Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Resistência à corrosão em água do mar dos revestimentos de CrN e AlCrN depositados sobre o aço ABNT 8550 nitretado a plasma

Flávio José da Silva[1], Eduardo Braz Barbaresco [2], Sinésio D. Franco[3]

Abstract

In this investigation the corrosion behavior of CrN and AlCrN coatings deposited on ABNT 8550 ion-nitreded 34 CrAlNi 7 steel in substitute sea water was analyzed. Before the CrN and AlCrN deposition, the compound layer generated by the nitriding process was removed. To characterize the produced specimens, the following tests were carried out: topography measurement, coating thickness, coating adhesion to the substrate and hardness. The corrosion tests were performed in substitute sea water, according to the ASTM G5–94 norm. The applied coatings on ABNT 8550 steel lead to a considerable improvement of the corrosion behavior, especially when compared to the uncoated steel. The CrN and the nitrided coatings showed nearly the same electrochemical characteristics in sea water, considering their potential and corrosion current. The corrosion performance of the AlCrN coating was found to be inferior in comparison to that observed the CrN coating.

Keywords: corrosion, AlCrN, CrN, coatings, ion-nitriding.

Resumo

Neste trabalho foi avaliada a resistência à corrosão em água do mar sintética dos revestimentos de CrN e AlCrN depositados sobre o aço ABNT 8550 nitretado. Os revestimentos foram aplicados sobre o aço ABNT 8550 nitretado a plasma, após a remoção da camada branca. As amostras foram caracterizadas quanto à topografia, espessura, adesividade e microdureza da camada nitretada. Os testes de corrosão foram realizados em água do mar sintética desaerada, em uma célula eletroquímica com três eletrodos, segundo a norma ASTM G5–94. A solução eletrolítica utilizada foi a água do mar sintética, preparada segundo a norma ASTM D-1141. A resistência à corrosão do aço ABNT 8550 foi melhorada consideravelmente com a nitretação e com a aplicação dos revestimentos. O revestimento de CrN apresentou praticamente igual potencial e corrente de corrosão, quando comparado com as camadas nitretadas. Comparado com o AlCrN, ele apresentou um melhor desempenho quanto à corrosão. Verificou-se a presença de porosidades nos revestimentos, o que pode comprometer a resistência à corrosão em sistemas revestidos. Neste caso, a combinação dos revestimentos testados com a nitretação, o revestimento atua como um anodo de sacrifício, protegendo o substrato contra a corrosão.

Palavras-chave: corrosão, revestimento, nitretação, AlCrN, CrN.

1 Prof. Dr. no Departamento de Engenharia Mecânica – UFES, Vitória-ES.
2 Graduando na Faculdade de Engenharia Mecânica – UFU, Uberlândia-MG
3 Prof. Dr. na Faculdade de Engenharia Mecânica – UFU, Uberlândia.-MG

Introdução

Revestimentos PVD (Physical Vapor Deposition) são freqüentemente utilizados em aplicações de engenharia por apresentarem um bom nível de dureza, tenacidade, resistência ao desgaste por deslizamento e resistência à oxidação [1-5]. A utilização destes revestimentos em aplicações envolvendo a exploração de petróleo, principalmente naquelas que necessitam de materiais com resistência a corrosão, requer estudos específicos, em particular no caso de revestimentos associados a substratos modificados por nitretação. A combinação dos processos PVD com a nitretação vem sendo cada vez mais utilizada e apresenta um elevado potencial de aplicação [6]. O princípio básico desta combinação é que as vantagens dos processos sejam maximizadas e as desvantagens sejam preferencialmente eliminadas ou minimizadas.

Assim, pretende-se neste trabalho avaliar a resistência à corrosão em água do mar sintética dos revestimentos de CrN e AlCrN depositados sobre o aço ABNT 8550 nitretado. Este aço é utilizado na construção de rotores de bombas de exploração de petróleo, sendo de grande importância a melhoria de suas propriedades tribológicas e de corrosão [7]. Com relação aos revestimentos selecionados neste trabalho, o CrN possui uma excelente resistência ao desgaste e corrosão e por isso é um dos mais requisitados industrialmente. O AlCrN, por sua vez, possui um grande potencial de aplicação e apresenta características significativamente superiores a todos os demais revestimentos industriais existentes [3,8], justificando assim, um estudo especifico sobre estes dois revestimentos.

Metodologia

Os revestimentos de CrN e AlCrN utilizados neste trabalho foram obtidos comercialmente e tiveram como substrato o aço ABNT 8550 nitretado. Este aço é especifico para nitretação por possuir em sua composição elementos formadores de nitretos, tais como: alumínio, cromo, vanádio, molibdênio e tungstênio (**Tabela 1**).

A nitretação das amostras foi realizada na temperatura de 550ºC, tempo de 9 horas, com mistura gasosa de 76% N_2/24%H_2 e resultou na formação de camada e zona de difusão na região nitretada. A camada branca tem sido apontada como a principal causa da falta de adesividade de recobrimentos a substratos [9]. Assim, previamente à deposição dos revestimentos, a camada branca obtida na nitretação foi removida por lapidação, garantindo, assim, um revestimento depositado basicamente sobre a zona de difusão (**figura 1**).

As amostras produzidas foram caracterizadas em relação à topografia, espessura, adesividade (ensaios estáticos de dureza Rockwell C) e microdureza. Os testes de corrosão foram realizados com água do mar sintética desaerada, numa célula eletroquímica com três eletrodos (**figura 2**). O eletrodo de trabalho teve uma área exposta de 1 cm^2. O eletrodo auxiliar foi de grafite e o eletrodo referência de Ag/AgCl saturado, montados segundo a norma ASTM G5–94 [10]. A solução eletrolítica utilizada foi água do mar sintética (900 ml), feita segundo a norma ASTM D-1141 [11].

Antes da imersão da amostra no eletrólito, borbulhou-se nitrogênio durante 30 minutos para a retirada de oxigênio em solução. Na seqüência, a amostra, devidamente preparada, era imersa e mantida nesta condição por uma hora para a estabilização potencial de equilíbrio antes da varredura. O potencial do eletrodo foi variado de um valor de 100 mV mais negativo que o potencial de equilíbrio (potencial de corrosão) até o potencial de +1500 mV(Ag/AgCl). Caso a densidade de corrente ultrapassasse de 100 mA/cm^2, antes de atingir o potencial de +1500 mV(Ag/AgCl), o teste era concluído. A velocidade de varredura foi de 0,167 mV/s.

Durante todo ensaio, o borbulhamento de nitrogênio foi mantido. A partir das curvas de polarização foram obtidos o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}).

Resultados e discussões

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos revestimentos. O aspecto típico das superfícies dos revestimentos de nitreto de cromo (CrN) e de nitreto cromo alumínio (AlCrN) é mostrado nas **figuras 3 e 4**, respectivamente. Nota-se a presença de uma quantidade significativa de microporosidades, as quais podem influenciar na resistência à corrosão, principalmente quando elas expõem o substrato ao eletrólito. Neste caso, elas podem levar a um ataque localizado por *pitting* e, finalmente, ao destacamento do revestimento. A otimização dos parâmetros do processo de deposição pode minimizar este efeito nocivo da porosidade em revestimentos [12]. Mesmo com porosidades, as amostras apresentaram um ótimo acabamento superficial com valores médios de rugosidade Ra de (0,16 ± 0,06) µm e (0,17 ± 0,04) µm, para os revestimentos de CrN e AlCrN, respectivamente. Antes de serem revestidas as amostras apresentavam uma rugosidade Ra de 0,27 µm.

Os dois revestimentos apresentaram a mesma espessura de 4 µm, valor dentro da faixa típica de espessuras que podem ser reproduzidas em linhas de produção em massa. Nos ensaios estáticos de dureza Rockwell C, utilizados para avaliar qualitativamente a adesividade e o modo de falha dos revestimentos, nenhuma trinca circular (trincas de Hertz) e nem delaminação foram observadas nos revestimentos, indicando, segundo a metodologia proposta por Heinke *et al.* [13], uma elevada adesividade para os dois revestimentos. A nitretação contribuiu para isto, atuando como um suporte duro aos revestimentos de CrN e AlCrN [9]. A nitretação aumentou consideravelmente a dureza do substrato, garantido, assim, uma condição favorável para a deposição de revestimentos (**tabela 2**). Neste caso, os conjugados (revestimento/substrato) tiveram os maiores valores de dureza, sendo o AlCrN/nitretado o mais duro.

Na seqüência, são apresentados os resultados de corrosão para os revestimentos CrN e AlCrN em água do mar sintética. Também são apresentados resultados comparativos com amostras não revestidas, com e sem nitretação do aço ABNT 8550.

As curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para os revestimentos de CrN e AlCrN são mostradas na **figura 5**. Os testes foram realizados em duplicata para verificar a repetibilidade dos resultados. De um modo geral, o revestimento de CrN apresentou potenciais de corrosão mais nobres e menores densidade de corrente de corrosão que o revestimento de AlCrN. No ramo anódico das curvas de polarização dos revestimentos são observadas regiões com diferentes tipos de comportamento. O revestimento de CrN apresenta um processo de corrosão por dissolução anódica na região onde o potencial varia de -0,250 V (Ag/AgCl), potencial de corrosão, a zero volt. A partir daí, observa-se uma região de passivação que vai até aproximadamente +0,400 V (Ag/AgCl). Em seguida, a corrente de corrosão deixa de ser constante e volta a aumentar continuamente. Regiões de dissolução e passivação também foram encontradas por Dong *et al.* [14], no estudo da corrosão do revestimento de CrN sobre um substrato nitretado. As mesmas regiões são observadas no revestimento de AlCrN, porém em diferentes faixas de corrente e de potencial.

A resistência à oxidação do revestimento de AlCrN é maior que a do revestimento de CrN [3]. Entretanto, na corrosão em água do mar, o CrN mostrou-se bem mais eficiente. Os revestimentos baseados em nitreto de cromo possuem, em geral, uma melhor resistência à corrosão em meios contendo cloretos que os revestimentos de nitreto de titânio alumínio [15].

No caso do revestimento de AlCrN, o alumínio pode formar uma camada passivadora de Al_2O_3 e impedir o contato da superfície do revestimento com o eletrólito. A ausência de oxigênio pode ter influenciado no efeito protetor do alumínio na corrosão em água do mar.

A **figura 6** apresenta um comparativo entre as amostras do aço 8550 sem revestimento, com e sem nitretação. Os revestimentos apresentaram um melhor desempenho com relação à corrosão que o aço ABNT 8550 sem modificações superficiais. Nestas amostras sem nitretação, nenhum tipo de passivação ocorre, sendo o processo de corrosão baseado nas reações de oxidação do ferro e redução da água. O valor de corrente de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização foi de e (34,4±10) $\mu A/cm^2$. A nitretação a plasma do aço ABNT 8550 também resultou em menores potenciais de corrosão e densidades de corrente, indicativo de um ganho na resistência à corrosão com relação ao aço apenas tratado termicamente. Este efeito benéfico da nitretação foi observado, tanto nas amostras sem camada branca, isto é, constituídas apenas de zona de difusão, quanto nas amostras com camada branca [16]. Todavia, nas amostras com camada branca, observa-se um melhor desempenho quanto à corrosão devido às menores densidades de corrente no ramo anódico da curva de polarização. A ausência de falhas ou porosidades na camada branca que exponham o substrato à solução eletrolítica foi de extrema importância para estes resultados. Observa-se nas amostras com camada branca, indícios de formação de pite de corrosão em potenciais próximos a +0,650 V (Ag/AgCl).

Apesar da boa resistência à corrosão dos revestimentos, um aspecto que deve ser levado em consideração é a presença de poros ou trincas, que podem surgir, durante ou após o processo de deposição. Estes defeitos estruturais, comuns em revestimentos PVD, podem afetar negativamente a resistência à corrosão pela formação de uma célula de corrosão galvânica. Duas situações podem aqui ocorrer (**figura 7**), uma quando o revestimento é mais nobre que o substrato, e este sofre, em conseqüência disso, uma elevada corrosão localizada. Neste caso, a grande diferença entre as áreas anódica e catódica contribui para uma elevada dissolução do substrato, causando danos graves num intervalo de tempo muito curto. A outra situação é quando o revestimento é menos nobre que o substrato. Neste caso, o revestimento atua como um anodo de sacrifício, protegendo o substrato contra a corrosão. Na presença de porosidade ou quando o revestimento sofre alguma falha por ação mecânica, esta segunda situação é a mais desejada. A presença de microporosidades nos revestimentos testados neste trabalho (**figuras 3 e 4**) implica na necessidade de uma análise comparativa entre o potencial de corrosão dos revestimentos e do substrato nitretado. A partir das curvas de polarização foram obtidos o potencial de corrosão (Ecorr) e a densidade de corrente de corrosão (Icorr) para os diferentes tipos de amostras testadas.

Na **figura 8** observa-se que o revestimento AlCrN depositado sobre a superfície nitretada se enquadra na segunda situação, ou seja, ele é menos nobre que o substrato. O revestimento de CrN apresentou praticamente igual potencial e corrente de corrosão quando comparado com as camadas nitretadas. Apesar da relação favorável do potencial de corrosão, entre revestimento e substrato nitretado, é importante a realização de um estudo mais detalhado sobre o efeito da porosidade na resistência à corrosão destes revestimentos.

A **figura 9** apresenta um resumo geral em termos de densidade de corrente de corrosão para os materiais avaliados. As amostras nitretadas e o revestimento de CrN apresentaram valores de densidades de corrente de corrosão inferiores a 0,1 $\mu A/cm^2$, ou seja, duas ordens de grandeza menores que os valores obtidos pelo substrato de aço ABNT 8550 sem modificação superficial. O revestimento de AlCrN apresentou um desempenho intermediário com um valor médio de densidade de corrente de 1,15 $\mu A/cm^2$. A nitretação a plasma e a deposição de revestimentos

sobre o substrato nitretado melhorou consideravelmente a resistência à corrosão do aço ABNT 8550 em água do mar sintética.

Conclusões

•A nitretação a plasma e a deposição de revestimentos sobre substrato nitretado melhorou consideravelmente a resistência à corrosão do aço ABNT 8550 em água do mar sintética.

•O revestimento de CrN apresentou praticamente igual potencial e corrente de corrosão, quando comparado com as camadas nitretadas. Comparado com o AlCrN ele apresentou um melhor desempenho quanto à corrosão.

•O revestimento de AlCrN apresentou comportamento à corrosão intermediário entre amostras nitretadas e amostras sem nitretação.

•Os revestimentos testados, mesmo contendo microporosidades, atuam como um anodo de sacrifício, protegendo o substrato nitretado contra a corrosão.

•Em comparação ao aço ABNT 8550, não nitretado, todos os outros sistemas estudados apresentaram um forte aumento de dureza, sendo que a deposição de revestimentos de CrN e AlCrN sobre o aço nitretado foi o que apresentou o maior valor.

• Os revestimentos estudados apresentaram uma boa adesividade sobre o substrato.

Referências bibliográficas

[1] REITER, A. E., DERFLINGER,V.H., HANSELMANN, B., BACHMANN, T., SARTORY, B. Investigation of the properties of Al1-xCrxN coatings prepared by cathodic arc evaporation. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2114-2122, 2005.

[2] DING, X., ZENG, X. T. Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 1372 – 1376, 2005.

[3] SPAIN, E., AVELAR –BATISTA, J. C. LETCH, M., HOUSDEN, J., LERGA, B. Characterization and application of Cr-Al-N coatings. **Surface and Coating Technology**, v. 200, p. 1842-1848, 2005.

[4] FUENTES, G.G., RODRIGUEZ, R., AVELAR-BATISTA, J.C., HOUSDEN, J., MONTALÁ, F., CARRERAS, L.J., CRISTÁBAL, A.B., DAMBORENEA, J.J., TATE, T.J. Recent advances in the chromium nitride PVD process for forming and machining surface protection. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 167, p. 415–421, 2005.

[5] TU, J., DUH, J., TSAI, S. Morphology, mechanical properties, and oxidation behavior of reactively sputtered Cr-N films. **Surface and Coatings Technology**, v. 133-134, p. 181-185, 2000.

[6] KESSLER, O.H., HOFFMANN, F.T., MAYR, P. Combinations of coating and heat treating processes: establishing a system for combined processes and examples. **Surface and Coatings Technology**, v. 108-109, p. 211-216, 1998.

[7] DA SILVA, F. J. **Erosão, corrosão, erosão-corrosão e cavitação do aço ABNT 8550 nitretado a plasma**. 2008. 249 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2008.

[8] ENDRINO, J. L., DERFLINGER, V. The influence of alloying elements on the phase stability and mechanical properties of AlCrN coatings. **Surface and Coatings Technology** v. 200, p. 988-992, 2005.

[9] SUN, Y., BELL, T. Plasma surface engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering**, v. A 140, p. 419-434, 1991.

[10] ASTM G5-94. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. **ASTM american society for testing and materials**.

[11] ASTM D 1141-98, Standard practice for the preparation of substitute ocean water. **ASTM american society for testing and materials**.

[12] WUHRER, R., YEUNG, W.Y. A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 1461–1466, 2004.

[13] HEINKE, W., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., BERG, G., FRIEDRICH, C., BROSZEIT, E. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests. **Thin SolidFilms**, v. 270, p. 431-438., 1995.

[14] DONG, H., SUN, Y., BELL, T. Enhanced corrosion resistance of duplex coatings. **Surface and coatings technology**, v. 90, p. 91-101, 1997.

[15] DA CUNHA, L. A. C. G. **Estudo dos mecanismos de degradação em revestimentos PVD baseados em nitretos metálicos no processamento de materiais plásticos**. 2000. 184 p. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Escola de Ciências da Universidade do Minho, Portugal, 2000,

[16] DA SILVA, F.J., FRANCO, S. D., PAES, M. T. P., MARINHO, R. R. Estrutura e Propriedades Eletroquímicas do Aço 34 CrAlNi7 Nitretado a Plasma. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 2004, Rio de Janeiro RJ. **Anais**. Rio de Janeiro RJ: Petrobras, 2004. v. 1. p. 1-8.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras, especialmente aos engenheiros Marcelo Torres Pizza Paes e Ricardo Reppold Marinho, pelo apoio técnico, ao Laboratório de Metalurgia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela realização dos tratamentos termoquímicos e à Oerlikon Balzers Coating, em especial ao engenheiro Marcelo Pimenta, pela produção dos revestimentos. Os autores também agradecem ao PRH-29 (Programa Institucional da Universidade Federal do Espírito Santo em Petróleo e Gás) pelo apoio financeiro.

TABELAS

Tabela 1 - Composição química (% em peso) do aço ABNT 8550.

Elemento	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Nb	V
Análise	0,32	0,031	0,011	0,280	0,740	1,710	0,940	0,170	1,060	0,230	0,010	0,020

Tabela 2 – Dureza de amostras do aço ABNT 8550 (*HV0,05 e **HV30).

Aço ABNT 8550	Dureza média	Desv. Pad.
Temperado/revenido **	308	4
Nitretado, sem camada branca *	1120	74
Rev. CrN / Nitretado, sem camada branca*	1876	50
Rev. AlCrN/ Nitretado, em camada branca*	2041	37

FIGURAS

Figura 1 - Retirada mecânica da camada branca, (a) lapidadora de precisão, (b) fixação da amostra e (c) controle da retirada da camada branca.

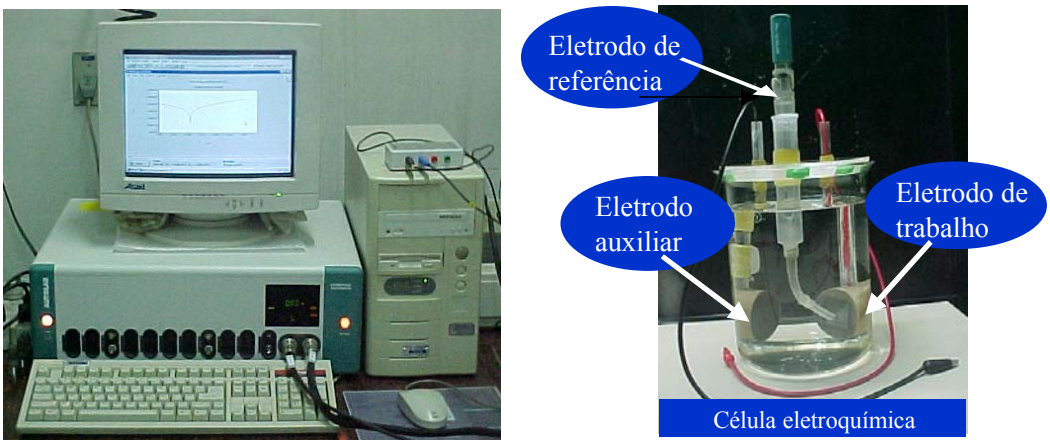


Figura 2 – Potenciostato/galvanostato e célula eletroquímica usada nos experimentos.

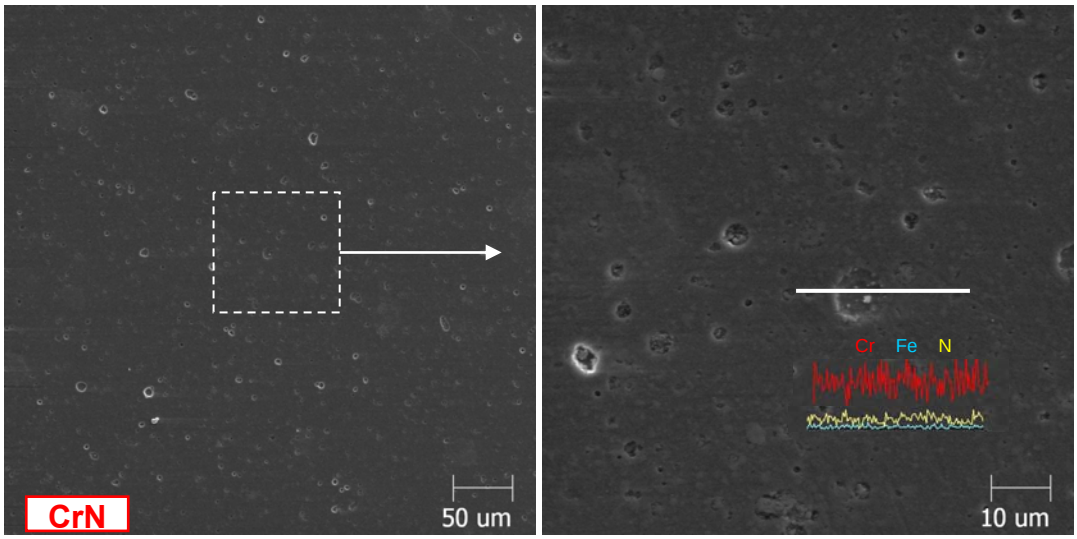
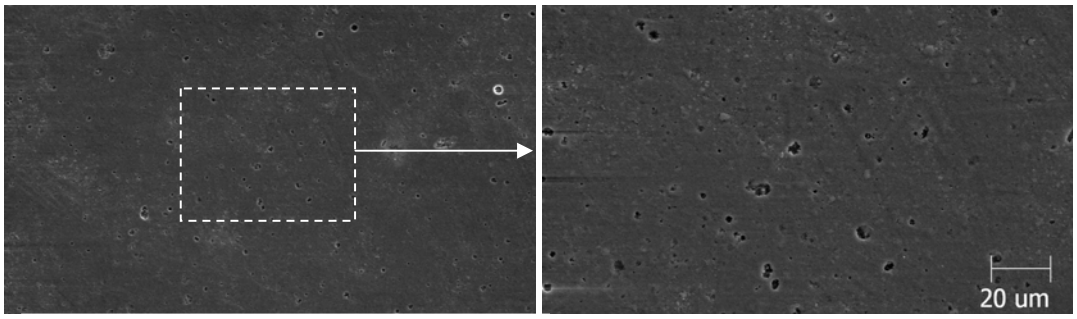


Figura 3 – Aspecto típico da superfície de uma amostra aço ABNT 8550 revestida com nitreto de cromo (CrN).



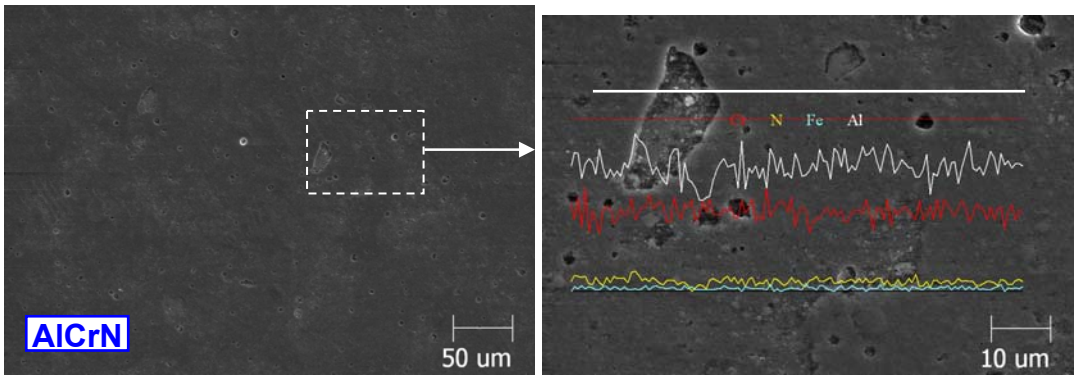


Figura 4 – Aspecto típico da superfície de uma amostra aço ABNT 8550 revestida com nitreto de cromo e alumínio (AlCrN).

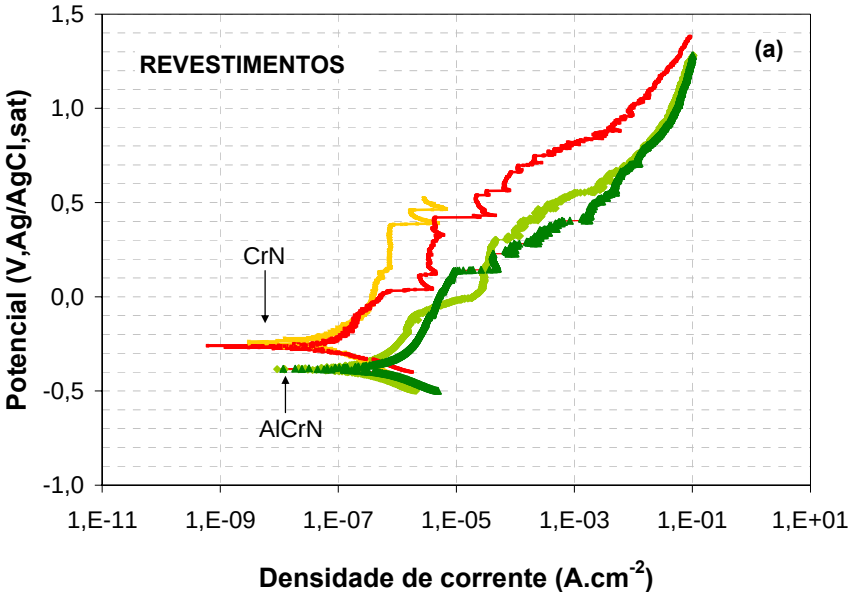


Figura 5 – Curvas de polarização potenciodinâmicas, obtidas em água do mar sintética, de amostras do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com CrN e AlCrN.

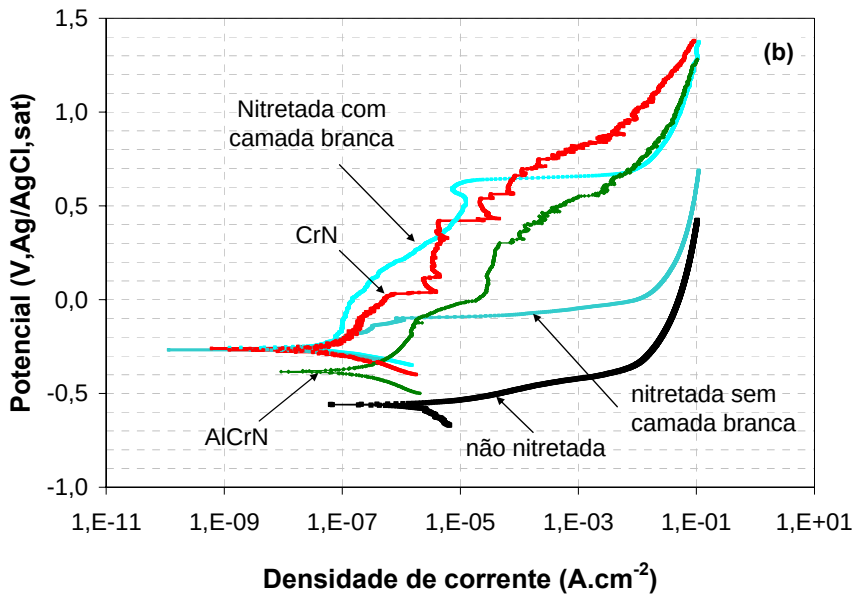


Figura 6 – Comparativo entre curvas de polarização potenciodinâmicas, obtidas em água do mar sintética, de amostras do aço ABNT 8550 com e sem nitretação e revestidas com CrN e AlCrN.

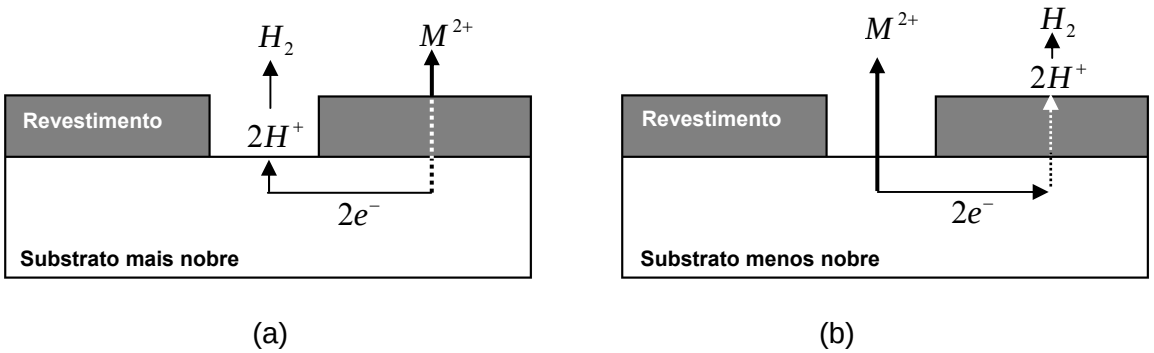


Figura 7 – Representação esquemática da corrosão em sistemas revestimento/substrato, (a) revestimento menos nobre que o substrato e (b) revestimento mais nobre que o substrato [15].

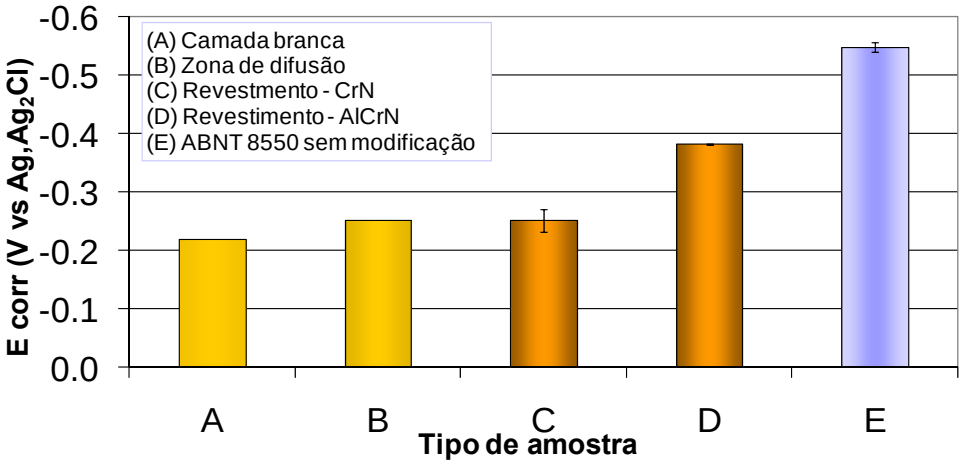


Figura 8 – Potencial de corrosão obtido a partir de curvas de polarização de amostras ensaiadas em água do mar sintética.

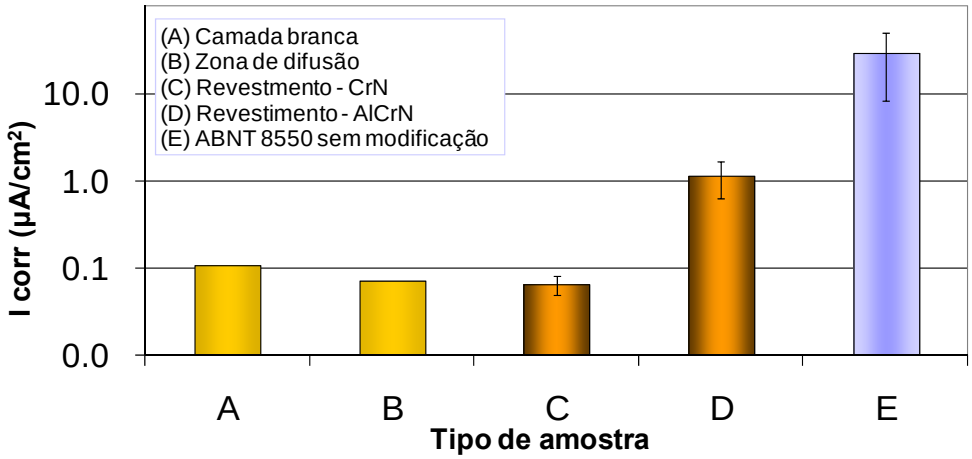


Figura 9 – Densidade de corrente de corrosão obtida a partir de curvas de polarização de amostras em água do mar sintética em condição estática.