

# INFLUÊNCIA DA NITROCARBONETAÇÃO EM BANHO DE SAIS SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO UNS S30400 EM MEIOS CONTENDO ÍONS CLORETO<sup>1</sup>

Silvio Tado Zanetic<sup>2</sup>  
Neusa Alonso-Falleiros<sup>3</sup>

## Resumo

Foi estudada a influência da nitrocarbonetação em banho de sais sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico UNS S30400 solubilizado e solubilizado-sensibilizado, em meios contendo íons cloreto. Inicialmente foi realizada a Prática A (ASTM A262) e o grau de sensibilização foi medido pelo método da reativação potenciodinâmica DL-EPR (*Double Loop Potentiokinetic Reactivation*), em seguida procedeu-se a caracterização da superfície efetuando-se exames em microscópio óptico (MO) e eletrônico de varredura (MEV), ensaios de microdureza pela DIN 50190 e análise de difração em raios X (DRX). Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em 3,5% NaCl. Os resultados mostraram que o tratamento de nitrocarbonetação foi eficiente no sentido de atingir uma dureza superficial acima de 1000 HV e promoveu à superfície do substrato uma camada espessa e uniforme. A DRX revelou a presença de nitretos  $\epsilon$ ,  $\gamma'$ , CrN e  $Fe_3O_4$ . Os ensaios de corrosão revelaram que o aço UNS S30400 sem tratamento de nitrocarbonetação solubilizado e solubilizado-sensibilizado sofre corrosão por pite em potenciais de 205 e 133 mV, Ag/AgCl, respectivamente. Após nitrocarbonetação apresentaram curvas com aumento acentuado da densidade de corrente em potenciais mais nobres do que aqueles sem tratamento (800 mV, Ag/AgCl). Foi observada uma mudança no mecanismo de corrosão: não houve a formação de pites nem qualquer outro tipo de ataque corrosivo localizado. Tais resultados foram confirmados pelo ensaio de imersão em cloreto férrico, conforme a norma ASTM G48. Concluiu-se que o tratamento de nitrocarbonetação aumenta a resistência à corrosão.

**Palavras-chave:** UNS S30400; Nitrocarbonetação em banho de sais; Cloreto.

## INFLUENCE OF NITROCARBURIZING IN SALT BATH OVER CORROSION STRENGTH OF UNS S30400 STAINLESS STEEL IN SOLUTIONS WITH CHLORIDE IONS

### Abstract

It was to study the influence of nitrocarburizing in salt bath over the corrosion resistance of the austenitic stainless steel UNS S30400 solubilized and solubilization-sensitized, in the presence of chloride ions. First, it was evaluated the Practice A (ASTM A262) and it was measured the degree of sensitization for reaction potentiodynamic method – DL-EPR (*Double Loop Potentiokinetic Reactivation*), after it was evaluated the characterization of surface with realization of exams in optical and scanning electron microscopy, microhardness tests for DIN50190 and X-ray diffraction analyses (DRX). It were evaluated a cyclic potentiodynamic polarization tests with 3,5% NaCl. The results has shown that the treatment of nitrocarburizing it was efficient for reach a hardness surface over 1000HV, and produced a surface of substrate a layer thick and uniform. A DRX revealed the presence of nitriding  $\epsilon$ ,  $\gamma'$ , CrN and  $Fe_3O_4$ . The corrosion tests revealed the steel UNS S30400 without treatment solubilized and solubilization-sensitized of nitrocarburizing was corroded by pitting for potentials of 205 and 133 mV, Ag/AgCl. After the nitrocarburizing, the firsts results presented curves with increase of current density in better potentials than without treatment (800 mV, Ag/AgCl). It was observed a change in the corrosion mechanism: didn't happen pitting. That results were confirmed for the immersion tests in ferric chloride, as the ASTM G48 norm. It was concluding that the nitrocarburizing treatment increase the corrosion resistance.

**Key words:** UNS S30400, nitrocarburizing in salt bath, pitting corrosion, chloride.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Engenheiro Mecânico, Doutorando da Escola Politécnica da USP.

<sup>3</sup> Professora do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são os mais importantes materiais passivos.<sup>(1)</sup> Dos tratamentos de superfície disponíveis para incrementar propriedades de resistência ao desgaste, fadiga e corrosão aos materiais de engenharia, destaca-se a nitreção-nitrocarbonetação por sua baixa temperatura e variações dimensionais relativamente pequenas. Tendo em vista as aplicações do aço UNS S30400 em meios contendo cloreto e as opções de tratamentos de nitrocarbonetação em banho de sais, justifica-se examinar a resistência à corrosão nestas condições. Na nitrocarbonetação líquida ou em banho de sais ocorre uma reação entre os sais fundidos e as peças a serem tratadas, formando-se carbono e nitrogênio que difundem e se fixam nas regiões superficiais das peças. Normalmente o processo é realizado entre 530 a 580°C. O sal fundido é constituído principalmente por cianetos, cianatos e carbonatos alcalinos. Pela aeração, os cianetos de sódio e potássio são constantemente oxidados a cianato. O cianato ao decompor-se em carbono e nitrogênio permite a difusão destes elementos na superfície. Em virtude da baixa solubilidade do carbono, este é absorvido pela camada superficial, cessando logo sua penetração; o nitrogênio por sua vez, atravessa esta camada e difunde-se em direção ao substrato. Assim, camadas com a espessura, composição química e microestrutura metalográfica prescritas, são obtidas sem dificuldades.<sup>(1-5)</sup> Quanto a resistência à corrosão, a literatura é escassa em trabalhos envolvendo o aço UNS S30400 nitrocarbonetado em meios de cloreto.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O material utilizado foi o aço inoxidável austenítico UNS S30400, cedido pela Villares Metals, na forma de barra estirada a frio (trefilada) e retificada. Os corpos de prova foram obtidos de barras cilíndricas com diâmetro de 54mm e 8mm de espessura, foram preparados em duas condições: solubilizados (a 1100°C por 2 horas e resfriados em água) e solubilizados-sensitizados (a 675°C por 10 horas e resfriados em água). A composição química está apresentada na tabela 1. Posteriormente as amostras foram submetidas a tratamento de nitrocarbonetação em banho de sais Tenifer-Tenox na empresa Brasimet S.A. Tal tratamento consta da imersão em banho de cianeto de sódio e cianeto de potássio (insuflado com ar) em temperatura de 570°C por duas horas, seguido de resfriamento em banho AB1 (composto de nitratos e hidróxidos) a 350°C.

**Tabela 1.** Composição química do aço UNS S30400 (% em peso)

Elemento	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	Nb	Ti
(%)	0,045	17,50	8,40	0,53	1,70	0,29	0,033	0,024	0,07	<0,005

A resistência à corrosão foi avaliada através de ensaio eletroquímico potenciodinâmico (curvas de polarização potenciodinâmica cíclica) e de imersão em cloreto férrico. Para as curvas de polarização foi utilizada solução de 3,5 % NaCl em temperatura ambiente (23±2°C). As curvas foram levantadas utilizando um potenciostato PAR 273A da *Princeton Applied Research*, conectado a um microcomputador. Como contra-eletródo foi utilizado um fio de platina na forma de tela quadrada de 1 cm de lado e eletrodos de referência de calomelano saturado e

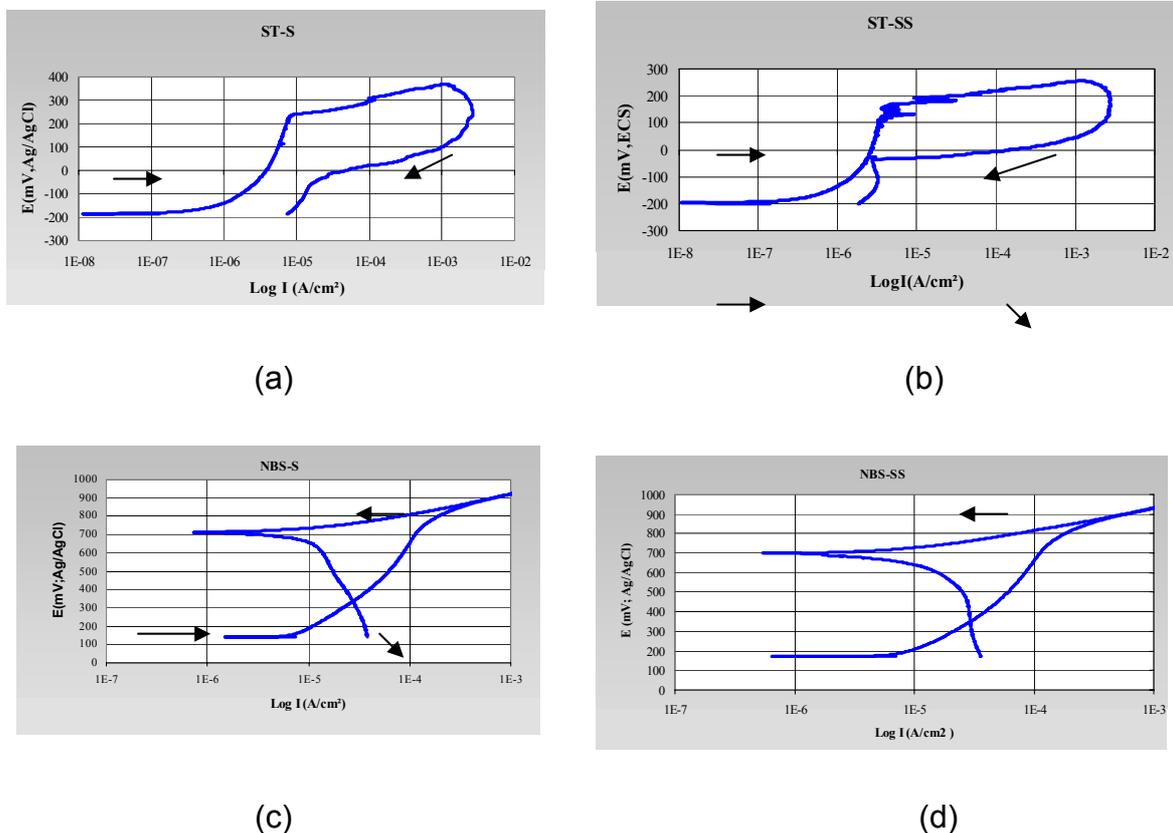
prata cloreto de prata. Os ensaios de imersão em cloreto férrico (100g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 900 ml de água destilada) por 72 horas foram feitos tomando-se por base a norma G48.<sup>(6)</sup>

