

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA**

**BRUNA CORINA EMANUELY SCHIBICHESKI KURELO**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRIBO-MECÂNICO E DA RESISTÊNCIA A  
CORROSÃO DE SUPERFÍCIES NITRETADAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS**

**PONTA GROSSA  
2019**

**BRUNA CORINA EMANUELY SCHIBICHESKI KURELO**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRIBO-MECÂNICO E DA RESISTÊNCIA A  
CORROSÃO DE SUPERFÍCIES NITRETADAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.  
Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

**PONTA GROSSA  
2019**

K96 Kurelo, Bruna Corina Emanuely Schibicheski  
Estudo do comportamento tribo-mecânico e da resistência a corrosão de superfícies nitretadas de aços inoxidáveis aplicados na indústria do petróleo e gás / Bruna Corina Emanuely Schibicheski Kurelo. Ponta Grossa, 2019.  
168 f.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de Concentração: Física),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.  
Coorientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

1. Fase s. 2. Nanoindentação. 3. Nanorisco. 4. Pino sobre disco. 5. Polarização potenciodinâmica. I. Souza, Gelson Biscaia de. II. Serbena, Francisco Carlos. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. IV.T.

CDD: 530

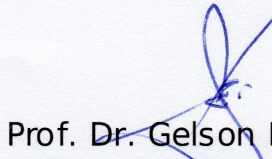
## TERMO DE APROVAÇÃO

**BRUNA CORINA EMANUELY SCHIBICHESKI KURELO**

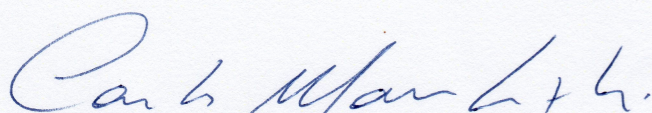
**“Estudo do comportamento tribo-mecânico e da resistência à corrosão de superfícies nitretadas de aços inoxidáveis aplicados na indústria do petróleo e gás”**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

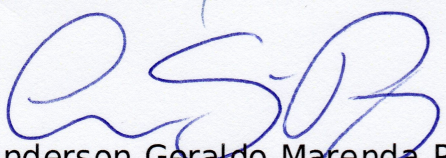
Orientador:



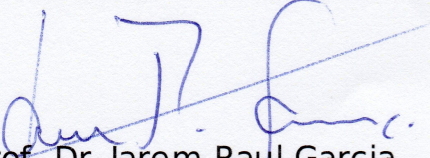
Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza  
Departamento de Física - UEPG/PR




Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi  
PPG Engenharia Mecânica e de Materiais- UTFPR/PR



Prof. Dr. Anderson Geraldo Marenda Pukasiewicz  
Departamento Acadêmico de Mecânica - UTFPR/PR



Prof. Dr. Jarem Raul Garcia  
Departamento de Química - UEPG/PR



Prof. Dr. André Maurício Brinatti  
Departamento de Física - UEPG/PR

**Ponta Grossa, 19 de março de 2019**

*Dedico este trabalho a minha  
família por todo amor, apoio e incentivo  
que me dedicaram.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por estar presente em tudo e em todos os momentos de minha vida, especialmente nos momentos difíceis e por me permitir a concretização de mais este trabalho;

Ao meu esposo Anderson R. Kurelo, pelo amor, apoio e companheirismo incondicionais, que tornaram a “jornada” do doutorado menos desgastante;

Aos meus avós Leonor Schibichski e Paulo Schibichski e a minha tia Tânia Schibichski pelo extremo cuidado, proteção e incentivo, ao qual me dedicaram; essenciais para a minha formação;

Aos professores Gelson Biscaia de Souza e Francisco Carlos Serbena, pelas orientações e conhecimentos transmitidos;

Aos professores Silvio Luiz Rutz e Carlos Eugênio Foerster pelos conhecimentos transmitidos;

A Dr. Cláudia Eliana Cláudia Marino Zarbin e a Leticia Taminato, pela auxílio nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica;

Ao Ms. Willian Oliveira, pelo auxílio nas análises de MEV e DRX e pelas discussões acerca da técnica PI3 em aços inoxidáveis;

Ao Dr. Carlos Maurício Lepiensi, pelo uso do nanoindentador (Labnano/UFPR);

Ao Dr. Pedro Rodriguez Júnior, pela utilização do forno do laboratório de Materiais Supercondutores;

Ao aluno de iniciação científica Gabriel Ossovisck, pelo auxílio no polimento das seções transversais do aço UNS S44400 nitretado;

Aos colegas de pós graduação e integrantes do Grupo de Propriedades Mecânicas e de Superfícies, pela amizade;

A Fundação Araucária, pelo auxílio financeiro;

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, muito obrigada.

## RESUMO

Em materiais empregados em ambientes severos, como a extração marinha de petróleo, a presença de uma camada supersaturada em nitrogênio pode melhorar a resistência da superfície em resistir à abrasão e à corrosão em meios salinos. A investigação desses atributos em ligas especiais e sua correlação com modificações estruturais impostas às superfícies foram os objetivos deste estudo. As superfícies de aços inoxidáveis superduplex UNS S32750, superaustenítico UNS S31254, supermartensítico UNS S41426 e superferrítico UNS S44400 foram nitretadas por Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PI3). As camadas produzidas consistiram de uma região superficial rica em nitretos de ferro ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) seguida por uma região contendo predominantemente fases expandidas por nitrogênio em solução sólida ( $\gamma_N$ ,  $\alpha_N$  ou  $\alpha'_N$ , dependendo da estrutura do material), como inferido por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva. As espessuras das camadas modificadas em todos os materiais aumentaram conforme a temperatura de tratamento variou de 300 °C para 400 °C. No aço inoxidável supermartensítico, houve um claro aumento na quantidade de nitretos com o aumento da fluência iônica/temperatura. Neste material, a espessura das camadas atingiu até ~25  $\mu$ m, com perfis de durezas elevados, como resultado da quantidade significativa de nitretos de ferro dispersos na matriz. A dureza da camada foi 13 GPa, 225 % maior que o substrato. Nos aços superaustenítico e superferrítico, as camadas ricas em nitrogênio ficaram menos espessas, com ~4  $\mu$ m e ~2  $\mu$ m de espessura, respectivamente, como resultado da variação da difusividade e solubilidade de nitrogênio nas diferentes estruturas. Consequentemente, nesses materiais, os perfis de dureza decaíram progressivamente desde regiões próximas à superfície. O endurecimento por solução sólida foi o principal mecanismo responsável pelo aumento dos perfis de dureza destes materiais. A investigação do comportamento tribológico foi realizada no aço inoxidável supermartensítico, no qual as amostras nitretadas apresentaram maior alteração estrutural e espessura das camadas modificadas, permitindo correlacionar tais características com o desempenho em condições de trabalho. Observou-se redução nas taxas de desgaste específicas de até duas ordens de grandeza; o coeficiente de atrito foi 60% menor quando comparado com o da superfície não tratada. O desgaste apresentou uma transição de regime adesivo para abrasivo na medida em que os nitretos de ferro se tornaram a estrutura predominante nas superfícies modificadas, das temperaturas de tratamento de 300 °C para 400 °C. Os diferentes aços inoxidáveis nitretados apresentaram maior resistência a corrosão em meio contendo íons Cl<sup>-</sup>. Em comparação com as superfícies sem tratamento, em todas as condições nitretadas observou-se aumento dos potenciais de corrosão e de formação de pites estáveis e redução na densidade de corrente anódica. Além disso, inspeções microscópicas das superfícies também revelaram diminuição na quantidade e no tamanho dos pites formados e redução da corrosão por frestas das amostras nitretadas. O aço inoxidável supermartensítico tratado em 400 °C, apresentou a melhoria mais notável dentre todas as superfícies, que foi atribuída a alta concentração da fase nobre  $\epsilon$  em sua superfície. Em suma, as superfícies nitretadas apresentaram desempenho mecânico e de resistência à corrosão superiores às amostras sem tratamento, em todas as análises realizadas neste trabalho. Estas características são de grande importância nos meios onde estes aços inoxidáveis são empregados.

**PALAVRAS CHAVE:** Fase S; Nanoindentação; Nanorisco; Pino sobre disco; Polarização Potenciodinâmica.

## ABSTRACT

Materials employed in severe environments, as in the marine oil extraction, can present reduced degradation rates caused by abrasion and corrosion in saline media by the presence of a nitrogen supersaturated layer on the surface. The investigation of such features in specially designed alloys, correlated with surface structural modifications imposed to them, were the goals of the present study. Surfaces of the following stainless steels were submitted to the nitrogen plasma immersion ion implantation (PI3): superduplex UNS S32750, superaustenitic UNS S31254, supermartensitic UNS S41426 and superferritic UNS S44400. The modified surfaces consisted in outermost iron nitride rich layers ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) and inner regions with nitrogen solid solution ( $\gamma_N$ ,  $\alpha_N$  ou  $\alpha'_N$ , depending on the material's structure), as inferred by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. In all the materials, thicknesses of the modified layers increased with the treatment temperature, from 300 °C to 400 °C. In the supermartensitic stainless steel, the nitrides amount clearly increased with the ion fluence and nitriding temperature. The layers were up to ~25  $\mu$ m thick, with significant nitride precipitates embedded in the matrix. As a result, high hardness profiles were achieved (13 GPa), 225 % higher than the substrate value. In the superaustenitic and superferritic stainless steels, the nitrogen rich layers were thinner (~4  $\mu$ m and ~2  $\mu$ m thick, respectively) due to the particular nitrogen diffusivity and solubility in the different alloys' structures. Consequently, hardness profiles in these materials dropped gradually from the near surface to the substrate. The solid solution hardening was the dominant mechanism in those surfaces. The supermartensitic stainless steel was elected for the tribological assays because they presented the most relevant structural changes and layer thicknesses, which allowed to correlate such features with the surface performance in practical applications. The specific wear rates decreased two orders of magnitude and the coefficient of friction was 60% lower than the untreated surface. The wear behaviour disclosed a transition from adhesive to abrasive as the iron nitrides predominated, from the 300 °C to 400 °C treatment temperatures. The different stainless steel surfaces presented improved corrosion resistance in Cl<sup>-</sup>-rich environments after the PI3 nitriding. In contrast with the respective untreated alloys, all the nitrided surfaces exhibited increased corrosion potential and stable pitting potential, in addition to reduced anodic current densities. Moreover, microscopic inspections revealed that pits were smaller and much less numerous; the crevice corrosion decreased as well. The supermartensitic stainless steel nitrided at 400 °C presented the most notable improvement among all the surfaces, which was attributed to the high concentration of the noble  $\epsilon$  phase in the surface layer. To sum up, all the special alloys treated by nitrogen PI3 presented superior mechanical and corrosion performance in comparison with the bare surfaces, which are much-desired improvements for these materials' final applications.

**KEYWORDS:** S phase; Nanoindentation; Nanoscratch; Pin-on-disc; Potentiodynamic Polarization.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Desenho esquemático representando o ambiente de extração de petróleo submarino na camada Pré-Sal (a), onde são aplicados os aços inoxidáveis no sistema de válvulas denominado árvore de natal molhada (b) e nos dutos da coluna de extração (c).....	21
Figura 2.1	– Interstícios octaédricos e tetraédricos das estruturas cristalinas a) cúbica de face centrada (CFC), b) cúbica de corpo centrado (CCC) e c) tetragonal de corpo centrado (TCC).....	26
Figura 2.2	– Diagrama Schaeffler - Delong para a classificação de aços inoxidáveis a partir da presença de elementos austenitizantes (Ni equivalente) e ferritizantes (Cr equivalente) na microestrutura. Os materiais avaliados neste estudo (Tabela 2.1) são identificados no diagrama.....	29
Figura 3.1	– Configuração do sistema PI3 da UEPG.....	31
Figura 3.2	– Interação íon/sólido metálico no processo PI3 e seus efeitos a) nas camadas atômicas superficiais e subsuperficiais e b) no volume do material.....	33
Figura 3.3	– Resultados obtidos pelo software SRIM de (a) perfil de concentração de nitrogênio em ferro para energia de íon inicial de 1 keV; (b) alcance médio projetado da concentração de nitrogênio pela energia – Rp (Parascandola, 2000); (c) pulverização catódica produzida por íon incidente de acordo com a fórmula de Sigmund (linha escura) (Sigmund, 1969; Möller e Mukherjee, 2002), modificado pela correção do limiar de acordo com Bohdansky (linha pontilhada)(Bohdansky, 1884; Möller e Mukherjee, 2002), e do software TRIM (pontos) - Ys e (d) número médio de íons de nitrogênio retroespalhados por partícula incidente (coeficiente de retroespalhamento) versus energia iônica inicial obtida por SRIM - Yr (Parascandola, 2000).....	35
Figura 3.4	– Estruturas cristalinas dos nitretos $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N e $\epsilon$ -Fe <sub>2+x</sub> N (com x entre 0 e 1).....	40
Figura 5.1	– Representação de uma superfície com (a) asperidades vistas em nível microscópico e (b) contaminantes que afetam a superfície dos metais.....	45
Figura 5.2	– Principais mecanismos microscópicos envolvidos na geração da força de atrito.....	46
Figura 5.3	– Curva típica de coeficiente de atrito por tempo ou distância de deslizamento em metais.....	46
Figura 5.4	– Representação de desgaste adesivo entre duas superfícies em movimento relativo.....	48

Figura 5.5	– Mecanismos básicos de formação de partículas (a) em forma de flocos e (b) em forma de cunha produzidas por desgaste adesivo..	49
Figura 5.6	– Processos de desgaste abrasivo.....	50
Figura 6.1	– Representação esquemática da dupla camada estabelecida na interface metal/eletrólito segundo a síntese de Stern e Grahame dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman.....	53
Figura 6.2	– Célula eletroquímica formada por ferro imerso em água.....	55
Figura 6.3	– Curva de polarização para o processo anódico de um metal ou liga passiva.....	57
Figura 6.4	– Diagramas de Pourbaix para o Fe, Cr, Ni e Mo em temperatura de 25 °C e pressão de 1atm indicando os potenciais de corrosão em função do pH em concentrações de 1M até 10 <sup>-6</sup> M de íon metálico dissolvido na solução.....	58
Figura 6.5	– Desenho esquemático do efeito da adição de elementos de liga em aços inoxidáveis sob a curva de polarização anódica.....	61
Figura 6.6	– Variações típicas de forma das seções transversais dos pites.....	62
Figura 6.7	– Processo autocatalítico ocorrendo em um pite.....	64
Figura 7.1	– Figura 7.1 – Imagens do sistema PI3 da UEPG mostrando a) o misturador de gases, b) a bomba de vácuo, c) a câmara de vácuo, d) o pirômetro óptico ou termômetro infravermelho, e) a antena RF e o plasma remoto de N <sub>2</sub> e f) a fonte pulsada de alta tensão.....	68
Figura 7.2	– Carga aplicada em função da profundidade de penetração em material com comportamento elasto-plástico. Os detalhes mostram a evolução do ensaio segundo os métodos de a) Oliver e Pharr (OP), b) de Medição Contínua a Rigidez de Contato (CSM) e c) de Medição Quase Contínua da Rigidez de Contato (QCSM)..	72
Figura 7.3	– a) Diagrama esquemático de ensaio de Nanoindentação com b) indentador Berkovich e c) imagem das impressões residuais das indentações da amostra de AISM UNS S41426 de referência.....	73
Figura 7.4	– Diagrama esquemático de ensaio de Nanorisco e micrografia do perfil residual de Nanorisco numa amostra de AISM UNS S41426 de referência.....	75
Figura 7.5	– Desenho esquemático do ensaio de desgaste no sistema pino sobre disco.....	75
Figura 7.6	– Desenho esquemático do sistema montado para ensaio de Polarização Potenciodinâmica em 3,5% NaCl (a) e imagens do sistema (b).....	76
Figura 8.1	– Difratoograma de raios X da amostra de referência de AISD UNS S32750.....	79
Figura 8.2	– Micrografias de MEV (obtidas no modo por elétrons retroespalhados) da microestrutura da amostra de referência do aço AISD UNS S32750 após ataque com reagente Murakami....	79

Figura 8.3	– Difratogramas de raios X na geometria rasante com $\theta$ fixo em 2 graus para amostras de aço superduplex UNS S32750 sem tratamento e nitretadas por PI3 em diferentes atmosferas de tratamento.....	81
Figura 8.4	– Difratogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano para amostras de aço superduplex UNS S32750 nitretadas por PI3 em diferentes atmosferas de tratamento.....	82
Figura 8.5	– a) Perfis de dureza e b) módulo de elasticidade da amostra de referência de aço superduplex UNS S32750 e tratadas por PI3 em atmosferas com diferentes proporções $N_2/H_2$ (em volume).....	83
Figura 8.6	– Difratogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano para amostras de aço superduplex UNS S32750 nitretadas por PI3 em atmosfera de $N_2$ puro em diferentes pressões.....	86
Figura 8.7	– a) Perfis de dureza e b) módulo de elasticidade da amostra de referência de aço superduplex UNS S32750 e tratadas por PI3 em atmosfera de $N_2$ puro em diferentes pressões.....	87
Figura 9.1	– Difratogramas de raios-X de AISM UNS S41426: material como recebido (sem tratamento), e amostras após tratamento térmico e têmpera (referência).....	88
Figura 9.2	– Difratogramas de raios-X das amostras de AISM de referência e nitretadas por PI3 nas temperaturas indicadas.....	89
Figura 9.3	– Micrografias ópticas de regiões representativas da seção transversal das amostras nitretadas sob ataque com reagente Murakami.....	91
Figura 9.4	– Micrografia de seção transversal de região representativa da amostra nitretada a 400 °C obtida por MEV, (a) antes e (b) após ataque químico com reagente Villela's; a mesma impressão residual da indentação é mostrada em ambas as imagens. (c) Perfis elementares obtidos por EDS antes do ataque químico através da linha pontilhada mostrada em (a). A superfície modificada em questão compreende a camada rica em nitretos CN onde $\gamma'$ e $\epsilon$ são as fases predominantes, e a camada composta predominantemente por martensita expandida ( $C\alpha'_N$ ). (d) O perfil de dureza da região da seção transversal da amostra SM400 °C – as impressões residuais das indentações com carga aplicada de 50mN, são mostradas em (e).....	92
Figura 9.5	– Micrografias de MEV das microestruturas superficiais das amostras de AISM UNS S41426 de referência (sem tratamento) e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas. A imagem da amostra SM 400 °C foi realizada no modo de elétrons retroespalhados.....	95
Figura 9.6	– Perfis de dureza das amostras de aço AISM de referência e nitretadas por PI3, obtidos por indentação instrumentada segundo os métodos QCSM e carregamento único segundo OP.....	96

Figura 9.7	– Micrografias MEV de elétrons secundários de impressões residuais de indentações produzidas com carga aplicada de 500 mN na superfície de amostras de AISM de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas.....	97
Figura 9.8	– (a) Os perfis de módulo de elasticidade das superfícies de AISM de referência e nitretados por PI3 a diferentes temperaturas. (b) A rigidez de contato S, calculada como a inclinação da parte superior das curvas de descarregamento dos ensaios de indentações, obtida a cargas máximas de 500 mN e 250 mN (correspondentes às condições de carga impostas nos ensaios de indentações e nanorisco, respectivamente). A inserção mostra as curvas de carregamento-descarregamento para as amostras de referência e nitretada a 400 °C. S correlaciona-se com o módulo de elasticidade e dureza através da equação (9.1).....	98
Figura 9.9	– (a) Perfis residuais de trilhas produzidas em testes de nanorisco, com a carga aplicada variando até 250 mN, nas superfícies das amostras de AISM de referência e nitretadas por PI3. (b) Perfis de seção transversal obtidos na região intermediária das ranhuras, correspondendo a uma carga aplicada de 125 mN.....	100
Figura 9.10	– Micrografias MEV de elétrons secundários de trilhas típicas de nanoriscos produzidas nas amostras de AISM de referência e nitretadas por PI3, com carga crescente até 250 mN. Números em todas as imagens de teste indicam regiões ampliadas abaixo deles.	101
Figura 9.11	– (a) Evolução do coeficiente de atrito durante testes de pino sobre disco, com carga normal de 10 N, das superfícies de AISM de referência e nitretadas por PI3; e (b) os valores médios correspondentes medidos no regime estacionário, após o regime inicial de acomodação.....	103
Figura 9.12	– Imagens MEV de elétrons secundários de trilhas típicas produzidas nas superfícies das amostras de AISM de referência e nitretados por PI3 após testes de pino sobre disco. As linhas horizontais em vermelho delimitam a largura das trilhas de desgaste.....	104
Figura 9.13	– Análises EDS em linha realizadas através das linhas indicadas dentro da trilhas de desgaste da amostras de referência e nitretadas, com a imagem MEV de elétrons secundários correspondente.....	105
Figura 9.14	– a) Perfis de seção transversal de trilhas produzidas em testes de pino sobre disco nas superfícies das amostras de AISM de referência e nitretadas por PI3 e (b) as taxas de desgaste específicas correspondentes.....	106

Figura 9.15	–	Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras de AISM, de referência e nitretadas nas temperaturas indicadas. Os valores de densidade de corrente de corrosão foram inferidos a partir das regiões em que as densidades de corrente começaram a aumentar consideravelmente. As densidades de corrente anódica foram inferidas a partir de regiões onde o potencial atingiu 1,2 V. A resistência à corrosão foi melhorada em todas as superfícies nitretadas, notavelmente na condição de 400 °C.....	107
Figura 9.16	–	Micrografias MEV das superfícies das amostras de AISM após os testes de polarização potenciodinâmica: amostras de (a) referência; e (b-d) nitretadas nas temperaturas indicadas. Como vários pites foram produzidos na amostra de referência, a ocorrência destes locais de corrosão reduziu drasticamente nas superfícies nitretadas.....	108
Figura 10.1	–	Difratograma de raios X da amostra de referência de AISA UNS S31254.....	115
Figura 10.2	–	Difratogramas de raios X das amostras de AISA UNS S31254 nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas.....	116
Figura 10.3	–	Difratogramas de raios X da amostra SA 400 °C em modo rasante com radiação de luz síncrotron e energia de 7 keV com $\theta$ fixado em 3° e 5°.....	118
Figura 10.4	–	Micrografias obtidas por MEV das microestruturas superficiais das amostras de AISA UNS S31254 de referência (sem tratamento) e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas.....	119
Figura 10.5	–	Micrografias de MEV das seções transversais após ataque químico com reagentes (a) Murakami e (b) Villela, evidenciando as camadas modificadas sobre o AISA nitretado. (c) A análise por EDS foi realizada através da linha pontilhada mostrada em (b), na amostra SA 400 °C.....	121
Figura 10.6	–	Perfis de dureza das amostras de AISA de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas, obtidos por nanoindentação segundo o método QCSM.....	123
Figura 10.7	–	Micrografias MEV de elétrons secundários de impressões residuais de indentações produzidas com carga de 500 mN na superfície de amostras de AISA de referência e nitretadas por PI3, em diferentes temperaturas.....	124
Figura 10.8	–	Curvas de carregamento/descarregamento representativas de testes de nanoindentação realizados em amostras de AISA de referência e nitretadas em diferentes temperaturas.....	125
Figura 10.9	–	Perfis de módulo de elasticidade das amostras de AISA de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas, obtidos por nanoindentação segundo o método QCSM.....	126
Figura 10.10	–	Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras de AISA, de referência e nitretadas nas temperaturas indicadas.....	127

Figura 10.11	–	Micrografias MEV das superfícies das amostras de AISA após os testes de polarização potenciodinâmica das amostras de referência; e nitretadas nas temperaturas indicadas.....	131
Figura 11.1	–	Difratograma de raios X da amostra de referência de AISF UNS S44400 obtido na geometria de Bragg Brentano.....	133
Figura 11.2	–	Difratogramas de raios X das amostras de AISF UNS S44400 nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas obtidos na geometria Bragg-Brentano.....	134
Figura 11.3	–	Difratogramas de raios X da amostra SF 400 °C em modo rasante com com o ângulo de incidência da radiação $\theta$ fixado em 2°,4° e 6°.....	135
Figura 11.4	–	Micrografias de MEV das microestruturas superficiais das amostras de AISF de referência (sem tratamento) e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas.....	136
Figura 11.5	–	a) Micrografia MEV da superfície da amostra SF referência e b) mapa EDS da composição química em região contendo precipitados de N, Nb, Ti e Mo formados durante a solidificação da liga.....	137
Figura 11.6	–	Micrografias de MEV das seções transversais após ataque químico com reagentes Murakami evidenciando as camadas modificadas sobre o AISF nitretado. As inserções de imagens das amostras SF 300 °C e SF 350 °C, mostram regiões onde não foi identificada ou houve pouca formação das estruturas em formato de agulha.....	138
Figura 11.7	–	(a) A análise por EDS pontual e (b) nanoindentação realizadas na seção transversal da amostra SF 400 °C.....	139
Figura 11.8	–	Perfis de dureza das amostras de aço AISF de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas, obtidos por nanoindentação segundo o método QCSM.....	140
Figura 11.9	–	Micrografias MEV de elétrons secundários de impressões residuais de indentações produzidas com carga aplicada de 500 mN na superfície de amostras de AISF de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas.....	141
Figura 11.10	–	Perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço AISF de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas, obtidos por nanoindentação segundo o método QCSM.....	142
Figura 11.11	–	Curvas de polarização potenciodinâmicas de amostras de AISF, de referência e nitretadas nas temperaturas indicadas.....	143
Figura 11.12	–	Micrografias MEV das superfícies das amostras de AISF após os testes de polarização potenciodinâmica das amostras de referência; e nitretadas nas temperaturas indicadas.....	145

Figura 11.13 – Micrografias MEV das superfícies das amostras de AISF de referência e nitretadas após os testes de polarização potenciodinâmica em regiões onde foram formados pites e mapa EDS da composição química nessas regiões..... 146

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	– Composição química comercial dos aços inoxidáveis utilizados neste trabalho.....	28
Tabela 6.1	– Comparação entre PREs obtidos pela equação empírica dos aços utilizados neste trabalho.....	65
Tabela 7.1	– Composições químicas dos aços inoxidáveis utilizados neste trabalho obtidas por espectroscopia de fluorescência de raios X.....	66
Tabela 7.2	– Parâmetros de tratamento e nomenclatura das amostras de aço superduplex UNS S32750 utilizadas para a parametrização da atmosfera nitretante e da pressão.....	69
Tabela 7.3	– Parâmetros empregados nos tratamentos PI3 dos diferentes aços. A atmosfera nitretante foi de 60% N <sub>2</sub> 40% H <sub>2</sub> . Em todos os casos, o tempo de tratamento foi de 3h e a pressão de 3Pa.....	70
Tabela 9.1	– Rugosidade média (Ra), espessura da camada modificada e parâmetros tribológicos obtidos em testes de nanorisco das superfícies de AISM nitretadas por PI3, nas temperaturas indicadas. CN e C $\alpha$ ' <sub>N</sub> representam as camadas ricas em nitretos e expandidas por nitrogênio em solução sólida, respectivamente.....	95
Tabela 9.2	– Resultados dos testes de polarização potenciodinâmica inferidos a partir de extrapolações nas curvas mostradas na Fig. 9.14.....	109
Tabela 10.1	– Espessuras da camada modificada nas amostras de AISM nitretadas por PI3, nas temperaturas indicadas. CN e C $\gamma$ <sub>N</sub> representam as camadas ricas em nitretos e expandidas por nitrogênio em solução sólida, respectivamente.....	122
Tabela 10.2	– Resultados dos testes de polarização potenciodinâmica inferidos a partir de extrapolações nas curvas mostradas na Fig. 10.10.....	129
Tabela 11.1	– Espessura da camada modificada das amostras de AISM nitretadas por PI3, nas temperaturas indicadas. CN e C $\alpha$ <sub>N</sub> representam as camadas ricas em nitretos e expandidas por nitrogênio em solução sólida, respectivamente.....	138
Tabela 11.2	– Resultados dos testes de polarização potenciodinâmica inferidos a partir de extrapolações nas curvas mostradas na Fig. 11.10.....	144



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área
A <sub>a</sub>	Área anódica
A <sub>c</sub>	Área catódica
AIA	Aço inoxidável austenítico
AID	Aço inoxidável duplex
AIF	Aço inoxidável ferrítico
AIM	Aço inoxidável martensítico
AISA	Aço inoxidável superaustenítico
AISD	Aço inoxidável superduplex
AISF	Aço inoxidável superferrítico
AISI	American Iron and Steel Institute
AISM	Aço inoxidável supermartensítico
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
C-LabMu	Complexo de Laboratórios Multiusuário
CN	Camada rica em nitretos
CSM	Medição Contínua da Rigidez de Contato
C $\alpha$ <sub>N</sub>	Camada composta predominantemente pela fase $\alpha$ <sub>N</sub>
C $\alpha'$ <sub>N</sub>	Camada composta predominantemente pela fase $\alpha'$ <sub>N</sub>
C $\gamma$ <sub>N</sub>	Camada composta predominantemente pela fase $\gamma$ <sub>N</sub>
d	Tempo de pulso ligado por ciclo
D	Coeficiente de difusividade
DC	“Direct current”
Defis	Departamento de Física
DL	Descarga Luminosa
DLGC	Descarga Luminosa com gaiola catódica
DRX	Difratometria de raios X
E	Módulo de elasticidade
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosão
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva derivado do inglês “Energy dispersive X-ray spectroscopy”
EH	camada externa de Helmholtz
E <sub>i</sub>	Módulo de elasticidade do indentador
E <sub>p</sub>	Potencial de passivação
E <sub>pit</sub>	Potencial de formação de pites estáveis
E <sub>r</sub>	Módulo de elasticidade reduzido
F <sub>A</sub>	Força de atrito
F <sub>N</sub>	Força normal
FRX	Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia
GPMS	Laboratório de Propriedades Mecânicas de Superfície
GSC	Laboratório de supercondutividade
H	Dureza
h	Deslocamento total do indentador
h <sub>c</sub>	Profundidade de contato

$h_e$	Deformação elástica
$h_f$	Deformação plástica
$h_{m\acute{a}x}$	Profundidade total de penetração do indentador
$h_s$	Deflexão da superfície
$I$	Corrente total
$i_{an\acute{o}dica}$	Densidade de corrente superior a $i_{corr}$ na região anódica
$i_{corr}$	Densidade de corrente de corrosão
$i_{cp}$	Densidade de corrente crítica de passivação
ICSD	“Inorganic Crystal Structure Database”
IH	camada interna de Helmholtz
$I_i$	Corrente iônica
$i_p$	Densidade de corrente passiva
$I_{se}$	Corrente de elétrons secundários
L	Largura da trilha de desgaste
Labnano	Laboratório de propriedades nanomecânicas
LIIP	Laboratório de Implantação Iônica e Plasma
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OP	Oliver e Phar
P	Carga aplicada
$\acute{p}$	Potência média
PI3	Plasma Immersion Ion Implantation
$P_{m\acute{a}x}$	Carga máxima aplicada
PRE	Resistência à corrosão por pites equivalente
Q	Energia de ativação
QCSM	Medição Quase Contínua da Rigidez de Contato derivado do inglês “Quasi Continuous Stiffness Measurement”
R	Constante universal dos gases
$R_a$	Rugosidade média
RF	Rádio frequência
$R_q$	Rugosidade média quadrática
S	Rigidez de contato
SRIM	“The Stopping and Range of Ions in Matter”
t	Tempo
T	Temperatura
TCC	Estrutura tetragonal de corpo centrada
TRIM	“Transport of ions in matter”
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UNS	“Unifield Numbering System”
V	Volume removido pelo desgaste
x	Profundidade de nitretação
W	Taxa de desgaste específico

## LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha$	Ferrita
$\alpha'$	Martensita
$\alpha_N$	Ferrita expandida por nitrogênio
$\alpha'_N$	Martensita expandida por nitrogênio
$\beta$	Parâmetro adimensional
$\Gamma$	Fluência iônica
$\gamma$	Austenita
$\gamma'$	Nitreto de ferro do tipo $Fe_4N$ com estrutura cúbica de face centrada
$\gamma_N$	Austenita expandida por nitrogênio
$\gamma_{se}$	Coefficiente de emissão de elétrons secundários
$\epsilon$	Nitreto de ferro do tipo $Fe_{2+x}N$ (com x entre 0 e 1) com estrutura hexagonal
$\epsilon$	Tensão
$\zeta$	Nitreto de ferro do tipo $Fe_2N$ de estrutura cristalina ortorrômbica
$\theta$	Ângulo de difração
$\lambda_i$	Livre caminho médio dos íons
$\mu$	Coefficiente de atrito
$\mu_k$	Coefficiente de atrito dinâmico
$\mu_s$	Coefficiente de atrito estático
$\nu$	Razão de Poisson
$\nu_i$	Razão de Poisson do indentador
$\sigma$	Deformação
$\tau$	Tempo total de tratamento

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	21
1.1	OBJETIVO GERAL.....	24
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
<b>2</b>	<b>AÇOS INOXIDÁVEIS</b> .....	25
2.1	SOLUBILIDADE E DIFUSIVIDADE DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS NAS ESTRUTURAS CRISTALINAS DA AUSTENITA, DA FERRITA E DA MARTENSITA.....	26
2.2	EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS.....	28
<b>3</b>	<b>IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA</b> .....	31
3.1	INTERAÇÕES ÍON-SÓLIDO E AS VARIÁVEIS IMPORTANTES NO PROCESSO PI3.....	32
3.2	FORMAÇÃO DA CAMADA MODIFICADA COMPOSTA POR FASES METAESTÁVEIS RICAS EM NITROGÊNIO E NITRETOS NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PI3 EM AÇOS INOXIDÁVEIS.....	37
<b>4</b>	<b>PROPRIEDADES MECÂNICAS E A NANOINDENTAÇÃO</b> .....	42
4.1	DUREZA.....	42
4.2	MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	43
<b>5</b>	<b>PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS E MICRO/NANOTRIBOLOGIA</b> ....	44
5.1	FORÇA DE ATRITO.....	44
5.2	DESGASTES ADESIVO E ABRASIVO.....	47
5.3	TRIBOLOGIA EM MICROESCALA/NANOESCALA.....	52
<b>6</b>	<b>CORROSÃO ELETROQUÍMICA</b> .....	53
6.1	CINÉTICA DA CORROSÃO EM METAIS PASSIVOS.....	56
6.2	CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS.....	58
6.3	CORROSÃO POR PITES.....	62
<b>7</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	66
7.1	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (FRX) .....	66
7.2	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	67
7.3	NITRETAÇÃO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA.....	67
7.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	71

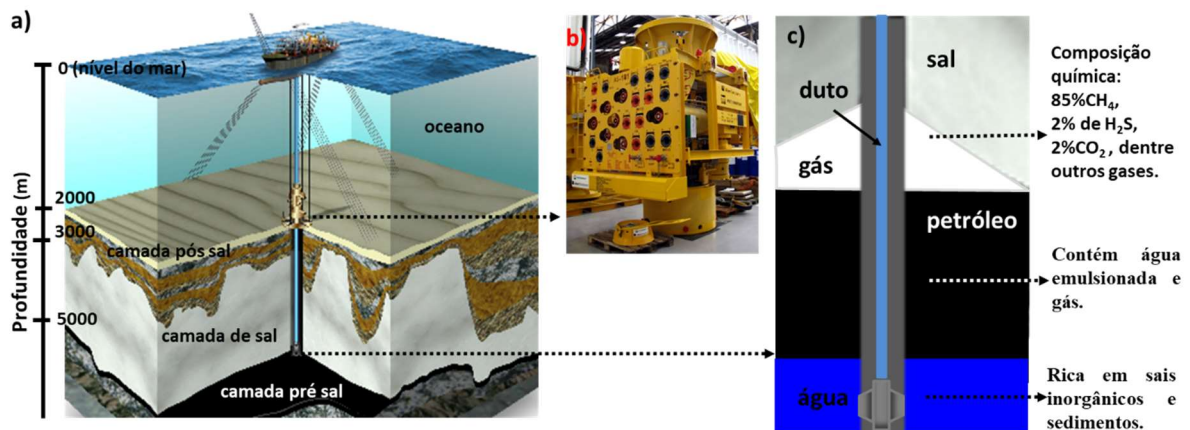
7.5	NANOINDENTAÇÃO.....	72
7.6	ENSAIOS DE NANORISCO E PINO SOBRE DISCO.....	74
7.7	POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	76
7.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	77
<b>8</b>	<b>DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS DO PLASMA: ATMOSFERA NITRETANTE E PRESSÃO.....</b>	<b>78</b>
8.1	ESTUDO DA ATMOSFERA NITRETANTE.....	78
8.2	ESTUDO DA PRESSÃO DE TRATAMENTO.....	84
8.3	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	87
<b>9</b>	<b>ESTUDO DAS PROPRIEDADES TRIBOMECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO UNS S41426 NITRETADO POR PI3 EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....</b>	<b>88</b>
9.1	MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA.....	88
9.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS: DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	96
9.3	TRIBOLOGIA.....	99
9.3.1	Nanorisco.....	99
9.3.2	Pino sobre disco.....	102
9.4	CORROSÃO EM MEIO CONTENDO ÍONS Cl <sup>-</sup> .....	106
9.5	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	113
<b>10</b>	<b>ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE E DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERAUSTENÍTICO UNS S31254 NITRETADO POR PI3 EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....</b>	<b>115</b>
10.1	MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA.....	115
10.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS: DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	122
10.3	CORROSÃO EM MEIO CONTENDO ÍONS Cl <sup>-</sup> .....	126
10.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	131
<b>11</b>	<b>ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE E DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERFERRÍTICO UNS S44400 NITRETADO POR PI3 EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....</b>	<b>133</b>
11.1	MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA.....	133
11.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS: DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	139
11.3	CORROSÃO EM MEIO CONTENDO ÍONS Cl <sup>-</sup> .....	142

11.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	147
<b>12</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>148</b>
12.1	QUANTO ÀS MICROESTRUTURAS E MORFOLOGIAS DAS CAMADAS:	148
12.2	QUANTO AO COMPORTAMENTO TRIBO-MECÂNICO: .....	148
12.3	QUANTO À RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM MEIO CONTENDO ÍONS Cl <sup>-</sup> :.....	149
12.4	QUANTO À APLICABILIDADE: .....	149
<b>13</b>	<b>TRABALHOS EM DESENVOLVIMENTO.....</b>	<b>151</b>
<b>14</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>152</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>153</b>
	<b>APÊNDICE A - ARTIGOS PUBLICADOS RELACIONADOS A PESQUISA DE DOUTORADO.....</b>	<b>167</b>
	<b>APÊNDICE B - ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO RELACIONADOS A OUTRAS PESQUISAS.....</b>	<b>168</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, que representa, a nível mundial, uma das principais fontes primárias de energia (AIE, 2018; MORAIS, 2013). Porém, no Brasil, somente um pequeno percentual das 29 bacias sedimentares é explorado (ANP, 2018a). A razão para isto é que a maior parte das reservas de Petróleo brasileiras são de difícil extração, pois estão localizadas nas camadas Pós e Pré-Sal a até 7000 m de profundidade abaixo do nível do mar (Figura 1(a)) (ANP, 2018b; DE SOUZA, 2016). Atualmente, o petróleo extraído da camada Pré-Sal representa cerca de 54% da produção nacional (ANP, 2018c).

Figura 1 - Desenho esquemático representando o ambiente de extração de petróleo submarino na camada Pré-Sal (a), onde são aplicados os aços inoxidáveis no sistema de válvulas denominado árvore de natal molhada (b) e nos dutos da coluna de extração (c).



Fonte: Adaptado de De Souza, (2016) (a), Morais (2013) (b) e Petrobras (2018) (c).

No Pré-Sal, devido à alta pressão, a vazão de petróleo dos poços é controlada por um sistema de válvulas denominado árvore de natal molhada (Figura 1(b)), que liga os dutos da coluna de extração a superfície (PETROBRAS, 2018). No interior dos poços, o petróleo mais leve se encontra no estado gasoso como gás natural, e o mais pesado no estado líquido como óleo; ambos são geralmente acompanhados por água rica em sais inorgânicos e sedimentos (Figura 1(c)). Além dos sais, o petróleo contém outros agentes corrosivos como ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e gás carbônico (MORAIS, 2013). Outra dificuldade na extração ocorre devido à diferença térmica entre o interior do poço [ 60 °C até ~150 °C, dependendo da espessura da camada de sal) (BELTRAO et al., 2009; DE ALMEIDA et al., 2010; OLIVEIRA; FILHO, 2016; PINHEIRO et al., 2015)] e a água no leito marinho (~ 4°C), e faz com que possa ocorrer a precipitação de parafinas, hidratos e asfalteno. Estes podem formar depósitos nas paredes dos dutos, restringindo ou obstruindo a passagem de petróleo (MORAIS, 2013). Além disso, o

petróleo do Pré-Sal, embora mais leve que o petróleo da camada Pós-Sal, é considerado em sua maioria de categoria médio a pesado e de viscosidade elevada, o que dificulta a extração e o refino e encarece ambos os processos (ANP, 2018c; MORAIS, 2013).

No Pré-Sal, as condições de trabalho extremas nos dutos e na árvore de natal podem eventualmente causar sua falha devido à corrosão, ao desgaste ou uma combinação destes fatores. Assim, faz-se necessário empregar aços inoxidáveis com alto teor de elementos de liga, como Cr, Ni e Mo, para resistir à corrosão e ao desgaste no lugar de aço carbono (utilizado nos poços terrestres de fácil extração), encarecendo e diminuindo a viabilidade do processo (BARBOSA, 2008; BELTRAO et al., 2009; LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Os aços inoxidáveis superaustenítico UNS S31254 e supermartensítico UNS S41426, avaliados neste trabalho, são aplicados essencialmente na extração do petróleo em oleodutos e gasodutos de coleta em águas profundas (BARBOSA, 2008; BELTRAO et al., 2009; LIPPOLD; KOTECKI, 2005). O aço superduplex UNS S32750 é também aplicado em peças da árvore de natal molhada (Figura 1 (b)). O aço superferrítico UNS S44400, também avaliado neste trabalho, é considerado na literatura como uma alternativa viável para aplicação em revestimentos em torres de destilação (BITONDO et al., 2014; SILVA et al., 2008). Como existem variações nas concentrações de Cl<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, na pressão e na temperatura, de acordo com a localização dos poços de extração, os aços inoxidáveis UNS S31254 e UNS S32750 são geralmente aplicados em condições mais severas. O aço inoxidável UNS S41426, com menor quantidade em elementos de liga que os anteriores, é reservado para condições menos severas que apresentem pouco ou nenhum H<sub>2</sub>S (BARBOSA, 2008).

Além dos ajustes microestruturais e de composição dos materiais, frente às condições extremamente severas no processo de extração e refino do petróleo brasileiro, são necessárias ainda pesquisas que se voltem aos revestimentos e inibidores de corrosão, com o objetivo de elevar a vida útil dos materiais empregados e diminuir o custo final da extração. Assim, existe uma grande demanda de técnicas de tratamento para a otimização das propriedades tribomecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis aplicados na indústria do Petróleo. Este trabalho é devotado à técnica de nitretação por Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PI3 – *Plasma Immersion Ion Implantation*). As vantagens da técnica PI3 sobre as técnicas de nitretação termoquímicas convencionais a plasma incluem a produção de camadas modificadas uniformes, a possibilidade de tratamento de geometrias complexas e a formação de uma camada altamente saturada de nitrogênio na superfície, devido a efeitos relacionados à implantação iônica (ANDERS, 2000; BLAWERT; MORDIKE, 1997).



Na literatura, existe pouca informação relacionada ao desempenho tribo-mecânico e de resistência à corrosão de superfícies nitretadas de ligas com diferentes microestruturas aplicadas na exploração e no refino do petróleo. Deve se levar em consideração que as fases produzidas através de métodos termoquímicos de nitretação não dependem somente do tratamento aplicado, mas também da microestrutura e da composição química do material. Além disso, as propriedades finais dependem da natureza e predominância das fases formadas na superfície modificada.

Em geral, nos diferentes tipos de aços inoxidáveis nitretados por PI3 em temperaturas relativamente baixas (até 400 °C), formam-se predominantemente fases expandidas pela presença de nitrogênio em solução sólida ( $\gamma_N$ ,  $\alpha_N$  ou  $\alpha'_N$ , dependendo do tipo de aço) e nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N dependendo dos parâmetros de tratamento, da microestrutura e composição química do material (BHUYAN et al., 2014; BLAWERT et al., 1998, 2000, 2001a, 2002; FIGUEROA et al., 2005; GONTIJO et al., 2010; LARISCH; BRUSKY; SPIES, 1999; MÄNDL et al., 2005; SARAVANAN; RAJA; MUKHERJEE, 2007). A presença das fases  $\gamma_N$ ,  $\alpha_N$  ou  $\alpha'_N$ , isoladamente ou em conjunção com nitretos  $\gamma'$  e  $\epsilon$ , elevam a dureza; aumentam a resistência ao desgaste das superfícies (BHUYAN et al., 2014; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2004; MANOVA et al., 2005, 2006c, 2017), além de prover boa resistência à corrosão por pites em meios contendo íons Cl<sup>-</sup> (CORENGIA et al., 2004; DE SOUZA et al., 2010; DONG et al., 2006; FOSSATI et al., 2006a; OLZON-DIONYSIO et al., 2008; SHEN et al., 2010; ZAGONEL; BASSO; ALVAREZ, 2007).

Neste trabalho, visou-se contribuir para a discussão sobre as alterações produzidas por PI3 na superfície de aços inoxidáveis e sua correlação com as propriedades tribo-mecânicas e de resistência à corrosão. Focou-se então nas ligas de interesse para a extração e refino de petróleo, por se tratarem de condições severas para o emprego das superfícies modificadas de aços inoxidáveis: superaustenítico, superferrítico, supermartensítico e superduplex. Os tratamentos foram realizados em temperaturas entre 300 °C e 400 °C pela variação de frequência aplicada nos pulsos de alta tensão, enquanto a energia fornecida aos íons do plasma foi mantida constante. A evolução das fases cristalinas formadas nas camadas modificadas foi discutida considerando-se os efeitos sinérgicos de implantação iônica e difusão térmica. Por conseguinte, relacionou-se as fases e microestruturas das camadas modificadas ao desempenho tribo-mecânico e de corrosão dos materiais tratados.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Investigar sistematicamente o efeito da variação da temperatura em tratamentos PI3 nas propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência a corrosão de aços inoxidáveis com diferentes microestruturas e composições químicas, projetados para as condições encontradas na exploração de óleo e gás em águas profundas: superaustenítico, superferrítico, supermartensítico e superduplex.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Identificar o efeito da microestrutura e composição química nas fases formadas após os tratamentos PI3 em diferentes temperaturas;
2. Identificar as fases formadas após os tratamentos de nitretação por PI3 através de análise de difração de raios X;
3. Caracterizar as propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) das superfícies modificadas por meio de nanoindentação;
4. Investigar o efeito de corrosão por íons  $\text{Cl}^-$  nas superfícies tratadas dos diferentes aços por meio da técnica de polarização potenciodinâmica;
5. Caracterizar as amostras quanto ao comportamento tribológico de resistência ao risco e desgaste pelas técnicas de nanorisco e pino sobre disco.
6. Comparar o desempenho das superfícies modificadas dos diferentes materiais entre si e com resultados da literatura.

Em razão do aço supermartensítico UNS S41426 ser aplicado em condições severas de desgaste, o item 5 acima foi realizado apenas neste material; que também apresentou maior variação em microestrutura e espessura de camada modificada as diferentes condições de nitretação, tendo como critério a relevância do teste para o entendimento do binômio microestrutura e desempenho em condições de trabalho.

## 2 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são considerados aços de alta liga, pois se baseiam em sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni e contêm um mínimo de 10,5 % em peso de cromo, o que lhes confere o caráter inoxidável. O cromo é o principal responsável pela formação de uma camada estável e passiva de óxidos que protege efetivamente as camadas subjacentes da oxidação e corrosão (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; MCGUIRE, 2008).

A partir da sua resistência à corrosão e o seu grande potencial para aplicações tecnológicas, a composição química dos aços inoxidáveis pode ser alterada de modo a permitir seu uso em diferentes ambientes e situações. Usualmente, os aços são classificados de acordo com a microestrutura que apresentam em temperatura ambiente nas seguintes classes padrão: aços inoxidáveis martensíticos (AIMs); aços inoxidáveis ferríticos (AIFs), aços inoxidáveis austeníticos (AIAs) e aços inoxidáveis duplex (AIDs). Os AIAs e AIDs se baseiam no sistema Fe-Cr-Ni, onde a adição de Níquel possibilita a estabilização da fase cúbica de faces centradas da austenita (Figura 2.1) As ligas de aços inoxidáveis ferríticos se baseiam no sistema Fe-Cr, sendo o Cr um elemento estabilizador de ferrita que possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Em aços martensíticos o carbono desempenha um papel importante na estabilização da martensita que é obtida por meio de tratamento térmico de têmpera. Neste processo, o carbono que está muitas vezes precipitado na liga em forma de carbeto é solubilizado e passa a ocupar interstícios octaédricos da estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) da martensita. Assim, as ligas martensíticas baseiam-se no sistema Fe-Cr-C.

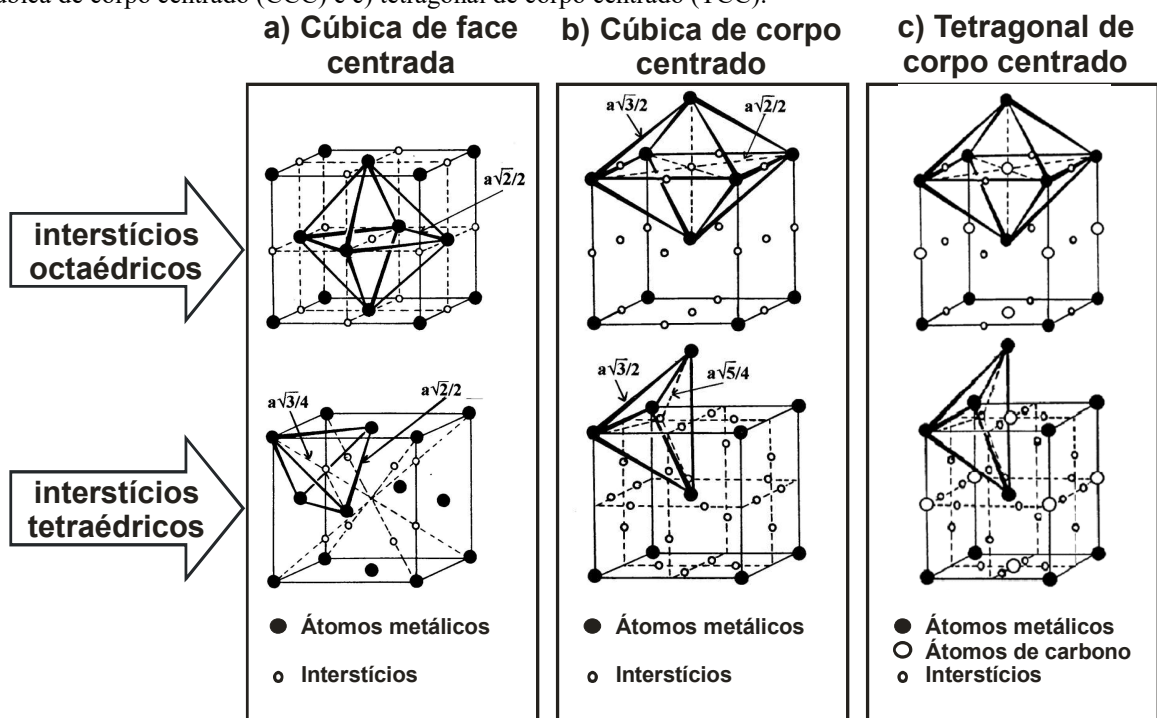
Nas últimas décadas foi possível obter maior controle sobre os teores de carbono e de contaminantes nas ligas de aços inoxidáveis; este fator, juntamente com adições de elementos como Cr, Ni e Mo, permitiram o desenvolvimento de ligas mais resistentes à corrosão que as classes padrão de aços inoxidáveis. Estas são comumente denominadas com o prefixo super em sua nomenclatura e são aplicadas em ambientes agressivos, como na extração de petróleo em oleodutos e gasodutos de coleta em águas profundas (BARBOSA, 2008; LIPPOLD; KOTECKI, 2005; MCGUIRE, 2008). Dentre estas, destacam-se as ligas de aços inoxidáveis superduplex (AISDs), superausteníticos (AISAs), superferríticos (AISFs) e supermartensíticos (AISMs) (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; MCGUIRE, 2008).

Apresenta-se, a seguir, uma descrição das estruturas cristalinas das fases presentes em aços inoxidáveis e a influência dos elementos de liga nas suas propriedades.

## 2.1 SOLUBILIDADE E DIFUSIVIDADE DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS NAS ESTRUTURAS CRISTALINAS DA AUSTENITA, DA FERRITA E DA MARTENSITA

Os aços inoxidáveis apresentam, em temperatura ambiente, as seguintes fases na sua microestrutura: austenita  $\gamma$  (AIA e AISA), ferrita  $\alpha$  (AIF e AISF) e martensita  $\alpha'$  (AIM e AISM) (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Os AID e AISD geralmente contém em sua microestrutura uma proporção de fases de 50% austenita e 50% ferrita (TAVARES et al., 2006). A figura 2.1 apresenta as estruturas cristalinas e a posição relativa aos sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos de ambas as fases. Na austenita, os maiores interstícios são os octaédricos; na ferrita e na martensita, mesmo com interstícios octaédricos menores em dimensão quando comparados aos interstícios tetraédricos, os primeiros são energeticamente mais favoráveis a introdução de átomos intersticiais. Isto ocorre porque, nos interstícios octaédricos, é necessário o deslocamento de dois átomos vizinhos de ferro para a introdução de átomos intersticiais, enquanto que, nos interstícios tetraédricos, é necessário o movimento de quatro átomos.

Figura 2.1- Interstícios octaédricos e tetraédricos das estruturas cristalinas a) cúbica de face centrada (CFC), b) cúbica de corpo centrado (CCC) e c) tetragonal de corpo centrado (TCC).



Fonte: Adaptado de Padilha e Guedes (1994) (a e b) e Honeycombe (1981) (c).

Os interstícios octaédricos da austenita de estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada - figura 2.1a) são maiores que os encontrados na ferrita de estrutura CCC (cúbica de corpo centrado - figura 2.1b) e na martensita de estrutura TCC (tetragonal de corpo centrado -

figura 2.1c) (ALVES JR, 2001; ASM, 2005; BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; PADILHA; GUEDES, 1994). Assim, o volume intersticial na austenita é maior que o das estruturas da ferrita e martensita. Portanto, a austenita possui solubilidade intersticial de elementos como o carbono e o nitrogênio, até ~24 vezes maior que a martensita e a ferrita. Por exemplo, as solubilidades de nitrogênio na ferrita e na austenita a 590 °C são de 0,10 % e 2,35 % em peso, respectivamente (ALVES JR, 2001; HONEYCOMBE, 1981; PADILHA, 2000). A solubilidade em nitrogênio na estrutura cristalina de aços martensíticos, em temperaturas entre 1000 °C a 1100 °C varia na faixa entre ~0,13% e ~ 0,55% em peso, o que é muito menor que a solubilidade da austenita em temperaturas menores (GARZÓN; TSCHIPTSCHIN, 2004; VALASAMUDRAM; ANBURAJ, 2018). E ainda como a estrutura cristalina da martensita é bastante similar à da ferrita, espera-se que a solubilidade de elementos nestas estruturas numa mesma temperatura seja próxima. No entanto, até onde se pode verificar, não foi possível encontrar na literatura comparações de solubilidade entre essas estruturas.

A estrutura cristalina da austenita tem maior fator de empacotamento que as estruturas cristalinas da ferrita e da martensita. Assim, a difusão de elementos intersticiais ocorre mais facilmente na ferrita e na martensita que na austenita. Assim, considerando um comportamento descrito pela equação de Arrhenius, a difusividade  $D$  pode ser calculada por (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2007; MEHRER, 2007):

$$D = D_0 \exp(-Q/k_B T), \quad (2.1)$$

onde  $D_0$  é um fator pré exponencial da difusão,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. A energia de ativação  $Q$  para a difusão é menor e a difusividade  $D$  é maior na ferrita e na martensita quando comparadas à austenita. Na ferrita, a energia de ativação para difusão de nitrogênio é  $Q_f \sim 0,79$  eV/átomo, enquanto na austenita, sob as mesmas condições de temperatura, a energia de ativação é de  $Q_a \sim 1,74$  eV/átomo (MANOVA et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2018).

Aços inoxidáveis austeníticos podem ainda conter martensita com estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP), que é conhecida como martensita  $\epsilon$  (ASM, 2005). No entanto, esta fase forma-se somente em aços sujeitos a pressões acima de 13 GPa ou em aços inoxidáveis austeníticos sob deformação mecânica (MEYERS; CHAWLA, 2009). Como este não é o enfoque deste trabalho, e esta fase não constitui os materiais estudados, este assunto não será explorado.

## 2.2 EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis de diferentes classes utilizados neste trabalho são ligas Fe-Cr-Ni-Mo com adição de C, Mn, P, S, Si, N, Cu, Ti, Nb e V. A tabela 2.1 apresenta a composição química comercial destes aços. Em relação aos aços inoxidáveis das classes padrão austenítica, ferrítica e martensítica, há elevação nos teores de Cr, Ni e Mo, adição de N e redução dos teores de carbono nesses aços. Como resultado, eleva-se a resistência à corrosão em comparação com as classes padrão.

Tabela 2.1 – Composição química comercial dos aços inoxidáveis utilizados neste trabalho.

Tipo de Aço	Composição química (% em peso)												
	*C	*Mn	*P	*S	*Si	Cr	Ni	Mo	*N	*Cu	Ti	Nb	V
<sup>1</sup> AISA S31254	0,02	0,5	0,02	0,01	0,4	20	18	6,3	0,21	0,8			
<sup>1</sup> AISF S44400	0,02	0,11	0,04	0,01	0,4	19,5	0,2	2,5	0,03		0,14	0,17	
<sup>1</sup> AISM S41426	0,01	0,5	0,02	0,01	0,5	13	5	3	0,01		0,15		0,04
<sup>2</sup> AISD S32750	0,03	1,2	0,03	0,02	0,8	25	7	4	0,32	0,5			

Fonte: <sup>1</sup>Villares Metals, <sup>2</sup> Lippold e Kotecki (2005).

Nota: Os elementos acima estão em balanço com Fe. \*Os valores representam o teor máximo na liga. Os elementos em vermelho são austenitizantes, enquanto os elementos em azul são ferritizantes.

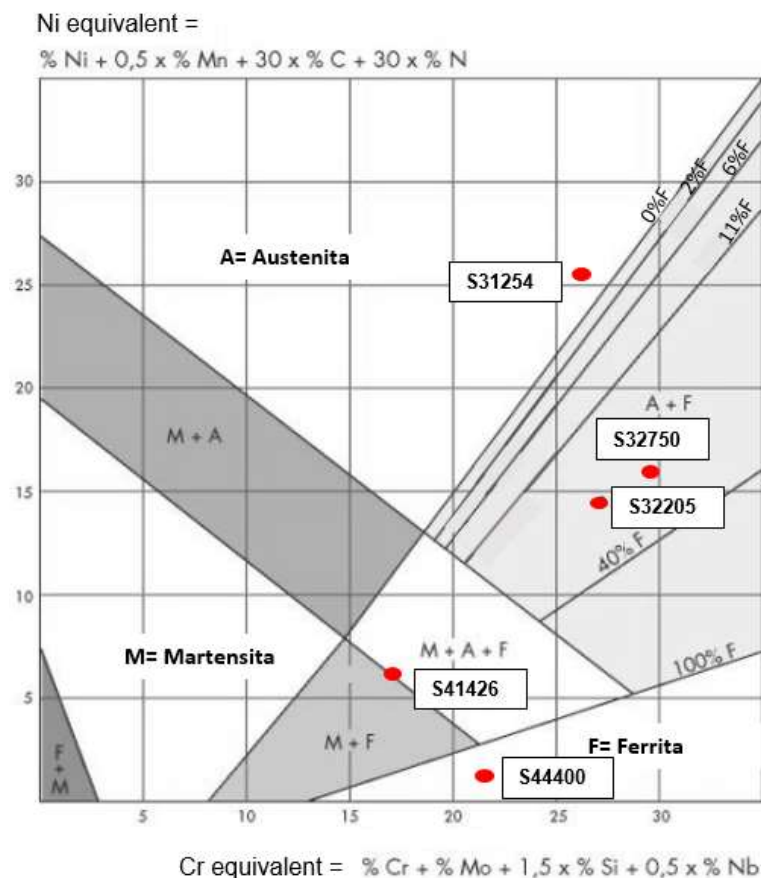
A composição química também afeta, direta ou indiretamente, as propriedades tribo-mecânicas dos aços inoxidáveis (ASM, 2005; LIPPOLD; KOTECKI, 2005):

- O Ni geralmente aumenta a ductilidade e a tenacidade;
- O C e o N em solução sólida aumentam sua resistência mecânica;
- Os elementos Cr, Mo, Ti, V e Nb são formadores de carbeto/nitretos e aumentam a solubilidade de N e C;
- O Mn é adicionado principalmente para melhorar a ductilidade a quente durante solidificação;
- O P e o S atuam principalmente na melhora da usinabilidade dos materiais.

Na Tabela 2.1, os elementos destacados em vermelho promovem a formação de austenita, ou seja, são austenitizantes enquanto elementos em azul são ferritizantes e atuam na formação da ferrita. A presença de Cr, que é ferritizante, é necessária em todos os aços para

promover a formação da camada passiva de óxidos de caráter inoxidável. O AISF de microestrutura ferrítica contém menor quantidade de elementos austenitizantes. No AISM, os teores de elementos austenitizantes são mais elevados que os do AISF podendo conter teores de até 30% de austenita retida em sua microestrutura (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). No AISD, os teores de elementos austenitizantes são intermediários, o que permite que estes aços possuam aproximadamente 50% da fase ferrita e 50% da fase austenita (TAVARES et al., 2006) com melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (HSIEH; LIOU; PAN, 2001; PARDAL et al., 2009; TAVARES et al., 2006). O AISA, para estabilização da austenita em sua microestrutura, contém teores mais elevados de elementos austenitizantes. O diagrama de Schaeffler – Delong (Figura 2.2), desenvolvido inicialmente para avaliar a soldabilidade de aços inoxidáveis, pode ser usado para estimar a microestrutura a partir da composição química dessas ligas (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; SIEURIN, 2006).

Figura 2.2 – Diagrama Schaeffler – Delong para a classificação de aços inoxidáveis a partir da presença de elementos austenitizantes (Ni equivalente) e ferritizantes (Cr equivalente) na microestrutura. Os materiais avaliados neste estudo (Tabela 2.1) são identificados no diagrama.



Fonte: Adaptado de Lippold e Kotecki (2005) e Sieurin (2006).

Os elementos de liga que estabilizam a ferrita são chamados de “Cr equivalentes” e os elementos que estabilizam a austenita são chamados “Ni equivalentes” (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Observa-se no diagrama que os aços escolhidos para este estudo se distribuem em uma ampla faixa de composições Ni-Cr. Portanto, espera-se respostas variadas quanto às suas resistências mecânicas e à corrosão.

A estimativa de fases fornecida pelo diagrama pode não ser precisa, tendo em vista que ele não considera os tratamentos térmicos de envelhecimento realizados no material. Além das fases apresentadas no diagrama, pode ocorrer a formação de outras fases intermetálicas, nitretos e carbeto, dependendo dos teores de elementos de liga e do histórico térmico do material (ASM, 2005; LIPPOLD; KOTECKI, 2005; MCGUIRE, 2008).

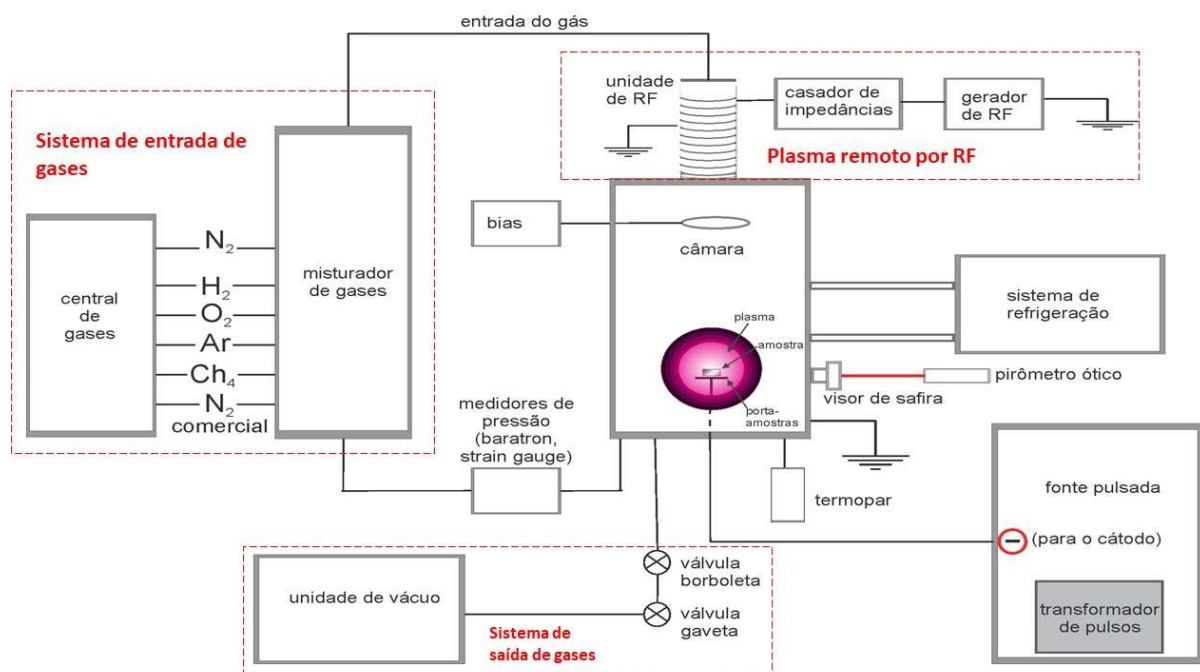


### 3 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA

Os primeiros tratamentos pela técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PI3) foram realizados em 1981, com íons metálicos em semicondutores por Richard Adler. Na época, Adler observou efeitos de elétrons secundários e de formação e condicionamento de arcos (ANDERS, 2000). Posteriormente, a técnica PI3 passou a ser aplicada também em metais, em processos de nitretação e cementação. Neste caso, a alta tensão aplicada com polarização negativa na superfície de um substrato (alvo) possibilita a implantação efetiva de íons na sua superfície (ANDERS, 2000).

A configuração do sistema de PI3 empregado neste estudo é apresentada na Figura 3.1. O PI3 consiste basicamente de uma câmara de vácuo, um sistema de entrada e saída de gases, uma fonte pulsada de alta tensão para implantação e um sistema para geração do plasma remoto.

Figura 3.1 – Configuração do sistema PI3 da UEPG.



Fonte: A autora.

O plasma remoto tem como objetivo elevar a ionização do gás na câmara. No sistema da UEPG, utiliza-se um sistema de plasma remoto gerado por rádio frequência (RF). Após passarem pelo Plasma remoto por RF, os íons são então atraídos para o interior da câmara por uma diferença de potencial elétrico flutuante (bias) e acelerados por uma série de pulsos negativos breves ( $\mu\text{s}$ ) de alta tensão (kV) aplicados diretamente na peça. A alta voltagem aplicada acelera elétrons para longe da peça de trabalho, enquanto acelera os íons positivos da

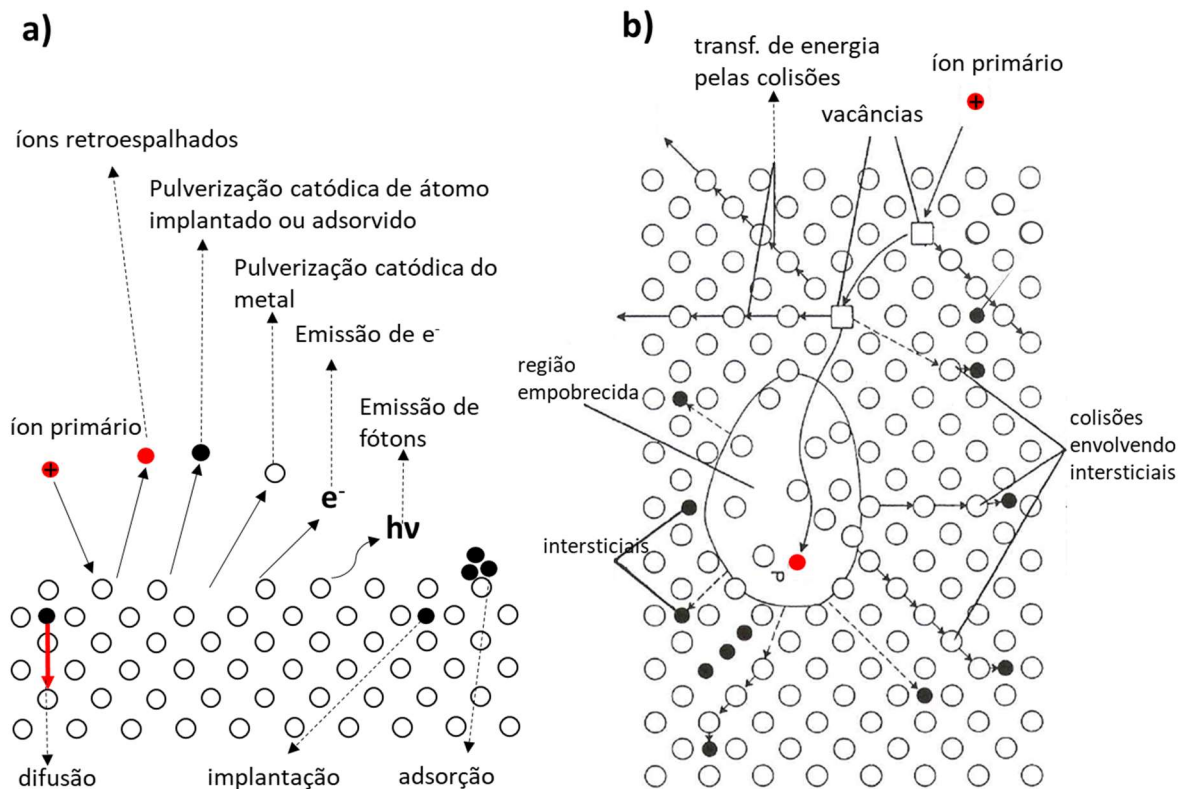
fonte de plasma para a peça de trabalho. Ocorre, assim, a criação de uma bainha de plasma em torno da peça e os íons podem ser implantados (ANDERS, 2000).

A faixa de polarização da peça de trabalho em um sistema PI3 varia entre 1 kV e 100 kV, onde tensões típicas para tratamento de metais estão na faixa entre 5 kV a 15kV (WOOD et al., 2000). A utilização de polarização pulsada ajuda a evitar a formação de arco voltaico sobre o peça tratada (THOMAE, 1998), e, permite que a região junto ao cátodo seja repopulada com íons durante o tempo em que o pulso está desligado. A configuração de pulsos proporciona também maior controle da temperatura e da dose implantada pelas variáveis largura e frequência de pulsos (ANDERS, 2000).

### 3.1 INTERAÇÕES ÍON-SÓLIDO E AS VARIÁVEIS IMPORTANTES NO PROCESSO PI3

No processo PI3, quando o pulso de alta tensão com polarização negativa é ligado, os íons de nitrogênio que atravessam a bainha interagem com o material a ser tratado, podendo ser refletidos ou implantados, neste caso desacelerando até atingirem velocidades térmicas dentro do alvo (Figura 3.2 (a)). Os íons incidentes podem ainda causar a decaagem de nitrogênio adsorvido ou de átomos do material tratado (pulverização catódica ou “*sputtering*”), emissão de elétrons secundários e fótons. Além disso, ao se aproximar do material e penetrá-lo, os íons interagem com os elétrons e núcleos dos átomos do material, gerando um processo de frenagem e colisão em cascata, que pode remover os átomos de suas posições originais, gerando defeitos como vacâncias (Figura 3.2 (b)) (MACHAKA, 2015), Os íons implantados ocupam, além das regiões intersticiais mencionadas na seção 2.1, regiões de defeitos como vacâncias e contornos de grão. Assim, a difusão do nitrogênio na camada modificada é também função da densidade de defeitos gerados por implantação (NASTASI; MÖLLER; ENSINGER, 2000). Por essa razão, a produção de defeitos tem considerável importância no processo de formação das camadas modificadas. Após decorrido o tempo de pulso ligado, a tensão não cai abruptamente, como resposta às características indutivas-capacitivas do sistema. Nesse período de queda de tensão, íons com menor energia podem ser implantados, causar pulverização catódica ou serem adsorvidos dependendo de sua energia (NASTASI; MÖLLER; ENSINGER, 2000).

Figura 3.2 – Interação íon/sólido metálico no processo PI3 e seus efeitos a) nas camadas atômicas superficiais e subsuperficiais e b) no volume do material.



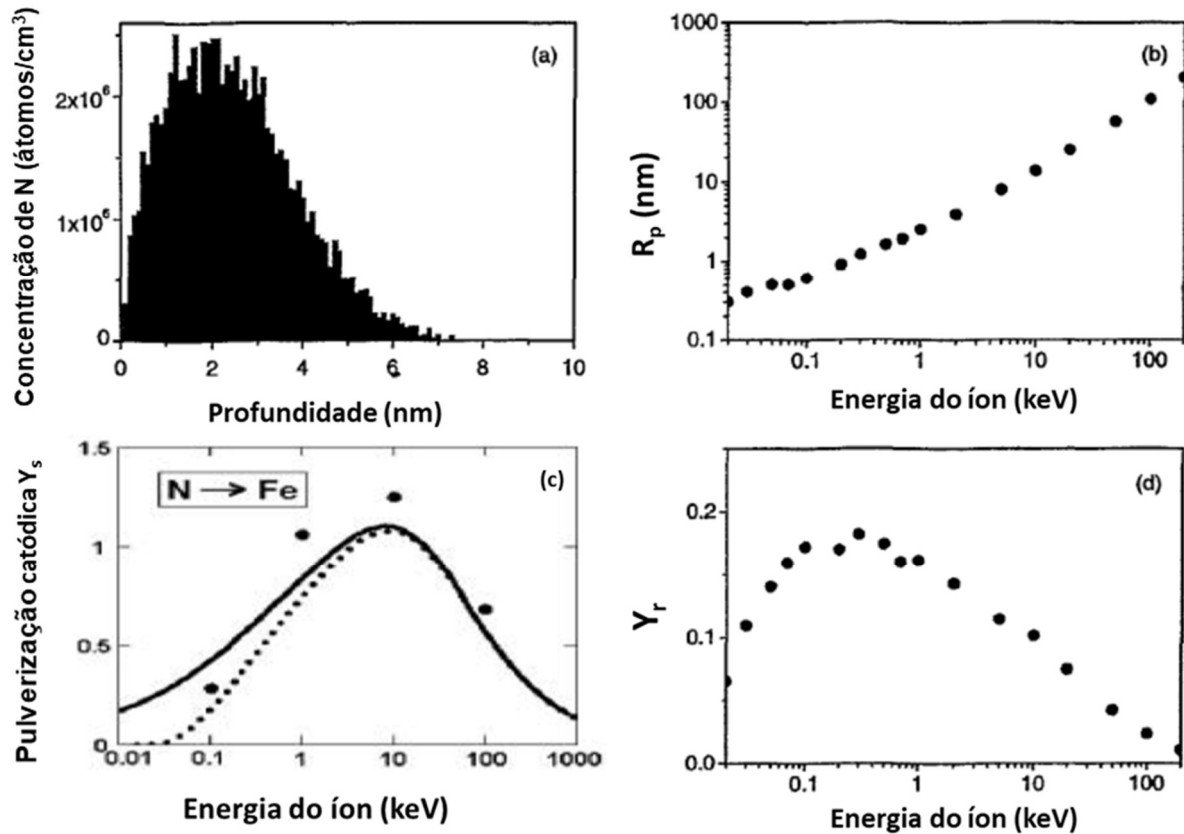
Fonte: (a) a autora e (b) Adaptado de Machaka (2015).

A profundidade de penetração do íon incidente, a formação de defeitos e a pulverização catódica (ou decapagem da superfície) no material tratado são dependentes da energia de implantação que é, portanto, uma das variáveis mais importantes no processo. De acordo com o modelo de Lieberman (1989), válido para plasmas em pressões menores que 1 Pa, numa bainha não colisional e planar, a energia de implantação depende da tensão aplicada e da posição relativa do íon na bainha (LIEBERMAN, 1989; WOOD et al., 2000). Assumindo o aspecto colisional da bainha, deve-se considerar a influência do livre caminho médio do íon em sua energia de implantação (VAHEDI et al., 1991; WOOD et al., 2000). O livre caminho médio  $\lambda_i$ , bem como a espessura da bainha, depende da pressão e do grau de ionização do gás. Quanto maior a pressão e a densidade de íons, menor será  $\lambda_i$  e maior a energia transferida em colisões entre as partículas presentes antes dos íons serem implantados, diminuindo conseqüentemente a energia de implantação do íon. Ao penetrar no material, as interações elásticas e inelásticas que o íon faz com o núcleo e os elétrons do material resulta, respectivamente, no espalhamento da trajetória individual das partículas e alterações de energia. Assim, gera-se um perfil de concentração de nitrogênio no material implantado (MÖLLER; MUKHERJEE, 2002).

Alguns softwares modelam a interação íon sólido através do método de simulação de Monte Carlo. Dentre estes, destaca-se o SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter), também denominado de TRIM (Transport of ions in matter) em outras versões. A figura 3.3 (a) apresenta o perfil de concentração estimado pelo software SRIM para implantação perpendicular de íons de nitrogênio com energia cinética de 1 keV em substrato de ferro com densidade de  $7,98 \text{ g/cm}^3$ . Vemos que a maior parte dos íons implantados atinge camadas subsuperficiais, onde o alcance médio projetado  $R_p$  da distribuição de concentração de nitrogênio apresenta um máximo em  $R_p = 2,4 \text{ nm}$  e decai gradativamente até  $\sim 7,5 \text{ nm}$  (PARASCANDOLA, 2000). Em torno de 10 keV, região de interesse neste trabalho,  $R_p$  apresenta uma dependência quase linear com a energia do íon incidente na Figura 3.3(b). A pulverização catódica e a quantidade de átomos retroespalhados são apresentados em termo do número médio de partículas por íon incidente nas Figuras 3.3 (c) e (d), respectivamente. Observa-se boa correspondência entre o modelo de pulverização catódica de Sigmund desenvolvida para alvos de materiais policristalinos e a adaptação de Bohdansky para o caso de sólidos monoatômicos em incidência normal e a simulação pelo TRIM na faixa entre 1keV e 100keV (BOHDANSKY, 1884; MÖLLER; MUKHERJEE, 2002; SIGMUND, 1969). Resultados similares a estes também foram obtidos por Parascandola (PARASCANDOLA, 2000). Enquanto o efeito da pulverização catódica apresenta um máximo em  $\sim 10 \text{ keV}$ , energias acima deste valor são favoráveis para se diminuir o retroespalhamento (MÖLLER; MUKHERJEE, 2002; PARASCANDOLA, 2000). Pode-se notar também que, em 10 keV, o efeito da pulverização catódica ocorre em maior escala em relação ao retroespalhamento. A formação de defeitos como vacâncias também se eleva com a energia do íon incidente, e a distribuição de vacâncias tem um comportamento similar àquele da distribuição de concentração de nitrogênio pela profundidade (SANGHERA; SULLIVAN, 1999; YANAGIDA et al., 2017).

Durante o processo de implantação, o processo de pulverização catódica produz recessão da superfície, retirando alguns íons já implantados. Assim, a dose retida é um parâmetro mais relevante para a caracterização da implantação do que a dose total absorvida (quantidade de íons absorvidos por unidade de volume em  $\text{cm}^3$ ). Então, a pulverização catódica define o limite da concentração máxima de átomos que podem ser implantados e permanecerem retidos num substrato (MÖLLER; MUKHERJEE, 2002; WOOD et al., 2000). A dose retida, além da energia do íon, depende também do ângulo  $\theta$  com a normal a superfície do material a ser implantado. Com o aumento de  $\theta$ , observa-se uma diminuição da dose retida pois menor é a energia do íon dirigida perpendicularmente à superfície (WOOD et al., 2000).

Figura 3.3 – Resultados obtidos pelo software SRIM de (a) perfil de concentração de nitrogênio em ferro para energia de íon inicial de 1 keV; (b) alcance médio projetado da concentração de nitrogênio pela energia –  $R_p$  (PARASCANDOLA, 2000); (c) pulverização catódica produzida por íon incidente de acordo com a fórmula de Sigmund (linha escura) (MÖLLER; MUKHERJEE, 2002; SIGMUND, 1969), modificado pela correção do limiar de acordo com Bohdansky (linha pontilhada) (BOHDANSKY, 1884; MÖLLER; MUKHERJEE, 2002), e do software TRIM (pontos) -  $Y_s$  e (d) número médio de íons de nitrogênio retroespalhados por partícula incidente (coeficiente de retroespalhamento) versus energia iônica inicial obtida por SRIM -  $Y_r$  (PARASCANDOLA, 2000).



Fonte: Adaptado de Parascandola (2000) (a, b e d) e Möller e Mukherjee (2002) (c).

Nota: o resultado apresentado nos gráficos a, b e d são uma média calculada para 5000 íons incidentes para cada energia.

No processo PI3, quando os íons de alta energia atingem a superfície do cátodo, outro evento possível é a ejeção de um elétron originalmente ligado a um átomo da superfície, também chamada de emissão de elétrons secundários. Estes são acelerados para longe do cátodo e o número de elétrons ejetados por partícula incidente é chamado de coeficiente de emissão de elétrons secundários ( $\gamma_{se}$ ). Este coeficiente pode ser determinado para alguns materiais, devido à sua correlação com a tensão aplicada. No caso de aços, para a tensão aplicada de 10 kV, tem-se  $\gamma_{se} \sim 3,5$  (SHAMIM et al., 1991). Devido à emissão de elétrons secundários, a detecção da dose implantada não é trivial, uma vez que uma simples medição da corrente será influenciada pela emissão de elétrons secundários. A corrente total  $I$  será aproximadamente (SHAMIM et al., 1991; WOOD et al., 2000):

$$I = I_i + I_{se} = (1 + \gamma_{se})I_i. \quad (3.1)$$

Esta equação apresenta contribuições predominantes de ambas as correntes, iônica  $I_i$  e de elétrons secundários  $I_{se}$ . Os efeitos decorrentes da expansão da bainha, que influenciam em menor grau a corrente total, são aqui assumidos como insignificantes (SHAMIM et al., 1991; WOOD et al., 2000).

Na determinação da dose implantada, uma variável importante a ser estimada é a fluência iônica  $\Gamma$ , ou quantidade de íons que fluem por unidade de área da superfície em  $\text{cm}^2$  (GOEBEL et al., 2000). Além de ser dependente da corrente de íons,  $\Gamma$  depende também do tempo total de implantação, que pode ser estimado pelo produto entre o tempo de pulso ligado por ciclo  $d$  e o tempo total de tratamento  $\tau$ . Assim (GOEBEL et al., 2000; OLIVEIRA et al., 2018),

$$\Gamma = j \frac{\tau d}{\bar{Z}e(1+\gamma_{SE})}, \quad (3.2)$$

onde  $j$  é a densidade de corrente total durante a nitretação, e a carga elementar e  $\bar{Z}$  é o estado médio de carga de íons. O tempo de pulso ligado por ciclo  $d$  é o produto entre a largura de pulsos e a frequência. Para plasmas de nitrogênio ou nitrogênio + hidrogênio, as espécies dominantes no plasma são  $\text{N}_2^+$  e  $\text{N}^+$ , logo  $\bar{Z} \cong 1$  (OLIVEIRA et al., 2018; PRIEST; BALDWIN; FEWELL, 2001; RICARD, 1997).

No sistema PI3 da UEPG, o aquecimento da amostra, que proporciona a difusão, é provido somente pela transferência de energia dos íons do plasma devido ao bombardeamento iônico. Assim, a temperatura do cátodo/amostra é controlada pela potência média  $\bar{P}$  fornecida pela fonte pulsada, isto é, pela tensão aplicada  $V$ , pela corrente de pico  $I_p$ , duração  $L$  e taxa de repetição dos pulsos  $f$  (GOEBEL et al., 2000; THOMAE, 1998):

$$\bar{P} = VI_p fL. \quad (3.3)$$

Na próxima seção, o papel da temperatura para a difusão aliado ao tempo e o processo de formação das camadas modificadas será explicado mais detalhadamente.

### 3.2 FORMAÇÃO DA CAMADA MODIFICADA COMPOSTA POR FASES METAESTÁVEIS RICAS EM NITROGÊNIO E NITRETOS NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PI3 EM AÇOS INOXIDÁVEIS

Após os íons serem implantados no processo PI3, em profundidades que dependem de sua energia cinética (seção 3.1), e se recombinarem eletricamente, os átomos de nitrogênio difundem então para regiões mais internas do substrato por ativação térmica. A elevação da temperatura na faixa entre 300 °C e 400 °C para aços inoxidáveis é resultado da dissipação parcial da energia de implantação em energia térmica, como discutido por (OLIVEIRA, 2016). Esse processo de implantação e difusão resulta na formação de camadas modificadas ricas em nitrogênio no material. O processo de difusão depende, além de propriedades relacionadas ao material, a temperatura e ao tempo. Partindo das leis de Fick da difusão (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2007; MEHRER, 2007), encontra-se a relação

$$x \propto \sqrt{D \cdot t}, \quad (3.4)$$

onde  $x$  é a espessura da camada modificada,  $D$  a difusividade expressa pela equação (2.1), dependente da temperatura e  $t$  é o tempo de tratamento. Assim, ocorre o estabelecimento da camada modificada rica em nitrogênio por PI3.

Após a inserção de nitrogênio em solução sólida acima do limite de solubilidade das estruturas cristalinas em equilíbrio termodinâmico (discutido na seção 2), nesses materiais forma-se então fases metaestáveis livres de precipitados. Na microestrutura austenítica dos AIA, onde ocorre uma supersaturação intersticial de nitrogênio em solução sólida com a concentração atômica entre 17 e 40 % em regiões próximas a superfície, a fase metaestável resultante é conhecida como austenita expandida por nitrogênio em solução sólida ( $\gamma_N$ , também denominada fase S) (DONG, 2010; MANOVA et al., 2014a, 2017). Em analogia à fase  $\gamma_N$ , as fases metaestáveis formadas a partir da introdução de nitrogênio em solução sólida nas microestruturas ferríticas e martensíticas denominam-se ferrita expandida por nitrogênio em solução sólida ( $\alpha_N$ ) (GONTIJO et al., 2010) e martensita expandida por nitrogênio em solução sólida ( $\alpha'_N$ ), respectivamente (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2004). Na literatura, encontram-se valores entre 14-28% para a concentração atômica de nitrogênio de  $\alpha'_N$  em regiões próximas a superfície de AIMS nitretados (MÄNDL et al., 2005; MANOVA et al., 2005, 2006a). Os dados disponíveis relativos à fase  $\alpha_N$  são bem mais escassos. Blawert et. al. encontraram a concentração atômica de ~4% numa condição em que ocorre somente a formação de  $\alpha_N$  em tratamentos PI3 a 30 kV durante 3 h a 400 °C em um aço ferrítico com 3,6% de Cr em peso

(BLAWERT et al., 2002). A baixa concentração de nitrogênio na  $\alpha_N$  pode ser consequência da distribuição do nitrogênio, na microestrutura ferrítica, principalmente ao longo de defeitos e contornos de grãos (MANOVA et al., 2017; STEIN et al., 2013). Assim, as concentrações de nitrogênio atribuídas na literatura a  $\alpha_N$  e  $\alpha'_N$ , são significativamente menores que a concentração máxima atribuída a  $\gamma_N$ , o que é compatível com as características de solubilidade em equilíbrio termodinâmico das estruturas a partir das quais são formadas  $\alpha$ ,  $\alpha'$  e  $\gamma$  (seção 2.1).

A identificação das fases  $\gamma_N$ ,  $\alpha'_N$  e  $\alpha_N$  é realizada principalmente por meio de análises de difratometria de raios X (DRX), nas quais estas fases são caracterizadas pela presença de picos largos deslocados para distâncias interplanares maiores em relação a posição dos picos das fases a partir das quais são formadas. Nas três fases  $\gamma_N$ ,  $\alpha'_N$  e  $\alpha_N$ , o alargamento dos picos é causado por deformações anisotrópicas induzidas nas redes cristalinas pela presença de nitrogênio em solução sólida e à sobreposição de picos correspondes às diversas concentrações não estequiométricas Fe-N (DONG, 2010; GONTIJO et al., 2010; MANOVA et al., 2006a). A partir de análises DRX entre  $\gamma_N$ ,  $\alpha'_N$  e  $\alpha_N$ , pode determinar-se análises comparativas mais precisas por meio das deformações apresentadas pelas estruturas cristalinas nos diferentes planos cristalográficos. Em  $\gamma_N$  a expansão do parâmetro de rede atinge 11% na condição em que a concentração atômica de nitrogênio é de 38% (MANOVA et al., 2014b), enquanto que em  $\alpha'_N$  observa-se uma variação menor de até 4-5 % dependendo da composição química do material (MÄNDL et al., 2005; MANOVA et al., 2006a) e em  $\alpha_N$  a expansão observada é menor que 3,5% (BHUYAN et al., 2014). Assim, a deformação e os deslocamentos nos picos de DRX são significativamente maiores na estrutura  $\gamma_N$  em relação às estruturas  $\alpha_N$  e  $\alpha'_N$ .

Para explicar a formação da fase  $\gamma_N$  a partir da fase  $\gamma$  contemplando a deformação anisotrópica observada em AIA nitretados; foram avaliados, vários modelos com deformação tetragonal, triclínica, monoclínica, ortorrômbica (FEWELL; PRIEST, 2008; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2000; MANOVA et al., 2017). No entanto, nenhum dos modelos avaliados apresentou total correspondência com as análises experimentais. Sabe-se também a anisotropia produzida nas deformações de distâncias interplanares se deve a anisotropia elástica, presente em todos os metais cfc, superfície também à restrição da dilatação livre da camada modificada pelo material de substrato subjacente (MANOVA et al., 2017).

Uma teoria complementar para a formação de fases metaestáveis em aços inoxidáveis foi proposta por Parascandola e desenvolvida para a fase  $\gamma_N$  em AIA, a qual prevê que a fase  $\gamma_N$  se forma devido à maior afinidade que o nitrogênio tem com o cromo em relação ao ferro (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000). Isto resulta num mecanismo conhecido como aprisionamento de nitrogênio pelo cromo. Uma vez que todos os locais de



armadilha de Cr estejam ocupados, qualquer N adicional difunde rapidamente através da camada de fase  $\gamma_N$ . Assim, a energia de ativação para a difusão na camada composta por fase  $\gamma_N$  é muito menor que aquela reportada para a fase austenita  $\gamma$  (seção 2.1) e portanto, a difusividade de nitrogênio (disposta nas equações 2.1 e 3.4) também é maior em para a fase  $\gamma_N$  do que a reportada para a fase  $\gamma$  (DONG, 2010).

Análises *in situ* em câmaras PI3 realizadas em AIA permitiram observar que há uma elevação no coeficiente de difusão após a introdução de nitrogênio, o que causa uma transição dinâmica de “austenita expandida” de baixa expansão para alta expansão (MANOVA et al., 2014a, 2017). Utilizando espectroscopia Mössbauer, foi observado que a fase  $\gamma_N$  é ferromagnética até a concentração de 17,5% (atômica) e, acima desta concentração, passa a ser paramagnética (BLAWERT et al., 2001b). Assim, pode se afirmar que a fase  $\gamma_N$ , em aços austeníticos, se apresenta como duas fases com características distintas. Em adição, sabe-se também, por meio de análises de microscopia eletrônica de transmissão, que a fase  $\gamma_N$  pode ser caracterizada como uma estrutura cúbica com alta densidade de discordâncias e falhas de empilhamento, onde o nitrogênio ocupa preferencialmente os sítios octaédricos e, que tem tendência para ordenamento do tipo  $Fe_4N$  (cfc) (BLAWERT et al., 1999; FERNANDES; CASTELETTI; GALLEGRO, 2013; STRÓZ; PSODA, 2010). No entanto, até onde se pode investigar, nenhum modelo é ainda totalmente capaz de prever corretamente a estrutura da fase  $\gamma_N$  e explicar de maneira precisa a anisotropia observada (FEWELL; PRIEST, 2008; MANOVA et al., 2017).

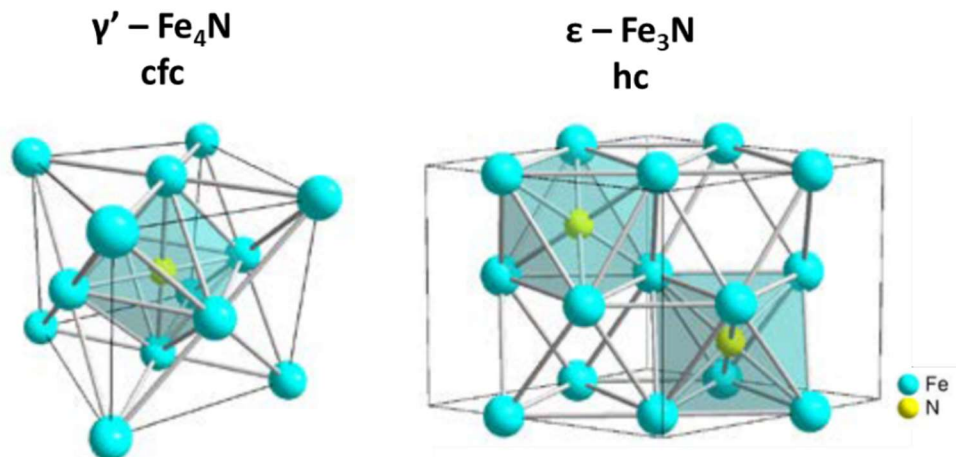
Em AIM e AIF, o conhecimento sobre  $\alpha'_N$  é bem menos avançado. Até o presente momento, não há dados de análises de DRX *in situ* nesses materiais. Análises DRX *ex situ* em AIMS nitretados por PI3 têm demonstrado que aços martensíticos nitretados apresentam comportamento semelhante aos austeníticos, porém mantendo a estrutura cristalina base de martensita (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2004; MANOVA et al., 2005, 2006a).

Dentre as fases  $\gamma_N$ ,  $\alpha'_N$  e  $\alpha_N$ , o comportamento de formação e evolução da fase  $\alpha_N$  é o menos conhecido, para o qual ainda não existe um consenso sobre sua natureza. Em AIF nitretados por tratamentos assistidos a plasma, em alguns casos não se identifica a fase ferrita expandida por nitrogênio em solução sólida ( $\alpha_N$ ); além disso, ocorre precipitação de nitretos mesmo em temperaturas baixas, da ordem de 300 °C (BLAWERT et al., 2002; LARISCH; BRUSKY; SPIES, 1999). Diferentemente, outros trabalhos relatam a presença de fase  $\alpha_N$ , de modo similar como ocorre  $\gamma_N$  na austenita (GONTIJO et al., 2010). Alguns estudos apontam ainda que a presença ou não de  $\alpha_N$  e/ou nitretos em aços de microestrutura ferrítica está ligada principalmente à composição química da liga (BLAWERT et al., 2000, 2001a, 2002). Outro

fenômeno que pode ocorrer com a inserção de nitrogênio, que é um elemento austenitizante, é a transição de ferrita para austenita, que posteriormente forma a fase  $\gamma_N$ , tal qual como ocorre em aços austeníticos (JIRÁSKOVÁ; BLAWERT; SCHNEEWEISS, 1999).

Após a supersaturação de nitrogênio em solução sólida, pode ocorrer a precipitação de nitretos de tipo  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N (com x entre 0 e 1), que se tornam evidentes em tratamentos PI3 em temperaturas próximas de ~400 °C. As estruturas cristalinas desses nitretos são cúbica de face centrada para a fase  $\gamma'$  e hexagonal compacta para a fase  $\epsilon$  (Figura 3.4) (ROHITH et al., 2016; YE; CAO, 2016). Nas duas estruturas, o nitrogênio encontra-se em interstícios octaédricos, onde se liga aos átomos de ferro (ROHITH et al., 2016).

Figura 3.4 – Estruturas cristalinas dos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N (com x entre 0 e 1).



Fonte: Adaptado de Ye e Cao (2016) e Rohith (2016).

Tratamentos realizados acima de 420 °C levam a uma depleção considerável de Cr, principalmente nas regiões de contorno de grão da matriz austenítica (MANOVA et al., 2006a), onde o Cr é segregado durante a solidificação, dando início ao processo de precipitação de nitretos de cromo. Assim, o filme passivo de óxidos de Cr que protege a superfície é comprometido, diminuindo fortemente a resistência a corrosão do material (DONG, 2010; FOERSTER et al., 2007; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2004; PINEDO; MONTEIRO, 2004).

O conteúdo disponível na literatura sobre as estruturas obtidas a partir de tratamentos PI3 se refere principalmente as ligas padrão de aços inoxidáveis (AIA, AIM, AIF e AID) nitretados. No entanto, sabe-se que a composição química dos aços inoxidáveis tem efeito sobre as fases formadas nos tratamentos de nitretação. Além disso, no caso dos AIA, os elementos que são fortes formadores de nitretos, como Ti, V, Nb, Al, Cr, Mo e Mn, elevam a solubilidade de nitrogênio nas ligas, enquanto o Ni e o Si atuam para a redução da solubilidade (DONG, 2010). Assim, nos aços inoxidáveis de alta liga, com teores mais elevados de Cr, Mo e Ni e

adições de Ti, V, Nb e Mn (como observado na Tabela 2.1), desenvolvidos para aplicação em ambientes corrosivos, o comportamento de formação das fases pode diferir em relação as classes padrão de aços inoxidáveis.

Durante o processo de nitretação por PI3, dependendo das condições de tratamento, pode ocorrer a formação de duas camadas distintas, conhecidas como zona de compostos ou camada rica em nitretos (CN) e zona de difusão ou camada composta predominantemente por fases expandidas ( $C\alpha_N$ ,  $C\alpha'_N$  e  $C\gamma_N$ , dependendo da microestrutura base) (BLAWERT et al., 2001a). A primeira se situa mais superficialmente e, é rica em fases de nitretos como  $\gamma'$  e  $\epsilon$ . A zona de difusão é formada principalmente por solução sólida de nitrogênio na matriz, podendo apresentar também pequena quantidade de precipitados dispersos.

## 4 PROPRIEDADES MECÂNICAS E A NANOINDENTAÇÃO

A técnica de nanoindentação, utilizada para estimar dureza e módulo de elasticidade de materiais, consiste em pressionar uma ponta de diamante no material (carregamento), controlando-se e registrando-se os valores de tempo, carga aplicada e profundidade da indentação. A carga máxima é mantida constante por alguns segundos e, em seguida, aliviada no descarregamento (FISCHER-CRIPPS, 2004; OLIVER; PHARR, 1992). Por meio desta técnica, forças suficientemente baixas podem ser aplicadas de modo a atingir profundidades de penetração menores do que 10% em filmes finos e outras camadas modificadas (FISCHER-CRIPPS, 2004). Essa exigência visa evitar a influência do substrato em medidas de dureza realizadas nestes materiais (SAHA; NIX, 2002). Assim, através da utilização de sensores de carga e profundidade, torna-se possível a realização de medidas de dureza e módulo de elasticidade com cargas e profundidades da ordem de  $\mu\text{N}$  e  $\text{nm}$ , respectivamente (FISCHER-CRIPPS, 2004).

A seguir, apresenta-se uma breve explicação sobre dureza e módulo de elasticidade.

### 4.1 DUREZA

A dureza é uma medida da resistência de um material à deformação plástica localizada. No entanto, esta não é uma propriedade física fundamental; e sim, um teste empírico e comparativo entre materiais pois é fortemente dependente do método de medição empregado (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2007; MEYERS; CHAWLA, 2009).

A indentação é uma das técnicas amplamente utilizada para a determinação de medidas de dureza. Por meio desta, um indentador é forçado para dentro da superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. Assim, a dureza ( $H$ ) pode ser obtida através da razão entre a carga aplicada  $P$  e a área  $A$  da impressão deixada no material (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2007; MEYERS; CHAWLA, 2009):

$$H = \frac{P}{A}. \quad (4.1)$$

A área, depende da perspectiva, podendo ser projetada ou de contato. A área projetada  $A_p$  é a vista superior da impressão de uma indentação, e a de contato  $A_c$  corresponde à área interna da impressão. Ambas variam com a carga e geometria do indentador (esférico, piramidal ou cônico) (FISCHER-CRIPPS, 2004).

Os principais fatores que influenciam as medidas de dureza em metais são o tamanho de grão, elementos em solução sólida, precipitados e defeitos na estrutura cristalina (MEYERS; CHAWLA, 2009). Assim, as superfícies modificadas pelo processo de nitretação contendo nitrogênio em solução sólida e/ou nitretos apresentam valores de dureza superiores ao substrato devido a mecanismos de endurecimento causados pela presença destas fases. Estes mecanismos serão discutidos ao longo das seções de resultados e discussões.

## 4.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE

O módulo de elasticidade  $E$  é uma propriedade intimamente relacionada à força de equilíbrio entre átomos adjacentes na rede cristalina (MEYERS; CHAWLA, 2009).

Em um material sob tensão, o regime de deformação em que tensão e deformação são proporcionais é dito elástico. Neste regime, a relação entre a tensão aplicada  $\sigma$  e a deformação elástica  $\epsilon$ , obtida empiricamente por Robert Hooke, é obedecida (MEYERS; CHAWLA, 2009):

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}. \quad (4.2)$$

A variável  $\sigma$  representa a razão entre a força aplicada e a área transversal da amostra, e  $\epsilon$  é a razão entre a variação do comprimento da amostra submetida à tensão, pelo valor original de sua dimensão.

Em escala atômica, a deformação elástica macroscópica se manifesta como pequenas mudanças no espaçamento interatômico e no estiramento de ligações interatômicas. Assim, a magnitude do  $E$  é uma medida da resistência para a separação de átomos adjacentes, isto é, das forças de ligação interatômicas (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2007).  $E$ , portanto, é uma propriedade intrínseca de materiais e, depende também da composição química e da estrutura cristalina.

Em sua maioria, metais e cerâmicas apresentam  $E$  superior a polímeros e compósitos. Em aços inoxidáveis,  $E$  apresenta um valor de aproximadamente 200 GPa (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2007; MEYERS; CHAWLA, 2009).

## 5 PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS E MICRO/NANOTRIBOLOGIA

O termo Tribologia, derivado do grego “tribos” que significa fricção e, pode ser definido como a ciência e tecnologia de interação de superfícies em contato e movimento relativo. Ela contempla, assim, estudos relacionados a todos os tipos de atrito, desgaste e lubrificação (BHUSHAN, 2013).

A força de atrito é uma força de resistência ao movimento que é experimentada quando dois corpos em contato estão em movimento relativo de deslizamento ou rolagem. Ela possui, então, direção paralela e sentido contrário à velocidade (BHUSHAN, 2013; POPOV, 2010). Este tópico se limitará ao estudo do atrito entre corpos sólidos. O desgaste ocorre devido a remoção de material de uma ou em ambas as superfícies em movimento relativo, sendo então considerado uma das principais causas de danos a componentes e consequente incapacidade ou falha de máquinas e dispositivos (BHUSHAN, 2013; POPOV, 2010). Os principais tipos de desgaste são o adesivo, o abrasivo, por fadiga, corrosivo, por erosão e o por cavitação. Neste trabalho, os ensaios de tribologia não empregaram lubrificação; assim, a título de simplificação, os conceitos acerca deste assunto não serão abordados.

O atrito e o volume removido pelo desgaste entre os materiais, além da natureza físico-química e da dureza dos materiais em contato, dependem também de condições ambientais como temperatura, umidade, atmosfera gasosa e presença de contaminantes na superfície (DE SOUZA, 2010; KATO; ADACHI, 2000; SCZANCOSKI, 2005). Em relação a influência da dureza dos materiais em contato sobre os tipos de desgaste adesivo e abrasivo que ocorrem sob contato mecânico: o desgaste adesivo ocorre geralmente em materiais de dureza semelhante enquanto o desgaste abrasivo acontece entre materiais de dureza significativamente diferentes ou quando há a presença de um terceiro corpo de maior dureza que ambos os materiais em contato (POPOV, 2010).

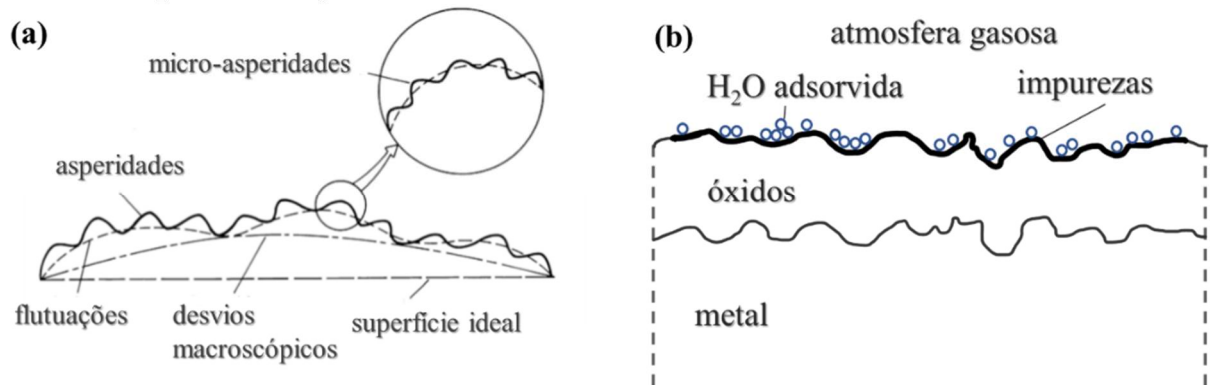
Este capítulo apresenta uma breve revisão sobre atrito, os principais tipos de desgaste que ocorrem sob contato mecânico (desgaste adesivo e abrasivo), e tribologia analisada em micro e nanoescala na perspectiva de deslizamento, que são de maior interesse nesse estudo.

### 5.1 FORÇA DE ATRITO

Existem duas leis experimentais fundamentais que regem a fricção dos corpos sólidos. A primeira descreve que a força de atrito  $F_A$ , necessária para iniciar ou sustentar o movimento relativo entre dois corpos é proporcional a força normal  $F_N$  que pressiona as superfícies em

contato (BHUSHAN, 2013; POPOV, 2010):  $F_A \propto F_N \rightarrow F_A = \mu F_N$ . Onde  $\mu$  é o coeficiente de atrito para um dado par de materiais sob um dado conjunto de condições de operação (rugosidade das superfícies, temperatura, umidade relativa, pressão normal e velocidade de deslizamento). A superfície dos corpos em contato, em geral é repleta de micro-asperidades, e são estas que interagem durante o movimento. Assim, a área real de contato é muito menor do que a área aparente. Em consonância, a segunda lei afirma que a força de atrito independe da área aparente entre os corpos em contato (BHUSHAN, 2013; HUTCHINGS, 1992). A Figura 5.1(a) apresenta a representação de uma superfície com micro-asperidades.

Figura 5.1 – Representação de uma superfície com (a) asperidades vistas em nível microscópico e (b) contaminantes que afetam a superfície dos metais.

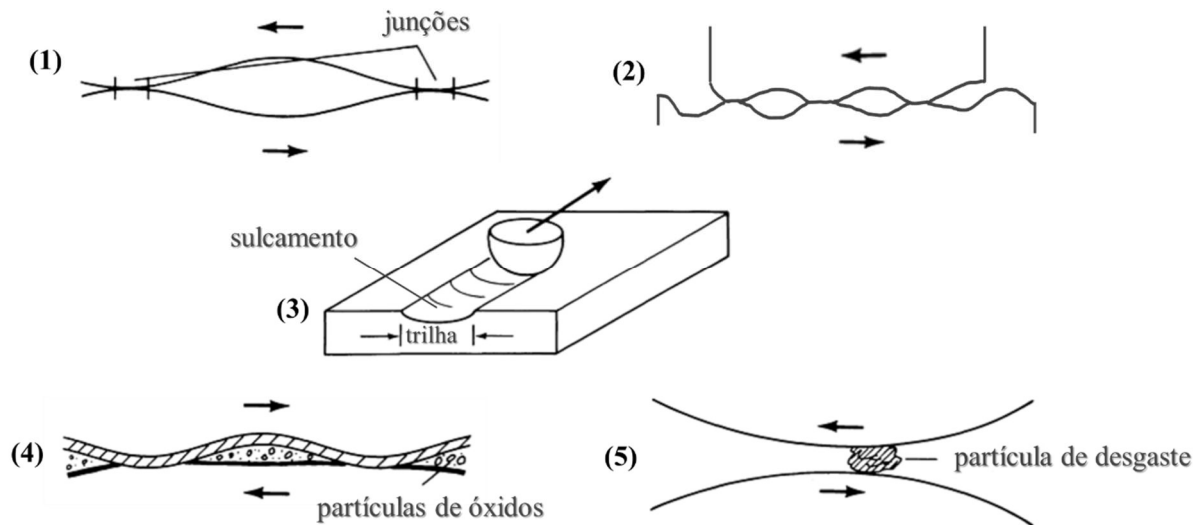


Fonte: Adaptado de Larsen-Basse (1992) (a) e autora (b).

Um esquema representativo da superfície de um metal com contaminantes é apresentado na Figura 5.1(b). Em metais e suas ligas, ocorre a formação de camadas de óxidos nas superfícies. Nos aços inoxidáveis, o Cr é o principal responsável pela formação do filme passivo de óxidos na superfície. Numa superfície real, exposta à atmosfera, por mais limpa que seja, poderá ainda apresentar contaminantes como  $H_2O$  e impurezas como carbono e gorduras adsorvidas. Assim, haverá a interação das camadas de óxidos e contaminantes presentes nas superfícies de metais em contato com movimento relativo, o que afeta o coeficiente de atrito (BHUSHAN, 2013; LARSEN-BASSE, 1992).

Na geração da força de atrito, os principais mecanismos microscópicos envolvidos (Figura 5.2), em diferentes graus são (BHUSHAN, 2013; LARSEN-BASSE, 1992): (1) a adesão; (2) as interações mecânicas de asperidades da superfície; (3) aragem ou sulcamento de uma superfície por asperidades da outra; (4) a deformação plástica e/ou fratura de camadas de superfície, tais como de óxidos e (5) a interferência e deformação plástica local causada por corpos terceiros. Este último ocorre principalmente devido à aglomeração de partículas de desgaste, presas entre as superfícies móveis.

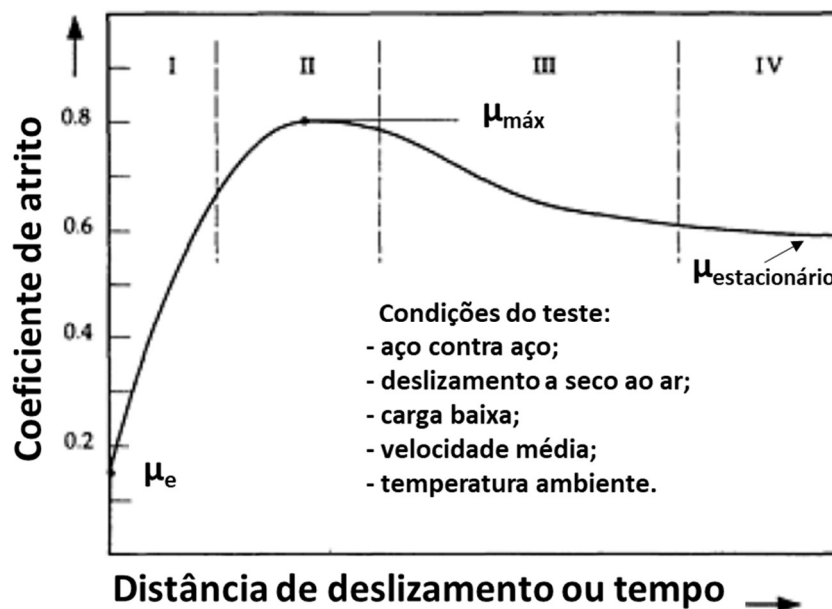
Figura 5.2 – Principais mecanismos microscópicos envolvidos na geração da força de atrito.



Fonte: Adaptado de Larsen-Basse (1992).

No caso de metais em movimento relativo numa situação real, observa-se que, diferentemente de uma situação ideal, o coeficiente de atrito estático ( $\mu_e$ ) é menor que o coeficiente de atrito dinâmico atingido após o início do movimento (Figura 5.3). Isto ocorre devido a presença de contaminantes na superfície. Esse estágio inicial I depende da carga aplicada e da resistência dos contaminantes ao cisalhamento da superfície.

Figura 5.3 – Curva típica de coeficiente de atrito por tempo ou distância de deslizamento em metais (CZICHOS, 1992).



Fonte: Adaptado de Czichos (1992).

No decorrer do estágio I, a camada de contaminantes é progressivamente removida elevando a adesão e interações entre asperidades e partículas desgastadas. Assim, o coeficiente



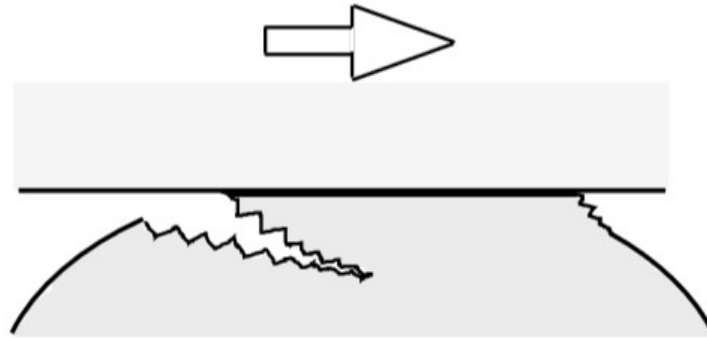
de atrito se eleva, concomitantemente a esses efeitos. Na região II, o coeficiente de atrito atinge um valor máximo, relacionado à máxima adesão, deformação de asperidades e presença de partículas residuais. Em seguida, no estágio III, observa-se um decréscimo no coeficiente de atrito. Este pode estar relacionado à formação de uma camada superficial protetora triboquímica que pode ser composta por óxidos e/ou ao decréscimo nos processos de sulcamento e deformação de asperidades. A medida que a superfície se torna polida, o perfil atinge o estado estacionário na região IV (CZICHOS, 1992).

Nas amostras nitretadas, onde há formação preferencial de fases expandidas por nitrogênio em solução sólida, observa-se um pequeno decréscimo nos perfis de coeficiente de atrito em relação aos perfis das amostras sem tratamento, que se relaciona ao aumento da resistência a deformação plástica proporcionado pelo nitrogênio em solução sólida (BLAWERT et al., 1996; NASCIMENTO et al., 2009b; ZHANG et al., 2016). Nas amostras nitretadas onde ocorre maior formação de nitretos que atuam na redução da adesão, geralmente o decréscimo nos perfis, em comparação a amostra sem tratamento, é maior (DA SILVA et al., 2008; FOERSTER et al., 2007; MARCHEV; COOPER; GIESSEN, 1998; NASCIMENTO et al., 2009b).

## 5.2 DESGASTES ADESIVO E ABRASIVO

Durante o movimento relativo, o desgaste adesivo (Figura 5.4) se inicia quando microasperidades dos corpos sólidos em contato de fricção, na presença ou não de meio lubrificante, deformam-se plasticamente. Então, forças de interação atômicas e moleculares coesivas atuando no contato entre os sólidos levam a ligações químicas entre componentes de ambas as superfícies. Estas podem ser ligações químicas primárias metálicas, covalentes e iônicas ou ligações secundárias de van der Waals (LUDEMA, 1992; POPOV, 2010; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014). Essas ligações dependem da natureza físico-química dos materiais em contato, sua estrutura eletrônica e cristalina, da orientação cristalina e da composição química das camadas superficiais e contaminantes exteriores (LUDEMA, 1992). Com o decorrer do movimento relativo, o rompimento das junções por cisalhamento gera fragmentos. Estes são então ligados novamente numa das superfícies e podem ser removidos e inseridos repetidas vezes de uma superfície à outra. Esse processo pode causar amorfização dessas partículas e faz com que o fragmento inicial absorva elementos de transferência de ambas as superfícies em fricção, aumentando seu tamanho até que seja removido como uma partícula de desgaste (KATO; ADACHI, 2000; ZUM GAHR, 1987).

Figura 5.4 -Representação de desgaste adesivo entre duas superfícies em movimento relativo.



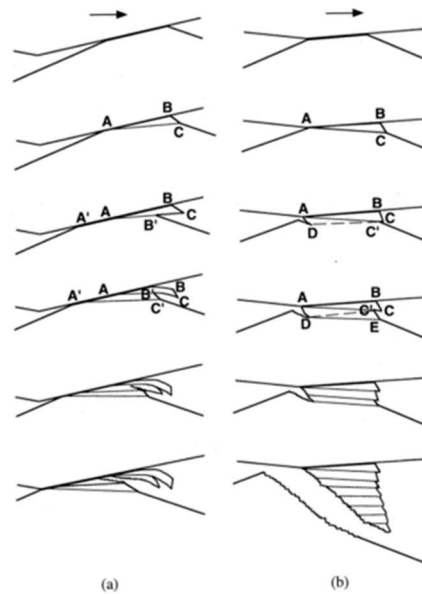
Fonte: Adaptado de Kato e Adachi (2000).

Em metais, quando as junções formadas são muito fracas, o cisalhamento ocorre na interface e pequena quantidade de material é removida. Em metais iguais ou semelhantes, entre as junções, os processos de deformação e de soldagem causam encruamento que atua no aumento da resistência ao cisalhamento. Neste caso, o cisalhamento poderá causar grandes danos a superfície durante o deslizamento. Se a junção é mais resistente que um dos metais em contato, ocorrerá cisalhamento no metal de menor dureza e os fragmentos serão aderidos ao metal mais duro. A quantidade de material removida aumenta na medida que as junções se tornam mais fortes. Para o caso em que a junção é mais resistente do que ambos os metais em contato, o cisalhamento ocorrerá predominantemente no metal de menor dureza e menor ação coesiva (SCZANCOSKI, 2005; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014; ZUM GAHR, 1987).

As partículas aderidas nas superfícies a partir do desgaste adesivo se apresentam em forma de flocos ou em forma de cunha. O mecanismo de formação desses tipos de partículas está representado na Figura 5.5.

A partícula em forma de flocos (Figura 5.5(a)) é produzida a partir de cisalhamento e tensão compressiva na interface de contato de uma forte ligação adesiva. Assim, ocorrem deslocamentos ao longo do plano de deslizamento na região de contato. A sobreposição das placas de cisalhamento gera partículas na forma de flocos. As partículas em forma de cunha (Figura 5.5 (b)) são geradas por tensão trativa e cisalhamento na região do contato (KATO; ADACHI, 2000).

Figura 5.5 – Mecanismos básicos de formação de partículas (a) em forma de flocos e (b) em forma de cunha produzidas por desgaste adesivo.



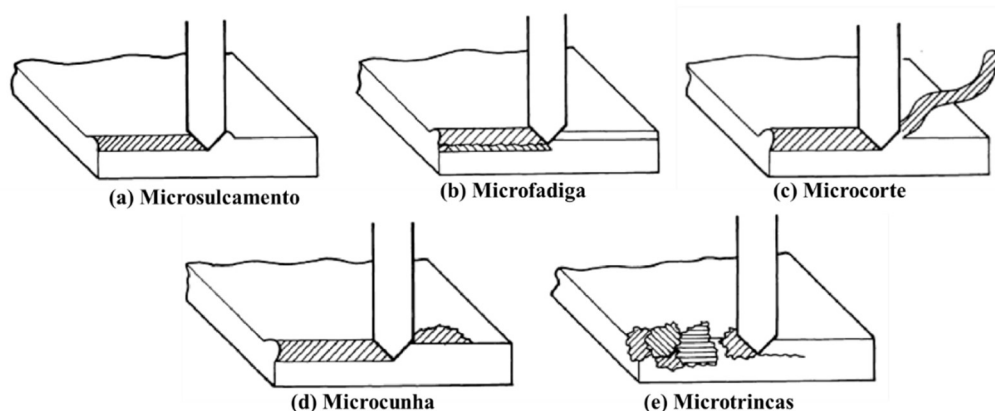
Fonte: Adaptado de Kato e Adachi (2000).

Durante o deslizamento no regime de desgaste abrasivo, as asperidades do material mais duro penetram e deformam plasticamente o material menos duro. As ranhuras na direção de deslizamento são, portanto, um sinal de desgaste abrasivo que pode ocorrer sem a remoção de material (KATO; ADACHI, 2000; POPOV, 2010).

No caso geral em que uma superfície é mais dura que a outra, o desgaste abrasivo é realizado num sistema de dois corpos. O movimento de asperidades ocasiona microsulcamento na superfície de menor dureza no decorrer do deslizamento. Como resultado do sulcamento, um certo volume do material é deslocado dos sulcos para a superfície e não ocorre perda de material (Figura 5.6 (a)) (KATO; ADACHI, 2000; TYLCZAK, 1992). Quando ocorre a repetição de contato de deslizamento entre asperidades, pode-se gerar microfadiga (Figura 5.6 (b)). Em materiais dúcteis, o processo de desgaste abrasivo mais severo é o microcorte, o qual produz uma partícula de desgaste longa semelhante a uma fita (Figura 5.6 (c)). Para uma partícula abrasiva aguda, existe um ângulo crítico, para o qual há uma transição de microsulcamento para microcorte que depende do desgaste do material. Na parte frontal de uma ponta abrasiva, quando a proporção da força de cisalhamento da interface de contato em relação à força de cisalhamento do volume do material aumenta para um nível suficientemente alto (de 0,5 para 1,0), verifica-se que uma cunha pode se desenvolver (Figura 5.6 (d)). Neste caso, a quantidade total de material deslocado da ranhura é maior que o material deslocado para os lados. Este processo é uma forma bastante leve de desgaste abrasivo (TYLCZAK, 1992). No

caso de um material frágil, no entanto, as partículas de desgaste são geradas por propagação de fraturas (Figura 5.6 (e)). Outra situação geral de desgaste abrasivo é a de desgaste abrasivo num sistema de três corpos. Em geral, a superfície dura é um terceiro corpo que pode ser uma pequena partícula de grão abrasivo. Em muitos casos, o mecanismo de desgaste inicial é adesivo, mas resíduos de desgaste são gerados e ficam presos na interface, resultando num desgaste abrasivo de três corpos (KATO; ADACHI, 2000).

Figura 5.6 – Processos de desgaste abrasivo.



Fonte: Adaptado de Tylczak (1992).

As taxas de desgaste adesivo e desgaste abrasivo podem ser estimadas separadamente. No entanto, numa situação real, geralmente os regimes de desgaste não são puramente adesivos ou abrasivos. Nessas condições, para se analisar as taxas de desgaste adesiva e abrasiva de maneira simplificada, utiliza-se a taxa de desgaste específico  $W$  (KATO; ADACHI, 2000):

$$W = \frac{V}{LF_N}, \quad (5.1)$$

onde  $V$  refere-se ao volume do material removido efetivamente das trilhas de desgaste (em  $\text{mm}^3$ ),  $L$  é a distância total de deslizamento (em m) e  $F_N$  é força normal aplicada (em N) (KATO; ADACHI, 2000).

Além da dureza, outras propriedades como a estrutura e orientação cristalina, a velocidade de contato e a carga aplicada também têm sido relacionadas como responsáveis pela magnitude do desgaste abrasivo (KATO; ADACHI, 2000; TYLCZAK, 1992). Em relação à estrutura cristalina, em aços inoxidáveis de composição química e dureza semelhante, a taxa de desgaste da austenita (com estrutura CFC) é menor do que da ferrita (que apresenta estrutura

CCC) devido ao menor número de sistemas de deslizamento, a maior capacidade de encruamento e a maior ductilidade encontrados na estrutura cristalina da austenita (DE SOUZA, 2010; TYLCZAK, 1992). Os aços martensíticos, por sua vez, apresentam geralmente resistência ao desgaste superior aos demais tipos de aços, devido principalmente a sua alta dureza, obtida por meio de têmpera que é proporcionada pela presença considerável de carbono em solução sólida na martensita (que apresenta estrutura TCC).

As camadas produzidas pela nitretação são mais duras que o substrato, podendo proporcionar uma boa proteção contra o desgaste e, com uma escolha adequada de material e a forma da camada na superfície, o atrito pode ser muito baixo também. Com relação à espessura do revestimento, ela determinará se a carga aplicada será suportada pela camada modificada ou deformará o substrato (HOLMBERG; MATTHEWS, 2001).

A presença de nitrogênio em solução sólida não altera consideravelmente a adesão entre os metais. No entanto é eficaz em elevar a dureza da região modificada, reduzindo o desgaste (DONG, 2010). Em consonância, após ensaio pino sobre disco em amostras de aços austeníticos nitretadas contendo predominantemente  $\gamma_N$  na camada modificada, é possível notar a presença de partículas em forma de flocos, característica de desgaste adesivo (NASCIMENTO et al., 2009b). De maneira semelhante, em aços martensíticos, camadas nitretadas contendo  $\alpha'_N$  apresentam redução considerável nas taxas de desgaste específico em comparação a amostras sem tratamento (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2004; MANOVA et al., 2005).

Quando o material tem uma segunda fase dispersa na matriz na forma de precipitados como nitretos, o efeito destes no desgaste depende da estrutura cristalina dos precipitados em relação a matriz. Precipitados coerentes ou semicoerentes com a matriz, como a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N em aços inoxidáveis, podem ser cisalhados durante a deformação plástica (MEYERS; CHAWLA, 2009). No entanto em precipitados incoerentes, como a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N em aços inoxidáveis, o mecanismo de deformação plástica predominante é o de Orowan, onde as discordâncias contornam o precipitado (MEYERS; CHAWLA, 2009). Neste caso, pode ocorrer a separação de algumas partículas da matriz, resultando em um sistema de desgaste de três corpos (FOERSTER et al., 2007; TYLCZAK, 1992). Então os precipitados duros são incorporados no deslizamento, mudando significativamente o mecanismo de desgaste (transição de adesivo para abrasivo) (FOERSTER et al., 2007). Além da estrutura cristalina dos precipitados, outros fatores como a orientação cristalina em relação à superfície, o tamanho, o módulo de elasticidade, a dureza e a fragilidade dos precipitados também influenciam no desgaste (TYLCZAK, 1992).

A transição de regime adesivo para abrasivo devido a presença de nitretos na camada modificada, em detrimento a somente fase expandida por nitrogênio em solução sólida, também foi observada em aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos nitretados a plasma (NASCIMENTO et al., 2009a; XI; LIU; HAN, 2008). Nesta condição, em amostras nitretadas por descarga luminosa e PI3, uma grande redução em volume removido pelo desgaste foi observada, em comparação com os materiais sem tratamento (FERNANDES et al., 2012; LI; BELL, 2007; MÄNDL et al., 2005).

### 5.3 TRIBOLOGIA EM MICROESCALA/NANOESCALA

Os testes em macrotribologia são realizados em materiais com massa relativamente grande e cargas altas; ocorre geralmente desgaste considerável e as propriedades de volume dos componentes em contato dominam o desempenho tribológico. Em micro/nanotribologia, as medições são feitas em materiais com massa relativamente pequena sob condições de carga leve. Nesta situação, o desgaste que ocorre é insignificante e as propriedades da superfície dominam o desempenho tribológico (BHUSHAN, 1999).

Grande parte dos equipamentos de nanoindentação podem ser configurados para operarem no modo de análise tribológica de nanorisco. Durante o ensaio de nanorisco, o indentador aplica uma carga constante ou em rampa (linear) sobre a amostra, enquanto esta se desloca por uma dada distância (tipicamente centenas de  $\mu\text{m}$ ). A técnica de nanorisco é muito utilizada para estudo de filmes finos e superfícies modificadas, pois o controle da carga e a profundidade alcançada no ensaio é de  $\mu\text{N}$  e  $\text{nm}$ , respectivamente (DE SOUZA, 2010). Um transdutor de força opcional pode ser utilizado, em alguns equipamentos, para obtenção da força ou do coeficiente de atrito (DE SOUZA, 2010; FISCHER-CRIPPS, 2004).

Durante um ensaio típico de nanorisco, podem ocorrer vários tipos de danos à superfície do material em cargas diferentes, com formas diferentes de penetrador. Os danos gerados acarretam em variações na força de atrito. Em materiais dúcteis, observa-se abrasão significativa e a largura, a profundidade e o coeficiente de atrito aumentam com o aumento da carga. Nos materiais frágeis, até que uma carga crítica seja atingida, o coeficiente de atrito aumenta muito pouco; em seguida, o material sofre fratura e o coeficiente de atrito aumenta, produzindo pequenos fragmentos (LUDEMA, 2001).

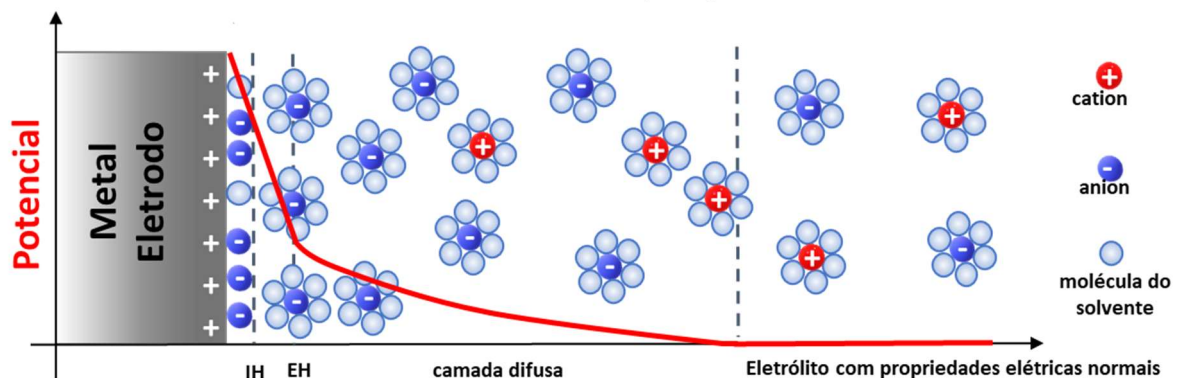
## 6 CORROSÃO ELETROQUÍMICA

A corrosão é um fenômeno que pode ser definido como a interação físico-química entre um metal puro ou liga e o meio em que este está inserido, resultando na oxidação ou perda de elétrons por parte do metal, alterando suas propriedades até que seja convertido a um estado não metálico (FONTANA, 1987; ROBERGE, 1999). Este processo causa a incapacidade funcional de metais e é uma das principais causas de falha em máquinas e equipamentos.

No caso dos aços inoxidáveis aplicados nos dutos de extração de petróleo, objeto de estudo deste trabalho, a corrosão de interesse é do tipo eletroquímica (com água do mar e petróleo), na qual ocorre o estabelecimento de uma célula eletroquímica. Esta é formada por um metal que funciona como ânodo, onde ocorrem as reações de oxidação, e outro metal ou outra região do mesmo metal (mais nobre que o ânodo) que funciona como cátodo e onde ocorrem as reações de redução, e o eletrólito que envolve o ânodo e o cátodo (CRAMER; COVINO, 2003; FONTANA, 1987; ROBERGE, 1999).

Quando um metal é imerso num eletrólito, os íons da solução tendem a ficar próximos ao metal ou da interface metal/eletrólito, polarizando o metal (eletrodo). Assim, em frações de segundo, ocorre a formação de uma dupla camada elétrica, entre a interface metal/eletrólito, responsável pelo transporte de espécies químicas por difusão. O mecanismo da dupla camada, cujo modelo mais atual foi desenvolvido por Grahame, baseia-se nos modelos de Stern, de Helmholtz e Gouy-Chapman (Figura 6.1) (CRAMER; COVINO, 2003; GRAHAME, 1947).

Figura 6.1 – Representação esquemática da dupla camada estabelecida na interface metal/eletrólito segundo a síntese de Stern e Grahame dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman.



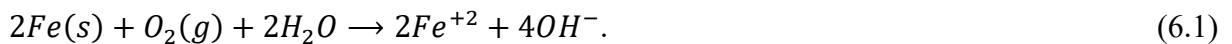
Fonte: Desenvolvido a partir de Cramer e Covino (2003) e Grahame (1947).

Neste modelo, a dupla camada é constituída por uma região compacta próxima ao eletrodo formada pelos íons especificamente adsorvidos, denominada camada interna de Helmholtz (IH), e pelos íons solvatados entre IH até a camada externa de Helmholtz (EH), além

da região difusa que está fora do EH. Até a posição IH encontram-se a maior parte das espécies ativas. A concentração destas diminui gradativamente com o aumento da distância em função da carga no metal. Este modelo equivale fisicamente a dois capacitores associados em série (GRAHAME, 1947).

Na dupla camada, a corrente é governada por processos de transferência de massa, transferência de carga e reações químicas. O transporte de massa deve ser contínuo para o fornecimento de concentração da espécie eletroativa de interesse na superfície do eletrodo, e ocorre por migração, convecção e difusão (ROBERGE, 1999).

Os processos que regem a corrosão na interface metal/eletrólito são processos de eletrodos que envolvem reações de oxidação e redução (ou reações anódicas ou catódicas). O sistema de corrosão não produz qualquer carga líquida e, portanto, os elétrons produzidos pela oxidação eletroquímica do metal (a reação anódica) devem ser consumidos por uma reação de redução eletroquímica (a reação catódica) (CRAMER; COVINO, 2003). A reação geral típica do ferro, principal elemento em aços, imerso em água com pH neutro e exposto ao ar, pode ser escrita como (FONTANA, 1987; MCGUIRE, 2008; ROBERGE, 1999)



Neste caso, o ferro oxida perdendo 2 elétrons. Do processo de corrosão, resulta à incapacidade funcional do metal, do ambiente ou do sistema técnico de que ambos fazem parte. A corrosão ocorre como uma reação espontânea, onde a variação da energia livre de Gibbs é menor que zero. Na natureza, os metais estão presentes na forma de óxidos num estado de menor energia e são reduzidos em processos siderúrgicos até se converterem em metais (estado de maior energia). Assim, a corrosão ocorre espontaneamente para que os metais possam retornar ao seu estado de menor energia (FONTANA, 1987).

Quando a corrosão eletroquímica ocorre entre metais diferentes, é denominada corrosão galvânica. Porém, qualquer metal, imerso em um eletrólito, estabelecem-se naturalmente regiões anódicas e catódicas na superfície em contato com o eletrólito devido a heterogeneidades inerentes ao processo de fabricação. As zonas menos nobres atuam como ânodo, enquanto que nas regiões mais nobres ocorrem processos de cátodo. As células de corrosão assim formadas recebem o nome células locais e, a teoria que fundamenta esse processo recebe o nome de teoria das células locais. No entanto, tendo em conta somente esta teoria é difícil explicar a corrosão uniforme. Assim, a teoria mais completa e aceita até o presente momento é a teoria de potenciais mistos. Nesta, ânodos e cátodos locais infinitamente



pequenos distribuem-se uniformemente na superfície do metal, podendo variar de posição com o decorrer do processo (FONTANA, 1987; ROBERGE, 1999). Os aços utilizados neste trabalho, aplicados em dutos submarinos de extração de petróleo e gás, estão sujeitos à corrosão eletroquímica dessa natureza, onde os eletrólitos são a água do mar e o petróleo.

A Figura 6.2 apresenta uma célula eletroquímica formada por ferro imerso em água. Este processo ocorre de acordo com a reação 6.1. Os elétrons são transferidos da fase metálica, na zona anódica, ferro, para a zona catódica, onde se recombina com  $O_2 + H_2O$ . O ferro, por meio da reação anódica, se dissolve no eletrólito de acordo com (FONTANA, 1987; HILTI, 2015; MCGUIRE, 2008; ROBERGE, 1999):

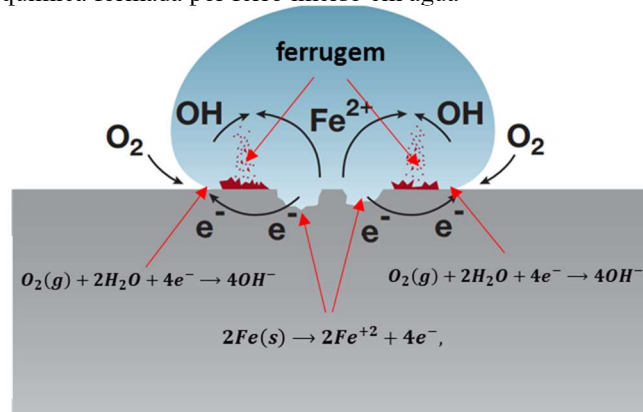


Os elétrons liberados se recombina por meio da seguinte reação de redução:



Os íons produzidos, então, migram pelo eletrólito produzindo corrente iônica.

Figura 6.2 – Célula eletroquímica formada por ferro imerso em água



Fonte: Adaptado de Hilti (2015).

Quando os ânodos e cátodos variam constantemente de posição, a corrosão é uniforme, enquanto que quando as células de corrosão são fixas, a corrosão será localizada. Existem vários tipos de corrosão localizada. A corrosão por frestas ocorre em regiões como frestas ou regiões fechadas, nas quais o meio corrosivo pode entrar e permanecer. A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada provocada por ânions cloreto, hipoclorito e brometo. Nos contornos de grão ou em regiões adjacentes a eles pode ocorrer a corrosão intergranular. Na

corrosão sob tensão, os materiais se deterioram devido a ação combinada de tensões residuais ou aplicadas e meios corrosivos (FONTANA, 1987; ROBERGE, 1999).

Como o metal imerso no eletrólito está isolado, as intensidades de corrente saindo das áreas anódicas ( $I_a$ ) devem de ser iguais às intensidades de corrente entrando nas áreas catódicas ( $I_c$ ). Em termos de densidade de corrente anódica e catódica ( $i_a$  e  $i_c$ ), temos então a seguinte relação entre suas áreas  $A_a$  e  $A_c$  (FONTANA, 1987; ROBERGE, 1999):

$$i_a = i_c \frac{A_c}{A_a} \quad (6.4)$$

Assim, a velocidade de corrosão ou densidade de corrente de corrosão,  $i_{corr} = i_a$ , é dependente da razão entre as áreas anódicas e catódicas. Quanto maior for a razão  $A_c/A_a$ , condição em que a corrosão é localizada, maior será  $i_{corr}$ .

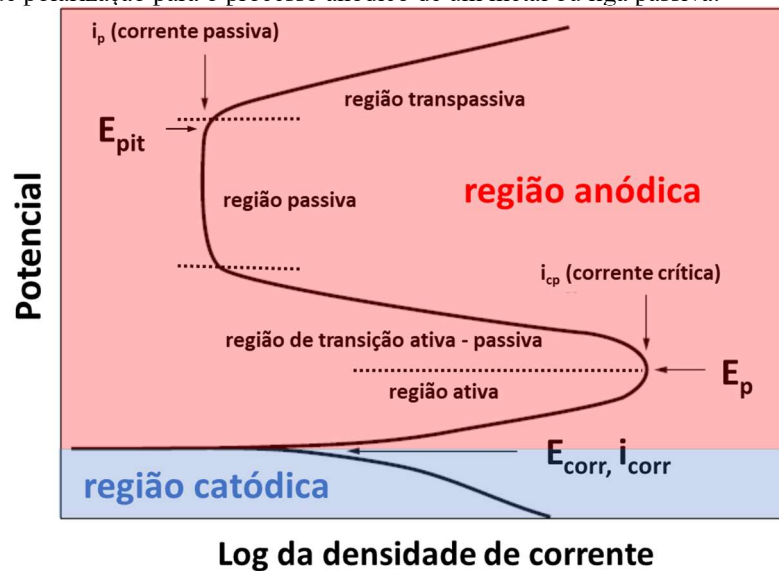
A avaliação do comportamento termodinâmico e cinético da corrosão é realizada por meio da medição de potenciais e densidade de corrente, utilizando-se eletrodos de referência. A seguir, será discutido o comportamento da curva de polarização para um processo anódico em metais passivos. Nas superfícies destes existe uma camada de óxidos passivadora – que protege contra a oxidação e corrosão, tal qual o filme passivo de óxidos presente na superfície dos aços inoxidáveis.

## 6.1 CINÉTICA DA CORROSÃO EM METAIS PASSIVOS

A curva da densidade de corrente pelo potencial ou curva de polarização potenciodinâmica de um metal ou liga passiva como aços inoxidáveis é mostrada na Fig. 6.3. Inicialmente o metal se encontra em um estado passivo. A corrente necessária para deslocar o potencial na direção anódica até o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) pode ser várias ordens de grandeza maior do que a corrente necessária para manter o potencial em um valor passivo (ROBERGE, 1999). Após atingir  $E_{corr}$ , inicialmente o metal se comporta como uma liga ativa, pois a dissolução de metal é desimpedida pela ausência de filme passivo (CRAMER; COVINO, 2003; MCGUIRE, 2008). Em aços inoxidáveis, ocorre uma dissolução seletiva de ferro, o que causa uma maior concentração superficial restante de cromo e outros elementos de liga (MCGUIRE, 2008). Uma vez que a camada passiva é formada, ela oferece proteção contra dissolução adicional, ocorrendo uma diminuição da corrente. Isso acontece em potenciais maiores que o potencial de passivação  $E_p$  e após atingir a corrente crítica de passivação ( $i_{cp}$ ). Neste ponto, diz-se que o eletrodo passou por uma transição ativa-passiva, tornando-se passivo.

Para  $E_p < E < E_{pit}$ , diz-se que o metal está no estado passivo e a corrente é muito baixa. No potencial de formação de pites estáveis ( $E_{pit}$ ) ocorre a decomposição da camada passiva e a densidade de corrente aumenta ao menos uma ordem de grandeza na região anódica (ROBERGE, 1999). A corrosão por pites e sua relação com  $E_{pit}$  será explorada na seção 6.3. Correntes  $i_{cp}$  (expressas como densidades de corrente) podem ser tão altas quanto dezenas de mA/cm<sup>2</sup>, enquanto as correntes passivas ( $i_p$ ) podem ser tão baixas quanto nA/cm<sup>2</sup> (CRAMER; COVINO, 2003). Em potenciais suficientemente altos, acima de  $E_{pit}$ , a camada passiva se decompõe e o metal se torna ativo novamente; essa região é chamada de transpassiva (ROBERGE, 1999).

Figura 6.3 - Curva de polarização para o processo anódico de um metal ou liga passiva.



Fonte: Adaptado de Roberge (1999).

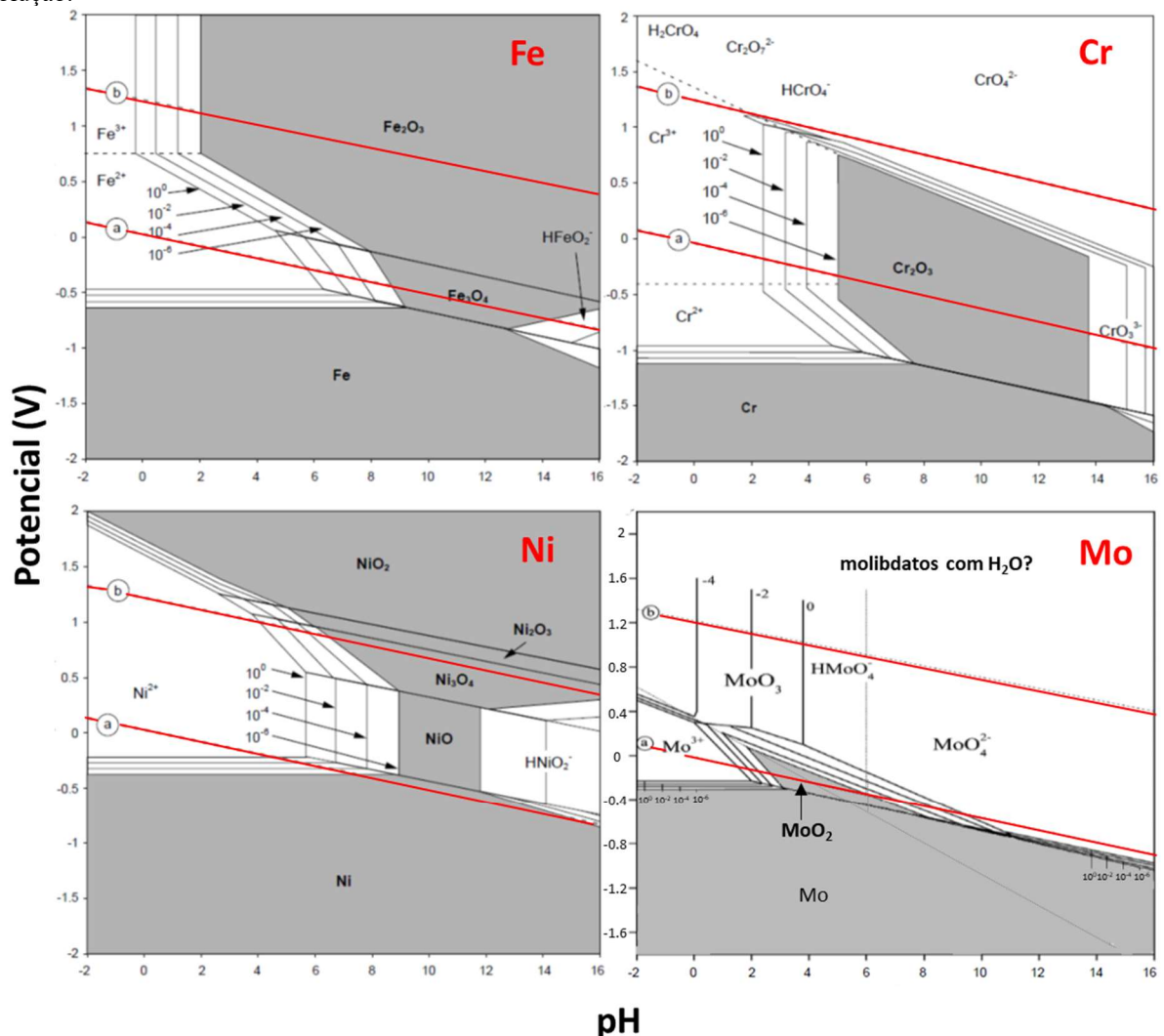
Nota: Os potenciais apresentados na figura são o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), onde inicia o ramo anódico, o potencial de passivação ( $E_p$ ) atingido a densidade de corrente crítica de passivação ( $i_{cp}$ ) e durante a quebra do filme passivo o potencial de formação de pites ( $E_{pit}$ ) é atingido e a densidade de corrente cresce além da densidade de corrente passiva ( $i_p$ ).

A taxa de corrosão depende também do meio. Adições de espécies oxidantes ou a presença de oxigênio no eletrólito, bem como velocidade de agitação da solução, temperatura e concentração de espécies corrosivas, podem afetar a taxa de corrosão alterando o comportamento da curva de polarização esquematizada na Figura 6.3 (FONTANA, 1987). O efeito dos elementos de liga presentes em aços inoxidáveis no comportamento eletroquímico e sua influência na cinética de corrosão serão explorados na seção 6.2.

## 6.2 CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS

Para analisar o efeito dos metais envolvidos, é necessário estudar o comportamento eletroquímico dos elementos de liga presentes em aços inoxidáveis. Para este fim, emprega-se os diagramas de Pourbaix dos elementos em maior composição química na liga (Figura 6.4) (PARDO et al., 2008; ROBERGE, 1999).

Figura 6.4 – Diagramas de Pourbaix para o Fe, Cr, Ni e Mo em temperatura de 25 °C e pressão de 1atm indicando os potenciais de corrosão em função do pH em concentrações de 1M até 10<sup>-6</sup>M de íon metálico dissolvido na solução.



Fonte: Adaptado de Roberge (1999) e Pardo et. al. (2008).

Nota: As regiões claras representam condições onde há corrosão. Regiões cinzas representam passividade e imunidade. O diagrama apresenta as variações nas regiões de imunidade e passividade com a variação da atividade iônica ou concentração molar por litro de íon metálico na solução de 10<sup>-6</sup> M a 1M.

O diagrama de Pourbaix é uma representação do potencial em um metal versus o pH da solução em água, calculado a partir da equação de Nernst. Ele apresenta os domínios de estabilidade termodinâmica de uma espécie ou composto químico em função do potencial e do

pH na vizinhança da superfície do metal. Assim, este diagrama indica se uma reação é termodinamicamente possível em determinados valores de pH. No entanto, ele não permite prever efeitos da cinética dos processos (velocidade das reações) no material (BOCKRIS; REDDY, 2015; MCGUIRE, 2008; ROBERGE, 1999). As regiões escuras representam regiões de imunidade, onde o metal não reage com o meio (potenciais mais baixos), e regiões onde ocorre passivação calculadas para a atividade iônica ou concentração molar por litro de espécies dissolvidas de  $10^{-6}$  M. As regiões de passivação se referem às zonas de estabilidades de óxidos (ou hidróxidos), no entanto a proteção por passivação só é realmente efetiva se o filme formado for bem aderente e não poroso. Com a variação da concentração molar por litro das espécies dissolvidas, ocorrem variações nas regiões de imunidade e passividade. Estas se apresentam de acordo com a variação da concentração molar por litro de íon metálico na solução, de  $10^{-6}$  M a 1 M na Figura 6.4, na temperatura de 25 °C e pressão de 1atm. No caso de aumento da temperatura e pressão (não mostrado), as regiões de imunidade diminuem e o domínio da corrosão aumenta (ROBERGE, 1999). As regiões claras nos diagramas representam regiões onde ocorre corrosão.

As linhas em vermelho representam a sobreposição do diagrama de Pourbaix da água onde, em meios ácidos, abaixo de (a) é o domínio de redução da água por meio da reação  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2(g)$  promovendo alcalinização. Acima de (b), também em meios ácidos, é o domínio de oxidação da água por meio da reação  $2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e$ , promovendo acidificação da solução e liberando  $O_2$  (ROBERGE, 1999).

Para o ferro, observa-se que os produtos de corrosão Fe-OH geralmente não são bons passivadores devido às propriedades do filme de óxidos formado, ou seja, eles não apresentam efeito protetivo. Assim, tanto a reação de redução de gás oxigênio quanto reação de evolução do hidrogênio são capazes de causar corrosão em toda a região de pH. Assim, o ferro puro e algumas ligas contendo predominantemente ferro como aço carbono não são resistentes à corrosão em soluções de água (MCGUIRE, 2008). O Fe deixa a imunidade em potenciais mais altos que o cromo, entre -600 mV e -490 mV, enquanto o cromo deixa a zona de imunidade em uma faixa que varia entre -1100 mV e -910 mV. No entanto, o Cr oxida mais prontamente do que o ferro, formando um filme protetivo de  $Cr_2O_3$ , que passiva o metal e evita a corrosão, em uma região significativamente grande que é de relevância para valores de pH em soluções de água. Quando o cromo é adicionado ao ferro como um elemento de liga, ele corrói seletivamente devido ao seu baixo potencial de redução, mas isso significa que ele também protege a liga de ferro devido às propriedades de passivação de  $Cr_2O_3$ . Este é o princípio básico de projeto dos aços inoxidáveis à base de ferro-cromo (MCGUIRE, 2008). Nestes aços, o filme

passivo de proteção é observado a partir de 10,5% de Cr em peso. Com a elevação do teor de Cr em liga, a proteção a corrosão é elevada. Em teores de 25% a 30%, a passividade do filme protetivo é muito alta e a resistência a oxidação em alta temperatura é maximizada (ROBERGE, 1999).

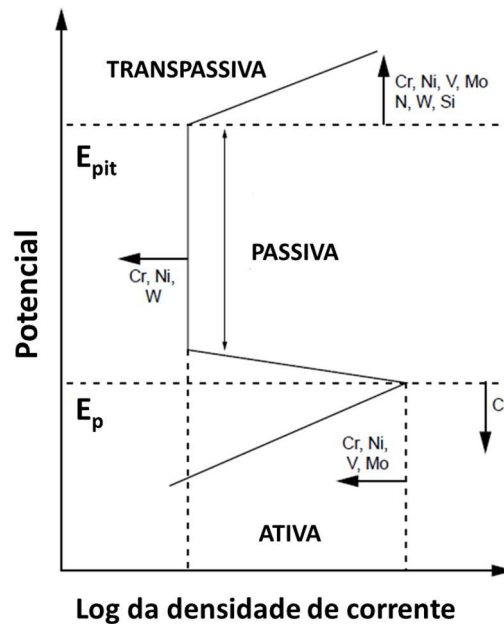
Em soluções ácidas, o níquel deixa a região de imunidade entre -430 mV e -260 mV e apresenta corrosão por  $H^+$  em valores de pH inferiores a 4 para 1 M. Assim, o níquel apresenta boa resistência a corrosão em soluções ácidas, principalmente em ligas ferríticas (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). O Ni possui o maior campo de passividade no seu diagrama nas faixas de concentração avaliadas, sendo eficaz em promover repassivação nas ligas (ROBERGE, 1999). Porém, quando o níquel é aumentado para cerca de 8 a 12% (um nível exigido para garantir estruturas austeníticas em aços inoxidáveis que tem cerca de 18% Cr), a resistência a corrosão sob tensão é diminuída. No entanto, quando o teor de Ni é elevado ou reduzido além desta faixa, a resistência a corrosão sob tensão aumenta (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; ROBERGE, 1999).

O Mo, assim como o Ni, também apresenta um bom desempenho em soluções ácidas. A imunidade ocorre até potenciais mais altos que os demais elementos e a reação de corrosão por  $H^+$  em meio ácido ocorre no pH 2 para a concentração de 1M, oferecendo maior resistência a corrosão nesses meios que os demais elementos até um potencial de ~400 mV. Nessa condição, o Mo atua de modo a acelerar o processo de formação da camada passiva, elevando a resistência à despassivação (MCGUIRE, 2008). A adição de molibdênio nas ligas de aços inoxidáveis, em quantidades moderadas, combinado ao Cr, também é eficaz na estabilização do filme passivo em presença de cloretos, elevando especialmente a resistência a corrosão localizada por pites ou frestas (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; ROBERGE, 1999).

Devido à diferença entre as regiões de imunidade e passividade que o cromo, níquel e molibdênio apresentam em relação ao ferro para um mesmo pH, é possível prever que a adição desses elementos em liga altera o campo de estabilidade termodinâmica das fases presentes, em contato com a solução de água. Como exemplo, alguns trabalhos estimam diagramas Pourbaix Fe-Cr e FeCr-Ni em água (BEVERSKOG; PUIGDOMENECH, 1999; ZHAO et al., 2019). Como esperado, em Fe-Cr, ocorre a redução significativa da região de corrosão. No entanto, a imunidade termina em potenciais mais baixos em relação ao ferro puro devido à influência do Cr (BEVERSKOG, 1996; ZHAO et al., 2019). No Fe-Cr-Ni, o potencial de imunidade aumenta em relação ao Fe-Cr devido a presença do Ni (BEVERSKOG; PUIGDOMENECH, 1999; ZHAO et al., 2019). Assim, com a adição dos elementos de liga, altera-se o campo de estabilidade termodinâmica das fases presentes. Consequentemente, muda-se a cinética da corrosão, mesmo que esta não seja prevista pelos diagramas de Pourbaix.

Além do cromo, níquel e molibdênio, outros elementos como o silício, o vanádio, o tungstênio, o carbono e o nitrogênio desempenham papel importante frente a corrosão. A Figura 6.5 apresenta um desenho esquemático do efeito da adição de elementos de liga em aços inoxidáveis sob a curva de polarização anódica apresentada na Figura 6.5.

Figura 6.5 – Desenho esquemático do efeito da adição de elementos de liga em aços inoxidáveis sob a curva de polarização anódica.



Fonte: Adaptado de Roberge (1999).

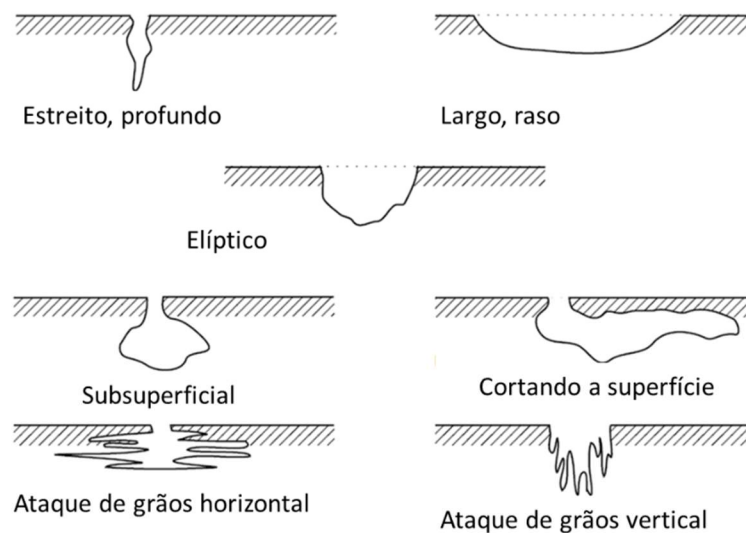
Nota:  $E_p$  é o potencial de passivação e  $E_{pit}$  é o potencial de formação de pites.

Observa-se que adições de Cr, Ni, V e Mo em aços inoxidáveis, devido suas propriedades de passivação, reduzem a densidade de corrente crítica para passivação e elevam  $E_{pit}$ , diminuindo a corrosão (MCGUIRE, 2008; ROBERGE, 1999). O Silício, quando adicionado na faixa entre 4% a 5% em peso, melhora a resistência à corrosão. Este elemento é adicionado na faixa entre 1% a 3% em peso para elevar a resistência à oxidação em alta temperatura (FONTANA, 1987). A presença de vanádio e tungstênio eleva as taxas de oxidação, auxiliando a promover e manter a camada passivada (ROBERGE, 1999). O nitrogênio eleva a resistência a corrosão por pites e atua na redução da segregação de Cr e Mo em AID. O carbono não desempenha um papel intrínseco na corrosão, mas tem um papel importante porque a formação de carbeto causa mudanças de composição química na matriz e/ou contornos de grão, reduzindo a resistência à corrosão (FONTANA, 1987; ROBERGE, 1999).

### 6.3 CORROSÃO POR PITES

A corrosão localizada por pites é uma das formas de corrosão mais severas que ocorrem em aços inoxidáveis, que causam maior preocupação que a deterioração uniforme. Neste tipo de corrosão, são produzidas cavidades denominadas pites, muitas vezes recobertas por produtos de corrosão. Assim, os pites são de difícil detecção e podem levar rapidamente à falha todo um sistema de engenharia. A corrosão por pite pode produzir cavidades abertas (descobertas) ou cobertas com uma membrana semipermeável de produtos de corrosão. As cavidades podem ser hemisféricas ou em forma elíptica. A Figura 6.6 apresenta as principais variações típicas em forma que os pits podem assumir (ROBERGE, 1999).

Figura 6.6 – Variações típicas de forma das seções transversais dos pites.



Fonte: Adaptado de Roberge (1999).

Os pites estáveis se formam após a quebra da camada passiva acima do potencial  $E_{pit}$  (Figura 6.3) do metal devido à interação com ânions cloreto, hipoclorito e brometo. Então o ânodo se estabelece nas áreas onde ocorre a quebra da camada passiva como uma área pequena e ativa do metal, enquanto o cátodo apresenta área consideravelmente maior e se estabelece em torno do ânodo em uma região que continua passiva do metal. Neste tipo de célula eletroquímica, a grande diferença entre as áreas polarizadas leva à rápida dissolução do ânodo, formando os pites (FONTANA, 1987). Como comentado na Seção 6, quanto maior a razão entre as áreas  $A_c/A_a$ , maior será a taxa de dissolução anódica  $i_a$ .



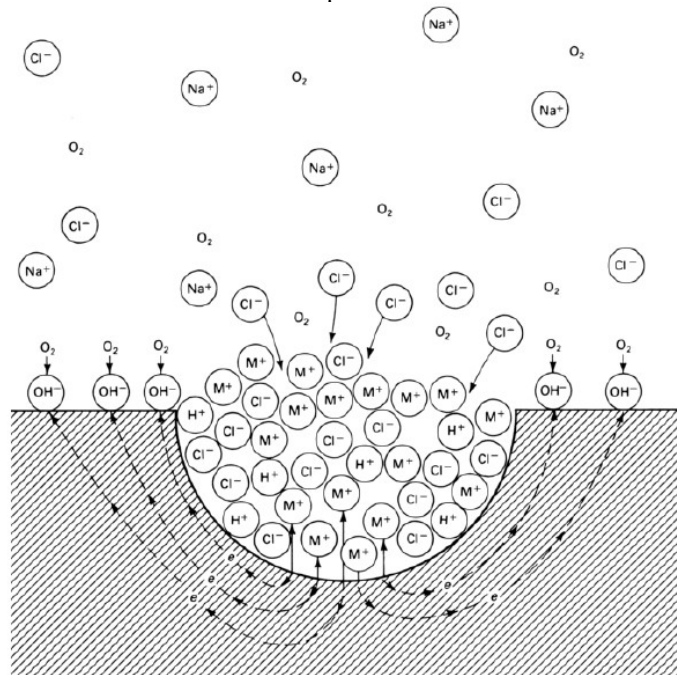
Numerosos modelos foram propostos para descrever a quebra de um filme passivo na corrosão por pites. Eles incluem (CRAMER; COVINO, 2003; FONTANA, 1987; MCGUIRE, 2008):

- Adsorção de íons cloreto. Neste modelo, o filme passivo é considerado como um filme de oxigênio adsorvido no qual um ânion prejudicial mais fortemente adsorvente, por exemplo, um íon cloreto, desloca o oxigênio que forma o filme passivo. O processo de ruptura é então iniciado porque a ligação dos íons metálicos à rede metálica é enfraquecida.
- Penetração do filme passivo por íons cloreto. Neste tipo de modelo, os ânions prejudiciais se movem através do filme passivo; o processo de decomposição é concluído quando um ânion alcança a interface metal / filme.
- Coalescência de vacâncias catiônicas. Envolvem a migração do ânion prejudicial através de defeitos da rede por meio de processos de troca iônica.
- Formação de cloretos metálicos estáveis. Estudos recentes de espectroscopia de absorção de raios X encontram essa evidência para a existência de cloreto na rede do filme passivo.
- Diluição localizada aleatória do filme passivo.
- Variações locais na composição do meio corrosivo.

Esses mecanismos pressupõem uma superfície de aço inoxidável que é homogeneamente passiva. No entanto, sabe-se que aços inoxidáveis contêm inhomogeneidades capazes de diminuir localmente a integridade do filme passivo. Assim, são necessárias mais pesquisas para entender a natureza exata da quebra da camada passiva, levando em consideração a inhomogeneidade das superfícies (CRAMER; COVINO, 2003).

Após a quebra da camada passiva, o processo de corrosão em um pite produz condições favoráveis para a continuidade do processo de corrosão, resultando num processo que é denominado autocatalítico (Figura 6.7). O metal M está imerso em uma solução de NaCl, exposta ao ar, onde ocorre rápida dissolução na região do pite; enquanto a redução de oxigênio que ocorre nas superfícies adjacentes a ele mantém a área do entorno protegida da corrosão. Os cátions do metal  $M^+$  concentram-se na região do pite. Para manter a eletroneutralidade, as cargas em excesso são balanceadas pela migração de ânions  $Cl^-$ . A alta concentração de íons provoca a hidrólise da água produzindo  $H^+$ , que acelera o processo de dissolução de metal devido a formação de HCl. Ao mesmo tempo são gerados produtos de corrosão como  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ , no caso em que M representa o ferro (FONTANA, 1987; ROBERGE, 1999).

Figura 6.7 – Processo autocatalítico ocorrendo em um pite.



Fonte: Cramer e Covino (2003).

Nota: O metal M está imerso em uma solução de NaCl exposta ao ar, onde ocorre rápida dissolução na região do pite, enquanto a redução de oxigênio ocorre nas superfícies adjacentes a ele.

Em potenciais menores que o potencial  $E_{pit}$  (Figura 6.3), podem surgir pites metaestáveis. Em geral, os pites metaestáveis são pequenos (da ordem de  $\mu\text{m}$ ), crescem e repassivam em poucos segundos. Assim, a corrente aumenta e diminui após um curto período de tempo. Por essa razão, esse fenômeno se manifesta como oscilações da densidade de corrente, durante a realização dos ensaios de corrosão por pites, na curva de polarização. Alguns mecanismos de formação de pites estáveis consideram a influência da formação de pites metaestáveis no processo. Entretanto, do ponto de vista da engenharia, os pites estáveis – que ocorrem acima de  $E_{pit}$  e tem maior dimensão, em vez de pites metaestáveis, oferecem o risco real de falha por corrosão por pites (CRAMER; COVINO, 2003; FRANKEL, 1998).

Em aços inoxidáveis, a composição da liga pode deslocar o  $E_{pit}$  na curva de polarização para valores de potenciais mais altos ou mais baixos deixando o material mais ou menos nobre ou seja, mais ou menos resistente à corrosão por pites. Os aços inoxidáveis que apresentam  $E_{pit}$  elevado têm a adição significativa de elementos de liga que afetam a cinética de repassivação como o Cr e o Ni. Nestes casos ocorre então a produção de um filme passivo que é mais difícil de penetrar e deteriorar fornecendo assim menos caminhos para a difusão dos ânions. Nestes aços inoxidáveis com  $E_{pit}$  elevado também podem ocorrer mecanismos complexos; um exemplo é quando o material tem a adição de molibdênio, um componente de liga que aumenta a

resistência à corrosão, reduzindo o fluxo de vacâncias de cátions na camada passiva em direção à interface filme/metálico, aumentando assim o tempo de indução para a quebra da camada passiva (CRAMER; COVINO, 2003; PARDO et al., 2008).

Sendo assim, nas ligas de aços inoxidáveis, a resistência à corrosão por pites se deve principalmente à composição de cada liga. Os principais elementos que ditam o comportamento da corrosão por pites são o Cr, o Mo e o N. A resistência à corrosão por pites equivalente (*PRE*) é obtida através de uma equação empírica (Equação 6.5) que leva somente em consideração este efeito da composição química com porcentagens em peso (MCGUIRE, 2008; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007):

$$PRE = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N. \quad (6.5)$$

A tabela 6.1 apresenta uma comparação entre *PRE* obtidos para os aços utilizados neste trabalho pela equação 6.5. Observa-se que os aços superausteníticos e superduplex, desenvolvidos para resistirem à corrosão por pites, têm *PRE* superior ao das ligas de aços superferrítico e supermartensítico, devido aos maiores teores em Cr, Mo e N que as primeiras apresentam (tabela 2.1).

Tabela 6.1 – Comparação entre *PREs* obtidos pela equação empírica dos aços utilizados neste trabalho.

<b>Tipo de Aço</b>	<b>Classificação UNS</b>	<b>PRE</b>
<b>Superaustenítico</b>	S31254	44,1
<b>Superferrítico</b>	S44400	28,2
<b>Supermartensítico</b>	S41426	20
<b>Superduplex</b>	S32750	43,3

Fonte: A autora.

Nos aços inoxidáveis nitretados, o nitrogênio pode atuar na neutralização da acidez de pites através da reação  $[N] + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NH_4^+$ , (FOSSATI et al., 2006b; LI; BELL, 2004; SHEN et al., 2010). Assim, o nitrogênio dissolvido pelo processo de corrosão pode alterar a composição química do eletrólito e se recombinar, elevando o pH na interface com o eletrólito. O nitrogênio, pode ainda atuar na estabilização do filme passivo, e/ou íons de nitrogênio podem ser produzidos na camada passiva, prevenindo o ataque de íons  $Cl^-$  (FOSSATI et al., 2006b; LI; BELL, 2004; SHEN et al., 2010). Os nitretos  $\gamma'$  e  $\epsilon$  apresentam razoável resistência à corrosão por pites (DE SOUZA et al., 2010; OLZON-DIONYSIO et al., 2008).

## 7 MATERIAIS E MÉTODOS

Os aços investigados neste estudo foram desenvolvidos para apresentar elevada resistência à corrosão e considerável resistência ao desgaste nos meios onde são aplicados, em comparação com os aços das classes padrão. No entanto, eles podem falhar sob as condições extremamente severas em que esses materiais são submetidos na extração e refino de petróleo e gás natural do Pré-Sal brasileiro. Assim, este trabalho emprega a técnica de nitretação por Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PI3 – *Plasma Immersion Ion Implantation*) para melhorar a resistência a corrosão e abrasão nestes meios. Assim, estudou-se as características básicas dessas camadas modificadas (composição, estrutura cristalina, microestrutura, propriedades mecânicas) e também o desempenho de alguns desses materiais frente ao desgaste e à corrosão por íons Cl<sup>-</sup>.

A seguir serão apresentados os métodos utilizados para realização desta pesquisa.

### 7.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (FRX)

A técnica de FRX é uma técnica para determinação multi-elementar, podendo ser usada para análise quantitativa ou qualitativa de diversos tipos de amostras, tanto sólidas quanto líquidas. Neste trabalho ela foi utilizada para comprovação das composições químicas dos aços comerciais empregados neste trabalho. Os ensaios de FRX foram realizados no Laboratório de Física dos Solos do Dep. de Física / UEPG com o equipamento da marca SHIMADZU – EDX 720.

Tabela 7.1 – Composições químicas dos aços inoxidáveis utilizados neste trabalho obtidas por espectroscopia de fluorescência de raios X.

<i>Tipo de Aço</i>	<i>Composição química (% em peso)</i>							
	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>Si</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>
<i>AISA UNS S31254</i>	1			19,8	18,5	6,9	1,2	
<i>AISF UNS S44400</i>	0,5	0,3		19,5	0,5	2,5		
<i>AISM UNS S41426</i>	0,5		0,3	12,8	5,1	2,7		0,4
<i>AISD UNS S32750</i>				25,9	7,1	4,5	0,5	

Fonte: A autora.

Nota: Os elementos acima estão em balanço com Fe.

Comparando os resultados obtidos (Tabela 7.1) com as composições comerciais dispostas na tabela 2.1 vemos que há uma correspondência maior entre os teores de Cr, Ni e Mo. Os teores de elementos, classificados como metais e semimetais e que possuem baixo teor em liga como S, Si, P, Mn, V, Ti, Nb não foram identificados ou não foram obtidos com precisão. Os teores de carbono e nitrogênio não foram identificados devido a limitações do equipamento.

## 7.2 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

Todas os aços, exceto, o aço superduplex UNS S32750, foram doados pela empresa Villares Metals na forma de barras circulares trefiladas e recozidas. O aço UNS S32750 foi fornecido pela empresa Petrobrás para o projeto de Revespetro na forma de duto. As amostras foram cortadas com 0,2 cm de espessura a partir de barras com área mínima de 1,2 cm<sup>2</sup>. Em seguida foram polidas mecanicamente com lixas de SiC nas granulações 80, 220, 400, 600, 800 e 1200, e posteriormente com pasta diamantada de granulometria 15, 9, 6, 3 e 1 µm. A última etapa do polimento foi realizada com sílica coloidal diluída em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a concentração de 15 % de sílica coloidal em volume. Após esta etapa, as amostras foram limpas em duas seções de banhos de ultrassom em acetona durante 15 min. Estes procedimentos foram realizados para obtenção de amostras planas, limpas e especulares.

Com o objetivo de reduzir as variáveis que poderiam afetar os resultados obtidos neste estudo, a microestrutura das amostras de aço supermartensítico UNS S41426 foram previamente homogeneizados antes do polimento e nitretação devido à presença de austenita retida na matéria-prima. A conversão completa da austenita retida em martensita foi obtida através do protocolo descrito em estudos anteriores (KURELO et al., 2015a, 2015b). Em suma, os tratamentos térmicos consistiram em três etapas: (i) austenitização em um forno pré-aquecido a 1100 °C por 30 min ao ar, (ii) têmpera em óleo mineral a 20 °C e, (iii) revenimento, realizado após o polimento, concomitante ao processo de nitretação na câmara de nitretação PI3. Na amostra de referência (não nitretada) o revenimento foi realizado durante 3h a 400 °C em atmosfera de argônio numa câmara de Descarga Luminosa; onde, no arranjo utilizado, a amostra permaneceu eletricamente isolada do cátodo.

## 7.3 NITRETAÇÃO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA

O equipamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma da UEPG está alocado no Laboratório de Implantação Iônica e Plasma (LIIP) do Departamento de Física/UEPG. O

sistema foi apresentado no capítulo 3 (Figura 3.1). A Figura 7.1 mostra o equipamento PI3 da UEPG e, no detalhe, a geração de plasma remoto (DITZEL; SOUZA, 2017).

Figura 7.1 – Imagens do sistema PI3 da UEPG mostrando a) o misturador de gases, b) a bomba de vácuo, c) a câmara de vácuo, d) o pirômetro óptico ou termômetro infravermelho, e) a antena RF e o plasma remoto de  $N_2$  e f) a fonte pulsada de alta tensão.



Fonte: Ditzel e Souza (2017).

Como o equipamento de PI3 da UEPG havia sido recém instalado, houve a necessidade de preparação de lotes iniciais de amostras para parametrização de atmosfera nitretante e pressão gasosa. As amostras objeto de estudo deste trabalho continham as diferentes microestruturas ferrítica, austenítica, martensítica e duplex. Assim, este estudo foi realizado no aço superduplex UNS S32750, devido a sua microestrutura duplex contendo ferrita e austenita permitir a determinação de um comportamento médio do processo de nitretação entre ambas as fases.

A tabela 7.2 apresenta os parâmetros de tratamento das amostras nitretadas para o estudo de parametrização. Todos os tratamentos foram realizados na temperatura de 300 °C com variação máxima de  $\pm 5^\circ\text{C}$  e duração de três horas. Utilizou-se a frequência nominal de 500

kHz e a potência fornecida pelo aparelho de radiofrequência de 150 W. O pré-vácuo obtido em todos os tratamentos foi da ordem de 0,1 Pa.

Tabela 7.2 – Parâmetros de tratamento e nomenclatura das amostras de aço superduplex UNS S32750 utilizadas para a parametrização da atmosfera nitretante e da pressão.

<i>Amostra</i>	<i>Pressão (Pa)</i>	<i>Densidade de corrente - j (mA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Fluência iônica estimada - <math>\Gamma</math> (ions/cm<sup>2</sup>)<sup>3</sup></i>	<i>Tensão (kV)</i>
<i>SD referência<sup>1</sup></i>	--	--	--	--
<i>20N<sub>2</sub>/80H<sub>2</sub><sup>2</sup></i>	1,7 ±0,2	7,4 ±0,2	2,4 x10 <sup>18</sup>	10,6±0,3
<i>40N<sub>2</sub>/60H<sub>2</sub><sup>2</sup></i>	1,8 ±0,1	6,7 ±0,1	2,2 x10 <sup>18</sup>	10,0±0,6
<i>60N<sub>2</sub>/40H<sub>2</sub><sup>2</sup></i>	1,7±0,4	6,8 ±0,1	2,3 x10 <sup>18</sup>	10,1±0,2
<i>80N<sub>2</sub>/20H<sub>2</sub><sup>2</sup></i>	1,9±0,1	6,8 ±0,1	2,3 x10 <sup>18</sup>	9,9±0,5
<i>100N<sub>2</sub><sup>2</sup> / 2Pa<sup>3</sup></i>	2,0±0,1	6,5 ± 0,1	2,1 x10 <sup>18</sup>	9,8±0,7
<i>1Pa<sup>3</sup></i>	1,2±0,1	6,6 ±0,2	2,2 x10 <sup>18</sup>	10,4±0,2
<i>4Pa<sup>3</sup></i>	4,0±0,1	6,8 ±0,1	2,2 x10 <sup>18</sup>	9,3±0,2
<i>6Pa<sup>3</sup></i>	6,0±0,2	7,0 ±0,1	2,3 x10 <sup>18</sup>	9,0±0,2

Fonte: A autora

Nota: <sup>1</sup>Amostra sem tratamento. <sup>2</sup> Essas amostras têm na nomenclatura a concentração de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (%). <sup>3</sup>A nomenclatura refere-se ao valor de pressão utilizada. <sup>3</sup> Estimado pela equação 3.2, onde d em todos os casos é 2,2 e  $\gamma_{SE}=3,5$  para ~10kV.

Todos os tratamentos desta etapa foram realizados com tensão de polarização de aproximadamente -10 kV e largura de pulso de 30  $\mu$ s. Esses parâmetros foram determinados a partir do trabalho prévio (OLIVEIRA, 2016), no qual a forma de pulso foi medida com auxílio de um osciloscópio e pontas de prova, com as parâmetros nominais da fonte variando nas faixas entre 10 a 30 $\mu$ s e 6 a 10kV. Observou-se que, quanto maior a largura de pulso e a tensão, menor é o tempo de queda do pulso na faixa analisada. Em adição, empregou-se a tensão de -10kV nos tratamentos por ser uma tensão típica em tratamentos PI3 de aços inoxidáveis para elevar a resistência tribo-mecânica e a corrosão das superfícies tratadas (FERNANDES et al., 2014; MANOVA et al., 2006a, 2006c, 2017; RAM MOHAN RAO et al., 2007).

No estudo da atmosfera nitretante variou-se misturas de nitrogênio (N<sub>2</sub>) por hidrogênio (H<sub>2</sub>) de 20% N<sub>2</sub>/80%H<sub>2</sub> até 100 %N<sub>2</sub> (% em volume) e a pressão utilizada foi da ordem de 2 Pa. No estudo da influência da pressão de tratamento, utilizou-se somente N<sub>2</sub> por ser mais estável e permitir uma maior faixa de variação. Nesse estudo, as pressões empregadas variaram entre 1 Pa e 6 Pa. A tensão foi diminuída gradativamente com o aumento da pressão para manter a temperatura constante.

Tendo em vista os resultados dessa parametrização, determinou-se as condições de tratamento dos diferentes aços inoxidáveis estudados neste trabalho. Mais detalhes e as principais conclusões deste estudo são apresentadas no capítulo 8. Em suma, a condição de 60%

N<sub>2</sub> 40% H<sub>2</sub> mostrou-se mais favorável para nosso estudo, e as condições de maior pressão elevam a quantidade de precipitados e fases expandidas por nitrogênio. Para essa atmosfera nitretante, a máxima pressão onde o plasma continua estável é de ~3 Pa. Esta condição também permite empregar a máxima variação de corrente que o equipamento suporta na condição de maior temperatura.

Os parâmetros empregados são apresentados na tabela 7.3. A nomenclatura da amostra de referência refere-se ao material seguido de *referência* e as nitretadas tem como terminação da nomenclatura a temperatura de tratamento. Nesse estudo, foram nitretadas amostras dos diferentes aços em cada temperatura. Os aços utilizados e suas respectivas siglas foram: superaustenítico UNS S31254 (*SA*), superferrítico UNS S44400 (*SF*) e supermartensítico UNS S41426 (*SM*). As amostras dos diferentes materiais foram nitretadas juntas dentro da câmara para evitar qualquer alteração de parâmetros de tratamento. Em todos os tratamentos, a pressão utilizada foi de 3 Pa. A largura de pulso (*L*) e a tensão foram mantidas constantes em 30 µs e ~10 kV respectivamente. A variação da temperatura de 300 °C para 400 °C foi obtida pela variação da frequência nominal de 500 Hz a 800 Hz e frequência real (*f*) de 728 Hz para 981 Hz. A variação da frequência real em relação a frequência nominal do equipamento foi estimada no trabalho de (OLIVEIRA, 2016). A largura de pulso nominal do equipamento não sofre alteração.

Tabela 7.3 - Parâmetros empregados nos tratamentos PI3 dos diferentes aços. A atmosfera nitretante foi de 60% N<sub>2</sub> 40% H<sub>2</sub>. Em todos os casos, o tempo de tratamento foi de 3h e a pressão de 3Pa.

<b>Amostra<sup>1</sup></b>	<b><i>f</i> (Hz)</b>	<b><i>L</i> (µs)</b>	<b><i>Tempo ligado</i> do pulso – <i>d</i> (%)</b>	<b><i>j</i> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><i>I</i><sup>2</sup> (íons/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><i>Tensão</i> (V)</b>	<b><i>Temp.</i> (°C)</b>
<i>SA 300 °C</i> <i>SF 300 °C</i> <i>SM 300 °C</i>	728	30	2,2	7,4±0.2	2,4x10 <sup>18</sup>	9,9±0,1	301±2
<i>SA 350 °C</i> <i>SF 350 °C</i> <i>SM 350 °C</i>	891	30	2,7	9,3±0.2	3,7x10 <sup>18</sup>	9,9±0,1	352±2
<i>SA 400 °C</i> <i>SF 400 °C</i> <i>SM 400 °C</i>	981	30	2,9	11,9±0.1	5,3x10 <sup>18</sup>	9,9 ±0,1	399±2

Nota: <sup>1</sup> O prefixo da nomenclatura das amostras se refere ao tipo de aço seguido da temperatura de tratamento. <sup>2</sup> Estimado pela equação 3.2

As fluências da ordem de 10<sup>18</sup> íons/cm<sup>2</sup>, obtidas durante 3h de tratamento, são da mesma ordem que as fluências reportadas por outros grupos de pesquisa em PI3 (MÄNDL; MANOVA; RAUSCHENBACH, 2002; UEDA et al., 2001). Deve-se salientar que tais valores de fluência são apenas estimativas, calculadas assumindo-se uma condição de bainha sem colisões. Na



situação real, parte dos íons movimentam-se através da bainha sob o gradiente de potencial catódico e perdem energia por transferência de momento para espécies neutras e ionizadas. Além disso, os eventos de *pulverização catódica* concomitantemente com a implantação iônica e a difusão causam a erosão da superfície modificada mais externa (MANOVA et al., 2006a; UEDA et al., 2001).

O sistema PI3 empregado não possui fonte de aquecimento externo. Assim, o ajuste das variáveis PI3 (neste caso, a frequência), mantendo a mesma voltagem de aceleração, permite que maiores fluências iônicas atinjam a superfície na medida em que a temperatura do cátodo aumenta, como mostra a Tabela 7.3. Note que a temperatura varia quase linearmente com a fluência de íons. Assim, o papel da difusão e da fluência de nitrogênio não pôde ser avaliado separadamente neste estudo.

#### 7.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As coletas de dados da difração de raios X (DRX) foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG com o difratômetro marca Rigaku 66 modelo Ultima IV. Os difratogramas foram obtidos com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,15406$  nm) utilizando a geometria Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) coletado entre  $30$  e  $85^\circ$  em modo contínuo com velocidade de  $1^\circ/\text{min}$ . A profundidade da penetração dos raios X em aços inoxidáveis é entre aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$  a  $2,5\ \mu\text{m}$ , conforme calculado pelo software online “X-ray attenuation length” (GULLIKSON, 1995), desenvolvido a partir do trabalho de Henke et. al. (HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993). Nesses cálculos, considera-se que a intensidade do feixe espalhado é atenuada em  $1/e$  do valor da radiação incidente. Foram realizadas análises complementares em modo rasante com  $\theta$  fixado em  $2^\circ$  e velocidade de  $0,2^\circ/\text{min}$ .

As amostras de aços inoxidáveis superaustenítico UNS S31254, superferrítico UNS S44400 e supermartensítico UNS S41426, retiradas de barras circulares, não apresentaram efeito de texturização na face analisada. Porém, as amostras de aço superduplex UNS S32750 apresentaram orientação cristalina preferencial, pois foram provenientes de uma parede de tubulação. Nesse material, a orientação das amostras no difratômetro em relação a orientação preferencial foi mantida constante para se evitar artifícios nos resultados.

As análises foram realizadas na região central da superfície das amostras. Os picos de difração foram identificados utilizando as fichas cristalográficas da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) números 33-397 ( $\gamma$ -austenita); 6-696 ( $\alpha$ -ferrita); 34-396 ( $\alpha'$ -martensita); 86-231 ( $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ ); 49-1664, 72-2126 e 73-2103 ( $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ); 76-2494 (CrN) e

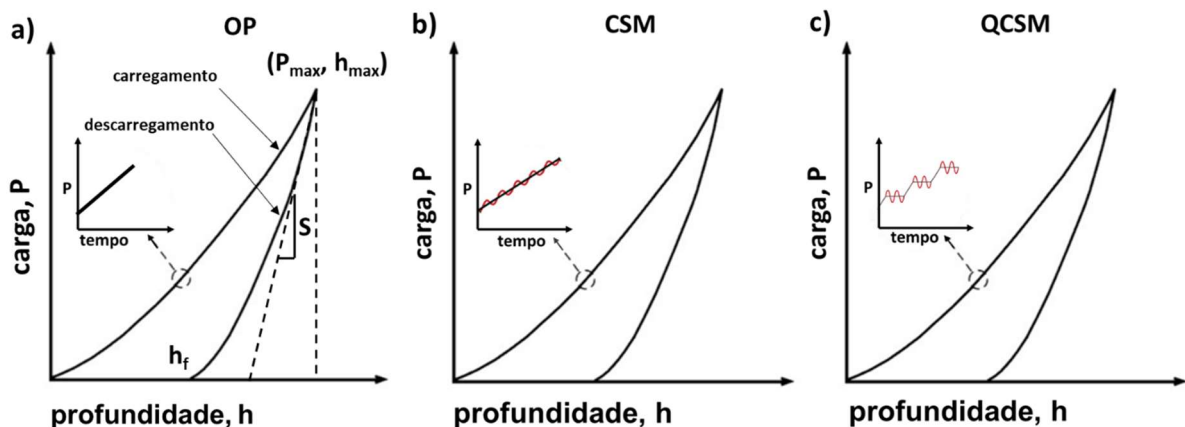
35-803 (Cr<sub>2</sub>N). As fases expandidas por nitrogênio ( $\gamma_N$ ,  $\alpha_N$ ,  $\alpha'_N$ ) foram identificadas por meio de dados da literatura (BLAWERT et al., 2002; CORENGIA et al., 2004; DONG, 2010; DONG; ESFANDIARI; LI, 2008; EDUARDO et al., 2013; GONTIJO et al., 2010; KIM et al., 2003; LI; BELL, 2007; MANOVA et al., 2006a, 2017; XI; LIU; HAN, 2008).

## 7.5 NANOINDENTAÇÃO

Na investigação das propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade empregou-se a técnica de nanoindentação. Nas análises de parametrização de pressão e atmosfera gasosa (capítulo 8), os ensaios mecânicos de superfície de nanoindentação foram realizados no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR (Labnano/Defis/UFPR) com um equipamento Nanoindenter XP da MTS Systems Corporation, de acordo com a norma ISO 14577 que se baseia no método de Oliver e Pharr (OP) (OLIVER; PHARR, 1992).

A Figura 7.2 (a) mostra uma curva de carregamento-descarregamento de um material com comportamento elasto-plástico obtida pelo método de OP em um ensaio de nanoindentação.

Figura 7.2 – Carga aplicada em função da profundidade e tempo de penetração em material com comportamento elasto-plástico. Os detalhes mostram a evolução do ensaio segundo os métodos de a) Oliver e Pharr (OP), b) de Medição Contínua a Rigidez de Contato (CSM) e c) de Medição Quase Contínua da Rigidez de Contato (QCSM).

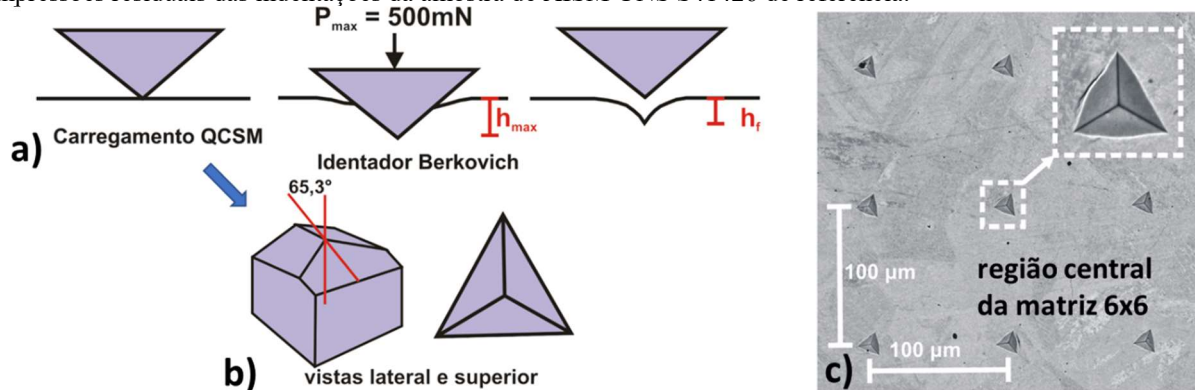


Fonte: Adaptada de Oliver e Pharr (1992) e ASMEC (2017).

Durante o ensaio de nanoindentação, no carregamento, a carga atinge o valor  $P_{max}$  na profundidade de penetração  $h_{max}$ . No descarregamento o material recupera sua deformação elástica  $h_e$ , permanecendo somente com a deformação plástica  $h_f$  (FISCHER-CRIPPS, 2004; OLIVER; PHARR, 1992). Na Figura 7.3 (a), observa-se o comportamento da superfície durante e após a aplicação da carga pelo indentador. No método OP, a rigidez de contato  $S$ , que se

relaciona com a deformação elástica, é dada pela inclinação da porção linear da curva de descarregamento nos primeiros estágios de recuperação elástica (FISCHER-CRIPPS, 2004; OLIVER; PHARR, 1992).

Figura 7.3 - a) Diagrama esquemático de ensaio de nanoindentação com b) indentador Berkovich e c) imagem das impressões residuais das indentações da amostra de AISM UNS S41426 de referência.



Fonte: A autora.

Nas análises de parametrização (capítulo 8), utilizando o método OP, foram realizados 8 ciclos de carregamento-descarregamento em cada indentação, com carga máxima de 400 mN. Os ensaios mecânicos apresentados nos demais capítulos foram realizados no nanoindentador do C-LABMU da UEPG, modelo UNAT da ASMEC/Zwick-Roell. Empregou-se o método de medição da rigidez quase contínua (QCSM) (ASMEC, 2017), com carga máxima de 500 mN. Em cada amostra, foram realizadas 35 indentações, espaçadas entre si por  $100\ \mu\text{m}$ . As impressões residuais da região central da matriz de nanoindentação, realizada na amostra de AISM UNS S41426 de referência, podem ser observadas na Figura 7.3 (c).

O método de Medição Quase Contínua de Rigidez de Contato (QCSM) foi desenvolvido a partir dos métodos de Oliver e Pharr e de Medição Contínua de Rigidez de Contato (CSM). Neste último, durante o carregamento, aplica-se um pequeno sinal senoidal sobreposto ao sinal DC da força (Figura 7.2 (b)), de modo a direcionar o movimento do penetrador (FISCHER-CRIPPS, 2004; LI; BHUSHAN, 2002; OLIVER; PHARR, 1992). Assim, um sinal de corrente alternada modula a força  $P$ , com frequência  $\omega$  e amplitude  $P_0$ :  $P = P_0 e^{i\omega t}$ . Em resposta à força aplicada, o deslocamento resultante  $h$  terá a mesma frequência de oscilação, mas com uma diferença de fase  $\phi$ :  $h(\omega) = h_0 e^{i(\omega t + \phi)}$ .

Diferentemente do CSM, no QCSM (Figura 7.2 (c)), o sinal senoidal aplicado não é contínuo. Assim, neste caso, 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 1 s a 4 s durante a aplicação do sinal senoidal (ASMEC, 2017).

As principais vantagens do método QCSM sobre o método de OP são a eliminação da necessidade de ciclos de descarga, melhor precisão na determinação do ponto zero da superfície e determinação direta de  $S$  (ASMEC, 2017; LI; BHUSHAN, 2002).

Para a análise dos resultados, utilizou-se o método de correção da rigidez de contato, desenvolvido para análises de superfícies rugosas (SOUZA et al., 2006), visto que o processo de nitretação eleva a rugosidade das superfícies.

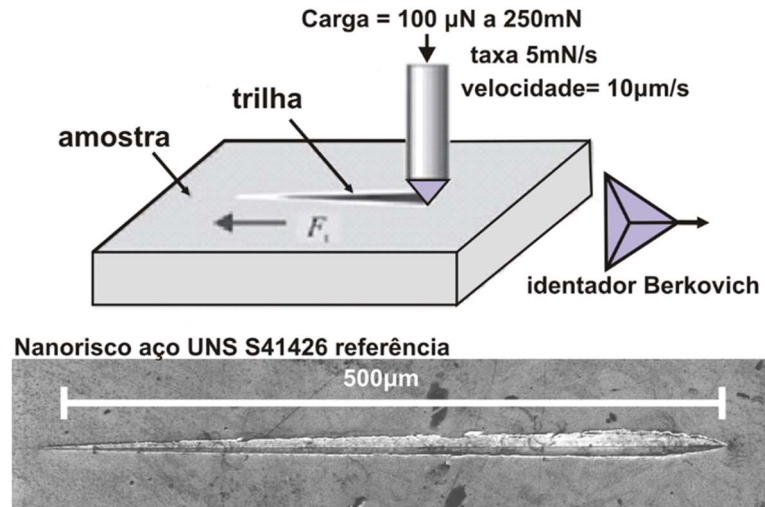
No aço supermartensítico, foram realizadas análises adicionais em modo de carregamento único com cargas de 750 mN, 1000 mN, 1250 mN, 1500 mN, 1750 mN e 2000 mN na superfície, e com carga de 50 mN na seção transversal da amostra nitretada a 400 °C. Estas análises foram realizadas segundo a norma ISO 14577 e o método OP. Nos ensaios de carga alta foram realizadas 10 indentações distanciadas entre si por 200  $\mu\text{m}$ .

Uma ponta piramidal de diamante tipo Berkovich (Figura 7.3 (b)) foi empregada em todos os ensaios de indentação instrumentada, cuja função de área foi calibrada em padrões de sílica fundida e safira.

## 7.6 ENSAIOS DE NANORISCO E PINO SOBRE DISCO

Após a caracterização microestrutural e das propriedades mecânicas, optou-se por realizar o estudo do comportamento tribológico das amostras de aço supermartensítico UNS S41426, que é geralmente empregado em condições severas de desgaste. Dentre os outros materiais, este aço foi o que apresentou mudanças significativas em termos de microestrutura das fases formadas, morfologia das camadas e propriedades mecânicas com a variação dos parâmetros de tratamento (Tabela 7.3). Nesse estudo, empregou-se as técnicas de nanorisco e pino sobre disco. Os ensaios de nanorisco foram realizados com o mesmo equipamento utilizado para nanoindentação do C-LABMU da UEPG (nanoindentador UNAT da ASMEC). Foi utilizado o penetrador Berkovich com carga máxima de 250 mN e carregamento linear a partir de 100  $\mu\text{N}$  a uma taxa constante de 5 mN/s (Figura 7.4) (ZIVIC et al., 2012). A velocidade de deslizamento foi de 10  $\mu\text{m/s}$  com deslocamento em direção de um dos vértices da ponta piramidal, com comprimento da trilha de 500  $\mu\text{m}$ .

Figura 7.4 – Diagrama esquemático de ensaio de nanorisco e micrografia do perfil residual de nanorisco numa amostra de AISM UNS S41426 de referência.

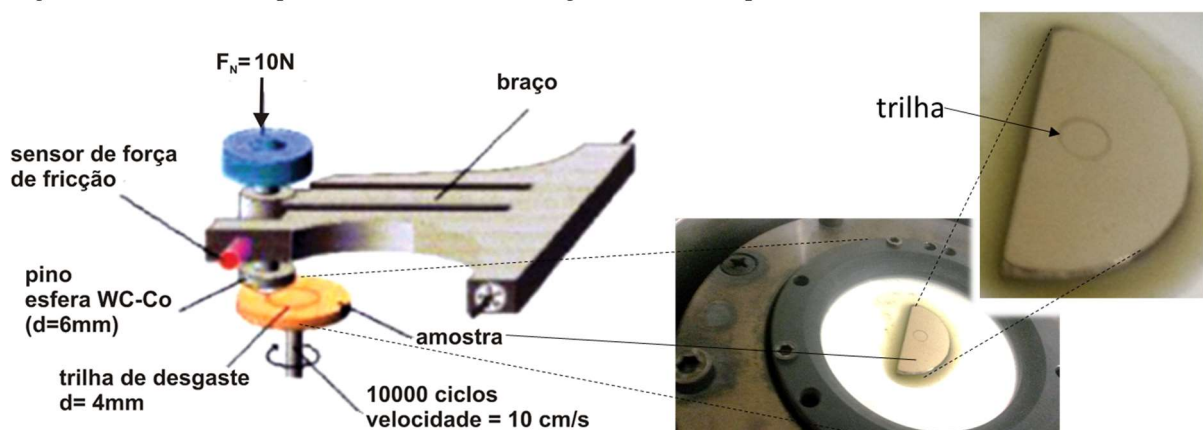


Fonte: Adaptado de Zivic et. al. (2012).

As morfologias inicial e final das trilhas (medidas antes e após a realização do teste) foram obtidas varrendo a região com carga constante de 100 μN. Os perfis de penetração correspondem as curvas de deslocamento subtraídas do perfil da superfície inicial.

A resistência ao desgaste e os coeficientes de atrito foram avaliados usando um equipamento de pino sobre disco (Figura 7.5) do C-LABMU da UEPG (CSM Instruments) em condições secas, de acordo com a norma ASTM G99 (ZEPKA et al., 2015).

Figura 7.5 – Desenho esquemático do ensaio de desgaste no sistema pino sobre disco.



Fonte: Adaptado de Zepka et. al. (2015).

Neste ensaio, a esfera de WC-Co com 6 mm de diâmetro deslizou sobre o aço a uma velocidade de 0,1 m/s e carga normal de 10 N, gerando uma trilha de 4 mm de diâmetro nas amostras. O coeficiente de atrito foi medido continuamente até a finalização do ensaio, completado em 10000 ciclos com distância integrada de 125,66 m. Os testes foram realizados

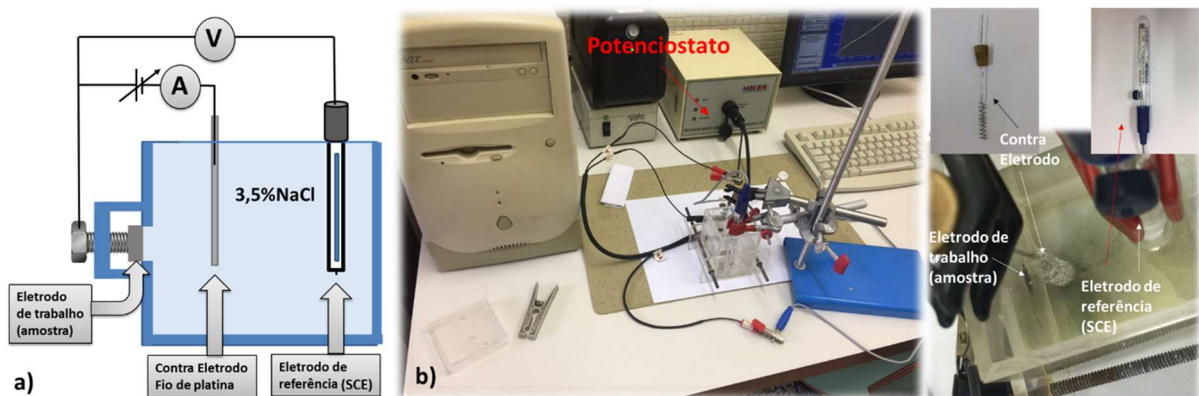
em ambiente com atmosfera controlada com 36% de umidade relativa e 24°C. O desgaste específico foi estimado pela equação 5.1 (KATO; ADACHI, 2000).

Cada amostra foi testada em três diferentes regiões. Após os testes, O perfil transversal das trilhas foi estimado por perfilometria, utilizando-se o nanoindentador com carga de 100  $\mu\text{N}$ . Este procedimento também foi empregado para obter a topografia e a rugosidade das superfícies.

## 7.7 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

A resistência à corrosão em meio contendo íons  $\text{Cl}^-$  foi estudada através do método eletroquímico de polarização potenciodinâmica, no Laboratório de Biomateriais e Eletroquímica o Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR sob supervisão da Prof. Dr.<sup>a</sup> Cláudia Eliana Bruno Marino. Estes testes foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Os eletrodos de trabalho foram as amostras dos diferentes tipos de aços da Tabela 6.2. A área exposta dos eletrodos de trabalho ao eletrólito foi de 0.28  $\text{cm}^2$ . Um fio de platina em espiral foi utilizado como contra-eletródo, e todos os potenciais foram medidos contra um eletródo de calomelano saturado (SCE-  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ ). Um desenho esquemático do ensaio é apresentado na Figura 7.6 (a). Na Figura 7.6 (b), apresenta-se imagens do sistema e dos eletrodos utilizados.

Figura 7.6 – Desenho esquemático do sistema montado para ensaio de polarização potenciodinâmica em 3,5% NaCl (a) e imagens do sistema (b).



Fonte: A autora.

Um potenciostato galvanostato Microquímica MQPG-01 foi utilizado para medidas de varredura linear do potencial. A faixa de potencial a ser analisada e a taxa de varredura foi determinada de acordo com dados da literatura para ensaios similares em aços inoxidáveis das diferentes microestruturas e nitretados (BETTINI et al., 2013, 2014; BRÜHL et al., 2010; DE

SOUZA et al., 2010; FERNANDES et al., 2010; FOSSATI et al., 2006b; GAO et al., 2013; LUO et al., 2012; TIBURCIO et al., 2016). A varredura foi realizada entre potenciais na faixa entre -0,5 V e 1,5 V com taxa de varredura de 1 mV/s em temperatura ambiente. O eletrólito utilizado foi solução aquosa contendo 3,5% NaCl e todos os experimentos foram realizados em duplicata. A título de comparação entre os diferentes materiais, além da medida da densidade de corrente de corrosão, mensurou-se os valores de densidade de corrente em 1,2 V, que é um valor de tensão que contempla regiões anódicas ativas ou transpassivas em todas as curvas de polarização.

## 7.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das superfícies nitretadas, bem como as impressões produzidas por nanoindentação, nanorisco e testes de desgaste, foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (Tescan Mira3) do C-LABMU da UEPG. O equipamento possui sistemas de microanálise de Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva - EDS (modelo Oxford XMaxN SDD) que permite a realização de análises de composição química das superfícies. Para análises de seção transversal das camadas modificadas, as amostras foram atacadas quimicamente com reagentes Murakami, Villela e Marble após corte e polimento (VOORT, 1985).

No aço superduplex, após obtenção de imagens da superfície sem tratamento da amostra de referência após ataque químico; essas imagens foram analisadas pelo software Image J, para determinação das frações cristalinas das fases ferrita -  $\alpha$  e austenita -  $\gamma$  (NIH, 2017).

## 8 DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS DO PLASMA: ATMOSFERA NITRETANTE E PRESSÃO

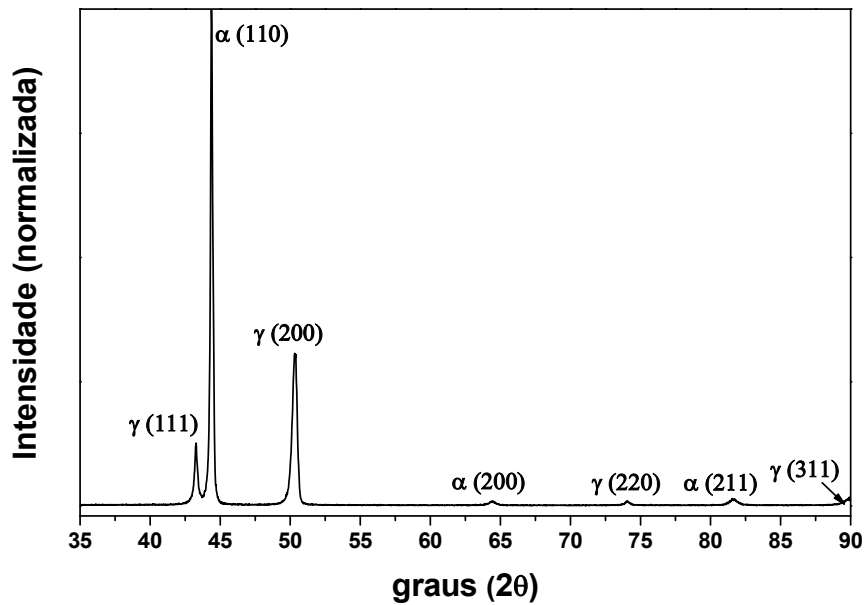
Os resultados seguir desta seção se referem a estudos preliminares, que foram necessários no início dos estudos para a parametrização da atmosfera nitretante e a pressão e tratamento no sistema PI3 da UEPG. Como justificado na Seção 7.3, o material escolhido para esse estudo foi o aço inoxidável superduplex UNS S32750. Tipicamente, a implantação de nitrogênio assistida por plasma é realizada após a evacuação completa da câmara até  $10^{-4}$  Pa, que sobe para pressões da ordem de 0,1 Pa para o tratamento em atmosfera pura de  $N_2$  (ANDERS, 2000). No entanto, o sistema de bombeamento disponível (Figura 7.1), dotado de unidade mecânica de vácuo, permite pressões de, no mínimo,  $10^{-1}$  Pa como pré-vácuo, e  $\sim 1$  Pa na presença do gás de trabalho. Considerando-se as elevadas energias de implantação, o efeito competitivo do oxigênio residual seria um fator limitante para a formação da camada modificada. É bem conhecido que esse efeito pode ser minimizado ou mesmo excluído pela ação catalítica do hidrogênio na mistura, sem que este elemento afete a natureza da superfície tratada (PRIEST; BALDWIN; FEWELL, 2001). Assim, fazia-se necessário encontrar a melhor relação entre a pressão e a mistura gasosa com a modificação estrutural obtida na nitretação. Com base nos melhores resultados desse estudo, foi possível fixar as condições aplicadas em todos os demais materiais submetidos à PI3.

### 8.1 ESTUDO DA ATMOSFERA NITRETANTE

No difratograma de raios X da amostra de referência do AISD UNS S32750 (Figura 8.1), observa-se a presença de picos somente das fases esperadas austenita -  $\gamma$  e ferrita -  $\alpha$ . Os picos relativos à fase  $\alpha$  são bem mais pronunciados em relação aos picos da fase  $\gamma$ . Isso se deve aos fatores de estrutura das diferentes redes cristalinas, e principalmente ao efeito de texturização do material, causado pelo processo de fabricação do tubo do qual as amostras foram retiradas (CULLITY, 1978; KITTEL, 2010). A texturização também propiciou a formação de orientações cristalinas preferenciais para a difração onde os respectivos picos tornaram-se mais intensos (CULLITY, 1978).



Figura 8.1 – Difratoograma de raios X da amostra de referência de AISD UNS S32750.

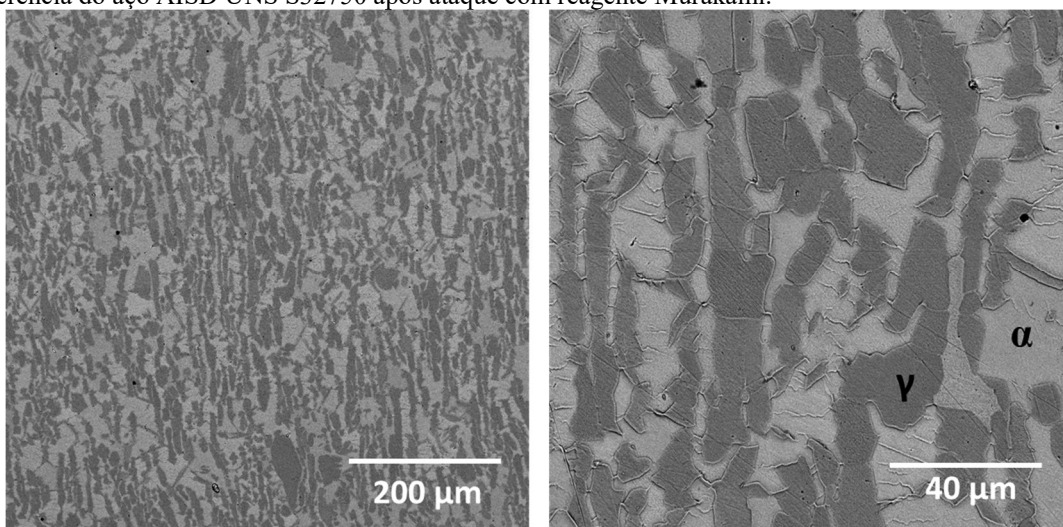


Fonte: A autora.

Nota:  $\gamma$  = austenita;  $\alpha$  = ferrita.

Análises de microscopia eletrônica após ataque químico com reagente Murakami, indicam que a proporção entre as fases, mensurada por meio das áreas dos respectivos grãos é de  $52,2 \pm 2,4$  % de austenita em relação a  $47,8 \pm 2,4$ % para a ferrita. A microestrutura após o ataque químico é observada na Figura 8.2.

Figura 8.2 – Micrografias de MEV (obtidas no modo por elétrons retroespalhados) da microestrutura da amostra de referência do aço AISD UNS S32750 após ataque com reagente Murakami.



Fonte: A autora.

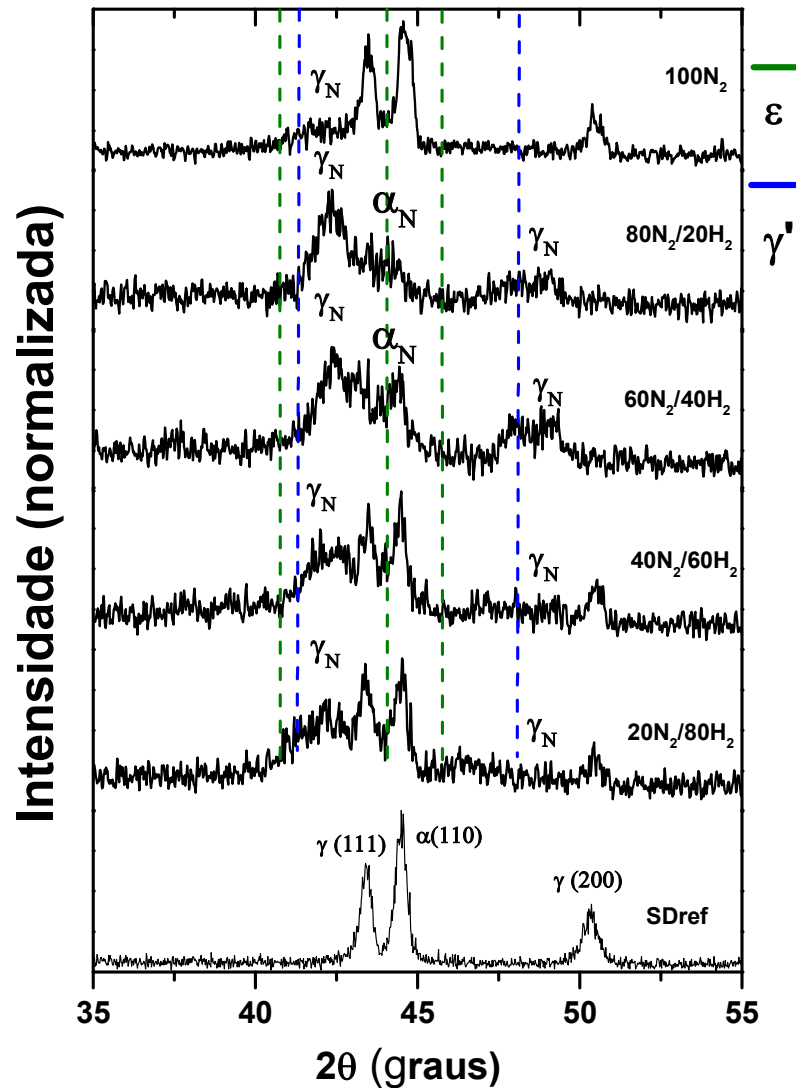
Nota:  $\gamma$  = austenita;  $\alpha$  = ferrita.

Os difratogramas de raios X em modo rasante para as amostras de aço superduplex de referência e nitretadas por PI3 durante 3 horas, com as diferentes atmosferas nitretantes são expostos na Figura 8.3. O difratograma da amostra de referência possui somente os picos esperados de ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ). Após os tratamentos, nos difratogramas das amostras tratadas, independentemente da atmosfera de tratamento, identificou-se a fase  $\gamma_N$ , denominada austenita expandida por nitrogênio, que corresponde à supersaturação de nitrogênio em solução sólida na estrutura cristalina. Embora a real estrutura dessa fase ainda não seja bem conhecida (FEWELL; PRIEST, 2008; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2000), pode-se entender que com a introdução de nitrogênio em solução sólida, ocorrem deformações anisotrópicas na rede cristalina, introduzindo-se tensões de modo que os picos relativos à fase  $\gamma_N$  são em geral deslocados para maiores distâncias interplanares em relação às posições dos picos de austenita. Os picos relativos a  $\gamma_N$  são largos, pois esta fase corresponde a sobreposição de diversas subestequiometrias Fe(N) da solução sólida de nitrogênio (DONG, 2010; MANOVA et al., 2017).

Observou-se também que, na condição 100N<sub>2</sub>, houve menor contribuição da fase  $\gamma_N$  nos difratogramas em relação às outras condições de tratamento, o que se atribui à ausência de H<sub>2</sub>. A ação benéfica do H<sub>2</sub> para a nitretação é um fenômeno complexo. As espécies de hidrogênio são aceleradas para o alvo sob a queda de tensão através da bainha, produzindo os mesmos efeitos que as espécies de nitrogênio: deflexão, pulverização catódica, emissão de elétrons secundários, picos térmicos, danos e implantação, como discutido na seção 3.1. Porém, a pulverização depende da massa dos íons, de modo que a contribuição do hidrogênio para o fenômeno é menos significativa que aquela do nitrogênio (MÖLLER; MUKHERJEE, 2002; NASTASI; MÖLLER; ENSINGER, 2000). Então, a supressão da oxidação do alvo pela ação do hidrogênio é um efeito essencialmente químico, que envolve a remoção de oxigênio ativo da atmosfera (PRIEST; BALDWIN; FEWELL, 2001). Em adição, a emissão de elétrons secundários é aumentada em atmosferas de N<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>, levando a uma melhor ionização do plasma. As espécies N<sub>x</sub>H<sub>y</sub> são dissociadas na bainha de plasma, contribuindo para aumentar a concentração de nitrogênio nessa região, enquanto as quantidades de H no alvo não se alteram significativamente. Assim, em plasmas RF de N<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>, a maioria dos íons na bainha de plasma na faixa de pressões empregadas aqui são espécies de nitrogênio (N<sup>+</sup> e N<sub>2</sub><sup>+</sup>) ao invés de hidrogênio (PRIEST; BALDWIN; FEWELL, 2001; RICARD, 1997). Em suma, a adição de H<sub>2</sub> no PI3 tem função de reagir com o oxigênio, prevenindo a oxidação, facilitando a implantação das espécies de nitrogênio e aumentando a retenção de nitrogênio na superfície do material (ZAGONEL; FIGUEROA; ALVAREZ, 2005).

Em aços inoxidáveis, sugere-se que a condição mais favorável para a nitretação por DL é de 20%N<sub>2</sub>/80%H<sub>2</sub> (em volume) (ASSMANN et al., 2011). No caso dos tratamentos por PI3, observou-se redução considerável nas intensidades dos picos relativos a  $\gamma$  e elevação significativa dos picos relativos a fase  $\gamma_N$ , nas condições 60N<sub>2</sub>/40H<sub>2</sub> e 80N<sub>2</sub>/20H<sub>2</sub> (figuras 8.3 e 8.4). Na figura 8.4, onde os difratogramas são apresentados em termos de contagens absolutas, na condição 60N<sub>2</sub>/40H<sub>2</sub>, foram identificados picos da fase  $\gamma_N$  com maior área e intensidade, indicando que a concentração de nitrogênio incorporada na matriz foi maior nesta condição de tratamento em relação às demais. Assim, a condição 60N<sub>2</sub>/40H<sub>2</sub> foi mais favorável ao processo de nitretação por PI3.

Figura 8.3– Difratogramas de raios X na geometria rasante com  $\theta$  fixo em 2 graus para amostras de aço superduplex UNS S32750 sem tratamento e nitretadas por PI3 em diferentes atmosferas de tratamento.

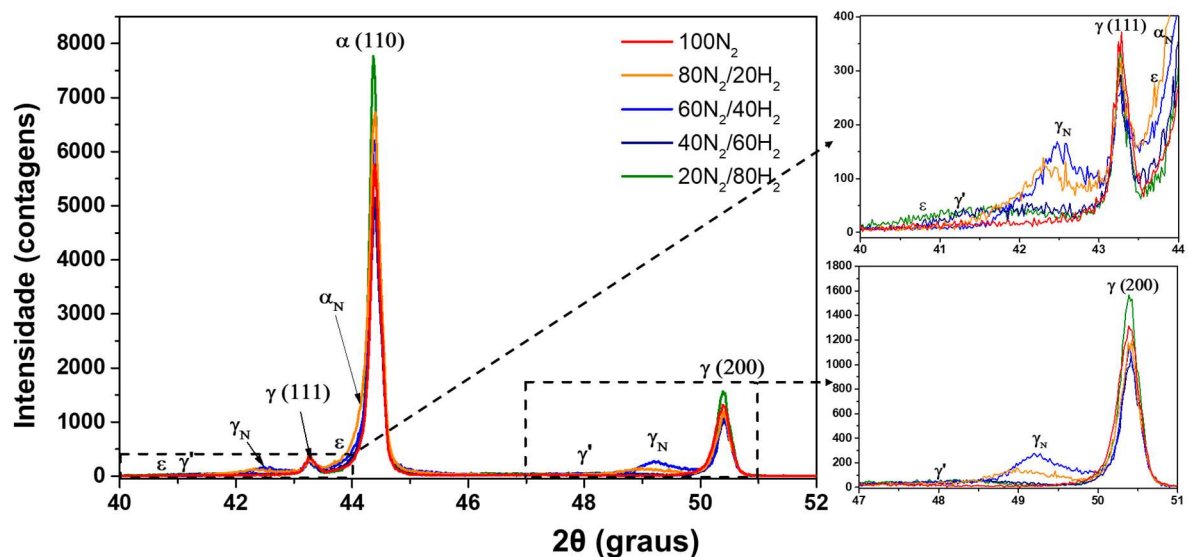


Fonte: A autora.

Nota:  $\gamma$  = austenita;  $\alpha$  = ferrita;  $\gamma_N$  = austenita expandida;  $\gamma'$  = Fe<sub>4</sub>N;  $\epsilon$  = Fe<sub>2+x</sub>N

Nas condições 60N<sub>2</sub>/40H<sub>2</sub> e 80N<sub>2</sub>/20H<sub>2</sub> há também indícios da existência da fase  $\alpha_N$ , denominada ferrita expandida por nitrogênio em solução sólida (BLAWERT et al., 2002; GONTIJO et al., 2010). Em geral, a ferrita em aços de estrutura duplex não incorpora nitrogênio significativamente, e a expansão da estrutura é pequena, de modo que o deslocamento angular observado para  $\alpha_N$  em relação a  $\alpha$  também é pequeno (EDUARDO et al., 2013; MANOVA et al., 2017). O nitrogênio que é implantado na ferrita difunde rapidamente devido à sua difusividade elevada nessa estrutura, concentrando-se principalmente em regiões de defeitos e contornos de grão. A identificação da fase  $\alpha_N$  é dificultada pela semelhança angular com picos da fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>(2-3)</sub>N. No entanto, a incorporação de grande quantidade de nitrogênio na ferrita pode também levar a uma transição de ferrita para austenita (BLAWERT et al., 1999).

Figura 8.4 - Difratogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano para amostras de aço superduplex UNS S32750 nitretadas por PI3 em diferentes atmosferas de tratamento.



Fonte: A autora.

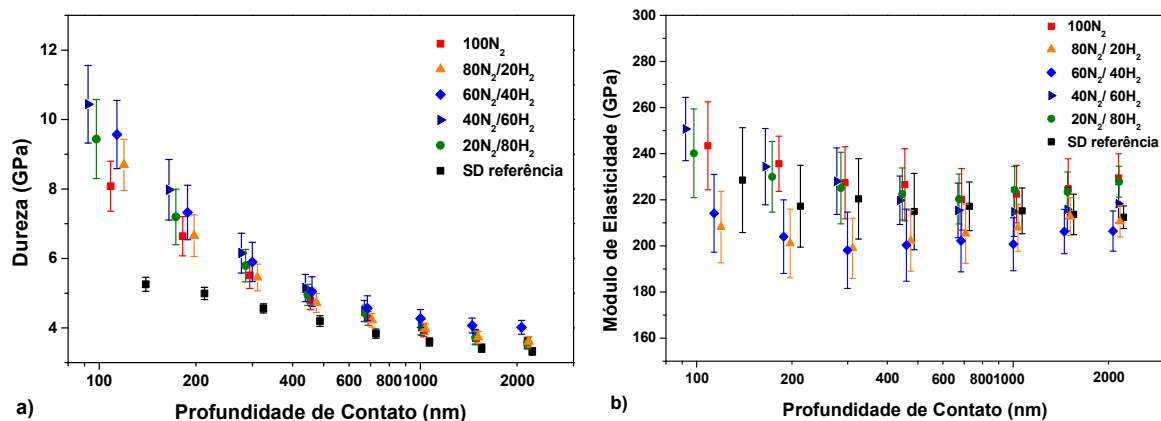
Nota:  $\gamma$  = austenita;  $\alpha$  = ferrita;  $\gamma_N$  = austenita expandida;  $\gamma'$  = Fe<sub>4</sub>N.

A presença de nitretos  $\varepsilon$ -Fe<sub>(2-3)</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N também não pode ser excluída, ainda que os difratogramas das figuras 8.3 e 8.4 não apresentem clara evidência destas fases devido a correspondência entre as posições angulares dos picos relativos a nitretos e a fase  $\gamma_N$  (DONG, 2010; MANOVA et al., 2017). A precipitação de nitretos, mesmo sob a temperatura relativamente baixa (300 °C) em relação às temperaturas típicas de tratamento para aços, é condizente com a rápida saturação obtida nas regiões mais superficiais pelo processo de implantação, principalmente na ferrita que possui baixa solubilidade em sua estrutura cristalina. Considerando-se as intensidades somadas dos picos de nitretos, sua contribuição relativa é

pequena em comparação à fase  $\gamma_N$ , o que corroborou à pouca participação dessas fases nos difratogramas.

Os perfis de dureza das amostras de aço superduplex UNS S32750 nitretadas em diferentes atmosferas são apresentados na Figura 8.5 (a). Observa-se que todas as amostras nitretadas possuem perfis superiores àquele da amostra sem tratamento (SDref). A formação da fase  $\gamma_N$  e de fases de nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  nas amostras nitretadas, independentemente da condição de tratamento, origina dois mecanismos principais de endurecimento. No mecanismo relacionado à presença de nitrogênio em solução sólida, pode ocorrer o fenômeno conhecido como “atmosfera de Cottrell”, onde os átomos intersticiais podem migrar para sítios nas discordâncias. Dessa forma, esses átomos impedem o movimento de discordâncias e aumentam a resistência do material à deformação plástica. A distorção da rede cristalina, devido à presença de solução sólida intersticial, pode também reduzir o número de sistemas de deslizamento, aumentando a eficiência do bloqueio do movimento das discordâncias (MEYERS; CHAWLA, 2009). No mecanismo de endurecimento por precipitação e dispersão, os precipitados pequenos e duros ( $\epsilon$  e  $\gamma'$ ) atuam como obstáculos ao movimento de discordâncias, aumentando a resistência do material (MEYERS; CHAWLA, 2009).

Figura 8.5 – a) Perfis de dureza e b) módulo de elasticidade da amostra de referência de aço superduplex UNS S32750 e tratadas por PI3 em atmosferas com diferentes proporções  $N_2/H_2$  (em volume).



Fonte: A autora

Considerando-se a dispersão, o perfil de dureza da amostra 100N<sub>2</sub> mostrou-se inferior aos demais perfis. Estes resultados também estão de acordo com os difratogramas de raios X, que indicaram maior incorporação de nitrogênio nas amostras contendo H<sub>2</sub> em relação à amostra tratada com N<sub>2</sub> puro.

Os perfis de dureza das amostras tratadas em atmosferas  $N_2/H_2$ , por sua vez, não apresentam diferença significativa entre si. Sabe-se que os valores de dureza não são influenciados pelo substrato até aproximadamente a profundidade de 10% da espessura da camada modificada (SAHA; NIX, 2002). Assim, na ausência de platô, ou seja, de valores constantes nos perfis, estimou-se que as camadas modificadas produzidas por PI3 nessas amostras foram  $\leq 1 \mu m$ ; essas espessuras são típicas em tratamentos de nitretação por DL e PI3 em aços duplex (ASSMANN et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2018).

Os perfis de módulo de elasticidade da amostra de referência de aço superduplex UNS S32750 e tratadas por PI3 podem ser observados na Figura 8.5(b). Todas as amostras apresentaram perfis semelhantes e, considerando-se a dispersão, observou-se que eles são estatisticamente iguais. Diferentemente da dureza, os perfis de módulo de elasticidade são influenciados pelo substrato em qualquer profundidade de penetração devido à maior abrangência do campo de deformações elásticas em relação ao plástico (SAHA; NIX, 2002). O módulo de elasticidade medido por indentação instrumentada das amostras nitretadas é próximo do obtido para a amostra sem tratamento, pois, provavelmente, os precipitados rígidos de nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  são muito pequenos e se formam no interior dos grãos. Uma vez que o módulo de elasticidade é uma medida da deformação elástica do material, associada à ligação entre átomos/moléculas adjacentes (FISCHER-CRIPPS, 2004), os valores para a superfície nitretada possuem contribuição muito mais significativa da matriz do que dos precipitados de nitretos.

## 8.2 ESTUDO DA PRESSÃO DE TRATAMENTO

Pressões típicas em tratamentos PI3 são da ordem de  $10^{-1}$  Pa; em geral, os equipamentos dispõem de sistemas de aquecimento adicional para promover a difusão dos íons implantados (ANDERS, 2000), de modo que a temperatura da amostra não depende das variáveis do plasma. No PI3 utilizado neste trabalho não há sistema de aquecimento adicional. Logo, aproveita-se a pressão de tratamento limitante da ordem de  $10^0$  Pa para se obter do plasma a energia térmica necessária para a realização dos tratamentos entre 300 °C a 400 °C. Nesta faixa de trabalho, existe ainda limitações de pressão que dependem da atmosfera nitretante. Para o  $N_2$  puro, o misturador de gases (Figura 7.1) permite um fluxo mínimo de 0,5 sccm, o que acarreta numa pressão de  $\sim 1$  Pa; além disso, a pressão máxima na qual o plasma continua estável é de 6 Pa. Assim, para o  $N_2$  puro, a faixa de trabalho está entre 1 Pa e 6 Pa.

A pressão do gás tem considerável efeito em tratamentos por PI3, pois essa variável está relacionada às características dinâmicas da bainha e ao livre caminho médio dos íons, alterando

sua força colisional (VAHEDI et al., 1991; WOOD et al., 2000). Para uma mesma tensão aplicada, o aumento da pressão do gás resulta na redução da largura da bainha de plasma, do livre caminho médio e do ângulo de incidência dos íons no alvo, bem como de sua energia de impacto (KHORAM; GHOMI; NAVAB SAFA, 2016; WOOD et al., 2000). Assim, a ideia foi minimizar a pressão de tratamento, considerando-se as condições necessárias para a manutenção do plasma e a maximização do produto nas superfícies modificadas.

Na figura 8.6, expõe-se os difratogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano obtidos para amostras de aço inoxidável superduplex UNS S32750 nitretadas por PI3 em atmosfera de N<sub>2</sub> puro e em diferentes pressões. Observou-se que, com a elevação da pressão de tratamento, houve uma elevação gradativa da área e intensidade dos picos correspondentes às fases  $\gamma_N$  e  $\gamma'$ , indicando que a incorporação de nitrogênio ao substrato se elevou com o aumento da pressão. O pico da ferrita  $\alpha(110)$  não apresentou alteração em sua largura, indicando que não houve formação de  $\alpha_N$ . Esses resultados permitem inferir que, na faixa estudada, o aumento na disponibilidade de íons se sobrepôs ao efeito competitivo de redução no livre caminho médio.

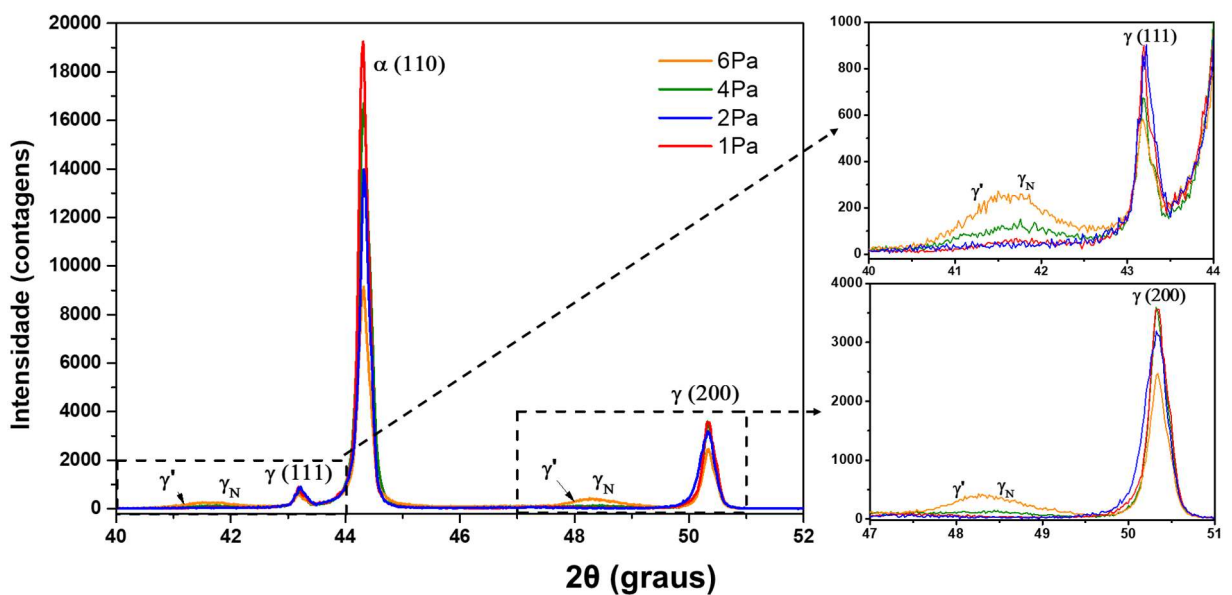
Nesses testes para manter a temperatura das amostras em 300 °C, a tensão foi reduzida gradativamente com a pressão (Tabela 7.2), o que acarreta na redução gradativa da energia média dos íons. No entanto, este efeito não foi depreciativo para a formação das camadas modificadas, visto que é necessário somente que a energia do íon permita sua implantação. Após a entrada do íon na superfície, o processo de formação das camadas modificadas é então dominado pela difusão.

A variação da tensão que acompanha o aumento na pressão de tratamento pode ter outras consequências ao processo, como é o caso da taxa de pulverização catódica (discutida na seção 3.1). As tensões empregadas se situaram entre 9 e 10 kV (Tabela 7.2). Com esses valores, espera-se pouca variação na pulverização catódica  $Y_s$  em materiais ferrosos, que apresenta seu pico de máximo em  $\sim 10$  keV (Figura 3.3 (c)) (MÖLLER; MUKHERJEE, 2002).

Outros efeitos relacionados a variação da pressão e conseqüentemente da energia iônica de implantação são a produção de defeitos e a emissão de elétrons secundários; porém, ambos afetam pouco o produto final da nitretação. (i) A produção de defeitos é favorecida em energias mais altas de implantação. Logo, a formação de defeitos seria maior em pressões mais baixas e tensões mais elevadas, o que aumentaria a concentração de nitrogênio em solução sólida (SANGHERA; SULLIVAN, 1999; YANAGIDA et al., 2017). Porém, a produção de  $\gamma_N$  elevou-se com o aumento da pressão de tratamento, como visto na Figura 8.6, o que indica a pouca influência dos defeitos na faixa de tensões/pressões analisada. (ii) O coeficiente de emissão de elétrons secundários  $\gamma_{se}$  varia de modo aproximadamente linear com a raiz quadrada da energia

iônica (SHAMIM et al., 1991; WOOD et al., 2000). Assim, este efeito, que diminui a proporção de corrente iônica suportada pela fonte de alta tensão, seria favorecido nos testes realizados em pressões mais baixas e tensões mais elevadas. Contudo, considera-se que variação na taxa de elétrons secundários não foi significativa na nitretação por PI3 na faixa analisada, entre 9kV e 10kV, visto que a variação em  $\gamma_{se}$  foi de apenas  $\sim 4\%$  nos tratamentos (SHAMIM et al., 1991; WOOD et al., 2000).

Figura 8.6 - Difratogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano para amostras de aço superduplex UNS S32750 nitretadas por PI3 em atmosfera de  $N_2$  puro em diferentes pressões.



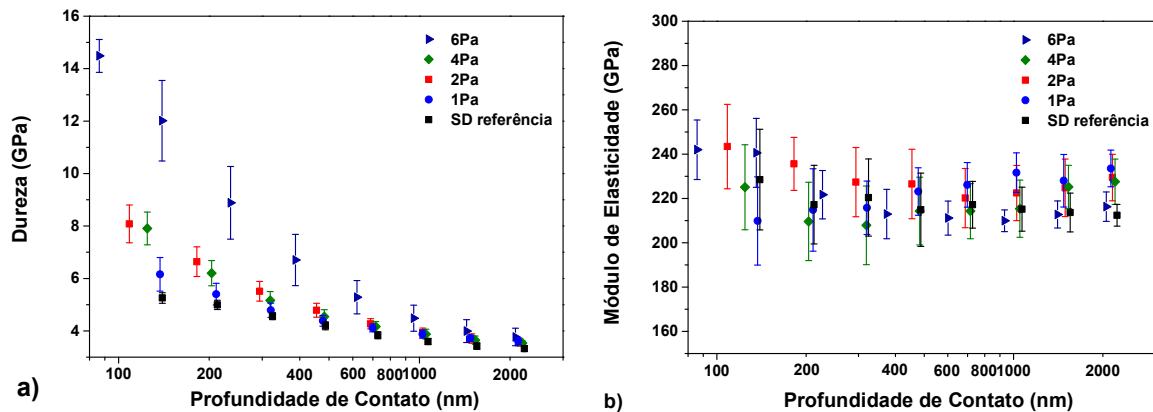
Fonte: A autora.

Nota:  $\gamma$  = austenita;  $\alpha$  = ferrita;  $\gamma_N$  = austenita expandida;  $\gamma'$  =  $Fe_4N$ .

A figura 8.7(a) apresenta os perfis de dureza da amostra de referência de aço superduplex UNS S32750 e tratadas por PI3 em atmosfera de  $N_2$  puro em diferentes pressões. Observa-se que os perfis se elevam gradativamente com a pressão. Este resultado, como comentado na análise do resultado de DRX, relaciona-se com a elevação da oferta de  $N_2$  na atmosfera elevando a concentração de nitrogênio implantado. Na condição de 6 Pa, o perfil de dureza é superior aos demais devido à formação mais significativa da fase  $\gamma_N$  e possivelmente por causa da maior contribuição do mecanismo de endurecimento por precipitação e dispersão causado pela provável presença da fase  $\gamma'$ , indexada nos difratogramas. Nas demais condições, a formação predominante da fase  $\gamma_N$  conduz a mecanismos de endurecimento envolvendo a presença de nitrogênio em solução sólida, como mencionado na seção 8.2 (MEYERS; CHAWLA, 2009).



Figura 8.7 – a) Perfis de dureza e b) módulo de elasticidade da amostra de referência de aço superduplex UNS S32750 e tratadas por PI3 em atmosfera de N<sub>2</sub> puro em diferentes pressões.



Fonte: A autora

O módulo de elasticidade é apresentado na figura 8.7(b); do mesmo modo ao observado para as amostras tratadas em diferentes atmosferas (Figura 8.5(b)), considerando-se a dispersão dos resultados, não houve diferença entre os perfis devido as razões já mencionadas na seção anterior.

### 8.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

No sistema PI3 utilizado, devido a pressão de base ou pré vácuo de  $10^{-1}$  Pa, atmosferas contendo H<sub>2</sub> foram -necessários para evitar efeitos de oxidação competitiva na superfície de amostras de aço inoxidável superduplex UNS S32750.

Proporções próximas à relação 60% N<sub>2</sub> 40% H<sub>2</sub> (vol.) maximizaram o processo de nitratação, produzindo maior quantidade de fases expandidas e precipitados de nitretos.

Em relação a pressão: quanto maior for a pressão maior é a quantidade de fases expandidas e precipitados de nitretos; de modo que a dureza se elevou gradualmente com o aumento da formação dessas fases.

Assim, os parâmetros empregados em todos os demais tratamentos realizados neste trabalho foram os seguintes: atmosfera contendo a proporção 60% N<sub>2</sub> 40% H<sub>2</sub> (vol.) em pressão de trabalho de 3 Pa. Esse valor de pressão é limitante para que seja mantida a estabilidade do plasma nessa atmosfera gasosa.

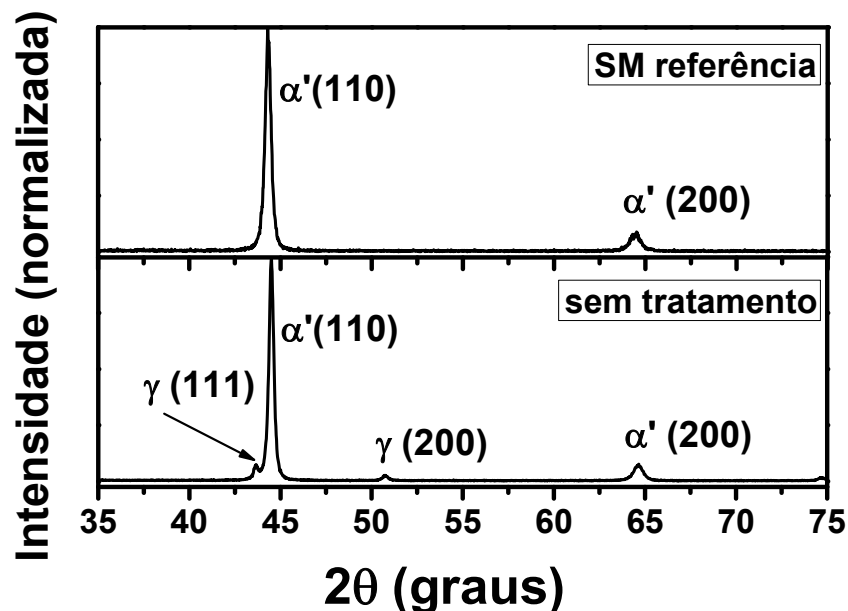
## 9 ESTUDO DAS PROPRIEDADES TRIBOMECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO UNS S41426 NITRETADO POR PI3 EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Neste capítulo apresenta-se os resultados e discussões publicados previamente nos artigos de referências (KURELO et al., 2018a, 2018b). Os materiais e métodos empregados nas análises foram descritos no capítulo 7.

### 9.1 MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA

Os difratogramas de raios X da amostra sem tratamento térmico e de referência após os passos i e ii de tratamento térmico descritos na seção 7.2, estão dispostos na Figura 9.1. A amostra não tratada apresentou picos de difração referentes às fases austenita ( $\gamma$  - estrutura cristalina CFC) e martensita ( $\alpha'$  - estrutura cristalina TCC) caracterizadas na seção 2.1. Após os tratamentos térmicos, a fase  $\gamma$  foi totalmente convertida em  $\alpha'$ , em acordo com resultados obtidos anteriormente (KURELO et al., 2015a, 2015b).

Figura 9.1 – Difratogramas de raios X de AISM UNS S41426: material como recebido (sem tratamento), e amostras após tratamento térmico de têmpera e revenimento (referência).



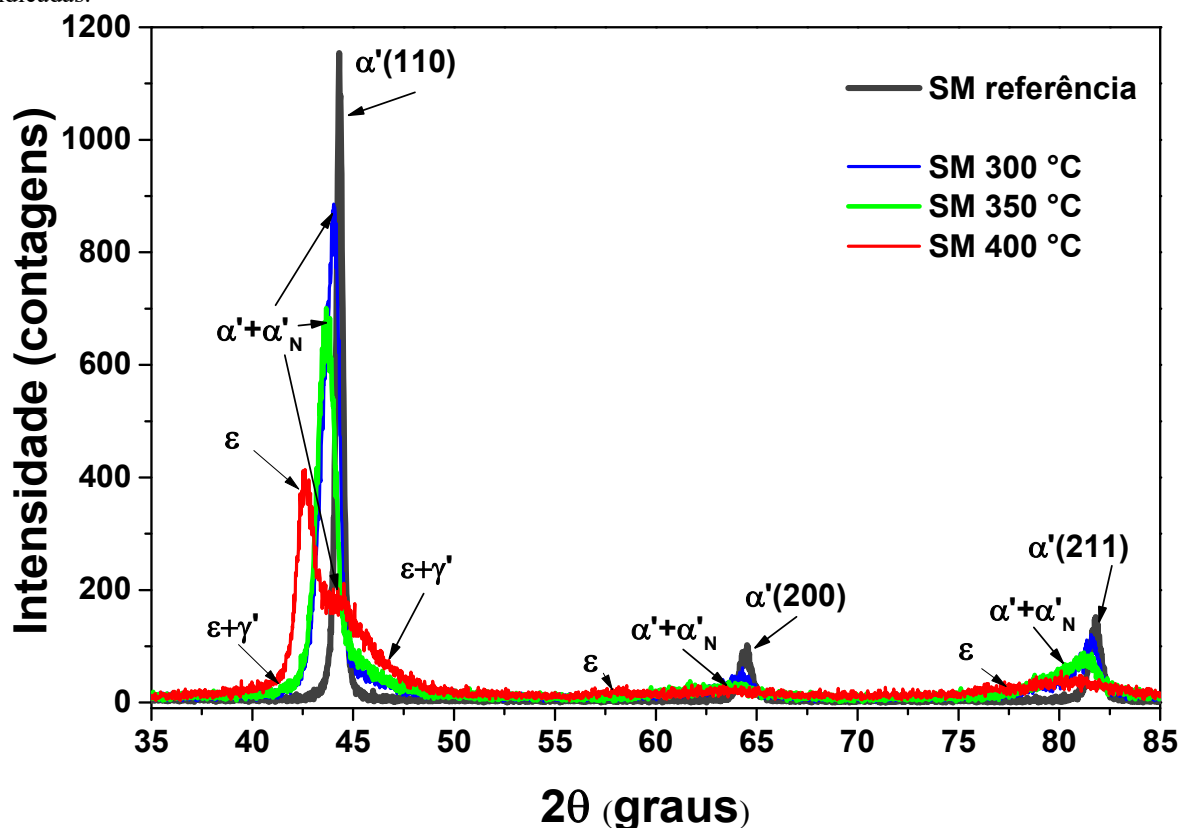
Fonte: A autora.

Nota:  $\gamma$  = austenita;  $\alpha'$  = martensita.

A figura 9.2 apresenta os difratogramas de raios X das amostras nitretadas em temperaturas na faixa entre 300 °C -400 °C em comparação com o difratograma obtido para a amostra de referência. Após a nitretação a 300 °C, os picos referentes aos planos cristalográficos

(110) e (200) tornaram-se largos e deslocam-se para posições angulares menores. Este efeito relaciona-se com a presença de nitrogênio em solução sólida que induz tensões e modifica a estrutura cristalina inicial, produzindo a fase martensita expandida por nitrogênio em solução sólida ( $\alpha'_N$ ), caracterizada pela supersaturação de nitrogênio em solução sólida na matriz (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2004; MANOVA et al., 2006a). Similarmente a fase  $\gamma_N$  na microestrutura austenítica, a fase  $\alpha'_N$  é metaestável e compreende diversas sub-estequiometrias Fe(N) (DONG, 2010; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2004; MANOVA et al., 2006a).

Figura 9.2 - Difratogramas de raios X das amostras de AISM de referência e nitretadas por PI3 nas temperaturas indicadas.



Fonte: A autora

Nota:  $\gamma$ -austenita,  $\alpha'$ - martensita,  $\alpha'_N$  – martensita expandida,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>(2-3)</sub> N.

Em AIMs (que também apresentam microestrutura martensítica), alguns autores (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2004; MANOVA et al., 2006a, 2006b) declaram que em nitretações por PI3 realizadas em temperaturas abaixo de 400 °C levam somente a formação de  $\alpha'_N$  nas camadas modificadas. Diferentemente, picos de nitretos são claramente observados nos difratogramas da amostra de AISM nitretada a 350 °C por Nitretação a Plasma (KURELO et al., 2015a). Da mesma forma, nas análises das amostras de AISM nitretadas por PI3 deste trabalho, o aumento das intensidades nas posições angulares  $2\theta$  de  $\sim 42^\circ$  e (principalmente)

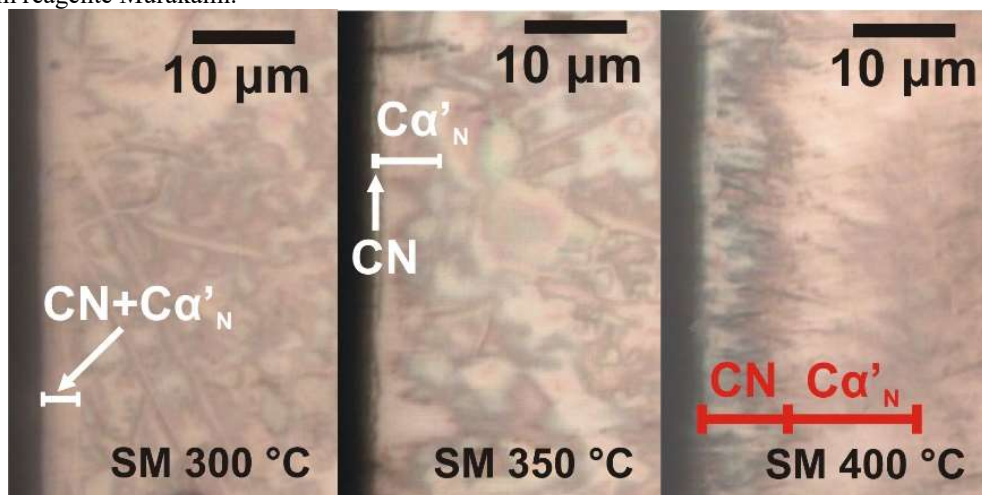
~46,5 ° nos difratogramas das amostras tratadas a 300 °C e 350 °C mostrados na Figura 8.2 correspondem a pequenas contribuições das fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\varepsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N ( $0 \leq x \leq 1$ ). Onde possivelmente  $\gamma'$  teve uma contribuição significativa, baseando-se na difração angular esperada para tal estequiometria. Uma das razões que explicam a precipitação em temperaturas menores que 400 °C é a presença do elemento Molibdênio na composição química dos AISMs que é um forte formador de nitretos (MARIANO; FRANCISCO; PERITO, 2015), que é ausente em ligas padrão de AIM. A adição de Ni neste material (também ausente em AIM de classe padrão), que é um elemento conhecido por diminuir a solubilidade de nitrogênio em AIA, pode também ter efetivamente auxiliado a precipitação de nitretos com a diminuição da solubilidade de nitrogênio neste material (DONG, 2010).

A formação de nitretos também é compatível com propriedades intrínsecas da estrutura cristalina da martensita, que oferece baixa solubilidade para incorporação de nitrogênio, levando a precipitação de nitretos mesmo em temperaturas relativamente baixas (KURELO et al., 2015a). Outra explicação está relacionada as condições particulares encontradas na técnica PI3, que, diferentemente da Nitretação a Plasma, promove uma efetiva implantação de nitrogênio em profundidades tipicamente da ordem de nanômetros (ver Figura 3.3 (b)) independente da temperatura de tratamento, resultando em uma supersaturação de nitrogênio em regiões próximas a superfície (COLLINS; HUTCHINGS; TENDYS, 1993; SARAVANAN; RAJA; MUKHERJEE, 2007; WOOD et al., 2000). Na Nitretação a Plasma convencional, íons e moléculas de nitrogênio interagem com as superfícies por adsorção química e física, então a entrada de nitrogênio é mais lenta, difundindo rapidamente através da martensita (PASTUKH, 2016). Possivelmente, a precipitação de nitretos se inicia a uma certa concentração de nitrogênio na camada de difusão. Assim, em PI3, ambas as fases  $\alpha'_N$  e nitretos podem ser formadas de modo concomitante, mesmo a baixas temperaturas, dependendo dos parâmetros de tratamento (COLLINS; HUTCHINGS; TENDYS, 1993).

A precipitação de nitretos de cromo CrN e Cr<sub>2</sub>N na condição de tratamento de 400 °C não pode ser desconsiderada, uma vez que esta temperatura está no intervalo relatado para a depleção de cromo na microestrutura martensítica (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016). A identificação desses compostos no difratograma é complicada devido à sobreposição de picos a  $2\theta \approx 43^\circ$  e  $64^\circ$ . Se presentes, os nitretos de cromo contribuem com uma fração muito pequena. Esta suposição é coerente com o excelente desempenho da superfície nitretada a 400 °C apresentou em testes de corrosão usando eletrólitos salinos (KURELO et al., 2018b), como será relatado na seção 9.4.

As seções transversais das amostras nitretadas, após ataque químico com reagente Murakami (VOORT, 1985), que provém contraste colorido entre a camada de difusão e a camada rica em nitretos sob microscopia óptica são apresentadas na Figura 9.3 (KURELO et al., 2018b). As espessuras médias da camada modificada são apresentadas na tabela 9.1, onde CN representa as camadas ricas em nitretos e  $C\alpha'_N$  representa as camadas de difusão contendo predominantemente martensita expandida por nitrogênio em solução sólida respectivamente (a amostra de 400 °C também é mostrada na Figura 9.4 (b), atacada com reagente Villela). A camada mais externa CN contém em sua maioria precipitados de nitretos, e algumas regiões de  $\alpha'_N$ ; da mesma forma, poucos precipitados de nitretos formaram-se na  $C\alpha'_N$ . A 300 °C, a camada formada CN +  $C\alpha'_N$  tem aproximadamente 3,7  $\mu\text{m}$  de espessura, contudo as duas regiões não podem ser distinguidas.

Figura 9.3 – Micrografias ópticas de regiões representativas da seção transversal das amostras nitretadas sob ataque com reagente Murakami.



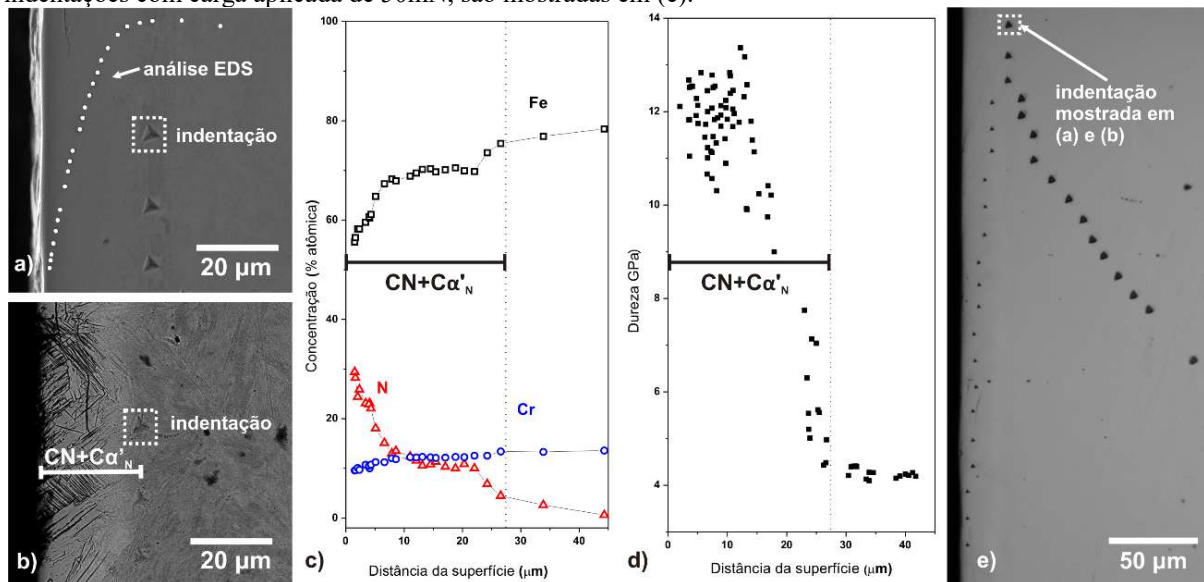
Fonte: a autora.

Nota: CN representa a camada rica em nitretos e  $C\alpha'_N$  a camada composta predominantemente por martensita expandida.

Na amostra nitretada a 350 °C, a espessura da camada aumenta para 5,6  $\mu\text{m}$ , devido ao aumento na difusão de nitrogênio com a temperatura (equações 2.1 e 3.4) e na fluência iônica  $\Gamma r$  (Tabela 7.3). Nesta temperatura, o pico de DRX relativo a  $\alpha'_N$  na figura 8,2 é mais largo e com maior deslocamento para a esquerda que o da amostra tratada a 300 °C, indicando o aumento da espessura da camada de difusão. Nesta condição, a contribuição das fases  $\gamma' + \varepsilon$  nos difratogramas é mais significativa que na amostra SM300 °C, como resultado do aumento da precipitação de nitretos nesta temperatura. Em adição, o coeficiente de difusividade de nitrogênio também depende da orientação cristalina (MARTINAVIČIUS; ABRASONIS; MÖLLER, 2011) e, o nitrogênio difunde mais lentamente na camada rica em nitretos do que na

camada de difusão (DONG, 2010; PINEDO; MONTEIRO, 2004; WILLIAMSON et al., 1994). Assim, uma camada rica em nitretos não continua, observada na amostra SM350 °C (Figura 9.3), foi possivelmente uma consequência dos processos de crescimento competitivos entre as camadas rica em nitretos e de difusão, em diferentes grãos com variadas orientações cristalinas. As análises acima confirmam a existência de uma camada rica em nitretos menor que 1  $\mu\text{m}$  de espessura na amostra SM350°C, como identificado por microscopia ótica e DRX, estabelecida sob a camada de difusão  $\text{Ca}'_{\text{N}}$ .

Figura 9.4 – Micrografia de seção transversal de região representativa da amostra nitretada a 400 °C obtida por MEV, (a) antes e (b) após ataque químico com reagente Vilela's; a mesma impressão residual da indentação é mostrada em ambas as imagens. (c) Perfis elementares obtidos por EDS antes do ataque químico através da linha pontilhada mostrada em (a). A superfície modificada em questão compreende a camada rica em nitretos CN onde  $\gamma'$  e  $\epsilon$  são as fases predominantes, e a camada composta predominantemente por martensita expandida ( $\text{Ca}'_{\text{N}}$ ). (d) O perfil de dureza da região da seção transversal da amostra SM400 °C – as impressões residuais das indentações com carga aplicada de 50mN, são mostradas em (e).



Fonte: A autora.

O aumento na temperatura de tratamento para 400 °C leva a formação de uma camada CN espessa, contendo as fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$ . As espessuras obtidas para as CN e  $\text{Ca}'_{\text{N}}$  foram 13  $\mu\text{m}$  e 12  $\mu\text{m}$ , respectivamente, como identificado através de microscopia ótica (KURELO et al., 2018b). Toda a camada modificada CN +  $\text{Ca}'_{\text{N}}$  com  $\sim 25 \mu\text{m}$  de espessura é mostrada na micrografia eletrônica da Figura 9.4(b). Na Figura 9.2, no difratograma da amostra SM 400 °C, o pico correspondente a fase  $\epsilon$  é largo, como uma consequência da sobreposição de diversas sub-estequiometrias de  $\text{Fe}_2\text{N}$  até  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Uma contribuição mais significativa das fases de nitretos em detrimento a fase  $\alpha'_{\text{N}}$  ocorre devido à elevação das quantidades das fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  na CN, compreendida na profundidade da análise de DRX. A formação de nitretos, mesmo em energias de implantação relativamente altas, é uma consequência das densidades de corrente elevadas

impostas pelo sistema. Elas permitem a supersaturação de nitrogênio intersticialmente em regiões próximas a superfície e conseqüentemente a formação de nitretos (DONG, 2010). Então, a concentração de nitretos eleva-se com o aumento da densidade de corrente e conseqüentemente com o aumento da fluência (Tabela 7.3), como observado na Figura 9.2.

A Figura 9.4 (b) apresenta a micrografia de seção transversal obtida por MEV de uma região representativa da amostra nitretada a 400 °C, após ataque químico com reagente Vilella (VOORT, 1985). Uma barra delimita a camada modificada na região próxima à superfície, que, como explicado anteriormente, compreende duas diferentes regiões: CN (camada rica em nitretos) e  $C\alpha'_N$  (camada  $\alpha'_N$  ou camada de difusão). Na Figura 9.2, a profundidade de penetração dos raios X calculada para AISM considerando fótons  $Cu K\alpha$  na faixa entre  $35^\circ \geq 2\theta \geq 85^\circ$ , variou entre 1  $\mu m$  a 2,5  $\mu m$  (HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993). Então, a camada superior CN contém nitretos e  $\alpha'_N$ , sendo a primeira a fase majoritária. Da mesma forma, a fase  $\alpha'_N$  é a principal estrutura em  $C\alpha'_N$ .

A Figura 9.4(c) apresenta os perfis de concentração atômica em relação à profundidade da superfície para nitrogênio e os dois elementos mais abundantes no material. Tais análises foram realizadas usando EDS pontual através da região indicada na Figura 9.4 (a). Os perfis de ferro e o cromo aumentam conforme o nitrogênio decresce. Dentro da região da camada modificada, a distribuição de N apresentou dois segmentos distintos. A região mais rica até ~ 13  $\mu m$  de profundidade corresponde provavelmente a CN contendo principalmente  $\epsilon + \gamma'$ . Em seguida, as contagens de nitrogênio foram aproximadamente constantes, diminuindo rapidamente após cerca de 23  $\mu m$  de profundidade. Esta região, abaixo de CN, corresponde a camada de difusão contendo a fase  $\alpha'_N$ , e possivelmente precipitados de nitretos em quantidades bem mais reduzidas que na CN. Deve-se considerar que o presente perfil de concentração de nitrogênio EDS é uma medida qualitativa, em vez de quantitativa. As faixas de profundidade estimadas de  $Fe-K\alpha$  e  $N-K\alpha$  emergindo da superfície do AISM são 0,7  $\mu m$  e 1.0  $\mu m$ , respectivamente. No entanto, fótons característicos de elementos com baixo número atômico Z são absorvidos por elementos da matriz com alto Z enquanto atravessam o volume do material, levando a valores de concentração errôneos (GEISS, 1992). Para descartar possíveis imprecisões, indentações de carga única foram realizadas na seção transversal da amostra SM 400 °C, conforme mostrado na Figura 9.4 (d-e), que claramente estão em acordo com os resultados obtidos por EDS. As impressões são pequenas e correspondem a ~12GPa na camada CN, devido ao mecanismo de endurecimento por precipitação e dispersão provido pelos precipitados de nitretos (discutido na seção 9.2) (MEYERS; CHAWLA, 2009). Após a

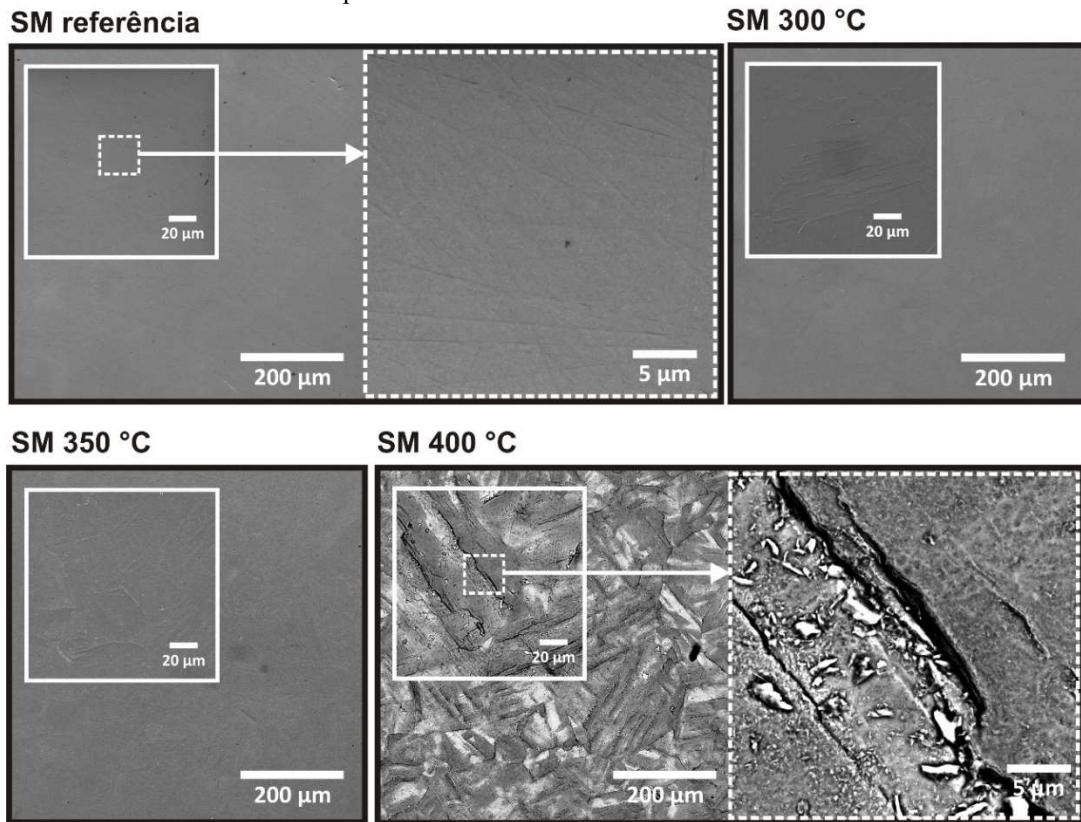
profundidade correspondente a CN, os valores diminuem continuamente, atingindo os valores de substrato (4 GPa) na interface de CN + C $\alpha'$ <sub>N</sub> com o substrato, a 27  $\mu$ m de profundidade. Análises similares de EDS e indentação realizadas nas seções transversais das amostras nitretadas a 300 °C e 350 °C disponíveis em Kurelo (2018), de modo análogo ao exposto para a amostra SM 400 °C, confirmam as espessuras das camadas modificadas apresentadas na tabela 9.1 (KURELO et al., 2018a).

A partir dos resultados apresentados acima, observa-se que a quantidade de nitretos aumenta a medida que as condições de nitretação tornam-se favoráveis a difusão de nitrogênio, obtidas pela elevação da temperatura de tratamento na mesma energia de implantação iônica. Essas fases produzidas com dependência da temperatura também foram observadas em superfícies de AIMS e AISMs nitretados por plasma (CORENGIA et al., 2004; KURELO et al., 2015a). Em adição a difusão de nitrogênio, na técnica PI3 as transformações de fase próximas a superfície predominantes foram  $\alpha'_N \rightarrow \alpha'_N + \gamma' + \varepsilon \rightarrow \gamma' + \varepsilon$  conforme a temperatura variou de 300 °C  $\rightarrow$  350 °C  $\rightarrow$  400 °C; podendo ser resultado da elevação da fluência iônica atingindo as superfícies (Tabela 7.3). Embora o papel da difusão e fluência de nitrogênio não possam ser avaliados separadamente neste estudo (como comentado na seção 7.3), ambos parecem ser importantes para o controle da estrutura da camada modificada.

A Tabela 9.1 apresenta o aumento dos valores de rugosidade média com a temperatura de tratamento. Isto ocorre principalmente devido ao inchaço anisotrópico nos grãos de AISM, um fenômeno que é mais severo em Nitretação a Plasma convencional, onde as densidades de corrente são maiores (KURELO et al., 2015a). O inchaço ocorre devido a variação no coeficiente de difusividade de nitrogênio com a orientação cristalina, que faz com que a concentração de nitrogênio e a expansão da rede variem entre os grãos paralelos à superfície superior (CHAUDHURI; RAVINDRAN; WERT, 1972; HOSSEIN NEDJAD et al., 2011; MARTINAVIČIUS; ABRASONIS; MÖLLER, 2011). Na Figura 9.5, observa-se a mudança na morfologia das superfícies das amostras nitretadas em relação a amostra de referência, onde o inchaço nos grãos é mais evidente na amostra SM 400 °C.



Figura 9.5 – Micrografias de MEV das microestruturas superficiais das amostras de AISM UNS S41426 de referência (sem tratamento) e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas. A imagem da amostra SM 400 °C foi realizada no modo de elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

Nota: A imagem da amostra SM 400 °C foi obtida no modo de contraste por elétrons retroespalhados enquanto as demais imagens foram obtidas no modo de contraste por elétrons secundários.

O fenômeno de inchaço nos grãos devido ao processo de nitretação foi melhor investigado em aços martensíticos em (KURELO et al., 2015a) e (MANOVA et al., 2006a). E ainda, como visto na seção 3.1, o processo de pulverização catódica no processo PI3 também contribui com o aumento de asperezas nas amostras nitretadas, em comparação a amostra de referência (MÖLLER; MUKHERJEE, 2002).

Tabela 9.1 - Rugosidade média ( $R_a$ ), espessura da camada modificada e parâmetros tribológicos obtidos em testes de nanorisco das superfícies de AISM nitretadas por PI3, nas temperaturas indicadas. CN e  $Ca'_N$  representam as camadas ricas em nitretos e expandidas por nitrogênio em solução sólida, respectivamente.

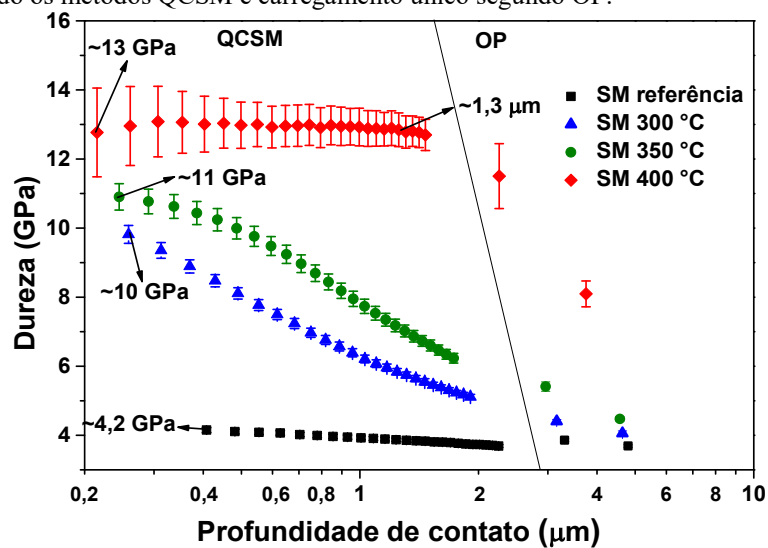
Amostra	$R_a$ (nm)	Espessura da camada CN+ $Ca'_N$ ( $\mu\text{m}$ )	Nanorisco	
			Profundidade de penetração máxima ( $\mu\text{m}$ )	Recuperação elástica (%)
SM referência	$10 \pm 2$	---	$0,77 \pm 0,02$	$17 \pm 2$
SM 300 °C	$22 \pm 2$	$3,7 \pm 0,3$	$0,48 \pm 0,04$	$31 \pm 3$
SM 350 °C	$44 \pm 4$	$5,6 \pm 1,5$	$0,41 \pm 0,03$	$42 \pm 4$
SM 400 °C	$102 \pm 8$	$24,8 \pm 3,1$	$0,20 \pm 0,05$	$65 \pm 10$

Fonte: A autora.

## 9.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS: DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE

A Figura 9.6 apresenta os perfis de dureza da superfície das amostras de AISM de referência e nitretadas. A dureza elevou-se em todas as superfícies das amostras nitretadas em comparação com a amostra de referência. Observou-se então um aumento gradativo na dureza com a temperatura de tratamento e fluência iônica, que é consistente com as estruturas cristalinas (Figura 9.2) e as espessuras das camadas modificadas (Tabela 9.1). Na amostra SM 300 °C, onde a fase  $\alpha'_N$  foi o principal produto da nitretação, a dureza se elevou cerca de 2,5 vezes a 200 nm de profundidade. Nesta condição o endurecimento é uma consequência da quantidade massiva de nitrogênio em solução sólida na matriz (atmosfera de Cottrell)(MEYERS; CHAWLA, 2009). Nas temperaturas de 350 °C e 400 °C, a presença de nitretos de ferro  $\gamma'$  e  $\epsilon$  contribui para um novo mecanismo de endurecimento, onde os precipitados formados atuam como obstáculos ao movimento de discordâncias (MEYERS; CHAWLA, 2009), aumentando ainda mais a resistência a deformação plástica da superfície.

Figura 9.6 – Perfis de dureza das amostras de aço AISM de referência e nitretadas por PI3, obtidos por indentação instrumentada segundo os métodos QCSM e carregamento único segundo OP.



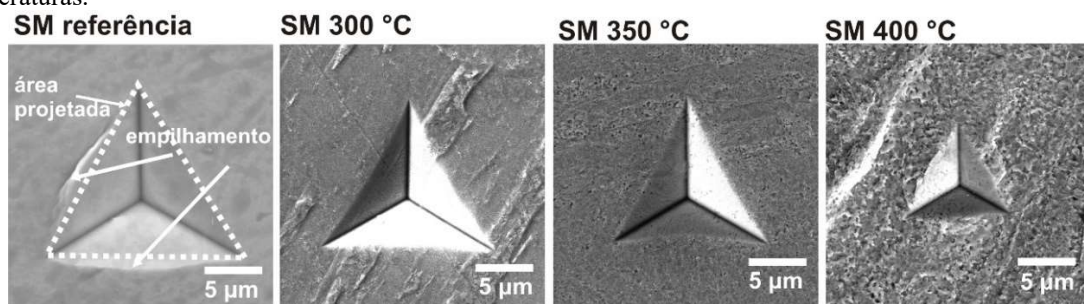
Fonte: A autora.

Os perfis de dureza obtidos nas superfícies de 300 °C e 350 °C não foram lineares, mesmo em profundidades menores que as espessuras de camada, reduzindo a partir de ~ 500 nm, como consequência de campos de tensão plásticos que se estendem além da profundidade de penetração da ponta e alcançam o substrato mole (SAHA; NIX, 2002). Por outro lado, o perfil da amostra SM 400 °C foi sempre constante na profundidade de contato analisada por QCSM, decaindo somente após a profundidade de 1,3 µm. A dureza média obtida foi de ~13

GPa, correspondendo a mais de três vezes o valor de dureza do substrato de  $\sim 4$  GPa. Os campos de deformação plástica produzidos por indentações que atingem um décimo da espessura da camada encontram-se restritos dentro da camada; nessa condição, os valores de dureza inferidos em tal região não são influenciados pelo substrato abaixo. Então, de acordo com esta condição, conhecida como “regra dos 10%” (SAHA; NIX, 2002), a espessura da camada modificada da amostra nitretada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  seria de cerca de  $13\text{ }\mu\text{m}$ , valor inferior ao que está resumido na Tabela 9.1, estimado para toda a camada modificada ( $\text{CN} + \text{C}\alpha'_\text{N}$ ). No entanto, esta estimativa se ajusta a espessura da região de compostos rica em nitretos CN, mostrada na figura 9.3, em acordo com as análises EDS (Figura 9.4(c)) e de dureza na seção transversal (Figura 9.4(d)). Assim, neste caso pode ser assumida uma camada dupla com propriedades distintas. A camada mais externa CN rica em nitretos e de maior dureza, onde predominou o mecanismo de precipitação e dispersão de nitretos. E, a camada de difusão interna contendo predominantemente a fase  $\alpha'_\text{N}$  ( $\text{C}\alpha'_\text{N}$ ), cuja dureza é menor do que a da camada CN e diminui gradativamente, contribuindo para a redução da dureza medida normalmente a superfície, a partir de  $1,3\text{ }\mu\text{m}$ .

As impressões residuais das indentações (Figura 9.7), após carga aplicada de  $500\text{mN}$ , produzidas nas amostras nitretadas por PI3 foram menores que as produzidas na superfície da amostra de referência. Em acordo com os perfis de dureza e os resultados de DRX, observou-se redução na área projetada das indentações produzidas nas amostras na seguinte ordem (da maior para a menor área):  $\text{SM } 300\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{SM } 350\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{SM } 400\text{ }^\circ\text{C}$ . As impressões produzidas na amostra de referência apresentaram regiões de empilhamento nas bordas, o que é típico de materiais dúcteis. Nas amostras nitretadas, o empilhamento foi menos evidente. Além disso, não foram observadas trincas ao redor das marcas de indentação, evidenciando que a ductilidade do metal foi preservada nas superfícies nitretadas.

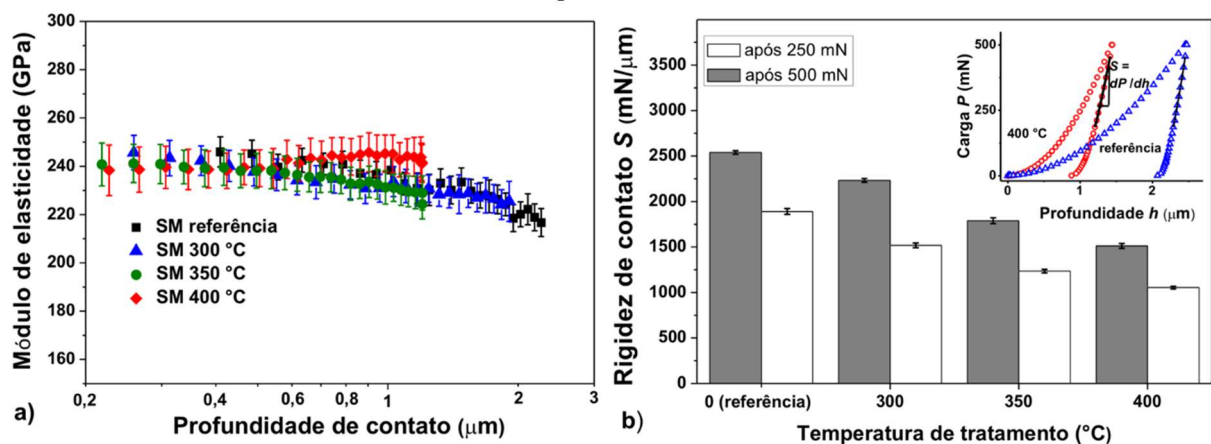
Figura 9.7 - Micrografias MEV de elétrons secundários de impressões residuais de indentações produzidas com carga aplicada de  $500\text{ mN}$  na superfície de amostras de AISI de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas.



Fonte: a autora.

Os perfis de módulo de elasticidade das amostras de referência e nitretadas por PI3 são mostrados na Figura 9.8 (a). Todos os perfis variaram pouco com a profundidade de penetração e, os valores obtidos para a amostra de referência e as amostras nitretadas foram estatisticamente semelhantes. Tal resultado, aparentemente inconsistente com os perfis de dureza, pode ser entendido com base no significado físico do módulo de elasticidade. Primeiramente, tem-se que considerar que, diferentemente da dureza, a medida do módulo de elasticidade por nanoindentação é influenciada pelo substrato em todas as profundidades de penetração devido a maior extensão do campo de deformação elástica (SAHA; NIX, 2002), ou seja, contém informações de todas as regiões da camada modificada e do substrato. Além disso, no processo de nitretação, os precipitados  $\epsilon$  e  $\gamma'$  formados ficam dispersos nos grãos. Como o módulo de elasticidade está relacionado com as deformações elásticas e energias de ligação de átomos adjacentes no sólido, esta propriedade contém uma informação mista da matriz e dos precipitados de nitretos (FISCHER-CRIPPS, 2004), onde a matriz provém maior contribuição ao módulo de elasticidade. Esse comportamento também justifica a barra de erro ampla da Figura 9.8 (a), que dificultam possíveis variações existentes entre os perfis do módulo de elasticidade. Como visto nos perfis de dureza, a amostra SM 400 °C apresentou variações menores no módulo de elasticidade com a profundidade do que as outras amostras analisadas, uma consequência da camada mais espessa contendo rígidos precipitados  $\epsilon$  e  $\gamma'$ . Resultados similares foram obtidos em amostras de AISM nitretado por Nitretação a Plasma convencional (KURELO et al., 2015a).

Figura 9.8- (a) Os perfis de módulo de elasticidade das superfícies de AISM de referência e nitretados por PI3 a diferentes temperaturas. (b) A rigidez de contato  $S$ , calculada como a inclinação da parte superior das curvas de descarregamento dos ensaios de indentação, obtida a cargas máximas de 500 mN e 250 mN (correspondentes às condições de carga impostas nos ensaios de indentação e nanorisco, respectivamente). A inserção mostra as curvas de carregamento-descarregamento para as amostras de referência e nitretada a 400 °C.  $S$  correlaciona-se com o módulo de elasticidade e dureza através da equação (9.1).



Fonte: a autora.

Uma abordagem diferente permite investigar melhor o comportamento do módulo de elasticidade ( $E$ ) entre as diferentes temperaturas de nitretação. Esta propriedade está correlacionada com a rigidez de contato  $S$  por (OLIVER; PHARR, 2004):

$$S = \beta \frac{2\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} E_r. \quad (9.1)$$

Na equação acima, o parâmetro adimensional  $\beta \approx 1,05$ ,  $A$  é a área de contato projetada e  $E_r$  é o módulo de elasticidade reduzido, dado por  $E_r = \{[(1 - \nu_s^2)/E_s] + [(1 - \nu_i^2)/E_i]\}^{-1}$ , onde  $\nu$  é a razão de Poisson e os índices  $s$  e  $i$  referem-se a amostra e indentedor, respectivamente. Quanto maior a dureza da superfície, menor a área de contato projetada, assim  $A = P/H$  (ver Figura 9.7). Então, considerando valores similares para  $E_r$  na equação 9.1, a superfície nitretada de maior dureza (amostra SM 400°C) apresentou o menor valor de rigidez (FISCHER-CRIPPS, 2004). Então  $S$  pode ser inferido como a derivada da porção superior da curva de descarregamento em um teste de indentação, quando a superfície passa por recuperação elástica (OLIVER; PHARR, 2004). A Figura 9.8 (b) apresenta os valores de  $S = dP/dh$  medidos em dois valores de carga máxima aplicados (250 mN e 500 mN), atingindo diferentes profundidades e composições estruturais dentro dos materiais. Assim,  $S$  diminuiu à medida que a fluência iônica, temperatura de tratamento e dureza aumentaram, o que pode ser entendido com base nas similaridades nos valores de módulo de elasticidade inferidos da Figura 9.8 (a).

### 9.3 TRIBOLOGIA

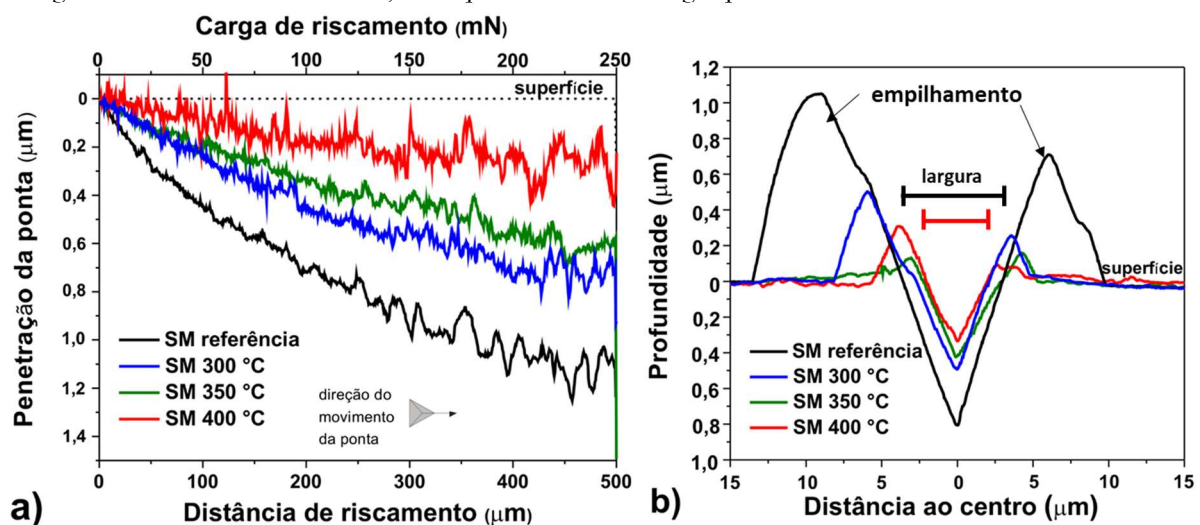
A tribologia foi investigada usando duas abordagens diferentes: cargas baixas, mas condições severas de deslizamento em testes de nanorisco com a utilização de pontas agudas, visando obter informações sobre mecanismos que dominam a deformação da camada modificada; e altas cargas em ensaios de pino sobre disco, para investigar a eficiência da camada modificada como revestimento de proteção para AISM.

#### 9.3.1. Nanorisco

A Figura 9.9 (a) apresenta micrografias dos perfis residuais das trilhas produzidas em ensaios de nanorisco, obtidas após a remoção da carga. As trilhas nas superfícies nitretadas atingiram profundidades menores que as do AISM de referência, com uma redução gradativa da profundidade à medida que a temperatura do tratamento aumentava. As profundidades de penetração máxima estão dispostas na Tabela 9.1. A topografia da seção transversal das trilhas,

obtida na distância média de deslizamento (250  $\mu\text{m}$ ), são mostradas na Figura 9.9 (b). O empilhamento na borda as trilhas, ou seja, o material deslocado plasticamente para as bordas da trilha foi também reduzido de temperaturas de tratamento de 300  $^{\circ}\text{C}$  para 400  $^{\circ}\text{C}$ . Estes resultados são compatíveis com os resultados de DRX e propriedades mecânicas das superfícies discutidos previamente. Quanto maior a temperatura de nitretação e fluência iônica, maior a quantidade de fases de nitretos formada e maior a dureza da camada. A profundidade máxima de penetração foi de 0,8  $\mu\text{m}$  (medida na distância de 250  $\mu\text{m}$ ), de modo que todos os testes foram produzidos dentro da região das camadas modificadas (ver Tabela 9.1). Contudo, em acordo com a literatura, camadas modificadas mais espessas forneceram uma maior capacidade para suportar a carga na superfície deformada (HOLMBERG; MATTHEWS, 2001). Portanto, tanto a espessura da camada quanto a estrutura cristalina contribuíram para o fortalecimento gradual das superfícies nos ensaios de nanorisco, à medida que a fluência iônica e a temperatura de tratamento aumentaram.

Figura 9.9. (a) Perfis residuais de trilhas produzidas em testes de nanorisco, com a carga aplicada variando até 250 mN, nas superfícies das amostras de AISM de referência e nitretadas por PI3. (b) Perfis de seção transversal obtidos na região intermediária das ranhuras, correspondendo a uma carga aplicada de 125 mN.

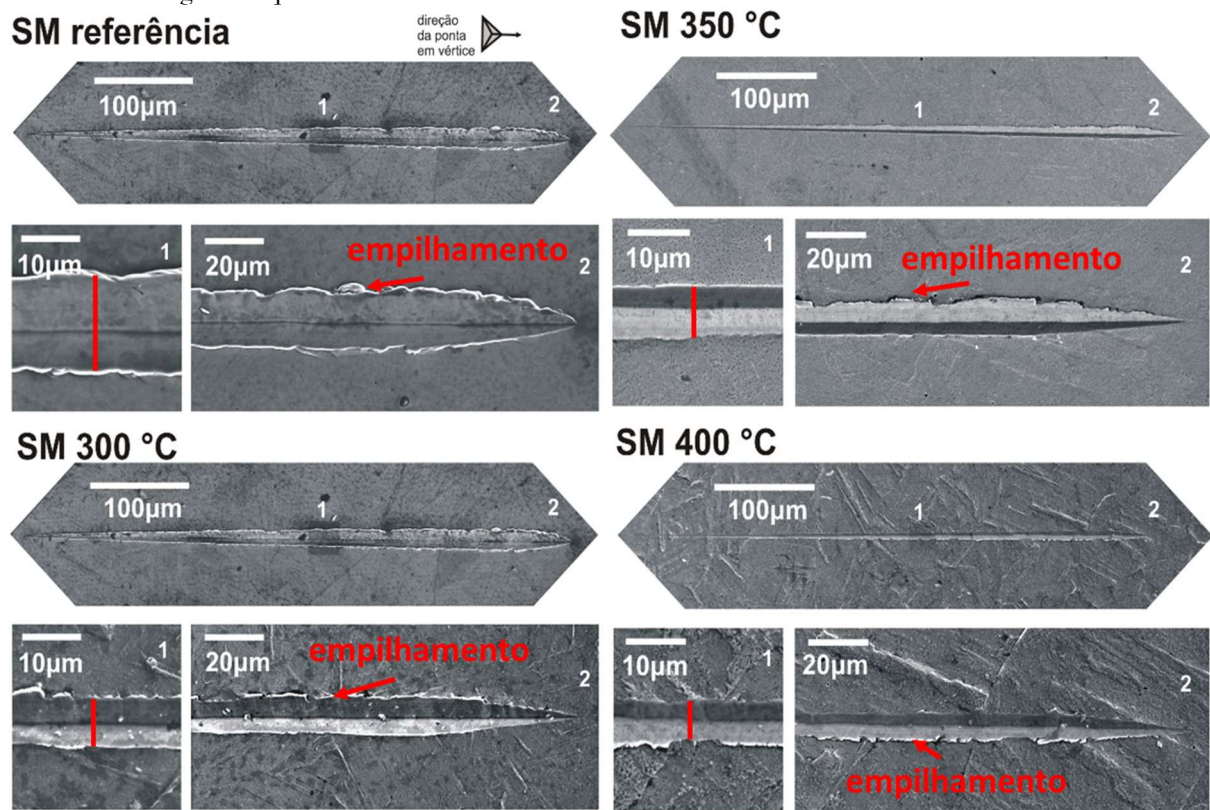


Fonte: a autora.

As micrografias das trilhas produzidas nos ensaios de nanorisco são apresentadas na Figura 9.10. É possível observar a redução gradativa da largura das trilhas e da quantidade de empilhamento com a variação da fluência iônica e da temperatura. A observação mais importante inferida de tal análise foi a inspeção dos mecanismos de deformação ocorrendo durante a aplicação tangencial da carga. Da mesma forma que nas impressões residuais das indentações, na Figura 9.7, nestes testes de nanorisco, as superfícies nitretadas por PI3 de dureza

superior apresentaram um comportamento dúctil, de maneira semelhante ao material não nitretado. As altas tensões compressivas impostas pelo deslizamento da ponta apenas deslocavam o material para as bordas da trilha sem produzir trincas ou desprendimentos. Na amostra SM 300 °C, a fase predominante foi  $\alpha'_N$ , preservando as características metálicas do AISM. A ductilidade também foi mantida mesmo quando os nitretos  $\gamma'$  e  $\epsilon$  foram produzidos nas amostras SM 350 °C e SM 400 °C. Isso ocorreu, pois, os precipitados formados estavam possivelmente dispersos numa matriz de  $\alpha'_N$  na camada mais superficial (de acordo com as conclusões de DRX e dos perfis de módulo de elasticidade) em vez de consistir em um revestimento de caráter cerâmico. As superfícies de AISM modificadas por Nitretação a Plasma na mesma faixa de temperatura apresentaram características semelhantes sob deslizamento (KURELO et al., 2015a).

Figura 9.10 - Micrografias MEV de elétrons secundários de trilhas típicas de nanoriscos produzidas nas amostras de AISM de referência e nitretadas por PI3, com carga crescente até 250 mN. Os números em todas as imagens de teste indicam regiões ampliadas abaixo delas.



Fonte: a autora.

A compreensão dos mecanismos de desgaste envolve ambas deformações elásticas e plásticas que ocorrem nas superfícies (KATO; ADACHI, 2000). Então, recuperações elásticas após o riscamento também foram medidas e estão dispostas na Tabela 9.1. As superfícies

nitretadas apresentaram uma grande variação nas recuperações elásticas, que aumentaram com a fluência iônica e temperaturas de tratamento. Esse comportamento está em acordo com a rigidez de contato  $S$  apresentada na Figura 9.8 (b), medida a partir das inclinações nas curvas de descarregamento dos testes de nanoindentação. Os valores de  $S$  apresentaram redução à medida que as superfícies nitretadas tornaram-se duras e o módulo de elasticidade permaneceu praticamente inalterado, levando a maiores recuperações elásticas após o descarregamento. No entanto, com a mesma carga máxima aplicada de 250 mN, o efeito de recuperação elástica foi mais significativo nos experimentos de nanorisco. Em um teste de indentação, a força aplicada normalmente a superfície gera tensões de compressão. A zona plástica, rodeada pela zona elástica, aparece abaixo do indentador. Durante o nanorisco, ocorrem forças tangenciais juntamente com forças normais, gerando tensões trativas que empurram o material nas extremidades da ponta de deslizamento. Como resultado, as zonas plásticas e elásticas são mais orientadas para a superfície em testes de riscamento do que em indentação (JOHNSON, 1985). Assim, deformações em riscos contêm mais informações sobre a camada modificada do que do substrato. Os resultados na tabela 9.1 indicam que, quanto maior a presença de precipitados de nitretos nas superfícies, como evidenciado pelo DRX, maior a recuperação elástica, o que contribuiu para a resistência superficial contra nanoriscos.

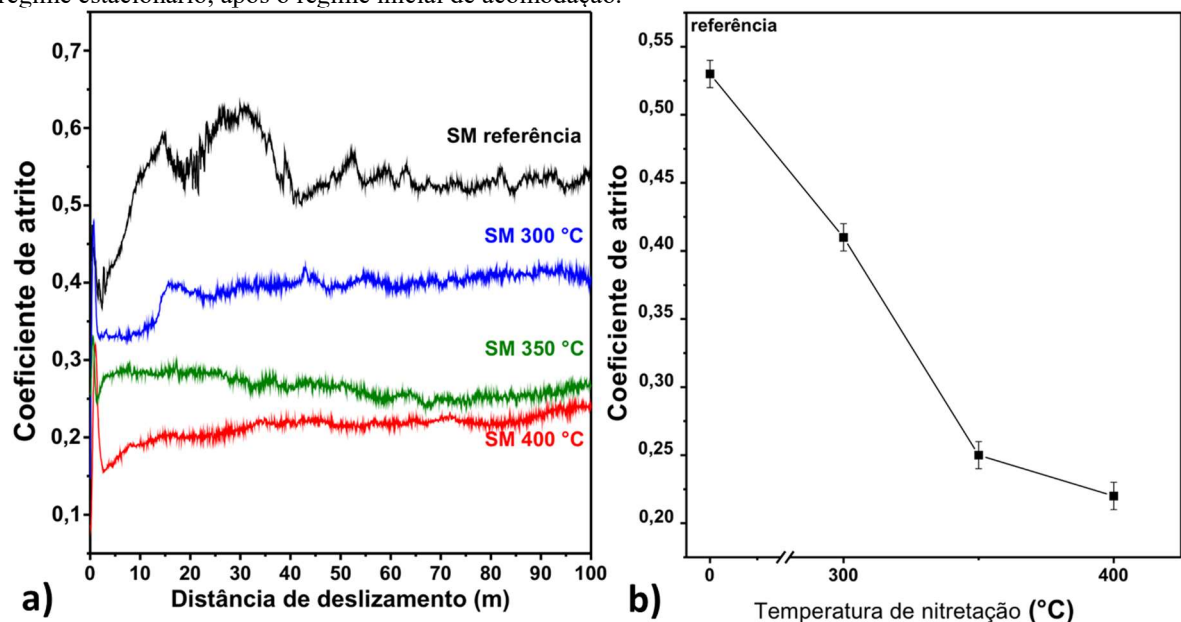
### 9.3.2. Pino sobre disco

A Figura 9.11 (a) apresenta a evolução dos coeficientes de atrito durante testes de pino sobre disco. Observa-se em todos os perfis uma transição de regime de acomodação (entre a esfera e a superfície da amostra – “running-in”) para regime estacionário. Embora constante após a o regime de acomodação, presume-se que o regime estacionário final não foi atingido nas amostras nitretadas, porque as trilhas de desgaste não alcançaram o substrato (FOERSTER et al., 2007). Os valores médios de coeficiente de atrito são apresentados na Figura 9.11 (b), onde a amostra de referência apresentou o maior valor de aproximadamente 0,53. Este valor alto pode ser associado com o tipo de desgaste predominantemente adesivo ocorrendo nesta superfície, que ocorre quando se formam junções entre as superfícies e; após o rompimento destas, fragmentos são removidos da superfície e aderidos à contraparte na superfície (seção 5.2), como observado na Figura 9.12. Correspondentemente, as análises EDS (Figura 9.13) realizadas na superfície da amostra de referência identificaram o tungstênio da esfera WC-Co na camada aderida (as regiões mais brilhantes mostradas na imagem de MEV). O conteúdo de oxigênio identificado também foi maior na camada aderida. A trilha da amostra de referência também apresentou regiões escuras, que são provavelmente óxido de ferro formado durante o



deslizamento. A formação e ruptura dos filmes de óxidos produz fragmentos abrasivos que atuam como um terceiro corpo no processo de deslizamento, influenciando o comportamento do atrito e do desgaste. Este fenômeno, juntamente com a produção de partículas de desgaste em forma de flocos no desgaste do adesivo, cujo mecanismo de formação está demonstrado na Figura 5.5, são a causa das oscilações observadas nos perfis de coeficiente de atrito (KATO; ADACHI, 2000; LIU; YAN, 2010). Em resumo, o desgaste da amostra de referência (Figuras 9.12 e 9.13) foi caracterizado por eventos severos de deformação plástica, adesão e oxidação.

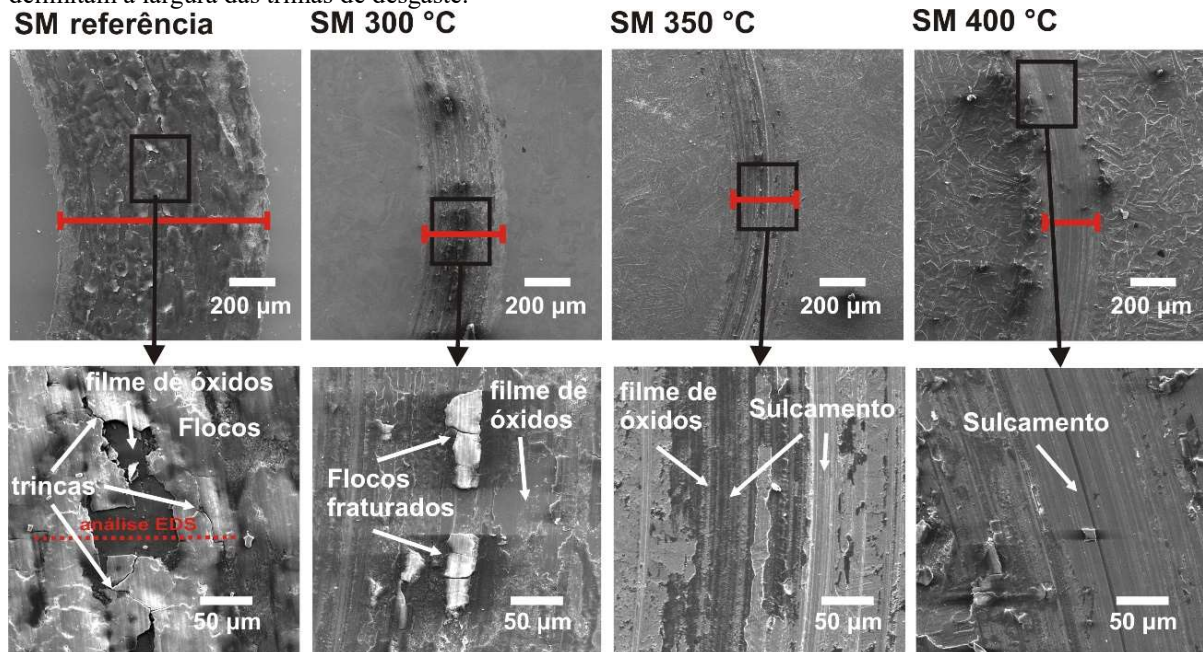
Figura 9.11 - (a) Evolução do coeficiente de atrito durante testes de pino sobre disco, com carga normal de 10 N, das superfícies de AISM de referência e nitretadas por P13; e (b) os valores médios correspondentes medidos no regime estacionário, após o regime inicial de acomodação.



Fonte: a autora.

Nas amostras nitretadas, o coeficiente de atrito mostrado na Figura 9.11 (a) diminuiu com o aumento da temperatura de nitretação, atingindo o valor médio de 0,22 para a amostra SM 400 °C, como mostrado na Figura 9.11(b). Esta redução está relacionada com o endurecimento da superfície (Figura 9.6), bem como com a elevação da espessura da camada nitretada com o aumento da fluência iônica e temperatura de tratamento (ver Tabela 9.1). Como previamente discutido na seção 9.3.1, camadas de dureza superior e espessas (se bem aderidas) fornecem melhores condições para suportar a carga como meio protetivo (HOLMBERG; MATTHEWS, 2001). O acréscimo da quantidade de nitretos atuou reduzindo o desgaste e a deformação plástica entre as superfícies em contato, resultando em menores valores de coeficiente de atrito. A presença de nitretos também aumentou a capacidade da superfície em resistir à abrasão, como observado na literatura (LIU; YAN, 2010).

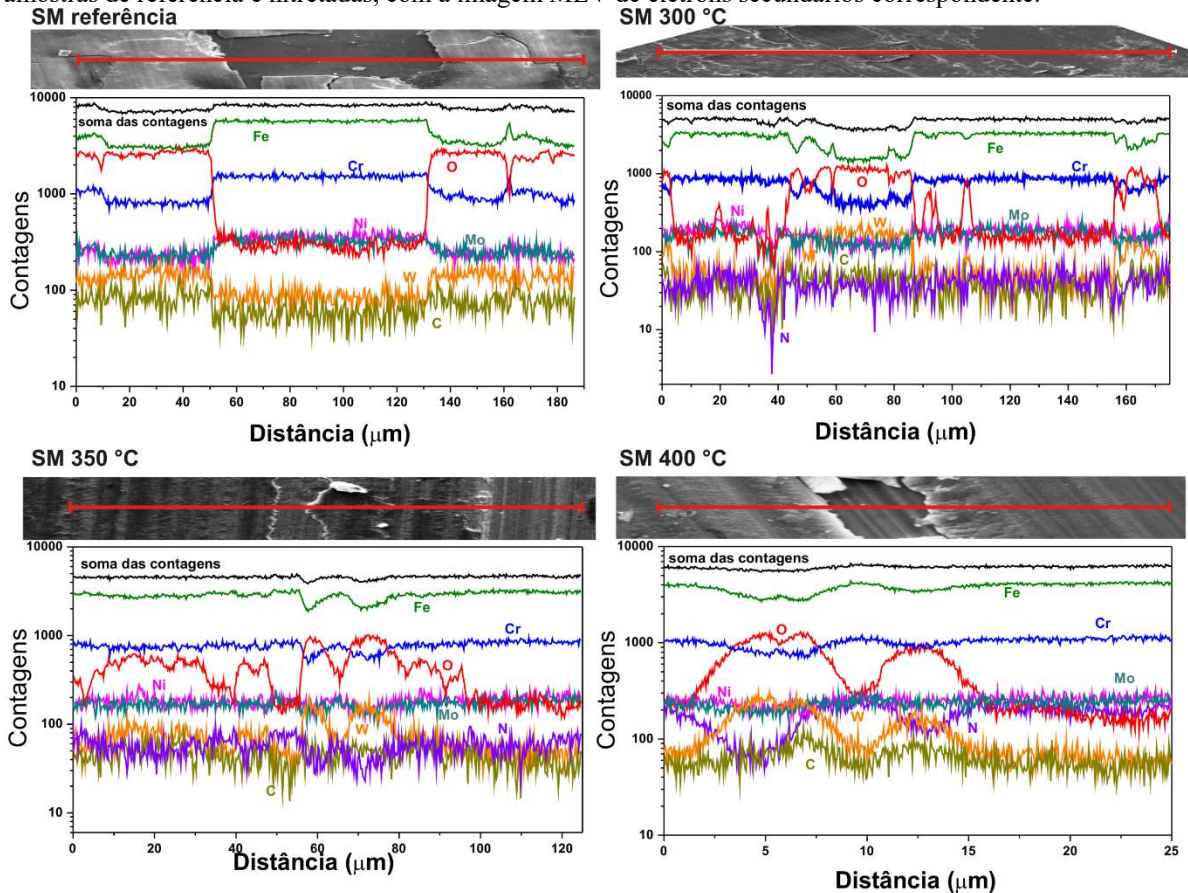
Figura 9.12 - Imagens MEV de elétrons secundários de trilhas típicas produzidas nas superfícies das amostras de AISM de referência e nitretados por PI3 após testes de pino sobre disco. As linhas horizontais em vermelho delimitam a largura das trilhas de desgaste.



Fonte: a autora.

Nas trilhas de desgaste da Figura 9.12, conforme a fluência e a temperatura de tratamento aumentam, é possível observar uma transição gradual de desgaste adesivo para abrasivo. Este último é evidenciado por uma série de sulcos, produzidos por partículas duras misturadas com fragmentos que interagem com a superfície de menor dureza dos materiais, causando o processo de sulcamento dessas superfícies. A superfície da amostra SM 300 °C apresentou desgaste adesivo, enquanto as amostras SM 350 °C e SM 400 °C revelaram desgaste predominantemente abrasivo. De acordo com análises de EDS (Figura 9.13), os fragmentos aderidos e compactados em amostras nitretadas também apresentaram oxidação do mesmo modo observado na superfície da amostra de referência. Nas imagens de baixa magnificação da Figura 9.12, pode-se observar áreas escuras dentro das trilhas produzidas nas amostras SM 300 °C e SM 350°C, indicando possíveis efeitos oxidativos. Diferentemente, o interior da trilha na superfície da amostra SM 400°C apresentou um tom de cinza bastante uniforme, possivelmente resultado da menor quantidade de fragmentos.

Figura 9.13 – Análises EDS em linha realizadas através das linhas indicadas dentro da trilhas de desgaste da amostras de referência e nitretadas, com a imagem MEV de elétrons secundários correspondente.

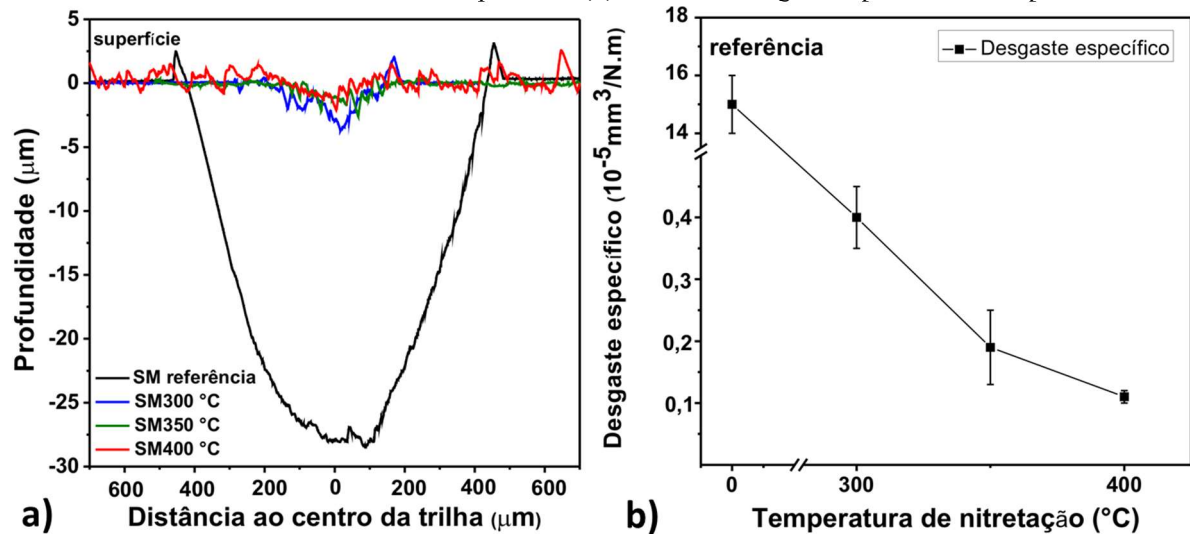


Fonte: a autora.

Um procedimento mais eficaz para inferir a resistência ao desgaste das superfícies é medir diretamente o volume de material removido. Da mesma forma, como visto nos testes de nanorisco, as larguras das trilhas obtidas pelos testes de pino sobre disco (Figura 9.12) diminuíram à medida que a temperatura de tratamento aumentava de 300 °C → 350 °C → 400 °C. As trilhas dos testes de pino sobre disco nas superfícies nitretadas não alcançaram o substrato, como inferido dos perfis de seção transversal (Figura 9.14 (a)), embora o sistema camada e substrato respondessem às condições severas impostas no teste.

As taxas de desgaste específico, calculadas a partir da equação 5.1, são mostradas na Figura 9.14(b). Observa-se que as taxas de desgaste específico reduziram até duas ordens de magnitude após a nitretação por PI3, melhorando gradativamente com o aumento da fluência iônica e temperatura de tratamento. Resultados similares foram observados em AIMS nitretados por PI3 (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2004; MANOVA et al., 2005, 2006b). Em AIMS nitretados por Nitretação a Plasma em temperaturas entre 400 °C e 500 °C durante 5h também observou-se melhor desempenho em testes de micro desgaste em comparação com o material sem tratamento (FERNANDES et al., 2012).

Figura 9.14 - a) Perfis de seção transversal de trilhas produzidas em testes de pino sobre disco nas superfícies das amostras de AISM de referência e nitretadas por PI3 e (b) as taxas de desgaste específicas correspondentes.



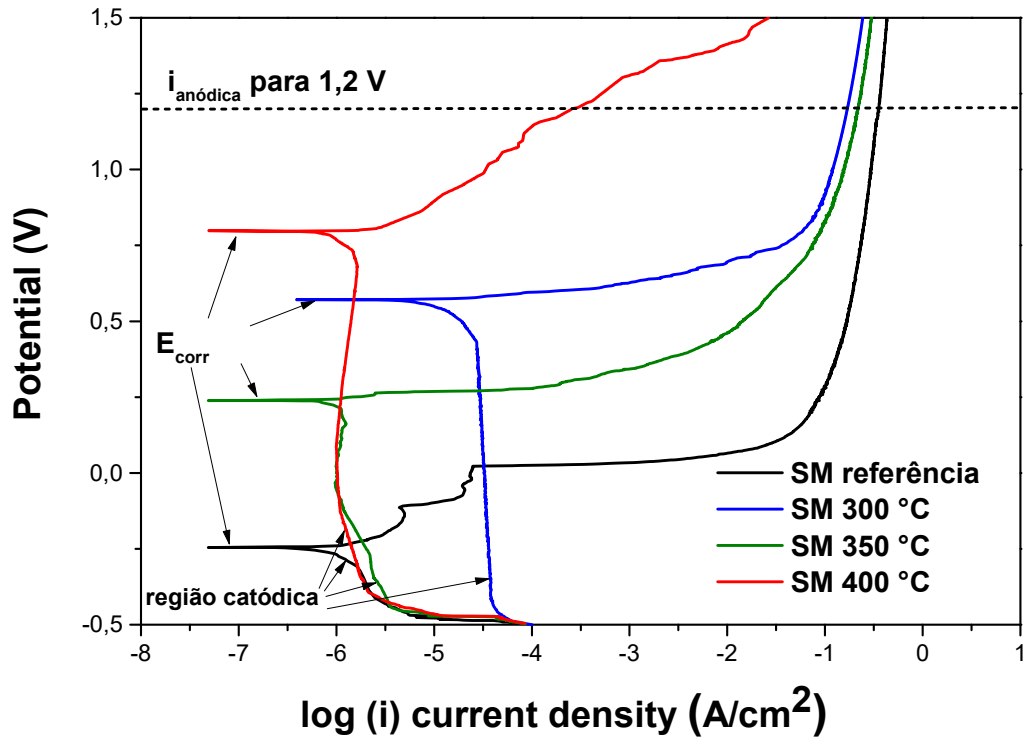
Fonte: a autora.

Em resumo, a superfície de AISM nitretada através de PI3 a 400 °C apresentou o melhor desempenho em ensaios de nanoindentação e tribológicos, o que corrobora com o papel mais favorável dos nitretos de ferro  $\epsilon$  e  $\gamma'$  em detrimento a  $\alpha'_N$  como meio de proteção tribológica.

#### 9.4 CORROSÃO EM MEIO CONTENDO ÍONS $\text{Cl}^-$

As curvas de polarização potenciodinâmica em solução de 3.5% NaCl obtidas para as amostras de referência e nitretadas nas diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 9.15. Na região anódica das curvas de polarização (ver Figura 6.3, seção 6.1), a corrosão iniciou-se nas amostras nitretadas em maiores potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) que a amostra de referência, como mostrado na Tabela 2.  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  foram medidos na transição entre as regiões anódicas e catódicas. A  $i_{anódica}$  é a densidade de corrente superior a  $i_{corr}$  na região anódica. Após o início da dissolução anódica, a  $i_{anódica}$  sobe espontaneamente na região ativa até que seja aproximadamente constante após a região de transição ativa - passiva nas amostras de referência, SM 300 °C e SM 350 °C. Somente a amostra SM 400 °C não apresentou passivação na faixa de potenciais analisada. Para uma mesma faixa de potenciais, observou-se que  $i_{anódica}$  é sempre menor nas amostras nitretadas em comparação com a amostra de referência. Esses resultados indicam que a nitretação por PI3 elevou a resistência a corrosão das superfícies de AISM, onde a camada com nitrogênio incorporado atuou como uma barreira de superfície para espécies corrosivas, impedindo a dissolução anódica da liga metálica abaixo da camada modificada (FONTANA, 1987; ROBERGE, 1999).

Figura 9.15 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras de AISM, de referência e nitretadas nas temperaturas indicadas. Os valores de densidade de corrente de corrosão foram inferidos a partir das regiões em que as densidades de corrente começaram a aumentar consideravelmente. As densidades de corrente anódica foram inferidas a partir de regiões onde o potencial atingiu 1,2 V. A resistência à corrosão foi melhorada em todas as superfícies nitretadas, notavelmente na condição de 400 °C.

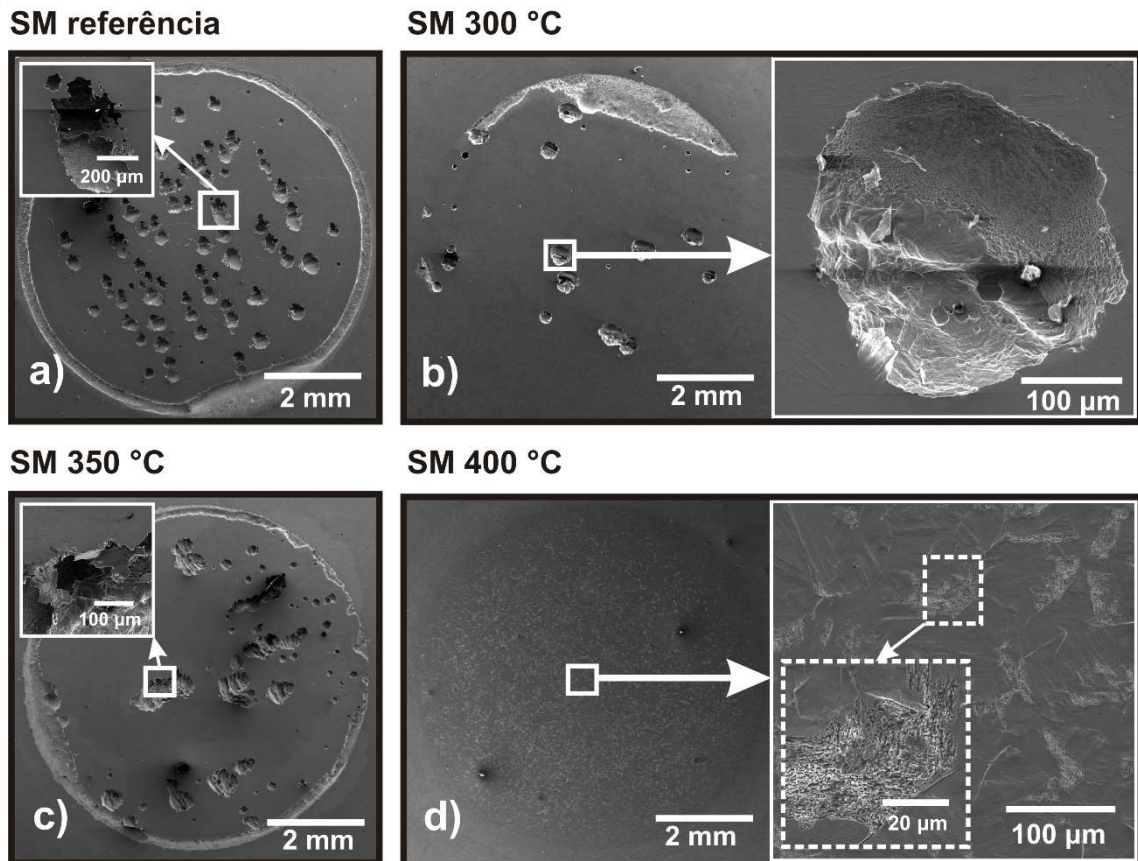


Fonte: a autora.

O processo de nitretação altera a composição química da superfície adicionando nitrogênio na forma de solução sólida e produzindo nitretos. Como resultado, a estrutura cristalina e a morfologia são alteradas (como discutido na seção 9.1), com subsequentes variações das propriedades elétricas da interface com o eletrólito. A inserção de nitrogênio como elemento de liga, ou pelo processo de nitretação, é considerado benéfico para a resistência a corrosão por pites (FONTANA, 1987; FOSSATI et al., 2006a; LEI; ZHU, 2005). Assim, observa-se nas micrografias apresentadas na Figura 9.16 que a quantidade de pites e a área total afetada pela corrosão por pites diminuiu nas amostras nitretadas a 300 °C e 350 °C em comparação com a amostra de referência, enquanto na amostra nitretada a 400 °C, não foi detectada a presença de pites. Nas regiões destacadas nas Figuras 9.15 (a-c), observa-se que o mecanismo de crescimento dos pites foi similar nas superfícies da amostra de referência e nitretadas. Os pites crescem internamente, deixando somente uma fina camada do metal na superfície que eventualmente se rompe, como pode ser inferido a partir da inserção da Figura 9.16 (a) e de modo similar ao observado em (LI et al., 2014). Na escala mostrada na Figura 9.16

(d), a amostra SM 400 °C, exibiu corrosão uniforme, uma vez que não foi possível identificar regiões com características de deterioração localizada macroscópica.

Figura 9.16- Micrografias MEV das superfícies das amostras de AISM após os testes de polarização potenciodinâmica: amostras de (a) referência; e (b-d) nitretadas nas temperaturas indicadas. Como vários pites foram produzidos na amostra de referência, a ocorrência destes locais de corrosão reduziu drasticamente nas superfícies nitretadas.



Fonte: a autora.

A amostra de referência apresentou corrosão por frestas. Nas amostras SM 300 °C e SM 350 °C, a área atingida pela corrosão por frestas foi reduzida enquanto na amostra SM 400 °C, a corrosão por frestas foi suprimida. De modo similar ao observado para a corrosão por pitting, camadas modificadas ricas em nitrogênio são eficazes em reduzir a corrosão por frestas (FOSSATI et al., 2006b).

Alguns mecanismos foram propostos para explicar a melhoria da resistência à corrosão devido à presença de nitrogênio. Um deles é a neutralização da acidez nos pites através da reação química:  $[N]_{(s\ or\ aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^-_{(aq)} \rightarrow NH_4^+_{(aq)}$  (FOSSATI et al., 2006a; LI; BELL, 2004; SHEN et al., 2010; SUN et al., 2014). Assim, o nitrogênio dissolvido pelo processo de corrosão pode alterar a composição química do eletrólito e recombinar-se, elevando o pH na interface. O nitrogênio pode também estabilizar indiretamente o filme passivo, e/ou

íons de nitrogênio podem ser produzidos na camada passiva, prevenindo o ataque de ânions Cl<sup>-</sup> (FOSSATI et al., 2006a; LI; BELL, 2004; SHEN et al., 2010; SUN et al., 2014). Na amostra SM 300 °C, esta reação pode ter sido favorecida devido a maior disponibilidade de nitrogênio em solução sólida em regiões próximas a superfície quando comparada com as outras amostras nitretadas. A amostra SM 300 °C apresentou uma camada rica em nitretos, muito fina e superior, como visto na Figura 9.3. Então as reações anódicas na superfície da amostra SM 300 °C iniciaram a um valor maior de  $i_{corr}$  em comparação com as demais amostras nitretadas, como mostrado na Tabela 9.2. Assim, a presença de uma camada de difusão rica em nitrogênio mostrou-se favorável através da dissolução facilitada de nitrogênio com subsequente redução da acidez dos pites. Esta redução na cinética das reações anódicas diminuiu a taxa de dissolução anódica, levando a redução da  $i_{anódica}$  em comparação com a amostra de referência, como visto na Figura 5 para a superfície da amostra SM 300 °C. Nas amostras SM 350 °C e SM 400 °C, os valores obtidos para  $i_{corr}$  se mantiveram próximos aos obtidos para a amostra de referência, indicando que a velocidade de corrosão numa condição de corrosão espontânea se manteria próxima nesses casos. No entanto, considerando-se a variação de área real exposta ao eletrólito devido ao aumento da rugosidade (Tabela 9.1), os valores de  $i_{corr}$  seriam menores nas amostras nitretadas em comparação com a amostra de referência. Assim, o desempenho das amostras SM 350 °C e SM 400 °C numa situação real seria superior a amostra de referência no que concerne à velocidade de corrosão.

Tabela 9.2 - Resultados dos testes de polarização potenciodinâmica inferidos a partir de extrapolações nas curvas mostradas na Fig. 9.14.

Amostra	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{anódica}$ para 1,2 V (mA/cm <sup>2</sup> )
SM referência	-245	$4,8 \times 10^{-8}$	354,8
SM 300 °C	571	$39,2 \times 10^{-8}$	169,8
SM 350 °C	238	$4,8 \times 10^{-8}$	220,3
SM 400 °C	798	$5,0 \times 10^{-8}$	25,8

Fonte: a autora.

A respeito da estrutura cristalina e morfologia, observou-se a nível microscópico que na superfície da amostra SM 400 °C (Figura 9.16 (d)) alguns grãos apresentaram corrosão preferencial causada possivelmente pela dependência da nitretação com a orientação cristalina (MARTINAVIČIUS; ABRASONIS; MÖLLER, 2011). A nitretação é mais efetiva em algumas orientações cristalinas de  $\alpha'$  que em outras, como discutido em (KURELO et al., 2015a). A região onde ocorreu a corrosão revela estruturas que foram claramente protegidas contra a corrosão. Tais estruturas podem corresponder a precipitados  $\epsilon$ , mais nobres que a liga (DE

SOUZA et al., 2010; LI; BELL, 2006, 2007; OLIVEIRA; TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2007; OLZON-DIONYSIO et al., 2008; TANG; YAN, 2013; WEN, 2010), permanecendo protegidos da corrosão enquanto o substrato em torno foi dissolvido. Além desses efeitos localizados, o desempenho geral superior apresentado pela amostra SM 400 °C em resistir a corrosão em NaCl, como apresentado na Tabela 9.2, pode ser atribuído principalmente ao aumento da contribuição da fase  $\epsilon$  em sua superfície, disposta em uma camada rica em nitretos de  $\sim 13 \mu\text{m}$  de espessura como mostra a Figura 9.3, também em acordo com a literatura (FIGUEROA et al., 2005).

O desempenho benéfico dos nitretos de ferro na proteção da corrosão pode ser, até certo ponto, correlacionado com a resistividade elétrica. Os nitretos de ferro exibem uma resistividade elétrica muito maior do que o ferro puro devido ao seu caráter cerâmico (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2007). Em concordância, Naganuma et. al. (NAGANUMA et al., 2004) analisaram filmes de Fe e Fe-N depositados em substratos de silício amorfo. Eles observaram que a resistividade elétrica apresentada pelo filme da fase  $\alpha$ -Fe ( $15 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) foi muito menor que a medida para um filme de fase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N ( $\sim 165 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ). Da mesma forma, espera-se que a presença de nitrogênio na solução sólida, eleve a resistividade elétrica já que o nitrogênio em solução sólida corresponde a impurezas no metal, e porque induz tensões na rede cristalina (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2007). Em acordo, Yetin e Yazici (YETIM; YAZICI, 2014) observaram um aumento na resistividade elétrica em amostras nitretadas de AIA AISI 316L contendo somente a fase  $\gamma_N$ , quando comparadas com amostras sem tratamento. Além disso, eles também relataram o aumento da resistividade da amostra nitretada a 350 °C, contendo apenas  $\gamma_N$ , para a condição de 450 °C, contendo  $\gamma_N$ ,  $\gamma'$  and CrN (YETIM; YAZICI, 2014). Nesta linha de raciocínio, a partir das espessuras de camadas modificadas (Tabela 9.2), esperava-se que a resistividade elétrica das superfícies produzidas neste estudo aumentasse do tratamento de 300 °C para 400 °C. Conseqüentemente, levando-se em consideração apenas essa propriedade, as resistências à corrosão também aumentariam com a temperatura de nitretação.

No entanto, a resistividade elétrica não é o único parâmetro ao qual depende a corrosão. Em resumo, o comportamento elétrico depende da natureza química dos nitretos formados nas superfícies de AISM nitretadas. A fase  $\gamma'$  é conhecida por prover um efeito deletério à proteção contra a corrosão em comparação a fase  $\epsilon$ , como reportado por diversos pesquisadores (DE SOUZA et al., 2010; LI; BELL, 2006; OLIVEIRA; TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2007; OLZON-DIONYSIO et al., 2008; TANG; YAN, 2013; WEN, 2010). Olzon-Dionysio et. al., utilizando a técnica de espectroscopia Mössbauer, mensurou razões de concentrações  $\epsilon/\gamma'$  em AIA nitretados. Eles observaram que, quanto maior era a razão  $\epsilon/\gamma'$  presente no material, o

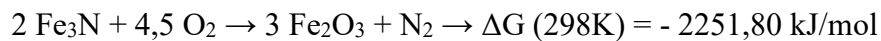
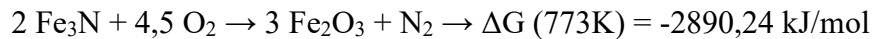
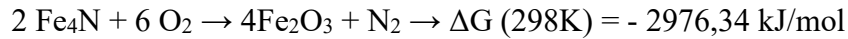
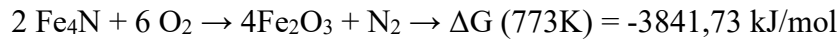


potencial de corrosão tornava-se mais elevado e os valores de  $i_{anódica}$  apresentados por este material tornavam-se menores, levando a um melhor desempenho em testes de corrosão (DE SOUZA et al., 2010; OLZON-DIONYSIO et al., 2008). Outros pesquisadores também observaram que a presença da fase  $\epsilon$  atua na redução da quantidade de pites e na  $i_{anódica}$ , elevando o potencial de formação de pites  $E_{pit}$  (TANG; YAN, 2013; WEN, 2010). Da mesma forma, Lee e Bell (LI; BELL, 2006), observaram um decréscimo na resistência a corrosão quando a razão  $\epsilon/\gamma'$  tornava-se muito pequena na condição de nitretação de 500 °C, quando comparada a condição de 460 °C. As observações acima indicam que a fase  $\gamma'$ , apesar de elevar a resistência à corrosão em relação a superfície sem tratamento, apresenta um caráter menos nobre em comparação com a fase  $\epsilon$  (DE SOUZA et al., 2010; LI; BELL, 2006; OLIVEIRA; TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2007; OLZON-DIONYSIO et al., 2008; TANG; YAN, 2013; WEN, 2010).

As fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  respondem de modo diferente a corrosão porque suas estruturas cristalinas são diferentes e também devido ao alto teor de nitrogênio na fase  $\epsilon$  (OLIVEIRA; TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2007; TANG; YAN, 2013; WEN, 2010). Recentemente, Jiang et al. (2019), analisaram o mecanismo de resistência a corrosão baseando-se na estrutura eletrônica de valência das fases  $\alpha$ -Fe,  $\gamma'$  e  $\epsilon$ . Assim, calcularam que em  $\alpha$ -Fe, a energia de ligação total atômica dos átomos de Fe é 413,7 kJ/mol, enquanto que na fase  $\gamma'$  a energia de ligação total dos átomos de Fe varia entre 304,86 kJ/mol e 469,66 kJ/mol (JIANG et al., 2019). Na fase  $\epsilon$ , a energia de ligação total dos átomos de Fe varia entre 465,78 kJ/mol para  $\text{Fe}_2\text{N}$  e 430,88 kJ/mol para  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Em adição, as densidades eletrônicas das estruturas de  $\alpha$ -Fe,  $\gamma'$  e  $\epsilon$  são respectivamente: 133,36/nm<sup>3</sup>, 85,74/nm<sup>3</sup> - 85,73/nm<sup>3</sup> ( $\text{Fe}_2\text{N}$ - $\text{Fe}_3\text{N}$ ) e 108,58/nm<sup>3</sup> (JIANG et al., 2019). Em relação as três fases  $\alpha$ -Fe,  $\gamma'$  e  $\epsilon$ , a última tem a menor densidade eletrônica e seus átomos de Fe apresentam as maiores energias de ligação total entre as estruturas seguido pela fase  $\gamma'$ . Assim, ambas as fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$ , considerando esses parâmetros, podem melhorar a resistência a corrosão em relação a fase  $\alpha$ ; visto que os efeitos eletroquímicos são dificultados em superfícies contendo  $\epsilon$  e  $\gamma'$ .

Outra questão importante é a possível reação dos nitretos  $\gamma'$  e  $\epsilon$  com o  $\text{O}_2$ , que leva a formação de óxidos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dentre as reações, na formação desses óxidos a partir de  $\gamma'$  ocorre a liberação de maior quantidade de energia permitindo que o sistema atinja um estado de energia mais baixo. Assim, as reações de formação de óxidos a partir da fase  $\gamma'$  são energeticamente mais favoráveis do que a partir da fase  $\epsilon$  (TESSIER et al., 2000). A partir das energias de formação disponíveis na literatura (DEAN, 1979; LIDE, 2005; TESSIER et al.,

2000; TONG, 2003), é possível calcular as energias livres de Gibbs padrão  $\Delta G$  para as reações de nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  com o  $O_2$ . A possível reação para a produção de hematita  $Fe_2O_3$  a partir de nitretos é:



Para uma mesma temperatura, as energias livres de Gibbs padrão de formação foram maiores para as reações com a fase  $\gamma'$ - $Fe_4N$  do que com a fase  $\epsilon$ - $Fe_3N$ , sendo a primeira energeticamente mais favorável.

Considerando todos os aspectos discutidos acima, a resistência a corrosão das fases produzidas por nitretação no AISM em meio contendo íons  $Cl^-$  seguido da ordem esperada da menos para a mais resistente é:  $\alpha' < \alpha'_N < \gamma' < \epsilon$ . Estes resultados estruturais podem indicar o aumento da resistência à corrosão com a temperatura de nitretação, de  $300^\circ C$  a  $400^\circ C$ . Contudo, a amostra nitretada a  $350^\circ C$  apresentou menor  $E_{corr}$ , e maior  $i_{anódica}$  que a amostra nitretada a  $300^\circ C$ . (Tabela 9.2). Para explicar este comportamento anômalo se fez então necessário incluir a morfologia como um parâmetro a ser considerado juntamente com a espessura da camada modificada. Ambos os parâmetros podem afetar fortemente a uniformidade da camada.

Como visto na seção 9.1, ambas as amostras SM  $300^\circ C$  e SM  $350^\circ C$  apresentaram pequenas contribuições de nitretos nos difratogramas da Figura 9.2. Entretanto, na amostra SM  $300^\circ C$  formou-se uma camada de difusão contínua ( $C\alpha'_N$ ) na superfície tratada, com possivelmente precipitados de nitretos pequenos e dispersos, uma vez que não foi identificar uma camada rica em nitretos CN por meio de inspeção microscópica. Enquanto que na superfície da amostra SM  $350^\circ C$ , houve a formação de uma camada CN não uniforme e descontínua com espessura de  $\sim 1 \mu m$  compreendendo predominantemente  $\gamma'$  e  $\epsilon$  na região mais externa da camada modificada. Abaixo de CN, formou-se uma camada  $C\alpha'_N$  contendo predominantemente  $\alpha'_N$  (Figura 9.3). Por causa disso, ambas as fases  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  e  $\alpha'_N$  da superfície de  $350^\circ C$  puderam ser mais facilmente expostas ao eletrólito, promovendo uma diferença de potencial elétrico entre a camada de nitretos e a camada de difusão. O efeito galvânico resultante possivelmente iniciou a dissolução da camada  $C\alpha'_N$  menos nobre, levando à menor resistência

à corrosão observada na superfície da amostra SM 350 °C em relação a amostra SM 300 °C. Observou-se também que elevando a temperatura de tratamento para 400 °C, a resistência à corrosão foi novamente melhorada. Nesta superfície, a camada rica em nitretos contendo predominantemente a fase  $\epsilon$  exposta ao eletrólito era espessa, mas homoganeamente distribuída sobre a camada de difusão  $C\alpha'_N$ .

Em suma, a inserção de nitrogênio através de nitretação por PI3 em temperaturas de até 400 °C (um limite para evitar a depleção significativa de Cromo) foi eficaz em elevar  $E_{corr}$  nas superfícies de AISM em meios contendo íons  $Cl^-$ , com subsequente decréscimo na taxa de dissolução anódica, ou seja, em  $i_{anódica}$ . As camadas modificadas compreendendo qualquer uma das fases formadas ( $\alpha'_N$ ,  $\gamma'$  ou  $\epsilon$ ) consistiram em revestimentos protetivos para AISM, onde a fase  $\epsilon$  desempenhou o comportamento mais nobre em relação a resistência a corrosão em NaCl. Em adição, camadas modificadas espessas, desde que sejam contínuas, tendem a oferecer uma melhor proteção contra a corrosão.

## 9.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

As superfícies de AISM nitretadas por Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PI3) em altas tensões (10 kV) apresentaram camadas estratificadas com espessuras de até 25  $\mu m$ , caracterizadas por uma camada rica em nitretos seguida por camada contendo predominantemente  $\alpha'_N$ . As fases predominantes formadas foram  $\alpha'_N \rightarrow \alpha'_N + \gamma' + \epsilon \rightarrow \gamma' + \epsilon$  conforme a temperatura variou de 300 °C  $\rightarrow$  350 °C  $\rightarrow$  400 °C com a elevação das fluências iônicas, em um mecanismo conjunto envolvendo a rápida saturação de nitrogênio na superfície e difusão como fornecido pela técnica de nitretação por PI3.

Em regiões próximas a superfície, a dureza da superfície nitretada em 300 °C (condição em que prevaleceu a formação de  $\alpha'_N$ ), aumentou de 4 GPa para  $\sim$  10 GPa e para cerca de 13 GPa em outras condições (contendo nitretos de ferro). A precipitação e dispersão de nitretos na matriz de AISM nitretado apresentou pouca influência no módulo de elasticidade. A rigidez de contato diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento, levando as superfícies deformadas a apresentar recuperações elásticas maiores. Como uma consequência das características expostas acima, a resistência a deformação plástica das superfícies se eleva em ambas as condições de carregamento normal e superficial de acordo com as fluências iônicas e temperaturas empregadas nos tratamentos. No entanto, as superfícies nitretadas mantiveram as características metálicas dúcteis sob deformação, de modo similar ao AISM submetido à

Nitretação a Plasma convencional (KURELO et al., 2015a). Diferentemente do comportamento da região  $\text{Ca}'_N$ , os efeitos de endurecimento são uniformes através das camadas ricas em nitrogênio CN produzidas por PI3. Essa constância, que não é observada nas camadas CN produzidas em amostras nitretadas por plasma convencional, pode ser resultado da alta retenção de nitrogênio em regiões subsuperficiais obtidas com a utilização da técnica PI3 (KURELO et al., 2018a).

As taxas de desgaste específico das amostras de AISM diminuíram até duas ordens de grandeza e o coeficiente de atrito reduziu em até 60% para a amostra nitretada a 400 °C, em comparação com a amostra de referência. O mecanismo de desgaste depende das condições de tratamento empregadas. Uma transição gradual de regime de desgaste adesivo para abrasivo foi observada nas trilhas de desgaste conforme os nitretos tornavam-se a estrutura predominante nas superfícies modificadas, de 300 °C para 400 °C.

Nos testes de polarização potenciodinâmica em solução de 3,5% NaCl, todas as condições de tratamento melhoraram a resistência a corrosão das superfícies de AISM nitretadas. A amostra nitretada a 400 °C apresentou o melhor resultado, com uma elevação de 4,3 vezes o valor do potencial de corrosão quando comparado com a amostra de referência. O efeito protetivo fornecido pelas fases de nitretação variou; cuja escala obtida da fase menos a mais resistente, foi  $\alpha' < \alpha'_N < \gamma' < \epsilon$ . Apesar disso, a superfície tratada a 350 °C (ou seja, na temperatura intermediária) exibiu o desempenho mais baixo contra a corrosão, possivelmente devido a um efeito galvânico ocorrendo na camada fina e descontínua rica em nitretos na superfície superior. A nitretação também se mostrou uma técnica eficaz em reduzir ou evitar a corrosão por pites no AISM. Na amostra nitretada a 400 °C, contendo predominantemente a fase  $\epsilon$  disposta em uma camada contínua, a corrosão por pites não foi sequer observada.

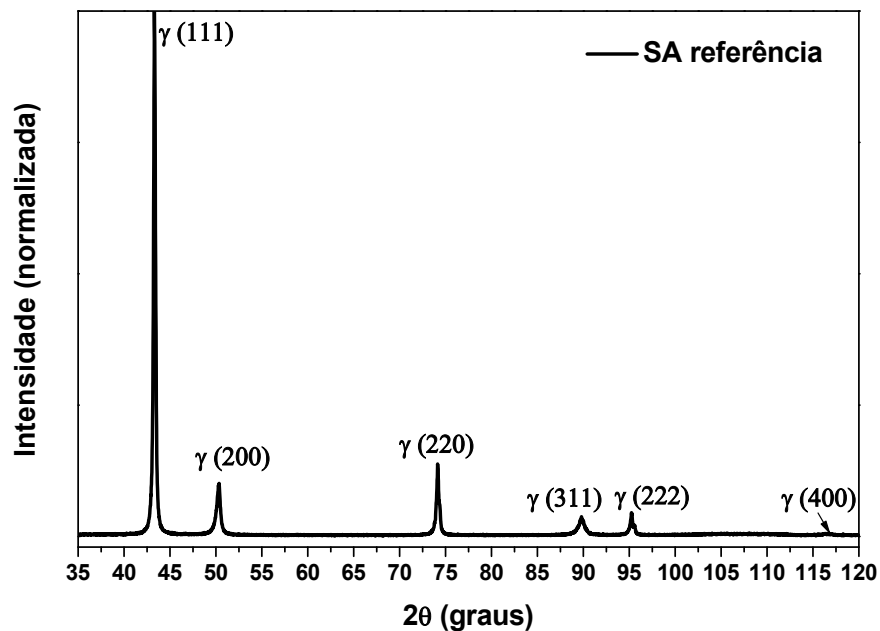
## 10 ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE E DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERAUSTENÍTICO UNS S31254 NITRETADO POR PI3 EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Os resultados, discussões e conclusões obtidos a partir das análises realizadas no aço inoxidável superaustenítico (AISA) UNS S31254 são apresentados neste capítulo. Os métodos experimentais foram descritos no capítulo 7.

### 10.1 MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA

No difratograma de raios X (Figura 10.1) da amostra de AISA UNS S31254 de referência (sem tratamento), observa-se que esta amostra apresentou somente a fase austenita ( $\gamma$  - estrutura cristalina CFC), caracterizada pelos planos (111), (200), (311), (222) e (400).

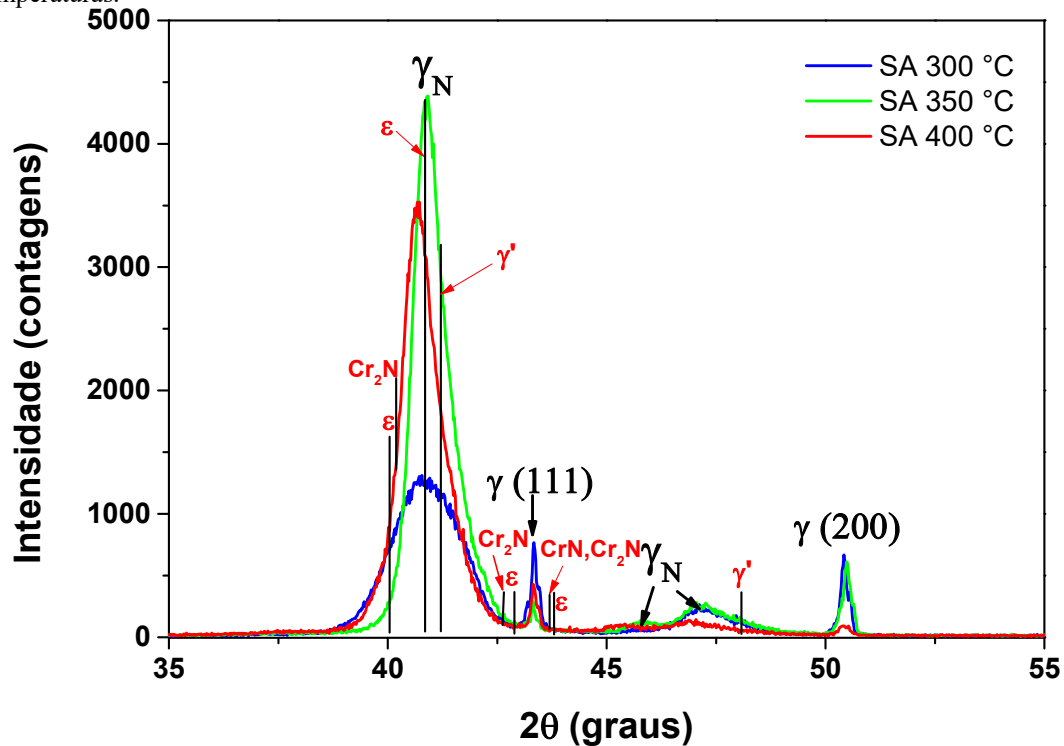
Figura 10.1 – Difratograma de raios X da amostra de referência de AISA UNS S31254.



Fonte: a autora.

Após a nitretação por PI3, observou-se a presença predominante de picos relativos a fase  $\gamma_N$  ou fase S em todas as condições de tratamento aplicadas (Figura 10.2), caracterizada por picos largos deslocados para maiores distâncias interplanares nos difratogramas em relação àqueles da fase  $\gamma$ ; tal deslocamento ocorre devido a alterações na estrutura cristalina provocadas pela presença de nitrogênio em solução sólida (DONG, 2010; MANOVA et al., 2017).

Figura 10.2 – Difratogramas de raios X das amostras de AISA UNS S31254 nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas.



Fonte: a autora.

Nota:  $\gamma$ -austenita,  $\gamma_N$  - austenita expandida,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>(2-3)</sub>N.

No plano (111), observou-se redução progressiva da intensidade dos picos correspondentes à fase  $\gamma$ . Isto ocorre principalmente devido ao processo de elevação da temperatura, relacionado a difusão, que produz camadas modificadas cada vez mais espessas, diminuindo a contribuição do substrato na porção de material analisada por DRX. No mesmo plano cristalográfico, observa-se o deslocamento gradual dos picos relativos à fase  $\gamma_N$  para a esquerda devido ao aumento progressivo do tempo ligado dos pulsos  $d$  e da fluência iônica  $I$  da amostra SA 300 °C para a amostra SA 400 °C (Tabela 7.3) (MANOVA et al., 2017).

Em relação ao plano (200) da fase  $\gamma$  verificou-se a formação de um “pico assimétrico duplo” da fase  $\gamma_N$ . (STRÓZ; PSODA, 2010), também observado em outros trabalhos de nitretação em AIAs e AISAs (FERNANDES et al., 2010; FERNANDES; CASTELETTI; GALLEGO, 2013; MANOVA et al., 2006c, 2017), é atribuído à presença de gradientes de tensão, composição e textura e falhas de empilhamento (DONG, 2010; JEGOU et al., 2013). Os gradientes de textura são causados pela rotação de grãos originada pela deformação plástica durante a formação da austenita expandida (JEGOU et al., 2013).

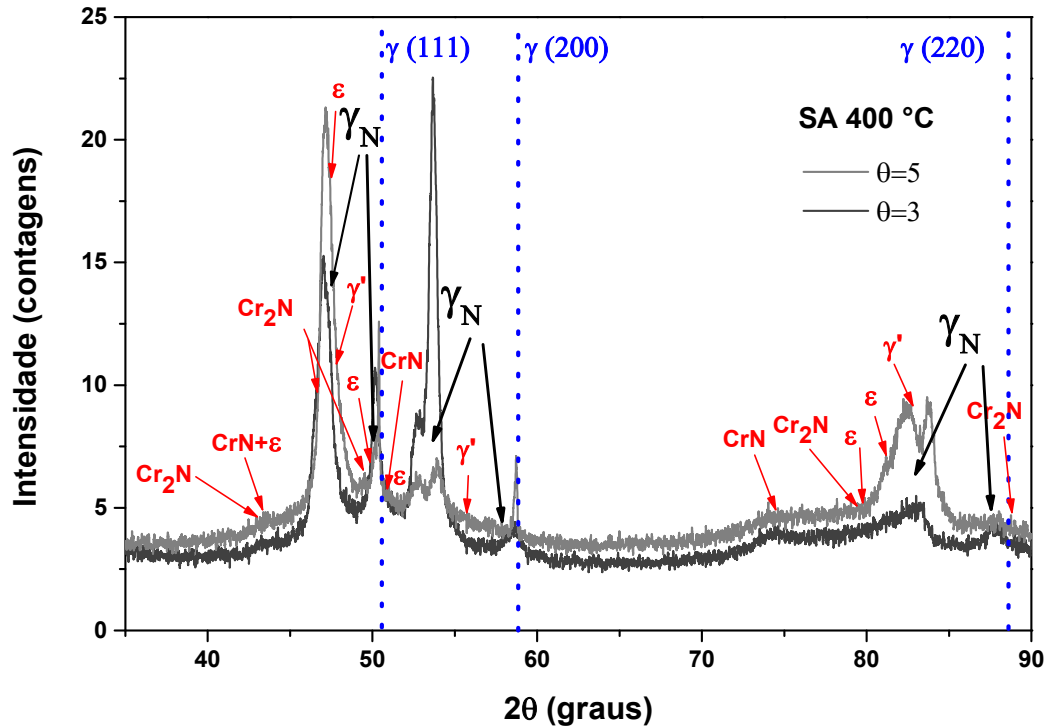
O parâmetro de falha de empilhamento para o plano (200) é também cerca de três vezes maior do que para o plano (111) (DONG, 2010). Então, o grau de deslocamento de pico sob as mesmas tensões residuais é também cerca de três vezes maior para o plano (200) do que para o

plano (111), resultando num desvio de pico anômalo (DONG, 2010; JEGOU et al., 2013). De fato, os difratogramas apresentam uma variação de distância interplanar da fase  $\gamma_N$ , em relação à  $\gamma$ , muito maior no plano (200) do que no plano (111). Na amostra SA 400 °C essa variação representa 10,5% no plano (200) e 6,5% no plano (111).

Com base na literatura, como discutido na seção 3.2, após a introdução de nitrogênio em AIA, ocorre uma elevação no coeficiente de difusão, prevista pelo modelo de aprisionamento/ liberação de nitrogênio nos sítios de Cr (MÖLLER et al., 1999; PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000); o que causa uma transição dinâmica de “austenita expandida” de baixa expansão para alta expansão, promovendo a formação de duas fases  $\gamma_N$  com características distintas (BLAWERT et al., 2001b; MANOVA et al., 2014a, 2017). Adicionalmente, sabe-se que a fase  $\gamma_N$  possui alta densidade de discordâncias e falhas de empilhamento e tem tendência para ordenamento  $Fe_4N$  (CFC) (BLAWERT et al., 1999; FERNANDES; CASTELETTI; GALLEGU, 2013; STRÓZ; PSODA, 2010). No entanto, até onde se pode investigar, nenhum modelo é ainda totalmente capaz de prever corretamente a estrutura da fase  $\gamma_N$  e explicar de maneira precisa a anisotropia observada nas análises de DRX (FEWELL; PRIEST, 2008; MANOVA et al., 2017).

Na Figura 10.2, a presença de nitretos de ferro e cromo não é clara, visto que as posições dos picos relativos a estas fases se superpõem com as posições dos picos da fase  $\gamma_N$  nos AIAs e AISAs (FERNANDES et al., 2010; FERNANDES; CASTELETTI; GALLEGU, 2013; MANOVA et al., 2006c, 2017). Assim, para possibilitar a identificação precisa de nitretos nessas amostras, realizou-se análises de DRX em geometria rasante utilizando radiação de luz síncrotron. Nestas análises, a energia do feixe de raios X foi fixada em 7 keV, abaixo do valor em que ocorre a fluorescência do ferro. A Figura 10.3 apresenta essas análises para a amostra SA 400 °C, onde foi possível determinar a presença de picos relativos a nitretos com estequiometria  $\epsilon - Fe_{2-3}N$  e  $CrN$ . Todos os picos das fases  $\gamma'-Fe_4N$  e  $Cr_2N$  estão em regiões onde há sobreposição. Dos diagramas de fases Fe-Cr-N, sabe-se que a fase  $Cr_2N$ , em aços com alto teor em cromo como o AISA UNS S31254, tem maior probabilidade de se formar em detrimento à fase  $CrN$ . Da mesma forma, pelo diagrama de fases Fe-N, a fase  $\gamma'-Fe_4N$ , mais pobre em nitrogênio, tem maior probabilidade de ser formada em detrimento à fase  $\epsilon$  (MASSALSKI, 1990). Assim, ambas as fases  $\gamma'$  e  $Cr_2N$  foram indexadas nos difratogramas. Nas amostras SA 300 °C e SA 350 °C, as análises de DRX também apresentam evidências da presença das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ . Assim, nos difratogramas de raios X da Figura 10.2 existem pequenas contribuições de picos relativos às fases de nitretos em todas as amostras.

Figura 10.3 – Difratogramas de raios X da amostra SA 400 °C em modo rasante com radiação de luz síncrotron e energia de 7 keV com  $\theta$  fixado em 3° e 5°.



Fonte: a autora.

Nota:  $\gamma$ -austenita,  $\gamma_N$  - austenita expandida,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>(2-3)</sub>N.

Para a amostra SM 400 °C, a presença simultânea de picos relativos às fases de nitretos de ferro e a fase  $\gamma_N$  na análise de DRX rasante foi detectada em análises com  $\theta$  a partir de 2°, condição em que a profundidade de análise dos raios X na amostra é de ~100 nm, o que indica que os precipitados de nitretos de ferro se incorporam de modo disperso na matriz  $\gamma_N$ , ou que a camada rica em nitretos é fina e menor que a profundidade de análise (GULLIKSON, 1995; HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993). Por sua vez, os precipitados das fases CrN e Cr<sub>2</sub>N se formam preferencialmente ao longo de regiões de contornos de grão e defeitos no interior dos grãos, geralmente apresentando tamanho nanométrico. E ainda, na temperatura e tempo de tratamento empregados, a fração desses precipitados no volume analisado é muito pequena, de modo que os picos relativos a estas fases possuem menor contribuição nos difratogramas (MÄNDL et al., 2014; MARTINAVIČIUS et al., 2012).

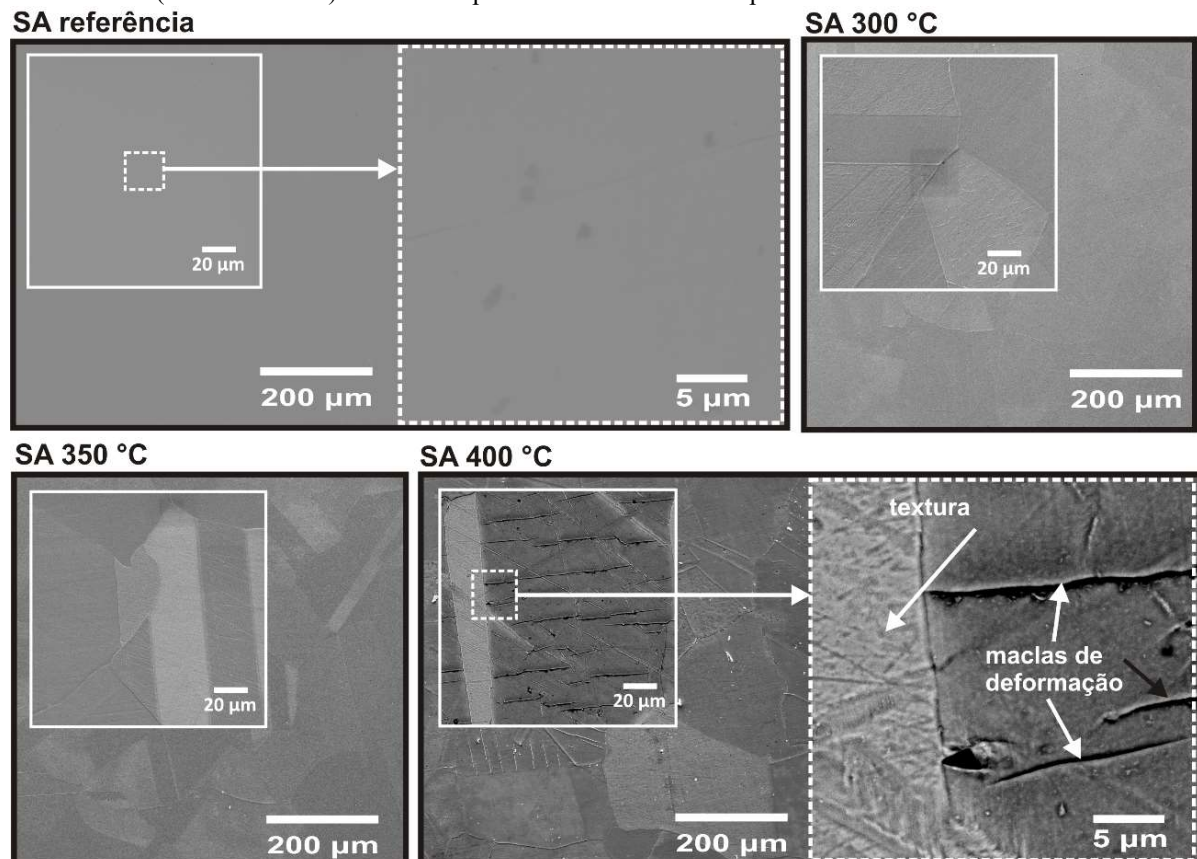
Em tratamentos de nitretação por plasma realizados na mesma liga de AISA UNS S31254, devido à grande solubilidade que a microestrutura austenítica apresenta, não se identificou a presença de nitretos em tratamentos com duração de até 5 h com temperaturas de 400 °C (FERNANDES et al., 2010; FERNANDES; CASTELETTI; GALLEGRO, 2013). No entanto, em tratamentos PI3, embora o aço de microestrutura austenítica apresente maior



solubilidade em sua microestrutura que os aços de microestrutura ferrítica e martensítica, a precipitação de nitretos pode ocorrer em AIA devido à implantação efetiva de nitrogênio em profundidades tipicamente da ordem de centenas de nanômetros (ver Figura 3.3 (b)). Isso ocorre independentemente da temperatura de tratamento, resultando na supersaturação de nitrogênio em regiões próximas à superfície. Comparativamente ao AIA, o AISA possui teores um pouco mais elevados de Mo e Cr, que são fortes formadores de nitretos, e teores de Ni (elemento que atua na redução da solubilidade da estrutura cristalina) superiores, o que pode favorecer a precipitação de nitretos (DONG, 2010)

A Figura 10.4 apresenta micrografias de MEV das microestruturas superficiais das amostras de AISA UNS S31254 de referência (sem tratamento) e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas.

Figura 10.4 – Micrografias obtidas por MEV das microestruturas superficiais das amostras de AISA UNS S31254 de referência (sem tratamento) e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas.



Fonte: a autora.

Nota: A imagem da amostra SA 400 °C foi obtida no modo de contraste por elétrons retroespalhados enquanto as demais imagens foram obtidas no modo de contraste por elétrons secundários.

Na amostra SA300 °C foi possível observar o contorno dos grãos devido aos efeitos de pulverização catódica (discutida na seção 3.1) na superfície pelos íons incidentes e pela dilatação dos grãos devida à formação da fase  $\gamma_N$ . O inchaço é causado pela variação do

coeficiente de difusividade de nitrogênio com a orientação cristalina, ou seja, com as constantes elásticas da rede (MARTINAVIČIUS; ABRASONIS; MÖLLER, 2011). Devido a este efeito, na imagem da amostra SA 400 °C, realizada no modo de elétrons retroespalhados é possível observar grãos com diferentes tonalidades de cinza, evidenciando que estes grãos possuem concentrações variáveis de nitrogênio. Nas amostras SA 300 °C e AS 350 °C, tal contraste entre os grãos é menos evidente, devido à menor fluência iônica nessas condições de tratamento em relação a amostra SA 400 °C.

Na superfície da amostra SA 400 °C, observa-se que alguns grãos apresentam textura equivalente a observada na presença precipitados de nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  na superfície em forma de agulha, como observado em (BLAWERT et al., 2001a). Nas superfícies das amostras SA 350 °C e SA 300 °C não foi possível observar texturas superficiais nos grãos. Em adição, precipitados CrN e Cr<sub>2</sub>N, que se formam geralmente ao longo de defeitos e nos contornos de grão, também não foram observados.

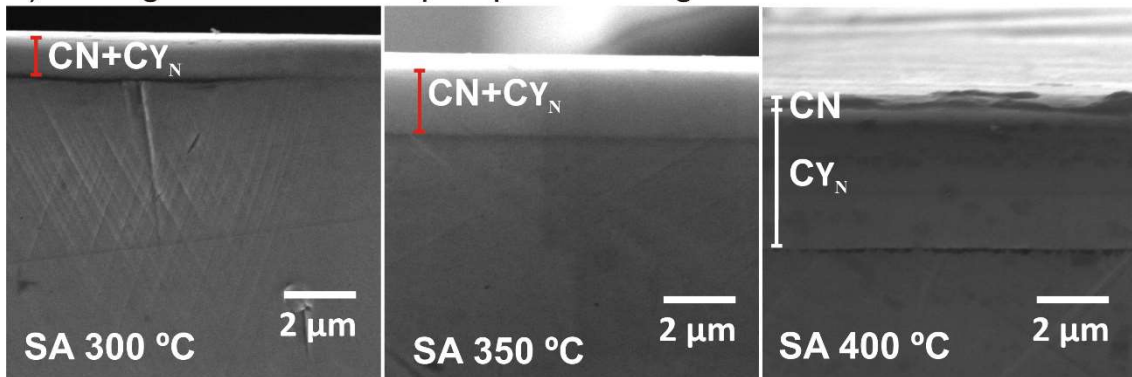
Na superfície da amostra SA 400 °C, também se observou a presença de maclas de deformação, em alguns grãos de tonalidade mais escura. Este efeito faz parte do processo de maclação cruzada ou “twinning”, que é geralmente observado em aços austeníticos nitretados. Este efeito, que ocorre geralmente no plano (111) em direções cristalográficas específicas, acontece devido à presença de grandes deformações elásticas e devido à formação de falhas de empilhamento na estrutura cristalina do material causados pela introdução massiva de solutos intersticiais como o nitrogênio (FERNANDES; CASTELETTI; GALLEGO, 2013; GUTIERREZ-URRUTIA; ZAEFFERER; RAABE, 2010; MANOVA et al., 2014b; MEYERS; CHAWLA, 2009; TSAKIRIS; EDMONDS, 1999)

A equação 3.4 ( $x \propto \sqrt{Dt}$ ) permite estimar, de modo aproximado, a espessura das camadas modificadas. Assim, espera-se um aumento gradativo com a temperatura, o qual está relacionado com o coeficiente de difusividade do nitrogênio na matriz (equação 2.1). Em aços nitretados, observa-se também que, além do efeito da temperatura, ocorre também um efeito adicional de elevação no coeficiente de difusividade de nitrogênio com o aumento da sua concentração na estrutura, como discutido anteriormente na seção 3.2 (DONG, 2010). A Figura 10.5 (a) apresenta micrografias obtidas por MEV mostrando as camadas modificadas das amostras nitretadas, após ataque químico com reagente Murakami. As espessuras variaram de ~1,2  $\mu\text{m}$  na amostra SA 300 °C para ~4,2  $\mu\text{m}$  na amostra SA 400 °C (Tabela 10.1). No perfil de composição química obtido por EDS da amostra SA 400 °C, observa-se que o perfil de nitrogênio é constante até ~4,3  $\mu\text{m}$ , em acordo com a espessura da camada desta superfície.

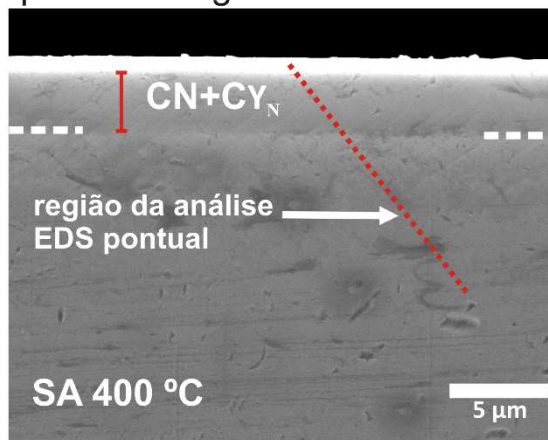
Esse resultado é próximo ao obtido por Fernandes et. al. (2013) em Nitretação a Plasma convencional no mesmo material a durante 5h e de camadas obtidas em tratamentos PI3 de AIA na mesma faixa de temperatura (FERNANDES; CASTELETTI; GALLEGO, 2013; MÄNDL et al., 2014; MANOVA et al., 2014a).

Figura 10.5 – Micrografias de MEV das seções transversais após ataque químico com reagentes (a) Murakami e (b) Vilella, evidenciando as camadas modificadas sobre o AISA nitretado. (c) A análise por EDS foi realizada através da linha pontilhada mostrada em (b), na amostra SA 400 °C.

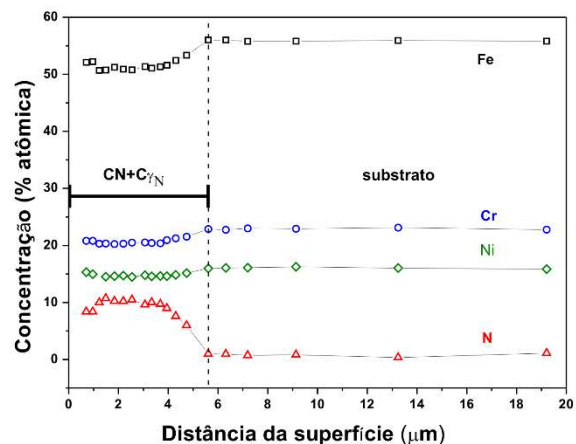
a) Micrografia MEV - ataque químico reagente Murakami



b) Micrografia MEV - ataque químico reagente Vilella



c) Análise EDS pontual



Fonte: a autora.

Nota: CN representa a camada rica em nitretos e C<sub>γN</sub> a camada composta predominantemente por austenita expandida.

Na seção transversal da amostra SA 400 °C, identificou-se duas camadas. A região superficial mais fina (CN), com espessura de ~0,4 μm, possivelmente rica em nitretos, em acordo com os resultados de DRX. A região mais interna (C<sub>γN</sub>) corresponde àquela onde predomina a fase expandida por nitrogênio. Este resultado, aliado com os resultados das análises de DRX rasante 3°, cuja penetração máxima do feixe é de ~300 nm, que mostra a coexistência de picos relativos a fase γ<sub>N</sub> e nitretos nos difratogramas, indica que os nitretos

formaram-se de modo disperso na matriz de fase  $\gamma_N$  (GULLIKSON, 1995; HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993).. Nas amostras SA 300 °C e SA 350 °C não foi possível identificar camadas CN bem definidas.

Tabela 10.1 - Espessuras da camada modificada nas amostras de AISA nitretadas por PI3, nas temperaturas indicadas. CN e  $C_{\gamma_N}$  representam as camadas ricas em nitretos e expandidas por nitrogênio em solução sólida, respectivamente.

<b>Amostra</b>	<b>Espessura da camada CN+ <math>C_{\gamma_N}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>SA 300 °C</b>	1,2 $\pm$ 0,1
<b>SA 350 °C</b>	2,0 $\pm$ 0,1
<b>SA 400 °C</b>	4,2 $\pm$ 0,1

Fonte: A autora.

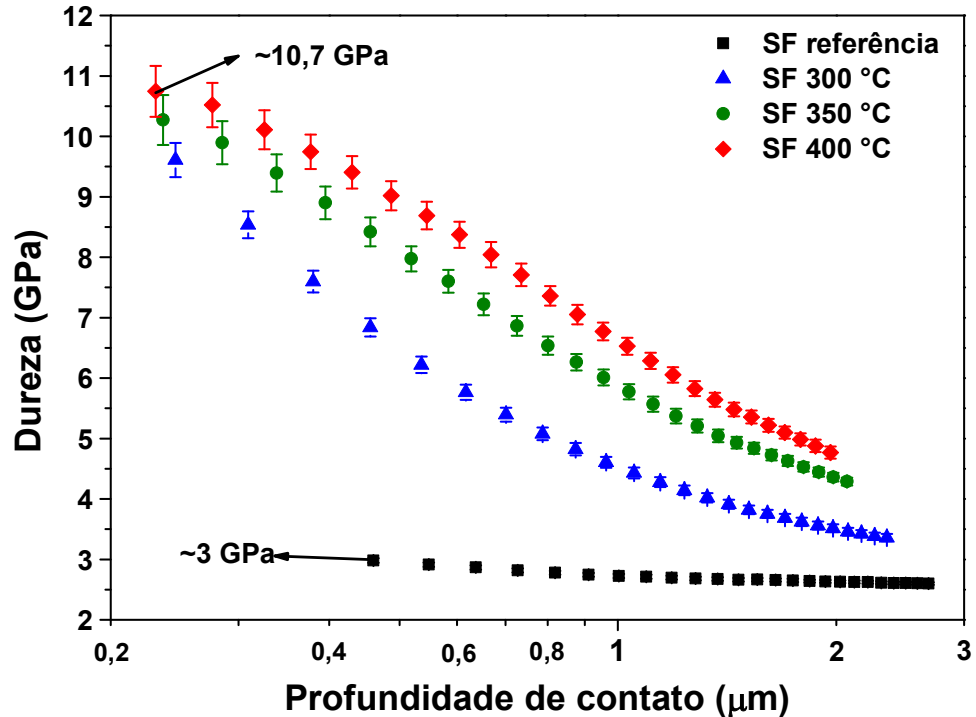
## 10.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS: DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE

A Figura 10.6 apresenta os perfis de dureza das amostras de aço AISA de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas, obtidos por nanoindentação segundo o método QCSM, com carga máxima de 500 mN. Observa-se que as amostras nitretadas apresentaram perfis de dureza maiores que o da amostra de referência. Tal elevação nos perfis, dependente da temperatura e da fluência iônica, foi gradativa dependendo dos parâmetros de tratamento. A dureza apresentada pela amostra SA 300 °C é compatível com a presença predominante da fase  $\gamma_N$  na camada modificada (DE LAS HERAS et al., 2017; FOERSTER et al., 2014; LEPIENSKI et al., 2008; MANOVA et al., 2017), em acordo com os resultados de DRX. No entanto, as amostras SA 350 °C e SA 400 °C apresentaram valores de dureza superiores a 12 GPa em regiões próximas a superfície, o que é um indicativo da presença significativa de nitretos na camada (FOERSTER et al., 2007; LEPIENSKI et al., 2008). O processo de nitretação em aços austeníticos, possibilita que a dureza da superfície atinja valores em geral de até 15 GPa em condições em que há formação significativa de nitretos na camada modificada (LEPIENSKI et al., 2008). Neste trabalho, a maior elevação no perfil de dureza foi apresentada pela amostra nitretada a 400 °C, preparada sob a maior fluência iônica (Tabela 7.3). Nesta condição, a dureza elevou-se até ~6 vezes o valor apresentado pelo substrato de ~2,26 GPa.

Na Figura 10.6, o perfil de Dureza da superfície SA 400 °C apresenta um platô até profundidades  $\leq 0,4 \mu\text{m}$  de profundidade. Como princípio básico, assume-se que o campo de deformações plásticas produzidas em uma indentação atinge regiões até dez vezes mais profundas que ela (SAHA; NIX, 2002). Logo, pode-se assumir que a dureza no platô, de ~13,5

GPa, corresponde à região mais externa da camada com aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  de espessura, mostrada na Figura 10.5(c), na qual a concentração de nitrogênio permaneceu constante.

Figura 10.6 – Perfis de dureza das amostras de AISA de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas, obtidos por nanoindentação segundo o método QCSM.

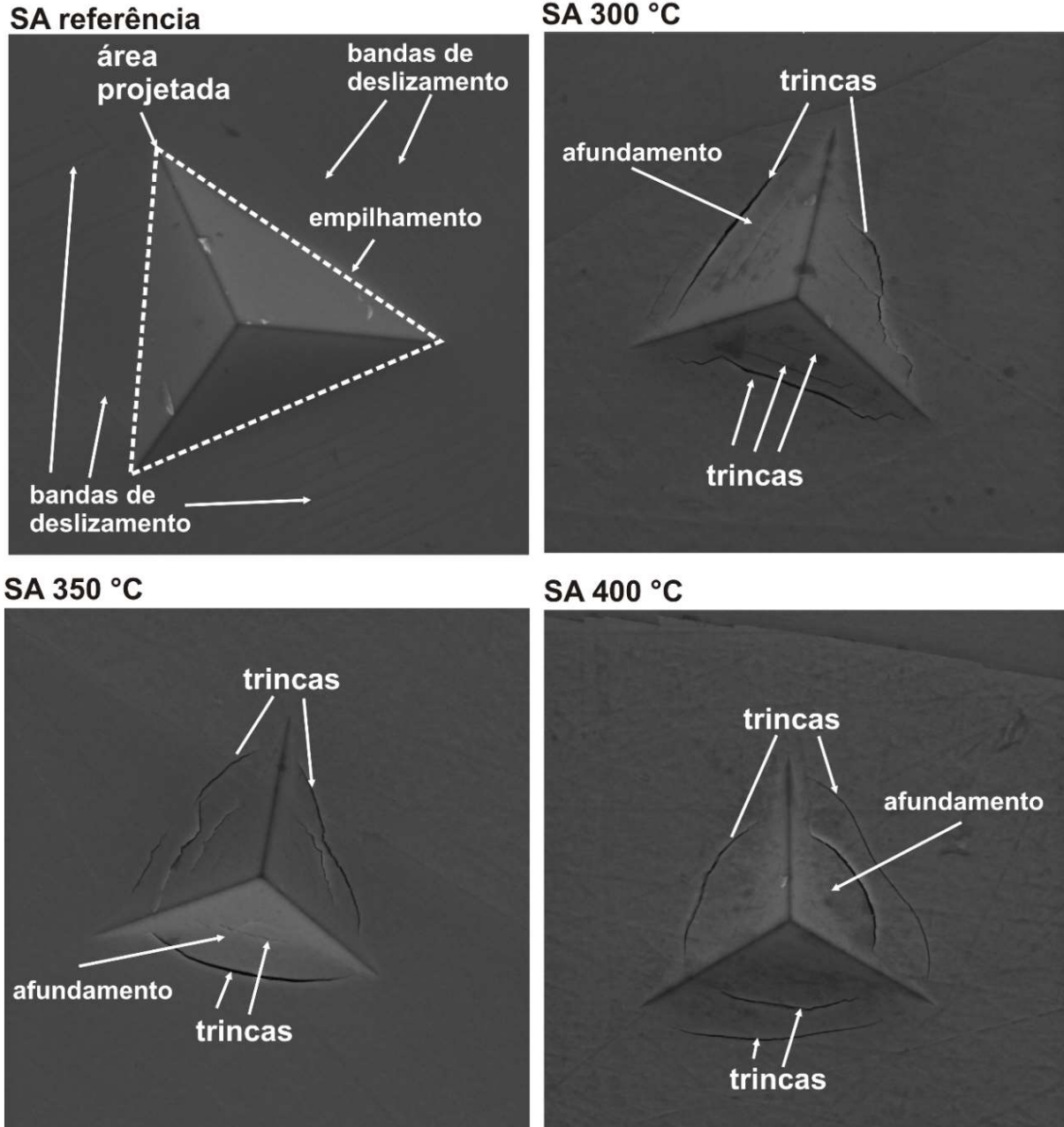


Fonte: a autora.

Para determinação do comportamento mecânico das superfícies de AISA de referência e nitretadas por PI3 durante os testes de nanoindentação, as impressões residuais das indentações foram analisadas por MEV, como mostra a Figura 10.7. Na amostra de referência, a indenação produziu regiões de empilhamento (do inglês “piling-up”) próximas a borda e bandas de deslizamento em torno da impressão, ambas características do comportamento dúctil do material. As amostras nitretadas apresentaram afundamento (do inglês “sinking-in”) na borda das impressões, além de trincas, indicando o comportamento frágil das camadas nitretadas (FISCHER-CRIPPS, 2004; YETNA et al., 2015). O comportamento frágil, observado também por Fernandes (2013) na mesma liga tratada em 450 °C, é um indicativo da presença de nitretos (FERNANDES et al., 2010; FERNANDES; CASTELETTI; GALLEGU, 2013). Observa-se também que a fragilização foi mais severa nas amostras SA 350 °C e SA 400 °C, o que se justifica pela maior presença de precipitados de nitretos nessas superfícies em relação à SA 300°C. Salienta-se que as trincas ocorreram em todas as indentações realizadas nessas superfícies, independentemente da orientação cristalina individual dos grãos. Em adição,

as impressões residuais das indentações das amostras nitretadas apresentaram áreas projetadas menores que a amostra de referência; em concordância com os resultados de Dureza e DRX.

Figura 10.7 - Micrografias MEV de elétrons secundários de impressões residuais de indentações produzidas com carga de 500 mN na superfície de amostras de AISA de referência e nitretadas por PI3, em diferentes temperaturas.

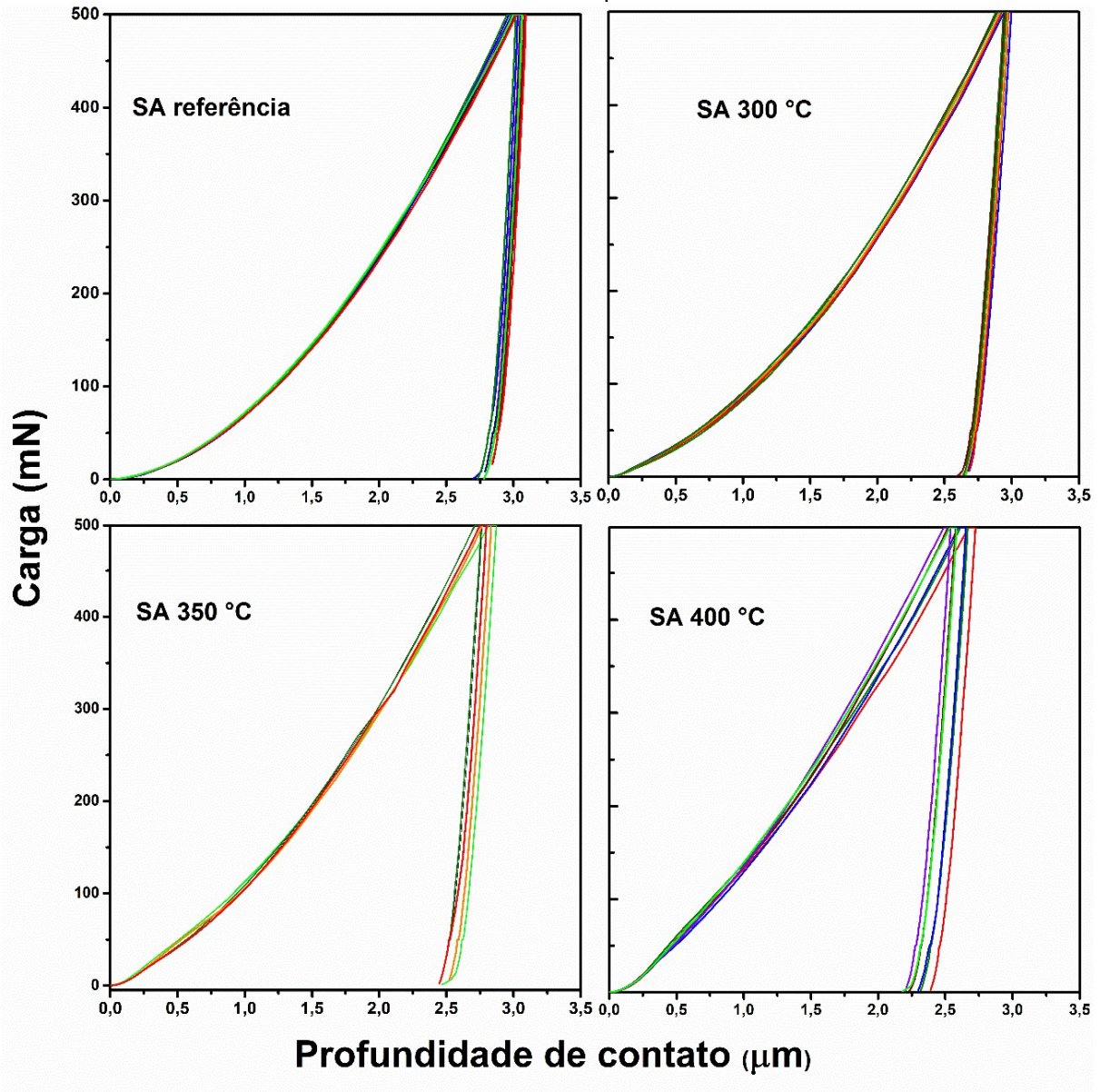


Fonte: a autora.

Quando ocorrem trincas durante os testes de nanoindentação, ocorre a incursão da ponta sem que haja um acréscimo na carga, gerando deslocamentos ou “pop-in” na curva de carregamento e acarretando em valores menores de dureza (FISCHER-CRIPPS, 2004). Para se descartar artifícios dos resultados de indentação instrumentada, as curvas de carregamento foram vistoriadas individualmente, como mostra a Figura 10.8. Em nenhum dos casos houve

presença de deslocamentos, indicando que a formação de trincas não afetou significativamente as curvas de carregamento e conseqüentemente os perfis de dureza e módulo de elasticidade.

Figura 10.8 – Curvas de carregamento/descarregamento representativas de testes de nanoindentação realizados em amostras de AISA de referência e nitretadas em diferentes temperaturas.

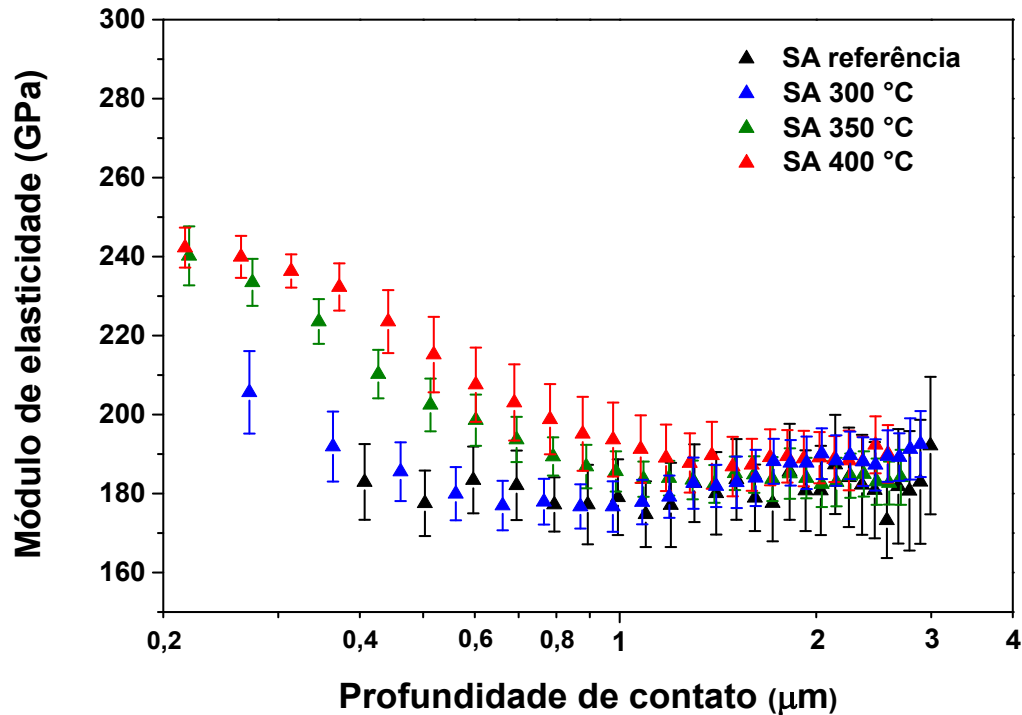


Fonte: a autora.

Na Figura 10.9, são apresentados os perfis de módulo de elasticidade das amostras de AISA de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas, obtidos por nanoindentação segundo o método QCSM. O perfil de módulo de elasticidade da amostra SA 300 °C, da mesma forma ao observado para o aço AISM e AISD, considerando-se a dispersão, manteve-se próximo ao da amostra de referência. Isso ocorre devido à maior abrangência do campo de deformação elástica no substrato e devido ao tamanho, em geral muito pequeno, dos

precipitados de nitretos de ferro e cromo formados no interior dos grãos (FISCHER-CRIPPS, 2004). Assim, as medidas de módulo de elasticidade possuem uma contribuição muito mais significativa da matriz do que dos precipitados de nitretos e maior influência do substrato em relação às medidas de dureza.

Figura 10.9 - Perfis de módulo de elasticidade das amostras de AISA de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas, obtidos por nanoindentação segundo o método QCSM.



Fonte: a autora.

Nas amostras SA 350 °C e SA 400 °C, os perfis de módulo de elasticidade são maiores em regiões superficiais e diminuem gradativamente até atingir valores estatisticamente semelhantes aos da amostra SA referência. Este comportamento, aliado ao resultado de DRX e ao comportamento frágil apresentado pelas superfícies, é um indicativo que nessas condições de tratamento foram formadas camadas densas de nitretos em regiões próximas a superfície, como identificado por inspeção microscópica na amostra SA 400 °C.

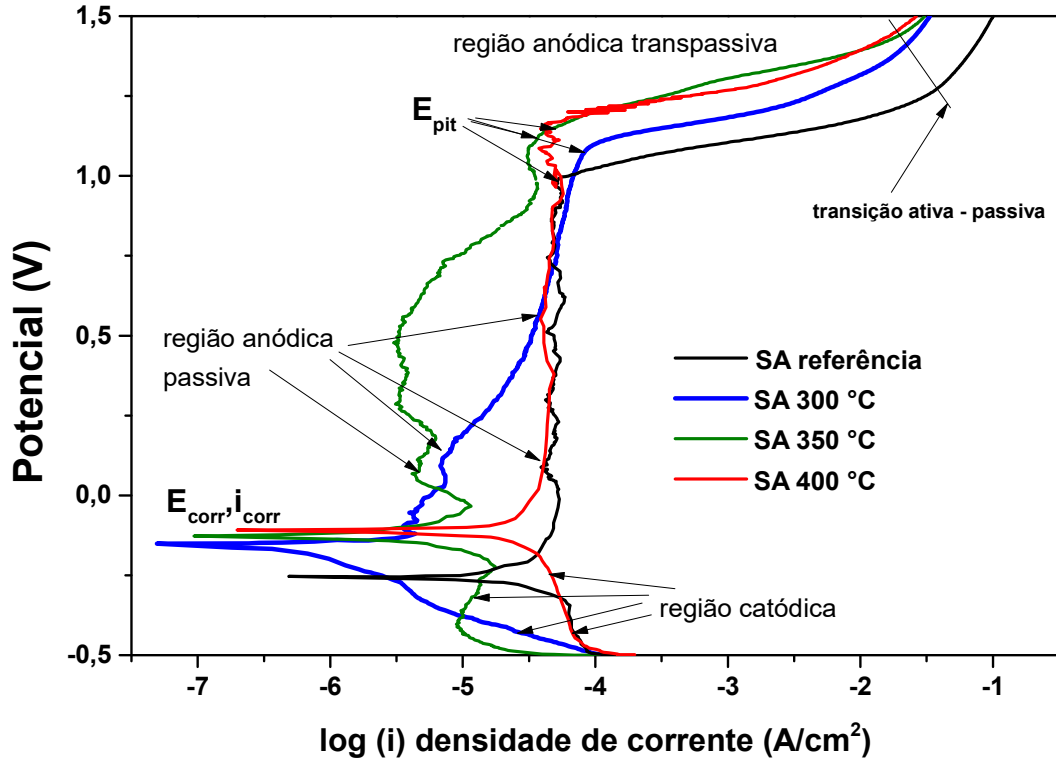
### 10.3 CORROSÃO EM MEIO CONTENDO ÍONS $\text{Cl}^-$

A Figura 10.10 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de AISA, de referência e nitretadas nas temperaturas indicadas. Observou-se que, após a amostra de referência atingir o potencial de corrosão de  $E_{corr} = -0,25 \text{ V}$  e iniciar a dissolução ativa, a curva apresenta oscilações que são possivelmente causadas por passivação, quebra e repassivação do filme de óxidos. Como resultado deste processo, na região anódica passiva, a



densidade de corrente variou muito pouco. O efeito ocorre devido aos altos teores de Cr, Ni e Mo nesta liga, que atuam na passivação e na estabilização do filme passivo em presença de cloretos, como mencionado na seção 6.2.

Figura 10.10- Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras de AISA, de referência e nitretadas nas temperaturas indicadas.



Fonte: a autora.

A região de passivação está na faixa de potenciais de estabilidade dos cátions  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $Mo^{3+}$ ; em acordo com o diagrama de Pourbaix dos elementos de liga em maior concentração (Figura 6.4) e a literatura (FLIS-KABULSKA; SUN; FLIS, 2013). Nesta faixa de potenciais, pode ocorrer a oxidação anódica dos principais elementos de liga:  $Fe \rightarrow Fe^{2+}$ ,  $Ni \rightarrow Ni^{2+}$ ,  $Cr \rightarrow Cr^{3+}$  e  $Mo \rightarrow Mo^{3+}$ . Ocorre também a produção de óxidos, tais como  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $MoO_3$  e  $NiFe_2O_4$  (BEVERSKOG; PUIGDOMENECH, 1999; FLIS-KABULSKA; SUN; FLIS, 2013; LI et al., 1997). O eletrólito passa por acidificação gradativa, de acordo com as reações (BEVERSKOG; PUIGDOMENECH, 1999; FLIS-KABULSKA; SUN; FLIS, 2013):





Essa região, onde a densidade de corrente varia muito pouco, se estende até  $\sim 0,98$  V, onde o material atinge o potencial de formação de pites estáveis  $E_{pit}$  e ocorre uma mudança de inclinação devido ao rompimento da camada passiva. A partir do potencial de ruptura, observa-se então o início da região transpassiva, onde a densidade de corrente passa a se elevar consideravelmente. Resultados semelhantes no mesmo material tratado por nitretação por plasma convencional também foram observados por Fernandes et. al. (2010). Segundo a literatura, em aços inoxidáveis com alto teor de cromo e na faixa de potencial de ruptura, o principal constituinte protetivo do filme de óxidos é o  $Cr_2O_3$ , que é oxidado para espécies solúveis  $CrO_4^{2-}$ , por meio da reação:



que ocorre em valores de pH menores que 5 (AFONSO et al., 2015; BEVERSKOG; PUIGDOMENECH, 1999; FLIS-KABULSKA; SUN; FLIS, 2013; LI et al., 1997) . A partir desta reação, a camada passiva se rompe e o material não consegue repassivar, então observa-se um aumento acentuado da corrente na região transpassiva, em concordância com a literatura (AFONSO et al., 2015; LI et al., 1997; LIU; WU, 2007). Assim, este material exhibe a chamada dissolução transpassiva que ocorre em altos potenciais, devido às quantidades significativas de Cr, Ni e Mo presentes nessa liga (LIU; WU, 2007).

Todas as curvas de polarização das amostras nitretadas apresentaram valores de  $E_{corr}$  superiores e de densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) inferiores aos da amostra sem tratamento (Tabela 10.2). De maneira semelhante à amostra de referência, as amostras nitretadas apresentaram uma região inicial de passivação que se estende até 1,08 V para a amostra SA 300 °C, 1,12 V para a amostra SA 350 °C e 1,17 V para a amostra SA 400 °C, onde se iniciaram as regiões transpassivas. Nas regiões ativas e transpassivas, as amostras nitretadas apresentaram densidades de corrente menores que a amostra de referência para os mesmos valores de potenciais. A título de comparação, na Tabela 10.2 são apresentados os valores de  $i_{anódica}$  para 1,2 V em todas as amostras, onde se observa a redução nos valores de corrente, evidenciando o efeito protetivo das camadas nitretadas. Estes resultados estão em acordo com diversos de trabalhos de nitretação em AIA, onde ocorre predominantemente a formação de  $\gamma_N$

e nitretos de ferro, e pouca ou nenhuma quantidade de nitretos de cromo (ESFANDIARI; DONG, 2007; SARAVANAN; RAJA; MUKHERJEE, 2013). No decorrer do ensaio, na região ativa, os valores de densidade de corrente ( $i$ ) nas amostras nitretadas tornam-se próximos a  $\sim 1,5$  V.

Tabela 10.2 - Resultados dos testes de polarização potenciodinâmica inferidos a partir de extrapolações nas curvas mostradas na Fig. 10.10.

Amostra	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{anódica}$ para 1,2 V (mA/cm <sup>2</sup> )
SA referência	-255	$3,4 \times 10^{-6}$	15,4
SA 300 °C	-151	$2,4 \times 10^{-7}$	1,6
SA 350 °C	-127	$4,2 \times 10^{-7}$	$9,9 \times 10^{-2}$
SA 400 °C	-108	$4,8 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-1}$

Fonte: a autora.

De acordo com os resultados de DRX, nanoindentação e MEV, a fase  $\gamma_N$  foi a estrutura predominante em todas as superfícies nitretadas; os resultados também apontaram para a presença de camadas finas e ricas em nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  próximas a superfície, que foram identificadas por inspeção microscópica na amostra SA 400 °C. Os nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , como discutido na seção 9.4, apresentam propriedades mais favoráveis à resistência à corrosão, como maior resistividade elétrica, maior estabilidade e menor densidade eletrônica em relação ao substrato e a fase expandida (que neste caso é a  $\gamma_N$ ), atuando também na elevação de  $E_{corr}$  e na diminuição da  $i_{anódica}$ . Em acordo com esses resultados, nos trabalhos de nitretação em AIA e AISA onde se identifica somente a fase  $\gamma_N$ , observa-se um aumento em  $E_{corr}$ ; no entanto, a densidade de corrente varia pouco em relação ao substrato (ESCALADA et al., 2012; FERNANDES et al., 2010; LEI; ZHU, 2005; RAM MOHAN RAO et al., 2007). Quando os nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  estão presentes no AIA, ocorre elevação no  $E_{corr}$  e também uma diminuição significativa na densidade de corrente em toda a extensão da região anódica, evidenciando o maior efeito protetivo destas fases em relação à  $\gamma_N$  (DE SOUZA et al., 2010; OLZON-DIONYSIO et al., 2008). Verifica-se, portanto, que a redução de  $i_{anódica}$  observada nas amostras SA 300 °C e SA 350 °C, em comparação com a amostra SA referência, está em acordo com a literatura.

Observa-se também que, para os mesmos valores de potenciais na região de passivação, a superfície da amostra SA 400 °C apresentou valores maiores de  $i_{anódica}$  que as demais amostras nitretadas. O mesmo ocorreu na região transpassiva, onde os valores de  $i_{anódica}$  foram próximos ou ligeiramente maiores que a amostra SA 350 °C. Isto pode ter ocorrido devido à pequena contribuição de nitretos de cromo presentes na amostra nitretada a 400 °C, identificada por meio

das análises de DRX (Figura 10.3), que é deletéria para o estabelecimento de uma camada passiva e protetiva de óxidos de Cr.

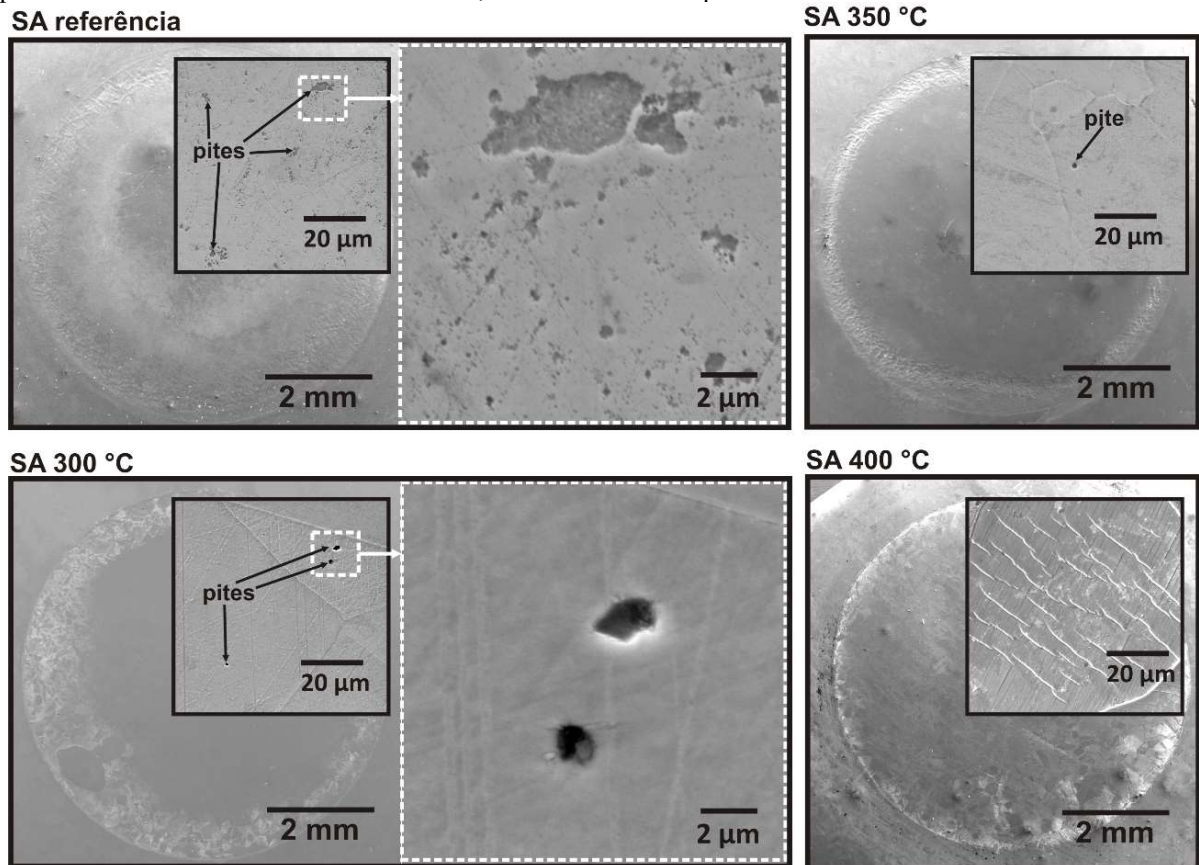
A densidade de corrente no início da região anódica ( $i_{corr}$ ) é um parâmetro importante para se estimar a variação de comportamento de corrosão espontânea e a taxa de corrosão entre as superfícies analisadas. Observa-se que esse parâmetro, nas curvas das amostras nitretadas, aumentou com a temperatura de tratamento, indicando que temperaturas maiores de nitretação degradaram a resistência à corrosão das superfícies. Este comportamento pode estar relacionado ao aumento da rugosidade das amostras nitretadas que se elevou com a temperatura; o que faz com que haja uma maior área de interação entre o eletrólito e a superfície, contribuindo assim para a elevação da corrente. Neste caso, do ponto de vista de corrosão, não houve alteração significativa entre as curvas.

Identifica-se que todas as amostras de AISA nitretadas apresentaram potencial de formação de pites  $E_{pit}$  superior à amostra de referência. Segundo alguns autores, o nitrogênio em solução sólida na superfície pode elevar a estabilidade da camada passiva, dificultando a dissolução de  $Cr_2O_3$ : o nitrogênio liberado pela dissolução do metal pode também se combinar com  $H^+$  produzindo amônia, elevando assim o pH na interface e promovendo a repassivação dos pites (FLIS-KABULSKA; SUN; FLIS, 2013; FOSSATI et al., 2006a; LI; BELL, 2004; SHEN et al., 2010; SUN et al., 2014). Como discutido na seção 9.4, as fases de nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  também apresentam bom desempenho em soluções de íons cloreto frente à resistência a corrosão por pites, onde  $\epsilon$  é considerada mais nobre que  $\gamma'$ . Assim um parâmetro para estimar a resistência a corrosão de superfícies contendo essas fases é a concentração  $\epsilon/\gamma'$  (OLZON-DIONYSIO et al., 2008). Nas amostras de AISA nitretadas por PI3, a pequena concentração dessas fases dificulta a realização de tais medidas de proporção.

Após os ensaios de polarização potenciodinâmica, a superfície da amostra SA de referência (Figura 10.11) apresentou uma pequena quantidade de pites rasos microscópicos (ver Figura 6.6), na região central analisada. O excelente desempenho desse material em soluções contendo íons cloreto se deve à presença de altos teores de Cr e Mo neste material, que lhe conferem um índice PRE alto (Tabela 6.1). Com a inserção de nitrogênio pela nitretação, eleva-se o índice PRE (equação 6.5) na região da camada modificada. Maior quantidade de nitrogênio retido significa maior redução na quantidade de pites (FONTANA, 1987). Nas amostras SA 300 °C e SA 350 °C, houve redução na quantidade de pites formados, enquanto a amostra SA 400 °C, não apresentou pites em sua superfície. Assim, o processo de nitretação, que levaram à formação predominante de  $\gamma_N$  além de contribuições das fases de nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , foi eficaz em

e elevar a resistência à corrosão das amostras nitretadas, como observado na literatura (DE SOUZA et al., 2010; LEI; ZHU, 2005; OLZON-DIONYSIO et al., 2008).

Figura 10.11- Micrografias MEV das superfícies das amostras de AISA após os testes de polarização potenciodinâmica das amostras de referência; e nitretadas nas temperaturas indicadas.



Fonte: a autora.

A amostra de referência apresentou corrosão moderada por frestas em regiões próximas às bordas da área analisada. Após a nitretação, observou-se a diminuição significativa e gradativa da região onde ocorre corrosão por frestas, efeito este que reduziu com o aumento da temperatura de tratamento e fluência iônica. De modo similar ao observado para a corrosão por pites, a presença predominante de  $\gamma_N$  é considerada eficaz na redução da corrosão por frestas, como observado neste trabalho nas superfícies de AISA nitretadas por PI3 (FOSSATI et al., 2006b).

#### 10.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Em consonância com resultados da literatura de nitretação por plasma convencional em AIA e AISA, a fase  $\gamma_N$  foi predominante nas superfícies modificadas do AISA UNS S31254, nitretadas em diferentes condições de tratamento em temperaturas de até 400 °C

(FERNANDES et al., 2010; FERNANDES; CASTELETTI; GALLEGO, 2013; MARTINAVIČIUS et al., 2012).

Devido aos altos teores de Mo, Cr e Ni na composição química do aço UNS S31254, a baixa difusividade na matriz (seção 2.1) e à implantação iônica efetiva do método de PI3 (seção 3.1), houve a formação de camadas finas e ricas em nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  em regiões próximas à superfície nas amostras nitretadas (DONG, 2010).

Os valores de dureza medidos nestas condições elevaram-se na sequência SA 300 °C→SA 350 °C→SA 400 °C, em acordo com os resultados de DRX. Os platôs nos perfis de dureza medidos por nanoindentação indicam crescimento gradual da camada, em concordância com as espessuras medidas por inspeção microscópica (SAHA; NIX, 2002).

As superfícies nitretadas, em comparação com a amostra de referência apresentaram elevação significativa na resistência a corrosão, evidenciado pela elevação nos valores de  $E_{corr}$ , redução da densidade de corrente, aumento do potencial  $E_{pit}$ , redução na quantidade de pites e da área afetada pela corrosão por frestas. Esse resultado está em acordo com a morfologia uniforme das camadas e com as características nobres das fases formadas  $\gamma_N$ ,  $\epsilon$  e  $\gamma'$  na camada modificada no que concerne à corrosão em meio contendo íons  $Cl^-$  (FLIS-KABULSKA; SUN; FLIS, 2013; KURELO et al., 2018b; OLZON-DIONYSIO et al., 2008).

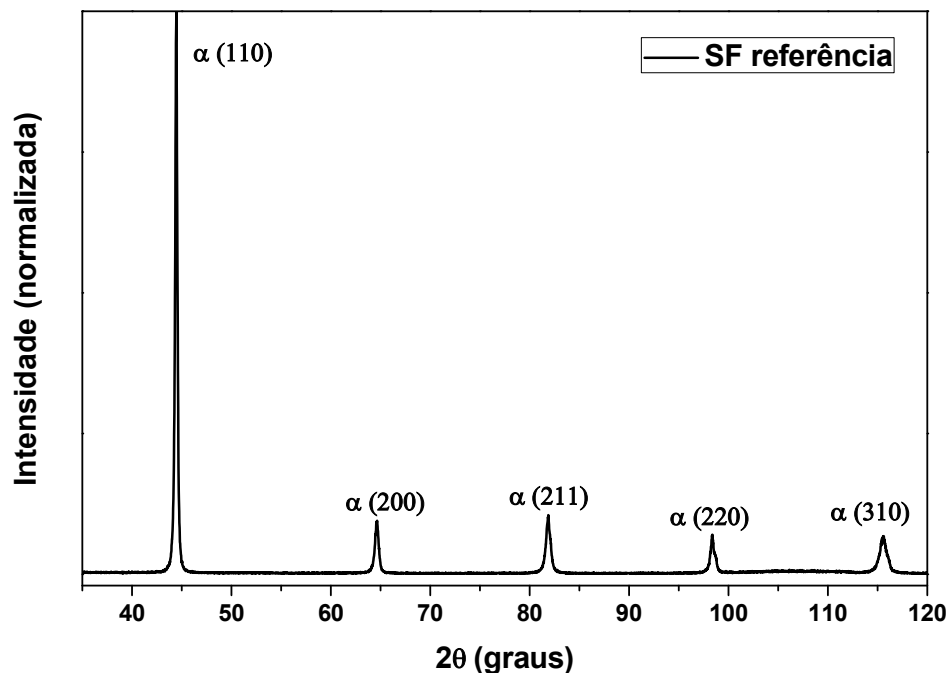
## 11 ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE E DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERFERRÍTICO UNS S44400 NITRETADO POR PI3 EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Os resultados, discussões e conclusões obtidos a partir das análises realizadas no aço inoxidável superaustenítico (AISF) UNS S44400 são apresentados neste capítulo. Os métodos experimentais foram descritos no capítulo 7.

### 11.1 MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA

O difratograma de raios X da amostra de AISF UNS S44400 de referência (sem tratamento) é apresentado na Figura 11.1. É possível observar que a amostra apresentou os picos relativos aos planos (110), (200), (211), (220) e (310) da fase ferrita ( $\alpha$  - estrutura cristalina CCC), de acordo com a estrutura discutida na seção 2.1.

Figura 11.1 – Difratograma de raios X da amostra de referência de AISF UNS S44400 obtido na geometria de Bragg Brentano.



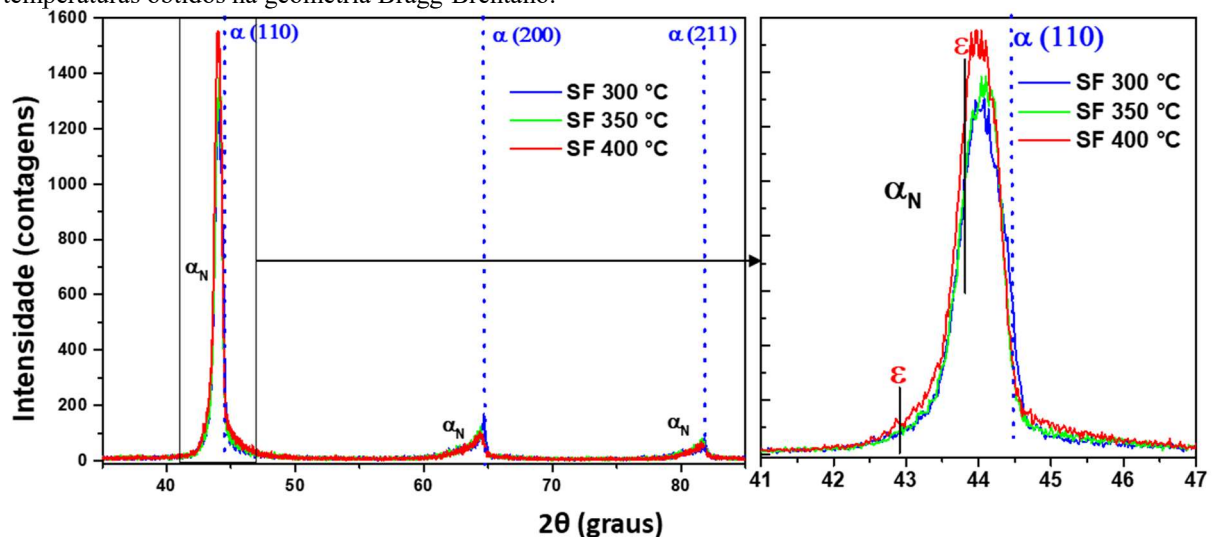
Fonte: a autora.

A Figura 11.2 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de AISF UNS S44400 nitretadas por PI3 nas diferentes temperaturas. Observa-se que, em todas as condições de tratamento, ocorreu a formação predominante da fase ferrita expandida por nitrogênio em solução sólida ( $\alpha_N$ ), discutida nas seções 2.1 e 3.2. De modo similar às fases  $\alpha'_N$  e  $\gamma_N$ , a  $\alpha_N$  é

identificada nos DRX pela presença de picos largos deslocados para ângulos  $2\theta$  menores e distâncias interplanares maiores em relação à posição dos picos correspondentes da fase  $\alpha$  (DONG, 2010; GONTIJO et al., 2010). Da mesma forma como nas outras estruturas, para a fase  $\alpha_N$ , isto decorre da deformação e conseqüente introdução de tensões na rede cristalina devido à incorporação de nitrogênio em solução sólida (BLAWERT et al., 2001a, 2002). No entanto, como discutido na seção 3.2, em  $\alpha_N$  o deslocamento dos picos em relação a  $\alpha$  é geralmente menor que o observado para  $\alpha'_N$  e  $\gamma_N$  em relação a  $\alpha'$  e  $\gamma$  respectivamente, devido à menor incorporação de nitrogênio na matriz e menor deformação introduzida nessa estrutura (STEIN et al., 2013). Na condição de tratamento de 400 °C, as variações de distâncias interplanares entre  $\alpha$  e  $\alpha_N$  no AISF atingem ~1% no plano (110), ~1,8% no plano (200) e ~1,4% no plano (211).

Com o aumento da temperatura e da fluência iônica (Tabela 7.3), observa-se uma redução gradativa da contribuição dos picos relativos à fase  $\alpha$  nos difratogramas, o que evidencia o crescimento das camadas em acordo com as leis de Fick da difusão e as expressões 2.1 e 3.4. Observa-se, ao mesmo tempo, o deslocamento dos picos relativos a fase  $\alpha_N$  para distâncias interplanares maiores devido ao possível aumento da concentração de nitrogênio em solução sólida causado pelo aumento da fluência iônica.

Figura 11.2 – Difratogramas de raios X das amostras de AISF UNS S44400 nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas obtidos na geometria Bragg-Brentano.



Fonte: a autora.

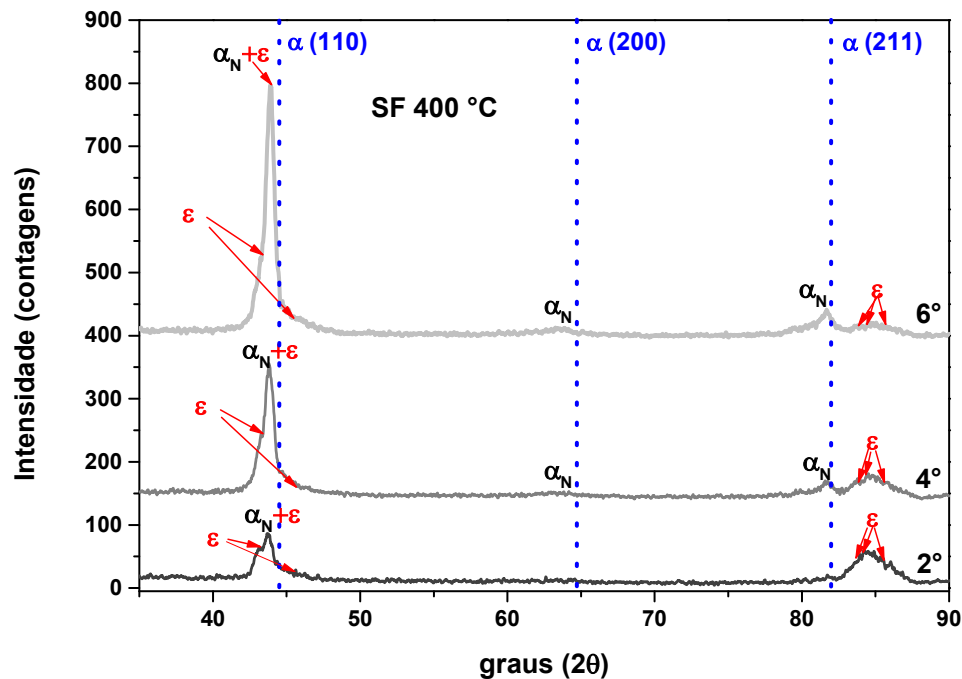
Nota:  $\alpha$ - ferrita,  $\alpha_N$  – ferrita expandida,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>(2-3)</sub>N. As linhas tracejadas representam as posições dos picos relativos a fase  $\alpha$ .

Na Figura 11.2, sobreposto ao pico principal da fase  $\alpha_N$ , existem contribuições da fase  $\epsilon$ , indicadas na inserção desta Figura. A contribuição da fase  $\epsilon$  nos difratogramas foi investigada



por meio de análises de DRX com ângulo de incidência  $\theta$  fixado em  $2^\circ$ ,  $4^\circ$  e  $6^\circ$  (Figura 11.3). As setas indicam picos relativos à fase  $\varepsilon$  com estequiometrias  $\text{Fe}_2\text{N}$  e  $\text{Fe}_3\text{N}$ ; no entanto os picos relativos a esta fase são largos, pois há sobreposição de diversas estequiometrias  $\varepsilon\text{-Fe}_{(2-3)}\text{N}$ . Observa-se também que a contribuição dos picos desta fase é maior sob  $\theta = 2^\circ$  e decresce em ângulos  $\theta$  maiores, indicando que a fase  $\varepsilon$  está concentrada em regiões mais próximas a superfície. A formação de nitretos de tipo  $\varepsilon\text{-Fe}_{(2-3)}\text{N}$  neste material é compatível com a baixa solubilidade do nitrogênio na estrutura cristalina da ferrita, além da presença de elementos como o Cr e o Mo, que são fortes formadores de nitretos em sua composição química (DONG, 2010; STEIN et al., 2013).

Figura 11.3 – Difratomogramas de raios X da amostra SF 400 °C em modo rasante com o ângulo de incidência da radiação  $\theta$  fixado em  $2^\circ$ ,  $4^\circ$  e  $6^\circ$



Fonte: a autora.

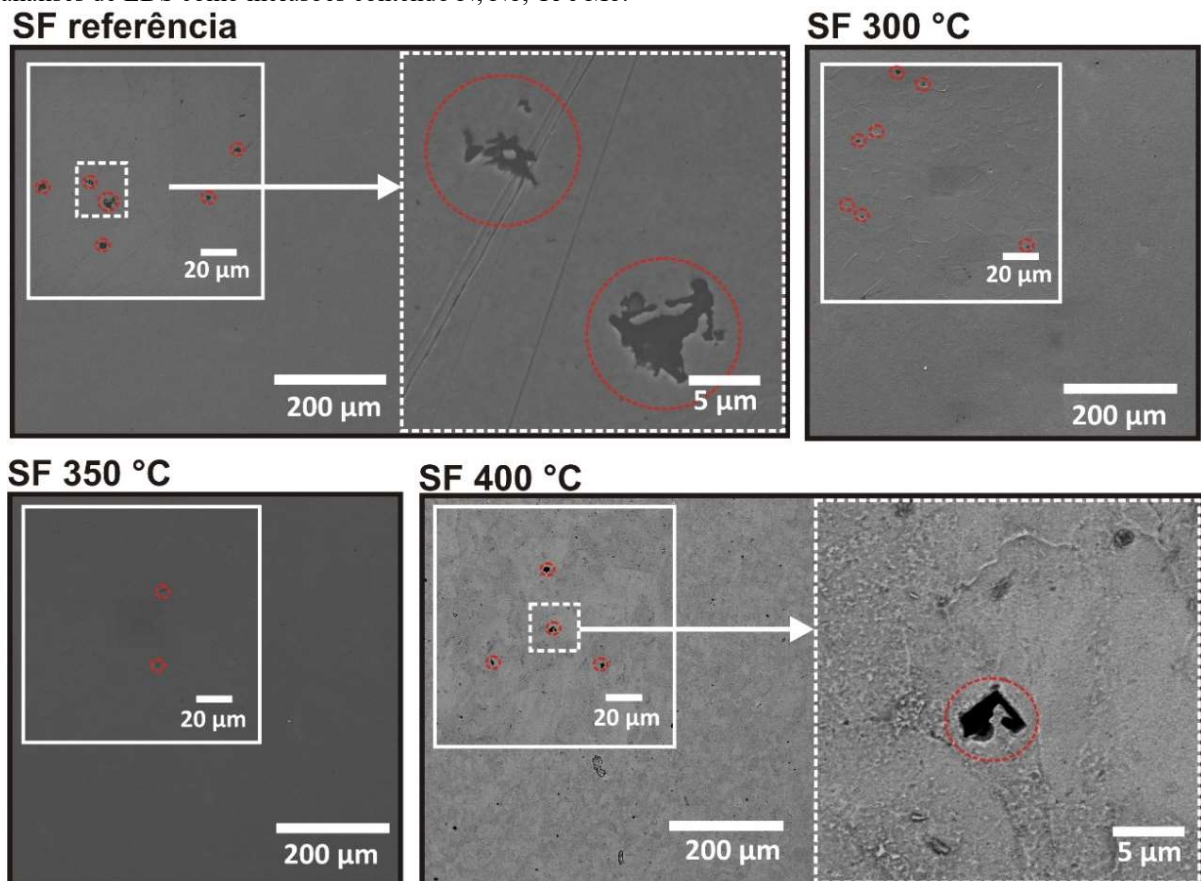
Nota:  $\alpha$ - ferrita,  $\alpha_N$  – ferrita expandida,  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_{(2-3)}\text{N}$ . As linhas tracejadas representam as posições dos picos relativos a fase  $\alpha$ . As setas indicam picos relativos a fase  $\varepsilon$  com estequiometrias  $\text{Fe}_2\text{N}$  e  $\text{Fe}_3\text{N}$ .

Observa-se que em aços ferríticos nitretados por PI3, para ocorrer a formação da fase  $\alpha_N$ , deve existir um equilíbrio entre o nitrogênio que entra na superfície por implantação, adsorção e deposição, e o nitrogênio que é perdido por difusão interna ou pulverização catódica da superfície. Devido à baixa solubilidade do nitrogênio na estrutura cristalina da ferrita (seção 2.1), o tratamento deve ser feito de tal modo que a formação de nitretos na superfície seja reduzida ou suprimida, e que a absorção de nitrogênio seja reduzida (BLAWERT et al., 2000, 2002). Porém, devido à alta difusividade de nitrogênio na ferrita, a fluência também não pode

ser muito baixa, de modo a permitir a formação da fase  $\alpha_N$ . Assim, devido à presença reduzida de fase  $\varepsilon$  em comparação à  $\alpha_N$ , verifica-se que a faixa de fluência utilizada (Tabela 7.3) foi eficiente para a formação da fase  $\alpha_N$  neste material. Assim, fluências mais altas que a utilizada para uma mesma faixa de tensão podem induzir maior formação de nitretos.

Nas micrografias de MEV do AISF de referência (sem tratamento) e nitretado por PI3 em diferentes temperaturas apresentadas na Figura 11.4, identifica-se uma pequena mudança entre as morfologias das superfícies, notadamente para a condição SF 400 °C. As regiões em destaque indicam inclusões contendo N, Nb, Ti e Mo, como apresenta-se na Figura 11.5. Observa-se também, na amostra SF 400 °C, a presença de pequenas estruturas dispersas na superfície, que podem ser precipitados de fase  $\varepsilon$  identificados nas análises de DRX.

Figura 11.4 – Micrografias de MEV das microestruturas superficiais das amostras de AISF de referência (sem tratamento) e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas. As regiões em destaque foram identificadas por análises de EDS como inclusões contendo N, Nb, Ti e Mo.



Fonte: a autora.

Nota: A imagem da amostra SF 400 °C foi obtida no modo de contraste por elétrons retroespalhados enquanto as demais imagens foram obtidas no modo de contraste por elétrons secundários.

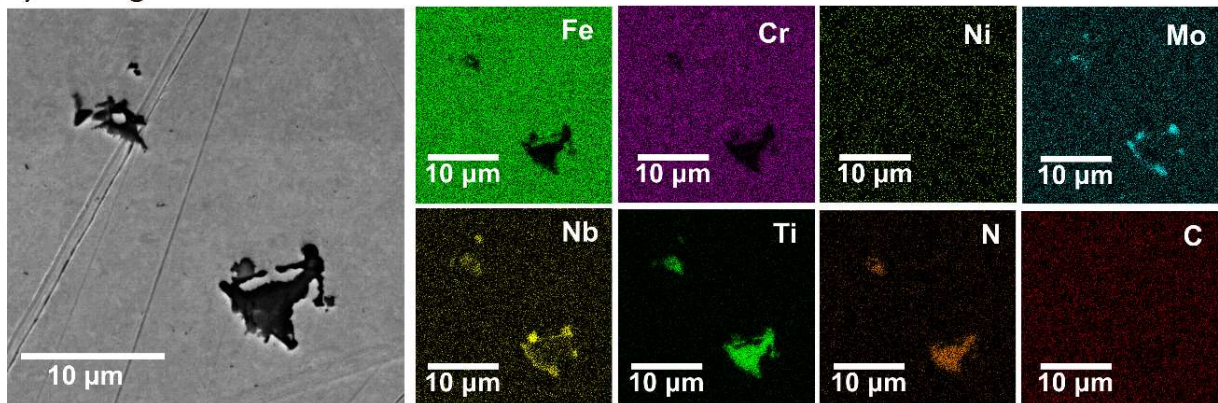
Em aços ferríticos, assim como a liga AISI 444 utilizada neste trabalho, os elementos Nb e Ti são adicionados para formar inclusões de nitretos/carbetos devido à forte afinidade desses elementos com nitrogênio e carbono; diminuindo assim a sensitização de Cr nas regiões

de contorno de grão e conseqüentemente evitando a corrosão intergranular (DU et al., 2010; GATEMAN et al., 2018; KANG et al., 2016; SILVA et al., 2008). Assim, o Cr permanece em solução sólida, permitindo a formação de uma camada passiva eficiente. O Nb e Ti, também têm função de auxiliar a estabilização da ferrita.

Nas amostras analisadas neste trabalho, tais inclusões foram identificadas no interior dos grãos por meio de análises EDS. Além dos elementos N, Nb e Ti, as análises identificaram a presença de Mo nessas inclusões, que são possivelmente nitretos, como pode ser observado no mapa EDS da composição química mostrado na Figura 11.5. A região da análise EDS está indicada na Figura 11.4. Como essas inclusões têm característica frágil, durante o polimento, parte das inclusões localizadas próximas a superfície são fraturadas expondo mais facilmente sua localização. Estas inclusões também foram identificadas nas amostras nitretadas, assim não houve dissolução das mesmas no processo de nitretação.

Figura 11.5 - a) Micrografia MEV da superfície da amostra de AISF de referência e b) mapa EDS da composição química em região contendo inclusões compostas por N, Nb, Ti e Mo formados durante a solidificação da liga.

**a) micrografia FEG-MEV**      **b) mapa EDS da composição química**

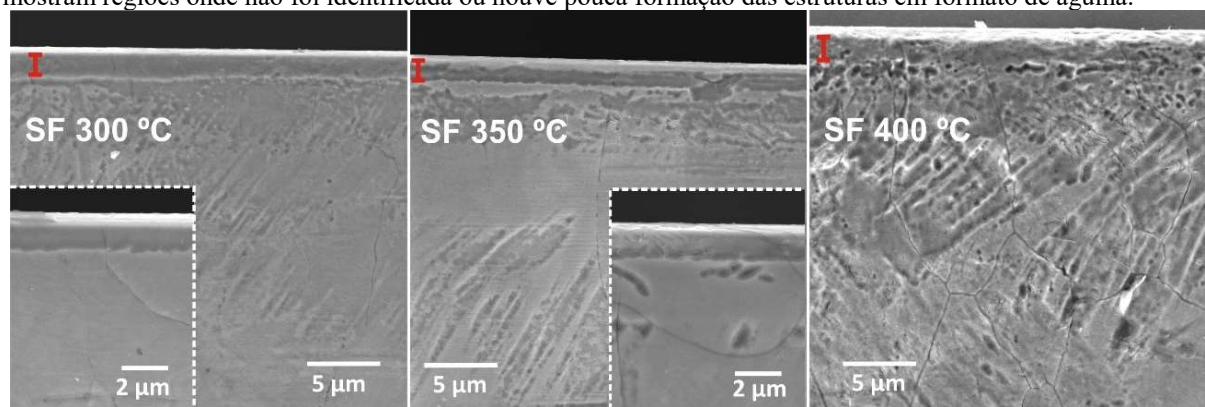


Fonte: a autora.

Na Figura 11.6, apresenta-se micrografias de MEV das seções transversais após ataque químico com reagente Murakami. As camadas modificadas revelaram regiões com morfologias distintas. A inspeção por EDS da amostra SF 400 °C é mostrada na Figura 11.7(a). Observa-se que a região que delimita a camada superficial possui concentração elevada de nitrogênio, em um perfil aproximadamente constante. Essa região, de acordo com as análises de DRX, é formada pelas fases  $\epsilon$  e  $\alpha_N$ . Abaixo dela, a concentração de nitrogênio decresce consideravelmente. A microscopia revelou ainda estruturas em forma de agulha, que se formaram abaixo de toda a camada superior na amostra SF 400 °C. Nas amostras SF 300 °C e SF 350 °C, a formação dessas estruturas não foi uniforme através do corte transversal, como mostram as inserções na Figura 11.6. Em aços ferríticos e na fase ferrita em aços duplex, a

presença de estruturas em forma de agulha pode estar relacionada à precipitação de nitretos  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ . Esses precipitados são observados geralmente entre a interface da camada e substrato, estendendo-se para o interior de grãos, como visto na Figura 11.6 (BLAWERT et al., 2000; GONTIJO et al., 2004; MASOUD; JOHNSEN; BARNOUSH, 2013). Ressalta-se que a contribuição desses precipitados nos DRX (Figuras 11.2 e 11.3) é muito pequena ou insignificante devido à profundidade de análise dessa técnica de até  $\sim 2,5\mu\text{m}$  nas condições utilizadas (GULLIKSON, 1995; HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993).

Figura 11.6 – Micrografias de MEV das seções transversais do AISF nitretado, após ataque químico com reagente Murakami, evidenciando as camadas modificadas. As inserções de imagens das amostras SF 300 °C e SF 350 °C, mostram regiões onde não foi identificada ou houve pouca formação das estruturas em formato de agulha.



Fonte: a autora.

As espessuras médias da região superior da camada onde a concentração de nitrogênio é maior estão dispostas na Tabela 11.1. Observa-se que a variação entre as espessuras dessa região é pequena, porém há um aumento com a temperatura de tratamento, de modo análogo ao observado nas camadas modificadas do AISM e do AISA nitretados. Os valores de espessuras são próximos a resultados da literatura obtidos em tratamentos PI3 em AIF na mesma faixa de temperatura (BHUYAN et al., 2014; BLAWERT et al., 2002).

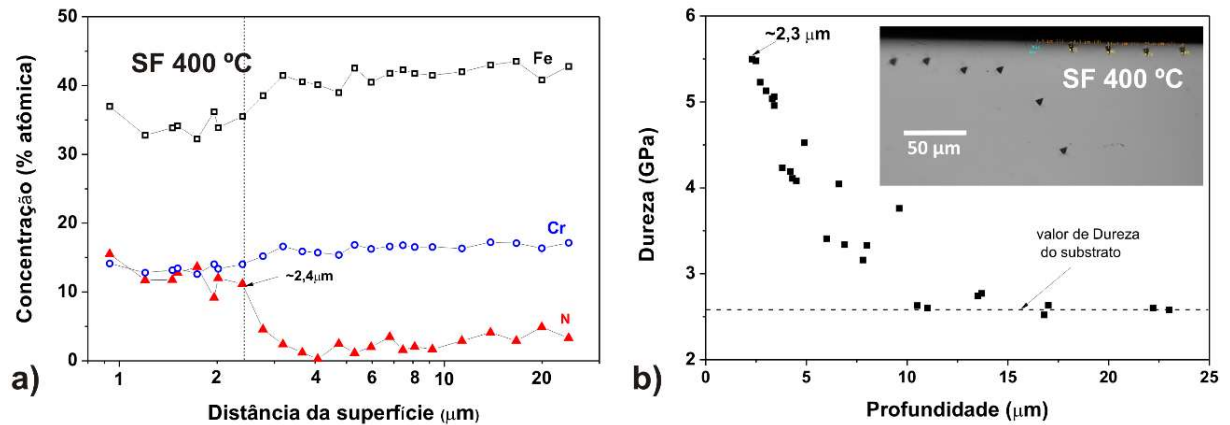
Tabela 11.1 - Espessura da camada modificada das amostras de AISF nitretadas por PI3, nas temperaturas indicadas. CN e  $C\alpha_N$  representam as camadas ricas em nitretos e expandidas por nitrogênio em solução sólida, respectivamente.

Amostra	Espessura da camada CN+C $\alpha_N$ ( $\mu\text{m}$ )
SF 300 °C	$1,5 \pm 0,1$
SF 350 °C	$1,7 \pm 0,2$
SF 400 °C	$2,2 \pm 0,3$

Fonte: A autora.

Na Figura 11.7 (b), os valores de dureza da região correspondente as estruturas em forma de agulha, obtidas por nanoindentação em seção transversal, reduziram de  $\sim 5,5$  GPa na profundidade de  $2,3 \mu\text{m}$  até atingir o valor de substrato na região compreendida entre  $11 \mu\text{m}$  e  $17 \mu\text{m}$ , onde não há a presença dos precipitados  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

Figura 11.7 - (a) A análise por EDS pontual e (b) nanoindentação realizadas na seção transversal da amostra SF 400 °C.



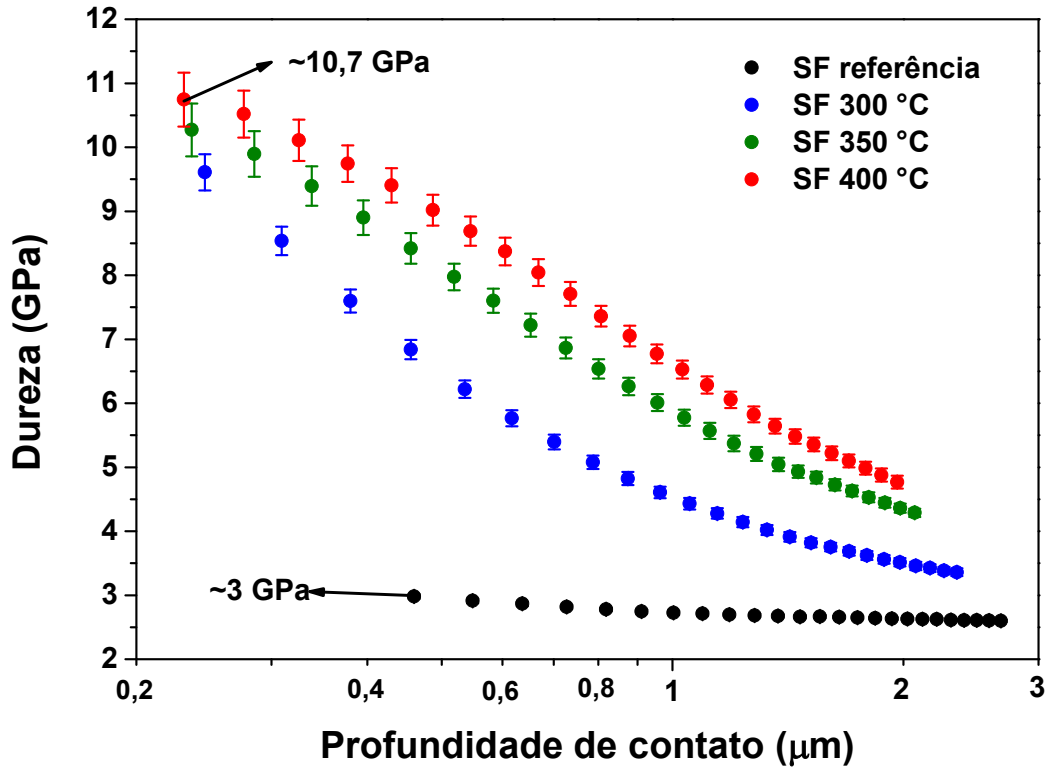
Fonte: a autora.

## 11.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS: DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE

A Figura 11.8 apresenta os perfis de dureza das amostras de aço AISF de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas, obtidos por nanoindentação segundo o método QCSM, com carga máxima de 500 mN. Identifica-se que as amostras nitretadas apresentaram perfis de dureza maiores que o da amostra de referência. Tal elevação nos perfis, dependente da temperatura e da fluência, foi gradativa dependendo dos parâmetros de tratamento, onde a amostra SF 400 °C apresentou os maiores valores de dureza. Esses resultados estão em acordo com as análises de DRX que mostram formação predominante da fase  $\alpha_{\text{N}}$  em todas as condições de tratamento, e o aumento da concentração de nitrogênio em solução sólida quando se empregou maior fluência iônica.

Os valores de Dureza dos perfis das amostras nitretadas diminuem progressivamente desde os primeiros pontos, situados em profundidades que correspondem a  $\sim 10\%$  das espessuras da camada superior (Tabela 11.1) no caso da amostra SF 400 °C e a profundidades maiores que este valor para as demais amostras. Esse resultado, está de acordo com os resultados obtidos por Saha e Nix (2002) em indentação de filmes duros sobre substratos moles (SAHA; NIX, 2002).

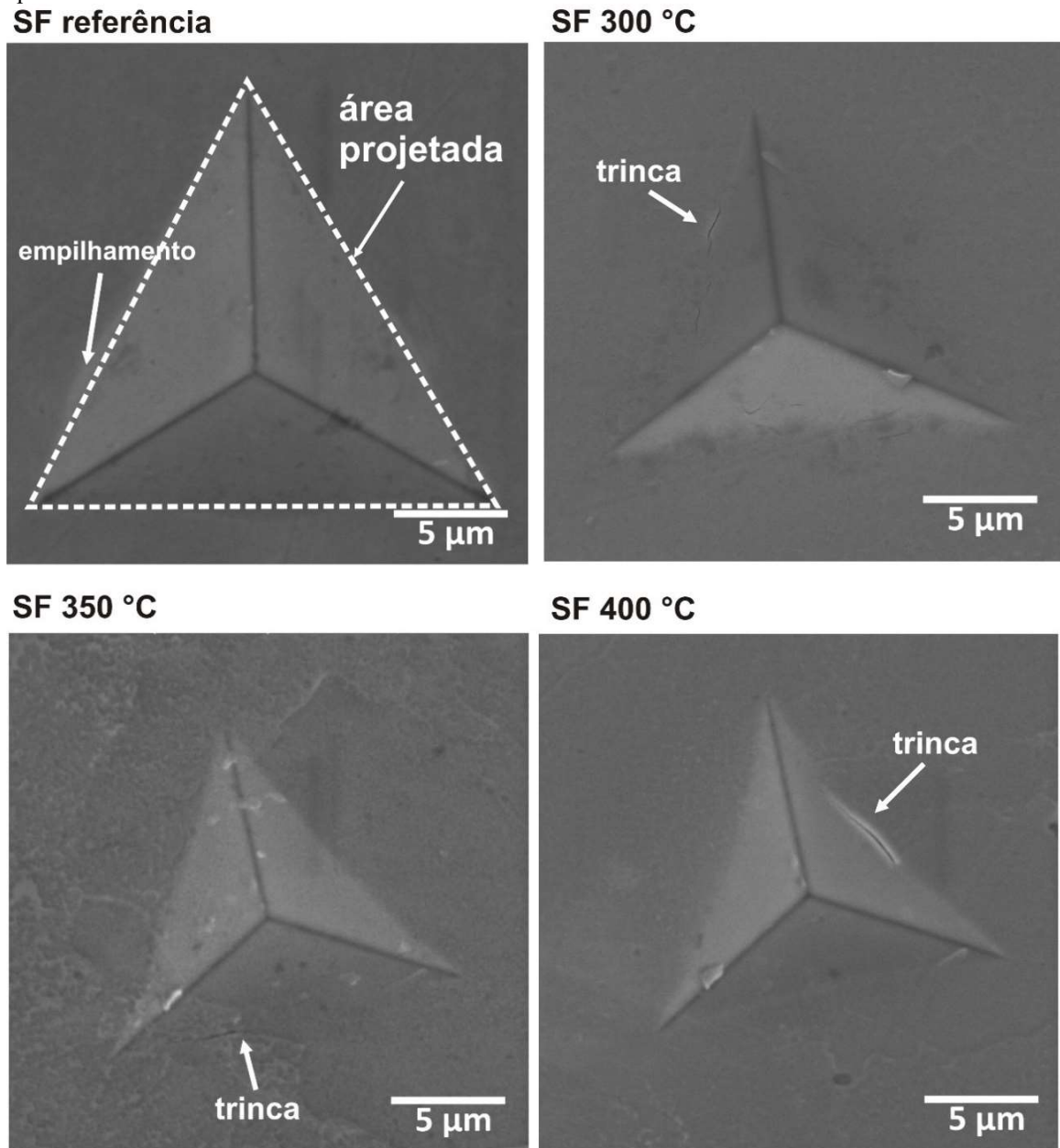
Figura 11.8 – Perfis de dureza das amostras de aço AISF de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas, obtidos por nanoindentação segundo o método QCSM.



Fonte: a autora.

A Figura 11.9 apresenta micrografias de impressões residuais das indentações representativas obtidas por MEV. Assim como observado para as amostras de referência dos AISM e AISA, a amostra de referência do AISF apresentou regiões de empilhamento próximas à borda, características de comportamento dúctil. As impressões residuais das indentações de amostras nitretadas apresentaram áreas menores em comparação com a amostra de referência, em acordo com os resultados de Dureza e DRX. Nas laterais dessas impressões residuais, foi possível identificar pequenas trincas em todas as condições de tratamento. Tal fragilização pode estar relacionada à presença da fase  $\epsilon$  nas superfícies. No entanto, o tamanho e a quantidade de trincas observadas foram menores neste material em comparação com as trincas observadas na superfície de AISA nitretado. Naquele material, sob a condição de 400 °C, observou-se a formação de uma camada fina na superfície, possivelmente rica em nitretos. Em adição, nenhuma das curvas de carregamento apresentou deslocamentos ou mudanças de inclinação. Estes resultados indicam que não houve efeito de propagação de trincas sobre os perfis de dureza e módulo de elasticidade (FISCHER-CRIPPS, 2004).

Figura 11.9 - Micrografias MEV de elétrons secundários de impressões residuais de indentações produzidas com carga aplicada de 500 mN na superfície de amostras de AISF de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas.

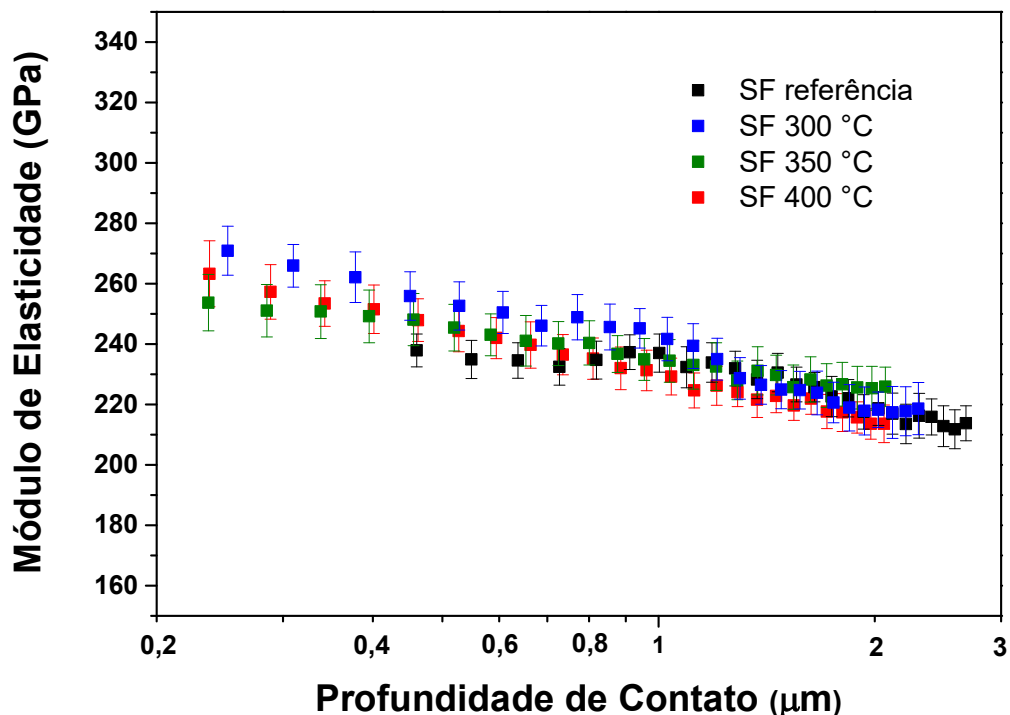


Fonte: a autora.

Na Figura 11.10, apresenta-se os perfis de módulo de elasticidade das amostras de AISF de referência e nitretadas por PI3. Os perfis obtidos para as amostras nitretadas variaram pouco com a profundidade de penetração e são próximos ao perfil obtidos para a amostra de referência. Considerando-se a dispersão, todos os perfis são estatisticamente próximos. De maneira semelhante ao que foi observado para os perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço AISM nitretadas (discutido na seção 9.2), esse resultado se deve à grande extensão do campo de deformação elástica, a formação predominante da fase  $\alpha_N$  e a disposição dos precipitados

geralmente dispersos no interior dos grãos (FISCHER-CRIPPS, 2004; SAHA; NIX, 2002). Embora no AISF foram identificadas pequenas trincas laterais nas impressões residuais das indentações, devido a formação de precipitados na superfície; diferentemente dos AISM e AISA, o efeito da região rica em nitretos no módulo de elasticidade do AISF nitretado foi desprezível.

Figura 11.10 – Perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço AISF de referência e nitretadas por PI3 em diferentes temperaturas, obtidos por nanoindentação segundo o método QCSM.



Fonte: a autora.

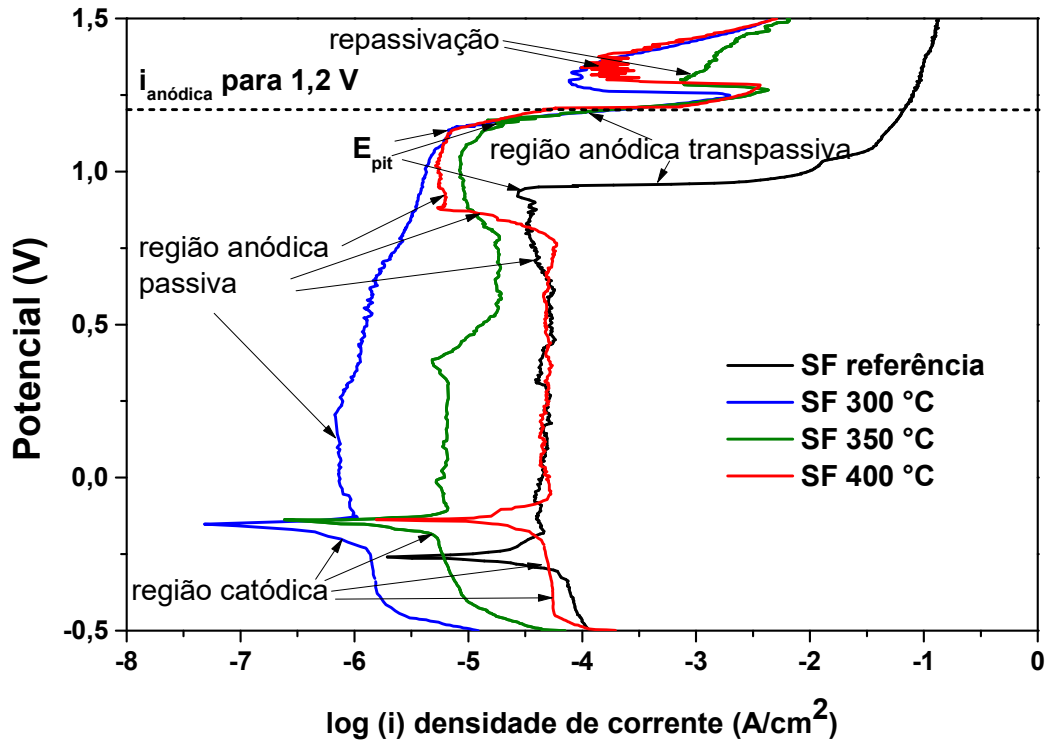
### 11.3 CORROSÃO EM MEIO CONTENDO ÍONS $\text{Cl}^-$

A Figura 11.11 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de AISF, de referência e nitretadas nas temperaturas indicadas. Observou-se que, de modo similar ao verificado nas superfícies de AISA, após a amostra de referência atingir o potencial de corrosão (neste caso,  $E_{corr} = -0,26 \text{ V}$ ) e iniciar a dissolução ativa, ocorrem oscilações que são possivelmente causadas por passivação, quebra e repassivação. Como resultado da passivação/repassivação, nesta região a densidade de corrente varia muito pouco. No AISF, este efeito ocorre possivelmente devido aos altos teores de Cr e Mo nesta liga, que atuam na passivação e na estabilização do filme passivo em presença de cloretos, como mencionado na seção 6.2. Nesta faixa de potencial ocorre (da mesma forma como para o AISA, seção 10.1) a produção de óxidos como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e/ou  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , e a acidificação do



eletrólito por meio das reações (10.1) a (10.4) (BEVERSKOG; PUIGDOMENECH, 1999; FLIS-KABULSKA; SUN; FLIS, 2013). Na amostra SF referência, o potencial de ruptura é atingido em 0,92V. Aqui, também como observado para o AISA, o valor de  $E_{pit}$  e o início da região transpassiva, está relacionado com a dissolução do composto  $Cr_2O_3$ , pela reação (10.5), onde a densidade de corrente da superfície perde o efeito protetivo dos óxidos de Cr e não consegue repassar (AFONSO et al., 2015; BEVERSKOG; PUIGDOMENECH, 1999; FLIS-KABULSKA; SUN; FLIS, 2013; LI et al., 1996). O comportamento da curva de polarização da amostra SF de referência é próximo ao observado na literatura para superfícies de AIF (GATEMAN et al., 2018; LI et al., 1996).

Figura 11.11 - Curvas de polarização potenciodinâmicas de amostras de AISF, de referência e nitretadas nas temperaturas indicadas.



Fonte: a autora.

As curvas de polarização das amostras nitretadas apresentaram valores de  $E_{corr}$  superiores e de densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) inferiores aos da amostra sem tratamento (Tabela 11.2). Nas amostras nitretadas, o potencial  $E_{pit} = 1,13$  V é maior ao obtido para a amostra sem tratamento e ainda, as superfícies de AISF nitretadas apresentaram repassivação em potenciais de 1,24 V para a amostra SF 300 °C, 1,26 V para a amostra SF 350 °C e 1,28 V para a amostra SF 400 °C. Alphonsa et. al. (2018) observaram comportamentos semelhantes nas curvas de polarização potenciodinâmicas de superfícies de AIF contendo  $\alpha_N$

e fase  $\epsilon$  (ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2018). Em suma, estes resultados indicam que a adição de nitrogênio em solução sólida, produzindo a fase  $\alpha_N$ , atuou não só para aumentar a estabilidade da camada passiva elevando  $E_{pit}$ , mas também favoreceu a repassivação das superfícies nitretadas, de modo equivalente ao que foi discutido efeito proporcionado pelas fases  $\alpha'_N$  e  $\gamma_N$ , como visto nas seções 9.4 e 10.3 (FLIS-KABULSKA; SUN; FLIS, 2013; FOSSATI et al., 2006a; LI; BELL, 2004; SHEN et al., 2010; SUN et al., 2014). A fase  $\epsilon$ , presente nas superfícies das amostras nitretadas, também possui comportamento nobre em relação a corrosão (OLZON-DIONYSIO et al., 2008).

Tabela 11.2 - Resultados dos testes de polarização potenciodinâmica inferidos a partir de extrapolações nas curvas mostradas na Fig. 11.10.

Amostra	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{anódica}$ para 1,2 V (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>SF referência</b>	-259,6	$6,9 \times 10^{-6}$	65,9
<b>SF 300 °C</b>	-152,4	$2,6 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-1}$
<b>SF 350 °C</b>	-137,7	$3,9 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-1}$
<b>SF 400 °C</b>	-137,8	$2,4 \times 10^{-6}$	$4,9 \times 10^{-2}$

Fonte: a autora.

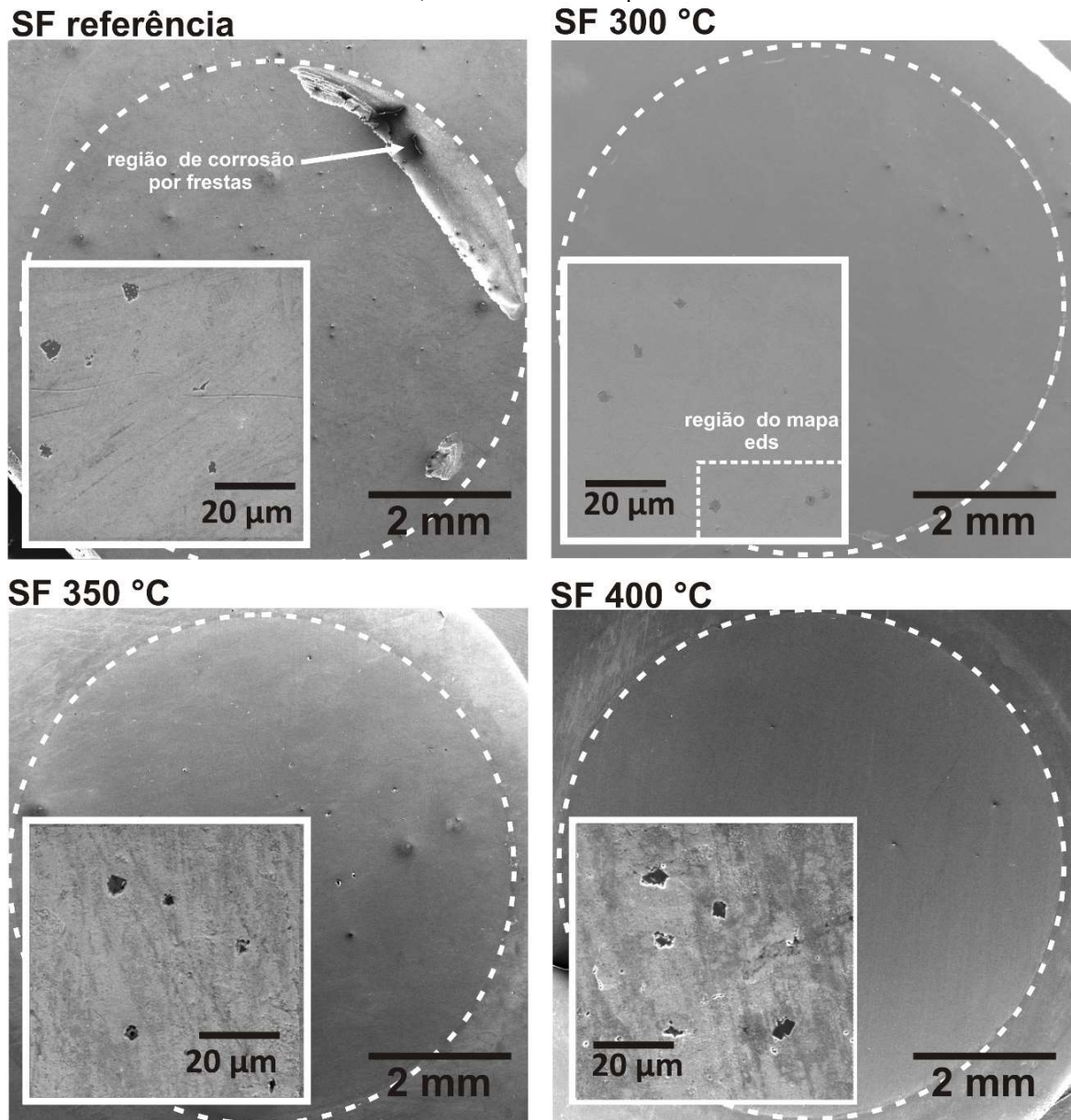
Com relação à variação de comportamento entre as amostras nitretadas nas diferentes temperaturas, observa-se que, no início da região anódica, ocorreu bloqueio do processo corrosivo em correntes baixas, evidenciado pela redução na densidade de corrente de corrosão  $i_{corr}$  em todas as amostras em comparação com a amostra de referência. No entanto, a amostra SF 400 °C exibiu o pior comportamento em relação às demais superfícies, devido aos valores de  $i_{corr}$  e na região passiva, que foram superiores àqueles apresentados pelas demais amostras sob as mesmas condições. Considerando o comportamento da  $i_{corr}$ , entre as amostras nitretadas, a superfície nitretada em 300 °C exibiu o melhor resultado, o que pode permitir um melhor desempenho em situações de corrosão complexa, com outros íons.

Embora os difratogramas indicaram que as mesmas fases foram formadas nas diferentes condições de tratamento, nas regiões ativas e transpassivas, como mencionado, o comportamento de  $i_{anódica}$  das amostras nitretadas ficou próximo enquanto na região anódica passiva o comportamento diferiu. Esse fato pode estar relacionado à variação de contribuições da fase  $\epsilon$  e o modo como ela está disposta na superfície. No entanto, as pequenas contribuições desta fase nos difratogramas dificultam o aprofundamento desta análise; além disso, não é possível identificar camadas de nitretos bem definidas nas amostras nitretadas. Em adição, embora não foram identificadas contribuições das fases CrN e Cr<sub>2</sub>N nos difratogramas, é possível que a formação destas fases tenha ocorrido de maneira reduzida em regiões próximas

a superfície, o que justificaria o aumento de  $i_{anódica}$  na região passiva da amostra SF 400 °C. No entanto, não há como inferir a causa do aumento em  $i_{anódica}$  na região anódica passiva das amostras SF 350 °C e SF 400 °C em relação a amostra SF 300 °C.

As regiões de análise de polarização potenciodinâmica (Figura 11.12) ficaram levemente opacas e apresentaram pequena quantidade de pites microscópicos.

Figura 11.12- Micrografias MEV das superfícies das amostras de AISF após os testes de polarização potenciodinâmica das amostras de referência; e nitretadas nas temperaturas indicadas.



Fonte: a autora.

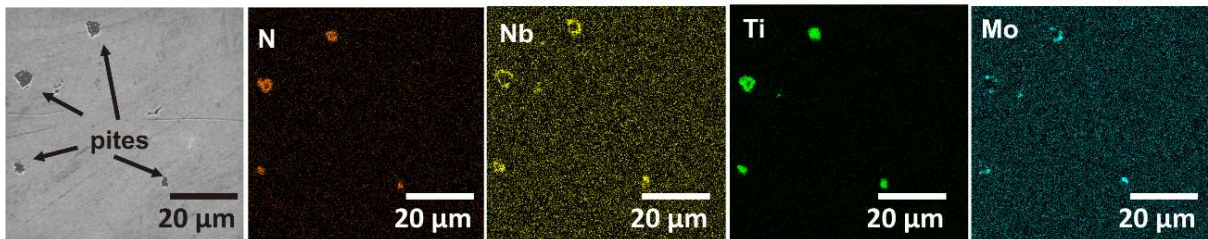
A morfologia dos pites encontrados nas amostras SF referênciã, SF 350 °C e SF 400 °C foi similar enquanto a amostra SF 300 °C apresentou pites mais rasos que as demais amostras. Essa observação está em acordo com as curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras

onde observa-se que a amostra SF 300 °C apresentou valores de densidade de corrente menores que as demais amostras no decorrer do ensaio, corroborando com seu desempenho de resistência à corrosão superior.

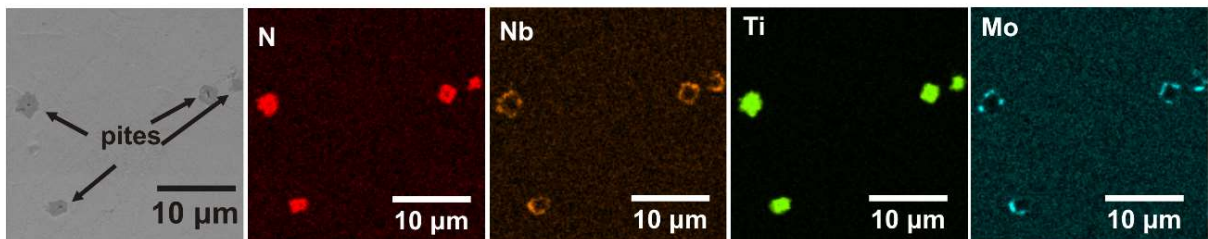
Pode-se observar também na Figura 11.12 que houve corrosão por frestas somente na amostra de referência. Em todas as amostras ocorreu corrosão na forma de pites microscópicos, localizados preferencialmente em regiões próximas às inclusões contendo N, Nb, Ti e Mo, como mostra a Figura 11.13.

Figura 11.13- Micrografias MEV das superfícies das amostras de AISF de referência e nitretadas após os testes de polarização potenciodinâmica em regiões onde foram formados pites e mapa EDS da composição química nessas regiões.

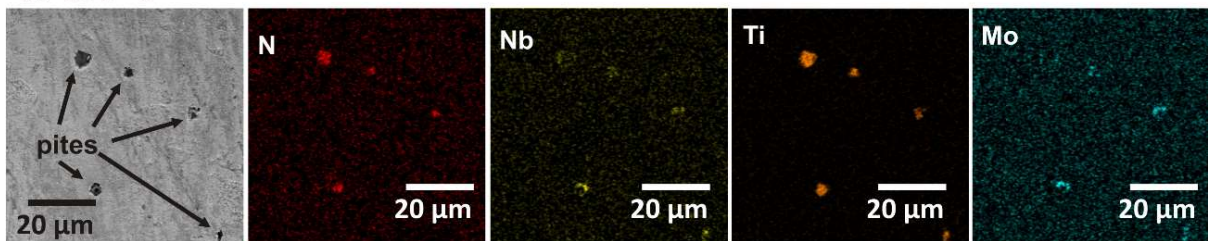
#### SF referência



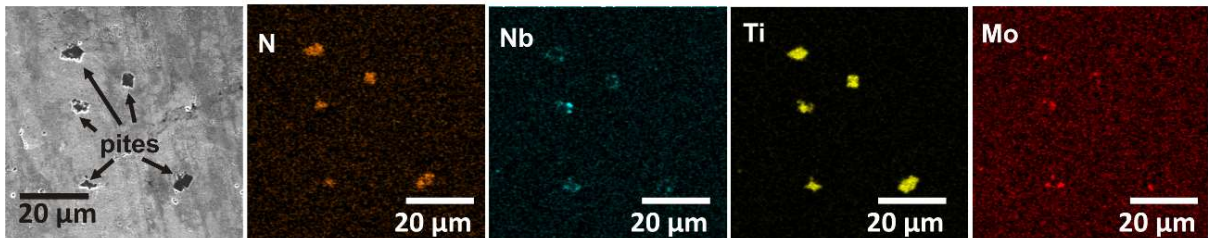
#### SF 300 °C



#### SF 350 °C



#### SF 400 °C



Fonte: a autora.

Os pites podem ocorrer de maneira preferencial em inclusões não metálicas, pois estas representam regiões ativas na superfície, onde a camada passiva pode ser reduzida. Assim, as

inclusões são conhecidas por atuarem como iniciadores de pites nas superfícies dos diferentes tipos de aços inoxidáveis (ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2018; GAO et al., 2010; PARDO et al., 2008; TAJI; MOAYED; MIRJALILI, 2015). Na liga UNS S44400 utilizada neste trabalho, os elementos Ti e Nb são adicionados para evitar a corrosão intergranular; no entanto, estudos recentes de Gateman et. al. (2018), apontam que a presença de inclusões contendo Ti na superfície desta liga favorecem a iniciação de outras formas de corrosão localizada. Neste trabalho, foram identificados acoplamentos microgalvânicos entre as inclusões contendo Ti e a matriz de metal passivada, o que favorece o aparecimento de pites vistos na Figura 11.12 (GATEMAN et al., 2018).

#### 11.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

As amostras de AISF nitretadas apresentaram formação de camadas modificadas superficiais ricas em fase  $\alpha_N$ . Esta fase, apresentou variação das distâncias interplanares com o aumento da fluência iônica e da temperatura de tratamento. Os perfis de dureza se elevaram conforme a mesma tendência, isto é, com o aumento da fluência iônica e da temperatura de tratamento.

As amostras nitretadas apresentaram maior resistência a corrosão em NaCl em comparação a amostra sem tratamento. Houve elevação no  $E_{corr}$ , redução em  $i_{corr}$  e  $i_{anódica}$  e aumento da região de estabilidade anódica passiva em comparação com a amostra de referência, indicando características nobres das superfícies nitretadas. A adição de nitrogênio foi eficaz também em promover a repassivação da camada de óxidos nas amostras nitretadas e evitar a corrosão por frestas. Nas superfícies de todas as amostras, as regiões em torno dos precipitados contendo N, Nb, Ti e Mo foram preferenciais para a formação de pites.

## 12 CONCLUSÕES GERAIS

Nesta seção apresenta-se as principais conclusões acerca das propriedades e características analisadas nos diferentes materiais, por meio das diferentes técnicas empregadas.

### 12.1 QUANTO ÀS MICROESTRUTURAS E MORFOLOGIAS DAS CAMADAS:

Em todos os aços inoxidáveis estudados, houve a formação predominante de fases expandidas por nitrogênio em solução sólida ( $\gamma_N$ ,  $\alpha_N$  e  $\alpha'_N$ , dependendo da microestrutura) e fases de nitretos  $\varepsilon$  e  $\gamma'$ .

Considerando-se a diferença de solubilidade entre as estruturas cristalinas de  $\gamma$ ,  $\alpha$  e  $\alpha'$  em equilíbrio termodinâmico (seção 2.1), a variação de distância interplanar foi muito maior para  $\gamma_N$  em comparação a  $\gamma$  do que de  $\alpha_N$  e  $\alpha'_N$  em relação a  $\alpha$  e  $\alpha'$ , respectivamente.

Das temperaturas de tratamento de 300 °C para 400 °C, as espessuras das camadas evoluíram do seguinte modo: de  $\sim 4 \mu\text{m}$  para  $\sim 25 \mu\text{m}$  no aço supermartensítico; de  $\sim 1 \mu\text{m}$  para  $\sim 4 \mu\text{m}$  no aço superaustenítico e de  $\sim 1,5 \mu\text{m}$  para  $\sim 2 \mu\text{m}$  no aço superferrítico. A diferença na evolução está relacionada à variação entre solubilidade e difusividade das microestruturas, bem como à diferença na composição química das ligas. Ambos estes efeitos físico-químicos desempenharam um importante papel no processo de formação das fases e morfologias das camadas modificadas.

### 12.2 QUANTO AO COMPORTAMENTO TRIBO-MECÂNICO:

Todos os aços apresentaram perfis de dureza maiores que as amostras de referência, em acordo com as fases formadas pela nitretação e os mecanismos de endurecimento por solução sólida e precipitação (MEYERS; CHAWLA, 2009). Os perfis se tornaram mais elevados com o aumento da contribuição de nitretos e das espessuras das camadas modificadas (SAHA; NIX, 2002). Das temperaturas de niteretação de 300 °C para 400 °C, os perfis de dureza das amostras nitretadas se elevaram, em relação ao substrato, do seguinte modo: de 2,4 a 3,2 vezes no aço supermartensítico; de 3,4 a 4,6 vezes no aço superaustenítico e de 3,2 a 3,6 vezes no aço superferrítico.

O caráter frágil exibido pelas superfícies de aço superaustenítico é considerado delétero para a resistência ao desgaste, podendo levar à produção de partículas abrasivas.

No aço supermartensítico, as taxas de desgaste específico das amostras diminuíram até duas ordens de grandeza e o coeficiente de atrito reduziu em até 60% para a amostra nitretada a 400 °C, em comparação com a amostra de referência, o que está de acordo com a elevação da

duresa. Devido à variação microestrutural, o mecanismo de desgaste dependeu das condições de tratamento empregadas. Houve uma transição de regime de desgaste adesivo para abrasivo conforme a temperatura de tratamento aumentou de 300 °C para 400 °C, devido ao consequente aumento na quantidade de nitretos.

### 12.3 QUANTO À RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM MEIO CONTENDO ÍONS $\text{Cl}^-$ :

Nos materiais sem tratamento, os aços superaustenítico e superferrítico exibiram desempenhos superiores ao do aço supermartensítico, evidenciado pela extensa faixa de passivação que se estende até atingir  $E_{pit}$  em  $\sim 1$  V, devido aos altos teores de Cr, Ni e Mo nessas ligas.

Nos aços inoxidáveis estudados, todas as condições de tratamento melhoraram a resistência à corrosão das superfícies nitretadas, o que se evidenciou pelo aumento em  $E_{corr}$  e  $E_{pit}$  e redução na  $i_{anódica}$  em comparação com as amostras de referência. Em todos os aços e temperaturas de tratamento, os comportamentos das curvas de polarização potenciodinâmica foram compatíveis com as micrografias das respectivas superfícies após os testes.

A nitretação por PI3 se mostrou como uma técnica eficaz para se reduzir ou evitar a corrosão por frestas e pites nos materiais tratados. Na amostra de aço supermartensítico nitretada em 400 °C, que continha predominantemente a fase nobre  $\epsilon$  disposta em uma camada contínua, a corrosão por pites não foi sequer observada. No entanto, no aço superferrítico, os precipitados contendo Nb e Ti (cuja precipitação tem por objetivo evitar a sensitização de Cr e consequentemente a corrosão intergranular) atuaram como heterogeneidades na superfície, favorecendo a formação de pites no seu entorno.

### 12.4 QUANTO À APLICABILIDADE:

Devido à elevação da resistência ao desgaste e o aumento na resistência à corrosão em meios contendo íons  $\text{Cl}^-$ , pode-se considerar que as camadas nitretadas produzidas, se aplicadas nos dutos, tendem a prolongar o intervalo entre substituições dos mesmos, tanto isoladamente como em associação com outros revestimentos.

No entanto, numa situação real, deve-se considerar também outros fatores que podem degradar as superfícies, como a corrosão por íons  $\text{H}^+$ , a qual é influenciada pela presença de nitretos e o modo como eles se dispersam na camada. Além disso, é necessário analisar a eficiência protetiva das camadas ao longo do tempo. A presença de camadas modificadas superficiais mais nobres que o substrato, ricas em nitrogênio principalmente na forma de

nitretos e “finas” (quando comparadas a outras técnicas de tratamentos termoquímicos) podem desencadear efeitos galvânicos, o que pode ser deletério para o efeito protetivo dessas camadas contra a corrosão.

Assim, são necessários mais estudos para verificação da viabilidade da aplicação da técnica PI3 no tratamento dos aços inoxidáveis estudados neste trabalho, para seu emprego na exploração de petróleo e gás.



### 13 TRABALHOS EM DESENVOLVIMENTO

- Medidas de potencial de circuito aberto em eletrólito de NaCl para investigar a estabilidade termodinâmica das superfícies nitretadas em função do tempo de exposição.
- Hidrogenação catódica das superfícies de aços inoxidáveis nitretados com diferentes microestruturas, para estudar o mecanismo de ação dos íons  $H^+$  nas superfícies.
- Estudo da influência da composição química em AIM, AISM, AIF, AISF, AID e AISD sobre o mecanismo de nitretação e sua influência na formação de diferentes fases em aços de mesma microestrutura nitretados sob as mesmas condições.

## 14 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ensaios de tribocorrosão que aproximem às condições encontradas no ambiente de extração marinha de óleo. Para tanto, o experimento deve contar com contracorpos que simulem a areia de sílica presente no óleo, e eletrólitos com pH e composição adequados. Estudo do efeito dos íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}^+$  nas superfícies tratadas em condições de alta pressão e temperatura na faixa em que os dutos são sujeitos nos ambientes de extração marinhos, em célula alta pressão, para avaliar o efeito concomitante desses íons em condições de trabalho. Em adição, acerca da corrosão, ensaios de espectroscopia de impedância

## REFERÊNCIAS

- AFONSO, Mónica Luisa Chaves de Andrade et al. Surface characterization, electrochemical behaviour and cytotoxicity of UNS S31254 stainless steel for orthopaedic applications. **Materials Letters**, v. 148, p. 71–75, 2015.
- AIE. **Oil Market report**. 2018. Disponível em: <<https://www.iea.org/media/omrreports/fullissues/2018-04-13.pdf>>. Acesso em: 23 ago. 2018.
- ALPHONSA, J.; MUKHERJEE, S.; RAJA, V. S. Study of plasma nitriding and nitrocarburising of AISI 430F stainless steel for high hardness and corrosion resistance. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 53, p. 51–58, 2018.
- ALVES JR, C. **Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. Natal: EDUFRRN, 2001.
- ANDERS, A. **Handb. Plasma Immers. Ion Implant. Depos.** New York: John Wiley & Sons, 2000.
- ANP. **Anuário Estatístico 2018**. 2018a. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>>. Acesso em: 23 ago. 2018.
- ANP. **Exploração e produção de óleo e gás**. 2018b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas>>. Acesso em: 8 maio. 2018.
- ANP. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. 2018c. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 30 ago. 2018.
- ASM. **Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys**. 1. ed. USA: ASM International, 2005.
- ASMEC. **Quasi continuous stiffness measurements QCSM**. 2017. Disponível em: <[www.asmec.de/uploads/media/Application\\_note\\_QCSM\\_en.pdf](http://www.asmec.de/uploads/media/Application_note_QCSM_en.pdf)>. Acesso em: 13 jan. 2017.
- ASSMANN, Andre et al. Mechanical and tribological properties of LDX2101 duplex stainless steel submitted to glow discharge ion nitriding. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 39, n. 11, p. 3108–3114, 2011.
- BARBOSA, C. A. A contribuição das LRCs no revestimento de poços. **Corrosão & Proteção**, v. 24, n. 5, p. 9–13, 2008.
- BELTRAO, Ricardo L. Carneiro et al. SS: Pre-salt Santos basin - Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster, Santos Basin, Brazil. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE 2009, **Anais...** : Offshore Technology Conference, 2009.
- BETTINI, Eleonora et al. Study of corrosion behavior of a 22% Cr duplex stainless steel: Influence of nano-sized chromium nitrides and exposure temperature. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 280–289, 2013.
- BETTINI, Eleonora et al. Study of corrosion behavior of a 2507 super duplex stainless steel: Influence of quenched-in and isothermal nitrides. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 1, p. 61–80, 2014.
- BEVERSKOG, B. Revised Diagrams for Iron At 25-300 ° C. **Science**, v. 38, n. 12, p. 2121–2135, 1996.

BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Pourbaix diagrams for the ternary system of iron-chromium-nickel. **Corrosion**, v. 55, n. 11, p. 1077–1087, 1999.

BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. 1 - Iron and its Interstitial Solid Solutions. **Steels (Third Edition)**, p. 1–16, 2006.

BHUSHAN, Bharat. Introduction—Measurement Techniques and Applications. In: BHUSHAN, Bharat (Ed.). **Handbook of micro/nanotribology**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 1999.

BHUSHAN, Bharat. **Introduction to tribology**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2013.

BHUYAN, H. et al. Surface modification by nitrogen plasma immersion ion implantation into new steel 460Li-21Cr in a capacitively coupled radio frequency discharge. **Applied Surface Science**, v. 316, n. 1, p. 72–77, 2014.

BITONDO, C. et al. The effect of annealing on the corrosion behaviour of 444 stainless steel for drinking water applications. **Corrosion Science**, v. 87, p. 6–10, 2014.

BLAWERT, C. et al. Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 85, n. 1, p. 15–27, 1996.

BLAWERT, C. et al. Influence of process parameters on the nitriding of steels by plasma immersion ion implantation, v. 104, p. 240–247, 1998.

BLAWERT, C. et al. Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253. **Surface and Coatings Technology**, v. 116–119, p. 189–198, 1999.

BLAWERT, C. et al. Influence of the material composition on the nitriding result of steels by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, n. 1–3, p. 334–339, 2000.

BLAWERT, C. et al. The effect of HV in the nitriding of ferritic steels by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 142–144, p. 376–383, 2001. a.

BLAWERT, C. et al. Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI3. **Surface and Coatings Technology**, v. 136, n. 1–3, p. 181–187, 2001. b.

BLAWERT, C. et al. Nitriding response of chromium containing ferritic steels on plasma immersion ion implantation at elevated temperature. **Surface Engineering**, v. 18, n. 4, p. 249–254, 2002.

BLAWERT, C.; MORDIKE, B. L. Industrial applications of plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technolog**, v. 93, n. 93, p. 274–279, 1997.

BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N. **Modern electrochemistry 2B: Electroics in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science**. 2. ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2015. v. 2B

BOHDANSKY, J. A universal relation for the sputtering yield of monoatomic solids at normal ion incidence. **Nucl. iustrum. Meth**, v. B2, p. 587, 1884.

BRÜHL, Sonia P. et al. Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 20, p. 3280–3286, 2010.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. USA: John Wiley & Sons, 2007.

CARDOSO, Rodrigo Perito; MAFRA, Marcio; BRUNATTO, Silvio F. Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction. In: MIENO, Tetsu (Ed.). **Plasma Science and Technology Progress in Physical States and Chemical Reactions**, IntechOpen, 2016. v. 2p. 107–130.

CHAUDHURI, D. K.; RAVINDRAN, P. A.; WERT, J. J. Comparative x-ray diffraction and electron microscopic study of the transformation-induced substructures in the iron-nickel martensites and their influence on the martensite properties. **Journal of Applied Physics**, v. 43, n. 3, p. 778–788, 1972.

COLLINS, G. A.; HUTCHINGS, R.; TENDYS, J. Plasma immersion ion implantation - the role of diffusion. **Surface and Coatings Technology**, v. 59, p. 267–273, 1993.

CORENGIA, P. et al. Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 187, n. 1, p. 63–69, 2004.

CRAMER, Stephen D.; COVINO, Bernard S. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. USA: ASM International, 2003. v. 13A

CULLITY, B. D. **Elements of DIFFRACTION**. 2. ed. USA: ADDISON-WESLEY, 1978.

CZICHOS, H. Presentation of Friction and Wear Data. In: **Friction, Lubrication, and Wear Technology**. USA: ASM International, 1992. p. 952–962.

DA SILVA, L. L. G. et al. Effects of the high temperature plasma immersion ion implantation (PIII) of nitrogen in AISI H13 steel. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 17, p. 5989–5997, 2008.

DE ALMEIDA, Alberto Sampaio et al. CCGS Opportunities in the Santos Basin pre-salt development. **SPE International Conference**, v. 2, p. 840–849, 2010.

DE LAS HERAS, Evangelina et al. Plasma nitriding of 316L stainless steel in two different N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmospheres - Influence on microstructure and corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 313, p. 47–54, 2017.

DE SOUZA, D. **Presidente da PPSA afirma que crise nos preços do petróleo não afetará atratividade do pré-sal**. 2016. Disponível em: <<http://www.presalpetroleo.gov.br>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

DE SOUZA, G. B. **Caracterizações físicas, químicas e de bioatividade de superfícies de titânio modificadas para aplicação biomédica**, 2010. 245 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - UFPR, Curitiba, 2010.

DE SOUZA, S. D. et al. Mössbauer spectroscopy study on the corrosion resistance of plasma nitrided ASTM F138 stainless steel in chloride solution. **Materials Characterization**, v. 61, n. 10, p. 992–999, 2010.

DEAN, J. **Lange's handbook of Chemistry**. 11. ed. New York: Mc Graw-Hill, 1979.

DITZEL, Dair Gabriel; SOUZA, Gelson B. De. **Sistema de Implantação Iônica por Imersão em Plasma: manual de operação e manutenção**. Ponta Grossa, 2017.

- DONG, H. et al. Improving the erosion-corrosion resistance of AISI 316 austenitic stainless steel by low-temperature plasma surface alloying with N and C. **Materials Science and Engineering A**, v. 431, n. 1–2, p. 137–145, 2006.
- DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65–98, 2010.
- DONG, H.; ESFANDIARI, M.; LI, X. Y. On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 13, p. 2969–2975, 2008.
- DU, Wei et al. Microstructure, Texture, and Formability of Nb+Ti Stabilized High Purity Ferritic Stainless Steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 17, n. 6, p. 47–52, 2010.
- EDUARDO, Carlos et al. Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 839–843, 2013.
- ESCALADA, L. et al. Corrosion properties of stainless steel 316L after energetic nitrogen insertion. **Surface and Coatings Technology**, v. 211, p. 76–79, 2012.
- ESFANDIARI, M.; DONG, H. Improving the surface properties of A286 precipitation-hardening stainless steel by low-temperature plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 14, p. 6189–6196, 2007.
- FERNANDES, B. B. et al. Mechanical properties of nitrogen-rich surface layers on SS304 treated by plasma immersion ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 310, p. 278–283, 2014.
- FERNANDES, F. A. P. et al. Ion nitriding of a superaustenitic stainless steel: Wear and corrosion characterization. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18–19, p. 3087–3090, 2010.
- FERNANDES, F. A. P. et al. Plasma nitriding and nitrocarburising of a supermartensitic stainless steel. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 6, n. 1, p. 24–27, 2012.
- FERNANDES, Frederico Augusto Pires; CASTELETTI, Luiz Carlos; GALLEGOS, Juno. Microstructure of nitrided and nitrocarburized layers produced on a superaustenitic stainless steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 2, p. 158–164, 2013.
- FEWELL, M. P.; PRIEST, J. M. High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 9, p. 1802–1815, 2008.
- FIGUEROA, C. A. et al. Structural modifications and corrosion behavior of martensitic stainless steel nitrided by plasma immersion ion implantation. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 23, n. 4, p. 693–698, 2005.
- FISCHER-CRIPPS, Anthony C. **Introduction to Contact Mechanics**. 1. ed. New York: Springer -Verlag, 2004.
- FLIS-KABULSKA, I.; SUN, Y.; FLIS, J. Monitoring the near-surface pH to probe the role of nitrogen incorporation behaviour of low-temperature plasma nitrided 316L stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 208–215, 2013.
- FOERSTER, C. E. et al. Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion

implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 257, n. 1–2, p. 732–736, 2007.

FOERSTER, C. E. et al. Erratum: Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation (Nucl. Instrum. Meth. B (2007) 257 (732-736)). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 322, p. 1, 2014.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1987.

FOSSATI, A. et al. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment time. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 11, p. 3511–3517, 2006. a.

FOSSATI, A. et al. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 6, p. 1513–1527, 2006. b.

FRANKEL, G. S. Pitting Corrosion of Metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 2186, 1998.

GAO, Juan et al. Determination of pitting initiation of duplex stainless steel using potentiostatic pulse technique. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 17, p. 4837–4844, 2010.

GAO, Shujun et al. Scanning electrochemical microscopy study on the electrochemical behavior of CrN film formed on 304 stainless steel by magnetron sputtering. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 233–241, 2013.

GARZÓN, C. M.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Growth kinetics of martensitic layers during high temperature gas nitriding of a ferritic – martensitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 20, n. 7, p. 915–918, 2004.

GATEMAN, Samantha Michelle et al. The role of titanium in the initiation of localized corrosion of stainless steel 444. **npj Materials Degradation**, v. 2, n. 1, p. 1–9, 2018.

GEISS, R. H. H. Energy-dispersive X-Ray spectroscopy. In: BRUNDLE, C. R.; JR, C. A. E.; WILSON, S. (Eds.). **Encyclopedia of Materials Characterization**. Butterworth-Heinemann. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992. p. 120–134.

GOEBEL, D. M. et al. Pulsar technology. In: ANDERS, A. (Ed.). **Handb. Plasma Immers. Ion Implant. Depos.** New York: John Wiley & Sons, 2000. p. 467–513.

GONTIJO, L. C. et al. Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, n. 1, p. 10–17, 2004.

GONTIJO, L. C. et al. X-ray diffraction characterisation of expanded austenite and ferrite in plasma nitrided stainless steels. **Surface Engineering**, v. 26, n. 4, p. 265–270, 2010.

GRAHAME, David C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. **Chemical Reviews**, v. 41, n. 3, p. 441–501, 1947.

GULLIKSON, Eric. **X-ray attenuation length**. 1995. Disponível em: <[http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/atten2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html)>. Acesso em: 17 maio. 2018.

GUTIERREZ-URRUTIA, I.; ZAEFFERER, S.; RAABE, D. The effect of grain size and grain orientation on deformation twinning in a Fe-22wt.% Mn-0.6wt.% C TWIP steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 15, p. 3552–3560, 2010.

HENKE, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E = 50\text{-}30,000$  eV,  $Z = 1\text{-}92$ . **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 54, n. 2, p. 181–342, 1993.

HILTI. **Corrosion Handbook** : Hilti Corporation, 2015. Disponível em: <www.hilti.pt>

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. Tribological Properties of Metallic and Ceramic Coatings. In: BHUSHAN, Bharat (Ed.). **Modern Tribology Handbook**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

HONEYCOMBE, R. W. **Aços Microestrutura e Propriedades**. Londres: Edward Arnold Ltd, 1981.

HOSSEIN NEDJAD, S. et al. X-ray diffraction study on the strain anisotropy and dislocation structure of deformed lath martensite. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 42, n. 8, p. 2493–2497, 2011.

HSIEH, Rong-Iuan; LIOU, Horng-Yih; PAN, Yeong-Tsuen. Effects of Cooling Time and Alloying Elements on the Microstructure of the Gleeble-Simulated Heat-Affected Zone of 22% Cr Duplex Stainless Steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 10, n. 5, p. 526–536, 2001.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. London: Edward Arnold, 1992.

JEGOU, S. et al. Determination of composition, residual stress and stacking fault depth profiles in expanded austenite with energy-dispersive diffraction. **Thin Solid Films**, v. 530, p. 71–76, 2013.

JIANG, Shuying et al. Performance analysis of Fe-N compounds based on valence electron structure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 779, p. 427–432, 2019.

JIRÁSKOVÁ, Y.; BLAWERT, C.; SCHNEEWEISS, O. Thermal Stability of Stainless Steel Surfaces Nitrided by Plasma Immersion Ion Implantation. **phys. stat. sol.(a)**, v. 175, n. 2, p. 537–548, 1999.

JOHNSON, Kenneth Langstreth. **CONTACT MECHANICS**. United Kingdom: Cambridge University Press, 1985.

KANG, Y. et al. Influence of Nb content on grain size and mechanical properties of 18wt% