

## RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL ASTM F138 COBERTO COM FILME FINO DE ALUMÍNIO NITRETADO A PLASMA EM DIFERENTES PRESSÕES

M.S.V. Kapp<sup>1\*</sup>; S.D. de Souza<sup>1</sup>; M. Olzon-Dionysio<sup>1</sup>; S. de Souza<sup>2</sup>; M. Campos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UFSCar, Departamento de Física, 13.565-905, São Carlos, SP

<sup>2</sup> IPEN, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, 05.508-000, São Paulo, SP

Palavras-chave: plasma, corrosão e espectroscopia Mössbauer.

### RESUMO

Aços inoxidáveis e alumínio têm grande aplicação industrial devido à sua resistência à corrosão. Como nem todas suas propriedades mecânicas são adequadas, diversas técnicas de modificação de superfície são usadas para melhorar as mesmas. Neste trabalho, amostras de ASTM F138 foram recobertas com Al (0,10  $\mu\text{m}$ ) e nitretadas a plasma a 430°C/4h em diferentes pressões (3 a 6 mbar). Elas foram caracterizadas por Espectroscopia Mössbauer, Difração de Raios X; testes de micro dureza Vickers e ensaios de corrosão (em meio NaCl). Espectros Mössbauer mostraram a fase  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , além da diminuição da fase FCC desordenada para todas as amostras nitretadas. As amostras nitretadas a 4 e 5 mbar apresentaram uma diminuição da fase  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , além da fase  $\epsilon\text{-Fe}_{2,4}\text{N}$ . A amostra tratada a 6 mbar apresentou  $\text{Fe}^{2+}$  e a fase  $\gamma_{\text{N}}$ . Os difratogramas indicaram CrN em todas as amostras nitretadas. Testes de corrosão realizados para algumas das amostras tratadas evidenciaram pior resistência à corrosão do que a matriz F138. Concluímos que, em comparação com a literatura, a deposição do filme seguida de nitretação a plasma foi menos eficiente no aumento da resistência à corrosão, provavelmente por problemas na adesão do filme de Al e pela diferença nos processos de nitretação.

### ABSTRACT

Stainless steel and aluminum are used in different industrial applications due its corrosion resistance. But some of their mechanical properties are not good enough for some applications, by this way several techniques of surface modification have been employed to improve these properties. In this work, samples of AISI F138 were coated with Al thin film of 0.10 $\mu\text{m}$  and plasma nitrided at 430°C/4h under different pressures (from 3 to 6 mbar). They were characterized by Mössbauer Spectroscopy, X ray Diffraction, hardness Vickers tests and corrosion measurements in NaCl environment. The Mössbauer spectra showed the  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  phase besides a decrease in FCC disordered phase for all nitrided samples. The samples nitrided under 4 and 5 mbar showed the  $\epsilon\text{-Fe}_{2,4}\text{N}$  phase and a decrease of phase  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ . The sample nitrided at 6 mbar showed  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\gamma_{\text{N}}$ . The diffractograms revealed the CrN phase present in all nitrided samples. Corrosion tests of same nitrided samples showed a lower corrosion resistance relation to the untreated sample.

The comparison between our results with some on the literature showed that the aluminum film deposition followed by plasma nitriding, was less efficient in increasing the corrosion resistance, possibly due to some problems with aluminum adhesion on the substrate and the differences between the nitriding processes.

### 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos bem como o alumínio apresentam excelente resistência à corrosão. No caso do aço inoxidável isto ocorre devido à formação de uma pequena camada superficial, chamada camada passiva. Esta camada passiva é composta de óxidos dos principais metais constituintes desse aço, em especial o óxido de cromo, que se formam espontaneamente pela exposição da superfície metálica ao meio [1]. Já para o alumínio, a camada passiva é formada pelo óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que também apresenta elevada resistência à corrosão [2].

Embora ambos os materiais tenham grande aplicabilidade na indústria, suas propriedades superficiais como dureza e desgaste deixam a desejar. A nitretação a plasma de aços inoxidáveis realizada em temperatura relativamente altas (superiores a 450°C) melhora significativamente a dureza superficial do material, mas por outro lado, diminui sua resistência à corrosão [3]. Isto está ligado ao fato de que, em altas temperaturas, o coeficiente de difusão do Cr aumenta, facilitando sua combinação com o nitrogênio e formando o nitreto de cromo (CrN), fase bastante estável. Desta forma o cromo deixa de formar a camada passiva (óxido de cromo), prejudicando a resistência à corrosão. Em temperaturas mais baixas, a resistência à corrosão é mantida, mas a dureza superficial não aumenta significativamente. O tratamento ideal deve então melhorar significativamente a dureza do material, sem prejudicar a resistência à corrosão.

Alguns trabalhos têm ressaltado a importância do recobrimento da superfície de aços inoxidáveis com filme fino de alumínio com o objetivo de aumentar sua resistência à corrosão [4] e suas propriedades mecânicas [5,6]. Além disso, a formação de nitretos de alumínio na superfície de aços baixo carbono promove um aumento significativo na dureza superficial destes materiais. Mudali e outros [4] nitretaram a gás amostras de AISI 316L (confinando-as em uma câmara em atmosfera de  $\text{N}_2$  em temperatura de 750 °C durante 25 h) e melhoraram suas propriedades, em especial

\* mariokapp@gmail.com

sua resistência à corrosão.

Com base nesses resultados, o recobrimento da superfície dos aços inoxidáveis com filme fino de alumínio seguido de nitretação a plasma pode ser uma boa opção para aumentar a dureza sem o comprometimento na diminuição da resistência à corrosão. A proposta deste trabalho é estudar a influência da pressão do gás durante a nitretação, na formação das fases presentes na camada nitretada, correlacionando-as com as propriedades mecânicas e resistência à corrosão do aço inoxidável ASTM F138.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Preparação das Amostras

O aço inoxidável ASTM F138 foi fornecido pela Villares Metals e sua composição é apresentada e comparada com a do aço AISI 316L [4], na Tabela 1. As análises químicas do aço foram realizadas pela Labmat Análises e Ensaios de Materiais LTDA com um espectrômetro de emissão óptica (ARL 3460). Amostras de 3 mm de espessura foram cortadas de uma barra de 19 mm de diâmetro e passaram por processos de polimento e limpeza, aqui denominadas de *A*, *B*, *C*, *D*, *E* e *F*. Em seguida, foram cobertas com filme fino de alumínio, utilizando uma evaporadora resistiva.

A espessura do filme ficou em torno de 0,10 ( $\pm$  0,01)  $\mu$ m e foi controlada por cristal de quartzo, com um medidor da Boc-Edwards (Film Thickness Monitor FTM4). A seguir, as amostras recobertas com o filme de alumínio foram nitretadas a plasma em atmosfera de 20 % N<sub>2</sub> e 80 % H<sub>2</sub>, em temperatura de 430 °C, durante 4 horas, sob diferentes pressões, conforme Tabela 2. Após o tratamento, as amostras (*B*, *C*, *D* e *E*) permaneceram na câmara de nitretação em vácuo até seu resfriamento. A amostra *A* não foi nitretada e *F* é a matriz do aço F138, sem filme e nitretação, usada como padrão para espectroscopia Mössbauer e medidas de corrosão.

**Tabela 1 – Composição química do aço ASTM F138 e do AISI 316L - (% peso).**

Elementos	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Mn
ASTM F138	Bal	17,24	14,22	2,79	0,016	1,71
	NC*	$\pm$ 0,06	$\pm$ 0,08	$\pm$ 0,02	$\pm$ 0,003	$\pm$ 0,02
AISI 316L	Bal	16,96	12,35	2,35	0,014	1,00

\*NC - não considerado.

**Tabela 2 – Condições de nitretação das amostras.**

Amostras	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i> *
Pressão (mbar)	-	3	4	5	6	--

\* amostra padrão - espectroscopia Mössbauer e corrosão.

### 2.2. Análise das Amostras

As amostras foram analisadas por espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS), ensaios de corrosão, medidas de microdureza e difração de raios X. Para as medidas de CEMS utilizamos uma fonte de <sup>57</sup>Co em matriz

de Rh com atividade nominal de 100 mCi em um transdutor de aceleração constante. A detecção foi feita com um contador proporcional de fluxo contínuo com 95 % de He e 5 % de CH<sub>4</sub>. Todas as medidas de CEMS foram realizadas à temperatura ambiente. A calibração da velocidade foi realizada com lâmina (espessura 25  $\mu$ m) de  $\alpha$ -Fe à temperatura ambiente. As amostras *A*, *C*, *E* e *F* foram submetidas a testes de corrosão, em que foi usado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. Curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas a uma velocidade de varredura de 1,0 mV/s, no intervalo de potencial de -1,0 a 1,2 V *versus* ECS utilizando um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 12/30 da Autolab, em solução aquosa aerada contendo NaCl 3%. Como eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo utilizou-se uma placa de platina de 1,0 cm<sup>2</sup> de área geométrica e os eletrodos de trabalho (amostras), tiveram uma área exposta de aproximadamente 0,23 cm<sup>2</sup>. Os ensaios de micro dureza foram realizados em um microdurômetro Stiefelmayer modelo KL2 com carga de 50 g durante 15 s. As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro RIGAKU no intervalo de 20 ° < 2 $\theta$  < 100 ° com passo de 1° /s e com radiação de CuK $\alpha$ . As micrografias das amostras foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-5800LV da JEOL com feixe de 15 kV onde as amostras foram fixadas com fita carbono, em porta-amostra de alumínio.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Espectroscopia Mössbauer (CEMS)

A análise de espectroscopia Mössbauer (CEMS) para a superfície da amostra *F*, padrão, revelou a presença de dois sítios, na proporção de 5 % e 95 %, sendo que o sítio-1 se refere à fase austenita FCC ordenada, representada pelo singleto (IS=-0,10 mm/s) e o sítio-2, à fase austenita FCC desordenada (distorcida). Esta distorção ocorre pela interação dos átomos de Fe com os átomos vizinhos e é representada pelo dubleto (EQ = 0,13 mm/s e IS = -0,08 mm/s) [7]. A Figura 1 apresenta os espectros obtidos para as amostras nitretadas. A Figura 2 apresenta os sub-espectros de cada fase obtida para o ajuste da amostra *E*.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros hiperfinos utilizados no ajuste das amostras *A*, *B*, *C*, *D*, *E* e *F*, onde o sítio 1 representa a matriz FCC e o sítio 2, a matriz distorcida.

A Figura 3 apresenta os valores das porcentagens encontradas de cada fase, para as diferentes amostras. Em relação à amostra *A*, não nitretada, vê-se que as amostras *B*, *C* e *D* (tratadas a 3, 4 e 5 mbar) apresentam uma diminuição da fase desordenada (sítio-2), em consequência do ordenamento estrutural, aumentando o sítio-1. Já para a amostra *E*, nitretada a 6 mbar, este sítio praticamente desaparece, além do sítio-2 diminuir bastante.

Em compensação, vê-se a presença de 55 % da fase  $\gamma_N$ , que representa uma fase saturada de nitrogênio na matriz. A diminuição da fase desordenada (sítio-2) pode ser entendida da seguinte forma: Durante o processo de nitretação os íons que atingem a superfície da amostra possuem energia

suficiente para arrancar átomos desta superfície. Os íons nitrogênio podem se combinar com os átomos que foram arrancados formando nitretos, ou podem difundir no interior da amostra. Este processo depende de parâmetros como temperatura, pressão e tempo de tratamento, entre outros.

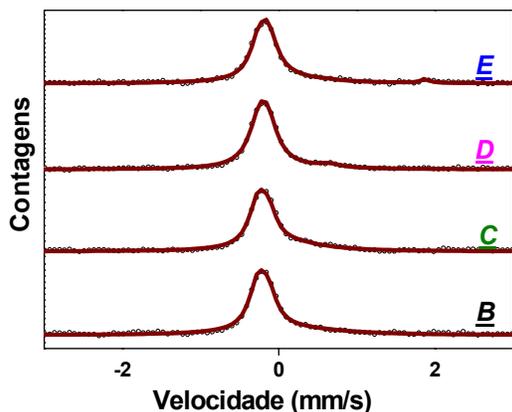


Figura 1 – Espectros CEMS obtidos e ajustados para as amostras nitretadas.

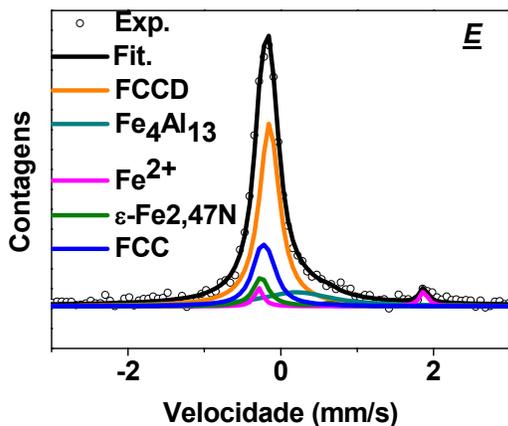


Figura 2 – Detalhe do ajuste para a amostra E.

Tabela 3 – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para as fases detectadas com  $\delta$  em relação ao ferro metálico. Erros típicos de  $\pm 3\%$ .

Fases	EQ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	Referência
Sítio 1	0	-0,10	7
Sítio 2	0,13	-0,08	7
$Al_{13}Fe_4$	0	0,33	8
$\epsilon-Fe_{2,47}N$	0,90	0,31	7
$\gamma_N$	0	-0,03	9
$Fe^{2+}$	2,26	0,91	10

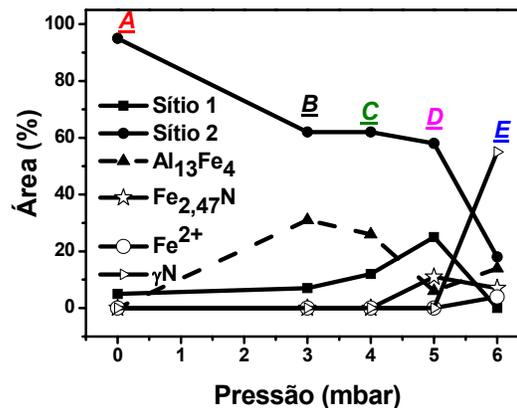


Figura 3 – Variação da porcentagem das fases em relação à pressão de nitretação, nas amostras indicadas.

A formação do CrN promove a diminuição do número de átomos de cromo na vizinhança dos átomos de ferro, diminuindo o gradiente de campo elétrico na estrutura cristalina, o que explica o aumento da área percentual do sítio-1 mostrado na Figura 2.

Os espectros Mössbauer mostraram a formação da fase  $Al_{13}Fe_4$  presente em todas as amostras nitretadas. Esta fase é descrita como a primeira fase formada na difusão entre ferro e alumínio [11]. Nas amostras C e D esta fase diminui, mas aparece a fase  $\epsilon-Fe_{2,47}N$ , isto porque a pressões mais altas o número de íons de  $N_2$  que atingem a amostra é maior [12]. Este fato aumenta as chances de haver a retirada de um átomo da rede cristalina e a ligação deste com um íon formando compostos de ferro e nitrogênio (nitretos). Na amostra E vemos a interação do  $Fe^{2+}$  provavelmente presente na fase  $FeAl_2O_4$ , formada a partir do óxido de alumínio  $Al_2O_3$ , devido à exposição da amostra ao ar. Segundo a literatura compostos de Fe e  $Al_2O_3$  são formados em atmosferas redutoras (ex.  $H_2$ ) em altas temperaturas. Em nosso trabalho a presença de 80 % de  $H_2$  na atmosfera de nitretação e a pressão de tratamento podem ter promovido a formação desta fase.

### 3.2. Difração de Raios X

Na figura 4 os difratogramas, obtidos para todas as amostras nitretadas, apresentam as fases CrN e  $\gamma_N$ . A fase  $\gamma$  representa a matriz do aço (sítio-1 FCC ordenada e sítio-2 FCC desordenada ou distorcida). A formação do CrN está de acordo com o aumento da área percentual do sítio-1 observado por CEMS nas amostras nitretadas nas pressões de 3, 4 e 5 mbar. Quanto à fase  $\gamma_N$ , está presente mesmo para as amostras nitretadas a pressões mais baixas, o que não se observou nos espectros Mössbauer.

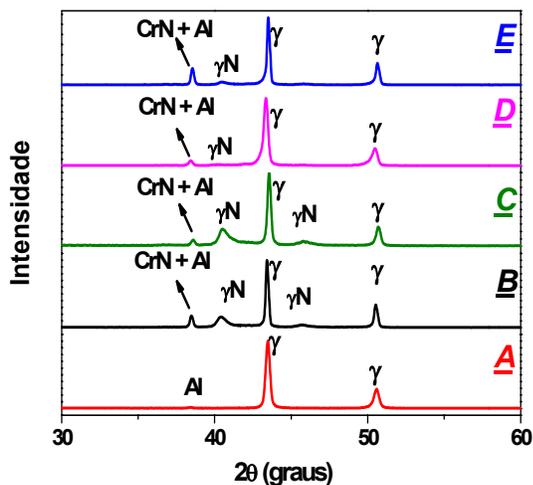


Figura 4 – Difratoogramas das amostras ASTM F138 com filme de alumínio de 0,10  $\mu\text{m}$ .

Esta diferença se justifica porque a profundidade observada nestas medidas é maior do que a observada pela Espectroscopia Mössbauer (da ordem de 0,3  $\mu\text{m}$ ) [13], o que indica que nas amostras *B*, *C* e *D*, esta fase deve se localizar numa região abaixo desta profundidade [14].

### 3.3. Microdureza Vickers

Todos os ensaios de microdureza Vickers foram realizados a partir da região da borda da amostra e em direção ao centro, e são apresentadas na Figura 5.

Os resultados mostram que todas as amostras nitretadas apresentaram um aumento na microdureza superficial, em relação à amostra *A*, sem tratamento. Os valores de dureza mais expressivos foram obtidos próximos à borda da amostra e o melhor resultado nesta região foi obtido para a amostra *B*. Os resultados de difração de raios X (Figura 4) indicaram que nesta amostra (3mbar) formou-se maior quantidade de CrN que a 4 e 5 mbar, valor comparável ao observado para a amostra *E*, nitretada a 6mbar. No entanto, as concentrações obtidas por CEMS (Figura 2) indicam uma maior quantidade da fase  $\gamma\text{N}$ , do que na amostra *B*. Como a dureza da fase CrN é cerca de 1750HV [15] valor muito acima do que a da fase  $\gamma\text{N}$ , em torno de 1000 HV [16] pode-se dizer que há uma consistência entre esses três conjuntos de medidas, de dureza, raios X e Mössbauer.

### 3.3. Ensaios de Corrosão

As curvas de polarização potenciodinâmicas ou potenciocinéticas das amostras *A*, *C*, *E* e *F* são apresentadas na Figura 6, onde se tem variação contínua do potencial da amostra em função da densidade de corrente. A amostra *F*, apresenta valores menores de densidades de corrente do que as demais amostras. Dessa forma, as amostras com filme de

Al, nitretadas ou não (amostra *A*), apresentaram um aumento na velocidade de dissolução, demonstrando pior resistência à corrosão. A provável explicação para este resultado é que o filme não aderiu bem ao substrato. A amostra *C* apresenta valores de densidade de corrente menores na região de passivação, atingindo o menor valor por volta de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, próximo de 0,0 V<sub>(ECS)</sub>, caracterizando uma maior resistência à corrosão, nesta região de potencial, em relação às outras amostras nitretadas. A diferença de comportamento entre as amostras nitretadas deve ser um indicativo da influência da pressão no processo da nitretação.

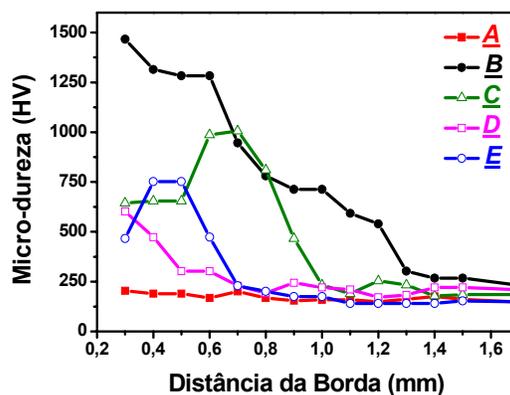


Figura 5 – Medidas de microdureza Vickers para as amostras de ASTM F138 com filme de 0,10  $\mu\text{m}$ .

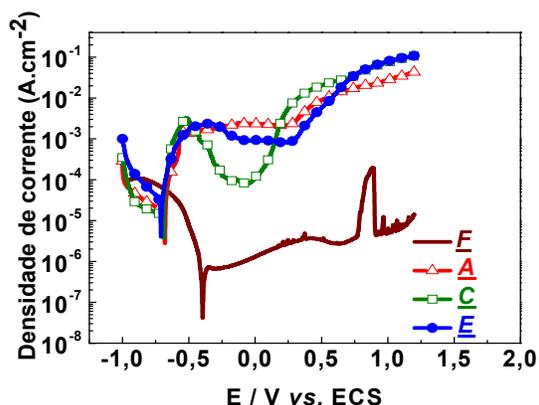
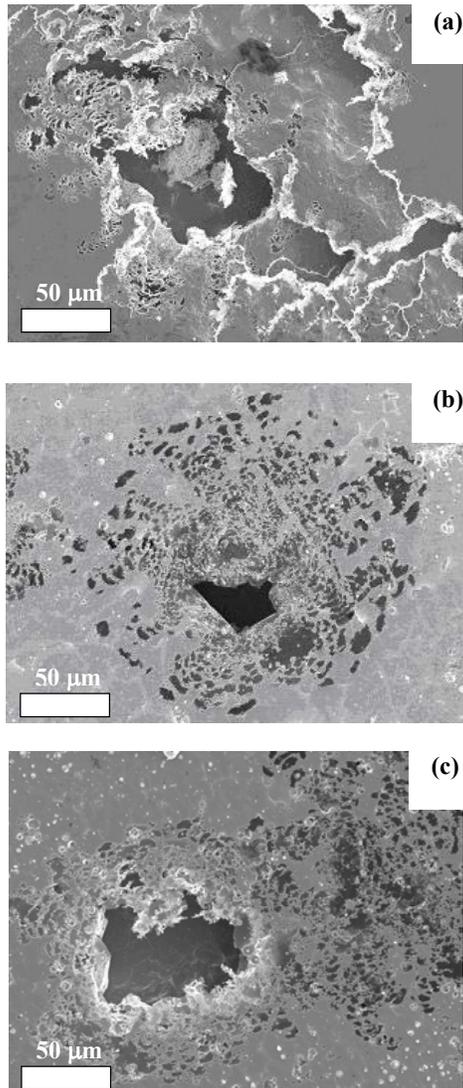


Figura 6 – Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em meio de NaCl 3%, a uma velocidade de varredura de 1,0 mV/s.

As micrografias mostrando detalhes morfológicos da superfície das amostras depois dos testes de corrosão são apresentadas na Figura 7. A aparência morfológica revelou que o filme de Al não favoreceu bons resultados de proteção contra o ataque dos íons cloreto.

Podem-se observar drásticas modificações micro estruturais com a formação de pites por toda a superfície da amostra. Para a amostra *C*, observa-se que o ataque se revelou menos

intenso em comparação com as demais micrografias (Figuras 7 (a) e (c)).



**Figura 7 – Micrografias (MEV) obtidas após os testes de corrosão, das amostras: (a) A, (b) C e (c) E.**

#### 4. CONCLUSÃO

Nossos resultados preliminares e a literatura [4] nos davam o indicativo de que, apesar da diferença dos aços e da diferença de espessura com que foram tratados, a resistência à corrosão para os aços com recobrimento de filme de alumínio seria melhor do que sem filme. Assim realizamos este estudo sistemático envolvendo variação de pressões do gás de trabalho, esperando uma otimização dos parâmetros de dureza e resistência à corrosão.

Porém, os resultados apresentados neste trabalho revelaram que:

(1) As amostras recobertas com filme fino de alumínio não

apresentam resultados satisfatórios frente à corrosão em meio de NaCl;

- (2) As amostras nitretadas em baixas pressões apresentam maior concentração de nitretos mais duros, CrN, que melhoram a microdureza superficial;
- (3) As amostras nitretadas em pressões mais altas apresentam a formação de nitretos de ferro.
- (4) As amostras nitretadas em pressão mais baixa (4 mbar) apresentam maior resistência à corrosão em comparação àquelas somente recobertas ou recobertas e nitretadas a uma pressão de 6 mbar. Isto pode estar relacionado com as fases formadas durante o processo de nitretação.

Estudos anteriores [4] de amostras AISI 316L, nitretadas a gás com filme de Alumínio, indicam uma melhoria na resistência à corrosão, ao contrário do que foi observado para as amostras de ASTM F138 no presente trabalho. Como a composição dos dois aços são bastante próximas (Tabela 1), o mais provável é que as características da camada de Alumínio depositada e/ou o processo de nitretação a plasma (ou os parâmetros usados) devem ser os responsáveis por este resultado.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento CAPES, FAPESP e ao Grupo do Prof. Adenilson José Chiquito do DF-UFSCar, pela utilização do evaporador e medidor de espessura.

#### REFERÊNCIAS

1. VILLAMIL, R.F.V.; ARANHA, H.; AFONSO, M.L.C.A.; MERCADANTE, M.T.; AGOSTINHO, S.M.L., *Revista Brasileira de Ortopedia* 37 (2002) 471-476.
2. SHIM, Y.; KIM, Y.; LEE, K.H.; HAN, S., *Surface ad Coatings Technology* 131 (2000) 345-349.
3. GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; CASTELETTI, L.C.; KURI, S.E.; NASCENTE, P.A.P., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 26 (2007) 145-150.
4. MUDALI, K.U.; BHUVANESWARAN, N.; SHANKAR, P.; RAJ, B., *Corrosion Science*. 46 (2004) 2867-2892.
5. SENNOUR, M.; ESNOUF, C., *Acta Materialia* 51 (2003) 943-957.
6. MASSARDIER, V.; GUÉTAZ, V.; MERLIN, J.; SOLER, M., *Materials Science and Engineering A* 355 (2003) 299-309.
7. OLZON-DIONYSIO M.; de SOUZA S.D.; BASSO R.L.O.; de SOUZA S., *Surface Coatings Technology* 202 (2008) 3607-3614.
8. PRESTON R.S.; GERLACH R., *Physical Review B* (1971) 1519-1526;
9. JIRÁSKOVÁ, Y.; HAVLICEK S.; SCHEEWEISSA, O.; PERINA V.; BLAWERT C., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 234 (2001) 477-488.
10. MOLNÁR, G.; HOMONNAY, Z.; VÉRTES, A.; BOROSSAY, J.; SERRANO, B.; IACONI, P., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 619-625.
11. LEE, J. M.; KANG, S.B.; SATO, T.; TEZUKA, H.; KAMIO, A., *Materials Science and Engineering A* 362 (2003) 257-263.

12. BLAWERT, C.; MORDIKE, B.L.; COLLINS, G.A.; SHORT, K.T.; TENDYS, J., *Surface and Coatings Technology* 103-104 (1998) 240-247.
13. BETANCUR-RIOS, J.D.; NOMURA, K.; WANG, C.J.; PÉREZ ALCAZAR, G.A.; TABARES, J.A., *Hyperfine Interactions* 187 (2008) 43-48.
14. ANISHCHIK, V.M.; ASTASHYNSKI, V.V.; UGLOV, V.V.; FEDOTOVA, J.A.; STANEK, J.; KUZMITSKI, A.M., *Vacuum* 78 (2005) 589-592.
15. VETTER, J.; KNAUP, R.; DWULETZKI, H.; SCHNEIDER, E.; VOGLER, S., *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996) 739-747.
16. TSUJIKAWA, M.; EGAWA, M.; UEDA, N.; OKAMOTO, A.; SONE, T.; NAKATA, K. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 5488-5492.