Após solubilização e sensibilização foi realizada a Prática A da norma ASTM A-262<sup>(7)</sup> e o ensaio DL-EPR. Após a execução da nitrocarbonetação a caracterização foi complementada por meio de micrografias em MO e MEV, microdureza e DRX.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

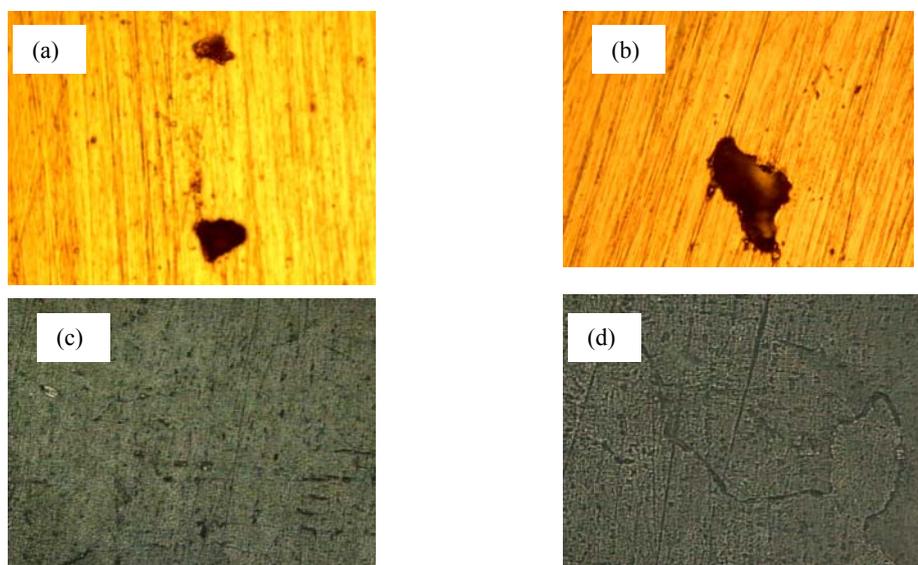
#### Curvas de Polarização Potenciodinâmica Cíclica

A Figura 1 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica típicas para as condições solubilizada e solubilizada-sensibilizada sem e com tratamento de nitrocarbonetação e o aspecto da superfície antes e após a polarização respectivamente está apresentado na Figura 2.



**Figura 1.** Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do aço UNS S30400: a) sem tratamento solubilizada e b) sem tratamento solubilizada-sensibilizada; c) nitrocarbonetada e solubilizada e d) nitrocarbonetada solubilizada-sensibilizada. Velocidade de varredura 1 mV/s. As setas indicam o sentido da polarização.

As curvas das amostras solubilizadas e solubilizadas-sensitizadas sem tratamento apresentam um formato típico com boa reprodutibilidade, mas com oscilações (indicativa de pites instáveis), trecho passivo e potencial de pite de  $205 \pm 71$  mV,Ag/AgCl e  $133 \pm 52$  mV,Ag/AgCl, respectivamente.

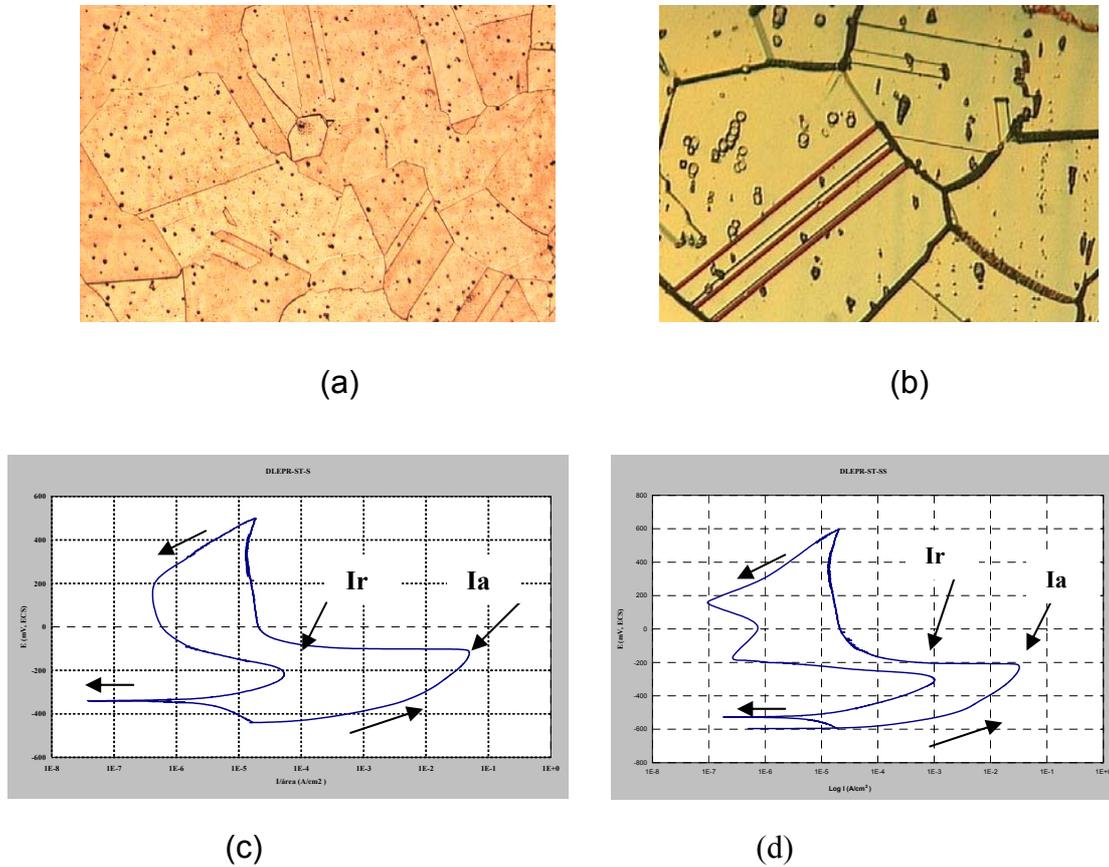


**Figura 2.** a) e b): Aspectos das superfícies após ensaio de polarização para a condição sem tratamento solubilizada, aumento 200x, e solubilizada-sensitizada, aumento 500x, respectivamente. Nota-se a presença de pites. c) e d) amostra nitrocarbonetada solubilizada-sensitizada antes e após polarização, respectivamente, aumento 200x. Nota-se ausência de pites.

As curvas de polarização das amostras solubilizadas e solubilizadas-sensitizadas após tratamento de nitrocarbonetação (Figuras 1c e 1d) não apresentam oscilações de densidade de corrente comparativamente ao aço sem tratamento e o potencial inicial  $E_{\text{corr}}$  é maior sendo também nítido o potencial para o qual tem-se o aumento brusco da densidade de corrente o qual definiria o potencial de pite. No entanto, as Figuras 2c e 2d (regiões antes e após ensaio eletroquímico) mostram que a superfície não apresenta sinal de qualquer tipo de ataque (inclusive localizado ou pite). Como a corrosão observada não é nula (pois encontram-se densidades de corrente maiores que  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) pode-se atribuir esse resultado a uma leve corrosão generalizada, não perceptível ao MO. Portanto conclui-se que o tratamento de nitrocarbonetação tornou a amostra mais resistente à corrosão. Voltando as Figuras 1c e 1d nota-se em potenciais da ordem de 800 mV,Ag/AgCl o aumento da densidade de corrente que pode ser causado, por exemplo, pela formação de oxigênio (no presente caso, calculando-se, tem-se:  $E_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} = 686$  mV,Ag/AgCl). Os valores obtidos para o potencial cuja densidade de corrente aumenta, aqui identificado como  $E_1$  tem alta reprodutibilidade,  $803 \pm 10$  mV,Ag/AgCl para as amostras solubilizadas e  $822 \pm 10$  mV,Ag/AgCl para as amostras solubilizadas-sensitizadas e o potencial  $E_2$  onde a densidade de corrente é praticamente nula, também tem boa reprodutibilidade e seus valores, considerando-se os desvios padrão, são concordantes com o potencial de equilíbrio do oxigênio calculado:  $706 \pm 27$  mV,Ag/AgCl para o solubilizado e  $731 \pm 48$  mV,Ag/AgCl para o solubilizado-sensitizado, sendo assim conclui-se que  $E_2$  é o potencial de equilíbrio da reação de oxigênio.

## Caracterização microestrutural

A Figura 3 apresenta os resultados da Prática A, DL-EPR e DRX para as amostras sem tratamento.



**Figura 3.** a) Microestrutura do aço UNS S30400 solubilizado após Prática A, aumento 200x. b) Idem para amostra solubilizada-sensibilizada a 675<sup>o</sup>C por 10 horas, aumento 200x. Notam-se valetas no contorno de grão. c) Curva de polarização obtida pelo método DL-EPR (ensaio realizado em ácido sulfúrico 0,5M com 0,001M KCSN, a 30<sup>o</sup>C; 1,67mV/s), amostra solubilizada ( $I_r/I_a=1,083 \text{ E-}3$ ). d) Idem para amostra solubilizada-sensibilizada ( $I_r/I_a=30,7\text{E-}3$ ).

Verifica-se que após a realização da Prática A, o tratamento de solubilização atingiu seu objetivo (Figura 3a), o aço não está sensibilizado, não ocorreu a formação de valetas e, portanto não há precipitação intergranular, o que está comprovado pela presença de degraus no contorno de grão da austenita. Por outro lado, na Figura 3b verifica-se a presença de valetas nos contornos de grão, provenientes do ataque com ácido oxálico, esse ataque dissolve fases ricas em cromo, que no caso do aço UNS S30400 são carbonetos de cromo. Com o método DL-EPR mediu-se a fração de área empobrecida em cromo:  $I_r/I_a= 30,7\text{E-}3$  (Figura 3d), que é maior do que a do material solubilizado:  $I_r/I_a= 1,083 \text{ E-}3$ , portanto, o material está sensibilizado. Quanto a DRX o material solubilizado apresentou-se idêntico ao solubilizado-sensibilizado (Figura 4) que indica a presença de austenita; para a condição sensibilizada não foi possível identificar a presença de carbonetos de cromo. Após a nitrocarbonetação a imagem ao microscópio óptico permite visualizar a morfologia de uma aderente, espessa e uniforme camada nitrocarbonetada (Figuras 5a e 5b).

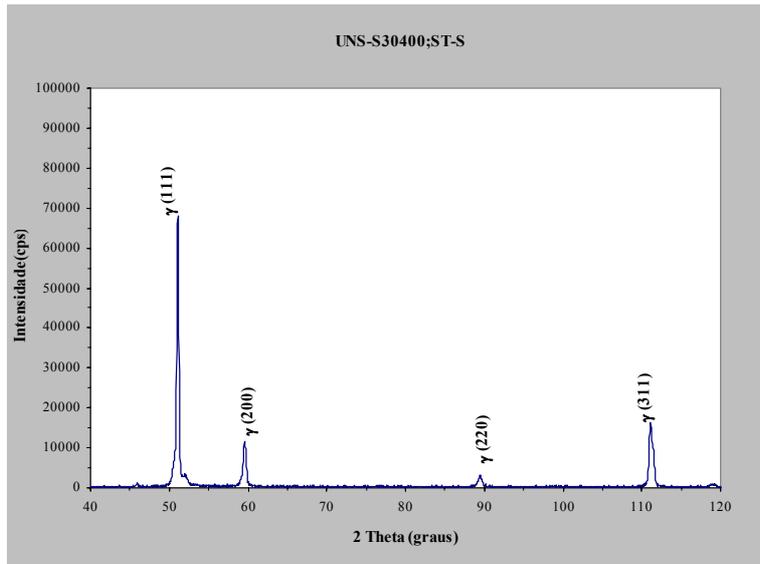
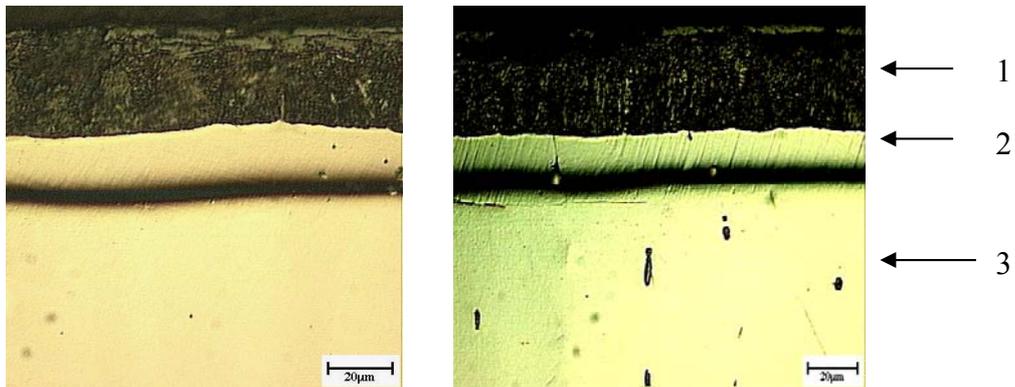
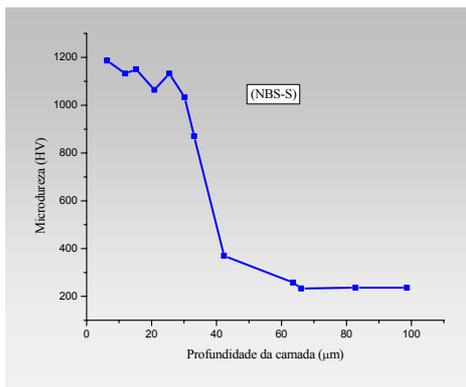


Figura 4. DRX para amostras solubilizada e solubilizada-sensitizada. Indica presença de austenita.

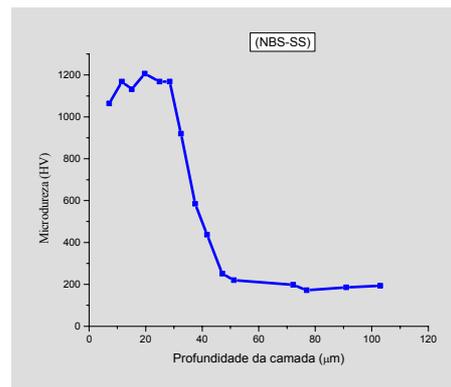


(a)

(b)

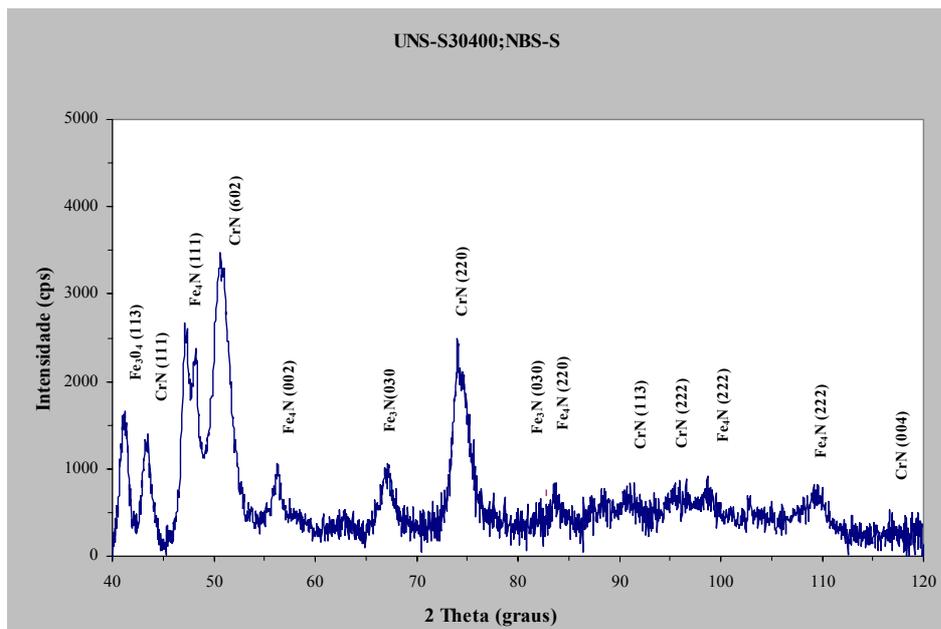


(c)

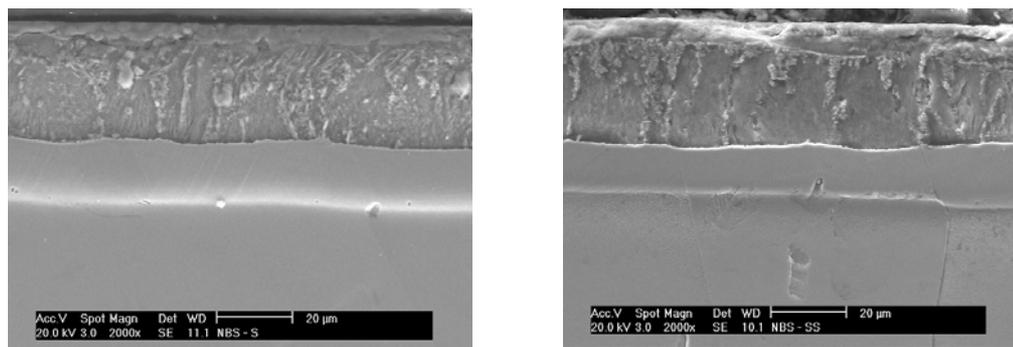


(d)

Figura 5. a) Micrografia do aço UNS S30400 solubilizado e nitrocarbonetado. Aumento 500x. b) Idem para amostra solubilizada-sensitizada. c) Perfil de microdureza do aço UNS S30400, solubilizado. Profundidade de dureza 40  $\mu\text{m}$ . d) Idem para amostra solubilizada-sensitizada.



**Figura 6.** DRX do aço solubilizado e nitrocarbonetado. Nota-se a presença dos compostos:  $\epsilon$ ,  $\gamma'$ , CrN e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



(a)

(b)

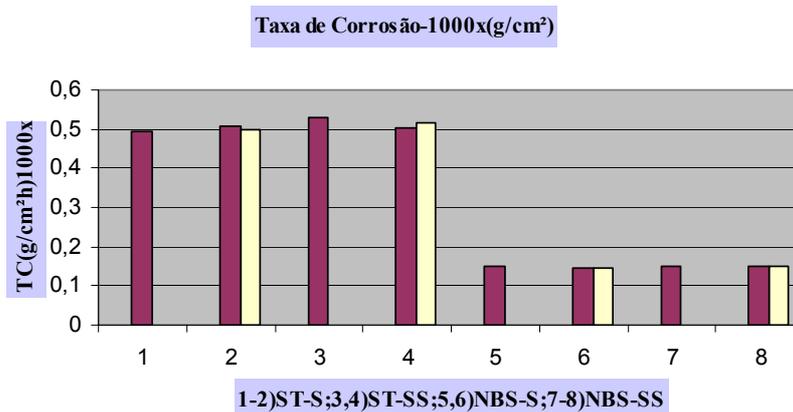
**Figura 7.** Imagens de elétrons secundários (MEV) do aço UNS S30400 nitrocarbonetado. a) Amostra solubilizada, aumento 2000x. b) Amostra solubilizada-sensitizada. Aumento 2000x.

Para identificar as fases presentes procedeu-se as medidas de profundidade de dureza (Figuras 5c e 5d), DRX (Figura 6) e exames em MEV (Figura 7a e 7b), com os resultados verifica-se que há um patamar de dureza elevada (1200 HV) na faixa de 25 a 30 $\mu\text{m}$  (Figuras 5c e 5d), na micrografia distingue-se as regiões 1, 2 e 3: a região 1 é de tonalidade escura que foi atacada pelo reagente água régia, a região 2 não atacada de tonalidade mais clara, as quais juntas constituem aqui a denominada camada de compostos, e em seguida vem a região 3 que começa a partir de 30 $\mu\text{m}$  de profundidade aproximadamente, a dureza diminui gradativamente até atingir a dureza do substrato (que inclui as regiões 2 e 3). A análise dos resultados de DRX (Figura 6) para os dois tipos de amostras indica a presença dos compostos:  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ),  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ), CrN e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Apesar de se esperar aumento de dureza por nitretos deve-se investigar quais são os nitretos e suas respectivas capacidades de endurecimento nas regiões 1 a 3. Segundo SUN e BELL<sup>(8)</sup> e OLIVEIRA<sup>(9)</sup> camadas puras de nitretos  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) de estrutura cristalina hexagonal, geram elevada dureza (o qual não é atacado pelo reagente água régia), se a camada for constituída por

nitretos  $\varepsilon + \gamma'$  (de reticulado cfc, mais dúctil) a dureza é mais baixa. Desse modo pode-se esperar que a região 2 deva ser uma região constituída por estes dois tipos de nitretos, já a região 1 que foi severamente atacada conter também nitretos de cromo (CrN). A presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorre devido a aplicação de tratamentos de oxidação (imersão no banho AB1). Os exames em MEV (Figuras 5a e 5b) esclarecem ainda mais as características das camadas observadas. Nota-se que a região escura é de fato uma região dissolvida pelo reagente, sob esta se tem a região não dissolvida, formando uma camada contínua e, por fim, segue-se a esta, o metal base, grãos de austenita.

### Ensaio de Imersão em Cloreto Férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

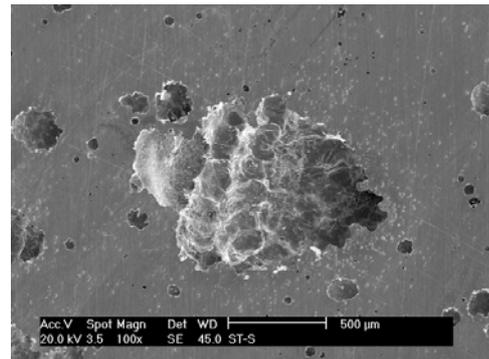
Os ensaios de imersão foram realizados a temperatura ambiente ( $23 \pm 2$ ) $^\circ\text{C}$  em solução de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) por 72 horas para as amostras solubilizadas, solubilizadas-sensitizadas e sem e com tratamento de nitrocarbonetação. Os valores da taxa de corrosão estão apresentados na Figura 8. Nota-se em termos quantitativos que as amostras sem tratamento (solubilizadas e solubilizadas-sensitizadas) apresentaram alta taxa de corrosão por pite e alta densidade de pites (Figura 9a e 9b). Pode-se notar na Figura 9c que as amostras solubilizadas-sensitizadas sofreram ataque mais severo, a configuração do contorno de grão policristalino é revelado, os pites parecem ter parado seu crescimento ao encontrar o contorno de grão ou, ter iniciado dele e seguindo o crescimento para o interior do grão. Por outro lado as amostras nitrocarbonetadas (Figura 9d) mostraram uma resistência ao ataque localizado muito maior (não revelando a presença de pites) confirmando os resultados dos ensaios eletroquímicos. As amostras solubilizadas-sensitizadas e nitrocarbonetadas apresentaram desempenho semelhante as solubilizadas, o resultado é coerente com a taxa de corrosão medida no gráfico da Figura 8.



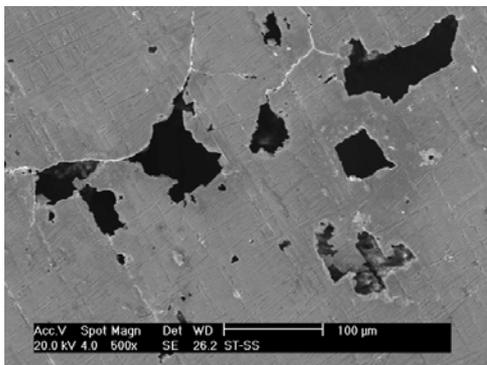
**Figura 8.** Resultados da taxa de corrosão (1000x) após ensaio de imersão em cloreto férrico do aço UNS S30400 das amostras sem e com tratamento de nitrocarbonetação.



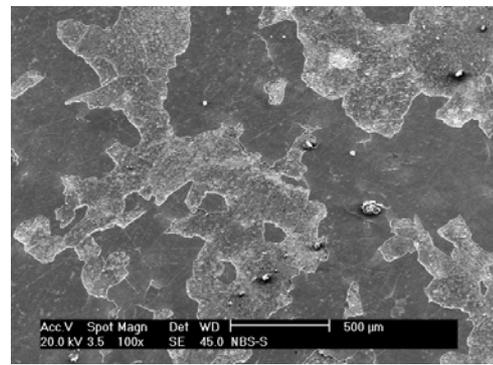
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 9.** a) Fotografia das superfícies do aço UNS S30400 solubilizado e solubilizado-sensitivado sem tratamento, após imersão em cloreto férrico por 72 horas. b) Imagens no MEV de pites na amostra sem tratamento solubilizada, aumento 100x; c) sem tratamento solubilizada-sensitivada, aumento 500x; d) solubilizada e nitrocarbonetada, nota-se a resistência ao ataque localizado, aumento 100x.

#### 4 CONCLUSÕES

- I) O tratamento de nitrocarbonetação foi eficiente no sentido de atingir dureza superficial (foram encontrados valores acima de 1000 HV).
- II) A análise por DRX da camada endurecida revelou que o aço inoxidável austenítico nitrocarbonetado em banho de sais tanto na condição solubilizada quanto solubilizada-sensitivada apresenta nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , CrN e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- III) Após nitrocarbonetação em banho de sais o desempenho à corrosão não sofreu influência da condição térmica (solubilizada ou solubilizada-sensitivada) e não apresentou corrosão por pite nem qualquer outra forma de corrosão localizada.
- IV) Os ensaios de imersão em cloreto férrico confirmaram os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos: o material sem tratamento é fortemente susceptível à corrosão por pite apresentando o pior desempenho em cloreto férrico; após nitrocarbonetação em banho de sais as taxas de corrosão são muito inferiores a condição não tratada.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem à Fapesp pelo apoio à pesquisa, à Villares Metals pela doação do aço estudado e à Brasimet S.A. pela execução dos tratamentos de nitrocarbonetação.

## **REFERÊNCIAS**

- 1 NEWMAN, R.C. 2001 W.R. Whitney Award Lecture: Understanding the corrosion of stainless steel. NACE International 2001. CORROSION-December 2001.p.1030-1041.
- 2 WAHL, G. e ETCHELLS, V. QPQ Surface heat treatment for corrosion resistance. Degussa A. G. Hamau, Federal Republic of Germane, 1977, p. 29.1 – 29.7.
- 3 VENDRAMIN, J.C. Processos de nitretação. In.: Seminário de Tratamentos térmicos. Realizado pela Brasimet, no período de 10 a 14 de agosto. 1998.
- 4 WAHL, G. Redução de custos e melhoria das propriedades tribológicas através da nitrocarbonetação pelo processo TENIFER.Ed. Brasimet. Tombo 02.000.04. São Paulo. (Trad. Luiz Roberto Hirschheimer) 1996. p. 1-19.
- 5 BRANDÃO, B. S. P. Recentes desenvolvimentos e aplicações da nitretação em banho de sal como meio de aumentar a resistência à corrosão superficial, In: EBRAT'S 83-III ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES. 3 a 6 de Outubro. 1983. p.1-12.
- 6 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steel and related alloys by the use of ferric chloride solution; G48-76, v. 03.02. 1999.
- 7 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels; A 262-86. . Philadelphia. Section 3, v. 03.02. p. 1-18. 1990.
- 8 SUN, Y. & BELL, T.; KOLOSVARY, Z.; FLIS, J. The response of austenitic stainless steels to low temperature plasma nitriding. Heat treatment of metals. 1999. p.9-16. UK.
- 9 OLIVEIRA, A. M. Nitretação e Carbonitretação por Plasma em Aços Inoxidáveis e suas influências nas Resistências à Corrosão e ao Desgaste. 2004. p. 111. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos.