



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

ELISIANE MARIA BERTON

CORROSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA MARTENSITA DE
NITROGÊNIO FORMADA SOBRE O AÇO AISI 409 TRATADO PELO SHTPN

TESE

CURITIBA

2019

ELISIANE MARIA BERTON

**CORROSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA MARTENSITA DE
NITROGÊNIO FORMADA SOBRE O AÇO AISI 409 TRATADO PELO SHTPN**

Tese apresentada como requisito à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica e de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio Mafra

CURITIBA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Berton, Elisiane Maria

Corrosão e propriedades mecânicas da martensita de nitrogênio formada sobre o aço AISI 409 tratado pelo SHTPN [recurso eletrônico] / Elisiane Maria Berton.-- 2019.

1 arquivo texto (145 f.): PDF; 10,2 MB.

Modo de acesso: World Wide Web

Título extraído da tela de título (visualizado em 03 mar. 2020)

Texto em português, com resumo em inglês

Tese (Doutorado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2019

Bibliografia: f. 135-145.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Aço ferrítico. 3. Aço inoxidável martensítico. 4. Revenimento. 5. Nitruração. 6. Plasma (Gases ionizados). 7. Aço - Tratamento térmico. 8. Corrosão e anticorrosivos. I. Borges, Paulo César. II. Mafra, Marcio. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 23 – 620.1

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba

Bibliotecário: Adriano Lopes CRB-9/1429

TERMO DE APROVAÇÃO DE TESE Nº25

A Tese de Doutorado intitulada: **CORROSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA MARTENSITA DE NITROGÊNIO FORMADA SOBRE O AÇO AISI 409 TRATADO PELO SHTPN**, defendida em sessão pública pela Candidata **Elisiane Maria Berton**, no dia 12 de dezembro de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração: Engenharia 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. Haroldo de Araújo Ponte - UFPR

Prof. Dr. Carlos Augusto Henning Laurindo - PUC

Prof. Dr. Carlos da Silva Cruz - UTFPR

Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernadelli - UTFPR

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, ____ de _____ de 20__.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha família em especial a minha irmã Lilian Berton pela amizade e cumplicidade em todos os momentos da minha vida.

Ao Professor Dr. Paulo César Borges pela orientação, por toda ajuda, paciência e por estar sempre disposto a me receber e discutir sobre o projeto. Expresso minha grande estima a você Professor Paulo, por abrir as portas desta instituição e me incluir em seu grupo de pesquisa.

Ao Professor Dr. Márcio Mafra pela co-orientação e por todo o crescimento e aprendizado proporcionado no decorrer desta pesquisa.

Expresso também minha gratidão ao meu colega e amigo Carlos Eduardo Farias pelo incentivo, colaboração e pela constante disponibilidade em ajudar.

A Ana Heloísa dos Reis, Gustavo Frederico Landal Junior, Tiago Barsanulfo de Sousa Neri e Patrícia de Andrade, pela amizade e companheirismo nesta trajetória, obrigada por serem muito mais que uma família.

Aos Professores Drs. Haroldo de Araújo Ponte, Carlos Augusto Henning Laurindo, Carlos Cruz e Euclides Alexandre Bernardelli pelas importantes contribuições e por muito me honrarem com a sua participação na banca de avaliação final deste trabalho.

A todos os Professores dos Departamentos de Engenharia Mecânica, de Materiais e Química, pelo conhecimento compartilhado ao longo dos últimos anos, e pelas valiosas amizades conquistadas.

Agradeço também aos meus colegas do grupo de estudos de Corrosão, Pedro Victorio Caetano Abrantes de Quadros, Eduardo Steenbock Janeczko, Felipe Augusto de Aguiar Possoli e Amanda Pires Nogueira de Souza por todas as discussões, sugestões e pelo companheirismo que sempre demonstraram.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos concedida no qual permitiu a realização deste trabalho.

A Empresa Renault pelo fornecimento dos resultados dos testes de Espectrometria de Absorção Atômica.

A Empresa Artis Matriz pela doação das retíficas do material.

Ao Centro de Multiusuário para Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR pelo auxílio na realização das análises de Difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Professor Marcos Roberto Rodacoski pela disponibilização do Equipamento para realização das análises de Tensão Residual e pelos ensinamentos prestados.

A Bruna Corina Emanuely Schibicheski Kurelo pela ajuda com a realização das medidas de Nanoindentação realizadas no Laboratório Multiusuário da UEPG.

A DEUS, pelo dom da vida e por ter me dado uma ótima família e grandes amigos.

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

Elisiane Maria Berton
Curitiba, PR, Brasil
Dezembro de 2019

*“Estou entre aqueles que acham que a
ciência tem uma grande beleza”*

Marie Curie

RESUMO

BERTON, Elisiane Maria. **Corrosão e propriedades mecânicas da martensita de nitrogênio formada sobre o aço AISI 409 tratado pelo SHTPN**. 2019. 166 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Paraná, 2019.

Estudos comprovam que a formação de pite é altamente dependente da temperatura e da composição do meio, em especial da quantidade de íons halogênios como o cloreto. Materiais destinados a esses ambientes estão propícios a sofrer danos causados pela corrosão e a alterar suas características, levando a perdas nas suas propriedades mecânicas. Tratamentos de superfície vem sendo utilizados para melhorar o desempenho mecânico e a resistência à corrosão de diferentes ligas e metais através de mudanças estruturais ou da composição superficial dos materiais. Nesse contexto, destaca-se a introdução do nitrogênio em solução sólida em aços inoxidáveis com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. Este elemento reage na área anódica reduzindo o efeito da acidez, atua na estabilização da camada passiva e na redução da tendência à precipitação de nitretos. Dentre as pesquisas em estudo, encontra-se a utilização do processo SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*) que consiste primeiramente em um enriquecimento superficial de nitrogênio através da Nitretação por Plasma, seguido de um Tratamento Térmico de Solubilização, que tem por finalidade dissolver os nitretos formados e permitir a difusão do nitrogênio na matriz com posterior formação de uma camada rica em nitrogênio em solução sólida intersticial. No presente trabalho foi determinado o efeito do SHTPN, têmpera (1050 °C) e revenimento (250, 450 e 650 °C) no teor de nitrogênio, nas transformações microestruturais, na dureza e na resistência à corrosão por pite e intergranular para o aço inoxidável ferrítico AISI 409. A resistência à corrosão foi avaliada pela técnica de polarização cíclica em diferentes temperaturas em solução de NaCl 0,5 mol/L, e com modificação do meio eletrolítico (H₂SO₄ 0,5 mol/L + NaCl 0,2 mol/L). O grau de sensibilização foi avaliado após os revenimentos pela técnica de DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation*). Os perfis de dureza foram obtidos por medição de dureza Vickers e os valores de tensão residual pela técnica do furo-cego. A microestrutura foi avaliada por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrometria de Dispersão por Comprimento de Onda e Difração de Raios X. Os resultados indicam que o SHTPN promoveu a formação de uma camada martensítica rica em nitrogênio na superfície do aço ferrítico AISI 409. Esta camada apresentou dureza próxima a 600 HV_{0,05} com mais de 750 µm de profundidade. O tratamento de têmpera após SHTPN refinou a microestrutura e melhorou a homogeneidade da liga devido a melhor distribuição do nitrogênio na camada. Revenimentos realizados em temperaturas maiores (450 e 650 °C) ocasionaram redução da resistência à corrosão e indícios de corrosão intergranular nos contornos de grão da austenita prévia, sendo que, quanto maior a temperatura de revenido, maior foi a sensibilização, devido à formação de precipitados ricos em cromo nos contornos de grãos. O melhor desempenho nos testes de corrosão, caracterizado pelo aumento do potencial de nucleação de pite bem como do potencial de corrosão, foram obtidos para as amostras tratadas por SHTPN seguido de têmpera e revenido a 250 °C, mesmo com a variação da temperatura ou do meio eletrolítico. Esses resultados confirmam que a adição de nitrogênio em solução sólida pelo processo SHTPN resulta em melhorias nas propriedades de superfície do aço AISI 409.

Palavras-chaves: SHTPN. Aços com Alto Nitrogênio. Martensita de Nitrogênio. Resistência à Corrosão. Temperatura.

ABSTRACT

BERTON, Elisiane Maria. **Corrosion and mechanical properties of nitrogen martensitic formed on AISI 409 steel treated by SHTPN**. 2019, 166 p. Dissertation (Doctor in engineering) – Mechanical and Materials Engineering Department, Federal Technology University. Paraná, 2019.

Studies show that pitting is highly dependent on temperature and of the medium, especially the amount of halogen ions such as chloride. Materials intended for these environments are prone to corrosion damage and change in characteristics, reducing its mechanical properties. Surface engineering treatments have been applied to improve mechanical and electrochemical properties in different classes of stainless steels through structural and composition changes of surfaces of materials. In this context, the introduction of nitrogen in solid solution in stainless steels increases the mechanical properties and corrosion resistance. This element reacts in the anodic area, reducing the effect of acidity, besides acting in the reduction of the nitride precipitation tendency and the passive layer stabilization. Among the researches under study is the use of the SHTPN (Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding) process, that consists of applying solution treatment to a previously plasma nitrided surface, promoting the dissolution of nitrides and allow the diffusion of nitrogen in the matrix with subsequent formation of a nitrogen-rich layer, in which nitrogen is in solid solution. In this study, it is presented an evaluation of the effects of SHTPN, quenching (1050 °C) and tempering (at 250, 450 e 650 °C) processes on the nitrogen concentration, microstructure, hardness and corrosion resistance of the nitrided layer, in samples previously treated by SHTPN in the AISI 409 ferritic stainless steel. Corrosion resistance was assessed by means of cyclic potentiodynamic polarization tests carried out in NaCl 0.5 mol/L at different temperatures and with electrolyte medium modification (H₂SO₄ 0.5 mol/L + NaCl 0.2 mol/L), according to ASTM G150. The degree of sensitization was evaluated after tempering by technique of Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (DL-EPR). Optical and scanning electron microscopy, wavelength dispersive spectroscopy and X-ray diffraction were applied to microstructural and phase characterization. Superficial hardening was evaluated by Vickers microhardness tests and the residual stress values by the hole drilling technique. The results indicate obtention of a high-nitrogen martensitic layer on the surface of the AISI 409 ferritic steel. This layer presented hardness close to 600 HV_{0.05} with more than 750 µm depth. Results show that quenching of SHTPN samples promoted and extension of the nitrided layer, refinement of the microstructure and improved the homogeneity of the alloy due the better distribution of nitrogen in the layer. Tempering at higher temperatures (450 and 650 °C) showed reduction in corrosion resistance and evidence of intergranular corrosion in the previous austenite grain boundaries, the higher tempering temperatures favored the sensitization due to the formation of Chromium-rich precipitates on grain boundaries. The process with quenching and tempering at 250 °C led to increasing both hardness as well as pitting and corrosion potentials, even with electrolyte medium or temperature variation. These results confirmed that nitrogen in solid solution increases the surface properties in the AISI 409 stainless steel.

Keywords: SHTPN. High Nitrogen Steel. Nitrogen Martensitic. Corrosion Resistance. Temperature.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Influência do nitrogênio nas propriedades mecânicas no aço inoxidável austenítico AISI 304, sendo $R_{p0,2}$ tensão de escoamento a 0,2 % de deformação, R_m resistência máxima e A é alongamento.	28
Figura 2 – Curvas de Coffin-Manson para o aço inoxidável 316L com diversos teores de nitrogênio, sendo que N está relacionado ao número de ciclos para iniciação da trinca e $\Delta\epsilon$ refere-se à amplitude das deformações atuantes no ponto crítico da peça.	29
Figura 3 – a) Efeito do teor de nitrogênio na dureza do aço austenítico UNS S30403 e do aço dúplex UNS S31803. b) Variação da resistência mecânica do aço inoxidável austenítico em função do teor de nitrogênio.	30
Figura 4 – Diagrama de Schaeffler, indicando a composição com base nos elementos de liga. Sendo que A é Austenita, M representa Martensita e F indica Ferrita.	31
Figura 5 – Mecanismo da corrosão por pite de um metal genérico (M) exposto a uma solução aerada de $NaCl$	35
Figura 6 – a) Solubilidade de oxigênio em água do mar. b) Solubilidade de oxigênio em água doce.	40
Figura 7 – Ilustração esquemática de precipitações de carbonetos ricos em cromo em aços inoxidáveis aquecidos na faixa de temperatura de sensitização.	41
Figura 8 – Efeito da difusão do cromo na microestrutura de um aço inoxidável.	42
Figura 9 – Curva do potencial de circuito aberto obtida para o aço AISI 409 em meio de $NaCl$ 0,5 mol/L, sendo que NHE representa os valores convertidos para potencial padrão de hidrogênio.	45
Figura 10 – Representação do gráfico de polarização cíclica para metais passiváveis com películas protetoras instáveis.	46
Figura 11 – Curvas de polarização potenciodinâmica do aço DSS 2205 em solução de $NaCl$ 1 mol/L para diferentes temperaturas de ensaio.	49
Figura 12 – Potencial de ruptura vs. temperatura para os aços DSS 2205 e 20Cr-28Ni obtidas a partir da polarização potenciodinâmica.	50
Figura 13 – Curva esquemática do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR). A curva indicada pelo número 1 refere-se a varredura no sentido anódico, e a curva indicada pelo numero 2 representa a varredura no sentido catódico.	52
Figura 14 – Corte do diagrama de Schaeffler, mostrando a alteração da microestrutura com a variação da concentração de nitrogênio na superfície.	59
Figura 15 – Diagrama esquemático da difusão de átomos de nitrogênio na camada ferrítica.	60
Figura 16 – Efeito da temperatura de austenitização na dureza de aços inoxidáveis martensíticos AISI 403, 410 e 416 forjados.	63
Figura 17 – Efeito da temperatura de revenido (1h) nas propriedades do aço AISI 420 (0,22% C). Teste de corrosão do aço inoxidável martensítico em solução 3% $NaCl$ a 20 °C.	65
Figura 18 – Precipitados formados após o revenimento para: Linhas sólidas: ligas que apresentam 0.21% C - 13.2% Cr - 0.024% N; Linhas tracejadas: Ligas que possuem 0.18% C - 0.68% Mn - 0.31% Si - 0.18% Ni - 11.7% Cr - 0.49% MO - 0.01% Al - 0.38% V - 0.20% Nb - 0.033% N.	67

Figura 19 – Efeito do revenimento na taxa de corrosão em relação ao tempo e temperatura para o aço martensítico ABNT 420 (resfriado em água, 980 °C) em HNO ₃ 10% a 20 °C.....	67
Figura 20 – Efeito da temperatura nos potenciais de pite (E_{b100}) de A1, A2, e aços A3 na solução de NaCl 3,5%: (a) aço A1; b) aço A2; c) aço A3.....	69
Figura 21 – Potencial de corrosão por pite dos aços UNS S41000 e S41008 nitretados por HTGN.....	70
Figura 22 – Curvas de polarização potenciodinâmica do aço DSS 2205 solubilizadas a: (a) 1050, (b) 1150, (c) 1250, em solução de NaCl 3,5% wt. em diferentes temperaturas de ensaio.	71
Figura 23 – Diagrama de Schaeffler, mostrando o ponto no qual se encontra o aço AISI 409 no estado de fornecimento e a possibilidade de obtenção de martensita após o SHTPN.....	73
Figura 24 – Fluxograma do procedimento experimental.....	75
Figura 25 – Representação esquemática do reator de Plasma.	77
Figura 26 – Sistema “tipo árvore” fabricado para posicionar as amostras dentro do reator de plasma.....	79
Figura 27 – Ciclo térmico do tratamento de SHTPN.	81
Figura 28 – Célula eletroquímica desenvolvida para os ensaios de corrosão.	83
Figura 29 – Curvas de carregamento e descarregamento, obtidas pela carga aplicada em função da profundidade de penetração, para uma amostra do aço AISI 409 tratado por NS-T-R2.	89
Figura 30 – Micrografia e perfil de dureza Vickers do aço inoxidável AISI 409: a) sem tratamento, b) após nitretação por plasma, c) após SHTPN (1100 °C/1 hora), d) após o processo SHTPN seguido de têmpera (1050 °C/30 minutos (Ataque: Villela).....	93
Figura 31 – Perfil de nitrogênio obtido por WDS para as amostras tratadas por SHTPN (NS) e após SHTPN seguido de têmpera na temperatura de 1050°C (NS-T).....	96
Figura 32 – Micrografia e perfil de dureza Vickers obtido em diferentes profundidades (μm) para as amostras tratadas por SHTPN seguido de têmpera e com revenido a revenido a 250 °C (NS-T-R2), revenido a 450 °C (NS-T-R4), revenido a 650 °C (NS-T-R6). (Ataque: Vilella).98	98
Figura 33 – Difractograma de raios X do aço AISI 409 para as amostras: a) sem tratamento, nitretadas por plasma (N), tratadas por SHTPN (NS), SHTPN seguido de têmpera a 1050 \pm 10 °C (NS-T), SHTPN com têmpera e revenido a 250 \pm 10 °C (NS-T-R2) SHTPN com têmpera e revenido a 450 \pm 10 °C (NS-T-R4), SHTPN com têmpera e revenido a 650 \pm 10°C (NS-T-R6).	101
Figura 34 – Análise de EDX para a amostra tratada por SHTPN: a) mapeamento da camada martensítica indicando que os pontos maiores com coloração verde são precipitados de TiN, ampliação de 500 vezes. b) Elementos identificados nos pontos 1 e 2 sugerem ser precipitados de TiN.....	103
Figura 35 – Perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço AISI 409 tratadas por SHTPN (NS), após têmpera (NS-T), SHTPN seguido de têmpera e revenido a 250 \pm 10 °C (NS-T-R2) SHTPN com têmpera e revenido a 450 \pm 10 °C (NS-T-R4), SHTPN seguido de têmpera e revenido a 650 \pm 10°C (NS-T-R6).....	104
Figura 36 – Tensões máximas ($S_{\text{máx}}$) e mínimas (S_{min}) para as amostras sem tratamento e após SHTPN com têmpera a 1050°C (NS-T), SHTPN com têmpera e revenido a 250°C (NS-	

T-R2), SHTPN com têmpera e revenido a 450°C (NS-T-R4), SHTPN com têmpera e revenido a 650°C (NS-T-R6).....	106
Figura 37 – Curvas de polarização cíclicas para a amostra sem tratamento comparada com as condições N (nitretada), NS (solubilizada), NS-T (temperada) e após os revenimentos a 250, 450 e 650 °C (NS-T-R2, NS-T-R4 e NS-T-R6 respectivamente) obtidas em solução de NaCl 0,5 mol/L para diferentes temperaturas.	110
Figura 38 – Potencial de ruptura vs. Temperatura para a amostra sem tratamento comparada com as condições N, NS, NS-T, NS-T-R2, NS-T-R4 e NS-T-R6.....	116
Figura 39 – Comparação dos potenciais de nucleação de pite com o aumento da temperatura para todas as amostras em estudo.	117
Figura 40 – Morfologia da superfície das amostras sem tratamento, obtidas por MEV, após o ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L em diferentes temperaturas (0, 10, 20, 30, 40 e 50 °C).....	118
Figura 41 – Morfologia da superfície das amostras nitretadas (N), obtidas por MEV, após o ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L nas temperaturas de 0, 10, 20, 40 e 50 °C.	120
Figura 42 – Morfologia da superfície das amostras NS, obtidas por MEV, após o ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L nas temperaturas de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 °C.....	121
Figura 43 – Morfologia da superfície das amostras temperadas (condição NS-T), obtidas por MEV, após o ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L em diferentes temperaturas.....	123
Figura 44 – Morfologia da superfície para as amostras NS-T-R2, obtidas por MEV, após o ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L nas temperaturas de 0, 10, 20, 30 e 40 °C.	124
Figura 45 – Morfologia da superfície das amostras NS-T-R4, obtidas por MEV, após o ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L realizados nas temperaturas de 0, 10, 20, 30 e 40 °C.	126
Figura 46 – Morfologia da superfície da amostra NS-T-R6, obtidas por MEV, após o ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L nas temperaturas de 0, 10, 40 e 50 °C.	127
Figura 47 – Curvas de polarização cíclica para as amostras sem tratamento, nitretadas, após SHTPN e têmpera em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L + NaCl 0,2 mol/L.	129
Figura 48 – a) Curvas de polarização cíclica obtidas em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L + NaCl 0,2 mol/L para as amostras temperadas em 250 °C, 450 °C e 650 °C.	132
Figura 49 – Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras após os testes eletroquímicos em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L + NaCl 0,2 mol/L, mostrando a ocorrência de pites a) sem tratamento, b) N, c) NS, d) NS-T, e) NS-T-R-2, f) NS-T-R4, g) NS-T-R6.....	135
Figura 50 – Gráfico da corrente pelo potencial obtido pelos testes de DL-EPR em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L.	138
Figura 51 – Gráfico da corrente pelo potencial obtido pelos testes de DL-EPR em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L.	139

Figura 52 – Comparação do grau de sensitização obtido com base nos dados da corrente e da carga para as amostras revenidas a 250, 450 e 650 °C em relação a amostra sem tratamento.	141
Figura 53 – Micrografias obtidas por microscopia óptica e MEV (nas ampliações de 1000X e 3000X) do aço inoxidável ferrítico AISI 409 após ensaio de corrosão das condições: a) sem tratamento, b) NS-T-R2, c) NS-T-R4, d) NS-T-R6.....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química (% em peso) do aço inoxidável ferrítico AISI 409.	74
Tabela 2 – Parâmetros utilizados para o tratamento de limpeza da superfície e de nitretação por plasma.	79
Tabela 03 – Composição química obtida por EDS dos precipitados formados.	103
Tabela 04 – Valores do módulo de elasticidade obtidos na carga máxima aplicada para as amostras em estudo por análise de nanodureza.	105
Tabela 05 – Valores otidos para a tensão de escoamento para as amostras tratadas por SHTPN, têmpera e revenido.	108
Tabela 06 – Potencial de Corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_p) e densidade de corrente da região passiva (i_{pass}).	112
Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos do aço AISI 409 tratado por SHTPN, temperado em 1050 °C e revenido a 250 °C, 450 °C e 650 °C em meio H_2SO_4 0,5 mol/L + NaCl 0,2 mol/L.	130
Tabela 8 – Valores do cálculo do grau de sensitização.	140
Tabela 9 – Classificação do grau de sensitização de acordo com $\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right)$ GBA para as amostras em estudo.	142
Tabela 10 – Fases identificadas para as amostras via difração de Raios X.	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AISI – *American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano de Ferro e Aço)
- ASM – *American Society of Materials* (Sociedade Americana de Materiais)
- ASTM – *American Society of Testing Materials* (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
- CCC – Estrutura Cúbica de Corpo Centrado
- CFC – Estrutura Cúbica de Face Centrada
- DDP – Diferença de Potencial Elétrico
- DRX – Difração de Raios X
- DOS – *Degree of Sensitization*
- EDS – *Energy Dispersive Spectrometry* (Espectrometria de Dispersão por Energia)
- E_r – Potencial de Repassivação
- E_p – Potencial de Início de Nucleação de Pite
- E_{pp} – Potencial de Flade
- E_{corr} – Potencial de Corrosão
- EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio
- HV – *Vickers Hardness* (Dureza Escala Vickers)
- HRC – *Rockwell C Hardness* (Dureza Rockwell na Escala C)
- HTGN – *High Temperature e Gas Nitriding* (Nitretação Gasosa em Alta Temperatura)
- i – Densidade de Corrente
- I – Corrente
- MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
- M_s – Temperatura de Início da Transformação Martensítica
- OCP – Potencial de Circuito Aberto
- PIII – *Plasma Immersion Ion Implantation* (Implantação Iônica por Imersão em Plasma)
- PREN – *Pitting Resistance Equivalent Number* (Índice de Pite)
- SCCM – *Standard Cubic Centimeter per Minute* (Centímetro Cúbico por Minuto)
- SHTPN – *Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding* (Tratamento Térmico de Solubilização após Nitretação por Plasma)
- TCC – Tetragonal de Corpo Centrado
- T_{off} – Tempo de Pulso Desligado da Fonte
- T_{on} – Tempo de Pulso Ligado da Fonte
- WDS – *Wavelength Dispersive Spectrometry* (Espectrometria de Dispersão por Comprimento de Onda).

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Fase alfa do ferro– Ferrita

α' – Fase alfa linha do ferro– Martensita

γ – Fase gama do ferro – Austenita

ε – Nitreto de ferro (Fe_{2-3}N)

γ' – Nitreto de ferro (Fe_4N)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	OBJETIVOS	23
2.1.	OBJETIVO GERAL	23
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
3.1.	OS AÇOS INOXIDÁVEIS.....	24
3.1.1.	EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA.....	26
3.2.	CORROSÃO	32
3.2.1.	CORROSÃO POR PITE	33
3.2.1.1.	EFEITO DA TEMPERATURA NO PITE.....	37
3.2.1.2.	FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO CORROSIVO	38
3.2.2.	CORROSÃO INTERGRANULAR	41
3.2.3.	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	43
3.3.	INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE PARA A CORROSÃO.....	53
3.3.1.	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS.....	54
3.3.1.1.	SHTPN.....	56
3.3.1.1.1.	NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	56
3.3.1.1.2.	TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO	58
3.4.	INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	61
3.4.1.	VARIÁVEIS DO PROCESSO DE TÊMPERA.....	61
3.4.2.	EFEITO DO REVENIMENTO	64
3.5.	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE ENSAIO PARA MATERIAIS NITRETADOS.....	68
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	73
4.1.	ESCOLHA DO MATERIAL.....	73
4.2.	SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL.....	74
4.2.1.	METAL BASE: Preparação das amostras.....	76
4.2.2.	PROCESSAMENTO: Tratamentos Térmicos e Termoquímicos.....	76
4.2.2.1.	SHTPN.....	76
4.2.2.2.	Tratamento Térmico de Têmpera	81

4.2.2.3.	Tratamento Térmico de Revenimento	82
4.2.3.	CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	82
4.2.3.1.	Célula Eletroquímica	82
4.2.3.2.	Testes Eletroquímicos de Polarização Potenciodinâmica Cíclica com Variação da Temperatura	84
4.2.3.3.	Testes Eletroquímicos de Polarização Potenciodinâmica Cíclica com Alteração do Meio Elérolítico.....	84
4.2.3.4.	Testes Eletroquímicos de Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo para Corrosão Intergranular.....	85
4.2.4.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS.....	86
4.2.4.1.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E SUPERFICIAL	87
4.2.4.1.1.	Microscopia Óptica.....	87
4.2.4.1.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	87
4.2.4.1.3.	Difração de Raios X (DRX)	87
4.2.4.1.4.	Espectrometria de Dispersão por Comprimento de Onda (WDS).....	88
4.2.4.2.	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	88
4.2.4.2.1.	Módulo de Elasticidade por Nanoindentação	88
4.2.4.2.2.	Tensão Residual.....	89
4.2.4.2.3.	Dureza Vickers	91
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	92
5.1.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA	92
5.1.1.	MICROGRAFIAS E DUREZA	92
5.1.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	100
5.1.3.	MÓDULO DE ELASTICIDADE E TENSÃO RESIDUAL.....	104
5.2.	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	109
5.2.1.	EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NO POTÊNCIAL DE PITE.....	109
5.2.1.1.	Análises microestruturais após os ensaios de corrosão	118
5.2.2.	EFEITO DA VARIAÇÃO DO MEIO ELÉTROLÍTICO NO POTÊNCIAL DE PITE	129
5.2.2.1.	Análises microestruturais após os ensaios de corrosão	133
5.2.3.	ANÁLISE DA CORROSÃO INTERGRANULAR APÓS OS REVENIMENTOS	138
5.2.3.1.	Análises microestruturais após os ensaios de DL-EPR	142

6.	CONCLUSÕES.....	146
7.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	149
8.	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	150
8.1.	Artigos Publicados em Revistas e Eventos	150
8.2.	Artigos em Fase de Finalização/Correção	151
	ANEXOS.....	152
	REFERÊNCIAS.....	153

1. INTRODUÇÃO

As falhas causadas pelos processos corrosivos têm relação direta com a superfície do material (composição, rugosidade, estrutura cristalina) e são influenciadas, principalmente, pelo meio no qual o material se encontra. Desta forma, uma das maneiras de melhorar o desempenho (mecânico e eletroquímico) e estender a aplicabilidade dos materiais metálicos, consiste em modificar as propriedades superficiais por meio de tratamentos de superfície (Liang, 2003; Li e Bell, 2006; Asgari, 2011; Cardoso *et al*, 2016).

Contudo, esses tratamentos quando empregados em aços inoxidáveis podem apresentar aplicações limitadas quando se trata de aliar alta resistência mecânica e ao desgaste com resistência à corrosão. Isso ocorre, pois, muitas vezes o ganho de dureza em aços inoxidáveis está associado à precipitação de compostos de cromo (geralmente carbeto e nitreto), que reduzem a concentração deste elemento na matriz, com consequente perda da resistência à corrosão, tal como ocorre em processos de cementação e de nitretação (Liang, 2003; Liang *et al.*, 2006).

Nestes tratamentos, os aços têm a sua resistência à corrosão reduzida quando expostos a agentes corrosivos e meios agressivos, acarretando prejuízos e altos custos na manutenção das peças corroídas (Martins, 2012; Sabouri e Hoseiny, 2017). Dentre as formas de corrosão existentes, uma das mais agressivas para os aços inoxidáveis é a corrosão localizada por pite, que ocorre pela exposição do metal a meios que contenham íons cloretos, como por exemplo, ambientes marinhos (Sabouri e Hoseiny, 2017). Além disso, estudos mostram que essa forma de corrosão pode se intensificar com o aumento da temperatura, podendo favorecer a corrosão intergranular (Garcia *et al.*, 2016).

Fatores que facilitem o processo corrosivo são preocupantes em diversos setores industriais, visto que os aços inoxidáveis possuem uma ampla gama de aplicações, impulsionados pela demanda nas indústrias petrolíferas, químicas, nucleares, alimentícias, automobilísticas e aeronáuticas (Liang 2003; Li e Bell 2006; Asgari, 2011; Cardoso *et al.* 2016).

Para superar essa limitação, alguns estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento de tratamentos que possam ser aplicados à esta classe de materiais, a fim de obter melhorias nas propriedades mecânicas e maior resistência à ação dos meios corrosivos quando comparado aos aços carbonos, evitando também a necessidade de utilizar ligas de elevado custo, como as de titânio, ou metais nobres (ouro, prata) que são relativamente caros, acarretando assim melhor custo-benefício.

Uma das modificações na produção de aços inoxidáveis envolve a introdução de elementos de liga adicionais, como o nitrogênio, o que tem sido destacado como método promissor para garantir o aumento da resistência à corrosão. De acordo com McCafferty (1997), Zhu e Lei (2000), Bayoumi *et al.* (2005), Poonguzhali *et al.* (2013) o nitrogênio reage com os íons H^+ na solução formando íons amônio (NH_4^+), que elevam o pH local e minimizam o efeito da acidez no interior do pite, reduzindo assim, a cinética de dissolução da superfície metálica. Dessa forma é observado que a adição de nitrogênio retarda o ataque corrosivo, auxiliando no processo de repassivação do pite.

A adição de nitrogênio reduz a tendência à precipitação de cromo, aumentando a estabilidade da camada passiva, e ainda apresenta maior tendência à formação de solução sólida intersticial do que o carbono (Simmons, 1996; Gavriljuk *et al.*, 1999; Zhu e Lei, 2000; Lim *et al.* 2001; Baba *et al.*, 2002; Garzón & Tschiptschin, 2005; Poonguzhali *et al.*, 2013). De acordo com Nakajima *et al.* (2014), o nitrogênio também é um forte estabilizador da fase gama (γ). Em teores elevados este elemento permite a estabilização da austenita, mesmo em aços com baixo teor de níquel e/ou manganês.

Além disso, aços enriquecidos com nitrogênio tornam-se mais resistentes ao desgaste e à fadiga (Speidel, 2006; Vogt, 2001), devido principalmente ao aumento da dureza superficial após a nitretação, o que resulta em uma capacidade de carga elevada, podendo resistir melhor às deformações plásticas (Simmons, 1996).

Existem vários processos para adicionar nitrogênio à superfície dos materiais, entre eles encontram-se os tratamentos de nitretação líquida, gasosa e a plasma. Geralmente, a nitretação a plasma resulta em um aumento na dureza da superfície (> 900 HV), porém quando realizada em temperaturas superiores a $400^\circ C$ compromete a resistência à corrosão, devido principalmente à precipitação de compostos de cromo. Os nitretos formam zonas empobrecidas em cromo que levam à sensitização e dificultam a repassivação do material, como mostrado por Li e Bell, 2006; Dong *et al.*, 2006; Asgari *et al.*, 2011, Scheuer *et al.*, 2012; Taji e Moayed, 2015; Cardoso *et al.*, 2016.

Uma alternativa para evitar a formação de nitretos é a nitretação por plasma a baixa temperatura (Kim *et al.*, 2003; Dong *et al.*, 2006; Xi *et al.*, 2008; Scheuer *et al.*, 2012; Cardoso *et al.*, 2016), que embora resulte em durezas da ordem de 1200 HV e boa resistência à corrosão, forma camadas relativamente finas (até $20 \mu m$) mesmo em tempos superiores a 8 horas. Outro processo, como o HTGN (*High Temperature Gas Nitriding*), que promove camadas espessas ($> 600 \mu m$), com dureza maior que o núcleo, alta resistência mecânica e

resistência química, apresenta como dificuldade os elevados tempos de processamento, da ordem de 6 a 24 horas (Garzón e Tschiptschin, 2005).

Os tratamentos de nitretação à plasma podem ainda ser aliados a tratamentos térmicos, como é o caso do Tratamento Térmico de Solubilização após Nitretação por Plasma (SHTPN - *Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*). Esse processo vem sendo desenvolvido pelo Grupo de Materiais Tribologia e Superfícies (GrMaTS) da UTFPR. O SHTPN consiste no enriquecimento superficial com nitrogênio, sob atmosfera gasosa rica em N₂, por meio do tratamento termoquímico de nitretação por plasma, seguido de um tratamento térmico de solubilização, que tem por vantagem difundir o nitrogênio para a matriz do material, permitindo, assim, obter simultaneamente camadas endurecidas com espessura superior a 600 µm e dureza > 550 HV em tempos de processos relativamente curtos (3 horas). Podendo ainda, recuperar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis nitretados visto que o tratamento de solubilização dissolve os nitretos formados mantendo-os em solução sólida intersticial.

Portanto, a combinação dos processos de nitretação e solubilização propostos pelo processo SHTPN, torna-se uma alternativa para aumentar simultaneamente a dureza e a resistência à corrosão, além de apresentar resultados relevantes em diferentes classes de aços, desde aços endurecidos por precipitação (Borges e Rocha, 2011), aços inoxidáveis austeníticos (Reis *et al.*, 2011) até ferríticos (Berton *et al.*, 2017).

Dependendo da microestrutura inicial e do teor de nitrogênio inserido no material pelo processo SHTPN, pode-se estabilizar a austenita em aços inoxidáveis ferríticos e permitir a formação de martensita na superfície destes durante o resfriamento (Borges e Rocha, 2011; Reis *et al.*, 2011 e Berton *et al.*, 2017).

Adicionando a este processo tratamentos térmicos como têmpera e revenimento, pode-se ainda propiciar outras modificações estruturais no material, promovendo melhorias nas propriedades mecânicas e tribológicas e mesmo assim manter a resistência à corrosão.

O tratamento de têmpera influencia na dureza e tornam os aços mais resistentes à corrosão, uma vez que interferem na quantidade, homogeneização, composição e distribuição dos carbonetos e/ou nitretos formados, assim como, pode modificar o tamanho do grão da austenita e a morfologia da microestrutura final, como relatado por Puskar *et al.*, 2009; Barlow e Du Toit, 2012; Zhu *et al.*, 2015, Lu *et al.*, 2015; Bush *et al.*, 2016; Bojack *et al.*, 2016.

Já o processo de revenimento pode recuperar significativamente a tenacidade e a ductilidade (Scheuer, 2012; Totten, 2007), ou aumentar a dureza devido à precipitação dos

nitretos/carbonetos no aço (Bush *et al.*, 2016), assim como, melhorar a resistência ao impacto e reduzir o nível de tensões da martensita (Nekouei *et al.*, 2015). Sendo assim, investigar a variação da temperatura de têmpera e revenimento é relevante para entender as propriedades mecânicas e eletroquímicas de aços inoxidáveis tratados por este conjunto específico de tratamentos.

Apesar dos aços inoxidáveis ferríticos apresentarem boa resistência à corrosão por pite em ambientes contaminados por cloretos, a estrutura cúbica de corpo centrado com pouca solubilidade para átomos intersticiais (como carbono e nitrogênio) faz com que estes aços exibam baixa dureza (Sousa *et al.*, 2012). Por outro lado, o desafio tecnológico no desenvolvimento de materiais com superfícies com bom desempenho quanto à corrosão e ao desgaste, justificam a aplicação do SHTPN em aços inoxidáveis ferríticos, visando agregar maior valor, garantir maior durabilidade e aumentar seu campo de aplicações.

Mesmo com a disponibilidade de muitos trabalhos científicos sobre desempenho quanto à corrosão de aços inoxidáveis, efeito de tratamentos térmicos de têmpera e revenido e desgaste em diversas condições de processamento como: nitretação a plasma, líquida ou, gasosa; poucos trabalhos abordam o desempenho de aços enriquecidos com nitrogênio por meio do SHTPN. Em especial não foi encontrado nenhum trabalho referente a variações do meio ou mesmo o efeito da temperatura do eletrólito na resistência a corrosão para martensita de nitrogênio. Assim como, o aprofundamento no estudo deste processo permite corroborar para uma melhor verificação das propriedades dessa martensita de nitrogênio formada, podendo incluir o processo SHTPN como uma excelente técnica para aplicações no setor produtivo.

2. OBJETIVOS

Os objetivos que compreendem o desenvolvimento desta pesquisa podem ser subdivididos em objetivos geral e específicos.

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito do processo SHTPN e dos tratamentos térmicos de têmpera e revenido nas propriedades mecânicas de superfície e na resistência à corrosão localizada da camada martensítica de nitrogênio obtida no aço inoxidável ferrítico AISI 409 após SHTPN.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obter uma camada martensítica de nitrogênio na superfície do aço inoxidável ferrítico AISI 409 por meio do processo SHTPN;

Analisar a microestrutura, dureza, fases formadas, perfil de concentração, módulo de elasticidade e tensão residual do material, visando correlacionar os resultados obtidos com as transformações ocorridas após SHTPN, têmpera e revenido;

Avaliar o efeito dos tratamentos de SHTPN, têmpera e revenido no desempenho do material em relação a resistência à corrosão localizada (por pite e intergranular) em diferentes temperaturas e com modificação do meio eletrolítico;

Avaliar o efeito do nitrogênio na resistência à corrosão em relação aos diferentes tratamentos aplicados no aço AISI 409;

Determinar a condição na qual através do processo SHTPN pode-se obter um aumento da dureza superficial sem prejuízo na resistência à corrosão.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta revisão serão apresentados os principais conceitos referentes aos aços inoxidáveis, à corrosão em aços inoxidáveis, a influência dos parâmetros que afetam a resistência à corrosão e algumas técnicas eletroquímicas utilizadas para caracterizar o processo corrosivo. Também será abordado a influência dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento e os processos de introdução de nitrogênio, empregados para aumentar a dureza e a resistência à corrosão desta classe de aços.

3.1. OS AÇOS INOXIDÁVEIS

A adição de elementos de liga aos aços permite formar um amplo conjunto de materiais, entre eles, os aços inoxidáveis (Chiaverini, 1988; Kim *et al.*, 2010), que contém teores mínimos de 10,5 % em peso de cromo em sua composição. Este elemento em contato com o oxigênio do ar é responsável pela formação de uma fina camada de óxido na superfície do material, conhecida como camada passiva. Esta apresenta características de ser contínua, estável, muito aderente, auto-regenerativa e densa em uma grande variedade de meios (Sedriks, 1996). Também protege o aço da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos com presença de íons halogênios ou orgânicos), pois atua como uma barreira física entre o material metálico e o meio externo, conferindo ao aço inoxidável grande resistência à corrosão (Panossian, 1993; ASM, 1994).

Em função da natureza do ferro (alotropia) e dos elementos de liga adicionados, os aços inoxidáveis podem apresentar diferentes arranjos cristalinos mesmo em temperatura ambiente. Dependendo da quantidade e natureza dos elementos adicionados podem ser estabilizadas as fases ferrita com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (elementos alfa-gênicos) ou a austenita cúbica de face centrada (CFC) (elementos gama-gênicos), podendo também resultar na modificação das faixas de temperaturas dos campos de estabilidade das fases.

Os elementos de liga também afetam os tratamentos térmicos destes aços podendo obter microestrutura martensítica com estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) com mais facilidade do que para aços carbono convencionais.

Sendo assim, os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com sua microestrutura e composição química, os quais estão relacionados com suas propriedades

mecânicas e químicas. Estes aços são divididos em cinco famílias: Austeníticos (série 200 e 300 da AISI), Ferríticos (série 400 da AISI), Duplex (Ferríticos-austeníticos), Martensíticos (série 400 da AISI) e endurecidos por precipitação (Campbell, 1992; Gentil, 1996; Totten, 2007).

No presente trabalho, a ênfase será dada aos ferríticos e martensíticos, por serem os tipos de materiais avaliados.

- **Aços inoxidáveis Martensíticos:** são ligas magnéticas que possuem teor de carbono superior a 0,1 %, o qual permite o aumento da dureza dependendo das condições de tratamento térmico empregado (ASM, 1996).
 - Apresentam elementos gamagênicos em sua composição permitindo a formação da fase austenítica (γ) em altas temperaturas, podendo assim ser endurecidas por têmpera e apresentar dureza/resistência mecânica elevada;
 - Podem ser revenidos para aumentar a ductilidade e a tenacidade (Leslie, 1982);
 - São geralmente usinados, conformados e trabalhados a frio (ASM, 1996);
 - São utilizados em diversas aplicações, como: instrumentos cirúrgicos; armamentos; cutelaria; ferramentas de corte; palhetas de turbinas a vapor; nos tanques e tubulação de indústrias petrolíferas. Exemplos: AISI 410, AISI 420.

- **Aços inoxidáveis Ferríticos:** possuem microestrutura ferrítica, constituída de solução sólida de carbono em ferro (α) e estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) (ASM, 1996).
 - Estes aços contêm pelo menos 10,5% de Cr, elemento este responsável pela elevada resistência à corrosão atmosférica e como alfa-gênico, responsável pela estabilização da estrutura ferrítica a altas temperaturas, quando da ausência de elementos gamagênicos;
 - Por ser gamagênico o teor de carbono máximo é de 0,20%, de forma a se evitar a obtenção de austenita em alta temperatura e, como consequência, evitar o endurecimento por têmpera;
 - Podem ser endurecidos por trabalho a frio (encruamento) (Panossian, 1993; ASM, 1994; Lippold e Kotecki, 2005), e apresentar alta resistência mecânica;
 - São geralmente soldáveis e adequados para temperaturas moderadamente elevadas (Zhang *et al.*, 2012);
 - Mantêm-se ferríticos mesmo em temperaturas relativamente altas, havendo apenas crescimento de grão;

- São muito utilizados nas indústrias automobilísticas, de papel e alimentícia, em eixos para bombas, turbinas, porcas, parafusos e aquecedores de água quente, em sistemas de escapamento e exaustão de gases, tubos de radiadores. Ex.: AISI 409.

3.1.1. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA

A quantidade dos elementos de liga adicionados no aço é delimitada em faixas específicas que garantem as propriedades desejadas como, aumento da resistência à corrosão e a melhora das propriedades mecânicas, podendo também promover a estabilização de fases (Janik-Czachor, 1980; Davies, 1993). Os elementos são adicionados às ligas com propósitos específicos e geralmente aumentam consideravelmente o seu custo, sendo muitas vezes limitados a um mínimo necessário para atender as necessidades da aplicação. Abaixo são listadas algumas funções dos principais elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis:

- **Cromo (Cr):** é o principal elemento que confere ao aço sua propriedade inoxidável. Aços com teores de cromo superior a 10,5 % em peso em solução sólida apresentam a capacidade de formação de uma película passiva na superfície do material que estabiliza o processo corrosivo aumentando a resistência à corrosão (Brooks, 1982). É um elemento alfacênico que tem a característica de endurecer a ferrita e a austenita por solução sólida, sendo também responsável pelo aumento de dureza e resistência mecânica a altas temperaturas, devido à formação de precipitados (Sedriks, 1996). Entretanto, o Cr perde seu efeito de proteção quanto a corrosão, quando não está em solução sólida. Isto ocorre, por exemplo, no aço sensibilizado, ou seja, quando ocorre a precipitação de carbeto ou nitreto de cromo durante ciclos térmicos. Este mecanismo é resultado da depleção de cromo nas adjacências dos precipitados (Shreir, 1995), o que torna esta região incapaz de formar o filme passivo, como consequência do baixo teor de cromo em solução. Sendo assim esta região se torna susceptível à corrosão intergranular, por pites e sob tensão (Sedriks, 1996).

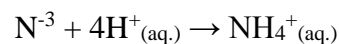
- **Carbono (C):** é essencial para aumentar a dureza, a temperabilidade e a resistência mecânica dos aços. Contudo este elemento é prejudicial para a resistência à corrosão quando forma precipitados de carbeto/nitreto de cromo, promovendo o efeito de sensibilização e susceptibilidade à corrosão intergranular (Chiaverini, 1988; ASM, 1990; Kim *et al.*, 2010).

- **Titânio (Ti) e Nióbio (Nb):** Estes dois elementos atuam como estabilizadores, devido à alta afinidade com o carbono e o nitrogênio, ou seja, durante ciclos térmicos estes elementos se ligam ao carbono e/ou nitrogênio e inibem a precipitação de carbeto ou nitreto de cromo. Conseqüentemente melhora a resistência à corrosão (ASM, 1990).

- **Molibdênio (Mo):** é um elemento de fundamental importância na passividade dos aços inoxidáveis, pois quando associado ao cromo aumenta a estabilidade do filme passivo. É utilizado principalmente para melhorar a dureza, e aumentar a resistência a corrosão por pite e por frestas, principalmente em meios contendo íons cloretos, visto que a passividade do cromo nesse meio é pouco estável (Fontana e Greene, 1978).

- **Nitrogênio (N):** O Nitrogênio apresenta múltiplos efeitos benéficos quando adicionados aos aços inoxidáveis, podendo ser inserido por meio de tratamentos termoquímicos. Em relação aos efeitos do nitrogênio sobre os aços inoxidáveis, podem ser citados:

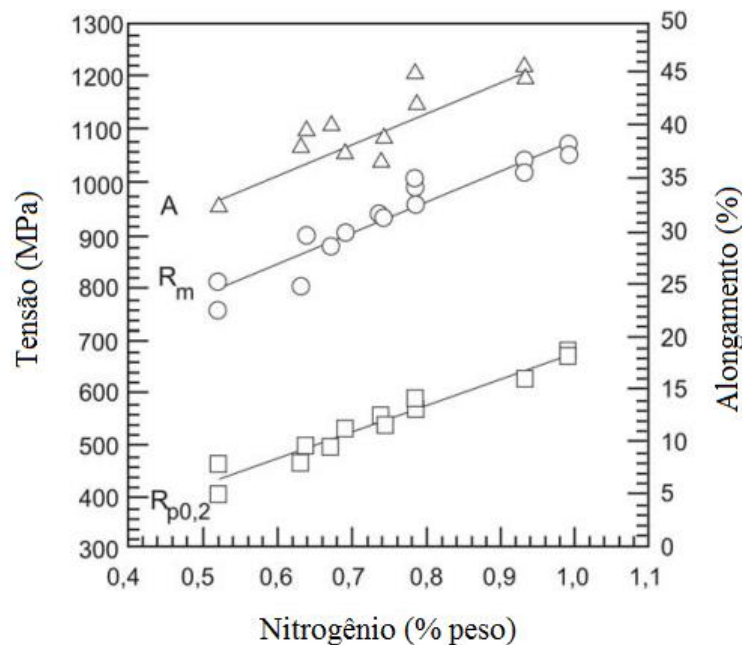
- a) Favorece a estabilização da fase austenita (γ), pois apresenta efeito gamagênico (Vogt, 2001; Nakajima *et al.*, 2014);
- b) Aumenta a resistência à corrosão localizada por pite e intergranular, pois, o nitrogênio reage com os íons H^+ na solução formando íons amônio (NH_4^+), que neutralizam o efeito da acidez no interior do pite ao consumir os H^+ na interface e aumentar o pH. Pode-se dizer então que o nitrogênio age inibindo a cinética de dissolução da superfície metálica e levando a um aumento dos potenciais de corrosão e de passivação. Após a dissolução dos aços, o nitrogênio da superfície do metal, apresenta-se carregado negativamente, facilitando assim, sua ligação com os íons H^+ presentes no meio (McCafferty, 1997; Zhu e Lei, 2000; Bayoumi *et al.*, 2005; Poonguzhali *et al.*, 2013). A reação apresentada na (Equação 1), representa o nitrogênio ao reagir dentro do pite durante um processo corrosivo:



(Equação 1)

- c) Reduz a tendência à segregação de elementos de liga na ferrita, como a precipitação de cromo, devido a grande afinidade que o nitrogênio possui em se ligar com o titânio, mantendo assim, o cromo em solução sólida, e consequentemente estabilizando a camada passiva (Simmons, 1996; Zhu e Lei, 2000; Lim *et al.*, 2001; Baba *et al.*, 2002; Garzón & Tschiptschin, 2005; Poonguzhali *et al.*, 2013).
- d) Aumento da resistência ao desgaste (erosão, cavitação e deslizamento) e resistência mecânica (tração, fluência e fadiga) devido ao mecanismo de endurecimento por solução sólida (Garzón e Tschiptschin, 2005);
- e) Pode melhorar a tenacidade à fratura¹ (Gavriljuk e Berns, 1999), geralmente associado a ganhos de resistência, como tensão de escoamento e alongamento, como pode ser observado nos trabalhos de Uhlemann *et al.* (1999) apresentados Figura 1;

Figura 1 – Influência do nitrogênio nas propriedades mecânicas no aço inoxidável austenítico AISI 304, sendo $R_{p0,2}$ tensão de escoamento a 0,2 % de deformação, R_m resistência máxima e A é alongamento.

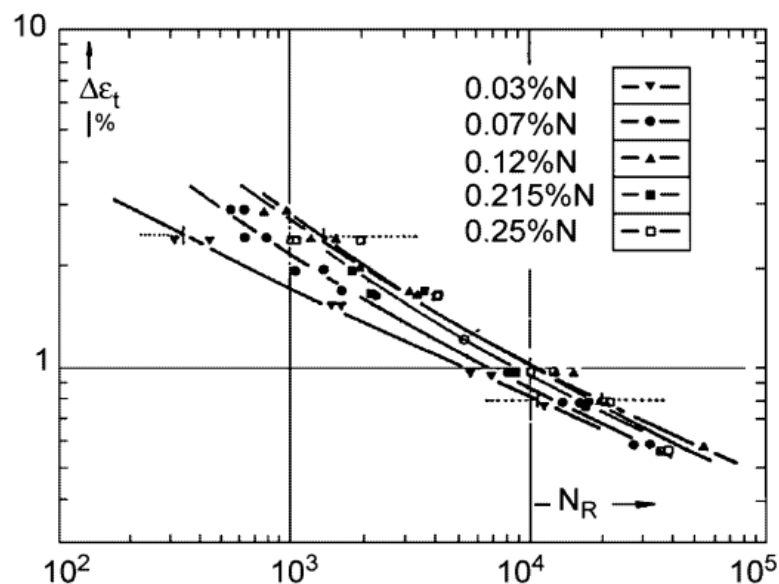


Fonte: Adaptado de Uhlemann *et al.*, 1999.

¹ Tenacidade à fratura: propriedade que quantifica a resistência à propagação de uma trinca/quanto o material resiste até fraturar.

- f) Nakanishi *et al.* (2007) também observou que para os aços inoxidáveis austeníticos, devido ao elevado nível de encruamento ocasionado pelo seu processo de fabricação, a presença do nitrogênio melhora o limite de escoamento sem prejuízo na ductilidade, isso ocorre devido ao deslocamento (distribuição e mobilidade) das discordâncias, favorecendo seu acúmulo, o qual geralmente acarreta o aumento da resistência à fadiga de baixo ciclo. Resultados estes também relatados por Gavriljuk e Berns (1999) e Vogt (2001).
- g) A melhora na resistência à fadiga dos materiais com a adição de nitrogênio pode ser observada nas curvas de Coffin-Manson da Figura 2 estudadas por Vogt (2001). O aumento no teor de nitrogênio causa um aumento no número de ciclos necessários para a fratura, o qual resulta do aumento significativo no tempo para nucleação da trinca, devido principalmente à formação de arranjos planares de discordância, e a presença de forças compressivas na superfície com a adição de nitrogênio (Vogt, 2001).

Figura 2 – Curvas de Coffin-Manson para o aço inoxidável 316L com diversos teores de nitrogênio, sendo que N está relacionado ao número de ciclos para iniciação da trinca e $\Delta\epsilon$ refere-se à amplitude das deformações atuantes no ponto crítico da peça.

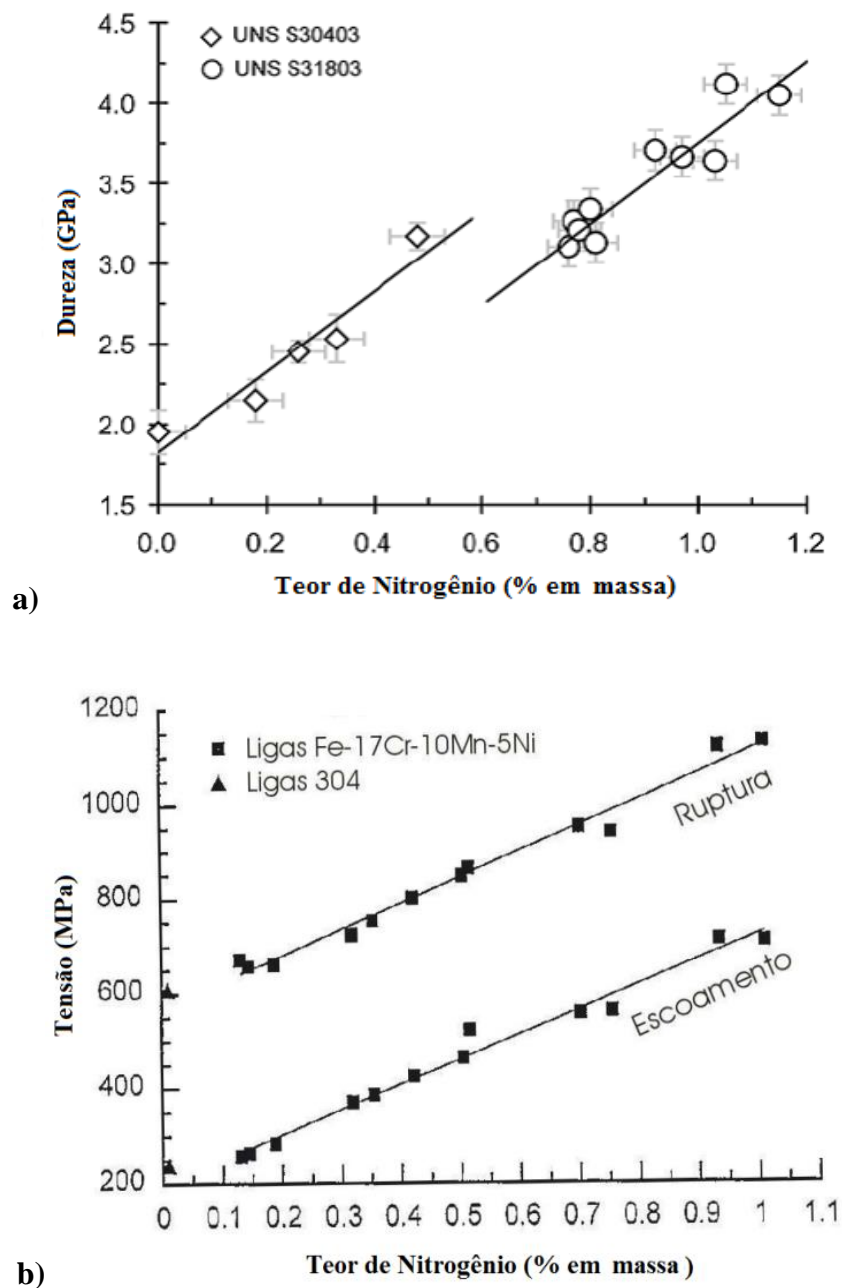


Fonte: Vogt, 2001.

- h) O nitrogênio apresenta maior facilidade em permanecer em solução sólida intersticial em relação ao carbono, tanto em médias como em altas temperaturas. Isto ocorre devido ao seu menor raio atômico e principalmente por ser menos susceptível à precipitação em forma de nitretos durante o revenido (Reed, 1989; Poonguzhali, 2013).

- i) Aumenta a dureza, a tensão de escoamento e de ruptura dos aços inoxidáveis, como observados nas Figura 3-a e Figura 3-b. Em ambas as figuras é possível observar que o aumento do teor de nitrogênio promove um aumento quase linear tanto da tensão de escoamento quanto de ruptura e da dureza do aço (Simmons, 1996; Garzón e Tschiptschin, 2005).

Figura 3 – a) Efeito do teor de nitrogênio na dureza do aço austenítico UNS S30403 e do aço dúplex UNS S31803. b) Variação da resistência mecânica do aço inoxidável austenítico em função do teor de nitrogênio.

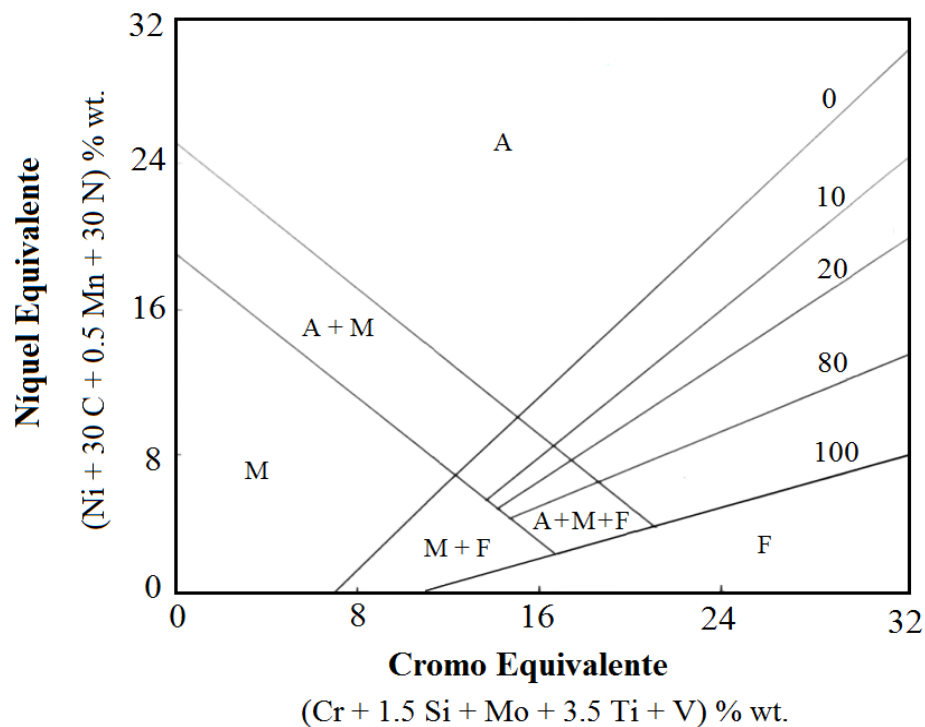


Fonte: a) Garzón e Tschiptschin, 2005. b) Simmons, 1996.

Conforme visto anteriormente, os aços inoxidáveis são classificados de acordo com sua microestrutura, que por sua vez é definida pelos elementos de liga e tratamentos térmicos. Com efeito na estabilização de fases, é possível classificar basicamente dois grupos de elementos de liga: os que estabilizam a fase austenita, denominados gamagênicos (Ni, C, N e Mn) e os que estabilizam a fase ferrita, chamados alfa-gênicos (Cr, Si, Mo, Ti e Nb).

O diagrama de Schaeffler permite relacionar o efeito dos elementos gamagênicos e alfa-gênicos na microestrutura resultante após o resfriamento rápido. Uma adaptação do diagrama Schaeffler proposta por Kakhovskii *et al.* (1980) pode ser visto na Figura 4. Neste diagrama o efeito gamagênico, também chamado de Níquel equivalente (tendência a estabilizar a fase gama) foi previsto com base na influência do níquel, carbono, manganês e nitrogênio. Já o efeito alfa-gênico, chamado de Cromo equivalente, foi calculado com base na influência dos elementos de liga: cromo, silício, molibdênio, titânio e vanádio.

Figura 4 – Diagrama de Schaeffler, indicando a composição com base nos elementos de liga. Sendo que A é Austenita, M representa Martensita e F indica Ferrita.



Fonte: Adaptação de Kakhovskii *et al.*, 1980, *apud* Lippold *et al.*, 2005.

Embora o diagrama de Schaeffler seja aplicado para estimar a microestrutura resultante após resfriamento rápido em soldagem de aços inoxidáveis, ele também pode ser utilizado para estimar a microestrutura de um aço em relação a sua composição química ao se adicionar os elementos de ligas que podem aumentar o teor de cromo ou de níquel equivalente, ou seja, ao substituir os valores da composição química de um determinado aço, nas equações do cromo e níquel equivalente, representadas nos eixos da Figura 4, é possível obter um ponto no diagrama de Schaeffler que identifica a microestrutura prevista para este aço.

Neste trabalho este diagrama será utilizado para a seleção de um aço inoxidável ferrítico que tenha a capacidade de se tornar martensítico com a adição de nitrogênio através de tratamentos termoquímicos e térmicos, como o SHTPN. A escolha do aço será detalhada no item 4.1 apresentado nos materiais e métodos.

3.2. CORROSÃO

A corrosão é um processo espontâneo que consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do metal com outros elementos do seu meio, podendo ou não estar associada a esforços mecânicos. Esse processo está relacionado com efeitos deletérios sobre a sua integridade estrutural, pois o metal é convertido a um estado não metálico, acarretando na perda de suas propriedades, tais como resistência mecânica, elasticidade e ductilidade (Zuo *et al.*, 2002; Nunes, 2007), e como consequências disto, os materiais deixam de satisfazer os fins a que se destinam (Nunes, 2007).

Os problemas causados pela corrosão são muito frequentes e afetam as mais diversas atividades, desde indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, naval, automobilística, odontologia e medicina.

Materiais em contato com o meio corrosivo, principalmente ambientes contaminados por cloretos e sulfetos, devem ser constantemente inspecionados, pois a degradação dos materiais pode resultar em danos sobre a superfície do material metálico, que podem levar a falhas e perda da eficiência de equipamentos, vazamentos e contaminação de produtos, alto custo adicional com processos de proteção ou na manutenção e substituição de peças.

As diferentes formas de corrosão podem ser classificadas de acordo com as causas, mecanismos, aparência ou forma de ataque (Shreir, 1976; Gentil, 1996):

- **Corrosão generalizada:** consiste na perda uniforme da espessura ou da massa, levando a diminuição da seção transversal da peça.
- **Corrosão localizada:** ocorre em locais preferenciais, sem grande perda de massa, como: em pontos (pites), frestas, entre os grãos (intergranular). Pelo fato deste tipo de corrosão ser penetrante (da superfície para o interior do material), a mesma afeta a integridade estrutural e a durabilidade de metais e ligas, pois além de diminuir a seção da peça no local, cria uma zona de concentração de tensão, que pode levar a formação e propagação de trincas com consequente falha do material.

Como visto, a corrosão localizada danifica de forma mais agressiva a superfície metálica. Dentre elas destaca-se a corrosão por pite que será um dos principais temas de estudo desta pesquisa, visto que esta forma de corrosão está presente nos mais diversos setores industriais, afetando principalmente indústrias petrolíferas e navais devido ao ambiente salino a que são expostas. É o principal responsável pelas falhas ocorridas nos aços inoxidáveis, pois o próprio pite proporciona as condições ideais para seu crescimento contínuo. Por esta razão, apresentam altas velocidades de propagação resultando em dano dos componentes metálicos devido a perfurações na estrutura.

Além disso, um estudo mais aprofundado será feito abordando corrosão intergranular. Uma vez que a temperatura dos tratamentos térmicos no qual os aços são submetidos, influenciam diretamente a precipitação de carbonetos e/ou nitretos de cromo, sendo este, o fator principal para favorecer a corrosão intergranular nos aços.

3.2.1. CORROSÃO POR PITE

O pite é caracterizado como uma das formas mais críticas de corrosão e que mais degradam os aços inoxidáveis. É um ataque muito localizado onde pequenas cavidades, com diferentes diâmetros e grande profundidade, se formam na superfície do material, o que dificulta sua identificação por inspeção visual, além disto, na maioria das vezes está encoberta com produto de corrosão.

A corrosão por pites ocorre basicamente em três etapas consecutivas: nucleação, propagação metaestável e propagação estável (crescimento) (Pistorius *et al.*, 1992).

a) Nucleação

A etapa de nucleação é onde o pite se inicia devido a quebra da camada passiva, causada por esforços mecânicos, elevadas temperatura, condições estagnadas e agentes químicos, como soluções contaminadas com cloretos, fluoretos, sulfetos e sais oxidantes (Wang *et al.*, 1988; Zuo *et al.*, 2002). Apesar da nucleação de pites não depender de heterogeneidades, a presença de regiões mais susceptíveis ao ataque, como pontos com maior quantidade de defeitos, inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces favorecem a nucleação (Janik-Czachor, 1980; Szklarska-Smialowska, 1986; Dexter, 1987). É importante lembrar que a nucleação do pite sempre ocorre antes da etapa de repassivação (E_r) e propagação (E_p).

b) Propagação metaestável

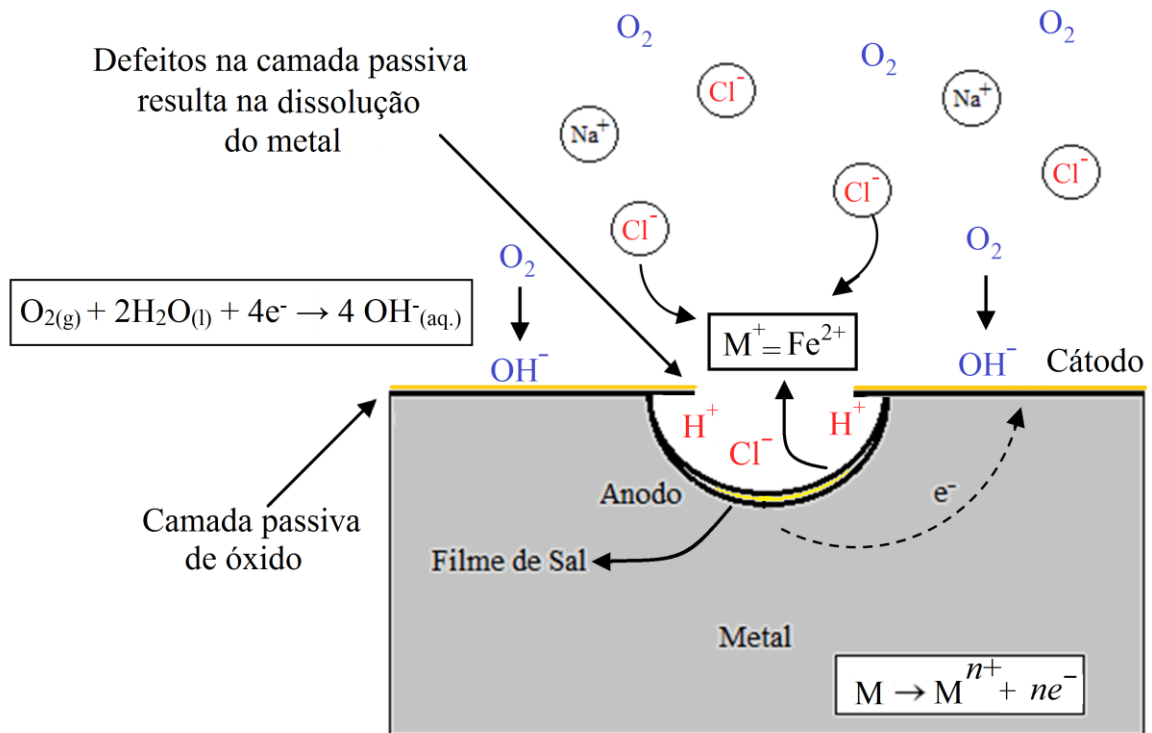
Após a quebra da película passiva inicia-se a corrosão do metal, e conseqüentemente a velocidade de corrosão aumenta resultante de uma reação autocatalítica. Quando os pites ainda são muito pequenos, eles podem ter repassivação espontânea, fase esta referida ao crescimento de pites metaestáveis. A propagação metaestável é classificada como o regime que corresponde ao potencial na zona de passivação pouco antes do ponto E_r (potencial de repassivação).

c) Propagação estável

A fase de propagação estável do pite (crescimento do pite) é atingida quando a repassivação espontânea não é mais possível, ou seja, quando o filme passivo não consegue mais se autorregenerar. Sendo assim, a propagação estável é o regime em que o pite se desenvolve.

Na Figura 5 é possível visualizar a representação esquemática do crescimento do pite após a quebra da camada passiva. O mecanismo deste processo pode ser descrito basicamente nas seguintes etapas principais, que se repetem inúmeras vezes: reação anódica, reação catódica, acidificação e auto catálise. Essas etapas serão detalhadas na sequência.

Figura 5 – Mecanismo da corrosão por pite de um metal genérico (M) exposto a uma solução aerada de NaCl.



Fonte: Autoria própria com base em ASM, 1992.

c.1). Reação anódica de dissolução dentro do pite:

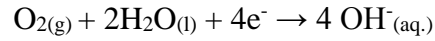


(Equação 2)

É um processo de oxidação no qual os metais (Me) tendem a ceder (liberar) um número n de elétrons, conforme seu potencial de oxidação (quantidade de elétrons na camada de valência) (ASM, 1992). Após a quebra da camada passiva e início da corrosão, a rápida dissolução do metal dentro do pite tende a produzir uma carga positiva excessiva nessa área (acúmulo de Me^{+}), o que gera a migração dos íons cloretos (Cl^{-}) para manter o equilíbrio de cargas elétricas.

c.2). Reação catódica (redução do oxigênio que ocorre nas superfícies adjacentes):

Em meios aquosos aerados, tem-se predominantemente a reação química :

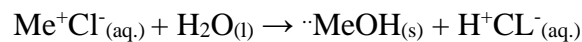


(Equação 3)

Devido à ausência de oxigênio no interior do pite, resultante do aumento do consumo deste elemento pelas reações de redução no início do processo, e o aumento da dissolução do metal que resulta na alta concentração de Cl^- no interior do pite (resultante da reação anódica, item c.1), a solubilidade do oxigênio é praticamente zero, ou seja, o teor de oxigênio localizado dentro da cavidade é muito inferior ao apresentado na superfície. Sendo assim, a reação catódica se estabelece no meio externo, onde há disponibilidade deste elemento. Nesse momento passa a ocorrer à chamada pilha de corrosão por aeração diferencial, sendo que a superfície metálica no interior do pite atua como anodo e sofre dissolução, enquanto que a superfície metálica localizada nas proximidades do pite atua como cátodo, permanecendo no estado passivo. Tal efeito, ocorre principalmente em meios aerados, ou seja, meio alcalino ou neutro na presença de oxigênio, no caso de água do mar e natural (Panossian, 1993).

O fato da região externa atuar como cátodo é a principal razão pela qual a corrosão ocorre de forma localizada, pois esta encontra-se passiva.

c.3). Hidrólise do cloreto metálico e Acidificação:



(Equação 4)

Nesta etapa, ocorre cada vez mais a diminuição local do pH (resultante da dissolução que produz um excesso de carga positiva), aumentando assim, a agressividade do meio e impedindo a repassivação do metal nesta região, favorecendo o crescimento do pite que se torna cada vez mais profundo.

Isso ocorre, pois no interior do pite existe uma alta concentração de Fe^{+2} (aquoso) e Cl^- (aquoso) (Me^+Cl^-). Na presença de água (H_2O), ocorre à hidrólise desses cloretos metálicos ou cátions metálicos, favorecendo o aumento da concentração de íons de hidrogênio (H^+) e a formação de ácido clorídrico (HCl), o qual diminui o pH no interior do pite para valores de

até 1,0 (Roberge, 1999). Isto acarreta em mais dissolução do metal e resulta em nova migração de Cl^- para manter a elétron-neutralidade (Fontana *et al.*, 1978; Dexter, 1987) aumentando a acidificação e dificultando cada vez mais a repassivação da camada. Assim, a corrosão por pite continua se propagando em um processo autocatalítico, isto é, o processo de corrosão dentro de um pite produz as condições necessárias para o aumento da velocidade da reação.

Quando a concentração de íons dentro do pite alcança a saturação, a velocidade de corrosão é limitada pela velocidade da difusão dos íons para fora do pite. Tanto os íons de hidrogênio como os de cloreto estimulam a dissolução da maioria das ligas metálicas. Dessa forma a solução no interior do pite se torna cada vez mais concentrada e ácida na medida em que o seu crescimento progride favorecendo o aumento da taxa de corrosão (ASM, 1992).

Além do meio em que o material está exposto, a resistência a corrosão por pite dos aços inoxidáveis é dependente da temperatura, sendo assim, aprofundaremos o estudo sobre os fatores que influenciam na temperatura crítica de pite.

3.2.1.1. EFEITO DA TEMPERATURA NO PITE

Pesquisadores têm investigado o efeito de diferentes temperaturas de corrosão nos aços inoxidáveis (Ahn e Kwon, 2004; Zhang *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2007; Eghbali *et al.*, 2011; Ebrahimi *et al.*, 2012; Hoseinpoor *et al.*, 2014; Naghizadeh e Moayed, 2015). Esses autores observaram que a resistência à corrosão pode ser alterada por diferentes fatores, como composição da liga, concentração do íon agressivo (cloreto), condição metalúrgica, rugosidade da superfície, tratamentos térmicos e presença de inibidores (Moayed *et al.*, 2003; Deng *et al.*, 2009; Tan *et al.*, 2009). Além desses, acredita-se que o pite seja altamente dependente do meio em que o material está exposto, do potencial e principalmente da temperatura, pois esta exerce forte influência na mobilidade dos íons cloretos, resultando em uma influência significativa na resistência à corrosão localizada (Brigham e Tozer, 1973; Ernst e Newman, 2007; Ebrahimi *et al.*, 2012).

Destaca-se ainda, que a precipitação de uma camada de sal no interior do pite é crucial na transição de pite metaestável para pite estável, sendo a existência dessa camada de sal termodinamicamente favorável (Beck e Alkire, 1979; Janik-Czachor *et al.*, 1980; Frankel *et al.*, 1987). De acordo com a literatura, a composição principal desse sal é FeCl_2 hidratado e de outros cátions existentes na liga. Além disso, acredita-se que a espessura da camada de sal

controla a sua resistência e a redução dos potenciais leva a uma diminuição na espessura da camada de sal (Isaacs *et al.*, 1995; Rayment *et al.*, 2008).

Sendo assim, a temperatura é um parâmetro importante para a classificação da resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis, quanto maior for os valores de potenciais de corrosão e de nucleação de pites melhor é a resistência à corrosão (Ebrahimi *et al.*, 2012).

Além disso, o aumento da temperatura pode afetar as propriedades físico-químicas, uma vez que (Janik-Czachor, 1980):

- Acelera as reações químicas, ocasionando o aumento da taxa de corrosão;
- Diminui a solubilidade do oxigênio em solução;
- Aumenta a mobilidade iônica e conseqüentemente aumenta a condutividade da solução, resultando em um maior fluxo difusivo de íons;
- Diminui a viscosidade da solução (resistência de um fluido ao escoamento), o qual ajudará na difusão do oxigênio na superfície do metal;

Em relação aos efeitos citados, o aumento do fluxo de elétrons, moléculas e íons ao redor dos pontos de corrosão localizada tendem a aumentar as taxas de corrosão por aumentar a dissolução do material metálico e dificultar a repassivação.

3.2.1.2. FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO CORROSIVO

Além da temperatura, a corrosão pode ser influenciada por outros fatores externos ao material, como: concentrações de espécies dissolvidas, principalmente sais de cloretos e sulfatos, visto que se ionizam facilmente e favorecem o aumento da condutividade do meio, fator essencial para o mecanismo eletroquímico de corrosão. O pH também apresenta grande influência nos processos corrosivos, pois este varia de acordo com as reações que prevalecem na interface. Como visto anteriormente, o crescimento dos pites é autocatalizado pelo aumento da acidez local no interior do pite, sendo assim, se as condições forem favoráveis para o rompimento da camada passiva, o próprio meio favorece as condições para a formação dos pites independente do valor do pH externo, pois localmente no interior dos pites o pH é reduzido, propiciando assim, o seu crescimento. Portanto, um meio agressivo e ácido dificulta a repassivação e acarreta cada vez mais a dissolução do metal, (Bonde e Lizlovs, 1968; Leckie, 1970; Janik-Czachor *et al.*, 1980; ASM, 1992).

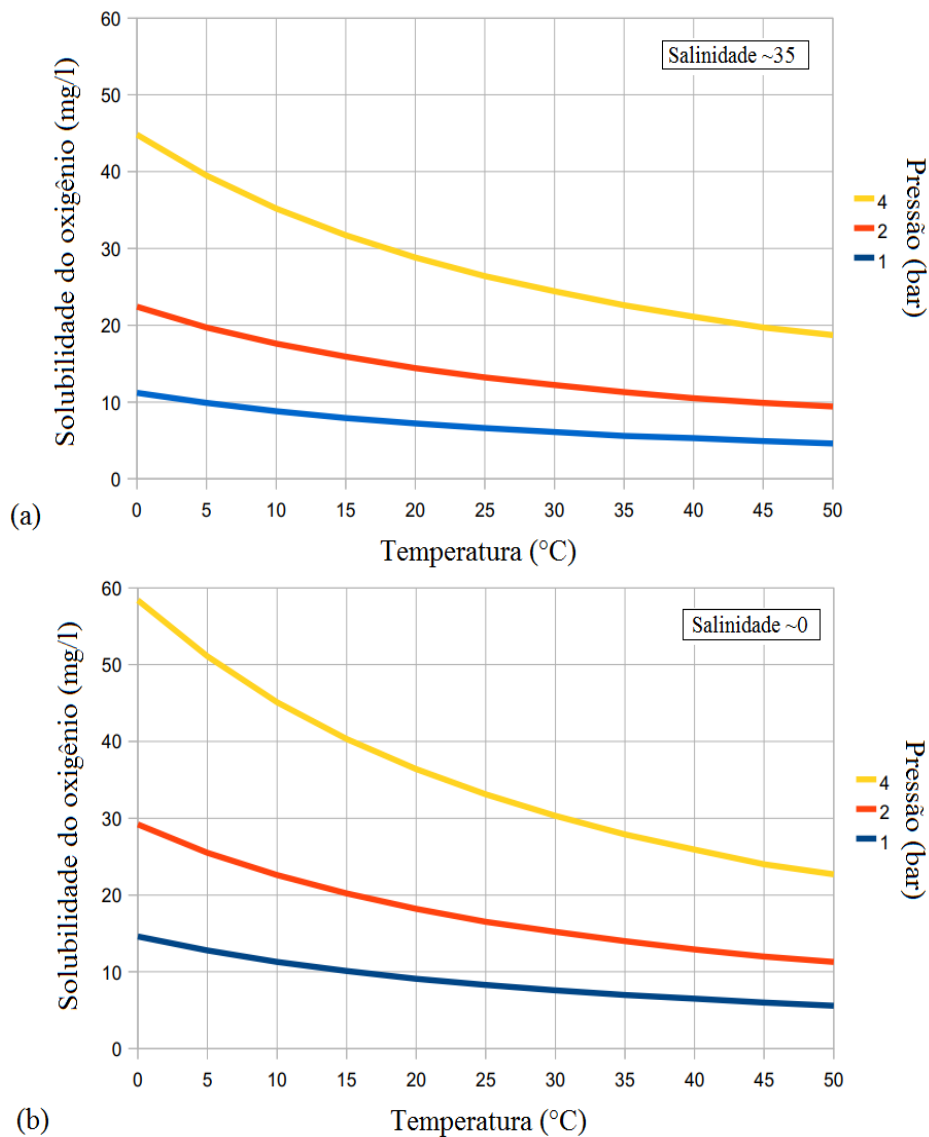
Além desses fatores, a aeração do meio tem grande influência no processo corrosivo. Segundo Gentil (1996) para que ocorra ataque corrosivo do ferro pela água é necessário que haja oxigênio dissolvido. O oxigênio é o elemento que apresenta maior fator na contribuição da corrosão natural dos materiais, pois faz parte da reação eletroquímica total ocorrida na interface entre a fase líquida e a superfície metálica.

Este elemento pode acelerar ou retardar o processo corrosivo, visto que a corrosão do aço é proporcional ao oxigênio contido na água. A solubilidade do oxigênio pode ser influenciada por alguns fatores principais, como:

- **pH:** a concentração de oxigênio diminui com o aumento do pH;
- **Pressão:** quanto maior a pressão externa na solução maior será a solubilidade do O₂ (Figura 6);
- **Temperatura:** o aumento da temperatura diminui a solubilidade do oxigênio.

A relação entre a solubilidade do oxigênio com a variação da temperatura e da pressão pode ser observada na Figura 6. A Figura 6-a exibe a solubilidade do oxigênio em água do mar e a Figura 6-b em relação à água doce.

Figura 6 – a) Solubilidade de oxigênio em água do mar. b) Solubilidade de oxigênio em água doce.



Fonte: Adaptado *The Engineering ToolBox*, 2005.

Observa-se claramente (Figura 6) que a solubilidade do oxigênio decai com o aumento da temperatura, tanto em água do mar quanto em água doce. Contudo, a solubilidade do oxigênio em água do mar é menor do que em água doce, isso porque quanto maior a quantidade de sal dissolvido na água, menor será a concentração de oxigênio dissolvido.

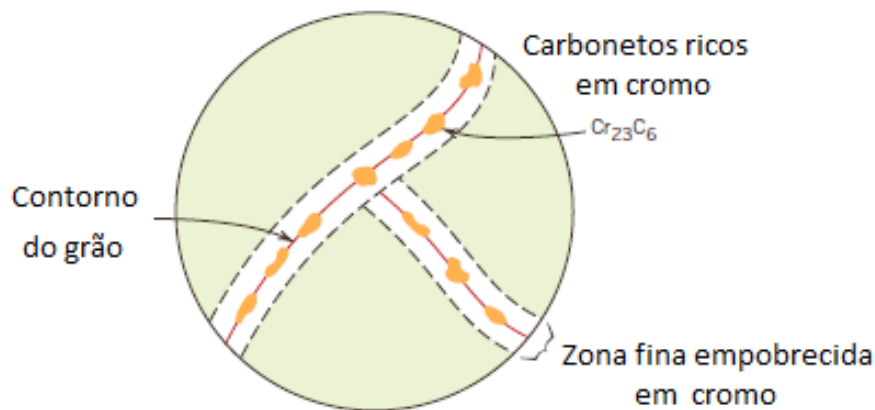
Sendo assim, se a diminuição do teor de O_2 acelera a nucleação de pites, estes fatores relacionados à menor concentração de oxigênio com o aumento da salinidade e da temperatura se tornam muito agravantes para o processo.

3.2.2. CORROSÃO INTERGRANULAR

O ataque intergranular pode ser definido como a dissolução seletiva dos contornos de grão ou das regiões próximas deste, sem ataque apreciável do interior do grão. Conforme é possível observar na Figura 7, quando ocorre precipitação de carbonetos e/ou nitretos de cromo ao longo dos contornos de grão, a região adjacente (interface matriz - precipitado) fica empobrecida nesse elemento e o metal se diz, então, sensibilizado (Sehgal *et al.*, 1997).

Quando isso ocorre, o filme passivo é localmente menos protetor sendo mais facilmente rompido, diminuindo assim a resistência à corrosão localizada. Materiais sensibilizados tornam-se susceptíveis ao ataque intergranular por ação de um meio corrosivo, principalmente meios ácidos (ASM, 1994; Streicher, 1995).

Figura 7 – Ilustração esquemática de precipitações de carbonetos ricos em cromo em aços inoxidáveis aquecidos na faixa de temperatura de sensibilização.



Fonte: ASM, 1994.

A característica mais danosa para este tipo de corrosão é a propagação de trincas, que fragiliza o material sem que haja uma perda perceptível de material.

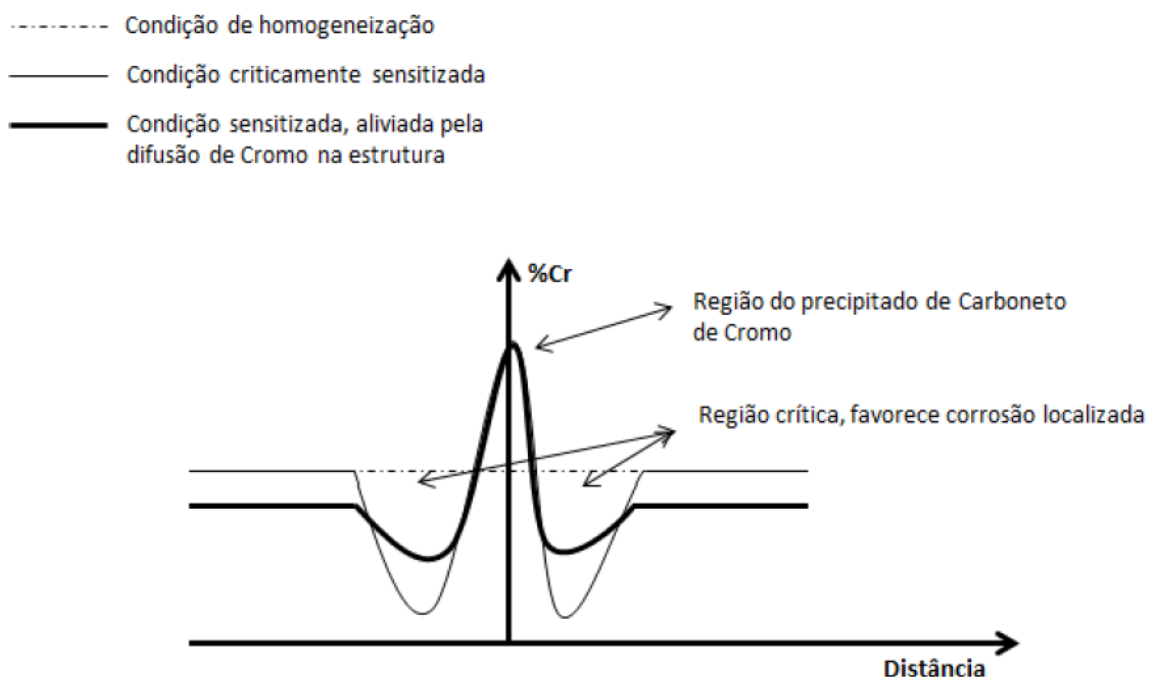
Os aços inoxidáveis quando aquecidos e mantidos em temperaturas acima de 400 até ~900 °C, podem ser susceptíveis à corrosão intergranular (Panossian, 1993). Quando há diferença de potencial eletroquímico entre diferentes regiões, resultante da formação de precipitados, impurezas e/ou partículas de segunda fase, pode ocorrer o aparecimento de pares galvânicos e intensificar ainda mais o ataque.

Devido à baixa velocidade de difusão do Cr nessas temperaturas, é necessário maior tempo de tratamento térmico para que ocorra a difusão deste elemento até as regiões vizinhas

empobrecidas, para então re-estabelecer e recuperar a resistência à corrosão do material (Demo, 1977).

Essa situação pode ser visualizada a Figura 8, a qual compara o teor de cromo distribuído em uma liga, quando está encontra-se homogênea, criticamente sensitizada e na condição sensitizada porém com início da difusão do cromo para as regiões empobrecidas do mesmo.

Figura 8 – Efeito da difusão do cromo na microestrutura de um aço inoxidável.



Fonte: Anderle *et al.*, 2013.

Portanto, a adição de cromo nas ligas proporciona um aumento significativo na sua resistência à corrosão, visto que teores acima de 10,5 % são necessários para permitir a estabilização da camada passiva. Se o teor de cromo diminuir significativamente nas vizinhanças dos precipitados, a corrosão intergranular terá um efeito mais acentuado resultando na perda da proteção contra a corrosão (Panossian, 1993).

A ASTM (American Society for Testing and Materials) normatiza a determinação da resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis através das normas ASTM-G150 e ASTM-G48 e a ASTM-G61, e sua identificação pode ser feita por diferentes métodos de medição e análise de polarização eletroquímica, como polarização potencioestática, testes de imersão,

espectroscopia por impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica cíclica, conforme relatados por muitos autores (Brigham e Tozer, 1973; Quang *et al.* em 1988; Bravo e Newman, 1994; Zhang *et al.*, 2012; Ebrahimi *et al.*, 2012; Hoseinpoor *et al.*, 2014). Já a resistência à corrosão intergranular pode ser normatizada pela ASTM A 763–93, ASTM E112-12 e pela ISO 12732:2008. Na sequência será abordado apenas as técnicas eletroquímicas que serão estudadas no decorrer desta pesquisa.

3.2.3. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas eletroquímicas têm por finalidade determinar as características e/ou propriedades de corrosão do material, como por exemplo, potencial de corrosão, de nucleação de pite e de repassivação, densidade de corrente de passivação e crítica.

Tendo em vista que as reações eletroquímicas que ocorrem na interface de um material dependem do potencial de eletrodo em que a superfície está submetida, os estudos destas reações podem ser obtidos por meio das curvas de polarização. Sendo assim, para caracterizar o sistema (metal/meio) eletroquimicamente e obter as curvas de polarização é utilizado um potenciostato, no qual se aplica um potencial (V) variável e controlado, no sentido anódico, e mede-se a corrente elétrica gerada pelas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que ocorrem.

A polarização (anódica ou catódica), definida como a alteração do potencial de um eletrodo, ocorre quando os eletrodos não estão mais em suas condições de equilíbrio, ou seja, foram submetidos a um potencial diferente do seu potencial de equilíbrio inicial devido ao contato com outro eletrodo. Sendo que, a velocidade das reações anódicas e catódicas dependerá das características de polarização do sistema (Gentil, 1996), como consequência da presença de um meio oxidante, da diferença de concentração iônica, da diferença de temperatura ou de aeração, ou mesmo por uma fonte externa, etc.

Quando metais estão em contato com um eletrólito, têm-se a alteração do potencial inicial dos eletrodos, causados pela diferença de potencial (DDP), que irá criar um fluxo de elétrons entre eles (o anodo sofre oxidação e perde elétrons, cedendo-os para o cátodo) resultando assim, na corrosão eletroquímica. Quanto maior a diferença de potencial entre os metais que compõem os eletrodos, maior deverá ser a corrosão da superfície metálica exposta (material menos nobre ou anodo).

- **E_{corr} VS TEMPO**

No teste E_{corr} vs Tempo, também conhecido como Potencial de corrosão em regime de circuito aberto (OCP), o potenciostato monitora a flutuação do potencial elétrico (Volts) ao longo do tempo, ou seja, mede a diferença de potencial existente entre o metal e a solução eletrolítica (interface condutor metálico-condutor iônico), em relação a um eletrodo de referência ao longo do tempo.

Pode-se definir o potencial do circuito aberto (OCP), como o potencial do eletrodo de trabalho (material em estudo) em relação ao eletrodo de referência quando nenhum potencial ou corrente está sendo aplicado ao sistema. O OCP de um eletrodo é um parâmetro termodinâmico que indica a tendência de um material participar das reações eletroquímicas de corrosão no meio circundante. O valor de OCP também fornece informações importantes a respeito da resistência a degradação por corrosão de filmes de óxidos passivadores, sendo determinado por uma análise não destrutiva.

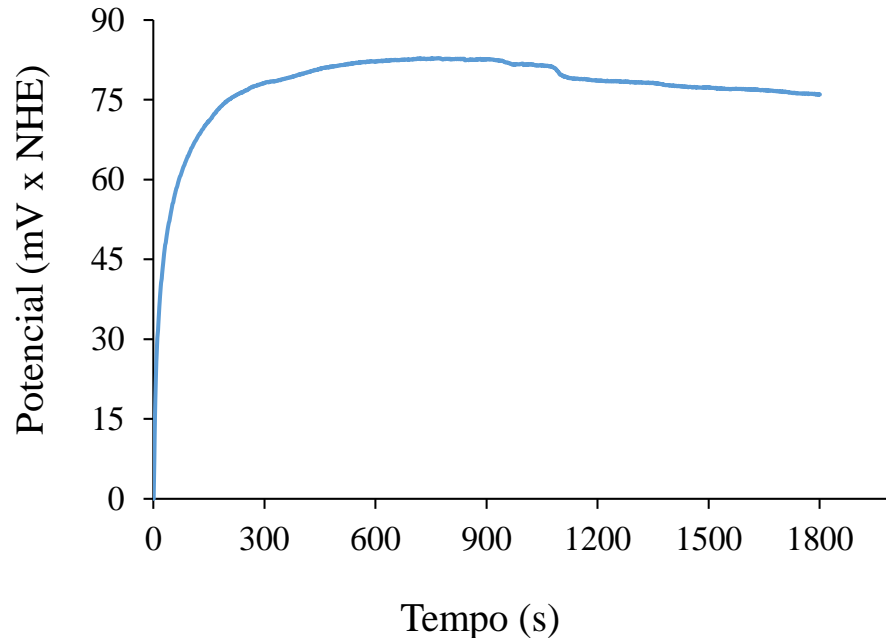
No OCP as taxas de reação catódica e anódica estão em equilíbrio na ausência de potencial no meio em estudo. Os materiais metálicos com OCP mais nobre (potenciais maiores) são mais termodinamicamente estáveis do que os materiais com OCP menos nobre (potenciais menores).

À temperatura constante, o OCP depende da composição do eletrólito, bem como da natureza, composição química, microestrutura da superfície tratada, espessura do filme passivo e das reações de corrosão envolvidas (Scully e Taylor, 1992, Garcia *et al.*, 2016). O OCP também indica:

- O equilíbrio entre as reações;
- Se o potencial encontra-se estável (ou não);
- Modificações que estão ocorrendo no sistema;
- Dissolução ou formação do filme protetor (Garcia *et al.*, 2016).

Na interface, além dos processos de transferência de carga, ocorrem fenômenos de superfície, definidos pela adsorção de moléculas de água, íons do eletrólito e de outras moléculas presentes no mesmo. Geralmente, este teste é realizado até o material entrar em equilíbrio com o meio eletrolítico (estabilização do potencial), e aplicado antes de iniciar as técnicas eletroquímicas, pois determina uma referência para o início do teste de polarização. A Figura 9 representa um resultado típico deste teste para o aço AISI 409.

Figura 9 – Curva do potencial de circuito aberto obtida para o aço AISI 409 em meio de NaCl 0,5 mol/L, sendo que NHE representa os valores convertidos para potencial padrão de hidrogênio.



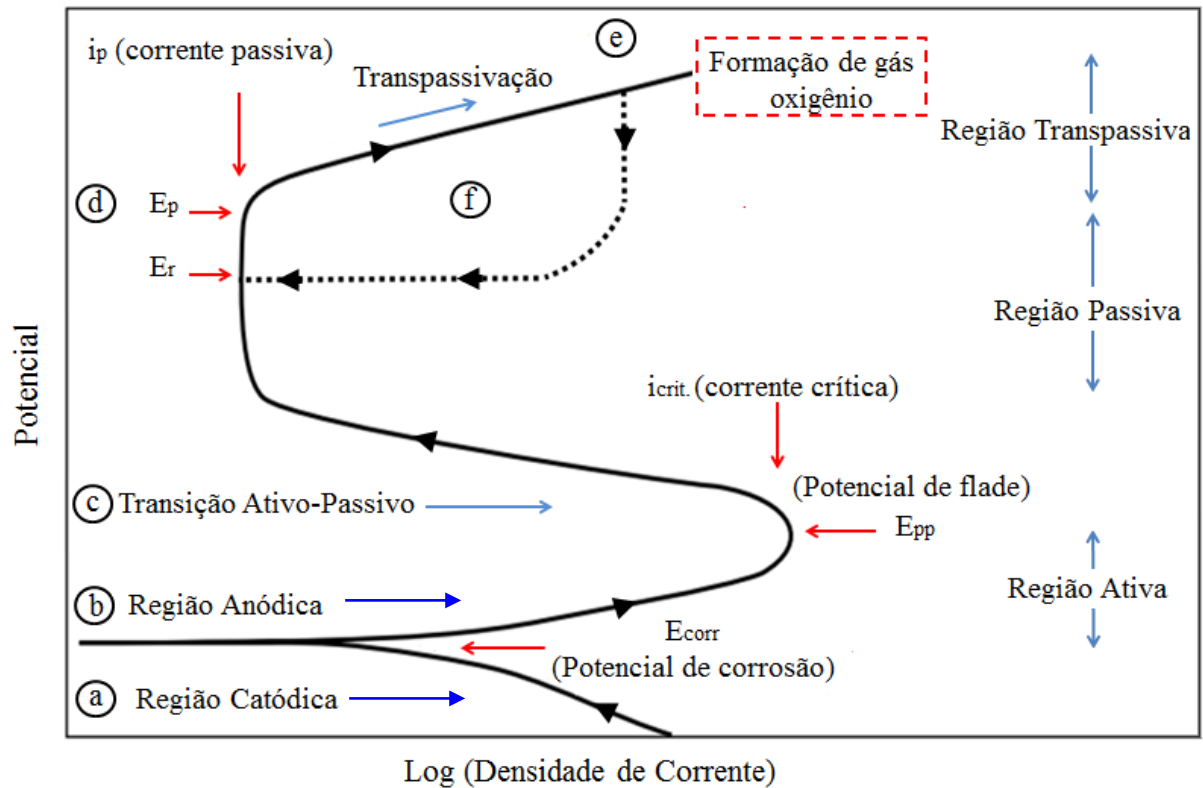
Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 9 um aumento no valor do potencial até aproximadamente 300 segundos após a imersão da amostra na solução, com posterior estabilização do valor da tensão. Esse comportamento para o Aço AISI 409 sinaliza à formação de um filme passivo estável no meio eletrolítico utilizado. Quanto mais positivo o valor de OCP, maior é a nobreza do material, sendo mais resistente à dissolução no meio corrosivo empregado.

• POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA OU POTENCIOCINÉTICA

Nesta técnica o metal é submetido a uma polarização na direção anódica através da varredura contínua do potencial iniciada a partir do potencial de circuito aberto (OCP) com o correspondente registro da corrente gerada (ASM, 1999). A representação esquemática de uma curva típica obtida por polarização cíclica (Potencial aplicado *versus* Log da densidade de corrente medida) pode ser visualizada na Figura 10, e as respectivas informações e parâmetros que podem ser obtidas serão detalhados logo abaixo.

Figura 10 – Representação do gráfico de polarização cíclica para metais passiváveis com películas protetoras instáveis.



Fonte: Autoria própria com base em ASM, 1999.

a) Região Catódica:

A análise inicia-se pela região definida como região de imunidade (região catódica), localizada em um potencial inferior ao E_{corr} . Essa região representa a faixa onde o metal não sofre oxidação. Neste intervalo predomina as reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio.

b) Região Anódica:

b.1) Potencial de corrosão (E_{corr})

Conforme o potencial é aumentado, tem-se o início do trecho anódico da curva de polarização. Este ponto também indica o valor do potencial de corrosão (E_{corr}), definido como o potencial em que as reações catódicas e anódicas se igualam e a taxa de corrosão pode ser determinada a partir da região de Tafel.

Na região anódica ativa, com o aumento do potencial aplicado, ocorre o aumento da densidade de corrente, caracterizando a dissolução anódica do metal (Sedriks, 1996). Alguns materiais podem apresentar passivação mudando o formato da curva.

b.2) Potencial de Flade (E_{pp})

No caso de materiais que apresentam passivação, a partir de determinado valor de potencial, a corrente passa a diminuir até uma região de densidade de corrente mais ou menos constante, este potencial (a partir de onde inicia-se a redução da corrente) é conhecido como potencial de Flade (E_{pp}). Neste potencial obtém-se o ponto onde há a máxima densidade de corrente (densidade de corrente crítica - i_{crit}), ou seja, o máximo de dissolução anódica (Wolyneq, 2003), em seguida há uma diminuição do valor da densidade de corrente.

c) Transição ativo-passivo e região passiva:

A região de transição entre o potencial de Flade e a região passiva é definida como região de transição ativo/passivo. Nesta região, que é iniciada no potencial de Flade indicado por E_{pp} (Figura 10), tem-se à adsorção de O_2 na superfície do metal, sendo também associada à formação de um filme de óxido ou hidróxido do metal (Revie, 2000). Este filme de poucos nanômetros é o responsável pela passivação do metal. Pode se dizer que a passividade deve ser o resultado da competição cinética de várias reações possíveis como a dissolução do metal, reação do metal com o meio formando compostos protetores e a adsorção de espécies do meio sobre a superfície.

d) Potencial de nucleação de pites (E_p):

Na sequência tem-se o potencial de pite (E_p), definido através da intersecção da reta antes do aumento brusco no valor da densidade de corrente, observa-se o início da formação de pites que podem ser nucleados pela presença de íons agressivos, como cloreto, ou pela desestabilização da película passiva. Nessa faixa de potencial, a película de proteção anódica pode ser danificada ou até mesmo quebrar completamente favorecendo a formação de pites, ou seja, acima do ponto E_p o pite pode nuclear e se desenvolver na superfície do material (Li *et al.*, 2007). Quanto maior o valor da densidade de corrente, maior o ataque corrosivo na superfície.

e) Potencial de transpassivação:

O potencial de transpassivação é designado pelo aumento súbito da densidade de corrente, que pode estar associada a formação de corrosão localizada (crescimento dos pites ou mesmo formação de fresta), ou em alguns casos, dependendo do valor do potencial, a camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) (que possa ter se formado sobre o metal durante a passividade) passa para a forma de íon cromato (CrO_4^{2-}) ou íon bicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e a corrente volta a crescer. Este fenômeno é denominado de transpassividade (indicado na região 'e' da Figura 10).

Já metais que apresentam uma película de óxido com alta resistividade elétrica, é gerada uma região de oxidação da água (região 'e' da Figura 10) resultando em uma nova reação anódica, ou seja, ao elevar o potencial de forma a atingir o valor do potencial de equilíbrio do oxigênio, a água é oxidada com conseqüente formação de gás oxigênio (O_2). Mesmo com o aumento de corrente, notado na parte superior da curva, o metal continua passivo e age como um eletrodo inerte.

f) Potencial de repassivação (E_r):

Na seqüência do ensaio, o potencial é varrido no sentido contrário, indo agora na direção catódica (curva no sentido negativo). Observa-se ao reduzir o potencial, após a região de transpassivação, a ocorrência de um laço de histerese (definido pela região 'f' da Figura 10), que esta associada à dificuldade de repassivação deste aço no meio exposto, sendo assim, quanto maior a área do laço de histerese sob a curva, mais susceptível à corrosão localizada o material estará, ou seja, menor é sua resistência.

À medida que potenciais mais baixos vão sendo aplicados, a densidade de corrente volta a diminuir, e se a modificação no material (durante a polarização anódica) torna a película mais "passiva" a curva descendente irá cruzar com a curva ascendente, obtendo neste ponto o potencial de proteção ou repassivação (E_r) dos pites nucleados. Este ponto representa o valor, no qual abaixo deste, não ocorre à propagação de pites e os pites já existentes serão passivados, ou seja, mesmo que a película seja quebrada por um fator externo, como mecânico, a repassivação ocorre e a película é regenerada, sendo assim, neste potencial o material se mostra imune à propagação de pites.

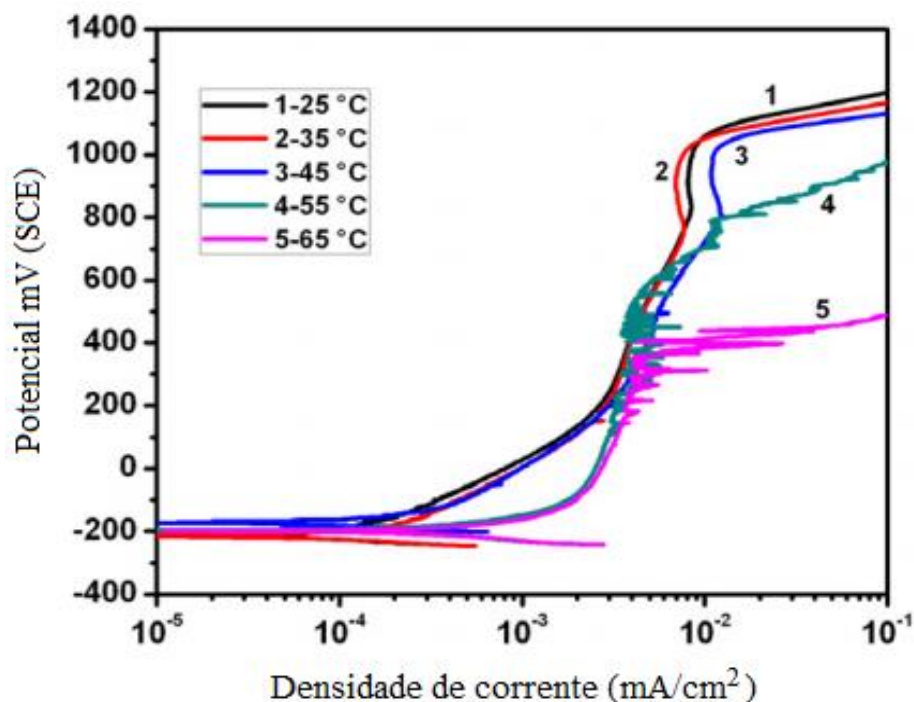
Um material pode não apresentar nucleação de pites em um ensaio de varredura de potenciais até o ponto E_p . Entretanto, na faixa de potenciais entre E_r e E_p os pites podem se desenvolver, isso porque, nesta faixa (entre E_r e E_p) a passivação é irregular e caso ocorra a

nucleação de pite a repassivação não ocorre e o material se encontra suscetível à corrosão. Com isso quanto maior o valor de E_r menos suscetível será o material a propagação de pites.

Qvarfort (1989) propôs um método eletroquímico baseado na polarização potenciodinâmica para determinar a resistência à corrosão em aços inoxidáveis com variação de temperatura. Neste ensaio são obtidas as curvas de polarização em diferentes temperaturas, onde é possível relacionar o Potencial vs. Densidade de corrente ou Potencial de ruptura em função da temperatura.

Diversos autores, entre eles: Eghbali *et al.*, 2011; Ebrahimi *et al.*, 2012; Naghizadeh e Moayed, 2015, Liu *et al.*, 2015, determinaram a influência da temperatura para nucleação de pite através da polarização potenciodinâmica cíclica. Na Figura 11, é possível visualizar as curvas de polarização, apresentado por Ebrahimi *et al.* (2012) para o aço inoxidável duplex DSS 2205 obtidas em solução de NaCl 1 mol/L.

Figura 11 – Curvas de polarização potenciodinâmica do aço DSS 2205 em solução de NaCl 1 mol/L para diferentes temperaturas de ensaio.



Fonte: Obtido e adaptado de Ebrahimi *et al.*, 2012.

