



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

ORIANA PALMA CALABOKIS

CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO DUPLEX UNS S32750
NITRETADO POR PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS

CURITIBA

2020

ORIANA PALMA CALABOKIS

**CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO DUPLEX UNS S32750
NITRETADO POR PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS**

Dissertação apresentada como requisito para obter o título de Mestre em Engenharia Mecânica e de Materiais, do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, do campus Curitiba.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepiensi

Curitiba

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Palma Calabokis, Oriana

Corrosão localizada do aço duplex UNS S32750 Nitretado por plasma em baixas temperaturas [recurso eletrônico] / Oriana Palma Calabokis. -- 2020.

1 arquivo texto (109 f.): PDF; 4,63 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 18 mar. 2020).

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020.

Bibliografia: p. 103-108.

1. Engenharia Mecânica e de Materiais - Dissertações. 2. Aço inoxidável duplex. 3. Nitretação. 4. Plasma de baixa temperatura. 5. Metais - Corrosão. I. Borges, Paulo César, orient. II. Lepiński, Carlos Mauricio, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 620.1

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271
Aluna de Biblioteconomia: Josiane Mangueira



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO N°380

A Dissertação de Mestrado intitulada **CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO DÚPLEX UNS S32750 NITRETADO POR PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS**, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Oriana Palma Calabokis**, no dia 17 de fevereiro de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Materiais, linha de pesquisa: Caracterização de Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Paulo César Borges - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Márcio Mafra - UTFPR

Prof. Dr. Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz - UTFPR

Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza - UEPG

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 17 de fevereiro de 2020.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida que tenho e porque sempre me coloca nas situações onde necessito estar e não sempre naquelas que eu gostaria.

A meus amados pais Maritza e Marcos, porque sempre me motivam e apoiam além das dificuldades, sempre têm muita paciência comigo e amor incondicional e me ensinaram como ser excelentes pais.

Agradeço à Venezuela, minha pátria e mãe, porque me ensinou a ser lutadora, ganhar as coisas através de meu esforço e manter uma atitude positiva.

A OEA e CAPES pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos concedida a qual permitiu a realização deste trabalho e minha estadia no Brasil. A Roberta Canto e o pessoal que trabalham no PPGEM pela paciência e vontade de ajudar desde meu primeiro dia na UTFPR. Aos meus orientadores Dr. Paulo César Borges e Dr. Carlos M. Lepienski pela paciência e compreensão comigo e meus jeitos, por acreditar em mim e em minhas ideias e porque sempre me ajudam e fornecem bons conselhos.

Aos professores das disciplinas cursadas na UTFPR: Giuseppe Pintaúde, Tiago Cosseau, Paulo Borges, Carlos Lepienski, Márcio Mafra, Carlos Henrique e Euclides Bernardelli; por me demonstrar a boa qualidade do ensino da faculdade pública do Brasil, pela paciência sempre mantida, pelo apoio e principalmente, por corrigir sempre o português.

Aos professores Rodrigo Perito e Silvio Brunatto e seus alunos João e Igor da UFPR, pela parceria, facilitar a utilização do reator para a nitretação e ajuda constante durante a realização dos tratamentos.

Aos professores Paulo Soares e Ricardo Torres da PUCPR, pelo auxílio na realização dos ensaios de difração de Raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Aos colegas Alexander e Lucas e o professor Júlio Klein Das Neves pela ajuda na realização de ensaios dentro do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais.

Aos amigos Yamid García, Ángel, Luis, Jair, Camila, Kássia, Kelly e Alejandro, Jhonatan e Carmen, Patricia e Oranys, Aura e Elvis, Deyanira, Amanda, Jomar, André e Jorge pelos excelentes momentos compartilhados e me fazer sentir em casa.

Aos colegas de laboratório Amanda, Jomar, Elisiane, Felipe, Bruna, Leonardo, Matheus, Rafaela, João, Pedro pelos bons e maus momentos, porque todos fazem parte de aprender a conviver.

Ao meu amigo, colega, noivo e parceiro da vida Yamid Núñez, pela motivação e apoio para ser melhor mulher e pesquisadora, por tolerar meus disparates e acompanhar alguns, sempre cuidar de mim, crescer comigo cada dia e se tornar minha família.

Finalmente agradecimentos a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa.

*"The greatest glory in living
lies not in never falling, but in rising every
time we fall."
Nelson Mandela*

RESUMO

PALMA Calabokis, Oriana. **Corrosão localizada do aço duplex UNS S32750 nitretado por plasma em baixas temperaturas**, 2020, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

Os aços inoxidáveis dúplex da série UNS S32750 são geralmente utilizados na indústria petroleira, química e petroquímica devido à elevada resistência à corrosão generalizada e localizada. Na montagem dos equipamentos podem existir elementos como arruelas, cabeças de parafuso, suportes e braçadeiras de tubulação e heterogeneidades superficiais como depósitos sobre a superfície, respingos de solda e biopelículas de microrganismos. Nestes elementos são geradas regiões oclusas que podem favorecer a corrosão localizada por frestas, causando a falha catastrófica das peças. Uma forma de melhorar a resistência à corrosão localizada consiste na introdução de nitrogênio no aço. No presente trabalho, foram realizadas nitreções por plasma em baixas temperaturas (300°C, 350°C e 400°C; designadas como N300, N350 e N400, respectivamente) em um reator de parede fria com fonte pulsada durante 4 horas, utilizando uma mistura gasosa composta por 70% N₂, 20% H₂ e 10% de Ar, visando estudar a resistência à corrosão localizada destes aços nitretados. A nitreção formou uma camada de fase austenita expandida (γ_N) aparentemente sem nitretos de cromo nem de ferro. A espessura de camada incrementou-se desde $0,94 \pm 0,10 \mu\text{m}$ até $2,99 \pm 0,32 \mu\text{m}$, conforme foi acrescentada a temperatura de tratamento. O valor máximo de dureza foi de $HV_{0,025} = 879 \pm 136$ para a condição N400, comparado com a dureza de $HV_{0,025} = 338 \pm 13$ do estado de fornecimento (EF). Todas as condições nitretadas exibiram menores taxas de corrosão generalizada, a formação de camadas de passivação mais protetoras e melhor capacidade de repassivação, em referência ao EF, confirmado por meio de ensaios de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl. Finalmente, foi avaliada a susceptibilidade a corrosão por frestas utilizando uma adaptação da norma ASTM G192-08. As condições nitretadas (N350 e N400) apresentaram menor corrosão por fresta, considerando as menores densidades de corrente durante o estágio potencioestático tanto no potencial passivo (1,2 V) como transpassivo (1,5 V) e menores profundidades de corrosão por fresta, com respeito ao

EF. O aço UNS S32750 e as condições nitretadas em 350°C e 400°C são totalmente resistentes à corrosão por fresta quando foram polarizados no potencial passivo (1,2 V). Os resultados confirmam o efeito benéfico da nitretação por plasma em baixas temperaturas na resistência à corrosão por frestas e corrosão generalizada do aço dúplex UNS S32750.

Palavras-chaves: Aço inoxidável duplex UNS S32750, nitretação por plasma em baixas temperaturas, corrosão localizada, corrosão em frestas.

ABSTRACT

PALMA Calabokis, Oriana. **Localized corrosion on duplex stainless steel UNS S32750 low temperature plasma nitrided**, 2020, Dissertation (Master degree in Engineering) - Postgraduate Program in Mechanical and Materials Engineering, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

The UNS S32750 stainless steel is generally used in the oil and gas, chemical and petrochemical industries because of their high generalized and localized corrosion resistance. In the assembly of the machinery, there may be elements such as washers, screw heads, pipe supports and clamps, deposits on the surface, and in other surface heterogeneities, such as weld spatter and microorganism biofilms. Those elements generate occluded regions that can favor crevice corrosion and therefore, it could cause the catastrophic failure of machinery parts. One way to improve the localized corrosion resistance is the introduction of nitrogen into the steel. In this work, were accomplished low temperature plasma nitriding treatments (300°C, 350°C and 400°C, named as N300, N350 and N400). These treatments were performed in a pulse plasma reactor with a cold-wall chamber for 4 hours. A gas mixture composed of 70% N₂, 20% H₂ and 10% Ar were used in the nitriding process. The nitriding treatment formed a nitrided layer composed of expanded austenite (γ_N) without chromium or iron nitrides. The thickness of this layer was increased from $0,94 \pm 0,10 \mu\text{m}$ to $2,99 \pm 0,32 \mu\text{m}$, as the treatment temperature increases. The maximum hardness value was $\text{HV}_{0.025} = 879 \pm 136$ for N400, compared to the hardness value of untreated condition $\text{HV}_{0.025} = 338 \pm 13$. All the nitrided conditions exhibited lower corrosion rates, the formation of a more protective passivation layer and a better repassivation capacity, compared to untreated condition. Those results were obtained by cyclic polarizations test in 3.5% NaCl solution. Finally, the susceptibility to crevice corrosion was assessed by an adaptation of the standard ASTM G192-08. The nitrided conditions (N350 and N400) presented lower susceptibility to crevice corrosion. Those conditions had lower current density during the potentiostatic stage in both the passive (1.2 V) and in the transpassive (1.5 V) potentials. Also, they showed smaller corrosion depths compared to untreated condition. Duplex UNS S32750 and its nitrided conditions (N350 and N400) were completely resistant to crevice corrosion when they were

polarized at the passive potential (1.2 V). The results confirm the beneficial effect of low temperature plasma nitriding on the crevice corrosion and general corrosion resistances of the UNS S32750 duplex steel.

Keywords: UNS S32750 duplex stainless steel, low temperature plasma nitriding, localized corrosion, crevice corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Micrografia MO do aço inoxidável duplex UNS S32750 indicando as duas fases: austenita (γ) e ferrita (α).	27
Figura 2.2. Microestrutura típica dos aços inoxidáveis duplex laminados.....	28
Figura 2.3. Difratoograma de DRX de ângulo rasante da superfície do aço UNS S31803 nitretada por plasma em diferentes temperaturas com mistura de gases (80%N ₂ -20%H ₂) durante 4 horas.	35
Figura 2.4. Representação esquemática da célula eletroquímica contendo os eletrodos: de Trabalho (ET), de Referência (ER) e Auxiliar (EA).....	39
Figura 2.5. Esquema da curva de polarização cíclica.....	40
Figura 2.6. Representação do processo de dissolução auto catalítico do metal durante a corrosão por pites.	43
Figura 2.7. Fatores que influenciam a corrosão em frestas.	46
Figura 2.8. Representação do estágio de iniciação da corrosão por fresta segundo o mecanismo de desaeração-acidificação.	48
Figura 2.9. Curva de polarização anódica no anólito dentro da fresta e curva catódica das reações fora da fresta, confirmando a corrosão em frestas pela queda ôhmica sempre que $IR > IR^*$	49
Figura 2.10. Ilustração esquemática dos primeiros estágios da corrosão por fresta: (a) Formação de pites metaestáveis, (b) Crescimento dos pites.	50
Figura 2.11. Ilustração esquemática do progresso da corrosão em fresta: (a) Coalescência dos pites, (b) Propagação da corrosão no interior da fresta.	51
Figura 2.12. (a) Formador de fresta segundo a norma ASTM G48-11. (b) Montagem.....	52
Figura 2.13. Curva de polarização cíclica do aço duplex F53 em 3,56% NaCl com taxa de varredura de 0,167 mV/s. Linha contínua: superfície lixada, linha tracejada: superfície jateada.	53
Figura 2.14. Resultados de temperatura crítica de piting (CPT) e de frestas (CCT) nos aços UNS S32101, UNS S31803 e UNS S32750 por ensaios potencioestáticos em 750 mV (vs SCE) em 1M NaCl.....	55
Figura 2.15. Curva de polarização anódica dos aços inoxidáveis (S32750, S31254 e S32654) em solução com concentração de íons cloreto de 10.000 ppm e taxa de varredura de 0,167 mV/s.	56
Figura 2.16. Potencial de repassivação ($E_{CO}^{PD-PS-PD}$) em função de: (a) O potencial imposto durante o ensaio potencioestático. (b) A temperatura constante de ensaio.....	57
Figura 2.17. Curvas de polarização potenciodinâmica do aço duplex UNS S31803 nitretado nas condições: (a) Temperaturas desde 350°C até 500°C durante 4 horas (b) Tempo de tratamento desde 10 h até 20 h na temperatura de 450°C.	59
Figura 2.18. Curvas de polarização potenciodinâmica do aço duplex UNS S82441 no estado de fornecimento e nitretado nas temperaturas 390°C até 480°C.....	59

Figura 3.1. Esquema da obtenção das amostras para tratamentos e ensaios.	62
Figura 3.2. Microestrutura do aço duplex UNS S32750 (ataque: ácido oxálico): γ - Fase austenita e α - Fase ferrita.	63
Figura 3.3. Representação esquemática da célula de corrosão desenvolvida para os ensaios de polarização cíclica. I: Eletrodo auxiliar (EA), II: Eletrodo de referência (ER) e III: Eletrodo de trabalho (ET); a haste do meio (Material: acrílico) permite manter fixo e suspenso o ET na soluções.	66
Figura 3.4. Representação esquemática do formador de fresta.	68
Figura 3.5. Representação esquemática da configuração da montagem com formador de fresta dentro da célula. I: Eletrodo Auxiliar; II: Eletrodo de referência; III: Massas padronizadas; IV: Cabo de conexão com o eletrodo de trabalho; V: Célula de corrosão; VI: Eletrodo de trabalho embutido; VII: Formador de Fresta.	68
Figura 3.6. Representação esquemática dos perfis 2D (longitudinais e transversais) medidos em cada marca de corrosão devido ao dente do formador de fresta.	73
Figura 4.1. Espectros DRX das amostras de UNS S32750 nas condições EF, N300, N350, 400.	74
Figura 4.2. Imagens obtidas por MEV da seção transversal das amostras nitretadas do aço UNS S32750: (a) N300; (b) N350; (c) N400.	76
Figura 4.3. Valores de dureza de topo ($HV_{0.025}$) nas condições EF, N300, N350 e N400.	79
Figura 4.4. Curvas de polarização cíclica para as condições EF, N300, N350 e N400, obtidas em solução de NaCl 3,5% e taxa de varredura de 1 mV/s.	80
Figura 4.5. Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaios de polarização cíclica das condições: (a) EF; (b) N300; (c) N350; (d) N400.	84
Figura 4.6. Comparação entre as curvas de polarização cíclica e as curvas de polarização em estágios com formador de fresta para as condições: (a) EF; (b) N350; (c) N400.	86
Figura 4.7. Curvas de polarização do ensaio em estágios com formador de fresta no potencial transpassivo ($E = 1,5$ V).	90
Figura 4.8. Micrografias MEV das superfícies corroídas por fresta. Esquerda: superfície geral; Direita: ampliação de uma das marcas. EF (a, b), N350 (c, d) e N400 (e, f).	92
Figura 4.9. Detalhe das superfícies corroídas fora do contato com o formador de fresta: (a) EF, (b) N350, (c) N400.	93
Figura 4.10. Representação esquemática da distribuição de pressões do formador de fresta no perfil longitudinal. Ensaio de polarização em estágios: potenciostático em 1,5 V.	94
Figura 4.11. Valores de profundidades de corrosão nos diferentes contornos das marcas de corrosão por fresta.	94
Figura 4.12. Representação esquemática da distribuição de pressões do formador de fresta no perfil transversal. Ensaio de polarização em estágios: potenciostático em 1,5 V.	95
Figura 4.13. Micrografia da corrosão no contorno das marcas de fresta e regiões vizinhas da condição N400.	97
Figura 4.14. Curvas de polarização do ensaio em estágios com formador de fresta no potencial passivo ($E = 1,2$ V).	99

Figura 4.15. Curvas de densidade de corrente em função do tempo durante o estágio potencioestático em 1,2 V e 1,5 V nos ensaios com formadores de fresta..... 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Mecanismo de desaeração-acidificação de corrosão em frestas (OLDFIELD; SUTTON, 1978; OLDFIELD; SUTTON, 1978; BETTS; BOULTON, 1993).....	47
Tabela 3.1. Composição química do aço inoxidável duplex UNS S32750 (ASTM INTERNATIONAL, 2017).....	62
Tabela 3.2. Condições dos tratamentos de nitretação por plasma empregadas no projeto NESAP (VIEIRA LIMA, 2019).	64
Tabela 3.3. Condições dos ensaios de polarização cíclica conforme referências de literatura.	65
Tabela 4.1. Resumo dos parâmetros i_{corr} , E_{corr} , i_{pass} , E_{bd} , E_R e taxa de corrosão (TC) para as amostras nitretadas e em estado de fornecimento.	80
Tabela 4.2. Resumo dos parâmetros i_{corr} , E_{corr} , i_{pass} , E_{bd} , E_R e taxa de corrosão (TC) do ensaio de polarização em estágios com formador de fresta.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Ampere
A	Área
Å	Angstrom
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
ASM	<i>American Society of Materials</i> (Sociedade Americana de Materiais)
ASTM	<i>American Society of Testing Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
DRX	Difração de Raios X
EA	Eletrodo auxiliar
EF	Identificação do material em estudo na condição de Estado de Fornecimento
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio (<i>Standard Hydrogen Electrode, SHE</i>)
E_R	Potencial de repassivação
E_{pp}	Potencial de Flade ou primeiro potencial de passivação
E_{bd}	Potencial de início de nucleação de pite ou transpassivação
E_{corr}	Potencial de corrosão
EW	Peso equivalente
f_i	Fração ou porcentagem de massa do i-ésimo elemento de liga
HV	<i>Hardness Vickers</i> (Dureza escala Vickers)
i_{crit}	Densidade de Corrente crítica
i_{pass}	Densidade de Corrente passivação
i_{corr}	Densidade de Corrente de corrosão
K_1	Constante para dimensionamento de unidades
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia óptica

N	Carga normal
n_i	Valência do i -ésimo elemento de liga
NP	Nitretação por plasma
NPBT	Nitretação por plasma em baixas temperaturas
N300	Identificação da condição de nitretação por plasma realizada nesta pesquisa na temperatura de 300°C
N350	Identificação da condição de nitretação por plasma realizada nesta pesquisa na temperatura de 350°C
N400	Identificação da condição de nitretação por plasma realizada nesta pesquisa na temperatura de 400°C
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> (Potencial de Circuito Aberto)
PREN	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>
ppm	partes por milhão
T_{on}	Tempo de pulso ligado da fonte
T_{off}	Tempo de pulso desligado da fonte
Torr	Torricelli
UNS	<i>Unified Numbering System</i>
V	Volume
W_i	Peso atômico do i -ésimo elemento de liga

LISTA DE SIMBOLOS

α	Ferrita
α_N	Ferrita expandida
\emptyset	Diâmetro
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
γ	Austenita
γ_N	Austenita expandida
θ	Ângulo
λ	Comprimento de onda
χ	Fase secundária Chi
σ	Fase secundária Sigma

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
1.1	OBJETIVOS.....	26
1.1.1	OBJETIVO GERAL.....	26
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS.....	27
2.1.1	<i>Pitting Resistance Equivalent Number (PREN)</i>	29
2.1.2	Aplicações.....	29
2.2	NITRETAÇÃO POR PLASMA (NP)	30
2.2.1	Fundamentos teóricos da nitretação por plasma.....	30
2.2.2	Efeito do Nitrogênio nos aços inoxidáveis	30
2.2.3	Fase S (austenita expandida)	32
2.2.4	Nitretação por plasma em baixas temperaturas (NPBT) em aços duplex: microestrutura, fases formadas e dureza.....	33
2.3	CORROSÃO	37
2.3.1	Definições. Reações meio ácido e básico, aerados.....	37
2.3.2	Técnicas eletroquímicas.	38
2.3.3	Tipos de corrosão mais comuns em aços inoxidáveis	42
2.3.4	Corrosão por pites.....	42
2.3.5	Corrosão por frestas.....	44
2.3.6	Estudos da corrosão por fresta em aços inoxidáveis duplex.	51
2.3.7	Revisão Bibliográfica de corrosão em aços duplex com e sem nitretação por plasma.....	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1	CONFEÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	62
3.2	TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA	63
3.3	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	64
3.3.1	Preparação das amostras para os ensaios de corrosão	64

3.3.2 Ensaio de polarização cíclica	64
3.3.3 Ensaio de polarização em estágios com formador de fresta	67
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	70
3.4.1 Difração de Raios X	71
3.4.2 Espessura de Camada	71
3.4.3 Ensaio de microdureza	71
3.4.4 Microscopia Ótica (MO)	72
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	72
3.4.6 Perfilometria 2D	72
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	74
4.2 ESPESSURA DE CAMADA	75
4.3 DUREZA	78
4.4 CORROSÃO	79
4.5 ENSAIOS DE CORROSÃO POR FRESTA.....	85
4.5.1 Efeito da presença do formador de fresta nas curvas de polarização	85
4.5.2 Comparação da susceptibilidade à corrosão por frestas entre condições nitretadas e o material sem tratamento.....	89
4.5.3 Caracterização superficial da corrosão por fresta.....	90
4.5.4 Descrição fenomenológica da corrosão por fresta no aço UNS S32750 no estado de fornecimento e nitretado	96
4.5.5 Efeito do potencial aplicado na corrosão por fresta.	99
5 CONCLUSÕES	103
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
REFERÊNCIAS	106
APÊNDICE A – Desenho dos Formadores de Frestas	112

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex são uma família de aços que apresentam uma microestrutura composta por duas fases: austenita (γ) e ferrita (α), em proporções volumétricas aproximadamente iguais. Apresentam elevado teor de cromo ($Cr > 18\%$) e a combinação de outros elementos de liga como níquel (Ni), molibdênio (Mo), nitrogênio (N) e em alguns casos cobre (Cu) e tungstênio (W), além do baixo teor de carbono ($C < 0,03\%$). A combinação entre a composição química e uma microestrutura refinada, origina ligas metálicas com acentuadas propriedades de resistência à corrosão e resistência mecânica, quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos (NILSSON, 1992; GUNN, 1997).

O interesse nesta família de aços provém da boa resistência aos diversos tipos de corrosão, entre eles: sob tensão, localizada e generalizada; particularmente em ambientes agressivos como aqueles existentes em aplicações marítimas, indústria petroquímica e química, de extração e refinamento de petróleo, plantas de geração de energia, indústria de celulose e papel, citando as mais importantes (GUNN, 1997). Apesar destes aços serem pouco susceptíveis à corrosão localizada por pites devido ao elevado conteúdo de elementos de liga (Cr, Mo e N), a presença de íons agressivos como os cloretos (Cl^-) podem causar a quebra da camada passiva, e em decorrência, comprometer a resistência à corrosão localizada (NILSSON, 1992; ASM INTERNATIONAL, 2003).

No entanto, a corrosão localizada em frestas é um tipo de corrosão difícil de prever e controlar porque ocorre inclusive em ligas e metais passiváveis com elevada resistência à corrosão localizada. Esta corrosão se apresenta quando acontece estagnação de eletrólito ou solução corrosiva no interior de regiões oclusas chamadas de frestas (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994). Existem numerosos casos práticos de geometrias que levam à corrosão em fresta, entre eles: gaxetas, arruelas, cabeças de parafuso, tubos flangeados, suportes e braçadeiras de tubulação, juntas sobrepostas, depósitos sobre a superfície, e em outras heterogeneidades de superfície, como respingos de solda, biopelículas de microrganismos e moluscos (BETTS; BOULTON, 1993; MACHUCA et al., 2013). A região dentro da fresta opera como uma célula de concentração devido à diferença de composição entre a solução estagnada dentro da fresta e aquela fora da fresta, transformando-se em uma região anódica, produzindo assim o ataque localizado e possivelmente a falha prematura de estruturas e equipamentos. Este tipo de corrosão é menos evidente que a

corrosão generalizada e localizada por pites e, conseqüentemente, frequentemente negligenciada (PANOSSIAN; VARGAS PECEQUILO, 2013; SYRETT; BEGUM, 2016). A maioria dos estudos sobre corrosão em frestas em aços inoxidáveis são realizados na família de aços austeníticos (JAKOBSEN; MAAHN, 2001; BABA; KATADA, 2008; HU et al., 2011; CHEN et al., 2015; KIM et al., 2018). Cabe ressaltar alguns trabalhos na família dos aços duplex que avaliam a resistência à corrosão em fresta através de ensaios de imersão em condições de campo ou laboratório e mediante técnicas eletroquímicas em soluções eletrolíticas contendo cloretos (ZEUTHEN; KAIN, 1997; AL-KHAMIS; PICKERING, 2001; LAHODNY-ŠARC et al., 2005; HAN et al., 2011; PANOSSIAN et al., 2011; MACHUCA et al., 2013; YANG; JIANG; LI, 2013; KARAYAN; GUERRERO; CASTANEDA, 2015; MARTÍNEZ et al., 2015).

Na busca por melhorar as propriedades superficiais como resistência ao desgaste, dureza e resistência à corrosão localizada, são utilizados tratamentos termoquímicos visando a introdução de elementos como nitrogênio, carbono, boro e combinações deles (DAN; HUSSAIN; KAKOOEI, 2017). O tratamento de nitretação por plasma em baixas temperaturas (NPBT) dos aços inoxidáveis vem sendo desenvolvido por muitos trabalhos porque permite remover a camada passiva que limita a difusão dos átomos intersticiais. Além disso, o plasma aumenta o seu potencial químico e em consequência aumenta a difusão e introdução destes átomos na estrutura cristalina (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016). Assim sendo, a NPBT em aços duplex consegue melhorar algumas propriedades como resistência a desgaste ou dureza como consequência da formação de fases cristalinas supersaturadas em nitrogênio, sem prejuízo da resistência à corrosão. As baixas temperaturas utilizadas nestes tratamentos, evitam a formação de nitretos ou carbeto de cromo os quais geram regiões empobrecidas em cromo nestes aços inoxidáveis (ALVES, 2001; CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016; DAN; HUSSAIN; KAKOOEI, 2017).

A maior parte dos estudos de resistência à corrosão em NPBT em aços duplex utilizam principalmente as técnicas de polarização cíclica e espectroscopia de impedância para estudar o efeito da nitretação na resistência à corrosão generalizada e localizada (KLIAUGA; POHL, 1998; CHIU et al., 2010; NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; MUKHERJEE et al., 2012; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; LEE, 2016; PEREIRA NETO et al., 2016; LI et al., 2018; NÚÑEZ, 2018; PINTAUDE et al., 2019; NÚÑEZ et al., 2020).

Assim sendo, a literatura tem insuficiência de estudos referente aos aços inoxidáveis duplex

nitretados por plasma em baixas temperaturas em condições de corrosão localizada por frestas. A influência do nitrogênio na corrosão por fresta, só tem sido avaliado em aços austeníticos produzidos com diferentes teores deste elemento dentro da liga (MUDALI; DAYAL, 2000; BABA; KATADA, 2008) e no aço austenítico 316L cuja superfície foi modificada utilizando nitretação gasosa em baixa e alta temperatura (BOTTOLI et al., 2018). No presente trabalho, foi estudado o desempenho frente à corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S32750 no estado de fornecimento e nitretado por plasma em baixas temperaturas. Para responder este objetivo geral, foram utilizadas diversas técnicas eletroquímicas em solução eletrolítica contendo cloretos (3,5 % NaCl) com objetivo de estudar o comportamento geral frente à corrosão e a susceptibilidade à corrosão localizada por frestas. Finalmente, foi avaliado o efeito da polarização em diferentes potenciais na corrosão por frestas destes materiais nitretados em referência ao estado de fornecimento.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o desempenho frente à corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S32750 no estado de fornecimento e nitretado por plasma em baixas temperaturas.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar o efeito da temperatura de tratamento de nitretação por plasma (300, 350 e 400°C) em termos de espessura de camada nitretada, fases cristalinas presentes e dureza do aço duplex UNS S32750 nitretado.

Avaliar o efeito da nitretação em diferentes temperaturas no comportamento frente à corrosão mediante a técnica eletroquímica de polarização cíclica em solução neutra contendo cloretos.

Avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada por frestas do aço inoxidável duplex UNS S32750 em estado de fornecimento e nitretado em baixas temperaturas, utilizando uma adaptação da norma ASTM G192-08 em solução neutra contendo cloretos.

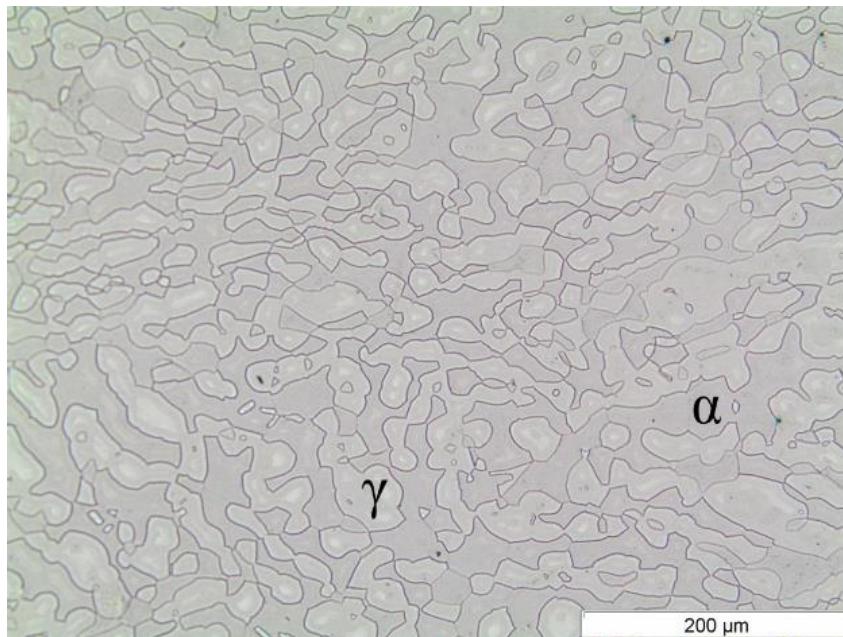
Estudar o efeito do potencial aplicado na corrosão localizada por frestas do aço inoxidável duplex UNS S32750 em estado de fornecimento e nitretado em baixas temperaturas

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis duplex são uma família de aços que apresentam uma microestrutura ferrítica-austenítica (Figura 2.1), onde ambas fases estão presentes em frações volumétricas aproximadamente iguais (NILSSON, 1992).

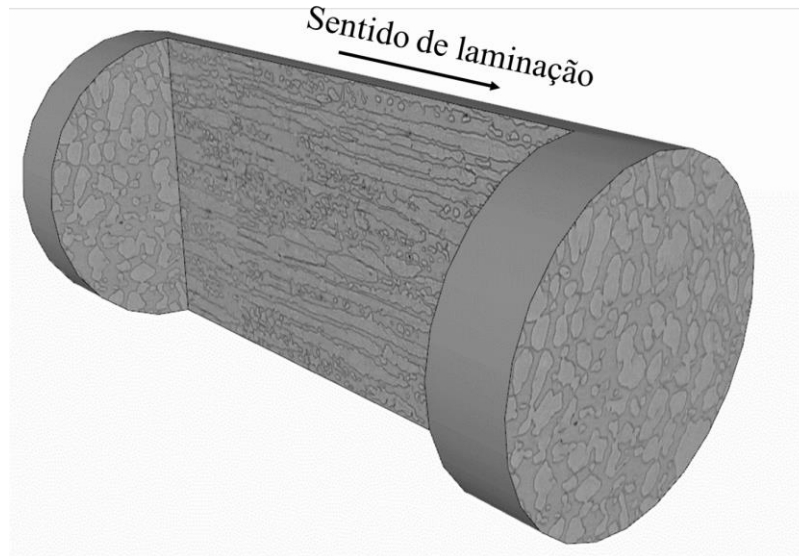
Figura 2.1 Micrografia MO do aço inoxidável duplex UNS S32750 indicando as duas fases: austenita (γ) e ferrita (α).



Fonte: Autoria própria.

As propriedades mecânicas mais destacadas destes aços são a sua elevada resistência mecânica e alongamento superior a 25%. Não obstante, quando usinados por laminação a frio, estes aços apresentam elevada anisotropia por causa da alongação dos grãos na direção de laminação (*rolling direction*), desenvolvendo textura (GUNN, 1997), como pode ser observado na Figura 2.2.

Figura 2.2. Microestrutura típica dos aços inoxidáveis duplex laminados.



Fonte: Autoria própria.

As boas propriedades mecânicas dos aços duplex são consequência da presença conjunta da fase ferrítica mais resistente, mais dura e menos dúctil do que a fase austenítica. Além disso, resulta da combinação de mecanismos como: endurecimento por solução sólida de átomos intersticiais (C, N) e átomos substitucionais (Cr, Mo, Ni, etc.), endurecimento por refino de grão e endurecimento por deformação induzida durante o resfriamento após recozimento (GUNN, 1997).

Os elementos de liga não estão equitativamente distribuídos, encontrando-se a ferrita enriquecida com elementos ferritizantes como P, W, Mo, Si e Cr e a austenita enriquecida com elementos austenitizantes como N, Ni, Cu e Mn. Alguns destes elementos são responsáveis pelo aumento de desempenho frente à corrosão. Destaca-se a influência do cromo e molibdênio na resistência à corrosão localizada, devido ao efeito destes elementos alargarem a faixa de potenciais na região passiva e diminuir a densidade de corrente máxima (GUNN, 1997).

Dentro dos aços duplex, o presente trabalho tem interesse particular no o aço SAF 2507, também reconhecido pelas seguintes denominações: UNS S32750, EM NUMBER 1.4410, X 2 CrNiMoN 25-7-4, SS: 2328 (SANDVIK MATERIALS DATASHEET, 2013). Este aço é conhecido como superduplex, devido ao maior conteúdo dos elementos de liga (% em peso) principalmente: cromo (24,0-26,0), molibdênio (3,0-5,0), níquel (6,0-8,0) e nitrogênio (0,24-0,32) (ASTM INTERNATIONAL, 2017). O aço UNS S32750 possui excelente resistência à corrosão sob tensão,

à corrosão localizada em ambientes contendo cloretos, à corrosão sob fadiga, alta resistência mecânica e à erosão e boa soldabilidade. Segundo um dos fabricantes (SANDVIK MATERIALS DATASHEET, 2013), estas propriedades são mantidas em uma faixa de temperaturas de -50 até 250 °C.

2.1.1 Pitting Resistance Equivalent Number (PREN)

Várias medidas foram desenvolvidas para descrever os efeitos benéficos da composição química do aço na resistência à corrosão localizada. Principalmente, os elementos mais influentes são Cr, Mo e N. Por causa disso, a resistência à corrosão por pites em ambientes contendo cloretos é estimada pelo valor *Pitting Resistance Equivalent Number (PREN)*, definido pela equação (1) (GUNN, 1997),

$$PREN = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (1)$$

onde os % representam as porcentagens em massa desses elementos. Os valores de PREN são utilizados como um índice para classificar aproximadamente os aços inoxidáveis segundo sua resistência à corrosão por pites. O número PREN mínimo para o aço UNS S32750 encontra-se desde 41 até 42,5 dependendo da referência procurada (NILSSON, 1992; GUNN, 1997; SANDVIK MATERIALS DATASHEET, 2013). Outros aços duplex possuem valores menores, podendo citar os aços UNS S32404, UNS S31803 e UNS S32205 com valores PREN de 31, 34 e 35 respectivamente.

2.1.2 Aplicações

Devido às suas propriedades mecânicas e de resistência a diferentes tipos de corrosão mencionadas anteriormente, o aço inoxidável UNS S32750 é amplamente utilizado nas seguintes aplicações:

- Indústria química e petroquímica: tubulações de evaporação de sais e de soluções contendo íons Cl⁻ e HCl.
- Geração de energia: sistemas de trocadores de calor em poços geotérmicos.
- Gás e óleos: sistemas de resfriamento em água do mar, vasos de pressão, bloco de válvulas, bombas, tubulações em ambientes contendo cloretos e ácido clorídrico.
- Indústria do papel: estações de branqueamento contendo cloretos.

A família de aços super duplex apresentam boas propriedades, contudo, estas podem ser melhoradas com tratamentos de superfície que conferem maior dureza e maior resistência à corrosão e desgaste. A utilização destes materiais em aplicações de altas exigências de desempenho, justifica a aplicação de tratamentos termoquímicos, podendo ser citados: nitrocementação, cementação, boretação e nitretação.

2.2 NITRETAÇÃO POR PLASMA (NP)

2.2.1 Fundamentos teóricos da nitretação por plasma

A nitretação por plasma é um tratamento termoquímico de modificação de superfícies que utiliza uma descarga luminescente. O processo ocorre dentro de um reator onde um gás a baixa pressão, devido à aplicação de uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo, é ionizado. Os elétrons são acelerados promovendo colisões elásticas e inelásticas e conseqüentemente produzindo diferentes efeitos como excitação, ionização e dissociação de espécies. Devido a diferença de potencial, parte dos íons positivos são capturados pelo campo elétrico gerado e acelerados contra o cátodo promovendo assim o aquecimento e as interações físico-químicas das espécies do plasma com a superfície, e como resultado final a nitretação do material. Nestas condições, o plasma tem dois efeitos fundamentais: remove a camada superficial de óxidos por pulverização catódica (*sputtering*) e gera um potencial químico superior de nitrogênio. Desse modo, a nitretação por plasma é um tratamento que objetiva modificar a superfície visando melhorar a resistência ao desgaste, sem prejudicar a resistência à corrosão. No entanto, para o caso de aços inoxidáveis, é necessário que a temperatura de tratamento seja a suficientemente elevada para permitir a difusão intersticial do nitrogênio, e suficientemente baixa para evitar uma difusão significativa de átomos de cromo e formação de nitretos de cromo que prejudiquem a resistência à corrosão do aço (ASM INTERNATIONAL, 1991; CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016).

2.2.2 Efeito do Nitrogênio nos aços inoxidáveis

O nitrogênio é um dos elementos intersticiais mais utilizados em ligas de ferro e aços inoxidáveis juntamente com o carbono, devido à sua solubilidade para a formação de solução sólida intersticial. O nitrogênio tem vários efeitos nos aços inoxidáveis, sendo os mais importantes: o endurecimento por solução sólida, endurecimento por dispersão de partículas de segunda fase,

melhora da resistência à corrosão e o efeito gamagênico (LEVEY; VAN BENNEKOM, 1995).

As melhoras das propriedades corrosivas de aços inoxidáveis contendo nitrogênio em solução sólida acontecem sempre que não seja ultrapassado o limite de solubilidade deste e em consequência, não há formação de precipitados de alguns elementos de liga, principalmente o cromo, em forma de nitretos, e também não aconteça precipitação de fases secundárias deletérias como sigma (σ) e chi (χ). Os precipitados enriquecidos em cromo causam a depleção deste elemento em alguns locais dentro da estrutura, gerando áreas com menor resistência à corrosão, fenômeno conhecido como sensibilização (LEVEY; VAN BENNEKOM, 1995; DOS REIS; BORGES, 2015).

O efeito do nitrogênio na corrosão generalizada de aços não é claro, pois a literatura apresenta resultados contraditórios (LEVEY; VAN BENNEKOM, 1995; BABA; KODAMA; KATADA, 2002; DAN; HUSSAIN; KAKOOEI, 2017). Porém, quando se trata de corrosão localizada, se tem um consenso de melhor desempenho com o aumento do teor do nitrogênio em solução sólida (BABA; KODAMA; KATADA, 2002; BABA; KATADA, 2006; BABA; KATADA, 2008).

Foram propostas diversas teorias para explicar o efeito da introdução de nitrogênio na corrosão destes materiais, citando as mais importantes:

1. Produção de amônia: primeiramente proposta por Osozawa e Okato em 1976 e depois confirmada por outros autores como Baba *et al.* (2002) em aços inoxidáveis austeníticos. Esta teoria é baseada no fato que o nitrogênio presente em solução sólida (N_{SS}) quando entra em contato com água é dissolvido segundo a reação catódica:



Tem sido proposto que a amônia consome prótons (H^+) e forma íons amônio (NH_4^+) impedindo a redução do pH da solução e, em consequência, atua na primeira etapa da nucleação dos pites promovendo a sua repassivação antes da sua propagação (LEVEY; VAN BENNEKOM, 1995; BABA; KODAMA; KATADA, 2002).

2. Estabelecimento da camada passiva: há diversas propostas diferentes sobre o efeito do nitrogênio na distribuição dos elementos de liga e o ferro na camada passiva e na interface

com o substrato de metal, o que aprimora a resistência do filme passivo. Foram postuladas várias teorias, entre elas: o enriquecimento de elementos como Cr e Mo na superfície da camada, formação de nitretos na camada passiva que melhoram sua estabilidade e a segregação anódica de elementos (LEVEY; VAN BENNEKOM, 1995). Existe muita discrepância entre estas teorias e os resultados obtidos em aços.

3. Estabilização de fases: este elemento adia a precipitação de fases secundárias nos aços (como fase chi (χ), sigma (σ)) e compostos intermetálicos, que são locais de nucleação de pites. Além disso, tem sido comprovado em numerosos estudos que o nitrogênio é um forte estabilizador e formador da fase austenítica. No caso dos aços inoxidáveis duplex, que apresentam fases ferrítica e austenítica, a presença do nitrogênio aumenta o potencial de pites da fase austenita, sendo comparável com a ferrita (que possui alto potencial devido ao maior teor de cromo e molibdênio nela). Isto reduz o efeito galvânico entre as duas fases melhorando tanto a corrosão localizada quanto generalizada (LEVEY; VAN BENNEKOM, 1995; CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016).

Enfim, ainda não há consenso sobre como o nitrogênio presente em solução sólida atua nos aços e ligas de ferro. Porém, as melhoras obtidas nas propriedades destes materiais estimularam os desenvolvimentos de processos e tratamentos para a introdução deste elemento, como a nitretação por plasma.

2.2.3 Fase S (austenita expandida)

A fase S ou austenita expandida pelo nitrogênio (γ_N) é uma fase metaestável formada quando grandes quantidades de nitrogênio são dissolvidas formando uma solução sólida supersaturada sem precipitação de nitretos ou carbetos. Presume-se que estes elementos residem nos interstícios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) (BELL, 2007).

A fase S foi reportada pela primeira vez no trabalho de Zhang e Bell (1985) sobre nitretação por plasma a 400°C e 570°C do aço austenítico AISI 316. Nesse trabalho, eles chamaram de fase cúbica de face centrada γ' e reconheceram-na pelo pico duplo de difração dos raios X, já que possuía a mesma orientação cristalina, mas diferente parâmetro de rede. Sugeriram uma composição química $(Fe, Cr, Ni)_4N$ e comprovaram que a presença dela melhorava a dureza e resistência à corrosão em solução contendo cloretos (ZHANG; BELL, 1985). Posteriormente, Ichii *et al.* (1986) também

evidenciaram a presença de uma fase nova no difratograma de raios X que não se encontrava listada nos índices ASTM e denotaram por S1-S5 utilizando o termo “Fase S” pela primeira vez (BELL, 2007).

Embora grandes avanços tenham sido feitos no estudo da estrutura da fase S e nos mecanismos da sua formação, ainda estão longe de ser totalmente compreendidos (DONG, 2010). Contudo, no início as pesquisas sobre da fase S foram em aços inoxidáveis austeníticos. Depois foi possível a formação desta fase em outros aços inoxidáveis (duplex, endurecidos por precipitação) e outras ligas como as de Ni-Cr e Co-Cr por tratamentos de nitretação, cementação ou misturas de processos por plasma, implantação iônica e pulverização reativa (DONG, 2010). Adicionalmente, estudos sobre nitretação em aços inoxidáveis ferríticos (GONTIJO et al., 2010) e em aços inoxidáveis duplex (BIELAWSKI; BARANOWSKA, 2010; CHIU et al., 2010; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; PEREIRA NETO et al., 2016; TSCHIPTSCHIN et al., 2017; DE OLIVEIRA et al., 2018; LI et al., 2018) sugerem a presença de uma fase ferrítica ou martensita expandida pela supersaturação de nitrogênio. As contribuições da fase S nos aços inoxidáveis duplex nitretados por plasma em baixas temperaturas na dureza, resistência à corrosão e desgaste, serão apresentadas nas seções seguintes.

2.2.4 Nitretação por plasma em baixas temperaturas (NPBT) em aços duplex: microestrutura, fases formadas e dureza.

Segundo a revisão bibliográfica apresentada por Cardoso *et al.* (2016), os aços inoxidáveis austeníticos são a classe de aço inoxidável com mais estudos referentes a nitretação por plasma em baixa temperatura, seguido pelos martensíticos. No intuito de focar a revisão bibliográfica no tipo de aço em estudo no presente trabalho, só serão apresentados trabalhos deste tratamento em aços inoxidáveis duplex.

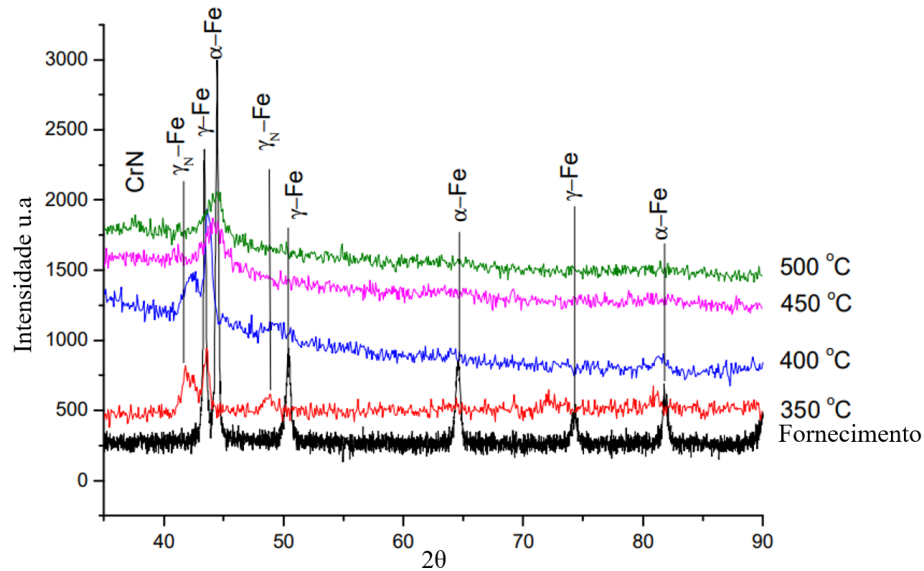
Os estudos mais relevantes de NPBT em aços inoxidáveis duplex foram desenvolvidos em aços com teores de cromo estão entre 21-25% e os teores de níquel entre 1-7%, mais especificamente nos aços UNS S31803 e UNS S32205 (KLIAUGA; POHL, 1998; CHIU et al., 2010; MUKHERJEE et al., 2012; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; LEE, 2016; TSCHIPTSCHIN et al., 2017; NÚÑEZ, 2018; NÚÑEZ et al., 2020), UNS S32750 (PEREIRA NETO et al., 2016; DE OLIVEIRA et al., 2018; VIEIRA

LIMA, 2019), UNS S32506 (NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010), UNS S32101 (PEDRALI, 2012) e UNS S82441 (LI et al., 2018).

Em relação as fases cristalinas presentes após nitretação por plasma nestes aços, a maioria dos trabalhos mencionados concordam que a NPBT não produz nitretos de cromo prejudiciais para a resistência à corrosão quando os tratamentos foram realizados em temperaturas entre 300°C e 400°C (KLIUGA; POHL, 1998; CHIU et al., 2010; MUKHERJEE et al., 2012; PEDRALI, 2012; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; DE OLIVEIRA et al., 2018; VIEIRA LIMA, 2019). Estes resultados se mostraram independentes de algumas variáveis de tratamento e configurações de reator, como por exemplo: tipo de reator, tensão e pressão utilizadas, preparação superficial prévia, fluxo de gases etc. Particularmente cabe ressaltar que mesmo nitretações feitas em diferentes composições de mistura gasosa (%N₂ – %H₂), desde uma muito pobre em nitrogênio (5%N₂) (PEDRALI, 2012) até uma mistura rica (75-80%N₂) (MUKHERJEE et al., 2012; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015), não prejudicaram a resistência à corrosão. Contudo estes resultados contradizem os obtidos nos trabalhos de LEE, 2016 e PEREIRA NETO et al., 2016, que, evidenciaram a presença de nitretos de cromo no tratamento desenvolvido durante 15 horas e duas horas, respectivamente, a temperaturas baixas como 400°C. No entanto, graças à utilização de uma técnica mais recente chamada nitretação por plasma de tela ativa (*Active Screen Plasma Nitriding (ASPN)*), foi possível a obtenção de bons resultados mesmo em temperaturas maiores como 450°C (NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010) e 435°C (CHIU et al., 2010).

Em todos os trabalhos referenciados, as fases cristalinas que compõem a camada nitretada gerada pelo tratamento em baixa temperatura (sem nitretos de cromo), confirmam a presença da fase austenita expandida pelo nitrogênio (γ_N) e em alguns casos, as fases austenita (γ) e ferrita (α) do substrato. Os padrões de difração de raios X são utilizados para esta análise de fases, e destaca-se o padrão apresentado no trabalho de Mukherjee *et al.* (2012) porque apresenta os resultados do tratamento feito em diferentes temperaturas (Figura 2.3).

Figura 2.3. Difratograma de DRX de ângulo rasante da superfície do aço UNS S31803 nitretada por plasma em diferentes temperaturas com mistura de gases (80%N₂-20%H₂) durante 4 horas.



Fonte: (MUKHERJEE et al., 2012).

Outros trabalhos, sugerem a formação de ferrita expandida pelo nitrogênio (α_N) evidenciada no difratograma aproximadamente no pico $2\theta \cong 44^\circ$, fase formada aparentemente sobre os grãos de ferrita e conseqüentemente, acreditam que a austenita expandida é formada sobre os grãos de austenita do substrato (BIELAWSKI; BARANOWSKA, 2010; CHIU et al., 2010; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; PEREIRA NETO et al., 2016; TSCHIPTSCHIN et al., 2017; DE OLIVEIRA et al., 2018; LI et al., 2018). Estas pesquisas sugerem que a presença da ferrita expandida poderia explicar as diferenças de espessura da camada nitretada formada sobre cada fase, que foi referida em alguns trabalhos de ser mais espessa sobre os grãos de ferrita do que naqueles de austenita (NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; TSCHIPTSCHIN et al., 2017) ou o contrário (DE OLIVEIRA et al., 2018). Porém, ainda não há consenso na comunidade científica sobre a formação ou não desta fase (α_N) em aços duplex nitretados por plasma em baixas temperaturas, contudo a formação de γ_N devido ao tratamento de NPBT é um fato aceito.

Tanto o teor, quanto a espessura da camada nitretada aumentam conforme aumenta o tempo, a temperatura de tratamento ou o teor de nitrogênio na mistura gasosa, como indicado nos trabalhos de (CHIU et al., 2010; NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; PEDRALI, 2012; LEE,

2016; PEREIRA NETO et al., 2016) e (PEDRALI, 2012; LEE, 2016); mas esta relação não segue uma tendência linear.

Os trabalhos de (CHIU et al., 2010; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015), determinam a concentração de nitrogênio em cada fase, encontrando que a fase ferrita da camada nitretada, chamada por eles de ferrita expandida, contém maior teor de nitrogênio do que a fase de austenita expandida o que poderia explicar as diferenças da espessura da camada nitretada entre elas, como já foi mencionado. Foi sugerido no trabalho de (ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015), que a estrutura da ferrita do tipo CCC possui um espaço intersticial mais aberto, favorecendo a difusão do nitrogênio e por conseguinte, o maior teor dos átomos de nitrogênio nesta fase.

A concentração de nitrogênio e a espessura da camada nitretada, estão interrelacionadas com a dureza do aço duplex nitretado. De fato, os trabalhos referenciados indicam unicamente a formação de fases expandidas no tratamento em baixas temperaturas. Portanto, um aumento de dureza da superfície nitretada com respeito ao aço sem tratamento pode ser atribuído à supersaturação de nitrogênio junto com a expansão do parâmetro de rede que pode acarretar a formação de tensões residuais do retículo expandido (TSCHIPTSCHIN et al., 2017). Assim sendo, variáveis do processo que afetam o teor de nitrogênio e a espessura da camada, como tempo e a temperatura de nitretação, também repercutem na dureza encontrando-se diferentes valores na literatura (CHIU et al., 2010; NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; PEDRALI, 2012; LEE, 2016; PEREIRA NETO et al., 2016; VIEIRA LIMA, 2019). Alguns trabalhos indicam incrementos em aços duplex nitretados a partir de $HV_{0.01} = 900$ (KLIUGA; POHL, 1998; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; LEE, 2016; TSCHIPTSCHIN et al., 2017; VIEIRA LIMA, 2019) e $HV_{0.01} = 1000$ (CHIU et al., 2010), diante de outros com incrementos menores, na faixa de $HV_{0.01} = 300-600$ (NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015).

Outras pesquisas utilizam cargas maiores de penetração, resultando em menores valores de dureza, como no trabalho de Pereira Neto et al. (2016) onde as camadas nitretadas em diferentes temperaturas desde 350-400 °C obtiveram durezas em torno 350-500 $HV_{0.5}$. Ressalta o trabalho de PEDRALI (2012) porque avalia as diferenças dos valores de dureza das camadas nitretadas do aço UNS S32101 em 400°C e 425°C, segundo a carga de penetração utilizada. Por exemplo, mudando

a carga desde 0,05 até 0,3 kg, a dureza de topo variou desde 750 HV_{0.05} até 300 HV_{0.3} respectivamente, o que enfatiza a dependência do valor de dureza com a carga do indentador (*indentation size effect*, em inglês).

2.3 CORROSÃO

2.3.1 Definições. Reações meio ácido e básico, aerados

Nos processos industriais as peças metálicas estão submetidas a diferentes condições de temperaturas, atmosferas e tensões mecânicas tornando-os os mais ou menos susceptíveis de sofrerem diferentes tipos de corrosão e, em consequência, falha dos componentes. Nesse sentido, entenda-se a corrosão como a transformação de um metal em íon metálico pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra, o que ocasiona alterações prejudiciais indesejáveis. (PANOSSIAN, 1993; GENTIL, 1996; ASM INTERNATIONAL, 2003).

O processo de corrosão das ligas metálicas em ambientes não secos, ou seja, em presença de algum eletrólito líquido, principalmente meio aquoso, possui natureza eletroquímica. Consequentemente ocorrem duas ou mais reações eletroquímicas, tanto de perda como de ganho de elétrons e condução elétrica e iônica entre cátodo e ânodo. Uma das reações é de oxidação ou reação anódica, na qual acontece a perda de elétrons e geralmente acontece no metal ou liga metálica de interesse (M_s) (PANOSSIAN, 1993; ASM INTERNATIONAL, 2003):

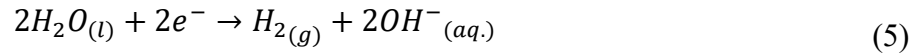


Nesta reação o metal aumenta seu número de oxidação (+z) passando a um estado não metálico (M_{aq}^{+z}). Entretanto, simultaneamente acontece a reação de redução ou reação catódica, na qual acontece o ganho de elétrons. Algumas das reações mais comuns encontradas na corrosão dos metais em ambientes aquosos são apresentadas nas seguintes equações (PANOSSIAN, 1993; ASM INTERNATIONAL, 2003):

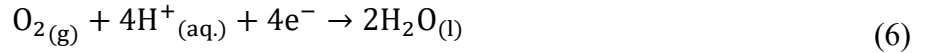
Redução de hidrogênio (em meio ácido desaerado),



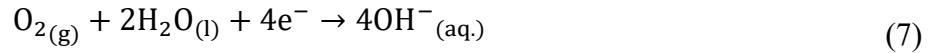
Redução da água (em meio neutro ou básico desaerado),



Redução de oxigênio dissolvido em meio ácido aerado,



Redução de oxigênio dissolvido em meio neutro ou básico aerado,



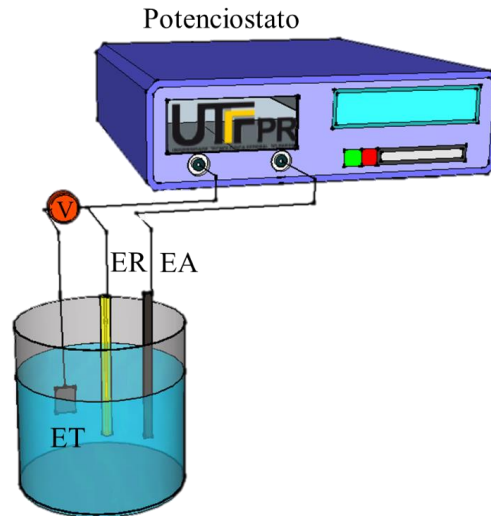
Para que aconteça a corrosão do metal ou liga, as reações anódica e catódica devem acontecer simultaneamente. Várias reações catódicas podem ocorrer durante a dissolução anódica, porém as reações eletroquímicas vão entrar em equilíbrio sempre que nenhuma fonte externa elétrica esteja atuando. Em outras palavras, a velocidade de reação das reações de redução se iguala àquela de oxidação. Neste momento, cada eletrodo vai assumir um potencial de equilíbrio também chamado de potencial de corrosão (WOLYNEC, 2003). Para estudar os fenômenos e parâmetros de corrosão de um metal ou liga em determinadas condições, precisa-se submeter o sistema a potenciais ou correntes externas a fim de avaliar a resposta eletroquímica. Por essa razão, empregam-se técnicas eletroquímicas que serão abordadas a seguir.

2.3.2 Técnicas eletroquímicas.

O estudo do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial diferente ao potencial de equilíbrio apresenta utilidade prática e teórica, que será descrita mais adiante. Para a imposição de um potencial diferente, precisa-se de uma fonte externa de potencial que imponha controladamente uma diferença de potencial (DDP) e consiga registrar a resposta de corrente do eletrodo. O potenciostato é uma fonte de tensão contínua utilizada com este propósito (WOLYNEC, 2003). A diferença de potencial é aplicada entre o metal ou liga em estudo, denominado Eletrodo de Trabalho (ET) e o Eletrodo Auxiliar (EA) ou contra eletrodo. Quando o eletrodo entra em contato com o eletrólito, é gerada uma diferença de potencial. Esta diferença não pode ser medida de forma absoluta, por isso é necessário comparar com um eletrodo que seja invariante que é o

Eletrodo de Referência (ER). Isto é conhecido como célula eletroquímica ou de polarização, cuja representação esquemática encontra-se na Figura 2.4 (ASM INTERNATIONAL, 2003).

Figura 2.4. Representação esquemática da célula eletroquímica contendo os eletrodos: de Trabalho (ET), de Referência (ER) e Auxiliar (EA).



Fonte: Autoria própria.

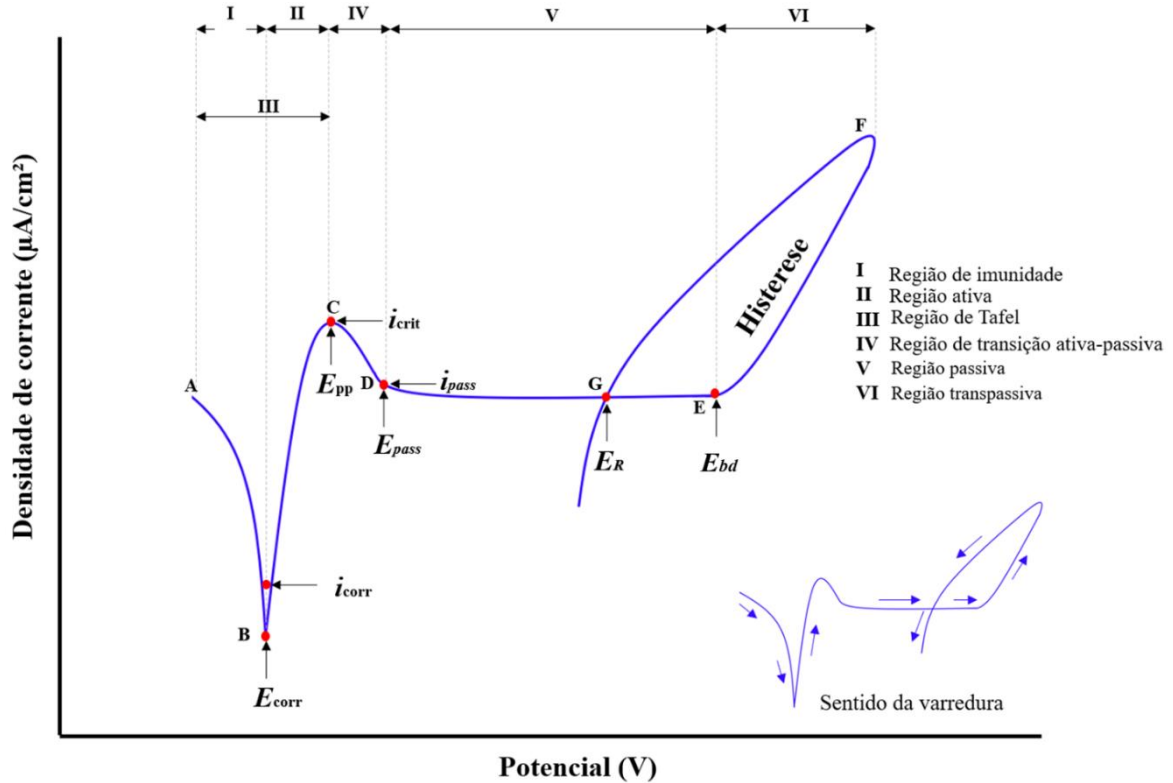
O eletrodo de referência arbitrariamente escolhido para estabelecer uma escala de potencial universal é o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), cujo potencial escolhido por convenção é zero. Além dele, podem ser utilizados outros eletrodos chamados de segunda espécie, porque consistem em um fio de um metal recoberto de um composto insolúvel do mesmo metal (sal, hidróxido, óxido) que se encontra imerso numa solução de outro sal. Os mais comuns são: eletrodo de calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) (SCE) saturado em KCl com potencial +242 mV vs SHE e eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl) saturado em KCl (1 Molar) com potencial +198 mV vs EPH (GENTIL, 1996; ASM INTERNATIONAL, 2003).

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato permite mapear a resposta de corrente da totalidade das reações que estão acontecendo no sistema eletrólito-eletrodos e sua curva de polarização representa este comportamento eletroquímico global. Nesse sentido, a polarização potenciodinâmica é uma técnica que tem por objetivo caracterizar eletroquimicamente através da polarização do eletrodo de trabalho os processos corrosivos que nele ocorrem. A

Figura 2.5 é uma representação esquemática de uma curva de polarização de um metal exibindo uma região passiva e uma região de transpassivação, na qual se faz a reversão da direção de

varredura do potencial. Nessa figura também estão indicadas as diferentes áreas da curva e os parâmetros mais representativos que dela podem ser extraídos (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994; WOLYNEC, 2003).

Figura 2.5. Esquema da curva de polarização cíclica.



Fonte: Autoria própria.

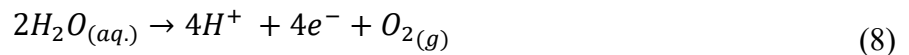
I - Região de Imunidade (desde ponto A até B): não acontece corrosão no eletrodo de trabalho porque na região da curva A-B o eletrodo está polarizado catódicamente.

II - Região Ativa (desde ponto B até C): o ponto B representa o potencial de corrosão (E_{corr}). Este ponto resulta da diferença de corrente das reações catódicas e anódicas (interseção da curva catódica (A-B) com a anódica (B-C)), e desta forma, no ponto B a diferença tende a zero, ou seja, a velocidade da reação catódica é igual a velocidade da reação anódica. Aplicando a lei de Tafel a interseção entre o declive catódico e anódico permite determinar a corrente de corrosão (i_{corr}) (WOLYNEC, 2003).

IV - Região de transição Ativa-Passiva (desde ponto C até D): O ponto C é conhecido como potencial de passivação (E_{pp}) ou potencial de Flade, onde ocorre a máxima densidade de corrente ativa (i_{crit}), e marca a transição ativa-passiva característica de metais passiváveis.

V - Região Passiva (desde ponto D até E): Esta faixa de potenciais começa com o primeiro potencial de passivação (E_{pass}), onde a corrente de passivação (i_{pass}) é baixa e teoricamente constante, sendo os valores aceitos em densidade de corrente na escala de nA/cm^2 até dezenas de mA/cm^2 , não existe consenso na literatura sobre a faixa certa de densidades de corrente de passivação. Isto decorrente da formação de a camada passiva, que de maneira simplificada teoricamente consiste em uma barreira de óxidos isolante com baixa condutividade elétrica (ASM INTERNATIONAL, 2003).

VI - Região Transpassiva (desde ponto E até F): O que aconteça nesta região dependerá da estabilidade do filme passivo no meio de estudo. No caso da falha da camada passiva, por exemplo pela presença de íons agressivos (como cloretos), acontece a quebra localizada da camada por mecanismo de *pites*, fresta, intergranular. O potencial no ponto E, neste caso é chamado de potencial de quebra (E_{bd} , afim de generalizar o tipo de corrosão) ou especificamente de potencial crítico de pites (E_p , E_{pp} , E_{cp}), a partir dele a densidade de corrente aumenta abruptamente porque acontece a nucleação e propagação da corrosão localizada ou da dissolução transpassiva (ASM INTERNATIONAL, 2003). As reações de transpassivação, são de dissolução generalizada rápida da camada passiva; acredita-se que devido aos elevados potenciais, algumas espécies químicas da camada original mudam seu estado de oxidação tornando-se solúveis (SONG, 2005). No caso de ser um filme passivo estável ou na ausência de íons agressivos, acontece a oxidação da água e consequente formação de oxigênio, segundo a equação (8). O filme passivo neste caso precisa ser condutor porque esta reação se dá na interface eletrólito/filme.



Laço de histerese (desde ponto F até G): o ponto G de interseção deste laço com a curva representa o potencial de proteção ou de repassivação (E_R , E_{PROT}) onde os pontos de corrosão localizada são teoricamente repassivados. Em potenciais maiores que E_R , a corrosão localizada vai se propagar. Ao contrário, em potenciais mais negativos (menores) que E_R acontecerá a repassivação caso tenha iniciado corrosão localizada (ASM INTERNATIONAL, 2003).

2.3.3 Tipos de corrosão mais comuns em aços inoxidáveis

Existem diferentes tipos de corrosão que abrangem desde um ataque uniforme à superfície até um ataque altamente localizado. A corrosão generalizada acontece quando toda a área da superfície do metal que se encontra exposta a um determinado meio (líquido ou gasoso) sofre de corrosão, resultando na formação de produtos de corrosão e diminuição gradativa da espessura. Às vezes é chamada de corrosão uniforme, porque se estabelecem aleatoriamente na superfície, inúmeras células de ação local (anódicas e catódicas) devido às imperfeições da estrutura cristalina e às heterogeneidades microscópicas (contornos de grão, fases metálicas e não metálicas, impurezas, inclusões) e macroscópicas (contornos de grão, contato com outros metais, descontinuidades superficiais como riscos, etc.) (PANOSSIAN, 1993; SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

A corrosão generalizada é um dos tipos de corrosão de maior ocorrência na indústria, o que promoveu o desenvolvimento de ligas metálicas resistentes como é o caso particular dos aços inoxidáveis, ligas de base níquel e de alumínio (ASM INTERNATIONAL, 2003). Os materiais mencionados possuem alta resistência à corrosão generalizada e são metais que se encontram passivados espontaneamente, mas podem sofrer de corrosão localizada, entendida como o tipo de corrosão que acontece em locais discretos da superfície do metal produzindo um ataque localizado muito agressivo. Este tipo de corrosão é muito mais prejudicial e muito menos previsível quando comparado com a corrosão generalizada, afeta a integridade estrutural e a durabilidade de metais e ligas. No caso particular dos aços inoxidáveis, os tipos de corrosão localizada mais comuns nas aplicações industriais onde são utilizados (indústria química, petroquímica, óleo e gás, geração de energia, etc.) são a corrosão por pites e frestas, que serão abordados na sequência (PANOSSIAN, 1993; SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

2.3.4 Corrosão por pites

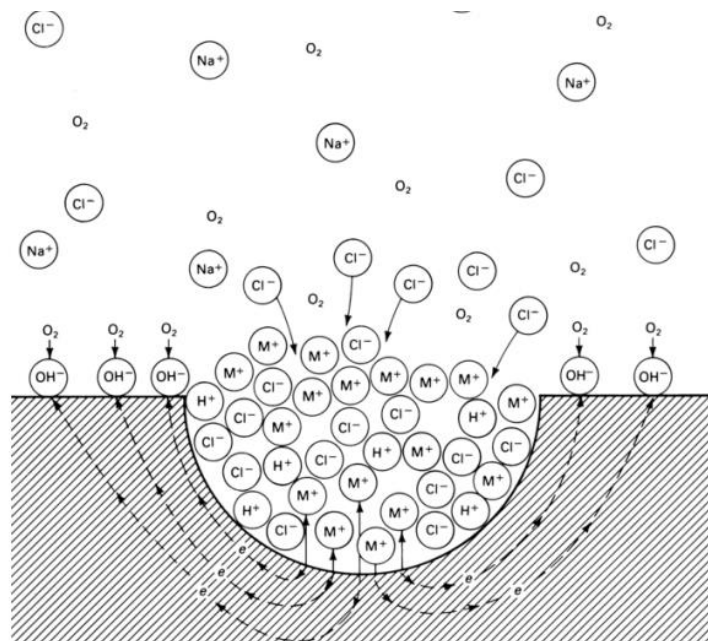
Este tipo de corrosão localizada acontece quando pequenas áreas ou locais da superfície sofrem de dissolução pela presença de espécies aniônicas agressivas (geralmente halogênios, sendo o cloreto o mais comum) que causam a quebra da camada passiva, conduzindo à formação de pequenas cavidades na superfície de metais passivados. Existem diversos fatores influenciadores

para a ocorrência deste tipo de corrosão, entre eles (PANOSSIAN, 1993):

- Fatores metalúrgicos: a composição da liga (elementos como Cr, Ni, Mo, N aumentam a resistência à corrosão por pites) e outros fatores que promovem heterogeneidade superficial como tamanho de grão, inclusões e precipitados em contornos de grão.
- Fatores ambientais: pH do meio, presença de íons agressivos, temperatura, potencial, agitação da solução.
- Outros fatores: como o acabamento superficial da peça (tendência de menor susceptibilidade a corrosão por pites em superfícies polidas) e descontinuidades superficiais (como riscos).

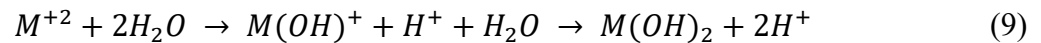
A corrosão por pites precisa do estágio inicial de nucleação dos pites durante o qual acontece a penetração ou adsorção de íons agressivos (principalmente cloreto Cl^-) em locais aleatórios da superfície do metal até atingir a concentração crítica, que ocasiona a falha da camada passiva. Neste local de quebra da camada se estabelece a reação anódica com dissolução do metal (equação (3)) e a reação catódica de redução do oxigênio (equação (7) meio neutro/básico) até esgotar o oxigênio dentro do pite. Uma vez que acontece o esgotamento de oxigênio, inicia-se o estágio de crescimento autocatalítico do pite, esquematizado na Figura 2.6. (ASM INTERNATIONAL, 2003).

Figura 2.6. Representação do processo de dissolução auto catalítico do metal durante a corrosão por pites.



Fonte: (ASM INTERNATIONAL, 2003).

Na Figura 2.6, evidencia-se no interior da cavidade (pite) o enriquecimento de cátions metálicos (M^+) produto da reação anódica o que gera uma elevada concentração de cargas positivas, desenvolvendo-se esta região como um ânodo. O gradiente de potencial estabelecido entre esta região anódica e as regiões externas não atacadas (catódicas), promove a migração de ânions (neste caso Cl^-) ao interior do pite a fim de equilibrar as cargas. A presença destes ânions, promove as reações de hidrólise dos metais da liga, sendo estas reações as causantes da diminuição do pH da solução estagnada:



Este ambiente ácido estagnado dentro do pite é altamente agressivo para as ligas metálicas, porque diminui a capacidade de repassivação da camada passiva e promove a propagação da corrosão localizada, razão pela qual é de natureza autocatalítica. Desta maneira, a corrosão por pites pode causar a perfuração prematura da peça, iniciar a formação de trincas e levar a outras formas de corrosão, como a corrosão em frestas, que produzam a falha do componente metálico. A corrosão dentro do pite continua até que a concentração de íons dentro do pite alcança a supersaturação. Atingida esta condição, a velocidade de corrosão é limitada pelo transporte de massa ou difusão dos íons fora do pite (ASM INTERNATIONAL, 2003).

Nos parágrafos anteriores foi descrito o mecanismo principal de corrosão por pites, porém há outros mecanismos responsáveis da formação de pites como: a presença de depósitos, a presença de inclusões mais ou menos nobres do que a matriz, corrosão-erosão, corrosão seletiva, presença de carepas descontínuas (PANOSSIAN, 1993).

2.3.5 Corrosão por frestas

É um tipo de corrosão localizada intensa que acontece quando há estagnação do eletrólito no interior de regiões oclusas chamadas de frestas (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994). Existem numerosos casos práticos de geometrias que levam à corrosão em fresta: gaxetas, arruelas, cabeças de parafuso, tubos flangeados, juntas sobrepostas, e em outras heterogeneidades de superfície, como respingos de solda (BETTS; BOULTON, 1993). Por conseguinte, as frestas podem ser

formadas como resultado de (PANOSSIAN, 1993; SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994):

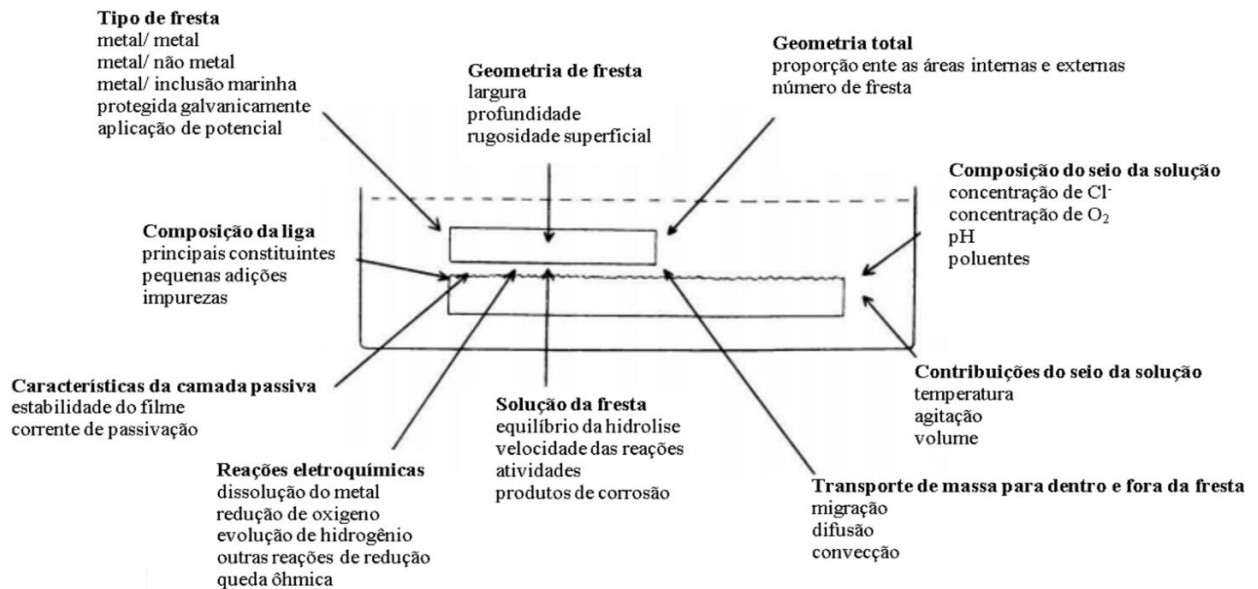
- Fatores geométricos: uniões, juntas, soldas.
- Contato entre dois metais ou metal com não metal (vidro, borracha, plásticos, revestimentos)
- Depósitos sobre a superfície como de areia, sujeiras, produtos de corrosão, outros sólidos, biofilmes ou películas de microrganismos etc.

Segundo Shreir, Jarman e Burstein (1994) para que aconteça este tipo de corrosão, se requer fundamentalmente de uma região oclusa ou fresta que seja o suficientemente grande para permitir o ingresso do meio corrosivo, e suficientemente pequena ou estreita para impedir o transporte de matéria para fora e manter o meio estagnado dentro da fresta. Segundo estes autores, as aberturas típicas de frestas são da ordem 0,025 mm até 0,1mm, porém no ASM International (2003) reportam aberturas menores, em torno (0,1-100) μm . O meio corrosivo pode ser soluções neutras ou ácidas pouco agressivas como águas naturais, até muito agressivas e promovedoras da falha da camada passiva como soluções contendo halogêneos, principalmente cloretos (Cl^-) (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

Existem vários mecanismos ou teorias propostas que tentam explicar a corrosão em frestas. O mecanismo atuante vai depender da composição da liga, reação de redução predominante, o potencial aplicado, temperatura e condições do meio ambiente, geometria da fresta, entre outros fatores resumidos na Figura 2.7. Os metais e ligas passiváveis e com alta resistência à corrosão generalizada são particularmente propensos e susceptíveis a este tipo de corrosão localizada. De fato, a corrosão em frestas é um fenômeno complexo que depende de muitas condições, pelo que

é considerado um processo sinérgico de muitos fatores.

Figura 2.7. Fatores que influenciam a corrosão em frestas.



Fonte: Adaptação de (OLDFIELD; SUTTON, 1978).

2.3.5.1 Mecanismos de corrosão em frestas

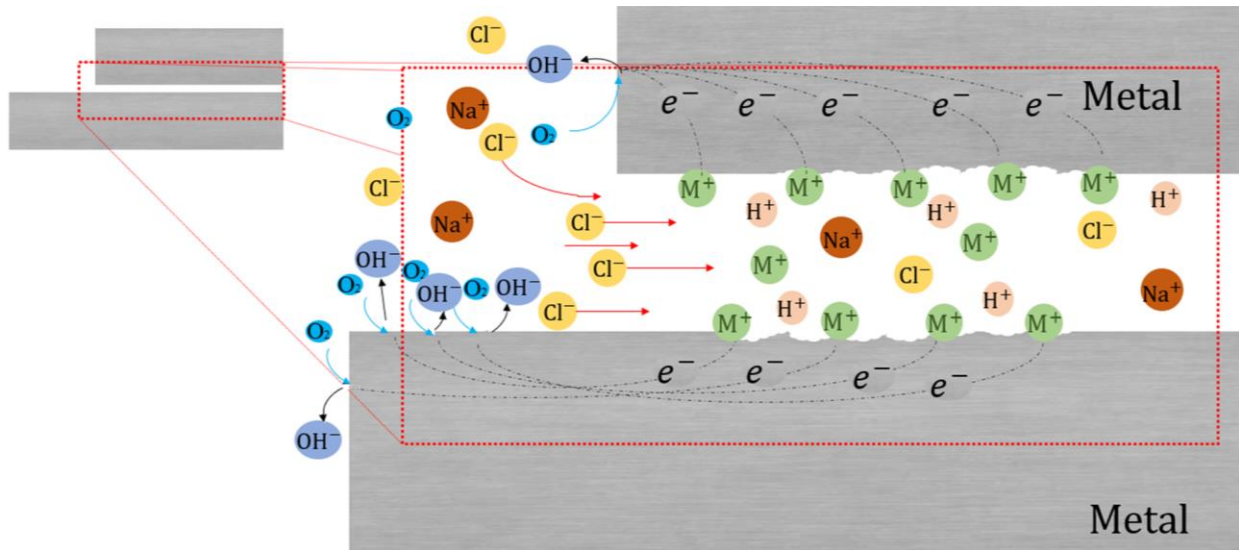
Na literatura encontram-se quatro mecanismos bastante citados, porém, não existe um consenso sobre qual é o mecanismo principal atuante neste tipo de corrosão (KENNELL; EVITTS; HEPPNER, 2008).

Mecanismo de desaeração-acidificação: Este mecanismo também é conhecido como Teoria da Solução Crítica de Fresta (em inglês: *Critical Crevice Solution Theory (CCST)*) desenvolvido principalmente pelos autores Oldfield e Sutton (1978) nos estudos de modelamento matemático. Este modelo de mecanismo é aplicado em condições de soluções aeradas neutras contendo cloretos, sendo dividido em 4 estágios que apresentam muitas similaridades com o mecanismo de corrosão por pites descrito previamente. Este mecanismo é resumido na Tabela 2.1 e esquematizado na F

Tabela 2.1. Mecanismo de desaeração-acidificação de corrosão em frestas (OLDFIELD; SUTTON, 1978; OLDFIELD; SUTTON, 1978; BETTS; BOULTON, 1993)

Fase	Estágio	Descrição	Fatores influenciadores
Incubação	Esgotamento de oxigênio dentro da fresta.	Acontecem as reações catódicas e anódicas dentro da fresta, onde o oxigênio vai sendo consumido pela reação catódica e apresenta dificuldade de ser repostado devido a estagnação.	<ul style="list-style-type: none"> • Densidade de corrente de passivação. • Concentração de oxigênio inicial dentro da fresta. • Geometria da fresta.
	Incremento da acidez e conteúdo de cloreto na solução dentro da fresta.	Com a redução do oxigênio dentro da fresta a reação catódica é inibida passando a prevalecer as reações anódicas de dissolução de metal. Com o tempo ocorre saturação de cátions metálicos forçando a difusão de ânions de cloro para o interior da fresta para manter a neutralidade elétrica. Nestas condições de saturação de cátions metálicos e alta concentração de ânions de cloro, ocorre hidrólise e o pH diminui (Equação (9)).	<ul style="list-style-type: none"> • Composição da liga. • Composição da solução. • Geometria da fresta.
Iniciação (Ver FFigura 2.8)	Quebra permanente da camada passiva e início da corrosão acelerada.	A solução estagnada atinge condições críticas de pH e concentração de íons que a torna totalmente agressiva, inibindo a repassivação e promovendo corrosão acelerada.	<ul style="list-style-type: none"> • Composição crítica da solução dentro da fresta.
Propagação	Propagação da corrosão em frestas.	Acontece uma sequência de estágios que inicia com a queda ôhmica ao longo da fresta devido ao aumento rápido da corrente de corrosão, continua com o crescimento rápido da área corroída devido as reações de dissolução do metal. Finalmente, a reação vai se limitando pelo acúmulo de produtos de corrosão e, as vezes, pela formação de bolhas de hidrogênio.	<ul style="list-style-type: none"> • Controle catódico. • Controle anódico. • Queda ôhmica.

Figura 2.8. Representação do estágio de iniciação da corrosão por fresta segundo o mecanismo de desaeração-acidificação.



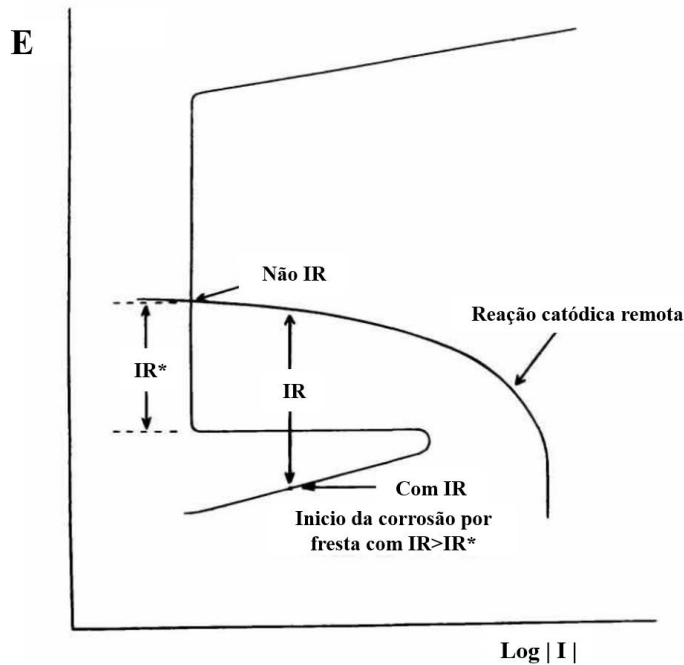
Fonte: Autoria Própria. Imagem adaptada do (FONTANA, 1986).

Mecanismo de depassivação por queda ôhmica: Este mecanismo foi proposto por Pickering (1989) para explicar aqueles casos nos quais a corrosão por frestas iniciava sem estágio de incubação, sempre que a diferença de potencial entre a entrada e o interior da fresta fosse o suficientemente grande para causar a diminuição do potencial até a região ativa anódica da curva de polarização. Esta diferença de potencial surge porque as regiões fora da fresta encontram-se em algum potencial de passivação enquanto que no interior da fresta o potencial se tornou menos oxidante, ou seja, menos nobre, atingindo valores menores que o potencial de passivação ou potencial de Flade (PICKERING, 1989), desta forma o potencial dentro da fresta é deslocado para a região ativa e assim acelera o processo de corrosão.

Esta mudança de potencial, decorrente da queda ôhmica (IR) representada pela diferença de potencial entre o potencial passivo da superfície fora da fresta (interseção com a curva de reação catódica remota na Figura 2.9) e o potencial anódico na região ativa da curva, dentro da fresta. A queda ôhmica IR^* encontra-se representada pela diferença de potencial entre o potencial passivo da superfície fora da fresta (a curva de reação catódica remota na Figura 2.9) e o potencial de início

da região de passivação. Sempre que a queda ôhmica (IR) for maior que a queda IR^* , como esquematizado na Figura 2.9 ($IR > IR^*$), a fresta agirá como uma célula de ação local, promovendo a corrosão por frestas. (DE FORCE; PICKERING, 1995).

Figura 2.9. Curva de polarização anódica no anólito dentro da fresta e curva catódica das reações fora da fresta, confirmando a corrosão em frestas pela queda ôhmica sempre que $IR > IR^*$.



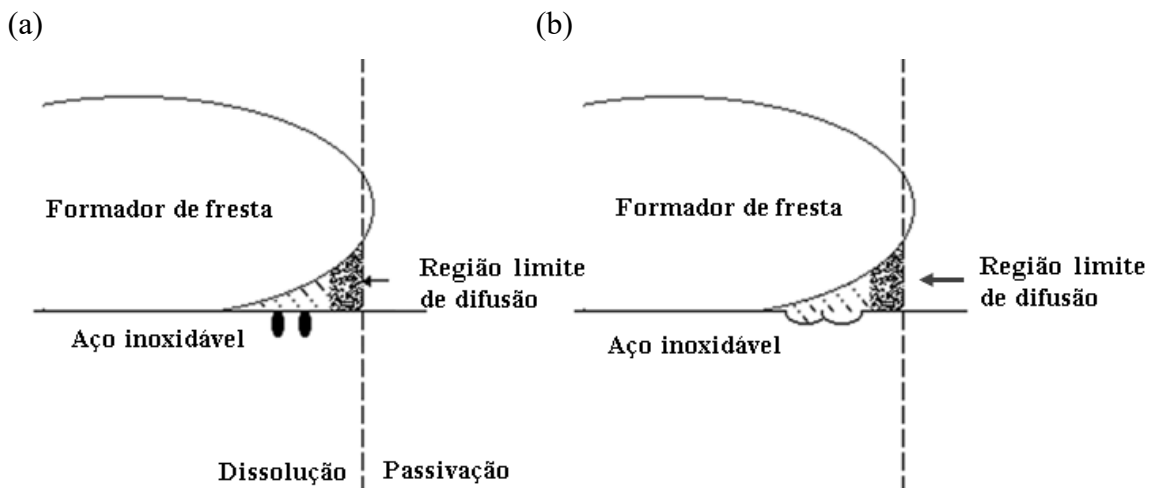
Fonte: (BETTS; BOULTON, 1993).

A queda ôhmica IR é promovida por fatores que aumentam a resistência do eletrólito como diferenças na concentração de íons e presença de bolhas dentro da fresta; fatores que aumentem a taxa de dissolução do metal como presença de íons agressivos ou acidificação da solução; e por último, fatores geométricos, especificamente a relação entre a profundidade e abertura da fresta (PICKERING, 1989; BETTS; BOULTON, 1993). Finalmente, Pickering (1989) sugere que uma vez estabelecida a queda IR , ela promoverá mudanças da composição química dentro da fresta, propagando a corrosão segundo as reações do mecanismo desaeração-acidificação.

Mecanismo de Pites metaestáveis: Este mecanismo está baseado no fato de que os aços inoxidáveis apresentam formação de pites em potenciais menores que o potencial de repassivação (E_R), por conseguinte se nucleiam são repassivados antes de entrar na fase de propagação. São chamados de pites metaestáveis, reconhecidos por ser pites pequenos que crescem embaixo de uma capa protetora porosa remanescente da camada passiva (ASM INTERNATIONAL, 2003).

Segundo Stockert e Boehni (1989), neste mecanismo a corrosão inicia pela formação de pites metaestáveis dentro da fresta, cuja propagação e crescimento acontece porque a superfície oposta da cavidade da fresta funciona como uma capa protetora adicional que impede a repassivação dos pites. Em outras palavras, quando os pites metaestáveis nucleiam dentro da fresta, embora a capa protetora remanescente seja quebrada, a fresta funcionará como uma barreira de difusão impedindo o reabastecimento com nova solução, sendo estabilizado o pite e em consequência, permitindo seu crescimento como pite estável (STOCKERT; BÖHNI, 1989). Estes dois primeiros estágios deste mecanismo são representados na Figura 2.10 (a) e (b).

Figura 2.10. Ilustração esquemática dos primeiros estágios da corrosão por fresta: (a) Formação de pites metaestáveis, (b) Crescimento dos pites.

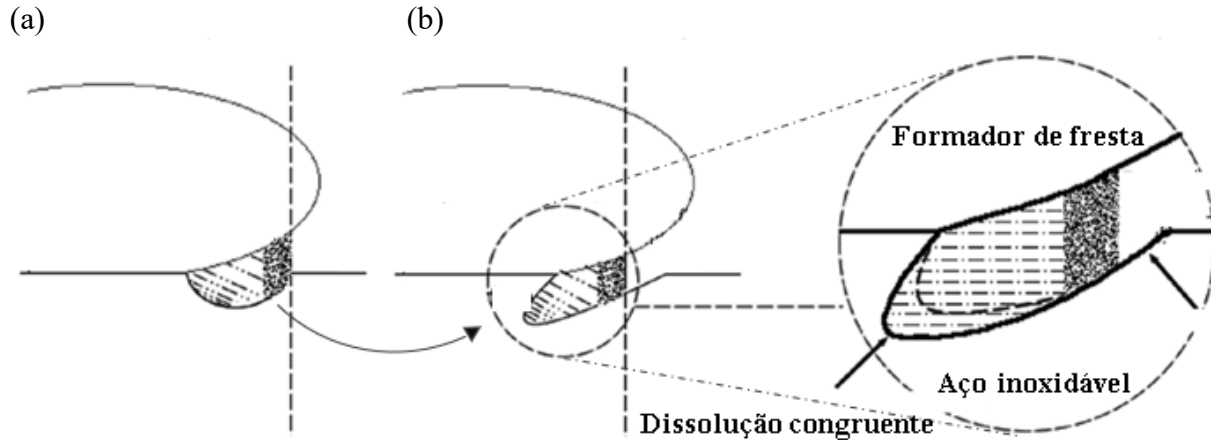


Fonte: (HAN et al., 2011).

Decorrente do crescimento autocatalítico dos pites, em algum momento eles crescem tanto que se unem formando uma área corroída profunda no interior da fresta cada vez maior como representando na Figura 2.11 (a) que já representa o início da corrosão por fresta. Esta corrosão continua com a dissolução anódica do metal no interior da fresta, enquanto na entrada dela começa

a se repassivar como mostra a Figura 2.11 (b).

Figura 2.11. Ilustração esquemática do progresso da corrosão em fresta: (a) Coalescência dos pites, (b) Propagação da corrosão no interior da fresta.



Fonte: (HAN et al., 2011).

Mecanismo de dissolução de inclusões: Este mecanismo tem sido evidenciado pelo surgimento de pites em torno de inclusões características das ligas metálicas (principalmente sulfetos) durante os estágios iniciais de corrosão em frestas. Estes pites isolados podem coalescer posteriormente e formar um ataque mais generalizado dentro da fresta. Este mecanismo propõe uma ação combinada de dois tipos de corrosão localizada onde uma catalisa a outra (BETTS; BOULTON, 1993; PANOSSIAN; VARGAS PECEQUILO, 2013).

2.3.6 Estudos da corrosão por fresta em aços inoxidáveis duplex.

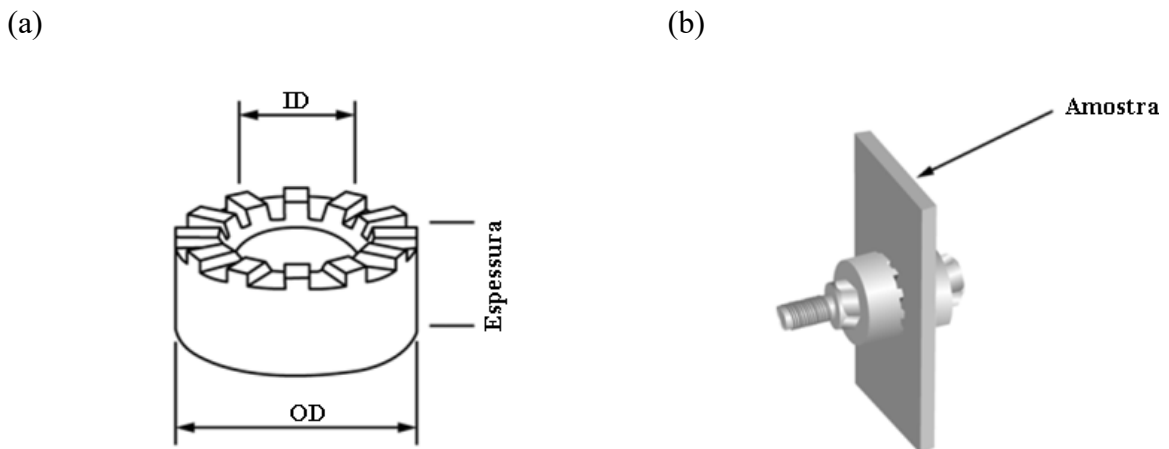
A avaliação da corrosão por frestas de forma reprodutível e repetitiva apresenta muitas dificuldades devido à variedade de fatores que intervêm neste tipo de corrosão localizada. A ASTM possui três normas voltadas no estudo da susceptibilidade de corrosão em fresta e sua repassivação:

1. ASTM G48-11 *Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution* (ASTM STANDARDS, 2015).
2. ASTM G78-15 *Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments* (ASTM STANDARDS, 2015).

3. ASTM G192-08 *Standard Test Method for Determining the Crevice Repassivation Potential of Corrosion-Resistant Alloys Using a Potentiodynamic- Galvanostatic- Potentiostatic Technique* (ASTM STANDARDS, 2014).

As três normas propõem a utilização de uns dispositivos formadores de frestas utilizando uma montagem como ilustrado na Figura 2.12. Em inglês recebem diferentes nomes entre eles: *crevice formers*, *crevice washers*, *multiple crevice assembly*, *multiple crevice washer*. O objetivo das múltiplas serrilhas é produzir sítios idênticos de fresta. A utilização deste dispositivo permite fazer ensaios com geometrias de frestas controladas que têm a capacidade de classificar os metais segundo sua resistência à corrosão em frestas, principalmente em condições de água do mar natural ou sintética e soluções contendo cloretos (KAIN, 1990).

Figura 2.12. (a) Formador de fresta segundo a norma ASTM G48-11. (b) Montagem.



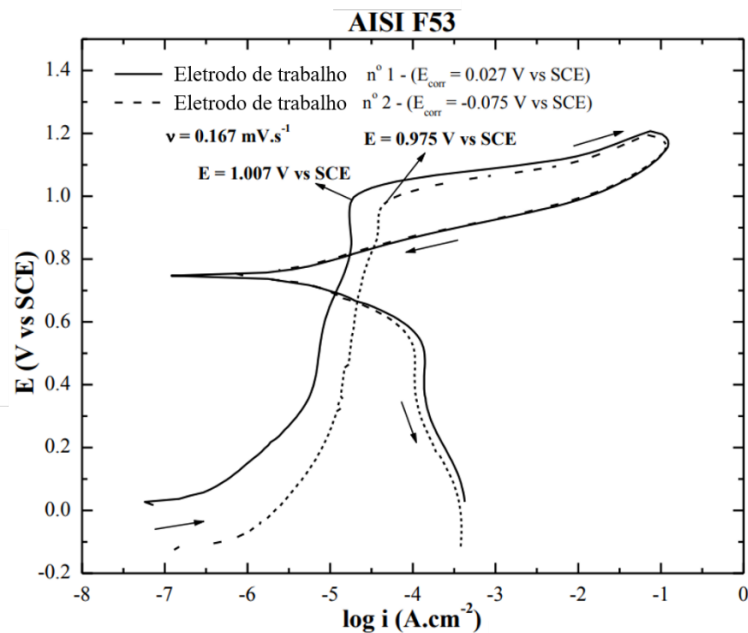
Fonte: (ASTM STANDARDS, 2015).

Na sequência, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre alguns estudos de corrosão por frestas em aços inoxidáveis duplex. Destaca-se ainda o trabalho de Panossian *et al.* (2011) onde o aço duplex AISI F53 (equivalente ao aço UNS S32750) foi avaliado por ensaios de imersão em testes de campo (água de mar natural) durante 150 dias e imersão em condições de laboratório (água de mar sintética) durante 90 dias, e finalmente por ensaios de polarização potenciodinâmica. Além disso, avaliaram o efeito do acabamento superficial comparando amostras jateadas com esferas de vidro e lixadas (granulometria 120, lixa de SiC). Em condições de laboratório e de campo no período de imersão, as amostras não apresentaram ataque por fresta independente do acabamento. Entretanto nos ensaios potenciodinâmicos, os autores ressaltam que foi impossível ter

um ensaio segundo os procedimentos da norma ASTM G61 porque isto produzia frestas indesejadas na borda entre a amostra e o suporte, então tiveram que modificar a montagem colocando um *O-ring* para gerar uma fresta intencional.

são apresentadas as curvas de polarização da condição lixada e jateada. Segundo Panossian *et al.* (2011) a menor corrente de passivação da primeira (Eletrodo de trabalho n°1) representa que a camada passiva possui melhores propriedades isolantes. Contudo, as diferenças de densidade de corrente puderam ter origem nas diferenças da área real da superfície devido aos dois acabamentos superficiais diferentes. A afirmação realizada pelos autores não inclui estas considerações porque unicamente considera a área projetada (PANOSSIAN *et al.*, 2011).

Figura 2.13. Curva de polarização cíclica do aço duplex F53 em 3,56% NaCl com taxa de varredura de 0,167 mV/s. Linha contínua: superfície lixada, linha tracejada: superfície jateada.



Fonte: (PANOSSIAN *et al.*, 2011).

No trabalho, Panossian *et al.* (2011) observaram para as duas condições de amostras a geração de bolhas durante a subida abrupta de corrente, na região de transpassivação. Isto corresponde à reação de decomposição da água que acontece junto com reações transpassivas de dissolução da camada passiva. Além disso, as micrografias de MEV das superfícies após polarização cíclica revelaram que as amostras jateadas apresentaram corrosão por ataque generalizado nas superfícies com e sem fresta, no entanto as amostras lixadas apresentaram ataque preferencial nas fases

ferríticas da microestrutura. Finalmente, concluem que os ensaios de polarização cíclica neste aço de elevada resistência à corrosão não permitem prever o comportamento em condições reais de imersão em água do mar (imersão de campo), visto que nestes ensaios não foram identificados sinais de corrosão localizada. Isto ocorre porque nos ensaios de imersão em água do mar, nunca serão atingidos potenciais tão elevados como aquele de decomposição da água (0,78 V respeito EPH) (PANOSSIAN *et al.*, 2011). Fica evidente que os ensaios eletroquímicos são mais severos sendo possível por meio destes avaliar o efeito do acabamento, o que não foi possível no ensaio de imersão de campo.

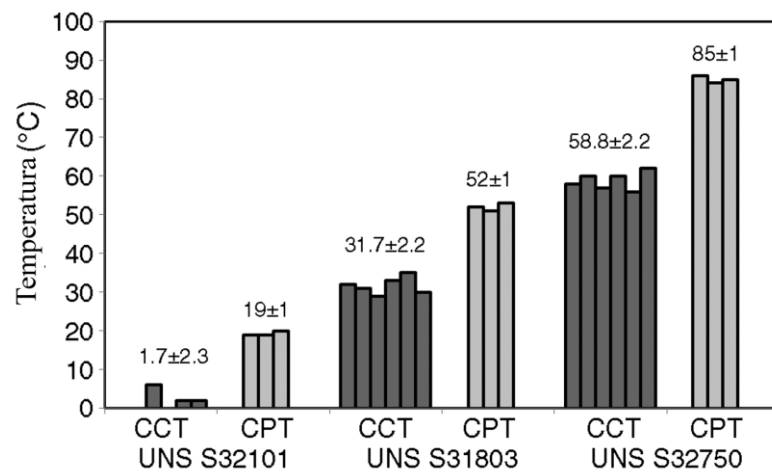
O trabalho de Lahodny-Sarc *et al.* (2005) avaliou o potencial de circuito aberto de dois aços inoxidáveis (duplex SAF 2205 e superaustenítico 254 SMO) durante 3 meses de imersão no Mar Adriático e durante 5 dias em água sintética utilizando formadores de fresta com forma de disco. Os dois aços são resistentes a corrosão em frestas em água sintética e natural, só apresentaram corrosão generalizada e o potencial de circuito aberto tendeu a estabilizar em valores positivos nas temperaturas de 20°C e 30°C; já no ensaio em água sintética em 40°C (acima da temperatura crítica de fresta reportada para o aço 2205) apresentam ataque por coloração e pequenos pites dentro das regiões de fresta (LAHODNY-ŠARC *et al.*, 2005).

O trabalho de Machuca *et al.* (2013) compara a corrosão em fresta em condições de imersão no laboratório e de corrosão acelerada por polarização cíclica do aço UNS S31803 em água de mar natural com formador de fresta no formato de disco, demonstrando que este material é totalmente resistente à imersão por 30 dias, no entanto é susceptível a corrosão por fresta durante polarização cíclica. Também foi avaliada a corrosão em fresta em condições com e sem oxigênio, encontrando que o ataque é mais agressivo e profundo na condição desaerada. Finalmente, concluem da curva de polarização cíclica que o rompimento da camada passiva é ocasionado pelas reações de dissolução transpassiva, acompanhadas de decomposição de água (meio aerado) ou de decomposição de hidrogênio (meio desaerado) (MACHUCA *et al.*, 2013).

Han *et al.* (2011) desenvolveram ensaios de determinação da temperatura crítica de corrosão por piting (CPT) e corrosão em frestas (CCT) em três aços duplex: UNS S32101, UNS S31803 e UNS S32750 mediante ensaios potencioestáticos. O formador de fresta utilizado foi uma rede feita de nylon pressionada sobre a superfície. Os resultados são apresentados na Figura 2.14, onde destaca-se que a temperatura crítica de fresta foi sempre menor (aproximadamente 20°C) que a

temperatura crítica de pite nos três materiais avaliados. Além disso, a resistência à corrosão localizada tanto por pites como frestas aumenta na ordem UNS S32101<S31803<S32750. Os autores explicam que a corrosão em frestas acontece em temperaturas menores possivelmente devido ao fator geométrico da fresta, que favorece a estagnação da solução com conseqüente acidificação dela. Teoricamente isto acontece mais rápido na fresta comparado com os pites, porque a geometria desta cavidade fornece um caminho de difusão menor que os pites, o que limita o ingresso e reposição das espécies oxidantes, principalmente oxigênio (HAN et al., 2011).

Figura 2.14. Resultados de temperatura crítica de piting (CPT) e de frestas (CCT) nos aços UNS S32101, UNS S31803 e UNS S32750 por ensaios potenciostáticos em 750 mV (vs SCE) em 1M NaCl.



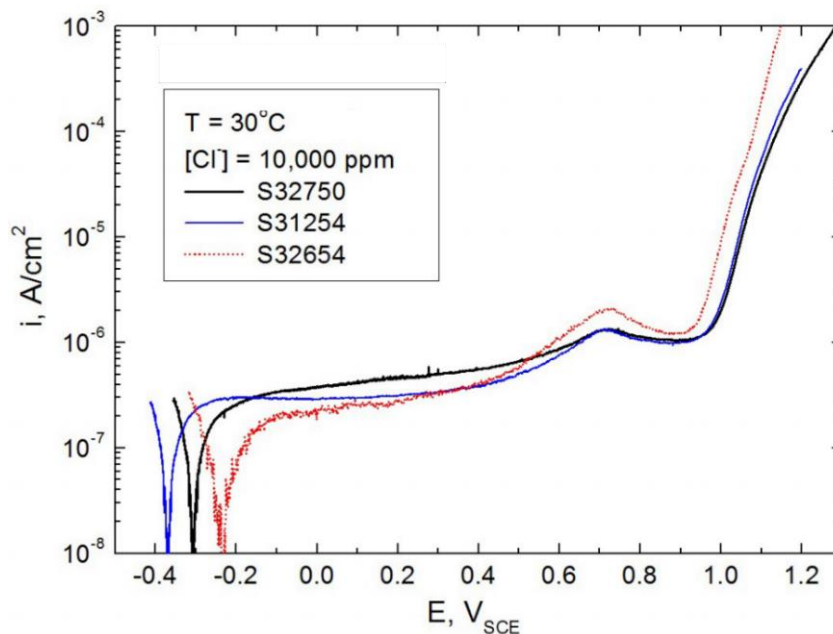
Fonte: (HAN et al., 2011).

Finalmente, os autores (HAN et al., 2011) analisaram a superfície corroída por frestas por MEV. Nos três aços duplex aconteceu o início da corrosão nos pontos de fresta da rede como ataque preferencial e nucleação de micropites nas fases ferríticas. Na sequência, durante o estágio de crescimento e propagação, a corrosão na fresta aconteceu por ataque generalizado em ambas fases. Segundo os autores, os resultados permitiram concluir que nestas condições de ensaio a corrosão em frestas ocorreu a partir do mecanismo de pites metaestáveis (HAN et al., 2011).

O trabalho de Martinez *et al.* (2015), apresenta estudos sobre repassivação da corrosão em frestas de aços inoxidáveis superausteníticos (UNS S31254 e UNS S32654) e aço duplex (UNS S32750) em diferentes temperaturas (30°C, 60°C e 90°C) e conteúdo de íons cloreto (10.000 e 100.000 ppm, equivalente a 0,282 M e 2,82 M respectivamente) por diferentes técnicas eletroquímicas. As curvas de polarização dos três materiais apresentadas na Figura 2.15,

comprovam o comportamento eletroquímico similar e o elevado potencial de quebra da camada passiva sugerem que a dissolução da camada é devida a reações de transpassivação e corrosão por pites. Este resultado é corroborado pela inexistência de evolução bolhas durante o ensaio, o que indica que não ocorreu evolução de oxigênio. Destaca-se nos três materiais a presença de passivação secundária na faixa 0,8-1,0 V (vs SCE), que os autores atribuem a formação de oxianíons de molibdatos e cromatos devido aos elevados potenciais, e seu efeito inibidor de corrosão.

Figura 2.15. Curva de polarização anódica dos aços inoxidáveis (S32750, S31254 e S32654) em solução com concentração de íons cloreto de 10.000 ppm e taxa de varredura de 0,167 mV/s.

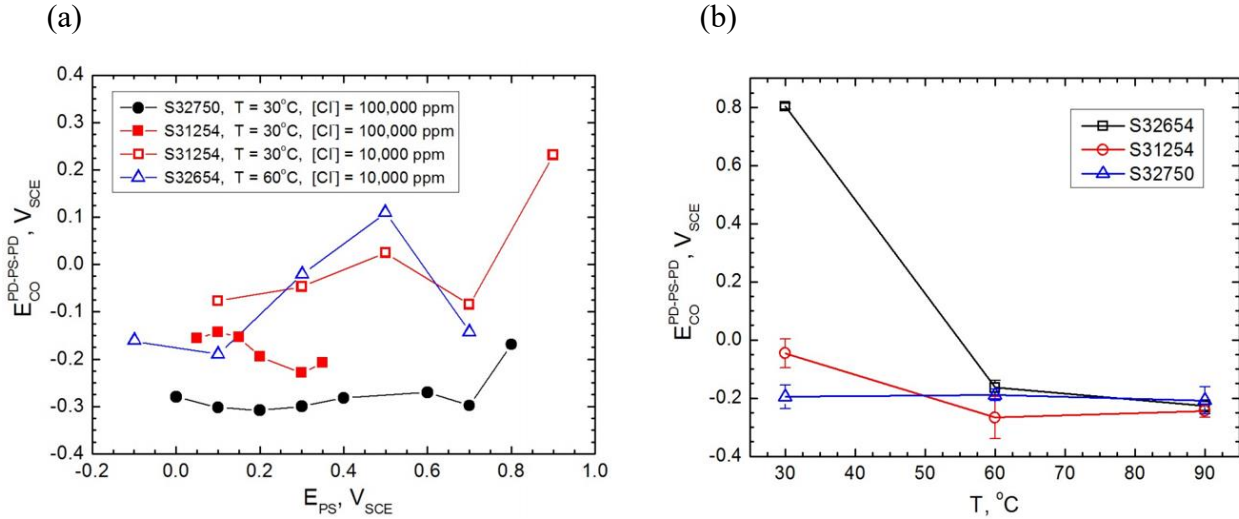


Fonte: (MARTÍNEZ et al., 2015).

O aumento de temperatura e da concentração de cloreto diminui levemente o potencial de repassivação dos aços superausteníticos, contudo no aço duplex UNS S32750 este potencial não apresentou dependência com estas variáveis nas condições avaliadas para os diferentes potenciais impostos durante o ensaio potencioestático na faixa de (0,0 – 0,7) V (vs SCE) como pode ser observado na Figura 2.16 (a). Nesta figura, $E_{CO}^{PD-PS-PD}$ é o potencial de repassivação de fresta obtido pela técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica (PD) no sentido anódico, seguido por estágio potencioestático (PS) e finalmente polarização potenciodinâmica (PD) no sentido catódico. Nas temperaturas de 60°C e 90°C todos os aços apresentam potenciais de

repassivação similares, na faixa de -300 mV até -150 mV (vs SCE) (Figura 2.16 (b)).

Figura 2.16. Potencial de repassivação ($E_{CO}^{PD-PS-PD}$) em função de: (a) O potencial imposto durante o ensaio potencioestático. (b) A temperatura constante



Fonte: (MARTÍNEZ et al., 2015).

No contexto do efeito do nitrogênio, importa salientar o trabalho de Baba e Katada (2008) que avalia o efeito do teor de nitrogênio (desde 0,7 até 1,0 % em massa) de um aço inoxidável austenítico na corrosão em frestas. Os autores obtiveram melhoras tanto na resistência como na repassivação de este tipo de corrosão conforme aumentavam o conteúdo de nitrogênio. Os autores comprovaram a formação dos compostos NH_4^+ e NO_3^- principalmente, que se encontravam dissolvidos na solução aquosa. O NH_4^+ ajuda na repassivação pois consome prótons gerados durante a corrosão localizada e os íons NO_3^- são adsorvidos na superfície atuando como inibidores (BABA; KATADA, 2008). Mudali e Dayal (2000) também obtiveram resultados similares e adicionalmente sugerem que existe uma sinergia favorável entre os elementos molibdênio e nitrogênio. Além disso, acreditam que dentro da fresta seja prevalectada a redução do nitrogênio para a formação de íons amônio, frente às reações de redução do oxigênio, o que leva ao aumento do pH e conseqüente repassivação (MUDALI; DAYAL, 2000).

Em conclusão, segundo a revisão bibliográfica apresentada, a corrosão por frestas nos aços inoxidáveis pode ser afetada por fatores intrínsecos e extrínsecos como conteúdo de cloretos, temperatura, disponibilidade de oxigênio, presença de microrganismos, composição e microestrutura da liga, acabamento superficial, a geometria da fresta e inegavelmente pela

composição da liga, em especial os teores de N, Mo e Cr. Existem poucos trabalhos sobre este tipo de corrosão no aço inoxidável duplex UNS S32750, os quais foram descritos nesta seção e diante disso, não foram encontrados estudos nestes materiais nitretados. Sendo este aço inoxidável duplex e seu tratamento termoquímico de nitretação por plasma o centro de estudo neste trabalho, a seguir será apresentado um resumo dos trabalhos desenvolvidos na corrosão destes materiais nitretados.

2.3.7 Revisão Bibliográfica de corrosão em aços duplex com e sem nitretação por plasma

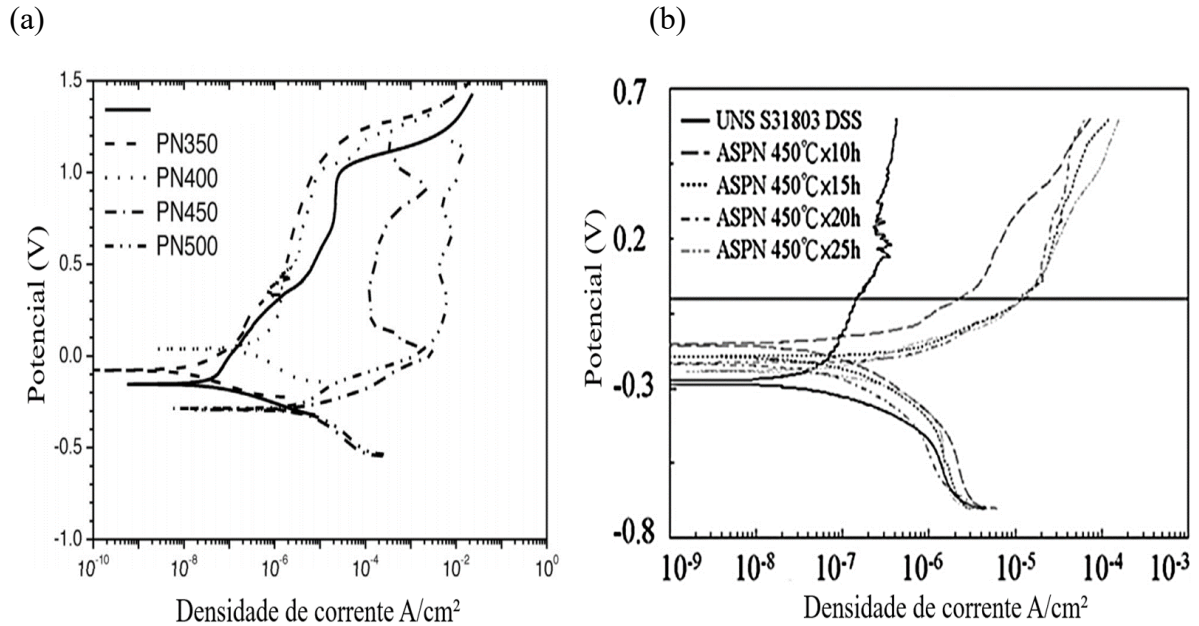
Como foi mencionado previamente, a NPBT dos aços inoxidáveis duplex, tem como alvo principal a melhora das propriedades mecânicas como a dureza e propriedades tribológicas, sem prejuízo da resistência à corrosão. A avaliação do desempenho frente à corrosão destes materiais tratados, tem sido feita através de técnicas eletroquímicas principalmente a polarização potenciodinâmica. Contudo, estes estudos apresentam resultados variados tanto de melhora quanto de piora da resistência à corrosão, o que será descrito em seguida. Os trabalhos que serão referenciados a seguir são aqueles utilizados na seção de 2.2.4 que possuem estudos de corrosão.

Os tratamentos de nitretação por plasma que produzem nitretos de cromo, prejudicam a resistência à corrosão. Isto ocorre porque o processo de precipitação de nitretos de cromo produz regiões empobrecidas de cromo, regiões que são susceptíveis a corrosão (KLIAUGA; POHL, 1998; CHIU et al., 2010; MUKHERJEE et al., 2012; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; PEREIRA NETO et al., 2016; LI et al., 2018). Este efeito prejudicial pode ser evidenciado através de diferentes parâmetros da curva, principalmente na perda de nobreza do potencial de corrosão (Figura 2.17 (a)), o aumento da densidade de corrente de corrosão (Figura 2.17 (a)) ou perda da passividade comprovada tanto pelo aumento da corrente ou ausência do platô de densidade de corrente de passivação (Figura 2.17 (b)).

Diferentes resultados são reportados referente ao potencial (E_{corr}) e corrente de corrosão (I_{corr}) dos aços duplex submetidos à NPBT sem evidências de precipitação de nitretos de cromo. Nos trabalhos de Chiu *et al.* (2010), Mukherjee *et al.* (2012), Alphonsa, Mukherjee e Raja (2015) e Lee (2016) foram obtidos potenciais de corrosão mais nobres ou iguais dos materiais nitretados, quando comparados com o aço no estado de fornecimento. Exemplo disso, são os resultados apresentados na Figura 2.17(a) obtidos para as condições de nitretação a plasma nas temperaturas de 350°C (PN350) e 400 °C (PN400) por Alphonsa, Mukherjee e Raja (2015). Contudo, nos trabalhos

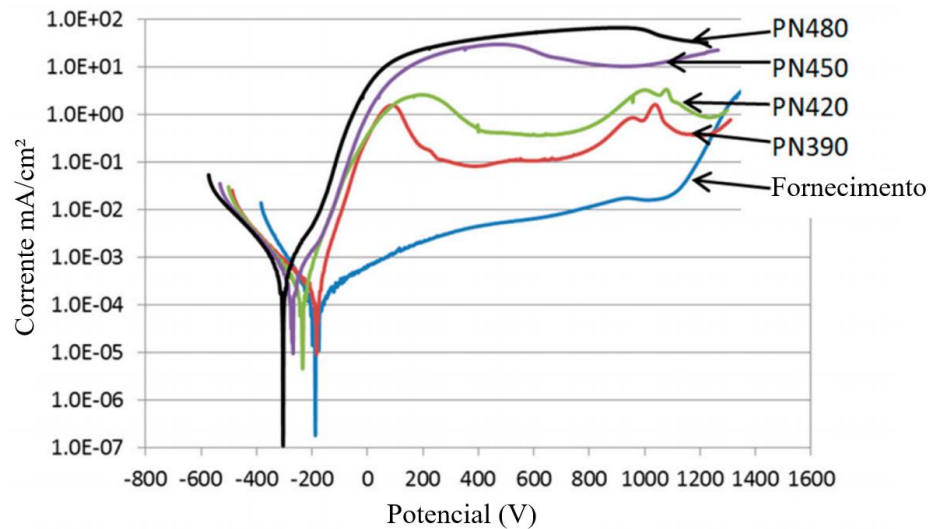
desenvolvidos por Kliuga e Pohl (1998), Nuñez (2018) e Li *et al.* (2018) o tratamento de nitretação em diferentes condições de temperatura produziu potenciais de corrosão menos nobres que o aço sem tratamento, como pode ser evidenciado nas curvas de polarização apresentadas na Figura 2.18.

Figura 2.17. Curvas de polarização potenciodinâmica do aço duplex UNS S31803 nitretado nas condições: (a) Temperaturas desde 350°C até 500°C durante 4 horas (b) Tempo de tratamento desde 10 h até 20 h na temperatura de 450°C.



Fonte: (a) (ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015); (b) (CHIU *et al.*, 2010).

Figura 2.18. Curvas de polarização potenciodinâmica do aço duplex UNS S82441 no estado de fornecimento e nitretado nas temperaturas 390°C até 480°C.



Fonte: (LI *et al.*, 2018).

Quanto ao efeito da nitretação na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e por conseguinte na taxa de corrosão, apresenta resultados ainda menos conclusivos. Por exemplo, alguns autores como Alphonsa, Mukherjee e Raja (2015), Chiu *et al.* (2010), Mukherjee *et al.* (2012) e Lee (2016) obtiveram que i_{corr} depende do tempo e da temperatura de nitretação, tendo como tendência geral o incremento da i_{corr} com o incremento destas condições de tratamento. Exemplo do efeito da temperatura na i_{corr} pode ser evidenciado nas curvas da Figura 2.17(a). Em outros casos, como no trabalho de Li *et al.* (2018) e Nuñez (2018) o tratamento de nitretação em todas as condições de temperatura utilizadas, produziram o aumento da i_{corr} comparado com o aço no estado de fornecimento (Figura 2.18), resultado que representa piora da resistência à corrosão.

Quanto ao efeito no comportamento passivo, a corrente de passivação tende a aumentar geralmente com a temperatura e tempo do tratamento até chegar no comportamento extremo de não existir região de passivação devido à presença de nitretos prejudiciais como foi discutido anteriormente (KLIAUGA; POHL, 1998; CHIU *et al.*, 2010; MUKHERJEE *et al.*, 2012; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; LEE, 2016; PEREIRA NETO *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2018; NÚÑEZ, 2018). Particularmente podem ser ressaltados os trabalhos voltados no aço UNS S31803, os quais reportam densidades de correntes de passivação do material fornecido na ordem de magnitude de $10^{-6} \mu A/cm^2$ até $10^{-5} \mu A/cm^2$, enquanto a densidade de corrente média das amostras nitretadas pode se encontrar na mesma ordem de grandeza até duas ordens maiores (KLIAUGA; POHL, 1998; CHIU *et al.*, 2010; MUKHERJEE *et al.*, 2012; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; LEE, 2016; NÚÑEZ, 2018; NÚÑEZ *et al.*, 2020). Este comportamento também foi obtido no aço UNS S82441 por Li *et al.* (2018) como pode ser observado na Figura 2.18.

Por último, só alguns trabalhos reportam o efeito da nitretação no potencial de quebra da camada passiva ou início da corrosão localizada (E_{bd}). Nos trabalhos desenvolvidos por Kliauga e Pohl (1998), Alphonsa, Mukherjee e Raja (2015), Mukherjee *et al.* (2012) e Nuñez (2018) em UNS S31803 e Nagatsuka, Nishimoto e Akamatsu (2010) no aço UNS S32506, o tratamento de NPBT produz o aumento do potencial de piting até valores superiores ao potencial de decomposição ou oxidação da água, reação que acontece em torno a 0,8 V (vs SHE) em meio neutro aerado segundo o diagrama de Pourbaix de equilíbrio da água (Equação (8)) (PANOSSIAN, 1993). No entanto, estes estudos confirmaram a formação de pites por técnicas de microscopia da superfície utilizadas

após ensaio. Por tanto, sugerem que na região de transpassivação estão acontecendo ambos processos: decomposição da água e corrosão localizada por pites (KLIAUGA; POHL, 1998; NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015). Desse modo, o potencial de quebra da camada passiva é chamado de E_{trans}/E_{pit} por Alphonsa, Mukherjee e Raja (2015), e os valores superiores deste potencial nas condições nitretadas com respeito ao aço no estado de fornecimento, indicam que o tratamento até melhora o desempenho frente a corrosão localizada por pites.

A principal conclusão é que a nitretação por plasma a baixas temperaturas (NPBT) melhora o potencial de nucleação de corrosão localizada, contudo existem divergências quanto aos demais parâmetros obtidos a partir da curva de polarização cíclica, não sendo conclusivo para o potencial e corrente de corrosão, bem como para a corrente da região de passivação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CONFEÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

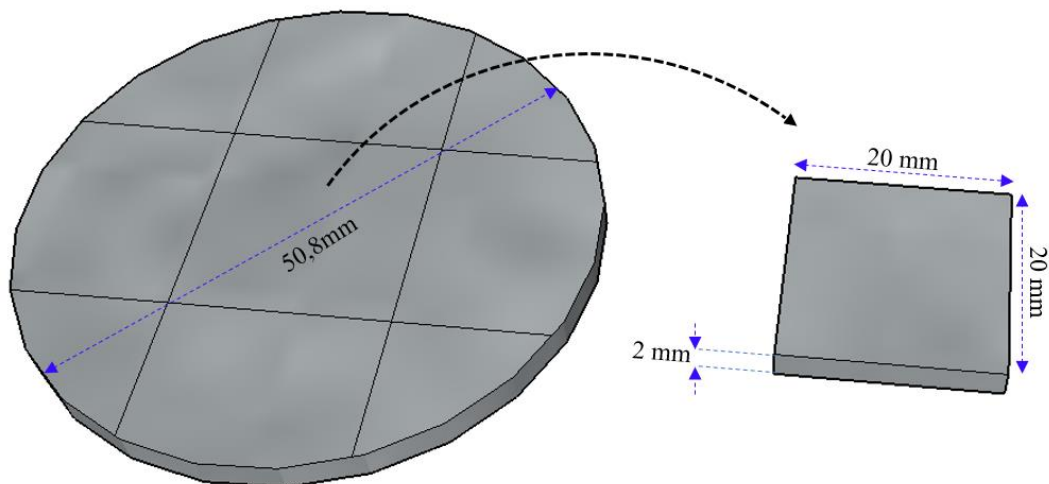
O material objeto de estudo é o aço inoxidável super duplex UNS S32750 também conhecido como SAF 2507 cuja composição química prevista pela norma ASTM A240 e analisada por espectroscopia de emissão ótica dispõem-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Composição química do aço inoxidável duplex UNS S32750 (ASTM INTERNATIONAL, 2017)

	Elemento (% em peso)										
	C	N	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	V	Mo
UNS S32750 (Analisado)	0,09	0,29	0,27	0,76	0,02	0,001	0,17	6,7	24,6	0,04	3,49
UNS S32750 (ASTM A240)	0,03	0,24-0,32	0,8	1,2	0,03 5	0,02	0,5	6,0-8,0	24,0- 26,0	-	3,0-5,0

Inicialmente o material utilizado possui o formato cilíndrico de dimensões 50,8 mm de diâmetro e 2 mm espessura. As amostras foram cortadas nas dimensões de 20×20×2 mm, empregando-se o processo de eletro-erosão a fio para evitar o aquecimento das peças e minimizar as alterações na sua microestrutura (Figura 3.1).

Figura 3.1. Esquema da obtenção das amostras para tratamentos e ensaios.



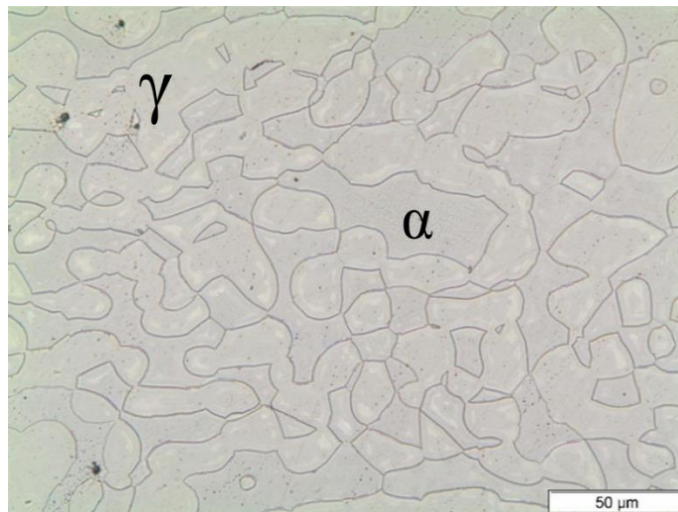
Fonte: Autoria própria.

A preparação superficial das amostras após corte consistiu em lixamento com lixas de carboneto de silício (SiC) com granulometria de 320, 400, 600 e 1200 respectivamente, seguido de polimento

com suspensão aquosa de abrasivo de alumina (Al_2O_3) com granulometria $1\ \mu\text{m}$, e finalmente pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$, até acabamento espelhado (VIEIRA LIMA, 2019).

A microestrutura bifásica do aço inoxidável duplex UNS S32750 no estado de fornecimento (EF) pode ser visualizada na Figura 3.2. Na micrografia são identificadas as fases austenita (γ) e ferrita (α). As amostras foram submetidas ao tratamento de NPBT sobre esta superfície apresentada na micrografia.

Figura 3.2. Microestrutura do aço duplex UNS S32750 (ataque: ácido oxálico): γ - Fase austenita e α - Fase ferrita.



Fonte: Autoria própria.

3.2 TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

O tratamento de nitretação foi realizado na Universidade Federal do Paraná em um reator de parede fria com fonte pulsada. Inicialmente foi realizada uma limpeza por pulverização catódica (*sputtering*) durante 30 minutos com mistura gasosa de 80% H_2 e 20% Ar na temperatura de 300°C . Na sequência, realizaram-se os tratamentos de nitretação nas condições resumidas na Tabela 3.2, as quais foram estabelecidas segundo o projeto NESAP (Núcleo de Excelência em Engenharia de Superfícies com ênfase em tratamentos Assistidos por Plasma). Maiores detalhes da configuração e do sistema de tratamento por plasma encontra-se na dissertação de (VIEIRA LIMA, 2019).

Tabela 3.2. Condições dos tratamentos de nitretação por plasma empregadas no projeto NESAP (VIEIRA LIMA, 2019).

Condição / Parâmetro	Valor
Mistura Gasosa N ₂ / H ₂ /Ar	70/20/10
Tempo de pulso ligada a fonte (T _{on}) (μs)	35–50
Tempo de pulso desligada a fonte (T _{off}) (μs)	10–230
Tempo (horas)	4
Temperaturas (°C)	300, 350, 400
Tensão (V)	700
Pressão (Torr)	3
Fluxo Gasoso	$3,33 \times 10^{-6} \text{ N.m}^3\text{s}^{-1}$ (200 sccm),

Depois de realizado o tratamento, a alimentação de energia ao sistema foi suprimida e o plasma foi desligado. As amostras permaneceram dentro do reator sob a mesma atmosfera do processo de nitretação até alcançar uma temperatura inferior a 100°C para então serem retiradas do reator.

3.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

3.3.1 Preparação das amostras para os ensaios de corrosão

A preparação superficial das amostras previamente ao tratamento de nitretação e para avaliar as amostras no estado de fornecimento foi o descrito na seção 3.1. Na sequência, foi realizado o embutimento ao frio com resina epóxi de especificações: resina epóxi 331 e catalizador endurecedor 043; utilizando as proporções recomendadas pelo fornecedor 60:40, respectivamente. Antes de cada ensaio de corrosão, foi colada uma fita adesiva de borracha para galvanoplastia (Especificações: Marca 3M, 470 *Rubber electroplating masking tape*) utilizada para delimitar a área exposta de cada amostra. Seguidamente, as amostras foram mergulhadas em banho de ultrassom durante 10 minutos em solução de álcool diluído em água destilada.

3.3.2 Ensaios de polarização cíclica.

Nestes ensaios, cada amostra (eletrodo de trabalho) é montada em uma célula de corrosão contendo uma solução eletrolítica, junto com os eletrodos de referência e auxiliar. Todos os eletrodos são conectados ao potenciostato multicanal da marca *PalmSens*, modelo *EmStat3*, ligado

a um computador. A análise eletroquímica e o registro dos dados são feitos mediante o software *PSTrace 5*. Cada ensaio inicia com o processo de estabilização do potencial de equilíbrio da superfície na solução, durante o qual é registrado o potencial de circuito aberto (OCP, pelas iniciais em inglês) durante uma hora. Na sequência, é iniciada a varredura de potenciais no sentido anódico. As condições do ensaio estão descritas na Tabela 3.3.

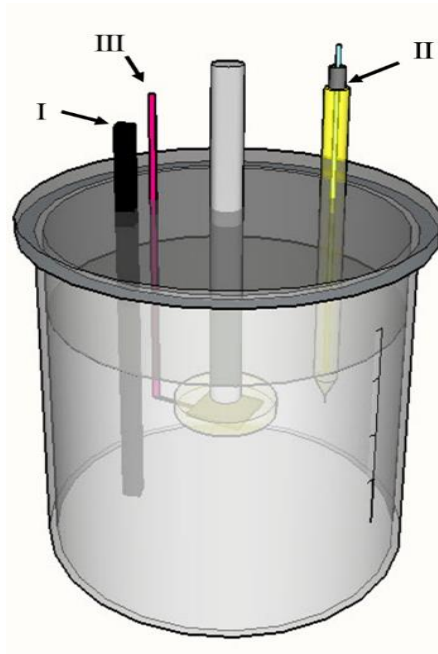
Tabela 3.3. Condições dos ensaios de polarização cíclica conforme referências de literatura.

Parâmetro	Condições	Referência
Taxa de varredura	1 mV/s	(CHIU et al., 2010; BERTON, 2014; LI et al., 2018; NÚÑEZ, 2018)
Limites	Início em -0,20 V respeito OCP. Reverter quando a densidade de corrente atinge 3000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	(ASTM STANDARDS, 2018)
Área exposta	Circular de 1 cm^2	Segundo a (ASTM STANDARDS, 2018). Seção 3.3.1
Solução eletrolítica	Neutra: 3,5% m/v NaCl (pH = 6,25-7,00)	(ASTM STANDARDS, 2015; ASTM STANDARDS, 2018). Os valores de pH medidos no laboratório.
Volume de solução	150 ml	-
Temperatura	22 ± 2 °C	-
pH	Medido antes e depois do ensaio	PHmetro Marca GEHAKA, Modelo G2000.
Eletrodo de Referência	Ag-AgCl saturado em KCl	O potencial respeito ao de Hidrogênio (SHE) é de +200 mV, sendo conferido cada 15 dias.
Eletrodo Auxiliar	Grafite	-
Eletrodo de trabalho	Aço UNS S32750, N300, N350 e N400	-

Na Figura 3.3 está representada a montagem da célula de corrosão com todos seus elementos. Vale destacar o posicionamento da superfície exposta da amostra embutida de cabeça para baixo,

visando que todos os possíveis produtos de corrosão gerados não se depositem na superfície do eletrodo de trabalho.

Figura 3.3. Representação esquemática da célula de corrosão desenvolvida para os ensaios de polarização cíclica. I: Eletrodo auxiliar (EA), II: Eletrodo de referência (ER) e II: Eletrodo de trabalho (ET); a haste do meio (Material: acrílico) permite manter fixo e suspenso o ET na soluções.



Fonte: Autoria própria.

A polarização potenciodinâmica é a técnica base dos demais ensaios deste trabalho porque permite obter o desempenho global do material na varredura de potenciais e conhecer a resposta eletroquímica dele em cada faixa de potenciais. Das curvas de polarização foram determinadas as seguintes informações em cada região:

- a. Tafel: E_{corr} , i_{corr} , taxa de corrosão.
- b. Passivação: i_{pass} e faixa de potenciais de passivação.
- c. Transpassivação: Potencial (E_{bd}).
- d. Potencial de repassivação (E_R).

3.3.2.1 Cálculo da taxa de corrosão

Para determinar a taxa de corrosão foi empregada a expressão seguinte segundo a norma ASTM

G102-89 (ASTM STANDARDS, 2015):

$$TC = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (10)$$

Onde TC representa a taxa de corrosão expressada em mm/ano. A constante K_1 possui o valor $K_1 = 3,27 \times 10^{-3} \frac{\text{mm} \cdot \text{g}}{\mu\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{ano}}$ (ASTM STANDARDS, 2015). As propriedades do material estão representadas pela densidade ρ em g/cm^3 e peso equivalente (EW, pelas iniciais em inglês) que é adimensional. A densidade de corrente de corrosão i_{corr} expressada em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, é calculada mediante a seguinte expressão:

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{A} \quad (11)$$

Onde I_{corr} é a corrente de corrosão em μA e A representa a área exposta em cm^2 . Segundo o principal fabricante do aço UNS S32750, a densidade é de $\rho = 7,8 \text{ g}/\text{cm}^3$ (SANDVIK MATERIALS DATASHEET, 2013). Segundo a norma ASTM G102-89, o peso equivalente (EW) representa a massa em gramas de metal que vai ser oxidada com a passagem de um Faraday de corrente. No caso de ligas metálicas só devem ser considerados elementos de liga com conteúdo maior que 1% em massa. O peso equivalente de ligas é calculado segundo a seguinte expressão:

$$EW = 100 \times \left(\sum \frac{n_i f_i}{W_i} \right)^{-1} \quad (12)$$

Onde n_i representa a valência ou estado de oxidação, f_i a fração em massa e W_i é o peso atômico (g/mol) do elemento “i” da liga. Segundo a tabela 1 apresentada na norma ASTM G102-89, a valência dos elementos de liga principais dos aços inoxidáveis são: Ni^{+2} , Cr^{+3} , Mo^{+3} e Fe^{+2} . As frações em massa dos elementos acima do 1% foram tomadas da composição química analisada (Tabela 3.1) e o balanço de ferro foi calculado segundo a expressão:

$$\%Fe = 100 - (\%Ni + \%Cr + \%Mo) \quad (13)$$

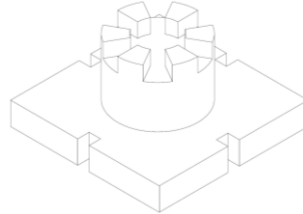
Fazendo os cálculos, o peso equivalente do material em estudo UNS S32750 foi $EW = 24,44$.

3.3.3 Ensaio de polarização em estágios com formador de fresta

Foi estudada a corrosão localizada por frestas utilizando um formador de frestas segundo a geometria sugerida na norma ASTM G48-11 (Figura 3.4), cujas dimensões encontram-se na seção

APÊNDICE A. Cada formador possui 6 dentes que são as áreas que entram em contato com a superfície da amostra gerando as regiões oclusas chamadas frestas. Estes dispositivos foram usinados a partir de um tarugo de teflon (PTFE: politetrafluoroetileno).

Figura 3.4. Representação esquemática do formador de fresta.

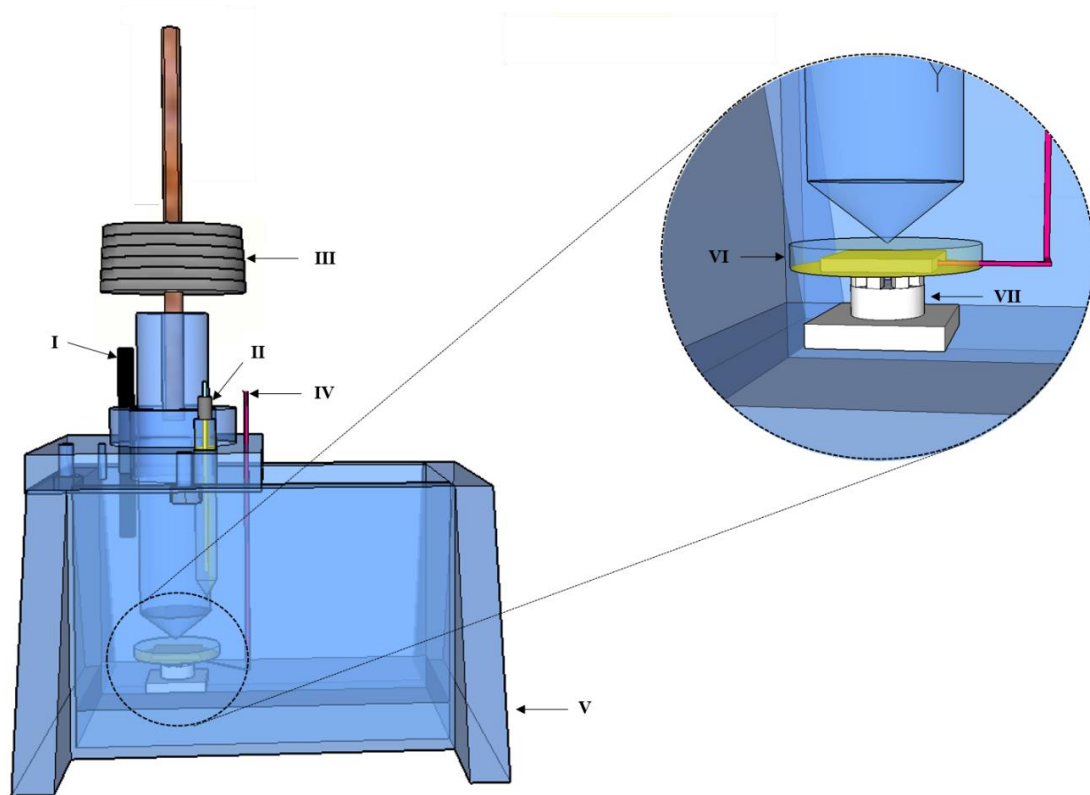


Fonte: Autoria própria.

Foi desenhada uma célula de corrosão especial para fazer a montagem da amostra (ET) com o formador de fresta, que permitisse colocar os eletrodos de referência e auxiliar ligados ao potenciostato e o mais próximos à amostra, como pode ser visualizado na Figura 3.5. Nesta figura pode ser visualizado o posicionamento de cabeça para baixo da superfície exposta do eletrodo de trabalho, que evita que os produtos de corrosão formados fiquem sobre a superfície da amostra, interferindo nos processos corrosivos.

Figura 3.5. Representação esquemática da configuração da montagem com formador de fresta dentro da célula. I: Eletrodo Auxiliar; II: Eletrodo de referência; III: Massas padronizadas; IV: Cabo de conexão com o eletrodo de trabalho; V: Célula de corrosão;

VI: Eletrodo de trabalho embutido; VII: Formador de Fresta.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 3.5 destaca-se a utilização de massas padronizadas para manter a mesma pressão de contato, e em consequência, a mesma abertura de fresta em todos os ensaios. Estas massas somaram um total de 3 Kg, o que gerou uma pressão de contato total de 508,26 KPa sobre a superfície da amostra, sendo de 84,71 KPa em cada dente do formador de fresta.

O procedimento do ensaio em estágios é descrito na sequência:

1. Posicionar a amostra de cabeça para abaixo com o formador de fresta dentro da célula de corrosão e colocar as massas padronizadas. Nestes ensaios, foi exposta toda a superfície da amostra: 4 cm².
2. Colocar o eletrodo de referência e auxiliar na célula. Adicionar 200 ml da solução de NaCl (3,5%). Ligar todos os eletrodos ao potenciostato.
3. Estabilizar no potencial de circuito aberto (OCP) durante 1 hora.
4. **Estágio 1 – Polarização linear no sentido anódico**

- a. Iniciar a varredura de polarização linear (sem reversão) no potencial -200 mV respeito o OCP; com taxa de varredura 1mV/s no sentido anódico.
- b. Fazer a varredura até o potencial de interesse, selecionado previamente dos resultados da curva de polarização cíclica:
 - i. Final da região de passivação (1,2 V vs EPH);
 - ii. Potencial na região de transpassivação (1,5 V vs EPH);

5. Estágio 2 – Polarização potencioestática

- a. Uma vez atingido o potencial de interesse, se inicia o ensaio potencioestático durante duas horas.
- b. Registrar a densidade de corrente em função do tempo.
 - i. O objetivo deste estágio foi estudar com maior profundidade a evolução dos fenômenos corrosivos que acontecem na região passiva e transpassiva tanto dentro como fora da fresta.

6. Estágio 3 - Polarização linear no sentido catódico

- a. Uma vez finalizadas as duas horas, iniciar a polarização linear desde o potencial do segundo estágio até o potencial inicial (-200 mV respeito o OCP) com taxa de varredura 1 mV/s.
7. Terminado ensaio, desligar o potencioestado, retirar a amostra e limpar em banho de ultrassom.

Este ensaio em estágios foi uma adaptação da norma ASTM G192-08 Determining the Crevice Repassivation Potential of Corrosion-Resistant Alloys Using a Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Technique (ASTM STANDARDS, 2014). A adaptação foi necessária principalmente devido às limitações do potencioestado disponível. Além disso, nos trabalhos de (KARAYAN; GUERRERO; CASTANEDA, 2015; MARTÍNEZ et al., 2015), foram comparadas diferentes metodologias que utilizam combinações de estágios de polarização, e obtiveram resultados de corrosão por frestas semelhantes entre elas, avaliando os aços duplex UNS S32750 e UNS S32003, respectivamente.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para análise das alterações superficiais na morfologia, topografia e microestrutura resultantes dos tratamentos de nitreção e após ensaios eletroquímicos, foram utilizadas as técnicas de

caracterização apresentadas na sequência.

3.4.1 Difração de Raios X

A difração de raios-X foi utilizada para identificação das fases. As análises foram realizadas na Pontifícia Universidade Católica de Paraná (PUC) em um difratômetro de ângulo rasante Shimadzu XRD-7000 utilizando-se radiação incidente CuK- α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, em uma faixa de 35 a 100° (2θ) a uma velocidade de varredura de 1 °/min e ângulo de incidência de 3°.

3.4.2 Espessura de Camada

Primeiramente os corpos de prova das condições nitretadas foram cortados transversalmente em tamanhos menores utilizando uma cortadora metalográfica de precisão ISOMET da marca Buehler Laboton. Seguidamente, as amostras foram embutidas a quente com baquelite em uma máquina Predopress, da marca Struers. As seções transversais foram lixadas progressivamente em lixadeira metalográfica da marca Struers, modelo Knuth-rotor-3, com fluxo de água utilizando lixas 220, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 3000. Posteriormente, foram polidas manualmente com suspensão de alumina de 1 e 0,05 μm na máquina de polimento Drap V da marca Struers. Finalmente foi realizado o ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico (10% m/V $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), com o uso de potencial de 4,6 V através de uma fonte Electropol mark 5 da marca Struers durante um tempo de 10 s. A espessura de camada foi medida com ajuda do software de medição próprio do MEV. Para garantir uma representatividade estatística, adquiriu-se 7 imagens em regiões aleatórias em diferentes amostras para cada condição de tratamento. Em total foi medida a espessura de camada em 10 grãos diferentes calculando a média e desvio padrão de 20 medições, obtivendo-se um valor de representativo para cada condição. Unicamente, no caso da condição N350, foi medido separadamente em 10 grãos austeníticos e 10 ferríticos.

3.4.3 Ensaios de microdureza

Para a determinação da microdureza de topo foi utilizado um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester modelo HMV 2, equipado com indentador Vickers. As medidas de dureza de topo foram realizadas com carga de 250 mN, aplicada por um intervalo de tempo de 10 s. A microestrutura das amostras foi previamente revelada por ataque eletrolítico como no procedimento 3.4.2 Espessura de Camada. Foram realizadas indentações separadamente nos grãos

ferríticos e austeníticos. Os resultados são a média de 30 medições aleatórias para a condição estado de fornecimento (EF) e 45 medições para cada condição nitretada. A distância entre as indentações foi de pelo menos 2,5 vezes a diagonal da indentação, de forma a evitar interferência nas medidas, segundo a norma ASTM E92-17. O valor de dureza para cada condição foi calculado a partir da média aritmética das medidas feitas, apresentando os respectivos intervalos de confiança.

3.4.4 Microscopia Ótica (MO)

Foi utilizado um microscópio da marca Olympus BX51 com ampliações de 50X a 1000X. A análise das imagens capturadas foi possível graças a um sistema de aquisição de imagem acoplado a um computador provido de um software (ImagePro-Plus®).

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

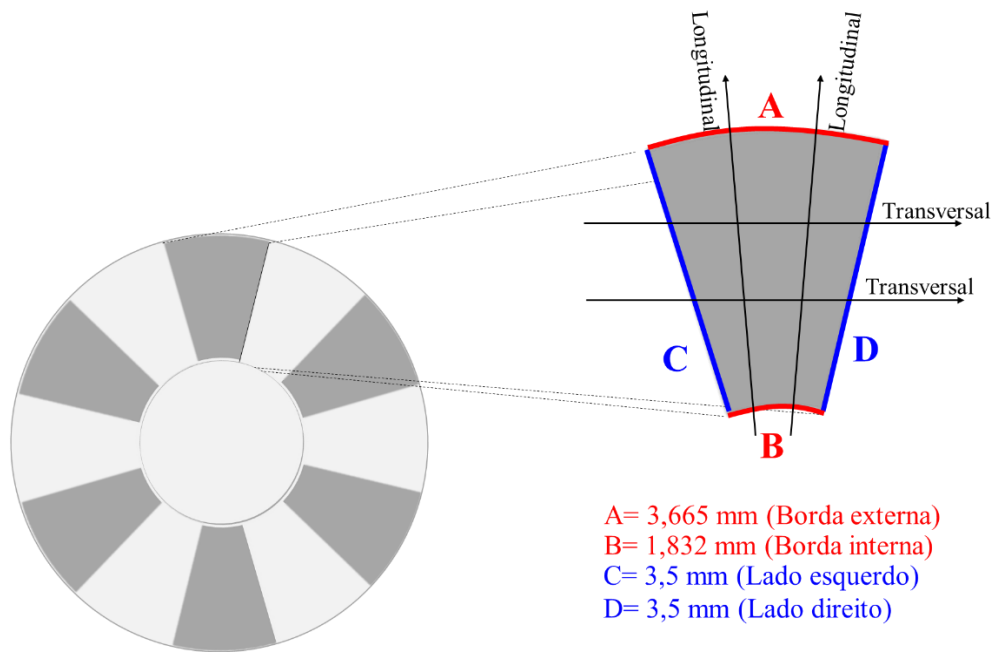
As amostras foram observadas mediante um equipamento da marca Zeiss modelo EVO MA15, utilizando os detectores de elétrons retro-espalhados e secundários. Além disto, foi empregada a técnica complementar de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS, pelas iniciais em inglês) para identificar em qual fase preferencialmente aconteceu a corrosão localizada. As fases foram identificadas por EDS segundo os teores dos elementos de liga. Os grãos ferríticos possuem superior teor de cromo e molibdênio comparado com os austeníticos, enquanto estes últimos são identificados pelo maior teor de níquel (NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; PINTAUDE et al., 2019).

3.4.6 Perfilometria 2D

Com objetivo de estudar a topografia das marcas de corrosão por fresta, foi utilizado o perfilômetro portátil modelo S-100 da marca Taylor Hobson com ponta estándar. Foram determinados os perfis topográficos das marcas de fresta tanto no sentido longitudinal como transversal, como exemplificado na Figura 3.6. Para aquisição de ambos tipos de perfis foi utilizado um *Cut-off* de 2,5 mm, alcance (*range*, em inglês) de 400 µm e um comprimento de avaliação de 7,5 mm. Em cada amostra foram medidos em total 12 perfis longitudinais (dois por cada marca de fresta) e 12 transversais (dois por cada marca). Foram medidas o mínimo de 3 amostras por cada condição de nitretação e mínimo de 3 amostras do EF. Com ajuda do Software TalyProfile Lite 7.1, foi determinada a profundidade máxima nos extremos A e B no caso dos perfis longitudinais e nos extremos C e D dos perfis transversais, como esquematizado na Figura 3.6. Os resultados são a

média com seu intervalo de confiança para cada tipo de perfil por cada condição de amostra. Estes resultados permitiram estabelecer comparações da severidade da corrosão em frestas entre condições.

Figura 3.6. Representação esquemática dos perfis 2D (longitudinais e transversais) medidos em cada marca de corrosão devido ao dente do formador de fresta.



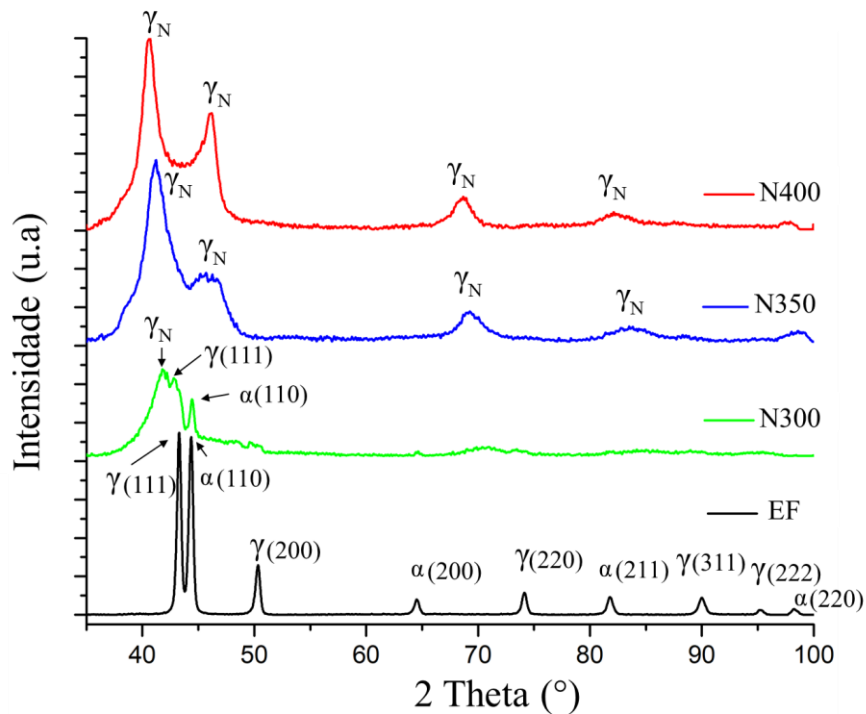
Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X foi aplicada com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes na superfície dos materiais na condição de fornecimento e nitretados. Na Figura 4.1 são apresentados os resultados de difração de raios X. Os picos de austenita e ferrita encontram-se identificados com suas fases cristalinas e índices de Miller correspondentes. O difratograma do aço no EF possui os picos das fases austenita e ferrita. Nestas amostras a presença de picos finos e pronunciados é indicativo de equidistância entre planos cristalográficos dentro do cristalito e poucas distorções na estrutura cristalina.

Figura 4.1. Espectros DRX das amostras de UNS S32750 nas condições EF, N300, N350, 400.



Fonte: Autoria Própria

Os difratogramas correspondentes as amostras nitretadas (N300, N350 e N400: Figura 4.1) possuem picos mais largos e menos definidos, o que indica que existe uma distorção no reticulado cristalino. Além disso, nestes difratogramas a maior parte dos picos correspondentes as fases originais (γ , α) desapareceram e foram formados picos em outros ângulos. Estas características

permitem afirmar que os tratamentos desenvolvidos neste trabalho produziram a transformação das fases austenita e ferrita presentes na superfície do material no EF, para a fase metaestável de austenita expandida pelo nitrogênio (γ_N), como encontrado em outras pesquisas (PEDRALI, 2012; BOBADILLA GAVIRIA, 2014; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; NÚÑEZ, 2018; PINTAUDE et al., 2019; VIEIRA LIMA, 2019). Os picos correspondentes à austenita expandida encontram-se indicados na Figura 4.1 e localizados em ângulos menores com respeito aos picos de austenita do substrato original. Esse deslocamento é devido à expansão do parâmetro de rede por causa do aumento da quantidade do nitrogênio na estrutura cristalina e consequente formação da solução sólida supersaturada (PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013).

Segundo os difratogramas das amostras nitretadas N350 e N400, pode ser afirmado que ambas camadas nitretadas estão formadas pela fase de austenita expandida (γ_N), sendo difícil afirmar se apresentam a fase controversa chamada ferrita expandida (α_N), cujo pico de difração se encontra em torno $2\theta \approx 44^\circ$ e $2\theta \approx 64^\circ$ como sugerido recentemente por (PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; TSCHIPTSCHIN et al., 2017). Este resultado supõe a transformação das fases ferríticas em austenita expandida, devido a que o nitrogênio é um elemento gamagênico, estabilizador de austenita, como indicado nas pesquisas de (BOBADILLA GAVIRIA, 2014; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; DOS REIS; BORGES, 2015; VIEIRA LIMA, 2019). Por outro lado, no difratograma das amostras N300, além dos picos de fase (γ_N), se observam picos das fases originais (γ , α) que possivelmente são resultado da interação do feixe de raios X com o substrato do aço sem nitretar, o que ocorre devido à fina espessura de camada nitretada, resultado apresentado na seção 4.2.

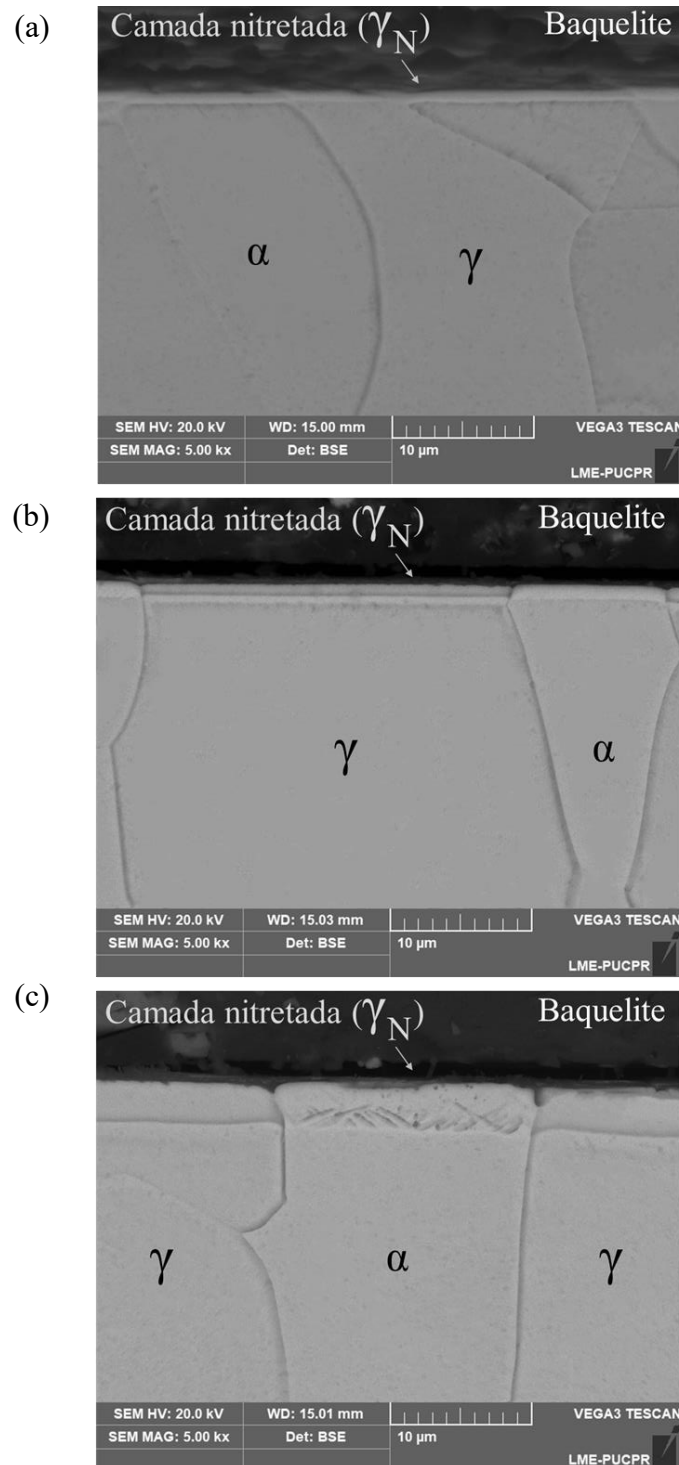
Um detalhe importante para salientar nos difratogramas das condições N300, N350 e N400 é que conforme foi aumentada a temperatura do tratamento termoquímico, os picos de fase expandida foram deslocados a menores ângulos, os quais são mais definidos e pronunciados. Este resultado sugere que o incremento da temperatura promoveu formação de fases com maior concentração de nitrogênio intersticial. Finalmente, para as condições do ensaio DRX utilizadas não foi possível identificar a presença de nitretos de ferro nem de cromo.

4.2 ESPESSURA DE CAMADA

Na Figura 4.2 são apresentadas as seções transversais do aço nitretado nas temperaturas 300,

350 e 400°C. Na condição N300 (Figura 4.2 (a)), foi obtida uma camada uniforme e fina de espessura $0,94 \pm 0,10 \mu\text{m}$ com tendência de crescimento igual em ambas fases do substrato (γ , α).

Figura 4.2. Imagens obtidas por MEV da seção transversal das amostras nitretadas do aço UNS S32750: (a) N300; (b) N350; (c) N400.



Fonte: Autoria Própria.

Na temperatura de 350°C, o tratamento desenvolvido produziu crescimento desigual das camadas nas fases, como pode ser observado na micrografia da Figura 4.2 (b). A camada nitretada formada nos grãos de ferrita foi uniforme tendo o valor aproximado de $1,29 \pm 0,20 \mu\text{m}$ de espessura. Nos grãos de austenita do substrato original foi formada uma camada dupla cuja morfologia se evidencia claramente na Figura 4.2 (b). Esta camada nitretada sobre os grãos austeníticos possui uma camada mais externa com espessura em torno de $0,82 \pm 0,18 \mu\text{m}$, bem uniforme e claramente diferenciada da mais interna. Esta dupla camada nitretada foi observada em diferentes aços inoxidáveis austeníticos nos trabalhos desenvolvidos recentemente por (BORGIOLO; GALVANETTO; BACCI, 2016; YANG et al., 2016; BORGIOLO; GALVANETTO; BACCI, 2018). Os autores citados acreditam que a camada mais superficial se encontra formada unicamente por fase (γ_N), enquanto a mais interna por fase austenita com maior teor de elementos intersticiais (N ou C) comparado com a austenita do substrato, porém ainda não é possível classificá-la como a fase expandida (γ_N). A espessura total da dupla camada nos grãos austeníticos nas amostras N350 foi aproximadamente de $1,66 \pm 0,25 \mu\text{m}$, sendo levemente superior àquela formada nos grãos ferríticos.

No tratamento desenvolvido na temperatura 400°C, observou-se uma camada de espessura uniforme aproximada de $2,99 \pm 0,32 \mu\text{m}$. Na camada nitretada formada nos grãos ferríticos se destaca a presença de bandas ou precipitados em forma de agulhas, também observados nas pesquisas de (PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; TSCHIPTSCHIN et al., 2017) no aço duplex UNS S31803. Segundo Pinedo, Varela e Tschiptschin, 2013 a formação das bandas é devida as diferenças de expansão da estrutura cristalina entre a austenita expandida e a estrutura original de ferrita do substrato, originando bandas de deformação na camada de fase expandida. Contudo, Tschiptschin *et al.*, 2017 comentam que não foi possível indicar com certeza que a causa foi uma intensa deformação. Supôs-se também que possa estar associado a precipitação de nitretos de ferro identificados durante a difração de raios X naquele trabalho. Como foi comentado anteriormente, no presente trabalho não foi possível afirmar se houve formação de nitretos baseado nos resultados de DRX. Logo, nenhuma dessas possibilidades, tanto intensa deformação quanto precipitados,

pode ser excluída.

Trabalhos referentes à NPBT em outros aços duplex como UNS S32205 e UNS S31803 reportaram maior espessura da camada formada sobre os grãos ferríticos do que sobre os austeníticos em tratamentos realizados entre 350°C e 400°C (BOBADILLA GAVIRIA, 2014; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; PINEDO; MAGNABOSCO, 2015), enquanto outros autores afirmam que não possuem diferenças detectáveis em nenhuma das temperaturas (PEDRALI, 2012; NÚÑEZ, 2018; PINTAUDE et al., 2019). Ambos resultados vão de encontro ao observado neste trabalho. Aqueles trabalhos desenvolvidos no mesmo aço UNS S32750, apresentam resultados contraditórios entre eles, possivelmente devido aos diferentes tipos de reator utilizados (nitretação por parede ativa comparado com implantação de íons por imersão de plasma) além de outras diferenças na metodologia (DE OLIVEIRA et al., 2018; PINTAUDE et al., 2019). Em resumo, não é possível comparar diretamente os resultados da espessura de camada entre as pesquisas desenvolvidas em NPBT em duplex uma vez que diferem em diversos elementos que afetam os resultados do tratamento como a microestrutura, composição química do aço, distribuição dos elementos de liga presentes, condições de nitretação, tipos de reatores, entre outros aspectos.

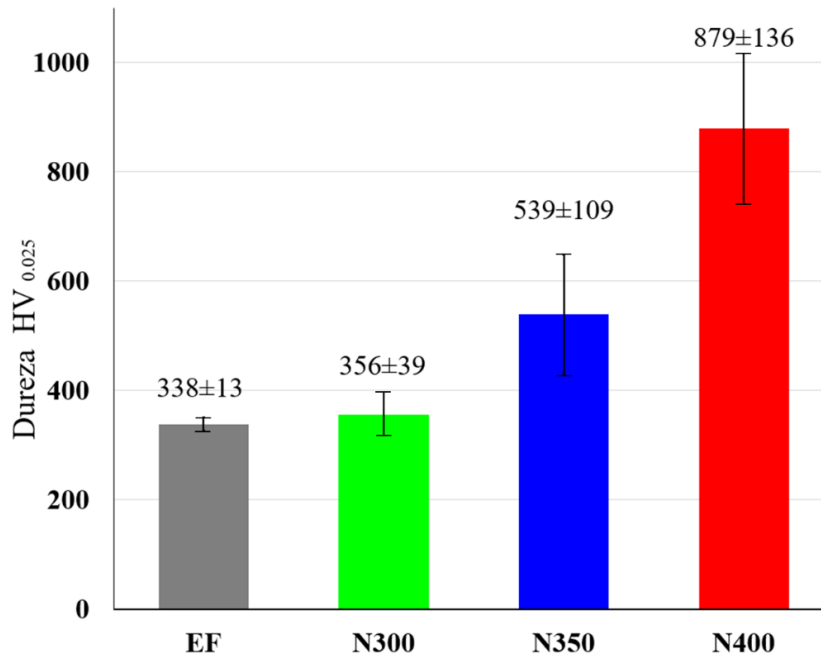
Diversos trabalhos encontrados na literatura apontam tendência de aumento da espessura de camada nitretada com o aumento da temperatura do tratamento, como foi obtido entre N300, N350 e N400 (PEDRALI, 2012; BOBADILLA GAVIRIA, 2014; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; DE OLIVEIRA et al., 2018; VIEIRA LIMA, 2019). Uma vez que a nitretação por plasma é um tratamento termoquímico, se espera que os tratamentos termicamente ativados sejam controlados pela difusão atômica no estado sólido. Em consequência, esta tendência pode ser causada pelo incremento da difusividade dos elementos intersticiais com o incremento da temperatura (ASM INTERNATIONAL, 1991; DONG, 2010).

4.3 DUREZA

Uma das consequências do tratamento de NPBT é o incremento da dureza na superfície tratada através do mecanismo de endurecimento por solução sólida intersticial (DONG, 2010). No gráfico de barras (Figura 4.3) são apresentados os valores de dureza para o aço no estado de fornecimento e cada condição de tratamento (N300, N350 e N400), com seus respectivos intervalos de confiança.

A superfície nitretada possui maior dureza conforme foi incrementada a temperatura de tratamento, como confirmado nos trabalhos de (PEDRALI, 2012; BOBADILLA GAVIRIA, 2014; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; VIEIRA LIMA, 2019). Quanto maior a temperatura ou tempo de tratamento, maior a difusão do nitrogênio na superfície, com conseqüente aumento das tensões residuais no reticulado cristalino devido à formação de estruturas mais expandidas e elevada supersaturação de nitrogênio (DONG, 2010; TSCHIPTSCHIN et al., 2017).

Figura 4.3. Valores de dureza de topo ($HV_{0.025}$) nas condições EF, N300, N350 e N400.



Fonte: Autoria Própria

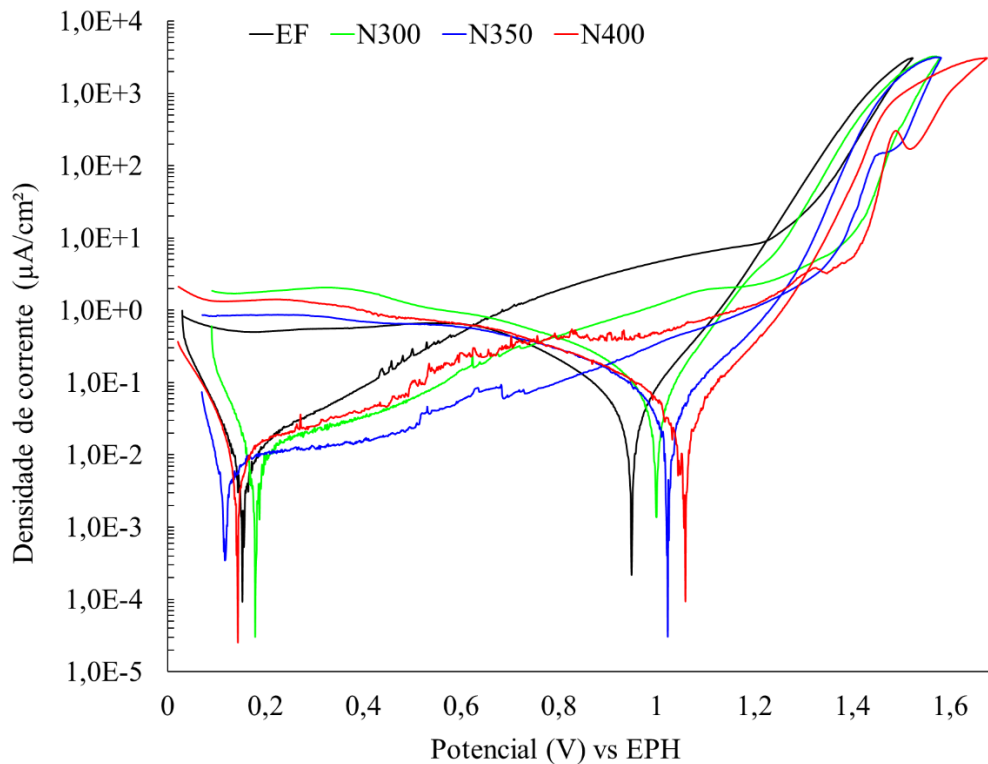
Em conclusão, a nitretação por plasma em baixas temperaturas no aço duplex UNS S32750 formou uma camada nitretada composta pela fase austenita expandida aparentemente sem formação de nitretos de cromo nem de ferro, cuja espessura de camada e dureza foram aumentando conforme foi incrementada a temperatura de tratamento.

4.4 CORROSÃO

O comportamento geral frente a corrosão do aço duplex UNS S32750 no estado de fornecimento e nitretado foi avaliado por meio da polarização potenciodinâmica. Na Figura 4.4 são apresentadas as curvas de polarização cíclica mais representativas das três condições estudadas de nitretação e o material sem tratamento. Os valores dos principais parâmetros: densidade de corrente de corrosão

(i_{corr}), potencial de corrosão (E_{corr}), densidade média de corrente de passivação (i_{pass}), potencial de quebra da camada passiva (E_{bd}), potencial de repassivação (E_R), e taxa de corrosão (TC) se encontram na Tabela 4.1.

Figura 4.4. Curvas de polarização cíclica para as condições EF, N300, N350 e N400, obtidas em solução de NaCl 3,5% e taxa de varredura de 1 mV/s.



Fonte: Autoria Própria

Tabela 4.1. Resumo dos parâmetros i_{corr} , E_{corr} , i_{pass} , E_{bd} , E_R e taxa de corrosão (TC) para as amostras nitretadas e em estado de fornecimento.

	Fornecimento	N300	N350	N400
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$0,012 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,002$	$0,007 \pm 0,001$
E_{corr} (V)	$0,153 \pm 0,009$	$0,192 \pm 0,005$	$0,10 \pm 0,06$	$0,11 \pm 0,05$
i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$4,82 \pm 0,32$	$0,94 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,25$	$0,59 \pm 0,4$
E_{bd} (V)	$1,26 \pm 0,02$	$1,39 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,02$	$1,38 \pm 0,03$
E_R (V)	$1,21 \pm 0,03$	$1,171 \pm 0,004$	$1,25 \pm 0,06$	$1,32 \pm 0,02$
TC ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	$0,12 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$

O aço duplex em estudo e suas condições nitretadas apresentaram curvas de polarização típicas de materiais passiváveis, o que pode ser observado na Figura 4.4. Nenhum dos tratamentos de

nitretação (N300, N350, N400) prejudicou o potencial de corrosão tomando em consideração os intervalos de confiança. A característica mais importante de salientar das condições nitretadas, é a diminuição da corrente de corrosão e conseqüentemente, a taxa de corrosão com respeito ao estado de fornecimento, como também foi obtido nas pesquisas de (CHIU et al., 2010; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; LEE, 2016). Segundo (PANOSSIAN, 1993), todos os valores de TC correspondem a metais totalmente resistentes ($TC < 0,1 \text{ mm/ano} = 100 \text{ }\mu\text{m/ano}$), visto que conforme Tabela 4.1 a maior taxa de corrosão dentre dos materiais nitretados ocorreu para a condição N400.

Muito importante salientar, que os tratamentos de nitretação produziram superfícies cujas camadas de passivação foram mais estáveis, sendo isto refletido no menor valor do parâmetro i_{pass} para todas as amostras nitretadas. Pode ser evidenciado nas curvas de polarização, que a densidade de corrente na região de passivação foi aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que a condição não tratada para as condições N300 e N400, e foi de duas ordens menor para a nitretação em 350°C. Este resultado discorda com a maioria das pesquisas sobre NPBT em aços duplex, as quais reportam correntes de passivação iguais ou maiores ao EF em todas as temperaturas e tempos de nitretação estudados ((KLIAUGA; POHL, 1998; CHIU et al., 2010; MUKHERJEE et al., 2012; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; LEE, 2016; LI et al., 2018; NÚÑEZ, 2018; PINTAUDE et al., 2019; NÚÑEZ et al., 2020). Seria preciso um estudo aprofundado sobre a espessura, composição química e estrutura das camadas de passivação presentes nas amostras nitretadas (N300, N350 e N400) tanto antes (*ex situ*) quanto durante (*in situ*) os ensaios eletroquímicos. Como sugestão para futuras pesquisas, se recomenda estudar os aspectos mencionados utilizando várias técnicas como espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), Refletividade de raios-X (XRR), Espectroscopia de elétrons Auger (AES) e difração de Raios X com incidência rasante (GIXRD). Estas técnicas utilizadas de maneira complementar fornecerão resultados que ajudarão a compreender as diferenças nos comportamentos eletroquímicos entre as condições nitretadas, com base nas características e propriedades das superfícies durante os ensaios.

Além disso, todas as condições nitretadas aumentaram o potencial de quebra de camada passiva (E_{bd}), resultado que representa uma maior resistência à falha da camada de passivação e conseqüente atraso no início das reações de transpassivação e corrosão localizada. Este resultado

salienta o efeito do nitrogênio na corrosão localizada, também confirmado nas pesquisas de (KLIAUGA; POHL, 1998; BABA; KODAMA; KATADA, 2002; NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; NÚÑEZ, 2018; PINTAUDE et al., 2019). O potencial de repassivação (E_R) foi deslocado para valores mais nobres, mais positivos nas condições N350 e N400. A condição N300 possui um potencial E_R menor que a condição EF, o que representa uma grande desvantagem frente às outras condições de nitretação (N350 e N400). Até o momento, foi encontrado apenas o trabalho de (NÚÑEZ, 2018; NÚÑEZ et al., 2020) indicando o aumento do potencial E_R com a NPBT de um aço duplex, assim como obtido no presente trabalho.

Os superiores valores dos potenciais E_{bd} e E_R das condições N350 e N400 comparado com o material sem tratamento (EF), representam uma melhora na resistência geral à quebra de camada passiva e particularmente aumento da resistência à corrosão localizada, juntamente com a melhora na capacidade de repassivação. Resulta interessante comparar os materiais em termos da faixa de potenciais de proteção do material, definida pela diferença $|E_{corr} - E_R|$, na qual o material não está susceptível a nenhum tipo de corrosão localizada nem transpassiva. A faixa de proteção das condições avaliadas segue a ordem decrescente N400>N350>EF>N300 considerando os intervalos de confiança: $1,21 \pm 0,07 \text{ V} > 1,15 \pm 0,12 \text{ V} > 1,057 \pm 0,039 \text{ V} > 0,979 \pm 0,009 \text{ V}$. Estes resultados salientando os efeitos positivos da nitretação nas condições N400 e N350 frente ao aço duplex sem tratamento e à nitretação em 300°C.

Em definitivo, a nitretação por plasma no UNS S32750 nas condições do tratamento desenvolvidas deste trabalho (N300, N350, N400), não prejudicaram o comportamento eletroquímico em solução de 3.5% NaCl. Ao contrário, produziram melhoras na resistência à corrosão generalizada (i_{corr} , TC) e na estabilidade e resistência da camada de passivação (i_{pass} , E_{bd}). Além disso, os tratamentos desenvolvidos nas temperaturas 350°C e 400°C, melhoraram a capacidade de repassivação da superfície (E_R) com respeito ao aço UNS S32750 sem tratamento e nitretado na menor temperatura (N300).

Além do discutido anteriormente, se faz necessário analisar as reações que aconteceram na superfície das amostras na região de transpassivação. Durante o ensaio, evidenciou-se o surgimento de bolhas enquanto os materiais se encontravam na região de transpassivação. Contudo, o potencial

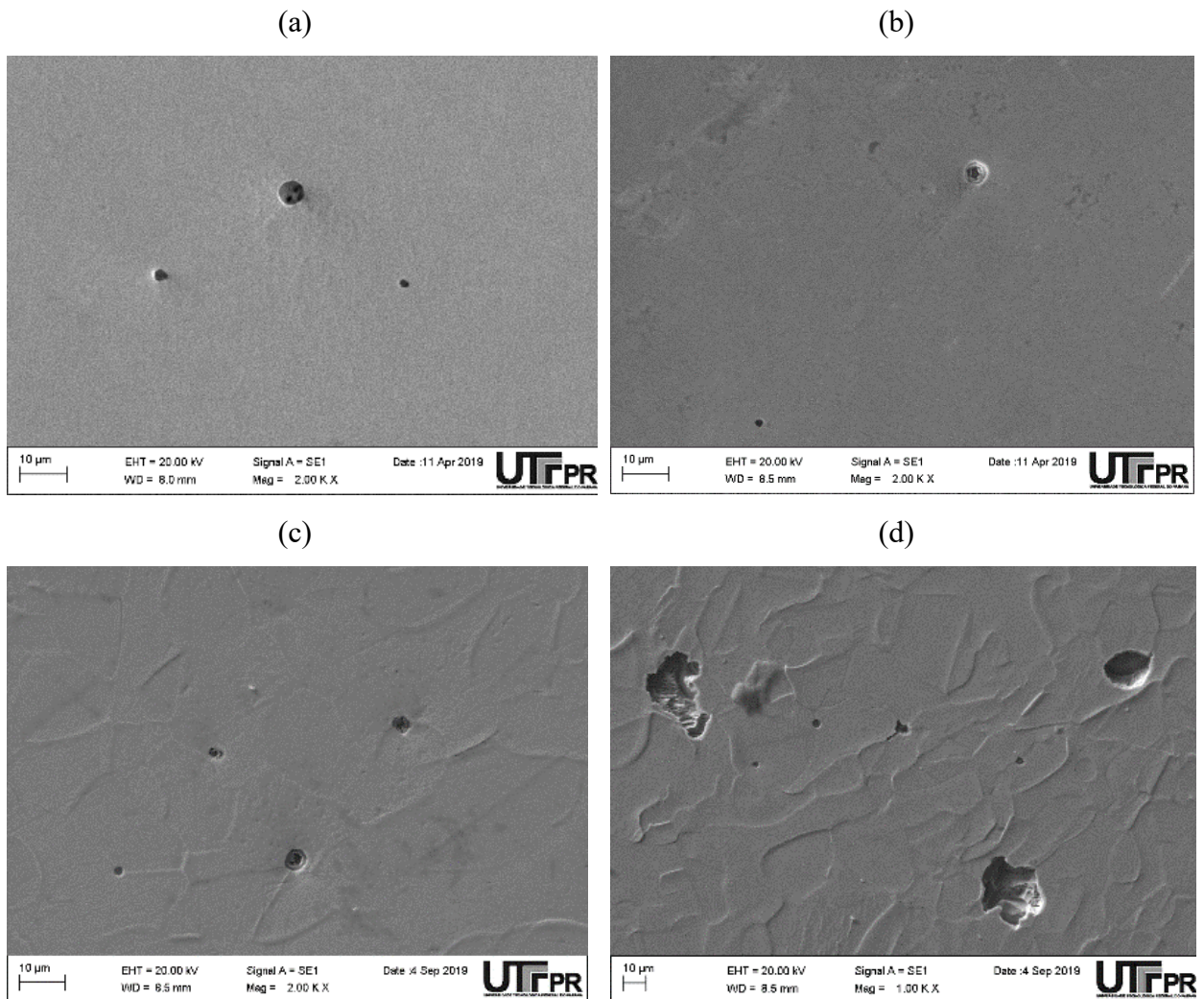
E_{bd} foi mais positivo do que o potencial de equilíbrio de oxido-redução do oxigênio estimado segundo a equação (14), $E_{O_2/H_2O} = 0,829 V$ (*vs SHE*), calculado tomando o valor médio de $pH = 6,75$ da solução de NaCl 3,5%.

$$E_{O_2/H_2O} = 1,228 - (0,0591 \times pH) \quad (14)$$

Este resultado permite afirmar que o aumento da densidade de corrente no final da região de passivação, não foi causada unicamente pela reação de oxido-redução do oxigênio dissolvido em meio neutro aerado (Equação (7)), porque quando se atingiu o valor do potencial de equilíbrio ($E_{O_2/H_2O} = 0,829 V$) o material ainda se encontrava no estado passivo. Em consequência, a quebra da camada veio acompanhada tanto de reações de formação de bolhas de oxigênio (oxidação da água) como foi observado durante os ensaios, quanto de corrosão transpassiva e localizada como vai ser exposto na sequência.

A Figura 4.5 apresenta as superfícies corroídas após ensaios de polarização cíclica. As amostras no estado de fornecimento, N300 e N350, apresentaram corrosão generalizada na superfície e algumas peculiaridades como as que podem ser observadas na Figura 4.5 (a, b, c) respectivamente. Não é possível afirmar se as peculiaridades correspondem a pites prematuros, ou seja, pites que foram nucleados, mas não conseguiram se propagar porque foi possível sua rápida repassivação (ASM INTERNATIONAL, 2003). Também poderia estar associado a corrosão em torno a inclusões próprias do material, devido a que todos se encontram nos contornos de grão entre fases. Aliás, para confirmar foi realizado EDS em regiões tanto dentro quanto foras de algumas destas discontinuidades. Unicamente no interior das discontinuidades se detectaram os elementos magnésio, alumínio, oxigênio, silício, enxofre e cálcio além do ferro e os elementos de liga, o que sugere que são inclusões próprias do material que podem estar nucleando futuros pites. Já no caso das amostras de N400, se ressaltam pites aprofundados com contornos irregulares de dimensões entre 10-25 μm de diâmetro aproximadamente, abrangendo vários grãos.

Figura 4.5. Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaios de polarização cíclica das condições: (a) EF; (b) N300; (c) N350; (d) N400.



Fonte: Autoria Própria

A micrografia da Figura 4.5 (d) permite afirmar que, na região de transpassivação, as amostras da condição N400 sofreram de corrosão localizada por pites além das reações de evolução de oxigênio e reações de corrosão transpassiva. No caso das condições EF, N300 e N350 não foi possível concluir nada referente a corrosão localizada, portanto apresentaram unicamente evolução de oxigênio e corrosão transpassiva.

Em resumo, as condições de tratamento de NPBT utilizadas nesta pesquisa (N300, N350 e N400) produziram melhoras significativas no desempenho frente a corrosão comparado com o aço UNS S32750 no estado de fornecimento. As três condições nitretadas, apresentaram menor taxa de

corrosão generalizada, formaram uma camada de passivação mais protetora e tiveram melhor capacidade de repassivação, em referência ao EF. Estes resultados sugerem que o melhor desempenho geral frente a corrosão poderia se explicar tanto no efeito da introdução de nitrogênio na estabilização da camada passiva e das fases, quanto à contribuição do nitrogênio na produção de amônia (Seção 2.2.2). Possivelmente, o desempenho menos satisfatório da condição N300 poderia ser explicada pela camada produzida ser muito fina e possivelmente não foi totalmente uniforme ao longo da superfície, levando à penetração da solução de NaCl em alguns locais como trincas e contornos de grão, alcançando o substrato. Além disso, para explicar com maior fundamentação as origens dos comportamentos eletroquímicos diferentes entre as condições estudadas (EF, N300, N350 e N400) seria preciso um estudo aprofundado sobre a espessura, composição química e estrutura das camadas de passivação formadas nas amostras tanto antes (*ex situ*) quanto durante (*in situ*) os ensaios eletroquímicos como foi mencionado anteriormente.

Destaca-se o aumento da resistência à quebra da camada de passivação e melhor capacidade de repassivação das condições N350 e N400, em referência a EF e N300. Além disso, desde o ponto de vista do tratamento superficial, as condições N350 e N400 são aquelas com efeito mais pronunciado do tratamento termoquímico na transformação de fases, dureza e espessura de camada. Visto estes resultados, foram selecionadas as condições de nitretação N350 e N400 com alvo de estudar a corrosão localizada por fresta e comparar seu desempenho com o estado de fornecimento do aço UNS S32750.

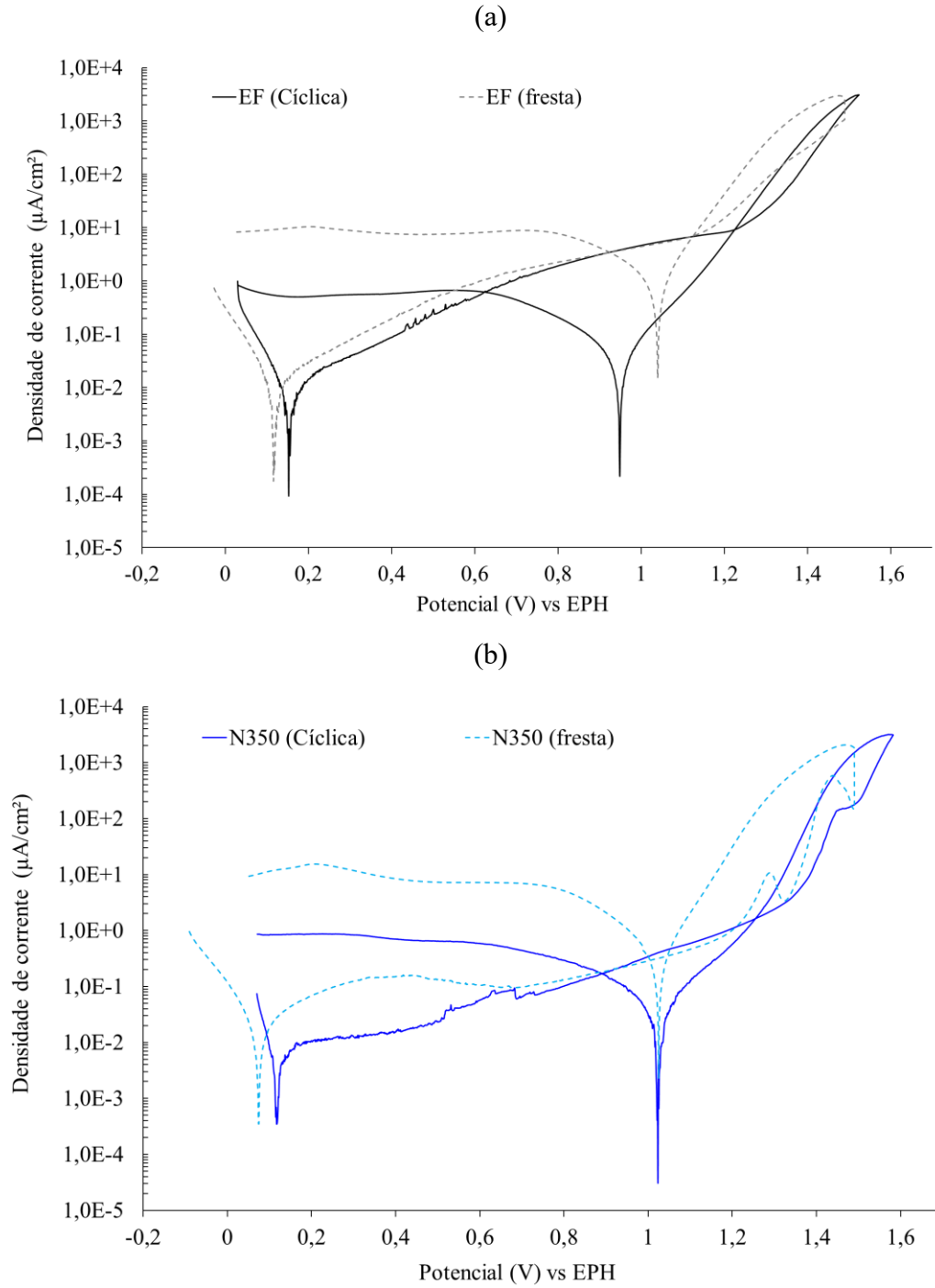
4.5 ENSAIOS DE CORROSÃO POR FRESTA

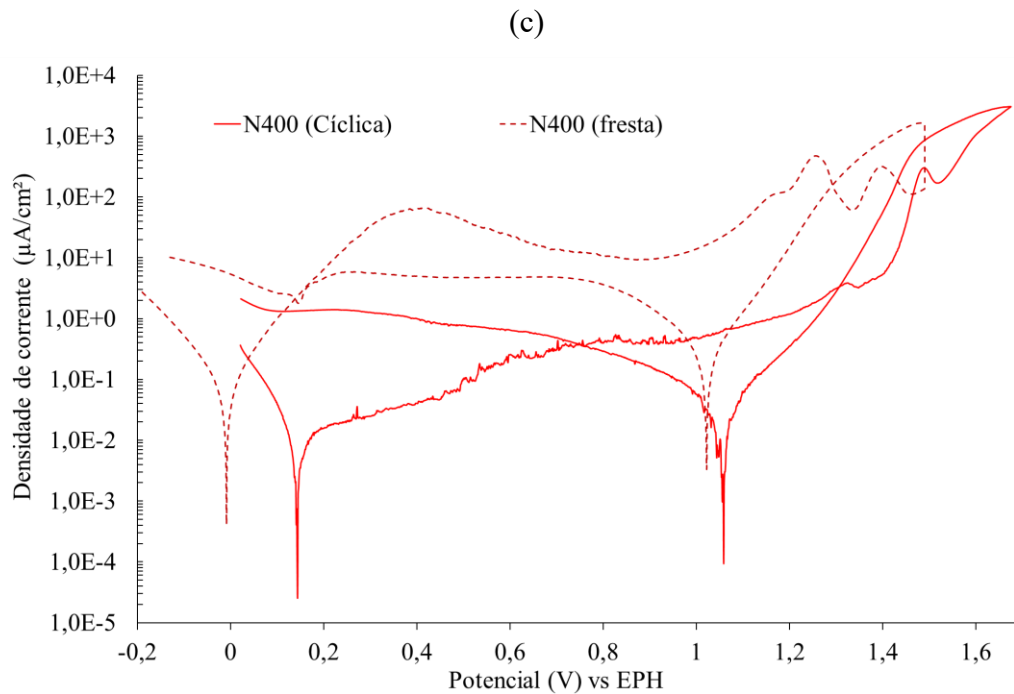
4.5.1 Efeito da presença do formador de fresta nas curvas de polarização

A susceptibilidade frente a corrosão localizada por frestas dos materiais EF, N350 e N400, foi estudada por meio do ensaio de polarização em estágios com formador de fresta. Visando comparar a susceptibilidade entre elas, foi selecionado o mesmo potencial no qual as três condições encontram-se na região de transpassivação, $E = 1,5 \text{ V (vs EPH)}$, baseado nas curvas de polarização cíclica (Figura 4.6). As Figura 4.6 (a, b, c) apresentam as curvas de polarização cíclica (linha contínua) e as curvas do ensaio em estágios (linhas tracejadas), mais representativas do comportamento médio para cada condição de amostra. Cada curva do ensaio com formador de fresta foi resultado da união de 3 curvas: (i) polarização dinâmica linear no sentido anódico até 1,5

V; (ii) polarização potenciostática (1,5 V) durante 2 horas; (iii) polarização potenciodinâmica linear no sentido catódico (sentido inverso).

Figura 4.6. Comparação entre as curvas de polarização cíclica e as curvas de polarização em estágios com formador de fresta para as condições: (a) EF; (b) N350; (c) N400.





Fonte: Autoria Própria.

Na condição de estado de fornecimento (Figura 4.6 (a)), a presença do formador de fresta no primeiro estágio do ensaio não afetou significativamente o potencial E_{corr} nem a corrente i_{corr} , quando comparado com o ensaio cíclico. No caso das condições nitretadas (Figura 4.6 b, c)), a presença do formador de fresta causou o aumento da taxa de corrosão e a diminuição do potencial E_{corr} . Além disso, provocou a formação do pico de transição ativa-passiva nas amostras N350 e N400, sendo mais pronunciado na última. Segundo (YANG; JIANG; LI, 2013) a presença deste pico é um sinal certo do início da corrosão por fresta baixo o mecanismo de depassivação por queda ôhmica também conhecido como mecanismo IR, o que será discutido na seção 4.5.4.

A presença do formador de fresta em todas as condições (EF, N350, N400) mostrou a formação de uma camada passiva menos protetora (i_{pass} maior) do que a camada formada durante a polarização cíclica sem formador. No caso do potencial de quebra de camada (E_{bd}), as três condições estudadas tiveram respostas diferentes com respeito ao ensaio cíclico. Na condição EF (Figura 4.6 (a)), este parâmetro foi levemente prejudicado pela presença do formador. Isto poderia ser indicativo do começo das reações anódicas localizadas na cavidade da fresta uma vez atingido este potencial. Aliás, como foi mencionado, esta condição não apresentou pico de transição ativa-passiva. Ambas características são um possível indicativo de que o aço no estado de fornecimento

requer um período de incubação para iniciar a corrosão localizada por frestas, como foi sugerido nas pesquisas de (YANG; JIANG; LI, 2013) no aço duplex UNS S32101.

Na Figura 4.6 (b) as curvas de ambos ensaios da condição N350, são próximas entre elas no que respeita ao final da região de passivação e o potencial E_{bd} . Porém, na condição N400 (Figura 4.6 (c)) se destaca o aumento dos valores da corrente de passivação em duas ordens de grandeza, representando uma camada passiva substancialmente menos protetora pela presença do formador de fresta. Além disso, não foi possível identificar o potencial de quebra de camada (E_{bd}) utilizando o procedimento seguido no presente trabalho. A curva N400-fresta da Figura 4.6 (c) não teve um aumento pronunciado e contínuo da corrente depois da região de passivação (a partir do potencial 1,2 V), como aconteceu nas curvas dos materiais EF e N350.

Depois do primeiro e segundo estágio (polarização anódica e potenciostática), a interseção da curva de volta com a curva de ida representa o potencial de repassivação (E_R) (curvas com linha tracejada da Figura 4.6 (a, b, c)). Este potencial foi deslocado para menores valores nas condições EF e N350, comparado com aquele do ensaio cíclico, representando a maior dificuldade do material de repassar toda a corrosão localizada sofrida durante o estágio potenciostático (Figura 4.6 (a, b)). Porém, o ponto de interseção (repassivação) da curva tracejada se encontra na mesma ordem de grandeza de densidade de corrente comparado com o ponto de interseção do ensaio cíclico (linha contínua). Por outras palavras, o material (EF e N350) após início da corrosão por fresta consegue formar novamente uma camada passiva durante a repassivação, uma camada igualmente estável e protetora que aquela formada na repassivação da polarização cíclica.

Finalmente, na Figura 4.6 (c), ambas curvas da condição N400 apresentaram os mesmos valores de potencial E_R , mas com diferenças na densidade de corrente no ponto de interseção de quase duas ordens de grandeza. De outro modo, a camada passiva formada a partir do ponto E_R do ensaio com formador de fresta, foi muito menos protetora daquela do ensaio cíclico.

Os efeitos da presença de formadores de fresta nas curvas de polarização cíclica também foram estudados nas pesquisas desenvolvidas por (JAKOBSEN; MAAHN, 2001; KIM et al., 2018) em aços austeníticos AISI 316 e no trabalho de (YANG; JIANG; LI, 2013) em aço duplex UNS S32101, todos os materiais no estado de fornecimento. Apesar de ser desenvolvidas em diferentes condições de ensaio e configurações de formador de fresta, todas as pesquisas também obtiveram

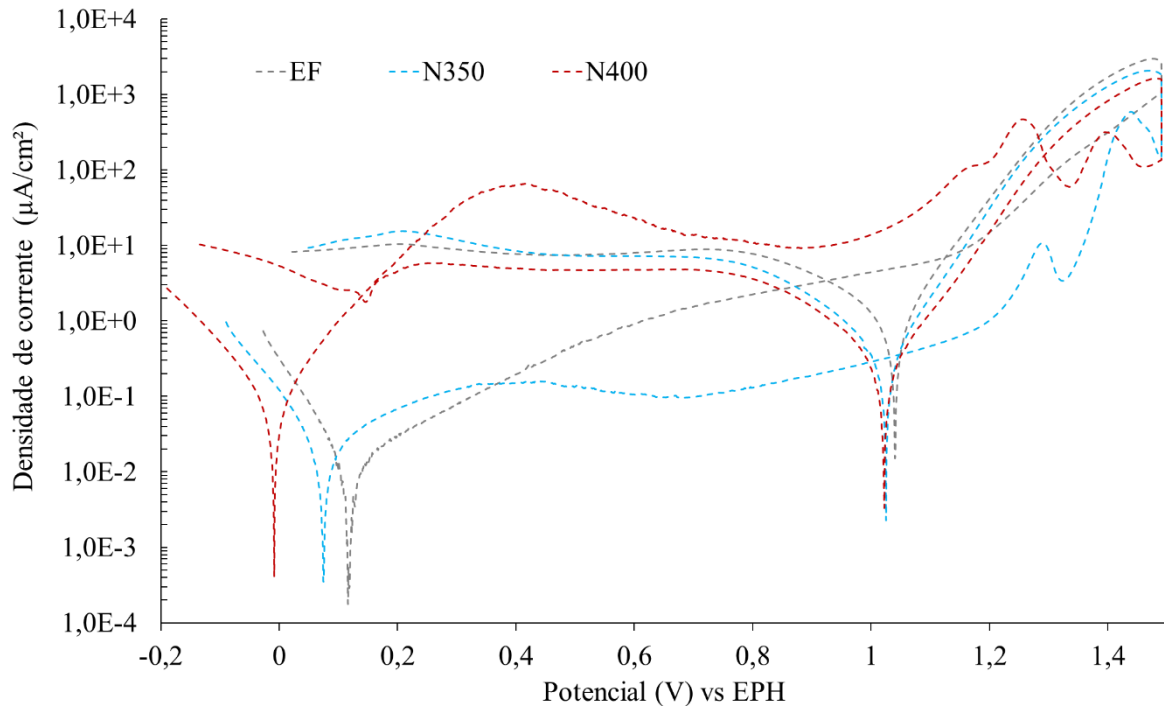
redução da região de passivação e transpassivação quando comparado ao ensaio de polarização sem formador de fresta. Esta alteração se deve provavelmente à formação de um anólito, ou seja um eletrólito com características mais agressivas para promover corrosão dentro da fresta.

4.5.2 Comparação da susceptibilidade à corrosão por frestas entre condições nitretadas e o material sem tratamento

Na Figura 4.7 e na Tabela 4.2 se dispõem as curvas e os valores dos parâmetros de corrosão unicamente do ensaio de polarização em estágios com formador de fresta. Os valores de taxa de corrosão apesar de ser maiores nestes ensaios de corrosão localizada por frestas, ainda a maior taxa de corrosão obtida (N400, $TC = (80 \pm 20) \times 10^{-5}$ mm/ano) representa um material totalmente resistente (taxa $< 0,1$ mm/ano), segundo (PANOSSIAN, 1993). Vale a pena destacar que a condição N350 apresentou semelhanças com a condição de estado de fornecimento enquanto aos valores dos parâmetros i_{corr} , E_{corr} , i_{pass} , E_{bd} , E_R , considerando seus intervalos de confiança. Além disso, a condição N350 teve a vantagem de menor corrente de passivação (i_{pass}), uma diminuição de quase uma ordem de grandeza com referência ao EF.

A nitretação na temperatura de 400°C produz um material com pior comportamento eletroquímico na presença do formador de fresta, com relação à nitretação em 350°C e o material sem tratamento (EF). Não obstante, a repassivação da corrosão localizada aconteceu primeiro na condição N400, ou seja, tanto em potenciais como densidades de corrente superiores comparados com as condições EF e N350. Foi calculada uma taxa de corrosão no ponto de interseção (repassivação) tomando o valor de densidade de corrente nesse ponto: a condição N400 possui uma taxa de corrosão aproximada de 1,807 mm/ano, enquanto a condição N350 teve o valor de 0,003 mm/ano e o estado de fornecimento de 0,058 mm/ano. A taxa de corrosão no ponto de repassivação dos materiais N350 e EF ainda representa um material totalmente resistente, sendo o contrário para o material N400. Este resultado demonstra tanto que o material N400 sofre de corrosão significativa nesse ponto de interseção, quanto que a camada passiva novamente formada é menos isolante. Isto leva a questionar a ideia de repassivação baseada unicamente no potencial E_R , visto que nos resultados do presente trabalho, este potencial não é suficiente para emitir conclusões certas referente à capacidade de repassivação da corrosão localizada por frestas.

Figura 4.7. Curvas de polarização do ensaio em estágios com formador de fresta no potencial transpassivo ($E = 1,5$ V).



Fonte: Autoria Própria

Tabela 4.2. Resumo dos parâmetros i_{corr} , E_{corr} , i_{pass} , E_{bd} , E_R e taxa de corrosão (TC) do ensaio de polarização em estágios com formador de fresta.

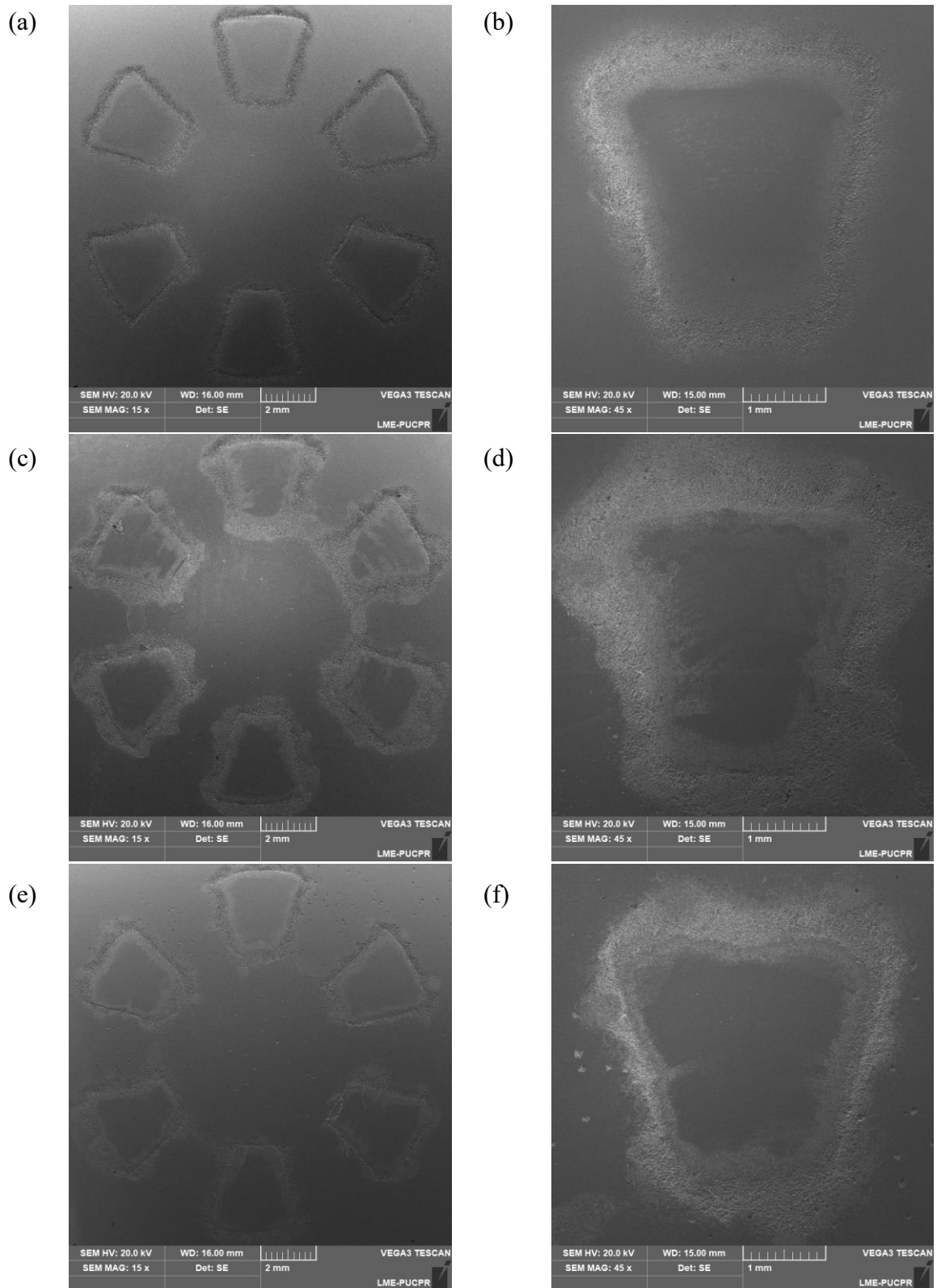
	Fornecimento	N350	N400
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$0,03 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,09$
E_{corr} (V)	$0,1 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,03$	$-0,01 \pm 0,01$
i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	8 ± 2	$0,7 \pm 0,2$	$63,8 \pm 1,1$
E_{bd} (V)	$1,24 \pm 0,08$	$1,32 \pm 0,01$	-
E_R (V)	$1,08 \pm 0,05$	$1,04 \pm 0,02$	$1,30 \pm 0,01$
TC ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	$0,07 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,2$

4.5.3 Caracterização superficial da corrosão por fresta

Na Figura 4.8 são apresentadas as micrografias das superfícies contendo as marcas de corrosão por fresta. Em todas as amostras, o ataque aconteceu embaixo dos seis dentes formadores de fresta. Nas amostras nitretadas (N350 e N400, Figura 4.8 (c-f)) se observa que a corrosão no contorno das marcas de fresta foi irregular e mais abrangente comparado com os contornos corroídos mais

uniformemente da superfície sem tratamento termoquímico (EF, Figura 4.8 (a, b)). Nas micrografias das amostras nitretadas (Figura 4.8 (c, e)) também se observa que a corrosão das marcas de fresta começou a se estender entre as marcas, fenômeno que não aconteceu na superfície das amostras no estado de fornecimento.

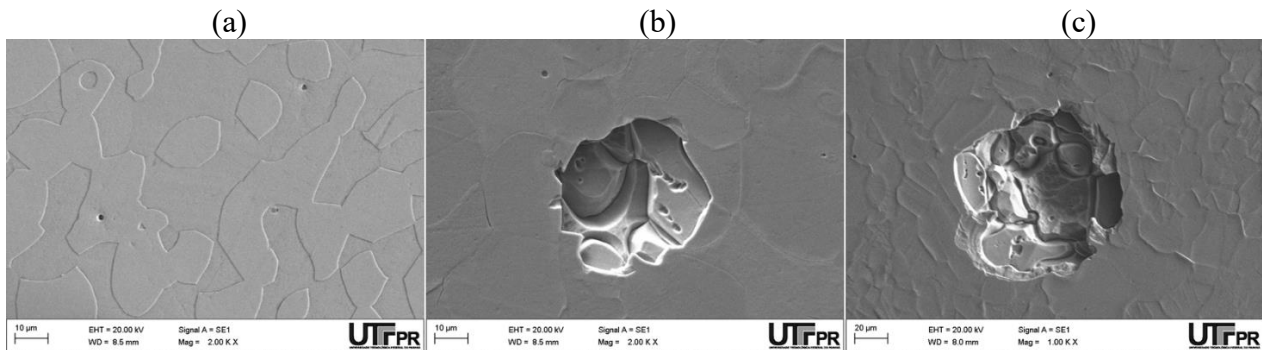
Figura 4.8. Micrografias MEV das superfícies corroídas por fresta. Esquerda: superfície geral; Direita: ampliação de uma das marcas. EF (a, b), N350 (c, d) e N400 (e, f).



Fonte: Autoria própria

A Figura 4.9 apresenta algumas das micrografias tomadas nas regiões fora do contato dos pontos de formação de fresta. Essas superfícies também se encontravam expostas ao eletrólito e no caso das amostras nitretadas, sofreram de corrosão por pites de tamanho médio de 20 μm e 40 μm de diâmetro na condição N350 e N400 respectivamente (Figura 4.9 (b,c)). A corrosão das amostras do EF revelou a microestrutura, o que pode ser evidenciado comparando a Figura 4.9 (a) com a Figura 4.5. Esta comparação também permite descartar que aquelas peculiaridades apresentadas na superfície corroída por meio do ensaio de polarização cíclica, correspondam a pites recém nucleados nas amostras do estado de fornecimento. Porque se fossem mesmo, seria esperado que eles cresceram e se propagaram durante as duas horas de estágio potencioestático no potencial na região transpassiva (1,5 V). Portanto, resulta provável que essas peculiaridades observadas correspondam a corrosão no entorno de inclusões próprias do material no estado de fornecimento.

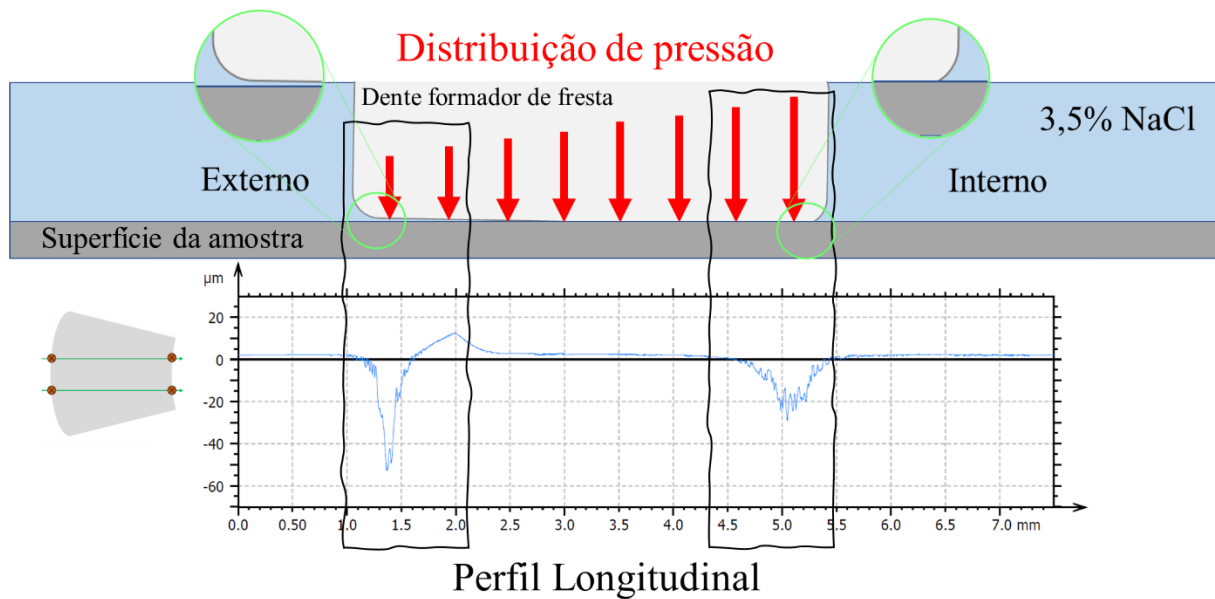
Figura 4.9. Detalhe das superfícies corroídas fora do contato com o formador de fresta: (a) EF, (b) N350, (c) N400.



Fonte: Autoria Própria

Na montagem desenvolvida, o peso foi aplicado bem no centro do formador de fresta e da amostra, a fim de garantir uma distribuição igual de peso nos 6 dentes formadores de fresta. Esse arranjo causou uma distribuição máxima de pressão na borda interna de cada dente, que diminui à medida que se afasta radialmente. O desenho apresentado na Figura 4.10, esquematiza a distribuição de pressão resultante da montagem com os resultados da profundidade de corrosão de um perfil adquirido no sentido longitudinal. A profundidade máxima do perfil se encontra no extremo externo do formador, devido à maior abertura de fresta gerada pela menor pressão exercida nessa região.

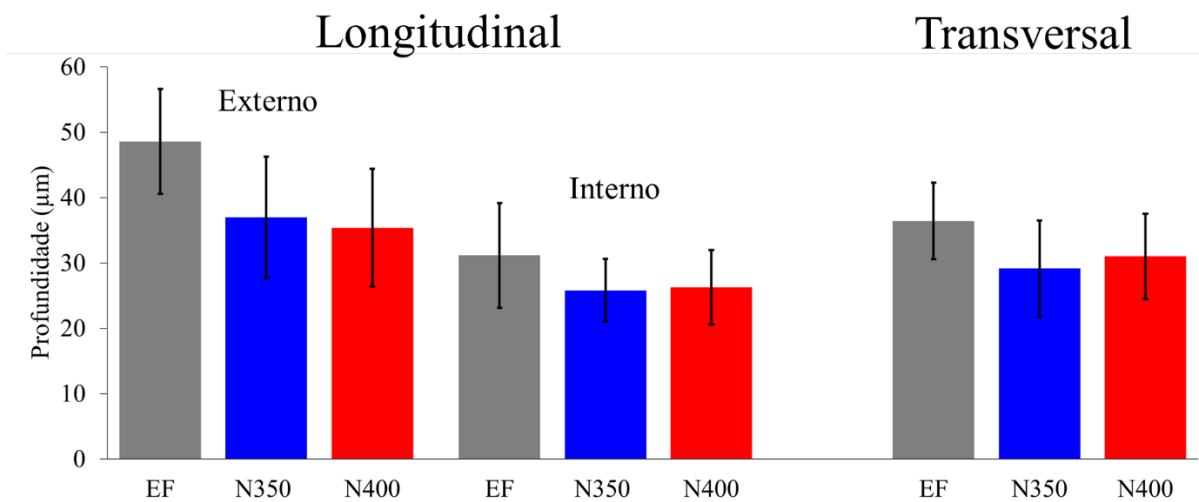
Figura 4.10. Representação esquemática da distribuição de pressões do formador de fresta no perfil longitudinal. Ensaio de polarização em estágios: potenciostático em 1,5 V.



Fonte: Autoria Própria

Conforme foi exemplificado na Figura 4.10, a distribuição de pressão resultou em diferentes aberturas de fresta, e conseqüentemente, diferentes profundidades de corrosão localizada, como pode ser visto nos resultados dos perfis longitudinais e transversais apresentados na Figura 4.11.

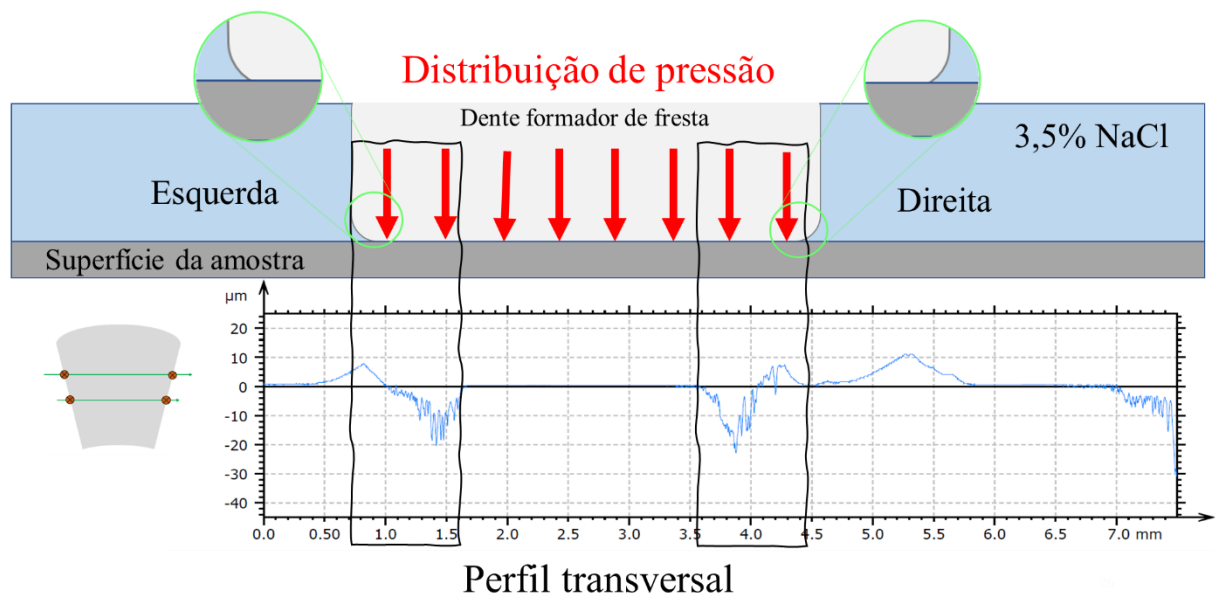
Figura 4.11. Valores de profundidades de corrosão nos diferentes contornos das marcas de corrosão por fresta.



Fonte: Autoria Própria

A Figura 4.12 revela que para todas as condições estudadas, a profundidade da corrosão é maior na borda externa do perfil longitudinal, seguida pela profundidade no perfil transversal e finalmente na borda interna do perfil longitudinal. Este resultado confirma a existência de uma distribuição de pressão que diminui com a distância radial, resultando em maiores aberturas de fresta nas regiões mais externas dos dentes formadores de fresta. A Figura 4.12 esquematiza a distribuição uniforme de pressão nos perfis transversais, onde pode ser verificado que a profundidade de corrosão é a mesma nos dois extremos do perfil, porque o perfil se encontra na mesma distância radial com respeito ao centro da amostra. Vale a pena salientar que em cada marca de fresta foram adquiridos dois perfis transversais, como é esquematizado na Figura 4.12. Em consequência, os valores apresentados nos gráficos da Figura 4.11, são resultado da média de todos os perfis transversais medidos nas marcas de fresta.

Figura 4.12. Representação esquemática da distribuição de pressões do formador de fresta no perfil transversal. Ensaio de polarização em estágios: potencioestático em 1,5 V.



Fonte: Autoria Própria

Em suma, a tendência foi de maior profundidade de corrosão por fresta nas amostras no estado de fornecimento. No caso das condições nitretadas, N350 e N400, ambas tiveram aproximadamente as mesmas profundidades, tendo em consideração os intervalos de confiança. No trabalho de (KARAYAN; GUERRERO; CASTANEDA, 2015) em aço duplex UNS S32003, os autores obtiveram valores de profundidades de fresta desde 3 µm até 38 µm, utilizando diferentes técnicas

eletroquímicas.

Os resultados precedentes apontam que, contudo, as marcas de fresta nas superfícies nitretadas pareceram ter mais regiões corroídas (Figura 4.8 (c, d, e, f) marcas fresta), as mesmas não são tão aprofundadas e severas quanto os contornos corroídos uniformemente nas superfícies do EF. Tais resultados revelam o papel fundamental da camada nitretada na proteção contra corrosão localizada por fresta, como confirmado previamente nos trabalhos de (MUDALI; DAYAL, 2000; BAYOUMI; GHANEM, 2005; BABA; KATADA, 2008) em aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio na liga.

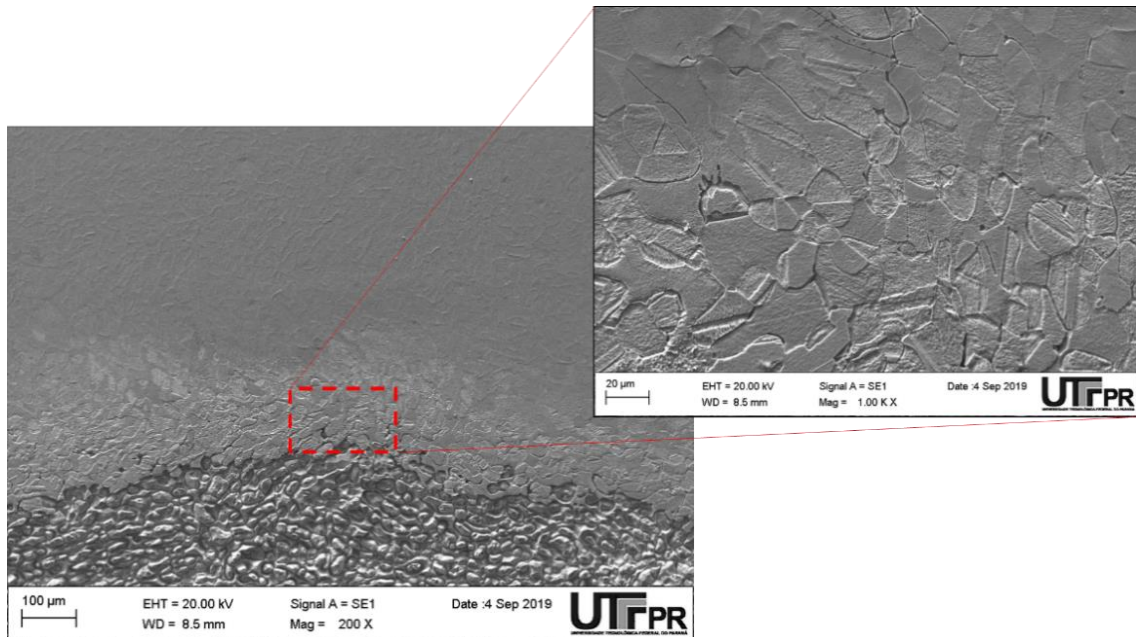
4.5.4 Descrição fenomenológica da corrosão por fresta no aço UNS S32750 no estado de fornecimento e nitretado

Os trabalhos desenvolvidos por (AL-KHAMIS; PICKERING, 2001; YANG; JIANG; LI, 2013; KARAYAN; GUERRERO; CASTANEDA, 2015; MARTÍNEZ et al., 2015) estudaram a corrosão por frestas de diferentes aços inoxidáveis duplex em diferentes condições de ensaio, soluções eletrolíticas, temperatura de solução, geometria do formador de fresta e outros aspectos metodológicos. Essas quatro pesquisas concordam que o mecanismo predominante de corrosão por fresta neste tipo de aço é de depassivação por queda ôhmica, também conhecido como mecanismo IR. As pesquisas mencionadas confirmam este fato pelas seguintes características, também evidenciadas no presente trabalho:

1. Acontece a maior profundidade de corrosão perto da boca ou abertura da fresta e o ataque se estende para o exterior. Segundo (AL-KHAMIS; PICKERING, 2001; YANG; JIANG; LI, 2013; KARAYAN; GUERRERO; CASTANEDA, 2015) a corrosão na fresta pode ser dividida em 3 seções bem diferenciadas:
 - a. Região mais interna da fresta: região com leve ataque corrosivo. Isto pode ser confirmado nas regiões centrais das marcas de fresta nas micrografias da Figura 4.8 (b, d, f).
 - b. Perto da abertura da fresta: Região com o ataque mais severo e aprofundado. Também pode ser confirmado nas micrografias das marcas de fresta na Figura 4.8 (b, d, f), nos resultados de profundidade na Figura 4.11 e nos perfis longitudinais e transversais das Figura 4.10 e Figura 4.12.
 - c. Regiões vizinhas externas: Ataque leve a moderado, apresentando diferentes tipos de corrosão tanto localizada como geral. A Figura 4.13 apresenta a micrografia do contorno

corroído das marcas de fresta e regiões adjacentes. Na ampliação é possível observar os diferentes tipos de corrosão atuantes, entre eles: corrosão intergranular, corrosão cristalina e revelo da microestrutura.

Figura 4.13. Micrografia da corrosão no contorno das marcas de fresta e regiões vizinhas da condição N400.



Fonte: Autoria Própria

2. Formação de produtos de corrosão e evolução de bolhas de hidrogênio desde o início da corrosão localizada. Confirmado nas pesquisas mencionadas em soluções eletrolíticas ácidas (AL-KHAMIS; PICKERING, 2001) e neutras (YANG; JIANG; LI, 2013). A reação de redução de hidrogênio, representada na Equação (4), é promovida tanto pela diferença de potencial ou queda IR (entre a superfície dentro fresta e aquela fora) quanto pelas condições do anólito no interior da fresta: meio ácido desaerado. A evolução de bolhas foi observada sobre a superfície das amostras nos contornos do formador de fresta desde o começo do estágio potencioestático na condição EF, e no final do primeiro estágio (polarização linear) para as condições N350 e N400. No decorrer do estágio potencioestático, as bolhas foram aumentando seu tamanho, produto da formação de novas e coalescência entre elas e permaneceram localizadas nestes contornos.
3. A presença do pico de transição ativa/passiva é sinal de corrosão por fresta imediata, sem

período de incubação por meio do mecanismo IR. Segundo (AL-KHAMIS; PICKERING, 2001; YANG; JIANG; LI, 2013; KARAYAN; GUERRERO; CASTANEDA, 2015) este pico de transição comprova que foi estabelecida uma diferença de potencial grande entre a superfície no interior da fresta e a superfície fora dela. Segundo (PICKERING, 1989), a diferença de potencial é suficientemente grande para causar a diminuição do potencial dentro da fresta, até a região ativa anódica da curva de polarização, menor que o potencial de Flade (E_{pp}). Este pico foi obtido nas curvas tracejadas das condições N350 e N400 (Figura 4.6 (b, c)).

As três características acima mencionadas foram observadas nas amostras das condições N350 e N400. No caso da condição EF, as amostras apresentaram a primeira e segunda característica unicamente. Contudo, o trabalho de (YANG; JIANG; LI, 2013) salienta que no aço duplex UNS S32101 pode atuar o mecanismo IR unicamente ou uma combinação de mecanismos dependendo do potencial aplicado. A combinação trata-se de um período de incubação definido pelo mecanismo de desaeração-acidificação (Teoria da Solução Crítica de Fresta), seguida pelo período de propagação durante o qual atuou o mecanismo IR. Neste caso, os autores afirmam que a propagação aconteceu por meio do mecanismo IR visto que a maior profundidade de corrosão foi perto da abertura da fresta, e não na região mais interna, como acontece quando a propagação sucede pelo mecanismo de desaeração-acidificação. Desta maneira, contudo a condição EF não apresentou o pico de transição ativa/passiva na curva de polarização linear, a posição das regiões com corrosão mais aprofundada perto dos contornos do formador de fresta e não no centro de cada marca de fresta, sugerem que aconteceu um mecanismo misto de corrosão por fresta como aquele citado por (YANG; JIANG; LI, 2013). Além disso, a presença do formador de fresta prejudicou principalmente o parâmetro E_{bd} nas amostras no estado de fornecimento, em contraste com as condições nitretadas que pioraram em todos os parâmetros da curva de polarização linear. Este fato poderia ser indicativo do período de incubação necessário para a corrosão por fresta no material sem tratamento, contrário à corrosão imediata das superfícies nitretadas.

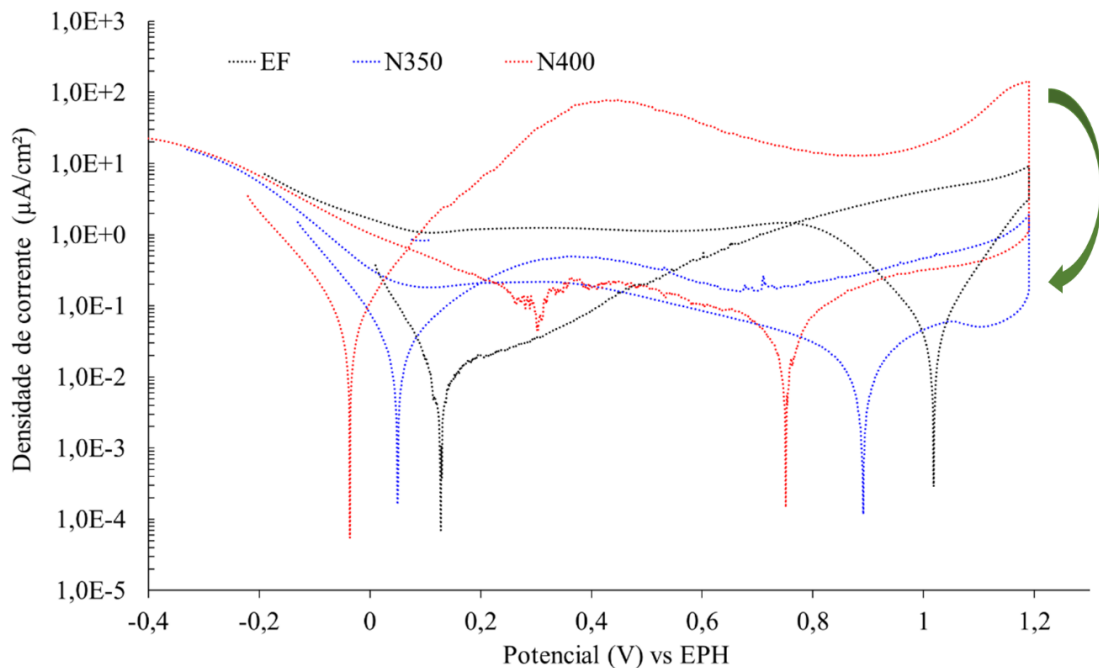
O pH da solução de NaCl uma vez finalizado cada ensaio de polarização cíclica não apresentou mudanças com respeito à solução antes de iniciar cada ensaio, tomando valores entre 6,25 e 7,00 para todas as condições avaliadas (EF, N300, N350 e N400). No caso dos ensaios com formadores de fresta, a mudança do pH da solução foi significativa para todas as condições EF, N350 e N400, diminuindo até os valores de pH entre 3,5 e 4,5. Estas diferenças são resultado da corrosão

intensificada que houve no interior das frestas: normalmente o anólito que evolui nestas regiões oclusas atinge valores tão ácidos como $\text{pH} = 1$ como reportado em diversas pesquisas (PICKERING, 1989; BETTS; BOULTON, 1993; PANOSSIAN; VARGAS PECEQUILO, 2013). Com objetivo de realizar a medição do pH da solução general, ela foi misturada uma vez retirados os eletrodos e o formador de fresta, com alvo de homogeneizar a solução porque os produtos de corrosão que foram precipitando no fundo da célula no decorrer do ensaio.

4.5.5 Efeito do potencial aplicado na corrosão por fresta.

O efeito do potencial na corrosão por fresta foi estudado por meio do ensaio de polarização em estágios com formadores de fresta. Foi selecionado o potencial $E = 1,2 \text{ V}$ que corresponde ao final da região de passivação nas três condições de amostras, segundo as curvas de polarização cíclica. Na Figura 4.14 se apresentam os resultados destes ensaios. As três condições estudadas diminuíram a densidade de corrente durante o estágio potencioestático como apontado pela seta verde.

Figura 4.14. Curvas de polarização do ensaio em estágios com formador de fresta no potencial passivo ($E = 1,2 \text{ V}$).



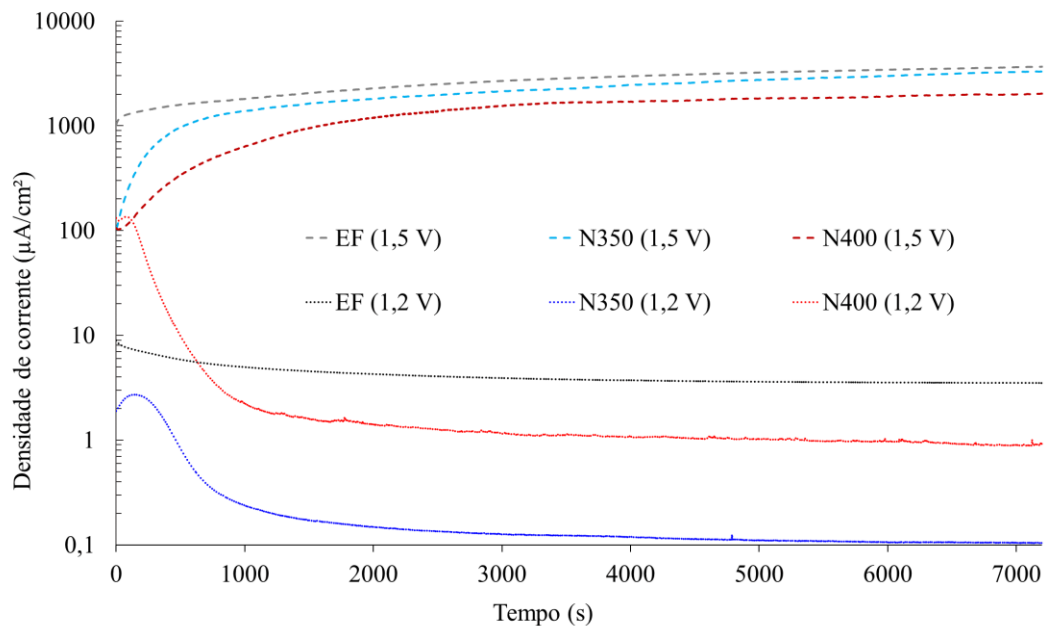
Fonte: Autoria Própria

Na Figura 4.15 são apresentadas as curvas de densidade de corrente durante o estágio potencioestático dos ensaios com formadores de fresta. Destaca-se que nos ensaios desenvolvidos

no potencial transpassivo (1,5 V), a densidade de corrente das três condições aumentou mais de uma ordem de grandeza durante as duas horas de polarização, mantendo a tendência de crescimento a partir dos 1000 segundos. As condições estudadas podem ser organizadas na ordem decrescente de densidade de corrente EF>N350>N400, ordem que confirma novamente o efeito benéfico da nitretação em baixas temperaturas na resistência à corrosão por fresta deste aço.

Além disso, na Figura 4.15 se dispõem as curvas dos ensaios potenciostáticos no potencial passivo (1,2 V). As duas condições nitretadas apesar de ter iniciado com densidades de corrente elevadas, conseguem diminuir a densidade nos primeiros 1000 segundos do ensaio. Estes materiais nitretados reduzem a densidade de corrente até valores inferiores que o EF, tendo diferenças de uma e duas ordens de grandeza (N400 e N350, respectivamente). Novamente é preciso salientar o melhor desempenho das amostras nitretadas em referência ao aço no estado de fornecimento, como confirmado nos trabalhos de (MUDALI; DAYAL, 2000; BAYOUMI; GHANEM, 2005; BABA; KATADA, 2008) devido aos mecanismos discutidos na seção 2.2.2.

Figura 4.15. Curvas de densidade de corrente em função do tempo durante o estágio potenciostático em 1,2 V e 1,5 V nos ensaios com formadores de fresta.



Fonte: Autoria Própria

Vale a pena destacar que tanto os materiais nitretados quanto o material sem tratamento diminuíram a densidade de corrente durante o estágio potenciostático (1,2 V) até valores inferiores

à densidade i_{pass} das curvas de polarização linear (primeiro estágio nas curvas da Figura 4.15). Em outras palavras, os três materiais conseguem formar uma camada passiva mais protetora e isolante apesar de ter na superfície seis regiões de possível formação de corrosão por fresta (). Estes resultados diferem com as pesquisas de corrosão por fresta nos aços duplex UNS S32205, UNS S32101 e UNS S32750 desenvolvidas por (AL-KHAMIS; PICKERING, 2001; YANG; JIANG; LI, 2013; MARTÍNEZ et al., 2015), respectivamente. Nessas pesquisas, os aços mencionados apresentaram corrosão por fresta durante as primeiras duas horas sob polarização em potenciais da região de passivação, em soluções ácidas e neutras contendo cloretos.

De fato, os resultados de polarização potencioestática no potencial passivo (1,2 V) permitem afirmar que estes materiais podem ser protegidos sempre que sejam polarizados no potencial certo. Mesmo que os materiais avaliados nesta pesquisa sejam polarizados em potenciais tão elevados como o utilizado (1,5 V), as condições nitretadas apresentaram um desempenho melhor (N350) e até comparável (N400) com respeito ao aço no estado de fornecimento, considerando as menores densidades de corrente do estágio potencioestático, as menores profundidades de corrosão por fresta e os valores de densidade de corrente passivação (i_{pass}) e potencial de repassivação (E_R).

A nitretação na temperatura de 350°C pode ser considerada como a melhor condição de nitretação desta pesquisa, porque foi a única que apresentou ganhos simultâneos em dureza, desempenho geral frente a corrosão, resistência à corrosão por fresta e notável capacidade de repassivação. Além disso, a condição N350 não sofreu de corrosão localizada por pites nas condições de polarização cíclica e durante o estágio potencioestático (1,5 V) formou pites de dimensões 50% menores comparados com os pites formados nas amostras de N400. Um estudo mais aprofundado na espessura, composição química e estrutura das camadas nitretadas das condições N350 e N400 vão explicar estas diferenças obtidas no comportamento eletroquímico. Como foi mencionado, se recomenda para trabalhos futuros utilizar as técnicas como espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), Refletividade de raios-X (XRR) e Espectroscopia de elétrons Auger (AES), uma vez que seus resultados confirmariam ou não se houve formação de nitretos e forneceria detalhes sobre a camada de passivação das superfícies nitretadas.

Finalmente, a nitretação em baixas temperaturas desenvolvida nesta pesquisa melhorou o desempenho geral frente a corrosão e diminuiu a susceptibilidade à corrosão localizada por frestas

em referência ao UNS S32750. A nitretação nas temperaturas de 350°C e 400°C tiveram uma melhor capacidade de repassivação e menor profundidade de corrosão por frestas, juntamente com as melhoras em dureza respeito ao estado de fornecimento.

5 CONCLUSÕES

1. A nitretação por plasma em baixas temperaturas (300, 350 e 400°C) no aço duplex UNS S32750 formou camadas nitretadas compostas pela fase austenita expandida (γ_N) cuja espessura de camada aumentou de $0,94 \pm 0,10 \mu\text{m}$ até $2,99 \pm 0,32 \mu\text{m}$, assim como a dureza aumentou de $\text{HV}_{0.025} = 338 \pm 13$ para o estado de fornecimento, até o valor máximo de $\text{HV}_{0.025} = 879 \pm 136$ na condição N400. Estes resultados são consequência do incremento da difusividade do nitrogênio com o aumento da temperatura e consequente aumento das tensões residuais no reticulado cristalino devido à formação de estruturas expandidas.
2. As condições de tratamento de NPBT utilizadas nesta pesquisa (N300, N350 e N400) produzem melhoras significativas no desempenho frente a corrosão comparado com o aço UNS S32750 no estado de fornecimento, evidenciadas na menor taxa de corrosão generalizada, formação de uma camada de passivação mais protetora e melhor capacidade de repassivação, em referência ao EF.
3. Durante o ensaio de polarização cíclica, o aço UNS S32750 no estado de fornecimento e as condições N300 e N350, não apresentaram corrosão por pites, contrariamente da condição N400. Esta última, apresentou pites de diâmetros aproximados entre 10-25 μm . Contudo, destaca-se o aumento da resistência à quebra da camada de passivação (E_{bd}) das condições N350 e N400, em referência ao estado de fornecimento e N300.
4. A condição de nitretação N350 teve um desempenho comparável com o aço UNS S32750 no estado de fornecimento durante o ensaio em estágios com formador de fresta, no que respeita a taxa de corrosão (TC), potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de repassivação (E_R). Além disso, a condição nitretada destacou-se devido a capacidade de formação de uma camada de passivação mais protetora, isolante e resistente à quebra, comparada com EF e N400.
5. A nitretação na temperatura de 400°C produz uma superfície com maior susceptibilidade à corrosão por frestas comparado com a condição N350. Isto foi evidenciado nos superiores valores de taxa de corrosão generalizada e corrente de passivação, assim como na perda de nobreza do potencial de corrosão durante os ensaios de polarização em estágios. Contudo, as condições nitretadas (N350 e N400) apresentam um desempenho melhor com respeito ao EF considerando as menores densidades de corrente do estágio potencioestático em 1,5 V e as menores profundidades de corrosão por fresta.

6. O aço UNS S32750 em estado de fornecimento e nitretado em 350°C e 400°C são totalmente resistentes à corrosão por fresta quando são polarizados no potencial passivo (1,2 V). De fato, os três materiais conseguem formar uma camada de passivação mais protetora e isolante comparada com aquela formada durante o estágio de polarização linear, embora tenham um formador de fresta em contato.
7. Os materiais nitretados (N350, N400) exibem menores densidades de corrente durante o estágio potencioestático tanto no potencial passivo (1,2 V) como transpassivo (1,5 V) com respeito ao estado de fornecimento, resultado que confirma o efeito benéfico da NPBT na resistência à corrosão por frestas de aço dúplex UNS S32750.
8. As condições de nitretação em baixas temperaturas (300°C, 350°C e 400 °C) utilizadas nesta pesquisa melhoram o desempenho geral frente a corrosão e diminuem a susceptibilidade à corrosão localizada por frestas em referência ao UNS S32750 no EF, ressaltando a condição N350 pela notável capacidade de repassivação, além dos ganhos em corrosão generalizada, localizada e dureza.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Seria preciso um estudo aprofundado sobre a espessura, composição química e estrutura das camadas de passivação presentes nas amostras nitretadas (N300, N350 e N400) tanto antes (*ex situ*) quanto durante (*in situ*) os ensaios eletroquímicos. Se recomenda estudar os aspectos mencionados utilizando várias técnicas como espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), Refletividade de raios-X (XRR), Espectroscopia de elétrons Auger (AES) e difração de Raios X com incidência rasante (GIXRD). Estas técnicas utilizadas de maneira complementar fornecerão resultados que ajudarão a entender as diferenças de comportamentos eletroquímicos entre as condições nitretadas, com base nas características e propriedades das camadas durante os ensaios.
- Realizar os ensaios de polarização em estágios utilizando soluções contendo cloretos com potencial de hidrogênio (pH) ácido. Isto com alvo de avaliar o efeito do pH na susceptibilidade à corrosão por fresta no aço UNS S32750 e suas condições nitretadas.
- Realizar o estágio de polarização potencioestática no potencial de 1,2 V durante 24 e 72 horas, visando estudar a susceptibilidade à corrosão por fresta em períodos maiores.
- Realizar os ensaios de polarização em estágios com controle da corrosão por fresta *in situ*, com alvo de observar a evolução dos fenômenos corrosivos em tempo real.
- A aplicação de técnicas de caracterização não utilizadas no trabalho, buscando aprofundar na caracterização química e das fases presentes na camada nitretada utilizando outras técnicas como espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GDOES) e espectrometria de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS).

REFERÊNCIAS

- AL-KHAMIS, J. N.; PICKERING, H. W. IR Mechanism of Crevice Corrosion for Alloy T-2205 Duplex Stainless Steel in Acidic-Chloride Media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 8, p. 314–321, 2001.
- ALPHONSA, J.; MUKHERJEE, S.; RAJA, V. S. Study of plasma nitriding and nitrocarburising for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 100, p. 121–132, 2015.
- ALVES, C. J. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. EduFRN, 2001. 3–49p.
- ASM INTERNATIONAL. **Heat Treating**. ASM International, 1991.
- ASM INTERNATIONAL. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. ASM International, 2003. 189–247p.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM A240/A240M - 17 Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. **ASTM Book of Standards**, p. 12, 2017.
- ASTM STANDARDS. ASTM G192-08 Standard Test Method for Determining the Crevice Repassivation Potential of Corrosion-Resistant Alloys Using a Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Technique. **ASTM International**, v. 03.02, p. 1–10, 2014.
- ASTM STANDARDS. ASTM G48 -11 Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. **ASTM International**, v. 03.02, p. 1–11, 2015.
- ASTM STANDARDS. ASTM G78-15 Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments. **ASTM International**, United States, v. 03.02, p. 1–7, 2015.
- ASTM STANDARDS. ASTM G102-89 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. **ASTM International**, v. 03.02, p. 1–7, 2015.
- ASTM STANDARDS. ASTM G61-86 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. **ASTM International**, p. 1–5, 2018.
- BABA, H.; KATADA, Y. Effect of nitrogen on crevice corrosion in austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 48, n. 9, p. 2510–2524, 2006.
- BABA, H.; KODAMA, T.; KATADA, Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2393–2407, 2002.
- BABA, H.; KATADA, Y. Effect of Nitrogen on Crevice Corrosion and Repassivation Behavior of

- Austenitic Stainless Steel. **Materials Transactions**, v. 49, n. 3, p. 579–586, 2008.
- BAYOUMI, F. M.; GHANEM, W. A. Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions. **Materials Letters**, v. 59, n. 26, p. 3311–3314, 2005.
- BELL, T. Current status of supersaturated surface engineered S phase materials. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 1, n. 4, p. 148–151, 2007.
- BERTON, E. M. **Efeito das temperaturas de têmpera e de revenido na resistência à corrosão da camada martensítica de alto teor de nitrogênio produzida por SHTPN sobre aço AISI 409**. 2014. 114f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.
- BETTS, A. J.; BOULTON, L. H. Crevice corrosion: review of mechanisms, modelling, and mitigation. **British Corrosion Journal**, v. 28, n. 4, p. 279–296, 1993.
- BIELAWSKI, J.; BARANOWSKA, J. Formation of nitrided layers on duplex steel – influence of multiphase substrate. **Surface Engineering**, v. 26, n. 4, p. 299–304, 2010.
- BOBADILLA GAVIRIA, M. R. **Nitreção a Plasma De Um Aço Inoxidável Duplex 2205**. 2014. Universidade de São Paulo, 2014.
- BORGIOLO, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels. **Vacuum**, v. 127, p. 51–60, 2016.
- BORGIOLO, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Corrosion behaviour of low temperature nitrided nickel-free, AISI 200 and AISI 300 series austenitic stainless steels in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 136, n. October 2017, p. 352–365, 2018.
- BOTTOLI, F. JELLESEN, M. S., CHRISTIANSEN, T. L., WINTHER, G. SOMERS, M. A. J. High temperature solution-nitriding and low-temperature nitriding of AISI 316: Effect on pitting potential and crevice corrosion performance. **Applied Surface Science**, v. 431, p. 24–31, 2018.
- CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction. **An Introduction, Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions**. IntechOpen, 2016. cap. 4. p. 107–130.
- CHEN, D., HAN, E., WU, X., SUN, H. Oxidation Behavior of 304 Stainless Steel During Crevice Corrosion in High-Temperature Pure Water. **Corrosion Science**, v. 71, n. 10, p. 1213–1223, 2015.
- 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.
- DAN, N.; HUSSAIN, P.; KAKOOEI, S. Nitriding of Duplex Stainless Steel for Reduction Corrosion and Wear. In: SHARMA, K. V.; HAMID, N. H. B. **Engineering Applications of Nanotechnology**. Springer International Publishing, 2017. cap. 9. p. 225–234.
- DE FORCE, B.; PICKERING, H. A clearer view of how crevice corrosion occurs. **Jom**, v. 47, n. 9, p. 22–27, 1995.

DE OLIVEIRA, W. R., Kurelo, B. C. E. S., Ditzel, D. G., Serbena, F. C., Foerster, C. E., de Souza, G. B., On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 1161–1174, 2018.

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.

DOS REIS, R. F.; BORGES, P. **Enriquecimento Superficial de Nitrogênio em Aços Inoxidáveis - SHTPN**. Novas Edições Acadêmicas, 2015. 313p.

FONTANA, M. **Corrosion Engineering**. 3.ed. New York: Mcgraw-Hill Book Co., 1986. 51–73p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996. 370p.

GONTIJO, L. C., MACHADO, R., CASTELETTI, L. C., KURI, S. E., NASCENTE, P. A. P., X-ray diffraction characterisation of expanded austenite and ferrite in plasma nitrided stainless steels. **Surface Engineering**, v. 26, n. 4, p. 265–270, 2010.

GUNN, R. **Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications**. 1.ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 1997. 216p.

HAN, D., JIANG, Y., DENG, B., ZHANG, L., GAO, J., TAN, H., LI, J., Detecting critical crevice temperature for duplex stainless steels in chloride solutions. **Corrosion**, v. 67, p. 0250041–0250047, 2011.

HU, Q., ZHANG, G., QIU, Y., GUO, X. The crevice corrosion behaviour of stainless steel in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 4065–4072, 2011.

JAKOBSEN, P. T.; MAAHN, E. Temperature and potential dependence of crevice corrosion of AISI 316 stainless steel. **Corrosion Science**, v. 43, p. 1693–1709, 2001.

KAIN, R. Crevice Corrosion Testing in Natural Seawater: Significance and Use of Multiple Crevice Assemblies. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 18, n. 5, p. 309–318, 1990.

KARAYAN, A. I.; GUERRERO, J. E.; CASTANEDA, H. Single-boss crevice former for studying crevice corrosion of UNS S32003 in chloride containing solution at high temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 544–552, 2015.

KENNEL, G. F.; EVITTS, R. W.; HEPPNER, K. L. A critical crevice solution and IR drop crevice corrosion model. **Corrosion Science**, v. 50, n. 6, p. 1716–1725, 2008.

KIM, S. H., Lee, J. H., Kim, J. G., Kim, W. C. Effect of the Crevice Former on the Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in Chloride-Containing Synthetic Tap Water. **Metals and Materials International**, v. 24, p. 516–524, 2018.

KLIAUGA, A. M.; POHL, M. Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, n. 1–3, p. 1205–1210, 1998.

LAHODNY-ŠARC, O., KULUŠIĆ, B., KRSTULOVIĆ, L., SAMBRAILO, D., IVIĆ, J., Stainless

steel crevice corrosion testing in natural and synthetic seawater. **Materials and Corrosion**, v. 56, n. 8, p. 561–565, 2005.

LEE, I. Effect of CH₄ Content on the Characteristics of Surface Layers of Low Temperature Plasma Nitrided 2205 Duplex Stainless Steel. **Materials Science Forum**, v. 879, p. 1074–1079, 2016.

LEVEY, P. R.; VAN BENNEKOM, A. A Mechanistic Study of the Effects of Nitrogen on the Corrosion Properties of Stainless Steels. **Corrosion**, v. 51, n. 12, p. 911–921, 1995.

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

MACHUCA, L. L., BAILEY, S. I., GUBNER, R., WATKIN, E. L. J., GINIGE, M. P., KAKSONEN, A. H., HEIDERSBACH, K., Effect of oxygen and biofilms on crevice corrosion of UNS S31803 and UNS N08825 in natural seawater. **Corrosion Science**, v. 67, p. 242–255, 2013.

MARTÍNEZ, P. A., HORNUS, E. C, RODRÍGUEZ, M. A., CARRANZA, R. M., REBAK, R. B., Crevice Corrosion Resistance of Super-Austenitic and Super-Duplex Stainless Steels in Chloride Solutions. **NACE International Corrosion Congress**, p. 15, 2015.

MUDALI, U. K.; DAYAL, R. K. Influence of nitrogen addition on the crevice corrosion resistance of nitrogen-bearing austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 1799–1803, 2000.

MUKHERJEE, S., JOSEPH, A., JHALA, G., SATYAPAL, M., KHANNA, A.S., RAYJADA, P., CHAUHAN, N., RAJA, V.S., Effect of Plasma Nitriding and Nitrocarburising Process on the Corrosion Resistance of Grade 2205 Duplex Stainless Steel. **International Conference on Plasma Surface Engineering**, n. December, p. 329–332, 2012.

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, n. SUPPL. 1, p. S295–S299, 2010.

NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Material Science and Technology**, v. 8, n. August, p. 685–700, 1992.

NÚÑEZ, Y., MAFRA, M., MORALES, R. E., BORGES, P. C., PINTAUDE, G., The effect of plasma nitriding on the synergism between wear and corrosion of SAF 2205 duplex stainless steel. **Industrial Lubrication and Tribology**, 2020.

NÚÑEZ, Y. E. **Resistência ao desgaste, corrosão e sinergia do aço duplex UNS S32205 com e sem nitretação a plasma em baixa temperatura**. 2018. 119f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

OLDFIELD, J. W.; SUTTON, W. H. Crevice Corrosion of Stainless Steels: I. A Mathematical Model. **British Corrosion Journal**, v. 13, n. 1, p. 13–22, 1978.

OLDFIELD, J. W.; SUTTON, W. H. Crevice Corrosion of Stainless Steels: II. Experimental Studies. **British Corrosion Journal**, v. 13, n. 3, p. 104–111, 1978.

PANOSSIAN, Z., PECEQUILO, C. V., ALMEIDA, N. L., PIMENTA, G. S. Performance Evaluation of Aisi 316L and Super Duplex Aisi F53 Stainless Steels Regarding Crevice Corrosion. **International Corrosion Congress**, v. 18, p. 1–17, 2011.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1.ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. 1–193p.

PANOSSIAN, Z.; VARGAS PECEQUILO, C. Revisando conceitos: corrosão em frestas - Parte 1. **Corrosão e Proteção**, v. 45, p. 20–28, 2013.

PANOSSIAN, Z.; VARGAS PECEQUILO, C. Revisando conceitos: corrosão em frestas - Parte 2. **Corrosão e Proteção**, v. 46, p. 20–28, 2013.

PEDRALI, P. C. **Nitretação à baixa temperatura assistida por plasma do aço inoxidável duplex UNS S32101: influência da deformação plástica**. 2012. 47f. Universidade Federal do Paraná, 2012.

PEREIRA NETO, J. O., DA SILVA, R. O., DA SILVA, E. H., MORETO, J. A., BANDEIRA, R. M., MANFRINATO, M. D., ROSSINO, L. S. Wear and Corrosion Study of Plasma Nitriding F53 Super duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1241–1252, 2016.

PICKERING, H. W. The significance of the local electrode potential within pits, crevices and cracks. **Corrosion Science**, v. 29, n. 2–3, p. 325–341, 1989.

PINEDO, C. E.; MAGNABOSCO, R. Mecanismos De Nitretação Sob Plasma Do Aço Inoxidável Martensítico Aisi 420 Nitretado a Alta E Baixa Temperatura. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 12, p. 257–264, 2015.

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, n. October, p. 839–843, 2013.

PINTAUDE, G., ROVANI, A. C., KLEIN, J. C., LAGOEIRO, L. E., LI, X., DONG, H. S. Wear and Corrosion Resistances of Active Screen Plasma-Nitrided Duplex Stainless Steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2019.

SANDVIK MATERIALS DATASHEET. **Sandvik SAF 2304: Tube and pipe, seamless Datasheet**. 2013. 1–17p.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. Metal/Environment Reactions. In: SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion**. 3.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994. cap. 1. p. 1–1424.

SONG, G. Transpassivation of Fe-Cr-Ni stainless steels. **Corrosion Science**, v. 47, n. 8, p. 1953–1987, 2005.

STOCKERT, L.; BÖHNI, H. Susceptibility to Crevice Corrosion and Metastable Pitting of Stainless Steels. **Materials Science Forum**, v. 44–45, p. 313–328, 1989.

SYRETT, B. C.; BEGUM, S. Corrosion, Crevice. **Materials Science and Materials Engineering**,

n. November 2015, p. 1–4, 2016.

TSCIPTSCHIN, 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.

VIEIRA LIMA, J. F. **Caracterização microestrutural, mecânica e tribológica do aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750) nitretado por plasma a baixa temperatura**. 2019. 118f. Arçat - Universidade Federal do Paraná, 2019.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas Em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. 1–166p.

YANG, W. J., ZHANG, M., ZHAO, Y. H., SHEN, M. L., LEI, H., XU, L., XIAO, J. Q., GONG, J., YU, B. H., SUN, C. Enhancement of mechanical property and corrosion resistance of 316 L stainless steels by low temperature arc plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 298, p. 64–72, 2016.

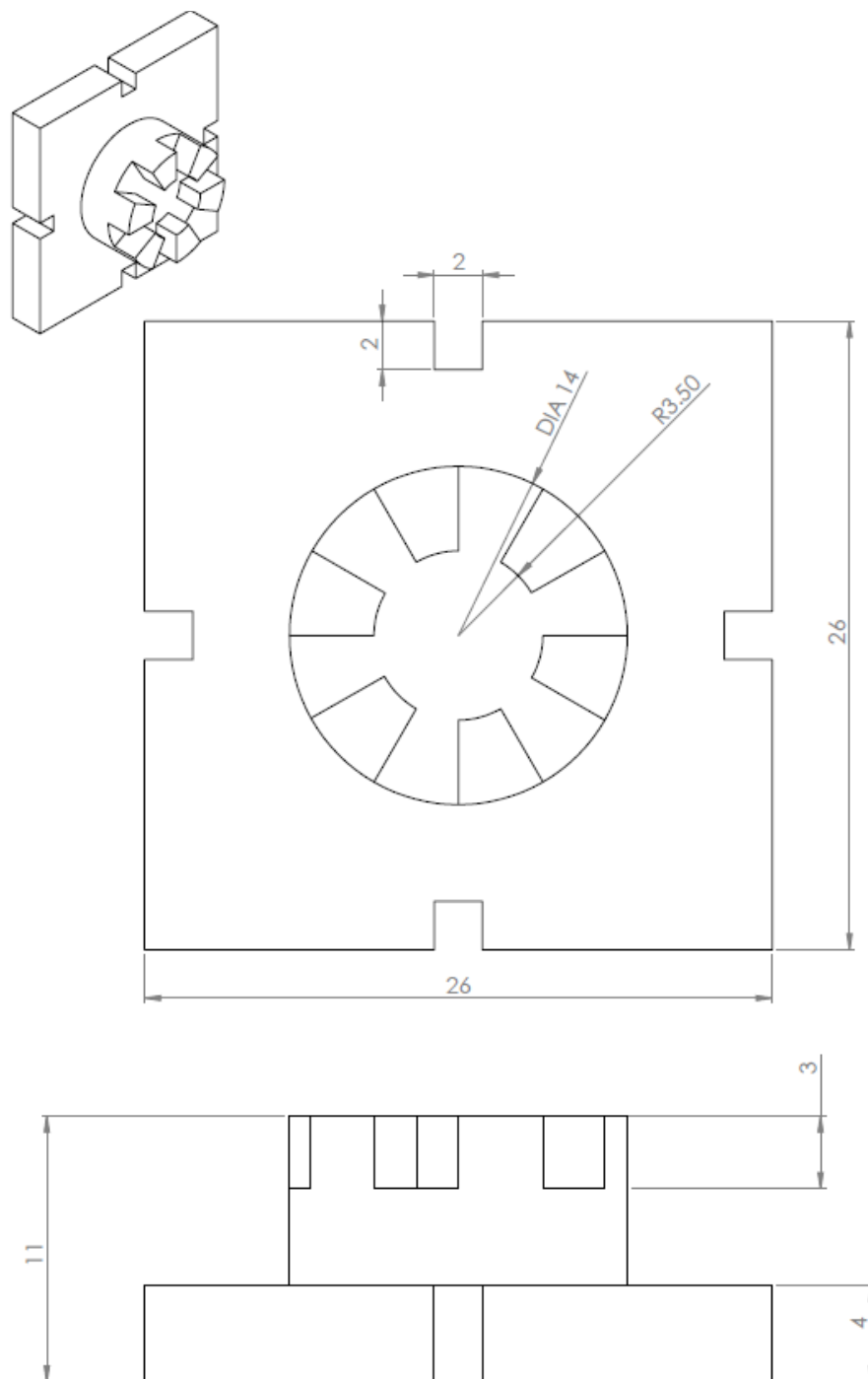
YANG, Y. Z.; JIANG, Y. M.; LI, J. In situ investigation of crevice corrosion on UNS S32101 duplex stainless steel in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 76, p. 163–169, 2013.

ZEUTHEN, A. W.; KAIN, R. M. Crevice Corrosion Testing of Austenitic Superaustenitic, Superferritic, and Superduplex Stainless Type Alloys in Seawater. In: KAIN, R. M.; YOUNG, W. T. **STP1300-EB Corrosion Testing in Natural Waters**. ASTM International, 1997. p. 91–108.

ZHANG, Z. L.; BELL, T. Structure and Corrosion Resistance of Plasma Nitrided Stainless Steel. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, p. 131–136, 1985.

APÊNDICE A – Desenho dos Formadores de Frestas

Figura A1. Desenho dos formadores de frestas, medidas em milímetros.



Fonte: Autoria Própria.