# UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE MATERIAIS

# FELIPE AUGUSTO DE AGUIAR POSSOLI

# TRIBOCORROSÃO EM MEIO SALINO DO AÇO SUPERDUPLEX UNS S32750 NITRETADO POR PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS

Dissertação

CURITIBA

2020

## FELIPE AUGUSTO DE AGUIAR POSSOLI

# TRIBOCORROSÃO EM MEIO SALINO DO AÇO SUPERDUPLEX UNS S32750 NITRETADO POR PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS

# TRIBOCORROSION OF LOW-TEMPERATURE PLASMA NITRIDED UNS S32750 SUPER DUPLEX STAINLESS STEEL IN BRINE SOLUTION

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia de materiais.

Orientador: Prof. Paulo César Borges, Dr. Coorientador: Prof. Euclides Alexandre Bernardelli, Dr.

### **CURITIBA**

### 2020



Esta licença permite o download e o compartilhamento da obra desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-la ou utilizá-la para fins comerciais. O link sobre a imagem dá acesso a todos os termos da licença.





FELIPE AUGUSTO DE AGUIAR POSSOLI

#### TRIBOCORROSÃO EM MEIO SALINO DO AÇO SUPER DUPLEX UNS S32750 NITRETADO POR PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia De Materiais.

Data de aprovação: 15 de Dezembro de 2020

Prof Paulo Cesar Borges, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Bruna Corina Emanuely Schibicheski Kurelo, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Cristiano Binder, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Prof Giuseppe Pintaude, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 15/12/2020.

Dedico este trabalho àqueles que acreditam na ciência.

#### AGRADECIMENTOS

Essa é a seção onde dedicamos as palavras em forma de agradecimento a todos aqueles que contribuíram para o desenvolvimento do trabalho e do autor, como pessoa e como profissional. Em uma breve recapitulação, diversos são os momentos dignos de gratidão. Estes independem da exteriorização na forma de resultados e discussões presentes nesse documento. Aliás, muito do aprendizado, das atividades desempenhadas, do apoio prático, psicológico e emocional que recebemos ao longo do trabalho não são sequer mencionados no texto. Da mesma forma nessa seção, é possível que ainda assim não seja possível abranger a todos os envolvidos, por isso, lamento e deixo enaltecido o meu sincero, muito obrigado.

Agradeço à minha família. Aos meus pais, Vilmar e Jussara, pelos exemplos de determinação e honestidade que são fundamentos na construção contínua do meu caráter. Obrigado também por me motivar e conceder as condições necessárias para meu desenvolvimento acadêmico. À minha irmã Karen, pela compreensão nos momentos de ausência e por me incentivar a continuar.

Agradeço minha esposa e melhor amiga Letícia G. de A. Cruz por todo apoio e amor dedicado, essenciais para a concretização desse trabalho. Agradeço também a compreensão e paciência em vista das diversas horas dedicadas ao trabalho.

Ao meu orientador, Professor Paulo César Borges, pela oportunidade de ingressar na área da pesquisa, pela amizade, pela orientação, pelos questionamentos pertinentes e pelo trabalho em prover recursos para que este e outros trabalhos do grupo de pesquisa fossem concretizados.

Ao meu coorientador, Professor Euclides Alexandre Bernardelli, pela amizade, pelo incentivo contínuo e pelo reconhecimento. Sem contar as diversas horas dedicadas à resolução de problemas e à melhoria da qualidade dos resultados.

Ao Professor e amigo, Julio Cesar Klein das Neves, pela amizade, momentos distração e pelos ensinamentos que, com certeza, contribuíram para o trabalho e desenvolvimento profissional. Agradeço também ao reconhecimento do trabalho.

Aos colegas de trabalho do laboratório de corrosão e de mestrado da UTFPR pela troca de conhecimento e experiências tanto interpessoal como profissional:

Bruno, Lucas, Eduardo, André, Delaney, Oriana, Yamid e Elisiane. Em especial aos amigos Amanda P. N. de Souza, Jomar J. K. Ribeiro pelo companheirismo, amizade e apoio, além do auxílio no desenvolvimento trabalho e no estudo sobre a tribocorrosão.

Agradeço aos alunos de iniciação científica do laboratório de corrosão e do laboratório de plasma, em especial, Leonardo B. Affonso, Rafaela Y. Sakai, Lucas S. Gonçalves, Thiago D. de Souza e Pedro V. C. A. de Quadros pelo auxílio em atividades de laboratório e pelos bons momentos.

Ao laboratório CMCM-UTFPR pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e interferometria ótica. Em especial ao técnico e amigo Alexandre J. Gonçalves pela amizade, momentos de descontração e incentivo. À Heloísa M. Colli pela amizade, pelas análises de interferometria e pela paciência na execução delas.

Ao Laboratório de Caracterização e Ensaios Mecânicos da PUC-PR, em especial ao professor Paulo César Soares, pelas análises DRX. Agradeço à atenção dos integrantes do laboratório: Evandro e Maciele.

Aos integrantes do Núcleo de Excelência em Engenharia de Superfícies com Ênfase em Tratamentos Assistidos por Plasma – NESAP, cujas discussões deram origem ao tema do trabalho e, certamente, o enriqueceram. Aproveito para agradecer o professor Carlos Maurício Lepienski por contribuir decisivamente na obtenção das amostras, na fabricação da primeira célula de tribocorrosão, pelos momentos descontraídos e outros que renderam muito aprendizado.

À Dra. Ane C. Rovani por auxiliar na capacitação no uso do tribômetro além de boas conversas com muita simpatia e profissionalismo.

À Dra. Bruna C. E. S. Kurelo pelo compartilhamento de suas experiências e conhecimentos na área de caracterização de materiais, sempre com muita atenção.

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudos, processo n°88882.431972/2019-01, e ao suporte financeiro de tantas outras pesquisas. Desejo que instituições de fomento à pesquisa prosperem para intensificar o desenvolvimento e a divulgação do conhecimento científico no Brasil e para o Mundo.

Felipe Augusto De Aguiar Possoli

"Se tudo está certo, é porque alguma coisa está errada." - Euclides Alexandre Bernardelli

"An expert is a person who has made all the mistakes that can be made in a very narrow field." — Niels Bohr

"The real purpose of the scientific method is to make sure Nature hasn't mislead you into thinking you know something you don't actually know."

-Robert M. Pirsig

### RESUMO

POSSOLI, Felipe A. de Aguiar. **Tribocorrosão em meio salino do aço superduplex UNS S32750 nitretado por plasma em baixas temperaturas**, 2020. Dissertação de Mestrado – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Curitiba, 2020.

A nitretação por plasma em baixas temperaturas de aços inoxidáveis duplex tem sido aplicada com a finalidade de elevar a dureza superficial e a resistência ao desgaste sem comprometer a resistência à corrosão. Contudo, poucos trabalhos avaliaram o desempenho sob condições simultâneas de corrosão e desgaste, ainda menos empregando técnicas eletroquímicas in situ. Técnicas como o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e, mais recentemente, a resistência à polarização linear (RPL) foram empregadas como ferramentas para o estudo do comportamento sob tribocorrosão de aços inoxidáveis. O objetivo deste trabalho foi investigar o desempenho sob tribocorrosão em solução de 0,5 M de NaCl do aco superduplex UNS S32750 nitretado por plasma nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C por 4 horas. Para isso, foram realizados testes de deslizamento recíproco sob o monitoramento eletroquímico (RPL e OCP) e de atrito. Duas condições de deslizamento foram empregadas, uma intermitente, permitindo repassivação entre os ciclos de riscamento, e outra contínua, expondo o metal ativo continuamente ao meio agressivo. Caracterizações das camadas nitretadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, difração de raios-X em ângulo rasante (DRX-AR), microdureza, avaliação topográfica por interferometria ótica e de corrosão por polarização cíclica (PC), foram utilizadas para fundamentar as discussões em torno da influência da temperatura de nitretação no desempenho sob tribocorrosão. Os resultados indicam a obtenção de camadas expandidas com espessuras de até 10 µm. Análises de DRX-AR e das curvas de PC indicam que não houve perda de resistência à corrosão por precipitação de CrN para as condições nitretadas até 350 °C. Os resultados de tribocorrosão indicam redução significativa da perda de volume para as condições nitretadas, independentemente da condição de deslizamento. A resistência à tribocorrosão foi maior para as condições nitretadas em temperaturas mais elevadas.

**Palavras-chave:** Aço Inoxidável Duplex. Nitretação por Plasma em baixas temperaturas. Tribocorrosão. Corrosão. Resistência à Polarização Linear.

## ABSTRACT

POSSOLI, Felipe A. de Aguiar. **Tribocorrosion of low-temperature plasma nitrided UNS S32750 super duplex stainless steel in brine solution**, 2020. Master's thesis – Federal University of Technology - Paraná, Postgraduation Program in Mechanical Engineering and Materials Science. Curitiba, 2020.

Low-temperature plasma nitriding of duplex stainless steels has been employed to enhance surface hardness and wear performance without detrimental effects on corrosion resistance. However, few works evaluated the performance on simultaneous action of corrosion and wear, even less employing in situ electrochemical techniques. Open potential circuit test (OCP) and, more recently, linear polarization resistance test (LPR) have been used as tools to study the tribocorrosion behavior of stainless steels. The main goal of this work was to investigate the tribocorrosion performance in 0.5 M NaCl solution of plasma nitrided UNS S32750 super duplex stainless steel, treated at 300, 350 and 400 °C for 4 hours. To achieve that goal, ball-on-flat reciprocating tests in NaCl solution integrated to LPR, OCP and friction monitoring were employed. Two rubbing conditions were employed: first an intermittent one, where repassivation is likely to occur between sliding cycles, and second a continuous one, where the metal is continuously exposed to the harsh environment. Nitrided layers characterization by means of optical and scanning electron microscopy, grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) tests, microhardness tests, topography evaluation by optical interferometry, and corrosion by cyclic polarization tests (CP) were done to support discussions about the nitriding temperature effect on tribocorrosion performance. The results show that it was possible to obtain expanded layers with thickness up to 10 µm. GIXRD analysis and for the CP's curves indicated that there wasn't corrosion resistance loss by CrN precipitation for those conditions treated up to 350 °C. Tribocorrosion results revealed significant volume loss reduction for nitrided samples, regardless the rubbing condition. The tribocorrosion performance was better for higher temperature nitrided conditions.

**Key-words:** Duplex Stainless Steels. Low-temperature Plasma Nitriding. Tribocorrosion. Corrosion. Linear Polarization Resistance.

#### LISTA DE FIGURAS

- Figura 2 (a) Efeitos da adição de Cr, Mn e Ni na solubilidade do nitrogênio na fase austenita (Fe) para a temperatura de 1150 °C (simulação computacional). (b)
  Variação do teor de nitrogênio solubilizado em função da temperatura nos AIDs S32760 e S31803 e das fases ferrita e austenita nos AIDs S32304 e S32520..34
- Figura 4 (a) Diagrama modificado Temperatura, Tempo e Transformação (TTT), mostrando a influência da precipitação de fases na resistência ao impacto de ligas duplex. (b) Diagrama TTT do aço SAF 2507 (S32750), indicando o início de precipitação das fases indicadas observadas na microestrutura (microdureza, MEV e DRX de resíduos de dissolução ácida)......40

- Figura 12 Circuito elétrico equivalente utilizado para a interpretação dos resultados de EIS sob condições de tribocorrosão em materiais passivos e não passivos.65
- Figura 14 Imagens de MEV de pistas de deslizamento para ensaio de tribocorrosão em solução de 3,5% NaCl sobre (a) aço duplex (LDX 2404) sem tratamento e (b) nitretado por plasma à 420 °C por 10h. Ensaio com movimento recíproco, carga de 70 N e esfera de 8 mm (WC-Co). Linhas segmentadas em (b) indicam a orientação dos riscos de preparação da superfície (prévios ao deslizamento).

Figura 15 – (a) Variação do potencial de circuito aberto (E<sub>ocp</sub>) e do coeficiente de atrito (COF) em função do tempo durante ensaio de tribocorrosão em 0,5 NaCI em aço AISI 316L, não tratado e cementado por plasma à 470 °C. (b) Volume 

- Figura 23 Representação das áreas formadas durante o ensaio de tribocorrosão contínuo: área de exposição total (A<sub>o</sub>), área passiva (A<sub>pass</sub>) e área ativa (A<sub>act</sub>). E representação do circuito equivalente utilizado para a interpretação da resistência à polarização sob deslizamento (Rps) mensurada pela técnica RPL.

Figura 24 - Exemplo do processamento aplicado aos dados brutos de COF para a construção das curvas de COF em função do tempo: (a) Dados brutos, pontos internos à área hachurada correspondem aos momentos de reversão de movimento do contracorpo e foram desconsidados; (b) Dados após processamento: exclusão de pontos e suavização por média móvel simples de 15 pontos.

- Figura 29 Difratogramas da condição nitretada por plasma a 400 °C por 4 h (N400) em função do ângulo de incidência. O espectro, para ângulo incidente de 5°, da condição não tratada (NT) foi plotado como referência. Os planos indexados à γ<sub>N</sub> se referem aos planos de origem da fase γ......115

- Figura 33 Micrografia da superfície de topo da condição nitreteda a 350 °C por 4h (N350), evidenciando a formação de trincas radiais após indentação da camada

sobre um grão originalmente δ. A indentação foi realizada com carga de 25 gf.

- Figura 46 Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão intermitente para todas as condições estudas: não tratada (NT), nitretadas a 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400). Em detalhe ampliado é evidenciado a presença de particulados (*debris*) oxidados próximo à pista de

#### LISTA DE TABELAS

- Tabela 4 Resultados de trabalhos anteriores: características das camadasnitretadas em baixas temperaturas de aços inoxidáveis duplex.46
- Tabela 6 Composição química (% p.) e número PREN do aço S32750 de estudocomparado às especificações da norma NACE MR0175 (2001).79
- Tabela 7 Parâmetros de limpeza/ativação por sputtering e nitretação por plasma. 83
- Tabela 8 Parâmetros de rugosidade das condições: não tratada (NT) e tratada por NPBT nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400)......111
- Tabela 10 Parâmetros de estabilidade após imersão e os tempos de deslizamentopara os ensaios Contínuo (Cont.) e Intermitente (Inter.)130

| Tabela | 13 –     | Análises   | de  | composição | química | por | EDS | de | inclusões | como | as |
|--------|----------|------------|-----|------------|---------|-----|-----|----|-----------|------|----|
| ide    | ntificad | das na Fig | ura | 41         |         |     |     |    |           | 1    | 43 |

Tabela 17 – Resultados de áreas e quantificação volumétrica das perdas por corrosão e ação mecânica para a condição não tratada (NT) e nitretadas a 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400).

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| AENOR  | - Asociación Española de Normalización y Certificación (Associação<br>Espanhola de Normatização e Certificação) |
|--------|---|
| ΔΙΔ    | - Aco Inovidável Austenítico  |
|        | - Aço Inoxidavel Austennico   |
|        | Aco inoxidavel Buplex   |
|        | - Açu moxidavel remico  |
|        | - American non and Steel institute (Instituto Americano de Ferros e Aços)                                       |
| ASPN   | - Active Screen Plasma Minuing (Minetação por Plasma em Tela Aliva)   |
| ASTM   | - American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de  |
| PSD    | Elisalos e Maleilais)<br>Reak Seattered electrone Detector (Detector de elétrone retresenelhades)               |
|        | Cúbico do Corpo Contrado  |
|        | - Cubico de Corpo Centrado  |
|        |   |
|        | - Circuito Eletrico Equivalente   |
|        |   |
|        |   |
| CSI    | - Corrosao Sob Tensao   |
| CPE    | - Constant Phase Element (Elemento de Fase Constante)   |
| COF    | - Coefficient Of Friction (Coefficiente de Atrito)  |
| DC     | - Direct Current (Corrente Continua / Continua-pulsada)   |
| DAO    | - Descarbonetação por Argônio-Oxigênio  |
| DRX    | - Difração de Raios-X   |
| DRX-AR | - Difração de Raios – X em Angulo Rasante   |
| DVO    | - Descarbonetação por Vácuo-Oxigênio  |
| EDS    | - Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia por Energia Dispersiva)  |
| FIS    | - Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectrometria de   |
| 210    | Impedância Eletroquímica)   |
| ER     | - Eletrodo de Referência  |
| HD     | - Hiperduplex   |
| II     | - Implantação Iônica  |
| 10     | - Interferometria Otica   |
| MET    | - Microscópio(opia) Eletrônico(a) de Varredura  |
| MEV    | - Microscópio(opia) Eletrônico(a) de Varredura  |
| MO     | - Microscópio(opia) Otico(a)  |
| NACE   | <ul> <li>National Association of Corrosion Engineers (Associação Nacional de</li> </ul>                         |
| NAOL   | Engenheiros de Corrosão)  |
| NHE    | - Normal Hydrogen Electrode (Eletrodo Normal de Hidrogênio)   |
| NP     | - Nitretado por Plasma  |
| NPBT   | <ul> <li>Nitretação por Plasma em Baixa(s) Temperatura(s)</li> </ul>  |
| OCP    | - Open Circuit Potential (Potencial de Circuito Aberto – ensaio)  |
| PIII   | - Implantação Iônica com Imersão em Plasma  |
| PF     | - Parede Fria   |
| PQ     | - Parede Quente   |
|        | - Pitting Resistance Equivalent Number (Número Equivalente de   |
|        | Resistência a Pites)  |
| RF     | - Rádio Frequência  |
| RPL    | - Resitência à Polarização Linear (ensaio)  |

- RT Resitência à Tração
   SAE Society of Automotive Engineers (Sociedade de Engenheiros Automotivos)
- SD Superduplex
- SE Secondary Electrons (Detector/ Signal) Sinal/Detector de elétrons secundários
- TCC Tetragonal de Corpo Centrado
- TCF Temperatura Crítica de Fresta
- TCP Temperatura Crítica de corrosão por Pites
- TTT Tempo Temperatura Transformação
- UNS Unified Numbering System (Sistema Numérico Unificado)
- WDS Wavelengh Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Comprimento
  - de onda Dispersivo)

# LISTA DE SÍMBOLOS

| - Fase Ferrita (formada a partir do líquido)                                   |
|--|
| - Fase Austenita   |
| - Fase Ferrita (formada a partir da austenita)                                 |
| - Percentual em peso   |
| - Percentual atômico   |
| - Íon Cloreto  |
| - Coeficiente de Partição do Metal indicado entre parênteses                   |
| - Fase Sigma   |
| - Tensão de Escoamento a 0,2% de Deformação                                    |
| - Nitreto de Cromo. Estequiometrias possíveis entre parênteses                 |
| - Fase alpha prime   |
| - Fase Austenita Expandida por Nitrogênio                                      |
| - Fase Ferrita Expandida por Nitrogênio  |
| - Nitreto de Ferro - Fe <sub>4</sub> N   |
| - Nitreto de Ferro - Fe <sub>2-3</sub> N                                       |
| - Parâmetro de Rugosidade Média 1D   |
| - Resistência à Polarização sem Deslizamento                                   |
| - Força Normal   |
| - Pressão máxima de contato de Hertz   |
| - Tensão de máxima de cisalhamento   |
| - Diâmetro   |
| <ul> <li>Parâmetro de rugosidade média quadrática 2D</li> </ul>                |
| - Parâmetro de rugosidade 2D - Skewness  |
| - Parâmetro de rugosidade 2D - <i>Kurtosis</i>                                 |
| - Tempo de Latência, i – ensaio intermitente / c – ensaio contínuo             |
| - Tempo Reacional  |
| - Tempo em que o contracorpo permanece parado                                  |
| - Tempo de um <i>stroke</i>  |
| - Área inicial / total de exposição ao eletrólito                              |
| <ul> <li>Coeficiente de absorção linear</li> </ul>                             |
| - Potencial de circuito aberto   |
| <ul> <li>Potencial de circuito aberto sob condições de deslizamento</li> </ul> |
| <ul> <li>Resistência à polarização sem deslizamento</li> </ul>                 |
| <ul> <li>Resistência à polarização sob deslizamento</li> </ul>                 |
| - Resistência da solução/eletrólito  |
| - Resistência à polarização da região ativa                                    |
| <ul> <li>Resistência à polarização da região passiva</li> </ul>                |
|  |

| Wtr                   | - Volume perdido na pista de deslizamento  |
|-----------------------|--|
| Atr                   | - Área projetada da pista de deslizamento ao final do ensaio   |
| A*tr                  | - Área projetada média da pista de deslizamento ao longo do ensaio   |
| W <sup>c</sup> act    | - Volume de material perdido por corrosão na região ativa da pista de<br>deslizamento  |
| W <sup>m</sup> act    | - Volume de material perdido devido ao desgaste da região ativa da pista de deslizamento                                       |
| W <sup>c</sup> repass | - Volume de material perdido por corrosão da região repassivada da pista de deslizamento                                       |
| W <sup>m</sup> repass | - Volume de material perdido por desgaste da região repassivada da pista de deslizamento                                       |
| A <sub>act</sub>      | - Área da pista de deslizamento que se encontra em um estado ativo   |
| A <sub>repass</sub>   | - Área da pista de deslizamento que se encontra em um estado passivo   |
| İact                  | - Densidade de corrente da região ativa  |
| İpass                 | - Densidade de corrente da região passiva/repassivada  |
| Cf                    | - Peso equivalente   |
| N                     | - Numero de ciclos   |
| F                     | - Constante de Faraday – 96.485 C/mol  |
| ρ                     | - Densidade em g/cm³   |
| В                     | - Constante de Stern-Geary   |
| r <sub>act</sub>      | - Resistência à polarização específica da região ativa   |
| <b>r</b> pass         | - Resistência à polarização específica da região passiva/repassivada   |
| βa                    | - Constante de Tafel para a reação anódica   |
| βc                    | <ul> <li>Constante de Tafel para a reação catódica</li> </ul>  |
| р                     | - Expoente empírico relacionado à agressividade do meio eletroquímico  |
| Kc                    | - Fator que expressa a relação entre a perda de material por corrosão e<br>por desgaste  |
| Km                    | <ul> <li>Fator que expressa a capacidade do filme passivo/óxido em proteger a<br/>superfície contra danos mecânicos</li> </ul> |
| E <sub>corr</sub>     | - Potencial de Corrosão  |
| Ebd                   | - Potencial de quebra de passivação  |
| Erepass               | - Potencial de repassivação  |
| İcorr                 | - Densidade de corrente de corrosão  |

# SUMÁRIO

| 1 | INTRO               | DUÇÃO   | 25         |
|---|---------------------|---|------------|
|   | 1.1 OBJ             | IETIVOS   | 26         |
| 2 | FUNDA               | MENTAÇÃO TEÓRICA  | 28         |
|   | 2.1 AÇC             | DS INOXIDÁVEIS DUPLEX   | 28         |
|   | 2.1.1               | Evolução Histórica e Composições Químicas   | 29         |
|   | 2.1.2               | Aspectos Metalúrgicos   | 32         |
|   | 2.1.3               | Propriedades Mecânicas e de Corrosão  | 36         |
|   | 2.1.4               | Fases Deletérias  | 37         |
|   | 2.1.5               | Aplicações Tecnológicas   | 42         |
|   | 2.2 NITE<br>DUPLEX. | RETAÇÃO POR PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS EM AÇOS INOXIDÁ                               | /EIS<br>43 |
|   | 2.2.1               | Características das Camadas Nitretadas em Baixas Temperaturas em Aços Duples            | (45        |
|   | 2.3 TRI             | BOCORROSÃO  | 56         |
|   | 2.3.1<br>Materiais  | Abordagens e Técnicas de Eletroquímicas para Avaliação da Tribocorrosão Passivos        | em<br>58   |
|   | 2.3.2               | Tribocorrosão de Aços Duplex Nitretados em Baixas Temperaturas                          | 68         |
| 3 | MATER               | RIAIS E MÉTODOS   | 75         |
|   | 3.1 PRC             | DCEDIMENTO EXPERIMENTAL   | 76         |
|   | 3.1.1               | Material de Estudo  | 78         |
|   | 3.1.2               | Preparação das Amostras para Nitretação por Plasma                                      | 80         |
|   | 3.1.3               | Tratamento de Nitretação por Plasma   | 80         |
|   | 3.2 CAF             | RACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E RUGOSIDADE   | 83         |
|   | 3.2.1               | Preparação Metalográfica  | 83         |
|   | 3.2.2               | Microscopia e Técnicas Complementares   | 84         |
|   | 3.2.3               | Microdureza   | 85         |
|   | 3.2.4               | Difração de Raios-X   | 86         |
|   | 3.2.5               | Rugosidade e Reconstrução Topográfica   | 87         |
|   | 3.3 AVA             | LIAÇÃO DE DESEMPENHO SOB TRIBOCORROSÃO  | 87         |
|   | 3.3.1               | Processamento de Dados: Coeficiente de Atrito (COF)                                     | 94         |
|   | 3.3.2               | Análises das Pistas de Deslizamento   | 96         |
|   | 3.3.3<br>Tribocorr  | Quantificação das Contribuições Mecânicas e Eletroquímicas na Perda de Material<br>osão | sob<br>97  |
|   | 3.3.4               | Apresentação da Quantificação de Perdas por Tribocorrosão                               | 102        |
|   | 3.4 ENS             | SAIOS DE CORROSÃO   | 103        |
| 4 | RESUL               | TADOS E DISCUSSÃO   | 106        |
|   | 4.1 CAF             | RACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE E TOPOGRAFIA   | 106        |
|   | 4.2 CAF             | RACTERIZAÇÃO DE FASES E DE CAMADAS  | 112        |
|   | 4.3 MIC             | RODUREZA  | 119        |
|   | 4.4 CON             | MPORTAMENTO SOB CORROSÃO: POLARIZAÇÃO ANÓDICA   | 122        |
|   | 4.5 CON             | MPORTAMENTO SOB TRIBOCORROSAO   | 128        |
|   | 4.5.1               | Ensaio Continuo de Tribocorrosão  | 131        |
|   | 4.5.2               | Analise das Pistas de Deslizamento: Ensaio Contínuo de Tribocorrosão                    | 141        |
|   | 4.5.3               | O Deslocamento Catódico do OCP sob Deslizamento   | 147        |
|   | 4.5.4               | Ensaio Intermitente de Tribocorrosão  | 151        |
|   | 4.5.5               | Análise das Pistas de Deslizamento: Ensaio Intermitente                                 | 156        |

|      | 4.5.6  | Quantificação das Perdas por Tribocorrosão                    | 161    |
|------|--------|---|--------|
| 5    | CONCL  | USÕES   | 167    |
| 6    | SUGES  | TÕES PARA TRABALHOS FUTUROS                                   | 170    |
| REF  | FERÊNC | CIAS  | 171    |
| APÉ  | ÈNDICE | A - Cálculo para Tensão Cisalhante Máxima no Contato Esfera ( | Contra |
| Plai | 10.    |   | 183    |

### 1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex (AIDs) são conhecidos por possuírem resistência à corrosão e resistência mecânica superiores às classes austeníticas e ferríticas (GUNN, 1997) (exclui-se as ligas superaustenítica e superferríticas). Entretanto, os valores de dureza (~300-400 HV) são usualmente inferiores aos das classes martensíticas e endurecíveis por precipitação, o que torna os AIDs inadequados em situações onde o desgaste mecânico é predominante (TOTTEN, 2007).

Os AIDs são utilizados em plantas petroquímicas offshore (em alto mar), mais especificamente em tubulações e válvulas do sistema de bombeamento de petróleo, e também em componentes de bombas (GUNN, 1997). Nestas aplicações são expostos a meios corrosivos ácidos ou neutros contendo altas concentrações de Cl<sup>-</sup> (MR0175, 2001), e também estão susceptíveis a danos mecânicos. Estes danos podem ocorrer pelo contato entre duas partes móveis, por colisões de partículas ou por cavitação. Assim, tanto a resistência à corrosão como ao desgaste são relevantes e devem ser consideradas. Estas condições de degradação do material por ação conjunta do desgaste mecânico e corrosão são exemplos do fenômeno conhecido como tribocorrosão (LANDOLT e MISCHLER, 2011).

A nitretação por plasma em baixas temperaturas é uma das soluções aplicáveis aos aços inoxidáveis para elevar a dureza superficial sem deteriorar a resistência à corrosão (CARDOSO *et al.*, 2016; DONG, 2010). Extensivamente estudado em ligas austeníticas, esse tratamento possibilita a formação de uma fase austenítica supersaturada em nitrogênio, chamada de fase-S ou austenita expandida (DONG, 2010). Já em AIDs, ainda não há um consenso sobre sua formação em toda a superfície devido à natureza bifásica destes aços (TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017; ALPHONSA *et al.*, 2015; NAGATSUKA *et al.*, 2010).

Resultados da literatura para AID nitretados por plasma indicam a melhora da resistência à corrosão e ao desgaste (BLAWERT *et al.*, 1996; KLIAUGA e POHL, 1998; CHIU *et al.*, 2010; ALPHONSA *et al.*, 2015; CALABOKIS, 2020), entretanto, poucos trabalhos apresentaram resultados experimentais onde a tribocorrosão foi a forma de degradação operante (LI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2014). Desses trabalhos citados que avaliaram a tribocorrosão em AIDs nitretados por plasma, nenhum

#### Capítulo 1 Introdução

utilizou técnicas eletroquímicas para monitorar o estado da superfície sob desgaste/corrosão, limitando as análises ao volume total perdido na pista de desgaste e aos resultados dos fenômenos isolados.

Trabalhos dedicados ao estudo *in situ* da tribocorrosão de materiais passivos através de técnicas eletroquímicas (LANDOLT *et al.*, 2001; PONTHIAUX *et al.*, 2004; DIOMIDIS *et al.*, 2009; DIOMIDIS *et al.*; 2010; SAADA *et al.*, 2018<sup>a, b</sup>; SOUZA, 2020) demonstram a capacidade destas técnicas em descrever o estado eletroquímico, inferir sobre a cinética das reações atuantes na superfície avaliada e também determinar a forma de degradação predominante para o tribosistema: corrosão ou desgaste. Em destaque estão técnicas que possibilitam avaliar o tribosistema em potenciais eletroquímicos, próximos daqueles adquiridos em estado estacionário pós-imersão, ou seja, em potencial de circuito aberto. Uma vez que a imposição de potenciais eletroquímicos (polarização) apresenta grande influência sobre os resultados de tribocorrosão (LANTOLD *et al.*, 2001; PONTHIAUX *et al.*, 2004).

Do exposto, observa-se que os AID possuem ampla gama de aplicações dentro da indústria petroquímica onde a resistência à tribocorrosão em meios agressivos contendo cloretos é um requisito. Verifica-se também a oportunidade para a análise de desempenho sob tribocorrosão de AID nitretados por plasma em baixas temperaturas com auxílio da caracterização eletroquímica *in situ*. Uma vez que a literatura carece de trabalhos dedicados a esta linha de pesquisa.

#### 1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o desempenho sob tribocorrosão em meio salino, utilizando técnicas eletroquímicas *in situ*, de superfícies supersaturadas em nitrogênio, obtidas por nitretação por plasma no aço superduplex UNS S32750.

Para alcançar este objetivo foram traçados os seguintes objetivos específicos:

 Avaliar os efeitos da temperatura de nitretação (300, 350 e 400 °C) na rugosidade, morfologia, microestrutura, microdureza e espessura da camada nitretada;

- Analisar o comportamento sob corrosão das superfícies nitretadas e não tratadas, sem dano mecânico, em meio de NaCl 0,5 M por meio de ensaios de potencial de circuito aberto e polarização cíclica;
- Avaliar o desempenho das superfícies nitretadas e não tratadas sob tribocorrosão em sistema deslizante, imerso em meio de NaCl 0,5 M, por meio de perda de volume, monitoramento eletroquímico *in situ* em potenciais de circuito aberto, além de análises morfológicas e químicas das regiões ensaiadas;
- Determinar a forma de degradação predominante para o tribosistema analisado, corrosão ou desgaste mecânico.

### 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) são ligas ferrosas de matriz bifásica, usualmente composta por ferrita delta ( $\delta^1$ ) e austenita ( $\gamma$ ), sendo de 25 a 30 % a fração mínima de uma das fases (REVIE, 2000). O termo duplex pode ser estendido para outras composições de fases como: ferrita - martensita e austenita – martensita, no entanto é normalmente atribuído à estrutura austenita – ferrita (REVIE, 2000; ROBERGE 1999).

Os AID modernos possuem frações equivalentes entre  $\delta e \gamma$  (GUNN, 1997) e são comumente referenciados e designados conforme o Sistema Unificado de Codificação Numérica (do inglês *Unified Numbering System* - UNS), desenvolvido e firmado entre a Sociedade de Engenheiros Automotivos (do inglês *Society of Automotive Engineers* - SAE) e a Sociedade Americana de Ensaios e Materiais (do inglês *American Society for Testing and Materials* - ASTM) para identificar as composições químicas de metais e ligas.

Compreender os efeitos dos elementos de liga, dos ciclos térmicos e termomecânicos sobre a microestrutura dos AIDs, desde sua fusão até a aplicação em campo, se faz necessário para melhor caracterizar seu comportamento mecânico e sob corrosão após ou previamente a tratamentos de superfície. Por isso nos subtópicos seguintes será apresentada a evolução dos AIDs, com foco na composição química (seção 2.1.1, p.29), aspectos metalúrgicos (seção 2.1.2, p.32), suas propriedades mecânicas e de corrosão (seção 2.1.3, p.36). Também será discorrido sobre a formação e efeitos de fases deletérias formadas em AIDs, com ênfase naquelas formadas em baixas temperaturas (300-450 °C) (seção 2.1.4, p.37). Por fim, aplicações dos AIDs serão apresentadas (seção 2.1.5, p.42) com intuído de levantar informações sobre os meios aos quais estas ligas são expostas e outros agentes de deterioração de componentes e equipamentos, onde tratamentos de superfície podem ser aplicados para prolongar a vida útil desses materiais.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> A denotação δ será utilizada para identificar a fase ferrita delta dos aços inoxidáveis duplex previamente a tratamentos de superfície, pois nestes aços a fase ferrita é originada a partir do líquido e não da transformação da austenita.

#### 2.1.1 Evolução Histórica e Composições Químicas

As primeiras ligas duplex foram desenvolvidas no período entre 1925 e 1935, eram compostas principalmente por ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni), 22-30 %Cr p. e 1,2 - 9,7 %Ni p., e posteriormente adições de molibdênio (Mo) foram introduzidas para aperfeiçoar a resistência à corrosão (REVIE, 2000; GUNN, 1997). O balanço das frações volumétricas  $\delta$ : $\gamma$ , por meio de alterações na composição química (Ni, Cr principalmente), foi a próxima melhoria até os anos de 1960, o que evidenciou propriedades superiores aos aços inoxidáveis austeníticos (AIAs). Entre elas: a maior resistência à corrosão intergranular (CI), à corrosão sob tensão em meios com cloretos (CST-CI<sup>-</sup>) e a resistência mecânica (GUNN, 1997). As primeiras ligas inoxidáveis apresentavam elevados teores de C (>0,08 % p.), o que favorecia a precipitação de carbonetos de Cr em contorno de grão, prejudicando a resistência à corrosão dos AIAs e em menor grau as ligas duplex (REVIE, 2000).

O final da chamada primeira geração (1ª ger.) das ligas duplex ocorreu no final dos anos de 1960 e início dos anos 1970 com a evolução dos métodos de fundição, notavelmente as técnicas de descarbonetação por vácuo-oxigênio (DVO) e por argônio-oxigênio (DAO), as quais permitiram reduções nos teores de carbono (<0,03 % Cp.), enxofre (S), melhor precisão na composição guímica, além de permitir a introdução de nitrogênio (N) nestas ligas (GUNN, 1997). Até então os AID eram conhecidos por serem pouco tenazes, de baixa soldabilidade (aumento excessivo da fração de δ durante o ciclo térmico) e possuíam aplicações bem específicas como autoclaves para produção de pólvora, válvulas para meios contento sulfito e também outras na indústria do petróleo, do papel, farmacêutica e alimentícia (GUNN, 1997). Uma liga representativa de toda a evolução da 1ª ger. dos AIDs é a 3RE60 (UNS S31500), a qual podia apresentar N na composição, mas só posteriormente é que este elemento foi adicionado propositalmente para manter a estrutura duplex póssoldagem na zona afetada pelo calor (ZAC) e para elevar a resistência à CST-Cl<sup>-</sup> (GUNN, 1997). As composições da liga UNS S31500 e de outras ligas da 1ª ger. são apresentadas na Tabela 1.

A segunda geração (2<sup>ª</sup> ger.) dos AIDs foi marcada pela adição de nitrogênio às composições, o que impulsionou sua visibilidade no mercado de aços inoxidáveis pelos aperfeiçoamentos na soldabilidade e resistência mecânica (ROBERGE, 1999).

| Composição química, % em peso <sup>a</sup> |                   |                 |               |                |                     |               |              |               |      |      |                             |                            |   |
|--|-------------------|-----------------|---------------|----------------|---------------------|---------------|--------------|---------------|------|------|-----------------------------|----------------------------|---|
|  | Designação        | Ν               | С             | Cr             | Ni                  | Мо            | Mn           | Si            | S    | Ρ    | Outros                      | PREN <sup>b</sup>          | Referência  |
| epção                                      | B&G °             | NC <sup>d</sup> | 0,09-<br>0,32 | 22,3-<br>31,8  | 1,2-<br>9,7         | NC            | NC           | NC            | NC   | NC   | NC                          | -                          | Bain e Griffiths<br>(1927) <i>apud</i><br>Gunn (1997) |
| Conce                                      | 453S <sup>e</sup> | NC              | ~0,1          | 25             | 5                   | 1,5           | NC           | NC            | NC   | NC   | NC                          | -                          | Paijkull <i>et al.</i><br>(2008)                      |
|  | UNS <sup>f</sup>  |                 |               |                |                     |               |              |               |      |      |                             |                            |   |
| eração                                     | S32900            | NC              | 0,2           | 23,0-<br>28,0  | 2,5-<br>5,0         |               | 1,00         | 0,75          | 0,03 | 0,04 | NC                          | 26 - 35                    | NACE MR0175<br>(2001)                                 |
|  | S31500            | 0,05-<br>0,10   | 0,03          | 18,0-<br>19,0  | 4,2 -<br>5,2        | 2,50-<br>3,00 | 1,20-<br>2,0 | 1,40-<br>2,00 | 0,03 | 0,03 | NC                          | 27 - 31                    | ASTM A790<br>(2018)                                   |
| 1aÇ  | S32304            | 0,05-<br>0,20   | 0,03          | 21,5-<br>24,5  | 3,0-<br>5,5         | 0,05-<br>0,6  | 2,5          | 1,00          | 0,04 | 0,04 | Cu 0,05-0,6                 | 22 - 30                    | ASTM A790<br>(2018)                                   |
| ão   | S31803            | 0,08-<br>0,2    | 0,03          | 21,0-<br>23,0  | 4,5-<br>6,5         | 2,5-<br>3,5   | 2,00         | 1,00          | 0,02 | 0,03 | NC                          | 31 - 38                    | NACE MR0175<br>(2001)                                 |
| jeraç                                      | S32205            | 0,14-<br>0,20   | 0,03          | 22,0-<br>23,00 | 4,5-<br>6,5         | 3,0-<br>3,5   | 2,00         | 1,00          | 0,02 | 0,03 | NC                          | 34 - 38                    | ASTM A790<br>(2018)                                   |
| 2ªÇ  | S31200            | 0,14-<br>0,20   | 0,03          | 24,0-<br>26,0  | 5,5 <b>-</b><br>6,5 | 1,2-<br>2,00  | 2,00         | 1,00          | 0,03 | 0,05 | NC                          | 30 - 36                    | NACE MR0175<br>(2001)                                 |
|  | S32520            | 0,2-<br>0,35    | 0,03          | 24,0-<br>26,0  | 5,5-<br>8,0         | 3,0-<br>5,0   | 1,50         | 0,80          | 0,02 | 0,04 | Cu 0,5-3,0                  | 37 - 48                    | NACE MR0175<br>(2001)                                 |
| ração SD                                   | S32750            | 0,24-<br>0,32   | 0,03          | 24,0-<br>26,0  | 6,0-<br>8,0         | 3,0-<br>4,0   | 1,2          | 0,80          | 0,02 | 0,04 | Cu 0,5                      | 38 - 44                    | NACE MR0175<br>(2001)                                 |
|  | S32760            | 0,24-<br>0,32   | 0,03          | 24,0-<br>26,0  | 6,0-<br>8,0         | 3,0-<br>4,0   | 1,0          | 1,0           | 0,01 | 0,03 | Cu 0,5-1,0<br>W 0,5-1,0     | 40 <sup>min.</sup> -<br>46 | NACE MR0175<br>(2001)                                 |
| 3ªge                                       | S39274            | 0,24-<br>0,32   | 0,03          | 24,0-<br>26,0  | 6,0-<br>8,0         | 2,5-<br>3,5   | 1,0          | 0,80          | 0,02 | 0,03 | Cu 0,20-0,80<br>W 1,50-2,50 | 39-47                      | NACE MR0175<br>(2001)                                 |

Tabela 1 – Composição química (%p.) de aços inoxidáveis duplex conforme evolução histórica e respectivos valores de PREN\*. A liga destacada é o objeto de estudo deste trabalho.

a - quando não houver uma faixa de valores, min. e máx., indica um valor máximo.

b – PREN= %Cr + 3,3 ( %Mo + 0,5 %W) + 16 %N, quando indicados representam a resistência à corrosão por pites.

c - a designação B&G faz menção aos autores responsáveis pelo estudo destas composições, Bain e Griffiths.

d - NC é uma sigla para "nada consta". Não há dados disponíveis na referência utilizada.

e - Nome comercial da liga desenvolvida pela empresa Avesta Ironworks.

f - UNS - Unified Numbering System, abaixo desta todas as composições são apresentadas conforme esta designação.

As composições químicas apresentadas são apenas para questão informativa.

Fonte: Autoria própria.

A liga UNS S31803 foi a primeira com adições de N entre 0,08-0,20 % N p., ofertada continuamente e em larga escala (ROBERGE, 1999). Posteriormente, os teores de Cr, Mo e N foram ajustados para os limites superiores dando origem a composição mais conhecida da 2ª ger., a UNS S32205 (Tabela 1) que apresentava baixa susceptibilidade a CI pós soldagem e maior resistência à corrosão do que as ligas austeníticas 316/316L e 317/317L (REVIE, 2000; ROBERGE, 1999).

Durante a década de 1980 foi investido no desenvolvimento de AIDs, motivado pelas aplicações em meios de ácido sulfúrico e na indústria petrolífera *offshore*. Os teores de N adotados eram equivalentes ou superiores ao da liga UNS S32205 e

possuíam Cr médio de 25 % p., dando início a terceira geração (3<sup>a</sup> ger.) dos AIDs, os chamados de superduplex (SD). Além do Cr e N, adições de Cu e W também foram adotadas em algumas ligas (GUNN, 1997). As ligas superduplex recebem este nome devido aos resultados superiores em CST-Cl<sup>-</sup> e resistência à corrosão por pites em relação às gerações anteriores (NILSSON, 1992).

A resistência à corrosão por pites pode ser estimada com o número equivalente de resistência a pites (do inglês *Pitting Resistance Equivalent Number* - PREN) (NILSSON, 1992), cuja fórmula mais apropriada para AID, é apresentada na Eq. 1 (MR0175, 2001; TALBOT e TALBOT,1998) e será adotada para todos os valores apresentados neste trabalho. AIDs superduplex apresentam PREN médio superior à 40 (NILSSON, 1992; GUNN, 1997; TOTTEN, 2007).

$$PREN = \% Cr p. +3,3 (\% Mo p. +0,5 \% W p.) + 16 \% N p$$
 Eq. 1

Da Eq. 1 fica claro que o tungstênio (W) também contribui para a resistência à corrosão por pites pelo aumento do PREN. Acredita-se que o efeito benéfico do W na corrosão em meios ácidos e neutros com Cl<sup>-</sup> seja pela presença de WO<sub>3</sub> na camada passiva (GUNN, 1997). Além do W, Cu também pode ser adicionado com valores entre 0,2 até 3,0 % Cu p. Adições substanciais de Cu podem promover endurecimento por precipitação em baixas temperaturas (300-600 °C) (GUNN,1997), e elevar a resistência sob corrosão-cavitação em meios contendo Cl<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>S, entretanto sob corrosão seus efeitos necessitam de maiores investigações (GUNN, 1997; TALBOT e TALBOT,1998).

O aço UNS S32750, objeto de estudo desta dissertação, é resultado de 60 anos de evolução dos AIDs (1985, produção da liga Sandivik SAF 2507<sup>®</sup>), sendo classificada como super-duplex (PREN médio de 43). Sua composição química nominal está destacada na Tabela 1. Este aço tem sido extensivamente utilizado em equipamentos da indústria petroquímica, extração e refino: tubulações de transporte em águas profundas, válvulas e flanges (SANDVIK, 2018; OUTOKUMPU, 2016).

A partir de 2006 foram desenvolvidas novas ligas duplex, chamadas de Hiperduplex (HD) por possuírem tensão de escoamento 20% maior em relação aos

SD e PREN superior a 48. As ligas HD possuem teores de Cr entre 27 e 30 % p. e N de até 0,5 % p., elas possuem as mesmas aplicações das ligas SD, contudo possibilitam a exploração de poços mais profundos a um menor custo, além de possibilitar a construção de equipamentos mais leves (CHAIL e KANGAS, 2016).

#### 2.1.2 Aspectos Metalúrgicos

Os métodos atuais de produção de AIDs permitem a obtenção de ligas com precisos teores de elementos de liga e controle de impurezas, características essenciais para o desempenho dessas ligas em corrosão e de suas propriedades mecânicas (GUNN, 1997). Devido ao elevado número de elementos que compõe a composição destes aços, as reações de transformação fases durante a solidificação e em estado sólido são complexas e, muitas vezes, pesquisadores e desenvolvedores recorrem a simulações computacionais para prever a evolução microestrutural de ligas com três elementos ou mais (NILSSON, 1992; GUNN, 1997; GAVRILJUK, BERNS, 1999; KNYAZEVA, POHL, 2013).

A Figura 1 (a) apresenta um diagrama calculado computacionalmente (Thermocalc<sup>®</sup>) por Nilsson (1992) para um liga SD, tipo UNS S32750, com composição destacada em vermelho. A Figura 1 (b) apresenta o coeficiente de partição (K) dos elementos de liga entre as fases  $\delta \in \gamma$  em função da temperatura. Quanto maior K, maior é a concentração do elemento na fase  $\delta$ . Na Figura 1 (b) é possível identificar os elementos alfagenos (Cr, Mo e Si) e também os gamagenos (Mn, Ni e Cu) em função de K.

A partir da Figura 1 (a), pode-se inferir sobre a solidificação da liga duplex destacada. Segundo esse diagrama, os primeiros cristais a se formarem são ferríticos, os quais devem assumir forma de dendritas. A austenita é formada posteriormente na interface de  $\delta$  com o líquido (interdendrítica). A liga solidifica completamente no campo bifásico ( $\gamma \in \delta$ , aprox. 1450 °C), logo essa liga apresenta matriz ferrítica com grãos austeníticos (KNYAZEVA, POHL, 2013). Observa-se também, deste diagrama, que temperaturas entre 1000 e 1300°C são propícias para o balanço das frações  $\delta$ : $\gamma$  e melhor distribuição dos elementos de liga (aumento da solubilidade de Cr em  $\gamma$  e da fração da fase  $\gamma$ ). Estas temperaturas são utilizadas no

tratamento de solubilização de AIDs, os quais são procedidos por resfriamentos severos (em água ou ar) visando manter a distribuição dos elementos de liga até a temperatura ambiente (NILSSON, 1992; GUNN, 1997; KNYAZEVA, POHL, 2013).





Fonte: Adaptado de (a) Nilsson, 1992 e (b) Charles, 1991b (apud GUNN, 1997).

Observa-se da variação de K em função da temperatura (Figura 1 (b)) que em temperaturas próximas a 1300 °C a composição química das ligas duplex tornam-se mais homogêneas (K tende à 1), diminuindo a diferença de PREN entre  $\delta$  e  $\gamma$  e evitando o ataque preferencial sob corrosão.

Da Figura 1 (a) ainda é possível observar que  $\delta$  não é estável em temperaturas próximas a 950 °C, e deve se decompor em  $\sigma$  (fase rica em Cr e Mo), fato corroborado pelo aumento de K<sub>Mo</sub> e K<sub>Cr</sub> com a diminuição da temperatura (Figura 1 (b)). De fato várias fases secundárias em AID são formadas devido à instabilidade da fase  $\delta$  (GUNN, 1997; TOTTEN, 2007; NILSSON, 1992), maiores detalhes sobre a precipitação de fases como a  $\sigma$  serão abordadas na seção 2.1.4, p.37.

O coeficiente de partição do N é influenciado pela temperatura de solubilização, pelos elementos de liga e também pela estrutura cristalina (cúbica de corpo centrado - CCC ou cúbica de face centrada - CFC). A Figura 2 (a) apresenta o efeito da adição de elementos de liga na solubilidade do N em fase  $\gamma$  de ligas ternárias (Fe-M-N) na temperatura de 1150 °C, onde M representa um elemento metálico: Cr, Ni ou Mn. A Figura 2 (b) apresenta teores de N em cada fase ( $\delta$ : $\gamma$ ) para vários AIDs na faixa de temperatura entre 900 e 1400 °C.

Figura 2 – (a) Efeitos da adição de Cr, Mn e Ni na solubilidade do nitrogênio na fase austenita (Fe) para a temperatura de 1150 °C (simulação computacional). (b) Variação do teor de nitrogênio solubilizado em função da temperatura nos AIDs S32760 e S31803 e das fases ferrita e austenita nos AIDs S32304 e S32520.



Fonte: Adaptado de (a) Gravriljuk e Berns, 1999 e de (b) Charles, 1994, Ono *et al.*, 1992, Hertzman *et al.*, 1992 *apud* GUNN, 1997.

Os resultados da Figura 2 (a), obtidos computacionalmente via Thermocalc<sup>®</sup> por Gavriljuk e Berns (1999), mostram que a adição de Cr e Mn aumenta a solubilidade de N em  $\gamma$ . Já o Ni apresenta efeito inverso, porém com menor grau de influência, logo o Ni só pode aumentar a solubilidade de N aumentando a fração de  $\gamma$ . Há um limite para o efeito benéfico do Cr na solubilidade de N, o qual é a estabilização da fase ferrítica, onde a solubilidade de N é pequena (Figura 2 (b)).

Observando os resultados da Figura 2 (b), é clara a diferença do teor de N em  $\delta$  e  $\gamma$ , sendo muito maior na fase  $\gamma$  devido à maior solubilidade (GAVRILJUK,

BERNS, 1999). Da Figura 2 (b), verifica-se que adições de Mo aumentam a solubilidade de N tanto em  $\delta$  quanto em  $\gamma$ , a exemplo pode-se apontar as curvas das ligas S32304 (23 %Cr p.) e S31803 (~22 %Cr p. e 3 %Mo p.), as quais possuem teores de N equivalentes (Tabela 1). Vale ressaltar que em AIDs com maior teores de elementos de liga (Cr, Mo), como os superduplex S32760 e S32520, a concentração de N em  $\gamma$  aumenta significativamente, o que auxilia no balanço do PREN entre as fases já que os teores de Cr e Mo em  $\gamma$  são menores (Figura 1 (b)) (GUNN, 1997), garantindo maior resistência à corrosão.

Outro aspecto metalúrgico é a influência do ciclo térmico e mecânico sobre a microestrutura e composição química local do material antes de sua aplicação em campo. Como descrito anteriormente, a microestrutura de AIDs fundidos é composta por austenita nucleada a partir de uma matriz ferrítica, e a estrutura típica formada é ilustrada na Figura 3 (a). Já materiais que foram conformados mecanicamente em temperaturas elevadas, a microestrutura é composta por múltiplas camadas de  $\delta$  e  $\gamma$  intercaladas, como apresentada a Figura 3 (b). Esse tipo de microestrutura deve-se a menor energia de contorno  $\delta$ - $\delta$  e  $\gamma$ - $\gamma$  em relação à  $\delta$ - $\gamma$  (TOTTEN, 2007), o que favorece o alinhamento das fases, reduzindo as interfaces  $\delta$ - $\gamma$ .

Figura 3 - Microestrutura típica de aço inoxidável duplex: (a) fundido e (b) conformado mecanicamente (seção longitudinal em relação à direção de laminação).



Fonte: Adaptado de (a) Knyazeva, Pohl, 2013 e (b) Autoria própria.

AIDs geralmente são conformados entre 1000 e 1300 °C, o que promove alongamento dos grãos no sentido de deformação, redução do tamanho de grão

(deformação/recristalização) e maior homogeneidade química (baixa fração de segregações) quando comparado às ligas fundidas. Inerentemente à sua microestrutura, ligas conformadas apresentam textura e, portanto, anisotropia de propriedades. O refino de grão obtido na conformação possibilita maior resistência à tração e maior tenacidade de acordo com o princípio de Hall-Petch (NILSSON, 1992; GUNN, 1997; KNYAZEVA, POHL, 2013).

#### 2.1.3 Propriedades Mecânicas e de Corrosão

Na seção 2.1.1, por diversas vezes foi mencionado sobre as superiores propriedades dos AIDs em relação aos AIAs, sejam mecânicas ou resistência à corrosão. Nesta seção serão apresentados dados relevantes para evidenciar as diferenças entre os AIDs, AIAs e também de aços inoxidáveis ferríticos (AIFs).

A Tabela 2 relaciona composições austeníticas, ferríticas e duplex com suas respectivas propriedades: resistência à tração (RT), tensão de escoamento a 0,2% de deformação ( $\sigma_{esc0,2}$ ), alongamento (A), temperatura crítica de corrosão por pites (TCP) e temperatura crítica de fresta (TCF). TCP e TCF são as temperaturas mínimas, em °C, a partir das quais há ataque localizado com 0,025 mm de profundidade sob a forma de um pite ou fresta, respectivamente (ASTM G48, 2016).

A partir da Tabela 2 é possível constatar que os AIDs possuem  $\sigma_{esc0,2}$  duas vezes maior do os AIFs e AIAs e a RT também é muito superior, o que possibilita redução significativa de material no dimensionamento estrutural de equipamentos fabricados nestes materiais, tornando-os mais leves. O alongamento dos AIDs é intermediária aos AIFs e AIAs. Vale ressaltar ainda que as ligas superduplex apresentam  $\sigma_{esc0,2}$  20 a 37% maior em relação aos duplex convencionais, resultado da maior adição de elementos de liga.

Dos resultados apresentados na Tabela 2, pode-se afirmar que as ligas ferríticas são as mais susceptíveis ao ataque localizado devido à ação de cloretos (PREN, TCP e TCF). Já as ligas duplex modernas como a S32205 e os superduplex são, indiscutivelmente, superiores às ligas austeníticas de referência, tipo 316L e 304L, em resistência à corrosão por pites e por frestas em meio ácido de cloreto
férrico (ASTM G48F). A diferença de TCP chega a 60 °C para as ligas superduplex em relação ao aço 316L e de mais de 35 °C para a TCF. Estes valores são obtidos laboratorialmente e não representam as condições em serviço, contudo, discriminam muito bem as diferenças entre as ligas avaliadas.

Tabela 2- Propriedades mecânicas de produtos trabalhados mecanicamente e indicadores de resistência à corrosão para ligas inoxidáveis ferríticas, austeníticas e duplex. Destaque em vermelho para a liga objeto de estudo deste trabalho.

|             | UNSª   | Тіро | RT⁵<br>(Mpa) | σ <sub>esc0,2</sub> b<br>(Mpa) | A <sup>ь</sup> (%)<br>(50 mm) | Referência | PREN <sup>c,d</sup><br>médio | TCP <sup>c,e</sup><br>(°C) | TCF <sup>c,e</sup><br>(°C) |
|-------------|--------|------|--------------|--------------------------------|-------------------------------|------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| lex         | S32304 |      | 600          | 400                            | 25                            | ASTM A789  | 26                           | 25±3                       | <0                         |
| Dup         | S32205 | 2205 | 655          | 450                            | 25                            | ASTM A789  | 35                           | 52±3                       | 20                         |
| oer-<br>Jex | S32750 | 2507 | 800          | 550                            | 15                            | ASTM A789  | 43                           | 84±2                       | 35                         |
| Sup         | S32760 |      | 750          | 550                            | 25                            | ASTM A789  | 42                           | 84±2                       | -                          |
| SC          | S30400 | 304  | 515          | 205                            | 35                            | ASTM A270  | 18                           | <10                        | <0                         |
| nítico      | S30403 | 304L | 485          | 170                            | 35                            | ASTM A270  | 18                           | <10                        | <0                         |
| ustei       | S31600 | 316  | 515          | 205                            | 35                            | ASTM A270  | 24                           | 20±2                       | <0                         |
| Ā           | S31603 | 316L | 485          | 170                            | 35                            | ASTM A270  | 24                           | 20±2                       | <0                         |
| so          | S43000 | 430  | 415          | 240                            | 20                            | ASTM A268  | 16                           | <10                        | <0                         |
| rrític      | S40900 | 409  | 380          | 170                            | 20                            | ASTM A268  | 12                           | <10                        | <0                         |
| Е           | S43400 | 434  | 450          | 240                            | 20                            | ASTM A240  | 20                           | <10                        | <0                         |

a - UNS - Unified Numbering System

b – RT (resistência à tração); σ<sub>esc 0.2</sub> (Tensão de escoamento para 0,2% de deformação); A (alongamento % para 50 mm de comprimento) – Todos os valores são os limites mínimos especificados na norma indicada em Referência.

c - valores disponíveis no site do fabricante de ligas inoxidáveis Outokumpu através do endereço:

http://steelfinder.outokumpu.com/Properties/Default.aspx (acessado em 19/02/2019);

d - PREN= %Cr + 3,3 %Mo + 16 %N ;

e - TCP (temperatura crítica de pite) e TCF (temperatura crítica de fresta), testes conforme ASTM G150 e G48F;

As informações apresentadas nesta tabela são apenas para questões informativas.

Fonte: Autoria própria.

## 2.1.4 Fases Deletérias

Os AIDs são ligas metaestáveis devido ao elevado teor de elementos de liga solubilizados em temperaturas entre 1000 e 1300 °C e mantidos em solução por resfriamentos severos (em água ou ar). Por isso uma série de fases, que não  $\gamma \in \delta$ , podem ser formadas quando expostos a temperaturas entre 300 e 1000 °C (por curtos ou longos períodos). Estas fases comumente são responsáveis por reduzir a

resistência à corrosão, as propriedades mecânicas (especialmente tenacidade) e também afetar o desempenho destas ligas em tribocorrosão (NILSSON, 1992; NILSSON e WILSON, 1993; URA *et al.*, 1995, *apud* GUNN, 1997; NOGUEIRA, BASTOS, 2008; SHOCKLEY *et al.*, 2017).

A Tabela 3 apresenta um resumo indexado das possíveis fases secundárias que podem ser formadas em AIDs, juntamente com a faixa de temperatura onde são formadas, seus parâmetros de rede e seus efeitos deletérios para as ligas inoxidáveis. As fases  $\delta e \gamma$  foram adicionadas à tabela com a finalidade de registrar os parâmetros de rede comumente observados em AIDs. Muitas das fases apresentadas na Tabela 3 são resultados da instabilidade da fase  $\delta$  por dois motivos principais: maior coeficiente de difusão em função da estrutura cristalina CCC e maior concentração de elementos como Cr e Mo, propícios à formação de intermetálicos (GUNN, 1997).

De todas as fases listadas na Tabela 3 a fase  $\sigma$  é a mais importante, pois seus efeitos na redução da resistência à corrosão (NOGUEIRA, BASTOS, 2008; NILSSON e WILSSON, 1993) e da tenacidade (NILSSON e WILSSON, 1993) são consideráveis mesmo para pequenas frações. Nilsson e Wilsson (1993) avaliaram a influência de aquecimentos isotérmicos entre 700 e 1030 °C para tempos entre 1 min. e 72 h na tenacidade e resistência à corrosão do AID SAF 2507 (UNS S32750). Os autores reportaram que frações de 4% de  $\sigma$  podem reduzir a tenacidade ao impacto de 240 J para 27 J, já a TCP (ASTM G48A) foi reduzida de 80 °C para 60 °C sob a presença de 4,6 % de  $\sigma$ .

Tão importante quanto à faixa de temperaturas de formação das fases deletérias é o tempo necessário para que essas fases nucleiem, cresçam e promovam a deterioração das propriedades.

| -        |
|----------|
| ശ്       |
| ö        |
| ÷Ě       |
| ē,       |
| Ľ,       |
| Ĭ        |
| e        |
| 0        |
| S        |
| 0        |
| Ë.       |
| ല        |
| Ъ.       |
| -        |
| w.       |
| S        |
| g        |
| .⊆       |
| R        |
| Ľ,       |
| <u>.</u> |
| 5        |
| 0        |
| S        |
| ŭ        |
| <u>.</u> |
| ä        |
| ,ë       |
| Ľ.       |
| ų,       |
| 2        |
| ē        |
| ສ        |
| ü        |
| 6        |
| ä        |
| Ë        |
| S        |
| • •      |
| ×        |
| e        |
| D        |
|          |
| σ        |
| 6        |
| ·        |
| ě        |
| <u>ک</u> |
| ö        |
| ÷        |
| X        |
| 2        |
| .=       |
| 6        |
| ŏ        |
| Ū,       |
| Ø        |
| -        |
| <b>_</b> |
| Ð        |
| S        |
| a        |
| D        |
| <u>a</u> |
| Ę        |
| õ        |
| å        |
| e        |
| ~        |
| 8        |
| ő        |
| ä        |
| ЦĽ       |
| 1        |
| -        |
| ვ        |
| g        |
| Ð        |
| ā        |
| a        |
| F        |
|          |

| Fase   | Faixa de<br>Formação (°C)   | Sistema<br>Cristalino  | Grupo<br>Espacial   | Parâmetros de Rede<br>(nm)  | Ref.   | Descrição e Efeitos deletérios  | Ref.              |
|--|---|--|---|---|--|---|-------------------|
| Q  |   | CCC  | lm3m  | a = 0,286 - 0,288   | [1]  | 1   |                   |
| >  | ı   | CFC  | Fm3m  | b = 0,358 - 0,362   | [5]  |   | ,                 |
| b  | 600 - 1000  | TCC  | P42/mnm   | a = 0,879; c = 0,454  | [2]  | Fase rica em Cr e Mo. Reduz significativamente a resistência à corrosão,<br>tribocorrosão e tenacidade ao impacto.  | [1, 3-5]          |
| ×  | 200 - 900   | CCC  | l43m  | a = 0,892   | [9]  | Geralmente coexiste com a fase $\sigma$ , porém em menores quantidades, logo sua contribuição deletéria na corrosão e tenacidade ao impacto é inferior à da fase $\sigma$ , mas não irrelevante.  | [1,3]             |
| F  | 550 - 600   | Cúbico   | P4132   | a = 0,647   | [2]  | As fases π e R são ricas em Cr (25-35 %p.) e Mo (34-35 %p.), podem precipitar   | [8]               |
| ۲  | 550 - 650   | Hexagonal  | R3  | a = 1,090; c = 1,934  | [6]  | sob as mesmas condições e roram reportadas como deleterias da tenacidade e<br>da resistência à corrosão.  | Σ                 |
| F  | 550 - 650   | Ortorômbico  | Fmmm  | a = 0,405; b = 0,484;<br>c = 0,286  | [10]   | Resultados não encontrados para propriedades mecânicas e corrosão.  | ı                 |
| Cr <sub>2</sub> N                                    | 200 - 900   | Hexagonal  | P31m  | a = 0,480; c = 4,47   | [11]   | Formado sob aquecimento isotérmico ou devido a taxas de resfriamento<br>insuficientes pós-solubilização. Reduz a resistência à corrosão localizada por<br>depleção de Cr e aumenta ligeiramente a fragilidade de aços duplex.   | [1, 3]            |
| CrN  |   | CFC  | Fm3m  | a = 0,413 - 0,447   | [1]  | Formado sob resfriamentos severos pós-solubilização e em cordões de solda.<br>Decorrente da supersaturação de N em δ e/ou baixa fração de γ na temperatura<br>de solubilização. Efeitos deletérios similares à Cr2N.  | [2, 12-14]        |
| $M_7C_3$   | 950 – 1050  | Ortorômbico  | Pnma  | a = 0,452; b = 0,699;<br>c = 1,211  | [15]   | Reduzem a resistência à corrosão (sensitização), no entanto ambos são de rara ocorrência em aços duplex, especialmente em superduplex devido às   |                   |
| M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>                       | 600 – 950   | CFC  | Fm3m  | a = 1,056 - 1,065   | [16]   | concentrações de C típicas inferiores a 0,02 %C p.  | [1, 14]           |
| ַם<br>מ  | 300 - 525   | 000  | lm3m  | a = 0,286-0,288   | [17,18]  | Fase responsável pela fragilização aos 475 °C. d'Cr é formada devido a um rearranjo de átomos de Cr e Fe na fase õ. Sua formação leva à redução da tenacidade ao impacto e piora na resistência à corrosão.   | [1, 17,<br>19-21] |
| IJ   | 300 - 400   | CFC  | Fm3m  | a = 1,09  | [22]   | Fase formada na interface α'Cr/δ após aquecimento por longos períodos (30.000 h). Sua influência na resistência à corrosão não foi determinada no trabalho citado. Quanto à fragilização, seu efeito não pôde ser isolado daquele promovido por α'Cr.                             | [22]              |
| Referênciaŧ<br>EVANS, JA<br>WISCHNO\<br>1995; [19] , | :: [1] NILSSON, 19<br>(CK, 1957; [8] NI<br>NSK, 1995; [14] K<br>JIANG <i>et al.</i> , 1992; | 92; [2] HALL, Al<br>LSSON, LIU, 19<br>NYAZEVA, POH<br>[20] TOTTEN, 2 | -GIE, 1966;<br>192; [9] RID<br>L, 2013; [15<br>007; [21] SA | [3] NILSSON, WILSON,<br>EOUT <i>et al.</i> , 1951; [10<br>j] ROUAULT, 1970; [16]<br>.HU <i>et al.</i> , 2009; [22] AU | 1993; [4]<br>0] REDJA<br>BOWMA<br>GER <i>et al</i> | NOGUEIRA, BASTOS 2008; [5] SHOCKLEY <i>et al.</i> , 2017; [6] KASPER, 1954; [7]<br>MIA <i>et al.</i> , 1991; [11] ERIKSSON, 1934; [12] HERTZMAN <i>et al.</i> , 1986; [13]<br>v <i>et al.</i> , 1972; [17] SOLOMON, LEVINSON, 1977; [18] USTINOVSHIKOV <i>et al.</i> ,<br>, 1990; |                   |
|  |   |  |   | Fo  | nte: Aut   | oria própria.   |                   |

A Figura 4 apresenta dois diagramas, (a) um diagrama Temperatura, Tempo e Transformação (TTT) modificado para apresentar a influência da formação de precipitados na resistência ao impacto de vários AIDs; e (b) é um diagrama TTT que mostra o início da formação de fases secundárias para o aço SAF 2705 (S32750) conforme observações microestruturais (microdureza, microscopia eletrônica de varredura – MEV e difração de raios-X – DRX de resíduos de dissolução ácida). As fases deletérias (Tabela 3) foram sobrescritas ao diagrama (a), conforme a faixa aproximada de temperaturas de formação, logo associações diretas entre fases e seus efeitos devem ser evitadas. Um detalhe importante a ser observado na Figura 4 (b) é a ausência da precipitação de carbonetos de cromo no aço S32750 devido ao reduzido teor de carbono das ligas superduplex, como mencionado na Tabela 3.

Figura 4 – (a) Diagrama modificado Temperatura, Tempo e Transformação (TTT), mostrando a influência da precipitação de fases na resistência ao impacto de ligas duplex. (b) Diagrama TTT do aço SAF 2507 (S32750), indicando o início de precipitação das fases indicadas observadas na microestrutura (microdureza, MEV e DRX de resíduos de dissolução ácida).



Fonte: Adaptado de (a) Revie (2000) e (b) de Nilsson (1992).

A partir da Figura 4 (a), pode-se observar que os AIDs com maior teor de elementos de liga, como o S32750, possuem maior tendência à precipitação de fases deletérias. Adições de Cr e Mo deslocam as curvas "C" superiores para a esquerda, o Mo também desloca as curvas "C" para cima (GUNN, 1997). Isso ocorre, pois várias fases secundárias (*e.g.*,  $\sigma$ ) são ricas nestes elementos (Tabela 3). Assim, é importante o controle sobre ciclos térmicos aplicados a estes materiais.

Já em baixas temperaturas, interesse desta dissertação, pode ocorrer o fenômeno da fragilização aos 475 °C devido à formação da fase  $\alpha'_{Cr}$ , muito comum em ligas Fe-Cr, AIFs e também AIDs (Figura 4 (a) e (b)) (TOTTEN, 2007; SOLOMON e LEVINSON, 1977).  $\alpha'_{Cr}$ , em AIDs, é um precipitado (nanométrico) coerente com a matriz, formado via decomposição espinodal da ferrita  $\delta$  (resultado de instabilidade da solução sólida Fe-Cr). Esses precipitados são de difícil detecção por técnicas de microscopia, sendo detectável por microscopia eletrônica de transmissão (MET) apenas para condições superenvelhecidas (SOLOMON e LEVINSON, 1977; NILSSON, 1992; SAHU *et al.*, 2008).

O efeito da formação de  $\alpha'_{Cr}$  na resistência ao impacto pode ser verificado na Figura 4 (a), por meio da posição da curva "C" em temperaturas entre 300 e 520 °C. Para o aço S32750, a fragilização por  $\alpha'_{Cr}$  pode ocorrer entre 100 e 120 h para temperaturas entre 400 e 450 °C, já para temperaturas inferiores a 350 °C o tempo é superior a centenas de horas. Da Figura 4 (b), para o mesmo aço, pode-se observar que precipitados de  $\alpha'_{Cr}$  puderam ser detectados com aproximadamente 10 h de exposição a 450 °C, no entanto, para a temperatura de 400 °C, por extrapolação, ~100 horas seriam necessárias para detectar evidências de  $\alpha'_{Cr}$ . Embora não tão eficaz como o ensaio de impacto, o ensaio de microdureza foi empregado por Fontes *et al.* (2011) e Jiang *et al.* (1992) para avaliar a presença de  $\alpha'_{Cr}$ , ambos reportaram aumento da dureza com o aumento da fração desta fase.

Além da resistência ao impacto, a resistência à corrosão também é afetada pela presença de  $\alpha'_{Cr}$ . Fontes *et al.* (2011) avaliaram a resistência à corrosão do aço S32520 envelhecido à 475 °C por tempos entre 0,5 a 1032 h em meio de 0,6M de NaCl. Os autores reportaram queda significativa do potencial de pite após 96 h de envelhecimento e deficiência na repassivação da camada passiva com apenas 12 h. Outros autores também avaliaram a influência de  $\alpha'_{Cr}$  na resistência a corrosão, todos reportaram piora com o aumento da fração desta fase. (JIANG *et al.*, 1992; URA *et al.*, 1995 *apud* TOTTEN, 2007).

Como mencionado acerca dos resultados de corrosão e de ensaios de impacto, deve-se estar ciente da possibilidade da formação de α'<sub>Cr</sub> em AIDs no projeto de tratamentos termoquímicos, ou outros processos térmicos na faixa de temperatura

entre 300 e 525 °C. Por isso, AIDs usualmente são recomendados para aplicações onde a temperatura de serviço é inferior à 300 °C (NILSSON, 1992; MR0175, 2001).

### 2.1.5 Aplicações Tecnológicas

Os AIDs ocuparam a lacuna entre os AIAs e as ligas de níquel, tanto em resistência à corrosão (inclusive CST) quanto em resistência mecânica (NILSSON, 1992; PAIJIKULL *et al.*, 2008; CHAIL e KANGAS, 2016;). Suas propriedades superiores aos AIAs (seção 2.1.3), possibilitam a redução de custo por diminuição do uso de material (menores espessuras) para uma mesma solicitação mecânica e/ou química, proporcionando melhor custo benefício. Estas características tornaram os aços AIDs ótima alternativa para o uso na indústria química, óleo e gás, do papel, na mineração e em estruturas (GUNN, 1997; REVIE, 2000; PAIJIKULL *et al.*, 2008).

Paijikull *et al.* (2008) apresenta estudos de casos onde AIDs substituíram ligas austeníticas no projeto de tubulações, reduzindo custos em transporte e instalação (soldagem, suportes de sustentação e movimentação das tubulações). Os autores também reportaram o emprego de AID em trocadores de calor, o que permitiu redução de até 30% do peso do produto, aumento da resistência à CST, menor dilatação térmica e economias na produção devido aos menores teores de Ni e Mo em relação ao AIA utilizado anteriormente.

Na indústria de óleo e gás (offshore) os AIDs são aplicados em: acessórios (tubulação e válvulas) do sistema de bombeamento de óleo e gás no poço de perfuração (*downhole equipment*); boca do poço de perfuração (*wellhead*); tubulação flexível e em suspensão entre a plataforma e os equipamentos no leito do mar para condução do petróleo (*risers*); tubos para transporte de insumos (energia elétrica e hidráulica e produtos químicos) e sinais de controle aos equipamentos submersos (*umbilicals*); e tubulação de processo e reservatórios (pressurizados). AID ainda são aplicados em componentes de bombas, compressores e válvulas (GUNN, 1997).

A norma NACE MR0175 (2001) regulamenta diretrizes para a seleção e avaliação de materiais metálicos de equipamentos utilizados na produção de óleo e gás em meios contendo H<sub>2</sub>S, os quais podem oferecer riscos à vida e ao meio ambiente. Segundo a normativa, os AID podem ser aplicados em diversos

#### Capítulo 2 Fundamentação Teórica

equipamentos e componentes, entre eles tubos *downholes* e componentes expansíveis para selagem do poço (*Packers*). No entanto, ela delimita as condições onde estes aços podem ser aplicados dependendo da categoria de aplicação.

Em termos gerais, a norma MR0175 (2001) limita a temperatura de serviço em 232 °C, possivelmente associado à formação de α'<sub>Cr</sub>, e pressões parciais de 20 kPa de H<sub>2</sub>S para AID com PREN entre 40 e 45, onde se enquadra as ligas superduplex, como o S32750. Para pressões acima de 2 kPa de H<sub>2</sub>S a norma ainda sugere que a concentração de Cl<sup>-</sup> não seja superior à 120 000 mg/L (ppm). Condições estas, onde o AID pode substituir as ligas super austeníticas ou as ligas de níquel.

Um importante detalhe mencionado como nota na norma MR0175 (2001) em relação aos AIDs é que com o aumento do PREN, os problemas com a precipitação de  $\alpha'_{Cr}$  e  $\sigma$  tornam mais relevantes e que estes fenômenos foram considerados ao estabelecer os intervalos de PREN citados na norma.

Em vista das aplicações mencionadas, é razoável considerar que os AID são rotineiramente expostos a meios contendo Cl<sup>-</sup>, acidificados ou não, e sujeitos ao desgaste por partículas duras (exemplo grãos de areia do solo marinho, fragmentos de rocha dispersos no petróleo), por deslizamento (durante manobras de válvulasesferas, componentes de compressores e bombas), por *fretting* (juntas parafusadas sob vibração), em fim, múltiplas combinações são possíveis. Desta forma, tratamentos de superfícies podem ser projetados para reforçar áreas críticas onde a deterioração do material por corrosão e/ou desgaste não justificam investimentos no desenvolvimento ou aplicação de super-ligas.

# 2.2 NITRETAÇÃO POR PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.

Conforme discorrido ao longo da seção anterior (2.1), os AIDs possuem elevada resistência à corrosão e também alta resistência mecânica como um material estrutural. No entanto, devido aos baixos valores de dureza (~300 - 400 HV) e alta ductilidade (alongamento de 15 a 20%) são mais susceptíveis ao desgaste mecânico que as ligas martensíticas e as endurecíveis por precipitação. Em um sistema tribocorrosivo, resistência à corrosão e ao desgaste devem estar

combinadas. A nitretação em baixa temperatura é uma das formas de elevar a dureza superficial dos aços inoxidáveis sem deteriorar a resistência à corrosão, proporcionando também maior resistência ao desgaste e fadiga devido às tensões compressivas geradas na superfície (DONG, 2010).

O termo "baixa temperatura" para a nitretação de aços inoxidáveis, está associado a condições que possibilitem a introdução de N sem que haja a precipitação de  $Cr_{(1-2)}N$  em fração suficiente para reduzir a resistência à corrosão (CARDOSO *et al.*, 2016). Por isso, a temperatura deve ser tal que os átomos de N possuam alta mobilidade enquanto o Cr possua mobilidade limitada, normalmente é inferior a 450 °C (DONG, 2010; CARDOSO *et al.*, 2016). Nesta temperatura, em um AIA, o coeficiente de difusão (D) do Cr é ~10<sup>-23</sup> m<sup>2</sup>/s (WILLIAMSON *et al.*, 1994). Assumindo que a distância de difusão unidirecional (x) é dada por x = (2Dt)<sup>1/2</sup>, onde t é o tempo; seriam necessárias 1,8 horas para que um átomo de Cr percorresse um parâmetro de rede (a=0,36 nm). Assim, longos tempos são necessários para um precipitado alcance o raio crítico para sua estabilização. No entanto, a formação ou não de Cr<sub>(1-2)</sub>N estáveis dependem também da técnica adotada, parâmetros de processo, composição química da liga e microestrutura (CARDOSO *et al.*, 2016).

A nitretação em baixa temperatura de AIAs (sistema Fe-Cr-Ni) é amplamente conhecida pela formação de uma solução sólida supersaturada, com até 38 %N at. (MANOVA *et al.*, 2011; CHRISTIANSEN e SOMERS, 2006<sup>b</sup>), em uma configuração CFC de elevada dureza (>1000 HV), chamada de austenita expandida ( $\gamma_N$ ) ou fase S. A qual também pode ser formada sobre sistemas Co-Cr e Ni-Cr através da introdução de N, C ou ambos (DONG, 2010).

Entre as técnicas utilizadas para a formação da γ<sub>N</sub> pode-se citar (DONG, 2010): implantação iônica (II); implantação iônica com imersão em plasma (PIII); descarga luminescente (do inglês, *glow-discharge*); e por dissociação de gases (à gás). Dentre estas, nota-se que três são assistidas por plasma (II – para fonte de íons assistida por plasma) o que destaca a relevância do emprego desta atmosfera.

Na nitretação de aços inoxidáveis, processos assistidos por plasma permitem a ativação da superfície por *sputtering*, a formação de espécies redutoras de óxidos (ex. hidrogênio atômico) e favorecem o excelente controle da reatividade da atmosfera (ex. potencial químico). Este controle é realizado por meio dos parâmetros

elétricos da descarga de plasma, composição gasosa da atmosfera, pressão e temperatura. Em reatores com aquecimento auxiliar resistivo (parede quente - PQ), a temperatura pode ser controlada independentemente dos parâmetros de descarga, aumentando a flexibilidade do processo (CARDOSO *et al.*, 2016).

O trabalho mais conhecido como precursor na identificação de  $\gamma_N$  é de Ichii *et al.* (1986). Neste trabalho, os autores identificaram cinco novos picos nos resultados de DRX para um AIA (18Cr - 8Ni) nitretado por plasma (NP) à 400 °C. Todos eles deslocados para menores ângulos em relação aos picos originais de  $\gamma$ , indicando a expansão do reticulado cristalino. Estes picos foram identificados com o prefixo "S", relacionado ao termo em inglês "*shifted*" (deslocado). Embora já houvesse sido reportado deslocamentos dos picos  $\gamma(111)$  e  $\gamma(200)$  para um AIA (tipo 316) NP à 400 °C por Zhang e Bell (1985), aos quais os autores atribuíram à supersaturação em N da austenita. Desde então diversos trabalhos foram realizados para investigar a formação desta fase, sua dureza, resistência à corrosão e, em menor número seu desempenho sob tribocorrosão em AIA (LARISCH *et al.*, 1999; FOSSATI *et al.*, 2005; BUHAGIAR *et al.*, 2013).

Na literatura, os trabalhos dedicados a investigar a formação destas camadas em AIDs são mais escassos comparados aqueles para AIAs (TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017; PINEDO *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2016). Deve-se considerar que a variedade de técnicas de nitretação utilizadas, composição de atmosferas, temperaturas, ligas e complexidade microestrutural (natureza bifásica) dificultam o completo entendimento de cada processo e sua influência na formação e características destas camadas.

Na próxima subseção serão apresentadas características das camadas obtidas por nitretação por plasma em baixas temperaturas (NPBT) sobre aços AIDs. Entre elas as fases formadas, teor de N, espessura de camada e microdureza.

## 2.2.1 Características das Camadas Nitretadas em Baixas Temperaturas em Aços Duplex

A Tabela 4 apresenta uma lista restrita de trabalhos que investigaram a nitretação de AID por técnicas assistidas por plasma em baixas temperaturas, também são apresentados resultados selecionados destes trabalhos que caracterizam as camadas obtidas.

| res<br>(a | . Temp<br>(°C) | . Tempo<br>(h) | em v         | Fases fo<br>em õ        | ormadas<br>CrN | ۔<br>س         | Teor de N<br>/' (%p.) | Espessura<br>(um) | Dureza de Topo<br>(HK/HV) | Ref.     |
|-----------|----------------|----------------|--------------|-------------------------|----------------|----------------|-----------------------|-------------------|---------------------------|----------|
|           | 400            | 20             | ۸۷           | ď                       |                |                | - 3,8 (γ) 4,9         | 13(γ) 24(δ)       | 1350 HV0,01               | E        |
|           | 400            | 10             | ۸۲           | ď                       | ·              | •              | -<br>×                | T                 | I                         |          |
|           | 420            | 10             | ۸Y           | αN                      |                | ,              | '<br>×                | L~                | 1050HK0,01                |          |
| ç         | 420            | 15             | ۸Y           | an                      | ı              | ×              | '<br>×                | ı                 | 1080HK0,01                | ģ        |
| 00        | 420            | 20             | ۸Y           | ďN                      | ·              | ×              | '<br>×                | ı                 | 1120HK0,01                | 2        |
|           | 420            | 25             | ۸            | ďN                      | ı              | ×              | '<br>×                | ~14               | 1120HK0,01                |          |
|           | 435            | 10             | ۸Y           | αν                      | ×              | ×              | -<br>×                | •                 | ·                         |          |
| ç         | 350            | 40             | ۸Y           | σ                       | ·              | •              | X 3,8                 | З                 | 1200HV0,01                | Ξ        |
| nc        | 400            | 20             | ۸Y           | σ                       | ×              | ×              | X 10,3                | 12                | 1700HV0,01                | <u>ک</u> |
|           | 390            | 10             | ۸            | 3+D                     |                | ر.             | ن 0'6                 | 5                 | 700HV0,05                 |          |
| 8         | 420            | 10             | ۸Y           | α+ε1                    |                | ž              | ? 4,2                 | 9                 | 1050HV0,05                | [4]      |
|           | 450            | 10             | ۲N           | 3+D                     | ×              | ċ              | ? 4,7                 | 17                | 1600HV0,05                |          |
|           | 350            | 4              | ۸            | $\gamma_{N}+\alpha^{2}$ |                |                |                       | <1,8              | 380HV0,01                 |          |
| 8         | 400            | 4              | ۸Y           | $\gamma^{N+}\alpha^2$   | ·              | ·              | - 8,6(γ)              | 1,8(γ) 3,2(δ)     | 400(γ) 580(δ)             | [2]      |
|           | 450            | 4              | ۲N           | $\alpha^2$              | X <sup>2</sup> | X <sup>2</sup> | •                     | 4(γ) 4,8(δ)       | 900(y) 1100(õ)            |          |
|           | 200            | ю              | ~            | ~                       | ı              | ·              | - 6,8                 | ı                 | 300HV0,025                |          |
| Ļ         | 400            | ~              | $\gamma n^2$ | $\gamma n^2$            | ı              |                | ~3                    | ı                 | 450HV0,025                | 5        |
| <u>0</u>  | 400            | ю              | $\gamma n^2$ | $\gamma n^2$            | ı              |                | -33                   |                   | 600HV0,025                | o]       |
|           | 400            | 7              | $\gamma n^2$ | γ <sup>2</sup>          | •              |                | - 2,9                 | <5                | 1000HV0,025               |          |
|           | 400            | 10             | ۸۲           | ďN                      |                | ×              | ,                     | 5                 | 1200HV0,1                 |          |
| 8         | 420            | 10             | ۸۲           | ďN                      |                | ×              | •                     | 10                | 1300HV0,1                 | E        |
|           | 450            | 10             |              | 2                       | >              | *              | ر عہ<br>ح             | <u>1</u>          |                           |          |

Capítulo 2 Fundamentação Teórica

| 0   |
|-----|
| Š   |
| S   |
| ŝ   |
| -   |
| U U |
| 2   |
| 0   |
| Ũ   |
|     |

| Material   | Técnica de<br>Nitretação                                 | Atmosfera<br>(%)  | Pres.<br>(Pa)             | Temp.<br>(°C)              | Tempo<br>(h)                  | em V           | Fases fo<br>em <b>ठ</b>                     | rmadas<br>CrN | u        | ۲<br>^   | eor de N<br>(%p.)    | Espessura<br>(um)                      | Dureza de Topo<br>(HK/HV)        | Ref.   |
|--|--|---|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------|---|---------------|----------|----------|----------------------|--|----------------------------------|--------|
|  | Ċ  |   |                           | 400                        | 5                             | ٨٧             | α   | ı             |          |          | ı                    | ≺3                                     | 300HV0,01                        |        |
| SUS 329J4L   | 2  |   | 000                       | 450                        | 5                             | ۲×             | σ   | ı             |          |          | ı                    | ç                                      | 400HV0,01                        | 5      |
| (X2CTNIM022563)<br>(S31260)  |  | Z5N2 - 75H2   | 000                       | 400                        | 5                             | ۸۲             | ۸Y  |               |          |          | ı                    | <5                                     | 760HV0,01                        | δ      |
|  | ASPN   |   |                           | 450                        | 5                             | ۸۲             | ۸Y  | ·             |          |          | ı                    | <5                                     | 1100HV0,01                       |        |
| S31803   | ASPN   | 75N <sub>2</sub> - 25H <sub>2</sub>                     | 400                       | 400                        | 20                            | ۲ <sup>n</sup> | $\alpha_{N} + \epsilon^{1}$                 |               | ۲        |          |                      | 2,5(γ) 3(δ)                            | 1360HV0,01 (γ)<br>1510HV0,01 (δ) | [6]    |
| X2CrNiMoN2253<br>(S31803)  | PIII –<br>RF/indutivo                                    | 100N <sub>2</sub>                                       | 0,15                      | 400                        | ю                             | ۲ <sup>N</sup> | 4 <sup>N -&gt;</sup><br>α' <sub>N</sub> +Cr | Ѓх            | ı        |          | ~°                   | 8                                      | 925HV0,025                       | [10]   |
|  |  |   |                           | 300                        | 60                            | ۸۲             | γ <sub>N</sub> +α                           | ·             |          |          | ı                    | <1,7                                   |                                  |        |
| X2CrNiMoN 22 5 3<br>(S31803)   | DC - PQ  | 80:40N <sub>2</sub><br>10:30H <sub>2</sub>              | 300                       | 350                        | 26                            | ۲v             | γ <sub>N</sub> +α                           |               |          |          | ·                    | 1,7                                    |                                  | [11]   |
|  |  | 10:30Ar   |                           | 350                        | 40                            | ۲v             | ۸۲  |               |          |          | ı                    | >1,7                                   |                                  |        |
|  |  |   |                           | 300                        | 4                             | ۲v             | ۸۲  |               |          |          | ·                    | 0,7                                    | 395HV0,01                        |        |
|  |  | 70N2  |                           | 350                        | 4                             | ۲              | ۸Y  | ·             |          |          | ·                    | 1,9                                    | 834HV0,01                        |        |
| S32750   | DC-PQ  | 20H <sub>2</sub><br>10Ar                                |                           | 400                        | 4                             | ۲v             | ۸۲  |               |          |          | ·                    | 4,4                                    | 1283HV0,01                       | [12]   |
|  |  |   |                           | 450                        | 4                             | ۲v             | ۸۲  |               |          |          | ·                    | 9,2                                    | 1714HV0,01                       |        |
| S32205   | DC - PF  | 75N <sub>2</sub> - 25H <sub>2</sub>                     |                           | 380                        | 10                            | ۸              | ۸X  | ı             |          |          |                      | ю                                      | 1102HV0,05                       | [13]   |
| <ol> <li>Investigado por c</li> <li>Investigado por L</li> <li>Demais análises de</li> </ol> | difração de elétro<br>DRX em ângulo I<br>fases não ident | ons em microscó<br>rasante<br>tificadas baseac          | ppio eletrô<br>las anena  | nico de tra<br>s na técnie | Insmissão<br>ca convenc       | ional de [     | JRX (8/28)                                  |               |          |          |                      |  |                                  |        |
| Símbolos: Yn – au:<br>"-" não presente ou i  | stenita expandid<br>não reportado; "                     | la (fase-S); <b>α</b> – 1<br><b>?</b> " - resultado ino | errita ou f<br>conclusive | errita satu<br>).          | rada; <b>α</b> <sub>N</sub> – | ferrita ex     | pandida; <b>α'</b>                          | N – marte     | ensita ( | de nitro | gênio; <b>E</b> – ni | treto Fe <sub>2-3</sub> N; <b>Y'</b> – | nitreto Fe₄N; " <b>X</b> " pres  | sente; |

Referências: [1] Pinedo *et al.*, 2013; [2] Chiu *et al.*, 2010; [3] Kaliauga e Pohl, 1998; [4] Li *et al.*, 2018; [5] Alphonsa *et al.*, 2015; [6] Blawert *et al.*, 1996; [7] Li *et al.*, 2014; [8] Nagatsuka *et al.*, 2010; [9] Tschiptschin *et al.*, 2017; [10] Blawert *et al.*, 1999; [11] Larisch *et al.*, 1999; [12] Lima, 2019; [13] Rosa, 2018;

Siglas: DC - corrente contínua / contínua-pulsada; ASPN - nitretação em tela ativa catódica; RF - descarga de rádio frequência; PF- parede fria; PIII - implantação iônica com imersão em plasma; PQ - parede quente;

É possível verificar da Tabela 4 que para a nitretação sob descargas luminescentes de corrente contínua-pulsada (deste ponto e em diante referenciada como DC), uma das mais utilizadas industrialmente (CARDOSO *et al.*, 2016; LARISCH *et al.*, 1999), a atmosfera é composta basicamente por N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, onde o N<sub>2</sub> normalmente é o gás com maior concentração. O H<sub>2</sub> é adicionado geralmente em menores frações, pois propicia uma atmosfera redutora, melhora a taxa de dissociação e ionização do gás N<sub>2</sub> (colisões com H atômico), possibilita a formação de outras espécies nitretantes como os radicais NH<sup>+/0</sup> (ENDENHOFER, 1974; HUDIS, 1973; TIBBETS, 1974; RICARD, 1990), acelerando a formação da camada.

O argônio eventualmente compõe a atmosfera nitretante, porém sua principal função é promover *sputtering* da superfície (CARDOSO *et al.*, 2016), eliminando óxidos, auxiliando no aquecimento, porém, aumentando da rugosidade da superfície. Larisch *et al.* (1999) avaliaram o efeito da atmosfera nitretante na espessura de camada formada por NPBT em AIA, AIF e AID. Os autores (LARISCH *et al.*, 1999) reportaram que atmosferas pobres em Ar e H<sub>2</sub>, exemplo 80% N<sub>2</sub> : 10% H<sub>2</sub>: 10% Ar, resultam em camadas mais finas e com menor teor de nitrogênio. Já em condições em que o H<sub>2</sub> está em frações entre 10-30%, Ar entre 10-30% e N<sub>2</sub> menor que 60%, a espessura de camada pode dobrar.

**Fases formadas:** Em relação à precipitação de  $Cr_{(1-2)}N$  em quantidades detectáveis por DRX, verifica-se da Tabela 4 que esta é mais favorável para temperaturas superiores à 420 °C. No entanto, não se pode descartar a formação  $Cr_{(1-2)}N$  em temperaturas entre 400 e 420 °C, principalmente para longos tempos de tratamento (10 horas ou mais). A Figura 5 apresenta micrografias de camadas formadas em AIDs por nitretação por plasma DC à 400 °C (a e b) também à 420 °C (c e d).

Pode-se verificar da Figura 5 que as camadas obtidas são em geral mais resistentes ao ataque químico do reagente metalográfico em relação ao substrato. Contudo, para as condições nitretadas a 420 °C é perceptível a presença de regiões mais destacadas (mais corroídas), em formato circular ou em contornos de grão (Figura 5 (c) e (d)), o que pode indicar precipitados ricos em cromo (LI *et al.*, 2010). Na Figura 5 (d) é possível observar que para um AID de alto Mn (3 %p.) os contornos de grãos dentro da camada nitretada aparecem mais destacados em relação aos demais resultados. O Mn favorece a estabilização de nitretos

(GRAVILJUK e BERNS, 1999), o que corrobora para precipitação destes precipitados nestas regiões. Os resultados de ensaios de polarização anódica em NaCl 3,5 % p. para condições nitretadas acima de 400 °C (ALPHONSA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2018) indicaram piora da resistência à corrosão: maiores correntes anódicas e/ou menores potenciais de transpassivação. Desta forma camadas produzidas em temperaturas menores que 400 °C são menos susceptíveis à precipitação deletéria de Cr(1-2)N em AID NP.

Figura 5 - Camadas nitretadas em AIDs: (a) ASTM F51 (S31800) nitretado à 400 °C por 20 h; (b) AID tipo 2205 (S32505) nitretado à 400 °C por 5 h; (c) S32750 nitretado à 420 °C por 10 h; (d) LDX2404 (S82441), alto Mn (3 %p.), nitretado à 420 °C por 10 h.



Fonte: (a) Pinedo et al. (2013), (b) Alphonsa et al. (2015), (c) Li et al. (2014) e (d) Li et al. (2018).

Da Tabela 4 nota-se que há um consenso entre vários pesquisadores de que a austenita expandida ( $\gamma_N$ ) é formada nos grãos austeníticos dos AID após NPBT até 450 °C. O mesmo já não pode ser dito para os grãos ferríticos precursores ( $\delta$ ). Há autores que defendem a expansão do reticulado ferrítico e, portanto formação de ferrita expandida ( $\alpha_N$ ) a qual pode estar presente em conjunto com nitretos finamente

dispersos (PINEDO *et al.*, 2013; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017; CHIU *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2018). Outros sugerem transformação total ou parcial de  $\delta$  em  $\gamma_N$ , a qual pode se decompor posteriormente em ferrita saturada mais nitretos ( $\epsilon$  ou CrN), dependendo da temperatura e tempo de tratamento (BLAWERT *et al.*, 1996; BLAWERT *et al.*, 1996, NAGATSUKA *et al.*, 2010; LARISCH *et al.* 1999; ALPHONSA *et al.*, 2015; ZANGIABADI *et al.*, 2017;). De fato,  $\gamma_N$  é uma fase metaestável (DONG, 2010) e pode ser decomposta termicamente (envelhecimento) em  $\alpha$  mais nitretos como demostrado por Li e Dong (2003) para um AIA NPBT.

Outros autores sugerem que ocorra precipitação fina de nitretos em meio a matriz ferrítica (LI *et al.*, 2014) ou, em outros trabalhos (BIELAWSKI e BARANOWSKA, 2010; BLAWERT *et al.*, 1999), a formação de martensita com finos nitretos.

A Figura 6 apresenta difratogramas de um AID S32205 NPBT investigado por Alphonsa et al. (2015), condições de nitretação na Tabela 4 (referência [5]). A Figura 6 (a) corresponde aos difratogramas de ângulo rasante (2°) em função da temperatura de tratamento. Verifica-se que os picos de y deslocam para menores ângulos após nitretação a 350 e 400 °C, o que está associado à expansão do reticulado cristalino devido à introdução de N, a 450 °C surgem picos de nitretos (ε e CrN) (ALPHONSA et al., 2015). Importante menção deve ser realizada para o pico da ferrita ( $\alpha$ ), o qual não está presente no difratograma da condição nitretada à 350 °C, sugerindo que esta fase tenha se transformado em y<sub>N</sub> (ALPHONSA et al., 2015), pelo menos no volume de interação avaliado. Já a 400 °C é possível visualizar o pico a, o que pode ser explicado em termos de uma decomposição parcial de  $\gamma_N$  em  $\alpha$  mais nitretos devido à força motriz temperatura e/ou tensões internas (devido ao maior teor de N) (DONG, 2010; LI e DONG, 2003; BLAWERT et al., 1996; PINEDO et al. 2013). O difratograma da Figura 6 (b), para vários ângulos de incidência, sugere que o parâmetro de rede de  $v_N$  diminui com o aumento do volume de interação com o feixe de raios-X (maior ângulos de incidência), e, portanto, com a redução do teor de N (ALPHONSA et al., 2015). Ao mesmo passo, o pico de  $\alpha$  é mais proeminente para maiores profundidades, sugerindo que apenas a porção mais superficial da camada nitretada seja transformada em γ<sub>N</sub> (NAGATSUKA et al., 2010; BLAWERT et al., 1999). Esta análise demonstra apenas a hipótese de

que  $\delta$  seja transformada em  $\gamma_N$ , no entanto maiores investigações devem ser conduzidas, pois a escassez de resultados presentes na literatura ainda é insuficiente para confirmá-la, bem como as demais hipóteses apresentadas anteriormente.





Fonte: (a) e (b) Adaptados de Alphonsa et al. (2015).

Independentemente da estrutura cristalina da fase (s) formada (s) sobre os grãos  $\delta$  após NP em temperaturas inferiores à 400 °C, a dureza é comparável à de  $\gamma_N$  ou até maior (Tabela 4) e em geral não compromete a resistência à corrosão em meio salinos (ALPHONSA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2014).

**Teor de Nitrogênio:** Analisando o teor de nitrogênio obtido com a NPBT de AIDs na Tabela 4, verifica-se dos resultados de Kaliauga e Pohl (1998) (referência [3]) e de Li *et al.* (2018) (referência [4]) que quanto maior a temperatura de nitretação, maior é o teor de nitrogênio da superfície. Em relação ao tempo de tratamento, Blawert *et al.* (1996) (referência [6]) reportaram que o teor de nitrogênio superficial é mantido praticamente constante para períodos entre 1 e 7 h, condizente com um potencial químico constante na superfície.

Em um contrassenso do ponto de vista de solubilidade ( $\gamma$  possui maior solubilidade de nitrogênio em relação à  $\alpha/\delta$ ), o nitrogênio introduzido por NP está em maiores quantidades em  $\delta$  dos AID segundo os resultados de Alphonsa et al. (2015) e também de Pinedo *et al.* (2013) para microanálises por espectrometria de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDS). Pouca ênfase no motivo desta diferença foi dada em ambos os trabalhos citados. Uma possível explicação para tal resultado, é que após o aumento do parâmetro de rede, seja por expansão ( $\alpha_N$ ) ou transformação de fase ( $\gamma_N$ ), o teor de N solubilizado aumenta em função do maior teor de Cr em  $\delta$ , o qual promove a formação de sítios aprisionadores (*trapping sites*) de N devido à elevada afinidade química entre o Cr e o N (PARASCANDOLA *et al.*, 2000 *apud* DONG, 2010).

**Espessura de camada:** Em relação à espessura de camada nitretada em AIDs em função da temperatura e tempo de tratamento, há uma tendência de crescimento conforme o esperado para processos regidos por difusão (CARDOSO *et al.*, 2016; CHIU *et al.*, 2010; BLAWERT *et al.*, 2010). É possível verificar dos resultados da literatura investigados (Tabela 4) que as espessuras de camada dificilmente são maiores que 10 μm para temperaturas de até 420 °C e 10 h de tratamento (LI *et al.*, 2018). Para um tratamento de 5 h à 400 °C em um AID S32205, Alphonsa *et al.* (2015) obtiveram uma espessura máxima de 3,2 μm (Figura 5 (b)), à 350 °C os autores reportaram que não foi possível determinar a espessura adequadamente. Segundo os resultados dos autores (ALPHONSA *et al.*, 2015) esta camada deve possuir espessura inferior à 1,7 μm (espessura da camada formada sobre γ após nitretação à 400 °C).

Devido à microestrutura bifásica dos AIDs as camadas nitretadas usualmente não são uniformes para temperaturas inferiores 450 °C (Figura 5). Há autores que reportam maiores espessuras na fase  $\delta$  do que na fase  $\gamma$  (TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017; ALPHONSA *et al.*, 2015; PINEDO *et al.*, 2013; LARISCH *et al.*, 1999). Nestes trabalhos, a maior espessura de camada foi atribuída ao maior coeficiente de difusão do N da fase  $\delta$ . Alphonsa *et al.* (2015) complementaram esta proposição referindo ao menor potencial químico de N na fase  $\delta$  (maior diferença de potencial químico entre a superfície e atmosfera), permitindo que a difusão ocorresse mais rapidamente nesta fase (GRAVILJUK e BERNS, 1999 *apud* ALPHONSA *et al.*, 2015). Outros autores reportam camadas mais espessas na fase  $\gamma$  (OLIVEIRA *et al.*,2018; LIMA, 2019). Oliveira *et al.* (2018) justificaram as menores espessuras obtidas na fase  $\delta$  em termos da redução da velocidade de difusão do N pela maior influência dos sítios de aprisionamento formados pelo Cr (*trapping sites*) na fase  $\delta$  dos aços superduplex (S32750), já que o teor de Cr em  $\delta$  é maior que em  $\gamma$ .

Embora não identificável através das micrografias das camadas há uma zona de difusão estreita, sob as camadas nitretadas dos AID, a qual pode ser avaliada por microdureza.

**Microdureza:** A Figura 7 apresenta uma reprodução dos perfis de microdureza Vickers (carga 10 gf) para o aço AISI F51 (S31803) NP a 400 °C obtidos por Pinedo *et al.* (2013) para ambas as fases primárias ( $\gamma \in \delta$ ). Os autores definiram a espessura de camada nitretada para cada fase de acordo com o critério da norma DIN 50190-3 (1979), onde se define a profundidade de endurecimento como a distância da superfície onde a dureza é 50HV maior que a do substrato. Assim, os autores (PINEDO *et al.*, 2013) verificaram que além da maior espessura de camada aparente (revelada por metalografia, Figura 5 (a)) a profundidade de endurecimento para a ferrita também fora maior (13 µm para  $\gamma$  e 24 µm para  $\delta$ , Tabela 4).





Autores que avaliaram individualmente a dureza da camada formada sobre cada fase precursora dos AID nitretados (ALPHONSA *et al.*, 2015; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017; PINEDO *et al.*, 2013) reportaram maiores durezas sobre a fase  $\delta$  em relação à fase  $\gamma$  (Figura 7, Tabela 4). Pinedo *et al.* (2013) reportaram microdurezas de topo de até 1350 HV0,01, Tschiptschin *et al.* (2017), 1510 HV0,01 sobre  $\delta$  e 1360 HV0,01 sobre  $\gamma$  e Alphonsa *et al.* (2015), reportaram 400 HV0,01 sobre  $\delta$  e 580 HV0,01 sobre  $\gamma$ . Todos esses resultados demonstram a capacidade de endurecimento pela introdução de N. Os menores valores reportados de Alphonsa *et al.* (2015) podem ser justificados pela menor espessura da camada obtida (Figura 5 (a) e (b)), o que resulta em uma menor capacidade de carregamento da superfície.

A Figura 8 apresenta os resultados de microdureza obtidos por Blawert *et al.* (1996) para um aço AISI 318 (S31803) nitretado por PIII em diversas condições (a), e os obtidos por Kliauga e Pohl (1998) para um AID X2CrNiMoN 22-5-3 (S31803) NP à 350 °C por 40h e à 400 °C por 26 h (b). Verifica-se desses resultados que a dureza da superfície aumenta para maiores tempos e temperaturas de tratamento, e também permanece mais elevada para maiores cargas de indentação. Desta forma, constata-se que a capacidade de carregamento das superfícies aumenta com o aumento da espessura da camada, diminuindo o efeito do substrato (mais macio) no valor medido da dureza. Os resultados de Alphonsa *et al.* (2015) e Chiu *et al.* (2010) também indicam aumento da dureza da superfície, para uma mesma carga, em função do aumento da temperatura e do tempo de tratamento, respectivamente.



Figura 8 - Microdureza da superfície nitretada em da função da carga aplicada para aços duplex X2CrNiMoN 22-5-3 (S31803): (a) nitretado por PIII e (b) nitretado por plasma DC.



**Rugosidade:** A rugosidade das superfícies nitretadas em baixas temperaturas sobre aços inoxidáveis, para os trabalhos investigados nesta pesquisa (BLAWERT *et al.*, 1996; LARISCH *et al.*, 1999; CHIU *et al.*, 2014; ALPHONSA *et al.*, 2015), tem sido avaliada através do parâmetro de rugosidade Ra (média aritmética das asperezas em torno da linha média). Já Cisquini *et al.* (2019) utilizaram reconstruções tridimensionais topográficas para apresentar as alterações nas asperezas das superfícies investigadas em um AIA AISI 304, proporcionando maior detalhamento do estado topográfico da superfície.

Blawert *et al.* (1996) reportou aumento da rugosidade (Ra) em função do aumento da temperatura (200, 400 e 500 °C) e do tempo de nitretação (1, 3 e 7h) por plasma por PIII em AID e AIA. Ademais, os autores observaram que o AID apresentou maior alteração de rugosidade em relação ao AIA, ao que foi atribuído ao bombardeamento iônico diferencial entre as duas fases. Alphonsa *et al.* (2015) utilizaram do mesmo argumento para justificar o aumento da rugosidade com a variação da temperatura entre 350 e 400 °C, no entanto para temperaturas entre 450 e 500 °C propuseram que a precipitação de nitretos também estaria contribuindo para o aumento da rugosidade.

A Tabela 5 apresenta o efeito dos parâmetros tempo e temperatura sobre a rugosidade de duas ligas inoxidáveis diferentes, nitretadas por plasma em processo DC sob as mesmas condições de tratamento (LARISCH *et al.*, 1999). Verifica-se que a rugosidade da liga ferrítica (X6Cr17) varia mais em relação à liga austenítica (X5CrNi1810) para as mesmas condições de tratamento e acabamento superficial inicial, sugerindo que a fase ferrítica apresenta uma taxa de *sputtering* maior em relação à austenítica. O que está bem relacionado com os resultados de Blawert *et al.* (1996), onde o aço duplex apresentou maior variação da rugosidade em relação ao austenítico.

Em uma última análise dos resultados da literatura, verificou-se que as modificações de rugosidade (Ra) só puderam ser observadas para superfícies com Ra na ordem de  $10^{-2} \mu$ m. Chiu *et al.* (2010) nitretaram amostras de AIA lixadas com grão 1200, resultando em Ra de 0,32  $\mu$ m, após nitretação entre 420 e 450 °C com tempos de até 25 h as superfícies praticamente mantiveram o mesmo Ra. Resultado

similar também é observado para a liga AIA (X8CrNiTi1810) avaliada por Larisch *et al*. (1999), Tabela 5, para a qual o Ra era maior no estado não tratado.

| Temp. (°C)<br>/Tempo (h) | X6Cr17<br>(Ferrítico) | X5CrNi1810<br>(Austenítico) | X8CrNiTi1810<br>(Austenítico) |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Não Tratado              | 0,012                 | 0,02                        | 0,17                          |
| 300 / 60                 | 0,18                  | 0,06                        | 0,23                          |
| 350 / 26                 | 0,23                  | 0,11                        | 0,21                          |
| 350 / 40                 | 0,4                   | 0,16                        | 0,2                           |
| 500 / 20                 | 0,64                  | 0,61                        | 0,87                          |

Tabela 5 - Valores de rugosidade Ra (µm) para condições nitretadas por plasma e não tratadas para diferentes ligas austeníticas.

Fonte: Adaptado de Larisch et al. (1999).

## 2.3 TRIBOCORROSÃO

Tribocorrosão pode ser descrita como o fenômeno de degradação do material devido à ação química / eletroquímica e mecânica em um sistema tribológico de contato (LANDOLT e MISCHLER, 2011). Embora sucinta, essa definição engloba os diversos aspectos deste fenômeno, como aqueles decorrentes da interação com o meio oxidativo/corrosivo e do contato mecânico entre dois ou mais corpos em movimento relativo.

Em relação à mecânica do fenômeno, a tribocorrosão pode ocorrer devido à colisões com partículas (fluídas ou sólidas), rolamento, *fretting* e sob deslizamento em um meio corrosivo/oxidativo (LANDOLT e MISCHLER, 2011). O contato deslizante entre dois ou três corpos pode ocorrer em diversas situações, a exemplo das aplicações dos AIDs (seção 2.1.5, p.42) pode-se citar: o contato na conexão de segmentos tubulares dos *risers*, no mecanismo de abertura e fechamento de válvulas (componente vedante e corpo da válvula) e em elementos mecânicos de bombas e compressores. Importante ressaltar que partículas provenientes da degradação do material e/ou do fluído de processo, como o petróleo sem refino e contaminado com particulados, podem participar do processo de degradação por tribocorrosão.

Contatos deslizantes e várias técnicas eletroquímicas *in situ* têm sido utilizadas para investigar a tribocorrosão de aços inoxidáveis e outros materiais passivos em meios aquosos condutivos (LANDOLT *et al.*, 2001; MISCHLER, 2008). Nestes casos, ocorre o dano mecânico à camada passiva por um contra corpo que expõe o metal ativo (sem a proteção de uma camada passiva) ao meio corrosivo, o que promove sua dissolução acelerada até que uma nova camada passiva seja regenerada (DIOMIDIS *et al.*, 2009).

Uma visão geral dos fatores influentes na tribocorrosão de metais passiváveis imersos num meio aquoso e em um sistema deslizante pode ser ilustrado pela Figura 9, elaborada com base nos trabalhos de Landolt *et al.* (2001) e Diomidis *et al.* (2009). Nesta figura os fatores relevantes são agrupados em quatro categorias, materiais, meio, eletroquímica e mecânico/operacional. Esses fatores são interdependentes e caracterizam o sistema tribocorrossivo (LANDOLT *et al.*, 2001).



Figura 9 - Fatores influentes na tribocorrosão de materiais passiváveis em contatos deslizantes.

Fonte: Adaptado de Landolt et al. (2001) e Diomidis et al. (2009).

Na categoria "Mecânico/Operacional" estão listados fatores determinantes para o estado de tensões no material avaliado, também para a cinemática e dinâmica da solicitação mecânica entre os corpos envolvidos. Na categoria "Meio", apresenta-se fatores que caracterizam o meio onde ocorrerá a tribocorrosão e, conhecidos os corpos envolvidos (corpo e contracorpo), definirão a agressividade corrosiva do meio. Em "Materiais", encontram-se as propriedades mecânicas e químicas dos materiais em contato, microestrutura e também fatores relacionados ao estado da superfície (ex. rugosidade e reatividade). Por fim, em "Eletroquímica" são apresentados fatores relacionados ao caráter eletroquímico da corrosão e da resposta do material à degradação promovida pelo meio, intensificado pelo desgaste mecânico (dissolução, crescimento do filme passivo). Ao apresentar as categorias e os fatores, é notável a correlação que possuem entre si, logo é impossível avaliar a resistência à tribocorrosão de um determinado material sem considerar integralmente o tribosistema e sem ter controle sobre as variáveis mecânicas, químicas deste sistema (LANDOLT *et al.*, 2001; MISHCLER, 2008).

# 2.3.1 Abordagens e Técnicas de Eletroquímicas para Avaliação da Tribocorrosão em Materiais Passivos

Uma primeira abordagem, e talvez a mais conhecida, seja a sinérgica introduzida no final dos anos 1990 pelo grupo US Bureau of Mines (WATSON *et al.*, 1995; LANDOLT e MISCHLER, 2011) e posteriormente regulamentada em 1993 através da ASTM G119-93. Nesta abordagem, considera-se que a taxa de perda de material total por tribocorrosão (T) é dada pela Eq. 2. Nesta equação, T é dado pela soma da taxa de perda de material devido somente ao desgaste mecânico (W<sub>0</sub>), da taxa de corrosão eletroquímica na ausência de desgaste mecânico (C<sub>0</sub>) e do termo sinérgico (S). Onde o termo sinérgico, refere-se ao efeito incremental da taxa de perda de material pela ação combinada do desgaste mecânico e da corrosão.

$$T = C_0 + W_0 + S$$
 Eq. 2

Devido aos métodos empregados para obter as parcelas de referência (C<sub>0</sub>, W<sub>0</sub>), isolando o desgaste da corrosão e a corrosão do desgaste, mas não o termo sinérgico (S), essa abordagem recebeu diversas críticas por Mischler (2008) e Diomidis *et al.* (2009). Para isolar o desgaste, essa abordagem propõe a polarização catódica (1 V em relação ao potencial de circuito aberto) do material para inibir a corrosão.

A polarização catódica, no entanto, promove atração de íons H<sup>+</sup>, o que pode induzir a fragilização por hidrogênio e também promover a evolução de H<sub>2</sub> sobre a superfície do material desgastado, podendo alterar as características do contato e do mecanismo de desgaste. Estudos de Ningshen *et al.* (2006) para o AIA tipo 316L com nitrogênio, também de Akonko *et al.* (2005) para o AIA tipo 304 reportam diferenças significativas no volume desgastado em função do potencial catódico aplicado. Rosa (2018), alternativamente à polarização catódica, conduziu ensaios de desgaste microabrasivo de esfera livre (esfera de zircônia) em atmosfera de N<sub>2</sub> (99% mín. avaliada por espectrometria óptica) e solução abrasiva desaerada preparada com água de tipo 1 para inibir a corrosão e abrasivos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 9 μm.

Outro fator de grande impacto, criticado pelos autores Mischler (2008) e Diomidis *et al.* (2009), é que essa abordagem necessita de referências de perda de material pelos fenômenos isolados de desgaste (por meio de polarização catódica) e corrosão (sem dano mecânico) e por não considerar os efeitos da presença e regeneração do filme passivo nas regiões desgastadas e, portanto, é inadequada para avaliar o desempenho de metais passiváveis como os aços inoxidáveis.

Uma segunda abordagem, chamada de mecânica (pela superposição de efeitos), seria a proposta primeiramente por Uhlig em 1954 para condições de tribocorrosão sob *fretting* (UHLIG, 1954 *apud* MISCHLER, 2008). Nesta abordagem considera-se que o volume total de material perdido sob tribocorrosão (V<sub>tot</sub>) seria simplesmente dada por duas parcelas conforme Eq. 3:

$$V_{tot} = V_{mech} + V_{chem}$$
 Eq. 3

A primeira parcela representa o volume perdido devido ao desgaste mecânico (V<sub>mech</sub>), onde há a formação de detritos devido ao deslizamento do contracorpo. A segunda parcela, V<sub>chem</sub>, representa o volume de material perdido por dissolução anódica acelerada após o dano mecânico do contracorpo, até que se forme uma nova camada passiva na superfície. V<sub>chem</sub> pode ser obtido das Leis da Faraday para reações eletroquímicas, onde a massa corroída de um eletrodo pode ser relacionada à carga elétrica total trocada em reações eletroquímicas estequiométricas (MISCHLER, 2008; LANDOLT *et al.*, 2001; KELLY *et al.*, 2002). A carga elétrica total trocada é obtida pela integração da corrente anódica ao longo do tempo decorrido em testes potenciostáticos (MISCHLER, 2008; LANDOLT *et al.*, 2008; LANDOLT *et al.*, 2008; LANDOLT *et al.*, 2001).

No entanto em testes envolvendo polarização do eletrodo (peça avaliada), ao aplicar diferentes potenciais anódicos, diferentes mecanismos de desgaste mecânico podem ser observados dependendo do tribosistema investigado e em função do estado eletroquímico (MISCHLER, 2008, LANDOLT *et al.* 2001). A Figura 10 apresenta duas micrografias (JEMMELY, 1997 *apud* LANDOLT *et al.*, 2001) de duas pistas de deslizamento em um aço inoxidável imerso em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e polarizado anodicamente. A Figura 10 (a) apresenta micrografias por MEV da pista de tribocorrosão em que o material foi polarizado em um potencial baixo dentro da região passiva (-0,5 V versus eletrodo Hg/HgSO<sub>4</sub> saturado - SME) e a Figura 10 (b) apresenta para o material polarizado em um potencial elevado também na região passiva (0,5 V versus SME).

Verifica-se que para o potencial menor (Figura 10 (a)) não há partículas de desgaste (*debris*), já para o maior potencial (Figura 10 (b)), verifica-se a presença de *debris* dentro e fora da pista. Potenciais passivos mais elevados podem favorecer a formação da camada passiva em torno dos *debris* diminuindo sua dissolução no eletrólito, ou podem favorecer o crescimento da camada de óxido sobre a superfície, a qual é quebrada pelo deslizamento do contracorpo (LANDOLT *et al.*, 2001). Evidentemente, a presença desses *debris* na pista de deslizamento podem alterar o contato e modificar a forma de desgaste por atuação do terceiro corpo (MISCHLER, 2008, LANDOLT *et al.*, 2001).

Figura 10 – Micrografias por MEV de pistas de deslizamento em um aço AISI 430 imerso em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> polarizado anodicamente em potencial baixo (a) e elevado (b), ambos dentro da região passiva do material. Detalhe para a formação de *debris* conforme o aumento do potencial de polarização.



Fonte: JEMMELY, 1997 apud LANDOLT et al., 2001.

Uma abordagem mais recente instiga o uso de técnicas que não requerem polarizações significativas da superfície ensaiada, e também a consideração da formação do terceiro corpo (*debris*) na interpretação dos resultados (LANDOLT *et al.*, 2001; PONTHIAUX *et al.*, 2004; LANDOLT *et al.*, 2004; MISCHLER, 2008; DIOMIDIS *et al.*, 2009). Esta nova abordagem culminou em uma nova normatização para avaliação de tribocorrosão em materiais passivos elaborada pela AENOR (*Asociación Española de Normalización y Certificación*), a UNE 112086 de 2016.

Entre as técnicas eletroquímicas aplicadas no estudo de tribocorrosão onde os potenciais empregados são próximos ao potencial de circuito aberto, pode-se citar: o monitoramento de ruído eletroquímico (do inglês - *electrochemical noise*), o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), a espectrometria de impedância eletroquímica (EIS) (MISCHLER, 2008; PONTHIAUX *et al.*, 2004) e a resistência à polarização linear (RPL) (SOUZA, 2020). Essas técnicas tem em

comum a execução do ensaio em potenciais próximos aos encontrados em condições de serviço. A polarização quando aplicada não ultrapassa  $\pm$  50 mV vs E<sub>ocp</sub> (ASTM G59-97, 2014; UNE 112086, 2016; KELLY *et al.*, 2002).

Um metal em processo de corrosão num eletrólito assume um potencial característico dependente do material, meio e tempo, conhecido como potencial de circuito aberto ( $E_{ocp}$ ) (KELLY *et al.*, 2002). Este potencial pode ser monitorado utilizando um eletrodo de referência ao longo do tempo, no que consiste a técnica de OCP. Em tribocorrosão, num sistema deslizante,  $E_{ocp}$  dependerá de toda a superfície exposta ao meio agressivo, formada por duas regiões disitintas: a pista de deslizamento e a área vizinha exposta ao eletrólito. Cada uma dessas regiões assume  $E_{ocp}$  diferente daquele quando isolada eletricamente, resultando em um potencial misto mensurado pelo eletrodo de referência (CELIS *et al.*, 2006).

Ponthiaux *et al.* (2004) propuseram que o valor do potencial de circuito aberto em tribocorrosão depende: dos potenciais individuais das regiões sob deslizamento e sem deslizamento; da relação entre estas áreas; da posição relativa entre estas áreas; e dos mecanismos e cinética das reações eletroquímicas em ambas as áreas. Ainda, segundo os autores, metais passivos (e.g. AISI 316 em 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) são muito mais susceptíveis a variações no  $E_{ocp}$  do que metais que não passivam (e.g. Fe-31%Ni em 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

A Figura 11 apresenta dois resultados de Ponthiaux *et al.* (2004) para um aço AISI 316 imerso em 0,5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e sob deslizamento unidirecional contra Corundum<sup>2</sup>. Na Figura 11 (a), identifica-se quatro regiões na curva de variação do  $E_{ocp}$  em função do tempo: (1 e 2) logo após imersão, (3) durante o deslizamento e (4) após o deslizamento. O aumento do valor de  $E_{ocp}$  entre a região (1) e (2) evidencia o crescimento de uma película passiva na superfície do material, indicando uma menor tendência à dissolução anódica (estado passivo). Quando o contracorpo entra em contato com a superfície, o OCP diminui até um potencial próximo ao estado logo após a imersão (ativo). Após a interrupção do deslizamento o  $E_{ocp}$  aumenta até o potencial em (4), próximo ao da região (2), sugerindo repassivação da pista de deslizamento.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Corundum: designação utilizada para materiais cerâmicos óxidos do tipo M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde M representa os cátions metálicos (ex. Al, Fe, Ti, V). A alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é o Corundum mais conhecido e usualmente é o componente majoritário para outras cerâmicas do mesmo tipo (LAFEMINA, 1996).

Figura 11 - Variação do potencial de circuito aberto (E<sub>ocp</sub>) em função das variáveis de ensaio de tribocorrosão: aço AISI 316 contra Corundum em solução de 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (a) influência do deslizamento (força normal de 10N) sobre o E<sub>ocp</sub> em rotação (400 rpm). (b) influência da força normal e rotação do eletrodo (velocidade de deslizamento) sobre o E<sub>ocp</sub>.



Fonte: Adaptado de Ponthiaux et al. (2004).

Os autores (PONTHIAUX *et al.*, 2004) enfatizaram a diferença do comportamento do  $E_{ocp}$  com o início do deslizamento (2-3) e na interrupção do deslizamento (3-4). No primeiro (2-3), a taxa variação de  $E_{ocp}$  é muito grande e ocorre devido à destruição da camada passiva. No segundo (3-4), verifica-se claramente que a taxa de variação de  $E_{ocp}$  é menor que na transição (2-3), devido ao tempo necessário para formar uma nova camada passiva na pista de deslizamento. É possível observar também que a variação de  $E_{ocp}$  entre 1 e 2 e entre 3 e 4, são significativamente diferentes, sendo a taxa de variação maior no segundo caso. Sugerindo influência do par galvânico entre a pista de deslizamento e a vizinhança (área vizinha à pista exposta ao eletrólito), onde a vizinhança acelera a taxa de oxidação da pista de deslizamento atuando como uma grande área catódica, ou simplesmente uma maior velocidade de passivação em decorrência da menor área sem o filme passivo (pista de deslizamento) (PONTHIAUX *et al.*, 2004).

Na Figura 11 (b), pode-se verificar a sensibilidade do valor do  $E_{ocp}$  em função das variáveis de ensaio: força normal e a velocidade de deslizamento (rotação do eletrodo de trabalho). Segundo Ponthiaux *et al.* (2004), o valor de  $E_{ocp}$  diminui em função da força normal devido a maior área de contato e, portanto, maior área despassivada. Em relação à velocidade de deslizamento, ou analogamente em relação à frequência de contato, os autores atribuíram à redução do valor de  $E_{ocp}$ 

com a maior relação área despassivada/área passiva. Ou seja, quanto maior a velocidade de deslizamento, maior a frequência de contato, menor é o tempo disponível para a repassivação, menor é a área repassivada, consequentemente, menor é o E<sub>ocp</sub>.

A técnica EIS tem sido utilizada em tribocorrosão no intuído de obter uma análise mais aprofundada em relação à cinética das reações, indiretamente observável pelas taxas de variação de E<sub>ocp</sub> como já discutido, e também em relação aos mecanismos da corrosão (PONTHIAUX *et al.*, 2004, DIOMIDIS *et al.*, 2009; MISCHLER, 2008; MISCHLER e LANDOLT, 2011; MUÑOZ e JULIÁN, 2010; ORTEGA *et al.*, 2018).

Uma das análises possíveis dos resultados de EIS para corrosão e tribocorrosão é através do modelamento por circuitos elétricos equivalentes (CEQ) (KELLY *et al.*, 2002; DIOMIDIS *et al.*, 2009; MANSFELD *et al.*, 1993; UNE 112086, 2016). Embora existam diversos CEQs para modelar os resultados de EIS, recomenda-se que estes sejam os mais simples possíveis para representar os espectros de impedância obtidos experimentalmente (KELLY *et al.*, 2002).

Um dos possíveis CEQs para modelar sistemas eletroquímicos em materiais passivos e não passivos sob desgaste simultâneo é apresentado na Figura 12. O elemento de fase constante (CPE) é utilizado para modelar a capacitância da dupla camada eletroquímica, formada na interface metal/solução. CPE é um elemento com características de um capacitor imperfeito, de modo que o deslocamento de fase entre o sinal de tensão e de corrente desvia do ideal (π/2). O resistor (Rps, R<sub>act</sub>, R<sub>pass</sub>) representa a resistência à troca de carga durante a dissolução/oxidação do metal, resultando na movimentação de elétrons entre o cátodo e o ânodo e dos íons na solução. Adicionalmente o resistor também é utilizado na representação da resistência do eletrólito (Rs) entre o eletrodo de referência e a superfície do metal que está corroendo (KELLY *et al.*, 2002; MANSFELD *et al.*, 1993).

O circuito apresentado na Figura 12, baseado circuito de Randles, é sugerido para materiais passivos sob condições de deslizamento e sem deslizamento. Na condição de deslizamento, o resistor (Rps) é interpretado como uma associação em paralelo de dois outros resistores, R<sub>act</sub> e R<sub>pass</sub>, que representam a resistência à transferência de carga da superfície sob deslizamento (região ativa) e da área

vizinha (região passiva), respectivamente. Este circuito foi sugerido no protocolo proposto por Diomidis *et al.* (2009) e também na norma UNE 112086 (2016). Este CEQ foi utilizado também no trabalho de Ortega *et al.* (2008) para aços baixa liga imersos em água de mar sintética, ou seja, situação onde o metal não passiva. Neste caso, os autores (Ortega *et al.*, 2008) não consideraram a associação em paralelo (R<sub>act</sub>//R<sub>pass</sub>), sob a hipótese de que toda a superfície do material se encontrava no estado ativo.

Figura 12 – Circuito elétrico equivalente utilizado para a interpretação dos resultados de EIS sob condições de tribocorrosão em materiais passivos e não passivos.



C.P.E – Elemento de fase constanteRps - Resistência à polarização sob deslizamentoRs - Resistência da soluçãoRact - Resistência à polarização da pista de deslizamentoRp - Resistência à polarização sem deslizamentoRpass - Resistência à polarização fora da pista de deslizamento

Fonte: Autoria própria.

Nos trabalhos de Ortega *et al.* (2008), Muñoz e Julián (2010) e como sugerido no protocolo proposto por Diomidis *et al.* (2009) e na norma UNE 112086 (2016), os espectros e diagramas de impedância são utilizados para determinar a resistência a polarização (R<sub>p</sub>) das superfícies sob e sem deslizamento, a qual pode ser relacionada com a corrente associada a transferência de carga (taxa dissolução/oxidação da superfície) através da equação de Stern-Geary (KELLY *et al.*, 2002).

A Figura 13 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos por Ponthiaux *et al.* (2004) para um aço AISI 316 imerso em  $H_2SO_4$  em quatro estados diferentes, conforme anteriormente exposto para a Figura 11.

Figura 13 - Diagramas de Nyquist tomados em potencial de circuito aberto conforme os estados indicados na Figura 11. Estado (1) logo após imersão do eletrodo de trabalho. Estado (2), superfície passivada. Estado (3), superfície durante deslizamento do contracorpo. Estado (4), superfície após o deslizamento e estabilização do potencial de eletrodo.



Fonte: Adaptado de Ponthiaux et al., 2004.

Verifica-se da Figura 13 (a) que para um estado ativo, (1) início da imersão e (3) sob deslizamento, a resistência à polarização (R<sub>p</sub>) é significativamente diferente (observada pelo diâmetro dos semi-círculos), embora os potenciais de OCP fossem muito similares (Figura 11). Demonstrando a sensibilidade da técnica em relação à cinética da transferência de carga. Já na Figura 13 (b) é possível verificar dois estados "passivos" diferentes, (2) e (4), antes e após o dano mecânico. Os autores (PONTHIAUX *et al.*, 2004) observaram que o estado eletroquímico da superfície não era o mesmo do ponto de vista cinético (R<sub>p</sub> diferentes), embora o potencial de OCP fossem similares (Figura 11) . Sendo que a Rp após o deslizamento é muito menor que no estado passivo sem dano mecânico. Indicando que o estado eletroquímico após o dano não deve possuir as mesmas características eletroquímicas do estado passivo inicial (PONTHIAUX *et al.*, 2004).

Ainda sobre os resultados da Figura 13, um fato não mencionado no trabalho dos autores (PONTHIAUX *et al.*, 2004) é de que, embora a Rp da superfície após dano mecânico (4) seja menor em relação ao estado passivo inicial (2), ela ainda é maior em 2 ordens de grandeza em relação aos estados ativos (1 e 3), caracterizando, portanto, um estado intermediário. Da Figura 11, verifica-se que os tempos de passivação (10 ks) e repassivação (~1ks após o deslizamento) são muito diferentes e, portanto, não deveriam apresentar o mesmo estado eletroquímico.

Alternativamente aos ensaios de EIS, Souza (2020) propôs a substituição pelo uso da técnica de resistência à polarização linear (RPL) para a determinação do comportamento de corrosão em ensaios de tribocorrosão baseado no trabalho de Diomidis *et al.* (2009) e na Norma UNE112086 (2016).

O uso da técnica RPL em substituição à EIS apresenta vantagem. A técnica de EIS é conduzida no domínio da frequência e usualmente envolve varreduras entre 10<sup>6</sup> Hz e 10<sup>-2</sup>/10<sup>-4</sup> Hz (KELLY *et al.*, 2002), o que demanda tempo de ensaios superiores à 30 minutos, conforme indicado nos procedimentos delineados na norma UNE 112086 (2016). Já na técnica RPL a velocidade de ensaio está atrelada à velocidade de varredura e os sobrepotenciais aplicados em torno do E<sub>ocp</sub>. Considerando a velocidade de varredura de 1 mV/s, típica de ensaios de polarização (SOUZA, 2020; CALABOKIS, 2020; BORGIOLI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018; CHIU *et al.*, 2010), e sobrepotencial de ± 30 mV vs E<sub>ocp</sub>, o tempo de ensaio seria reduzido a um minuto. Com essa redução de tempo, diversas varreduras RPL podem ser realizadas para uma única varredura EIS, permitindo o acompanhar a evolução da resistência à polarização ao longo do ensaio de tribocorrosão.

Souza (2020) aplicou a técnica RPL no estudo de tribocorrosão do AIF AISI 409 (S40900) com e sem o tratamento de SHTPN (tratamento térmico de solubilização após nitretação por plasma) em meio de 0,5 M de NaCl. O tratamento SHTPN permitiu a obtenção de martensita de nitrogênio sobre o AIF. Os resultados para a condição não tratada indicaram que a resistência à polarização sem deslizamento foi duas ordens de grandeza maior daquela sob deslizamento, apontando a intensificação da corrosão em condições de tribocorrosão. Análogo ao observado na Figura 13. Diferença similar foi observada, para superfície martensítica (com N) revenida a 250 °C. Já para a martensita de N revenida a 650 °C, a resistência à polarização não sofreu alterações significativas sob deslizamento em decorrência do alto grau de sensitização por precipitação de CrN e, portanto, da redução do efeito de passivação nesta superfície (SOUZA, 2020).

Uma análise quantitativa das perdas por tribocorrosão para materiais passivos que utiliza dos resultados de resistência à polarização foi introduzida por Diomidis *et al.* (2009 e 2010), a qual foi adotada na padronização do procedimento experimental pela norma UNE 112086 (2016). De maneira similar ao realizado por Souza (2020),

esta metodologia foi utilizada para a análise quantitativa da tribocorrosão de AID nitretados por plasma em baixas temperaturas e será descrita com maiores detalhes na seção "Materiais e Métodos".

Do exposto acerca das abordagens e técnicas empregadas para avaliação da tribocorrosão ao longo deste tópico, verifica-se que os mecanismos de corrosão e desgaste devem ser avaliados de forma simultânea para o entendimento do fenômeno de tribocorrosão. Observa-se também que o potencial de eletrodo imposto em algumas técnicas eletroquímicas, afeta não só o estado químico da superfície, como também altera o comportamento mecânico do desgaste (fragilização por H<sub>2</sub>). Técnicas eletroquímicas executadas em potencial de circuito aberto, como o OCP, EIS e RPL, são ferramentas úteis no monitoramento *in situ* da tribocorrosão, provendo informações acerca do estado eletroquímico e também relacionadas à cinética das reações (ex. Rp). O emprego destas técnicas possibilita também uma análise quantitativa sob o protocolo proposto por Diomidis *et al.* (2009) e da norma UNE 112086 (2016). Embora ainda haja limitações e simplificações no modelo proposto, este permite uma discussão relevante acerca do fenômeno da tribocorrosão.

### 2.3.2 Tribocorrosão de Aços Duplex Nitretados em Baixas Temperaturas

Combinar resistência à corrosão e ao desgaste é um objetivo comum de diversos trabalhos que estudam a nitretação em baixas temperaturas de aços inoxidáveis duplex, o que tem relação com a aplicação em campo destes materiais (seção 2.1.5, p.42). Dos trabalhos investigados neste trabalho que avaliaram AIDs nitretados por plasma, verificou-se que diversos investigaram separadamente a resistência à corrosão e ao desgaste sob deslizamento (BLAWERT *et al.*, 1996; KLIAUGA e POHL, 1998; NAGATSUKA *et al.*, 2010; CHIU *et al.*, 2010;), e em menor número incluíram uma condição experimental onde o desgaste mecânico ocorrera em meio agressivo (ex. 3,5% NaCI) (LI *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2018). No entanto, nenhum dos trabalhos citados, empregou técnicas eletroquímicas simultâneas ao ensaio de tribocorrosão para investigar as camadas nitretadas formadas em AID.

Li et al. (2014) avaliaram o desempenho sob tribocorrosão do AID UNS S32750 em solução de 3,5% NaCl nitretado por plasma em diferentes temperaturas (parâmetros de tratamento, Tabela 4) e compararam com o material sem tratamento. O teste de tribocorrosão foi conduzido em teste recíproco, num contato esfera (WC-Co de  $\emptyset$ 12 mm) contra plano e força normal (F<sub>n</sub>) de 70N. Outro teste de foi executado sem a solução de NaCl (ao ar) para avaliar o desgaste na ausência do meio corrosivo. Os resultados dos autores indicaram, para o ensaio de desgaste (exposição ao ar), redução da área da pista de deslizamento com o aumento da temperatura de tratamento (400, 420, 450 e 480 °C). Comportamento estes atribuídos ao aumento da espessura (5 a 27 µm) e microdureza (300 à 1800 HV0,1) da camada nitretada. Entretanto, em meio de NaCl, o comportamento foi totalmente diferente: as condições nitretadas em baixas temperaturas (400 e 420 °C por 10h) exibiram menor perda por desgaste, enquanto as amostras nitretadas à 450 e 480 °C exibiram perdas iguais, ou até mesmo superiores ao material não tratado. Os autores justificaram tal comportamento devido à precipitação intensa de CrN nas camadas nitretadas à 450 e 480 °C, como observado nos resultados de DRX, associado à piora na resistência à corrosão.

Li *et al.* (2014) avaliaram a resistência a corrosão por polarização anódica em solução de 3,5% de NaCl, para as mesmas condições estudadas por desgaste a seco e por tribocorrosão. Os autores reportaram piora significativa da resistência à corrosão devido ao aumento das correntes anódicas e ausência de região passiva para as condições nitretadas em temperaturas superiores à 400 °C. A curva anódica para a condição nitretada à 400 °C não diferiu muito daquela para a amostra não tratada (LI *et al.*, 2014). Já as correntes anódicas reportadas para a condição nitretada a 420 °C são muito próximas as condições nitretadas à 450 e 480 °C, embora a quantidade de CrN não fosse detectável por DRX na configuração θ-2θ. Assim, verifica-se que o ensaio de polarização, isoladamente, não contribuiu para explicar o bom desempenho sob tribocorrosão da condição nitretada a 420 °C.

Similarmente ao procedimento experimental para a avaliação da tribocorrosão e desgaste, descrito anteriormente, Li *et al.* (2018) avaliaram o efeito da temperatura de nitretação por plasma do AID LDX 2404 (UNS S82441) (parâmetros de tratamento, Tabela 4). Os autores reportaram comportamentos análogos para o

volume perdido, sob tribocorrosão e desgaste, em função da temperatura de tratamento (390, 420, 450 e 480 °C), espessura de camada, dureza e formação de nitretos. Foi reportado também que a condição nitretada a 390 °C exibiu o volume perdido uma ordem de grandeza menor que a condição sem tratamento sob desgaste (ao ar), quando F<sub>n</sub> era de 30 N. Quando F<sub>n</sub> foi elevada a 70 N, o volume perdido sob desgaste e tribocorrosão da condição nitretada foi o mesmo da condição não tratada (mesma ordem de grandeza). Sugerindo, portanto, que a carga aplicada foi excessiva deformando significativamente a camada e o substrato e dificultando a diferenciação do volume perdido das duas condições.

De fato para contato avaliado pelos autores (Li *et al.*, 2018), para uma carga de 70 N desconsiderando a existência de uma camada nitretada, a pressão máxima de Hertz ( $P_{Hz}$ ) é ~2,6 GPa e a tensão máxima de cisalhamento ( $T_{max}$ ) é ~830 MPa localizada à 54 µm da superfície. Conduzindo, dessa forma, ao escoamento localizado do substrato (AIDs -  $\sigma_{esc0,2}$  ~400 – 450 MPa, Tabela 2). Uma vez que as camadas típicas são da ordem de 5 µm para temperaturas inferiores à 420 °C e tempos de até 10 h em AIDs. Dong (2010) em seu artigo de revisão sobre fase-S também alertou para a baixa capacidade de carregamento das camadas formadas devido às pequenas espessuras obtidas, favorecendo que as tensões máximas de Hertz estejam localizadas no substrato dúctil.

Blawert *et al.* (1996) investigaram a resistência ao desgaste (ao ar), em um sistema esfera (rubi de  $\emptyset$  6 mm) contra disco, de AID e AIA nitretados por PIII. Neste trabalho as condições de carregamento foram: F<sub>n</sub> de 5N, P<sub>Hz</sub> ~ 1,3 GPa e T<sub>max</sub> ~ 400 MPa à 21 µm da superfície. Os autores reportaram que as profundidades das pistas desgastadas eram resultado da deformação plástica do substrato com a camada acompanhando a deformação. Verificou-se também o aumento da espessura das camadas nitretadas nos aços mais dúcteis, AIAs, favoreceu o trincamento das camadas (ao longo dos contornos de grão) sob condições de deslizamento. Adicionalmente, os autores reportaram que a camada nitretada formada sobre o AID na temperatura de 400°C e por 7h era mais resistente ao desgaste do que aquela formada sobre o AIA (mais dúctil) sob as mesmas condições de tratamento, resistindo até o maior número de ciclos estudado (5000) com uma velocidade de deslizamento de 50 mm/s.

Kliagua *et al.* (1998) avaliaram o desgaste de AID nitretados por plasma à  $350 \,^{\circ}$ C/40 h e 400  $\,^{\circ}$ C/20 h e não reportaram a presença de trincas após ensaios de desgaste não lubrificado, onde a pressão de contato era ~700 MPa (T<sub>max</sub> 220 MPa). Por fim, Nagatsuka *et al.* (2010) também optaram por cargas menores para avaliar a resistência ao desgaste de camadas com espessuras inferiores à 5 µm.

Conforme Li *et al.* (2018), Chiu *et al.* (2010) e Blawert *et al.* (1996), para o caso de AID não tratados em condições de deslizamento contra corpos cerâmicos, a análise morfológica das pistas de deslizamento permitiu concluir que o mecanismo de desgaste predominante foi o adesivo, indiferente das cargas (5 N a 70 N) ou meios (Ar ou NaCl em potencial de circuito aberto) utilizados. Esta constatação se deve aos indícios de arrancamento de material, adesão de material no contracorpo e presença de muita deformação plástica na superfície de deslizamento. Dos trabalhos analisados, apenas Blawert *et al.* (1996) reportou um mecanismo diferente, sendo que neste caso foi constatada a formação de um óxido de coloração preta sobre a superfície do metal não tratado, o qual atuou como um terceiro corpo durante o deslizamento contra uma esfera de rubi.

A Figura 14 apresenta pistas de deslizamento sob tribocorrosão em 3,5% de NaCl (em potencial de circuito aberto) em um AID LDX 2404, (a) não tratado e (b) nitretado na temperatura de 420 °C por 10 h (Li *et al.*, 2018).

Da Figura 14 (a), é possível verificar intensa deformação plástica no material não tratado, regiões onde o material foi arrancado/destacado sugerindo um desgaste preferencialmente adesivo. Já na Figura 14 (b), observa-se uma mudança drástica da forma de degradação: riscos estreitos no sentido de deslizamento da esfera estão mais destacados, indicando uma transição para o mecanismo de desgaste por abrasão. Observa-se também que os riscos de preparação da superfície (prévios ao deslizamento) são visíveis, indicando uma menor profundidade de desgaste e, consequentemente, melhora significativa da resistência à tribocorrosão. Regiões de contraste mais escuro sobre pista de deslizamento podem ser observadas para a condição nitretada, o que pode indicar a presença de um filme de óxidos, embora os autores (LI *et al.*, 2018) não reportem esta evidência ou proponham a participação de um tribofilme na pista de deslizamento desta condição.

Figura 14 - Imagens de MEV de pistas de deslizamento para ensaio de tribocorrosão em solução de 3,5% NaCl sobre (a) aço duplex (LDX 2404) sem tratamento e (b) nitretado por plasma à 420 °C por 10h. Ensaio com movimento recíproco, carga de 70 N e esfera de 8 mm (WC-Co). Linhas segmentadas em (b) indicam a orientação dos riscos de preparação da superfície (prévios ao deslizamento).



Fonte: Adaptado de Li et al., 2018.

Um último trabalho de importante menção neste trabalho é o de Sun e Haruman (2011), os quais conduziram ensaios de tribocorrosão (0,5M de NaCl) assistidos por técnicas eletroquímicas em AIA AISI 316L cementado por plasma à 470 °C por 15h e sem tratamento. Segundo os autores, a cementação produziu uma camada livre de precipitados com espessura de 25 µm e dureza de topo de 900 HV. Os autores conduziram ensaios potenciostáticos em diferentes potenciais: catódico, em potencial de circuito aberto, e em três potenciais anódicos. Para o ensaio em potencial de circuito aberto os autores monitoraram o coeficiente de atrito (COF) e o OCP; nos demais ensaios monitoraram a corrente anódica/catódica e o COF. Ao final dos ensaios os autores também avaliaram o volume perdido sob tribocorrosão.

A Figura 15 apresenta os resultados de COF e E<sub>ocp</sub> para a condição não tratada e cementada em potencial de circuito aberto (a) e também do volume perdido em função do potencial aplicado durante o ensaio de tribocorrosão (b) (SUN e HARUMAN, 2011). Os autores reportaram o deslocamento catódico do potencial durante o deslizamento. Verificou-se também que o deslocamento fora maior para a condição não tratada, ao que os autores atribuíram a uma maior área danificada (remoção da camada passiva) para o material sem tratamento. Em relação ao COF,
verifica-se que ele é menor para a amostra cementada, o que pode estar associado a uma menor deformação plástica da pista de deslizamento.

Figura 15 – (a) Variação do potencial de circuito aberto (E<sub>ocp</sub>) e do coeficiente de atrito (COF) em função do tempo durante ensaio de tribocorrosão em 0,5 NaCl em aço AISI 316L, não tratado e cementado por plasma à 470 °C. (b) Volume perdido da pista de deslizamento em função do potencial aplicado após ensaio de tribocorrosão.



Fonte: Adaptado de Sun e Haruman (2011).

Na Figura 15 (b), pode-se verificar a influência do potencial aplicado no volume perdido. Os autores (SUN e HARUMAN, 2011) observaram que o material cementado apresentou menores perdas de volume, sendo que o aumento do potencial aplicado apresentou menor efeito na perda por tribocorrosão. Este resultado sugere uma menor contribuição da corrosão nas perdas por tribocorrosão. Já para a condição não tratada o aumento do potencial resultou em maiores perdas de volume. Verificou-se que essa maior perda ocorreu simultaneamente com o aparecimento de corrosão por pites. Estes resultados indicam que o aumento do potencial alterou o mecanismo de corrosão e intensificou o aumento da perda de volume.

Poucos resultados foram encontrados na literatura sobre tribocorrosão de AIDs nitretados em baixas temperaturas, especialmente aqueles associados ao emprego de técnicas eletroquímicas simultâneas. Apesar disso, os resultados apresentados nestas duas últimas secções tornam evidente que o uso de técnicas eletroquímicas simultâneas à tribocorrosão constitui uma importante ferramenta para a interpretação do comportamento e desempenho dos aços inoxidáveis. Pôde-se observar que técnicas potenciostáticas (onde há imposição de potenciais anódicos/catódicos) podem alterar significativamente o comportamento sob tribocorrosão das condições tratadas e não tratadas (Figura 15 (b)). Já a técnica de RPL pode ser uma técnica alternativa para prover informações mais detalhadas em relação à cinética das reações eletroquímicas sem haver a necessidade de polarizações significativas em relação ao E<sub>ocp</sub>.

As pequenas camadas nitretadas obtidas sobre AIDs e também em AIAs apresentam elevadas durezas, porém são limitadas à poucos micrometros da superfície e são suportadas por substratos dúcteis. Portanto, ao avaliar tais camadas deve-se estar ciente de que possuem baixa capacidade de carregamento e que o substrato pode prover diferente suporte mecânico dependendo da deformação plástica induzida pelo contato.

#### **MATERIAIS E MÉTODOS** 3

Nesta seção são apresentados: o material, procedimento experimental, e também as análises de caracterização microestrutural e de desempenho das condições de estudo. Para uma melhor compreensão dos métodos e análises escolhidos, retoma-se aos objetivos deste trabalho definindo a variável independente (a qual será modificada intencionalmente nos experimentos) e as variáveis respostas (respostas do objeto de estudo em função da modificação da variável independente).

A variável independente escolhida é a temperatura de nitretação a plasma, a qual assumirá os valores de 300, 350 e 400 °C. Uma vez que estas possibilitam obter diferentes níveis de supersaturação de nitrogênio nas superfícies tratadas e espessuras de camada nas superfícies tratadas dos AIDs. A introdução de nitrogênio em solucão sólida não modifica somente a resistência à corrosão dos AIDs, como também promove o endurecimento da superfície. Portanto, a temperatura de tratamento afeta o desempenho em tribocorrosão. Entretanto, essas não são as únicas respostas à variação da temperatura de tratamento.



Figura 16 – Variáveis independentes (controladas e fixas) e variáveis respostas desta pesquisa. As variáveis-resposta destacadas em vermelho serão investigadas.

Fonte: Autoria própria

A Figura 16 ilustra as variáveis independentes: a controlada e as mantidas fixas. Também há uma lista parcial das variáveis respostas, as quais podem afetar a tribrocorrosão por meio da modificação da resistência à corrosão e/ou ao desgaste. As variáveis-resposta destacadas em vermelho foram escolhidas para análise neste

estudo. Respostas relativas à resistência à corrosão e à tribocorrosão em meio salino são apresentadas na descrição dos respectivos ensaios nesta seção, por dependerem de outros fatores que não só a temperatura de tratamento (material do contracorpo, carga de contato, concentração de Cl<sup>-</sup>, potencial do eletrodo, entre outros).

## 3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental adotado pode ser resumido na forma de um fluxograma, conforme apresentado na Figura 17. Na primeira seção deste fluxograma, "Obtenção de Amostras", é possível identificar as quatro condições de estudo: a condição não tratada, identificada como NT, mantida em condição de fornecimento (solubilizada); e as condições nitretadas por 4 horas nas temperaturas de 300, 350, e 400 °C, identificadas por N300, N350 e N400, respectivamente.

Na segunda seção do fluxograma, "Caracterização e Avaliação de Desempenho", estão apresentadas as técnicas e os ensaios utilizados. É possível identificar as técnicas utilizadas para avaliar as seguintes variáveis respostas: Rugosidade (interferometria ótica); Fases presentes (difração de raios-X em ângulo rasante); Dureza (Microdureza de topo); Espessura de camada (Microscopia).

O desempenho sob tribocorrosão foi avaliado por dois ensaios, Intermitente e Contínuo, nos quais o potencial de eletrodo e o coeficiente de atrito foram monitorados simultaneamente ao deslizamento do contracorpo. A técnica de resistência à polarização linear (RPL) foi empregada para avaliação da resistência à polarização das superfícies antes e durante o deslizamento contínuo. A interferometria ótica foi utilizada para mensurar o volume perdido nas pistas de deslizamento. A microscopia eletrônica de varredura e microanálise EDS foram utilizadas para caracterizar a morfologia da superfície desgastada/corroída e a composição química de regiões de interesse (*e.g.*, óxidos, partículas de desgaste, grãos).

| <u>.</u> . |
|------------|
| ópr        |
| d          |
| oria       |
| luto       |
| <u>م</u>   |
| onte       |
| й          |



Figura 17 – Fluxograma do procedimento experimental

A resistência à corrosão das condições de estudo também foi avaliada. A técnica de polarização cíclica foi empregada para caracterizar o comportamento do material na região passiva e em relação à corrosão por pites, além de auxiliar na adoção de parâmetros essenciais para a quantificação das perdas de material sob tribocorrosão.

Para uma melhor estruturação desta seção da dissertação, o procedimento experimental foi dividido com base em suas etapas: obtenção de amostras, a qual será abordada nas próximas seções (3.1.1 a 3.1.3); a caracterização das condições de estudo quanto à microestrutura, dureza, rugosidade e análises complementares (seção 3.2, p.83); e por fim a avaliação de desempenho sob tribocorrosão (seção 3.3, p.87) e corrosão (seção 3.4, p.103).

### 3.1.1 Material de Estudo

O AID S32750 utilizado neste estudo foi obtido de uma barra laminada (lote único) com diâmetro de 65 mm, fornecida em estado solubilizado, com possível acabamento a frio, como sugere a região deformada indicada na Figura 18 (b).

A Tabela 6 apresenta a composição química do S32750 utilizado neste trabalho, avaliada por meio técnica de espectroscopia de emissão ótica, e também a especificação conforme a norma NACE MR0175 (2001). O valor de PREN, conforme a Eq. 1 também é apresentado. A composição química representativa apresentada foi tomada como a média de três indicações obtidas em uma amostra do mesmo lote, utilizando o espectrômetro da marca *Schimadzu*, modelo OES-5500II.

Observa-se da Tabela 6 que o material de estudo está conforme a especificação da normativa MR0175, com PREN de 41. É notável o bom controle no teor de carbono no lote estudado (0,028 %C p.), o que diminui a probabilidade da precipitação de carbonetos durante o processo de fabricação da barra (laminação à quente e tratamentos térmicos). S, P e outros elementos de liga foram encontrados em pequenos teores (<0,15 %p.), o que diminuí o nível de inclusões. Conferindo a liga menor susceptibilidade à corrosão localizada.

|  | Composição química (% p.)ª |                   |           |         |         |      |      |       | DDEND |       |
|--|----------------------------|-------------------|-----------|---------|---------|------|------|-------|-------|-------|
| Designação   | С                          | Ν                 | Cr        | Мо      | Ni      | Mn   | Si   | Р     | S     | PREN  |
| Amostra <sup>c</sup>   | 0,028                      | 0,29 <sup>d</sup> | 24,6      | 3,52    | 6,70    | 0,76 | 0,28 | 0,02  | 0,003 | 41    |
| S32750   | 0,03                       | 0,24-0,32         | 24,0-26,0 | 3,0-4,0 | 6,0-8,0 | 1,20 | 0,80 | 0,035 | 0,02  | 38-44 |
| a - quando não houver uma faixa de valores, min. e máx., indica um valor máximo, exceção para a amostra; |                            |                   |           |         |         |      |      |       |       |       |

Tabela 6 - Composição química (% p.) e número PREN do aço S32750 de estudo comparado às especificações da norma NACE MR0175 (2001).

b - PREN = %Cr + 3,3 %Mo + 16 %N;

c – outros elementos: 0,15 %V p.; 0,1 %Cu p.; 0,06 %Co p.; 0,02 %W p.; 0,01%Al p.; Fe bal.

d – nitrogênio avaliado por espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS)

Fonte: Autoria própria.

A Figura 18 apresenta a microestrutura do material de estudo, como fornecido, no sentido longitudinal. Verifica-se claramente a microestrutura bifásica  $\delta$ : $\gamma$ , pois o reagente utilizado, água régia, possibilitou um ataque diferencial para as duas fases. A fase mais escura é  $\gamma$ , baseado no fato na presença de maclas ao longo de toda extensão de certos grãos com terminações de baixo ângulo nos contornos de grão (KRAUSS, 2015; BLICHARSKI, 1984). O que sugere que estas maclas foram formadas em elevadas temperaturas ao invés de causadas por deformação plástica (o que poderia ocorrer na ferrita). Esse ataque diferencial indica que a ferrita, por conter maiores teores de Cr e Mo ("Aspectos metalúrgicos", seção 2.1.2, p.32), é mais resistente à corrosão promovida pelo reagente utilizado.

Figura 18 – Microestrutura do aço UNS S32750, como fornecido, em seção longitudinal em relação à direção de laminação.



Fonte: Autoria própria.

## 3.1.2 Preparação das Amostras para Nitretação por Plasma

As amostras foram cortadas a partir da barra laminada por eletroerosão a fio, o que possibilitou a obtenção de peças prismáticas com dimensões aproximadas de 22x22x2 mm, conforme a Figura 19 (a) e (b). As amostras receberam uma identificação conforme a região da seção transversal, como precaução às heterogeneidades microestruturais (segregações e textura, por exemplo). Pois estas poderiam aumentar as dispersões nos resultados de corrosão e tribocorrosão. Assim, para estes ensaios foram utilizadas apenas amostras do tipo "P".

Para a nitretação as amostras foram lixadas com lixas d'água de SiC até grana 3000 e polidas com pasta de diamante até grão de 1 µm. Posteriormente, foram limpas em banho ultrassônico imersas em álcool etílico durante 10 minutos e secas por convecção forçada de ar quente. Para serem inseridas no reator, as amostras passaram por mais uma etapa de polimento e, novamente, foram limpas em banho ultrassônico e secas, conforme já descrito.

# Figura 19 – Esboço da sequência de cortes para produção das amostras. (a) seccionamento transversal à direção de laminação da barra. (b) Identificação das amostras conforme a região da seção transversal.



Fonte: Autoria própria.

## 3.1.3 Tratamento de Nitretação por Plasma

O reator de plasma utilizado neste trabalho é apresentado esquematicamente na Figura 20. Ele é composto por uma câmara cilíndrica de quartzo, com 300 mm de diâmetro e 300 mm de altura, e tampas de aço inoxidável. Na tampa superior há uma janela por onde é possível observar a descarga luminescente. Blindagens de aço inoxidável, na parte superior e inferior do reator e outras concêntricas ao cátodo, possibilitam maior equilíbrio térmico da câmara e reduzem o aquecimento da parede do reator e as áreas de vedação das tampas.

O plasma é gerado por uma fonte de corrente contínua pulsada, marca SDS, de onda retangular com controle PWM (modulação por largura de pulso, do inglês, *Pulse-Width Modulation*). Os tempos de pulso ligado (t<sub>on</sub>) e desligado (t<sub>off</sub>), além da amplitude de tensão (T<sub>ap</sub>) são ajustáveis. Na etapa de nitretação, manteve-se a T<sub>ap</sub> e t<sub>off</sub> constante e variou-se t<sub>on</sub> de modo a controlar a temperatura das amostras dispostas sobre o cátodo.

Figura 20 – Representação esquemática do reator de plasma utilizado e seus principais componentes.





O monitoramento da temperatura foi realizado por um termopar (tipo K) embutido na parte inferior do porta-amostra (cátodo), como indicado na Figura 20. Desta forma, foi possível controlar os parâmetros elétricos da descarga de plasma (ton na nitretação e ton/toff na limpeza/ativação por *sputtering*) de modo a manter a temperatura de tratamento em uma faixa variação inferior à  $\pm$  5 °C.

O sistema de vácuo do reator é composto por uma bomba mecânica de duplo estágio, Edwards E2M30, capaz de gerar uma pressão de base do reator inferior a 5,3 x 10<sup>-1</sup> Pa (4 mTorr). A pressão do reator é controlada manualmente através da abertura das válvulas de descarga, com base na leitura do sensor de pressão. O sensor de pressão é do tipo Pirani, modelo APGX-M–NW16/ALI da marca Edwards, com faixa de medição entre 10 <sup>-1</sup> Pa até pressão atmosférica.

O fluxo de gases é controlado por fluxímetros modelo 825 série B da marca Edwards, cuja vazão máxima é de 500 SCCM (*Standard Cubic Centimeter per Minute*) e resolução de 0,1%. Os gases de hidrogênio (H<sub>2</sub>), argônio (Ar) e nitrogênio (N<sub>2</sub>) que alimentam o reator são todos de alta pureza (99,999%).

As amostras polidas e limpas foram dispostas, lado a lado, sobre o cátodo retangular, 120 x 63 mm, fabricado em aço inoxidável. Após a montagem, um dia antes do tratamento, o reator foi evacuado até pressões próximas a 4 mTorr. Antes de iniciar o tratamento testes de estanqueidade e controle de dessorção foram executados com a finalidade de assegurar condições de mínima contaminação com ar atmosférico. Como critério foi adotado que após atingir a pressão mínima, ~4 mTorr, a pressão não deveria variar 10 mTorr em um período de 10 minutos com todas as válvulas fechadas. O que seria equivalente a uma vazão de ~0,3 SCCM de gás contaminante (H<sub>2</sub>O, ar atmosférico, outros) tratado como gás ideal. Representando 0,1% (máximo) do fluxo utilizado, 200 SCCM. Em todos os tratamentos realizados essa variação pressão foi inferior a 4 mTorr em 10 minutos.

Após o teste, H<sub>2</sub> e Ar (3:1; 75 %:25 %) foram adicionados à câmara até atingir a pressão de 3 Torr, quando a descarga foi aberta. Então, os tempos de pulso foram controlados para aquecer a atmosfera até 300 °C em aproximadamente 1 h. Ao atingir a temperatura mencionada, o tempo de início do processo de limpeza/ativação por *sputtering* foi contabilizado (Tabela 7).

Finalizado o processo de limpeza a atmosfera foi aquecida variando os tempos de pulso até que a temperatura de nitretação fosse atingida em 30 minutos. Para a condição nitretada a 300 °C foi adicionado ao tempo de limpeza/ativação 30 minutos, visando minimizar as diferenças de limpeza/ativação em decorrência do período de aquecimento necessário para as demais condições.

Então o N<sub>2</sub> foi adicionado à câmara de modo que a composição da atmosfera fosse 70% N<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub> e 10% Ar. Todas as nitretações tiveram 4 horas de duração. Ao fim do tratamento, a fonte foi desligada e os fluxos de N<sub>2</sub> e Ar foram interrompidos. Para o resfriamento, a câmara foi evacuada até a pressão de base. A quebra de vácuo foi realizada quando a temperatura era inferior à 50 °C.

A descrição completa dos parâmetros utilizados para a nitretação e limpeza/ativação por *sputtering* estão apresentados na Tabela 7. As atmosferas, temperaturas, tempos de nitretação e geometria de reator são similares aos utilizados por Calabokis (2020) e Lima (2019).

| Parâmetros            | Limpeza por Sputtering      | Nitretação                       |  |  |
|-----------------------|-----------------------------|----------------------------------|--|--|
| Temperatura [°C]      | 300                         | 300   350   400                  |  |  |
| Tensão (V)            | 500                         | 500                              |  |  |
| t <sub>on</sub> (µs)  | 200-250                     | 55-65   77-95   118-155          |  |  |
| t <sub>off</sub> (µs) | 200-250                     | 250                              |  |  |
| Pressão (Torr)        | 3                           | 3                                |  |  |
| Tempo (h)             | 1                           | 4                                |  |  |
| Atmosfera             | 75% H <sub>2</sub> - 25% Ar | 70% N2 - 20% H2 - 10% Ar         |  |  |
| Fluxo (SCCM)          | 150 H <sub>2</sub> – 50 Ar  | $140 \ N_2 - 40 \ H_2 - 20 \ Ar$ |  |  |
|                       | Contos Autorio próprio      |                                  |  |  |

Tabela 7 - Parâmetros de limpeza/ativação por sputtering e nitretação por plasma.

Fonte: Autoria própria.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E RUGOSIDADE

## 3.2.1 Preparação Metalográfica

Para as análises microestruturais da seção transversal das camadas obtidas, as amostras foram seccionadas utilizando máquina de corte Buelher Isomet-4000 equipada com discos diamantados, possibilitando cortes transversais precisos, bem refrigerados e com reduzida deformação (as quais poderiam induzir trincas na camada) quando comparados com método *cut-off* com discos abrasivos convencionais. Após o corte as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool etílico para serem recobertas por cobre com o método de eletrodeposição. A solução utilizada sulfato de cobre à 1 M, aquecida à 60 °C e uma chapa de cobre foi utilizada como contra eletrodo. A diferença de potencial aplicada foi de 3 V e o tempo de tratamento foi de 7 minutos. Essa camada depositada teve por objetivo reduzir o abaulamento da superfície da amostra próximo à interface com a baquelite de embutimento devido à preparação metalográfica. Dessa maneira, proporcionando maior acurácia na avaliação das espessuras de camadas aparentes (reveladas pelo reagente químico utilizado).

Na sequência, as amostras foram embutidas à quente com baquelite de alta dureza, com finalidade similar ao depósito de cobre. Então, as amostras foram lixadas até grão 3000. O polimento foi realizado com pasta de diamante até grão 1 µm e, finalmente, em alumina nanométrica (50 nm).

Para o ataque químico das amostras foi utilizado o reagente água régia, preparado na proporção volumétrica de 1:3:1, de água destilada, ácido clorídrico P.A e ácido nítrico P.A., respectivamente. O ataque foi por imersão com a amostra aquecida por convecção forçada de ar até a temperatura de ~60 °C, monitorada por um termopar próximo à amostra.

## 3.2.2 Microscopia e Técnicas Complementares

As análises por microscopia ótica (MO) foram executadas com o microscópio Olympus BX51M em conjunto com o software de aquisição e tratamentos de imagens Olympus Image Analysis. A microscopia ótica foi utilizada para avaliação da espessura de camada nitretada e intensivamente como análise preliminar ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) para as análises morfológicas das superfícies nitretadas, das superfícies corroídas nos ensaios de corrosão e das pistas de deslizamento sob tribocorrosão.

Para a determinação das espessuras das camadas nitretadas, foram avaliadas três regiões distintas da porção central de uma amostra do tipo P. Em cada região foram realizadas três indicações de espessura de camada formada sobre cada grão precursor, com base no contraste ótico proporcionado pelo reagente químico

utilizado, como evidenciado na Figura 18, e corroborado com a formação característica da dupla camada sobre grãos-γ precursores (DONG, 2010). Logo, a espessura de camada para cada grão precursor foi tomada como a média aritmética de 12 indicações. Os respectivos desvios padrão também são reportados.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss EVO MA15, foi utilizado para análises químicas morfológicas da superfície nitretada e ao longo de sua seção transversal. As pistas de deslizamento dos ensaios de tribocorrosão também foram investigadas quanto à morfologia e também à composição química. O MEV utilizado estava equipado com detectores BSD (de elétrons retroespalhados) e de EDS (para espectrometria por dispersão de energia), os quais possibilitaram análises químicas complementares (qualitativa e semiquantitativa), auxiliando na identificação das fases percussoras ( $\gamma \in \delta$ ) antes e após a nitretação, de óxidos e partículas de desgaste, com base na partição dos elementos Cr, Ni e Mo (conforme seção 2.1.2, p. 32).

## 3.2.3 Microdureza

Ensaios de microdureza foram realizados com o microdurômetro *Shimadzu*, modelo HMV-2, configurado para produzir indentações Vickers. Este equipamento é equipado com uma lente objetiva de 40x e mesa X:Y movida por micrômetros de profundidade digitais, com resolução de 0,001 mm. A carga de ensaio utilizada foi de 25 gf (245 mN) e o tempo de aplicação foi de 15 s.

O microdurômetro possui uma escala micrométrica para a leitura das indentações, com resolução de 0,01 µm com a objetiva de 40x. As indentações foram posicionadas sobre as duas fases precursoras do material, tendo como referência o contraste ótico proporcionado pelo ataque metalográfico na condição NT. Já nas condições nitretadas, a referência foi baseada nas características morfológicas dos grãos (*i.e.* maclas, bandas de deslizamento) e consonância com análises EDS, conforme apresentado na seção de resultados 4.1, p.106.

Ao total foram realizadas 8 indicações para cada morfologia de grão. Para cada série de 8 indicações, a maior e a menor indicação foram excluídas. Dessa forma, os valores de microdureza reportados são a média aritmética de, no mínimo, 6

indicações para cada grão precursor,  $\gamma$  ou  $\delta$ . Para as condições N350 e N400, quatro morfologias distintas puderam ser observadas, onde duas eram correspondentes à  $\gamma$  e duas à  $\delta$ . Logo, o valor de dureza reportado representa a média de 12 indicações para cada fase precursora. As barras ou faixas de erro reportados representam os respectivos desvios padrão. Com essa metodologia foi possível avaliar a microdureza da camada sobre cada fase percussora.

#### 3.2.4 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X em ângulo rasante (DRX-AR) foi utilizada para análise de fases presentes nas camadas nitretadas. Os ensaios foram realizados com auxílio do difratômetro *Shimadzu* XRD-7000. Os ângulos incidentes foram de 2°, 5° e 10°, varredura 20 entre 30 e 95°, velocidade de 1°/min, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. O alvo utilizado foi de cobre com K $\alpha$  de  $\lambda$  = 1,5406 Å.

O volume de interação do material com o feixe incidente, de profundidade, x, responsável por contribuir com uma determinada fração da intensidade total difratada, G<sub>x</sub>, pôde ser estimado pela Equação 2 (CULLITY e STOCK, 2001):

$$x = \frac{-\ln(1 - G_x)}{\mu\left(\frac{1}{\sin(\alpha)} + \frac{1}{\sin(\beta)}\right)}$$
Eq. 2

Onde:

x – profundidade de penetração do feixe de raios-X;

G<sub>x</sub> – fração da intensidade total difratada;

µ - coeficiente de absorção linear;

 $\alpha$  – ângulo do feixe incidente;

 $\beta$  – ângulo do feixe difratado.

O coeficiente de absorção linear ( $\mu$ ) utilizado para estimar as profundidades de penetração foi de 2270 cm<sup>-1</sup>, correspondente a de um AID com composição similar ao S32205, conforme trabalho de Williamson *et al.* (1998). O valor utilizado também está coerente com outros reportados ou utilizados para aços inoxidáveis (SINGH e BADIGER, 2013; MANOVA *et al.*, 2013). São reportados na seção de resultados, os valores máximos de x de acordo com o ângulo incidente e a varredura 20 utilizados.

## 3.2.5 Rugosidade e Reconstrução Topográfica

A topografia e a rugosidade das superfícies pré e pós-nitretação foram avaliadas utilizando o interferômetro ótico confocal Talysurf CCI Lite da Taylor Hobson com resolução vertical máxima subnanométrica (0,01 nm) e lateral (x,y) entre 0,4 e 0,6  $\mu$ m. Para as análises foi utilizada a lente objetiva de 50x. Nessa configuração, foi possível realizar a avaliação da rugosidade e a reconstrução tridimensional de superfícies com dimensões (x, y) de 0,3 x 0,3 mm. Ao total, três indicações em três amostras distintas foram realizadas.

Para as análises e reconstruções foi utilizado o software *Mountainsmap* (®), onde foi realizado o seguinte tratamento de dados: nivelamento da superfície, para corrigir variações de planicidade; preenchimento de pontos não medidos com base na média dos valores dos pontos vizinhos; aplicação do filtro *thresholding*, onde foram desprezadas as asperezas mais elevadas e vales mais profundos cuja frequência de ocorrência seja pequena, caracterizando possíveis pontos anormais (ruídos) decorrentes da técnica de medida; remoção da ondulação através do filtro Gaussiano com *cutoff* de 250 µm, proporcionando a separação entre ondulação e rugosidade.

Os parâmetros de amplitude avaliados foram: rugosidade média aritmética (Sa) e quadrática (Sq), maior altura (Sz), maior altura de pico (Sp), *Skewness* (Ssk) e *Kurtosis* (Sku). Com estes parâmetros associados às reconstruções tridimensionais foi possível investigar a influência da temperatura de nitretação por plasma na distribuição das asperezas sobre as superfícies.

## 3.3 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO SOB TRIBOCORROSÃO

Para os ensaios de tribocorrosão utilizou-se o contato esfera contra plano em movimento deslizante do tipo recíproco (*reciprocating*). A metodologia adotada foi baseada na proposta da norma UNE 112086 (2016), no protocolo proposto por Diomidis *et al.* (2009), e nos trabalhos de Landolt *et al.* (2001), Ponthiaux *et al.* (2004), Mischler (2008) e Diomidis *et al.* (2010). Nestes trabalhos considera-se a natureza passiva dos aços inoxidáveis (redução das taxas de corrosão com o tempo de exposição após eventual dano à superfície), permitindo avaliar a tribocorrosão de

maneira qualitativa e quantitativa sem a necessidade de polarizar o eletrodo de trabalho.

Foram executados dois ensaios, um **contínuo** e outro **intermitente**, os quais diferem entre si pelo tempo entre dois contatos sucessivos do contracorpo num mesmo ponto da pista de deslizamento, chamado de tempo de latência ( $T_{lat}$ ). O primeiro ensaio, **contínuo**, assume-se que a pista de deslizamento permanece quimicamente ativa (dissolução acelerada), de modo que  $T_{lat}$  deve muito inferior ao tempo que superfície leva para entrar em equilíbrio com a solução ( $T_{reac}^3$ ). No segundo ensaio, **Intermitente**,  $T_{lat}$  é maior, de modo que a pista de deslizamento possa adquirir um estado eletroquímico mais próximo do estado passivo. Para isso, após percorrer o mesmo comprimento de pista com a mesma velocidade do ensaio contínuo, o contracorpo permanece parado por um período ( $T_{off}^4$ ), antes de iniciar um novo deslizamento.

O tempo de latência para o caso **contínuo** (T<sub>lat-c</sub>) pode ser calculado por:

$$T_{lat-c} = \frac{T_{reac}}{10.000}$$
 Eq. 3

Para o caso intermitente (Tlat-i) é dado por:

$$T_{lat-i} = \frac{T_{reac}}{1.000}$$
 Eq. 4

Da definição de T<sub>lat</sub>, determina-se o tempo necessário para o contracorpo percorrer um comprimento da pista de deslizamento (um *stroke*) no caso **contínuo**. Logo o tempo de um *stroke* (T<sub>str</sub>) para caso **contínuo** é dado pela Eq. 5:

$$T_{str-c} = T_{lat-c}$$
 Eq. 5

Para o caso **intermitente**,  $T_{str}$  é mantido idêntico ao calculado para o **contínuo**. Contudo, o contracorpo permanece parado pelo período  $T_{off}$ , o qual é obtido pela equação:

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Tempo reacional (T<sub>reac</sub>): tempo necessário para atingir um potencial estável entre o eletrólito e a superfície do eletrodo de trabalho (amostra) (UNE 112086). Foi considerado neste trabalho que um potencial estável é obtido com o tempo mínimo de uma hora e quando a variação  $\Delta V/\Delta t$  < 1 mV/min para um intervalo amostral ( $\Delta t$ ) de 5 minutos.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> O movimento do contracorpo no ensaio intermitente pode ser descrito com a sequência: avança – para – recua – para.

$$T_{lat-i} = T_{str} + T_{off}$$
 Eq. 6

Com estes tempos, foi possível determinar a cinemática do movimento do contra-corpo.

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados em uma célula eletroquímica projetada pelo laboratório de corrosão (LabCorr) da UTFPR para ser implementada no tribômetro universal CETR, modelo UMT Multi-Specimen Test System. Um desenho esquemático da célula utilizada é apresentado na Figura 21.

Figura 21 – Desenho esquemático da célula de tribocorrosão desenvolvida pelo LabCorr da UTFPR





A esfera de nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) foi selecionada por ter baixa condutividade elétrica, ser inerte ao eletrólito utilizado e devido sua elevada dureza. Possibilitando, desta forma, desconsiderar a formação de um par galvânico esfera/amostra, a corrosão e o desgaste pronunciado da esfera. As esferas utilizadas possuíam 10 mm de diâmetro, dureza de 1731 ± 34 HV 0,5 (valor médio e desvio padrão relativos a oito indicações) e rugosidade média (Sa)  $0,34 \pm 0,02$  nm (valor médio e desvio padrão relativos a três indicações) e, segundo fornecedor, acabamento grade 10 (ISO 3290-2). Análises MEV e de microanálise EDS, indicaram que a microestrutura das esferas utilizadas era composta por uma matriz rica em N e Si, 53 %Si p., com

teores de oxigênio próximos a 6 %p., Al a 2,5 % p. e também com a presença de Ti. Em meio a matriz, foi possível identificar uma segunda fase dispersa rica em Ti, com teores de até 40 %p, identificados como nitretos de titânio.

A fita para galvanoplastia (3M) possui a função de vedação da célula e evitar a formação de fresta na periferia da área de exposição (A<sub>0</sub>=1,12 cm<sup>2</sup>) em condições de potencial de circuito aberto. O contato elétrico entre a amostra e o potenciostato foi garantido pela chapa de cobre pressionada contra a amostra, conforme Figura 21.

A força normal de 2 N e o diâmetro da esfera de 10 mm foram selecionados de forma a evitar o escoamento do substrato. Para isto, foi considerado a aproximação da tensão máxima cisalhante ( $T_{max}$ ) segundo as equações de Hertz para o contato estático (o cálculo é detalhado no Apêndice A). Para as condições mencionadas, e desconsiderando a existência da camada nitretada, a tensão Hertziana ( $P_{Hz}$ ) é 0,65 GPa e  $T_{max}$  é de 200 MPa, localizada à 18 µm da superfície. Aplicando o critério de falha de Von Misses (Apêndice A), essa tensão não deve promover o escoamento do AID utilizado (550 MPa, conforme Tabela 2).

O encruamento promovido pela deformação plástica do substrato pode prover suporte mecânico diferenciado às camadas nitretadas em função de sua espessura, interferindo nos resultados de tribocorrosão, conforme foi observado dos resultados de Li *et al*. (2018) e *Li et al*. (2014) (seção 2.3.2, p.68) e por isso foi considerado indesejável. O protocolo de Diomidis *et al*. (2009) e a norma UNE 112086 (2016) também sugerem que o escoamento do material seja evitado, entretanto, o critério sugerido é excessivamente conservador:  $P_{Hz} < 50\%$  da tensão de escoamento.

Os ensaios foram conduzidos em meio aquoso de NaCl 0,5 M (~3 %p.), preparado com água ultra pura do tipo 1 (Resistividade: 18  $\Omega$ /cm) e sal de alta pureza (99,83 %p.). A solução utilizada era naturalmente aerada, com descanso mínimo de 24 h após a preparação, e estava à temperatura ambiente (23 ± 3 °C).

As técnicas utilizadas para caracterizar o comportamento eletroquímico das superfícies estudadas, com e sem deslizamento, foram: Potencial de circuito aberto (OCP) e Resistência à Polarização Linear (RPL). Para a execução destas técnicas foi utilizado o potenciostato portátil EmStat 3<sup>+</sup> da marca *PalmSens*, o qual é operado por meio do software *PSTrace v.5.5* ®. A configuração de célula utilizada é

composta por três eletrodos: eletrodo de referência (ER) Ag/AgCl saturado em KCl (Ag/AgCl sat.); eletrodo de trabalho (amostra); e contra eletrodo de grafite (CE). Um tubo de Luggin foi utilizado para aproximar ER da pista de deslizamento a uma distância de ~10 mm. Neste trabalho, os potenciais são reportados em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE), utilizando a diferença de potencial medida entre ambos os eletrodos, Ag/AgCl sat. (+200 mV vs NHE).

Em ambos os ensaios de tribocorrosão a técnica de OCP foi empregada para monitorar o potencial desde o início da imersão até o final do ensaio. Os únicos momentos de interrupção da técnica foram no decorrer dos ensaios RPL. Além das técnicas eletroquímicas, o coeficiente de atrito (COF) foi monitorado simultaneamente nos momentos em que havia deslizamento.

A partir dos resultados de OCP para a imersão inicial, sem deslizamento, foi determinado o T<sub>reac</sub>, onde o potencial foi considerável estável. O seguinte critério de estabilidade foi adotado: tempo mínimo de 1 hora e variação média  $\Delta V/\Delta t < 1 \text{ mV/s}$  (UNE 112086, 2016) dentro de um intervalo amostral  $\Delta t = 5$  minutos. Para esse intervalo, o potencial deve permanecer dentro de uma faixa de ± 5 mV. Todas as condições de estudo atenderam ao critério utilizado em tempos próximos a 1 hora.

A técnica de RPL foi empregada para determinar a resistência à polarização sem deslizamento (Rp) e com deslizamento (Rps) ao longo do ensaio **contínuo**. Uma vez que as flutuações características do potencial de circuito aberto sob deslizamento intermitente dificultam a determinação da resistência à polarização. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s e faixa de varredura foi de ± 30 mV em relação ao potencial de circuito aberto imediatamente anterior ao início da técnica (E<sub>ocp</sub>, sem deslizamento, ou E<sup>s</sup> <sub>ocp</sub>, com deslizamento). De acordo com o momento de execução da técnica RPL, os ensaios foram identificados como: RPL0, sem deslizamento; RPL1, 1° ensaio sob deslizamento; RPL2, 2° ensaio sob deslizamento; e assim por diante até o ensaio RPL5.

Fluxogramas com a exata sequência das etapas, de monitoramento do OCP, COF e execução de varreduras RPL que compõem cada ensaio de tribocorrosão são apresentados na Figura 22.

a) Executar RPL1 Ensaio Contínuo 5 min. de Saída: ± 30mV vs E<sup>s</sup><sub>ocp</sub> Rps1 Deslizamento 1 mV/s f Executar RPL2 OCP - Sem deslizamento 5 min. de Saída: ± 30mV vs E<sup>s</sup><sub>ocp</sub> 1h mín. Deslizamento Rps2 1 mV/s -Não-¥ Início da Saída: 2ª Série de deslizamentos E<sup>s</sup>ocp ¥ N° de ciclos: 5600 COF  $\Delta V/\Delta t \leq 1 mV/min.$ **Executar RPL5** Saída: ± 30mV vs E<sup>s</sup><sub>ocp</sub> Δt = 5 min. Rps5 1 mV/s 1° Período de Recuperação OCP - Sem deslizamento Aguardar fim da 10 min. Sim 2° Série de deslizamentos ٦ Registrar Saída: 1ª Série de deslizamentos E<sup>s</sup>ocp E<sub>ocp</sub> e T<sub>read</sub> N° de ciclos: 400 OCP – Sem deslizamento COF ¥ 10 min. Calcular Manter  $T_{str} = T_{reac} / 10.000$ monitoramento  $f = 1 / (2 T_{str})$ Desmontar célula OCP Executar RPLO Banho ultrassônico: OCP - Sem deslizamento ± 30mV vs E<sub>ocp</sub> em água destilada por 5 min. 2 min. 1 mV/s em álcool etílico por 5 min. ¥ Saída: Secar e Armazernar Rp Amostras ..... b) Ensaio Intermitente 1° Período de Recuperação **OCP** - Sem deslizamento 10 min. OCP - Sem deslizamento Saída: 1h mín. 1ª Série de deslizamentos 2ª Série de deslizamentos  $E^{s}_{ocp}$ N° de ciclos: 400 N° de ciclos: 5600 COF -Não-Manter OCP – Sem deslizamento monitoramento 10 min. OCP  $\Delta V/\Delta t \leq 1 mV/min.$ Δt = 5 min. Desmontar célula OCP - Sem deslizamento 2 min. Banho ultrassônico: Sim em água destilada por 5 min. Calcular em álcool etílico por 5 min. Registrar  $T_{str} = T_{reac} / 10.000$ E<sub>ocp</sub> e T<sub>read</sub>  $T_{lat} = T_{reac}/1.000$ Secar e Armazernar  $T_{off} = T_{lat} - T_{str}$ Amostras Legenda: T<sub>str</sub> – Tempo de 1 Stroke T<sub>reac</sub> – Tempo reacional OCP – Potencial de circuito aberto f - frequência do movimento recíproco E<sub>ocp</sub> – Potencial de circuito aberto do Rp - Resistência à polarização eletrodo de trabalho • RPL – Resistência à Polarização Linear

Figura 22 – Fluxogramas para ensaios de tribocorrosão. (a) ensaio contínuo e (b) ensaio intermitente.

Fonte: Autoria própria.

.

COF - Coeficiente de atrito

Rps - Resistência à polarização sob deslizamento.

E<sup>s</sup><sub>ocp</sub> – Potencial de circuito aberto sob

deslizamento do eletrodo de trabalho

Para a interpretação dos resultados de resistência à polarização sob deslizamento (Rps), foi considerado que a resistência avaliada teria a contribuição da resistência à polarização associada a área sob deslizamento (R<sub>act</sub>), chamada de área ativa (A<sub>act</sub>), e outra resistência (R<sub>pass</sub>) associada à área passiva da vizinhança (A<sub>pass</sub>). Logo, Rps pode ser interpretada como uma associação em paralelo da resistência da pista de deslizamento (R<sub>act</sub>) e da área fora da pista (R<sub>pass</sub>) de forma similar ao proposto na literatura para a técnica de EIS (PONTHIAUX *et al.*, 2004; DIOMIDIS *et al.*, 2009; UNE 112086, 2016), conforme representa o esquema da Figura 23. Entretanto, como a técnica RPL não abrange o domínio da frequência como na EIS, as contribuições do efeito capacitivo da dupla camada, modelada pelo elemento CPE no circuito de Randles, e a contribuição da resistência da solução (Rs) não foram determinadas. Devido ao meio salino utilizado apresentar alta condutividade, é razoável desprezar a contribuição da resistência da solução.

Figura 23 – Representação das áreas formadas durante o ensaio de tribocorrosão contínuo: área de exposição total (A<sub>o</sub>), área passiva (A<sub>pass</sub>) e área ativa (A<sub>act</sub>). E representação do circuito equivalente utilizado para a interpretação da resistência à polarização sob deslizamento (Rps) mensurada pela técnica RPL.



Fonte: Autoria própria.

As amostras destinadas aos ensaios de tribocorrosão foram armazenadas em dessecador com sílica até o momento de ensaio. O período entre a nitretação e a imersão, ou entre o polimento e a imersão (amostra sem tratamento) foi de no mínimo três semanas. Previamente à imersão no eletrólito, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool etílico durante 10 minutos, posteriormente

#### Capítulo 3 Materiais e Métodos

em água destilada por mais 10 minutos e então foram secas por convecção forçada de ar aquecido.

O pH do eletrólito foi aferido com o pHmetro Gehaka PG2000 antes e após os ensaios de tribocorrosão. Não foi possível detectar variações significativas de pH, permanecendo em valores entre 6,4 e 7 pH. Além do pH, a variação da temperatura do eletrólito também foi monitorada através de um termopar tipo K (diâmetro 1,7 mm) cuja porção submergida foi recoberta por várias camadas de laquê metalográfico da marca Stuers de forma a tornar desprezível a dissolução de íons metálicos de sua haste. As variações detectadas foram inferiores a 0,5 °C.

Após os ensaios, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com água destilada por 10 minutos, posteriormente em álcool por mais 10 minutos e então, secas por convecção forçada de ar aquecido. As amostras permaneceram armazenadas em dessecador até o momento das análises das pistas de deslizamento.

Ao mínimo, três repetições de cada condição estudada foram executadas por ensaio. As curvas de OCP e COF mais representativas das três repetições foram apresentadas na seção de resultados. Já para os resultados de Rp e Rps, a média aritmética de três ou quatro ensaios foram reportados com os respectivos desvios padrão.

3.3.1 Processamento de Dados: Coeficiente de Atrito (COF)

A interpretação dos resultados de coeficiente de atrito (COF) em ensaios tribológicos com movimento recíproco requer conhecimento sobre a forma como eles estão apresentados e quais os processamentos aplicados aos dados brutos extraídos diretamente do equipamento utilizado. Por isso, serão descritos os métodos empregados para obter as curvas de COF apresentadas neste trabalho.

Os principais parâmetros extraídos e utilizados no processamento de dados foram: a posição do contracorpo (mm) na pista de deslizamento (comprimento, 4 mm), tempo (s) e COF (adimensional). A Figura 24(a) apresenta os parâmetros brutos de dois *strokes* plotados em função do tempo. Verifica-se que quando o contracorpo alcança as extremidades da pista de deslizamento (4 e 0 mm) o COF tende a zero e depois retoma à um valor mediano, o que está associado à reversão

do sentido de movimento do contracorpo. Logo, os valores de COF nestas regiões não representam a resistência ao deslizamento na maior porção da pista sob análise e, portanto, foram desprezados dos resultados analisados. Para isso, adotou-se o seguinte critério: excluir valores de COF correspondentes às posições do contracorpo nos intervalos  $0,0 \le x \le 0,2$  mm e  $3,8 \le x \le 4,0$  mm. As linhas tracejadas e as áreas hachuradas na Figura 24(a) representam a aplicação do critério aos dados brutos. Os pontos de COF dentro das áreas hachuradas, foram excluídos.







Após a remoção dos pontos de COF segundo o critério adotado, foi realizada uma suavização de dados utilizando método de média móvel simples, de 15 pontos. Na Figura 24(b) são apresentados os valores de COF após todo processamento de dados aplicado. Verifica-se da Figura 24(b) que o valor e tendências do COF não foram significativamente alterados, embora muito das variações ao longo da pista de deslizamento tenham sido atenuadas. Vale ressaltar que a resolução de aquisição do COF, um ponto a cada 0,01 s, possibilitou obter ~36 pontos para apenas um comprimento de pista. Número 2,4 vezes superior ao número de pontos utilizados no método de suavização empregado.

## 3.3.2 Análises das Pistas de Deslizamento

As pistas de deslizamento formadas, com comprimento de 4 mm (programado no tribômetro), foram avaliadas por interferometria ótica com o uso do interferômetro descrito na seção 3.2.5, p.87. As pistas foram varridas ao longo do comprimento com a lente de 20 x, possibilitando uma reconstrução 3D da pista de deslizamento e próxima, dimensões aproximadas vizinhança com de 0,8 mm x 6 mm. А determinação do volume perdido sob tribocorrosão (Wtr) foi realizada por meio de recurso do software Mountainsmap ®, onde apenas as operações de nivelamento, preenchimento dos pontos não mensurados e de filtro thresholding foram aplicados à superfície avaliada. O método de cálculo do volume adotado foi o Least Squares Plane (ou plano dos mínimos quadrados), no qual o volume calculado está compreendido entre a pista de deslizamento, delimitada pelo operador através de n pontos, e o plano que minimiza as diferenças dos pontos não compreendidos pelo contorno da pista.

Para determinadas condições de estudo e ensaio de tribocorrosão, o volume perdido foi pequeno suficiente para ser comparável a uma variação de rugosidade. Por isso, para todas as pistas analisadas, o volume mensurado foi comparado ao avaliado em uma região não desgastada da respectiva amostra. Essa região não desgastada era paralela à pista de deslizamento e possuía mesma área e contorno da respectiva pista, constituindo uma superfície de referência. A diferença entre o volume mensurado para a pista de deslizamento e aquele para superfície referência foi computado como volume desgastado sob tribocorrosão. Com essa metodologia, foi possível diferenciar o volume perdido nas pistas de deslizamento daquele necessário para preenchimento dos vales da topografia.

Com os recursos do software utilizado, também foi possível obter a área projetada da pista de deslizamento (Atr) com base no contorno delimitado pelo operador durante a avaliação do volume perdido. É importante mencionar que a área projetada pode divergir da área real sob dano mecânico e corrosivo em situações onde a rugosidade da superfície é comparável ao dano causado.

Os volumes perdidos (Wtr) reportados são a média de três cálculos de volume obtidos a partir de três contornos distintos. Dessa, as áreas de deslizamento (Atr)

também foram tomadas como a média de três indicações. Os respectivos desvios padrão também são reportados.

## 3.3.3 Quantificação das Contribuições Mecânicas e Eletroquímicas na Perda de Material sob Tribocorrosão

O volume de material perdido na pista de deslizamento por tribocorrosão (W<sub>tr</sub>) pode ser equacionado por (UNE 112086, 2016; DIOMIDIS *et al*, 2009):

$$W_{tr} = W_{act}^c + W_{act}^m + W_{repass}^c + W_{repass}^m$$
 Eq. 7

Onde:

Wtr é a perda de material total da pista de deslizamento por tribocorrosão;
W<sup>c</sup><sub>act</sub> é a perda de material por corrosão da região ativa da pista de deslizamento;
W<sup>m</sup><sub>act</sub> é a perda de material devido ao desgaste da região ativa da pista de deslizamento;
W<sup>c</sup><sub>repass</sub> é a perda de material por corrosão da região repassivada da pista de deslizamento;
W<sup>m</sup><sub>repass</sub> é a perda de material por desgaste da região repassivada da pista de deslizamento.

O conceito de região ativa, ou área ativa (A<sub>act</sub>), pode ser entendido como a porção de material da pista de deslizamento que apresenta taxas de corrosão muito superiores àquelas correspondentes a um estado passivo<sup>5</sup>. Por exemplo, pode-se considerar a porção do material recém danificada pelo contra-corpo. Já a área repassivada (A<sub>repass</sub>), ou região repassivada, é aquela cujas taxas de corrosão são comparáveis às de um estado passivo. Para o AID sem tratamento, elas correspondem à porção não recoberta pelo filme passivo protetor (óxido de cromo) e a recoberta pelo filme protetor, respectivamente.

Ao variar o tempo de latência entre os ensaios **contínuo** e **intermitente**, também é variada a relação entre a área repassivada e a área da pista de deslizamento (A<sub>repass</sub>/ A<sub>tr</sub>). Segundo hipótese proposta por Diomidis *et al.* (2009), essa relação é diretamente proporcional à razão entre os tempos de latência e reacional. De forma que:

$$\frac{A_{repass}}{A_{tr}} = \frac{T_{lat}}{T_{reac}}$$
 Eq. 8

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> **Passivo:** estado que a superfície adquiri sob ação de uma força motriz anódica, como o potencial aplicado, no qual as densidades de correntes mensuradas não representem taxas de corrosão superiores a 0,025 mm/ano para o material avaliado (KELLY *et al.*, 2002; SHREIR *et al.*, 1993). Posto desta forma, não necessariamente deva ser formada uma película óxida protetora, como o caso do alumínio e aços inoxidáveis (sem tratamento de superfície), para caracterizar um estado passivo.

Da premissa que no ensaio **contínuo** não há tempo para repassivação (já que A<sub>repass</sub>/A<sub>tr</sub> = 0,0001) a Eq. 7 é reduzida à:

$$W_{tr} = W_{act}^c + W_{act}^m$$
 Eq. 9

Onde o primeiro termo, W<sub>tr</sub>, foi obtido conforme seção 3.3.2 (p.96). Já W<sup>c</sup><sub>act</sub> pode ser calculado com base nas Leis de Faraday para reações eletroquímicas (KELLY *et al.*, 2002):

$$W_{act}^{c} = i_{act} A_{act} \frac{C_f}{F\rho} N T_{lat-c}$$
 Eq. 10

Onde:

$$\begin{split} &i_{act} - \text{densidade de corrente de corrosão na área ativa da pista de deslizamento;} \\ &C_f - \acute{e} \ o \ peso \ equivalente \ conforme \ a \ norma \ G102-89 \ (2015); \\ &F - \acute{e} \ a \ constante \ de \ Faraday - 96 \ 485 \ C/mol; \\ &\rho - \acute{e} \ a \ densidade \ da \ liga, no \ presente \ trabalho \ \rho=7,8 \ g/cm^3 \ (SANDVIK, \ 2019); \\ &N - número \ de \ ciclos. \end{split}$$

O peso equivalente C<sub>f</sub> calculado para o AID UNS S32750 é de 24,45 g.mol<sup>-1</sup>, conforme a norma G102-89 (2015) e utilizando os resultados da Tabela 6. C<sub>f</sub> foi mantido constante para todas as condições já que só leva em consideração espécies que oxidam e que contribuem para o aumento da corrente anódica (KELLY *et al.*, 2002).

A corrente de corrosão ativa (iact) pode ser obtida através de:

$$i_{act} = \frac{B}{r_{act}}$$
 Eq. 11

Onde:

B - é a constante de Stern-Geary a qual depende da natureza do material e do meio avaliado.
r<sub>act</sub> - é a resistência à polarização específica da área ativa, a qual pode será determinada a partir dos resultados de RPL por R<sub>act</sub> (conforme Figura 23).

A constante B pode ser obtida através das constantes de Tafel pela equação:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 \left(\beta_a + \beta_c\right)}$$
 Eq. 12

Onde:

 $\beta_a \in \beta_c - s$ ão respectivamente as inclinações das curvas de polarização na região de Tafel para a reação anódica e catódica, quando plotadas em escala logarítmica de base 10.

No presente trabalho,  $\beta_c$  foi adotado como 0,12 V/dec conforme reportado por Shinagawa *et al.* (2015). Os autores realizaram uma ampla discussão e revisão acerca das inclinações de Tafel em soluções aquosas envolvendo as reações catódicas associadas aos gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, presentes no eletrólito utilizado nesse estudo.  $\beta_a$  foi adotado com o valor de 0,14 V/dec de acordo com os vários trabalhos publicados na literatura para o AID em meio de NaCl (0,5 M ou 3 %p., e 0,6 M ou 3,5 %p.) e em água do mar artificial: 0,138 V/dec, S32205 (GERALD *et al.*, 2020); 0,1 V/dec, S32750 (SUN *et al.*, 2018); entre 0,143 a 0,152V/dec, S32205 (SHERIF *et al.*, 2009). Resultando em uma constante B de 28 mV. Zhao *et al.* (2017) reportou valores de B entre 23 e 26 mV para o AID UNS S32205 em solução estéril de água do mar artificial a 37 °C. Dessa forma, o valor adotado é coerente.

Determinado o valor de W<sup>c</sup><sub>act</sub>, utilizando a Eq. 10, e mensurado W<sub>tr</sub> é possível obter W<sup>m</sup><sub>act</sub> através da Eq. 9. Assim a quantificação para o ensaio **contínuo** estará completa.

Para o ensaio **intermitente**, ensaios RPL não foram aplicados devido à instabilidade do potencial do eletrodo (sob deslizamento / em T<sub>off</sub>). Por isso a 1<sup>a</sup> parcela da Eq. 7, W<sup>c</sup><sub>act</sub>, é calculada segundo a Eq. 13 (DIOMIDIS *et al.*, 2010; UNE 112086, 2016):

$$W_{act-i}^{c} = W_{act-c}^{c} \left(\frac{T_{lat-i}}{T_{lat-c}}\right)^{(1-p)} \frac{A_{act-i}}{A_{act-c}}$$
Eq. 13

Onde:

Os - sufixos **i** e **c** correspondem aos valores dos ensaios intermitente e contínuo, respectivamente; **p** - é um expoente empírico que pode variar entre 0 e 1 e caracteriza a redução da corrente de corrosão com o tempo após a superfície sofrer um dano mecânico.

O coeficiente p dependente da agressividade do meio, quanto menor p maior é a agressividade (BENEA *et al.*, 2004) e sua determinação é empírica. Benea *et al.* (2004) determinaram que expoente para a liga *Stellite* 6 em meio de 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> seria 0,3. Para sua determinação foram conduzidos ensaios de tribocorrosão utilizando três tempos de latência diferentes (0,5, 20 e 200 s). Ford e Andresen (1987) e Ford (1992) *apud* Lemaire e Calvar (2001), reportaram que o valor de p ficaria entre 0,5 e 0,7 para um aço 304 L imerso em água pressurizada primária (utilizadas para arrefecimento de reatores nucleares, e com baixo teor de sais),

independente do pH ou da condutividade. Segundo resultados de Lemair e Calvar (2001) para a liga *Stellite* 6 em água primária pressurizada o expoente mais adequado para os dados experimentais foi 0,65. Na escassez de resultados para p em meio de NaCl, e com base nos valores reportados na literatura, foi adotado o valor de 0,65.

Prosseguindo com os cálculos de quantificação, a segunda parcela da Eq. 7 (W<sup>m</sup><sub>act</sub>) para o ensaio **intermitente** pode ser obtida por:

$$W_{act-i}^{m} = W_{act-c}^{m} \frac{A_{act-i}}{A_{act-c}}$$
 Eq. 14

A Eq. 14 implica que a resistência ao desgaste mecânico das áreas ativas não depende do tempo de latência. O que é razoável, pois por definição área ativa não está em um estado passivo ou recoberta por um filme protetor (seja sua natureza eletroquímica ou tribológica).

A terceira parcela de perda da Eq. 7, W<sup>c</sup><sub>repass</sub>, de natureza corrosiva, é determinada de forma análoga ao caso contínuo visto na Eq. 10:

$$W_{repass-i}^{c} = i_{pass} A_{repass} \frac{C_{f}}{F\rho} NT_{lat-i}$$
 Eq. 15

Onde:

Wcrepass-i –é a perda de material por corrosão da porção do material em estado repassivado;ipass –é a densidade de corrente passiva;Arepass –é a área repassivada, dada pela Eq. 8;

A corrente de passivação (i<sub>pass</sub>) foi calculada analogamente à Eq. 11 e Eq. 12. Contudo a resistência à polarização específica utilizada foi aquela para o material em um estado passivo (Rp/rp, Figura 23), sem danos mecânicos. Assim, considerase que a porção da pista repassivada adquire estado similar à superfície não danificada, hipótese assumida nesta metodologia e também nos trabalhos de Diomidis *et al.* (2009), Diomidis *et al.* (2010) e na norma UNE 112086 (2016).

A última parcela para a completa quantificação do ensaio intermitente, W<sup>m</sup><sub>repass</sub>, a qual representa a perda de material da pista de deslizamento que se encontra num

estado passivo (repassivado) posterior ao dano mecânico. Esta parcela é calculada da Eq. 7, isolando o termo W<sup>m</sup><sub>repass</sub>, logo:

$$W_{repass}^{m} = W_{tr} - \left(W_{act}^{c} + W_{act}^{m} + W_{repass}^{c}\right)$$
 Eq. 16

Um detalhe importante do termo W<sup>m</sup><sub>repass</sub> é que ele engloba toda a perda de material por desgaste mecânico da porção repassivada. Ou seja, para um estado passivo onde há a formação de um filme protetor, W<sup>m</sup><sub>repass</sub> representa a perda do filme e também da porção de material abaixo do filme (DIOMIDIS *et al.*, 2009; UNE 112086, 2016). Assim pode-se inferir a partir desse termo se o estado passivo do material avaliado pode oferecer alguma proteção ao desgaste mecânico.

Para a obtenção das parcelas de perda por tribocorrosão a partir das equações 8, 10, 13, 14 e 15, foi considerada a variação da pista de deslizamento em função do número de ciclos. Embora se reconheça que essa variação não seja linear, em função da curvatura esférica do contracorpo, foi adotado o cálculo proposto por Diomidis *et al*. (2010) e também utilizado por Souza (2020), onde a área média de pista (A<sub>tr</sub>\*) é dada por:

$$A_{tr}^* = \frac{1}{2} (A_{tr} - A_{trmin})$$
 Eq. 17

Onde Atr é a área da pista ao final do ensaio de tribocorrosão e Atrmin é a área mínima de pista obtida no primeiro deslizamento. Para determinar Atrmin, calcula-se o diâmetro da área do contato estático Hertziano (etrmin), conforme Eq. 18, e multiplica-se pelo comprimento da pista (4 mm).

$$e_{trmin} = 2\left(\frac{3F_nR}{4E}\right)^{1/3}$$
 Eq. 18

Onde  $F_n$  é a força normal, R é o raio de contato (no presente trabalho, R é igual ao raio da esfera), e  $E_r$  é o módulo elástico reduzido dado pela Eq. 19.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - v_1^2}{E_1} + \frac{1 - v_2^2}{E_2}$$
 Eq. 19

Onde E<sub>1</sub>,  $v_1$ , e E<sub>2</sub>,  $v_2$ , são, respectivamente, o módulo elástico e o coeficiente de *Poisson* dos materiais em contato. Para a esfera, E foi adotado como 300 GPa e v como 0,25 (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2000). Para todas as condições analisadas, E foi adotado como 200 GPa (SANDVIK, 2018), valor do material sem tratamento, e v de 0,3. Dessa forma, A<sub>trmin</sub> foi calculado em 0,0031 cm<sup>2</sup>.

3.3.4 Apresentação da Quantificação de Perdas por Tribocorrosão

A perda de volume total das pistas de deslizamento foram plotadas em forma de gráficos de barras, em função da condição de tratamento da superfície e do tipo de ensaio. As parcelas de contribuição mecânica ou de corrosão para a perda total de volume da pista de deslizamento foram tabuladas.

Dois fatores adimensionais complementaram as discussões acerca das quantificações: o fator K<sub>c</sub> e o fator K<sub>m</sub>.

O fator K<sub>c</sub>, expressa a relevância da contribuição da corrosão para a perda por tribocorrosão (DIOMIDIS *et al.*, 2009). Esse fator é determinado por:

$$K_c = \frac{W_{act}^c + W_{repass}^c}{W_{act}^m + W_{repass}^m}$$
 Eq. 20

Verifica-se da Eq. 20 que:

- Se K<sub>c</sub> > 1, a corrosão é o fenômeno predominante na perda de material sob tribocorrosão;
- Se K<sub>c</sub> < 1, o desgaste mecânico é o fenômeno predominante na perda de material sob tribocorrosão;
- Se K<sub>c</sub> <<1, a resistência à corrosão do material pouco influencia para o desempenho da superfície sob tribocorrosão.

Já o fator K<sub>m</sub> indica o efeito da formação do filme passivo na perda de material por dano mecânico, uma vez que o fator correlaciona as perdas específicas (w, minúsculo) devido à ação mecânica na área ativa e repassivada (DIOMIDIS *et al.*, 2010):

$$K_m = \frac{w_{act}^m}{w_{repass}^m}$$
 Eq. 21

Onde as perdas específicas, neste trabalho, foram calculadas de acordo com a seguinte equação: (DIOMIDIS *et al.*, 2010)

$$w_n^j = \frac{W_n^j}{A_n^j}$$
 Eq. 22

Onde o índice j é igual à "c" ou "m" e o índice n é igual à "act" ou "repass". Sendo A<sup>j</sup>n calculado com base na área de pista média (A\*<sub>tr</sub>).

De acordo com a Eq. 22,  $K_m > 1$  pode indicar a existência de um filme passivo protetor capaz de conferir maior resistência ao desgaste mecânico. No caso de haver a formação de filme pouco resistente (ex. óxido poroso), este aumenta a taxa de desgaste de material, então  $K_m < 1$ . Se  $K_m$  for a unidade, ou a formação do filme não afeta a resistência ao dano mecânico, ou simplesmente não há formação de filme algum (DIOMIDIS *et al.*, 2009).

## 3.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

Ensaios de polarização cíclica foram realizados com os mesmos equipamentos, eletrodos e solução dos ensaios de tribocorrosão, porém célula de corrosão foi diferente. Os procedimentos de limpeza e secagem de amostras também foram repetidos. As amostras foram imersas no meio corrosivo pelo período mínimo de uma hora até que fosse alcançado o equilíbrio e o potencial de circuito aberto (E<sub>ocp</sub>) foi monitorado. Após o equilíbrio, foi iniciada a varredura de potenciais com velocidade de 1 mV/s, partindo de -250 mV *versus* E<sub>ocp</sub> até atingir uma densidade de corrente igual à 5 mA/cm<sup>2</sup> (G61-86, 2014). Então, o sentido de varredura foi revertido, voltando ao potencial de início ou até o E<sub>corr</sub> da superfície já corroída. No mínimo, três ensaios para cada condição estudada foram repetidos, sendo que a curva mais representativa de cada condição é apresentada nos resultados deste trabalho.

Para os ensaios de polarização cíclica foi utilizada uma célula de corrosão projetada para evitar a formação de frestas na periferia da área de exposição, decorrente da estagnação do eletrólito. Para isso, utilizou-se um sistema de bombeamento de água ultra pura tipo 1 (condutividade de 18 Ω/cm) nesta região. A corrosão por frestas pode alterar os resultados dos ensaios de polarização, pois é um ataque localizado com elevada taxa de dissolução (SHREIR *et al.*, 1993). Desta forma, uma vez nucleada a fresta (área anódica), é estabelecido um par galvânico com o restante da região de exposição (área catódica), intensificando o processo corrosivo na fresta e diminuindo a intensidade do ataque localizado por pites sobre toda a área de exposição, a qual se deseja estudar.

A Figura 25 apresenta em detalhe o alojamento da amostra na célula de corrosão utilizada para conduzir os ensaios de polarização cíclica. A área de exposição foi de 0,5027 cm<sup>2</sup> (Ø 8 mm).





Fonte: Autoria própria.

Na Figura 25, pode-se observar o canal por onde a água ultra pura é bombeada em vazões inferiores a 2 cm<sup>3</sup>/h. A água permeia o papel filtro diluindo a solução corrosiva em regiões passíveis de estagnação. Essa configuração foi baseada na proposta de Qvartfort (1988), na norma G150-13, na célula utilizada por Berton (2014), Berton *et al.* (2017), Berton *et al.* (2020) e também no trabalho de Scheuer *et al.* (2019).

As curvas de polarização cíclica foram comparadas quanto às magnitudes das densidades de correntes na região passiva ou pseudo passiva<sup>6</sup>. Quanto menores as densidades de correntes desta região, menores são as taxas de corrosão em serviço (no mesmo meio e temperatura) desde que não haja danos à superfície sob a forma mecânica ou ataques localizados. A forma de histerese também foi avaliada, porém de forma qualitativa-comparativa. Grandes histereses (*loops* maiores) indicam que os danos promovidos pela corrosão acelerada, durante a polarização anódica, afetaram significativamente a capacidade da superfície em atingir um novo estado passivo. Eventualmente, até mesmo impossibilitando a repassivação.

As técnicas de microscopia (MEV e MO) foram utilizadas para avaliar qualitativamente a densidade e morfologia dos pites.

No intuído de avaliar  $\beta_c$  adotado, conforme mencionado na seção 3.3.3, as curvas de polarização foram utilizadas. A avaliação de  $\beta_c$  foi realizada através da extrapolação linear de Tafel para a curva da reação catódica (em escala semilogarítmica). Para traçar a reta da extrapolação de Tafel, foram desconsiderados os primeiros 50 mV (próximos a E<sub>corr</sub>) para ajustar uma reta aos pontos experimentais (KELLY *et al.*, 2002). Devido aos grandes desvios de linearidade apresentados para as curvas anódicas,  $\beta_a$ , não foi determinado. E a densidade de corrente de corrosão i<sub>corr</sub> reportada foi obtida pela interseção da extrapolação da inclinação  $\beta_c$  e do potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>), determinado pela transição catódica-anódica da corrente mensurada.

Além de  $\beta_c$ , icorr e Ecorr, outros parâmetros foram determinados a partir da curva de polarização. Entre eles, o potencial de quebra (E<sub>bd</sub>), o qual foi tomado como o potencial onde a densidade de corrente apresenta um aumento expressivo com a variação do potencial, indicando a quebra do regime passivo e a nucleação e propagação de corrosão localizada. E o potencial de repassivação (E<sub>repass</sub>), que foi determinado pelo potencial de interseção entre a curva de varredura no sentido catódico e a no sentido anódico.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> **Pseudo passivo:** refere-se ao comportamento exibido pelo material sob polarização, no qual há pequenas variações de densidades de corrente com amplos incrementos de potencial (um "platô" de densidade de corrente). No entanto, as densidades de correntes medidas correspondem a taxas de corrosão superiores a 0,025 mm/ano.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE E TOPOGRAFIA

Após o tratamento de nitretação por plasma, a morfologia da superfície das amostras foi modificada em função da temperatura de tratamento. A Figura 26 apresenta imagens de MEV das superfícies da amostra não tratada (NT) e das amostras nitretadas nas diferentes temperaturas estudas (N300, N350 e N400). Também são apresentados resultados de análises de composição química (média e desvio padrão) de grãos precursores com morfologias indicadas por "ax" e "by".

Na Figura 26 é possível observar que as superfícies adquirem textura e se tornam mais heterogêneas ao realizar a nitretação e ao elevar a temperatura de tratamento. Nota-se o surgimento de até quatro regiões de morfologias distintas em uma mesma condição de nitretação ("a1", "a2", "b1", "b2") conforme os grãos precursores. As análises por EDS indicam que os grãos precursores identificados por "ax" apresentam maior concentração dos elementos Cr, Mo (alfagenos) e menor concentração de Ni (gamagenos), portanto, pode-se dizer que são grãos originalmente (antes da NPBT) ferríticos. Já os grãos precursores identificados por "bx" são originalmente grãos austeníticos devido à menor concentração dos elementos Cr, Mo e maior concentração de Ni.

Na imagem NT (Figura 26), observa-se que a superfície é pouco rugosa com a presença de escassos riscos de polimento. O contraste observado se deve ao reagente água-régia corroer, preferencialmente, grãos austeníticos ("b") (mais rugosos), e devido à diferença de composição química e orientação cristalográfica entre grãos ferríticos ("a", mais claros) e austeníticos ("b", mais escuros).

A partir da imagem N300 (Figura 26) é possível observar ainda os riscos provenientes do processo de polimento prévio ao tratamento e, portanto, houve pouca mudança na textura da superfície em relação ao estado polido. O contraste da imagem MEV com o detector BSD ainda é bem evidente, permitindo a diferenciação entre grãos originalmente ferríticos e austeníticos. Além do contraste, as análises por EDS e a presença de contornos de maclas corroboram na descriminação dos grãos em ferrita ("a", mais claros) e austenita ("b", mais escuros).

Figura 26 – Imagens geradas por MEV com detector BSD das superfícies: não tratada (NT) e após NPBT (300, 350 e 400 °C). Média e desvio padrão de análises por EDS de grãos com as morfologias indicadas. "a" corresponde a grãos ferríticos prévios à nitretação e "b", austeníticos. Superfície NT atacada por reagente água régia. Superfícies NPBT sem ataque.

|       | a                             | 0 A                                |                |                |                |               |               |
|-------|-------------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
|       |                               |                                    | NT             | %Nр.           | %Crp.          | %Мор.         | %Nip.         |
|       | AND M                         | A Star                             | а              | -              | $26,4 \pm 0,1$ | $4,8 \pm 0,1$ | 4,9 ± 0,1     |
| 0     |                               |                                    | b              | -              | $23,7 \pm 0,1$ | $3,1 \pm 0,1$ | 7,6 ± 0,1     |
| NT    | b                             | $S^{2}$                            |                |                |                |               |               |
|       |                               | 51875                              |                |                |                |               |               |
|       |                               |                                    | N300           | %Nр.           | %Crp.          | %Мор.         | %Ni p.        |
|       | THE                           | 1 the                              | а              | 7,9 ± 0,3      | 24,6 ± 0,4     | 4,5 ± 0,1     | 4,5 ± 0,1     |
| а     | b                             | ALT                                | <u>b</u>       | 8,6 ± 0,1      | 22,2 ± 0,3     | $2,9 \pm 0,1$ | 7,0 ± 0,1     |
| N300  |                               | 2                                  |                |                |                |               |               |
| 51    | a2                            | a <sub>1</sub>                     |                |                |                |               |               |
|       |                               |                                    | N350           | %Np.           | %Crp.          | %Мор.         | %Nip.         |
| P     |                               |                                    | $a_1$          | 10,1 ± 0,7     | $24,8 \pm 0,4$ | 4,4 ± 0,3     | 4,6 ± 0,1     |
|       | h 1                           | marine har the                     | a <sub>2</sub> | 10,6 ± 0,4     | $24,7 \pm 0,2$ | 4,6 ± 0,1     | 4,6 ± 0,2     |
|       |                               |                                    |                | 9,0 ± 0,4      | $22,7 \pm 0,0$ | $2,9 \pm 0,1$ | $7,2 \pm 0,1$ |
|       | <b>b</b> <sub>1</sub>         |                                    | <u>D2</u>      | 9,6 ± 0,6      | 22,5 ± 0,0     | 3,1 ± 0,1     | 7,2 ± 0,0     |
| N350  | YXX                           |                                    |                |                |                |               |               |
|       | Z                             |                                    |                |                |                |               |               |
| a a   |                               |                                    | N400           | %Nр.           | %Crp.          | %Мор.         | %Nip.         |
|       | Filtr                         | LIMITIN                            | $a_1$          | 10,4 ± 0,6     | 24,7 ± 0,3     | 4,5 ± 0,1     | 4,6 ± 0,1     |
|       | -0.11                         | a <sub>2</sub>                     | $a_2$          | $11,4 \pm 0,5$ | $24,6 \pm 0,4$ | 4,6 ± 0,1     | $4,5 \pm 0,0$ |
|       |                               |                                    | $\mathbf{b}_1$ | 11,1 ± 0,8     | $22,3 \pm 0,4$ | 3,0 ± 0,1     | 7,0 ± 0,1     |
| bit   | NT X                          | A BERT                             | D <sub>2</sub> | $10,7 \pm 0,8$ | $22,3 \pm 0,3$ | $3,1 \pm 0,1$ | 7,0 ± 0,2     |
| N400  |                               | TAKA                               |                |                |                |               |               |
| 20 μm | EHT = 20.00 kV<br>WD = 8.5 mm | SignalA = NTS BSD<br>Mag = 2.00 kX |                | ŀ              | Análises EDS   | L             | ЛГРR          |

Fonte: Autoria própria.

Ao elevar a temperatura de nitretação de 300 °C para 350 °C e 400 °C a textura dos grãos precursores é bastante modificada conforme se observa nas imagens N350 e N400 (Figura 26) e houve redução do contraste pelo detector BSD. São identificadas quatro morfologias distintas que podem ser associadas aos grãos do substrato inicialmente ferrítico ou austenítico, conforme seus aspectos e composição química avaliada por EDS (teores de Cr, Mo e Ni).

- Grãos de morfologia "a<sub>1</sub>": inicialmente ferríticos e predominantemente sem textura, lisos;
- Grãos de morfologia "a<sub>2</sub>": originalmente ferríticos com aspecto rugoso, caracterizado pela presença de linhas sinuosas de deformação, podendo apresentar trincas;
- Grãos de morfologia "b1": inicialmente austeníticos, com a presença de contornos de maclas e de linhas bem definidas e orientadas, podendo apresentar uma ou mais orientações;
- Grãos de morfologia "b<sub>2</sub>": originalmente austeníticos, sem a presença definida de contornos de maclas e com a presença de linhas bem definidas e orientadas como na morfologia "b<sub>1</sub>".

Os grãos originalmente ferríticos de morfologia "a<sub>1</sub>" e austeníticos de morfologias "b<sub>1</sub>" e "b<sub>2</sub>", já foram observados por outros autores que investigaram a nitretação em baixas temperaturas de AIDs (BIELAWSKI *et al.*, 2006; LIMA, 2019; DURAND, 2020). As linhas orientadas observadas nos grãos precursores austeníticos são decorrentes da formação de bandas de deslizamento devido à supersaturação da austenita em N e restrição à expansão pelos grãos vizinhos, gerando elevadas tensões compressivas. O surgimento de bandas em mais de uma direção no mesmo grão se deve à ativação de mais de um sistema de deslizamento e, portanto, conforme a orientação cristalográfica do grão e supersaturação em N é possível observar grãos com mais ou menos bandas de deformação (WU *et al.*, 2014; DONG, 2010; BORGIOLI, 2020, CHRISTIANSEN e SOMERS, 2006). Christiansen e Somers (2006) avaliaram a tensão residual resultante dos tratamentos de nitretação gasosa (445 °C/22h), cementação e nitretação + cementação em AIAs e reportaram tensões residuais compressivas na ordem de GPa.
Em relação aos grãos inicialmente ferríticos do tipo "a<sub>2</sub>", observa-se que as linhas sinuosas se tornam mais evidentes e frequentes com o aumento da temperatura de nitretação e, por isso, podem estar associados ao aumento do teor de intersticiais (DURAND, 2020; KALIAUGA e POHL,1998; ALPHONSA *et al.*, 2015, LI *et al.*, 2018), indicado de forma qualitativa pelas análises EDS (Figura 26). Não foi possível encontrar relatos precisos e correspondentes à morfologia encontrada para grãos precursores ferríticos na superfície de topo.

Entretando, Cordeiro *et al.* (2011) reportou uma imagem da superfície nitretada de AID UNS S31803 (em estado encruado) nitretado por plasma (entre 300 e 425 °C), onde aparecem regiões de  $\gamma_N$  com bandas de deformação similares às observadas para grãos precursores ferríticos de morfologia a<sub>2</sub>, ou seja, em grãos com elevado nível de deformação. Dessa forma, acredita-se que as linhas sinuosas observadas neste trabalho se tratam de linhas de deformações severas causadas por compressão. Esse estado de elevadas tensões compressivas favorece a formação de trincas em situações onde há o alívio dessas tensões pela formação de superfícies (como em um corte, quebra da camada, corrosão) e pela limitada ductilidade do material para acomodar as deformações resultantes.

A Figura 27 apresenta as reconstruções tridimensionais das superfícies das condições NT, N300, N350 e N400 em projeções axonométricas geradas pela técnica de interferometria ótica. Deve-se atentar que a escala de cores para a condição NT é de ordem nanométrica, enquanto das demais, micrométrica.

É evidente da Figura 27 que a rugosidade da superfície aumenta ao realizar a nitretação e ao elevar a temperatura de nitretação. A superfície da amostra polida (NT) é caracterizada por uma topografia bem suavizada, com picos arredondados/achatados e pequenas diferenças de elevação. Já para as superfícies das condições nitretadas a 300 e 350 °C verifica-se uma topografia similar entre elas, marcada pelo sputtering diferencial entre os grãos possibilitando identificá-los (BRACKMANN et al. 2014; BLAWERT et al., 1996; CHAPMAN, 1980), e pela formação de picos proeminentes em regiões de contorno de grão. A formação desses picos pode estar associada com a expansão da camada formada sobre os grãos precursores, que ao encontrar restrições pelo material de grãos vizinhos resulta em uma protusão em direção à superfície. Borgioli (2020) em seu artigo de revisão sobre fase-S em AIA descreve um fenômeno similar e o chama de "*swelling effect*" (efeito expansão).

A superfície da condição nitretada a 400 °C (N400, Figura 27), torna-se mais rugosa com picos maiores e mais frequentes em relação às anteriores (N300 e N350), dificultando a identificação dos grãos precursores. Isso se deve à intensificação do "efeito expansão" com o aumento da temperatura de nitretação, e do *sputtering,* já que o aumento da temperatura corresponde ao aumento do tempo de pulso ligado (t<sub>on</sub>), ou seja, maior é o fluxo de íons e espécies neutras de alta energia a colidir com as amostras (sobre cátodo) ao longo de todo o tratamento, aumentando a taxa de material removido por *sputtering* (CHAPMAN, 1980; MANSON e PICHILINGI, 1994; CISQUINI *et al.*, 2019).

Figura 27 - Projeções axonométricas das superfícies não tratada e polida (NT) e das superfícies nitretadas por plasma em diferentes temperaturas (300, 350 e 400 °C)



Fonte: Autoria própria.

Por fim, na Tabela 19, são apresentados os parâmetros de rugosidade das superfícies antes (NT) e após NPBT (N300, N350 e N400) avaliadas nesse trabalho. Pode-se observar dos resultados que os parâmetros Sq e Sa indicam aumento da rugosidade média (quadrática e aritmética) com a nitretação e com o aumento da temperatura de nitretação, corroborando com os resultados observados a partir das projeções axonométricas e está de acordo com o observado na literatura (ALPHONSA et al., 2015; CISQUINI et al., 2014; LARISCH et al., 1999; BLAWERT et al., 1996). Verifica-se aumento de até duas ordens de grandeza para esses parâmetros em relação à condição NT. Parte dessa variação se deve ao acabamento da condição NT, onde Sq é de ordem nanométrica, já que a variação relativa entre as condições nitretadas a 350 e 400 °C é menor. Observação similar pode ser feita dos resultados já publicados (BLAWERT et al., 1996; LARISCH et al., 1999; CHIU et al., 2010), onde são reportadas maiores variações relativas quando o estado de partida possui rugosidade inferior à 10<sup>-2</sup> µm. Nota-se também que os parâmetros Sz e Sp acompanham o aumento dos parâmetros Sq e Sa, o que pode ser relacionado à formação dos picos pelo efeito expansão.

|            | Condições       |                   |                   |                 |  |  |  |
|------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|--|--|--|
| Parâmetros | NT              | N300              | N350              | N400            |  |  |  |
| Sq (µm)    | 0,004 ± 0,002   | $0,069 \pm 0,004$ | 0,164 ± 0,021     | 0,336 ± 0,021   |  |  |  |
| Sa (µm)    | 0,003 ± 0,001   | $0,048 \pm 0,003$ | $0,127 \pm 0,020$ | 0,261 ± 0,019   |  |  |  |
| Sz (µm)    | 0,032 ± 0,015   | 0,675 ± 0,016     | 1,304 ± 0,118     | 2,457 ± 0,098   |  |  |  |
| Sp (µm)    | 0,017 ± 0,010   | $0,362 \pm 0,014$ | $0,836 \pm 0,079$ | 1,528 ± 0,069   |  |  |  |
| Ssk (u.a)  | 0,085 ± 0,205   | 1,21 ± 0,21       | $0,84 \pm 0,09$   | $0,68 \pm 0,07$ |  |  |  |
| Sku (u.a)  | $2,92 \pm 0,11$ | 8,70 ± 0,52       | $4,60 \pm 0,32$   | $3,92 \pm 0,30$ |  |  |  |

Tabela 8 - Parâmetros de rugosidade das condições: não tratada (NT) e tratada por NPBT nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400).

Fonte: Autoria própria.

Analisando os parâmetros Ssk e Sku descritos na Tabela 19, juntamente com as projeções axonométricas (Figura 27), pode-se realizar as seguintes observações: a condição NT apresenta Ssk próximo a 0 e Sku próximo a 3, indicando uma distribuição normal das asperezas; ao realizar a nitretação, condição NT para N300, o grau de assimetria aumenta no sentido de ser dominado por asperezas de tamanho inferiores à média (Ssk >0; Sku>>3), o que condiz com uma superfície predominantemente "plana" (NT, por exemplo) e com a presença de picos esparsos; ao elevar a temperatura de nitretação (N300, N350 e N400), os parâmetros Ssk e Sku diminuem significativamente em relação a condição N300, indicando o aumento da frequência de asperezas maiores (picos e vales) e grau de assimetria menor.

Dos resultados apresentados e discutidos nessa seção, pode-se afirmar que tanto o processo de *sputtering* diferencial dos grãos, quanto o "efeito expansão" possuem contribuições significativas para a topografia das condições analisadas e para o aumento da rugosidade com o aumento da temperatura de nitretação. Observações estas dependentes de uma condição inicial, não tratada (NT), no estado polido (Sq 0,004  $\pm$  0,002 µm).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DE FASES E DE CAMADAS

A caracterização das fases formadas no AID S32750 com a NPBT foi realizada com base na técnica de difração de raios-X com ângulo de incidência rasante (DRX-AR) de 2°, 5° e 10°. Com estes ângulos de incidência, estima-se pela Eq. 2 (seção 3.2.4, p.86) que 90% da intensidade difratada provenha da interação com o volume compreendido entre a superfície e as profundidades de 0,3, 0,8 e 1,5 μm, respectivamente.

A Figura 28 apresenta os difratogramas obtidos com ângulo incidente de 5° das condições não tratada (NT) e tratadas por NPBT em diferentes temperaturas (N300, N350 e N400). Observa-se que houve o deslocamento de todos os picos de  $\gamma$  para menores ângulos, indicando a formação de austenita expandida ( $\gamma$ N) pela introdução de N em todas as condições nitretadas. Esse deslocamento pode ser atribuído à expansão do reticulado pelo N em solução sólida, aos níveis de tensões residuais e a quantidade de defeitos (*e.g.*, falhas de empilhamento, discordâncias) (CHRISTIANSEN *et al.*, 2010; BLAWERT *et al.*, 1999; BLAWERT *et al.*, 2001; BORGIOLI, 2020). Nenhum padrão de difração de nitretos de cromo (Cr<sub>1-2</sub>N) ou de ferro (*i.e.*,  $\gamma' \in \varepsilon$ ) pôde ser decisivamente identificado, indicando que o N difundido se apresenta, preferencialmente, em solução sólida. A indexação dos índices de Miller aos picos  $\gamma$ N foi realizada em alusão ao pico  $\gamma$  de origem e também por  $\gamma$ N

manter uma configuração cristalina CFC, embora não ideal (DONG, 2010; BORGIOLI, 2020; TSCHIPTSCHIN et al., 2017).

Da Figura 28, verifica-se que os picos  $\gamma_N$  nas condições NPBT são menos intensos e mais largos que os picos y da condição NT, indicando um estado de tensão não uniforme, causado pelo gradiente de concentração de N ao longo do volume de análise (CHRISTIANSEN e SOMERS, 2006; CHRISTIANSEN et al., 2010). Observa-se um maior alargamento do pico  $\gamma_N(111)$  para a condição N300, onde se espera uma maior variação da concentração de N ao longo do volume analisado devido a sua menor espessura de camada como apresentado adiante.

Figura 28 – Difratogramas das condições não tratada (NT) e tratadas por NPBT em diferentes temperaturas, 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400). Espectros obtidos com ângulo de incidência fixo em 5°. Os planos indexados à  $y_N$  se referem aos planos de origem da fase y.



Fonte: Autoria própria.

Com relação ao efeito da temperatura de tratamento, verifica-se da Figura 28 que para maiores temperaturas os deslocamentos dos picos de yn em relação à y são sucessivamente maiores, indicando uma maior concentração N no volume analisado (LI *et al.* 2018; ALPHONSA *et al.* 2015; KLIAUGA e POHL, 1996). Ao aumentar a contração de N, promove-se maior expansão do reticulado e, como consequência, um maior nível de tensões internas e maior número de defeitos, corroborado pelas linhas de deformações observadas nas superfícies de topo.

Os difratogramas da Figura 28 ainda indicam supressão do pico da ferrita precursora ( $\delta$ ) para as condições nitretadas a 350 e 400 °C. O pico de  $\delta$  e o pico de  $\gamma$  na amostra nitretada a 300 °C se deve à contribuição do substrato para a difração, baseado na avaliação dos difratogramas com incidência de 2° e 10°, das avaliações de espessura de camada e pela coincidência das posições dos picos  $\delta$  (110) e  $\gamma$  (111). A supressão dos picos de  $\delta$  sugere uma transformação de fase. Nesse ponto, é importante a menção de que ainda não há uma unanimidade a cerca do resultado dessa transformação como visto brevemente na seção 2.2.1 (p.45). No entanto, os resultados são condizentes com uma transformação de  $\delta$  prévia em  $\gamma_N$ , conforme proposto em vários trabalhos (BLAWERT, 1999; LARISCH *et al.*, 1999; ZANGIABADI *et al.*, 2016) e aceito por outros autores (DURAND, 2020; LIMA, 2020; CALABOKIS, 2020; ROSA, 2018; PINTAÚDE *et al.*, 2019; ALPHONSA *et al.*, 2015).

Em uma análise mais detalhada da Figura 28, é possível notar a presença de um pico não indexado (~43,7°) entre os picos  $\gamma(111) \in \delta$  (110) especificamente para a condição tratada a 400 °C requerendo uma análise mais aprofundada. Por isso, são apresentados na Figura 29, os difratogramas da condição nitretada a 400 °C (N400) em função do ângulo incidente (2°, 5° e 10°), comparada ao espectro da condição não tratada (NT) para o ângulo incidente de 5°.

A partir da Figura 29, é possível observar que o referido pico, entre  $\gamma(111)$  e  $\delta$  (110), é mais intenso conforme o aumento do ângulo de incidência, ou seja, com o aumento do volume de interação. Alterações na região do pico  $\delta$  (200) (~65°) também podem ser observadas: o pico na região se torna mais intenso e mais largo com o aumento do ângulo incidente. Por fim, o alargamento na base do pico  $\gamma_N$  (111) torna-se mais evidente para a incidência de 2°, onde a intensidade aumenta após 37,5° e, depois, eleva-se continuamente até o pico  $\gamma_N$ (111).

Blawert *et al.* 1999 reportaram a presença de um pico entre as posições de CrN (43,7°) e  $\delta$  (110) para o aço duplex X2CrNiMoNi2253 (similar ao S32205) nitretado por implantação iônica à 400 °C. Com base em análises MET (difração de elétrons),

os autores confirmam a presença de CrN e apontam a possibilidade da formação de outros precipitados. Os autores propuseram com base nas análises de DRX, MET e espectroscopia Mössbauer, que os grãos ferríticos prévios transformaram em  $\gamma_N$ , porém por ser uma fase instável, ela teria se decomposto em ferrita ou martensita e CrN. Em estudo mais recente, Zangiabadi *et al.* (2017) propõem, com base em análises MET, a transformação martensítica dos grãos precursores ferríticos (via mecanismo de cisalhamento) em  $\gamma_N$  para um AID UNS S32205 após nitretação gasosa em baixas temperaturas (347 °C ou 397 °C). Em outra linha, Tschiptschin *et al.* (2017) por meio de análises de DRX, MET e EBSD (difração de elétrons retroespalhados) propõem a formação de ferrita expandida ( $\alpha_N$ ) e precipitação coerente de nitretos  $\epsilon$  (Fe<sub>3</sub>N) para o AID UNS S31803 nitretado por plasma à 400 °C.

Figura 29 - Difratogramas da condição nitretada por plasma a 400 °C por 4 h (N400) em função do ângulo de incidência. O espectro, para ângulo incidente de 5°, da condição não tratada (NT) foi plotado como referência. Os planos indexados à γ<sub>N</sub> se referem aos planos de origem da fase γ.



Fonte: Autoria própria.

Neste trabalho, é sugerida a hipótese de que aqueles resultados, evidentes para a condição N400, estejam associados à perda de saturação de  $\gamma_N$  para a formação de ferrita ( $\alpha$ ) e nitretos finamente dispersos, como o nitreto  $\epsilon$  (Fe<sub>2-3</sub>N) e CrN, cujas contribuições seriam os alargamentos dos picos próximos às posições 43,7° e de 65° que aumentam com o maior volume de interação (maior ângulo incidente) e do alargamento do pico próximo à 37,5°. Além disso, as deformações observadas podem produzir um efeito de textura cristalográfica dos picos de nitretos decorrente da orientação relativa entre precipitado/matriz. Entretanto, os resultados não são suficientes para confirmar tal hipótese, sendo necessária a investigação com técnicas de maior resolução como MET, EBSD e DRX com luz síncrotron.

A Figura 30 apresenta as micrografias MEV das camadas formadas, em seção transversal, nas diferentes temperaturas estudadas neste trabalho. Observa-se a formação de camadas com morfologias distintas de acordo com o grão precursor. Também, nota-se que a espessura de camada aumenta com a temperatura de tratamento, como o esperado para tratamentos termicamente ativados e controlados por difusão. Por fim, verifica-se que não há alterações significativas da espessura de camada sobre as diferentes fases precursoras. Os resultados de Calabokis (2020) para as condições nitretadas a 300 e 400 °C corroboram para estas observações.

Figura 30 – Micrografias MEV das camadas nitretadas por plasma a 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400, respectivamente) por 4 h formadas sobre o aço UNS S32750.



Fonte: Autoria própria.

Verifica-se da Figura 30, que a morfologia da camada é alterada conforme a fase sobre a qual é formada. Sobre a fase precursora γ, forma-se uma dupla camada, onde a parte superior (mais próxima à superfície) pode ou não apresentar diversas bandas de deformação bem orientadas, e uma mais interna que não apresenta sinais dessas bandas, como já extensivamente reportado para AIAs nitretados (DONG, 2010; BORGIOLI, 2020). As bandas de deformação são mais evidentes nas amostras nitretadas em temperaturas mais elevadas, assim como observados nas superfícies de topo. Já a camada formada sobre os grãos precursores  $\delta$  (Figura 30), possuem aspecto mais liso com eventuais formações em forma de serrilhado ao fim da camada. Tschiptschin et al. 2017 e Pinedo et al. 2013 reportaram estruturas mais evidentes e em forma de ripas/agulhas ao final da camada, as quais foram associadas à intensa deformação promovida pela introdução do N. Além disso é notável que a microestrutura da camada formada sobre os grãos δ torna-se mais evidente pelo ataque do reagente somente na condição N400 e mais próximo da superfície. Podendo indicar uma decomposição da solução sólida em nitretos piorando a resistência à corrosão ao regente utilizado, o que corrobora com a hipótese sugerida na discussão dos resultados de DRX.

A Figura 31 apresenta os valores de espessura de camada obtidos por MO em função da temperatura de tratamento e do grão sobre o qual a camada foi formada. Verifica-se que assim como observado nas micrografias MEV, a espessura de camada aumenta com a temperatura e não há diferenças significativas da espessura de camada formada sobre a fase precursora ( $\delta$  ou  $\gamma$ ), estando todos os desvios padrão sobrepostos.

A espessura de camada da condição nitretada a 300 °C (N300) foi de (sobre  $\delta$ ) 1,5 ± 0,1 µm e (sobre  $\gamma$ ) 1,3 ± 0,1 µm, corroborando para o aparecimento dos sinais das fases  $\gamma$  e  $\delta$  nos ensaios de DRX com incidência de 5°. A profundidade de interação estimada era de 0,8 µm para 90% do sinal difratado, porém para 99%, a profundidade passa para 1,6 µm, revelando que o valor de µ utilizado (2270 cm<sup>-1</sup>) é uma estimativa plausível. Já a amostra N350 apresentou camadas (sobre  $\delta$ ) 4,1 ± 0,4 µm e (sobre  $\gamma$ ) 3,6 ± 0,3 µm, e a N400 (sobre  $\delta$ ) 8,7 ± 0,6 µm e (sobre  $\gamma$ ) 9,8 ± 1,3 µm. Os valores de camadas obtidos são os maiores já reportados por diversos estudos em AID UNS S32750 tratados por NPBT, mesmo para tempos maiores do que o estudado neste trabalho (DURAND, 2020; CALABOKIS, 2020; LIMA, 2019; PINTAÚDE *et al.*, 2019; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017; PINEDO *et al.*, 2014). Pode-se atribuir a diferenças de geometria de reator, composição dos gases da atmosfera, parâmetros elétricos de descarga e do processo de ativação empregado.





Com os resultados apresentados nesta seção, pode-se afirmar: formação de  $\gamma_N$  para todas as temperaturas de estudo segundo análise DRX; a formação para  $\gamma_N$  a partir de grãos ferríticos é uma hipótese plausível, mas não pode ser confirmada pelos resultados apresentados; para a condição tratada a 400 °C, não é possível descartar a possibilidade de precipitação de finos nitretos com base em análises DRX e da morfologia da camada; o aumento da temperatura de tratamento resulta em camadas mais espessas; não há variação significativa da espessura de camada em função da fase precursora sobre a qual é formada até a temperatura de 400 °C.

## 4.3 MICRODUREZA

A microdureza foi avaliada em função da temperatura de tratamento e também em função da fase inicial, buscando avaliar a capacidade de carregamento das superfícies estudadas.

A Figura 32 apresenta os resultados de microdureza em função da temperatura de tratamento da NPBT e também em função da fase sobre qual foi formada a camada, comparados à condição sem tratamento (NT). São plotados os valores médios e os respectivos desvios padrão para cada fase e para a dureza média global da condição, indicada pelo símbolo  $\overline{X}$ . Conforme discutido na seção 4.1 e apresentado na seção 3.1.1, foi possível medir a dureza de acordo com a fase precursora com base na morfologia (por contraste ótico) e de microanálises EDS.

Figura 32 – Microdureza das condições nitretadas em função da temperatura de tratamento e fase precursora (ferrita-δ e austenita-γ), comparadas à condição não tratada (NT). X representa a média global da microdureza da respectiva condição.



Verifica-se da Figura 32 que a dureza aumenta com a temperatura de nitretação, podendo ser 4,0 vezes superior a dureza da condição não tratada. Observa-se também que a diferença de dureza das camadas formadas sobre as duas fases precursoras aumenta com a temperatura de tratamento, sendo maior a dureza da camada formada sobre a fase  $\delta$ . Vale ressaltar que não houve diferenças significativas (observáveis por microscopia) de espessura de camada em função da fase precursora para uma mesma condição de tratamento.

O aumento da dureza pode ser associado: à formação de solução sólida intersticial, onde os átomos de N impedem ou dificultam o movimento das discordâncias; às distorções cristalográficas particulares das fases formadas; à introdução de defeitos, por exemplo, geração de novas linhas de discordâncias ou interações entre elas e descontinuidades em planos preferenciais de deslizamento (*e.g.*, falhas de empilhamento) (DONG, 2010; BORGIOLI, 2020); e à espessura de camada endurecida em relação à profundidade de penetração, como abordado na seção 2.2.1 (p.45).

Como indicado nos trabalhos de Kaliauga e Pohl (1998), Li *et al.* (2018) e Durand (2020) a concentração de N aumenta com a temperatura de tratamento e, portanto, também a quantidade de defeitos e distorções cristalográficas, conforme indicam os resultados de DRX; com o aumento da temperatura de tratamento a espessura de camada também aumenta, conforme visto na seção 4.2 (p.112).

Assim, pode-se atribuir o aumento da dureza observada neste estudo: à formação das camadas ricas em N, com durezas esperadas (sem influência do substrato) próximas a 12 GPa (Durand, 2020); ao aumento da espessura dessas camadas com a temperatura, elevando a capacidade de carregamento das superfícies e diminuindo a contribuição do substrato para a dureza avaliada; e às diferenças microestruturais, supersaturação de nitrogênio e densidade de defeitos.

Já em relação a diferenças observadas em relação às fases precursoras, podese levantar a hipótese de que a camada formada sobre os grãos  $\delta$  é mais dura devido ao maior enriquecimento em N (PINEDO *et al.*, 2013; ALPHONSA *et al.*, 2015), uma vez que, após distorções cristalográficas e aumento de defeitos, a solubilidade em N dessas regiões poderia aumentar devido ao maior teor de Cr (GRAVILJUK e BERNS, 1999). Outro possível fator contribuinte seria a maior espessura de camada endurecida (não identificável por contraste ótico), como reportado por Pinedo *et al.* (2013). Autores também propuseram que a espessura de camada seria maior em grãos percussores  $\delta$ , por causa do maior coeficiente de difusão do N nessa fase (TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017; ALPHONSA *et al.*, 2015; PINEDO *et al.*, 2013; LARISCH *et al.*, 1999), favorecendo que o N alcançasse maiores profundidades.

Além de mais dura, a camada formada sobre grãos  $\delta$  se mostra mais frágil, especialmente para as temperaturas de 350 e 400 °C. Essa fragilidade é notada analisando várias indentações sobre os grãos percussores  $\delta$ , onde é possível observar a formação de trincas a partir da região indentada. A Figura 32 apresenta uma micrografia ótica da superfície nitretada a 350 °C, em destaque está uma impressão de dureza Vickers realizada com carga de 25 gf na camada formada sobre um grão  $\delta$  (morfologia "a1", seção 4.1, p.106), onde é possível verificar a propagação de trincas radiais à indentação, indicando elevado nível de tensão interna (decorrente da supersaturação em N) e reduzida capacidade de acomodar as deformações promovidas pelo indentador.

#### Figura 33 – Micrografia da superfície de topo da condição nitreteda a 350 °C por 4h (N350), evidenciando a formação de trincas radiais após indentação da camada sobre um grão originalmente δ. A indentação foi realizada com carga de 25 gf.



Fonte: Autoria própria.

Em suma, os resultados de dureza desta dissertação indicam maior dureza em função da temperatura de tratamento e para as camadas formadas sobre grãos  $\delta$ , embora mais sucetíveis às trincas. Em implicação da maior dureza, atribui-se uma maior capacidade de carregamento, ou seja, uma menor deformação plástica para uma mesma carga aplicada. Os resultados apontam que o principal motivo do aumento da dureza com a temperatura seja o aumento da espessura de camada.

# 4.4 COMPORTAMENTO SOB CORROSÃO: POLARIZAÇÃO ANÓDICA

O comportamento sob corrosão foi avaliado através da técnica de polarização cíclica, onde os seguintes parâmetros foram avaliados: potencial e densidade de corrente de corrosão (E<sub>corr</sub> e i<sub>corr</sub>), potencial de quebra (E<sub>bd</sub>) e potencial de repassivação (E<sub>repass</sub>).

A Figura 34 apresenta as curvas de polarização cíclica das condições não tratada (NT) e das tratadas por NPBT (N300, N350 e N400), onde as linhas cheias representam a varredura no sentido anódico e as tracejadas, sentido catódico. As linhas verticais indicam as densidades de correntes correspondentes às taxas de corrosão de 0,025 mm/ano (0,001"/ano) e de 0,100 mm/ano para a liga de estudo. Essas taxas correspondem, respectivamente, ao valor de referência para um comportamento considerado passivo (KELLY *et al.*, 2002) e o valor limite para considerar o material totalmente resistente ao meio segundo Panossian (1993).

Observa-se da Figura 34 que a nitretação em baixas temperaturas não compromete a resistência à corrosão, considerados os valores de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ . Em maior detalhe, é possível verificar que no início da polarização, no ramo catódico, as inclinações das curvas são muito similares, indicando que as diferenças topográficas das superfícies não alteram demasiadamente essa inclinações devido aos fenômenos de adsorção das espécies envolvidas. Logo, as inclinações catódicas devem representar bem as reações de evolução de H<sub>2</sub> e redução de O<sub>2</sub> em meio neutro aerado (SHINAGAWA *et al.*, 2015). Os valores obtidos experimentalmente resultam em um  $\beta_c$  médio de 0,11 ± 0,02 V/dec, valor muito próximo ao adotado para o cálculo da constante B (0,12 V/dec, Shinagawa *et al.*, 2015).

Voltando à atenção para a polarização anódica das curvas de polarização (Figura 34), não há uma distinção clara da região de ativação e início da região passiva, impossibilitando a correta determinação da constante anódica de Tafel,  $\beta_a$ . Dessa forma foi adotado o valor de 0,14 V/dec para a constante  $\beta_a$  com base em diversos resultados publicados na literatura para AID em meio de NaCl conforme descrito na seção 3.3.3, p.97. Logo a constante B, foi calculada em 0,028 V/dec.





Os valores dos parâmetros  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $\beta_c$  e outros determinados a partir das curvas de polarização são apresentados na Tabela 9.

Uma característica marcante das curvas de polarização apresentadas na Figura 34, são as menores densidades de corrente passiva (i<sub>pass</sub>) para as condições

nitretadas a 300 e 350 °C, indicando uma menor dissolução anódica em uma faixa de potencial que se estende até o início da transpassivação. A condição nitretada a 400 °C exibe valores de  $i_{pass}$  ligeiramente inferiores à condição não tratada, no entanto, o potencial de quebra ( $E_{bd}$ ) é menor, indicando piora da resistência à corrosão localizada. Independentemente da condição, os valores de  $i_{pass}$  apresentados não ultrapassam o limite correspondente a uma taxa de corrosão de 0,1 mm/ano, sendo possível considerar todas as condições totalmente resistentes em uma ampla faixa de potencial, desde  $E_{corr}$  até 0,8V (NHE).

Tabela 9 - Parâmetros de corrosão avaliados da condição não tratada e nitretadas nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C (N300, N350, N400).

| Condição   | *β <sub>c</sub><br>(V/dec) | E <sub>corr</sub><br>(mV vs NHE) | i <sub>corr</sub><br>(A/cm²) | Е <sub>ьd</sub><br>(mV vs NHE) | E <sub>repass</sub><br>(mV vs NHE) |  |  |  |
|--|----------------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--|--|--|
| NT   |                            | 207 ± 5                          | 4,5E-7 ± 5E-8                | 1419 ± 5                       | 1506 ± 48                          |  |  |  |
| N300   | 0.11 + 0.02                | 184 ± 7                          | 3,4E-7 ± 9E-8                | 1394 ± 8                       | 1331 ± 34                          |  |  |  |
| N350   | 0,11 ± 0,02                | 194 ± 31                         | 2,9E-7 ± 1,1E-7              | 1377 ± 39                      | 1462 ± 101                         |  |  |  |
| N400   |                            | 189 ± 16                         | 2,7E-7 ± 3E-8                | 1202 ± 30                      | 1143 ± 224                         |  |  |  |
| *Constante determinada considerando todos os experimentos conduzidos |                            |                                  |                              |                                |                                    |  |  |  |

Fonte: Autoria própria.

Outros trabalhos corroboram com os resultados de i<sub>pass</sub> menores para as amostras nitretadas em temperaturas inferiores a 400 °C de AIDs e AIAs (CALABOKIS, 2020; PINTAUDE *et al.*, 2019; ALPHONSA *et al.*, 2015; BORGIOLI *et al.*, 2018). Acredita-se que as menores i<sub>pass</sub> para as amostras nitretadas estão associadas às diferenças na natureza da passividade.

O comportamento observado na região passiva do AID UNS S32750 não tratado (NT, Figura 34) pode ser explicado em função da existência de um filme protetor composto por óxidos e hidróxidos de Fe e Cr, sendo os últimos mais abundantes (CUI *et al.*, 2019). Os valores de i<sub>pass</sub> observados para a condição NT são elevados pela dissolução parcial do filme em potenciais acima de 0,5 V (NHE) em meios neutros. Segundo diagrama de Pourbaix para o Cr (BEVERSKOG e PUIGDOMENECH, 1997), acima de 0,5 V (NHE), o estado de oxidação do cromo é alterado de Cr<sup>3+</sup> para Cr<sup>6+</sup> ao formar um cromato solúvel (HCrO<sub>4</sub><sup>+</sup> e ou CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), o que

diminui a capacidade protetora do filme. Em potenciais acima de 0,8 V (NHE) em meios neutros, ocorre a reação de eletrólise da água, contribuindo para o aumento observado de i<sub>pass</sub> e onde se nota o distanciamento em relação à taxa de 0,025 mm/ano na curva de polarização.

Já o comportamento das superfícies nitretadas em baixas temperaturas de AIDs e AIAs tem sido tratado de forma similar aos aços inoxidáveis ligados ao N (BORGIOLI, 2020; DONG, 2010), onde os mecanismos prováveis envolvem a formação do íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), decorrente da dissolução de N, e diminuição do poder oxidativo do meio, seja por alcalinização ou repulsão dos íons agressivos CI<sup>-</sup>. Dessa forma, as baixas i<sub>pass</sub> observadas para as amostras nitretadas podem estar associadas à dissolução do N que, localmente, reduz o poder oxidativo do meio mesmo para potenciais tão altos quanto ao da eletrólise da água (~0,8 V (NHE)). Ao contrário do que ocorre para a amostra não tratada, a polarização anódica das amostras nitretadas parece beneficiar o poder antioxidante próximo à superfície pela maior dissolução de N. Por isso a camada passiva formada nas amostras nitretadas tende a ser mais estável e efetiva do que as formadas no aço sem tratamento (ZHU e LEI, 2000), pelo menos até potenciais de 0,8 V (NHE).

Das curvas de polarização apresentadas na Figura 34 e dos parâmetros apresentados na Tabela 9, verifica-se que os potenciais de quebra (Ebd) das condições N300 e N350 são similares ao da condição NT, no entanto, Ebd da condição N400 é menor indicando piora na resistência à corrosão localizada. Para todas as condições, os laços de histerese são negativos (*i.e.*, correntes maiores com a redução do potencial) sugerindo a corrosão por pites, confirmada pela análise das superfícies corroídas. Os laços de histerese das condições N300 e N350, em maioria, são ligeiramente maiores daqueles apresentados pela condição NT, sugerindo maior dano das superfícies nitretadas. Analisando o potencial de repassivação (Erepass), verifica-se que as condições nitretadas N300, N350 e a condição NT apresentaram Erepass próximo ao potencial Ebd, indicando boa capacidade de repassivação. A condição N400, assim como para Ebd, foi a que apresentou o pior Erepass, com maior dispersão, indicando menor resistência à corrosão por pites em relação às demais, o que pode estar associado ao seu maior

número de defeitos na superfície, maior nível de tensões e possível precipitação de nitretos, conforme sugerem os resultados de DRX da seção 4.2, p. 115.

A Figura 34 apresenta imagens MEV das amostras corroídas após ensaio de polarização cíclica para a condição não tratada e nitretadas. Verifica-se primeiramente que a frequência de pites aumenta com o aumento da temperatura de nitretação. No entanto, Analisando a superfície corroída NT, é possível notar a presença de pites mais profundos em relação às demais e também de regiões mais atacadas, onde são encontrados pites micrométricos (2-10 µm), mostrados em detalhe na ampliação. Já os pites das condições nitretadas aparentam ser mais rasos, sendo que nas condições N300 e N350 apresentam uma morfologia elíptica e larga. Pites rasos e elípticos são preferenciais comparados aos profundos e

Figura 35 – Micrografias MEV das superfícies corroídas após os ensaios de polarização cíclica, referente às condições não tratada (NT) e nitretadas a 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400). Os detalhes sobrepostos às imagens são ampliações de regiões da respectiva condição.



Fonte: Autoria própria.

Já a morfologia dos pites da condição N400 é ditada pela microestrutura das regiões atacadas, como apresentado no detalhe da Figura 34. A morfologia revela estruturas orientadas que remetem as linhas de deformação observadas na seção 4.1, p.107. Estruturas similares foram observadas por Kurelo *et al.* (2020) nas secções transversais de amostras nitretadas por PIII de um aço inoxidável super ferrítico, abaixo da camada rica em N e após ataque do reagente Murakami. Os autores propuseram que as estruturas seriam evidências da precipitação do nitreto  $\gamma'$  (Fe<sub>4</sub>N). No presente trabalho, presume-se que as estruturas observadas indicam o ataque preferencial de regiões deformadas onde houve perda de saturação de  $\gamma_N$  em N e formação de nitretos, resultando na redução de resistência à corrosão localizada da condição N400. Lei e Zhang (1999) reportaram para AlAs nitretados que a formação de outras fases além de  $\gamma_N$  (e.*g.*,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\epsilon'_N$ -martensita) pode significativamente reduzir a resistência corrosão localizada em meio de NaCI.

Diversos autores reportam melhoras de Ebd para AID e AIA nitretados em temperaturas de até 400 °C (CALABOKIS, 2020; PINTAUDE *et al.*, 2019; ALPHONSA *et al.*, 2015; BORGIOLI *et al.*, 2018; BLAWERT *et al.*, 2001; ZHU e LEI et al. 2000). Calabokis (2020), ao avaliar a resistência à corrosão localizada de amostras do mesmo material desse estudo, nitretadas nas mesmas temperaturas e em reator muito similar ao utilizado, reportou que as amostras não tratadas e as nitretadas a 300 e 350 °C não apresentaram pites. Sugere-se que as diferenças de camadas formadas tenha sido um fator determinante para o aparecimento dos pites. Embora em menor quantidade, já houve a publicação de resultados em que a resistência à corrosão localizada de AID e AIA nitretados em baixas temperaturas foi reduzida (LEI e ZHANG, 1999; KLIAUGA e POHL, 1998).

Certamente a maior frequência de pites observada para as amostras nitretadas em relação à amostra NT não pode ser explicada em termos do efeito do N na corrosão localizada. Por isso, sugere-se a hipótese de que o elevado número de defeitos observados, notavelmente para a condição N400, e o "efeito expansão" tenham sido fatores influentes na formação de sítios favoráveis à corrosão localizada. Nas superfícies das amostras N350 e N400 puderam ser observadas diversas bandas de deformação e a presença de trincas resultantes do tratamento. Na superfície da amostra N300 o "efeito expansão" é mais pronunciado resultando em maior desordem na região de contorno de grão, como exemplo a formação dos picos observados nas reconstruções tridimensionais da superfície nitretada (Figura 27, p.110), aumentando a energia livre e propiciando pontos para nucleação de pites. Regiões de contorno de grão, trincas, regiões deformadas e outras heterogeneidades são amplamente conhecidas por serem sítios preferenciais para a nucleação de pites (ASM, 2003). Blawert *et al.* (1996), por exemplo, sugeriu que a maior densidade de defeitos das camadas  $\gamma_N$  em comparada às camadas  $\gamma_C$  pode contribuir para a maior dissolução anódica das primeiras. Além disso, o maior número de defeitos na superfície da condição N400 comparado às demais, além da provável precipitação de nitretos (conforme seção 4.2, p.115), corrobora com a piora na resistência à corrosão localizada comparada às demais.

É evidente que maiores investigações são necessárias para a compreensão da resistência à corrosão localizada das condições nitretadas. Entretanto, para o presente estudo é relevante a observação de que a formação de pites só ocorre em elevados potenciais anódicos para o meio estudado, próximo ao da eletrólise da água; também a constatação de que a nitretação pouco altera a taxa de corrosão no potencial de corrosão, observado pelos valores de i<sub>corr</sub>; além disso as amostras nitretadas apresentaram menores i<sub>pass</sub>, implicando na menor dissolução anódica em relação à amostra não tratada, em uma faixa de potencial que se estende até a transpassivação. Dessa forma, pode-se esperar que, sob tribocorrosão em potenciais próximos ao espontâneo, as taxas de corrosão devem ser menores para as condições nitretadas e que a formação de pites não é provável.

## 4.5 COMPORTAMENTO SOB TRIBOCORROSÃO

Previamente ao início das séries de deslizamento do contracorpo, monitorou-se o potencial de circuito aberto (OCP), por no mínimo uma hora, e foram avaliados os tempos reacionais (T<sub>reac</sub>) de cada condição estudada e o respectivo potencial naquele tempo (E<sub>ocp</sub>). Consideraram-se tanto as imersões realizadas antes dos ensaios de polarização cíclica quanto as dos ensaios de tribocorrosão.

A Figura 36 apresenta curvas representativas da evolução do OCP com o tempo de imersão para cada condição estudada. Verifica-se que para todas as

condições que o OCP decresce nos instantes iniciais da imersão e posteriormente tende a estabilizar no período de uma hora. Esse decrescimento inicial está associado à dissolução parcial do filme protetor formado previamente à imersão, colocando a superfície em um estado mais ativo (menos nobre) (BORGIOLI et al., 2018; SCHEUER et al., 2019; BERNARDELLI et al., 2010). É evidente para a condição nitretada a 400 °C (N400) que, após a dissolução inicial, o OCP apresenta uma tendência de crescimento até o T<sub>reac</sub>, indicando crescimento do filme após uma redução inicial. Possivelmente associada à dissolução do N e redução do poder oxidativo do meio, conforme discussões da secão 4.4, p.122. Ainda da Figura 36, é notável para a condição não tratada (NT) e com maior frequência para a condição N400 instabilidades no OCP. Essas instabilidades geralmente são associadas ao efeito do Cl- na desestabilização do filme protetor e consequente nucleação e repassivação de pites metaestáveis (BORGIOLI et al., 2018). A maior frequência dessas instabilidades para a condição N400 pode ser associada ao maior número de defeitos superficiais (seção 4.1, p.106), possível precipitação de nitretos (seção 4.2, p.115) e ao pior desempenho na corrosão localizada (seção 4.4, p.122).

Figura 36 - Evolução do potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo de imersão das condições não tratada (NT) e nitretadas a 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400) do aço UNS S32750.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros de estabilidade após imersão: potencial de circuito aberto após T<sub>reac</sub> (E<sub>ocp</sub>) e o tempo de estabilidade (T<sub>reac</sub>); e os tempos de deslizamento calculados. Primeiramente, verifica-se da Tabela 10 que as condições NT, N300 e N350 apresentam E<sub>ocp</sub> muito similares e a condição N400 possui um E<sub>ocp</sub> inferior, como também ilustrado na Figura 36. Dessa forma, indicando uma maior tendência à dissolução da condição N400 em relação às demais, não apercebido pelos valores de E<sub>corr</sub>, possivelmente pela influência polarização catódica (-250 mV vs E<sub>ocp</sub>) e consequentes mudanças no estado da superfície de eletrodo. Os menores valores de E<sub>ocp</sub>, no entanto, não necessariamente implicam maiores densidades de corrente comparadas à condição NT (seção 4.4, p.124), como indicam os valores de i<sub>corr</sub>, i<sub>pass</sub>, e pela tendência de aumento do OCP ao longo do tempo (Figura 36).

Tabela 10 - Parâmetros de estabilidade após imersão e os tempos de deslizamento para os ensaios Contínuo (Cont.) e Intermitente (Inter.)

| Condição | E <sub>ocp</sub><br>(mV vs NHE) | T <sub>reac</sub> | T<br>؛) | lat<br>S) | T <sub>str</sub><br>(s) | T <sub>off</sub><br>(s) |
|----------|---------------------------------|-------------------|---------|-----------|-------------------------|-------------------------|
|          | (                               | (0)               | Cont.   | Inter.    | (0)                     | (0)                     |
| NT       | 281 ± 33                        | 3684 ± 156        |         |           | 0.00                    |                         |
| N300     | 298 ± 32                        | 3746 ± 268        | 0.00    | 3,6       |                         | 2.04                    |
| N350     | 291 ± 33                        | 3600 ± 0          | 0,36    |           | 0,36                    | 3,24                    |
| N400     | 184 ± 13                        | 3789 ± 325        |         |           |                         |                         |

Fonte: Autoria própria.

Em relação aos valores de T<sub>reac</sub> apresentados na Tabela 10, verifica-se que os resultados são muito similares, de forma que a variação de T<sub>reac</sub> entre as condições é similar à variação para uma mesma condição. As variações de T<sub>reac</sub> entre as condições resultariam em diferenças de aproximadamente 5% nos tempos de deslizamento. Assim, em virtude das pequenas diferenças observadas e em prol da simplificação da comparação dos ensaios de tribocorrosão entre condições sob condições cinéticas de deslizamento idênticas, adotou-se T<sub>reac</sub> igual a 3600 s para o cálculo de T<sub>lat</sub>, T<sub>str</sub> e T<sub>off</sub> e também para os cálculos de quantificação das perdas.

Determinada a cinética de deslizamento puderam-se iniciar os ensaios contínuos de tribocorrosão, onde a premissa era não haver tempo para a

repassivação, e os ensaios intermitentes de tribocorrosão, onde o contracorpo permanece parado pelo tempo T<sub>off</sub> possibilitando que a repassivação ocorra.

## 4.5.1 Ensaio Contínuo de Tribocorrosão

A Figura 37 apresenta a evolução do potencial de eletrodo e do coeficiente de atrito (COF) em função do tempo do ensaio contínuo de tribocorrosão, para todas as condições estudas. O início e fim do deslizamento do contracorpo podem ser facilmente identificados pela curva do COF. Onde o COF é "nulo" não há deslizamento. As linhas com inclinação constante (uma delas circulada em azul), presentes na curva de potencial, indicam os momentos quando foram realizados os ensaios de resistência à polarização linear (RPL). Os ensaios RPL são identificados por: RPL0, sem deslizamento; RPL1, 1° ensaio sob deslizamento; RPL2, 2° ensaio sob deslizamento; RPL3, 3° ensaio sob deslizamento; e assim, sucessivamente.

Analisando primeiramente as curvas de potencial, verifica-se que o OCP é estável antes de iniciar o ensaio RPL0, antes do deslizamento. Nos dois minutos seguintes ao RPL0, o potencial decresce tendendo ao valor do OCP anterior ao ensaio, quando então inicia o deslizamento do contracorpo. O potencial é deslocado em direção catódica em poucos ciclos, como será apresentado na seção 4.5.3, p.147. Esse deslocamento catódico é observado para todas as condições estudadas (Figura 37), e pode ser atribuído à remoção mecânica de uma porção da camada passiva pelo contracorpo, que expõe o material ativo (de menor potencial eletroquímico) ao meio (PONTHIAUX *et al.*, 2004; DIOMIDIS *et al.*, 2009). Dessa forma, o potencial observado é um potencial misto entre a área depassivada (área ativa) e a vizinhança (PONTHIAUX *et al.*, 2004; CELIS *et al.*, 2006; SHAN *et al.*, 2016; HUTTUNEN-SAARIVIRTA *et al.*, 2016; SOUZA, 2020). Devido a essa diferença de potencial, estabelece-se uma relação galvânica entre área ativa e vizinhança.





Fonte: Autoria própria.

Verifica-se também na Figura 37, que a magnitude do deslocamento catódico varia de acordo com a condição analisada, sendo maior para a amostra NT e menor para as condições nitretadas. Resultados similares foram reportados por Haruman *et al.* (2020). Esse menor deslocamento das amostras nitretadas pode ser explicado, de forma qualitativa, por (CELIS *et al.*, 2006; PONTHIAUX *et al.*, 2004; DIOMIDIS *et al.*, 2010):

- Menor diferença de potencial entre a área ativa e vizinhança. Onde a natureza passiva promovida pela dissolução N no eletrólito pode ter grande influência, já que a ação mecânica tende a aumentar a dissolução do material sujeito a tribocorrosão;
- Menor relação área ativa (depassivada) e vizinhança (sem dano mecânico). As superfícies nitretadas são mais duras e rugosas, limitando o contato entre as asperezas e, portando, diminuindo a área depassivada pelo contracorpo;

Como sugerido por Ponthiaux *et al.* (2004), outros fatores também podem contribuir para as diferenças observadas como: a posição relativa entre a área ativa e a vizinhança, o que afeta a distribuição de potencial por toda área exposta; e os mecanismos e a cinética das reações eletroquímicas envolvidas. No presente estudo a geometria da célula, o meio eletroquímico e a frequência de depassivação pelo contracorpo (ditada por T<sub>lat</sub>) podem ser considerados constantes. Dessa forma, acredita-se que aqueles fatores, pontuados anteriormente, sejam dominantes sobre estes últimos. No entanto, estudos eletroquímicos aprofundados são necessários para o esclarecimento de suas contribuições. Nessa linha, técnicas eletroquímicas que empregam microeletrodos (*e.g.,* pH e de potencial) em regiões de interesse podem ser úteis (MISCHLER *et al.,* 2008).

Após atingir um ponto de mínimo, o OCP tende a subir mesmo sob deslizamento (Figura 37), sendo este efeito menos pronunciado na condição N300. É proposto que essa recuperação do potencial após um ponto de mínimo seja devido a um equilíbrio eletroquímico de natureza galvânica entre área ativa e vizinhança. Nesse processo, a repassivação da área ativa é de alta relevância. O detalhamento desse equilíbrio será abordado mais adiante na seção 4.5.3, p.147.

Conforme Figura 37, ao final da 1° série de deslizamentos (400 ciclos), o potencial aumenta significativamente (deslocamento no sentido anódico) durante os dez minutos seguintes (1° período de recuperação), comportamento que pode ser associado à repassivação da pista de deslizamento formada (DIOMIDIS *et al.*, 2010; PONTHIAUX *et al.*, 2004). Verifica-se que a diferença entre o potencial antes do deslizamento e após o final do período de recuperação é menor para as condições nitretadas, sobretudo para a condição N400. Para tal condição, o potencial após a repassivação é praticamente o mesmo daquele antes do deslizamento. Além disso, a taxa de crescimento do potencial é maior para condição N400, indicando maior capacidade de repassivação. Pode-se inferir que essa maior capacidade de repassivação pode estar associado: à menor área danificada pela ação mecânica das superfícies nitretadas (mais duras e rugosas) (DIOMIDIS *et al.*, 2010), uma vez a que a polarização galvânica tende a ser maior nesses casos, acelerando a repassivação; e, também à maior habilidade de repassivação das superfícies nitretadas, promovida dissolução do N.

De acordo com a Figura 37, após o final do 1° período de recuperação (10 minutos), inicia-se a 2° série de deslizamentos (5600 ciclos) também caracterizada pelo deslocamento catódico. Verifica-se que inicialmente o potencial decresce até um valor próximo daquele observado ao fim da 1ª série de deslizamento, o que é compatível a reativação da pista formada anteriormente. Ao longo da 2ª série de deslizamentos, nota-se que, exceto para a condição N400, o potencial apresenta uma tendência decrescente assintótica, ou seja, tendendo a um potencial constante. Observa-se que para a condição NT, Figura 37 (a), esse decrescimento ocorre em tempos menores (~1750s), e que esse tempo aumenta gradualmente para as condições N300 e N350.

A Tabela 11 apresenta os valores de profundidade máxima da pista de deslizamento e área de pista (Atr) após o ensaio contínuo de tribocorrosão, determinados por interferometria ótica, juntamente com as espessuras de camada médias das condições estudadas. Observa-se que a profundidade máxima ao final do ensaio e a área de pista são menores nas condições nitretadas e que, quanto maior a temperatura de nitretação menores são seus valores, indicando aumento na resistência ao dano por tribocorrosão. Verifica-se que somente para a condição

N300 a profundidade máxima de pista ultrapassou a espessura média de camada. Dessa forma, o decrescimento do potencial apresentado pela condição N300, mais pronunciado na 2° série de deslizamentos, pode estar associado a um aumento da área da pista de deslizamento quanto à remoção da camada nitretada. As menores áreas de pista para as condições nitretadas também corrobora com os menores deslocamentos catódicos do potencial sob deslizamento, observados anteriormente.

Tabela 11 - Profundidade máxima na pista de deslizamento e Área de pista (Atr), avaliadas por interferometria ótica, após ensaio contínuo de tribocorrosão de todas as condições avaliadas.

| Condição | máx. da pista (µm) | A <sub>tr</sub> (cm <sup>2</sup> ) | Espessura média da<br>camada (µm) |
|----------|--------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| NT       | 5,26 ± 0,04        | (1,45 ± 0,03) x10 <sup>-2</sup>    | -                                 |
| N300     | $3,63 \pm 0,02$    | (1,28 ± 0,08) x10 <sup>-2</sup>    | 1,4                               |
| N350     | 1,97 ± 0,29        | (1,15 ± 0,11) x10 <sup>-2</sup>    | 3,9                               |
| N400     | $1,40 \pm 0,28$    | (0,81 ± 0,12) x10 <sup>-2</sup>    | 9,3                               |

Fonte: Autoria própria.

De maneira similar ao potencial, observa-se um comportamento decrescente do COF durante a 2ª série de deslizamento (Figura 37), em que o COF de atrito das condições N300, N350 tendem a um valor muito similar ao da condição NT (~0,55). Esse comportamento do COF e do potencial indicam a entrada em um regime estacionário de atrito (BLAU, 1991) e também eletroquímico, onde a área ativa da pista de deslizamento (de menor potencial) já não varia significativamente com o tempo de deslizamento e o atrito já não é dominado pela interação entre asperezas. Assim, é esperado que o maior tempo para alcançar o estado estacionário (maior tempo de *running-in*) para as amostras nitretadas pode estar relacionado à sua maior dureza, rugosidade (Sq, Sp, Sz) e topografia favorável ao aprisionamento de *debris*, o que lhes confere maior resistência ao deslizamento (maior COF no período de *running-in*) (BLAU, 2009; BLAU, 1991). No caso da condição N400 o tempo de *running-in* pode ultrapassar o tempo de ensaio, logo, espera-se que a rugosidade seja um fator influente no COF ao longo de todo o ensaio conduzido.

A Figura 38 apresenta (a) uma projeção axonométrica da pista de deslizamento, próximo à sua porção terminal, referente à condição N400 e (b) um

perfil topográfico transversal à direção de deslizamento dessa mesma região, porém, considerando um maior comprimento de análise (0,8 mm).

Figura 38 – Projeção axonométrica (a) e perfil topográfico (b) da porção terminal da pista de deslizamento da condição nitretada a 400 °C por 4h do aço UNS S32750 após ensaio de tribocorrosão contínuo em meio de NaCl 0,5 M. O esboço esquemático da pista de deslizamento representa as porções terminais consideradas.



A partir da Figura 38 (a), observa-se que parte da topografia inicial (Figura 27 (d)) ainda é visível e nota-se a presença de sulcos com diferentes profundidades. Os sulcos de maior profundidade podem ser indícios da ação de um 3° corpo (*debris*), o qual pode ficar aprisionado no contato devido à topografia favorável da superfície

nitretada (*i.e.*, mais rugosa). Já analisando o perfil topográfico da Figura 37 (b), fica evidente que a pista de deslizamento difere pouco das asperezas da vizinhança. Dessa forma corrobora-se com a importância da rugosidade na interpretação do comportamento do COF observado especialmente para a condição N400 e nos momentos iniciais para as condições N300 e N350. Além disso, destaca-se o pequeno dano causado à superfície da condição N400 reforçando os argumentos utilizados para a interpretação da evolução do potencial.

Em última análise dos resultados apresentados na Figura 37, observa-se que após o fim da 2ª série de deslizamentos (5600 ciclos) o potencial aumenta expressivamente para todas as condições (2º período de recuperação), indicando repassivação (DIOMIDIS *et al.*, 2010). De forma similar ao 1° período de recuperação, o potencial da condição N400 atinge valores próximos ao OCP inicial, sem deslizamento. O que indica sua elevada capacidade de repassivação devido à menor área danificada ao fim do ensaio e provável contribuição do maior teor de N. Para as demais condições, o potencial ao final do 2º período de recuperação alcançam valores próximos aos do 1° período de recuperação indicando similaridade na nobreza do filme formado sobre a pista. Em trabalhos futuros, sugere-se elevar o tempo de recuperação (*i.e.,* 1 a 3 horas) para verificar se o potencial alcança os valores anteriores ao deslizamento, bem como realizar ensaio(s) RPL para avaliar a resistência à corrosão dessa superfície formada.

Os resultados de resistência à polarização sem deslizamento (Rp) e com deslizamento (Rps) relativos aos ensaios RPL0 (sem deslizamento) e RPL1 ao RPL5 (com deslizamento) são apresentados na Figura 39 para todas as condições avaliadas. Verifica-se que os valores de Rp0 (sem deslizamento) são muito próximos entre as condições NT, N300 e N350, conforme indica a sobreposição das barras de desvios padrão. Já para a condição N400, observa-se uma tendência de queda no valor de Rp, indicando certa piora na resistência à corrosão. O que não foi possível constatar com os resultados dos ensaios polarização, possivelmente devido aos elevados sobrepotenciais empregados (± 250 mV vs OCP) quando comparados aos utilizados na técnica de RPL (± 30 mV vs OCP), o que pode alterar a superfície do eletrodo.

Figura 39 - Resistência à polarização linear em função dos momentos de análise do ensaio de tribocorrosão contínuo para todas as condições avaliadas. Os índices de 1 a 5 correspondem ao aumento no tempo de deslizamento.



Conforme Figura 39, observa-se que os valores de Rps são de uma à duas ordens de grandeza menores em relação aos valores de Rp (sem deslizamento), indicando aceleração da corrosão devido ao dano ao filme passivo pela ação mecânica do contracorpo. Para as condições N300 e N350, nota-se uma tendência de decréscimo do Rps em função dos momentos de análise (maior tempo de deslizamento). Ao avaliar esse comportamento juntamente com os resultados das Figura 37 (b) e (c), verifica-se que os momentos de menor Rps coincidem com potenciais mais baixos. Assim, corrobora-se com a proposição que a queda do potencial esteja associada a uma maior área ativa (de menor resistência à polarização). Para a condição NT esse comportamento é observado, porém menos pronunciado: 4,0 ± 0,4 k $\Omega$  (Rps1), 3,1 ± 0,7 (Rps3) e 2,4 ± 0,2 k $\Omega$  (Rps5). Além disso, verifica-se para tal condição que os ensaios RPL3 a RPL5 foram realizados em momentos onde o potencial de circuito aberto apresentava menor variação, bem como deva ocorrer em relação à variação da área de pista. Já o comportamento de Rps da condição N400 condiz com a menor pista de deslizamento avaliada (Tabela

11) e com as maiores variações do potencial sob deslizamento entre diferentes amostras ao longo da 2ª série de deslizamento.

A Tabela 12 apresenta um resumo dos principais parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos ensaios RPL sob deslizamento. Observa-se que as magnitudes de resistência à polarização específica da área passiva ( $r_{pass}$ ) são da ordem de  $10^6 \Omega.cm^2$  para todas as condições, caracterizando um estado passivo. Segundo Ningshen *et al.* (2006), rp de  $100x10^3 \Omega.cm^2$  ou maiores indicam uma superfície passiva, enquanto rp de  $10^3 \Omega.cm^2$  ou menores indicam uma superfície ativa.

Em relação os resultados de Rps apresentados na Tabela 12, verifica-se que os valores são da ordem de  $10^3 \Omega$ , exceto para a condição N400. Uma vez que as áreas ativas (pista de deslizamento) são definitivamente menores que 1 cm<sup>2</sup>, logo, os valores indicam uma superfície ativa (rp menor que  $10^3 \Omega$ .cm<sup>2</sup>) formada pela ação mecânica do contracorpo durante o deslizamento. Dessa forma, fica evidente que a ação mecânica acelera as taxas de corrosão da pista de deslizamento devido ao dano do filme passivo. Já os valores de Rps da condição N400 indicam que o comportamento da superfície total (A<sub>0</sub>) condiz com um estado passivo, o que é corroborado por uma menor diferença de potencial entre pista de deslizamento e vizinhança, também indicada pelo menor deslocamento catódico do potencial durante o deslizamento, e pelo menor dano na pista de deslizamento (A<sub>tr</sub>).

| Temp. de   | A <sub>0</sub> |                       |          |           | r <sub>pass</sub>    | r <sub>act</sub> | i <sub>pass</sub>    |                                       |
|--|----------------|-----------------------|----------|-----------|----------------------|------------------|----------------------|---------------------------------------|
| Tratamento (°C)  | (cm²)          | A <sub>tr</sub> (cm²) | Rp (kΩ)  | Rps (kΩ)  | (Ω.cm²)              | (Ω.cm²)          | (A/cm²)              | i <sub>act</sub> (A/cm <sup>2</sup> ) |
| Não Tratada (NT)   |                | 1,45x10 <sup>-2</sup> | 1289±289 | 2,4 ± 0,2 | 1444x10 <sup>3</sup> | 34,8             | 1,9x10 <sup>-8</sup> | 0,81x10 <sup>-3</sup>                 |
| 300  | 1 1 2          | 1,28x10 <sup>-2</sup> | 1208±195 | 3,4 ± 0,2 | 1353x10 <sup>3</sup> | 43,7             | 2,1x10 <sup>-8</sup> | 0,64x10 <sup>-3</sup>                 |
| 350  | 1,12           | 1,15x10 <sup>-2</sup> | 1058±139 | 5,7 ± 2,3 | 1185x10 <sup>3</sup> | 66,1             | 2,4x10 <sup>-8</sup> | 0,42x10 <sup>-3</sup>                 |
| 400  |                | 0,81x10 <sup>-2</sup> | 881±110  | 130,3±60  | 986x10 <sup>3</sup>  | 1196*            | 2,8x10 <sup>-8</sup> | 0,02x10 <sup>-3*</sup>                |
| * os valores reportados podem apresentar grandes divergências em função da determinação de A <sub>tr</sub> |                |                       |          |           |                      |                  |                      |                                       |

Tabela 12 – Parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos resultados de resistência à polarização linear sob deslizamento.

Fonte: Autoria própria.

O valor de Rps adotado para o cálculo da resistência à polarização específica da área ativa (r<sub>act</sub>) (conforme Figura 23, p.93) corresponde a média dos resultados

do último ensaio RPL (RPL5). Esse valor de Rps apresenta maior representatividade da relação área da pista de deslizamento (Atr, área ativa) e vizinhança (A<sub>0</sub>-Atr), uma vez que a área da pista é avaliada ao final do ensaio. Dessa forma, assume-se a hipótese de que r<sub>act</sub> deva ser constante ao longo de todo o ensaio, o que impacta na quantificação das perdas por tribocorrosão. De fato, variações de r<sub>act</sub> podem ser esperadas em função da concentração de N local, temperatura no contato e defeitos (*e.g.* trincas, discordâncias). Diomidis *et al.* (2010) por adotarem o ensaio de EIS, o qual possui maior duração que o RPL (*i.e.* 30 min.), e o contato esfera-plano, consideraram em seus cálculos de r<sub>act</sub> a área média (A\*tr). Souza (2020) utilizou abordagem similar ao considerar a média dos Rps determinados por RPL ao longo do ensaio de tribocorrosão contínuo.

No presente trabalho, entretanto, foi considerada a rápida velocidade de ensaio RPL (*i.e.*, 1 minuto a 1 mv/s), boa repetitividade dos resultados e que a estimativa da área média de pista possa incorrer em erros maiores do que ao considerar a r<sub>act</sub> constante ao longo do ensaio; uma vez que a geometria da pista, idealmente, seria descrita pela curvatura esférica, implicando em uma não linearidade da área exposta com o tempo de deslizamento. Ressalta-se que devido à adoção da hipótese de r<sub>act</sub> constante, o valor reportado para a condição N300 possa apresentar contribuição do material do substrato, uma vez que a máxima profundidade de pista (Tabela 11) é maior que a espessura da camada nitretada dessa condição.

E importante a menção aos resultados de r<sub>act</sub> e i<sub>act</sub> da condição N400, onde i<sub>act</sub> é função de r<sub>act</sub> e da constante B (Eq. 11). O valor de r<sub>act</sub> é duas ordens de grandeza superior às demais condições, implicando, *a priori*, em uma maior resistência à dissolução da área ativa. Da Figura 38, verifica-se que o Rps5 da condição N400 é superior aos demais indicando que a área ativa (pista) deva ser menor que nas demais condições. Além disso, foi evidenciado na Figura 38 que o dano à superfície ocorreu preferencialmente entre asperezas com a formação de sulcos esparsos, limitando a capacidade de se obter uma área de pista medida (Atr) próxima a real. Dessa forma, acredita-se que os valores calculados de r<sub>act</sub> estejam superestimados em função da área de pista (Atr) avaliada por interferometria ser maior do que a real.

Souza (2020) também reportou maiores r<sub>act</sub> para condições de menor resistência à corrosão de superfícies martensíticas ricas em N obtidas sobre o aço

AISI 409 pelo processo SHTPN. A autora justificou tal comportamento ao menor efeito galvânico entre pista de deslizamento e vizinhança, observado pela menor diferença do OCP com e sem deslizamento. De fato, no presente trabalho a condição N400 apresentou os menores deslocamentos catódicos sob deslizamento, logo o menor efeito galvânico também pode ter contribuido para os maiores valores de r<sub>act</sub> observados.

4.5.2 Análise das Pistas de Deslizamento: Ensaio Contínuo de Tribocorrosão

A Figura 40 apresenta micrografias MEV das porções centrais das pistas de deslizamento formadas durante o ensaio contínuo de tribocorrosão, para todas as condições estudadas, conforme identificado no canto superior esquerdo. Todas as micrografias foram obtidas com o detector BSD e com a mesma magnificação.

Figura 40 – Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo para todas as condições estudas: não tratada (NT), nitretadas a 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400). Magnificação 180 X; Detector de Elétrons Retroespallhados (BSD).



Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 40 que a largura de pista é menor para as condições nitretadas. Também que a largura de pista é menor quanto maior é a temperatura de tratamento, indicando maior resistência à tribocorrosão. Dessa forma, corrobora-se com os resultados e discussões anteriores de OCP e RPL. Verifica-se para todas as condições a presença marcante de riscos de abrasão no sentido de deslizamento. Na superfície da condição N400, observa-se uma pequena faixa central da pista de deslizamento onde há maior densidade de riscos, indicado na Figura 40, e a existência de uma faixa mais larga marcada pela presença de um filme de óxidos, evidenciado pelo contraste mais escuro na micrografia. A presenca de um filme de óxidos também foi detectada nas porções terminais de pista das demais condições, o que sugere que sejam constituídos por *debris* que oxidaram e que se acumularam nessas regiões (MISCHLER, 2008; LANDOLT et al., 2001), similarmente ao observado por SOUZA (2020). Embora possam ter uma origem comum (debris oxidados), suas contribuições para o contato devam ser totalmente diferentes, a julgar pela posição que ocupam na pista e pelos resultados distoantes de COF observados (Figura 37) entre a condição N400 e as demais.

A Figura 40 apresenta micrografias MEV com maior magnificação das pistas de deslizamento apresentadas na Figura 40 das condições NT, N300 e N350. O detector utilizado também é o BSD. Fica evidenciada nessa figura a predominância de riscos de abrasão para todas as condições apresentadas, indicando o desgaste abrasivo. Na pista de deslizamento da condição NT não há sinais de desgaste adesivo ou promovido por intensa deformação plástica (*i.e.* delaminação por encruamento), como aqueles observados por Li *et al.* (2018), indicando que as condições de carregamento selecionadas proporcionaram a predominância do desgaste abrasivo para todas as condições retratadas. Sinais de oxidação em meio aos riscos de abrasão também são identificáveis pela tonalidade mais escura, proporcionada pelo contraste do detector BSD. Essas oxidações podem estar associadas ao processo de aceleração de corrosão devido ao desgaste mecânico.

Figura 41 - Micrografias MEV das pistas de deslizamento, após ensaio de tribocorrosão contínuo, para todas as condições estudas: não tratada (NT), nitretadas a 300 e 350 °C (N300 e N350), evidenciando a formação de riscos de abrasão e a presença de oxidação. Magnificação 1,0 kX; Detector de Elétrons Retroespalhados (BSD)



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 40, ainda é possível observar a presença de inclusões do material, de formato circular, em todas as condições apresentadas. Análises EDS, como aquela apresentada na Tabela 13, indicam que estas inclusões sejam compostas por óxidos de diversos elementos químicos e por sulfetos, provenientes de processos siderúrgicos de obtenção do aço. Calabokis (2020) também detectou a presença de inclusões no mesmo material de estudo.

Tabela 13 – Análises de composição química por EDS de inclusões como as identificadas na Figura 41.

|           | Composição química por EDS(% p.) |      |      |      |      |     |     |     |     |     |
|-----------|----------------------------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
|           | С                                | 0    | AI   | Fe   | Ca   | Cr  | Ni  | Mg  | Mn  | S   |
| Inclusões | 1,5                              | 32,7 | 21,1 | 17,7 | 12,8 | 8,9 | 1,7 | 1,0 | 0,5 | 2,0 |
|           |                                  |      | -    |      |      |     |     |     |     |     |

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 42 são apresentadas duas micrografias MEV de maior magnificação da pista de deslizamento da condição N400, apresentada na Figura 40. A Figura 42 (a) exibe uma micrografia adquirida com detector SE, onde é possível identificar a

topografia da superfície nitretada evidenciando o menor dano por tribocorrosão no ensaio contínuo dessa condição. Ainda, conforme indicado na Figura 42 (b), riscos do polimento da preparação da amostra ainda são evidentes.

Figura 42 - Micrografias MEV de detalhes da pista de deslizamento, após ensaio de tribocorrosão contínuo, da condição nitretada a 400 °C. (a) Micrografia adquirida com detector de elétrons secundários (SE) evidenciando riscos de abrasão, um filme de óxidos e, em detalhe, a formação de trincas. (b) Micrografia adquirida com detector de elétrons retroespalhados (BSD) evidenciando uma fratura da camada, riscos de polimento (da preparação da amostra) e pontos de análise de composição química por EDS.



Fonte: Autoria própria.
A Figura 42 (b) apresenta uma micrografia MEV adquirida com detector BSD de outra região da pista de deslizamento da condição N400 onde foram executadas quatro análises pontuais de composição química por EDS cujos resultados estão apresentados na Tabela 14.

|         |      |      | Com | posiçã | o quími | ca por l | EDS(% | p.)  |     |     |
|---------|------|------|-----|--------|---------|----------|-------|------|-----|-----|
|         | Ν    | Cr   | Ni  | Мо     | Mn      | 0        | Si    | Fe   | Al  | Ti  |
| Ponto 1 | 11,2 | 21,6 | 6,9 | 2,9    | 0,8     | 1,7      | 0,4   | 54,5 | -   | -   |
| Ponto 2 | 8,0  | 23,4 | 4,2 | 4,2    | 0,7     | 7,1      | 1,5   | 50,8 | -   | -   |
| Ponto 3 | -    | 12,7 | 2,2 | 1,4    | 0,5     | 35,1     | 15,4  | 28,5 | 1,1 | 0,6 |
| Ponto 4 | 9,4  | 21,7 | 7,2 | 3,1    | 0,8     | 1,9      | 0,3   | 55,6 | -   | -   |

Tabela 14 - Análises de composição química por EDS dos pontos apresentados na Figura 41(b)

Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 42 (a), observa-se que os riscos de abrasão estão concentrados em regiões mais elevadas, e que um filme de óxidos preenche os vales da topografia na pista de deslizamento. Essa disposição corrobora com a hipótese já apresentada: da formação de *debris* pelo contato da esfera com regiões mais elevadas (decorrentes do efeito expansão e/ou do processo de *sputtering* durante a nitretação), os quais podem ser aprisionados no contato pela topografia favorável e que vão, ao longo dos sucessivos deslizamentos participando do contato, oxidando, tornando-se menores até que sejam ejetados do contato (LANTOLD *et al.*, 2001) ou então permancem no contato formando um filme de óxidos, um tribofilme.

No detalhe da Figura 42 (a), é possível identificar a presença de trincas na camada nitretada em uma região de vale próximo ao filme de óxidos. Estas podem ter nucleado durante o ensaio ou são resultado da propagação de trincas préexistentes (seção 4.1, p.106). Tais trincas podem estar relacionas às tensões desenvolvidas no contato pela compressão/conformação do tribofilme (filme de *debris* oxidados), ou mesmo de *debris* não incorporados ao tribofilme, contra a camada nitretada associado ao elevado nível de tensões internas da camada (dado pela introdução do N, seção 4.1, p.106, e 4.2, p.112) e à sua reduzida capacidade de acomodar deformações como já evidenciado pelas trincas observadas nas impressões de microdureza (seção 4.3, p.121). Na Figura 42 (b) é possível identificar em destaque uma região da camada com diversas trincas e com acúmulo de *debris* oxidados nas regiões de contorno do grão precursor. As análises EDS dos pontos 1 a 4, conforme Tabela 14, indicam que a região em evidência (ponto 2) seja originalmente um grão ferrítico ( $\delta$ ). As regiões vizinhas, identificados pelos pontos 1 e 4, são originalmente  $\gamma$ . A composição do ponto 3 revela, além do elevado teor de oxigênio, a presença do elemento Ti e elevados teores de Si, elementos encontrados na composição da esfera utilizada, indicando seu desgaste e contribuição na composição dos *debris* presos no contato.

Diante desses resultados pode-se inferir que pequenos fragmentos da camada e da esfera possam participar do desgaste abrasivo, reforçando a ação do 3° corpo. Além disso, regiões de vales da topografia e com fraturadas na camada podem servir como pontos de acúmulo ou desprendimento de *debris* e ou de um tribofilme. Também, reforça-se a importância da consideração da rugosidade da superfície para a interpretação do COF da condição N400 e no início do ensaio para a condição N350, onde a rugosidade não difere muito da obtida para a condição N400. Assim, os elevados valores de COF observados nestas condições (Figura 37) podem estar associados à resistência ao deslizamento do contracorpo devido ao aumento da interação dele com os *debris* ou tribofilme, onde o contracorpo deve conformálos/pressioná-los contra a topografia da superfície nitretada para haver o deslizamento. Uma possível componente de natureza adesiva entre tribofilme, corpo e contracorpo, também é uma hipótese a ser considerada, no entanto, investigações detalhadas acerca da composição química e morfologia do tribofilme e das marcas de desgaste no contracorpo são necessárias para caracterizar essa interação.

Em última análise, observou-se que embora a camada da condição N350 possa apresentar comportamento similar ao da N400 ao ser indentada (*i.e.* trincamento da camada), a pista resultante não apresenta similaridade com a condição N400; ao invés, ela é mais larga e marcada por finos riscos abrasivos. Além disso, a máxima profundidade de pista da condição N350 (2 µm, Tabela 11) é aproximadamente metade da espessura de camada avaliada, ou seja, o dano não atingiu o substrato. Dessa forma, é proposto que o dano por tribocorrosão, no caso contínuo, da condição N350 seja similar ao da condição N400 apenas nos estágios iniciais do deslizamento, onde os COFs são similares.

Após o período inicial de formação da pista na condição N350, com a melhor distribuição de tensões devido a maior área de contato pista-esfera, menor tensão de contato e menor número de defeitos na pista, o trincamento e o desprendimento de fragmentos da camada seja menos provável. Assim, a abrasão entre esfera e a pista deva prevalecer para o dano mecânico. O que deve estar associado à queda no COF observado ao longo do ensaio contínuo, conforme a Figura 37 (c). Não obstante, as condições NT e N300 também apresentaram a queda no COF e resultaram em pistas com dano abrasivo muito similar. Para trabalhos futuros é sugerida a interrupção dos ensaios antes da queda do COF e a análise comparativa entre as pistas deste instante e ao final do ensaio, onde o COF é mais baixo, buscando a identificar diferenças entre os danos em cada momento. Sugere-se também reduzir a rugosidade da camada nitretada antes do ensaio de tribocorrosão.

#### 4.5.3 O Deslocamento Catódico do OCP sob Deslizamento

Conforme mencionado na seção 4.5.1 (p.131), essa seção tem por objetivo apresentar de forma detalhada como o deslocamento catódico do OCP ocorre nos sucessivos deslizamentos e também propor uma explicação para o aumento do OCP após atingir um ponto de mínimo. Ao que anteriormente fora referido como um equilíbrio eletroquímico de natureza galvânica. Para detalhar esse comportamento, é apresentada a Figura 43.

A Figura 43 (a) apresenta a evolução do OCP e COF para a condição não tratada (NT), onde é possível identificar o início e fim da 1<sup>a</sup> série de deslizamento (400 ciclos) conforme identificado, essa figura é um detalhe do gráfico apresentado na Figura 37 (a). Três momentos de interesse foram selecionados: o momento 1, quando ocorre os primeiros deslizamentos; o momento 2, quando o potencial está prestes a alcançar o ponto de mínimo; e o momento 3, quando ocorre o potencial de mínimo e a inflexão da curva de potencial. Já as Figura 43 (b)(c)(d), apresentam as ampliações relativas aos momentos 1, 2 e 3, respectivamente. Nessas figuras, a taxa de aquisição do potencial é perceptível (0,02 s). Dessa forma, durante um deslizamento (*stroke*, T<sub>str</sub>=0,36 s), até 18 pontos podem ser adquiridos.





Em vários trabalhos é possível observar comportamento similar do OCP (DIOMIDIS *et al.*, 2010; BAYÓN *et al.*, 2015; HUTTUNEN-SAARIVIRTA *et al.*, 2016; SHAN *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016; SUN e HARUMAN, 2011; SAADA *et al.*, 2018<sup>a,b</sup>; SOUZA, 2020). Poucos estudos, no entanto, propõem uma explicação para tal (ZHANG *et al.*, 2016; BAYÓN *et al.*, 2015). Zhang *et al.* (2016) propuseram que esse comportamento esteja associado ao período de *running-in*, onde há o desenvolvimento de um estágio estacionário de atrito após o início ou mudanças de condições de deslizamento. De fato, o comportamento é observado em um período de *running-in*, notável na curva de COF (Figura 37 (a), Figura 43 (a)), no entanto, a relação com o potencial não foi definida. Bayón *et al.* (2015) ao avaliar tribocorrosão em revestimentos muce (*Diamond like carbon*) sobre titânio, observou o comportamento em questão e o atribuiu ao processo repassivação parcial da pista, possivelmente decorrente da presença de átomos de Ti (material passivo) e de oxigênio na superfície dos revestimentos conforme resultados de GDOES.

Analisando o momento 1 pela Figura 43 (b), é possível observar a variação do potencial nos 4 primeiros deslizamentos (*strokes*) e também nos momentos de reversão do movimento. Durante os deslizamentos o potencial decresce em função da depassivação e exposição do material ativo ao meio. Na reversão de movimento há desaceleração, parada e re-aceleração do contracorpo, o que leva alguns centésimos de segundo para acontecer. Durante a primeira reversão o potencial decresce, mas nas três próximas reversões se mantem aproximadamente constante. Assim, no início do deslizamento pode-se inferir que: cada *stroke* aumenta a relação área ativa/vizinhança e, portanto, o potencial tende a decrescer; os períodos de reversão são insuficientes para haver repassivação apreciável; logo, a tendência é o deslocamento catódico.

Analisando o momento 2, Figura 43 (c), constata-se que ao aproximar do potencial mínimo, após ~15 strokes, há um aumento do potencial mais pronunciado durante os períodos de reversão, reduzindo a taxa de queda do potencial com o tempo de deslizamento. Os períodos de reversão são claramente identificáveis nesta figura pela descontinuidade dos pontos na curva do COF (os quais foram removidos para maior clareza, conforme apresentado na seção 3.3.1, p.94) e pelos curtos períodos de tempo onde se nota o aumento do potencial.

Já no momento 3 ocorre a inflexão da curva de potencial (após ~80 *strokes*) conforme mostra a Figura 43 (d). Fica evidente que o aumento do potencial se torna mais expressivo durante os períodos de reversão do que as quedas devido à ação mecânica do contracorpo, implicando na tendência de aumento do potencial com o tempo de deslizamento. Dessa forma, verifica-se que o tempo de latência adotado (T<sub>lat-c</sub>=0,36 s) é insuficiente para impedir a repassivação parcial da área ativa durante a 1° série de deslizamento (400 ciclos). No entanto, devido aos menores potenciais observados em relação ao estado inicial, o filme formado deve ser muito fino e/ou apresenta muitas falhas.

Essas observações permitem propor a seguinte hipótese: Nos primeiros strokes, apenas uma pequena pista de deslizamento é exposta ao meio. A cada stroke, novas regiões depassivadas são formadas pela ação do contracorpo. Essas regiões devem experimentar alguma repassivação, porém o filme protetor formado não oferece a mesma resistência à dissolução daquele anterior ao dano mecânico. Assim, o potencial tende a decrescer rapidamente devido à formação dessas novas regiões ativas. Com a sequência de novos strokes essas regiões ativas aumentam a área de contato entre pista e contracorpo, oferecendo maior resistência ao carregamento. Consequentemente, é esperado que a taxa de penetração do contracorpo no material avaliado deva diminuir, bem como a formação de novas regiões depassivadas. Dessa forma, o processo de repassivação das regiões ativas já danificadas fica mais evidente, e o potencial observado tende a um equilíbrio entre o potencial da área ativa, potencial das regiões recém depassivadas e o potencial da vizinhança. Logo o aumento do potencial observado é devido à diminuição da formação de regiões recém depassivadas (de menor potencial) e ao processo de repassivação parcial da pista de deslizamento.

A importância da repassivação para o equilíbrio do potencial após o deslocamento catódico é também evidente nos resultados de OCP para o ensaio intermitente de tribocorrosão apresentado a seguir.

### 4.5.4 Ensaio Intermitente de Tribocorrosão

A Figura 44 exibe a evolução do OCP e do COF em função do tempo do ensaio intermitente de tribocorrosão de todas as condições avaliadas. Diferentemente dos gráficos apresentados para o ensaio contínuo (Figura 37), a escala do eixo do tempo está em minutos. Nos ensaios intermitentes, o tempo de um deslizamento (*stroke*), T<sub>str</sub>, foi mantido o mesmo do caso contínuo, no entanto, entre um *stroke* e outro foi adicionado um tempo onde o contra-corpo permanece parado, T<sub>off</sub>, permitindo certa repassivação da pista de deslizamento (DIOMIDIS *et al*, 2009; PONTHIAUX *et al.*, 2004). É importante reforçar que os tempos de T<sub>str</sub> e T<sub>off</sub> foram mantidos constantes em virtude das pequenas diferenças entre os tempos reacionais (T<sub>reac</sub>), conforme já discutido anteriormente. Dessa forma, o ensaio possibilitou avaliar a capacidade de repassivação das condições estudadas sob as mesmas condições.

De maneira análoga ao exposto para o caso contínuo, observa-se da Figura 44 que ao início do deslizamento há o deslocamento catódico. Então o potencial atinge um ponto de mínimo e posteriormente aumenta com os sucessivos deslizamentos. Finalizada a 1ª série de deslizamentos (400 ciclos) o OCP aumenta expressivamente, indicando repassivação (PONTHIAUX *et al.*, 2004; DIOMIDIS *et al.*, 2009). Há então o 1° período de recuperação (10 minutos) onde o contracorpo permanece parado, permitido maior tempo de repassivação. Após esse tempo, inicia-se a 2° série de deslizamentos (5600 ciclos). Interrompidos os deslizamentos, a pista de deslizamento experimenta nova repassivação por mais 10 minutos (2° período de recuperação).

Ao analisar primeiramente a evolução do potencial para a condição não tratada (NT), conforme Figura 44 (a), e comparando-a com o caso contínuo (Figura 37 (a)), observa-se que o perfil geral da curva é similar. Entretanto, o deslocamento catódico observado para o caso intermitente é ligeiramente menor, tanto na 1<sup>a</sup> série de deslizamentos quanto na 2<sup>a</sup>. Além disso, observa-se que a curva de potencial no ensaio intermitente se apresenta mais espessa, o que é decorrente do aumento do potencial nos períodos T<sub>off</sub>, de forma análoga e mais expressiva ao apresentado na Figura 43 (d) para o caso contínuo, e também exemplificado na Figura 45.





Fonte: Autoria própria.

Os menores deslocamentos catódicos para o ensaio intermitente compado ao ensaio contínuo, podem ser associados à influência da repassivação permissível pelo tempo T<sub>off</sub>, uma vez que a área danificada pelo contracorpo experimenta maior repassivação, elevando seu potencial eletroquímico. Dessa forma, a diferença do potencial entre a pista de deslizamento e a vizinhança tende a ser menor em relação ao caso contínuo, refletindo no potencial misto mensurado pela técnica empregada.

Em relação aos resultados para as condições nitretadas no caso intermitente, apresentados na Figura 44 (a)(b)(c), verifica-se que os deslocamentos catódicos são menores em relação à condição NT, assim como observado para o caso contínuo (Figura 37), porém de maneira mais evidente. Observa-se também que a amplitude de variação do potencial para as condições nitretadas é menor quando comparada à da condição NT, devido à menor recuperação do potencial no período T<sub>off</sub>.

A Figura 45 apresenta em maior detalhe a diferença da amplitude de variação do potencial entre a condição NT e nitretadas. O tempo de ensaio retratado é o mesmo para todas as condições, em torno de 250 minutos de acordo com a Figura 44, onde não há mudanças significativas de potencial além daquele devido ao T<sub>off</sub>.

Analisando a Figura 45, verifica-se que a variação do potencial durante os ciclos de deslizamento e Toff é maior para a condição NT. Essa variação é reduzida com o aumento da temperatura de nitretação. Conforme mencionado na seção 4.5.1 (p.131), esse fato indica menores diferenças de potencial entre a pista de deslizamento e a vizinhança (região sem dano mecânico) (CELIS et al., 2006; PONTHIAUX et al., 2004; DIOMIDIS et al., 2010). Ainda, esse resultado pode ser explicado em termos da maior habilidade de repassivação das superfícies nitretadas, considerando que a natureza passiva das dessas superfícies provém da dissolução de N no meio (BORGIOLI, 2020; DONG, 2010), sendo menos dependente da formação e crescimento da película oxida como no caso da condição NT (CUI et al., 2019) e, portanto, mais rápida. Outra hipótese é de que a camada nitretada promova maior suporte mecânico ao filme passivo daquele provido pelo substrato (de menor dureza). Logo, os danos ao filme passivo sobre a camada nitretada devam ser menores garantindo menor exposição de material ativo. Verifica-se ainda que o aumento da espessura de camada nitretada e, consequentemente, maior suporte mecânico reduz a variação do potencial entre os sucessivos strokes.

Figura 45 - Comportamento do potencial de circuito aberto no ensaio intermitente de tribocorrosão, aos 250 minutos de ensaio, para todas as condições estudadas: não tratada (NT) e nitretadas a 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400) do aço UNS S32750. No gráfico é identificado o tempo entre dois contatos sucessivos (T₁at) e o tempo sem deslizamento (T₀rf).



Ainda dos resultados de potencial apresentados na Figura 44 (b)(c)(d), e comparando-os com o caso contínuo, Figura 37 (b)(c)(d), verifica-se que a tendência decrescente do potencial com o tempo de deslizamento não é observada no ensaio intermitente para as condições N300 e N350. Ao invés tendem a se manter em um potencial mais constante e elevado daquele no caso contínuo, ou até aumentar atingindo o potencial antes do deslizamento, como o caso da condição N400. O potencial misto, observado pela técnica, é influenciado pela relação de áreas de potencial mais ativo,  $A_{tr} = A_{act} + A_{repass}$ , e vizinhança,  $A_0$ - $A_{tr}$  (CELIS *et al.*, 2006; PONTHIAUX *et al.*, 2004). Esses resultados indicam menores danos às superfícies nitretadas no caso intermitente, o que é corroborado pelos resultados de área e profundidade máxima de pista de deslizamento ao final do ensaio intermitente, apresentados na Tabela 15.

| Condição | Profundidade<br>máx. da pista (µm) | A <sub>tr</sub> (cm <sup>2</sup> ) | Espessura média da<br>camada (µm) |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| NT       | 5,82 ± 0,11                        | (1,54 ± 0,06) x10 <sup>-2</sup>    | -                                 |
| N300     | 0,86 ± 0,24                        | (1,17 ± 0,03) x10 <sup>-2</sup>    | 1,4                               |
| N350     | 0,75 ± 0,10                        | (0,97 ± 0,05) x10 <sup>-2</sup>    | 3,9                               |
| N400     | 1,24 ± 0,13                        | $(0,82 \pm 0,1) \times 10^{-2}$    | 9,3                               |
|          |                                    |                                    |                                   |

Tabela 15 – Profundidade máxima na pista de deslizamento e área de pista (Atr), avaliadas por interferometria ótica, após ensaio de tribocorrosão de todas as condições avaliadas.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se da Tabela 15 que as profundidades máximas das pistas de deslizamento avaliadas não ultrapassaram as espessuras de camada avaliadas. Para as condições N350 e N400, as profundidades máximas foram muito próximas dos valores do parâmetro Sp (Tabela 8), evidenciando o pouco dano às superfícies.

Por fim é importante destacar o comportamento do E<sub>ocp</sub> da condição N400 (Figura 44 (d)), onde no início do deslizamento há o deslocamento do potencial em sentido catódico, porém, ao longo do ensaio o potencial alcança o valor prévio ao deslizamento. Esse resultado corrobora com as discussões acerca do aumento do potencial sob deslizamento realizadas na seção 4.5.3 (p.147), onde foi proposto um equilíbrio de potencial entre áreas danificadas e vizinhança. Durante o ensaio intermitente, com o mesmo número de ciclos do caso contínuo, esse equilíbrio foi estabelecido e o potencial misto observado correspondeu àquele antes do deslizamento. Dessa forma, o tempo de parada, T<sub>off</sub>, foi suficiente para a repassivação das áreas danificadas de modo que elas possuíssem potencial muito próximo ao da vizinhança. Esse resultado também é coerente com as proposições de maior habilidade de repassivação proporcionada pela maior concentração de N em função da maior temperatura de tratamento. Além disso, a menor diferença de potencial entre pista de deslizamento e vizinhança diminui o efeito galvânico de aceleração da corrosão em função do ano mecânico promovido pelo contracorpo.

Avaliando a evolução do COF e do potencial na Figura 44 são evidentes algumas similaridades com o caso contínuo. Para a condição NT, o perfil COF do ensaio intermitente é muito similar ao do ensaio contínuo, o que indica similaridade na condição de atrito nos dois casos apesar da diferença do tempo de latência. Já para as condições nitretadas, N300 e N350, o COF permanece elevado ao longo de

todo o ensaio, diferentemente ao observado no caso contínuo, onde o COF tende a um valor mais baixo, indicando a mudança no regime de atrito (BLAU, 1991). Para a condição N400 tanto no caso intermitente quanto no contínuo o COF permanece em valores próximos. A partir desses resultados, pode-se inferir que as condições de atrito no caso intermitente sejam similares àquelas do período inicial do deslizamento no ensaio contínuo, onde há influência da rugosidade das condições, aprisionamento de *debris* no contato e pouco dano às superfícies avaliadas. O que é corroborado pelos maiores potenciais observados e está em consonância com as análises MEV das pistas de deslizamentos apresentadas na seção seguinte.

### 4.5.5 Análise das Pistas de Deslizamento: Ensaio Intermitente

Na Figura 46 são apresentadas as micrografias MEV, adquiridas com o detector BSD, das porções centrais das pistas de deslizamentos referentes ao ensaio intermitente de tribocorrosão de todas as condições estudadas, conforme identificação no canto superior esquerdo. Assim como no caso contínuo, as condições nitretadas apresentaram menor dano ao final dos ensaios, como indicado pela largura da pista e pela evidência dos riscos de abrasão. Os riscos de abrasão são menos evidentes conforme o aumento da temperatura de tratamento, sugerindo também maior resistência ao desgaste tribocorrosivo. Diferentemente do caso contínuo, os danos às superfícies N300 e N350 são sensivelmente menores no ensaio intermitente, os quais estão muito mais similares ao da condição N400. Dessa forma, é possível afirmar que o período sem deslizamento, T<sub>off</sub>, contribuiu para o aumento da resistência ao desgaste tribocorrosivo das condições nitretadas.

Em detalhe ampliado na Figura 46, é possível identificar que o acúmulo de óxidos ao redor da pista da condição NT é composto por diversos particulados (*debris*, resíduos de desgaste) submicrométricos oxidados. Já nas micrografias das pistas das condições nitretadas é possível identificar a formação de um filme de óxidos que aparenta participar do contato (tribofilme), de forma similar ao observado na pista da condição N400 no ensaio contínuo (Figura 40).

Figura 46 - Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão intermitente para todas as condições estudas: não tratada (NT), nitretadas a 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400). Em detalhe ampliado é evidenciado a presença de particulados (*debris*) oxidados próximo à pista de deslizamento da condição NT. Micrografia adquirida com detector de elétrons retroespalhados (BSD).



Fonte: Autoria própria.

A Figura 47 apresenta, comparativamente e em maior magnificação, micrografias das pistas de deslizamento das condições nitretadas, N300, N350 e N400 sob o contraste do detector BSD. Pode-se verificar que todas as superfícies nitretadas ainda estão bem evidentes após o ensaio intermitente, assim como foi observado para a pista da condição N400 no ensaio contínuo, indicando o pouco dano causado sob tribocorrosão. Observa-se também a presença do filme de óxidos em meio aos grãos precursores e com maior evidência na condição N400 (maior contraste), possivelmente associada a maior espessura desse filme (maior acúmulo do filme nos vales da superfície), uma vez que as micrografias foram obtidas com os mesmo parâmetros de aquisição.

Figura 47 - Micrografias MEV das pistas de deslizamento, após ensaio de tribocorrosão intermitente, para as condições nitretadas em diferentes temperaturas: 300, 350 e 400 °C; N300, N350 e N400, respectivamente. Em detalhe, evidência de corrosão combinada com desgaste abrasivo. Micrografia adquirida com detector de elétrons retroespalhados (BSD).



Fonte: Autoria própria.

Os menores danos constatados nas pistas para as condições nitretadas no ensaio intermitente corroboram com os menores deslocamentos catódicos observados nas curvas de potencial em relação àqueles observados no caso contínuo (HARUMAN *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2016; DIOMIDIS *et al.*, 2010; PONTHIAUX *et al.*, 2004). Além disso, os menores danos observados nas pistas de deslizamento das condições N300 e N350 no ensaio intermitente indicam o aumento da contribuição da rugosidade no atrito, ao passo que o COF também se manteve mais elevado (Figura 44). Na condição N400, tanto no ensaio contínuo quanto no ensaio intermitente, houve pouco dano às pistas de deslizamento e os valores de COF se mantiveram elevados ao longo de todo o ensaio. Associado a essa contribuição da rugosidade nas condições nitretadas, tem-se em comum a presença de um filme de óxidos e *debris* no contato, o que sugere que promovam maior resistência ao deslizamento do contracorpo (maior COF) embora o resultado seja uma redução do desgaste tribocorrosivo.

A Figura 48 apresenta em detalhe a região da camada fraturada da pista de deslizamento da condição N400 apresentada na Figura 47. É possível observar o desprendimento de novos *debris* para o contato e acúmulo de *debris* oxidados em regiões fraturadas da camada nitretada.

Figura 48 – Micrografia MEV em detalhe da pista de deslizamento da condição nitretada à 400 °C após ensaio de tribocorrosão intermitente. Evidenciando a formação de fragmentos de desgaste (novos *debris*) a partir fraturas na camada nitretada e também acúmulo de *debris* oxidadados em regiões fraturadas. Pontos de análise EDS também são indicados. Micrografia obtida com detector de elétrons retroespalhados (BSD).



Fonte: Autoria própria.

Os pontos 1 e 2 observados na Figura 48 representam regiões de análise de composição química por EDS, cujos resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Análises de composição química por EDS dos pontos apresentados na Figura 48

| N Cr Ni Mo Mn O S                   | Si Fe    | Δι   | Ti  | V   |
|-------------------------------------|----------|------|-----|-----|
|                                     |          | / \1 | 11  | T   |
| Ponto 1 - 15,5 2,2 1,5 - 31,7 11    | 1,3 33,8 | 1,1  | 0,7 | 2,1 |
| Ponto 2 8,9 22,5 3,8 4,4 0,7 7,8 1, | ,5 50,4  | -    | -   | -   |

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 48 podem ser observadas trincas (indicadas na figura) em regiões próximas à fratura da camada. No detalhe circular, nota-se fragmentos na iminência de se destacarem da camada. Dessa forma, corrobora-se com a formação e atuação do 3° corpo no contato e quando reduzido seu tamanho pode contribuir para a formação do filme de óxidos observado em meio à rugosidade. As análise EDS dos pontos 1 e 2, Tabela 17, confirmam que os óxidos acumulados na região fraturada (ponto 1) contém elementos do aço avaliado (Fe, Cr, Ni, Mo) e também da esfera (Si, Ti, Al, Y<sup>7</sup>) que o *debri* avaliado é um fragmento pouco oxidado de um grão  $\delta$  precursor. As trincas vizinhas às fraturas sugerem uma resposta ao alívio das tensões compressivas originadas no tratamento.

Como já proposto, os *debris* formados podem ficar presos em meio à rugosidade e as regiões fraturadas, serem quebrados e oxidados até a ejeção do contato ou se tornarem finos, formando um filme de óxidos que ao secar apresentam o aspecto indicadas na Figura 46, Figura 47 e Figura 48. Embora esse filme não atue como um lubrificante sólido diminuindo o COF, como poderia ser esperado (Green *et al.*, 2007), sua função pode estar associada à melhor distribuição do carregamento, aumentando a área de contato pelo preenchimento dos vales da topografia, e reduzindo a severidade do carregamento sobre os as regiões mais elevadas (diminuindo o impacto de asperezas ou *debris* duros), assim diminuindo a taxa de desgaste. Dessa forma, a atuação do 3° corpo como agente abrasivo seria reduzida, refletindo os menores danos causados a essas superfícies no ensaio intermitente. Nesse contexto, o efeito benéfico do tempo T<sub>off</sub> pode ser inferido.

Devido aos momentos de parada, a agitação do eletrólito é menor, proporcionando maior tempo para a sedimentação de particulados finos em suspensão sobre a pista de deslizamento, o que favorece o aumento da espessura de filme de óxidos, melhorando a distribuição de tensões no contato, e reduz a formação do 3° corpo por fratura da camada nitretada. No caso contínuo, onde T<sub>off</sub> é nulo, a agitação do meio próximo à pista é maior, favorecendo a manutenção desses particulados finos em suspensão ou sua ejeção do contato. Portanto, favorece-se a fratura da camada nitretada e formação do 3° corpo, resultando nos maiores danos observados no caso contínuo.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Óxido de ítrio (*Yttrium*),  $Y_2O_3$ , pode ser utilizado como dopante no processo de sinterização de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ZHENG et al., 2001).

É evidente que o mecanismo sugerido envolve diversos fenômenos: formação de *debris*, atuação de 3° corpo, formação de um filme de particulados finos oxidados (tribofilme), agitação local do eletrólito, flotação e sedimentação desses particulados; embora haja evidências nos resultados apresentados não é possível sustenta-lo em todos seus aspectos. Logo, é sugerido que em trabalhos futuros sejam realizados ensaios e investigações direcionados aos fenômenos citados, por exemplo: variação da agitação local do eletrólito mantendo cinemática de deslizamento do contracorpo e análise das pistas de deslizamento sem o processo de limpeza após o ensaio.

### 4.5.6 Quantificação das Perdas por Tribocorrosão

Nessa seção serão apresentados os resultados e discussões relacionados às perdas volumétricas por tribocorrosão, realizando as conexões com os resultados já apresentados e discutidos para delinear um comportamento geral das condições avaliadas e avaliar a influência da temperatura de tratamento na tribocorrosão do aço inoxidável duplex UNS S32750 nitretado por plasma em baixas temperaturas.

Os resultados de perda volumétrica total (W<sub>tr</sub>) de material avaliado por interferometria ótica são apresentados no gráfico da Figura 49. Na Tabela 17 (p.163), estão tabulados os resultados numéricos de W<sub>tr</sub>, dos cálculos para quantificações das parcelas perdas por ação mecânica (W<sup>m</sup><sub>act</sub> e W<sup>m</sup><sub>repass</sub>) e por corrosão (W<sup>c</sup><sub>act</sub> e W<sup>c</sup><sub>repass</sub>), juntamente com as áreas de pista média (A<sup>\*</sup><sub>tr</sub>), e áreas ativas (A<sup>\*</sup><sub>act</sub>) e áreas repassivadas (A<sup>\*</sup><sub>repass</sub>) calculadas a partir de A<sup>\*</sup><sub>tr</sub> e Eq. 8.

Verifica-se da Figura 49 que quanto maior a temperatura de tratamento menor é W<sub>tr</sub> indicando maior resistência à tribocorrosão, independentemente do tipo de ensaio conduzido, intermitente ou contínuo. No caso contínuo, exceto para a condição N400, verifica-se da Tabela 17 (p.163) que o volume perdido foi predominantemente mecânico (W<sup>m</sup><sub>act</sub>), constituindo entre 89 e 77 % de W<sub>tr</sub>, como também ilustrado pelos fatores K<sub>c</sub> menores que a unidade. Indicando que o principal efeito da formação das camadas nitretadas é melhorar a resistência ao desgaste mecânico. Esse resultado pode ser explicado em termos da maior dureza e maior espessura de camadas obtidas para as condições nitretadas, proporcionando maior capacidade de carregamento e resistência à abrasão da esfera de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Os resultados de Sun (2016) e de Haruman *et al.* (2020) para avaliação camadas expandidas sob tribocorrosão, e de Bayón *et al.* (2015), Shan *et al.* (2016), Saada *et al.* (2018)<sup>a</sup> em relação à presença de camadas endurecidas, corroboram com as observações realizadas.





É evidente que o valor de Kc de ~9 para a condição N400 para o caso contínuo não indica, *a priori*, a mesma tendência descrita anteriormente. No entanto, ao observar as variações das parcelas  $W^{c}_{act}$  e  $W^{m}_{act}$  com o aumento da temperatura de tratamento das condições, verifica-se que a parcela mecânica foi a que apresentou maior redução. Além disso, os resultados de RPL com deslizamento não indicam a tendência de redução da resistência à corrosão da área ativa (pista) para a condição N400. É importante reafirmar que a área de pista, avaliada por interferometria, pode estar superestimada devido ao pouco dano causado à superfície, conforme evidenciado nas análises das pistas de deslizamento, o que implicaria superestimar A<sub>act</sub> e, portanto, a parcela  $W^{c}_{act}$  de acordo com a Eq. 10, resultando em um Kc >1.

| Tabela 17 – R | tesultados d          | le áreas e qı         | uantificação<br>nitret | volumétrica<br>adas a 300, | das perdas<br>350 e 400 °( | por corrosé<br>C (N300, N35 | ăo e ação me <sup>.</sup><br>50 e N400). | cânica para a                 | ו condição nã           | o tratada | (NT) e |
|---------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|--|-------------------------------|-------------------------|-----------|--------|
| Condicão      | $A_{\mathrm{tr}}$     | $A^{*}_{tr}$          | $A^*_{act}$            | $A^*_repass$               | W <sub>tr</sub>            | Wc <sub>act</sub>           | Wc <sub>repass</sub>                     | W <sup>m</sup> <sub>act</sub> | W <sup>m</sup> repass   | Kc        | Кm     |
| 'n            | (cm <sup>2</sup> )    | (cm²)                 | (cm <sup>2</sup> )     | (cm <sup>2</sup> )         | (cm <sup>3</sup> )         | (cm <sup>3</sup> )          | (cm³)                                    | (cm³)                         | (cm <sup>3</sup> )      | (adm)     | (adm)  |
|               |                       |                       |                        |                            | Contír                     | onu                         |  |                               |                         |           |        |
| NT            | 1,45x10 <sup>-2</sup> | 8,78x10 <sup>-3</sup> | 8,78x10 <sup>-3</sup>  |                            | 4,46x10 <sup>-6</sup>      | 4,95x10 <sup>-7</sup>       |  | 3,97×10 <sup>-6</sup>         |                         | 0,12      | ı      |
| N300          | 1,28x10 <sup>-2</sup> | 7,95x10 <sup>-3</sup> | 7,95x10 <sup>-3</sup>  | ı                          | 2,68x10 <sup>-6</sup>      | 3,57x10 <sup>-7</sup>       |  | 2,32x10 <sup>-6</sup>         | ·                       | 0,15      | ı      |
| N350          | 1,15x10 <sup>-2</sup> | 7,31x10 <sup>-3</sup> | 7,31x10 <sup>-3</sup>  |                            | 9,31x10 <sup>-7</sup>      | 2,17x10 <sup>-7</sup>       |  | 7,14x10 <sup>-7</sup>         |                         | 0,30      | ·      |
| N400          | 8,09x10 <sup>-3</sup> | 5,58x10 <sup>-3</sup> | 5,58x10 <sup>-3</sup>  |                            | 9,90x10 <sup>-9</sup>      | 8,88x10 <sup>-9</sup>       |  | 1,02x10 <sup>-9</sup>         |                         | 8,7       |        |
|               |                       |                       |                        |                            | Intermit                   | ente                        |  |                               |                         |           |        |
| NT            | 1,54x10 <sup>-2</sup> | 9,22x10 <sup>-3</sup> | 9,21x10 <sup>-3</sup>  | 9,22x10 <sup>-6</sup>      | 5,69x10 <sup>-6</sup>      | 1,16x10 <sup>-6</sup>       | 1,25x10 <sup>-13</sup>                   | 4,16x10 <sup>-6</sup>         | 3,63 x10 <sup>-7</sup>  | 0,26      | 0,01   |
| N300          | 1,17×10 <sup>-2</sup> | 7,38x10 <sup>-3</sup> | 7,37x10 <sup>-3</sup>  | 7,38x10 <sup>-6</sup>      | 1,46x10 <sup>-7</sup>      | *7,41×10 <sup>-7</sup>      | *1,07×10 <sup>-13</sup>                  | *2,15x10 <sup>-6</sup>        | *-2,74x10 <sup>-6</sup> | ı         | ı      |
| N350          | 9,65x10 <sup>-3</sup> | 6,36x10 <sup>-3</sup> | 6,36x10 <sup>-3</sup>  | 6,36x10 <sup>-6</sup>      | 3,70x10 <sup>-8</sup>      | *4,23x10 <sup>-7</sup>      | *1,06x10 <sup>-13</sup>                  | *6,21x10 <sup>-7</sup>        | *-1,01x10 <sup>-6</sup> | ı         |        |
| N400          | 8,24x10 <sup>-3</sup> | 5,66x10 <sup>-3</sup> | 5,65x10 <sup>-3</sup>  | 5,66x10 <sup>-6</sup>      | 1,29x10 <sup>-9</sup>      | *2,01x10 <sup>-8</sup>      | *1,13x10 <sup>-13</sup>                  | *1,03x10 <sup>-9</sup>        | *-1,99x10 <sup>-8</sup> | ı         | ı      |
| * Valores à l | base de cálci         | ulo sem repr          | esentatividad          | a                          |                            |                             |  |                               |                         |           |        |

3 2 ۵ V alor as

Fonte: Autoria própria.

Verifica-se da Figura 49 que para a condição NT a Wtr foi maior no ensaio intermitente quando comparado ao ensaio contínuo. Indicando que o maior tempo de latência, devido a T<sub>off</sub>, contribuiu para o maior volume perdido. Dos resultados de OCP para o caso intermitente (Figura 45), verificou-se que a condição NT apresentou aumento expressivo do potencial durante T<sub>off</sub>, indicando repassivação pela formação de um filme passivo. Além disso, observa-se da Tabela 17 que a maior contribuição para a perda de volume no caso intermitente continua sendo o dano mecânico (W<sup>m</sup><sub>act</sub> + W<sup>m</sup><sub>repass</sub>), constituindo 79% de W<sub>tr</sub>. Dessa forma, pode-se inferir que a formação do filme passivo óxido sobre o material sem tratamento favorece a maior perda por tribocorrosão por não haver suporte mecânico adequado a esse filme. Nesse contexto, o resultado de Km de 0,01 condiz bem com a formação de um filme pouco protetor ao dano mecânico. Os trabalhos de Saada *et al.* (2018)<sup>a,b</sup> corroboram com estes resultados.

Ao comparar o desempenho sob tribocorrosão dos aços AISI 304L (S30403) e o UNS S32205 em meio de azeite de oliva, Saada *et al.* (2018)<sup>b</sup> reportaram maiores danos no ensaio intermitente para ambos os aços. Em outro trabalho, Saada *et al.* (2018)<sup>a</sup> reportaram que a formação de uma camada endurecida por *nano-peening* sobre o aço AISI 304L (S30403) promoveu maior resistência a tribocorrosão, notavelmente para o ensaio intermitente. Indicando, desse modo, o efeito suporte promovido pela camada endurecida ao filme passivo.

Ao contrário do observado para a condição NT, as condições nitretadas apresentaram menores perdas de volume por tribocorrosão sob deslizamento intermitente. Considerando as camadas passivas das condições nitretadas de natureza óxida, as camadas nitretadas proveriam maior suporte mecânico aos filmes passivos e, dessa forma, a perda de volume por dano mecânico desses filmes não seria tão pronunciada como o observado para a condição NT. De forma análoga ao observado dos resultados de Saada *et al.* (2018)<sup>a</sup>.

Os resultados apresentados na Tabela 17 para o ensaio **intermitente** das condições nitretadas indicam que a metodologia adotada para quantificação das parcelas de perdas não foi capaz de descrever a perda total de volume, W<sub>tr</sub>. Observado que a soma das parcelas, W<sup>c</sup><sub>act</sub>, W<sup>c</sup><sub>repass</sub> e W<sup>m</sup><sub>act</sub> superam o valor de W<sub>tr</sub>, conforme indicado pelo valor negativo de W<sup>m</sup><sub>repass</sub>, calculado pela Eq. 16. Analisando

as parcelas de perda, verifica-se que o maior valor calculado refere-se ao W<sup>m</sup><sub>act</sub>. De fato, para as condições N300 e N350, essa parcela chega a ser uma ordem de grandeza maior que o valor medido de W<sub>tr</sub>. Conforme a Eq. 14, W<sup>m</sup><sub>act</sub> do ensaio intermitente é função de W<sup>m</sup><sub>act</sub> do ensaio contínuo e da relação da área ativa do ensaio intermitente e do ensaio contínuo. Entretanto, os mecanismos de desgaste mecânico do caso contínuo e do caso intermitente destas condições são muito diferentes como indicado pelas curvas de COF e retratado pelas micrografias MEV das pistas de deslizamento. Logo, a Eq. 14 não é robusta o suficiente para compensar esse nível de mudança, inviabilizando uma interpretação aprofundada dos resultados em questão.

Apesar disso, os elevados valores de COF registrados para o deslizamento intermitente indicam que a contribuição da formação de um tribofilme de ação lubrificante é pouco provável para a redução do volume perdido, Wtr (GREEN *et al.*, 2007). Além do COF, as micrografias MEV das pistas de deslizamento indicaram a rugosidade originada do tratamento permaneceu influente ao longo de todo o ensaio intermitente, indicando uma extensão do período de *running-in* (BLAU, 1991) (observado nos primeiros ciclos do caso contínuo). Desse modo, é esperado que os motivos para o melhor desempenho das condições nitretadas estejam associados aos primeiros estágios do dano mecânico, como a acomodação de asperezas, formação e participação de *debris* no contato (BLAU, 1991) (como um tribofilme ou como 3° corpo), os quais se mostram relacionados aos tempos de interrupção do deslizamento em meio aquoso conforme abordado ao final da seção 4.5.5, p.161.

Foi levantada a hipótese de que um tribofilme (constituído de finos *debris* oxidados) poderiam estar ocupando os vales da topografia, diminuindo a solicitação das asperezas mais elevadas pela melhor distribuição de tensões no contato. Devido aos tempos T<sub>off</sub> do ensaio intermitente e, consequente menor agitação local do meio, esses *debris* tenderiam a permanecer mais tempo no contato, tornando-se menores e reduzindo seu poder de dano à superfície nitretada e incorporando ao filme, incorrendo nos menores volumes perdidos observados comparados ao caso contínuo. Ao contrário da condição NT, as condições nitretadas apresentaram elevada resistência à abrasão devido a maior dureza avaliada, confome apresentado nas seções 4.5.2 e 4.5.5, resultado da introdução do N em solução. Ensaios

intermitentes com diferentes níveis de agitação local poderiam contribuir no teste de tal hipótese e, portanto, torna-se uma sugestão para trabalhos futuros.

Por fim, não é esperado que a corrosão, de natureza eletroquímica, possua papel decisivo para o melhor desempenho sob tribocorrosão das condições nitretadas em deslizamento intermitente, como não possuiu no deslizamento contínuo e nem em ambos os ensaios da condição NT.

## 5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados e discussões acerca do desempenho sob tribocorrosão, em meio salino, do aço UNS S32750 nitretado por plasma em baixas temperaturas e demais caracterizações envolvidas foi possível realizar as seguintes conclusões:

- A rugosidade das superfícies nitretadas aumenta com o aumento da temperatura de tratamento. O aumento da rugosidade pôde ser associado ao *sputtering*, pelo aumento do tempo de pulso ligado da fonte elétrica, e ao "efeito expansão" dos grãos precursores à camada nitretada devido à formação de austenita expandida (γ<sub>N</sub>);
- Em resposta à temperatura de tratamento, até quatro morfologias distintas na superfície nitretada são formadas sobre os grãos precursores, γ e δ, e podem ser identificadas de acordo com as deformações resultantes da nitretação e por meio de análises EDS;
- Análises DRX-AR indicam a formação de austenita expandida γ<sub>N</sub> em todas as temperaturas estudadas. Os resultados sugerem a transformação de grãos δ precursores em γ<sub>N</sub> devido à redução da intensidade dos picos δ (110) e δ (200). Em resposta ao aumento da temperatura de tratamento, maiores foram os deslocamentos dos picos γ<sub>N</sub> para ângulos menores, indicando maior nível de expansão, defeitos e deformações pela introdução de N em solução;
- As espessuras de camada são maiores para condições nitretadas em temperaturas mais elevadas. Com os parâmetros de tratamento utilizados foi possível obter camadas entre 1,5 ± 0,1 e 8,7 ± 0,6 µm formadas sobre grãos precursores δ, e entre 1,3 ± 0,1 e 9,8 ± 1,3 µm formadas sobre grãos precursores γ, para temperaturas entre 300 e 400 °C e tempo de 4 horas. Variações de espessura de camada em função do grão precursor não foram significativas;
- A dureza aumenta em função do aumento da temperatura de nitretação, sendo associada ao aumento da espessura de camada, dos níveis de distorções e de defeitos da camada nitretada. Aumentos no valor de dureza em até 4x puderam ser detectados em relação à dureza do substrato. Com base nas

análises morfológicas, foi possível avaliar a microdureza de acordo com a fase percussora sobre a qual foi formada a camada nitretada. Os resultados revelam maior dureza da camada formada sobre grãos da fase  $\delta$  que a formada sobre grãos da fase  $\gamma$ ;

- Em relação ao comportamento sob polarização anódica, as condições nitretadas até a temperatura de 350 °C apresentam camadas passivas mais protetoras, observadas as menores densidades de corrente na região passiva. A condição nitretada a 400 °C não apresentou melhoras significativas na região passiva em relação à condição não tratada. O potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão não são significativamente alterados com os tratamentos empregados.
- A nitretação em baixas temperaturas até 350 °C não compromete significativamente a resistência à corrosão por pites do aço UNS S32750, os valores de potenciais de quebra (Ebd) foram próximos aos valores da condição não tratada (~1,4 V vs NHE). A habilidade de repassivação após a formação de pites, também não é comprometida já que os valores dos potenciais de repassivação (Erepass) foram próximos à Ebd. A condição nitretada a 400 °C apresentou os piores resultados entre as condições analisadas, com Ebd de ~1,2 V vs NHE e Erepass de ~1,1 V vs NHE;
- Análises das superfícies corroídas indicam a formação de pites para todas as condições avaliadas. A condição nitretada a 400 °C apresenta pites com morfologia ditada pela microestrutura onde foram idenficadas estruturas orientadas, as quais podem estar associadas às deformações decorrentes da nitretação e da decomposição de γ<sub>N</sub> em ferrita e nitretos;
- O desempenho sob tribocorrosão das condições nitretadas, independentemente da condição de deslizamento (intermitente ou contínuo), é superior ao do aço UNS S32750 não tratado;
- Sob condições de deslizamento contínuo a perda de material por dano mecânico é predominante, representando entre 77 e 89% da perda de volume. E, portanto, evidencia a maior influência da espessura de camada e dureza do que a resistência à corrosão na tribocorrosão;

- O desempenho sob tribocorrosão é tanto melhor quanto maior a temperatura de nitretação. O melhor desempenho foi atribuído à maior espessura de camada nitretada e maior dureza. Dessa forma a condição nitretada a 400 °C foi a que apresentou maior resistência à tribocorrosão;
- Sob condições de deslizamento intermitente, o desempenho das condições nitretadas é significativamente melhor ao do caso contínuo, observado os menores volumes perdidos e os menores danos causados às pistas de deslizamento. Os resultados do monitoramento *in situ* do COF e da observação das pistas de deslizamentos, indicam que o melhor desempenho está associado ao estágio inicial do deslizamento (período de *running-in*), atuação dos *debris* no contato e ao tempo de parada entre deslizamentos;
- O monitoramento *in situ* do OCP revela que o deslizamento promove deslocamentos do potencial em sentido catódico, e esses são menores para as condições nitretadas, podendo ser associados ao menor dano causado às pistas de deslizamento e menores diferenças entre o potencial da pista e da vizinhança. A condição nitretada a 400 °C foi a que apresentou os menores deslocamentos catódicos, sendo que no ensaio intermitente o potencial sob deslizamento estabilizou no potencial de imersão sem dano mecânico;
- O monitoramento *in situ* do OCP com taxas de aquisição na ordem de 0,02s demonstra que o aumento do potencial sob deslizamento após os primeiros ciclos está associado à repassivação parcial da pista de deslizamento, especialmente durante os períodos de reversão do movimento recíproco. Mesmo para tempos de latência da ordem de 0,36 s.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a microestrutura das camadas nitretadas com técnicas de alta resolução como a MET, EBSD e DRX com luz síncronton, para identificar a presença de nitretos precipitados, formação de austenita expandida e caracterizar a fase formada sobre a fase precursora δ.
- Avaliar o teor de nitrogênio das camadas nitretadas utilizando a técnica de WDS ou GDOES para correlação com características microestruturais, com a difusão de nitrogênio e dureza.
- Avaliar a estrutura das camadas passivas formadas sobre as condições nitretadas e não tratada, antes e após imersão no meio estudado, com e sem dano por tribocorrosão, utilizando técnicas como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), espectroscopia de elétrons Auger (AES) e espectroscopia Raman.
- Avaliar a influência do tempo de parada T<sub>off</sub> na perda de volume, levando em consideração, a participação da rugosidade e da formação de *debris* nas condições tribológicas similares àquelas avaliadas nesse estudo.
- Avaliar a influência da geometria do contracorpo (esférico ou pino) no deslocamento do potencial em sentido catódico no início do deslizamento dos ensaios de tribocorrosão.
- Avaliar a resistência à polarização das condições estudadas após os períodos de recuperação do potencial para caracterizar a resistência à corrosão da superfície com o filme repassivado na pista de deslizamento.
- Elevar o número de ciclos dos ensaios de tribocorrosão, especialmente para as condições nitretadas a 350 e 400 °C, possibilitando avaliar os coeficientes de atrito independentemente da rugosidade (após *running-in*). Além disso, as áreas de pista seriam maiores permitindo refino na determinação da resistência à polarização específica, como para a condição nitretada a 400 °C.
- Avaliar a seção transversal das pistas de deslizamento por microscopia (ótica e eletrônica de varredura) para avaliar as profundidades desgastadas e identificar se há outros danos na camada nitretada (*e.g.* trincamento).

# REFERÊNCIAS

ALPHONSA, J.; RAJA, V. S.; MUKHERJEE, S. **Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel**. Corrosion Science, v. 100, p. 121-132, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard G48-11: Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. ASTM international, West Conshohocken, Pennsylvania, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard G61-86: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiondynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. ASTM international, West Conshohocken, Pennsylvania, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard G102-89: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. ASTM international, West Conshohocken, Pennsylvania, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard G119-09: Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion**. ASTM international, West Conshohocken, Pennsylvania, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard G150-13: Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels**. ASTM international, West Conshohocken, Pennsylvania, 2013.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS – ASM. Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, in: Metals Handbook, v.13A, 9<sup>th</sup> Ed, p. 236-241, 2003.

AUGER, P.; DANOIX, F.; MENAND, A.; BONNET, S.; BOURGOIN, J.; GUTTMANN, M. Atom probe and transmission electron microscopy study of aging of cast duplex stainless steels. Materials Science and Technology, v. 6, n. 3, p. 301-313, 1990.

BASTOS, I. N.; NOGUEIRA, R. P. Electrochemical noise characterization of heattreated superduplex stainless steel. Materials Chemistry and Physics, v. 112, n. 2, p. 645-650, 2008.

BAYÓN, R.; IGARTUA, A.; GONZALÉZ, J. J.; GOPEGUI, U. R. Influence of the carbono contente on the corrosion and tribocorrosion performance of Ti-DLC coatings for biomedical alloys. Tribology International, v. 88, p.115-125, 2015.

BENEA, L.; PONTHIAUX, P.; WENGER, F.; GALLAND, J.; HERTZ, D.; MALO, J.Y. **Tribocorrosion of stellite 6 in sulphuric acid medium: electrochemical behaviour and wear**. Wear, v. 256, n. 9-10, p. 948-953, 2004.

BERNARDELLI, E. A.; BORGES, P.C; FONTANA, L. C.; FLORIANO, J.B. Role of plasma nitriding temperature and time in the corrosion behaviour and microstructure evolution of 15-5 PH stainless steel. Kovové Materiály, v. 48, p.105–116, 2010.

BERTON, E. M. Efeito das Temperaturas de Têmpera e de Revenido na Resistência à Corrosão da Camada Martensítica de Alto Nitrogênio Produzida por SHTPN sobre o aço AISI 409. 2014. Dissertação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2014.

BERTON, E. M.; NEVES, J. C. K.; MAFRA, M.; BORGES, P. C. Nitrogen enrichment of AISI 409 stainless steel by solution heat treatment after plasma nitriding. Kovové Materiály, v. 55, p. 317 – 321, 2017.

BERTON, E. M.; NEVES, J. C. K.; MAFRA, M.; BORGES, P. C. Quenching and tempering effect on the corrosion resistance of nitrogen martensitic layer produced by SHTPN on AISI 409 steel. Surface and Coatings Technology, v. 395, 125921, 2020.

BIELAWSKI, J.; BARANOWSKA, J., SZCZECINSKI, K. **Microestructure and properties of layers on chromium steel**. Surface and Coatings Technology, v. 200, p. 6572-6577, 2006.

BLAU, P. J. **Running-in: Art or Engineering?**. Journal of Materials Engineering, v. 13, p. 47-53, 1991.

BLAU, P. J. Friction science and technology: from concepts to applications. 2nd ed., New York: CRC Press, 2009.

BLAWERT, C.; WEISHEIT, A.; MORDIKE, B. L.; KNOOP, F. M. **Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 85, p. 15-27, 1996.

BLAWERT, C.; MORDIKE, B. L.; JIRÁSKOVÁ, Y.; SCHNEEWEISS, O. Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253. Surface and Coatings Technology, v. 116-119, p. 189-198, 1999.

BLAWERT, C.; MORDIKE, B. L.; COLLINS, G. A.; SHORT, K. T.; JIRÁSKOVÁ, Y.; SCHNEEWEISS, O.; PERINA, V. Characterization of duplex layer structure produced by simultaneous implantation of nitrogen and carbon into austenitic stainless steel X5CrNi189. Surface and Coating Technology, v. 128-129, p. 219-225, 2000. BLAWERT, C.; KALVELAGE, H.; MORDIKE, B. L.; COLLINS, G. A.; SHORT, K. T.; JIRÁSKOVÁ, Y.; SCHNEEWEISS, O. **Nitrogen and Carbon expanded austenite produced by PI**<sup>3</sup>. Surface and Coatings Technology, v.136, p.181-187, 2001.

BLICHARSKI, M. Structure of deformed ferrite–austenite stainless steel. Metal science, v. 18, n. 2, p. 92-98, 1984.

BORGIOLI, F. GALVANETTO, E.; BACCI, T. Corrosion behavior of low temperature nitrided nickel-free, AISI 200, and AISI 300 series austenitic stainless steels in NaCl solution. Corrosion Science, v. 136, p. 352-365, 2018.

BORGIOLI, F. From Austenitic Stainless Steel to Expanded Austenite-S Phase: Formation, Characteristics and Properties of an Elusive Metastable Phase. Metals, v. 10, n. 2, p. 187-232, 2020.

BRACKMANN, V. *et al.* **Glow discharge plasma as a surface preparation tool for microstructure investigations**. Materials Characterization, v. 91, p. 76-88, 2014.

BOWMAN, A. L.; ARNOLD, G. P.; STORMS, E. K.; NERESON, N. G. **The crystal structure of Cr<sub>23</sub>C**<sub>6</sub>. Acta Crystallographica – Section B, v. 28, p. 3102-3103, 1972.

BUDYNAS, R. G.; NISBETT, J. K. **Shigley's mechanical engineering design**. 8<sup>th</sup> Ed. McGraw-Hill, New York, 2008.

CALABOKIS, O. P. **Corrosão localizada do aço duplex UNS S32750 nitretado por plasma em baixas temperaturas**. 2020. Dissertação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020.

CARDOSO, R. P., MAFRA, M. and BRUNATTO, S.F. **Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction**. In: Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions. InTech, 2016.

CELIS, J. P.; PONTHIAUX, P.; WENGER, F. Tribo-corrosion of materials: Interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces. Wear, v. 261, p. 939-946, 2006.

CHAIL, G.; KANGAS, P. Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications. Procedia Structural Integrity, v. 2, p. 1755-1762, 2016.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge processes: sputtering and plasma etching**. Wiley-Interscience, USA, 1980.

CHARLES, J. Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91. Les editions de physique, v. 1, p. 3-48, 1991a.

CHARLES, J. Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91. Les editions de physique, v. 1, p. 151-168, 1991b.

CHARLES, J. Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '94. Les editions de physique, v. 1, paper KI, 1994.

CHIU, L. H.; SU, Y. Y.; CHEN, F. S.; CHANG, H. **Microstructure and properties of** active screen plasma nitrided duplex stainless steel. Materials and Manufacturing processes, v. 25, n. 5, p. 316-323, 2010.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. **Characterization of low temperature surface hardened stainless steel**. Structure – Stuers Journal of Materialography, v. 9, 18 p., 2006<sup>a</sup>.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel. Metall. Mater. Trans. A, V. 37, P. 675–682, 2006<sup>b</sup>. doi:10.1007/s11661-006-0039-5.

CHRISTIANSEN, T.; HUMMELSHØJ, T.S.; SOMERS, M. A. **Expanded austenite**, crystallography and residual stress. Surface Engineering, v. 26, p. 242-247, 2010.

CISQUINI, P.; RAMOS, S. V.; VIANA, P. R. P.; LINS, V. F. C.; FRANCO Jr., A. R.; VIEIRA, E. A. Effect of the roughness produced by plasma nitrocarburizing on corrosion resistance of AISI 304 austenitic stainless steel. Journal of Materials Research and Technology, v. 8, n. 2, p. 1897-1906, 2019.

CORDEIRO, R. C.; LIMA, M. G. B., MIRANDA, P. E. V. Low temperature nitriding of duplex stainless steel. Conference: Surface Modification Technologies XXV, Trollhätten, Sweeden, v. 25, 2011.

CUI et al. **Passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in artificial seawater: Influence of dissolved oxygen and pH**. Corrosion Science, v. 150, p. 218-234, 2019.

CZERWIEC, T.; HE, H.; WEBER, S.; DONG, C.; MICHEL, H. **On the occurrence of dual diffusion plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 200, p. 5289-5295, 2006.

DIN 50190-3. Hardness depth of heat-treated parts: determination of the effective depth of hardening after nitriding. Deutsches Institut Fur Normung E.V. (German National Standard), 1979.

DIOMIDIS, N.; CELIS, J.-P.; PONTHIAUX, P.; WENGER, F. A methodology for the assessmet of the tribocorrosion of passivating metallic materials. Lubrication Science, v. 21, p. 53-67, 2009.

DIOMIDIS, N.; CELIS, J. -P.; PONTHIAUX, P.; WENGER, F. Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion-wear components and effect of contact area. Wear, v. 269, p. 93-103, 2010.

DURAND, L. T. **Caracterização Microestrutural do Aço Duplex UNS S32750 Nitretado por Plasma a Baixa Temperatura**. 2020. Dissertação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020.

DONG, H. **S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys**. International Materials Reviews, v. 55, n. 2, p. 65-98, 2010.

EVANS, D. A.; JACK, K. H. Interstitial alloys with the structure of betamanganese. Acta Crystallographica, v. 10, p. 769, 1957.

ERIKSSON, S. **X-Ray Investigation of the System Iron-Chromium-Nitrogen**. Jernkontorets Annaler, v. 118, p. 530, 1934.

FONTES, T. F.; MAGNABOSCO, R.; TERADA, M.; PADILHA, A. F.; COSTA, I. Corrosion versus mechanical tests for indirect detection of alpha prime phase in UNS S32520 super duplex stainless steel. Corrosion, v. 67, n. 4, p. 045004-1-045004-7, 2011.

FORD, F. P.; ANDRESEN, P. L. Proceedings of the Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors. G.J. Theus, J.R. Weeks (Ed.). Traverse City, MI, pp. 789-800, 1987.

FORD, F. P. Corrosion Sous Contrainte, Phénomènologies et Mécanismes. D. Desjardins, R. Oltra (Ed.). Les Editions de Physique, pp. 307–344, 1992.

GAVRILJUK, V. G., BERNS, H. **High nitrogen steels**. Berlin: Springer – Verlag, 1999.

GERALD, O. J.; WENGE, L.; ZHANG, L.; YUANTAO, Z.; CHENGLONG, L. Corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel in Marine conditions containing erythrobacter pelagi bacteria. Materials Chemistry and Physics, v. 239, 122010, 2020.

GUNN, Robert N. **Duplex Stainless Steels – microstructure, properties and applications**. 1<sup>st</sup> ed. Woodhead Publishing limited, 1997.

GREEN, D. A.; LEWIS, R.; CRIPPS, J. Friction and wear testing for a down-hole oil well centraliser. Wear, v. 263, p. 57-64, 2007.

HALL, E. O.; ALGIE, S. H. **The sigma phase**. Metallurgical reviews, v. 11, n. 1, p. 61-88, 1966.

HARUMAN, E.; SUN, Y.; ADENAN, M. S. A comparative study of the tribocorrosion behaviour of low temperature nitrided austenitic and duplex stainless steel in NaCl solution. Tribology International, v. 151, 106412, 2020.

HERTZMAN, S.; ROBERTS, W.; LINDENMO, M. **Microstructure and properties of nitrogen alloyed duplex stainless steel weld metal**. Proceedings of the Conference on Duplex Stainless Steels '86, p. 257–267, 1986.

HERTZMAN, S.; LEHTINEN, B.; SYMNIOTIS-BARRDAHL, E. Applications of Stainless Steel '92, Stockholm, lenkontoret, v. 1, p. 345-359, 1992.

HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E.; KILPI, L.; HAKALA, T. J.; CARPEN, L.; RONKAINEN, H. **Tribocorrosion study of martensitic and austenitic stainless steels in 0.01 M NaCl solution**. Tribology International, v. 95, p.358-371, 2016.

JIANG, X.-C.; YOSHIMURA, T.; ISHIKAWA, Y. **Investigation of alpha prime precipitation in aged duplex stainless steel**. Journal of the Electrochemical Society, v. 139, n. 4, p. 1001-1007, 1992.

KLIAUGA, A. M.; POHL, M. **Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2CrNiMoN2253 duplex stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 98, p. 1205 – 1210, 1998.

KASPER, J. S. **The Ordering of Atoms in the Chi Phase of the Fe-Cr-Mo System**. Acta Metallurgica, v. 2, p.456, 1954.

KELLY, R. G.; SCULLY, J. R.; SHOMESMITH, D. W.; BUCHHEIT, R. G. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. 1<sup>st</sup> ed. Marcel Decker, Inc., New York, 2002.

KNYAZEVA, M., POHL, M. **Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure**. Metallogr. Microstruct. Anal., v. 2, p. 113-121, 2013a.

KNYAZEVA, M.; POHL, M. **Duplex steels. Part II: carbides and nitrides**. Metallography, Microstructure, and Analysis, v. 2, n. 5, p. 343-351, 2013b.

KRAUSS, G. **Steels: processing, structure, and performance**. 2<sup>nd</sup> ed. ASM International, Ohio, 2015.

LAFEMINA, J. P. Theory of insulator surface structures.*In:* UNERTL, W. N. **Handbook of Surface Science**. Amesterdam: Elsevier Science, v.1, 1996, p.137.

LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H. –J. **Plasma nitriding of stainless stainless steels at low temperatures**. Surface and Coatings Technology, v. 116-119, p. 205-211, 1999.

LANDOLT, D.; MISCHLER, S. **Tribocorrosion of passive metals and coatings**. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, United Kingdom, 2011.

LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMP, M. **Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal**. Electrochimica Acta, v. 46, p. 3913-3929, 2001. LANDOLT, D., MISCHLER, S., STEMP, M., BARRIL, S. Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. Wear, v. 256, issue 5, p. 517-524, 2004.

LEMAIRE, E.; LE CALVAR, M. Evidence of tribocorrosion wear in pressurized water reactors. Wear, v. 249, n. 5-6, p. 338-344, 2001

LEI, M. K.; ZHANG, Z. L.; ZHU, X. M. Effects of nitrogen-induced h.c.p. martensite formation on corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steel. Journal of Mat. Science Letters, v. 18, p. 1537-1538, 1999.

LI, X. Y.; DONG, H. Effect of annealing on corrosion behaviour of nitrogen S phase in austenitic stainless steel. Materials Science and Technology, v. 19, p.1427-1434, 2003.

LI, X.; DOU, W.; TIAN, L.; DONG, H. Combating the Tribo-Corrosion of LDX2404 Lean Duplex Stainless Steel by Low Temperature Plasma Nitriding. Lubricants, v. 6, n. 4, p. 93, 2018.

LI, X. Y.; ROBERTS, R.; DOU, W. B.; DONG, H. S. Low temperature plasma surface alloying and characterisation of a superduplex stainless steel. International Heat Treatment and Surface Engineering, v. 8, n. 2, p. 61-64, 2014.

LIMA, J. F. V. **Caracterização microestrutural, mecânica e tribológica do aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750) nitretado por plasma a baixa temperatura**. 2019. Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Curitiba, 2019.

MANOVA, D.; LUTZ, J.; GERLACH, J. W.; NEUMANN, H.; MÄNDL, S. **Relation between lattice expansion and nitrogen content in expanded phase in austenitic stainless steel and CoCr alloys**. Surface and Coatings Technology, v. 205, p. S290–S293, 2011.

MANOVA, D.; GÜNTHER C.; BERGMANN, A.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H.; RAUSCHENBACH, B. Influence of temperature on layer growth as measured by in situ XRD observation of nitriding of austenitic stainless steel. Nuclear Instr. and Meth. in Physics Research Section B, v. 307, p. 310-314, 2013.

MANSON, R. S.; PICHILING M. **Sputtering in a glow discharge ion sourcepressure dependence: theory and experiment**. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 27, p. 2363-2371, 1994.

MISCHLER, S. **Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation**. Tribology International, v. 41, p. 573-583, 2008.

NAGATSUKA, K.; NISHIMOTO, A.; AKAMATSU, K. **Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding**. Surface and Coatings Technology, v. 205, Supplement 1, p. S295-S299, 2010.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS - NACE. Standard MR0175: Sulfide stress cracking resistant metallic materials for oilfield equipment. NACE International, Houston, Texas, 2001.

NILSSON, J.-O.; LIU, P. Aging at 400–600 C of submerged arc welds of 22Cr– 3Mo–8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure. Materials science and technology, v. 7, n. 9, p. 853-862, 1991.

NILSSON, J.-O. **Super duplex stainless steels**. Materials science and technology, v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.

NILSSON, J. O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. Materials Science and Technology, v. 9, n. 7, p. 545-554, 1993.

NINGSHEN, S.; MUDALI, U. K.; AMAREDA, G.; GOPALAN, P.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S. Hydrogen effects on the passive film formation and pitting susceptibility of nitrogen containing type 316L stainless steel. Corrosion Science, v. 48, p. 1106-1121, 2006.

NOGUEIRA, R. P.; BASTOS, I. N. Electrochemical noise characterization of heattreated superduplex stainless steel. Materials Chemistry and Physics, v. 112, p. 645-650, 2008.

ONO et al. A quantitative analysis of solution nitrogen um Cr-Ni-Mo austenitic stainless steels by eléctron probe microanalysis. Tetsu-to-Hagane, v. 78, p. 178-185, 1992.

OUTOKUMPU. Datasheet: Duplex and high strength stainless steels – Outokumpu Forta range. Publicação eletrônica, 2016. Disponível em: <https://www.outokumpu.com/en/products/ranges/forta>. Acesso em: março de 2019.

PAIJKULL, M.; KÄHÖNEN, A.; SÖREN, N. **The use of duplex stainless steel grades in tubular products**. Proceedings of the Conference on Stainless Steel World 2008, p. 71-79, 2008.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. 1 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

PARASCANDOLA, S.; MOLLER, W.; WILLIAMSON, D. **Stainless steel 2000: thermochemical surface engineering of stainless steel**, ed. T. Bell and K. Akamatsu. New York: CRC press, 1 ed., p. 201-214, 2001.

PINEDO, C. E.; VARELA, L. B.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel. Surface and Coatings Technology, v. 232, p. 839-843, 2013.

PINTAUDE, G.; ROVANI, A. C.; NEVES, J. C. K.; LAGOEIRO, L. E.; LI, X.; DONG, H. S. Wear and Corrosion Resistances of Active Screen Plasma-Nitrided Duplex Stainless Steels. Journal of Mat. Engineering and Performance, v. 28(6), p. 3673-3682, 2019.

PONTHIAUX, P.; WENGER, F.; DREES, D.; CELIS, J. P. **Electrochemical** techniques for studying tribocorrosion processes. Wear, v. 256, p. 459-468, 2004.

QVARTFORT, R. **New Electrochemical Cell for Pitting Corrosion Testing**. Corrosion Science, v. 28, n. 2, p. 135–140, 1988.

REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 2 ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2000.

REDJAIMIA, A.; METAUER, G.; GANTOIS, M. Proc. Conf. 'Duplex Stainless Steels '91'. Les Editions de physique, p. 119, 1991.

RIDEOUT, S.; MANLY, W. D.; KAMEN, E. L. BS Lement u. PA Beck: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng, v. 191, p. 872, 1951.

ROUAULT, M. A.; HERPIN, P.; FRUCHART, M. R. Crystallographic Study of Carbides Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and Mn<sub>7</sub>C<sub>2</sub>. Annales de Chimie France, v. 5, p. 461-466, 1970.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill Companies, Inc., 1999.

ROSA, Y. E. N. **Resistência ao desgaste, corrosão e sinergia do aço duplex UNS S32205 com e sem nitretação por plasma em baixa temperatura**. 2018. Dissertação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2018.

ROSA, Y. E. N.; CALABOKIS, O. P.; BORGES, P. C.; BALLESTEROS, V. B. Effect of low-temperature plasma nitriding on corrosion and surface properties of duplex stainless steel UNS S32205. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 29 (4), p. 2612-2622, 2020.

SAADA, F. B.; ANTAR, Z.; ELLEUCH, K.; PONTHIAUX, P.; GEY, N. **The effect of nanocrystallized surfasse on the tribocorrosion behaviour of 304L stainless steel**. Wear, v. 394-395, p. 71-79, 2018<sup>a</sup>.

SAADA, F. B.; ELLEUCH, K.; PONTHIAUX, P. **On the tribocorrosion responses of two stainless steels**. Tribology Transactions, v. 61 (1), p. 53-60, 2018<sup>b</sup>.

SAHU, J. K.; KRUPP, U.; GOSH, R. N.; CHRIST, H.-J. **Effect of 475 C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel.** Materials Science and Engineering: A, v. 508, n. 1-2, p. 1-14, 2009.

SANDVIK. **Data sheet: Sandvik SAF 2507 – Tube Pipe, Seamless**. Publicação eletrônica, 2018. Disponível em: <a href="https://www.materials.sandvik/en/materials-center/material-datasheets/strip-steel/sandvik-saf-2507/">https://www.materials.sandvik/en/materials-center/material-datasheets/strip-steel/sandvik-saf-2507/</a>. Acesso: março de 2019.

SANDVIK. **Sandvik's Timeline**. Publicação Eletrônica. Disponível em: <a href="https://www.home.sandvik/globalassets/6.-about-us/the-sandvik-journey/the-sandvik-journey-eng.pdf">https://www.home.sandvik/globalassets/6.-about-us/the-sandvik-journey/the-sandvik-journey-eng.pdf</a>>. Acesso: março de 2019.

SCHEUER, C.J.; POSSOLI, F.A.A.; BORGES, P.C.; CARDOSO, R.P.; BRUNATTO, S.F. AISI 420 martensitic stainless steel corrosion resistance enhancement by low-temperature plasma carburizing. Electrochimica Acta, v.317, p.70 - 82, 2019

SINGH, V.; BADIGER, N. **Study of mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and electron densities of carbon steel and stainless steels**. *Radioprotection, 48*(3), 431-443, 2013.

SHAN L.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Q.; XUE, Q. **Tribocorrosion behaviors** of **PVD CrN coated stainless steel in seawater**. Wear, v. 362-363, p. 97-104, 2016.

SHINAGAWA, T.; GARCIA-ESPARZA, A. T.; TAKANABE, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy coversion. Scientific reports, v. 5, p. 13801, 2015.

SHOCKLEY, J. M.; HORTON, D. J.; WAHL, K. J. Effect of aging of 2507 super duplex stainless steel on sliding tribocorrosion in chloride solution. Wear, v. 380-381, p. 251-259, 2017.

SHERIF, E. -S. M.; POTGIETER, J. H.; COMINS, J. D.; CORNISH, L.; OLUBAMBI, P. A.; MACHIO, C. N. The beneficial effect of ruthenium additions on the passivation of duplex stainless steel corrosion in sodium chloride solutions. Corrosion Science, v. 51, p. 1364-1371, 2009.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion, Metal/Environment Reactions**. Volume 1. 3<sup>rd</sup> ed. Buttereworth Heinemann, Oxford, United Kingdom, 1993.

SOLOMON, H. D.; LEVINSON, Lionel M. **Mössbauer effect study of '475 C embrittlement'of duplex and ferritic stainless steels**. Acta Metallurgica, v. 26, n. 3, p. 429-442, 1978.

SOUZA, A. P. N. **Tribocorrosão da martensita de nitrogênio obtida por SHTPN sobre o aço AISI 409**. 2020. Dissertação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020.
STACHOWIAK, G.; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. 2<sup>nd</sup> ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, United Kingdom, 2000.

SUN, Y. Tribocorrosive behaviour of low temperature plasma-nitrided PH stainless steel against alumina under linear reciprocation with and without transverse oscillations. Wear, v. 362-363, p. 105-113, 2016.

SUN, Y.; HARUMAN, E. **Tribocorrosion behavior of low temperature plasma carburized 316L stainless steel in 0.5 M NaCl solution**. Corrosion Science, v. 53, p. 4131-4140, 2011.

SUN, Z.; MORADI, M.; CHEN, Y.; BAGHERI, R.; GUO, P.; YANG, L.; SONG, Z.; XU, C. Simulation of the marine environment using bioreactor for investigation of 2507 duplex stainless steel corrosion in the presence of marine isolated *Bacillus Vietnamensis* bacterium. Materials Chemistry and Physics, v. 208, p. 149-156, 2018.

SUNDMAN, B., JANSSON, B., ANDERSSON, J.-O. **The thermo-calc databank** system. Calphad, v. 9, n. 2, p. 153-190, 1985.

TALBOT, D.; TALBOT, J. Corrosion Science and Technology. CRC Press, 1998.

TOTTEN, G. E.; HOWES, M. A. H. (Ed.). Steel heat treatment handbook. CRC Press, 2 ed., 2007.

TSCHIPTSCHIN, A. P.; VARELA, L.B.; PINEDO, C.E.; LI, X. Y.; DONG, H. **Development and microstructure characterization of single and duplex nitriding of UNS S31803 duplex stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 327, p. 83-92, 2017.

TSUJIKAWA, M.; YAMAUCHI, N.; UEDA, N.; SONE, T.; HIROSE, Y. **Behaviour of** carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. Surface and Coatings Technology, v. 193, p. 309-313, 2005.

UNE 112086. AENOR – Asociación Española de Normalización y Certificación. Ensayos de tribocorrosión en materiales pasivos. Madrid, 2016. USTINOVSHIKOV, Y.; SHIROBOKOVA, M.; PUSHKAREV, B. A structural study of the Fe-Cr system alloys. Acta materialia, v. 44, n. 12, p. 5021-5032, 1996.

URA, M. M.; PADILHAR, A.F.; ALONSO, N. Influence of alpha prime (α') on pitting corrosion resistance of duplex stainless steels. Anais do 49° Congresso Anual da ABM, S. Paulo (Brazil), Vol. 8, p. 337–349, 1995.

WATSON, W. A.; FRIEDERSDORF, F. J.; MADSEN, B. W.; CRAMER, S. D. **Methods of measuring wear-corrosion synergism**. Wear, v. 181-183, pp. 476-484, 1995.

WILLIAMSON, D. L.; Ozturk, O.; Wei, R.; Wilbur, P. J. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen

**implantation at high and low ion energies**. Surface and Coatings Technology, v. 65, pp. 15-23, 1994.

WILLIAMSON, D. L.; DAVIS, J. A.; WILBUR, P. J. **Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing**. Surface and Coatings Technology, v. 103-104, p. 178-184.

WISCHNOWSKI, F. Effect of microstructural modifications on the corrosion resistance of stainless ferritic–austenitic duplex steels. Ruhr-Universität, Bochum, 1995.

WU, D.; KAHN, H.; DALTON, J. C., MICHAL, G. M.; ERNST, F.; HEUER, A. H. Orientation dependence of nitrogen supersaturation in austenitic stainless steel during low-temperature gas-phase nitriding. Acta Materialia, v. 79, p. 339-350, 2014.

ZANGIABADI, A.; DALTON, J. C.; WANG, D.; ERNST, F.; HEUER, A. **The formation of martensitic austenite during nitridation of martensitic and duplex stainless steels**. Metallurgical and Mat. Transactions A, v. 48, p. 8-13, 2017.

ZHAO, Y.; ZHOU, E.; LIU, Y.; LIAO, S.; LI, Z.; XU, D.; ZHANG, T.; GU, T. Comparison of different electrochemical techniques for continuous monitoring of the microbiologically influenced corrosion of 2205 duplex stainless steel by marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. Corrosion Science, v. 126, 142-151, 2017.

ZHENG, Y. S.; KNOWLES, K. M.; VIEIRA, J. M.; LOPES, A. B.; OLIVEIRA, F. J. **Microstructure, toughness and flexural strength of self-reinforced silicon nitride ceramics doped with yttrium oxide and ytterbium oxide**. Journal of Microscopy, v. 201, p. 238-249, 2001.

ZHU, X. M.; LEI, M. K. **Pitting corrosion resistance of high nitrogen f.c.c. phase in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 131, p. 400-403, 2000.

## APÊNDICE A – CÁLCULO PARA TENSÃO CISALHANTE MÁXIMA NO CONTATO ESFERA CONTRA PLANO.

A Tabela 18 apresenta as propriedades mecânicas da esfera de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e do AID S32750 (Plano). Já a Tabela 19 apresenta os parâmetros do contato, os quais serão utilizados nos ensaios de tribocorrosão desta pesquisa. As informações destas tabelas foram utilizadas para o cálculo das tensões de contato desenvolvidas no AID.

Tabela 18 - Propriedades mecânicas dos materiais utilizados como corpo (esfera Si₃N₄) e contracorpo (duplex S32752) dos ensaios de tribocorrosão.

| Propriedade                               | Esfera (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) | Plano (S32750)   | Unidade |  |
|---|--|------------------|---------|--|
| Coeficiente de Poisson [v]                | 0,25                                     | 0,3              | -       |  |
| Módulo Elástico [E]                       | 310ª                                     | 200 <sup>b</sup> | GPa     |  |
| Tensão de Escoamento [ $\sigma_{0,2\%}$ ] | -  | 550 <sup>b</sup> | MPa     |  |
| a – Ref.: (STACHOWIAK, BATCHE             | LOR, 2000)                               |                  |         |  |
| b – Ref.: (SANDVIK, 2019)                 |  |                  |         |  |
|   |  |                  |         |  |

Fonte: Autoria própria.

| Valor      | Unidade                         |
|------------|---------------------------------|
| 2          | Ν                               |
| 10   6   4 | mm                              |
|            | <b>Valor</b><br>2<br>10   6   4 |

Fonte: Autoria própria.

As equações para as tensões de contato esférico de Hertz (BUDYNAS, NISBETT, 2008) foram utilizadas para estimar se haveria escoamento do AID sem camada nitretada.

O raio da área de contato (a) entre uma esfera e um plano é dada por:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3Fn}{8} \frac{(1 - v_{esf}^2)}{E_{esf}} + \frac{(1 - v_{plan}^2)}{E_{plan}}}{\frac{1}{d_{esf}}}}$$
Eq.1

Onde:

Fn é a força normal

v-é o coeficiente de Poisson, respectivo para cada corpo;

E – é o módulo elástico;

d – é o diâmetro da esfera. Do caso geral (contato entre duas esferas) o diâmetro do plano é tomado como infinito, logo o termo 1/d para o plano tende à zero.

A pressão de contato é distribuída em forma hemisférica onde a pressão máxima (Pmax) é dada no centro da área de contato pela Eq. 2:

$$P_{max} = \frac{3F_n}{2\pi a^2}$$
 Eq.2

As tensões máximas ocorrem ao longo do eixo que passa pelo centro da área de contato e estas são dadas pelas equações, Eq. 3 e Eq.4:

$$\sigma_x = \sigma_y = -P_{max} \left[ \left( 1 - \left| \frac{z}{a} \right| \tan^{-1} \frac{1}{z/a} \right) (1+\nu) - \frac{1}{2\left( 1 + \frac{z^2}{a^2} \right)} \right]$$
 Eq.3

Onde:

Z – é a distância da superfície;

v-é o coeficiente de Poisson do material onde estão atuando as tensões;

$$\sigma_z = \frac{-P_{max}}{1 + \frac{z^2}{a^2}}$$
 Eq.4

Pode-se então obter a tensão cisalhante máxima (Tmax) utilizando a expressão:

$$\tau_{max} = \frac{\sigma_{x,y} - \sigma_z}{2}$$
 Eq.5

Com as equações e tabelas apresentadas neste apêndice e variando "z" nas Eq. 3 e Eq. 4, foi possível obter o perfil da tensão cisalhante máxima no corpo plano (AID), para três diâmetros de esferas comerciais, 4,6 e 10 mm (Figura 50). Verifica-se da Figura 50 que a esfera de 10 mm possibilita uma tensão cisalhante máxima de 200 MPa localizada na profundidade de 18  $\mu$ m. A tensão de von Mises (BUDYNAS, NISBETT, 2008) para este ponto é de 400 MPa pois as tensões em x, y e z são as tensões principais. A tensão de von Mises calculada é muito menor que a tensão de

escoamento do aço inoxidável duplex S32750 (550 MPa - Tabela 18). Utilizando esferas com diâmetro maior (4 e 6 mm) é inevitável o escoamento do material ao menos para o material sem camada nitretada.





Fonte: Autoria própria.