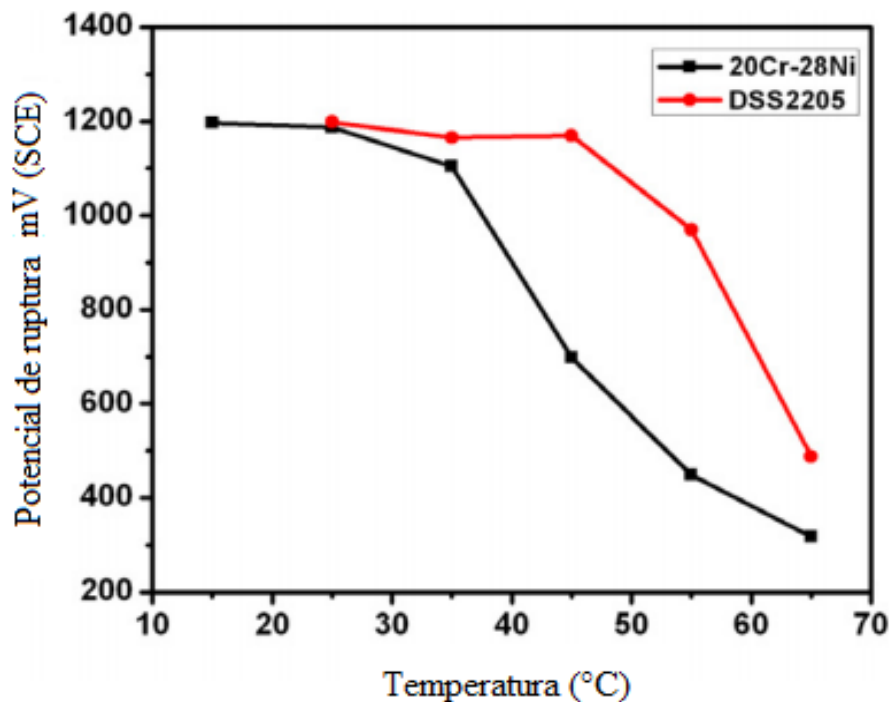
Observa-se que ao aumentar a temperatura, a densidade de corrente passiva aumenta a partir de 55 °C. Verifica-se também redução do potencial de nucleação de pites. A diminuição na densidade de corrente para as temperaturas inferiores a 45 °C, pode estar associado ao espessamento do filme passivo na superfície.

As condições de passividade mais estável para o aço DSS2205 encontra-se nas faixas de temperatura entre 25-45 °C. Em 55 e 65 °C começou a ocorrer flutuações na densidade de corrente, devido provavelmente a nucleação de pite metaestável.

De acordo com Ebrahimi *et al.* (2012) em temperaturas superiores a ocorrência dos pites metaestáveis tende a aumentar e se tornar estáveis, o que resulta na queda da resistência à corrosão.

Nesta técnica, a resistência à corrosão também pode ser identificada pelo potencial de nucleação de pites ou de ruptura, E_b (potencial em que a densidade de corrente aumenta), sendo que a temperatura na qual o valor de E_b cai acentuadamente, resultante da nucleação de pites, corresponde aos piores resultados para resistência à corrosão do material, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Potencial de ruptura vs. temperatura para os aços DSS 2205 e 20Cr-28Ni obtidas a partir da polarização potenciodinâmica.



Fonte: Obtido e adaptado de Ebrahimi *et al.*, 2012.

Sendo assim, através da técnica de polarização potenciodinâmica cíclica é possível obter os parâmetros mais importantes para o estudo do comportamento eletroquímico de um material, como: taxa de corrosão, potencial de corrosão, potencial de flade, densidade de corrente crítica, densidade de corrente de passivação, potencial de nucleação de pite, potencial de repassivação e faixa de potencial da região de passivação. Desta forma, é uma técnica muito utilizada e eficiente para avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada. Portanto, optou-se pela aplicação desta técnica para a caracterização do fenômeno de corrosão por pite em diferentes temperaturas para o aço em estudo.

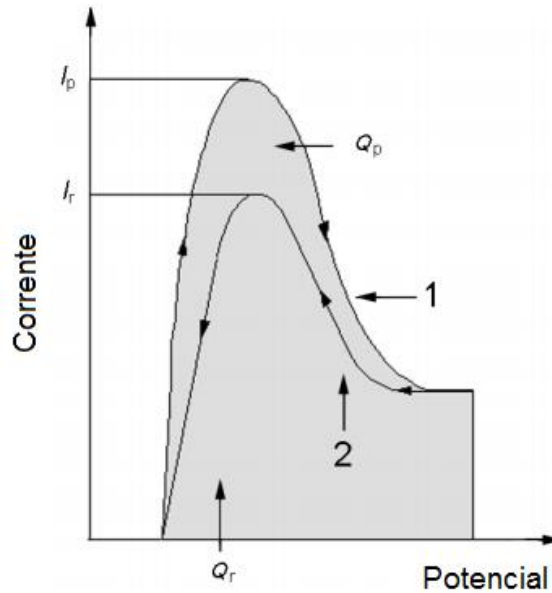
- **REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA DE CICLO DUPLO (DL-EPR)**

De acordo com a norma ISO 12732 (2008), o método DL-EPR é apropriado para o estudo do grau de sensitização de aços inoxidáveis. A sensitização é caracterizada pela formação de zonas ricas em precipitados de cromo, as quais se concentram preferencialmente nos contornos de grãos, resultando na corrosão intergranular do aço.

No método de ensaio de ciclo duplo, a amostra é polarizada potenciocineticamente a partir do potencial de corrosão até atingir o potencial de passivação. Em seguida, a direção de varrimento é invertida, e a amostra é polarizada novamente (agora na direção catódica) até E_{corr} .

Sendo assim, obtém-se duas curvas, conforme ilustrado na Figura 13. A maior corrente da primeira curva, dada pelo pico formado durante a polarização anódica, é chamado de curva de ativação, representado por I_p . Enquanto a maior corrente de pico obtida pela curva de polarização na direção catódica (sentido do E_{corr}), designa-se curva de reativação, e é representada por I_r .

Figura 13 – Curva esquemática do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR). A curva indicada pelo número 1 refere-se a varredura no sentido anódico, e a curva indicada pelo numero 2 representa a varredura no sentido catódico.



Fonte: Adaptado de ISO 12732, 2008.

Sendo assim, o grau de sensitização (DOS – *Degree of Sensitization*) por esta técnica é obtido entre os dois máximos de corrente, I_r/I_p , ou seja, pela divisão direta entre o pico da corrente de reativação (I_r) pelo pico durante a ativação (I_p), de acordo com a Equação 5:

$$\text{DOS} = \left(\frac{I_r}{I_p}\right)$$

(Equação 5)

Ainda pela relação I_r/I_p do ensaio DL-EPR, pode-se obter também as cargas durante a reativação (Q_r) e ativação (Q_p), Figura 13. Os valores de cargas (Q , em C/cm^2) são dados pela integral da área em baixo da curva, ou seja, Q representa a carga elétrica total produzida pela dissolução metálica durante o intervalo de tempo em que ocorre a reativação.

Portanto, Q_r é a área da curva obtida pela varredura no sentido catódico e Q_p é área da curva obtida pela varredura na direção anódica. De acordo com a norma ISO 12732 (2008) para o cálculo para grãos sensitizados, deve-se considerar o número de tamanho de grão (G) das amostras, e o calculo do DOS é obtido de acordo com a Equação 6.

$$DOS = \left(\frac{Q_r}{Q_p}\right) GBA = \frac{Q_r}{Q_p \times 10^{-3} \times \sqrt{2^{G+5}}}$$

(Equação 6)

Os resultados obtidos podem ainda ser comparados com a norma ISO 12732 (2008), que fornece uma tabela com os valores de DOS para $\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right) GBA$ para a classificação do aço. De acordo com esta norma, o aço pode estar sensitizado (>20), parcialmente sensitizado (entre 5 e 20), ou não sensitizado (< 5).

A vantagem do emprego desta técnica é que apresenta maior reprodutibilidade e dispensa um polimento mais acurado da amostra visto que a polarização anódica se encarrega de completar o polimento da amostra.

- **PREN**

O PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) ou também chamado como “índice de pite” é utilizado para avaliar a resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis, sendo que quanto maior o valor do PREN maior é a resistência à corrosão por pite do material. Esse número é calculado com base na composição química e é útil para classificar e comparar as diferentes classes de aços inoxidáveis. O PREN é dado pela Equação 7 (Fontana, 1986).

$$PREN = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 16(\%N) \% wt.$$

(Equação 7)

Pode-se notar que o teor de nitrogênio tem um peso considerável no valor do PREN, sendo o fator de multiplicação 16 vezes maior do que o do cromo. Desta forma verifica-se que a adição de nitrogênio é extremamente relevante como meio de se melhorar a resistência à corrosão por pites.

3.3. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE PARA A CORROSÃO

Nos casos, quando o meio não pode ser alterado, a resistência à corrosão dos materiais pode ser modificada pela escolha adequada dos componentes ou através de diferentes técnicas e/ou tratamentos superficiais, como: mecanismos de barreiras ou revestimentos de sacrifício,

no qual aplica-se um revestimento superficial que isola o substrato do meio agressivo, evitando, assim, que ocorra um ataque galvânico e a deteriorização das peças (Groisman, 2017). Através de inibidores de corrosão, que são substâncias químicas ou a combinação de substâncias, que, quando adicionadas ao meio, reduzem significativamente a taxa de corrosão, devido às suas características de formação de camadas protetoras sobre as superfícies metálicas (Sadeek *et al.*, 2018). Ou ainda, por tratamentos termoquímicos, pois como visto, ao alterar os elementos de liga do aço, altera-se a composição da camada passiva e conseqüentemente a resistência à corrosão também é afetada, conforme relatado por Brigham, 1975, Moayed *et al.* (2006), Pardo *et al.* (2008), e Deng *et al.* (2009).

Como a aplicação dos tratamentos termoquímicos e térmicos é o principal foco de estudo desta pesquisa, os tópicos a seguir abordarão detalhadamente esses processos.

3.3.1. TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Uma das maneiras de inserir nitrogênio na superfície dos aços inoxidáveis é através de tratamentos termoquímicos como a nitretação. Estes tratamentos geralmente são aplicados com o intuito de alterar as propriedades superficiais dos aços, contribuindo para o aumento da resistência à corrosão, dureza, resistência ao desgaste e à fadiga.

Dentre as formas de realizar a nitretação, encontram-se alguns processos convencionais como: Nitretação Gasosa, Nitretação Líquida e Nitretação por Plasma. Na nitretação gasosa, realizada em atmosfera de amônia (NH_3), ocorre a dissociação do gás ao entrar em contato com a superfície aquecida do aço, liberando nitrogênio e hidrogênio. No instante da dissociação, o nitrogênio na forma atômica pode ser absorvido pelo aço, formando a camada superficial enriquecida de nitrogênio. As temperaturas deste processo estão na faixa de 500 °C a 580 °C, contudo há intensa precipitação de nitretos de cromo, que elevam a dureza, porém afetam negativamente a resistência à corrosão do aço inoxidável (Maliska *et al.*, 1995; Garzón e Tschiptschin, 2005).

A Nitretação Líquida utiliza banhos de sal fundido contendo cianetos ou cianatos, sendo realizada na faixa de temperatura de 500 °C a 575 °C. Pode produzir camadas de nitrogênio de 0,30 mm de espessura em um aço carbono comum ou de baixa liga. Durante a nitretação líquida devem-se tomar algumas precauções com relação ao descarte devido à toxicidade dos produtos e por ser um processo extremamente poluente (Chiaverini, 1965).

Destaca-se também a Nitretação por plasma, processo conhecido e aplicado comercialmente, que envolve além do bombardeamento dos átomos na superfície dos aços, uma maior dissociação do nitrogênio. Isto torna possível a redução do tempo de tratamento, pois a alta concentração de nitrogênio na superfície é o principal fator que acelera a sua difusão no material (Edenhoffer, 1974). Esse processo usualmente utiliza temperaturas na faixa de 350 a 590 °C, e permite a obtenção de camadas nitretadas com profundidades entre 3 a 60 µm. Apresenta a possibilidade de endurecimento somente nas áreas desejadas, menor distorção das peças devido à utilização de temperaturas mais baixas e a produção de camadas mais uniformes, mesmo em peças de formato complexo (Wierzchon, 1997), assim como um alto controle do processo, permitindo maior reprodutibilidade.

Diversos estudos (Corengia *et al.*, 2004; Li e Bell, 2006; Xi *et al.*, 2008; Sousa *et al.*, 2008; Scheuer *et al.*, 2012; Farghali *et al.*, 2018) mostram que a nitretação a plasma a baixa temperatura ($T \leq 420^\circ\text{C}$) melhora a resistência à corrosão, pois evita a precipitação de nitretos de cromo, contudo implica em camadas finas, e quando associadas a substratos de baixa dureza são inadequados para aplicações onde a força de contato é alta.

Outro processo que tem sido estudado para o endurecimento superficial dos aços inoxidáveis é a Nitretação Gasosa a Altas Temperaturas, conhecida por HTGN (*high temperature gaseous nitriding*), que consiste em um tratamento termoquímico a temperaturas elevadas, geralmente $\geq 1000^\circ\text{C}$, em uma atmosfera gasosa rica em nitrogênio (Garzón e Tschiptschin, 2005; Sung *et al.*, 2008). Neste processo o nitrogênio se difunde para a superfície do metal (Gavriljuk e Berns, 1999; Toro *et al.*, 2003) sendo possível obter camadas com profundidades de 0,5 a 3 mm de espessura com alto teor de nitrogênio e elevadas tensões residuais compressivas, contudo o tratamento apresenta longos tempos de processamento chegando a durar de ~6 a 24 horas (Garzón e Tschiptschin, 2005).

Embora os tratamentos com Plasma resultem em um aumento da dureza, a resistência à corrosão pode piorar significativamente. Isto ocorre devido à possibilidade de precipitação de compostos de cromo (nitretos) que implica no empobrecimento deste elemento em algumas regiões causando o fenômeno de sensitização (Liang, 2003). Destaca-se ainda que alguns desses processos demandam elevados tempos de processamentos, liberação de gases tóxicos e baixas camadas endurecidas. Sendo assim, alguns estudos realizados por Borges *et al.* (2011), Reis *et al.* (2011) e Berton *et al.* (2017) mostram que essas dificuldades podem ser melhoradas com a realização de tratamentos térmicos posteriores a nitretação, como no caso do processo SHTPN.

3.3.1.1. SHTPN

O SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*) é uma técnica que tem se destacado pela junção de processos térmicos e termoquímicos. E consiste em duas etapas: primeiro realiza-se uma Nitretação para inserir o nitrogênio no material, e na sequência realiza-se o Tratamento Térmico de Solubilização, que tem por finalidade dissolver os nitretos formados e permitir a difusão do nitrogênio no substrato com posterior formação de uma camada rica de nitrogênio em solução sólida intersticial.

Borges *et al.* (2011), Reis *et al.* (2011) e Berton *et al.* (2017) estudaram o efeito da solubilização após o tratamento de nitretação a plasma, SHTPN, visando obter um tratamento com tempo de processamento mais curto, que resulte na formação de camadas espessas com nitrogênio em solução sólida intersticial, com baixa ou nenhuma presença de nitretos de cromo. Este processo foi aplicado com sucesso em aços austeníticos, ferríticos e endurecidos por precipitação. O processo SHTPN, neste trabalho será utilizado para a obtenção da martensita de nitrogênio conforme será exposto no item 3.3.1.1.2.

3.3.1.1.1. NITRETAÇÃO POR PLASMA

O Plasma é um gás ou mistura gasosa parcialmente ionizada (Chapman, 1980), obtida através da colisão de elétrons acelerados (por diferença de potencial) com átomos e moléculas neutras. Ao se aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos (cátodo (amostra) e ânodo) imersos em um meio gasoso, contendo nitrogênio, em uma atmosfera a baixa pressão, tem-se a ionização do gás. Neste ambiente encontram-se espécies neutras, excitadas e carregadas, como íons e elétrons (ASM, Plasma Nitriding, 1991; Bogaerts *et al.*, 2002). Devido a tensão aplicada, esses elétrons e íons livres são acelerados pelo campo elétrico, gerado entre os eletrodos, e provocam uma série de colisões entre os átomos e moléculas de gás, e por consequência o arrancamento de elétrons da superfície da peça, chamados de elétrons secundários. Estes elétrons irão colidir com outros átomos, produzindo novos elétrons e íons, mantendo assim, a descarga em plasma (Bogaerts *et al.*, 2002).

Como o estado de excitação é instável, os átomos tendem a retornar ao seu estado inicial, o que ocorre pelo decaimento dos elétrons a estados de menor energia, gerando assim os fótons (emissão de luz), processo este responsável pela luminescência no plasma.

Previamente a nitretação, ocorre uma etapa de limpeza superficial geralmente conhecida por *sputtering*, feito usualmente com plasma de hidrogênio e argônio. O hidrogênio

atua como redutor e remove óxidos superficiais, e o argônio remove suidades e átomos por sputtering. Desta forma, o processo de limpeza faz com que a adsorção de elementos químicos na superfície (principalmente o nitrogênio) seja mais eficiente (ASM, Plasma Nitriding, 1991; Rie, 1999).

A nitretação por plasma ou nitretação em descarga luminescente de um aço, é um tratamento termoquímico de endurecimento superficial, no qual ocorre a introdução do elemento nitrogênio na forma atômica, por difusão, no interior do reticulado cristalino de ligas ferrosas, em temperaturas normalmente na faixa de 350 a 590 °C (ASM, Heat treating, 1991; Liang, 2003). Geralmente observa-se a presença de duas camadas: a camada de compostos (formada principalmente por nitretos de ferro, γ' -Fe₄N (CFC), ϵ -Fe₂₋₃N (hexagonal)) ou até mesmo nitretos de outros metais como CrN) e pela camada de difusão, que consiste na região onde o nitrogênio encontra-se na forma de finos precipitados e/ou em solução sólida intersticial no aço (ASM, 2004).

Estes precipitados (nitretos de ferro ou cromo) podem existir nos contornos de grão e no interior dos mesmos, aumentando sensivelmente a dureza superficial da peça e a resistência ao desgaste (Edenhoffer, 1974; Chyou *et al.*, 1990; ASM, 1994; Liang, 2003). A alta dureza proporciona menor perda de material por ação abrasiva e menor coeficiente de atrito (Jindal, 1978).

A composição química do material é o fator mais significativo na formação do tipo de camada. A profundidade da camada está diretamente ligada à quantidade de elementos formadores de nitretos no substrato. Os elementos de liga dificultam a difusão do nitrogênio. Quanto maior o teor de elementos de liga, menor será a espessura da camada e maior a dureza, sendo assim, o teor de elementos de liga nos aços afeta diretamente difusão do nitrogênio. Elementos como alumínio, titânio, cromo, molibdênio e vanádio apresentam nesta ordem, maior efeito de endurecimento superficial pela formação de nitretos (Edenhoffer, 1974; ASM, 1994).

Materiais que contém o elemento cromo, que é um forte formador de nitretos, apresentam pequena camada de difusão e grande dureza superficial. O cromo em solução sólida é o principal responsável pelo aumento da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis. Porém nas regiões próximas aos nitretos a quantidade de cromo pode ser baixa, e neste caso diminui-se a resistência à corrosão na superfície da peça (Bernadelli, 2007; Kim, *et al.*, 2010).

Estudos mostram que os parâmetros do processo de Nitretação por Plasma, como a temperatura, o tempo de tratamento, a pressão, fluxo de gases, atmosfera, a potência do plasma ou a densidade de corrente, influenciam diretamente as propriedades superficiais dos

materiais (ASM, 1994; Conybear, 1989; Lawall *et al.*, 1993; Fontana *et al.*, 1990; Alves Jr., 2001). O controle destas variáveis define a espessura, a composição e a dureza, sendo fundamental para garantir maior uniformidade da camada nitretada.

A taxa de resfriamento, também é de extrema relevância, pois como o nitrogênio apresenta alta fugacidade² no Fe, baixas taxas de resfriamento diminuem a dureza da camada de compostos (Fontana *et al.*, 1990). Além disso, pode modificar as fases formadas, e devido a difusão no aço aumentar a espessura da camada nitretada.

3.3.1.1.2. TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

No tratamento térmico de solubilização, realizado logo após a nitretação, os compostos ou precipitados de nitrogênio são dissolvidos para formar uma solução sólida. O tratamento consiste em aquecer a liga até uma temperatura em que a fase austenita seja estável, e mantê-la por tempo suficiente para que o soluto possa se difundir na matriz, em seguida, é realizado um resfriamento rápido do material a fim de evitar a precipitação de nitretos ou outras fases que fragilizam o aço e diminuem a sua resistência à corrosão (ASTM, 1992).

Durante o tratamento de solubilização, o tempo e a temperatura devem ser grandes o suficiente para garantir a dissolução de todos os nitretos presentes na peça, no entanto não podem ser tão altos a ponto de gerar uma estrutura com grãos muito grosseiros (Borges *et al.*, 2011). De acordo com Berton (2014) as temperaturas de solubilização indicadas para o SHTPN, são de 1050 °C a 1200 °C para aços ferríticos, e tempos entre 30 minutos e 1 hora.

É importante determinar a composição química da liga e os parâmetros de tempo e temperatura no tratamento térmico de solubilização, visto que a dissolução dos precipitados será função da espessura e tipo de nitretos presentes na camada de nitretos formadas na nitretação, do coeficiente de difusão e da solubilidade do N na liga.

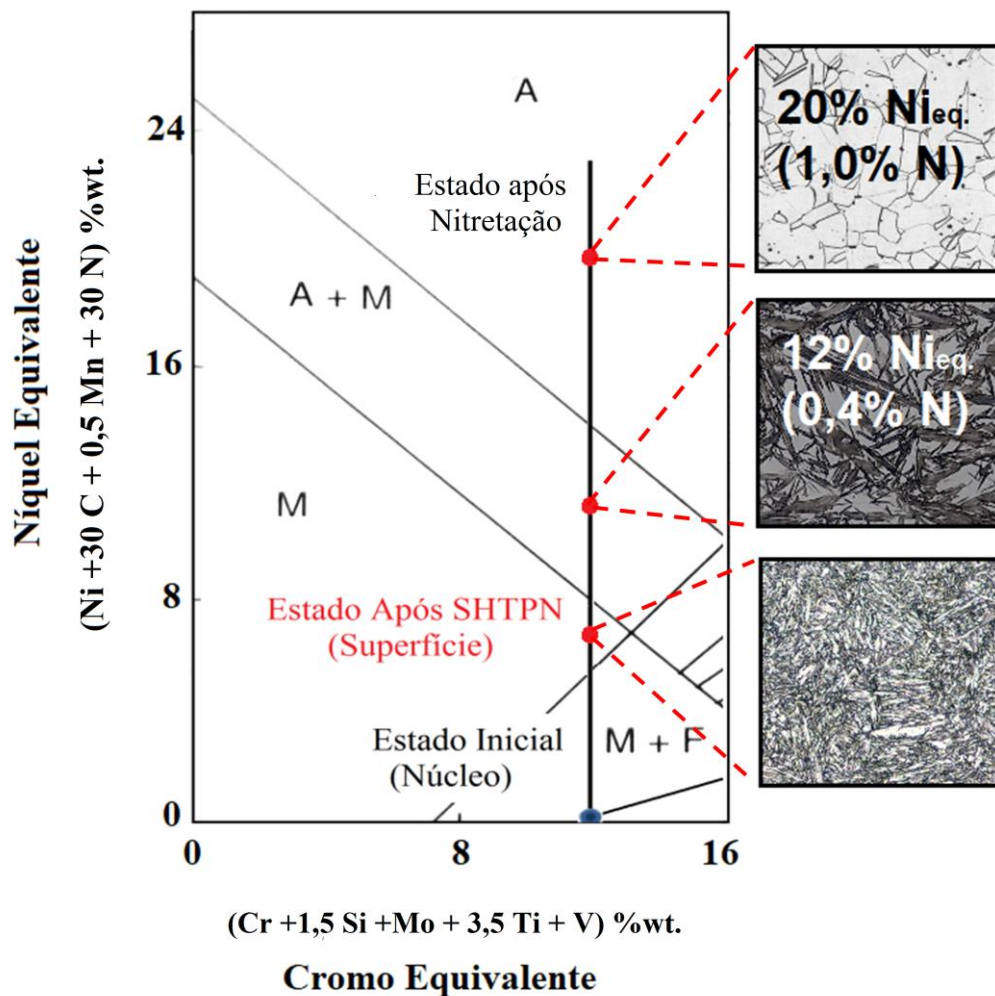
Estudos realizados por Borges e Rocha (2011) mostraram que as variações dos parâmetros de solubilização podem resultar em diferentes estruturas cristalinas, devido ao efeito gamagênico do nitrogênio. Ou seja, ao realizarem o tratamento SHTPN no aço inoxidável 15-5 PH, obtiveram camadas austeníticas, martensíticas ou mesmo uma camada mista de martensita e austenita dependendo dos parâmetros de processo utilizado.

²Fugacidade constitui uma grandeza termodinâmica relacionada ao potencial químico e é caracterizada pela tendência de escape da substância para um compartimento ambiental, seja ele ar, água, etc. (Mackay e Paterson, 1981; 1982).

Durante o estágio inicial de solubilização (aumento da concentração de nitrogênio), tende-se em estabilizar a fase gama. Quando a temperatura e o tempo de solubilização aumentam o suficiente para o esgotamento dos nitretos na superfície e conseqüente redução do teor de nitrogênio, ocorre uma diminuição da estabilidade da austenita (fase gama), permitindo sua transformação em martensita durante o resfriamento. Dessa forma, a solubilização permite a difusão do nitrogênio presente na camada nitretada para o interior do material base e com o resfriamento rápido, ocorre seu aprisionamento na rede cristalina favorecendo a formação da estrutura martensítica. Sendo assim, após o processo de solubilização pode haver a presença de uma fase martensítica rica em nitrogênio na superfície.

Na Figura 14, pode se verificar o efeito da adição de nitrogênio em uma liga com aproximadamente 11% de Cr.

Figura 14 – Corte do diagrama de Schaeffler, mostrando a alteração da microestrutura com a variação da concentração de nitrogênio na superfície.



Fonte: Autoria própria.

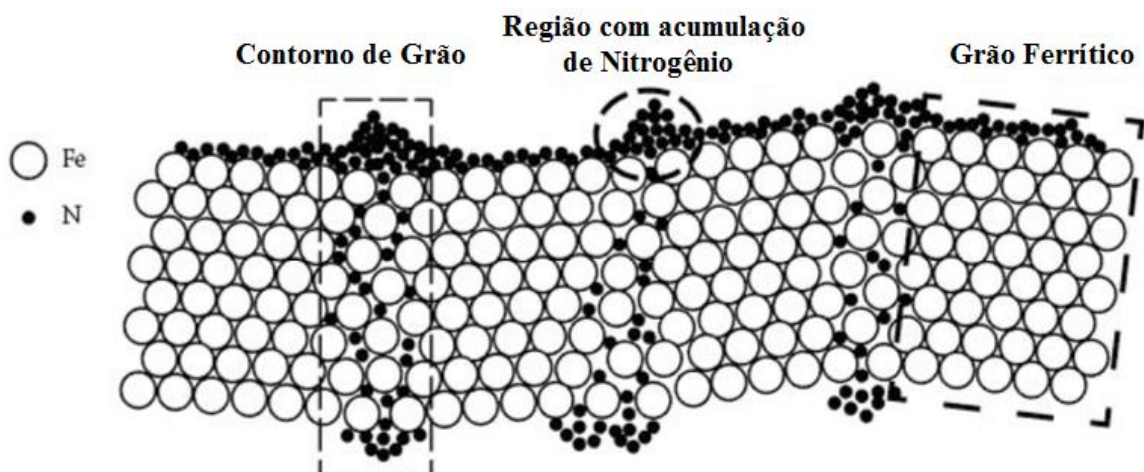
Inicialmente a liga é ferrítica e não é possível se obter austenita durante o aquecimento. Com a adição de nitrogênio o aço passa a ter uma região austenítica em elevadas temperaturas que possibilita a formação de martensita no resfriamento.

A adição de mais N aumenta o campo gama bem como a sua estabilidade, e conforme o diagrama Schaeffler, apresentado na Figura 14, verifica-se que a microestrutura da camada será dependente do níquel e cromo equivalente.

Para temperaturas e tempos menores (menor difusão) a quantidade de nitrogênio é maior quanto mais próximo à superfície, diminuindo rapidamente com a profundidade. Com o aumento da temperatura e o tempo, ocorre um aumento na espessura (profundidade) da camada formada.

Considerando ainda a adição de nitrogênio em aços ferríticos, a Figura 15 mostra os átomos de nitrogênio migrando da camada superficial da ferrita durante a difusão para o substrato. Observa-se que há uma elevada concentração de nitrogênio na superfície após a nitretação. Conforme relatado por Zhou *et al.* (2019) a microestrutura da camada superficial é influenciada pelos átomos de nitrogênio acumulados. De acordo com esses autores o raio atômico (0,056 nm) do nitrogênio é um pouco maior do que a vacância octagonal (0,053 nm) na austenita, o qual permite a formação de solução sólida intersticial com alto teor de nitrogênio.

Figura 15 – Diagrama esquemático da difusão de átomos de nitrogênio na camada ferrítica.



Fonte: Adaptado de Zhou *et al.* 2019.

3.4. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Os aços inoxidáveis martensíticos são endurecidos pelo tratamento térmico de têmpera e, para melhorar suas propriedades mecânicas, são submetidos ao revenimento. Os tópicos seguintes abordarão mais detalhadamente a influência desses tratamentos nessa classe de aços, visto que o foco central do trabalho é estudar as propriedades (mecânicas e eletroquímicas) da martensita de nitrogênio obtida pelo processo SHTPN após têmpera e revenido, sendo assim, vê-se necessário um melhor detalhamento das suas características e efeitos.

3.4.1. VARIÁVEIS DO PROCESSO DE TÊMPERA

O processo de têmpera nos aços consiste no aquecimento do material dentro do campo austenítico, seguido de resfriamento rápido (numa velocidade acima da velocidade crítica), de forma a se evitar a formação das fases de equilíbrio (ferrita e carbonetos) até uma temperatura abaixo da temperatura M_s (temperatura de início da transformação martensítica), para obtenção de martensita (Chiaverini, 1965; Leslie, 1981; Smith, 1993; Callister, 1999).

Como a martensita é uma fase metaestável, se houver suficiente ativação térmica haverá a tendência de sua decomposição nos seus produtos mais estáveis, que são as fases ferrita e carbonetos de ferro (na forma de cementita Fe_3C). Dependendo da composição do aço, poderão ser formados também carbonetos com os elementos de liga (como exemplo $(Fe,Cr)_7C_3$ e $Cr_{23}C_6$). Entretanto, baseado nos parâmetros de temperatura e tempo de autenitização e revenimento, estes podem induzir a alterações indesejáveis nas propriedades desses aços, como fragilização, redução da resistência à corrosão e da resistência mecânica (Truman, 1976; Lim *et al.*, 1993; Miao *et al.*, 1993).

Para o caso da martensita de nitrogênio, também se espera a precipitação de nitretos com estrutura similar aos carbonetos. Contudo, não encontrou-se até o momento na literatura informações sobre a temperatura ideal de têmpera para a martensita de nitrogênio.

A têmpera é basicamente influenciada pelos elementos de liga e pelos parâmetros: taxa de aquecimento e resfriamento, temperatura de tratamento e tempo de encharque.

- **Temperatura de austenitização:**

O aumento ou a diminuição da temperatura de austenitização desempenha um papel significativo na resistência mecânica dos aços inoxidáveis (Bush *et al.*, 2016), pois, mudanças nessas variáveis podem interferir:

- Na quantidade de austenita retida (Barlow e Du Toit, 2012; Zhu *et al.*, 2015; Lu *et al.*, 2015);
- No tamanho de grão da austenita (Barlow e Du Toit, 2012);
- No tamanho e morfologia da martensita resultante (Zhou, 2017; Liu *et al.*, 2011; Bojack *et al.*, 2016; Andriev *et al.*, 2016);
- Na resistência à tração (Bojack *et al.*, 2016);
- Na quantidade de carbonetos e nitretos presentes (vol.%) (Puskar *et al.*, 2009; Barlow e Du Toit, 2012; Zhu *et al.*, 2015);
- No tipo e composição dos precipitados formados (Puskar *et al.*, 2009; Lu *et al.*, 2015);
- No aumento ou redução da dureza e da resistência à corrosão (Zhu *et al.*, 2015; Bush *et al.*, 2016; Bojack *et al.*, 2016);
- Na homogeneização dos elementos segregados;
- Na dissolução de carbonetos/nitretos de cromo, resultando em um aumento na resistência à corrosão (Panossian, 1993).
- Na decomposição da ferrita delta oriunda do material bruto de fundição.

Muitos desses efeitos são dependentes da difusão e das propriedades termodinâmicas dos materiais e compostos presentes nos aços inoxidáveis. Em geral, aumento de temperatura facilita processos de difusão e homogeneização de compostos.

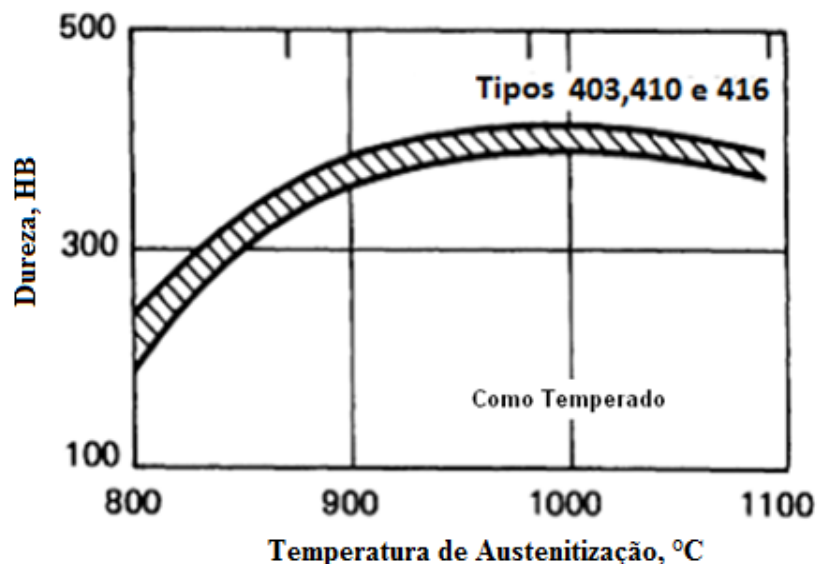
A temperatura de austenitização não deve ser muito baixa, pois esta conduz a baixos valores de tenacidade devido a não dissolução dos carbonetos/nitretos e, ao mesmo tempo, não deve ser muito alta para evitar o crescimento acentuado dos grãos austeníticos (Crawford *et al.*, 1982).

De acordo com os trabalhos apresentados por Grabke *et al.* 1998; Hamada *et al.* 2006, Jinlong *et al.* 2013, Liu *et al.* 2007, Wang *et al.* 2002, o tamanho de grão influencia na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Grão menores favorecem a formação de um filme

passivo mais estável na superfície, além disso, um maior refinamento melhora a homogeneidade da liga devido a melhor distribuição dos elementos de liga.

A influência da temperatura sobre a dureza pode ser observada na Figura 16, para os aços AISI 403, 410 e 416 (ASM, 1991). Verifica-se que o aumento da temperatura entre 800 e 1000°C propiciam um aumento da dureza do material, decorrente da dissolução de carbonetos de cromo que elevam tanto o teor de cromo quanto de carbono dissolvidos na matriz, aumentando assim o grau de supersaturação da martensita pelo carbono.

Figura 16 – Efeito da temperatura de austenitização na dureza de aços inoxidáveis martensíticos AISI 403, 410 e 416 forjados.



Fonte: ASM, 1991.

É importante salientar que o aumento de dureza é provocado pela distorção da rede cristalina da martensita, enquanto que a presença de austenita retida em fração volumétrica na estrutura se reflete em uma diminuição na dureza global (Krauss, 1990). Já acima de 1050 °C ocorre uma diminuição da dureza do aço, em função do aumento na fração de austenita retida.

- **Tempo de enxarque (tempo na temperatura tratamento térmico):**

Depende muito das dimensões da peça e da microestrutura desejada. Para tempos muito longos, maior a segurança da completa dissolução das fases para posterior transformação, contudo podem resultar em crescimento de grão, oxidação dos contornos de grão e decarbonetação da superfície. Contudo para tempo de tratamento muito curto, o

material pode não austenitizar completamente e/ou homogeneamente dificultando a formação de martensita.

- **Taxa de aquecimento:**

A temperatura de aquecimento depende do material e da transformação de fase ou microestrutura/propriedade desejada, como cada aço tem sua composição, a temperatura varia de aço para aço.

- **Taxa de resfriamento:**

A taxa de resfriamento também é um fator determinante na tempera, pois determina as propriedades finais, bem como a microestrutura.

Geralmente deve-se realizá-lo de maneira rápida a fim de evitar a precipitação de carbonetos e nitretos. Em contrapartida, resfriamentos muito bruscos podem induzir altas tensões internas na peça, podendo causar defeitos macroscópicos como trincas e o empenamento (Iwabuchi e Sawada, 1982). Entre os meios mais comuns para resfriamento encontram-se: ar, água, óleo.

- **Adição de elementos de liga:**

A introdução de elementos de liga ao sistema binário Fe-C pode causar modificações nas características de transformações de fase como (Bain *et al.*, 1966):

- Expansão/contração do campo de estabilidade da austenita e da ferrita;
- Aumento/diminuição da temperatura M_S/M_F ;
- Deslocamento das curvas de transformação sob resfriamento contínuo para a direita;
- Formação de novas fases/intermetálicos.

3.4.2. EFEITO DO REVENIMENTO

O tratamento de revenimento deve ser realizado imediatamente após a têmpera. O revenido é utilizado para diferentes finalidades, mas depende muito da composição química e

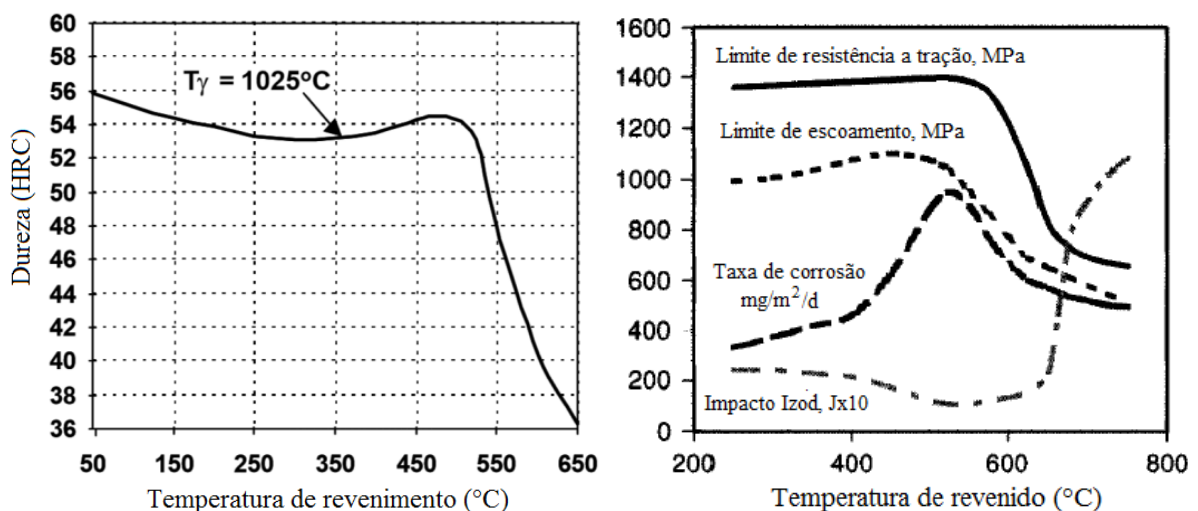
da aplicação final do material. Geralmente é empregado para reduzir as tensões internas da peça, adequar o nível de dureza e tenacidade às condições necessárias para cada aplicação.

Dependendo da temperatura de revenimento utilizada, pode-se:

- Melhorar ou piorar a resistência à corrosão do aço;
- Obter precipitação sub-microscópica de carbonetos/nitretos de cromo;
- Obter segregação de carbono para os defeitos de rede (Smith, 1993);
- Reduzir a quantidade de austenita retida (Bush *et al.*, 2016);
- Aumentar a estabilidade dimensional e obter maior dureza (Bush *et al.*, 2016);
- Melhorar a resistência ao impacto e o nível de tensões da martensita (Nekouei *et al.*, 2016);
- Recuperação e recristalização da estrutura martensítica (Smith, 1993);
- Recupera sensivelmente a tenacidade e a ductilidade, podendo em alguns casos ocorrer sem perda apreciável da dureza (resistência mecânica) (Lim *et al.*, 1993; Totten, 2007; Scheuer, 2012);
- Em alguns casos pode resultar na queda de dureza proveniente da diminuição da tensão interna no reticulado cristalino da martensita que ocorre nas temperaturas de tratamento e ao longo do tempo de tratamento;

Na Figura 17-a, observa-se a variação de algumas propriedades com a temperatura de revenimento para o aço inoxidável martensítico AISI 420.

Figura 17 – Efeito da temperatura de revenido (1h) nas propriedades do aço AISI 420 (0,22% C). Teste de corrosão do aço inoxidável martensítico em solução 3% NaCl a 20 °C.



Fonte: Adaptado de Revie, 2000.

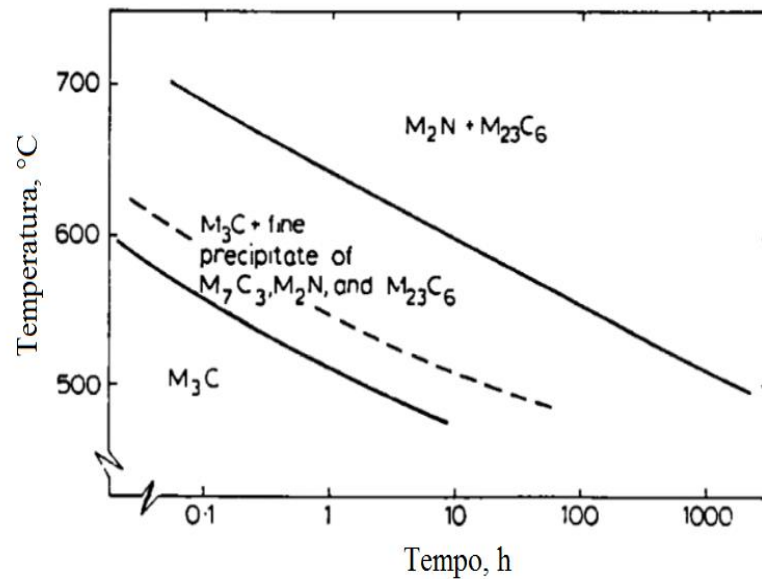
Nota-se, o aumento da dureza e a redução da taxa de corrosão na faixa de 400 a 540 °C correspondente à presença de um pico do endurecimento secundário, que ocorre devido à precipitação fina e homogênea de carbonetos de elemento de liga, do tipo M_7C_3 (Hauser, 1961; Honeycombe, 1973). Com o aumento de temperatura de revenimento, a dureza sofre uma queda brusca devido à transformação do carboneto M_7C_3 em $M_{23}C_6$, seguida do processo de coalescimento deste carboneto (Honeycombe, 1973), o aumento ou redução de temperatura melhora a resistência à corrosão. Sendo assim, é mais conveniente que o revenimento seja realizado em temperaturas superiores ou inferiores à do pico de endurecimento secundário, a fim de obter a melhor combinação entre resistência, tenacidade e corrosão.

De acordo com a literatura, a resistência à corrosão dos aços está relacionada à intensidade de precipitação de carbonetos de cromo no revenimento (Truman, 1976). Estudos realizados por Revie (2000) mostraram que baixas temperaturas de revenimento (aproximadamente < 370 °C para o AISI 420), não produzem perda na resistência à corrosão, como pode ser observado na Figura 17-b. Conforme Revie abaixo desta temperatura precipitam carbonetos de ferro, na forma de cementita (Fe_3C).

No entanto, para temperaturas um pouco maiores, na faixa de 370 °C a 600 °C ocorre à precipitação de carbonetos ricos em cromo, o que torna algumas regiões do contorno dos precipitados empobrecidas deste elemento. Este fenômeno, diminui o teor de cromo em solução e promove um decréscimo sensível na resistência à corrosão, podendo resultar na corrosão intergranular do material. Contudo como pode ser verificada na Figura 17b, a resistência à corrosão melhora (taxa de corrosão diminui) para temperaturas acima de 550 °C. Isto ocorre devido a difusão do cromo com conseqüente redução da depleção deste elemento com o aumento do tempo e temperatura, ou seja, ocorre uma estabilização da liga mesmo com a ocorrência de precipitados, visto que tempos e temperaturas maiores favorecem a homogeneidade do teor de cromo nas proximidades dos precipitados.

A Figura 18 exhibe os tipos de precipitados formados, em função da temperatura e tempo de revenimento para diferentes aços martensíticos (Hede e Aronsson, 1969).

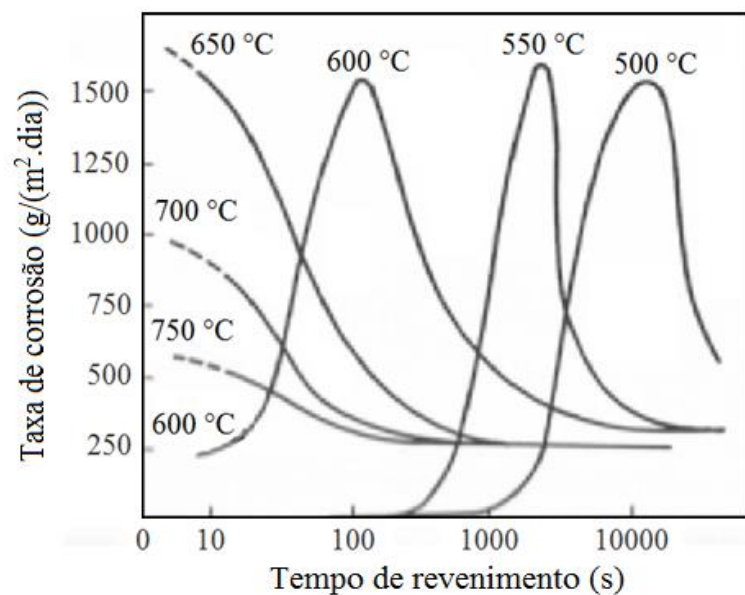
Figura 18 – Precipitados formados após o revenimento para: Linhas sólidas: ligas que apresentam 0.21% C - 13.2% Cr - 0.024% N; Linhas tracejadas: Ligas que possuem 0.18% C - 0.68% Mn - 0.31% Si - 0.18% Ni - 11.7% Cr - 0.49% MO - 0.01% Al - 0.38% V - 0.20% Nb - 0.033% N.



Fonte: Hede e Aronsson, 1969.

Estes resultados também estão de acordo com Panossian, que relatou que para temperaturas de revenimentos mais elevadas, deve-se também levar em consideração o tempo de tratamento na resistência à corrosão. Esses resultados estão apresentados na Figura 19, para o aço ABNT 420 sob condições de imersão em ácido nítrico (HNO_3).

Figura 19 – Efeito do revenimento na taxa de corrosão em relação ao tempo e temperatura para o aço martensítico ABNT 420 (resfriado em água, 980 °C) em HNO_3 10% a 20 °C.



Fonte: Adaptação de Panossian, 1993.

A Figura 19 ilustra uma faixa crítica de tempo para diferentes temperaturas de revenimentos, onde é possível observar o aumento e a queda na taxa de corrosão para o aço ABNT 420. Conforme já discutido, isso ocorre, pois, após determinado tempo, a difusão do cromo da matriz para as regiões de depleção de cromo (regiões empobrecidas), promovem a homogeneização de cromo na estrutura e reduzindo os efeitos da corrosão localizada (podendo contribuir para uma recuperação da resistência à corrosão em revenimentos acima de 500 °C). É possível verificar que quanto menor a temperatura de revenido, maior será o tempo crítico, ocorrendo o deslocamento da faixa crítica para a direita (Figura 19).

3.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE ENSAIO PARA MATERIAIS NITRETADOS

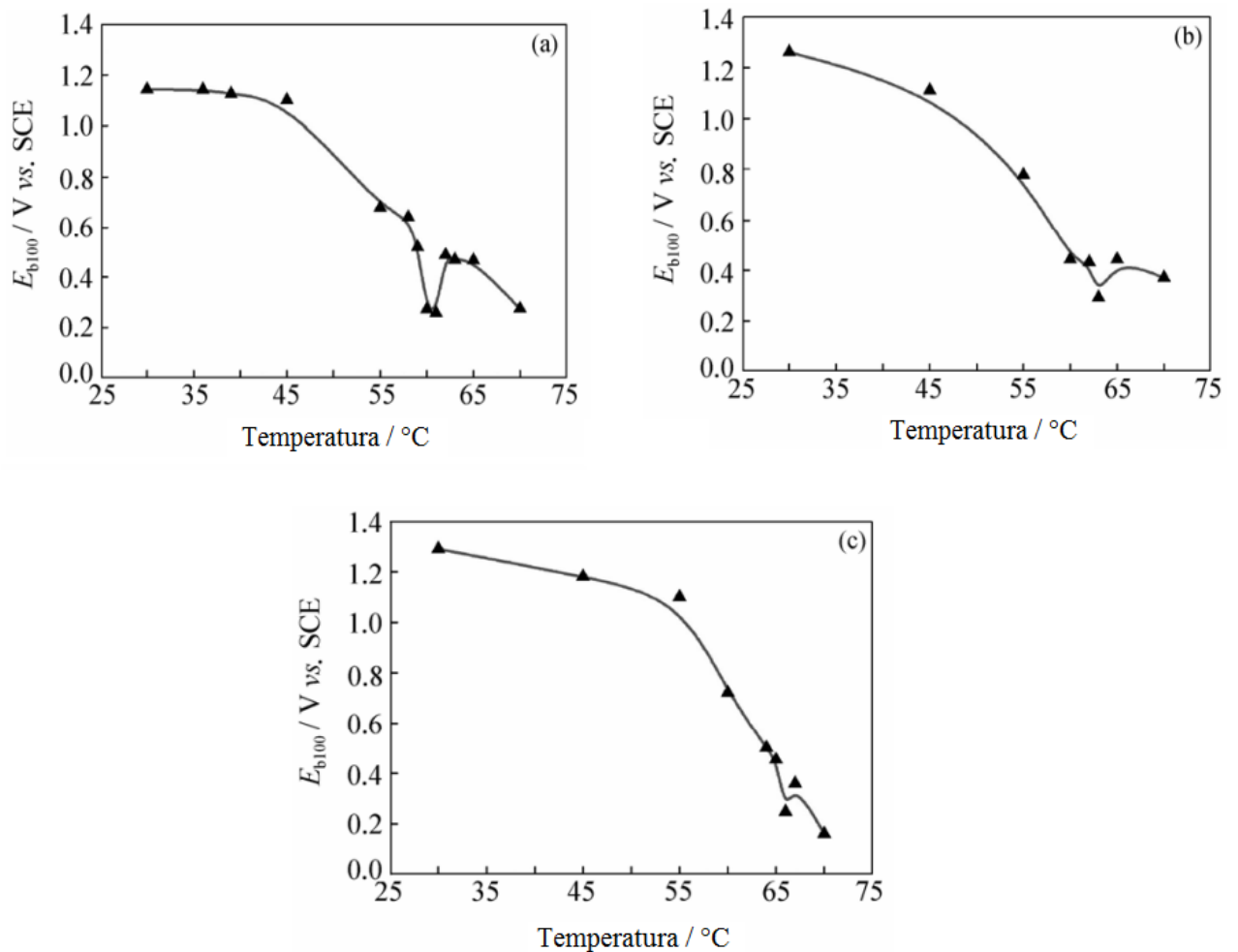
Muitas pesquisas foram conduzidas sobre tratamentos termoquímicos e corrosão localizada nos últimos anos (Fontana *et al.*, 1990; Rie, 1999; Bogaerts *et al.*, 2002; Zuo *et al.*, 2002; Liang, 2003; Kim, *et al.*, 2010; Borges *et al.*, 2011; Reis *et al.*, 2011; Eghbali *et al.*, 2011; Ebrahimi *et al.*, 2012; Hoseinpoor *et al.*, 2014; Naghizadeh e Moayed, 2015; Berton *et al.*, 2017).

Como visto anteriormente, o nitrogênio é um elemento de liga que quando inserido nos aços inoxidáveis melhora as propriedades microestruturais, mecânicas e eletroquímicas, além disto, a temperatura, tanto do eletrólito quanto dos tratamentos térmicos, é um dos parâmetros mais importantes com efeito na resistência por pite nesses aços (Garcia *et al.*, 2016; Mameng *et al.*, 2016). Contudo, poucos trabalhos estudaram a influência do nitrogênio com a variação da temperatura da solução, em especial para o caso de aços enriquecidos em nitrogênio por meio do tratamento de SHTPN.

Li e colaboradores (2009) estudaram a corrosão por pites e por frestas dos aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio através da imersão em solução de cloreto (3.5 wt%). Os potenciais de nucleação de pite (E_{b100}^3) para aços com diferentes teores de nitrogênio (A1, A2, A3) em função da temperatura são mostrados na Figura 20.

³ E_{b100} : O potencial de ruptura ou de nucleação de pite (E_{pit}) foi determinado a partir do potencial no qual a densidade de corrente foi superior a 100 μAcm^{-2}

Figura 20 – Efeito da temperatura nos potenciais de pite (E_{b100}) de A1, A2, e aço A3 na solução de NaCl 3,5%: (a) aço A1; b) aço A2; c) aço A3.

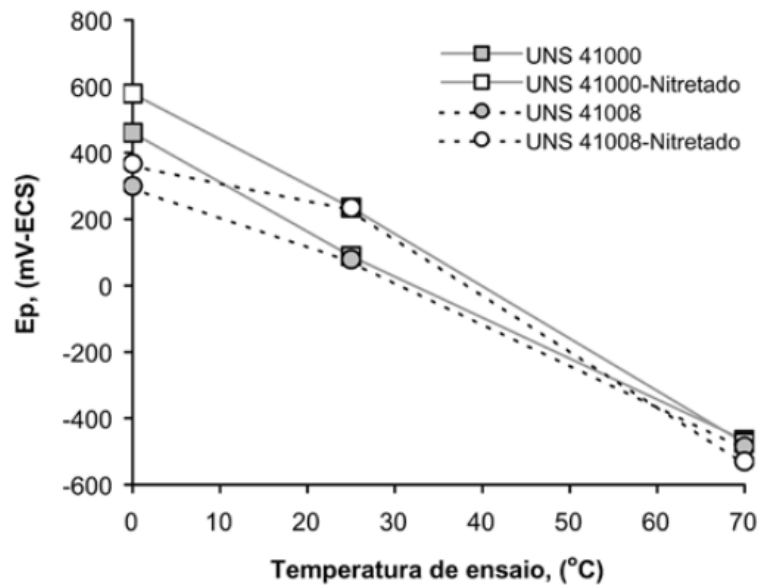


Fonte: Li *et al.*, 2009.

Esses autores relataram que a excelente resistência à corrosão é atribuída ao enriquecimento de nitrogênio na superfície de filmes passivos, que favorecem a formação dos íons amônio aumentando o valor do pH e facilitando a repassivação do pite.

Aços com diferentes teores de nitrogênio também foram estudados por Mesa, Toro e Tschiptschin (2003) após a realização do tratamento de nitretação gasosa a alta temperatura (HTGN). A resistência à corrosão por pite foi avaliada variando a temperatura 0 a 70 °C, em uma solução de NaCl (3,5%) + H₂SO₄ (0,5 mol/L), para os aços UNS S41000 (0,15%C e 0,2%N) e UNS 41008 (0,02%C– 0,35%N), sem tratamento e após HTGN, conforme apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Potencial de corrosão por pite dos aços UNS S41000 e S41008 nitretados por HTGN.

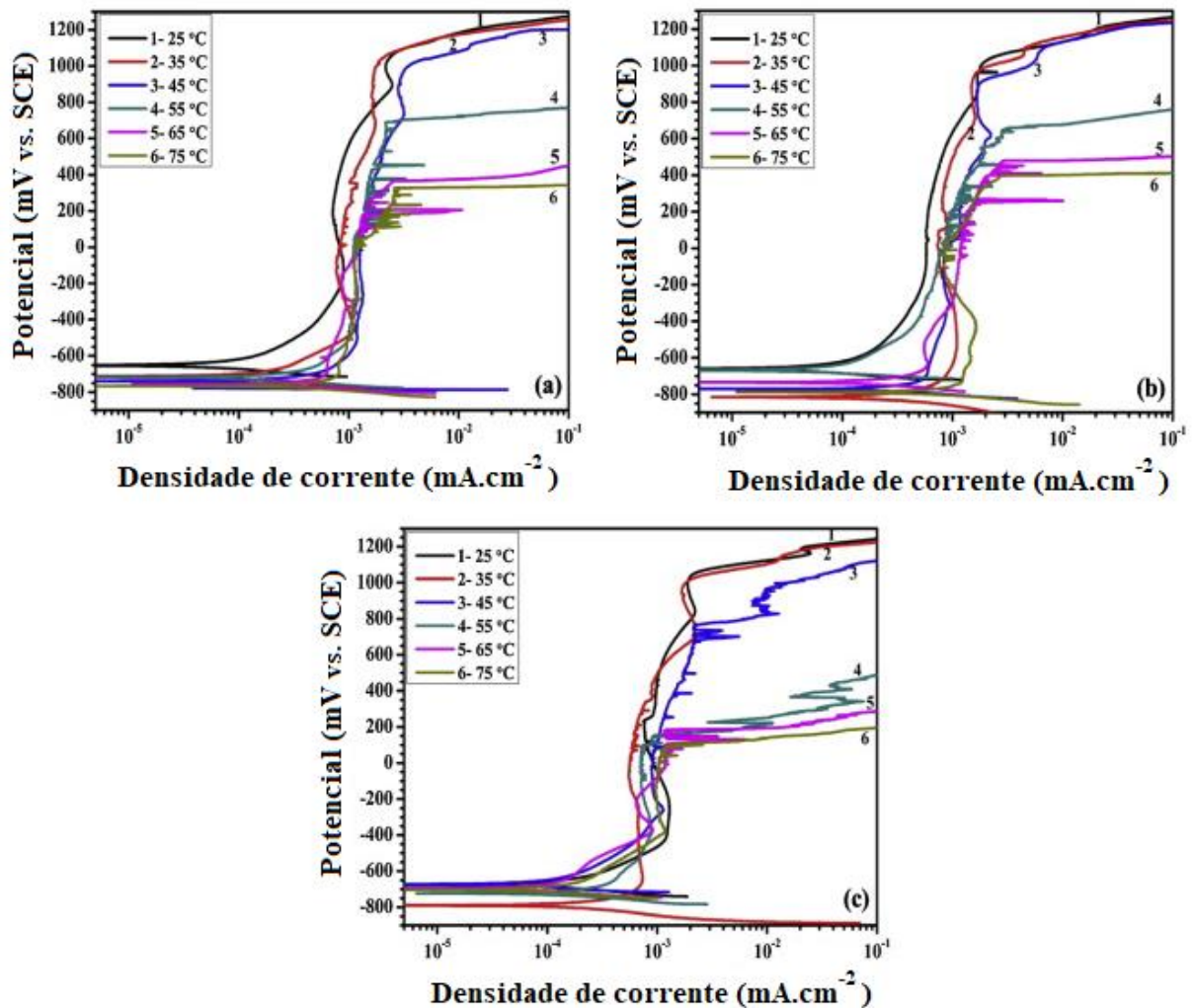


Fonte: Mesa *et al.*, 2003.

Esses autores observaram que a adição de nitrogênio melhorou a resistência à corrosão por pite, contudo, os testes realizados em temperaturas superiores a 70 $^{\circ}\text{C}$ não apresentaram diferenças significativas entre os materiais com e sem tratamento. Fato este que pode ser explicado, devido a maior velocidade dos íons no meio, o que torna inalterada a concentração do eletrólito entre o meio externo e a região interna do pite (católito e anólito).

Ademais, é possível encontrar na literatura diferentes estudos relacionados a temperatura variando o meio ou o material ou após a aplicação de tratamentos térmicos e termoquímicos (Eghbali *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2018; Hoseinpoor *et al.*, 2014; Ebrahimi *et al.*, 2012). Por exemplo, Garcia *et al.* (2016) estudaram a temperatura em relação ao processo de cementação por plasma a baixa temperatura para o aço martensítico AISI 410 e Naghizadeh e Moayed (2015) avaliaram a influência da temperatura para o aço inoxidável duplex DSS 2205 solubilizado a 1050, 1150 e 1250 $^{\circ}\text{C}$, em solução de NaCl 3,5 %. As curvas de polarização para estas amostras podem ser visualizadas na Figura 22, a taxa de varredura de potencial aplicado foi de 0,5 mV/s.

Figura 22 – Curvas de polarização potenciodinâmica do aço DSS 2205 solubilizadas a: (a) 1050, (b) 1150, (c) 1250, em solução de NaCl 3,5% wt. em diferentes temperaturas de ensaio.



Fonte: Naghizadeh e Moayed, 2015.

Pode ser observado que, tanto o potencial de nucleação de pite (E_{pit}) quanto à região de passividade da liga diminui com o aumento da temperatura, independente da temperatura de solubilização (Figura 22 a, b e c). Com base nas medições potenciodinâmicas, é possível observar que os resultados críticos de temperatura para amostras solubilizadas a 1050 e 1150 °C encontram-se na faixa de temperatura entre 45 e 55 °C, contudo esta faixa de temperatura é reduzida para um valor entre 35 e 45 °C para as amostras solubilizadas a 1250 °C. Segundo os autores, essa redução na resistência à corrosão a 1250 °C ocorre devido à presença de nitretos de cromo na microestrutura, que não foram observados nas demais temperaturas avaliadas. Esses precipitados resultam na depleção em Cr, e criam áreas com uma camada passiva fraca, além de se tornarem sítios ativos para iniciação de pites,

favorecendo assim, a queda da resistência da liga para temperaturas inferiores (Eghbali *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2015).

De acordo com estudos realizados por Ebrahimi *et al.* (2012) o aumento da temperatura do eletrólito também resulta em: um aumento na densidade de corrente passiva (a densidade de corrente tende a se deslocar mais para a direita), na queda do potencial de nucleação de pite e no aumento da corrosão da liga. Isto ocorre, pois, com o aumento da temperatura, os defeitos na camada passiva também aumentam (Zhang *et al.*, 2005; Ahn e Kwon, 2005; Li *et al.*, 2007), sendo assim, a camada passiva torna-se menos protetora a altas temperaturas e a densidade de corrente passiva aumenta devido a grande deficiência do filme passivo.

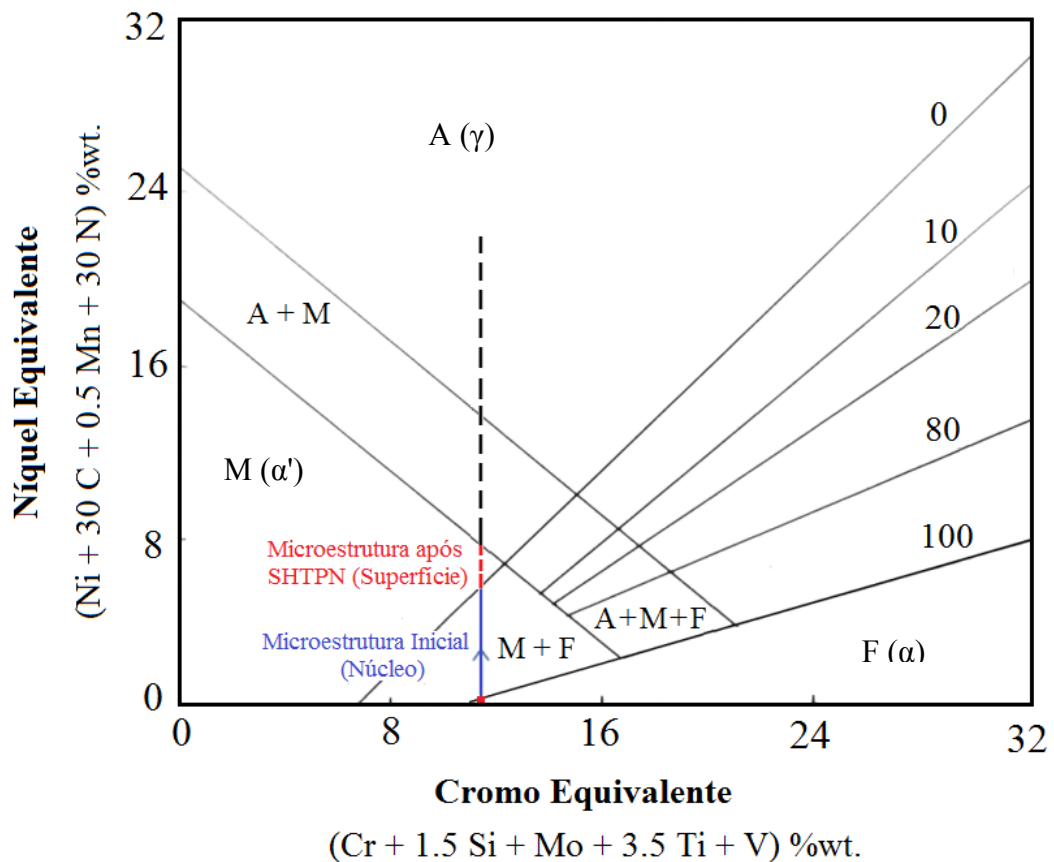
Apesar dos diferentes estudos relacionados à influência do nitrogênio, da temperatura do ciclo térmico ou do meio, na resistência a corrosão, ainda não foi encontrado trabalhos abordando o efeito da temperatura de revenido da martensita de nitrogênio na resistência a corrosão. Poucas pesquisas apresentam a junção de tratamentos a plasma e plasma com a variação da temperatura. Sendo assim, a necessidade deste estudo torna-se relevante e enfatiza o desenvolvimento desta tese.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. ESCOLHA DO MATERIAL

Neste trabalho, utilizou-se o diagrama de Schaeffler para selecionar uma liga FeCr, adequada para que a adição de nitrogênio permitisse a formação da maior quantidade possível de martensita, em um aço inoxidável, para tanto o material a ser utilizado deveria estar na região na qual o aumento do níquel equivalente apresentasse uma região extensa de martensita. Conforme apresentado na Figura 23, o aço inoxidável deveria apresentar baixo valor de Cromo equivalente, visto o forte efeito gamagênico deste elemento. Desta forma, o material selecionado para este trabalho com base no diagrama de Schaeffler, disponibilidade comercial e baixo valor agregado foi o aço inoxidável ferrítico AISI 409.

Figura 23 – Diagrama de Schaeffler, mostrando o ponto no qual se encontra o aço AISI 409 no estado de fornecimento e a possibilidade de obtenção de martensita após o SHTPN.



Fonte: Adaptação de Kakhovskii *et al.*, 1980, apud Lippold *et al.*, 2005.

Tendo em vista que no estado de fornecimento, o aço AISI 409 se encontra no campo F (Ferrita), como está indicado pelo ponto vermelho na Figura 23. E que após o enriquecimento de nitrogênio em solução sólida por meio do processo de SHTPN, o AISI 409 permite a formação de austenita na superfície, devido ao efeito gamagênico do nitrogênio durante o aquecimento. Conseqüentemente, se o Ni_{eq} for maior do que 14,1%, o que equivale a um teor de nitrogênio em solução sólida superior a 0,45 % (baseado na composição da Tabela 1 e na equação para o níquel equivalente), após o resfriamento a microestrutura resultante pode ser ferrita + martensita, martensita, martensita + austenita ou até mesmo apenas austenita (como indica a linha tracejada da Figura 23).

Este aço foi adquirido sob a forma de chapas laminadas com 5,0 mm de espessura e dureza de $160 \pm 5 HV_{0,05}$. A Tabela 1 apresenta sua composição química, sendo que a primeira medida corresponde aos valores obtidos nos testes de espectrometria de absorção atômica, a segunda corresponde aos valores obtidos do certificado do fornecedor e a terceira os valores previsto pela norma (ASM, 1993).

Tabela 1 – Composição química (% em peso) do aço inoxidável ferrítico AISI 409.

Elementos	C	Cr	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Ti
Norma	0,08	10,5-11,75	-	-	1,00	0,038	-	0,045	0,045	6x%C
Certificado	0,006	10,9	0,017	0,022	0,21	0,038	0,21	0,029	0,001	0,172
Medida	0,001	10,8	0,041	0,023	0,20	0,053	0,32	0,033	0,001	0,215

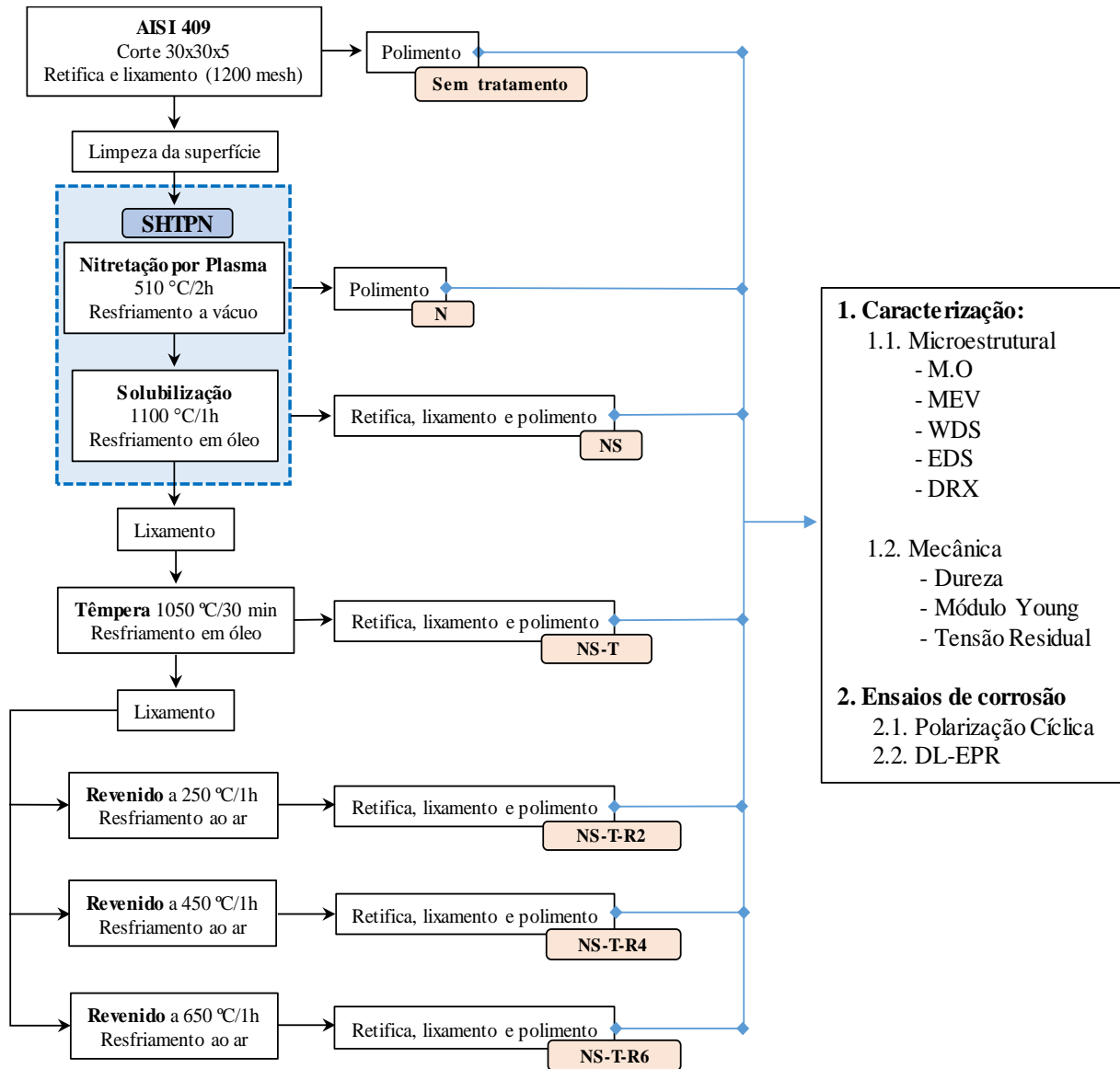
4.2. SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL

A sequência experimental deste trabalho foi dividida em quatro etapas principais:

1. Preparação dos corpos de prova;
2. Realização dos tratamentos térmicos e termoquímicos (nitretação + solubilização - SHTPN, têmpera e revenido);
3. Caracterização mecânica e microestrutural das camadas e do substrato através de: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, teor de nitrogênio (WDS), Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDS), tensão residual, modulo de Young e dureza Vickers;
4. Ensaio Eléctroquímico por Polarização Potenciódinâmica Cíclica e por Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo (DL-EPR).

O procedimento experimental abordando a síntese dessas etapas pode ser descrito basicamente de acordo com o fluxograma da Figura 24:

Figura 24 – Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Autoria própria.

4.2.1. METAL BASE: Preparação das amostras

Para a realização dos testes experimentais primeiramente as amostras foram cortadas em tamanhos menores (30x30x5 mm) e então retificadas para reduzir a rugosidade, os defeitos geométricos e de laminação do material. O processo foi de retificação plana tangencial de passagem em uma retificadora da marca Ferdimat.

Previamente aos tratamentos por Plasma, as amostras foram lixadas até 600 mesh, para então efetuar a limpeza dos corpos de prova, que consistiu em manter as amostras imersas em álcool etílico durante 30 minutos em um banho por ultrassom.

4.2.2. PROCESSAMENTO: Tratamentos Térmicos e Termoquímicos

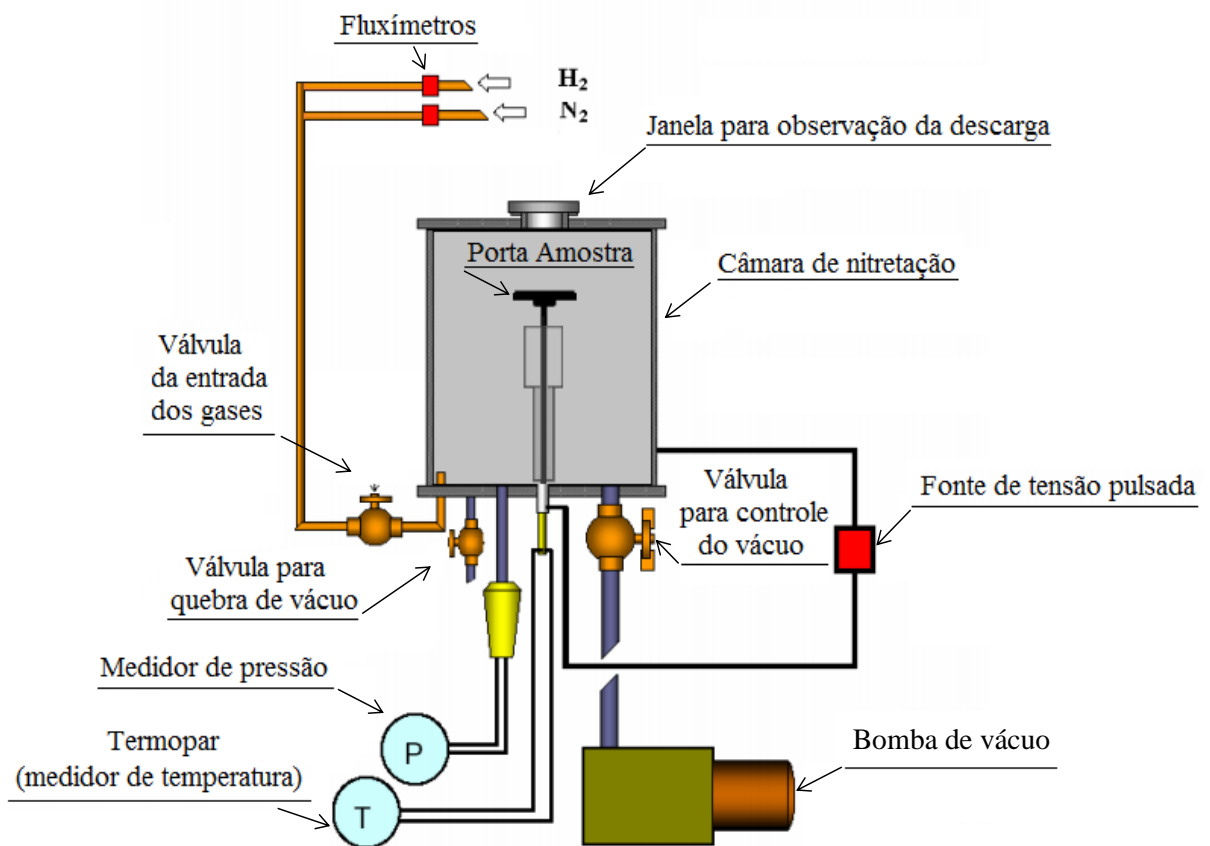
Primeiramente as amostras foram submetidas ao processo de SHTPN que é dividido em duas partes: Nitretação por Plasma e Solubilização. Em seguida realizaram-se os tratamentos térmicos de têmpera e revenido das amostras tratadas.

4.2.2.1. SHTPN

- **NITRETAÇÃO POR PLASMA**

Um esquema do reator utilizado para realização dos experimentos de nitretação por Plasma pode ser visualizado na Figura 25. O sistema é constituído basicamente por uma câmara de nitretação (onde é gerado o plasma), sistema de vácuo (bomba mecânica), sistema de alimentação de gases e fonte de tensão pulsada.

Figura 25 – Representação esquemática do reator de Plasma.



Fonte: Adaptado de Reis, 2006.

A parede externa da câmara de nitretação é feita de borossilicato, um tipo de vidro resistente a altas temperaturas e a produtos químicos, possui dimensões de 297 mm de diâmetro x 300 mm de altura. A base inferior e a tampa superior são feitas de aço inoxidável ABNT 304.

O interior do reator apresenta três blindagens metálicas de aço inoxidável, as quais evitam as perdas térmicas por radiação, diminuindo assim o gradiente térmico dentro do reator e o superaquecimento da parede externa.

O sistema de vácuo possui uma bomba mecânica Edwards modelo E2M30, com velocidade de bombeamento de 40 m³/h, o qual permite uma pressão final de 1x10⁻³ Torr. Uma válvula conectada entre a parte inferior do reator e a bomba de vácuo permite a regulagem e o controle da pressão no interior do reator. A medida de pressão foi realizada por um medidor do tipo Pirani, da marca Edwards, modelo APGX-M-NW16/ALI com capacidade

de medição de pressões entre $7,5 \cdot 10^{-5}$ a 760 Torr. Esse sistema de vácuo ainda possui uma válvula para entrada de ar, que possibilita a abertura do reator.

Para gerar o plasma será utilizando uma fonte de tensão pulsada, da marca SDS, com perfil de onda quadrada com controle PWM (*Pulse Width Modulation*), possuindo diferentes níveis de tensão pulsada de saída (entre 300 a 700 V em múltiplos de 100 V). O controle da temperatura durante o processo foi feito pela variação de tempo de pulso ligado (t_{on}) e tempo de pulso desligado (t_{off}). A temperatura foi medida utilizando dois termopares do tipo K, um no centro do porta-amostras e outro inserido a 5 mm de profundidade na amostra.

Para a entrada dos gases utilizou-se uma válvula, localizada na base inferior da câmara de nitretação. Após a passagem por esta válvula, os gases chegam a um dispositivo de distribuição dos mesmos, localizada na parte superior da câmara.

O controle da mistura gasosa foi feito através de medidores/controladores de fluxo (fluxímetros) da marca Edwards, modelo 825 series B, que controlam a entrada de H_2 e N_2 , sendo que os fluxímetros utilizados são de 500 SCCM (*standard cubic centimeter per minute* – centímetro cúbico por minuto). Os gases para a nitretação possuem grau analítico de 99,999% de pureza e estão contidos em cilindros separados e conectados à câmara de nitretação por meios de tubos de aço inoxidável.

Para a realização do tratamento termoquímico, as amostras foram posicionadas no centro do reator de plasma (cátodo) suspensas por um suporte “tipo árvore” tal como visto na Figura 26, no qual facilitou à nitretação em ambos os lados da peça, permitindo também uma melhor homogeneidade no tratamento. As amostras foram colocadas a uma distância mínima entre elas, a fim de evitar a formação de cátodos ociosos e arcos.

Figura 26 – Sistema “tipo árvore” fabricado para posicionar as amostras dentro do reator de plasma.



Fonte: Autoria própria.

Após realizar vácuo no reator a uma pressão de 10^{-3} Torr, com a finalidade de remover os gases contaminantes (O_2 , H_2O , CO_2 , etc.) da atmosfera, as amostras foram submetidas, primeiramente, a uma etapa de limpeza superficial por *sputtering* com fluxo de hidrogênio (H_2), na temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora, utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 2. Estes parâmetros foram os mesmos utilizados durante a pesquisa de Mestrado de Berton (2014).

Tabela 2 – Parâmetros utilizados para o tratamento de limpeza da superfície e de nitretação por plasma.

Parâmetros	Limpeza	Nitretação por plasma
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	160 ± 5	510 ± 5
Tensão (V)	400	600
Pressão (Torr)	$1,5 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$
Tempo (horas)	1	2
Fluxo	100 SCCM	200 SCCM
Atmosfera gasosa	80% H_2 + 20% Ar	80% N_2 + 20% H_2
t_{on}	180 ± 5	96 ± 3
t_{off}	250	250

Após a limpeza, as amostras foram nitretadas por plasma. Para isto foi adicionado nitrogênio na mistura gasosa, seguindo as condições de tratamento apresentadas na Tabela 2.

Nesse processo, elevou-se a temperatura até atingir 510 °C, a partir do qual, foi considerado o início da nitretação. As amostras foram mantidas, nesse patamar, por um período de duas horas.

O resfriamento das amostras foi realizado por convecção de H₂ e N₂ e por radiação, sob vácuo, até abaixo da temperatura de limpeza superficial (160 °C) quando o fluxo de gás foi interrompido e as amostras mantidas sob vácuo até a retirada das peças, após o reator atingir a temperatura ambiente.

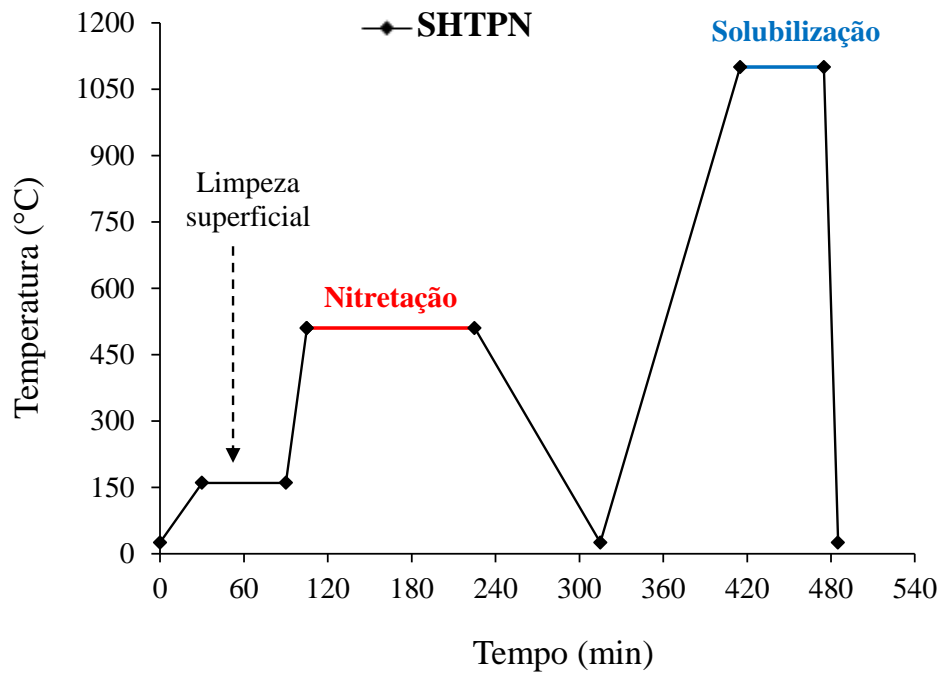
- **SOLUBILIZAÇÃO**

Após a nitretação, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de solubilização. Nesta etapa utilizou-se um forno da marca EDG Equipamentos, que possui um termopar interno ligado ao painel, manômetro analógico de baixa pressão, bomba de vácuo e alimentação de argônio.

As peças foram inseridas no forno, o qual teve a sua atmosfera modificada através da redução da pressão até 1 Torr e preenchimento com argônio (99,999% de pureza) até obter pressão levemente superior a ambiente. Esse processo foi repetido três vezes, a fim de minimizar a oxidação das amostras em alta temperatura. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 30 °C por minutos até atingir a temperatura de 1100 °C. Após atingir a temperatura de trabalho, as amostras foram mantidas nesse patamar por um período de 1 hora. O ciclo de tempo *versus* temperatura para cada etapa do tratamento SHTPN, pode ser observado na Figura 27.

A retirada das amostras do forno foi feita manualmente e na sequência realizado o tratamento térmico de têmpera com resfriamento imediato em óleo (25 ± 5 °C). O resfriamento rápido é necessário para reduzir a oxidação devido ao contato da amostra com o ar, e evitar a precipitação de nitretos ou de outras fases que podem comprometer a resistência à corrosão.

Figura 27 – Ciclo térmico do tratamento de SHTPN.



Fonte: Autoria própria.

4.2.2.2. Tratamento Térmico de Têmpera

Conforme mostrado no fluxograma da Figura 24, após o processo de solubilização foi realizado um segundo tratamento de têmpera, com a finalidade de refinar o tamanho de grão e homogeneizar a microestrutura martensítica obtida na superfície do aço.

Tal como apresentado na revisão bibliográfica, a temperatura de austenitização escolhida foi baseada nas faixas usuais para aços com composição química similar (teor de cromo) ao AISI 409. Tendo em vista que, as temperaturas usuais de têmpera que resultam em uma maior dureza para os aços AISI 403 e 410, se encontram entre 950 a 1050 °C e para o aço AISI 420 entre 980 °C a 1065 °C (ASM, 1991), optou-se pela temperatura de 1050 °C para a camada superficial do aço AISI 409 enriquecido com nitrogênio. Sendo assim, o tratamento consistiu na austenitização das amostras nessa temperatura por 30 minutos, com posterior resfriamento em óleo (25 °C ± 5 °C). O encharque foi realizado sob vácuo com atmosfera de argônio (99,999% de pureza) em ~1 Torr no mesmo equipamento utilizado para a solubilização.

4.2.2.3. Tratamento Térmico de Revenimento

Na sequência da têmpera, foram realizados os revenimentos em três diferentes temperaturas: 250 °C, 450 °C e 650 °C. As amostras foram mantidas por 60 minutos após atingir cada patamar de temperatura, seguido de resfriamento ao ar. O procedimento foi realizado no mesmo equipamento utilizado para a solubilização, sob as mesmas condições de pressão e atmosfera de argônio.

4.2.3. CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Para os ensaios eletroquímicos de Polarização Potenciodinâmica Cíclica com variação da temperatura e do meio eletrolítico, e de Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo (DL-EPR), utilizou-se um potenciostato da marca EmStat³⁺, conectado a um computador que possui um *software* de análise eletroquímica (*PSTrace 4*), a partir do qual, foram levantadas as curvas de potencial *versus* densidade de corrente, através da variação do potencial aplicado.

Todas as medidas eletroquímicas foram conduzidas em triplicatas para cada uma das condições estudadas, para verificar a reprodutibilidade e a dispersão dos dados.

4.2.3.1. Célula Eletroquímica

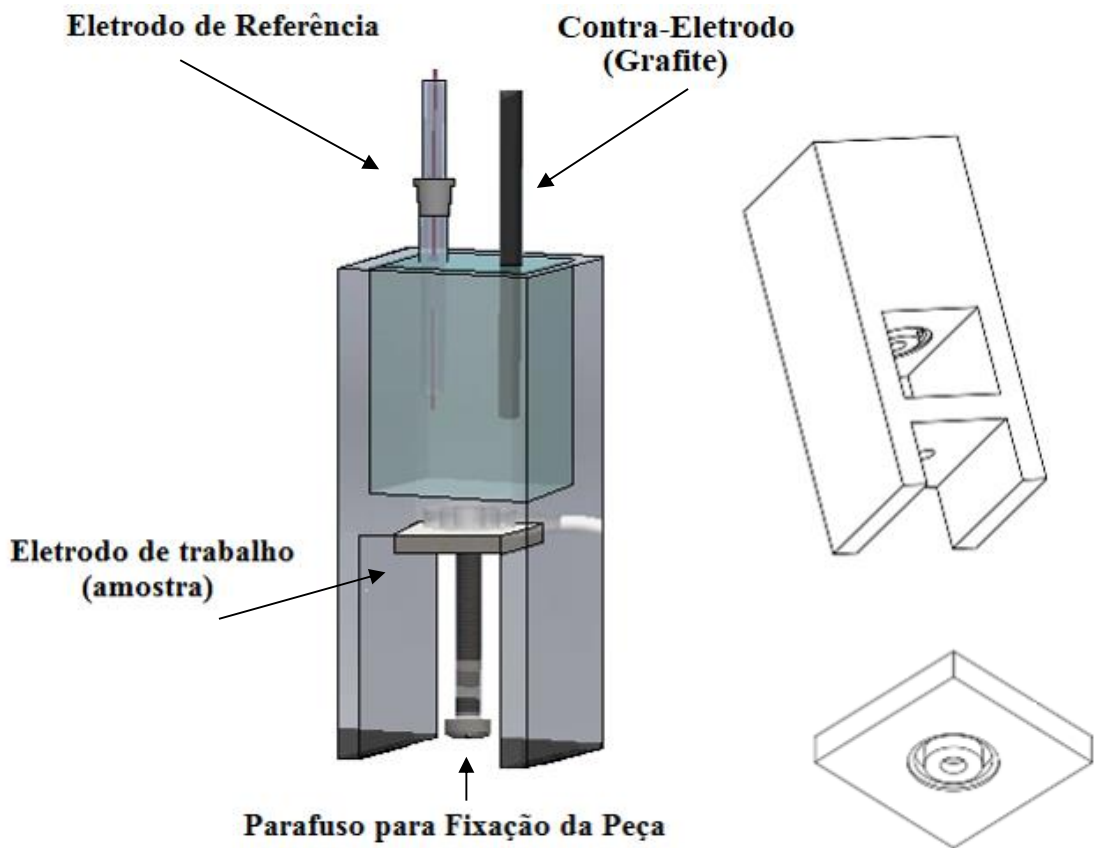
A cela eletroquímica utilizada nos ensaios, foi do tipo convencional composta por três eletrodos: um eletrodo de referência de prata cloreto de prata com KCl saturado, que mantém o potencial constante a fim de obter uma referência para o potencial do material avaliado, um eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo de grafite que gera uma diferença de potencial em relação ao eletrodo de trabalho, provocando assim a corrente elétrica, e um eletrodo de trabalho, sendo estes, os próprios corpos de prova em análise. Todos os potenciais mencionados no texto foram convertidos para o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio (sendo aqui representado por NHE).

O material utilizado para confecção da célula foi teflon com 5 mm de espessura. Na Figura 28 pode-se visualizar um desenho esquemático da montagem da célula (fixação da amostra e posição dos eletrodos).

Esta célula contém um anel na parte inferior, entre a cuba e peça, onde é colada uma fita de vinil com borracha pigmentada (3M™ 470) adaptável, com resistência a diferentes produtos químicos, temperatura máxima de trabalho de até 121 °C e a máxima carga suportada de 350 N/100 mm. Esta fita tem por finalidade evitar a formação de corrosão por fresta.

O diâmetro da área de ataque do eletrodo de trabalho, localizada na região central da célula, exposta à solução é igual a 8 mm.

Figura 28 – Célula eletroquímica desenvolvida para os ensaios de corrosão.



Fonte: Autoria própria.

4.2.3.2. Testes Eletroquímicos de Polarização Potenciodinâmica Cíclica com Variação da Temperatura

Os testes eletroquímicos para o estudo da corrosão localizada por pite com variação da temperatura, foram realizados por meio das técnicas de monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) seguido da técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, baseados na norma ASTM G150-99.

Os ensaios consistiram em manter as amostras em contato com uma solução eletrolítica de cloreto de sódio (NaCl) 0,5 mol/L, obtida a partir da mistura de NaCl de alta pureza (99,95 %) com água destilada. As quantidades em gramas necessárias de NaCl foram mensuradas em uma balança analítica.

Esses ensaios foram realizados nas temperaturas entre zero (0 °C) à 50 °C, com variação de 10 °C entre os testes. Para controle da temperatura da solução eletrolítica foi utilizado um ambiente termostático, que consistiu em um controlador de temperatura, da marca Espec Corp, modelo PU-3KP. Além deste, a temperatura da solução também foi verificada com o auxílio de um termopar e um multímetro. O ensaio foi realizado com a solução já aquecida na temperatura de teste e sem desaeração prévia. A célula eletroquímica foi coberta com uma tampa com o propósito de minimizar a evaporação da solução e garantir a menor alteração possível na concentração. A tampa apresentou apenas abertura para os eletrodos e uma pequena saída para o vapor, a fim de manter a pressão na célula.

As medidas foram programadas para iniciarem após 60 minutos de estabilização no potencial de circuito aberto (OCP - *Open-Circuit Potential*). As curvas de polarização foram obtidas com taxa de varredura de 1,0 mV.s⁻¹ no sentido anódico, partindo de um potencial de -0,1 V abaixo do potencial de circuito aberto (OCP) até 0,9 V.

4.2.3.3. Testes Eletroquímicos de Polarização Potenciodinâmica Cíclica com Alteração do Meio Eletrolítico

Os ensaios eletroquímicos para estudo do meio eletrolítico consistiram em manter as amostras em contato com uma solução eletrolítica de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 mol/L + cloreto de sódio (NaCl) 0,2 mol/L, na temperatura ambiente (20 ± 3 °C). Inicialmente, as amostras foram submetidas ao potencial de circuito aberto (OCP) por 60 minutos. Em seguida, as curvas de polarização cíclica foram realizadas através da varredura do potencial na

direção anódica, iniciando em $-0,1$ V abaixo do potencial de corrosão, a uma taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.2.3.4. Testes Eletroquímicos de Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo para Corrosão Intergranular

As amostras revenidas foram submetidas a testes de corrosão intergranular por meio do método de Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo (DL-EPR). Neste teste, as amostras foram mantidas em contato com uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol/L}$.

Os parâmetros usados no software eletroquímico PSTrace para a técnica de DL-EPR estão de acordo com a norma ISO 12732 (2008). Primeiramente as amostras foram submetidas a um pré-tratamento por um período de 180 segundos a uma tensão de $-0,3$ V. Na sequência, iniciou-se o OCP por 300 segundos. O método usado no programa foi o de Voltametria Cíclica. O teste foi iniciado no potencial de corrosão (E_{corr}) com relação ao valor do OCP da amostra (E_{start} versus OCP), a uma velocidade de varredura de $1,67 \text{ mV/s}$ (6 V/h) no sentido anódico até atingir a região de passivação ($0,6 \text{ V}$), então, o sentido da varredura foi revertido (sentido catódico) até o potencial de corrosão.

4.2.3.4.1. Cálculo do Grau de Sensitização

O grau de sensitização (DOS – *Degree of Sensitization*) para as amostras em estudo foi calculado de acordo com as Equações 5 e 6 apresentadas no tópico 3.3.1. Os dados necessários para os cálculos foram obtidos através do gráfico da corrente em função do potencial, onde se obtém os valores dos picos das correntes de reativação (I_r) e ativação (I_p), e pelos valores das cargas durante a reativação (Q_r) e ativação (Q_p) obtidas pelo gráfico da carga pelo tempo.

Para obtenção do número de tamanho de grão, primeiramente foi realizada a média da área dos grãos da austenita prévia (que deu origem à martensita) nas peças revenidas e a média da área dos grãos ferríticos para a amostra sem tratamento por meio do *software* AnalySIS, na sequência foi possível obter o valor do tamanho de grão ASTM por meio da interpolação com os dados da norma ASTM E112 (2013).

4.2.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS

Após os tratamentos termoquímicos e térmicos realizados, todas as amostras foram preparadas metalograficamente para observação das fases presentes (ferrita e martensita), espessura da camada e medição de dureza.

O procedimento de preparação metalográfica está descrito a seguir:

- Para a caracterização, as amostras foram primeiramente retificadas para planificação e remoção da camada superficial de óxidos e de poros resultantes dos ciclos térmicos de tratamentos (SHTPN, têmpera e revenidos). A profundidade removida em cada face das amostras foi de 100 μm . Conforme já apresentado por Borges *et al.*, 2011 e Berton, 2014, ao final do processo SHTPN é comum ocorrer empenamento, pequena oxidação da camada solubilizada e a formação de uma pequena camada porosa.
- Em seguida, os corpos de prova foram cortados na secção transversal em tamanhos menores utilizando uma cortadeira metalográfica da marca Buehler Laboton.
- Então, as amostras foram embutidas a quente com baquelite em uma máquina de embutimento Predopress, da marca Struers.
- Na sequência foram lixadas progressivamente em lixadeira metalográfica da marca Struers, modelo Knuth-rotor-3, utilizando lixas de granulometrias 320, 400, 600 e 1200 mesh. Todo o processo foi feito com fluxo de água.
- As etapas de polimento foram feitas na sequência utilizando pasta de diamante de granulometria 9 μm , 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm como abrasivo e álcool isopropílico como lubrificante. Para realização do procedimento utilizou-se uma politriz automática EcoMet 250 Grinder-Polisher da marca Buehler, com carga normal de 10 N aplicada às amostras, rotação de 150 rpm do pano de polimento e rotação de 30 rpm no cabeçote do porta amostras no sentido contrário para diamante de granulometria maior (9 e 3 μm) e no mesmo sentido para granulometrias menores (1 e $\frac{1}{4}$ μm).
- Para revelar a microestrutura dos corpos de prova, foi feito um ataque químico em reagente de Villela (5 ml de HCl + 100 ml de C₂H₅OH + 1 g de C₆H₂(OH)(NO₂)₃) a temperatura ambiente (25 \pm 5 °C) durante 180 segundos.

As amostras foram analisadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raio X, WDS, tensão residual e dureza Vickers.

4.2.4.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E SUPERFICIAL

4.2.4.1.1. Microscopia Óptica

A análise microscópica foi realizada após testes eletroquímicos para avaliar a diferença da sensitização dos contornos de grãos e para caracterizar as alterações ocorridas no aço desde o fornecimento até o final das etapas de processamento, incluindo o aspecto morfológico, espessura da camada nitretada e formação da fase formadas, as amostras foram observadas em um microscópio da marca *Olympus, modelo BX51* com ampliações entre 50x a 1000x. Esse equipamento possui um sistema de aquisição de imagem acoplado a um computador provido de um *software* *analySIS (ImagePro-Plus®)* como ferramenta de auxílio para análise das imagens capturadas.

4.2.4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras analisadas por MEV tiveram como propósito, obter informações detalhadas das características microestruturais, dos pites formados na superfície e da espessura da camada formada após nitretação e SHTPN. O equipamento utilizado foi o EVO MA15 da marca Zeiss pertencente à UTFPR.

Este equipamento possui sistemas de microanálise de Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDS), que permitiu a realização de análises de composição química das superfícies e dos precipitados formados. Essas análises foram realizadas na seção transversal das camadas atacadas quimicamente com reagente Villela após corte e polimento.

4.2.4.1.3. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi empregada para identificação das fases presentes na microestrutura das amostras. As medidas foram realizadas em um difratômetro *Shimadzu, modelo XRD-7000*, utilizando radiação incidente de cobre ($\text{CuK-}\alpha$, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, em uma faixa de 20 a 120° (2 θ) com uma velocidade de varredura de 0,6°/min e a aquisição de dados a cada 0,02°. O procedimento seguiu as recomendações da norma ASTM E 975 – 95 e as cartas utilizadas para a caracterização das fases do material-base e após os tratamentos termoquímicos e térmicos foram: $\alpha(\text{Fe})$ – PDF 06-0696, $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ – PDF 06-0627, CrN – PDF 11-0065, $\epsilon(\text{Fe}_3\text{N})$ – PDF 01-1236.

4.2.4.1.4. Espectrometria de Dispersão por Comprimento de Onda (WDS)

O teor de nitrogênio foi determinado usando-se um detector WDS IncaWave 500, da Oxford Instruments, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss EVO MA 15. Amostras de ferro e de nitreto de ferro com teores de nitrogênio conhecidos foram usadas para a obtenção de uma curva de calibração %N versus Contagens/(nA.s) e então determinado a % N das amostras.

As medidas foram realizadas em diferentes profundidades a partir da superfície até o núcleo do material e o número PREN foi calculado com base na composição química do aço AISI 409.

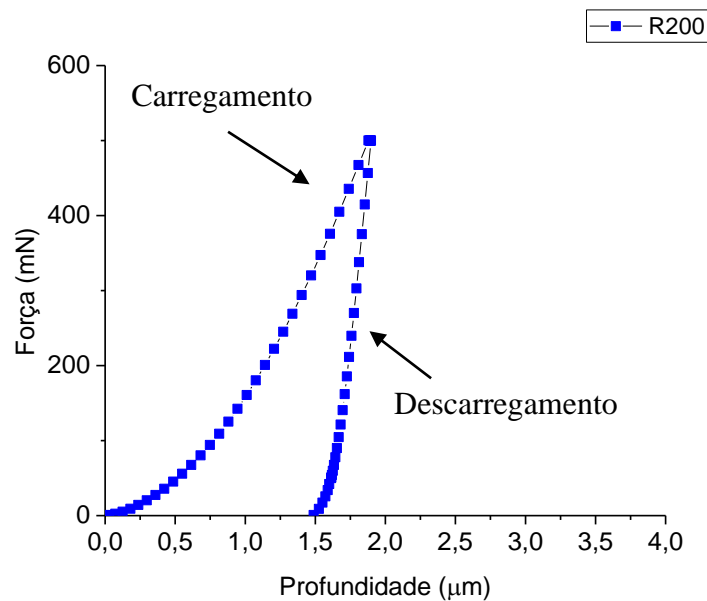
4.2.4.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.2.4.2.1. Módulo de Elasticidade por Nanoindentação

A técnica de Nanoindentação foi utilizada para obtenção de perfis de nanodureza (não apresentados neste trabalho) e Módulo de Elasticidade. Os ensaios foram realizados em um Nanoindentador modelo UNAT da ASMEC/Zwick-Roell disposto no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG. Nestes, foi empregado o método de medição da rigidez quase contínua (QCSM) (ASMEC, 2017). O método QCSM baseia no método de Oliver e Pharr (norma ISO 14577) e no método da medição contínua da rigidez de contato (CSM) (Fischer-Cripps, 2004; Oliver e Pharr, 1992).

Em um ensaio de Nanoindentação, obtém-se curvas de carregamento-descarregamento do material (Figura 29), resultante da aplicação de uma carga (força) crescente com uma ponta de diamante (identador), e do registro dos valores de profundidades obtidos com o tempo (carregamento). Quando a carga máxima é atingida, esta é mantida constante por alguns segundos e, em seguida, aliviada, registrando o descarregamento. Em comparação com o método de Oliver e Pharr, no método QCSM há a eliminação da necessidade de ciclos de descarregamento devido a aplicação de um sinal senoidal sobreposto ao sinal da carga aplicada que possibilita a medição da rigidez de contato.

Figura 29 – Curvas de carregamento e descarregamento, obtidas pela carga aplicada em função da profundidade de penetração, para uma amostra do aço AISI 409 tratado por NS-T-R2.



Fonte: Autoria própria.

Diferentemente do método CSM, no QCSM o sinal senoidal que se sobrepõe ao sinal da carga aplicada é periódico e não contínuo. No método QCSM a rigidez de contato S é tipicamente obtida após intervalos de espera de 3 s. Em seguida, a força normal média aplicada é mantida constante em intervalos de tempo de 1s a 4s durante a aplicação do sinal senoidal (ASMEC, 2017). Para cada condição de tratamento, foram realizadas 50 indentações dispostas numa matriz 5x10 com espaçamento de 100 μm em cada amostra e a carga máxima empregada em cada ensaio foi de 500 mN. Em todas as análises foi utilizada uma ponta piramidal de diamante tipo Berkovich, cuja função de área foi calibrada em padrões de quartzo, safira e sílica fundida. Todas as curvas de carregamento foram analisadas segundo o método de correção da rigidez de contato (Souza *et al.*, 2006).

4.2.4.2.2. Tensão Residual

A análise de tensão residual da camada martensítica de nitrogênio foi avaliada pelo método do Furo Cego de acordo com a norma ATM E837-13 (deformações registradas por meio de extensômetro/roseta, resultante de uma perfuração), para as condições temperadas e

revenidas. Os testes foram realizados no Laboratório de Superfícies e Contato, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

O equipamento utilizado foi o RESTAN – MTS3000 da *SINT Technology*, que consiste de um sistema de perfuração com turbina de ar de alta velocidade 400.000 RPM (a 4 bar de pressão); um sistema de alinhamento óptico (para centralizar o eixo de perfuração em relação ao centro da roseta do medidor de tensão e para para medir o diâmetro e a excentricidade dos orifícios perfurados); uma unidade de controle eletrônico (que controla o sistema de perfuração e as medições por amplificadores analógicos); software de operação e de controle de perfuração (habilitar/desabilitar automática); software para processar os dados adquiridos (permitindo que a tensão residual seja calculada e determinada por diferentes métodos), pés magnéticos que permite que o sistema seja posicionado em qualquer condição de operação. Além disso, possui dois tipos de movimentos verticais: um avanço manual da cabeça de perfuração por um botão de ajuste, e um posicionamento fino controlado automaticamente com um motor de passo, sendo possível que todas as etapas de perfuração possam ser feitas com uma resolução de 1 μm e taxa de alimentação de 0,03 a 1 mm/min. Possui também detecção de profundidade zero, que é realizada automaticamente em materiais condutores por um sistema de contato elétrico. Além disso, possui uma ponte amplificadora da marca HBM QuantumX MX440A – MX480A – MX1615.

Para a execução do ensaio utilizou se uma broca cônica revestida por caboto de tungstênio, de diâmetro 1,8 mm (1-SINTCTT/1) e extensômetros (*strain gage*) do tipo B, de nomenclatura K-RY61-1.5/120R.

Para a realização dos testes as amostras foram lixadas e polidas com diamante 3 e 1 μm e então limpas por banho ultrasônico e com álcool isopropílico. Na sequência realizou-se a colagem dos *strain gages*, com pelo menos 1,5 D (diâmetro do círculo do gage) de distância da borda para que não houvesse influência de outras condições externas nos resultados. Então as amostras foram coladas sobre uma base para que não ocorresse qualquer movimento durante o ensaio.

Utilizando-se o software de operação e controle (SINT RSM), posicionou-se a broca na superfície da peça exatamente no centro da roseta do *strain gage* onde foi estabelecido o ajuste zero, ou seja, o contato entre a peça e o dispositivo de perfuração, para então dar início aos testes. Os parâmetros utilizados foram: profundidade de 1 mm, avanço linear e número de passos igual a 10. Após o término do ensaio, mediu-se o diâmetro real do furo para que as correções de posicionamento (excentricidade) fossem ajustadas pelo próprio software, que calcula os valores das tensões residuais de acordo com deformações medidas pelos *strain*

gages. O movimento no plano x-y horizontal foi feito por ajustes de micrômetro. Os dados adquiridos podem ser processados usando o Software de análise SINT EVAL. Esse software calcula automaticamente para cada ensaio realizado duas curvas, sendo uma delas correspondente às tensões máximas ($S_{m\acute{a}x}$) e a segunda correspondente às tensões mínimas ($S_{m\acute{i}n}$). O método escolhido para análise dos resultados de acordo com a norma E837-13 foi para um campo de tensões não uniforme, pois o aço AISI 409 quando submetido aos tratamentos de nitretação a plasma, têmpera e revenidos, resulta em uma variação das tensões residuais atuantes no material.

Apenas a análise de tensão residual para a amostra nitretada foi realizada por difração de raio-X devido a espessura da camada de compostos formada. O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo XRD-7000 da UTFPR. Como a posição do pico varia quando existem tensões residuais no material, a varredura escolhida do ângulo 2θ foi, de 154° até 160° . O ângulo ψ foi variado de 0° até 45° , com incrementos de 5° . Cada medição produz um ponto no gráfico *sin2 ψ x posição (2 θ) do pico*, de onde é calculada a tensão residual pelo *software* do equipamento, a partir dos coeficientes angular e linear da reta, sendo que a tensão residual foi medida em apenas uma direção.

4.2.4.2.3. Dureza Vickers

Os perfis de dureza foram medidos em função da profundidade utilizando um microdurômetro *Shimadzu Microhardness Tester* modelo HMV-2, configurado para a escala Vickers. As medidas foram realizadas em perfil no corte transversal, iniciando na superfície até o núcleo. O procedimento adotado seguiu as recomendações da norma ASTM E384 – 11 (2011), sendo que a carga aplicada foi de 0,05 Kgf durante um tempo de 10 segundos.

Foram realizados, em cada amostra, três perfis diferentes em corte longitudinal com espaçamento mínimo de $2,5 d_m$, sendo que d_m representa a diagonal média da impressão. Os valores de dureza apresentados foram calculados a partir da média aritmética das três medições realizadas em cada amostra e as barras de erros referem-se a um intervalo de confiança de 95 %.

Os valores das medições foram plotados em um gráfico onde o eixo vertical corresponde à dureza Vickers e o eixo horizontal a respectiva profundidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA

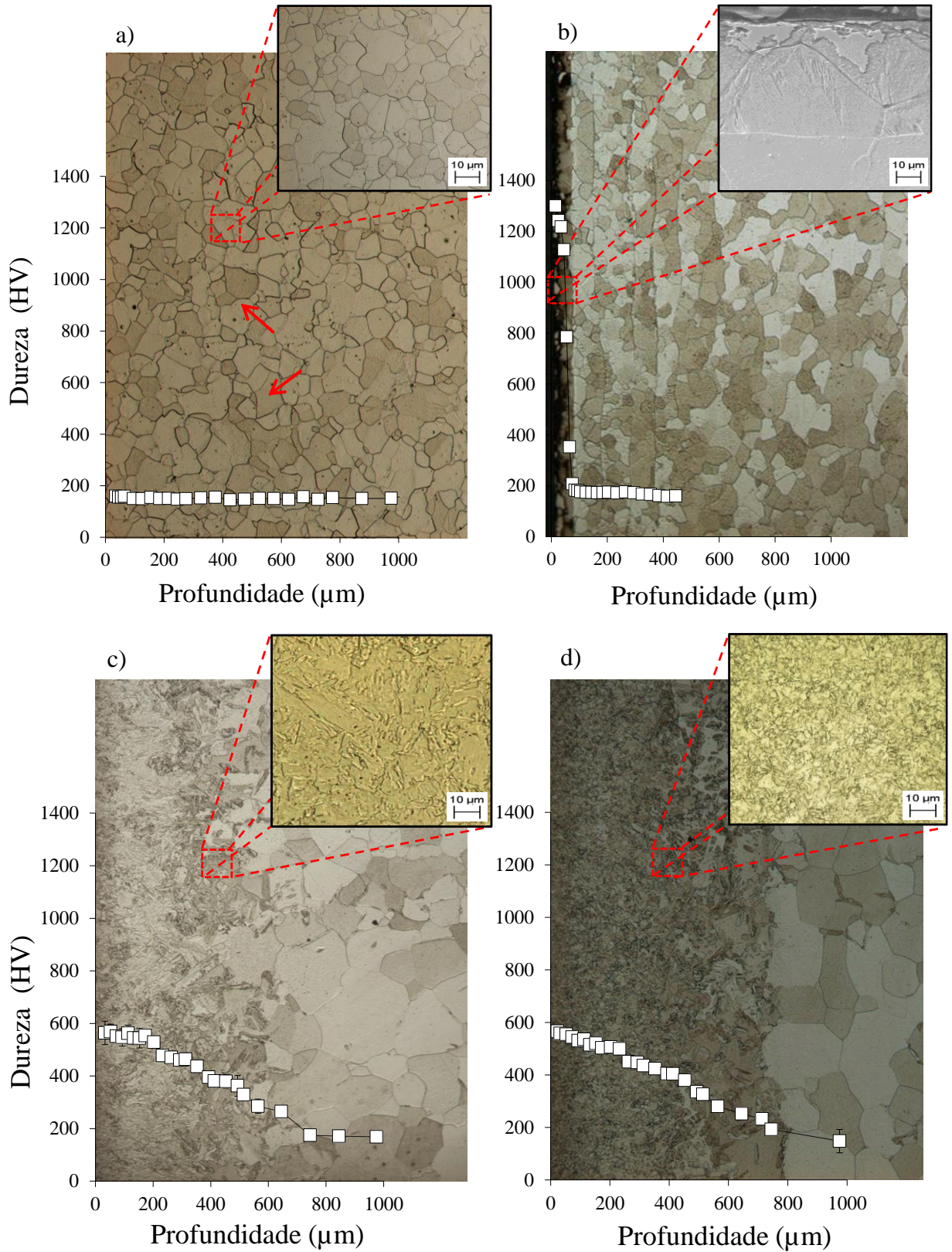
5.1.1. MICROGRAFIAS E DUREZA

Na Figura 30 pode se visualizar as microestruturas e os perfis de dureza para o aço inoxidável AISI 409 sem tratamento e após os tratamentos termoquímicos e térmicos de nitretação por plasma, SHTPN e têmpera.

O aço sem tratamento apresenta microestrutura ferrítica com dureza de $160 \pm 5 \text{ HV}_{0,05}$ (Figura 30-**a**). No detalhe apresentado na Figura 30-**b**, referente a amostra nitretada, verifica-se claramente a formação de uma camada de compostos com espessura de $55 \pm 5 \mu\text{m}$, cuja dureza superficial é da ordem de $1350 \pm 10 \text{ HV}_{0,05}$. Na região abaixo dessa camada há uma queda abrupta da dureza, chegando ao valor de $160 \pm 5 \text{ HV}_{0,05}$, correspondente a do aço não tratado.

Camadas endurecidas semelhantes ($1200 \text{ HV}_{0,05}$, $30 \mu\text{m}$) foram obtidos por Cajner *et al.* (2015) para o aço X17CrNi16-2 (martensítico), mas com um amolecimento indesejado do núcleo, causado pelo efeito de revenimento. Esse aumento de dureza provocado pela adição de nitrogênio também foi relatado nos estudos realizados Lopez *et al.* (2007) para o aço inoxidável AISI 410 temperado e revenido após HTGN.

Figura 30 – Micrografia e perfil de dureza Vickers do aço inoxidável AISI 409: a) sem tratamento, b) após nitretação por plasma, c) após SHTPN (1100 °C/1 hora), d) após o processo SHTPN seguido de têmpera (1050 °C/30 minutos (Ataque: Villela)).



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que após o SHTPN a camada de compostos presente na Figura 30-b evoluiu para uma estrutura martensítica (Figura 30-c). Essa camada apresentou dureza de até $580 \pm 5 \text{ HV}_{0,05}$ por aproximadamente 200 μm , e a partir dessa profundidade a dureza caiu gradativamente até cerca de 650 μm , quando atingiu a dureza do substrato ($160 \pm 5 \text{ HV}_{0,05}$). Este efeito foi possível, pois, conforme a literatura (Vogt, 2001 e Nakajima, 2014), o nitrogênio é um forte estabilizador da fase gama (γ), o qual, em elevados teores permite a obtenção de austenita neste aço originalmente ferrítico. Sendo assim, durante o SHTPN o nitrogênio que se difunde para o substrato, forma a fase gama na temperatura de solubilização, e durante o resfriamento promove a formação da estrutura martensítica enriquecida com nitrogênio na superfície do aço AISI 409.

A camada martensítica formada se apresenta mais fina na superfície e em forma de placas na interface com o substrato, o que é consistente com o efeito do teor de nitrogênio intersticial na morfologia da martensita. Observa-se também a presença de uma região de transição com placas de martensita em contorno de grão (seta vermelha). Isto está relacionado à maior difusão por contorno de grão e ao efeito estabilizador da fase austenita (γ) produzida pelo nitrogênio em solução sólida.

Verifica-se que a difusão do nitrogênio durante o SHTPN permitiu a formação de uma camada martensítica espessa ($>600 \mu\text{m}$) com um aumento de dureza considerável quando comparado a dureza do aço inoxidável ferrítico AISI 409 sem tratamento. Este é um resultado muito promissor pois, sob muitas condições de desgaste, superfícies com baixo gradiente de dureza apresentam melhor comportamento do que revestimentos ou películas duras sobre núcleos com baixa dureza.

Ainda comparando a Figura 30-b (nitretada) com Figura 30-c (SHTPN), observa-se que o tamanho de grão do substrato (ferrita) aumenta com o tratamento de SHTPN. Isto ocorre devido ao aquecimento e a inexistência da transformação alotrópica alfa-gama para a composição química desta região pobre em nitrogênio e rica em cromo (elemento alfacênico). Sendo assim, a transformação $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha'$ ocorre apenas para a região enriquecida com nitrogênio (superfície). Esses resultados estão coerentes com os estudos anteriores realizados por Berton *et al.* (2017) e Borges e Rocha (2011) para o processo SHTPN em aços inoxidáveis.

Na Figura 30-d visualiza-se a microestrutura resultante após o processo de SHTPN seguido de têmpera. Comparando os detalhes apresentados nas Figura 30- c (SHTPN) com a Figura 30-d (amostra temperada), verifica-se o refinamento da microestrutura na região martensítica com o tratamento térmico de têmpera, visto que o grão austenítico se formou a

partir de grãos menores da martensita. Além disso, a temperatura e o tempo de tratamento foram menores, resultando em uma austenita menor e, conseqüentemente, um tamanho de grão martensítico mais refinado quando comparado ao material tratado apenas pelo processo SHTPN.

Apesar desse refinamento na superfície ser bem visível, o tratamento térmico de têmpera não apresentou efeito significativo na dureza, pois ao comparar a Figura 30-c ($580 \pm 5 \text{ HV}_{0,05}$) com a Figura 30-d ($587 \pm 5 \text{ HV}_{0,05}$), observa-se que as amostras temperadas mantiveram o mesmo nível de dureza que as amostras submetidas apenas ao processo SHTPN. Contudo o novo ciclo de aquecimento propicia uma maior homogeneidade na distribuição do nitrogênio, minimizando assim os gradientes de concentração deste elemento (regiões com alto ou baixo teor de nitrogênio) e conseqüentemente diminuindo a possibilidade de pontos de baixa dureza.

Além disso, é possível verificar um aumento da espessura da camada martensítica após a têmpera pela difusão do nitrogênio durante a austenitização, ou seja, apenas acima de $800 \mu\text{m}$ a dureza da camada formada ficou equivalente ao valor de dureza da amostra sem tratamento ($160 \pm 5 \text{ HV}_{0,05}$).

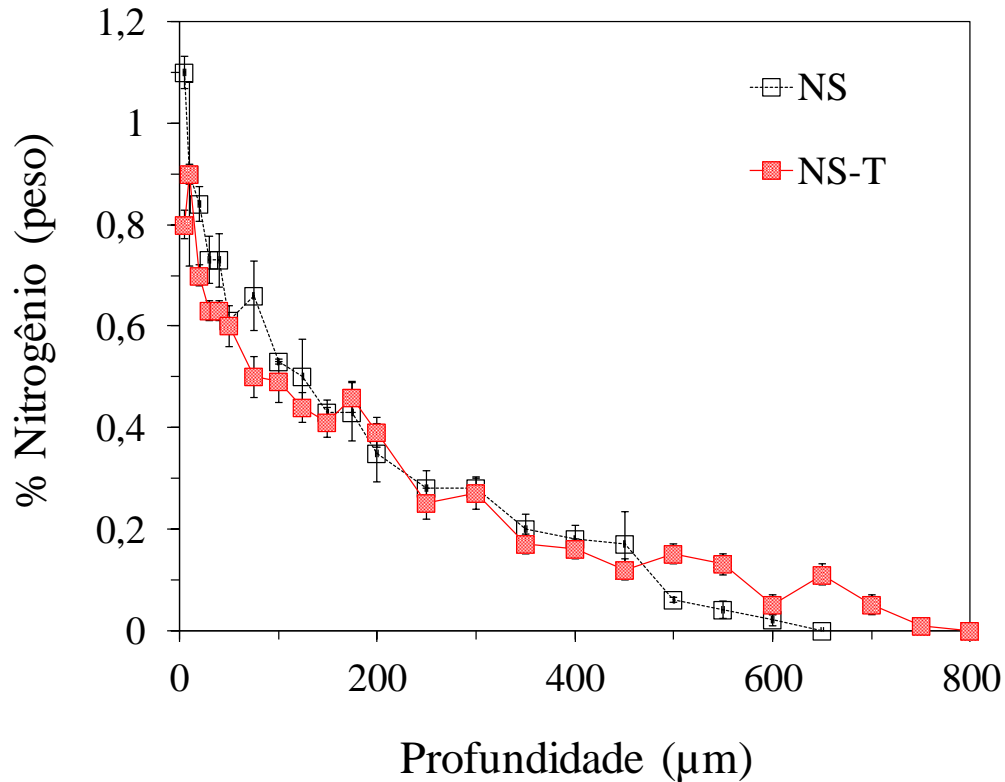
Verifica se também que os caminhos de curto circuito (contorno de grão) facilitaram a difusão do nitrogênio e a formação de martensita nos contornos de grãos ferríticos na transição da camada para o material de base (Figura 30-d). Isto se deve a maior energia e ao maior espaçamento interatômico devido as irregularidades entre os grãos, que possivelmente aumenta a difusão do nitrogênio durante o tratamento térmico (Borges *et al.*, 2011).

Estes dados se tornam ainda mais interessantes ao analisar o perfil de nitrogênio apresentado no gráfico da Figura 31 obtido pelas análises de WDS. A amostra tratada por SHTPN apresentou 1,1% em peso de nitrogênio na superfície e a amostra submetida ao processo SHTPN seguido de têmpera apresentou 0,8% em peso na superfície. Para ambas as condições o teor de nitrogênio superficial é elevado e apesar de haver o refino das agulhas de martensita, não há uma modificação significativa do perfil de nitrogênio entre as amostras solubilizadas e temperadas.

Estes valores permitem classificar estas camadas como sendo de alto nitrogênio. Isso porque de acordo com Simmons (1996) um aço inoxidável pode ser considerado “de alto nitrogênio” se ele contém mais nitrogênio do que pode ser retido pelo material quando fundido a pressão atmosférica. Para ligas ferríticas valores acima de 0,08 wt% caracterizam ligas com elevado teor de nitrogênio, já os aços austeníticos devem apresentar cerca de 0,4 wt% N. Sendo assim, com os resultados obtidos pelas análises de WDS é possível afirmar que

a camada formada no aço inoxidável AISI 409 tratado por SHTPN é composta por uma solução sólida supersaturada de nitrogênio em rede de martensita.

Figura 31 – Perfil de nitrogênio obtido por WDS para as amostras tratadas por SHTPN (NS) e após SHTPN seguido de têmpera na temperatura de 1050°C (NS-T).



Fonte: Autoria própria.

Verifica-se que embora tenha ocorrido uma pequena diminuição na concentração de nitrogênio medido na superfície da camada (de 1,1 % para 0,8 %) para as amostras temperadas, têm-se um aumento da profundidade de nitrogênio (650 para 800 μm) para essa condição, que deve estar relacionado a uma maior difusão e distribuição do nitrogênio na camada com o segundo tratamento de têmpera.

Conforme apresentado por Borges e Rocha (2011), quando há total dissolução dos nitretos presentes na superfície, ocorre o esgotamento de nitrogênio promovendo redução do gradiente de concentração que tende a ser mais suave, não sendo possível manter o teor de nitrogênio da superfície como ocorre em outros processos, como por exemplo, HTGN. Ainda não foi estudado, mas a adoção de uma atmosfera rica em nitrogênio durante a solubilização poderia garantir o suprimento de nitrogênio mesmo depois da total dissolução dos nitretos.

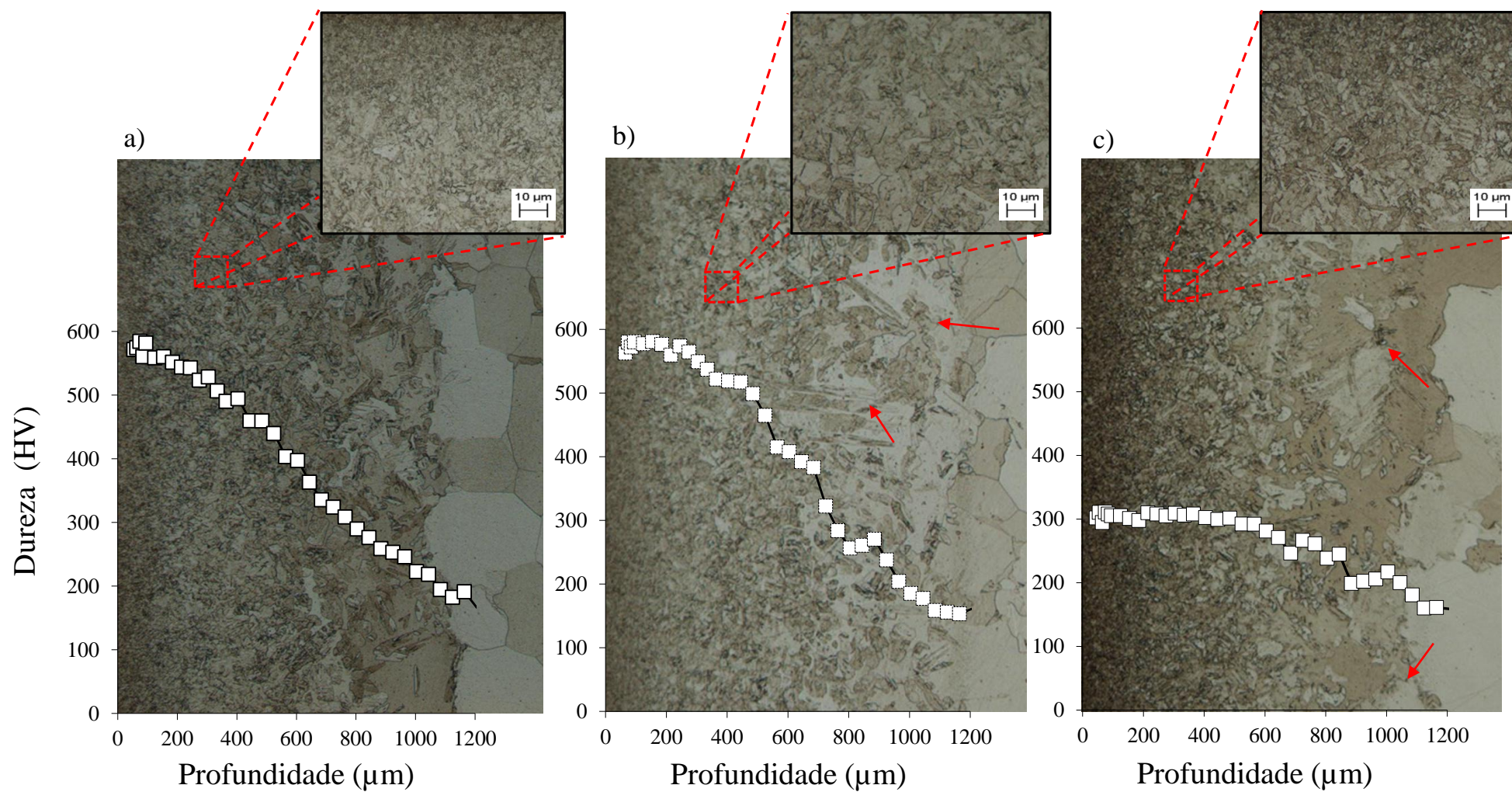
Resultados semelhantes também foram relatados por Reis *et al.* (2011), que mediram o teor de nitrogênio, por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), na superfície do aço inoxidável AISI 316L após nitretação por plasma, eles verificaram que a quantidade de nitrogênio diminui quando a temperatura aumenta, atribuindo esse efeito à difusão. Segundo esses autores, o equilíbrio do nitrogênio na superfície do aço depende da composição da liga, pressão, temperatura, atmosfera e energia das espécies do plasma (Reis *et al.* 2011).

Após os processos de SHTPN e têmpera, as amostras foram submetidas aos tratamentos térmicos de revenimento a 250 ± 10 , 450 ± 10 e 650 ± 10 °C (Figura 32). Os detalhes apresentados nas Figura 32-**a**, Figura 32-**b** e Figura 32-**c** indicam algumas alterações na microestrutura martensítica com o aumento da temperatura de revenido.

O revenimento a 450 °C parece ter resultado na formação de placas de martensita mais grosseiras com o aumento da profundidade (>500 μm), conforme indicado pelas setas. Observa-se ainda, que as martensitas para esta condição encontram-se mais espaçadas entre si quando comparada com a amostra revenida a 250 °C (Figura 32-**a**). Tais alterações podem indicar a presença de regiões menos homogêneas para a condição NS-T-R4.

Nas amostras revenidas a 650 °C (Figura 32-**c**) nota-se a presença de grãos ferríticos em ~ 800 μm (indicado pelas setas) com difusão de martensita em contornos de grão. Ainda verificou-se um pequeno crescimento dos grãos do substrato para esta condição.

Figura 32 – Micrografia e perfil de dureza Vickers obtido em diferentes profundidades (μm) para as amostras tratadas por SHTPN seguido de têmpera e com revenido a 250  C (NS-T-R2), revenido a 450  C (NS-T-R4), revenido a 650  C (NS-T-R6). (Ataque: Vilella).



Fonte: Autoria própria.

Analisando os perfis de dureza para as amostras revenidas a 250 e 450 °C (Figura 32-a e Figura 32-b), observa-se uma similaridade na dureza superficial (580-590 HV_{0,05}) por aproximadamente 50 µm. Contudo a amostra revenida a 450 °C (Figura 32-b) exibiu um pequeno aumento de dureza até 300 µm. Acredita-se que isso ocorre pela formação de precipitados (nitretos de cromo e/ou ferro) finos e dispersos, que agem como obstáculos ao movimento das discordâncias, resultando em um endurecimento secundário, conforme relatado por Revie (2000) para o aço martensítico AISI 420 e por Hauser (1961) para o aço martensítico AISI 410. Além do mais, a microestrutura martensítica (agulhas e placas de tamanho muito pequenos) dificulta a identificação desses precipitados na camada.

No entanto, ao aumentar a temperatura de revenido para 650 °C ocorre uma significativa perda de dureza superficial, que pode estar associada a um superenvelhecimento, e a formação de precipitados de CrN, incoerentes, estáveis e muito grandes devido ao coalescimento (Parvathavarthini e Dayal, 2002). Consequentemente, ocorre o aumento do livre caminho médio entre os precipitados facilitando o movimento das discordâncias, o que favorece a queda da dureza (Figura 32-c).

Conforme apresentado por Toro *et al.* (2003), Sung *et al.* (2008), Jinlong e Hongyun (2013) é comum a ocorrência de fenômenos como sensitização e envelhecimento em aços inoxidáveis quando submetidos a maiores temperaturas de revenimento (>450 °C). De acordo com Smith (1993) outros fenômenos também podem ser associados a essa queda de dureza como: segregação de nitrogênio/carbono para os defeitos de rede, recuperação e recristalização da estrutura martensítica, formação de ferrita, precipitação de nitretos ou carbonetos.

Ao analisar e comparar os valores de dureza do aço martensítico AISI 420 temperado e revenido com os resultados obtidos para a camada martensítica de nitrogênio formada na superfície do aço AISI 409 após SHTPN, têmpera e revenido, observa-se valores de dureza muito próximos. De acordo com ASM (1991) a dureza do aço AISI 420 encontra-se entre 48-56 HRC, e a dureza obtida no aço AISI 409 tratado, é de 587-620 HV ou 54,2-56,3 HRC. Sendo assim, conclui-se que o tratamento de SHTPN foi eficiente para obter camadas martensíticas ricas em nitrogênio em solução sólida no AISI 409 com durezas próximas a um aço martensítico.

5.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

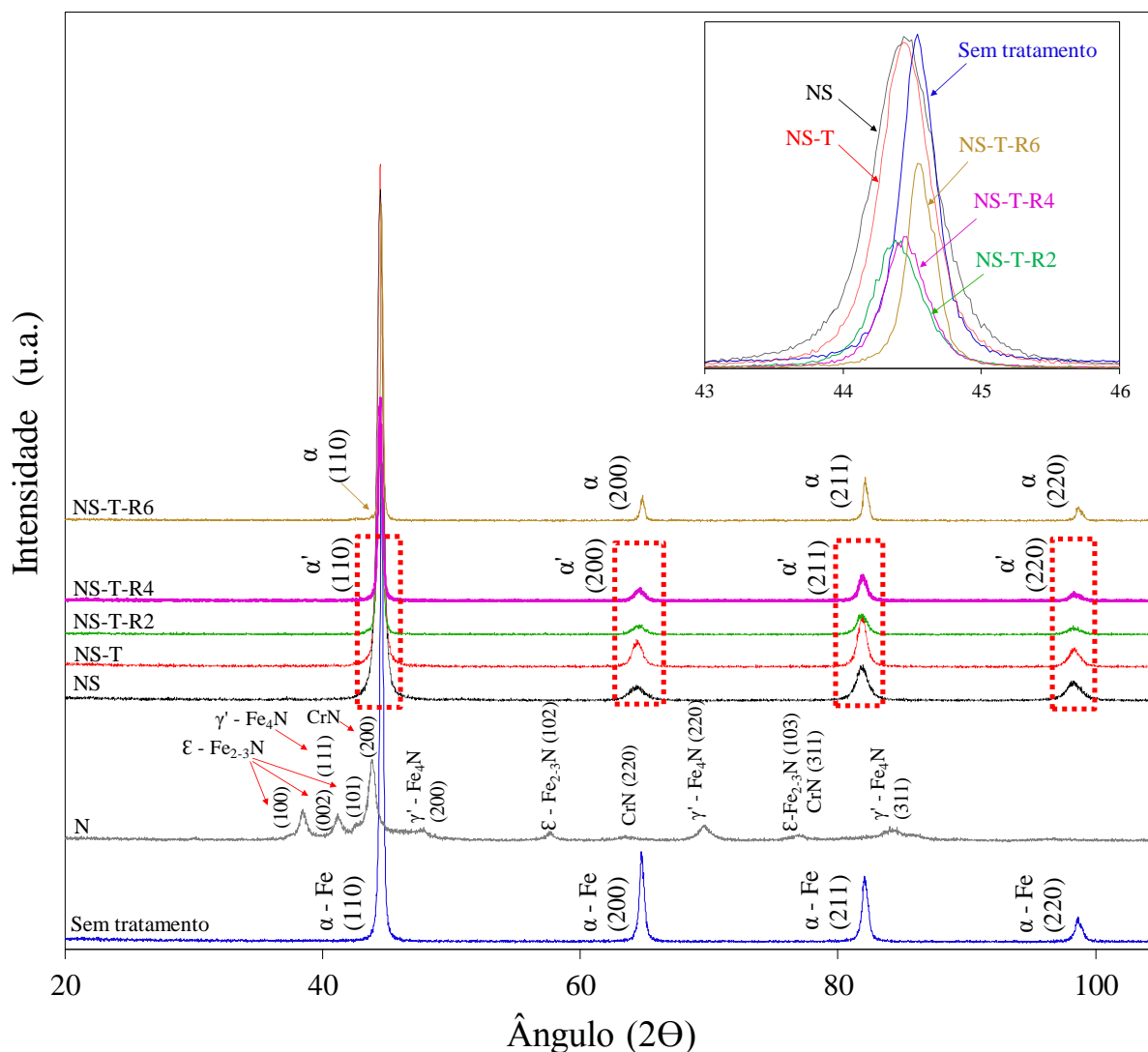
Na Figura 33, pode-se visualizar os difratogramas das amostras em estudo. A posição e intensidade dos picos difratados, bem como sua correlação com os padrões de difração retirado das cartas de cada composto químico estão disponíveis na Tabela 10 do ANEXO 02.

Os resultados de difração de Raios-X, apresentados na Figura 33, indicam que a condição sem tratamento apresenta apenas picos referentes à fase ferro alfa (α -Fe), relacionados ao substrato (ferrita) do aço AISI 409. Após a nitretação por plasma pode se visualizar os picos das fases CrN, ϵ (Fe₂₋₃N) e γ' (Fe₄N). Este resultado comprova que após a nitretação por plasma formou-se uma camada rica em nitretos na superfície tratada. Não foram observados picos referentes à fase α -Fe nessas amostras, indicando uma nitretação efetiva e contínua em toda a superfície, o que é coerente com a elevada espessura da camada formada (>50 μ m).

A formação desses precipitados, resultante do aumento na concentração do nitrogênio superficial, causa uma maior distorção na rede decorrente da natureza dos compostos e do tipo de ligação química, e conseqüentemente, promove o aumento na dureza da camada, conforme observado na Figura 30-b. Garzón e Tschiptschin (2005), Borges e Rocha (2011), Reis *et al.* (2011) e Cajner *et al.* (2015) também relataram que a intensa precipitação de nitretos de cromo e/ou ferro é o principal responsável pelo aumento da dureza superficial após a nitretação por plasma.

Após o processo de SHTPN, identificaram-se picos correspondentes apenas à fase martensita (α' -Fe), comprovando assim que os nitretos de cromo e ferro (γ' ou ϵ) se dissolveram difundindo o nitrogênio para o substrato. Esses resultados mostram que o processo SHTPN foi eficaz na dissolução dos nitretos presentes na camada de compostos. Reis *et al.* (2011) relataram que a dissolução dos nitretos durante o SHTPN é promovida pelo aumento da solubilidade do nitrogênio na austenita e pela redução da estabilidade do nitreto com o aumento da temperatura.

Figura 33 – Difratoograma de raios X do aço AISI 409 para as amostras: a) sem tratamento, nitretadas por plasma (N), tratadas por SHTPN (NS), SHTPN seguido de têmpera a 1050 ± 10 °C (NS-T), SHTPN com têmpera e revenido a 250 ± 10 °C (NS-T-R2), SHTPN com têmpera e revenido a 450 ± 10 °C (NS-T-R4), SHTPN com têmpera e revenido a 650 ± 10 °C (NS-T-R6).



Fonte: Autoria própria.

Os difratogramas de DRX das amostras temperadas e revenidas apresentados na Figura 33, também exibem picos referentes apenas à fase martensítica (α'). Na análise detalhada apresentada pelo zoom da Figura, observa-se que as amostras tratadas após SHTPN, têmpera e revenido nas temperaturas de 250 e 450 °C apresentaram um deslocamento de aproximadamente $0,2^\circ$ para ângulos menores quando comparado com os picos obtidos para as condições sem tratamento. Esse deslocamento ocorre devido à expansão da estrutura cristalina causada pelo aumento de nitrogênio retido nos interstícios da fase austenita, que

resulta na distorção dos parâmetros de rede e na alteração da distância interplanar (d) com a mudança da estrutura CCC para tetragonal de corpo centrado (TCC), com a formação da martensita de nitrogênio. Já para a amostra revenida a 650 °C os picos voltam para a posição inicial da condição sem tratamento. Isto indica que durante o revenimento a 650 °C pode ter ocorrido a precipitação de fases ricas em nitrogênio (α -Fe mais nitretos e/ou carbetos) que promovem a redução da supersaturação, e podem resultar tanto na presença da fase ferrítica quanto da fase martensítica ou martensita revenida.

Verificou-se também que os picos difratados após SHTPN apresentam um alargamento se comparado com a amostra sem tratamento, possivelmente decorrente do maior refinamento de grão resultante da formação da camada martensítica. Este mesmo comportamento foi observado nos estudos de Grabke *et al.* (1998) após o refino da microestrutura.

Embora as fases nitretos de cromo e/ou ferro (ϵ ou γ') não foram identificadas pelos difratogramas de DRX das amostras após a etapa de SHTPN e dos tratamentos térmicos (têmpera e revenido), uma análise complementar realizada por EDX identificou a presença de pequenos precipitados com elevada concentração de nitreto de titânio (TiN) na microestrutura dessas amostras, conforme é possível visualizar na Figura 34 (a e b) e pelos resultados de composição química apresentados na Tabela 03. Esses resultados podem indicar que alguns precipitados de Ti não foram solubilizados nos processos de SHTPN ou têmpera, e podem ser os responsáveis pela oscilação em alguns pontos do perfil de nitrogênio apresentado pelas análises de WDS (Figura 31). Além disto, as oscilações no perfil também podem ser devido à presença de regiões de contornos de grão mais ricos em nitrogênio.

Figura 34 – Análise de EDX para a amostra tratada por SHTPN: a) mapeamento da camada martensítica indicando que os pontos maiores com coloração verde são precipitados de TiN, ampliação de 500 vezes. b) Elementos identificados nos pontos 1 e 2 sugerem ser precipitados de TiN.

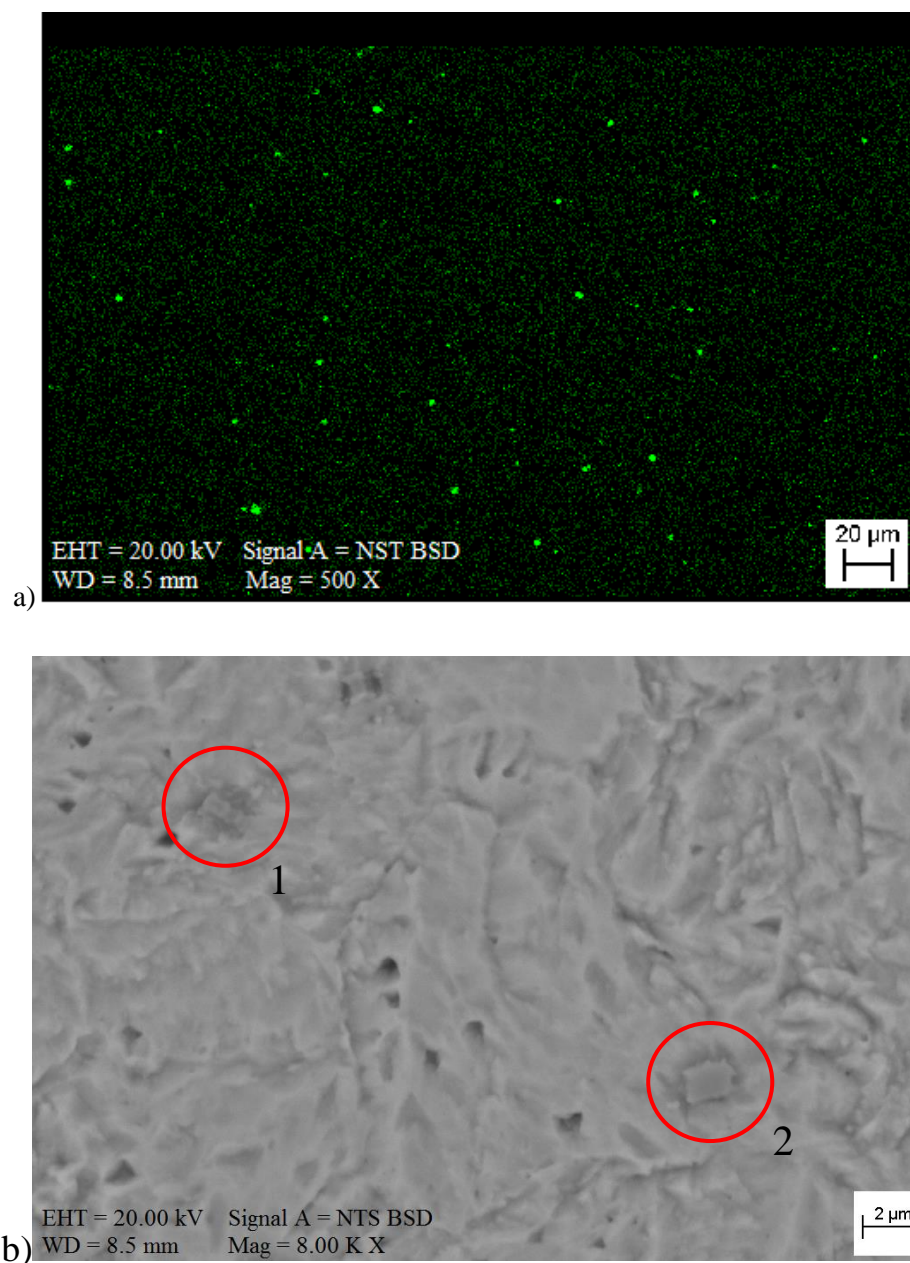


Tabela 03 – Composição química obtida por EDS dos precipitados formados.

Elementos	C	N	Ti	Si	Cr	Fe
1	6,00	22,17	41,87	0,29	7,94	21,72
2	4,22	26,58	46,92	-	5,82	16,46

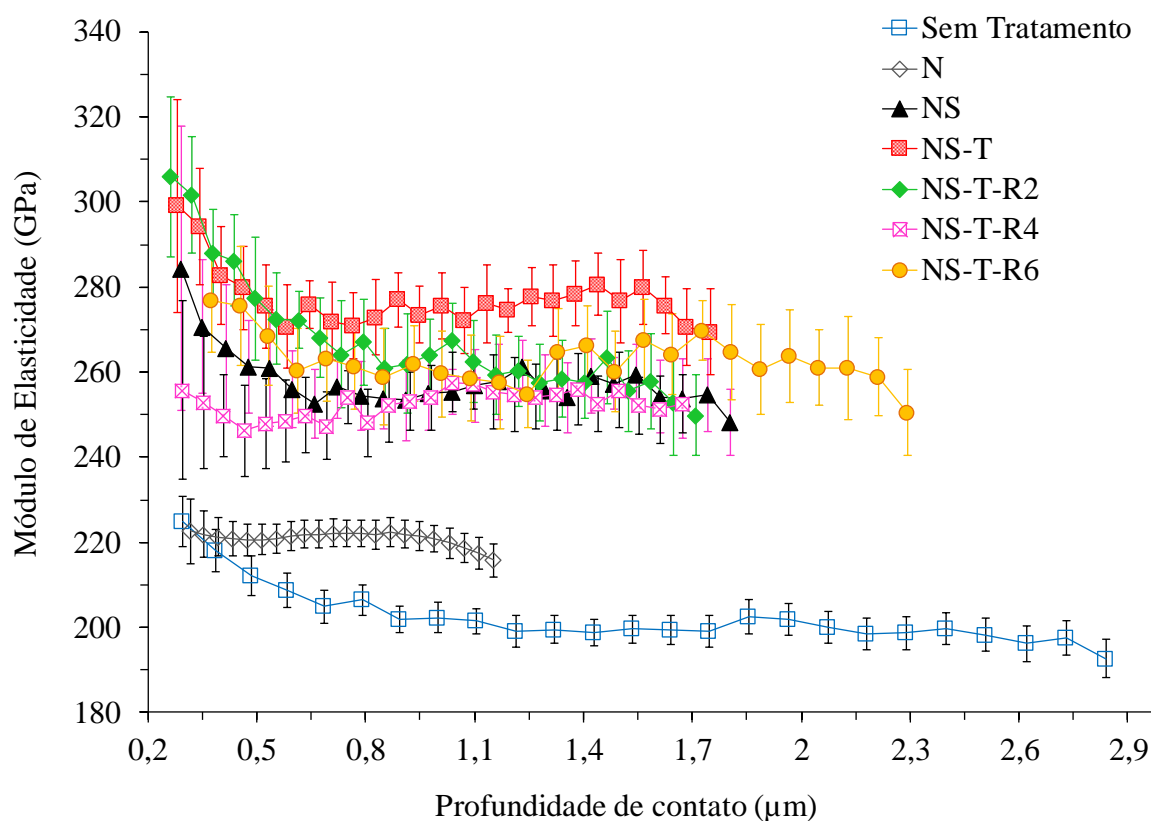
* Todos os resultados em % de peso

Fonte: Autoria própria.

5.1.3. MÓDULO DE ELASTICIDADE E TENSÃO RESIDUAL

Buscando caracterizar melhor a camada martensítica de nitrogênio formada, avaliou-se a tensão residual e o módulo de elasticidade das amostras em estudo. Os perfis de módulo de elasticidade obtidos por nanodureza são apresentados na Figura 35 e a Tabela 04 exibe o valor resultante na carga máxima aplicada para cada amostra.

Figura 35 – Perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço AISI 409 tratadas por SHTPN (NS), após têmpera (NS-T), SHTPN seguido de têmpera e revenido a 250 ± 10 °C (NS-T-R2) SHTPN com têmpera e revenido a 450 ± 10 °C (NS-T-R4), SHTPN seguido de têmpera e revenido a 650 ± 10 °C (NS-T-R6).



Fonte: Autoria própria.

Tabela 04 – Valores do módulo de elasticidade obtidos na carga máxima aplicada para as amostras em estudo por análise de nanodureza.

Amostras	E (GPa)
Sem Tratamento	193 ± 4
N	216 ± 4
NS	249 ± 8
NS-T	270 ± 8
NS-T-R2	250 ± 9
NS-T-R4	253 ± 7
NS-T-R6	251 ± 10

Observando o gráfico da Figura 35, os perfis obtidos para a martensita de nitrogênio apresentaram comportamentos similares entre si. Apenas a amostra revenida a 650 °C apresentou uma pequena variação em relação a profundidade, justificada pela menor dureza superficial obtida para esta condição.

Considerando o valor de módulo de elasticidade na carga máxima aplicada tem-se valores muito próximos para as condições NS (249 ± 8), NS-T-R2 (250 ± 9), NS-T-R4 (253 ± 7) e NS-T-R6 (251 ± 10). A amostra temperada apresentou um pequeno aumento no módulo de elasticidade (270 ± 8), contudo, como as condições apresentaram dispersão nos valores medidos, que pode estar associado aos efeitos de rugosidade próximos a superfície e das diferentes fases que se encontram na microestrutura das amostras (Foerster *et. al.*, 2007; Assmann, 2011), os resultados para o módulo de elasticidade podem ser considerados estatisticamente iguais para as amostras tratadas por SHTPN, têmpera e revenido.

Entretanto, observa-se que o módulo de elasticidade medido para a amostra nitretada (216 ± 4) está mais próximo ao valor obtido para a amostra sem tratamento (193 ± 4). De acordo com Fischer-Cripps (2004), esse comportamento ocorre, pois, os precipitados rígidos de nitretos ϵ e γ' são muito pequenos, e como o módulo de elasticidade está associado à ligação entre átomos/moléculas adjacentes, os valores obtidos para a amostra nitretada possui contribuição muito mais significativa da matriz do que dos precipitados de nitretos.

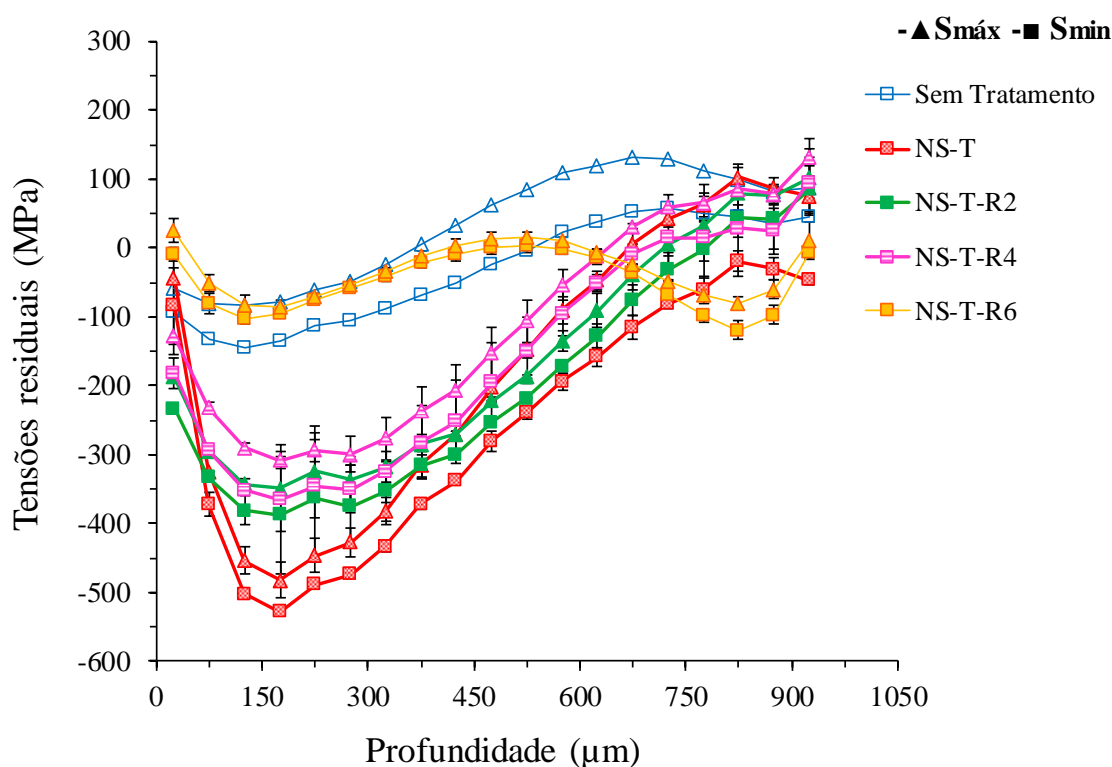
Essa queda nos valores de módulo de elasticidade, tanto para a amostra sem tratamento como para as amostras nitretadas, pode ser devido à presença de vacâncias na microestrutura que podem favorecer para enfraquecer as ligações entre os átomos e resultar em menores valores de módulo.

Comparando os resultados obtidos entre todas as condições, observa-se que as amostras tratadas possuem módulo de elasticidade superior ao material no estado de fornecimento. Como o módulo de elasticidade é a resistência do material a deformação

elástica, quanto maior o módulo menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma dada tensão. Portanto as amostras tratadas por SHTPN, têmpera e revenido apresentam melhorias em relação a essa propriedade mecânica.

Os ensaios do furo cego foram executados na amostra sem tratamento, temperada e após os revenimentos a 250, 450 e 650 °C. Os perfis das curvas das tensões máximas e mínimas em relação à profundidade podem ser visualizados na Figura 36.

Figura 36 – Tensões máximas ($S_{m\acute{a}x}$) e mínimas ($S_{m\acute{i}n}$) para as amostras sem tratamento e após SHTPN com têmpera a 1050°C (NS-T), SHTPN com têmpera e revenido a 250°C (NS-T-R2), SHTPN com têmpera e revenido a 450°C (NS-T-R4), SHTPN com têmpera e revenido a 650°C (NS-T-R6).



Fonte: Autoria própria.

Os resultados mostram valores de tensões residuais de natureza compressiva até a profundidade de ~750 μm para todas as condições tratadas. A amostra temperada (NS-T) apresentou os maiores valores de compressão, atingindo -550 MPa em 180 μm de profundidade. Contudo, entre as profundidades de 680 e 950 μm as tensões máximas aumentaram para valores positivos tornando-se trativas.

Já as amostras revenidas a 250 °C apresentaram tensão residual compressivas levemente maior que as amostras revenidas a 450 °C. Contudo, à medida que a profundidade aumenta ambos os perfis passam a assumir valores de tensões residuais de natureza trativa.

Pode-se perceber o efeito do alívio de tensões para as amostras revenidas a 650 °C, visto que a superfície apresenta baixas tensões residuais compressivas. Observa-se que a tensão oscila de valores compressivos para trativos. Em ~175 µm os valores atingem compressão da ordem de -100 MPa, após essa profundidade o perfil aproxima-se de zero e acima de 575 µm passam a apresentar novamente valores compressivos de até -150 Mpa. Apenas acima de 900 µm os valores de tensões tornam-se trativos.

Nota-se a coerência entre os resultados medidos. Os valores mais compressivos para a amostra temperada (NS-T) em relação as amostras revenidas já eram esperados, visto que as transformações de fase causam uma grande variação nas tensões residuais do material, por consequência, devido a rápida transformação de austenita para martensita, tensões mais altas são formadas.

Os valores compressivos obtidos após os tratamentos térmicos, tanto de têmpera como de revenimento, são explicados pelo gradiente de composição da camada superficial resultante da introdução e difusão do nitrogênio em solução sólida, assim como, pela mudança de volume causada pelas transformações de fases. Quando observamos as micrografias e os perfis de dureza apresentadas na Figura 30-d e nas Figura 32, observa-se que em torno de 800 µm inicia-se a zona de transição entre a camada martensítica e o substrato, sendo assim o furo cego já não consegue medir exatamente o comportamento das tensões residuais na camada, dessa forma, acima de 800 µm, o substrato (microestrutura ferrítica) passa a ter maior influência sobre as tensões atuantes. De acordo com Nunes *et al.* (2012) como há uma expansão na superfície pela formação da fase martensítica, as tensões acabam exercendo um comportamento compressivo, por outro lado, o núcleo terá tensões trativas.

Vangi e Tellini (2010) abordaram que ao medir as tensões residuais usando o método de furo cego com base nos cálculos sugeridos pela norma ASTM E837, a magnitude da tensão residual não deve exceder 60% do valor do limite de elasticidade ou tensão de escoamento⁴ do material.

De acordo com a Lei de Hooke, a tensão e a deformação são proporcionais entre si, e é dada pela relação “ $\sigma = E\epsilon$ ” (sendo, E o módulo de elasticidade ou *módulo de Young* e ϵ a deformação elástica), portanto o grau que uma estrutura se deforma depende da magnitude da

⁴ Tensão de escoamento é uma medida da resistência à deformação plástica dos materiais.

tensão imposta. Com base nos valores médios do módulo de elasticidade apresentados na Tabela 04, foi possível calcular pela relação da Lei de Hooke se os resultados dos valores de tensão residual medidos pelo furo cego podem ser considerados satisfatórios.

Os valores obtidos para o limite de escoamento dos materiais estão apresentados na Tabela 05:

Tabela 05 – Valores obtidos para a tensão de escoamento para as amostras tratadas por SHTPN, têmpera e revenido.

Amostras	σ (MPa)
Sem Tratamento	386 ± 8
NS-T	540 ± 8
NS-T-R2	500 ± 9
NS-T-R4	506 ± 7
NS-T-R6	502 ± 10

Portanto pode-se considerar que os valores obtidos para as amostras em estudo estão dentro dos limites aceitos pela norma (ASTM E837).

O resultado de tensão residual para a amostra nitretada medido por difração de raios X foi de -1050 ± 10 MPa, indicando que a camada apresenta elevada tensão residual compressiva, que estão relacionadas à mudança de volume da camada/substrato devido a alta precipitação de diferentes nitretos, ao elevado teor de nitrogênio presente na camada, e as contrações térmicas diferentes entre a camada/substrato durante o resfriamento.

Segundo Gobbi (2009), na nitretação as tensões ocorrem basicamente devido a dois fatores principais: a tensão térmica, que está relacionada aos diferentes coeficientes de expansão térmica linear entre camada e substrato, induzida durante o resfriamento da temperatura de nitretação utilizada até a temperatura ambiente, e devido a tensão composicional, que está relacionada ao gradiente de composição da camada superficial, pela presença de um perfil de concentração do nitrogênio e do aumento de sua fração volumétrica.

Sendo assim, o aumento do nível de tensões residuais ocorre devido a intensa precipitação de nitretos em função do aumento da quantidade de nitrogênio, que causa incremento no número e no volume de precipitados. Existe um limite máximo de tensões residuais, pois ocorre uma saturação na formação de nitretos e na deformação plástica na camada (Marcel, 2005).

Os resultados obtidos são muito relevantes pois o aumento de dureza aliado a tensões residuais compressivas resulta em um aumento nas propriedades mecânicas, pois a natureza compressiva dificulta a propagação de trincas no material.

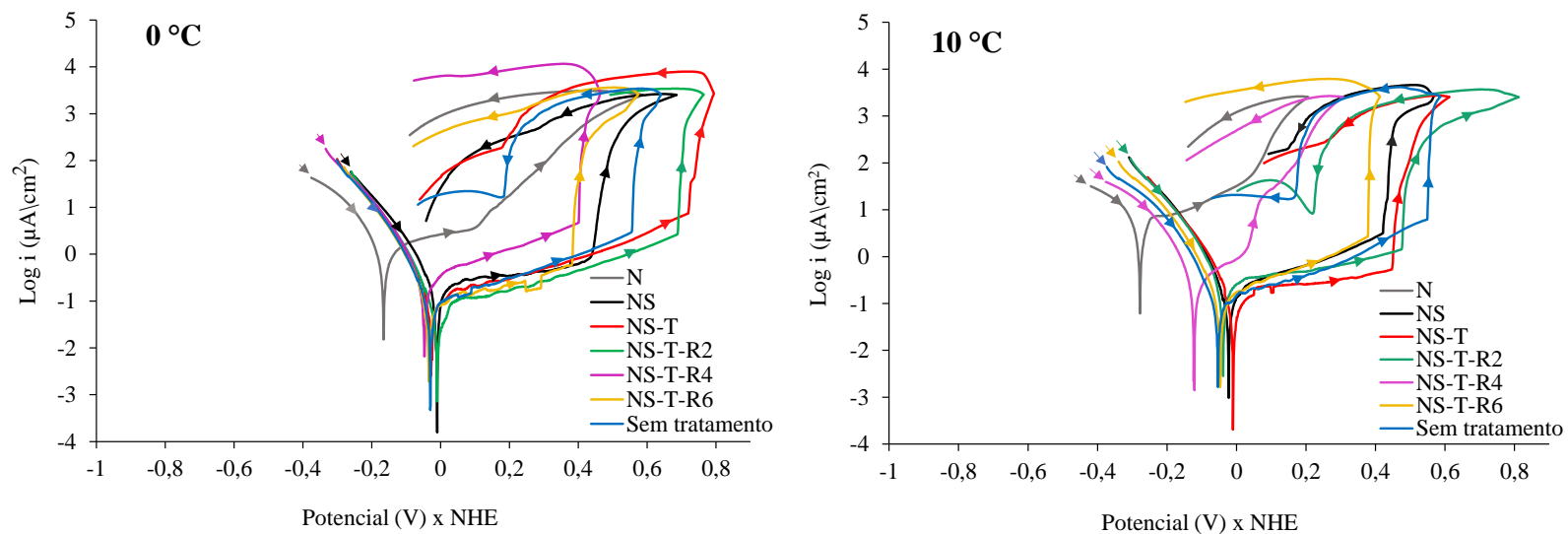
5.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

5.2.1. EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NO POTÊNCIAL DE PITE

Após a realização dos tratamentos termoquímicos e térmicos, foi avaliado o comportamento eletroquímico das amostras por meio dos testes de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L com variação da temperatura.

Na Figura 37 são apresentadas as curvas de polarização resultantes para as amostras sem tratamentos e submetidas à nitretação (N), SHTPN (NS), têmpera (NS-T) e revenimentos em 250, 450 e 650 °C (NS-T-R2, NS-T-R4 e NS-T-R6) nas temperaturas de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 °C.

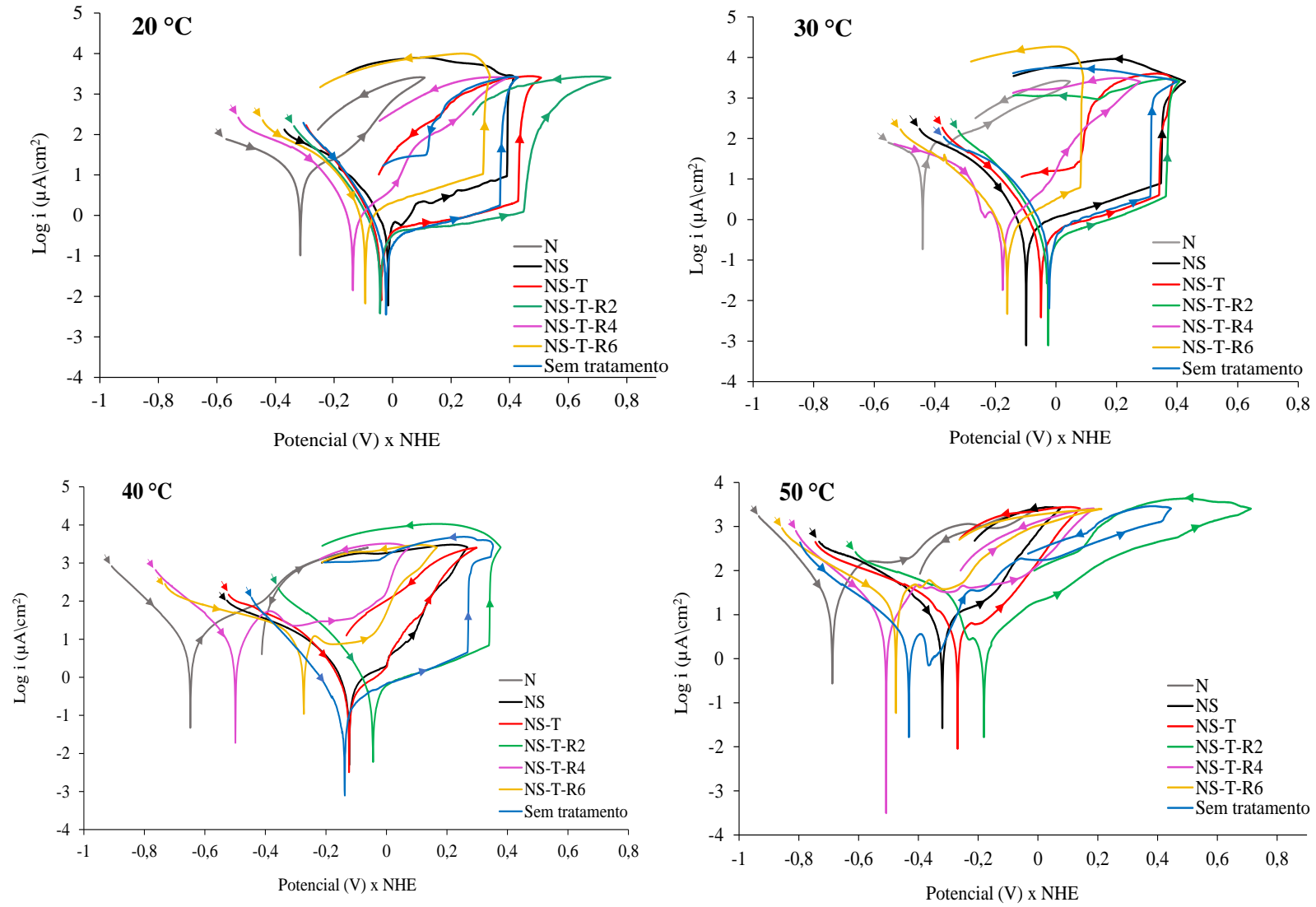
Figura 37 – Curvas de polarização cíclicas para a amostra sem tratamento comparada com as condições N (nitretada), NS (solubilizada), NS-T (temperada) e após os revenimentos a 250, 450 e 650 °C (NS-T-R2, NS-T-R4 e NS-T-R6 respectivamente) obtidas em solução de NaCl 0,5 mol/L para diferentes temperaturas.



(continua)

Fonte: Autoria própria.

(continuação)



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 06 apresenta a comparação entre os parâmetros de corrosão (potencial de corrosão, potencial de nucleação de pite e densidade de corrente de passivação), obtidos pelas curvas de polarização cíclica em diferentes temperaturas para o aço AISI 409 sem tratamento, após SHTPN, têmpera e revenido a 250, 450 e 650 °C.

Tabela 06 – Potencial de Corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_p) e densidade de corrente da região passiva (i_{pass}).

Aço AISI 409	Temperatura ± 1 (°C)	E_{corr} $\pm 0,01$ (V)	E_p $\pm 0,02$ (V)	i_{pass} $\pm 0,1$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Sem tratamento	0	-0,029	0,55	0,816
	10	-0,053	0,54	1,735
	20	-0,022	0,36	0,761
	30	-0,022	0,31	1,795
	40	-0,138	0,26	1,094
	50	-0,432	-	-
Nitretada (N)	0	-0,166	0,09	2,267
	10	-0,277	0,05	7,306
	20	-0,315	-	-
	30	-0,439	-	-
	40	-0,648	-	-
	50	-0,688	-	-
SHTPN (NS)	0	-0,01	0,44	0,682
	10	-0,022	0,42	0,774
	20	-0,015	0,38	2,545
	30	-0,098	0,34	2,067
	40	-0,123	-	-
	50	-0,32	-	-
Temperada (NS-T)	0	-0,028	0,71	0,829
	10	-0,01	0,45	0,315
	20	-0,039	0,42	0,978
	30	-0,049	0,34	1,292
	40	-0,012	-	-
	50	-0,269	-	-
NS-T-R2	0	-0,01	0,68	0,389
	10	-0,038	0,47	0,672
	20	-0,042	0,45	0,667
	30	-0,025	0,36	1,188
	40	-0,026	0,34	2,015
	50	-0,18	-	-
NS-T-R4	0	-0,046	0,4	1,358
	10	-0,121	0,031	0,685
	20	-0,136	-	-
	30	-0,176	-	-
	40	-0,505	-0,11	35,508
	50	-0,508	-0,2	49,927
NS-T-R6	0	-0,034	0,38	0,237
	10	-0,047	0,37	0,713
	20	-0,093	0,3	4,175
	30	-0,16	0,07	2,436
	40	-0,27	-0,05	9,885
	50	-0,47	-0,25	43,987

Comparando os resultados obtidos nas curvas de polarização cíclica (Figura 37), observa-se que a amostra apenas nitretada (N) apresentou os menores potenciais de corrosão (E_{corr}) indiferente da temperatura utilizada. Na temperatura de 0 °C a condição N exibe uma pequena melhora na resistência a corrosão, visto que apresentou uma pequena região de passivação e potencial de nucleação de pite bem definidos. Contudo, conforme a temperatura aumenta, têm-se cada vez mais a redução da resistência à corrosão para a amostra nitretada, pois já não se observa região de passivação, o que aponta uma dissolução progressiva da camada tratada, com rápida formação de corrosão na superfície. Verifica-se também que a curva da amostra nitretada está deslocada para cima, ou seja, para maiores densidades de corrente. Isto ocorre devido à precipitação dos nitretos de cromo, que elimina o cromo da solução sólida e dificulta a formação da camada passiva estável no aço nitretado, diminuindo assim, a resistência à corrosão do material.

O efeito positivo do tratamento SHTPN (amostra NS), em relação a condição apenas nitretada (N), é facilmente observado, ao se comparar o aumento dos potenciais de corrosão e dos potenciais de nucleação de pite para a condição NS em todas as temperaturas estudadas.

Pode-se considerar, que os potenciais de corrosão da martensita de nitrogênio para a condição solubilizada (NS) apresentam valores próximos ao da ferrita do material não tratado. Contudo, a amostra tratada por SHTPN apresentou um aumento na densidade de corrente, e potenciais de nucleação de pite inferiores aos medidos para a amostra sem tratamento, praticamente em todas as temperaturas. Essa redução na corrosão por pites pode estar relacionada a heterogeneidades e as tensões residuais mais elevadas na camada solubilizada.

Contudo, após refinar e melhorar a homogeneidade e distribuição do nitrogênio na microestrutura do material com o processo de têmpera (NS-T), observa-se que as curvas de polarização cíclica se deslocam para a direita indicando valores mais nobres dos potenciais de nucleação de pite (E_p). O efeito benéfico do tratamento de têmpera aplicado as amostras NS pode ainda ser notado ao observar que as densidades de corrente da região passiva também foram inferiores, o que indica uma melhora na resistência à corrosão.

Comparando a amostra temperada (condição NS-T) com a amostra tratada por SHTPN, é possível observar que em baixas temperaturas (0 °C a 20 °C) as amostras temperadas apresentam maiores valores de potencial de nucleação de pite (Tabela 06). Contudo com o aumento da temperatura (> 30 °C), os valores de potenciais entre essas duas condições se igualam e os resultados se tornam muito próximos, já não sendo mais possível identificar o potencial de nucleação de pite entre elas, devido ao aumento brusco na densidade

de corrente. Essa diferença inicial pode ser resultante do refino da microestrutura que resulta em uma maior homogeneização e distribuição do cromo e nitrogênio na microestrutura.

Além disto, o valor do PREN (número equivalente de resistência ao pite), calculado com base na composição química e no teor de nitrogênio na superfície, concorda com o melhor comportamento à corrosão promovido pelo processo de têmpera, pois o PREN aumenta de ~11 (amostras sem tratamento) para ~24 após a têmpera (NS-T), o que também explica o aumento da resistência à corrosão para esta condição, visto que quanto maior o valor do PREN maior é a resistência teórica à corrosão por pite do material.

Analisando as curvas de polarização das amostras, na Figura 37, e os dados na Tabela 06, observa-se que o melhor comportamento eletroquímico observado foi para a amostra revenida a 250 °C (NS-T-R2). Esta condição apresentou os maiores potenciais de corrosão e de nucleação de pite mesmo com o aumento da temperatura. Tais resultados se tornam melhores que a condição sem tratamento, devido à formação da camada martensítica espessa com elevado teor de nitrogênio e tensão residual compressiva. Além disso, as amostras revenidas em menor temperatura (250 °C) possuem uma camada isenta de precipitados, isso porque o nitrogênio reduz a tendência à precipitação de cromo, o que resulta em uma microestrutura mais homogênea com melhor distribuição dos elementos, favorecendo assim, a formação de uma camada passiva mais estável. Conseqüentemente, têm-se um aumento da resistência à corrosão por pite e menores valores de densidade de corrente.

Sendo assim, além do efeito endurecedor, observado pelo aumento de dureza discutido anteriormente, a adição de nitrogênio em solução sólida pelo processo de SHTPN favorece o ganho das propriedades eletroquímicas para esta condição.

Ainda analisando os resultados para as amostras revenidas, é possível observar que a condição NS-T-R4 apresenta uma queda brusca da resistência à corrosão, pois em 10 °C já se observa o deslocamento das curvas para potenciais mais negativos com a perda significativa da região de passivação. Esse comportamento se intensifica com o aumento da temperatura até 30 °C. Não obstante, nos testes realizados a 40 e 50 °C, parece haver uma recuperação da região passiva, entretanto não o suficiente para resultar em uma melhora na resistência à corrosão, visto que, ocorreu um aumento significativo para maiores valores de densidade de corrente (as curvas apresentam-se deslocadas para cima), indicado assim, um ataque mais agressivo na superfície com perda da resistência à corrosão para essa condição. Essa queda nos potenciais de corrosão, pode ser decorrente da formação de pequenos precipitados de cromo que podem alterar a homogeneidade da camada e ocasionar a sensitização do material.

Este resultado está de acordo com o observado por Revie *et al.* (2000) para o aço martensítico AISI 420. Esses autores observaram que temperaturas de revenido, entre 370 e 650 °C são prejudiciais aos aços inoxidáveis martensíticos, devido à precipitação de carbonetos ricos em cromo, o que produz na vizinhança dos precipitados regiões empobrecidas em cromo, inibindo a passivação desta região. Este mecanismo é similar ao que ocorre durante a precipitação de nitretos de cromo com consequente redução da resistência à corrosão do material tratado. Resultados semelhantes também foram apresentados nos estudos de Xi *et al.* (2008) e Taji *et al.* (2015) para revenidos em temperaturas maiores.

Comparando os resultados das curvas de polarização cíclica, observa-se aumento do potencial de nucleação por pite, e consequentemente, melhora no comportamento de corrosão das amostras revenidas a 650 °C em relação às amostras revenidas a 450 °C (Figura 37). Acredita-se que o aumento da temperatura de revenido, de 450 °C para a 650 °C, promova a difusão do cromo para as regiões de depleção, conforme discutido no Item 3.2.2 (Figura 8). Sendo assim, o aumento do teor de cromo na interface do precipitado de nitreto de cromo, favorece a rápida formação do filme passivo na superfície e proporciona um aumento significativo na sua resistência à corrosão, conforme relatado por Demo (1977), Panossian (1993) e Anderle *et al.* (2013).

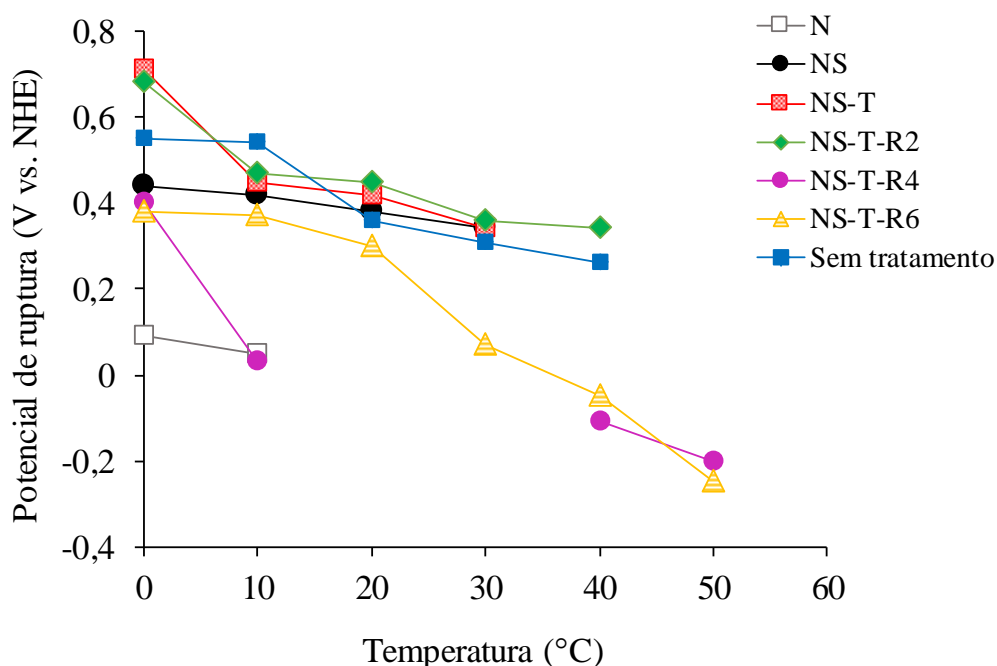
Os resultados apresentados pelas curvas de polarização confirmam uma alteração superficial com o aumento da temperatura de revenido, seja por formação de diferentes fases, formação de nanoprecipitados, ou mesmo uma heterogeneidade na camada que resulta em regiões com caráter menos nobre. A camada resultante após os tratamentos térmicos influenciou no comportamento anódico, modificando a região passiva e as características do filme passivo, assim como, resultou em uma degradação maior sobre a resistência à corrosão da camada martensítica de nitrogênio. Além disso, o aumento da temperatura do meio eletrolítico favorece o deslocamento, tanto o potencial de corrosão quanto os potenciais de nucleação de pite das amostras, para potenciais mais negativos.

Ainda é possível observar, que não ocorreu o fenômeno de repassivação para as condições aqui analisadas. De acordo com Heuer *et al.* (2010), isso ocorre pois após a formação dos pites o filme passivo não consegue se regenerar sobre a camada, devido a redução da concentração de oxigênio dentro do pite, o que impede a repassivação. Além disso, o aumento do pH no interior do pite favorece o processo autocatódico conforme reportado por McCafferty, 1997; Zhu e Lei, 2000; Bayoumi *et al.*, 2005; Abreu *et al.*, 2008; Poonguzhali *et al.*, 2013. Ademais, destaca-se também o aumento da temperatura da solução

eletrolítica, o qual pode tornar mais agressiva as condições do meio e dificultar a ocorrência desse efeito.

A comparação entre os resultados de potencial de ruptura obtidos em diferentes temperaturas para as condições em análise, pode ser visualizada na Figura 38.

Figura 38 – Potencial de ruptura vs. Temperatura para a amostra sem tratamento comparada com as condições N, NS, NS-T, NS-T-R2, NS-T-R4 e NS-T-R6.



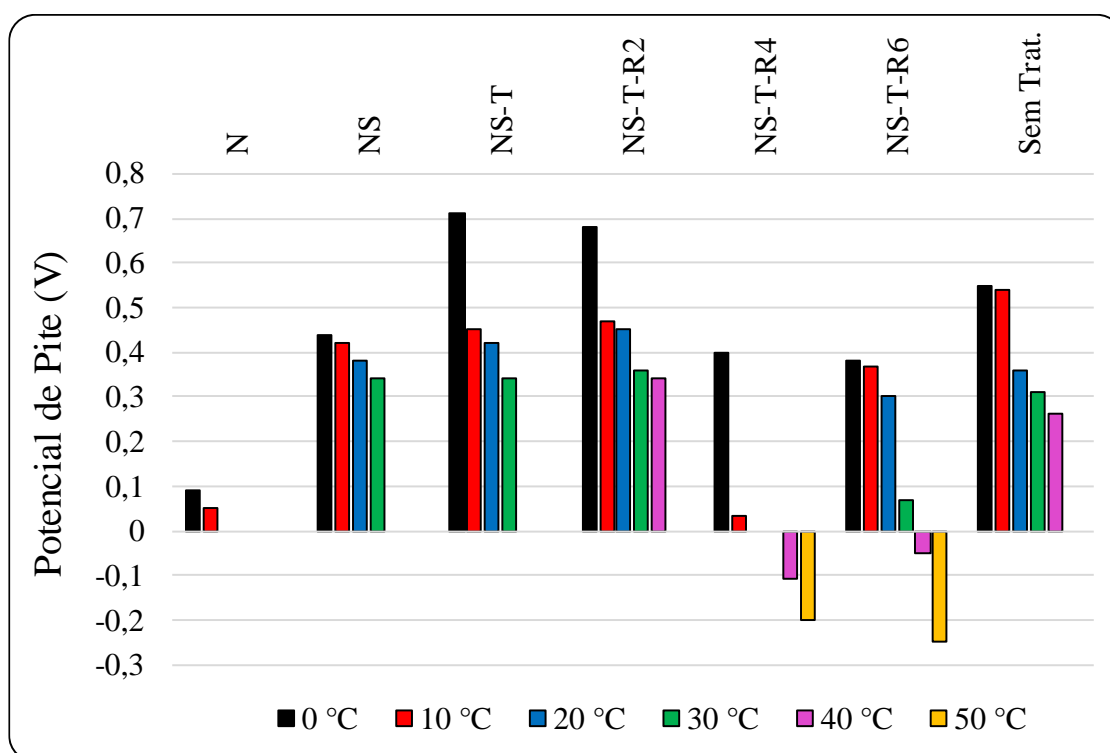
Fonte: Autoria própria.

De acordo com as curvas do potencial de ruptura (Figura 38), observa-se os menores valores de potenciais para as amostras nitretadas (N) e revenidas a 450 °C (NS-T-R4). Em 0 °C a amostra NS-T-R4 apresenta valores próximos a condição NS-T-R6. Contudo em 10 °C, já se observa uma queda abrupta no valor de potencial, equiparando-se a condição apenas nitretada. Essa queda indica resistência à corrosão inferior que as demais condições em estudo. Além disso, temperaturas na faixa de 10-40 °C são extremamente críticas para essas condições, visto que não foi possível detectar os potenciais de nucleação de pite.

Analisando o perfil obtido para a amostra revenida a 650 °C (NS-T-R6), verifica-se que os potenciais mantiveram-se na mesma faixa de valores até 20 °C. Tal como relatado anteriormente, esse aumento é relacionado a difusão e distribuição do cromo para as regiões entorno dos precipitados (locais com depleção), recuperando assim a resistência à corrosão.

As amostras temperadas (NS-T) e revenidas a 250°C (NS-T-R2) apresentaram um aumento significativo nos potenciais de ruptura em zero graus quando comparado as outras condições. Contudo, mesmo com o aumento da temperatura do meio eletrolítico as amostras NS-T e NS-T-R2 mantiveram os maiores potenciais, indicando elevada resistência à corrosão. Contudo, ao comparar essas duas condições, verificamos que a amostra NS-T-R2 apresenta maior nobreza, devido principalmente à redução das tensões residuais após o revenimento, que podem ter favorecido a formação de um filme homogêneo, com menor teor de inclusão e com maior resistividade iônica, garantindo assim, uma maior estabilidade da camada passiva e a redução dos valores de densidade de corrente. Para facilitar a comparação entre os resultados obtidos, os valores de E_p foram plotados em gráficos de barras e apresentadas na Figura 39.

Figura 39 – Comparação dos potenciais de nucleação de pite com o aumento da temperatura para todas as amostras em estudo.



Fonte: Autoria própria.

Mesmo a amostra sem tratamento apresentando valor superior de potencial de ruptura em 10 °C, se analisarmos os gráficos de polarização cíclica exibidos na Figura 37, observaremos que essa condição apresentou maiores densidades de corrente que as amostras

temperadas e revenidas a 250 °C, indicando assim, maior corrosão superficial na área exposta ao eletrólito.

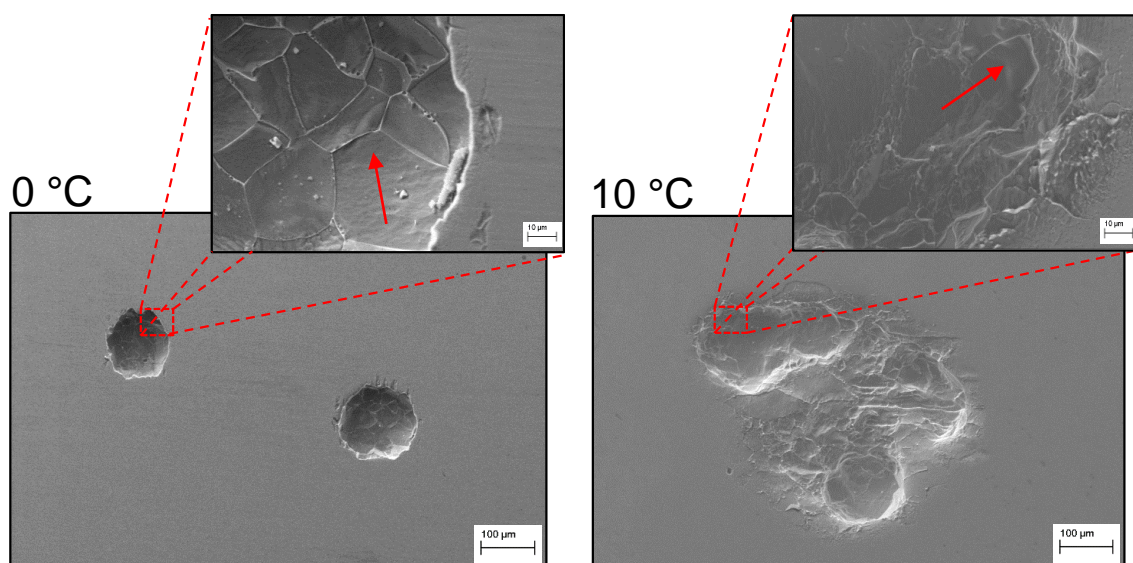
De fato, a formação da camada martensítica de nitrogênio formada por uma solução sólida supersaturada de intersticiais, promove um incremento na resistência à corrosão no aço AISI 409.

5.2.1.1. Análises microestruturais após os ensaios de corrosão

Para uma análise mais aprofundada, as superfícies das amostras foram examinadas em relação ao efeito da temperatura para o mesmo tratamento, visando observar a evolução do pite com o aumento da temperatura.

A Figura 40 apresenta as imagens obtidas por MEV após os testes eletroquímicos para as amostras sem tratamento.

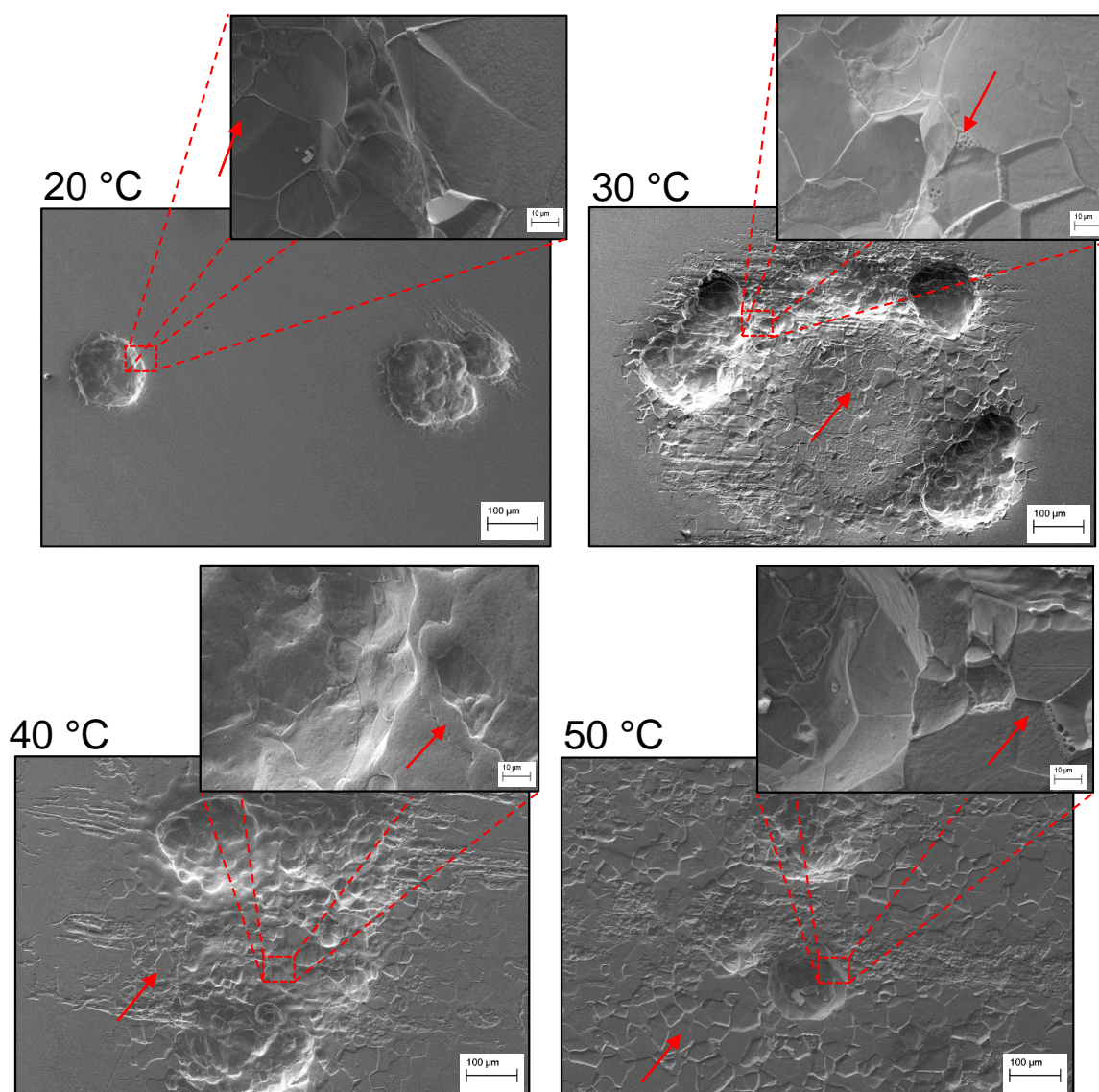
Figura 40 – Morfologia da superfície das amostras sem tratamento, obtidas por MEV, após os ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L em difetentes temperaturas (0, 10, 20, 30, 40 e 50 °C).



(continua)

Fonte: Autoria própria.

(conclusão)

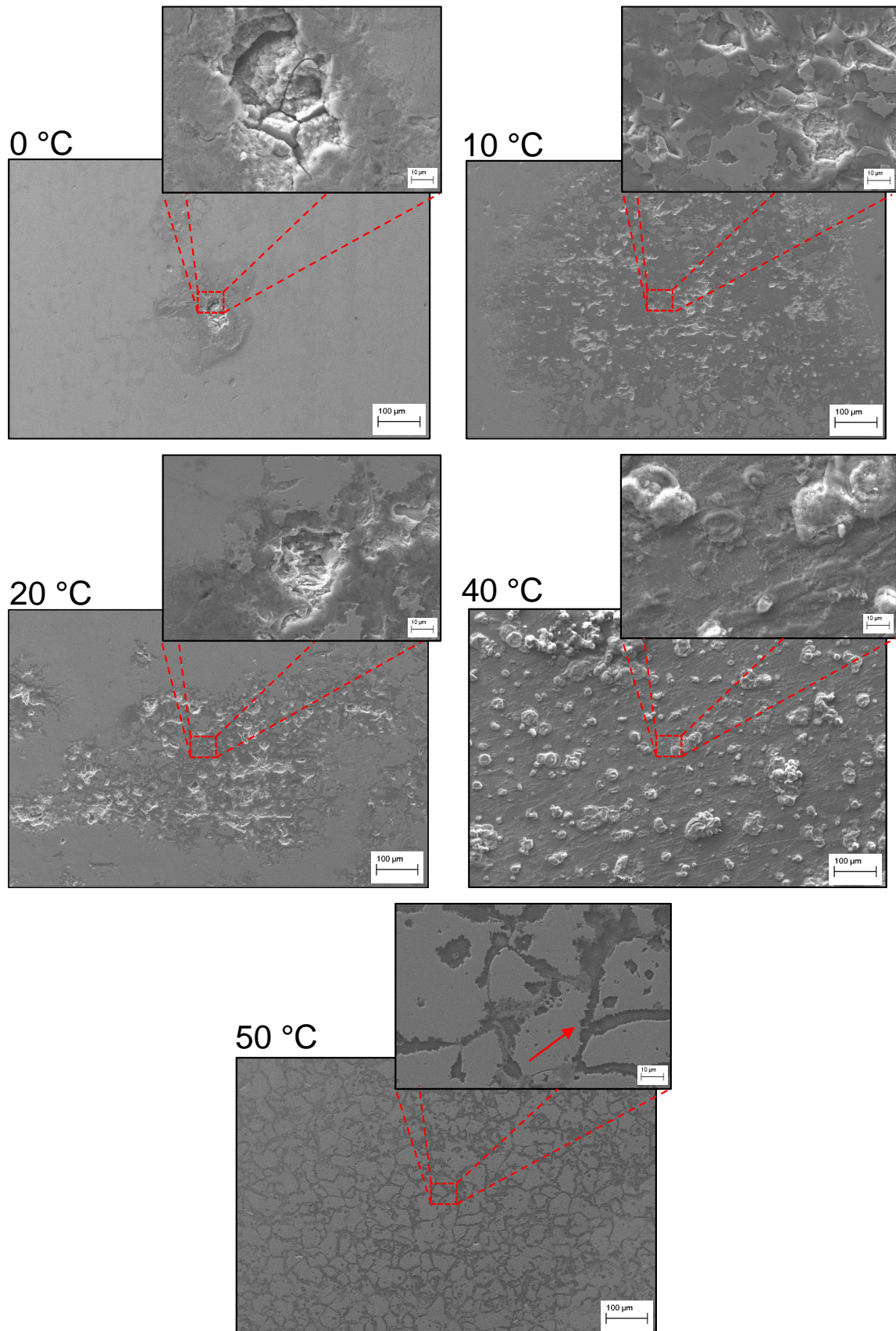


Fonte: Autorial própria.

Analisando a sequência de imagens apresentadas na Figura 40, observa-se claramente que ocorre uma evolução dos pites com o aumento da temperatura de ensaio. Verifica-se também que os pites formados para a condição sem tratamento foram rasos e superficiais. Para baixas temperaturas (0 – 20 °C), o ataque nos contornos dos grãos ferríticos ocorre apenas nas regiões interna dos pites, conforme é possível verificar nos detalhes das imagens, indicado pelas setas. Contudo, para as temperaturas superiores (30 - 50 °C), observa-se um ataque mais agressivo e generalizado em toda a superfície exposta ao eletrólito, o que justifica a queda da resistência à corrosão observada anteriormente pelas curvas de polarização.

Na sequência será analisado as micrografias após os testes de polarização cíclica para as amostras nitretadas (N).

Figura 41 – Morfologia da superfície das amostras nitretadas (N), obtidas por MEV, após os ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L nas temperaturas de 0, 10, 20, 40 e 50 °C.



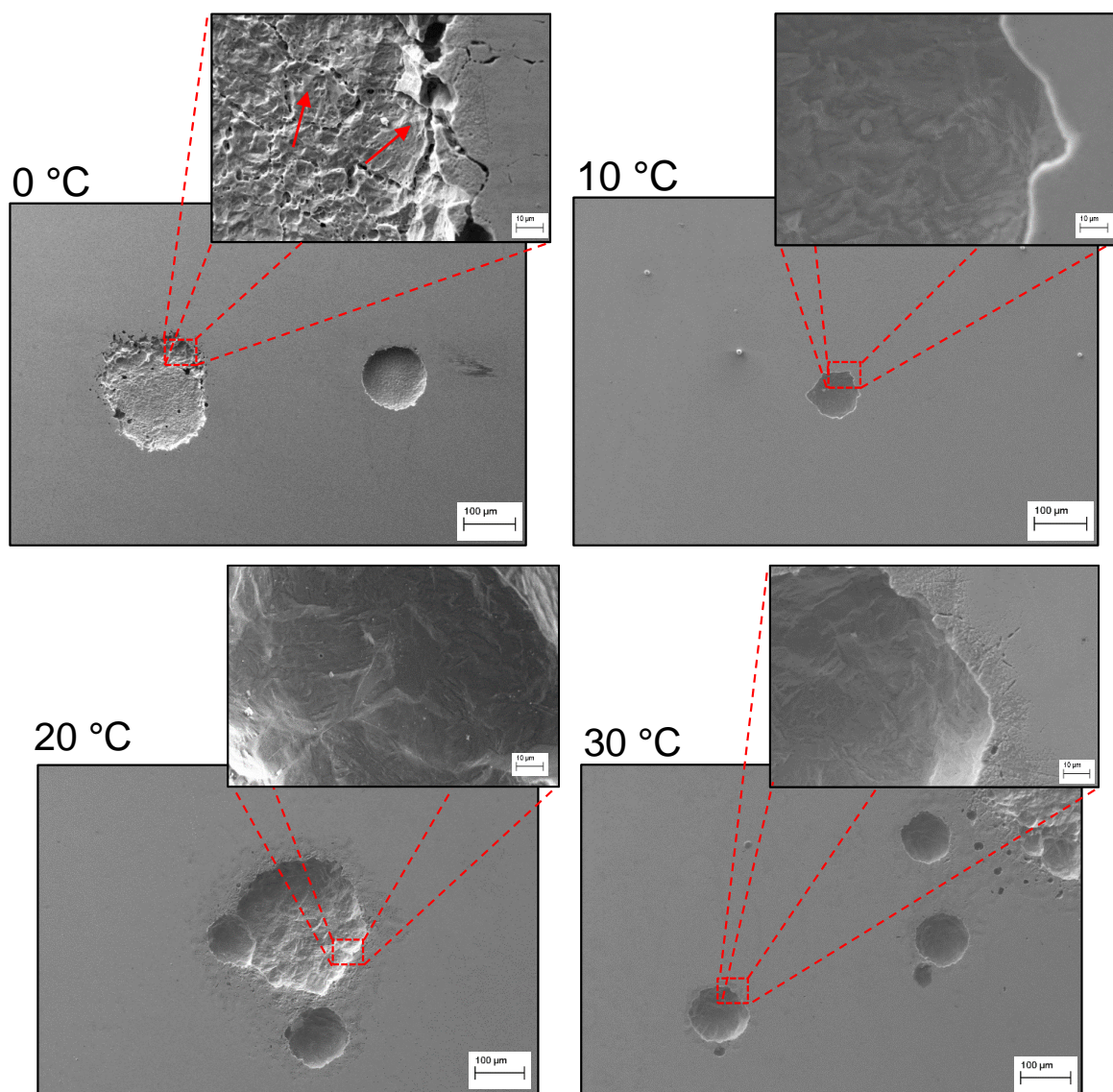
Fonte: Autoria própria.

As micrografias para as amostras nitretadas (Figura 41), exibiram o aparecimento de alguns pites para baixas temperaturas. Contudo, acima de 10 °C, inicia-se um ataque mais agressivo e de forma generalizada em toda a superfície.

Observa-se que a 40 °C, parece ter ocorrido a formação de depósitos de produtos de corrosão, e a temperatura de 50 °C favoreceu um ataque intenso nos contornos (indicado pela seta no detalhe da Figura). Esses resultados são fomentados pela intensa precipitação das fases de nitretos de cromo, conforme identificadas pelas análises de DRX.

A Figura 42 exibe as imagens após os testes de polarização cíclica para as amostras tratadas por SHTPN.

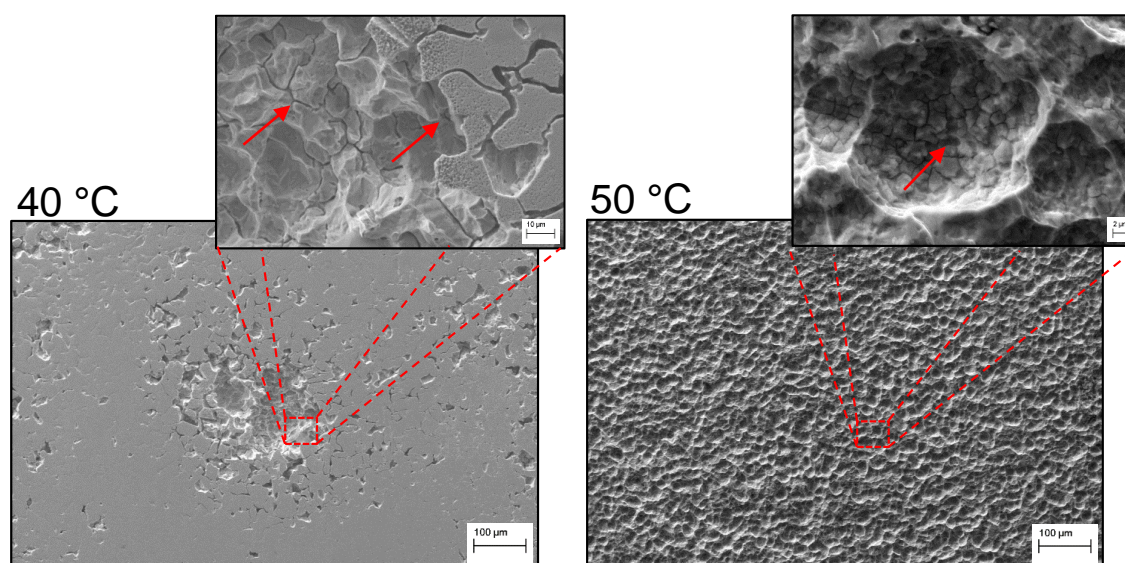
Figura 42 – Morfologia da superfície das amostras NS, obtidas por MEV, após os ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L nas temperaturas de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 °C.



Fonte: Autoria própria.

(continua)

(conclusão)

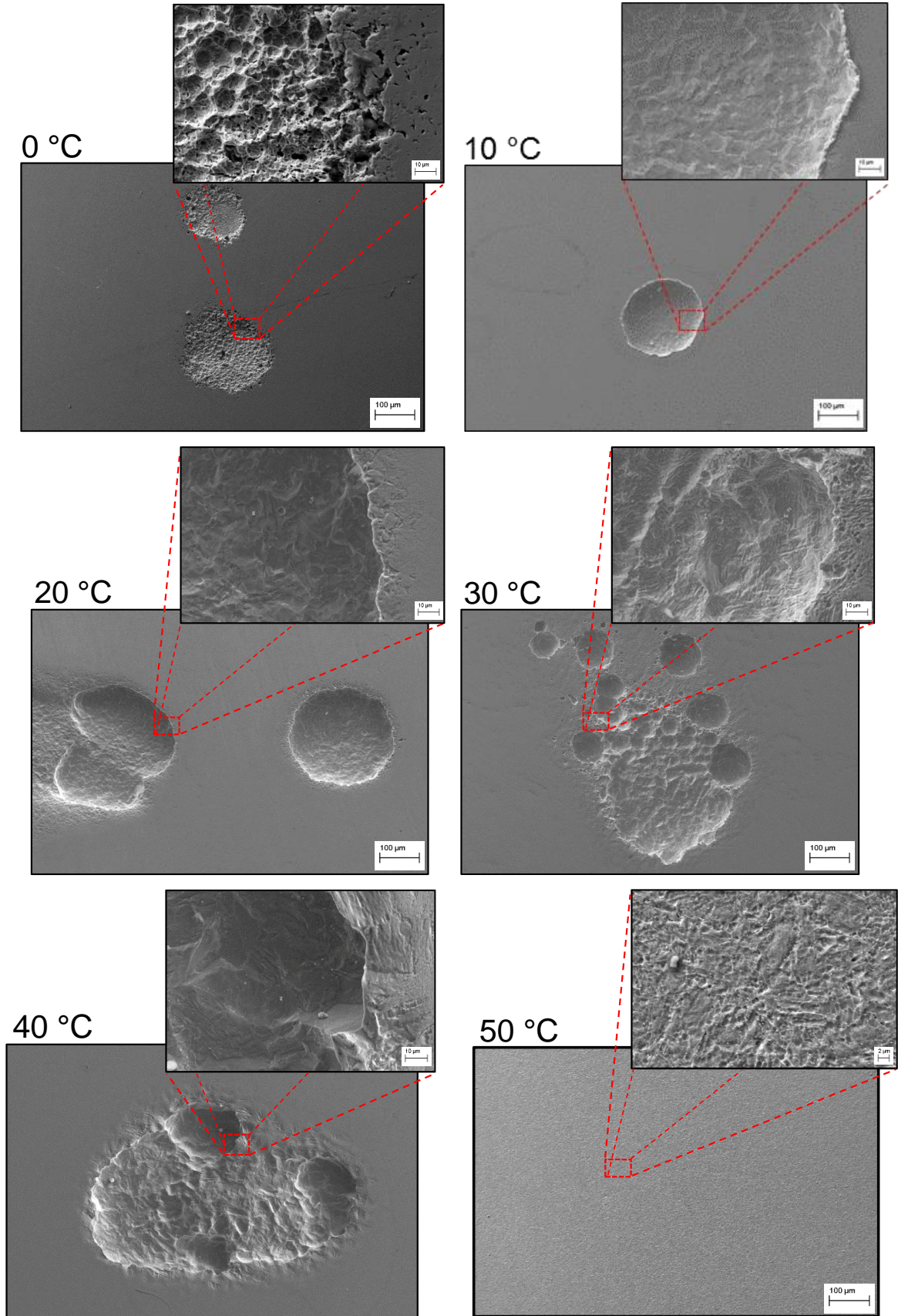


Fonte: Autoria própria.

A análise morfológica realizada da superfície das amostras solubilizadas, condição NS (Figura 42), evidencia uma variação na densidade e no tamanho dos pites. Para as temperaturas até 30 °C, observa-se a formação de pites mais localizados na superfície, os quais podem estar associados a uma maior neutralização no interior do pite, resultante da formação de íons amônio (NH_4^+) pela presença do nitrogênio. Sendo assim, o efeito da acidez é reduzido favorecendo o processo de repassivação do pite e conseqüentemente a cinética de dissolução da superfície metálica também diminui. Examinando os detalhes da Figura 42, pode-se observar que as regiões dos limites dos grãos austeníticos (antes da transformação martensítica), são atacados em uma maior intensidade nas temperaturas de 0, 40 e 50 °C, conforme indicado pelas setas. Além disso, nas temperaturas de 40 e 50 °C observa-se a formação de pites com um aumento significativo do ataque em toda a superfície da amostra NS exposta ao meio eletrolítico (Figura 42). Sendo assim, pode-se inferir que o aumento da temperatura favorece a coalescência dos pites tendendo à formação de corrosão generalizada.

A Figura 43 exibe as imagens de MEV resultantes para as amostras temperadas, condição NS-T.

Figura 43 – Morfologia da superfície das amostras temperadas (condição NS-T), obtidas por MEV, após os ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L em diferentes temperaturas.

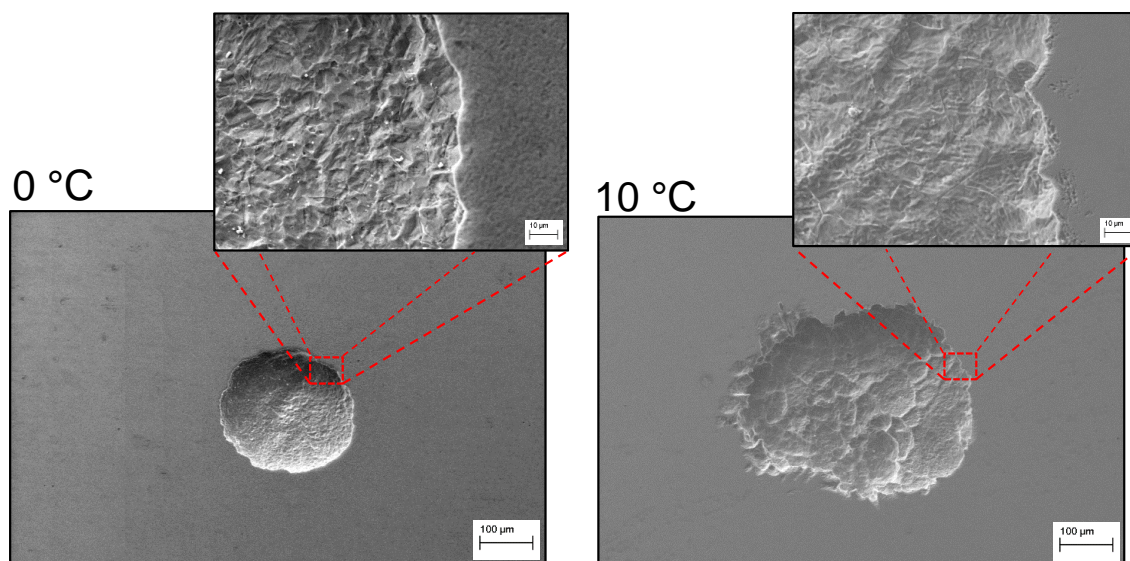


Fonte: Autoria própria.

As imagens de MEV para a amostra temperada (condição NS-T) são apresentadas na Figura 43. Verifica-se que os pites resultantes após os testes de corrosão, parecem ser mais largos e rasos quando comparados com a condição solubilizada (Figura 42). O aumento da temperatura para 50 °C também favoreceu a formação de corrosão generalizada (Figura 43), mas para esta condição (NS-T) o ataque foi mais superficial, sem formação de pites, deixando apenas as agulhas de martensitas expostas, diferentemente do observado para as amostras NS. A melhor dissolução de nitrogênio e do cromo, resultante do processo de têmpera após SHTPN, favoreceu para o aumento dos potenciais de corrosão e para um ataque corrosivo menos intenso na superfície do material. Conforme relatado por Mittelstadt *et al.* (1998), a resistência à corrosão de ligas contendo cromo está associada a homogeneidade da camada formada.

As imagens para as amostras revenidas a 250 °C (NS-T-R2) são apresentadas na Figura 44:

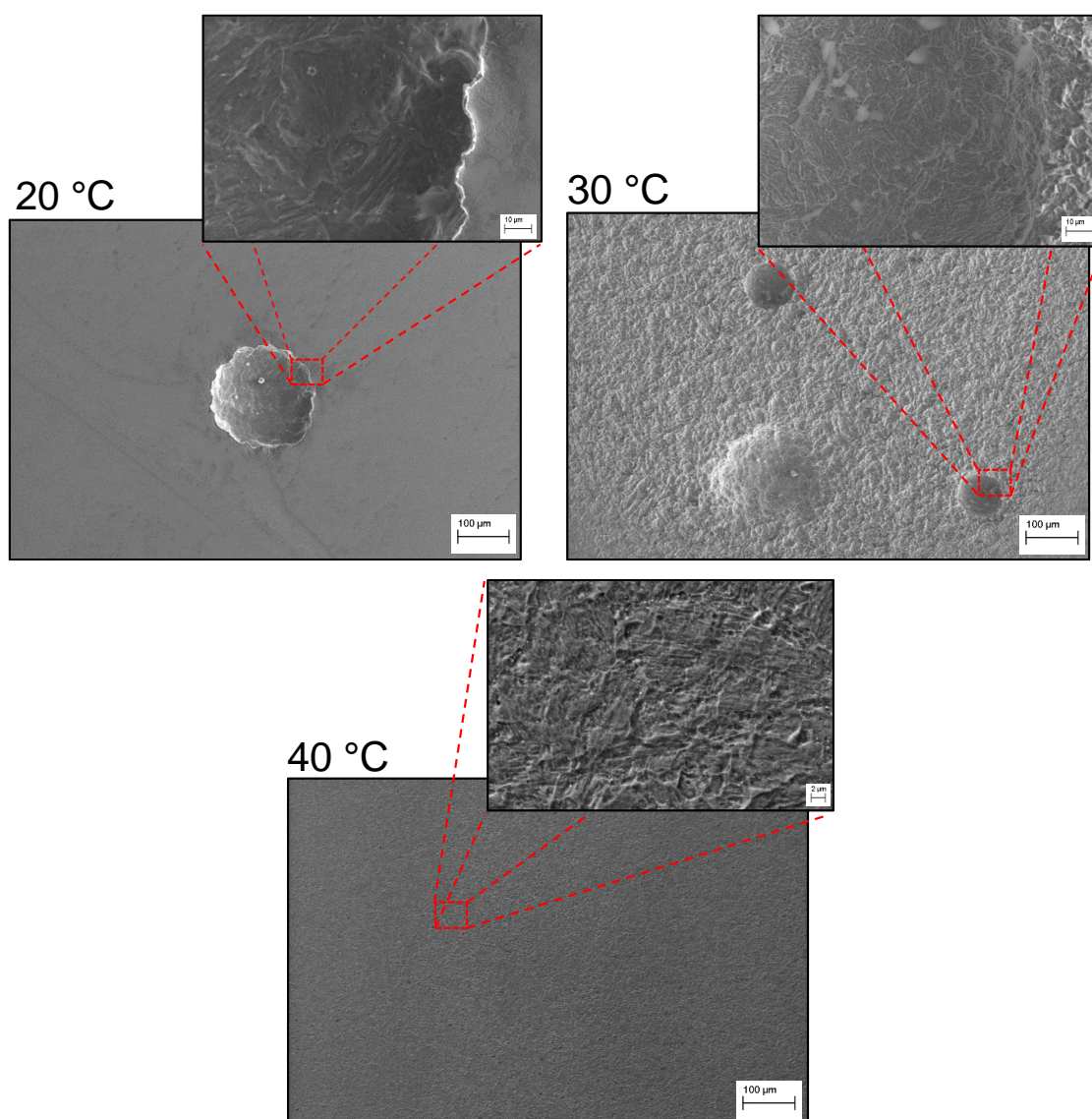
Figura 44 – Morfologia da superfície para as amostras NS-T-R2, obtidas por MEV, após os ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L nas temperaturas de 0, 10, 20, 30 e 40 °C.



(continua)

Fonte: Autoria própria.

(conclusão)

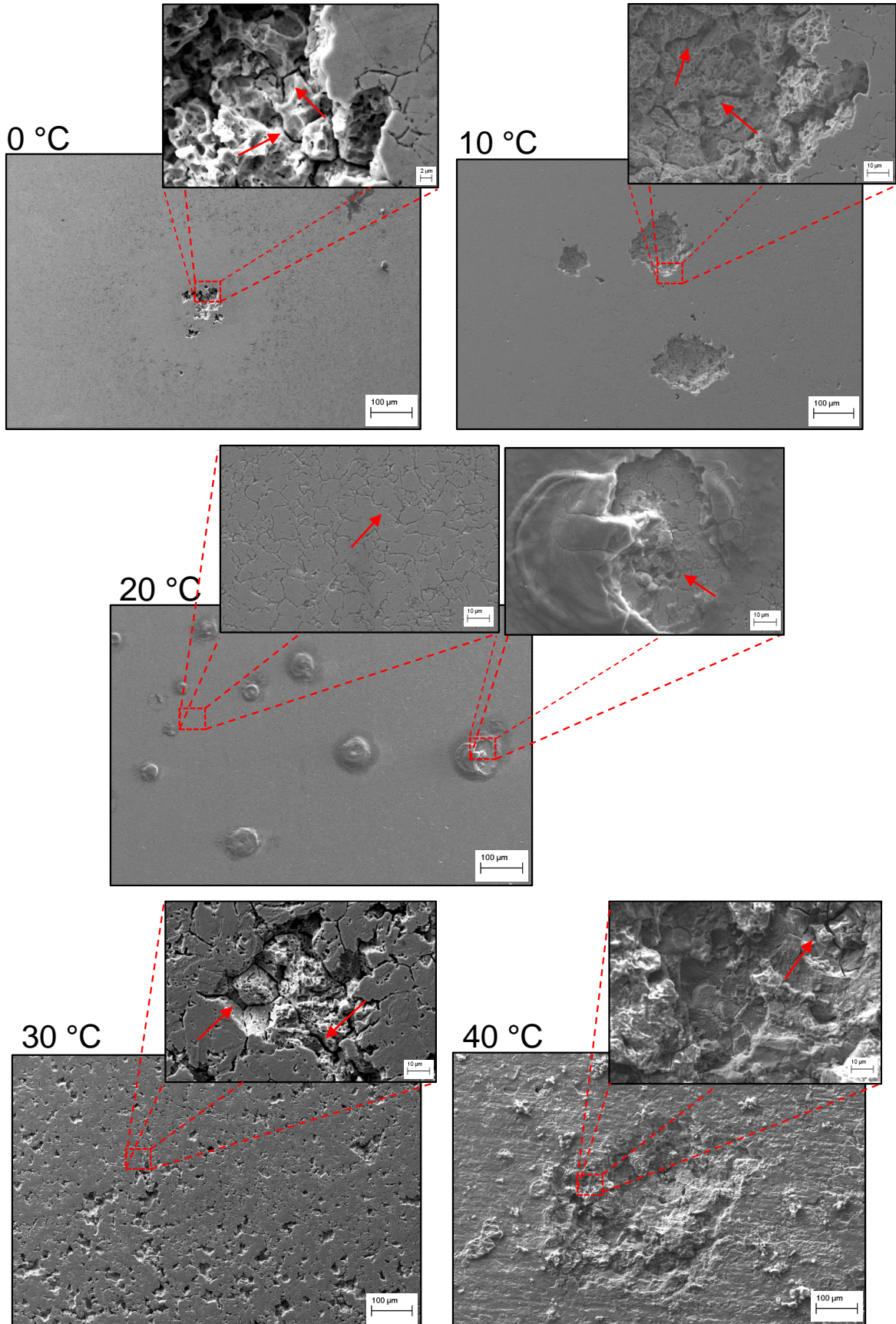


Fonte: Autoria própria.

Analisando as morfologias apresentadas na Figura 44, verifica-se que a amostra revenida a 250 °C (NS-T-R2) apresentou um ataque superficial menos intenso (ver detalhes das Figura 44), com formação de poucos pites, sendo estes, pequenos e aparentemente rasos. Mesmo com o aumento da temperatura a área corroída para esta condição, é bem inferior às demais condições aqui analisadas, tendendo para formação de uma corrosão uniforme e generalizada ao longo da extensão de toda superfície exposta à solução corrosiva.

Na Figura 45 é possível visualizar a superfície da amostra revenida a 450 °C após os testes eletroquímicos.

Figura 45 – Morfologia da superfície das amostras NS-T-R4, obtidas por MEV, após os ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L realizados nas temperaturas de 0, 10, 20, 30 e 40 °C.



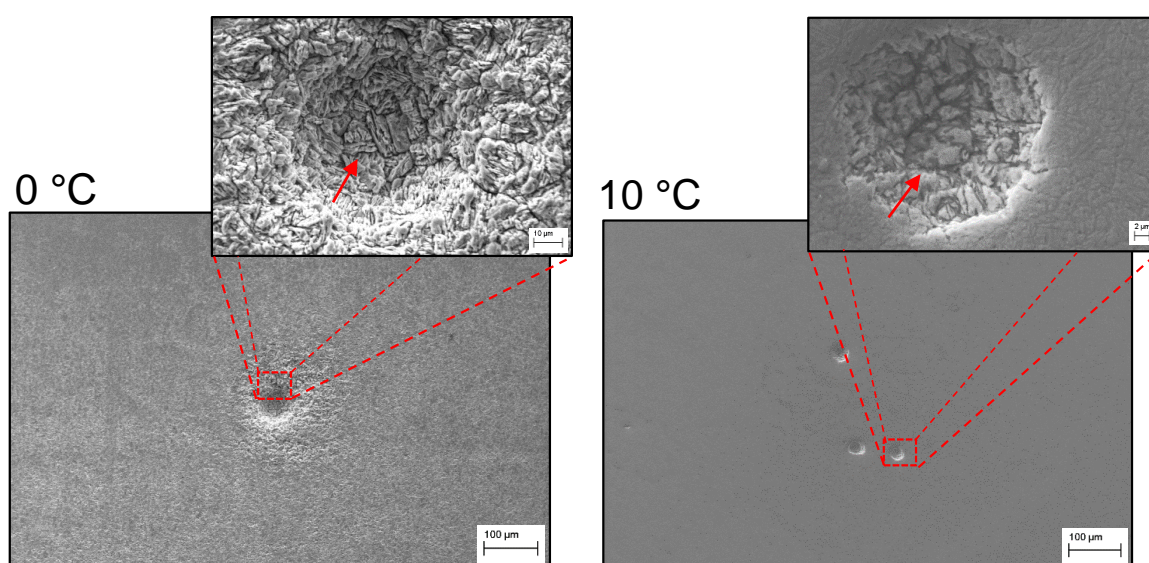
Fonte: Autoria própria.

Comparando as Figura 44 e a Figura 45 é possível constatar um aumento na incidência de pites à medida que a temperatura de revenido muda de 250 para 450 °C. Observa-se que a densidade de pites é maior para as amostras revenidas a 450 °C (na Figura 45), confirmando uma menor resistência à corrosão no meio corrosivo aqui empregado, como já evidenciado pelas curvas de polarização cíclica Figura 37. Essa condição foi severamente danificada pelo ataque corrosivo, sendo possível verificar a formação de pites mais profundos em uma maior extensão. Além disto, verifica se nos detalhes da Figura 45, um ataque mais intenso ao longo dos contornos de grão (indicado pelas setas).

A 20 °C verificou-se um comportamento diferenciado para a amostra NS-T-R4. Além do ataque generalizado com intensa corrosão em contorno de grão, ocorreu a formação de “bolhas/erupções” que resultaram em um arancamento de partes da camada. Isso pode ter sido provocado por diferentes fatores, seja empoamento por hidrogênio, corrosão por célula oclusa ou até mesmo devido a formação de inclusões, que resultaram na alteração do potencial, devido a defeitos na camada, à presença de fases menos nobres, ou ao empobrecimento localizado de cromo devido a formação de fases ricas neste elemento (nitretos). Segundo Bernardelli *et al.* (2010), há regiões na camada externa que apresentam comportamento mais nobres (cátodo) e regiões menos nobres (ânodo) que induzem a corrosão localizada.

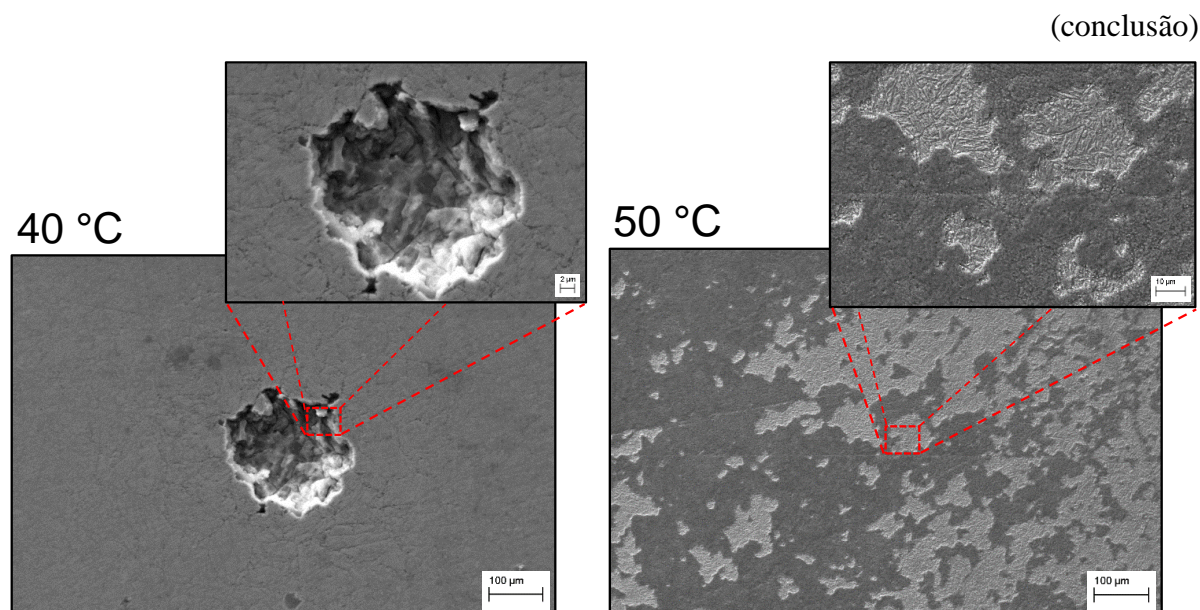
Na sequência será apresentada as imagens de MEV para as amostras revenidas a 650 °C.

Figura 46 – Morfologia da superfície da amostra NS-T-R6, obtidas por MEV, após os ensaio de polarização cíclica em solução de NaCl 0,5 mol/L nas temperaturas de 0, 10, 40 e 50 °C.



Fonte: A autoria própria.

(continua)



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 46, observa-se que as amostras revenidas a 650 °C (NS-T-R6) também sofreram um ataque corrosivo agressivo, contudo o aumento da temperatura promoveu um ataque mais homogêneo, tendendo para corrosão generalizada. Os detalhes da Figura 46 mostram que a corrosão se intensifica nos contornos das agulhas de martensita ou mesmo nos contornos da austenita prévia.

Conforme relatado anteriormente pelas análises de DRX, embora as caracterizações empregadas, não tenham evidenciado a ocorrência de precipitação de nitretos de cromo para as condições revenidas a 450 e 650 °C não se pode descartar a presença de nanoprecipitados destas fases, o que justificaria a redução da resistência à corrosão destas condições e o intenso ataque superficial em contornos de grão.

Na sequência de imagens examinadas por MEV (Figura 40 até a Figura 46), é possível verificar comportamentos diferenciados na morfologia dos pites formados após os ensaios eletroquímicos para cada condição em estudo. As mudanças estão relacionadas a diferentes fatores, como microestrutura, tensão residual, teor de nitrogênio, formação de precipitados ricos em cromo e aos defeitos e heterogeneidades em cada peça resultante dos tratamentos térmicos aplicados.

Comparando as curvas de polarização cíclica com as imagens de MEV, verifica-se um comportamento coerente entre os resultados, onde o aumento da temperatura do meio eletrolítico resultou tanto no deslocamento das curvas para menores potências, quanto na evolução dos pites e no ataque mais agressivo da superfície do aço.

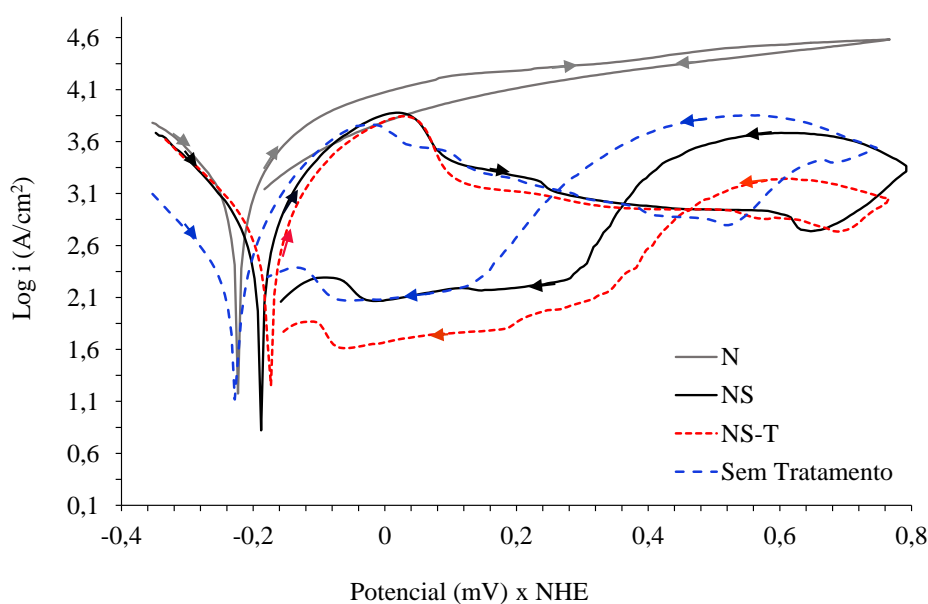
5.2.2. EFEITO DA VARIAÇÃO DO MEIO ELÉTROLÍTICO NO POTÊNCIAL DE PITE

Com o intuito de buscar melhor entendimento da influência do processo na resistência à corrosão do aço AISI 409 tratado por SHTPN, a temperatura de tratamento foi fixada em 22 ± 3 °C para estudar a variação do meio eletrolítico.

Os resultados de corrosão obtidos nos ensaios eletroquímicos de polarização cíclica para as amostras sem tratamento, nitretadas, após SHTPN e têmpera podem ser visualizados na Figura 47. Um resumo dos potenciais de corrosão (E_{corr}), de repassivação (E_r) e nucleação de pite (E_p) em relação à densidade de corrente anódica encontrados nas curvas de polarização para o meio de H_2SO_4 0,5 mol/L + NaCl 0,2 mol/L, podem ser visualizados na Tabela 7.

Na análise desses resultados, observa-se que, diferente das demais condições, a amostra nitretada (N) apresenta maiores densidades de corrente com uma região ativa limitada por difusão sem região de passivação. Além disso, para a amostra nitretada o retorno ocorre com menor densidade de corrente, indicando que os produtos formados durante a polarização resultaram na formação de uma película estável sobre a superfície da amostra. Essa mudança observada na característica da curva é justificada pela presença da camada de compostos produzida na superfície do aço AISI 409, após nitretação (N), conforme identificado pelos difratogramas de DRX.

Figura 47 – Curvas de polarização cíclica para as amostras sem tratamento, nitretadas, após SHTPN e têmpera em solução de H_2SO_4 0,5 mol/L + NaCl 0,2 mol/L.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos do aço AISI 409 tratado por SHTPN, temperado em 1050 °C e revenido a 250 °C, 450 °C e 650 °C em meio H₂SO₄ 0,5 mol/L + NaCl 0,2 mol/L.

Aço AISI 409	E_{corr} ± 0,02 (V)	E_{Flade} ± 0,02 (V)	E_p ± 0,02 (V)	E_r ± 0,02 (V)	i_{pass.} (μA/cm ²)	I_{crít.} (μA/cm ²)
Sem Tratamento	-0,228	-0,023	0,527	0,262	1435 ± 47	5456 ± 17
N	-0,222	-	-	-	-	-
NS	-0,187	0,027	0,652	0,357	1418 ± 57	7037 ± 15
NS-T	-0,173	0,037	0,682	0,462	1274 ± 60	7375 ± 18
NS-T-R2	-0,154	0,032	0,602	0,481	889 ± 56	6816 ± 14
NS-T-R4	-0,229	-0,013	0,507	0,317	1060 ± 51	5755 ± 13
NS-T-R6	-0,222	0,047	0,332	0,242	3480 ± 201	9378 ± 10

Verifica-se que as curvas de polarização cíclica obtidas para as condições sem tratamento, SHTPN e têmpera (NS-T) apresentam um comportamento anódico similar. A corrente crítica e o potencial de Flade estão próximos para essas três condições, sendo que após o E_{corr}, ocorre um súbito aumento da densidade de corrente até a corrente crítica de passivação (i_{crít.}). Em seguida, ocorre um decréscimo decorrente da formação de uma região de passivação. Acima do potencial de 0,5 V_{NHE}, foi observado novamente o aumento brusco da densidade de corrente, que está associado à quebra da camada passiva e nucleação de pites na superfície do material (Liu *et al.*, 2007). Após a inversão do potencial na direção catódica, na medida em que potenciais mais baixos vão sendo aplicados, ocorre a repassivação dos pites.

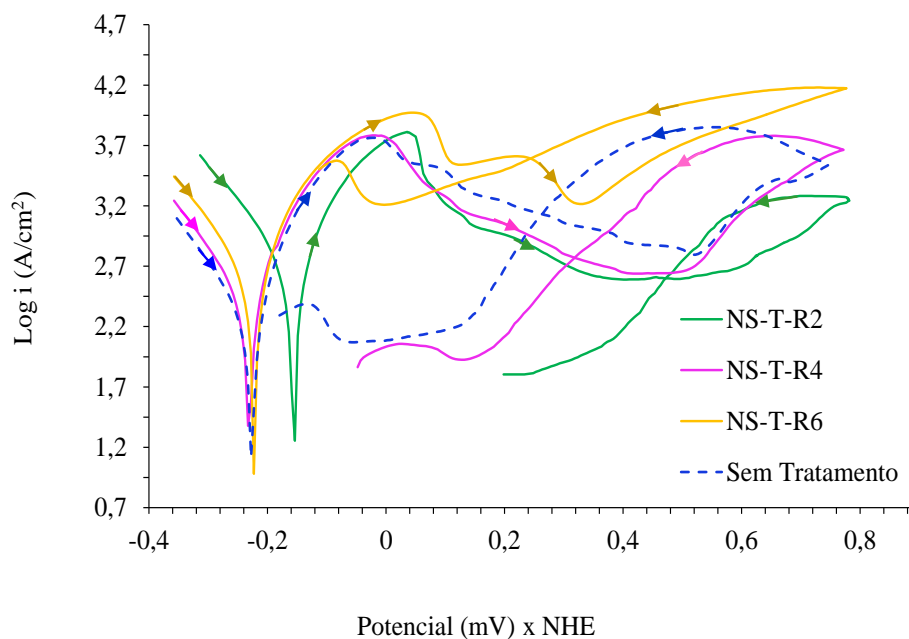
A amostra SHTPN apresentou potenciais de corrosão e de nucleação de pite mais nobres (E_{corr} -0,187 V_{NHE} e E_{pit} 0,652 V_{NHE}) que a amostra sem tratamento e a nitretada, indicando uma melhora na resistência à corrosão. Esse efeito positivo é devido à formação da camada martensítica de nitrogênio na superfície. De acordo com os estudos apresentados por Li e Bell (2004) o enriquecimento de nitrogênio tem o efeito de alterar o potencial de nucleação de pite para valores mais nobres, além de auxiliar no processo de repassivação do pite, pois o nitrogênio dissolvido no aço tende a estabilizar a camada passiva e com isso aumentar a resistência à formação de pites. Fato este que está de acordo com outros estudos apresentados por Poonguzhali *et al.* (2013), Abreu *et al.* (2008), Bayoumi *et al.* (2005), Zhu e Lei (2000), Baba *et al.* (2002), Lim *et al.* (2001), Speidel, (2006), Rotnik *et al.* (2003), e Yetim *et al.* (2008). Conforme estes trabalhos, o aumento da resistência à corrosão está relacionado com a reação do nitrogênio com os íons H⁺ presentes na solução, formando íons amônio (NH₄⁺), que elevam o pH e reduzem o efeito da acidez no interior do pite, inibindo assim, cinética de dissolução da superfície metálica.

A análise mais detalhada da curva de polarização cíclica obtida para a condição temperada mostra um aumento nos potenciais de corrosão e de nucleação de pite para esta condição, E_{corr} $-0,173 \text{ V}_{\text{NHE}}$ e E_{pit} $0,682 \text{ V}_{\text{NHE}}$, em relação as amostras sem tratamento, N e NS. Além disto, a amostra temperada apresentou menor histerese e repassivação em maiores potenciais quando comparada as amostras sem tratamento e tratadas por SHTPN (Figura 47). Esses resultados indicam uma melhora na resistência à corrosão para a condição NS-T. Isso possivelmente ocorre devido ao maior refinamento da camada martensítica resultante do segundo ciclo das transformações de fase decorrente da têmpera. O processo de têmpera também permite uma maior homogeneização e distribuição do cromo e nitrogênio na microestrutura, bem como, transformação martensítica a partir de austenita com menor tamanho de grão, visto que no novo ciclo de tratamento térmico a temperatura de austenitização e tempo de encharque são menores. De acordo com a literatura, Borges *et al.* (2004) e Borges e Rocha (2011) relataram que melhorar a homogeneização da liga favorece o aumento da resistência à corrosão, evitando a formação de células galvânicas localizadas. Outros trabalhos (Grabke *et al.* 1998; Hamada *et al.* 2006; Jinlong *et al.* 2013; Liu *et al.* 2007; Wang *et al.* 2002), também relataram que o tamanho de grão influencia na formação de um filme passivo mais estável na superfície dos aços inoxidáveis. Segundo esses autores, um maior refinamento do grão além de tornar a microestrutura mais homogênea melhora a distribuição dos elementos, favorecendo assim a rápida formação do filme passivo na superfície, o que resulta em um aumento da resistência à corrosão por pite e dos potenciais de repassivação.

Após a realização dos tratamentos de SHTPN e têmpera, as amostras foram submetidas aos revenimentos (Figura 48). As curvas de polarização obtidas apresentaram o mesmo comportamento anódico verificado anteriormente, ou seja, inicialmente observa-se um aumento da densidade de corrente após o E_{corr} , seguido de uma região de passivação evidente com posterior repassivação.

Pode-se perceber na Figura 48, que o comportamento da curva de polarização para a amostra revenida a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme é submetida à variação dos potenciais em solução ácida, apresenta densidades de corrente anódica (i_{pass}) inferior às demais condições de estudo. Além disto, esta curva apresenta histerese menor e encontra-se deslocada para maiores potenciais de E_{corr} ($-0,154 \text{ V}_{\text{NHE}}$) e E_r ($0,481 \text{ V}_{\text{NHE}}$), indicando maior resistência à corrosão. Acima desses valores a densidade de corrente aumentou acentuadamente com o potencial de varredura caracterizando o início da corrosão por pites.

Figura 48 – a) Curvas de polarização cíclica obtidas em solução de H_2SO_4 0,5 mol/L + NaCl 0,2 mol/L para as amostras temperadas em 250 °C, 450 °C e 650 °C.



Fonte: Autoria própria.

As amostras revenidas a 450 °C apresentaram valores de potenciais de corrosão e nucleação de pite próximo ao material sem tratamento. Para as amostras revenidas a 650 °C ocorreu aumento da densidade de corrente crítica e da densidade de corrente passiva, apresentando uma região de dissolução ativa maior. Além do mais, os potenciais de nucleação de pite (E_p) encontram-se deslocados para valores menores. Isto pode ser devido ao aumento da temperatura de revenimento que resultou na precipitação de nitretos de cromo e ao coalescimento destes, favorecendo a redução da resistência à corrosão nestas regiões. Conforme Parvathavarthini e Dayal (2002), temperaturas acima de 550 °C apresentam um potencial termodinâmico mais favorável para a precipitação de carbonetos Cr_{23}C_6 , que resultam no empobrecimento do Cr na matriz, e conseqüentemente aumento no grau de sensitização e redução da resistência à corrosão. No caso do aço AISI 409 tratado por SHTPN, os precipitados resultantes são basicamente compostos por nitretos, pois a baixa concentração de carbono nesta liga dificulta a formação de carbeto em sua estrutura. Entretanto, ambos precipitados (carbeto ou nitreto) são prejudiciais a resistência à corrosão, pois consomem Cromo para a sua formação, dificultando a formação da camada passiva.

Observa-se também que previamente ao potencial de nucleação de pite ocorreram pequenas oscilações na densidade de corrente, entre -3,2 e 4,0 V_{NHE} , o que pode estar

relacionado com a ocorrência de pite instáveis, que nucleiam e se passivam, sem apresentar crescimento contínuo. De acordo com Salinas-Bravo e Newman (1994), e Moayed e Newman (2006) essas oscilações na corrente são associadas ao crescimento de pites metaestáveis, que dependendo do meio e das condições, podem ter repassivação espontânea.

Portanto, os melhores potenciais de corrosão (E_{corr} e E_p) observados para o meio em estudo (H_2SO_4 0,5 mol/L + NaCl 0,2 mol/L) podem ser atribuídos às amostras tratadas por SHTPN com posterior tratamento de têmpera (NS-T) e também para as amostras revenidas a 250 °C (condição NS-T-R2). O melhor comportamento apresentado por estas duas condições está relacionado à microestrutura (grãos mais refinados) e a homogeneidade dos elementos de liga. Além disso, como o nitrogênio favorece a re-passivação da camada protetora, pois tende a reduzir a acidez devido ao aumento do pH no interior do pite, se este elemento estiver melhor distribuído na microestrutura a concentração de íons cloretos, que são os responsáveis pela degradação química de filmes de óxidos passivos nos aços inoxidáveis, também reduz devido ao aumento dos contornos de grãos, e conseqüentemente melhora as propriedades eletroquímicas do material (Reddy *et al.* 2008; Inturi *et al.*, 1992). Ainda, a amostra revenida a 250 °C devido a baixa temperatura, não apresenta difusão suficiente para precipitação em contorno de grão, mantendo o cromo distribuído de forma homogênea na camada. Além disso, o revenimento a 250 °C resulta no alívio de tensões residuais da camada martensítica, aumentando a resistência a corrosão.

Esses resultados indicam que o processo SHTPN é eficiente para aumentar a resistência à corrosão do aço por pite do aço AISI 409 para uso em ambientes químicos, onde há presença de meios ácidos e cloretos.

5.2.2.1. Análises microestruturais após os ensaios de corrosão

As superfícies das amostras após os testes eletroquímicos foram examinadas por MEV. A amostra sem tratamento (Figura 49-a) apresentou nucleação de poucos pites sendo estes grandes e rasos. Isto indica menor número de defeitos na microestrutura e presença de regiões mais nobres (Liu *et al.*, 2007).

Já a amostra nitretada sofreu ataque em grande parte da área exposta ao eletrólito, conforme observado na Figura 49-b. Isto se deve a mobilidade do cromo na temperatura de nitretação utilizada, que favorece a precipitação de compostos ricos em cromo (Cr_2N e CrN) com conseqüente indução de zonas de depleção de Cr em torno dos precipitados, resultando na queda da resistência a corrosão e maior ataque na superfície. De acordo com Pardo *et al.*

(2008), as regiões em torno de precipitados (pobres em Cr) e as que apresentam grandes quantidades de defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces são locais susceptíveis ao ataque corrosivo por pite.

A morfologia dos pites para o aço solubilizado, condição NS (Figura 49-c), revela um aspecto semelhante à condição sem tratamento, apresentando nucleação de poucos pites grandes e rasos, mas tendendo a uma corrosão generalizada na camada modificada.

Embora a amostra temperada após SHTPN (condição NS-T) apresente maior formação de pites na superfície (Figura 49-d), observa-se que estes possuem uma morfologia menor (sendo que alguns deles aparentam ser o crescimento e junção de dois ou mais pites, conforme indicado pela seta) quando comparado às demais condições. A presença de martensita de nitrogênio mais refinada pode ter influenciado para este ataque menos pronunciado. Verifica-se também que a região interna dos pites, apresentadas nos detalhes das Figura 49-a, Figura 49-c e Figura 49-d, tende a uma corrosão mais generalizada após os tratamentos térmicos quando comparadas o amostra sem tratamento.

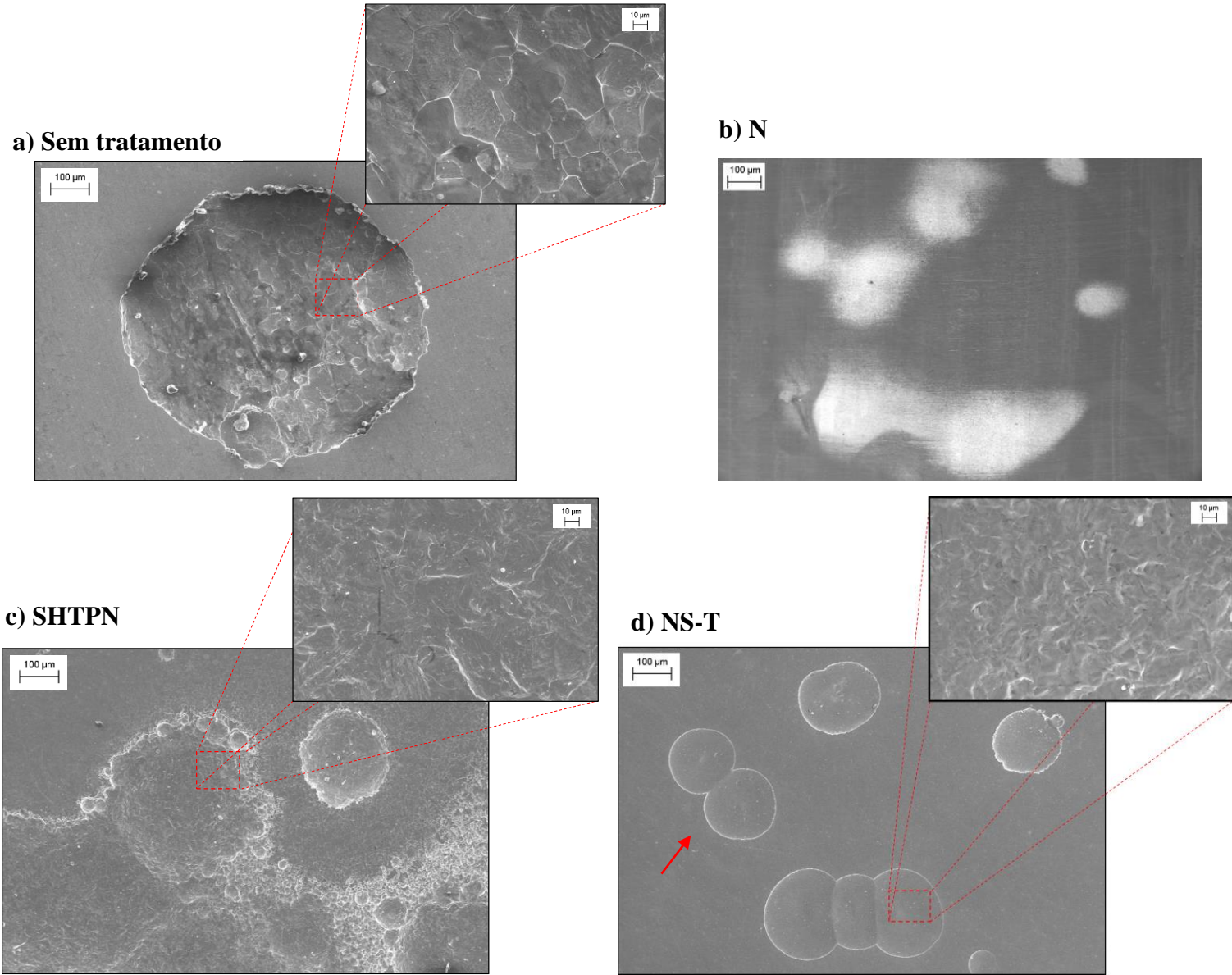
Nas imagens obtidas por MEV, foi possível verificar que a intensidade do ataque muda com o aumento da temperatura de revenido. A superfície da amostras revenida a 250 °C apresentou poucos pites, sendo esses individuais e rasos, como se observa na Figura 49-e. Sendo assim, acredita-se que o para o tratamento térmico de revenimento a 250 °C, as camadas sejam mais nobres que o substrato, com poucos defeitos superficiais, áreas isentas de precipitados, e regiões com fases ricas em cromo, o que resulta em apenas alguns pontos de corrosão localizada (Figura 49-e). Além disso, observou-se o alívio das tensões residuais para esta condição, o que também pode favorecer uma melhora nas propriedades de resistência á corrosão quando comparada às amostras temperadas.

Já as imagens de MEV revelaram que para as amostras revenidas a 450 °C as superfícies apresentaram formação de pites profundos e irregulares. Também foi observado um ataque mais severo nas regiões do contorno de grão da austenita que deu origem a martensita, conforme indicado pelas setas no detalhe da Figura 49-f. Esse ataque mais heterogêneo deve-se a fina precipitação de nitretos que resulta na depleção de cromo na camada e favorece a corrosão intergranular nesta condição. Para as amostras revenidas a 650 °C (Figura 49-g) verifica-se um intenso ataque com sinais de corrosão em toda a área exposta ao eletrólito, idicando a formação de corrosão generalizada. Além disso, observou-se a formação de pites em toda a superfície. Esses resultados indicam que com o aumento da temperatura de revenido favorece a sensitização das amostras, devido a precipitação de nitretos e a conseqüente redução do teor de cromo em solução sólida para valores abaixo do

necessário para garantir a passivação, aumentando assim o ataque superficial com redução da resistência a corrosão.

É importante ressaltar que não foram observados indícios de corrosão por fresta na superfície do material após os ensaios de polarização cíclica (tanto no meio de NaCl, quanto com adição de H₂SO₄). O que torna os resultados obtidos para E_{pit} confiáveis, visto que a formação de fresta altera consideravelmente o meio (pH, estagnação do eletrólito) e favorece a formação dos pites na superfície, variando assim os valores dos potenciais medidos.

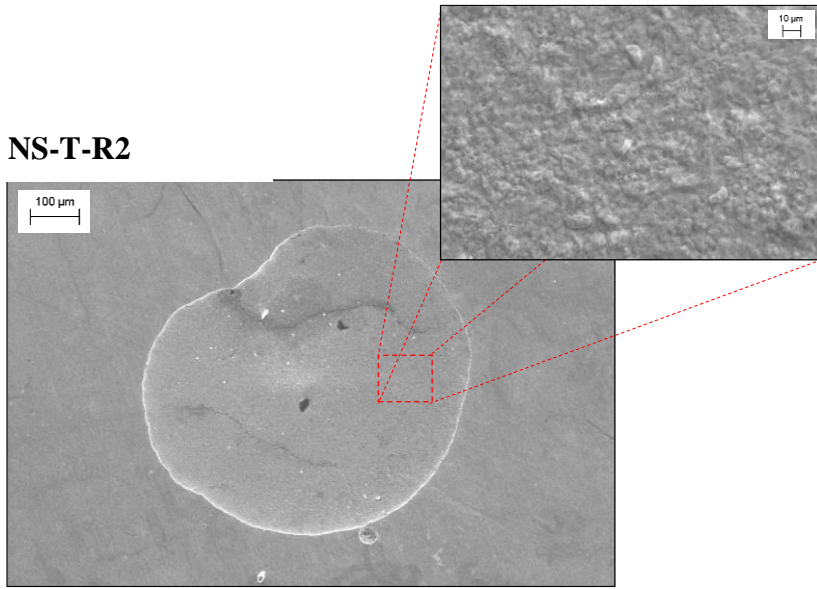
Figura 49 – Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras após os testes eletroquímicos em solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L + NaCl 0,2 mol/L, mostrando a ocorrência de pites a) sem tratamento, b) N, c) NS, d) NS-T, e NS-T-R-2, f) NS-T-R4, g) NS-T-R6.



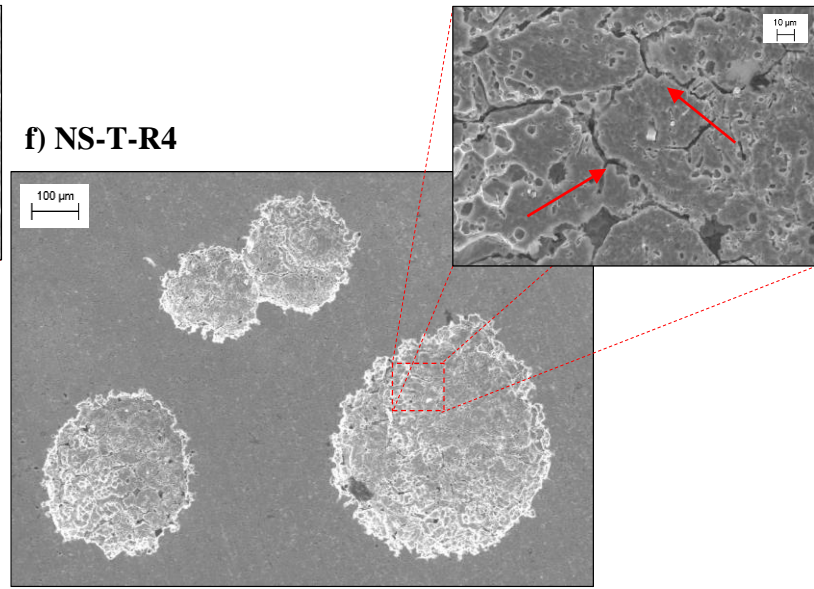
Fonte: Aatoria própria.

(continua)

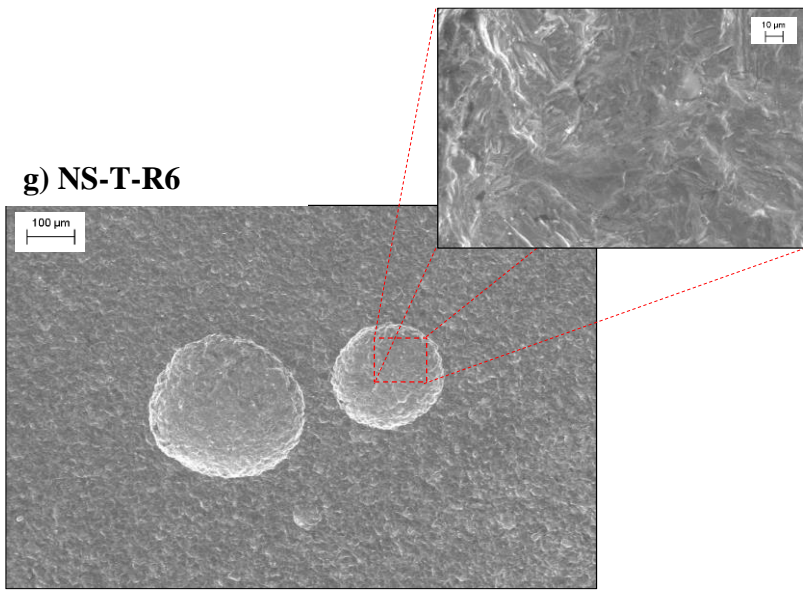
e) NS-T-R2



f) NS-T-R4



g) NS-T-R6



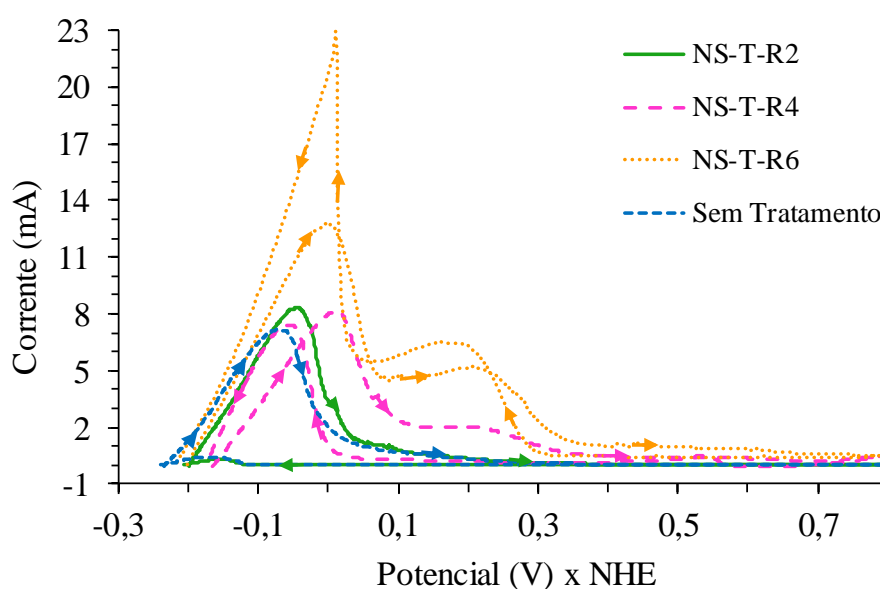
Fonte: Autoria própria.

5.2.3. ANÁLISE DA CORROSÃO INTERGRANULAR APÓS OS REVENIMENTOS

Visto que as amostras revenidas a 450 e 650 °C apresentaram uma elevada queda na resistência a corrosão quando comparada com às amostras revenidas a 250 °C, optou-se por estudar a corrosão intergranular nessas amostras.

A Figura 50 apresenta os gráficos de corrente pelo potencial obtidos pelo método DL-EPR para a amostra sem tratamento e após o tratamento térmico de revenimento para as três temperaturas em estudo.

Figura 50 – Gráfico da corrente pelo potencial otido pelos testes de DL-EPR em solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L.



Fonte: Autoria própria.

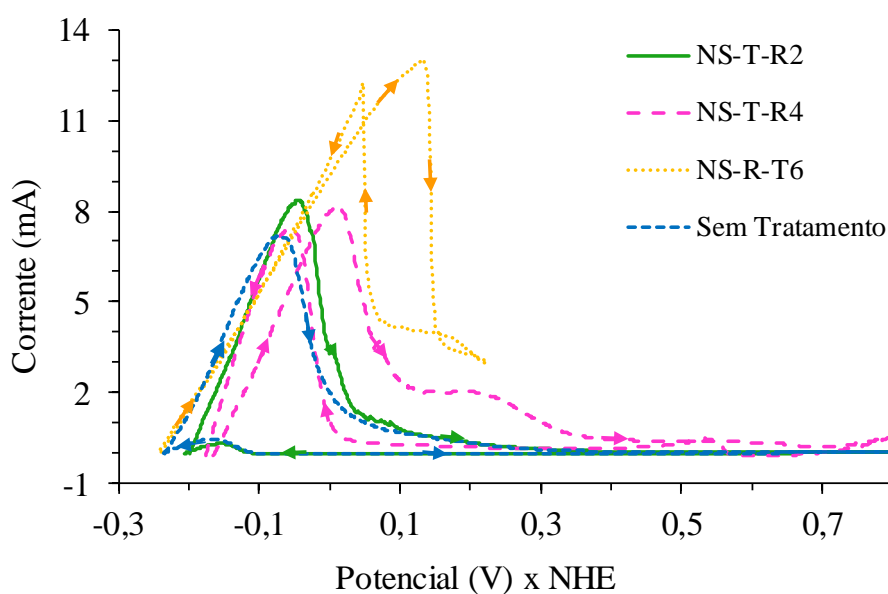
Conforme é possível observar na Figura 50, a amostra revenida a 650 °C (NS-T-R6) apresentou o pico de reativação (I_r) bem maior que o pico de ativação (I_p). De acordo com Kumar *et al.* (2017), o valor de I_r sempre deve ser menor do que o valor de I_p , isso porque o valor de I_r representa uma fração da área que não é passivada, devido a presença das regiões com depleção em cromo. Portanto, maiores valores de I_r indicam que a dissolução durante a reativação, poderia ser de todas as regiões da amostra e não apenas das regiões sensibilizadas. Sendo assim, os valores obtidos para NS-T-R6 não poderiam ser comparados com as demais condições.

Analisando a curva obtida para a amostra revenida a 650 °C, observa-se, que mesma apresentou início de um segundo pico de ativação, em aproximadamente 0,1 V, o qual pode

indicar a ocorrência de diferentes fatores, que juntamente com a formação de corrosão generalizada pode estar interferindo e resultando nos elevados valores de I_r . De acordo com a literatura, o segundo pico anódico pode ser resultante da oxidação do hidrogênio atômico adsorvido no metal, devido a presença de Fe^{2+} em solução ácida, tempo de imersão do eletrodo, enriquecimento de níquel na superfície do eletrodo, ou mesmo pela presença de regiões empobrecidas em cromo (sensitização) (Alonso-Falleiros *et al.*, 1999; Camillo *et al.*, 2010).

Portanto, realizou-se novamente o teste de DL-EPR para a amostra revenida a 650 °C aplicando um potencial inferior, para tentar obter uma curva no qual I_r pudesse se enquadrar na norma e assim possibilitar a comparação do grau de sensitização entre as amostras revenidas. A Figura 51 apresenta a curva obtida pelo método DL-EPR para a amostra revenida a 650 °C após a reversão em menores potenciais, comparada com as demais condições em estudo (sem tratamento, revenido 250 e 450 °C).

Figura 51 – Gráfico da corrente pelo potencial obtido pelos testes de DL-EPR em solução de H_2SO_4 0,5 mol/L.

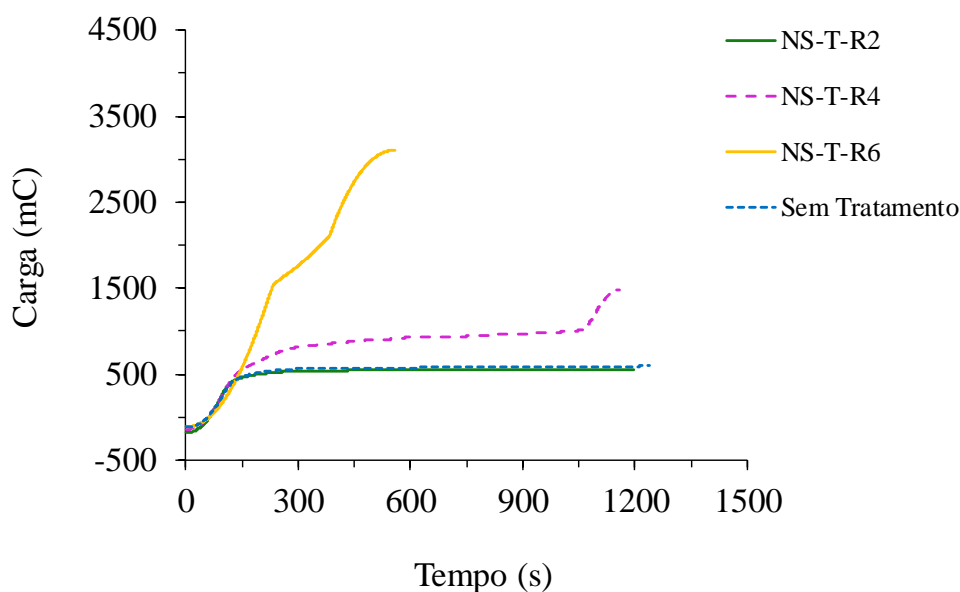


Fonte: Autoria própria.

Analisando o resultado obtido pelo segundo teste realizado nas mostra revenida a 650 °C (Figura 51), observa-se, que o valor de I_r foi menor que o valor obtido durante o pico de ativação, conforme esperado.

Sendo assim, com base nos resultados obtidos pelo gráfico de corrente em função do potencial apresentado na Figura 51, foi possível plotar o gráfico de carga pelo tempo, exibido na Figura 52.

Figura 52 – Gráfico da carga pelo tempo obtido pelos testes de DI-EPR em solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L para as amostras revenidas a 250, 450 e 650 °C comparadas com as condições sem tratamento.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8 apresenta os valores das correntes e das cargas de ativação (I_p e Q_p) e reativação (I_r e Q_r) obtidas pelas curvas das Figura 51 e 52, juntamente com resultados do grau de sensitização de cada condição analisada, calculados de acordo com as Equações 5 e 6.

Tabela 8 – Valores do cálculo do grau de sensitização.

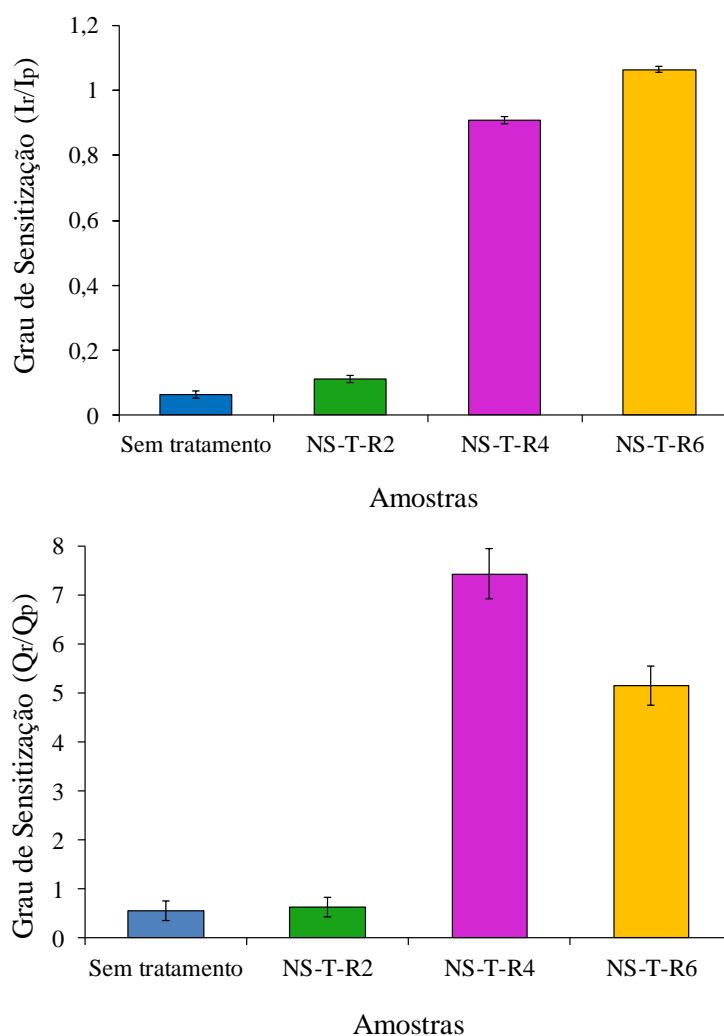
Amostras	I_p (mA)	I_r (mA)	$\left(\frac{I_r}{I_p}\right)$	G	Q_p (C)	Q_r (C)	$\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right)_{GBA}$
Sem tratamento	7,186	0,447	0,062	6,5	0,690	0,021	0,56
NS-T-R2	9,734	1,077	0,11	7	0,549	0,022	0,62
NS-T-R4	8,174	7,426	0,91	9	0,802	0,842	7,44
NS-T-R6	12,217	13,009	1,06	9,5	1,42	1,805	5,15

Nas Figura 51 e 52, verifica-se que o aumento da temperatura de revenido resultou em um aumento tanto da corrente como nos valores de carga. Esse aumento indica uma maior dissolução da camada com indícios de formação de corrosão intergranular. A variação da corrente durante a aplicação de um potencial representa a variação na quantidade de óxidos prévios na superfície. Sendo assim, quanto maior a quantidade de óxidos prévios, menor a

carga de formação da camada de óxido protetor. Ao analisar as curvas obtidas podemos então confirmar que a condição NS-T-R2 apresentou o melhor comportamento entre as condições revenidas em estudo.

Ainda, com base na Tabela 8, é possível observar que os valores do grau de sensibilização para a amostra sem tratamento e para a amostra revenida a 250 °C foram relativamente pequenos ($< 0,62$) em relação aos valores obtidos para os revenimentos realizados a 450 e 650 °C. O aumento da temperatura de 250 °C para 450 e 650 °C, resultou em um aumento nos valores do DOS tanto pela razão de (I_r/I_p) como pelos valores das cargas (Q_r/Q_p GBA). Essa diferença pode ser visivelmente observada no gráfico de barras da Figura 53, que relaciona os valores de grau de sensibilização obtido pelos cálculos da corrente e da carga.

Figura 53 – Comparação do grau de sensibilização obtido com base nos dados da corrente e da carga para as amostras revenidas a 250, 450 e 650 °C em relação a amostra sem tratamento.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos foram comparados com a norma ISO 12732 (2008), que fornece uma tabela com os valores de DOS para $\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right)$ GBA para a classificação do aço. De acordo com esta norma, o aço pode estar sensitizado (>20), parcialmente sensitizado (entre 5 e 20), ou não sensitizado (< 5). A Tabela 9 classifica os resultados encontrados nesse trabalho com a norma.

Tabela 9 – Classificação do grau de sensitização de acordo com $\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right)$ GBA para as amostras em estudo.

Amostras	$\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right)$ GBA	Classificação
NS	0,56	Não sensitizado
NS-T-R2	0,62	Não sensitizado
NS-T-R4	7,44	Parcialmente sensitizado
NS-T-R6	5,15	Parcialmente sensitizado

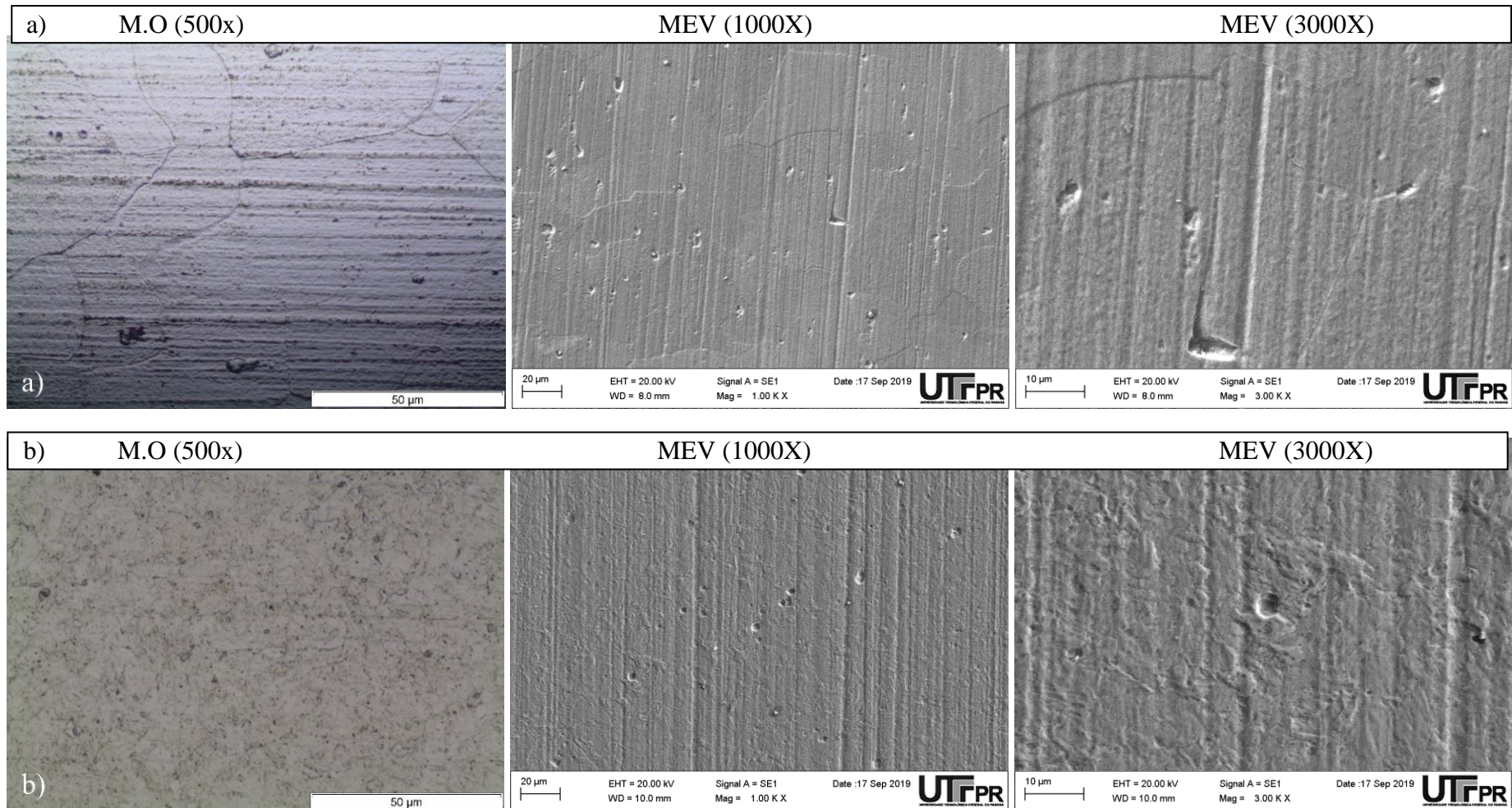
Nota-se que o aço revenido em maiores temperaturas (450 e 650 °C) apresentou valores de grau de sensitização na faixa de 5 a 7,5, indicando que o material se encontra parcialmente sensitizado, devido a formação de precipitados de cromo nos contornos de grão. Já as amostras sem tratamento e revenida a 250 °C, por apresentar valores inferiores a 5 foram classificadas como não sensitizadas.

Ao comparar os resultados de grau de sensitização entre as amostras revenidas a 450 e 650 °C, observa-se maiores valores para o revenimento realizado a 450 °C, isso indica que esta amostra possivelmente sofreu uma corrosão intergranular mais acentuada. De acordo com Camillo *et al.* (2010), temperaturas maiores de revenimento (>600 °C) podem favorecer para a recuperação das zonas empobrecidas em cromo devido a difusão de cromo da matriz para as áreas empobrecidas, e consequentemente reduzir a sensitização do material.

5.2.3.1. Análises microestruturais após os ensaios de DL-EPR

Após os testes de DL-EPR as amostras foram analisadas por microscopia óptica e MEV (Figura 54) para verificar o ataque intergranular após os ensaios de corrosão.

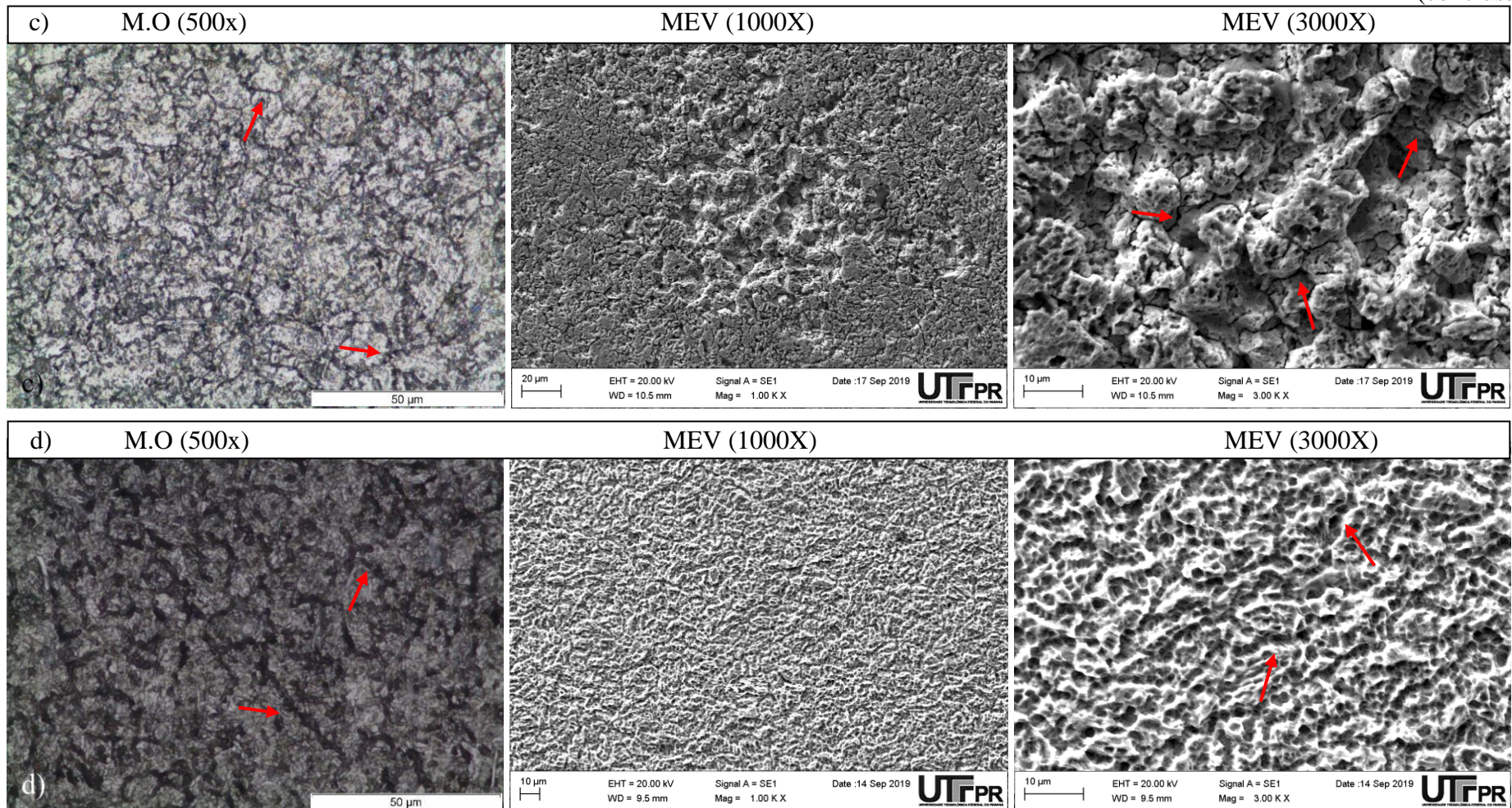
Figura 54 – Micrografias obtidas por microscopia óptica e MEV (nas ampliações de 1000X e 3000X) do aço inoxidável ferrítico AISI 409 após ensaio de corrosão das condições: a) sem tratamento, b) NS-T-R2, c) NS-T-R4, d) NS-T-R6.



Fonte: Autoria própria.

(continua)

(conclusão)



Fonte: Autoria própria.

Por meio das análises microestruturais foi possível avaliar a influência de diferentes temperaturas de revenimento na corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico AISI 409, em comparação com a amostra sem tratamento.

Nota-se que ao aumentar a temperatura de revenimento de 250 °C para 450 e 650 °C ocorreu a formação de corrosão intergranular no aço, conforme indicado pelas setas (Figura 54). Na Figura 54-c, para a amostra revenida a 450 °C, observou-se corrosão em toda a área exposta ao eletrólito, apresentando regiões com intenso ataque corrosivo em contorno de grão ou até mesmo indícios de remoção de grãos entre nos contornos.

Já para amostra revenida em 650 °C, notou-se menor ataque nos contornos de grão justificando a redução do grau de sensitização medido. Além disso, essa condição apresentou um ataque com aparência mais generalizada quando comparado com as amostras revenidas a 450 °C.

Os resultados indicam que a corrosão mais acentuada se destaca nos contornos de grão de origem austenítica e não nos contornos da martensita, portanto pode-se afirmar que ocorreu sensitização nos contornos de grão da austenita prévia (que deu origem à martensita).

Apesar da escassa literatura encontrada para corrosão intergranular em aços martensíticos, pode-se dizer que os resultados encontrados neste trabalho condizem com os estudos de Camillo *et al.* (2010), que avaliou a resistência à corrosão para um aço supermartensítico em diferentes condições de revenimento. Esses autores observaram que o aço supermartensítico revenido a 600°C apresentou tanto corrosão nos contornos de grão, quanto entre as ripas de martensita, eles citam que o ataque corrosivo ocorreu ao longo dos antigos contornos de grão da austenita prévia, conforme também observado para a martensita de nitrogênio em estudo.

A variação da temperatura de revenimento favoreceu a formação de precipitados ricos em cromo (nitretos/ carbonetos), que resultam na formação das zonas de depleção. Nessas zonas tem-se o empobrecimento de cromo na matriz e a formação do filme passivo protetor deve ser prejudicada, reduzindo assim, a resistência à corrosão, conforme evidenciado nas amostras revenidas a 450 e 650 °C.

Os presentes resultados corroboram para afirmar que a melhor temperatura de revenido para o processo SHTPN é 250 °C. Essa temperatura evita a precipitação maciça de nitretos, além de exibir uma combinação de alta dureza e alta resistência à corrosão, aumentando assim, o desempenho do material frente a meios agressivos ou com mudança de temperatura.

6. CONCLUSÕES

Após o tratamento do aço ferrítico AISI 409 pelo processo de endurecimento de SHTPN, é possível concluir que:

- A transformação martensítica pode ser alcançada em um aço inoxidável ferrítico após o seu enriquecimento com nitrogênio, através da nitretação a plasma, e pela difusão deste elemento na matriz ferrítica, com o tratamento térmico de solubilização.
- Camadas de martensita de nitrogênio em solução sólida intersticial com espessura superior a 600 μm podem ser produzidas pelo SHTPN no aço inoxidável AISI 409, sem precipitação de nitretos de cromo.
- Verificou-se que a camada martensítica formada no aço AISI 409 apresenta um enriquecimento de nitrogênio de até 1,1 % em peso na superfície.
- Um elevado endurecimento pode ser alcançado no aço AISI 409, visto que a dureza superficial aumentou de 160 $\text{HV}_{0,05}$ para $>580 \text{HV}_{0,05}$.

As principais conclusões microestruturais obtidas com a têmpera (1050 °C) e o revenido (250, 450 e 650 °C) após o SHTPN, foram:

- O tratamento térmico de têmpera após SHTPN resultou em um refino da microestrutura martensítica e melhorou a homogeneidade da liga, além de aumentar a espessura da camada formada ($>750 \mu\text{m}$). Esses efeitos são atribuídos a principalmente a maior difusão do nitrogênio resultante do tempo adicional a uma elevada temperatura devido ao segundo ciclo de tratamento térmico.
- O tratamento de SHTPN seguido de têmpera favoreceu para a dissolução dos nitretos de cromo resultantes do processo de nitretação.
- Os revenimentos nas temperaturas de 250 e 450 °C resultaram em perfis de dureza muito similares. O revenimento a 450 °C apresentou um pequeno aumento na dureza de topo, possivelmente devido à precipitação de nitretos finos e dispersos. Já para as amostras revenidas a 650 °C houve uma queda considerável de dureza superficial de aproximadamente $\sim 320 \text{HV}_{0,05}$ para $160 \text{HV}_{0,05}$ devido ao coalescimento dos precipitados com o aumento da temperatura.

Em relação ao estudo do meio e da variação da temperatura para as condições em estudo é possível concluir:

- A intensa precipitação de nitretos de cromo após a nitretação por plasma favoreceu o aumento da dureza do aço, contudo esses precipitados diminuíram a resistência à corrosão devido ao empobrecimento em cromo na matriz.
- O tratamento térmico de têmpera favoreceu a melhoria dos potenciais de corrosão e de nucleação de pite quando comparada com a condição solubilizada (SHTPN) e sem tratamento.
- Com o aumento da temperatura, os resultados de corrosão entre as condições SHTPN e temperada, não apresentaram diferenças significativas. No entanto, o aumento da temperatura resulta em um deslocamento das curvas de polarização para potenciais mais negativos.
- O melhor comportamento eletroquímico obtido foi para a amostra temperada e revenida a 250 °C, mesmo com o aumento da temperatura ou modificação do meio eletrolítico. Essas amostras indicaram resistência à corrosão superior a da ferrita do material não tratado (AISI 409), com formação de poucos pites superficiais, além de apresentar a vantagem do aumento da dureza.
- As amostras que foram revenidas nas temperaturas maiores (450 °C e 650 °C) apresentaram um decréscimo na resistência à corrosão, em decorrência da formação de pequenos precipitados de cromo que podem alterar a homogeneidade da camada e ocasionar a sensibilização do material, como observado nos testes de DL-EPR, além disto, o aumento da temperatura de revenimento pode ter favorecido um superenvelhecimento nessas amostras. As imagens obtidas por MEV dessas amostras mostraram intensa corrosão por pite e em contorno de grão. Não foram observados corrosão por fresta após os ensaios de corrosão.

Por fim,

A combinação dos tratamentos termoquímicos e térmicos do SHTPN + têmpera destacou-se como uma técnica eficiente para melhorar tanto a resistência à corrosão como a dureza do aço inoxidável AISI 409. Com o revenimento a 250 °C foi possível obter melhorias ainda mais significativas, visto que as amostras apresentaram resistência à corrosão superior, com uma região passiva bem definida e os maiores valores de potencial de corrosão e de nucleação de pite mesmo com o aumento da temperatura. Tais resultados são justificados pela

presença do nitrogênio em solução sólida, que melhora a distribuição e homogeneidade do cromo na microestrutura, mantendo assim, a camada passiva mais estável. A martensita de nitrogênio refinada e isenta de precipitados com elevada dureza e espessura mostrou-se mais resistente ao meio de NaCl 0,5 mol/L em diferentes temperaturas, assim como em meios mais agressivos com presença de H₂SO₄. Essa melhoria torna-se muito relevante, podendo expandir o campo de aplicação deste material, aumentar sua vida útil e permitir o emprego em ambientes mais agressivos.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão, para melhor caracterizar a martensita de nitrogênio;

- ✓ Realizar testes para determinação da Temperatura Crítica de Pite;

- ✓ Realizar ensaios de Impedância Eléctroquímica;

- ✓ Realizar ensaios de Corrosão sob Tensão e por Fragilização por Hidrogênio.

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

8.1. Artigos Publicados em Revistas e Eventos

BERTON, E. M., DAS NEVES, J. C. K., MAFRA, M., BORGES, P. C. Nitrogen enrichment of AISI 409 stainless steel by solution heat treatment after plasma nitriding. *Kovove Mate.* Vol 55, No.5. 2017. (Doi:10.4149/km2017_5_317).

BERTON, Elisiane Maria; BORGES, Paulo César. Efeito do Nitrogênio na Microestrutura, Propriedades Mecânicas, Corrosão e Temperatura Crítica de Pite do Aço AISI 409 Tratado Pelo SHTPN. *MOOP*, 2016.

BERTON, E. M.; MAFRA, M; BORGES, P. C. Corrosion resistance in acid medium of high nitrogen martensitic layer produced by SHTPN on the surface of AISI 409 steel. IX *Congreso Internacional de Materiales – CIM*, Colombia, 2017.

BERTON, E. M., ROVANI, A.C., BORGES, P. C., PINTAUDE, G., COUSSEAU, T., DAS NEVES, J. C. K. Evaluation of sliding wear in a martensitic layer of high nitrogen obtained by the SHPTN process of the AISI 409 steel. *Third International Brazilian Conference on Tribology – TriBoBR*, Florianópolis, 2018.

BERTON, E. M., ROVANI, A.C., BORGES, P. C., PINTAUDE, G., COUSSEAU, T., DAS NEVES, J. C. K. Estudo da resistência à corrosão e do desgaste da camada martensítica de elevado teor de nitrogênio obtida pelo processo SHTPN no aço AISI 409. *Workshop Engenharia de superfícies: Rumos da pesquisa acadêmica e oportunidades de aplicações na indústria*, Curitiba, 2019.

BERTON, E. M.; MAFRA, M; BORGES, P. C. Influência da Variação da Temperatura do Meio Eletrolítico na Resistência à Corrosão da Camada Martensítica de Nitrogênio Formada no Aço AISI 409 após SHTPN. *INOXCORR - Seminário Brasileiro de Aços Inoxidáveis como Solução Contra Corrosão* São Paulo, 2019.

COELHO, J. H., BERTON, E. M., ROVANI, A.C., BORGES, P. C. Study of the abrasive wear on the nitrogen martensitic layer formed on the AISI 409 ferritic stainless steel through the SHTPN and quenching processes. *XVIII SBPMat: Brazilian Materials Research Society*, Balneário Camboriú, 2019.

QUADROS, P. V. C. A., BERTON, E. M., BORGES, P. C. Evaluation of tempering temperatures in nitrogen martensitic layer sensitization formed on steel AISI 409 after SHTPN and quenching. *XVIII SBPMat: Brazilian Materials Research Society*, Balneário Camboriú, 2019.

8.2. Artigos em Fase de Finalização/Correção

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

BERTON, E.M.; MAFRA, M.; BORGES, P.C. Effect of nitrogen on the microstructure and the corrosion resistance in acid medium of high nitrogen martensitic layer produced by SHTPN on AISI 409 steel.

BERTON, E. M., ROVANI, A.C., BORGES, P. C., PINTAUDE, G., COUSSEAU, T., DAS NEVES, J. C. K. Evaluation of sliding wear in a martensitic layer of high nitrogen obtained by the SHPTN process of the AISI 409 steel.

ANEXOS

A Tabela 10 apresenta a identificação das fases de acordo com as posições, intensidade dos picos difratados e distância interplanar retiradas das cartas de cada composto químico.

Tabela 10 – Fases identificadas para as amostras via difração de Raios X.

Referência do Pico	Ângulo 2θ (°)	Intensidade do Pico (cps)	d (distância Interplanar, Å)	Coincide com	
				Fase	(h, k, l)
1	44.54	3808	2.026	α -Fe	(1 1 0)
	64.72	682	1.433		(2 0 0)
	82.04	502	1.170		(2 1 1)
	98.7	156	1.013		(2 2 0)
	115.78	320	0.906		(3 1 0)
2	38,46	248	2.380	ϵ -Fe ₂₋₃ N	(1 0 0)
	41.18	194	2.190		(0 0 2)
	43.36	280	2.090		(1 0 1)
	57.68	618	1.610		(1 0 2)
	76.9	58	1.240		(1 0 3)
3	43.84	618	2.068	CrN	(2 0 0)
	63.52	54	1.463		(2 2 0)
	76.22	46	1.249		(3 1 1)
4	41.16	214	2.191	γ' -Fe ₄ N	(1 1 1)
	47.84	114	1.897		(2 0 0)
	69,76	118	1.342		(2 2 0)
	84.02	120	1.144		(3 1 1)

* Informação retirada das cartas de cada composto químico: (1) Carta do composto α -Fe - Referência 06-0696. (2) Carta do composto ϵ -Fe₂₋₃N - Referência 01-1236. (3) Carta do composto CrN - Referência 11-0065. (4) Carta do composto γ' -Fe₄N - Referência 06-0627.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.M.; CRISTÓBAL, M.J.; MERINO, P.; NÓVOA, X.R.; PENA, G.; PÉREZ, M.C. Electrochemical behaviour of an AISI 304L stainless steel implanted with nitrogen. *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 6000–6007, 2008. (Doi: 10.1016/j.electacta.2008.03.064).

AHN, S.J.; KWON, H.S. Effects of solution temperature on electronic properties of passive film formed on Fe in pH 8.5 borate buffer solution. *Electrochim. Acta*, vol. 49, pp. 3347–3353, 2004. (Doi: 10.1016/j.electacta.2004.02.043).

ALONSO-FALLEIROS, N. *et al.* Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests. *Corrosion*, vol. 55, pp. 769-778, 1999.

ALVES JR., C. **Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações**, Ed. UFRN, Natal, 2001.

ANDERLE, C. A. N.; IIDA, F. M. **Efeito dos Parâmetros de Revenido na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável AISI 420**, Monografia Engenharia Mecânica, UTFPR, Curitiba, 162 p., 2013.

ASGARI, M.; BARNOUSH, A.; JOHNSEN, R.; HOEL, R. Microstructural characterization of pulsed plasma nitrided 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 529, pp. 425-434, 2011. (Doi:10.1016/j.msea.2011.09.055).

ASMEC. Quasi continuous stiffness measurements QCSM. 2017.

Disponível em: www.asmec.de/uploads/media/Application_note_QCSM_en.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2017.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). **Corrosion**. in: *Metals Handbook*, vol. 13, pp. 243-244, 1992.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM), **Specialty Handbook - Stainless Steels**. p. 490, 1994.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM), **Properties and Selection: Iron, Steels and High Performance Alloys**. *Metals Handbook*, vol. 1, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metallography and Microstructures**. In: *Metals Handbook*, vol. 9, p. 2733. 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Heat treating**. In: *Metals Handbook*, vol. 4, p. 2173. 1991.

ASM Metals Reference Book, Third Edition, Michael Baucchio, Ed., ASM Internacional, Materials Park, OH, pp. 357-358, 1993.

ASM INTERNATIONAL HANDBOOK: **Surface Engineering**, vol.5, 1994.

ASM INTERNATIONAL HANDBOOK: **Plasma Nitriding**, 1991.

ASM INTERNATIONAL, **Stainless Steel**. Materials Park, Ohio, vol. 146, pp.176-178, 1994.

ASTM E 384 – 11, **Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials**, USA, West Conshohocken, 2011.

ASTM G 150, **Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels**, USA, West Conshohocken, 1999.

ASTM G 48, **Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Chloride Solution**, USA, West Conshohocken, 2003.

BABA, H.; Kodama, T.; KATADA, Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, vol. 44, pp 2393–2407, 2002. (Doi: 10.1016/S0010-938X(02)00040-9).

BECK, T.R.; ALKIRE, R.C. Occurrence of salt films during initiation and growth of corrosion pits, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, pp. 1662–1666, 1979. (Doi: 10.1149/1.2129889).

BAIN, E. C.; PAXTON, H. W. Effects of Alloying Elements in Forming Austenit, in *Alloying Elements in Steel*, ASM, 2^a Ed., Cap. 4, pp. 88-122, 1966.

BARLOW, L. D.; DU TOIT, M. Effect of Austenitizing Heat Treatment on the Microstructure and Hardness of Martensitic Stainless Steel AISI 420. *Mater. Eng. Perform.*, vol. 21, pp 1327–1336, 2012. (Doi: 10.1007/s11665-011-0043-9).

BAYOUMI, F.M.; GHANEM, W.A. Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions. *Materials Letters*, vol. 59, pp 3311–3314, 2005. (Doi: 10.1016/j.matlet.2005.05.063).

BERNARDELLI, E.A.; SANTOS, L.M.; BORGES, P.C. Tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma do aço inoxidável 15-5 pH. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, vol. 26, pp. 217–223. 2007.

BERTON, Elisiane Maria. **Efeito das Temperaturas de Têmpera e de Revenido na Resistência à Corrosão da Camada Martensítica de Alto Nitrogênio Produzida por SHTPN sobre o aço AISI 409**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, UTFPR, Curitiba, 114p. 2014.

BERTON, E. M., DAS NEVES, J. C. K., MAFRA, M., BORGES, P. C. Nitrogen enrichment of AISI 409 stainless steel by solution heat treatment after plasma nitriding. *Kovove Mate.*, vol 55, n. 5, 2017. (Doi: 10.4149/km2017_5_317).

BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; VAN DER MULLEN, J. Gás discharge plasma and their applications. *Spectrochimica Acta: Part B*, vol. 57, p. 609–658, 2002. (Doi: 10.1016/S0584-8547(01)00406-2).

BOJACK, A.; ZHAO, L.; MORRIS, P.F.; SIETSMA, J. Austenite formation from Martensite in a 13Cr6Ni2Mo Supermartensitic Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 47^a, 2016. (Doi: 10.1007/s11661-016-3404-z).

BOND, A.P.; LIZLOVS E.A. Anodic Polarization of Austenitic Stainless Steels in Chloride Media. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science*, vol. 115, pp. 1130-1135, 1968. (Doi:10.1149/1.2410923).

BORGES, P.C.; ROCHA, L.A. Solution heat treatment of plasma nitrided 15-5PH stainless steel Part I. Improvement of the corrosion resistance. *Kovove Mater.*, vol. 49, pp. 107-117, 2011. (Doi: 10.4149/km_2011_2_107).

BRIGHAM, R.J. Effect of Cr on the pitting resistance of austenitic stainless steels. *Corros. Sci.*, vol. 15, pp. 579–580, 1975. (Doi: 10.1016/0010-938X(75)90023-2).

BRIGHAM, R.J.; TOZER, E.W. Temperature as a pitting criterion. *Corrosion*, vol. 29, pp. 33–36, 1973. (Doi: 10.5006/0010-9312-29.1.33)

BROOKS, C.R. **Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys**. ASM, Metals Park, Ohio, USA, pp. 139 – 227, 1982.

BUSH, R.; GILL, J.; TEAKELL, J. Heat Treatment Optimization and Fabrication of a 440C Stainless Steel Knife. *JOM*, vol. 68, pp. 3167–3173, 2016. (Doi: 10.1007/s11837-016-2117-5).

CAJNER, F.; KOVACIC, S.; RAFAEL, H.; VUGRINCIC, A.; ŠIMUNOVIC, V.; GRZETA, B. Influence of nitriding on corrosion resistance of martensitic X17CrNi16-2 stainless steel. *Mat.-Wiss. u. Werkstofftech.*, vol. 46, p. 69, 2015. (Doi: 10.1002/mawe.201400386).

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons, 5^a Ed., 1999.

CAMILLO A.P.C.; ROVERE, C.A.D. AQUINO J.M; KURI, S.E. Effect of tempering on the corrosion resistance of supermartensitic stainless steels. *R. Esc. Minas*, vol. 63, n. 1, pp. 117-122, 2010.

CAMPBELL, R.D. Ferritic stainless steel welding metallurgy. *Key Engineering Materials*, vol. 69-70, pp. 167-216, 1992.

CARDOSO, R.P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S.F. **Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions, Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction**, InTech, Rijeka, 1^a Ed., vol. 1, pp. 135-158, 2016.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**, 1980.

Chiaverini, V. **Aços-Carbono e Aços-Liga: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos**, São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 2^a ed, 1965.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1988.

CHYOU, S. D.; SHIH, H.C. Structure and Electrochemical Properties of Plasma-nitrided Low Alloy Steel. *Material Science and Engineering, A*, vol. 129, pp.109–117, 1990. (Doi: 10.1016/0921-5093(90)90349-8).

CONYBEAR, J. G.; EDENHOFER, B. Progress in the Control of Plasma nitriding-and-Carburizing for Bether Layer Consistency and Reproducibility. *Industrial Heating*, vol. 56. pp. 18-21, 1989.

CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; CABO, A.; BROITMAN, E. Microstructure and corrosion behavior of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, pp. 63–69, 2004. (Doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.01.031).

CRAWFORD, J.D.; ROHRIG, K.; BECHET, S. **High-Strength Cast Stainless Steels with Enhanced Corrosion Resistance**. *Stainless Steel. ASTM STP 756*, pp. 355– 368, 1982.

DAVIES, R.D. Effects of Vanadium on Polarization of 18% Cr Ferritic Stainless Steel. *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 544–549, 1993. (Doi: 10.5006/1.3316083).

DEMO, J.J. **Structure and constitution of wrought ferritic stainless steels**. In: Peckner, D.; Bernstein, I. M., ed. Handbook of stainless steels. New York, McGraw-Hill, pp. 5-40, 1977.

DENG, B.; WANG, Z.; JIANG, Y.; WANG, H.; GAO, J.; Li, J. Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steel aged at 850 °C with critical pitting temperature measurement. *Electrochim. Acta*, vol. 54, pp. 2790–2794, 2009. (Doi: 10.1016/j.electacta.2008.11.038).

DEXTER, S.C. **Forms of Corrosion – Localized Corrosion**. In: ASM METALS HANDBOOK. Metals Park, ASM International, vol. 13, pp. 226-262, 1987.

EBRAHIMI, N.; MOMENI, M.; KOSARI, A.; ZAKERI, M.; MOAYED, M.H. A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques. *Corrosion. Sci.*, vol. 59, pp. 96–102, 2012. (Doi: 0.1016/j.corsci.2012.02.026).

EDENHOFFER B. **Physical and metallurgical aspects of ion nitriding - part 1**. *Heat Treatment of Metals*, vol. 1, pp. 59-67, 1974.

EGHBALI, F.; MOAYED, M.H.; DAVOODI, A.; EBRAHIMI, N. Critical pitting temperature (CPT) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1 M NaCl at various molybdate concentrations. *Corrosion. Sci.*, vol. 53, pp. 513–522, 2011. (Doi: 10.1016/j.corsci.2010.08.008).

ENGINEERING TOOLBOX, Oxygen - Solubility in Fresh Water and Sea Water. 2005. [Online] Disponível em: https://www.engineeringtoolbox.com/oxygen-solubility-water-d_841.html (Acesso: Ago, 2018).

ERNST, P.; NEWMAN, R.C. Explanation of the effect of high chloride concentration on the critical pitting temperature of stainless steel. *Corrosion Sci.*, vol. 49, pp. 3705–3715, 2007. (Doi: 10.1016/j.corsci.2007.03.026).

FARGHALI, A.; AIZAWA, T. Nitrogen Supersaturation Process in the AISI420 Martensitic Stainless Steels by Low Temperature Plasma Nitriding. *ISIJ International*, vol. 58, pp. 401–407, 2018. Doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-451).

FISCHER-CRIPPS, A. C. **Introduction to Contact Mechanics**. New York: Springer - Verlag, 1^a Ed., 2004.

FONTANA, L. C.; DRAGO, V.; BRAND, A. B.; DE SOUZA, A. R.; MUZART, J. L. R. Nitretação Iônica em Aços Carbono, *Brazilian Apl. Vac.*, vol. 9, p. 69, 1990.

FONTANA, M.G.; Greene, N. D. *Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill, 2^a Ed., 1978.

FONTANA, M.G. *Corrosion Engineering*. Singapura: McGraw-Hill, 3^a Ed., 1986.

FRANKEL, G.S.; STOCKERT, L.; HUNKELER, F.; BOEHNI, H. Metastable pitting of stainless steel. *Corrosion*. vol. 43, pp. 429–436, 1987. (Doi:10.5006/1.3583880).

GARCIA, M.V; BERTON, M.A.C.; FERREIRA, O.L.S.; CARDOSO, R.P. Critical pitting temperature on low temperature plasma carburized AISI 410 stainless steel. *2nd International Seminar on Industrial Innovation in Electrochemistry*, pp. 57-69, 2016.

GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos, 3^a Ed., pp. 44–45, 1996.

GARZÓN, C.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Nitretação Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis. *Revista Matéria*, vol. 10, n. 4, pp. 502-525, 2005. (<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10697>).

GAVRILJUK, V.G.; BERNS, H. *High Nitrogen Steels*. Berlin: Verlag, Springer. 1999.

GRABKE, H.J.; MULLER-LORENZ, E. M.; STRAUSS, S.; PIPPEL, E.; WOLTERDORF, J. Effects of Grain Size, Cold Working, and Surface Finish on the Metal-Dusting Resistance of Steels. *Oxidation of Metals*, vol. 50, p. 241, 1998.

GROYSMAN, A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. *Koroze a ochrana materiálu*, vol. 61, n. 3, pp. 100-117, 2017 (Doi: 10.1515/kom-2017-0013).

HAMADA A, KARJALAINEN L, SOMANI, M. Electrochemical corrosion behaviour of a novel submicron-grained austenitic stainless steel in an acidic NaCl solution. *Mater Sci Eng A*, vol 431, pp. 211–217, 2006.

HAUSER, J. J. Submicroscopic Structures in tempering of 410 Martensitic Steel. *Transactions ASM*, vol. 54, pp. 514-515, 1961.

HEDE, A.; ARONSSON, B. Microstructure and Creep Properties of Some 12% Chromium Martensitic Steels. *Journal of The Iron and Steel Institute*, vol. 207, p. 124, 1969.

HONEYCOMBE, R. W. K. **Structure and Strength of Alloy Steels**, *Climax Molybdenum Co Ltd*, p. 36, 1973.

HOSEINPOOR, M.; MOMENI, M.; MOAYED, M.H.; DAVOODI, A. EIS assessment of critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel in acidified ferric chloride solution. *Corrosion Science*, vol. 80, pp. 197–204, 2014. (Doi: 10.1016/j.corsci.2013.11.023).

ISAACS, H.S.; CHO, J.H.; RIVERS, M.L.; SUTTON, S.R. In situ X-ray microprobe study of salt layers during anodic dissolution of stainless steel in chloride solution. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 1111–1118, 1995. (Doi: 10.1149/1.2044138).

IWABUCHI, Y.; SAWADA, S. **Metallurgical Characteristics of a Large Hydraulic Runner Casting of Type 13Cr-Ni Stainless Steel**. *Stainless Steel*, ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli, pp. 332–354, 1982.

JINLONG, L; HONGYUN, L. Comparison of corrosion properties of passive films formed on phase reversion induced nano/ultrafine-grained 321 stainless steel. *Appl Surf Sci.*, vol. 280, pp. 124–131, 2013. (Doi: 10.1016/j.apsusc.2013.04.108)

JANIK-CZACHOR, M. On the determination of pitting resistance of iron alloys from measurements of characteristic potentials. *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 31, pp. 606-610, 1980. (Doi:10.1002/maco.19800310804).

JANIK-CZACHOR, M.; WOODT, G.C.; THOMPSON, G.E. Assessment of the Processes leading to Pit Nucleation. *Corros. J.*, vol.15, pp. 154-161, 1980. (Doi: 10.1179/000705980798275409).

JINDAL, P.C. Ion Nitriding of Steels. *J. Vacuum Sci. Technol*, vol. 15, pp. 313-317, 1978. (Doi: 10.1116/1.569579).

KAKHOVSKII, N.I.; LIPODAEV, V.N., FADEEVA, G.V. The arc welding of stable austenitic corrosion-resisting steels and alloys. *Avtomaticheskaya Svarka*, vol. 33, pp. 55- 57, 1980.

KIM, J.K; KIM, Y.H; LEE, J.S.; KIM, K.Y. Effect of chromium content on intergranular corrosion and precipitation of Ti-stabilized ferritic stainless steels. *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 1847-1852, 2010. (Doi: 10.1016/j.corsci.2010.01.037).

KRAUSS, G., Steels, **Heat Treatment and Processing Principles**, Ohio: ASM International, 2^a Ed., 1990.

KUMAR, B.S; KAIN, V. e VISHWANADH, B. Effect of Tempering Treatments on Microstructure and Intergranular Corrosion of 13 wt% Cr Martensitic Stainless Steel. *Corrosion Science*, vol. 73, pp. 362-378, 2017. (Doi: 0.5006/2141).

LAYCOCK, N.J.; Moayed, M.H.; NEWMAN, R.C. Metastable pitting and the critical pitting temperature. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, pp. 2622–2628, 1998. (Doi: 10.1149/1.1838691).

LAWALL, I. T.; MUZART, J. L.; KUHN-ARROYO, I.; DEE SOUZA, A. R. Macroscopic Characteristic of Plasma Nitrided AISI 4340 Steel. *Journal of Material Science*, vol. 28, pp. 5036–5039, 1993. (Doi: 10.1007/BF00361174).

LECKIE, H.P. A Contribution to the Applicability of Critical Pitting Potentials. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science*, vol. 117, pp. 1152-1154, 1970. (Doi: 10.1149/1.2407756)

LESLIE, W.C. **The Physical Metallurgy of Steels**. New York: *McGraw Hill International Book Company*, 1^a Ed., 1982.

LESLIE, W. C. **The Physical Metallurgy of Steels**. New York: *McGraw-Hill series in material science and engineering*, 1^a Ed., 396 p., 1981.

LI, C. X.; BELL, T. Corrosion properties of plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. *Corrosion Science*, vol 48, pp. 2036–2049, 2006. (Doi: 10.1016/j.corsci.2005.08.011).

LI, H-B.; JIANG, Z-H.; YANG, Y.; CAO, Y.; ZHANG, Z-R. Pitting corrosion and crevice corrosion behaviors of high nitrogen austenitic stainless steels. *Int. Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 16, pp. 517-524, 2009 (Doi: 10.1016/S1674-4799(09)60090-X).

LI, D.G.; FENG, Y.R.; BAI, Z.Q.; ZHU, J.W.; ZHENG, M.S. Influence of temperature, chloride ions and chromium element on the electronic property of passive film formed on carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution. *Electrochim. Acta*, vol. 52, pp. 7877–7884, 2007. (Doi: 10.1016/j.electacta.2007.06.059).

LIANG, W.; SHIJUN, J.; JUNCAI, S. Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 5067–5070, 2006. (Doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.05.036).

LIANG, W. Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding. *Applied Surface Science*, vol 211, pp. 308–314, 2003. (Doi: 10.1016/S0169-4332(03)00260-5).

LIM, L. C.; LAI, M. O.; MA, J. Tempering of AISI 403 stainless steel. *Materials Science and Engineering*, vol. 171, pp. 13–19, 1993. (Doi: 10.1016/0921-5093(93)90388-U).

LIM, Y.S.; KIM, J.S.; AHN, S.J.; KWON, H.S.; KATADA, Y. The influences of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of type 316L and 20 wt.% Mn-substituted type 316L stainless steels. *Corrosion Science*, vol. 43, pp. 53-68, 2001. (Doi: 10.1016/S0010-938X(00)00074-3).

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. U.S.: *Wiley-Interscience*, 2005.

LIU, Y-R.; YE, D.; YONG, Q-L.; SU, J.; ZHAO, K-Y.; JIANG, W. Effect of heat treatment on microstructure and property of Cr13 super martensitic stainless steel. *J. Iron and Steel Res. Int.*, vol. 18, pp. 60-66, 2011. (Doi: 10.1016/S1006-706X(11)60118-0).

LIU, J.; ZHANG, T.; MENG, G.; SHAO, Y.; WANG, F. Effect of pitting nucleation on critical pitting temperature of 316L stainless steel by nitric acid passivation. *Corrosion Science*, vol. 91, pp. 232–244, 2015. (Doi: 10.1016/j.corsci.2014.11.018).

LOPEZ, D., FALLEIROS, N. A., TSCHIPTSCHIN, A. P. Corrosion–erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels. *Wear*, vol. 263, pp. 347-359, 2007. (Doi: 10.1016/j.wear.2007.01.053).

LU, S-Y.; YAO, K-F; CHEN, Y-B.; WANG, M-H.; SHAO, Y.; GE, X-Y. Effects of austenitizing temperature on the microstructure and electrochemical behavior of a martensitic stainless steel. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 45, 375, pp. 375–383, 2015 (Doi: 10.1007/s10800-015-0796-1).

MACKAY, D.; PATERSON, S. Calculating fugacity. *Environmental Science & Technology*, vol. 15, pp.1006-1014, 1981. (Doi: 10.1021/es00091a001).

MACKAY, D.; PATERSON, S. Fugacity revisited. *Environmental Science & Technology*, vol. 16, pp. 654-660, 1982. (Doi: 10.1021/es00106a724).

MALISKA, A.M.; KLEIN, A.N.; DE SOUZA, A.R. Microstructural characterization of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si. *Surface and Coating Technology*, vol 70, pp. 175-179, 1995. (Doi: 10.1016/0257-8972(94)02269-V).

MAMENG, S.H.; PETTERSSON, R.; JONSON, J.Y. Limiting conditions for pitting corrosion of stainless steel EN 1.4404 (316L) in terms of temperature, potential and chloride concentration. *Materials and Corrosion*, vol. 68, pp. 272-284, 2016. (Doi: 10.1002/maco.201609061).

MARCEL, A.J. Somers. **Residual Stress Induced by Nitriding and Nitrocarburizing. Handbook on Residual Stress.** Society for Experimental Mechanics, Inc. 2^a Ed., vol. 1, 2005

MARTINS, J. I. F. P. A corrosão: a outra perspectiva de abordagem. *Corros. Prot. Mater.*, vol. 31, N. 3-4, 2012.

MCCAFFERTY, E.; NATISHAN, P.M.; HUBLER, G.K. Pitting Behavior of Aluminum Ion Implanted with Nitrogen. *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 556-561, 1997. (Doi:10.5006/1.3290287).

MESA, D.H.; TORO, A.; SINATORA, A.; TSCHIPTSCHIN, A.P. The Effect of Testing Temperature on Corrosion- Erosion Resistance of Martensitic Stainless Steels. *Wear*, vol. 255, pp. 139-145, 2003. (Doi: 10.1016/S0043-1648(03)00096-6).

MIAO, B.; NORTHWOOD, D.O.; LIM, L.C.; LAI, M.O. Microstructure of tempered AISI 403 stainless steel. *Materials Science and Engineering, A*, vol. 171, pp. 21-33, 1993. (Doi: 10.1016/0921-5093(93)90389-V).

MOAYED, M.H.; LAYCOCK, N.J.; NEWMAN, R.C. Dependence of the critical pitting temperature on surface roughness. *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 1203–1216, 2003. (Doi: 10.1016/S0010-938X(02)00215-9).

MOAYED, M.H.; NEWMAN, R.C. Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature. *Corros. Sci.*, vol. 48, pp. 1004–1018, 2006. (Doi:10.1016/j.corsci.2005.03.002).

NAGHIZADEH, M.; MOAYED, M.H. Investigation of the effect of solution annealing temperature on critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel by measuring pit solution chemistry. *Corrosion Science*, vol. 94, pp. 179–189, 2015. (Doi:10.1016/j.corsci.2015.01.051).

NAKAJIMA, M.; NAKAMURA, Y.; SUZUKI, K.; BAI, Y.; UEMATSU, Y. Effect of solution treatment after nitriding on fatigue properties in type 304 stainless steel. *International Journal of Fatigue*, vol. 68, pp. 103–110, 2014. (Doi: 10.1016/j.ijfatigue.2014.05.013).

NAKANISHI, T.; TSUCHIYAMA, T.; MITSUYASU, H.; IWAMOTO, Y.; TAKAKI, S. Effect of partial solution nitriding on mechanical properties and corrosion resistance in a type 316L austenitic stainless steel plate. *Materials Science and Engineering A*, vol. 460, pp. 186–194, 2007. (Doi:10.1016/j.msea.2007.01.024).

NEKOUEI, R. K.; AKHAGHI, R.; RAVANBAKHS, A.; TAHMASEBI, R.; MOGHADDAM, A. J.; MAHROUEI, M. A study of the effect of two-stage tempering on mechanical properties of steel 30CrMnSi using analysis on response surface in design of experiment. *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 57, pp. 694–701, 2016. (Doi: 10.1007/s11041-016-9945-3).

NUNES, L. P. **Fundamentos de Resistência a Corrosão**, Editora Interciência: IBP. ABRACO, Rio de Janeiro, pp. 1-4. 2007.

NUNES, R. M; ROCHA, A. S.; DIAS, V. W; HIRSCH, T. **Análise de tensões residuais em barras de aço AISI 1045 temperadas por indução**. Revista Industrial Heating. Rio de Janeiro, Vol. 16, pp. 63-66, 2012.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, vol. 7, N. 06, pp. 1564–1583, 1992.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, 1ª Ed., 387 p., 1993.

PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 1796–1806, 2008. (Doi:10.1016/j.corsci.2008.04.005).

PISTORIUS, P.C.; BURSTEIN, G.T. Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability. *Philos. Trans. R. Soc. London, A*, vol. 341, pp. 531–559, 1992. (Doi: 10.1098/rsta.1992.0114).

POONGUZHALI, A.; PUJAR, M.G.; MUDALI, U.K. Effect of Nitrogen and Sensitization on the Microstructure and Pitting Corrosion Behavior of AISI Type 316LN Stainless Steels. *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 22, pp.1170–1178, 2013. (Doi: 10.1007/s11665-012-0356-3).

PUSKAR, J.D.; HANSON, R.A.; CHIDESTER, A.J.; HOUGHTON, R.L. **Effects of Varying Austenitizing Temperatures on Vacuum Hardening of Type 440C Stainless Steel.** *ASM Heat Treating Society- 25th Heat Treating Society Conference and Exposition*, Indianapolis, IN, USA, pp. 14–17, 2009.

QUANG, K.V; GUEVEL, P.L; JALLERAT, N.; BAVAY, J.C. Fast method for determination of critical pitting temperature. *Corros. Sci.*, vol. 28, pp. 423–424, 1988. (Doi: 10.1016/0010-938X(88)90061-3).

QVARFORT, R. Critical pitting temperature measurements of stainless steels with an improved electrochemical method. *Corros. Sci.*, vol. 29, pp. 987–993, 1989. (Doi: 10.1016/0010-938X(89)90088-7).

RAYMENT, T.; DAVENPORT, A.J.; DENT, A.J.; TINNES, J-P.; WILTSHIRE, R.J.K.; MARTIN, C.; CLARK, G.; QUINN, P.; MOSSELMANS, J.F.W. Characterisation of salt films on dissolving metal surfaces in artificial corrosion pits via in situ synchrotron X-ray diffraction. *Electrochem. Commun.*, vol.10, pp. 855–858, 2008. (Doi: 10.1016/j.elecom.2008.03.018).

REIS, R.F.; MALISKA, A.M.; BORGES, P.C. Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1. *Journal of Materials Science*, vol. 46, pp. 846–854, 2011. (Doi: 10.1007/s10853-010-4827-3).

REED, R.P. Nitrogen in Austenitic Stainless Steel. *JOM*, vol. 41, pp. 16-17, 1989. (Doi: 10.1007/BF03220991).

REVIE, R. W., UHLIG, H. H. **Uhlig's Corrosion Handbook**. New York: Wiley, 2^a Ed., 1302 p., 2000.

RIE, K.-T. Recent Advances in Plasma Diffusion Processes. *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, p. 56-62, 1999. (Doi: 10.1016/S0257-8972(98)00747-6).

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. EUA: McGraw-Hill, 1999.

SABOURI, M.; HOSEINY, H. Passive Layer Stability of 2205 Duplex Stainless Steel in Oilfield-Produced Water: Potentiostatic Critical Pitting Temperature Test and Wavelet Analysis. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 48B, 2017. (Doi: 10.1007/s11663-017-0995-8).

SADEEK, S.A.; WILLIAMS, D.R; CAMPBELL, K.L.S. Using sodium thiosulphate for carbon steel corrosion protection against monoethanolamine and methyldiethanolamine. *Int.*

Journal of Greenhouse Gas Control., vol. 74, pp. 206–218, 2018. (Doi:10.1016/j.ijggc.2018.05.005).

SALINAS-BRAVO, V.M.; NEWMAN, R.C. An alternative method to determine critical pitting temperature of stainless steels in ferric chloride solution. *Corros. Sci.*, vol. 36, pp. 67–77, 1994. (Doi:10.1016/0010-938X(94)90109-0).

SCHEUER, C.J.; CARDOSO, R.P.; PEREIRA, R.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S.F. Low temperature plasma carburizing of martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 539, 30, pp. 369-372, 2012. (Doi: 10.1016/j.msea.2012.01.085).

SCULLY, J.; TAYLOR, D.W. **Electrochemical Methods of Corrosion Testing**. in ASM Handbook - Corrosion, Ed. ASM International, vol. 13, pp. 473–511, 1992.

SEDRIKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steels**. New York: A Wiley Interscience Publications, 2^a Ed., 1996.

SEHGAL, A.; ATEYA, B.G.; PICKERING, H.W. Synergistic effects of chromium depletion and ohmic potential drop on the susceptibility to intergranular corrosion and hydrogen embrittlement of sensitized stainless steel. *Acta Metallurgica*, vol. 45, n. 8, pp. 3389-3399, 1997.

SHREIR, L.L. **Corrosion – Metal Environment Reactions**. London: Newness Butlerworths, vol. 1, 1976.

SHREIR, L.L. **Corrosion. Stainless Steels**. Oxford: Butterworth, 3^a Ed., vol 1, seção 3.3, 1995.

SMITH, W. F. **Structure and Properties do Engineering Alloys**. Singapore: McGraw- Hill, 2^a Ed., 1993.

SIMMONS, J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, vol. 207, pp. 159–169, 1996. (Doi: 10.1016/0921-5093(95)09991-3).

SOUZA, G.; *et al.* Nanomechanical properties of rough surfaces. *Materials Research*, vol. 9, n. 2, pp. 159–163, 2006.

SOUSA, R.R.M.; DE ARAÚJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B; DUMÉLOW, T.; DA COSTA, J.A.P.; ALVES JR. C. Ionic nitriding in cathodic cage of AISI 420 martensitic stainless steel. *Surface Engineering*, vol. 24, pp. 52–56, 2008. (Doi: 10.1179/174329408X271589).

SOUSA, R.R.M.; DE ARAÚJO, F.O.; DA COSTA, J.A.P.; DE OLIVEIRA, A.M.; MELO, M.S; ALVES JR., C. Cathodic cage nitriding of AISI 409 ferritic stainless steel with the addition of CH₄. *Materials Research*, vol. 15, pp. 260-265, 2012. (Doi: 10.1590/S1516-14392012005000016).

SPEIDEL, M.O. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels. *Material wissenschaft u. Werkstofftechnik*, vol 37, pp. 875-880, 2006. (Doi: 10.1002/mawe.200600068).

STREICHER, M.A. **Intergranular**. In: Bobian, R. ed. Corrosion Tests and Standards: application and interpretation. Philadelphia, ASTM, pp.197–217, 1995.

SUNG, J.H.; KONG, J.H.; YOO, D.K.; ON, H.Y.; LEE, D.J.; LEE H.W. Phase Changes of the AISI 430 Ferritic Stainless Steels after High-Temperature Gas Nitriding and Tempering Heat Treatment. *Materials Science and Engineering A*, vol. 489, pp. 38-43, 2008. (Doi: 10.1016/j.msea.2007.11.078).

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting Corrosion of Metals. *National Association of Corrosion Engineers*, Houston. pp. 143-200, 1986.

TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, T.; XU, J.; LI, J. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. *Mater. Charact.*, vol. 60, pp. 1049–1054, 2009. (Doi: 10.1016/j.matchar.2009.04.009).

TORO, A.; MISIOLEK, W. Z.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Correlations between microstructure and surface properties in a high nitrogen martensitic stainless steel. *Acta Mater.*, vol. 51, pp. 3363–3374, 2003. (Doi: 10.1016/S1359-6454(03)00107-1).

TOTTEN, G. E. **Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies**. 2^a Ed., CRC Press. Cap: 1, 3, 4, 7, 8, e 12, 2007.

TRUMAN, J.E. Corrosion Resistance of 13% Chromium Steels as Influenced by Tempering Treatments. *Br. Corros. J.*, vol. 11, pp. 92–96, 1976. (Doi: 10.1179/000705976798320124).

UHLEMANN, M.; SHEHATA, M.F., MUMMERT K. Influence of Hydrogen on Material Behavior of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel. *Materials Science Forum*, pp. 318-320, 1999. (Doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.318-320.523).

VANGI, D.; TELLINI, S. Hole-Drilling StrainGauge Method: Residual Stress Measurement With Plasticity Effects. *Journal of Engineering Materials and Technology*, vol. 132, 2010. (Doi: 10.1115/1.3184030).

VOGT, J.-B. Fatigue properties of high nitrogen steels. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 117, pp. 364–369, 2001. (Doi: 10.1016/S0924-0136(01)00799-3).

XI, Y-T; LIU, D-X; HAN, D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 2577-2583, 2008. (Doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.09.036).

XU, X.-Q.; ZHAO, M.; FENG, Y.-R.; LI F.-G.; ZHANG, X. A Comparative Study of Critical Pitting Temperature (CPT) of Super Duplex Stainless Steel S32707 in NaCl Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, pp. 4298– 4308, 2018. (Doi: 10.20964/2018.05.173).

ZHANG, H.; ZHAO, Y.L.; JIANG, Z.D. Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to CO₂ and Cl environment. *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 3370–3374, 2005. (Doi: 10.1016/j.matlet.2005.06.002).

ZHANG, Z.; WANG, Z.; JIANG, Y.; TAN, H.; HAN, D.; GUO, Y.; LI, J. Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds. *Corrosion Science*, vol. 62, pp. 42–50, 2012. (Doi: 10.1016/j.corsci.2012.04.047).

ZHANG, T.; WANG, D.; SHAO, Y.; MENG, G.; WANG, F. A new criterion to determine the critical pitting temperature (CPT) based on electrochemical noise measurement. *Corros. Sci.*, vol. 58, pp. 202–210, 2012. (Doi: 10.1016/j.corsci.2012.01.026).

ZHOU, M.; XU, G.; WANG, L.; HE, B. Effects of Austenitization Temperature and Compressive Stress During Bainitic Transformation on the Stability of Retained Austenite. *Trans Indian Inst Met.*, vol. 70, n. 6, pp. 1447-1453, 2017. (Doi: 10.1007/s12666-016-0941-5).

ZHOU, R.; WANG, X.; LIU, C.; NORTHWOOD, N.O. Self-organized Formation of Multilayer Structure in a High Nitrogen Stainless Steel during Solution Treatment. *MRS Advances*, pp. 1, 2019. (Doi: 10.1557/adv.2019.42)

ZHU, Q-T.; LI, J.; SHI, C-B.; YU, W-T. Effect of Quenching Process on the Microstructure and Hardness of High-Carbon Martensitic Stainless Steel. *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 24, pp. 4313–4321, 2015. (Doi: 10.1007/s11665-015-1723-7).

ZHU, X.M.; LEI, M.K. Pitting Corrosion Resistance of High Nitrogen f.c.c. Phase in Plasm Source Ion Nitrided Austenitic Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology*, vol. 131, pp. 400-403, 2000. (Doi: 10.1016/S0257-8972(00)00856-2).

ZUO, Y.; WANG, H.; ZHAO, J.; XIONG, J. The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel. *Corros. Sci.*, vol. 44, pp. 13–24, 2002. (Doi: 10.1016/S0010-938X(01)00031-2).

WANG, J-H.; SU, C.C.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Effects of Cl⁻ concentration and temperature on pitting of AISI 304 stainless steel. *Corrosion Science*, vol. 44, pp. 732-737, 1988. (Doi:10.5006/1.3584938).

WIERZCHON, T. RUDNICKI, J.; HERING, M.; NIEDBALA, R. Formation and properties of nitriding layers produced in plasma at a frequency between 10 and 60 khz. *Vacuum*, vol. 48, pp. 499-502, 1997. (Doi: 10.1016/S0042-207X(97)00028-6).

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 1^a Ed., 175 p., 2003.