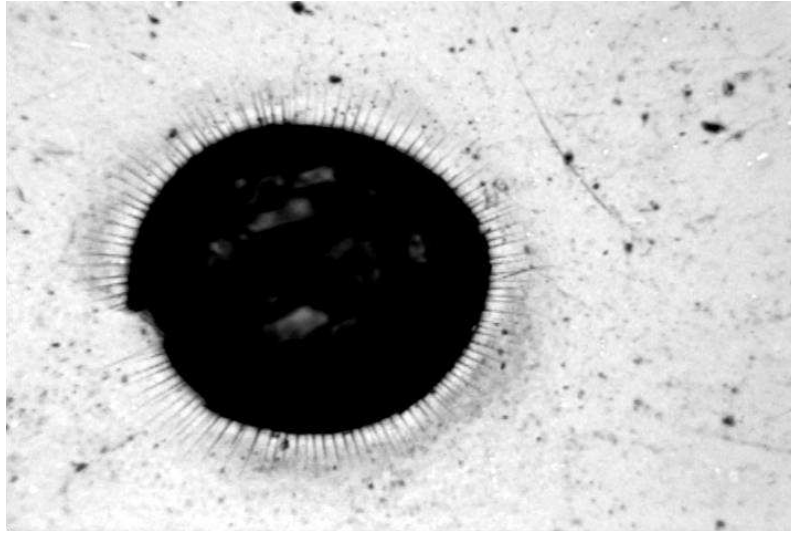


a)

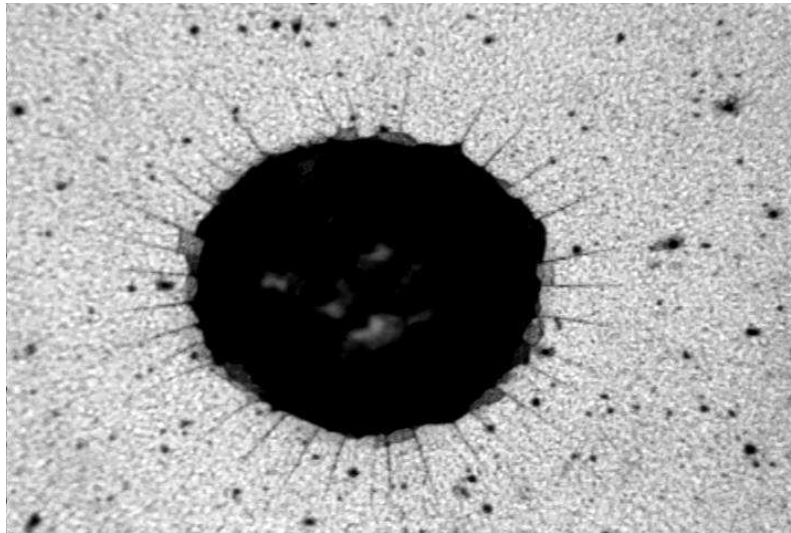


b)

Figura 5.10- Imagens de microscopia óptica obtidas após a carga de 125 kgf de a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (100 X).



a)



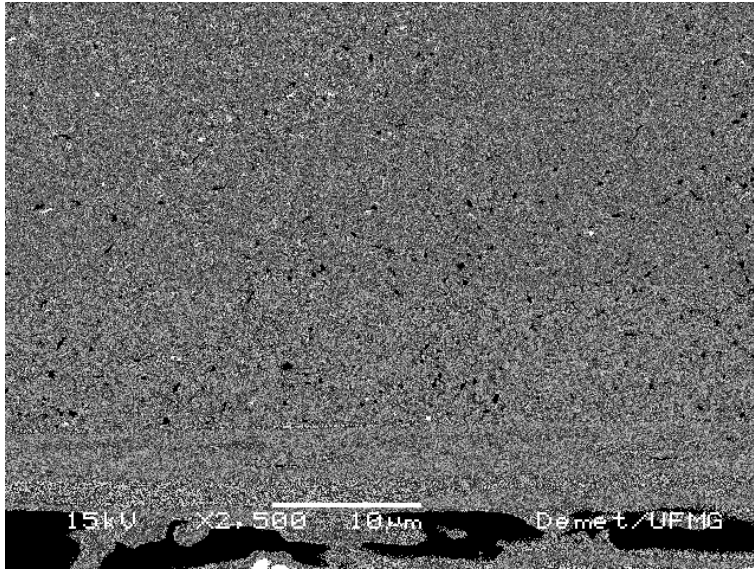
b)

Figura 5.11- Imagens de microscopia óptica obtidas após a carga de 150 kgf de a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (100 X).

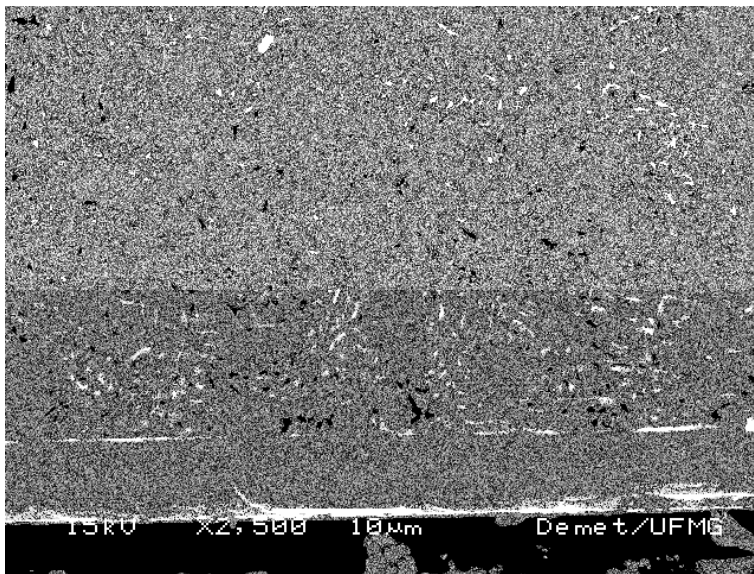
De acordo com as imagens obtidas, observa-se que os filmes de ambos os conjugados monocamada e duplex de Cr-N, apresentaram boa adesão aos substratos. O conjugado monocamada de Cr-N apresentou trincas (iniciou o trincamento) à cargas menores (31,25 Kgf) em comparação com o conjugado duplex de Cr-N (125 Kgf) o que significa que o conjugado duplex de Cr-N apresentou-se mais tenaz. Porém, o conjugado duplex de Cr-N apresentou na carga de 150 Kgf (carga de comparação determinada pela Norma), o destacamento do recobrimento, o que não foi observado no conjugado monocamada de Cr-N. Este fato indica que o filme do conjugado duplex de Cr-N apresentou menor adesão ao substrato que o filme do conjugado monocamada de Cr-N.

#### **5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) antes da corrosão**

As imagens obtidas no MEV das microestruturas dos sistemas conjugados antes da corrosão, estão demonstradas na Figura 5.12.



a)



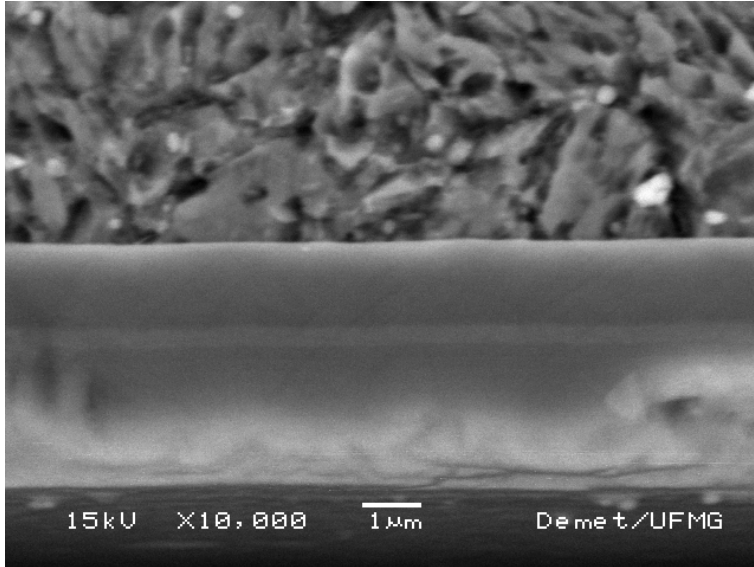
b)

Figura 5.12- Fotomicrografias dos sistemas conjugados antes da corrosão (ataque com Nital a 4%) a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (2500X).

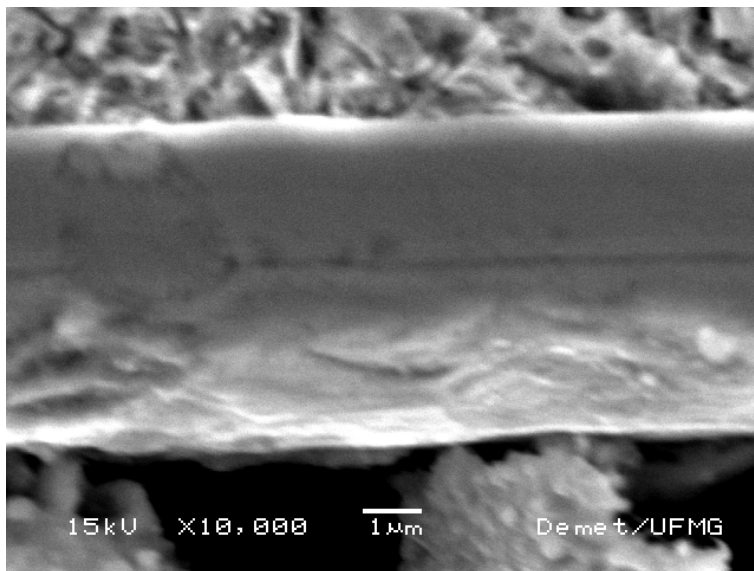
As imagens do MEV obtidas demonstram a presença de carbeto de formato esférico dispersos na matriz ferrítica, sendo típica de um aço ferrítico temperado e revenido. Ressalta-se no conjugado duplex de Cr-N a ausência da *compound layer* (camada branca composta por nitretos de ferro) (O'BRIEN, 1996). Esta análise corrobora análise de difração de raios-X, que não indicou a presença de nitretos de ferro no conjugado duplex de Cr-N. Ressalta-se que o bombardeamento de íons, realizado durante a deposição do filme do conjugado duplex, modificou a superfície do substrato por ocasionar a remoção da camada de nitretos de ferro.

Em ambas as imagens, ressalta-se a presença de carbeto de cromo (parte branca) dispersos na matriz ferrítica (KRAUSS, 1993).

As fotomicrografias dos recobrimentos dos conjugados, com aumento de 10000X, constituem a Figura 5.13.



a)



b)

Figura 5.13- Fotomicrografias dos filmes dos conjugados antes da corrosão (ataque com Nital a 4%) a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (10000X).

A partir das imagens obtidas, foram estimadas as espessuras dos filmes dos conjugados monocamada e duplex de Cr-N, que são em torno de 5  $\mu\text{m}$ . Através das imagens obtidas, observa-se a existência de uma interface nas proximidades do meio dos filmes dos dois conjugados, que resulta do fato da deposição do filme ter ocorrido em duas etapas ou “corridas”. Este resultado corrobora o resultado obtido na análise de GDOES, que indica uma ruptura na composição química em torno da metade dos recobrimentos dos conjugados (Figuras 5.5 e 5.6).

### 5.5 Testes de corrosão

As curvas de estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) obtidas para os quatro sistemas estudados, são ilustradas na Figura 5.14.

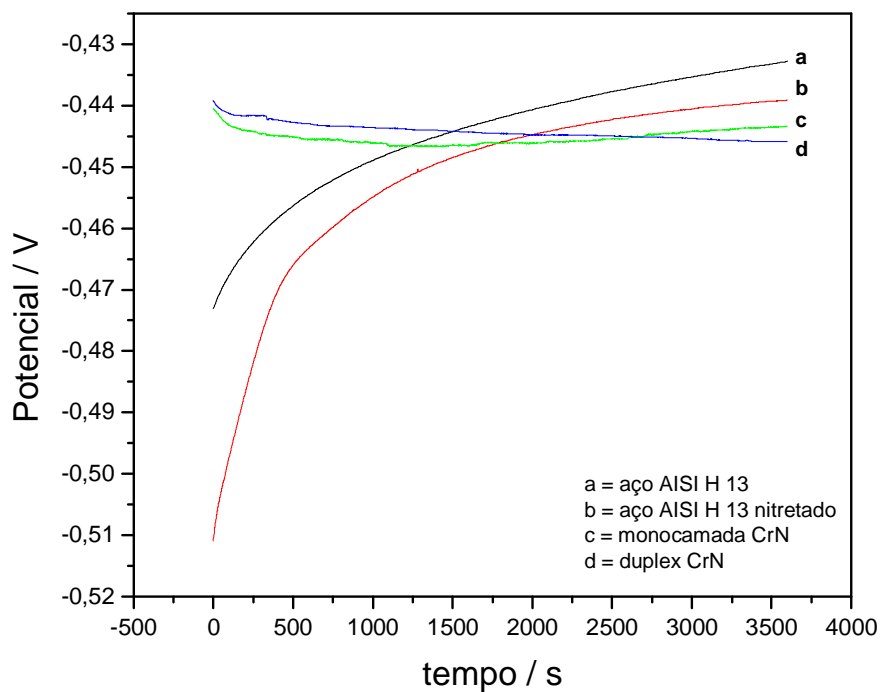


Figura 5.14- Curvas de estabilização do OCP em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N.



De acordo com as curvas obtidas, observa-se que ambos os sistemas apresentaram potenciais de circuito aberto mais negativos que o potencial do eletrodo de calomelano saturado (0 V), durante o tempo de estabilização do OCP ou tempo de imersão. Os potenciais de circuito aberto de ambos os conjugados decresceram com o tempo, sendo que o potenciais de circuito aberto dos sistemas-aço aumentaram durante o tempo de imersão. Assim, os sistemas-aço estudados apresentaram um comportamento diferente em comparação com os conjugados, em relação à variação do potencial de corrosão livre com o tempo de imersão (DONG, 1997).

Ressalta-se que os conjugados apresentaram valores de OCP um pouco mais negativos que os sistemas-aço (valores muito próximos de potencial), evidenciando durante a imersão o comportamento não catódico dos filmes dos conjugados em relação ao substrato (CREUS, 2000).

Esta comparação pode ser realizada diretamente entre o aço H13 e o conjugado monocamada de Cr-N, pois o aço H13 estudado corresponde ao substrato do filme do conjugado monocamada de Cr-N. Ressalta-se que nenhum dos sistemas-aço estudados corresponde ao substrato do filme do conjugado duplex de Cr-N, pois durante a produção do conjugado duplex de Cr-N, foi retirada a *compound layer* após a nitretação do aço para a posterior deposição de um filme de Cr-N com boa adesão.

Os valores do parâmetro  $R_p$ , obtidos através da polarização linear, estão indicados através da Tabela V.3.

Tabela V.3- Resistências de polarização através do método de Polarização Linear.

Sistemas	Rp (Ohm)
aço AISI H13	$8,593 \times 10^{-3}$
aço AISI H13 nitretado	$3,228 \times 10^{-3}$
monocamada Cr-N	$7,751 \times 10^0$
duplex Cr-N	$2,860 \times 10^0$

Os valores de Rp obtidos através da polarização linear, evidenciam que os sistemas conjugados apresentaram a resistência à polarização (indicativo da resistência à corrosão), consideravelmente maior do que os substratos. Dentre os sistemas-aço (aço H13 e aço H13 nitretado) analisados, o aço nitretado apresentou a menor resistência à polarização (menor resistência à corrosão), que foi aproximadamente três vezes menor que a resistência à polarização do aço. Comparando os sistema conjugados, observa-se que o conjugado monocamada de Cr-N apresentou uma resistência à polarização praticamente três vezes maior do que o conjugado duplex de Cr-N. O método de polarização linear, através do cálculo mais preciso do valor de Rp, possibilitou a diferenciação das resistências à corrosão dos sistemas, quanto ao parâmetro Rp.

Os valores dos potenciais de corrosão, obtidos através da Análise de Tafel realizada após o teste de Polarização Linear, estão indicados na Tabela V.4.

Tabela V.4- Potenciais de corrosão obtidos através do método de Polarização Linear.

Sistemas	$E_{\text{corr}}(\text{V}(\text{SCE}))$
aço AISI H13	-0,431
aço AISI H13 nitretado	-0,438
monocamada Cr-N	-0,438
duplex Cr-N	-0,444

Os valores muito próximos dos potenciais de corrosão obtidos através da Análise de Tafel após o teste de Polarização Linear, evidenciam uma semelhante tendência termodinâmica dos sistemas estudados em relação à corrosão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N aerado (NATALIE, 1997; LEIDHEISER, 1997).

Os testes potenciodinâmicos dos sistemas-aço foram realizados a uma faixa menor de potencial do que a faixa estabelecida, devido ao *overload* ocorrido no aparelho. O *overload* corresponde a um excesso de densidade de corrente, que ocorreu nos sistemas-aço a uma pequena faixa de potencial aplicada, o que impossibilitou a continuação da varredura de potencial até o valor máximo de potencial estabelecido (1,2V).

Para o aço AISI H13, o *overload* do aparelho ocorreu em 0,5V e para o aço AISI H13 nitretado, houve *overload* em 0,082V. Esses potenciais correspondem ao potencial máximo aplicado nos sistemas-aço. O excesso de densidade de corrente ocorrido com os sistemas-aço pode evidenciar que ambos apresentaram altas taxas de corrosão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N aerado, o que não ocorreu com os conjugados. O fato do aço H13 nitretado ter apresentado *overload* em um potencial menor que o do aço H13, é um indício da menor resistência à corrosão do aço nitretado em estudo em relação ao aço, o que confirma o resultado do teste de polarização linear.

O excesso de densidade de corrente ou a alta taxa de corrosão observada para os sistemas-aço estudados pode estar associado ao fato de meio corrosivo estar aerado (conter oxigênio

dissolvido), pois a aeração do meio geralmente aumenta a taxa de corrosão de metais e ligas (SPROWLS, 1987).

As curvas de polarização potenciodinâmica dos sistemas estudados à menor faixa de potencial aplicada, estão ilustradas na Figura 5.15. Esta faixa de potencial corresponde a – 0,668V a 1,2V para os conjugados; -0,668V a 0,5V para o aço AISI H13 e -0,668V a 0,082V para o aço AISI H13 nitretado.

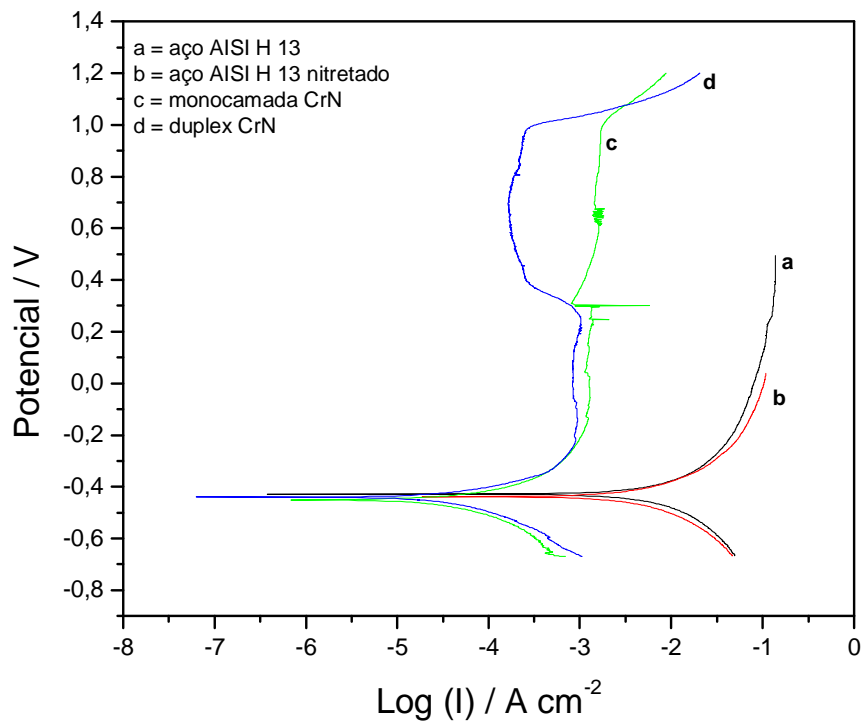


Figura 5.15- Curvas de Polarização Potenciodinâmica dos sistemas estudados em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N.

As curvas potenciodinâmicas obtidas para os sistemas conjugados apresentaram quatro regiões distintas. Na primeira região, a densidade de corrente diminuiu com o potencial aplicado até atingir o seu potencial de corrosão, ou seja, a amostra comportou-se como

catodo (região catódica). Na segunda região, a densidade de corrente (taxa de dissolução do material) aumentou exponencialmente com o potencial, o que corresponde à dissolução anódica da amostra (nesta região, foi iniciada a corrosão). Na terceira região, a densidade de corrente permaneceu aproximadamente constante com o aumento do potencial, o que corresponde à região de passivação. Finalmente, a região transpassiva iniciou no potencial denominado potencial crítico, em que houve fratura do filme e nucleação dos pites de corrosão. A corrosão localizada (por pites), ao atingir o substrato, acarretou aumento da taxa de dissolução anódica, ou seja, a densidade de corrente passou a aumentar com o potencial aplicado. Assim, os conjugados apresentaram o comportamento de um metal passivo (ARAÚJO, 1999).

Comparando as curvas potenciodinâmicas dos sistemas estudados, observa-se que aço H13 e aço H13 nitretado, apresentaram densidades de corrente maiores do que os conjugados, para o mesmo potencial aplicado. Sendo assim, os sistemas-aço obtiveram maior dissolução anódica, ou seja, corroeram mais rapidamente que os sistemas conjugados.

Através das curvas obtidas, observa-se densidades de corrente bem próximas entre os dois aços e entre os dois sistemas conjugados. Este fato impossibilitou diferenciar a cinética da corrosão eletroquímica entre os conjugados e entre os sistemas-aço, através das curvas potenciodinâmicas obtidas.

Utilizando a análise de Tafel nas curvas potenciodinâmicas, foram calculados os parâmetros de corrosão eletroquímica dos sistemas, que estão contidos na Tabela V.5.

Ressalta-se que na Tabela V.5 estão os parâmetros de corrosão dos quatro sistemas, calculados à menor faixa de potencial aplicada (-0,668V a 1,2V para os conjugados; -0,668V a 0,5V para o aço AISI H13 e -0,668V a 0,082V para o aço AISI H13 nitretado).

Tabela V.5 – Parâmetros de corrosão obtidos através do Teste Potenciodinâmico.

Sistemas	$E_{\text{corr}}$ (V(SCE))	$I_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Rp (Ohm)
aço AISI H13	-0,430	$2,592 \times 10^{-4}$	$5,232 \times 10^{-2}$
aço AISI H13 nitretado	-0,438	$3,347 \times 10^{-4}$	$4,818 \times 10^{-2}$
monocamada Cr-N	-0,438	$9,713 \times 10^{-6}$	$6,849 \times 10^1$
duplex Cr-N	-0,447	$2,915 \times 10^{-5}$	$1,752 \times 10^1$

A diferença desprezível entre os valores dos potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) calculados a partir do teste potenciodinâmico, evidencia que os sistemas apresentaram uma semelhante tendência termodinâmica à corrosão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N aerado. Porém, em relação aos parâmetros cinéticos calculados, observa-se que os sistemas-aço apresentaram densidades de corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) consideravelmente maiores que os conjugados, o que implica em maiores taxas de corrosão para o aço H13 e aço H13 nitretado. Portanto, este resultado indica que os sistemas-aço apresentaram uma maior perda de massa ou ataque localizado mais intenso que os conjugados, devido a proteção do filme de Cr-N. Os valores de resistência de polarização (Rp) encontrados confirmam o comportamento da  $I_{\text{corr}}$ , pois os Rp dos sistemas-aço foram bem menores que os valores de Rp dos conjugados, evidenciando a menor resistência à corrosão dos sistemas-aço.

Comparando os parâmetros cinéticos calculados entre os sistemas-aço, observa-se que o aço H13 nitretado apresentou densidade de corrente de corrosão um pouco maior que o aço H13, o que é confirmado pelo fato do valor de Rp do aço nitretado ser um pouco menor. Este resultado não permite diferenciar o comportamento dos sistemas-aço quanto à corrosão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N aerado.

Em relação aos parâmetros cinéticos dos conjugados, ressalta-se que o conjugado monocamada Cr-N apresentou densidade de corrente de corrosão significativamente menor que o conjugado duplex Cr-N ( $9,713 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> para o monocamada e  $2,915 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> para o duplex). A resistência de polarização do conjugado monocamada de Cr-N foi consideravelmente maior que a do conjugado duplex de Cr-N ( $6,849 \times 10^1$  Ohm para o

monocamada e  $1,752 \times 10^{-1}$  Ohm para o duplex). Assim, o conjugado monocamada de Cr-N apresentou menor taxa de corrosão (perda de massa e penetração do ataque localizado), em comparação com o conjugado duplex de Cr-N.

Ressalta-se que foram realizadas comparações entre os parâmetros eletroquímicos dos conjugados e dos sistemas-aço, apesar da faixa de potencial aplicada nos substratos ter sido menor que a aplicada nos conjugados. O cálculo destes parâmetros através da Análise de Tafel, ocorreu aproximadamente na mesma região (próximo ao potencial de corrosão) para todos os sistemas, o que valida a comparação.

Os parâmetros de corrosão obtidos para os conjugados submetidos ao menor intervalo de potencial (-0,668V a 1,2V) correspondem à média dos parâmetros dos três testes potenciodinâmicos realizados com os conjugados nesta faixa de potencial.

As curvas potenciodinâmicas obtidas para os conjugados, polarizados em uma maior faixa de potencial (-0,668V a 1,8V), estão ilustradas na Figura 5.16.

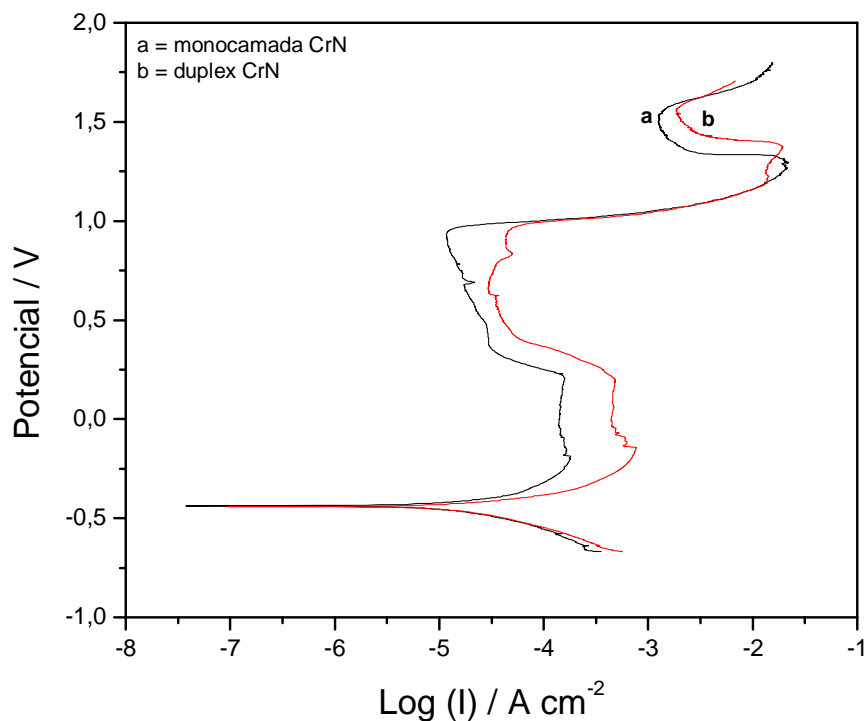


Figura 5.16- Curvas de Polarização Potenciodinâmica dos conjugados à maior faixa de potencial aplicada, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N.

As curvas obtidas para a maior faixa de potencial aplicada evidenciam que os conjugados apresentaram um comportamento muito próximo entre si, em relação ao aumento da densidade de corrente com o potencial aplicado. O conjugado duplex de Cr-N iniciou a passivação a uma densidade de corrente superior ao conjugado monocamada de Cr-N ( $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  para o duplex e  $1,6 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  para o monocamada), que corresponde à densidade de corrente crítica de corrosão. Isto significa que o conjugado duplex de Cr-N corroeu mais anodicamente antes de passivar, em comparação com o conjugado monocamada de Cr-N (ARAÚJO, 1999).



Os parâmetros de corrosão obtidos através da Análise de Tafel nas curvas potenciodinâmicas dos conjugados (maior faixa de potencial aplicada), são mostrados através da Tabela V.6.

Tabela V.6- Parâmetros de corrosão dos conjugados à maior faixa de potencial aplicada.

Sistemas	$E_{\text{corr}}$ (V(SCE))	$I_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Rp (Ohm)
monocamada Cr-N	-0,437	$6,674 \times 10^{-6}$	$6,058 \times 10^1$
duplex Cr-N	-0,440	$8,088 \times 10^{-6}$	$4,155 \times 10^1$

Os parâmetros de corrosão obtidos para o maior intervalo de potencial, confirmam a semelhante tendência termodinâmica da corrosão dos conjugados, resultante da proximidade entre os valores de  $E_{\text{corr}}$  encontrados. O conjugado duplex de Cr-N apresentou  $I_{\text{corr}}$  um pouco superior à  $I_{\text{corr}}$  do conjugado monocamada de Cr-N, além do Rp um pouco menor.

A não diferenciação significativa entre os parâmetros dos conjugados (maior faixa de potencial) e entre os dos sistemas-aço, corrobora o fato do teste potenciodinâmico não produzir dados com precisão no cálculo dos parâmetros de corrosão, devido à alta faixa de potencial aplicada ao sistema (alta perturbação). Por outro lado, os resultados do teste de polarização linear, realizados em uma baixa polarização, foram capazes de distinguir melhor o comportamento dos sistemas estudados (SCULLY, 1997).

## 5.6 Cálculo da porosidade dos filmes

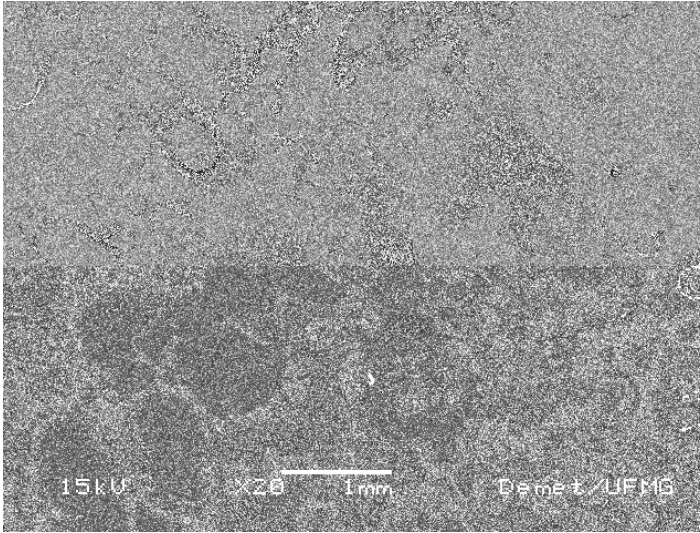
De acordo com os valores dos potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) obtidos através do teste de polarização linear (Tabela V.4), observa-se que os filmes de ambos os conjugados apresentaram comportamento não catódico em relação ao substrato.

O fato de cada conjugado ter apresentado potencial de corrosão um pouco mais negativo (praticamente igual) ao dos sistemas-aço, inviabilizou o cálculo da porosidade dos filmes a partir dos valores de  $R_p$  calculados, pois este cálculo pressupõe que os filmes sejam catódicos em relação ao seu substrato, ou seja, possuam potenciais de corrosão mais positivos que o substrato. Sendo catódicos em relação ao substrato, os filmes tornam-se eletroquimicamente inertes em potenciais anódicos baixos, implicando no fato da taxa de corrosão do filme ser desprezível em relação à taxa de corrosão do substrato (condição necessária para o cálculo da porosidade do filme através do método de polarização linear) (AROMAA, 1991; CREUS, 2000).

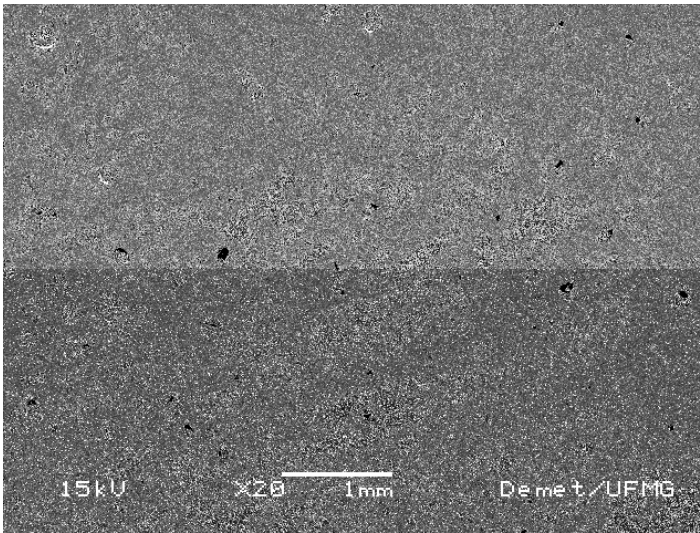
Além disso, como nenhum dos sistemas-aço estudados é estruturalmente similar ao substrato do conjugado duplex de Cr-N, mesmo que este conjugado fosse catódico em relação aos sistemas-aço, o cálculo da porosidade de seu filme seria inviabilizado por este método.

### **5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após a corrosão**

Na Figura 5.17, estão ilustradas as imagens do MEV, obtidas para os sistemas conjugados ao menor intervalo de potencial aplicado.



a)



b)

Figura 5.17- Imagens dos conjugados corroídos à menor faixa de potencial (centro da amostra) a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (20X).

As imagens obtidas após a corrosão (menor faixa de potencial) para os conjugados evidenciam o ataque corrosivo de ambos. Observa-se a existência de riscos igualmente espaçados em ambos os conjugados. Estes riscos resultam do contato entre a ponta do perfilômetro e a amostra, que ocorreu no mesmo sentido de varredura antes e após a corrosão.

Os resultados da análise de EDS em uma região dos conjugados corroídos ao menor intervalo de potencial, estão contidos na Tabela V.7.

Tabela V.7- Concentrações de elementos químicos dos conjugados corroídos à menor faixa de potencial.

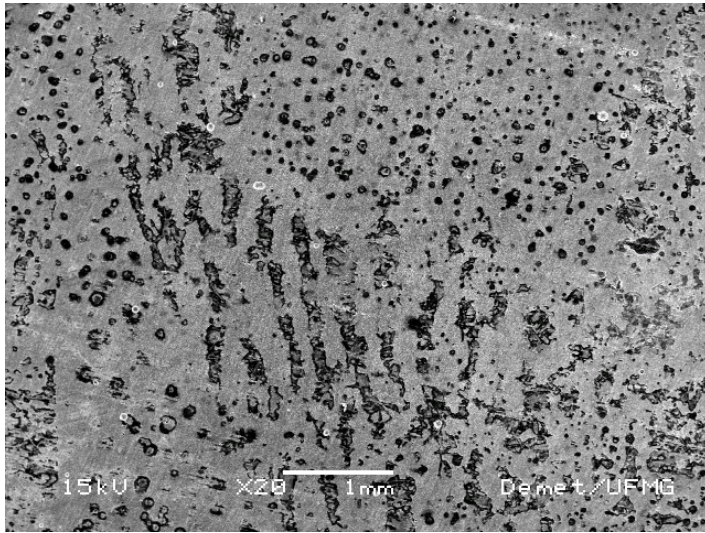
Elemento	Monocamada Cr-N		Duplex Cr-N	
	% peso	% atômica	% peso	% atômica
Fe	52,97	34,41	69,31	61,67
Cr	26,15	18,24	13,88	13,27
O	20,88	47,35	4,44	13,79
N	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	x	x	2,34	1,21
V	x	x	9,68	9,44
Si	x	x	0,35	0,62

A análise de EDS evidencia a detecção de ferro em ambos os conjugados, o que indica a exposição dos substratos dos conjugados, devido ao rompimento do filme passivante. A maior detecção de ferro no conjugado duplex de Cr-N e menor detecção de cromo (presente em maior quantidade no filme), indicam maior dissolução do filme Cr-N deste conjugado em comparação com o conjugado monocamada de Cr-N. Além disso, foi detectada a presença de outros elementos do substrato no conjugado duplex de Cr-N (Mo, V e Si), o que não ocorreu com o conjugado monocamada de Cr-N.

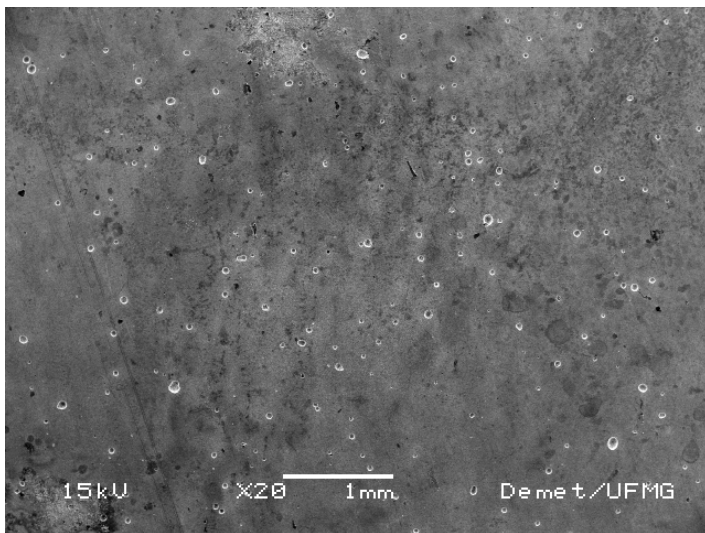
A presença de oxigênio em ambos os conjugados, confirma o mecanismo de corrosão por pites. De acordo com este mecanismo, na interface entre o pite e a superfície adjacente, formam-se íons hidroxila resultantes da reação catódica, que interagem com o produto de corrosão (dissolução anódica). A dissolução de oxigênio pode produzir  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e outros óxidos (FONTANA, 1986).

Ressalta-se a presença consideravelmente maior de oxigênio no conjugado monocamada de Cr-N, que provavelmente pode indicar a formação de um óxido de cromo protetor ou aderente (filme passivante), que pode ter contribuído para a maior resistência à corrosão deste conjugado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N aerado.

A Figura 5.18 ilustra a análise de EDS para os conjugados corroídos à maior faixa de potencial.



a)



b)

Figura 5.18- Imagens dos conjugados corroídos à maior faixa de potencial (centro da amostra) a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N (20X).

As imagens dos conjugados corroídos à maior faixa de potencial evidenciam o aumento do ataque corrosivo com a faixa de potencial aplicada, pois estas imagens são mais escuras que as imagens dos conjugados corroídos ao menor intervalo de potencial.

A Tabela V.8 ilustra a análise de EDS para os conjugados corroídos à maior faixa de potencial.

Tabela V.8 - Concentrações de elementos químicos dos conjugados corroídos à maior faixa de potencial.

Elemento	Monocamada Cr-N		Duplex Cr-N	
	% peso	% atômica	% peso	% atômica
Fe	56,26	36,53	89,84	87,66
Cr	7,42	5,18	5,14	5,38
N	0,00	0,00	0,00	0,00
O	22,35	50,67	0,54	1,85
Mo	9,35	3,54	2,13	1,21
V	3,23	2,30	0,75	0,80
Si	1,39	1,79	1,59	3,09

A análise de EDS em uma região dos conjugados corroídos ao maior intervalo de potencial evidencia uma detecção consideravelmente maior de ferro para o conjugado duplex de Cr-N. Assim, o conjugado duplex de Cr-N apresentou maior exposição de ferro (elemento mais anódico do substrato) nesta região específica da análise de EDS. O cromo, presente em maior quantidade no filme, foi detectado em quantidade um pouco superior na região do conjugado monocamada de Cr-N. O conjugado monocamada de Cr-N apresentou quantidades bem superiores de oxigênio detectado, o que pode evidenciar a formação de um óxido de cromo protetor (aderente), contribuindo para a maior resistência à corrosão deste conjugado em comparação com o conjugado duplex de Cr-N.

Neste intervalo (maior de potencial aplicado), ressalta-se que em ambos os conjugados, foram detectados outros elementos presentes no substrato (Mo, V e Si). A não detecção de nitrogênio em ambos os conjugados sugere que nesta faixa de potencial aplicada, todo o nitrogênio existente no filme de Cr-N provavelmente encontra-se dissolvido na solução corrosiva.

Assim, a análise de EDS, sendo localizada, foi viável para diferenciar a resistência à corrosão dos conjugados corroídos em ambos os intervalos de potencial aplicados. Esta análise demonstrou principalmente, que o conjugado duplex de Cr-N apresentou maior exposição de ferro que o conjugado monocamada de Cr-N, sendo que houve maior quantidade de óxidos aderentes (que permaneceram no conjugado), formados após a corrosão do conjugado monocamada de Cr-N. Provavelmente, a formação mais efetiva de um óxido aderente no conjugado monocamada de Cr-N contribuiu para a sua maior resistência á corrosão em  $H_2SO_4$  1N.

## **5.8 Perfilometria**

### **5.8.1 Textura superficial: antes e após a corrosão**

#### **5.8.1.1 Sistemas-aço**

As imagens topográficas das texturas superficiais dos sistemas-aço antes e após a corrosão (perfil de rugosidade), estão ilustradas nas Figuras 5.19 a 5.22.



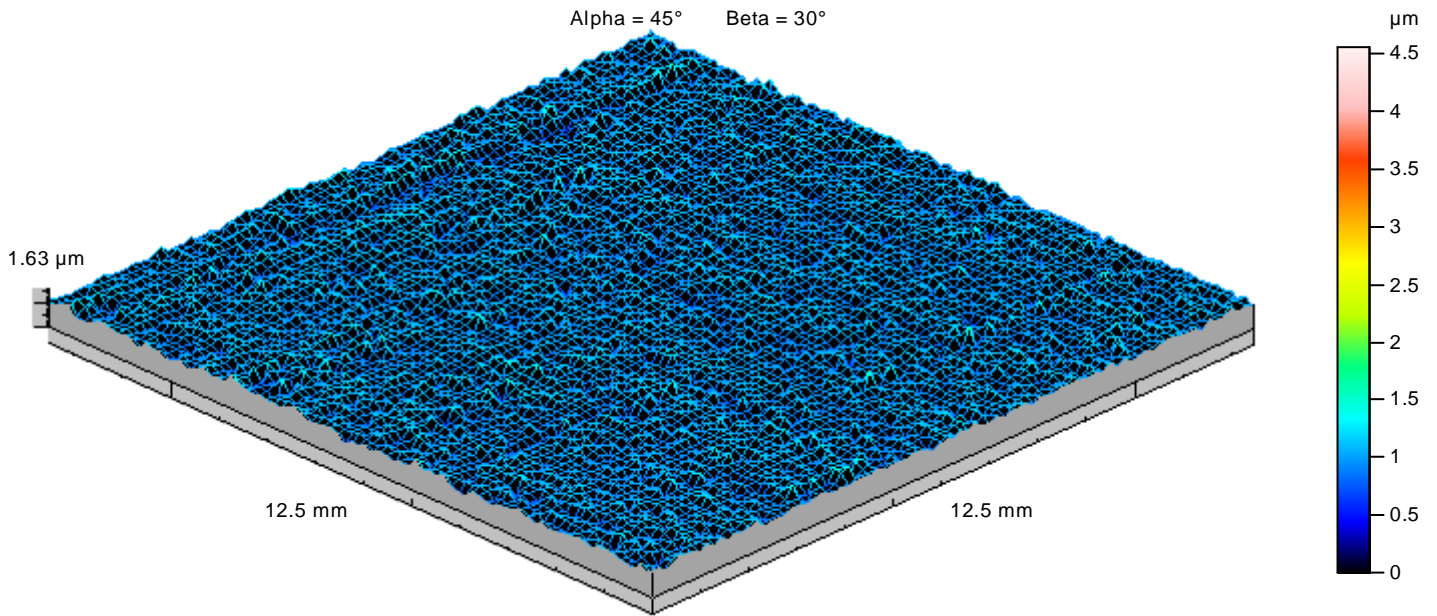


Figura 5.19- Perfil de rugosidade do aço AISI H13 antes da corrosão.

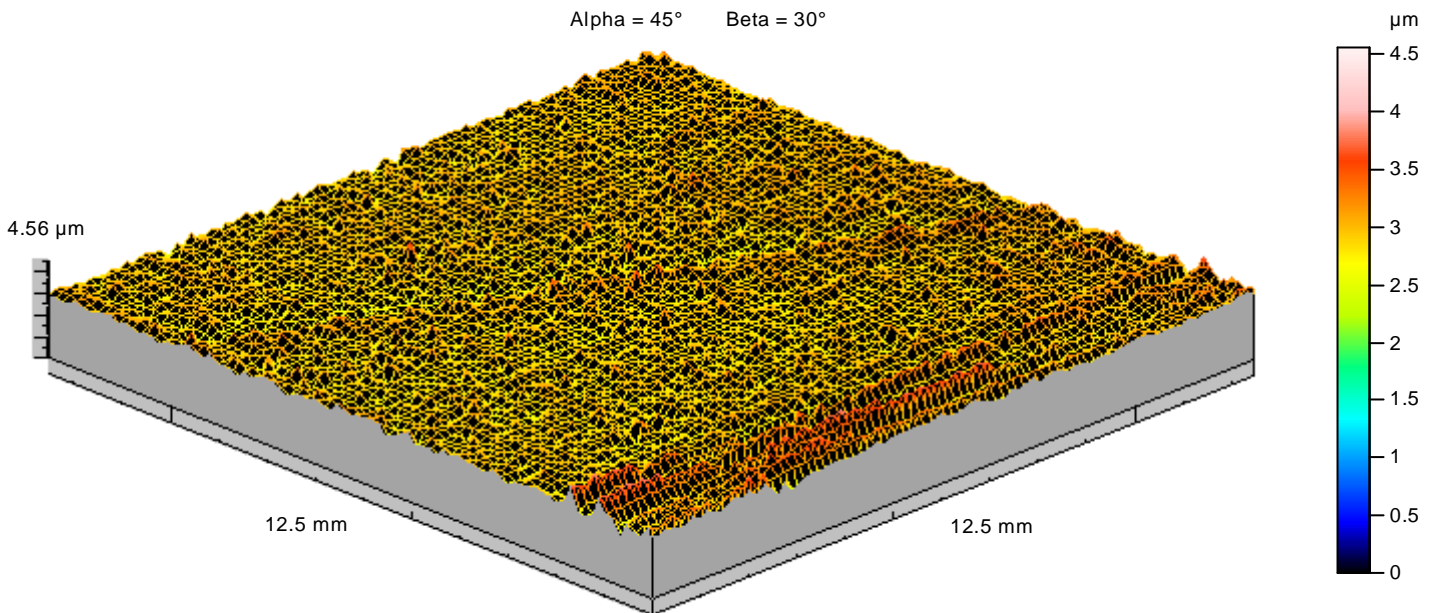


Figura 5.20- Perfil de rugosidade do aço AISI H13 nitretado antes da corrosão.

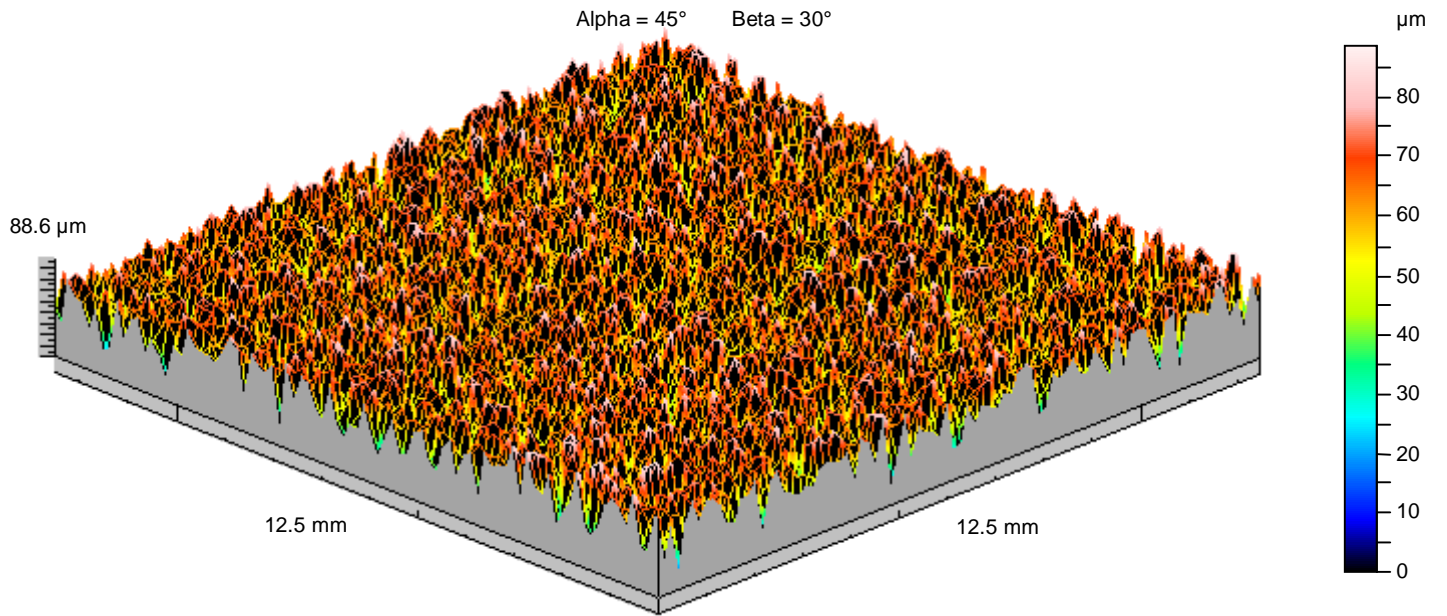


Figura 5.21- Perfil de rugosidade do aço H13 após a corrosão.

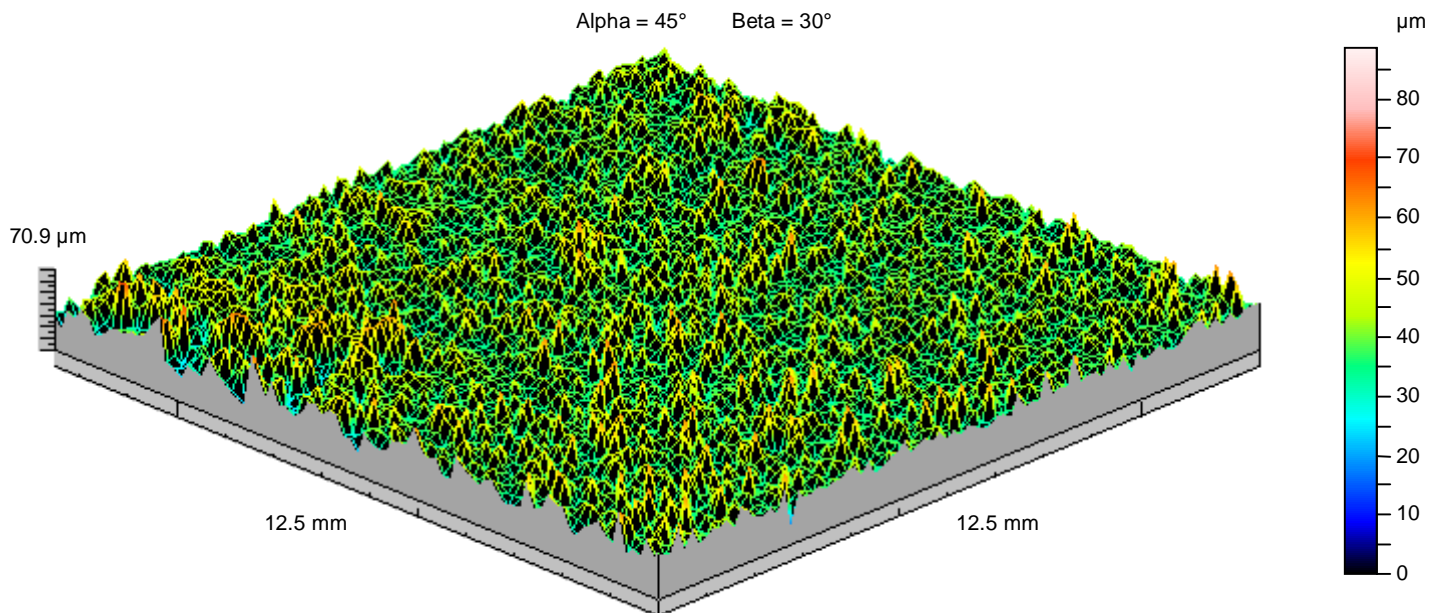


Figura 5.22- Perfil de rugosidade do aço H13 nitretado após a corrosão.

De acordo com as imagens obtidas antes da corrosão, observa-se que o aço AISI H13 nitretado apresentou maior amplitude total do perfil de rugosidade ( $4,56\mu\text{m}$ ), em comparação com o aço AISI H13 ( $1,63\mu\text{m}$ ), o que indica uma variação percentual em torno de 179,75% da amplitude total do perfil de rugosidade do aço H13 devido ao processo de nitretação. Assim, a nitretação do aço H13 aumentou consideravelmente a amplitude total (distância entre o maior pico e o vale mais profundo) do seu perfil de rugosidade.

As imagens dos perfis de rugosidade dos sistemas-aço após a corrosão evidenciam a variação da textura superficial destes sistemas devido à corrosão. O aço H13 apresentou maior variação da amplitude total do perfil (de  $1,63\ \mu\text{m}$  para  $88,6\ \mu\text{m}$ ) que o aço H13 nitretado (de  $4,56\ \mu\text{m}$  para  $70,9\ \mu\text{m}$ ). As variações percentuais das amplitudes totais dos perfis de rugosidade do aço H13 e aço H13 nitretado com a corrosão, foram respectivamente iguais a 5335,58% e 1454,82%. Ressalta-se que o aço H13 foi corroído a uma agressividade bem superior à agressividade do aço H13 nitretado (até 0,5V para o aço H13 e até 0,082 V) para o aço H13 nitretado, o que provavelmente justifica o fato da corrosão do aço H13 ter ocasionado uma variação consideravelmente maior da amplitude total do seu perfil de rugosidade, em comparação com a corrosão do aço H13 nitretado.

#### **5.8.1.2 Sistemas conjugados**

As imagens das texturas superficiais dos perfis de rugosidade dos conjugados estão ilustradas nas Figuras 5.23 a 5.28.

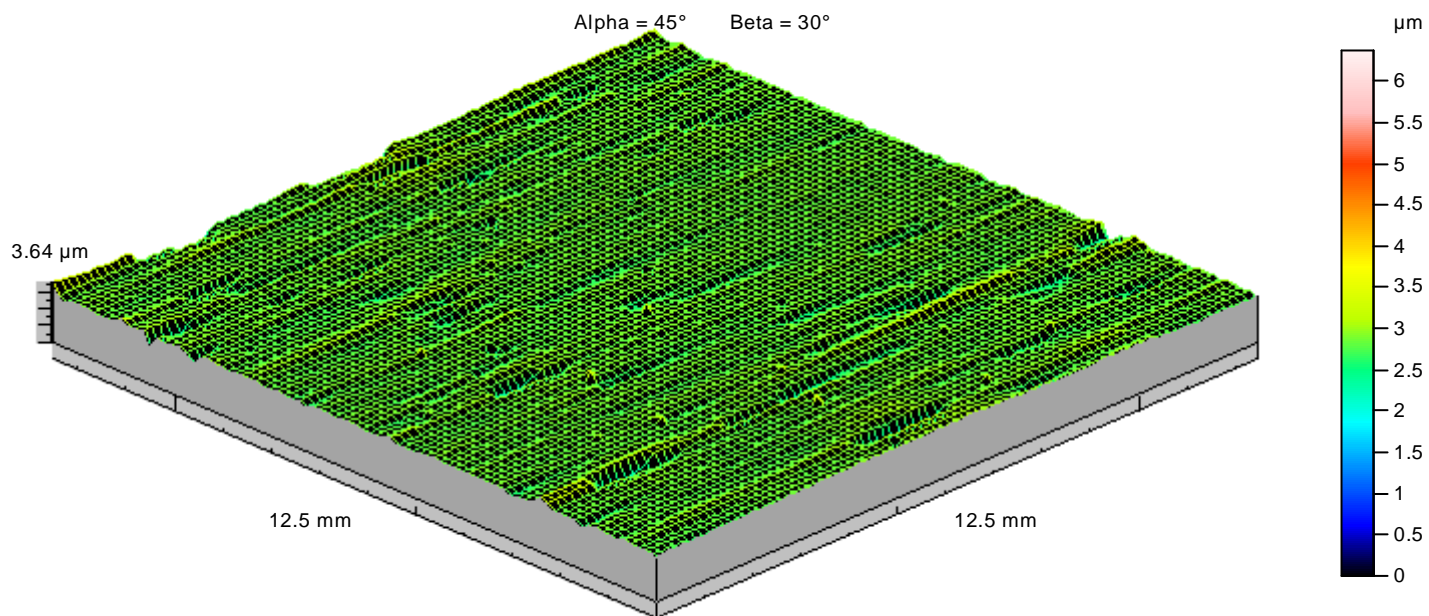


Figura 5.23- Perfil de rugosidade do conjugado monocamada Cr-N antes da corrosão.

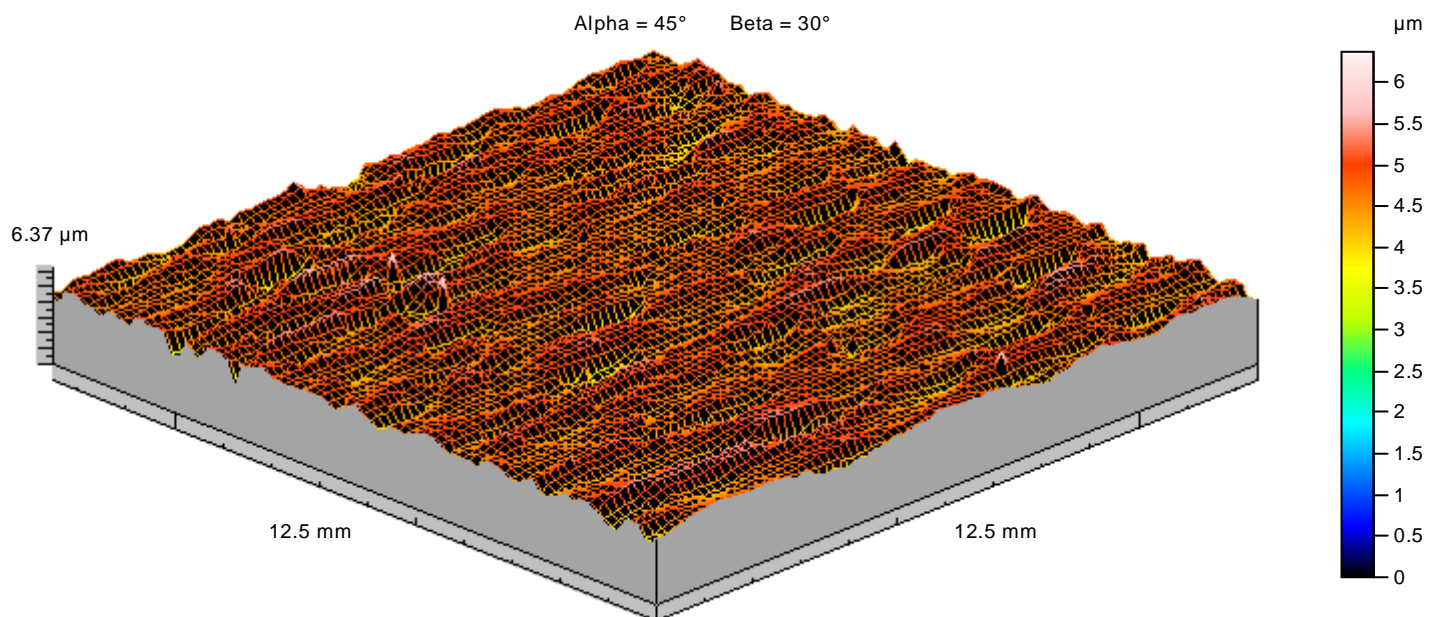


Figura 5.24- Perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N antes da corrosão.

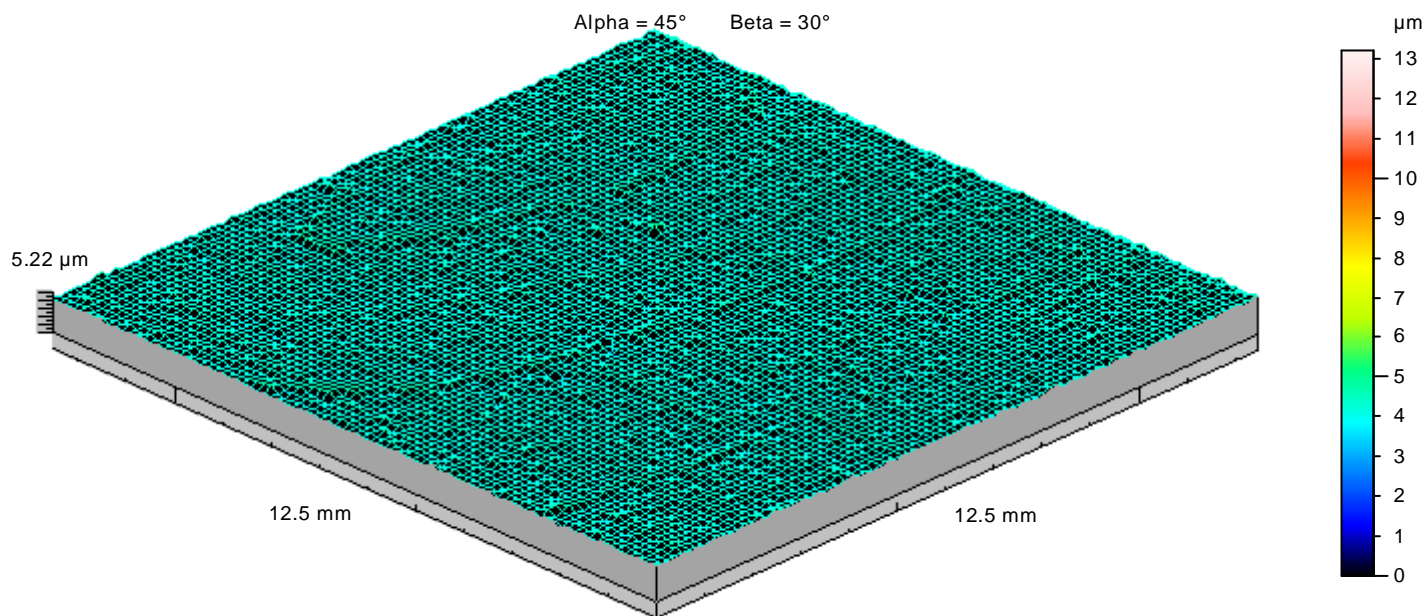


Figura 5.25- Perfil de rugosidade do conjugado monocamada de Cr-N após a corrosão ao menor intervalo de potencial.

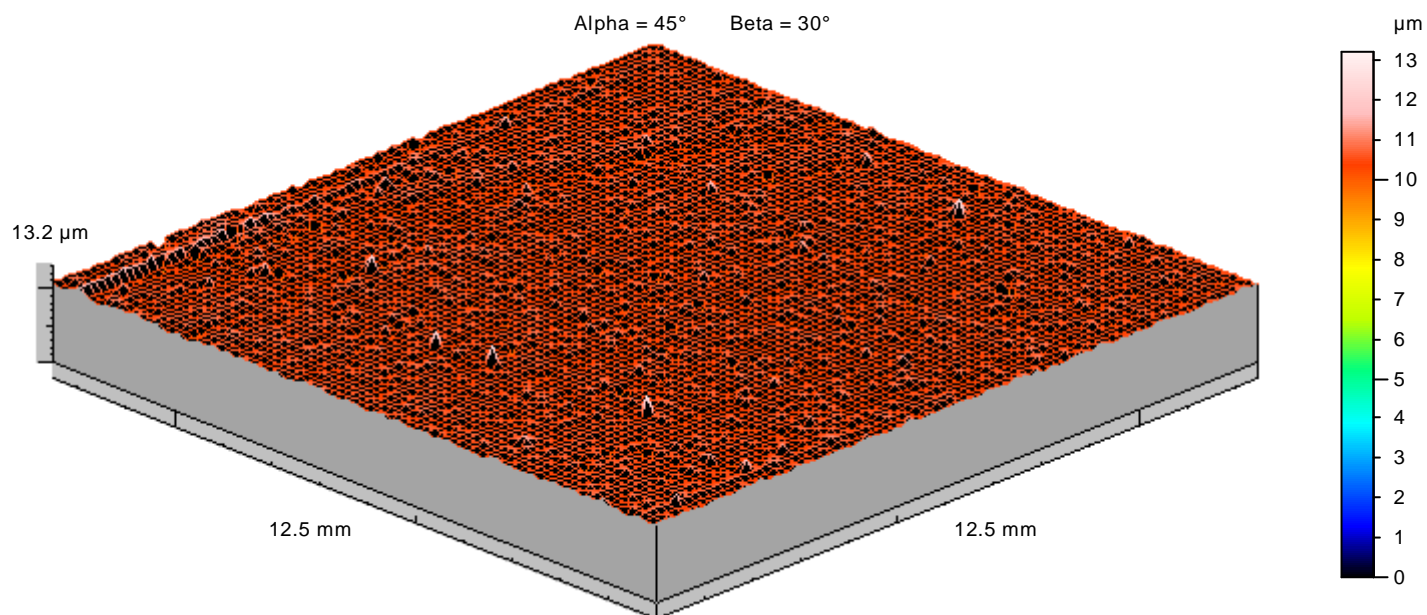


Figura 5.26- Perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N após a corrosão ao menor intervalo de potencial.

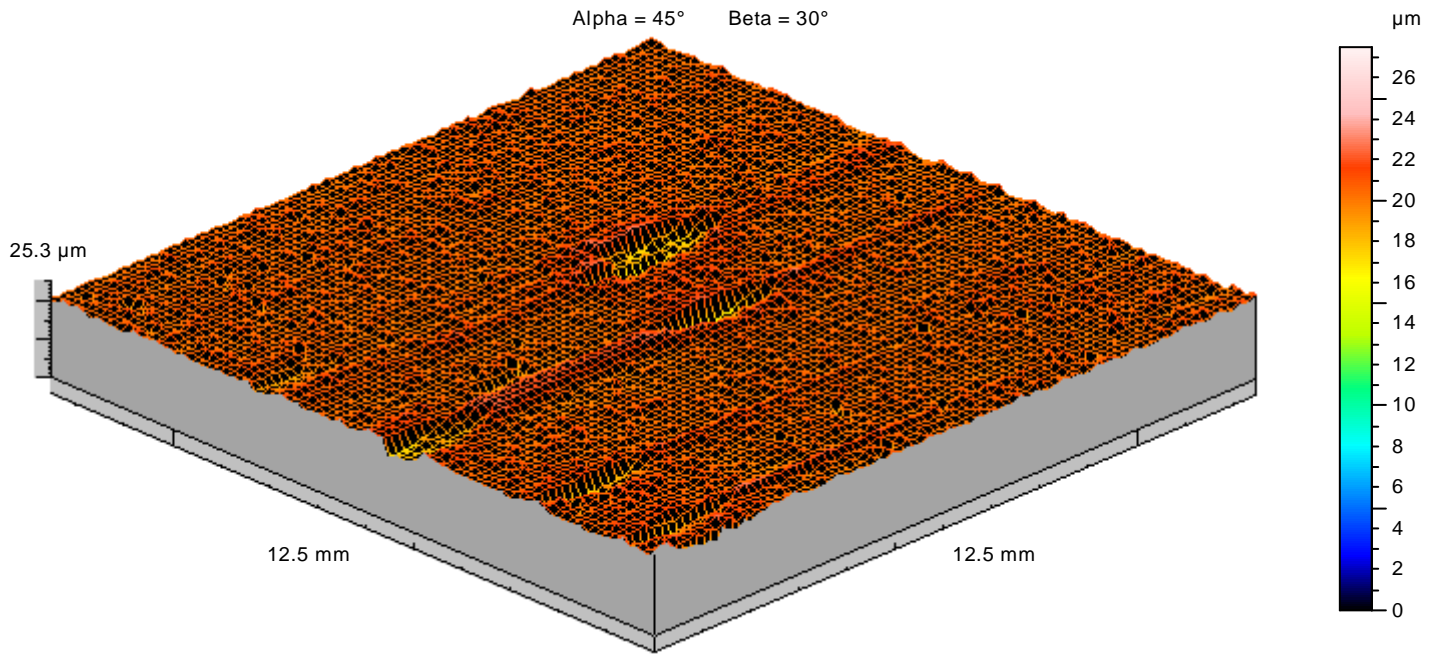


Figura 5.27- Perfil de rugosidade do conjugado monocamada de Cr-N após a corrosão ao maior intervalo de potencial.

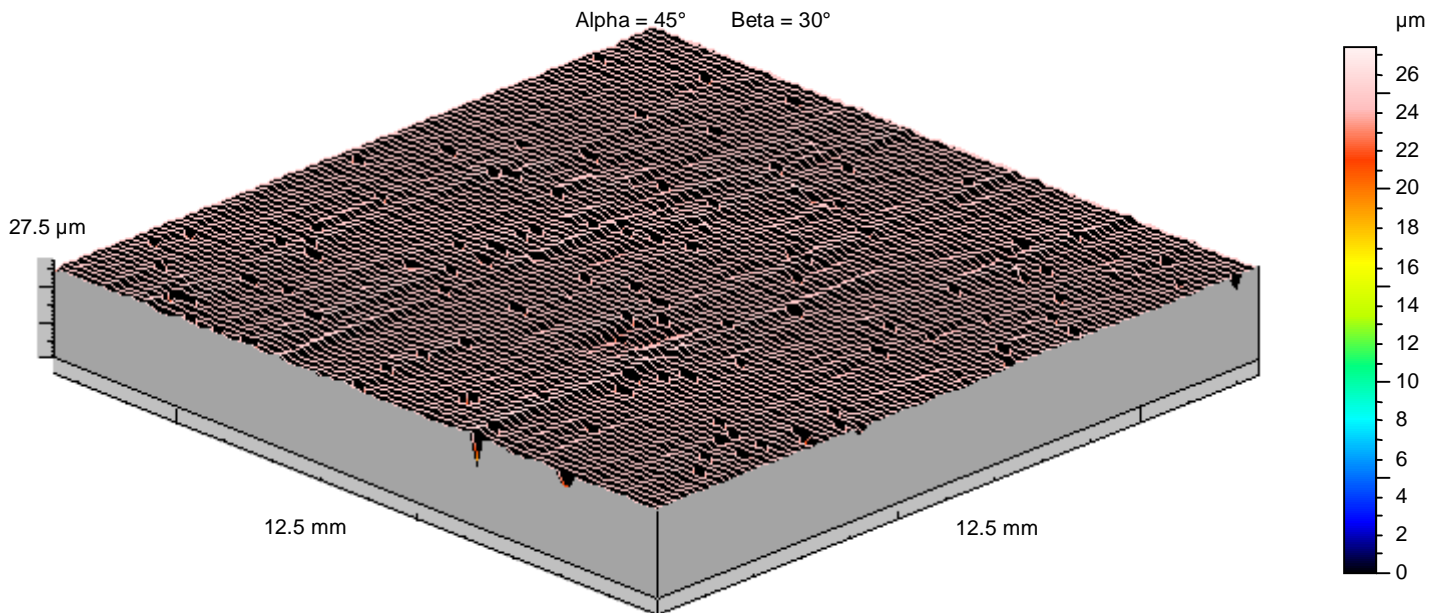


Figura 5.28- Perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N após a corrosão ao maior intervalo de potencial.

De acordo com as imagens dos perfis de rugosidade dos conjugados antes da corrosão (Figuras 5.23 e 5.24), observa-se que a amplitude total do perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N ( $6,37\mu\text{m}$ ) foi consideravelmente superior à do conjugado monocamada de Cr-N ( $3,64\mu\text{m}$ ), sendo a diferença percentual entre ambas igual a 75%. Assim, a nitretação do aço AISI H13 (produção do aço nitretado e revestimento duplex) alterou a sua rugosidade. Este fato foi evidenciado pelo aumento da amplitude do perfil de rugosidade (distância entre o maior pico do perfil e o vale mais profundo), dos sistemas sem nitretação (aço H13 e conjugado monocamada Cr-N) para os sistemas nitretados (aço H13 nitretado e conjugado duplex de Cr-N).

Através dos perfis de rugosidade obtidos para os conjugados após a corrosão à menor faixa de potencial (Figuras 5.25 e 5.26), observa-se a mudança da textura superficial dos sistemas com a corrosão. A amplitude total do perfil de rugosidade do conjugado monocamada de Cr-N variou em torno de 43,4% devido a corrosão no menor intervalo de potencial aplicado. Para o conjugado duplex de Cr-N, a amplitude total do perfil de rugosidade variou em torno de 107,22% com a corrosão nesta faixa de potencial aplicada. Sendo a amplitude total do perfil a distância entre o maior pico e o vale mais profundo, observa-se que a sua variação significativamente maior com a corrosão do conjugado duplex indica a provável nucleação de pites de corrosão com maior profundidade neste conjugado. Esta afirmação considera a variação da profundidade dos vales com a corrosão igual à profundidade dos pites de corrosão.

As imagens dos perfis de rugosidade dos conjugados corroídos ao maior potencial (Figuras 5.27 e 5.28), evidenciam diferentes aspectos dos buracos (pites de corrosão) existentes nos conjugados. O conjugado monocamada de Cr-N apresentou (visivelmente a olho nu) crateras largas e rasas, que nuclearam preferencialmente nas regiões de riscos existentes (nos artefatos de polimento da amostra). As imagens dos perfis de rugosidade dos conjugados corroídos ao maior potencial, evidenciam diferentes aspectos das crateras existentes nos conjugados.

Em relação à variação da amplitude do perfil de rugosidade dos conjugados com a corrosão (maior faixa de potencial), observa-se que a amplitude total do perfil do conjugado monocamada de Cr-N variou em torno de 595,05% (de 3,64 $\mu$ m para 25,3 $\mu$ m), sendo a variação da amplitude total do conjugado duplex de Cr-N em torno de 331,71% (de 6,37 $\mu$ m para 27,5 $\mu$ m).

### **5.8.2 Parâmetros de rugosidade superficial: antes e após a corrosão**

Os parâmetros de rugosidade superficial dos sistemas estudados antes da corrosão estão ilustrados na Tabela V.9.

Para os conjugados monocamada e duplex de Cr-N, foram utilizados os resultados de três amostras de cada conjugado, sendo que quatro amostras de cada conjugado foram varridas antes da corrosão. Assim, foi obtida a média de cada parâmetro de rugosidade superficial para os sistemas conjugados antes da corrosão.



Tabela V.9- Parâmetros do perfil de rugosidade dos sistemas antes da corrosão.

Parâmetro	Aço H13	Aço H13 nitretado	Mono Cr-N	Duplex Cr-N
S <sub>a</sub>	0,0929 μm	0,143 μm	0,0735 μm	0,3205 μm
S <sub>q</sub>	0,124 μm	0,206 μm	0,146 μm	0,462 μm
S <sub>p</sub>	0,614 μm	1,64 μm	1,05 μm	1,88 μm
S <sub>v</sub>	1,02 μm	2,91 μm	2,99 μm	5,11 μm
S <sub>t</sub>	1,63 μm	4,56 μm	4,04 μm	6,99 μm
S <sub>z</sub>	1,61 μm	3,95 μm	3,36 μm	6,52 μm
S <sub>sk</sub>	-0,521	-0,407	-5,765	-1,81
S <sub>ku</sub>	6,21	8,27	70,9	10,58
S <sub>pc</sub>	17 pks/mm <sup>2</sup>	21,9 pks/mm <sup>2</sup>	4,4 pks/mm <sup>2</sup>	2,6 pks/mm <sup>2</sup>
S <sub>k</sub>	0,277 μm	0,339 μm	0,141 μm	0,776 μm
S <sub>pk</sub>	0,124 μm	0,219 μm	0,114 μm	0,34 μm
S <sub>vk</sub>	0,165 μm	0,23 μm	0,25 μm	0,85 μm

Os parâmetros de amplitude do perfil de rugosidade (definidos no Anexo) dos sistemas antes da corrosão, indicam que dentre os sistemas-aço, o aço H13 nitretado apresentou a rugosidade média S<sub>a</sub> (0,143 μm) consideravelmente superior à do aço H13 (0,0929 μm). Em relação aos sistemas conjugados, o conjugado duplex de Cr-N apresentou o valor do parâmetro S<sub>a</sub> (0,3205 μm) significativamente maior que o S<sub>a</sub> do conjugado monocamada de Cr-N (0,0735 μm). Ressalta-se que a diferença existente entre as rugosidades médias do aço AISI H13 e do conjugado monocamada de Cr-N foi desprezível, o que evidencia o fato do aço H13 ser o substrato do conjugado monocamada de Cr-N, além do fato do filme de Cr-N depositado por PAPVD ter mantido a rugosidade média do seu substrato (aço AISI H13). Dentre os sistemas estudados, o conjugado duplex de Cr-N apresentou a maior rugosidade média. Porém, como o parâmetro S<sub>a</sub> (vide Figura A.8 do Anexo) não possibilita a obtenção de informações pontuais do perfil, torna-se necessária a análise de outros parâmetros do perfil de rugosidade para a melhor diferenciação das texturas superficiais dos sistemas.

Em relação ao parâmetro  $S_q$ , observa-se que o aço H13 nitretado apresentou o  $S_q$  significativamente superior ( $0,206 \mu\text{m}$ ) ao  $S_q$  do aço H13 ( $0,124 \mu\text{m}$ ). Assim, dentre os sistemas-aço, o aço H13 nitretado apresentou o maior desvio padrão das alturas do perfil em relação ao plano médio. Em relação aos conjugados, o conjugado duplex de Cr-N apresentou valor do parâmetro  $S_q$  bem maior ( $0,462 \mu\text{m}$ ) que o conjugado monocamada de Cr-N ( $0,146 \mu\text{m}$ ), ou seja, as alturas do perfil do conjugado duplex de Cr-N apresentaram maior desvio padrão em relação ao plano médio. Dentre todos os sistemas estudados, o conjugado duplex de Cr-N apresentou maior desvio das alturas do perfil em relação a um plano médio.

A análise dos parâmetros de rugosidade  $S_a$  e  $S_q$  indica que dentre os sistemas-aço, o aço H13 nitretado apresentou o perfil mais irregular e dentre os sistemas conjugados, o perfil do conjugado duplex de Cr-N foi mais irregular.

O aço H13 nitretado apresentou a altura máxima dos picos (parâmetro  $S_p$ ) significativamente superior ( $1,64 \mu\text{m}$ ) à altura máxima dos picos do aço H13 ( $0,614 \mu\text{m}$ ). Em relação aos conjugados, observa-se uma pequena diferença entre este parâmetro ( $1,88 \mu\text{m}$  para o conjugado duplex de Cr-N e  $1,05 \mu\text{m}$  para o conjugado monocamada de Cr-N).

Em relação à profundidade máxima dos vales, dentre os sistemas-aço, este parâmetro foi bem superior para o aço H13 nitretado, sendo  $2,91 \mu\text{m}$  contra  $1,02 \mu\text{m}$  do aço H13.

Dentre os conjugados, o conjugado duplex de Cr-N apresentou o maior  $S_v$  ( $5,11 \mu\text{m}$ ) contra  $2,99 \mu\text{m}$  do conjugado monocamada de Cr-N.

O parâmetro  $S_t$ , que mede a distância entre o maior pico do perfil e o vale mais profundo, aumentou consideravelmente do aço H13 ( $1,63 \mu\text{m}$ ) para o aço H13 nitretado ( $4,56 \mu\text{m}$ ) e do conjugado monocamada de Cr-N ( $4,04 \mu\text{m}$ ) para o conjugado duplex de Cr-N ( $6,99 \mu\text{m}$ ).

Os valores obtidos do parâmetro Sz (média entre os cinco maiores picos e cinco vales mais profundos) evidenciam aumento deste parâmetro do aço H13 (1,61  $\mu\text{m}$ ) para o aço H13 nitretado (3,95  $\mu\text{m}$ ) e do conjugado monocamada de Cr-N (3,36  $\mu\text{m}$ ) para o conjugado duplex de Cr-N (6,52 $\mu\text{m}$ ). Este fato confirma as maiores irregularidades dos perfis de rugosidade do aço H13 nitretado (dentre os sistemas-aço) e do conjugado duplex de Cr-N (dentre os conjugados).

Os valores obtidos para os parâmetros Sp e Sv e St e Sz confirmam o aumento da irregularidade do perfil do aço H13 para o aço H13 nitretado e do conjugado monocamada de Cr-N para o conjugado duplex de Cr-N.

Assim, conclui-se através destes resultados que a nitretação ocasionou uma variação na textura superficial, aumentando os valores dos parâmetros correlacionados com a amplitude do perfil superficial. A deposição do revestimento após a nitretação apresentou também esta alteração na textura superficial, devendo-se considerar esta alteração na análise de fenômenos que ocorrem na superfície, tais como fadiga, desgaste abrasivo, cavitação e corrosão.

Em relação ao parâmetro Skewness (Ssk), observa-se que ambos os sistemas apresentaram Ssk negativo, o que evidencia uma distribuição de alturas assimétrica, com a concentração de material próximo ao plano médio. Este fato está de acordo com a preparação metalográfica (polimento em pasta de diamante) realizada nas amostras de ambos os sistemas, antes da nitretação e deposição do revestimento, o que modificou a superfície para um perfil do tipo platô.

Todos os sistemas estudados apresentaram curtose (Sku) diferente de 3, o que evidencia que a distribuição de alturas do perfil de ambos os sistemas é não gaussiana (normal). Ambos os sistemas apresentaram curtose maior que 3, o que evidencia alturas distribuídas centralmente (grande frequência de alturas em torno da média). Isto é característico de um perfil muito homogêneo, em relação aos valores dos desvios da superfície referentes a um

plano médio. Este parâmetro ( $S_{ku}$ ) é muito sensível à presença de picos ou vales atípicos, o que torna complexo o seu uso em análises de problemas reais ligados à textura superficial. Desta forma, a comparação deste parâmetro entre os diferentes sistemas estudados apresenta restrições e por isso, não será realizada (MUMMERY, 1992).

Os maiores volumes médios de material (picos) e vazios (vales) obtidos para o aço H13 nitretado dentre os sistemas-aço e para o conjugado duplex de Cr-N dentre os conjugados, confirmam uma textura superficial mais rugosa nestes sistemas.

Os valores obtidos para a densidade de picos (calculada para todos os sistemas, com base na definição de  $c_1=c_2=0$ ), mostram-se similares entre o aço H13 (17 pks/mm<sup>2</sup>) e o aço H13 nitretado (21,9 pks/mm<sup>2</sup>) e entre o conjugado monocamada de Cr-N (4,4 pks/mm<sup>2</sup>) e o conjugado duplex de Cr-N (2,6 pks/mm<sup>2</sup>). Em geral, o parâmetro densidade de picos ( $S_{pc}$ ) é importante em processos de conformação mecânica (um alto valor de  $S_{pc}$  pressupõe a fratura do material durante a conformação) e em fenômenos de deposição de materiais, em que a adesão ocorre por ancoramento mecânico. Uma chapa metálica com picos largamente espaçados (baixo valor de  $S_{pc}$ ) dificulta, por exemplo, a adesão de uma pintura na mesma. O principal mecanismo de adesão de recobrimentos finos depositados por PAPVD envolve ligações químicas promovidas entre átomos que atingem o substrato com uma certa energia cinética e átomos do substrato (KENNETH, 1994).

Uma alta densidade de picos a princípio dificultaria o contato átomos-recobrimento e átomos-substrato. No entanto, os resultados obtidos não indicaram que a nitretação alterou significativamente este parâmetro, alterando sim a amplitude do perfil superficial. Assim, não espera-se uma diminuição da adesão de recobrimentos ao substrato em conjugados duplex, devido a influência deste fato.

Em relação aos parâmetros da família  $S_k$ , observa-se que em relação aos sistemas-aço, o aço H13 nitretado apresentou a maior rugosidade central ou  $S_k$  ( $0,339 \mu\text{m}$ ); maior altura reduzida de picos ou  $S_{pk}$  ( $0,219 \mu\text{m}$ ) e a maior profundidade reduzida de vales ou  $S_{vk}$  ( $0,23 \mu\text{m}$ ), sendo que estes parâmetros para o aço H13 foram respectivamente ( $0,277 \mu\text{m}$ ,  $0,124 \mu\text{m}$  e  $0,165 \mu\text{m}$ ). Comparando os sistemas conjugados, observa-se também o aumento destes parâmetros no conjugado monocamada de Cr-N, relativo ao conjugado duplex de Cr-N, sendo  $S_k$ ,  $S_{pk}$  e  $S_{vk}$  respectivamente ( $0,141 \mu\text{m}$ ,  $0,114 \mu\text{m}$  e  $0,25 \mu\text{m}$  para o conjugado monocamada de Cr-N e  $0,776 \mu\text{m}$ ,  $0,34 \mu\text{m}$  e  $0,85 \mu\text{m}$  para o conjugado duplex de Cr-N).

Assim, em relação à curva de distribuição de material (parâmetros da família  $S_k$ ), pode-se afirmar que em relação aos sistemas-aço estudados, o perfil de rugosidade do aço H13 nitretado apresentou maior desvio das alturas centrais ( $S_k$ ), ou seja, obteve maior desvio das amplitudes medianas do perfil (a definição das amplitudes medianas utilizou um critério que desprezou os picos considerados mais altos e os vales considerados mais profundos, o que equivale a 60% de material). O perfil de rugosidade do aço H13 nitretado também apresentou maior desvio das amplitudes consideradas mais altas do perfil ( $S_{pk}$ ), ou seja, maior variação das alturas dos picos mais altos (correspondente a 20% de material). Além disso, este perfil apresentou maior variação das profundidades dos vales considerados mais profundos ( $S_{vk}$ ), correspondente a 20% de material. Para os conjugados, também os parâmetros da família  $S_k$  foram superiores no conjugado duplex de Cr-N, que portanto, obteve maiores desvios das alturas médias e das alturas maiores, além de maiores desvios das profundidades dos vales considerados mais profundos.

Estes resultados confirmam que a nitretação aumenta a rugosidade da superfície do aço; a nitretação e a deposição do recobrimento por PAPVD não alteram o formato de perfil, preservando o mesmo perfil do substrato aço. A Figura A.8 do Anexo ilustra o caso da mudança do do formato do perfil, refletindo mudança nos parâmetros da família de rugosidade central ( $S_k$ ), sendo que esta figura está associada a um perfil bidimensional, podendo ser estendida a um perfil tridimensional.

A Tabela V.10 ilustra a variação dos parâmetros de rugosidade dos sistemas-aço estudados com a corrosão.

Tabela V.10- Variação dos parâmetros de rugosidade dos sistemas-aço com a corrosão.

Parâmetros	H13 após a corrosão	H13 Variação % ( $\Delta$ )	H13 nitretado após a corrosão	H13 nitretado Variação % ( $\Delta$ )
Sa	13,3 $\mu\text{m}$	14216,47	5,03 $\mu\text{m}$	3417,48
Sq	15,9 $\mu\text{m}$	12722,58	6,81 $\mu\text{m}$	3205,83
S <sub>p</sub>	33,8 $\mu\text{m}$	5404,89	32,7 $\mu\text{m}$	1893,9
S <sub>v</sub>	54,8 $\mu\text{m}$	5272,55	38,2 $\mu\text{m}$	1212,71
St	88,6 $\mu\text{m}$	5335,58	70,9 $\mu\text{m}$	1454,82
S <sub>z</sub>	88 $\mu\text{m}$	5365,84	66,8 $\mu\text{m}$	1591,14
Ssk	-0,461	11,52	0,589	244,72
Sku	2,39	-61,51	4,76	-42,44
Spc	1,5 pks/mm <sup>2</sup>	-91,18	11,1 pks/mm <sup>2</sup>	-49,32
S <sub>k</sub>	38,6 $\mu\text{m}$	13835,02	12,6 $\mu\text{m}$	3616,81
S <sub>pk</sub>	6,59 $\mu\text{m}$	5214,52	10,8 $\mu\text{m}$	4831,51
Svk	16,7 $\mu\text{m}$	10021,21	6,74 $\mu\text{m}$	2830,43

De acordo com o cálculo da variação dos parâmetros de rugosidade dos sistemas-aço com a corrosão, observa-se que ambos os sistemas apresentaram aumento (variação positiva) dos parâmetros Sa, Sq, S<sub>p</sub>, S<sub>v</sub> e St e Sz. Assim, nos sistemas-aço, a corrosão aumentou a rugosidade média (Sa), o desvio padrão das alturas do perfil em relação a um plano médio (Sq), a altura máxima dos picos (S<sub>p</sub>), a profundidade máxima dos vales (S<sub>v</sub>), a distância entre o maior pico e o vale mais profundo (St) e a média entre os cinco maiores picos e

cinco vales mais profundos ( $S_z$ ). Ressalta-se que o aço H13 apresentou a maior variação de todos estes parâmetros, pois o aço H13 foi corroído a uma faixa de potencial bem maior que o aço H13 nitretado (0,5V do aço H13 contra 0,082V do aço H13 nitretado).

Ambos os sistemas-aço apresentaram aumento do parâmetro  $S_{sk}$  (assimetria da distribuição das alturas) com a corrosão, o que indica que a corrosão ocasionou distanciamento da distribuição das alturas em relação ao plano médio ( $S_{sk}$  mais positivo). A redução do parâmetro  $S_{ku}$  (curtose) destes sistemas com a corrosão pressupõe diminuição da frequência das alturas em relação à média, o que confirma o resultado do parâmetro  $S_{sk}$ .

Todos estes parâmetros evidenciam aumento das amplitudes dos perfis de rugosidade dos sistemas-aço devido à corrosão e mudança do formato do perfil da superfície, ou seja, os perfis dos sistemas-aço alteraram o formato de platô (grande concentração de material próximo à superfície), antes da corrosão para um formato com concentração das alturas mais afastadas da superfície ou perfil mais heterogêneo, após a corrosão.

Assim, o fenômeno corrosivo alterou a textura superficial dos aços AISI H13 e AISI H13 nitretado.

A Tabelas V.11 e V.12 ilustram a variação dos parâmetros de rugosidade dos conjugados com a corrosão aos dois intervalos de potencial aplicados.

Tabela V.11- Variação dos parâmetros de rugosidade dos conjugados com a corrosão na menor faixa de potencial.

Parâmetros	Mono Cr-N após corrosão	Mono Cr-N Variação % ( $\Delta$ )	Duplex Cr-N após corrosão	Duplex Cr-N Variação % ( $\Delta$ )
Sa	0,1194 $\mu\text{m}$	62,45	0,4735 $\mu\text{m}$	47,74
Sq	0,204 $\mu\text{m}$	39,73	0,652 $\mu\text{m}$	41,13
S <sub>p</sub>	2,85 $\mu\text{m}$	171,43	2,49 $\mu\text{m}$	32,45
S <sub>v</sub>	7,23 $\mu\text{m}$	141,81	10,14 $\mu\text{m}$	98,43
<i>St</i>	<b>9,46 <math>\mu\text{m}</math></b>	134,16	12,59 $\mu\text{m}$	80,11
S <sub>z</sub>	8,94 $\mu\text{m}$	166,07	11,82 $\mu\text{m}$	81,29
Ssk	-10,185	-76,67	-12,88	-611,6
Sku	379,9	435,83	367,68	3375,24
Spc	22,83	418,86	22,65	771,15
S <sub>k</sub>	0,335	137,59	0,285 $\mu\text{m}$	-63,27
S <sub>pk</sub>	0,237	107,89	0,277 $\mu\text{m}$	-18,53
Svk	0,235	-6	0,134 $\mu\text{m}$	-84,24



Tabela V.12- Variação dos parâmetros de rugosidade dos conjugados com a corrosão na maior faixa de potencial.

Parâmetros	Mono Cr-N após corrosão	Mono Cr-N Variação% ( $\Delta$ )	Duplex Cr-N após corrosão	Duplex Cr-N Variação% ( $\Delta$ )
Sa	0,5206 $\mu\text{m}$	608,29	0,4145 $\mu\text{m}$	29,33
Sq	1,081 $\mu\text{m}$	640,41	1,543 $\mu\text{m}$	233,98
Sp	5,081 $\mu\text{m}$	383,9	2,68 $\mu\text{m}$	42,55
Sv	20,63 $\mu\text{m}$	589,97	25,37 $\mu\text{m}$	396,48
<b>St</b>	<b>25,7 <math>\mu\text{m}</math></b>	536,14	28,12 $\mu\text{m}$	302,29
Sz	24,85 $\mu\text{m}$	639,58	27,48 $\mu\text{m}$	321,47
Ssk	-9,115	-58,11	-10,92	-503,31
Sku	143,1	101,83	135,32	1179,02
Spc	15,74	257,73	0,84	-67,69
Sk	1,019 $\mu\text{m}$	622,69	0,544 $\mu\text{m}$	-29,89
Spk	0,959 $\mu\text{m}$	741,23	0,623 $\mu\text{m}$	83,24
Svk	2,34 $\mu\text{m}$	836	3,395 $\mu\text{m}$	299,41

Os conjugados estudados, em ambos os intervalos de potencial, apresentaram aumento dos parâmetros Sa, Sq, St, Sp, Sv e Sz com a corrosão, indicando que a corrosão também aumentou as amplitudes dos perfis de rugosidade dos conjugados.

Ressalta-se que a variação dos parâmetros de rugosidade superficial com a corrosão é totalmente dependente das características da amostra que foi corroída, variando de uma amostra do mesmo sistema para outra.

### **5.8.3 Avaliação do volume e profundidade dos pites de corrosão**

Nas seguintes figuras, estão contidas as imagens dos perfis dos conjugados, obtidas através do software *Mountains*, para a ilustração da metodologia de cálculo da variação do volume e profundidade dos pites de corrosão (diferença entre o volume e profundidade dos vales após a corrosão e antes da corrosão).

#### **5.8.3.1 Volume e profundidade dos vales para a corrosão ao maior potencial**

##### **5.8.3.1.1 Antes da corrosão**

As imagens 3D dos perfis originais após a remoção de forma com seus respectivos histogramas (relativos às amplitudes observadas no perfil versus a quantidade de material correlacionada a cada amplitude), obtidos para os conjugados antes da corrosão à maior faixa de potencial, estão ilustrados nas Figuras 5.29, 5.30 e 5.31.

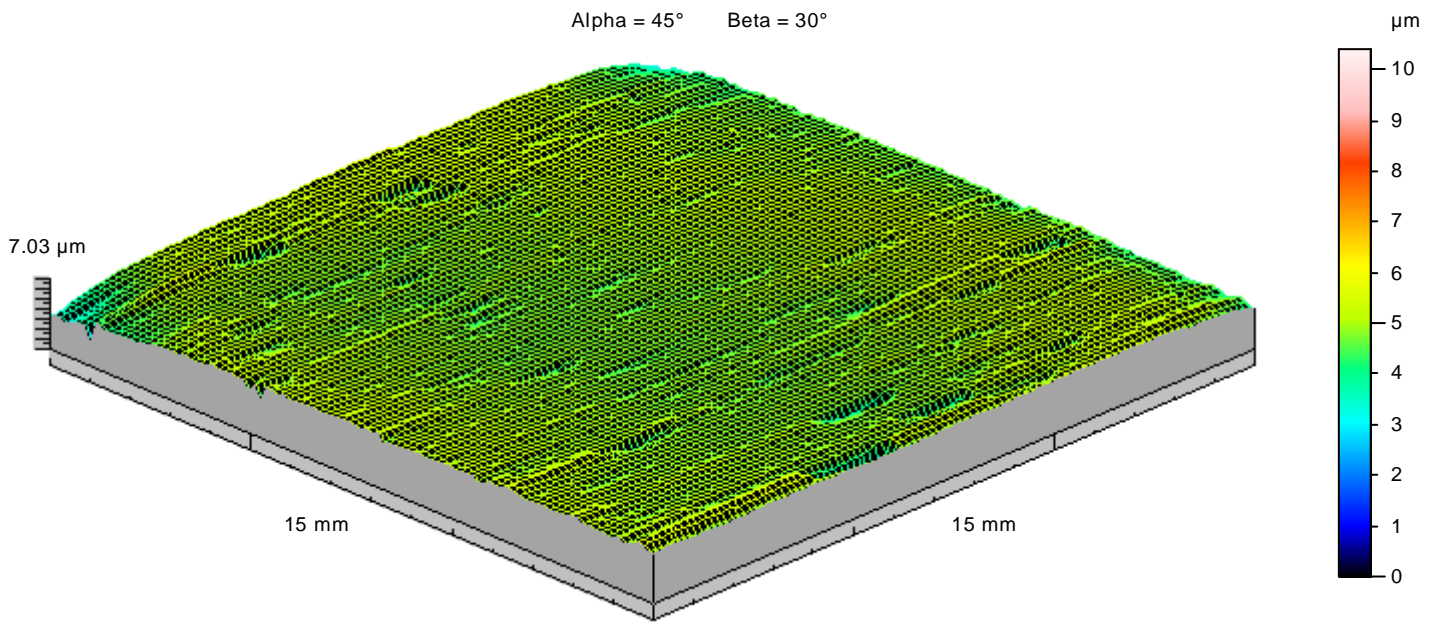


Figura 5.29- Perfil original (sem filtragem) do conjugado monocamada de Cr-N antes da corrosão ao maior intervalo de potencial.

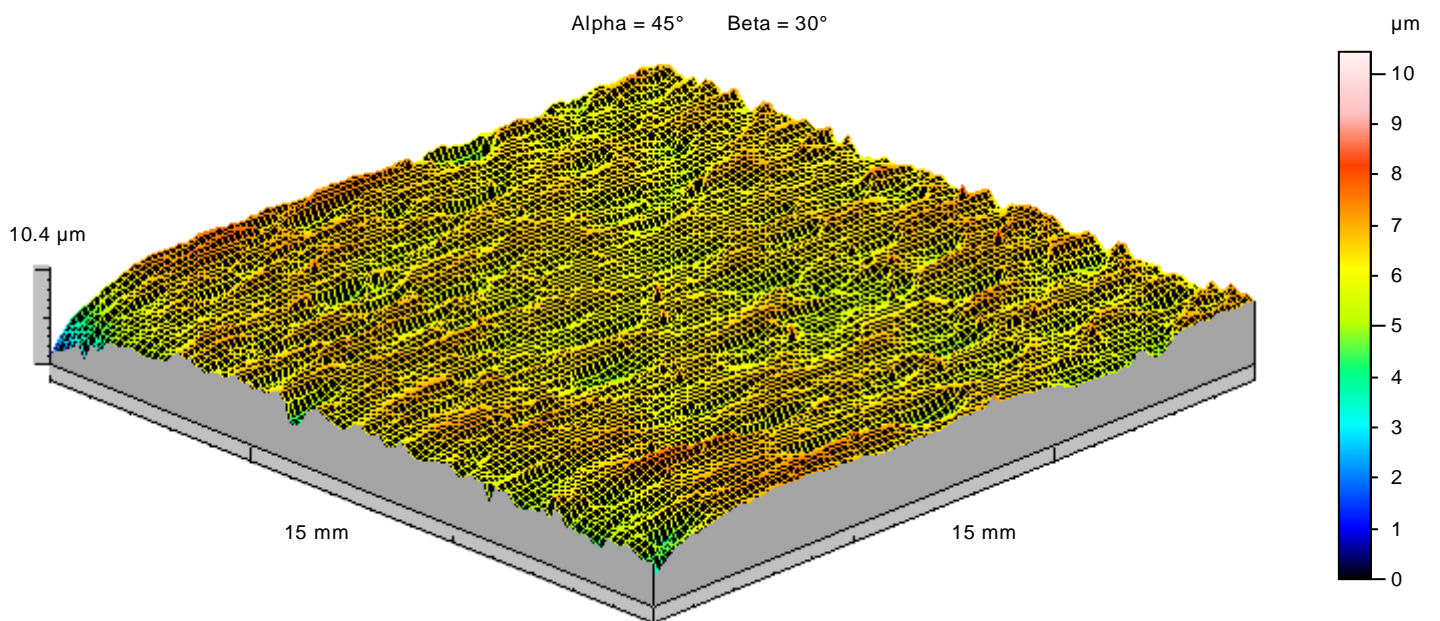
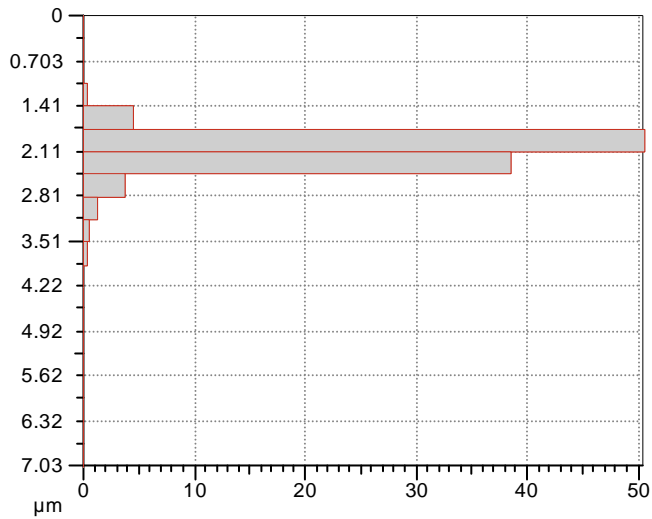
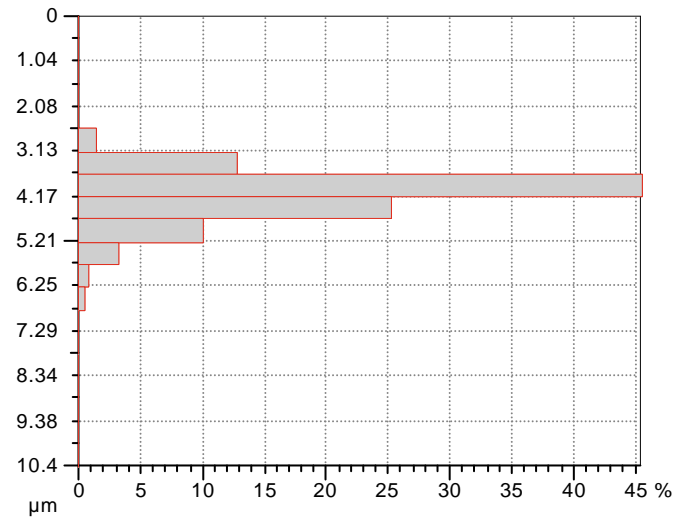


Figura 5.30- Perfil original (sem filtragem) do conjugado duplex de Cr-N antes da corrosão ao maior intervalo de potencial.



a)



b)

Figura 5.31- Histogramas das amplitudes dos perfis originais (sem filtragem) versus a quantidade de material para os conjugados antes da corrosão ao maior intervalo de potencial a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N.

O perfil original desta amostra do conjugado monocamada de Cr-N apresentou uma amplitude máxima (distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo) igual a 7,03 µm. Através do histograma deste perfil, observa-se que 50% de material contido entre um plano que toca o pico mais alto e o plano que passa na vale mais profundo, possui amplitude entre 1,76 µm e 2,11 µm. Apenas 1% de material contém amplitudes maiores que 3,51 µm.

Os histogramas acima evidenciam que 45% das amplitudes do perfil do conjugado duplex de Cr-N estão entre 3,65  $\mu\text{m}$  e 4,17  $\mu\text{m}$ , sendo que 50% das amplitudes do conjugado monocamada de Cr-N estão entre 1,76  $\mu\text{m}$  e 2,11  $\mu\text{m}$ . Este fato evidencia a maior irregularidade do perfil do conjugado duplex de Cr-N.

Após o corte de 1% das cotas mais altas do perfil original (maiores alturas que correspondem a apenas 1% de material), foram obtidos os perfis de rugosidade dos conjugados (filtro 2,5 mm), corroídos à maior faixa de potencial. Os histogramas referentes aos perfis de rugosidade dos conjugados estão ilustrados na Figura 5.32.

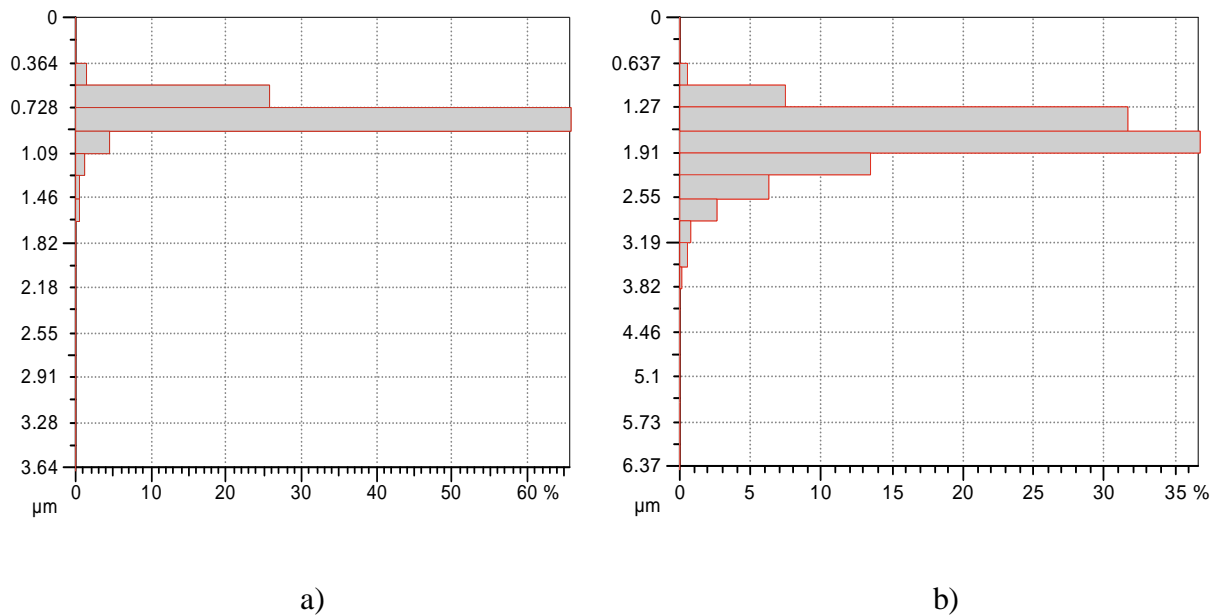


Figura 5.32- Histogramas dos perfis de rugosidade dos conjugados antes da corrosão a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N.

Observa-se que a filtragem das imagens para a obtenção do perfil de rugosidade (retirada da ondulação), aumentou a concentração (frequência) das amplitudes intermediárias, o que foi importante para a obtenção dos parâmetros de rugosidade, já mostrados.

O perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N apresentou a maior concentração das amplitudes (36%) em torno de 1,91  $\mu\text{m}$ , sendo que 65% das amplitudes do perfil do conjugado monocamada de Cr-N concentraram-se em torno de 0,909  $\mu\text{m}$ .

A Figura 5.33 ilustra o cálculo do volume e profundidade dos vales e picos dos conjugados antes da corrosão, a partir do plano médio referente ao perfil de rugosidade de cada conjugado.

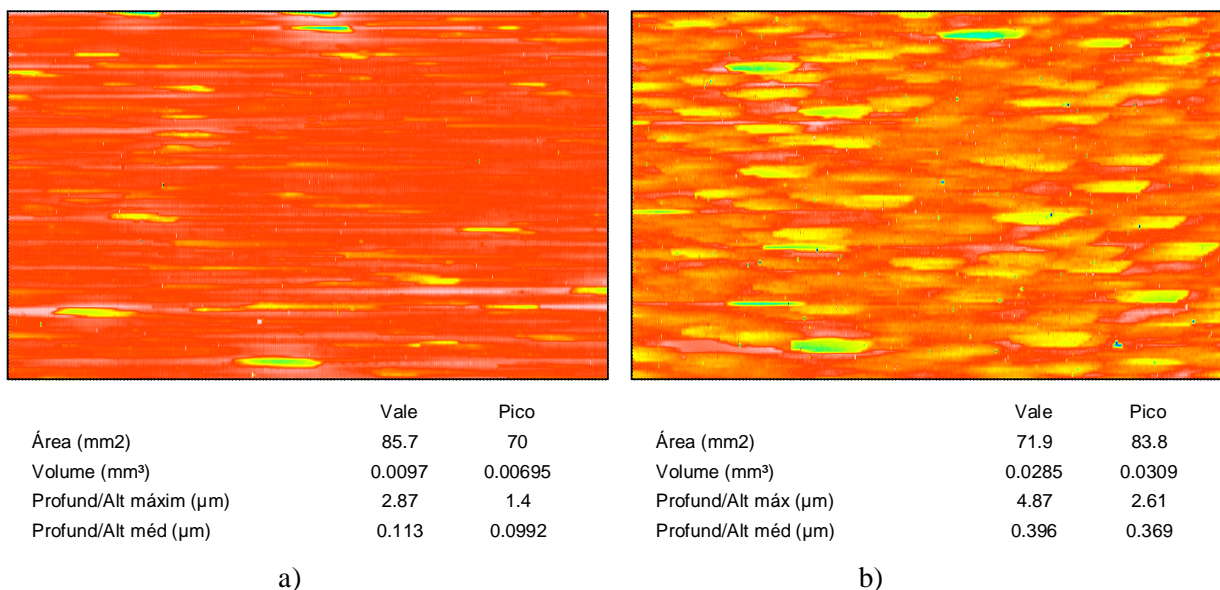


Figura 5.33- Ilustração do cálculo do volume e profundidade dos vales dos conjugados antes da corrosão ao maior potencial a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N.

Através da figura acima, observa-se que antes da corrosão ao maior potencial, o perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N apresentou os volumes de vales e picos (0,0285 mm<sup>3</sup> e 0,0309 mm<sup>3</sup>) consideravelmente maiores em relação aos do conjugado monocamada de Cr-N (0,0097 mm<sup>3</sup> e 0,00695 mm<sup>3</sup>). O mesmo ocorreu em relação as profundidades máxima e média dos vales (4,87  $\mu\text{m}$  e 0,396  $\mu\text{m}$  para o conjugado duplex de Cr-N contra

2,87  $\mu\text{m}$  e 0,113  $\mu\text{m}$  para o monocamada de Cr-N). As alturas máxima e média dos picos do perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N (2,61  $\mu\text{m}$  e 0,369  $\mu\text{m}$ ) também foram superiores às do conjugado monocamada de Cr-N (1,4  $\mu\text{m}$  e 0,0992  $\mu\text{m}$ ).

Estas comparações confirmam a maior irregularidade do perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N, dentre os sistemas conjugados estudados.

#### **5.8.3.1.2 Após a corrosão**

As imagens 3D dos perfis originais (sem filtragem) após a remoção de forma com seus respectivos histogramas, obtidos para os conjugados após a corrosão à maior faixa de potencial, estão ilustrados nas Figuras 5.34, 5.35 e 5.36.

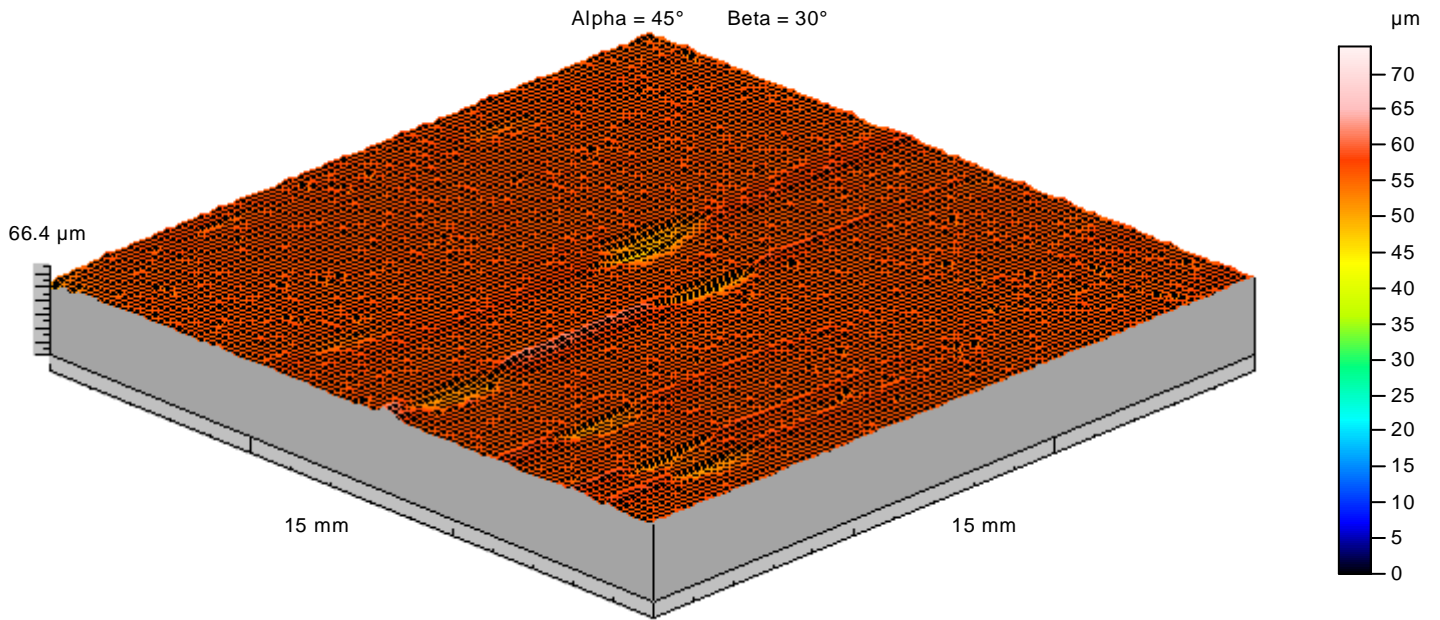


Figura 5.34 - Perfil original (sem filtragem) do conjugado monocamada de Cr-N após a corrosão ao maior intervalo de potencial

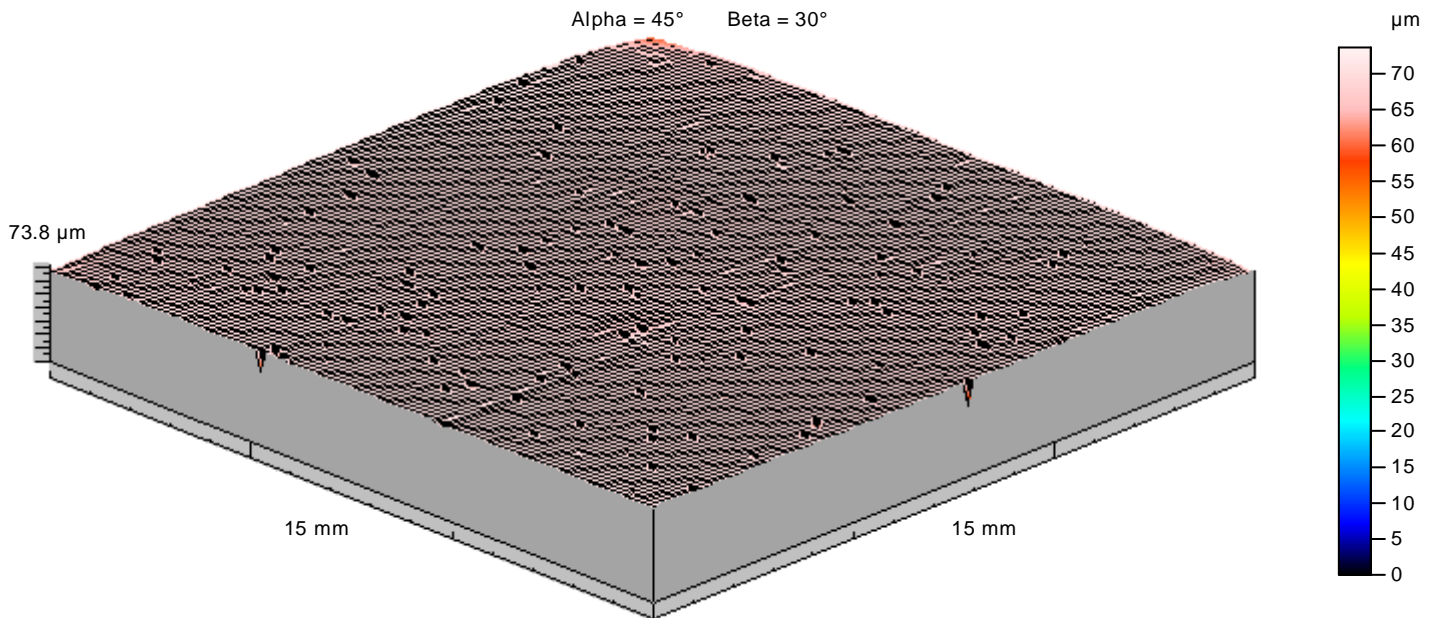


Figura 5.35 - Perfil original (sem filtragem) do conjugado duplex de Cr-N após a corrosão ao maior intervalo de potencial.



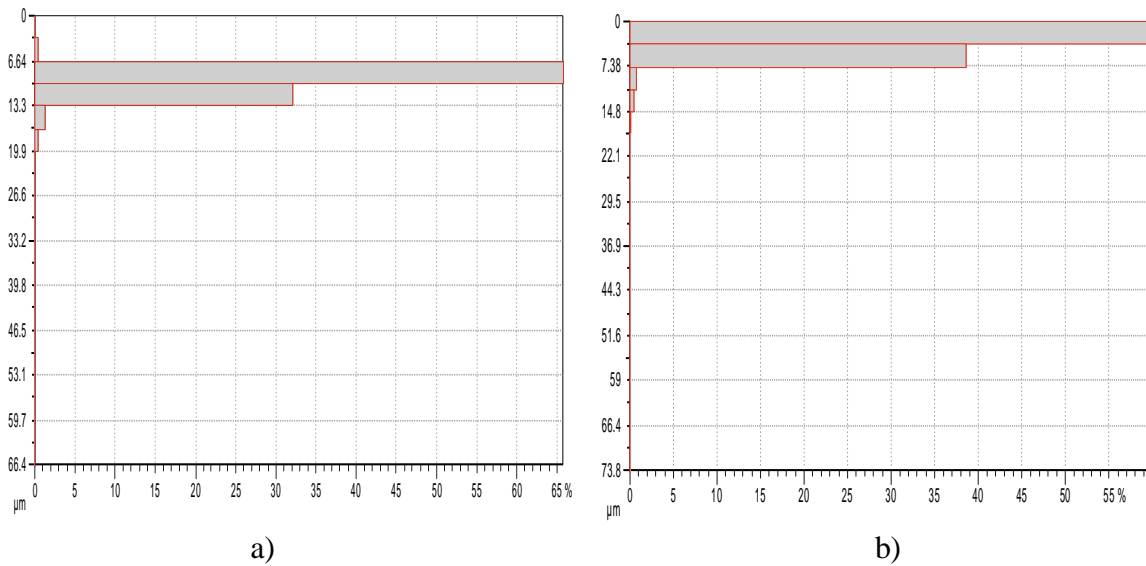
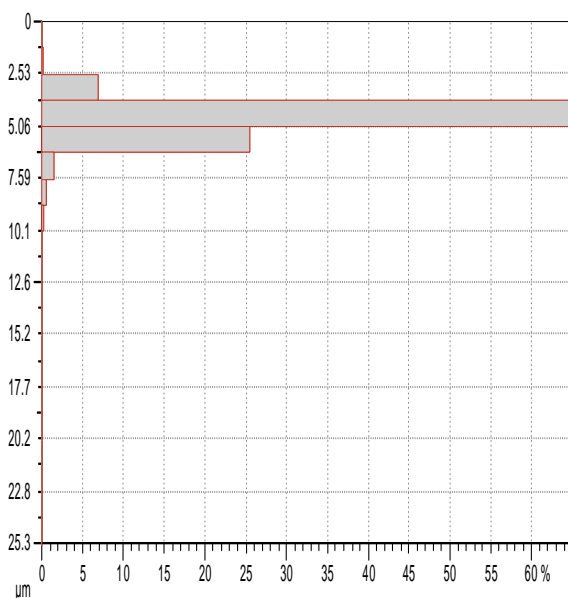


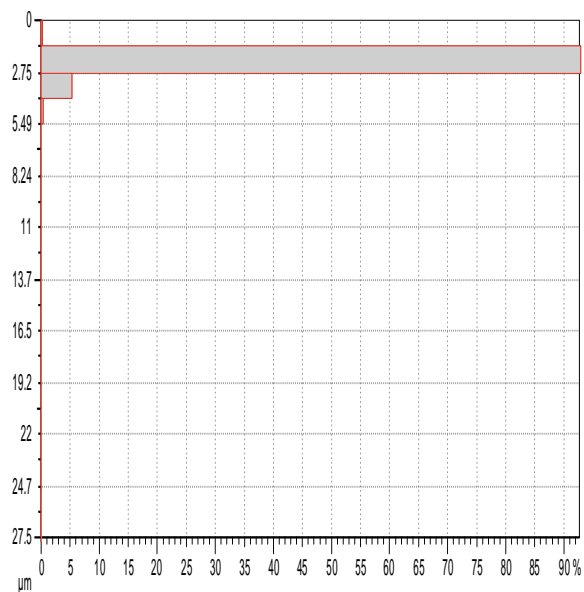
Figura 5.36- Histogramas das amplitudes dos perfis originais (sem filtragem) versus a quantidade de material para os conjugados antes da corrosão ao maior intervalo de potencial a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N.

Os perfis originais e os histogramas dos conjugados após a corrosão evidenciam que o conjugado duplex de Cr-N apresentou a maior amplitude total do perfil (73,8 μm), em comparação com a amplitude do perfil original do conjugado monocamada de Cr-N (66,4 μm).

A Figura 5.37 ilustra os histogramas do perfil rugosidade dos conjugados após a corrosão, obtido após o corte de 1% e o filtro de 2,5 mm.



a)



b)

Figura 5.37- Histogramas dos perfis de rugosidade dos conjugados após a corrosão a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N.

Os histogramas dos perfis de rugosidade (após o corte de 1%) dos conjugados após a corrosão evidenciam que o perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N apresentou 90% das amplitudes entre 1,38  $\mu\text{m}$  e 2,75  $\mu\text{m}$ . O perfil de rugosidade do conjugado monocamada de Cr-N apresentou 60% das amplitudes entre 3,8  $\mu\text{m}$  e 5,06  $\mu\text{m}$ .

As Figuras 5.38 e 5.39 ilustram os perfis de rugosidade (invertidos em relação ao eixo z) dos conjugados após a corrosão ao maior intervalo de potencial. A inversão das imagens em relação ao eixo z possibilitou uma melhor demonstração do ataque localizado (pites de corrosão), pois os vales (buracos ou pites de corrosão) antes da inversão correspondem a picos após a inversão.

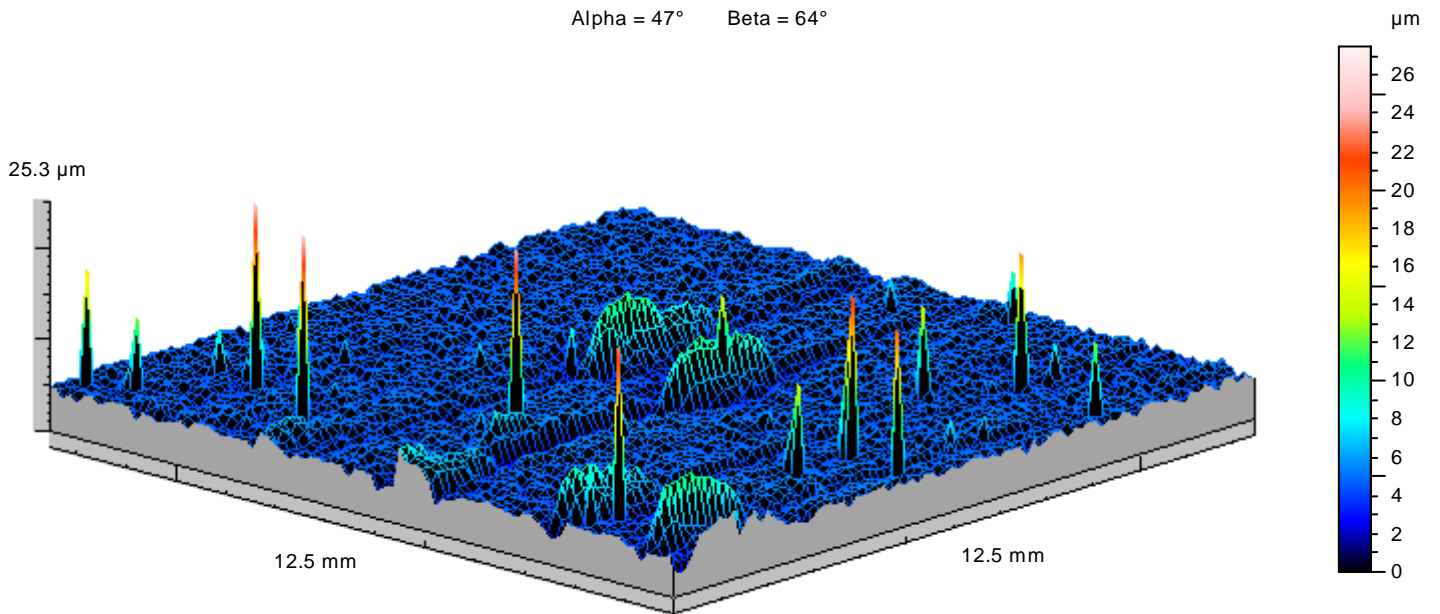


Figura 5.38- Perfil de rugosidade invertido do conjugado monocamada de Cr-N corroído ao maior intervalo de potencial.

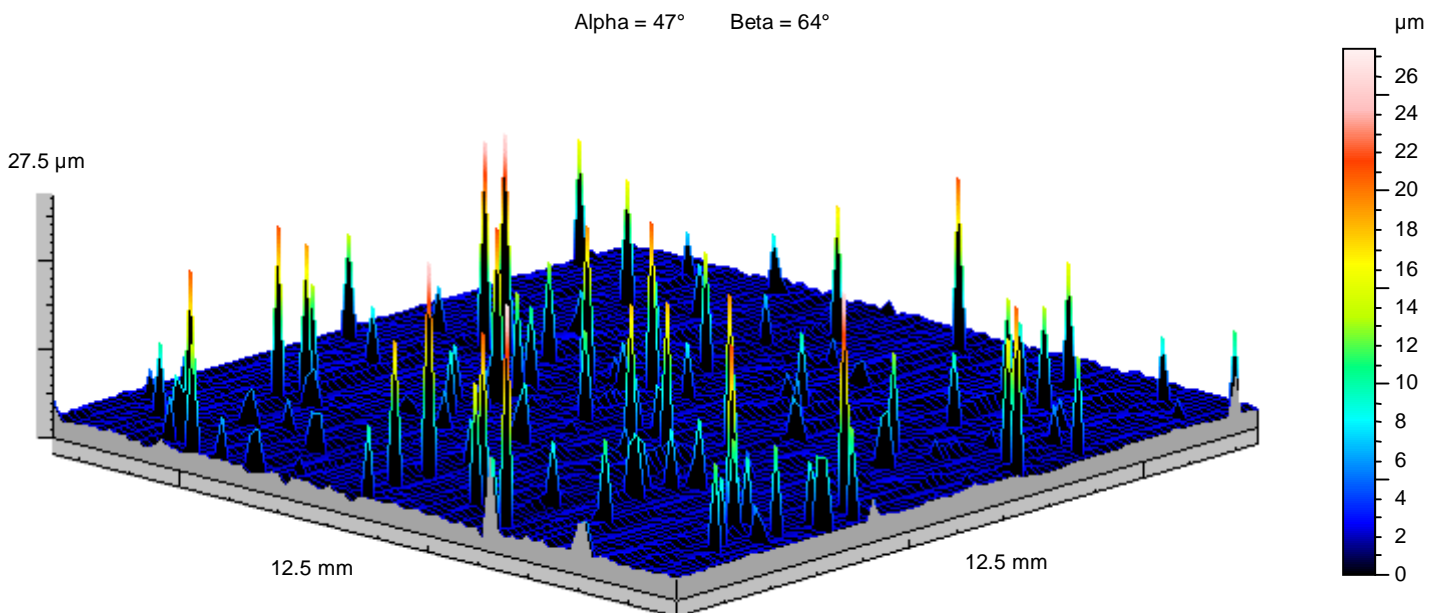
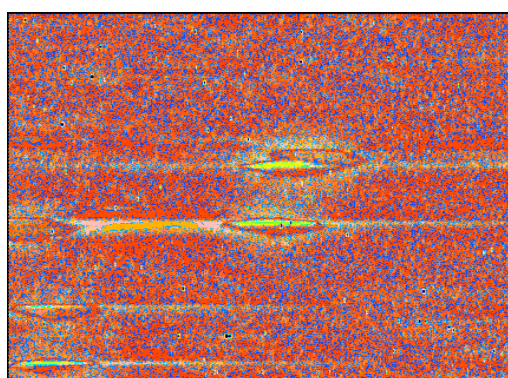


Figura 5.39- Perfil de rugosidade invertido do conjugado duplex de Cr-N corroído ao maior intervalo de potencial.

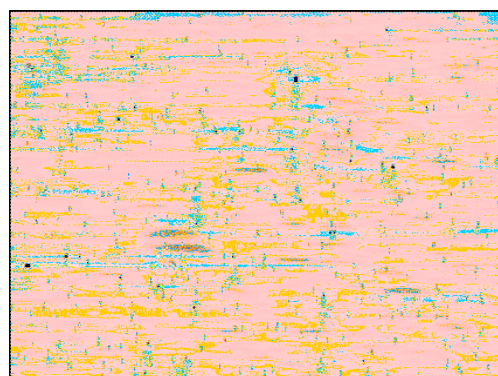
De acordo com os perfis de rugosidade invertidos dos conjugados, observa-se que no mesmo potencial aplicado, o conjugado duplex de Cr-N apresentou maior quantidade de pites de corrosão (correspondente aos picos) que o conjugado monocamada de Cr-N. Além disso, o perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N apresentou a maior altura total, o que corresponde à profundidade máxima atingida devido ao ataque localizado.

A Figura 5.40 ilustra o cálculo do volume e profundidade dos vales e picos dos conjugados após a corrosão ao maior intervalo de potencial, a partir do plano médio referente ao perfil de rugosidade de cada conjugado.



	Vale	Pico
Área (mm <sup>2</sup> )	91.5	64.2
Volume (mm <sup>3</sup> )	0.0623	0.04
Profund/Alt máx (μm)	22.1	5.98
Profund/Alt méd (μm)	0.681	0.623

a)



	Vale	Pico
Área (mm <sup>2</sup> )	74.8	80.8
Volume (mm <sup>3</sup> )	0.0398	0.0275
Profund/Alt máx (μm)	26.1	12.5
Profund/Alt méd (μm)	0.531	0.34

b)

Figura 5.40- Ilustração do cálculo do volume e profundidade dos vales dos conjugados após a corrosão ao maior potencial a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N.

De acordo com a Figura 5.40, observa-se que o perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N apresentou após a corrosão, a maior profundidade máxima de vales e altura máxima de picos (26,1  $\mu\text{m}$  e 12,5  $\mu\text{m}$  contra 22,1  $\mu\text{m}$  e 5,98  $\mu\text{m}$  do conjugado monocamada de Cr-N). O perfil de rugosidade do conjugado monocamada de Cr-N apresentou a maior superfície de vales (91,5  $\text{mm}^2$ ), sendo a área dos vales do conjugado duplex de Cr-N igual a 74,8  $\text{mm}^2$ . A maior superfície dos vales do perfil do conjugado monocamada de Cr-N acarretou em um maior volume de vales (0,0623  $\text{mm}^3$ ), em comparação com o volume dos vales do perfil do conjugado duplex de Cr-N (0,0398  $\text{mm}^3$ ). O maior volume ocupado pelos vales do conjugado monocamada de Cr-N é evidenciado por grandes crateras (pites), nucleados após a corrosão, que podem ser visualizados através do perfil tridimensional obtido após a corrosão.

### 5.8.3.1.3 Cálculo do volume e profundidade dos pits de corrosão

A partir do volume e profundidade dos vales dos conjugados após a corrosão, foi obtida a variação destes parâmetros com a corrosão (valor após a corrosão – valor antes da corrosão), que corresponde ao ataque localizado do fenômeno corrosivo (Figuras 5.33 e 5.40). A variação destes parâmetros está ilustrada na Tabela V.13.

Tabela V.13- Volume e profundidade dos pits de corrosão dos conjugados corroídos ao maior intervalo de potencial.

Sistemas	Profundidade máxima dos pits	Volume máximo dos pits
monocamada Cr-N	19,23 $\mu\text{m}$	0,0526 $\text{mm}^3$
duplex Cr-N	21,23 $\mu\text{m}$	0,0113 $\text{mm}^3$

De acordo com a Tabela V.13, observa-se que o conjugado duplex de Cr-N corroído à maior faixa de potencial apresentou maior profundidade do ataque localizado, sendo que o conjugado monocamada de Cr-N apresentou maior volume do ataque localizado. Devido a

este fato, foram obtidos parâmetros cinéticos muito próximos do teste potenciodinâmico para os conjugados corroídos à maior faixa de potencial. A diferenciação da resistência à corrosão dos conjugados neste caso, ocorreu através dos valores de resistência de polarização ( $R_p$ ) obtidos através da Polarização Linear e da Análise de EDS.

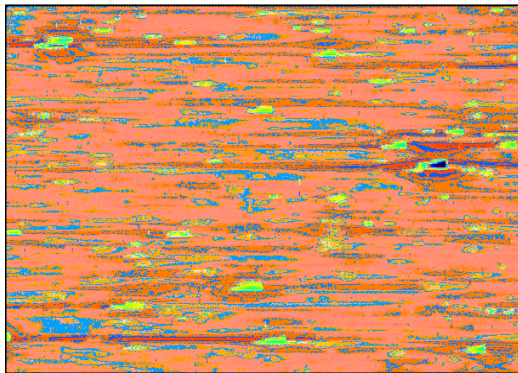
Ressalta-se que esta amostra do conjugado monocamada de Cr-N, corroída ao maior potencial, apresentou artefatos de polimento, que funcionaram como regiões anódicas, ativando ao ataque localizado, ou seja, contribuindo para a nucleação de pites de corrosão com maior volume. Apesar deste fato, deve-se ressaltar que o conjugado duplex de Cr-N apresentou a nucleação de maior quantidade de pites de corrosão, o que evidencia a maior velocidade do ataque localizado neste conjugado. Provavelmente, a quantidade de pites de corrosão nucleados foi o fator que acarretou a maior diferenciação da resistência à corrosão dos conjugados nesta faixa de potencial, pois confirmou os resultados dos testes de corrosão e da análise de EDS.

### **5.8.3.2 Volume e profundidade dos vales para a corrosão ao menor potencial**

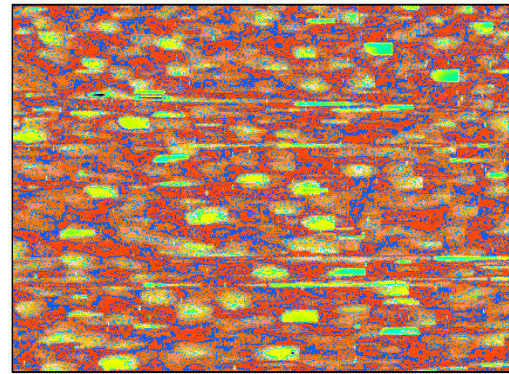
Foi utilizada a mesma metodologia descrita acima para o cálculo do volume e profundidade dos pites de corrosão para os conjugados corroídos ao menor intervalo de potencial. Assim, para esta faixa de potencial, será mostrado apenas o resultado final da metodologia utilizada.

#### **5.8.3.2.1 Antes da corrosão**

A Figura 5.41 ilustra o cálculo do volume e profundidade dos vales com referência ao plano médio, a partir do perfil de rugosidade (antes da corrosão) dos conjugados corroídos ao menor intervalo de potencial.



	Vale	Pico
Área (mm <sup>2</sup> )	72.5	83.2
Volume (mm <sup>3</sup> )	0.00709	0.00821
Profund/Alt máx (μm)	3.34	1.92
Profund/Alt méd (μm)	0.0978	0.0987



	Vale	Pico
Área (mm <sup>2</sup> )	34.1	84.5
Volume (mm <sup>3</sup> )	0.0168	0.0374
Profund/Alt máx (μm)	5.97	4.61
Profund/Alt méd (μm)	0.493	0.442

Figura 5.41- Ilustração do cálculo do volume e profundidade dos vales dos conjugados antes da corrosão ao menor potencial a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N.

De acordo com a Figura 5.41, observa-se que antes da corrosão ao menor intervalo de potencial, o conjugado duplex de Cr-N apresentou o perfil de rugosidade mais irregular (com maior volume e profundidade/altura de vales e picos), em comparação com o conjugado monocamada de Cr-N.

#### 5.8.3.2.2 Após a corrosão

As Figuras 5.42 e 5.43 ilustram os perfis de rugosidade invertidos em relação ao eixo z para os conjugados corroídos ao menor intervalo de potencial.

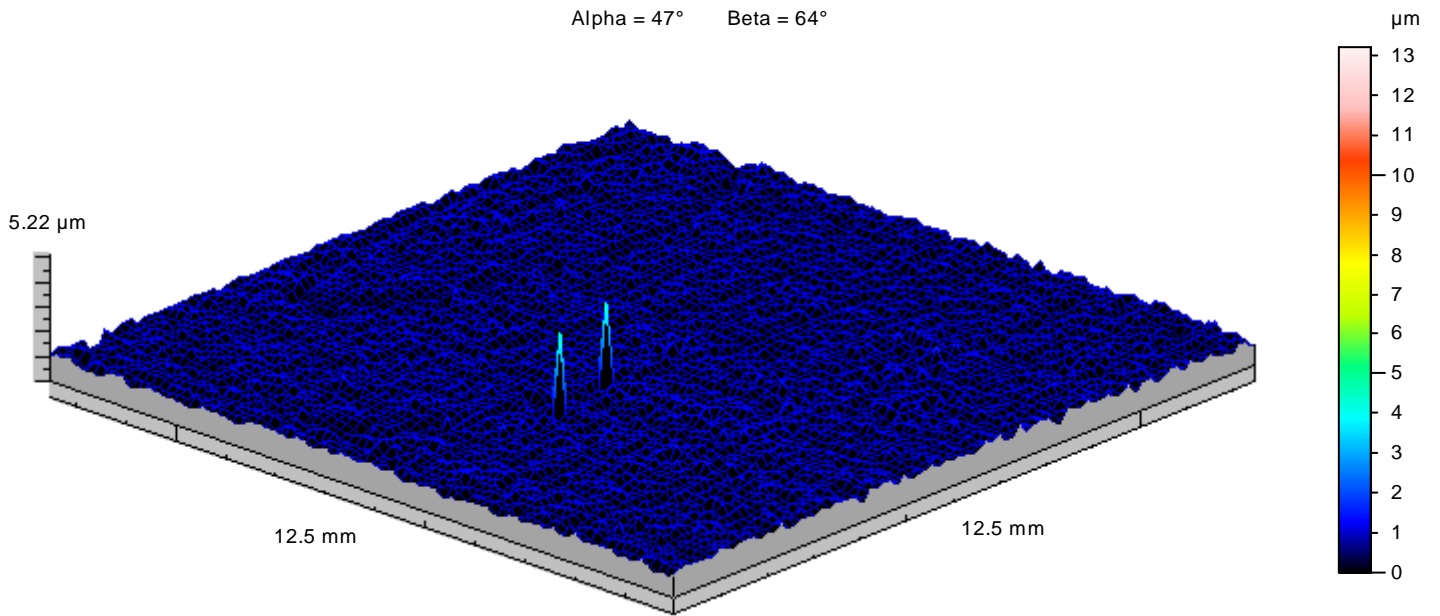


Figura 5.42- Perfil de rugosidade invertido do conjugado monocamada de Cr-N corroído ao menor intervalo de potencial.

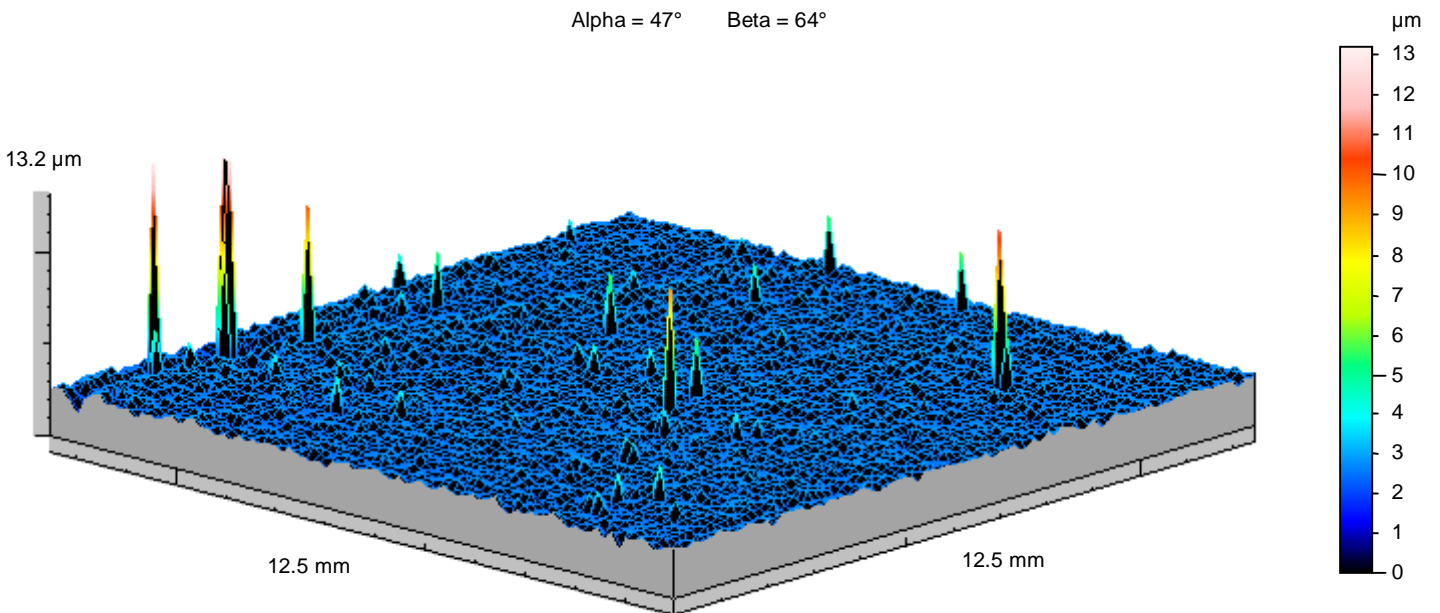
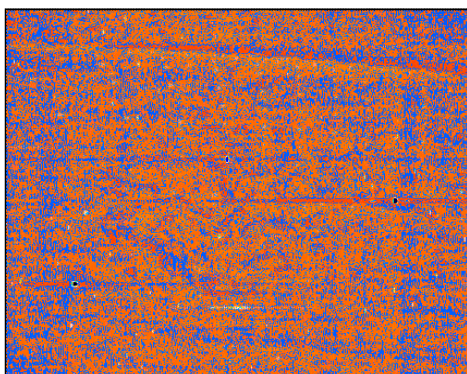


Figura 5.43- Perfil de rugosidade invertido do conjugado duplex de Cr-N corroído ao menor intervalo de potencial.



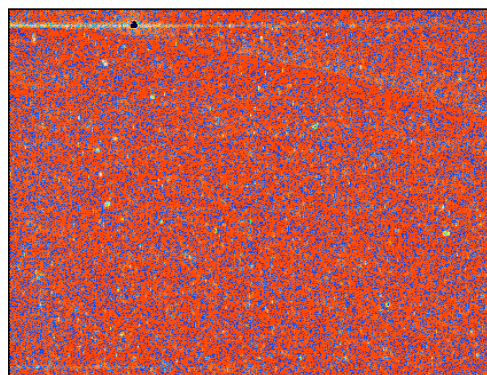
De acordo com os perfis de rugosidade invertidos dos conjugados, observa-se que no mesmo potencial aplicado, o conjugado duplex de Cr-N apresentou maior quantidade de pites de corrosão (correspondente aos picos) que o conjugado monocamada de Cr-N. Além disso, o perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N apresentou a maior altura total, o que corresponde à profundidade máxima atingida devido ao ataque localizado. Este resultado confirma o obtido após a corrosão na maior faixa de potencial.

A Figura 5.44 ilustra o cálculo do volume e profundidade dos vales com referência ao plano médio, a partir do perfil de rugosidade (após a corrosão) dos conjugados corroídos ao menor intervalo de potencial.



	Vale	Pico
Área (mm <sup>2</sup> )	99.3	56.4
Vdume (mm <sup>3</sup> )	0.0163	0.00717
Profund/Alt máx (μm)	7.94	2.44
Profund/Alt méd (μm)	0.164	0.127

a)



	Vale	Pico
Área (mm <sup>2</sup> )	181.9	69.1
Volume (mm <sup>3</sup> )	0.0351	0.0121
Profund/Alt máx (μm)	11.2	2.72
Profund/Alt méd (μm)	0.193	0.176

b)

Figura 5.44- Ilustração do cálculo do volume e profundidade dos vales dos conjugados após a corrosão ao menor potencial a) monocamada Cr-N e b) duplex Cr-N.

De acordo com a Figura 5.44, observa-se que a corrosão à menor faixa de potencial aumentou as profundidades máxima e média dos vales em ambos os conjugados. Ressalta-se aumento do volume dos vales com a corrosão à menor faixa de potencial de ambas as amostras dos conjugados corroídos ao menor potencial. Observa-se que o conjugado duplex de Cr-N apresentou vales com maiores profundidades máxima e média (11,2  $\mu\text{m}$  e 0,193  $\mu\text{m}$ ), contra 7,94  $\mu\text{m}$  e 0,164  $\mu\text{m}$  do conjugado monocamada de Cr-N. Além disso, os vales desta amostra de conjugado duplex de Cr-N apresentaram um volume consideravelmente superior (0,0351  $\text{mm}^3$ ) ao volume ocupado pelos vales desta amostra de conjugado monocamada de Cr-N (0,0163  $\text{mm}^3$ ).

#### 5.8.3.2.3 Cálculo do volume e profundidade dos pites de corrosão

A Tabela V.14 ilustra a variação do volume e profundidade dos vales dos conjugados corroídos ao menor intervalo de potencial.

Tabela V.14- Volume e profundidade dos pites de corrosão dos conjugados corroídos ao menor intervalo de potencial.

Sistemas	Profundidade máxima dos pites	Volume máximo dos pites
monocamada Cr-N	4,6 $\mu\text{m}$	0,00921 $\text{mm}^3$
duplex Cr-N	5,23 $\mu\text{m}$	0,0183 $\text{mm}^3$

Observa-se de acordo com a Tabela acima, que o perfil de rugosidade do conjugado duplex de Cr-N corroído ao menor intervalo de potencial apresentou nucleação de pites com maior profundidade e volume, em comparação com o perfil de rugosidade do conjugado monocamada de Cr-N. Assim, as amostras analisadas dos conjugados corroídos ao menor intervalo de potencial foram diferenciadas quanto à corrosão localizada pela profundidade e volume dos pites. Ressalta-se que a menor resistência à corrosão do conjugado duplex de

Cr-N ao menor potencial foi evidenciada diretamente pelos parâmetros do teste potenciodinâmico e através da análise de EDS do MEV. Neste caso, todos os resultados da perfilometria confirmaram a menor resistência à corrosão deste conjugado, devido ao fato do mesmo ter apresentado a maior quantidade de pites de corrosão, com maior profundidade e volume.

A diferenciação da resistência à corrosão das amostras corroídas ao maior intervalo de potencial foi impossibilitada pelo teste potenciodinâmico, ocorrendo diretamente através da análise de EDS e da perfilometria, que detectou menor quantidade de pites de corrosão com profundidade um pouco menor, na amostra do conjugado monocamada de Cr-N.

## CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

O filme de Cr-N depositado por PAPVD protegeu os aços AISI H13 e AISI H13 nitretado contra a corrosão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N aerado, o que viabilizou a utilização deste filme contra a corrosão nestas condições.

O processo de nitretação do aço AISI H13 diminuiu a sua resistência à corrosão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N aerado, devido ao aumento da sua reatividade química. O aumento da reatividade química do aço H13 resultou da produção de uma camada nitretada formada por uma *compound layer* monofásica  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{0,88}$  e do aumento da rugosidade superficial. Esta *compound layer* foi mais reativa em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N aerado que a ferrita com carbono em solução sólida e carbeto de cromo, existente no aço AISI H13. O aumento da rugosidade superficial do aço AISI H13 devido à nitretação propiciou o surgimento de pilhas eletroquímicas em sua superfície, ativando o ataque corrosivo.

Dentre os sistemas conjugados estudados, o conjugado duplex de Cr-N apresentou a menor resistência à corrosão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N aerado, devido à menor adesão do seu filme e maior rugosidade superficial em virtude da nitretação realizada antes da deposição do filme. Apesar do filme do conjugado duplex de Cr-N ter apresentado a maior quantidade média de cromo ( $\text{CrN}_{0,72}$ ), em comparação com o filme do conjugado monocamada de Cr-N (CrN), os fatores acima citados (adesão do filme e rugosidade do conjugado) contribuíram mais para a resistência à corrosão deste conjugado do que a reatividade química do filme.

Os fatores que contribuíram para a maior resistência à corrosão do conjugado monocamada de Cr-N em relação ao duplex foram: a melhor adesão do seu filme, a menor rugosidade do conjugado e a formação de um óxido aderente e protetor em sua superfície.

O desempenho dos filmes depositados por PAPVD em ambientes corrosivos é muito influenciado pelos parâmetros de deposição do processo, que ao definir as fases cristalinas formadas, interferem na reatividade química do conjugado.

A resistência à corrosão dos aços nitretados depende das fases resultantes da nitretação, que resultam de características do processo de nitretação, além da composição química do aço.

A corrosão eletroquímica altera a textura superficial (amplitude e formato do perfil de rugosidade) do material, sendo um processo totalmente dependente de características da superfície do material, como a sua rugosidade e a presença de defeitos, como artefatos de polimento.

O sucesso de produção de conjugados duplex para aplicações tribológicas já está demonstrado em várias publicações, mas o uso dos mesmos em meios corrosivos impõe na sua produção a eliminação da etapa de “*etching sputtering*”, realizada para eliminação da “*compound layer*”. O objetivo principal na eliminação desta camada reside em evitar a sua desestabilização produzindo a “*black layer*”. Este ataque com íons, realizado anterior a etapa de deposição do recobrimento, promove uma maior rugosidade do substrato resultando em um filme com maior número de defeitos. O uso de conjugados duplex para meios mecanicamente e quimicamente agressivos deverá então, ser realizado apenas com conjugados produzidos com a presença da “*compound layer*” e com alto controle no processo de deposição de maneira a não formar a “*black layer*”.

## **CAPÍTULO 7: RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS**

Os resultados do deste trabalho evidenciaram que:

O controle das variáveis do processo de deposição de filmes depositados por PAPVD e da nitretação do aço torna-se necessário para otimizar o desempenho de conjugados em meios quimicamente agressivos;

A determinação das composições químicas das fases e do filme, resultantes da deposição por PAPVD torna-se importante para a avaliação do desempenho de conjugados depositados por PAPVD em diferentes solicitações, como em corrosão;

A descrição detalhada da textura superficial de um material é fundamental para avaliar o seu desempenho em fenômenos de superfície, como a corrosão. Sendo assim, a utilização da técnica de perfilometria é promissora, tornando-se necessária para otimizar a avaliação da influência de fenômenos de superfície em materiais.

## CAPÍTULO 8: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se no Modelo Experimental utilizado para a determinação da composição química da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>, determinar experimentalmente as composições químicas das fases  $\epsilon$ -Cr<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> e  $\gamma$ -Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>. Esta determinação possibilitará a avaliação da interferência das fases produzidas devido à deposição por PAPVD no desempenho dos conjugados em meios quimicamente agressivos;

Avaliar a interferência da textura superficial de um material em sua resistência à corrosão e a outros fenômenos de superfície, através da melhor compreensão e utilização de vários parâmetros topográficos que podem descrever uma textura superficial;

Estabelecer metodologias para o estudo da evolução do fenômeno corrosivo e de outros fenômenos de superfície através da utilização da técnica de perfilometria.

Estudar os efeitos dos parâmetros de deposição na produção de um conjugado com presença da “*compound layer*” sem desestabilização e estudar o desempenho deste conjugado em meios quimicamente agressivos.

Estudar a influência de diferentes estruturas cristalinas produzidas durante a nitretação a plasma na resistência à corrosão de conjugados processados por PAPVD;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, C.R. *Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304 com filme de interferência, em NaCl 3,5% e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 6% p/v*, Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 106p., 1999. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

AROMAA, J., RONKAINEN, H., MAHIOUT, A., HANNULA, S.P., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., MATTHES, B., BROSZEIT, E. *A comparative study of the corrosion performance of TiN , Ti(B,N) and (Ti, Al)N coatings produced by physical vapour deposition methods*, Materials Science and Engineering A, v.140, p.722-726, 1991.

ASKELAND, D.R. *The Science and Engineering of Materials*, 3.ed. PWS Publishing, 1994.263p.

ASPHAHANI, A.I., SILENCE, W.L. *Pitting Corrosion*, ASM Handbook, v.13, 1415p, 1987.

BATISTA, J.C.A.; GODOY, C.; BUONO, V.T.L.; MATTHEWS, A. *Characterisation of duplex and non-duplex (Ti,Al)N and Cr-N PVD coatings*, Materials Science and Engineering A, v.336, p.39-51, 2002.

BUNSHAH, R.F.; DESHPANDERY, C.V. *Plasma-Assisted Vapor Deposition Process and Some Applications*, Surface and Coatings Technology, v.27, p.1-21, 1986.

BUNSHAH, R.F.; DESHPANDERY, C.V. *Plasma –assisted deposition techniques for hard coatings*, Vacuum, v.41, p.2190-2195, 1990.



CASCUDO, O. *O Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto, Inspeção e técnicas eletroquímicas*. 1ed, Goiânia : Editora UFG, 237p., 1997.

CREUS, J.; MAZILLE, H.; IDRISSE, H. *Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques*, Surface and Coatings Technology, v.130, p.224-232, 2000.

CULLITY, B.D. *Elements os X-ray Diffraction*, 2.ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978.554p.

EDENHOFER, B. *Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding-Part 1, Heat Treatment of Metals*, Birmingham, v.1, p.23-28, 1974.

FONTANA, M.G. *Corrosion Engineering*, 3 ed. Mc Graw-Hill International Editions, 1986. 556p.

GENTIL, V. *Corrosão*. 2ed, Rio de Janeiro : Guanabara Dois, 453p., 1982.

HANSEN, M. *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New York, 1958. 1305p.

HOMMELMAP 4.0. Help do software Mountains.

JUNHUA, X. ; UMEHARA, H.; KOJIMA, I. *Effect of deposition parameters on composition, structures, density and topography of CrN films deposited by r.f. magnetron sputtering*, Applied Surface Science, v.201, p.208-218, 2002.

KENNETH, H.; MATTHEWS, A. *Coatings Tribology : Techniques and Applications in Surface Engineering*. Amsterdam : 1994. 442p. (Tribology Series, 28).

KORHONEN, A.S.; SIRVIO, E.H.; SULOMEN, M.S. *Plasma Nitriding and Ion Plating With an Intensified Glow Discharge*, Thin Solid Films, Amsterdam, v.107, p.387-394, 1983.

KUO, K. *Carbides in Chromium, Molybdenium, and Tungsten Steels*, Journal ISI, v.173, 362p, 1953.

LEIDHEISER, H. *Fundamentals of Corrosion Protection in Aqueous Solutions*, ASM Handbook, v.13, 1415p, 1987.

LI, C.X.; BELL, T. *Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel*, Corrosion Science, 2004.

LIAPINA, T.; LEINWEBER, A.; MITTEMEIJER, E.J.; KOCKELMANN, W. *The lattice parameters of  $\epsilon$ -iron nitrides: lattice strains due to a varying degree of nitrogen ordering*, Acta Materialia, v.52, p.173-180, 2004.

MUMMERY, L. *Surface Texture Analysis; The Hand Book*. 1ed. West Germany: Hommelwerke GmbH, 105p., 1992.

MUNEMASA, J.; KUMAKIRI, T. *Effect of the surface roughness of substrates on corrosion properties of films coated by physical vapour deposition*, Surface and Coatings Technology, v.49, p.496-499, 1991.

NATALIE, C.H. *Electrode Processes*, ASM Handbook, v.13, 1415p, 1987.

O'BRIEN, J.M. *Plasma Nitriding*. In: ASM Handbook; Heat Treatment. 2ed. Ohio: ASM International, vol.4, p.420-424, 1996.

PARK, M.J.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. *Corrosion performance of layered coatings produced by physical vapour deposition*, Surface and Coatings Technology, v.94-95, p.261-267, 1997.

REBHOLZ, C.; ZIEGELE, H.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. *Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology, v.115, p.222-229, 1999.

RICKERBY, D.S.; MATTHEWS, A. *Advanced surface coatings; a handbook of surface engineering*. New York: Blackie & Son Ltda, 368p., 1991.

SCOTT, D.A.; FARNHAM, G.S. *The partition of some alloying elements between carbide and ferrite in steels*, Trans AIME, v.197, 1541p, 1953.

SCULLY, J.R. *Electrochemical Methods of Corrosion Testing*, ASM Handbook, v.13, 1415p, 1987.

SHOESMITH, D.W. *Kinetics of Aqueous Corrosion*, ASM Handbook, v.13, 1415p, 1987.

SMITH, W.F. *Structure and properties of engineering alloys*. 2ed, Mc Graw Hill, 630p, 1993.

SOMERS, M.A.J.; KOOL, B.J.; MALDZINSKI, L.; MITTERMEIJER, E.J.; HORST, A.A.V.D.; KRAAN, A.M.V.D.; PERS, N.M.V.D. *Thermodynamics and long-range order*

*of interstitials in an h.c.p. lattice: nitrogen in  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$* , Acta Materialia, v.45, p.2013-2025, 1997.

SPALVINS, T. *Advances and directions of ion nitriding/carburization. In: ASM's 2<sup>nd</sup> International Conference on Ion Nitriding/Ion Carburizing, 1989, Cincinnati, Ohio, USA.* Ion nitriding and ion carburizing, Proceedings of ASM's 2<sup>nd</sup> International Conference on Ion Nitriding/Ion Carburizing . Ohio: ASM International, 1990.1-4

SPROWLS, D.O. *Evaluation of Pitting Corrosion*, ASM Handbook, v.13, 1415p, 1987.

SPROWLS, D.O. *Laboratory Testung*, ASM Handbook, v.13, 1415p, 1987.

STOUT, K.J.; BLUNT, L. *Three Dimensional Surface Topography*. 2ed. Penton Press, 285p, 1994.

SUN, Y.; BELL, T. *Plasma surface engineering of low alloy steel*, Materials Science and Engineering, v.A140, p.419-434, 1991.

SUN, Y.; BELL, T. *Combined plasma nitriding and PVD treatments*, Trans.Inst. Metal Finish, v.70, n.1, p.38-44, 1992.

TIBURCIO, C.G.; CALDERÓN, F.A.; NAVA, J.G.C.; AQUINO, J.A.M.; VILLAFANE, A.M. *Electrochemical response of permanent magnets in different solutions*, Journal of alloys and compounds, p. 1-3.

TOMLINSON, W.J.; NEWHAM, M. *Corrosion pitting of nitrided surface coatings*, Surface and Coatings Technology, p.387-390, 1984.

VAN STAPPEN, M.; MALLIET, B.; STALS, L.; DE SCHEPPER, L.; ROOS, J.R.; CELIS, J.P. *Characterisation of TiN coatings deposited on plasma nitrated tool steel surfaces*, Materials Science and Engineering, v.A140, p.554-562, 1991.

VLACK, L.H.V. *Materials for engineering concepts and applications*, Addison-Wesley Publishing Company, 604p, 1982.

XU, J.; UMEHARA, H.; KOJIMA, I. *Effect on deposition parameters on composition, structures, density and topography of CrN films deposited by r.f. magnetron sputtering*, Applied Surface Science, v.201, p.208-218.

## APÊNDICE

### Perfilometria

A perfilometria é uma técnica utilizada para estudar as características de uma superfície, ou seja, a textura superficial. Essa técnica permite caracterizar uma superfície como lisa ou rugosa, de maneira precisa.

Assim, a perfilometria fornece informações úteis para a engenharia, como a definição da melhor textura superficial para uma certa aplicação desejada .

O equipamento utilizado para a obtenção da textura superficial, é denominado perfilômetro. Ele possui um agulha muito fina que percorre a superfície do material, além de um sensor que capta as características superficiais. Essas características captadas são as rugosidades e ondulações que em conjunto, formam a superfície e descrevem a sua textura. Os dados captados são coletados pelo computador e analisados por um software, que realiza o tratamento estatístico. A coleta dos dados pode ser feita em duas ou em três dimensões.

Uma importante utilidade desta técnica é a possibilidade de separar os perfis de rugosidade e de ondulação de uma superfície. Essa separação é possibilitada pelo uso de um filtro, que determina a precisão do equipamento e dos dados coletados. A Figura A.1 mostra um superfície mapeada pelo perfilômetro, com os seus dois perfis (rugosidade e ondulação), de acordo com o filtro utilizado. A determinação do filtro é muito importante, pois perfis muito diferentes são gerados, com a alteração do filtro utilizado. Os filtros são denotados por  $\lambda c$  e são denominados de *cut-off* (MUMMERY, 1992).

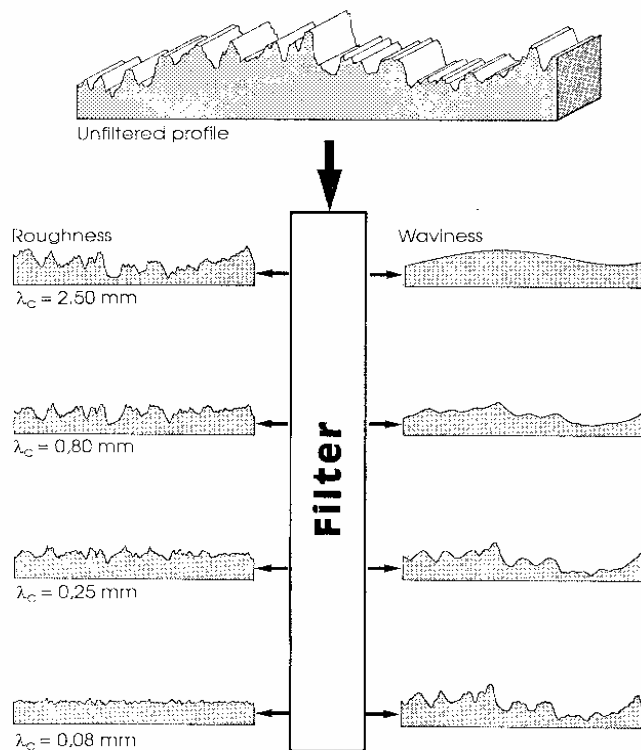


Figura A.1 – Modificação dos perfis de rugosidade e ondulação, de acordo com o filtro utilizado (MUMMERY, 1992).

Baseando-se na Figura, observamos que um aumento do valor de  $\lambda_c$  utilizado, permite visualizar melhor o perfil de rugosidade (o filtro retém mais a ondulação, permitindo a passagem da rugosidade). O contrário ocorre com a diminuição do  $\lambda_c$  utilizado.

Algumas condições devem ser satisfeitas para a boa utilização da perfilometria. Para que uma medida seja estatisticamente válida, é necessário que o comprimento do filtro selecionado contenha pelo menos 2,5 picos e que o comprimento varrido pela agulha seja 6 vezes o comprimento do filtro. Porém, primeiramente, é necessário definir o que será considerado como pico. Isso é feito utilizando-se dois parâmetros, denotados por  $c_1$  e  $c_2$ ,

que definem o máximo ou o mínimo que um pico pode atingir, como é demonstrado na Figura A. 2 (MUMMERY, 1992).

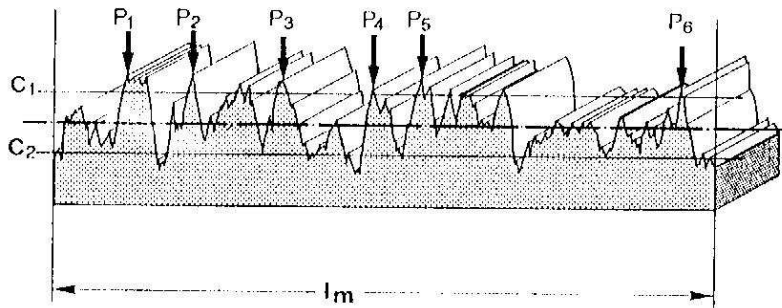


Figura A .2 - Esquema para a determinação de picos, a partir de duas retas auxiliares,  $C_1$  e  $C_2$  (MUMMERY, 1992).

Assim, a partir das duas linhas traçadas (que possuem a mesma distância em relação a uma linha média), será considerado um pico, o que ultrapassar o limite da linha superior. Após a definição dos picos, é utilizada a condição acima descrita para a validação estatística.

A Figura A.3 mostra que serão usadas apenas cinco regiões para os cálculos estatísticos, que são denotadas por  $I_m$  (percurso de medição). A primeira região é desprezada, sendo denotada por  $I_v$  (percurso inicial). O comprimento total de medição é denominado  $I_t$  (MUMMERY, 1992).

A escolha do filtro para obter o perfil filtrado é feita a partir da análise do perfil não-filtrado, que funciona como referência.



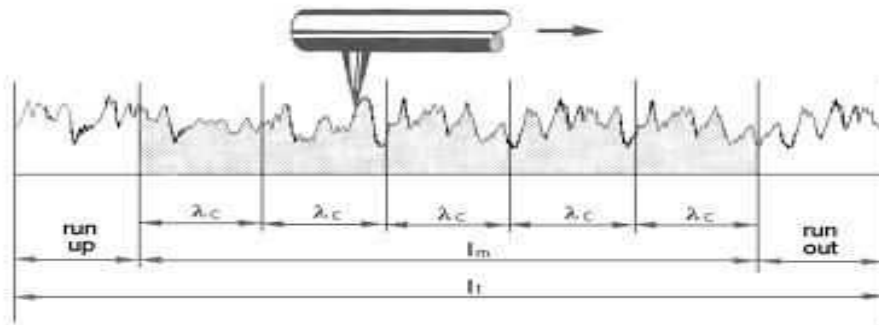


Figura A.3 – Condições a serem satisfeitas para que uma medida de perfilometria seja estatisticamente confiável (MUMMERY, 1992).

O perfilômetro fornece como resultado, parâmetros que são divididos em (MUMMERY, 1992).

1. parâmetros de rugosidade;
2. parâmetros de ondulação;
3. parâmetros do perfil total;
4. parâmetros de espaçamento;
5. parâmetros híbridos;
6. parâmetros estatísticos.

Estes parâmetros são utilizados para definir as características e a textura de uma superfície. Para todos esses parâmetros, existe uma norma associada: DIN, ISO etc (MUMMERY, 1992).

Serão evidenciados alguns parâmetros, como:

## Parâmetro Sa

O parâmetro Ra é o mais conhecido em perfilometria, significando a média aritmética da rugosidade superficial, ou seja, o desvio médio do perfil de rugosidade, em relação a uma linha média traçada. A linha média é traçada considerando-se a área acima dessa linha, igual à área abaixo. Assim, o Ra é a distância média entre os picos e vales, em relação a um plano médio traçado. A Figura A.4 mostra como esse parâmetro é quantificado.

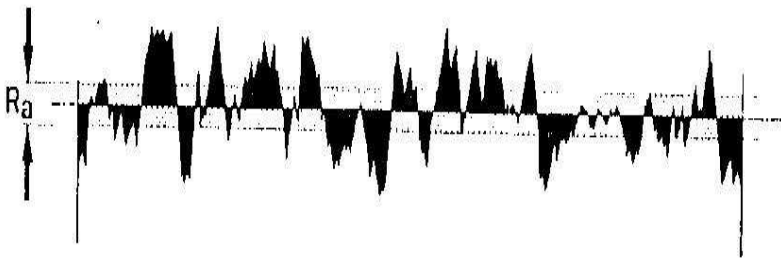


Figura A.4 – Esquema para a obtenção do parâmetro Ra (MUMMERY, 1992).

Como o Ra mede a rugosidade média do material, superfícies com o mesmo valor de Ra podem possuir perfis pontuais de rugosidade, completamente diferentes. Assim, é necessária a utilização de outros parâmetros da perfilometria, juntamente com o Ra, para a verdadeira e confiável descrição da textura superficial.

O parâmetro Sa (rugosidade média) da superfície, corresponde à análise em 3D do parâmetro bidimensional Ra. Sa é calculado da seguinte maneira (STOUT, 1994):

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M |\eta(x_i, y_j)| \quad (\text{A.1})$$

onde M é o número de pontos por perfil e N é o número de perfis realizados na área de análise.  $\eta(x_i, y_j)$  é o valor da altura em relação ao plano médio a cada incremento de comprimento  $dx$  e  $dy$ .

### Parâmetros $S_p$ e $S_v$

São os parâmetros em 3D correspondentes aos parâmetros bidimensionais  $R_p$  e  $R_v$ .

Esses parâmetros correspondem, respectivamente, à altura máxima dos picos e à profundidade máxima dos vales.

O cálculo desses parâmetros utiliza o perfil filtrado de rugosidade, que é dividido em 5 intervalos iguais. Em cada intervalo, é determinada a distância do maior pico em relação à linha média traçada, da mesma forma com os vales. Cada pico é denotado por “p” e cada vale é denotado por “v”. A máxima altura de pico, em relação aos 5 picos, corresponde ao parâmetro  $R_p$ . A profundidade máxima dos 5 vales corresponde ao parâmetro  $R_v$ . A determinação desses parâmetros é demonstrada na Figura A.5 (MUMMERY, 1992).

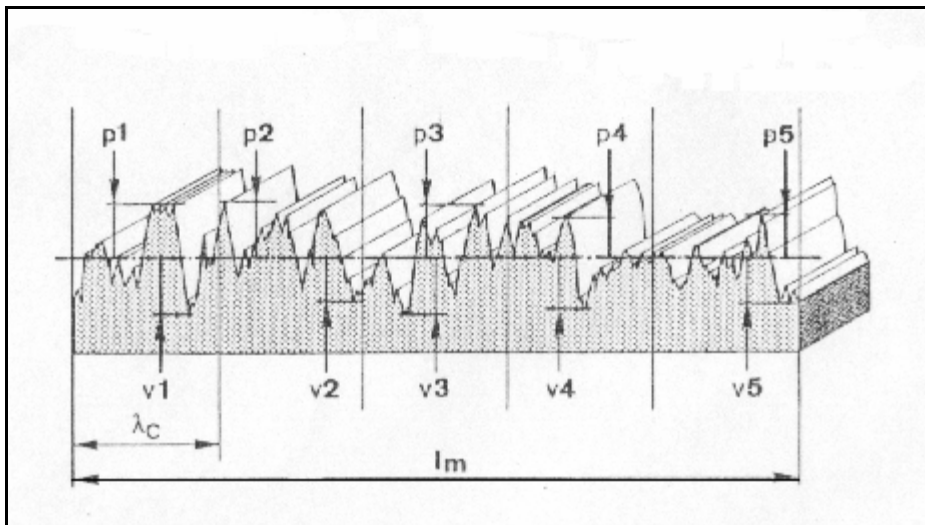


Figura A.5 – Determinação dos parâmetros  $R_p$  e  $R_v$  (MUMMERY, 1992).

### Parâmetros $S_k$ , $S_{pk}$ e $S_{VK}$

São os parâmetros em 3D correspondentes aos parâmetros bidimensionais  $R_k$ ,  $R_{pk}$  e  $R_{VK}$ . Estes parâmetros são, respectivamente, a profundidade da rugosidade do núcleo, a altura reduzida dos picos e a profundidade reduzida dos vales. Para o cálculo dos parâmetros da família  $R_k$ , a curva de distribuição de material é aproximada por retas e dividida em três partes iguais: picos, vales e o centro da superfície, como consta na Figura A.6 (MUMMERY, 1992).

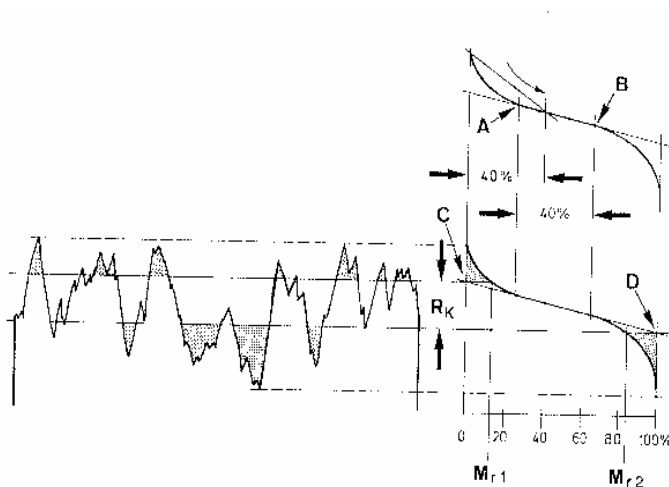


Figura A.6 – Parâmetros da família  $R_k$  (MUMMERY, 1992).

Para o cálculo do parâmetro  $R_k$  deve-se, primeiramente, encontrar o valor da menor inclinação da curva de distribuição de material. Para isso, dois pontos da curva (A e B), espaçados de 40% (no eixo horizontal) são deslocados ao longo dessa curva até que a distância vertical entre eles seja a menor possível. Após escolher as posições de A e B, traça-se uma linha unindo os dois pontos, que é estendida até tocar os eixos de 0% e 100%. Os pontos de encontro da reta com os eixos de 0% e 100% são denominados C e D, respectivamente. A distância vertical entre C e D corresponde ao valor da profundidade da rugosidade do núcleo,  $R_k$  (Figura A.6).

Para a determinação da altura reduzida dos picos ( $R_{pk}$ ), utiliza-se a área entre a curva de distribuição de material e a linha superior que delimita  $R_k$ , sendo a área denominada  $A_1$ .  $R_{pk}$  corresponde à altura do triângulo que contém uma área igual a  $A_1$  e base igual a  $M_{R1}$  (Figura A.7). Desta maneira, é determinada a altura média dos picos e o efeito dos picos discrepantes é minimizado.

A profundidade reduzida dos vales ( $R_{vk}$ ) é calculada de maneira análoga a  $R_{pk}$ . Neste caso, a área analisada é a área entre a curva de distribuição de material e a linha inferior que define  $R_k$  (MUMMERY, 1992).

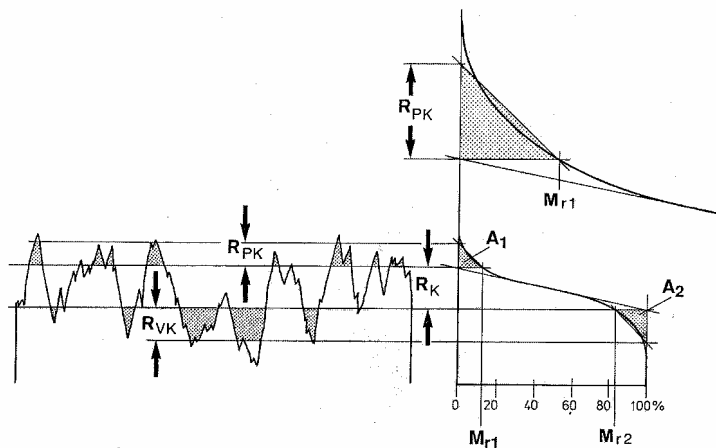


Figura A.7 – Parâmetros da família  $R_k$  (MUMMERY, 1992).

A Figura A.8 consta de dois perfis que apresentam o mesmo valor de  $R_a$ , porém com valores distintos dos parâmetros  $R_k$ ,  $R_{pk}$  e  $R_{vk}$ . Uma superfície do tipo platô, por exemplo, apresenta baixos valores de  $R_k$  e  $R_{pk}$  e altos valores de  $R_{vk}$  (MUMMERY, 1992).

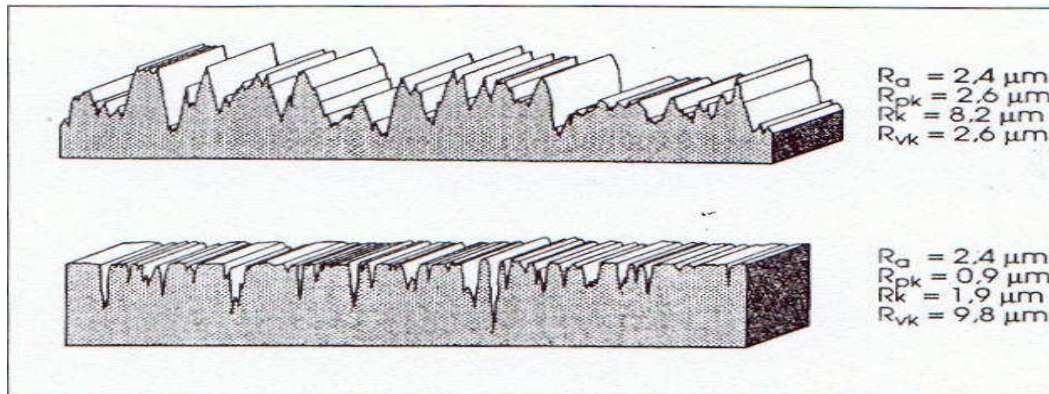


Figura A.8 – Perfis que possuem o mesmo  $R_a$  e diferentes parâmetros da família  $R_k$  (MUMMERY, 1992).

### Parâmetro $S_z$

Este é um parâmetro extremo, sendo definido como o valor médio entre as alturas dos cinco picos mais altos e as profundidades dos cinco vales mais profundos de uma superfície (STOUT, 1994).

### Parâmetro $S_{pc}$

Este parâmetro corresponde à densidade de picos de uma superfície, sendo obtido através dos níveis  $c_1$  e  $c_2$  (que são pré-definidos), com o resultado expresso em picos/mm<sup>2</sup> (HOMMELMAP 4.0).

### Parâmetro $S_t$

Corresponde à amplitude máxima do perfil, sendo a distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo (HOMMELMAP 4.0).

## Tratamento estatístico de um perfil superficial

Após a obtenção de um perfil superficial e de seus parâmetros correspondentes, a utilização da estatística aliada à análise computacional, constitui um procedimento viável para uma interpretação mais confiável do significado dos parâmetros fornecidos.

A análise computacional de uma superfície engloba a conversão de um sinal contínuo que representa o seu perfil, em um conjunto numérico de dados que podem ser tratados estatisticamente.

A análise estatística inicia-se com a curva de distribuição de alturas (amplitudes) do perfil obtido, como é demonstrado na Figura A.9. A soma cumulativa da curva de distribuição de amplitudes, resulta na curva de razão de material, que está representada no lado esquerdo da Figura A.9, considerando a Figura como referencial (MUMMERY, 1992).

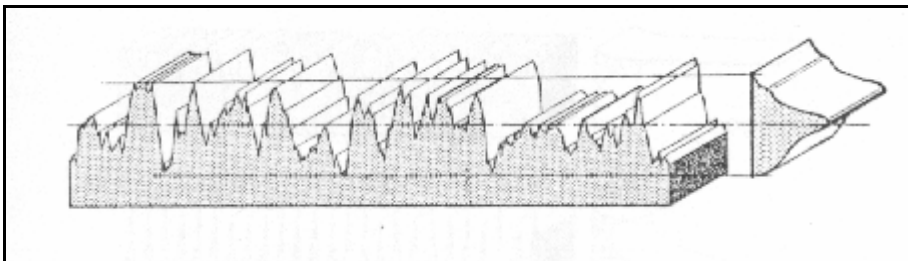


Figura A.9 – Curva de distribuição de amplitudes do perfil analisado (MUMMERY, 1992).

As características da curva de distribuição de amplitudes são definidas matematicamente pelos momentos, que são outros parâmetros obtidos a partir da perfilometria. Esses momentos são (MUMMERY, 1992):

1. média;
2. variância;
3. skewness;
4. kurtosis (curtose).

A média corresponde á média das alturas do perfil. Por definição, a média das alturas de um perfil filtrado é zero.

### Parâmetro $S_q$

A variância das alturas de um perfil, é uma indicação de uma faixa de alturas de um perfil. A raiz quadrada da variância, corresponde ao desvio padrão da curva de distribuição, que é denotado pelo parâmetro de rugosidade  $R_q$ , como é demonstrado na Figura A.10 (MUMMERY, 1992).

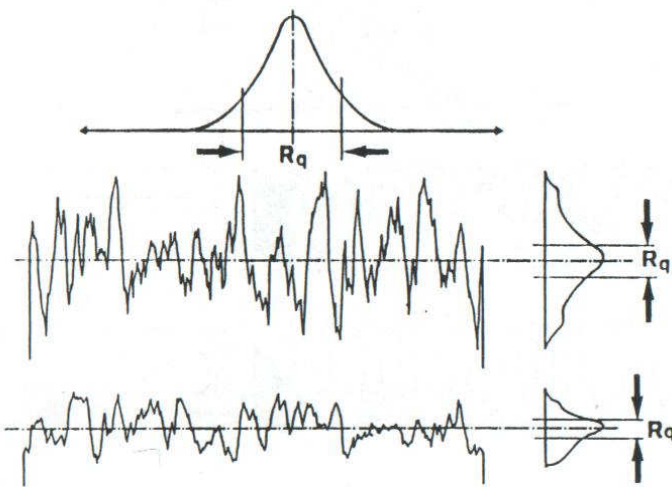


Figura A.10 – Variância da curva de distribuição de amplitudes (MUMMERY, 1992).

O parâmetro  $S_q$  corresponde à raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios do perfil em relação ao plano médio (STOUT, 1994):



## Parâmetro $S_{sk}$

A skewness ( $S_{sk}$ ) do perfil mede a assimetria dos desvios de uma superfície em relação a um plano médio. Este parâmetro pode ser utilizado para descrever a forma da distribuição de alturas de uma superfície (STOUT, 1994).

A distribuição de alturas pode ter uma inclinação positiva ou negativa, como é demonstrado no topo da Figura A.11. A inclinação negativa indica uma concentração de material próximo à superfície, ou seja, um platô. A inclinação positiva indica que a concentração de material não é próxima à superfície, além da superfície possuir picos altos (MUMMERY, 1992).

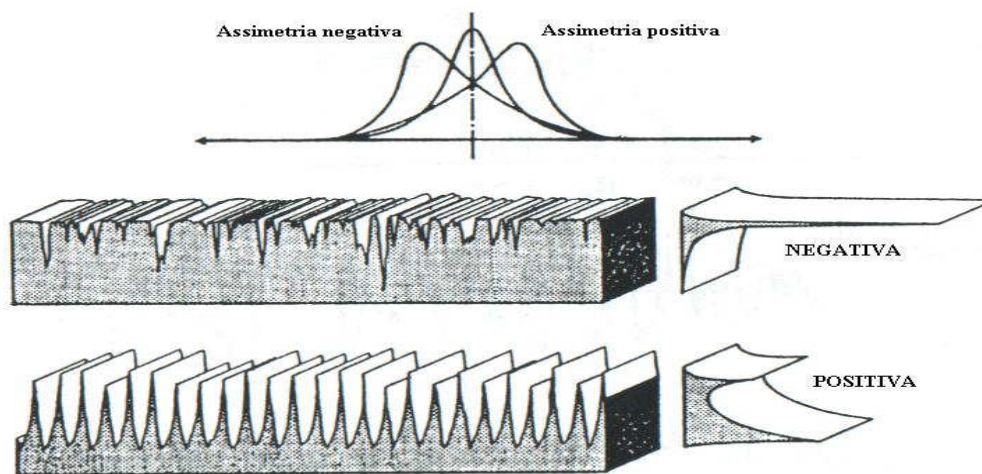


Figura A.11 – Skewness (assimetria) da curva de distribuição de amplitudes (MUMMERY, 1992).

Para uma superfície gaussiana, que possui distribuição de alturas simétrica, o parâmetro  $S_{sk}$  é igual a zero. Numa distribuição de alturas assimétrica, o  $S_{sk}$  será negativo se a distribuição de alturas estiver concentrada próximo ao plano médio e será positivo se a distribuição de alturas estiver concentrada a uma maior distância em relação ao plano médio (STOUT, 1994).

## Parâmetro $S_{ku}$

A curtose ( $S_{ku}$ ) é um parâmetro que indica a forma da distribuição de alturas da curva de amplitude. Uma curva de distribuição de amplitude com o formato pontudo indica picos e vales, grandes e pontudos, na superfície do perfil. Se o formato obtido for plano, os picos e vales serão pequenos e arredondados nesta superfície, como é demonstrado na Figura A.12 (MUMMERY, 1992).

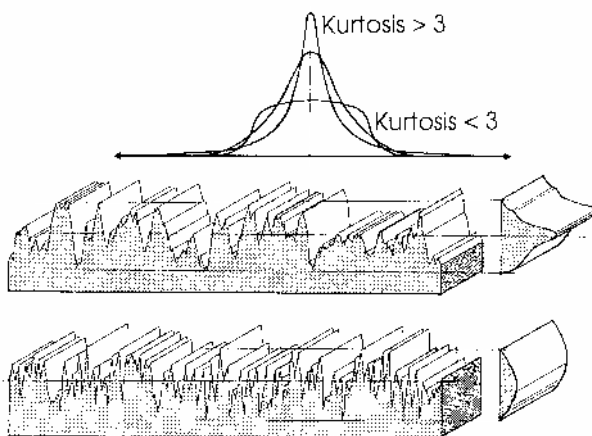


Figura A.12 – Curtose da curva de distribuição de amplitudes (MUMMERY, 1992).

Uma superfície gaussiana possui curtose igual a 3, sendo que uma superfície centralmente distribuída apresenta curtose maior que 3. A curtose de uma distribuição de alturas mais espalhada é menor que 3 (STOUT, 1994).



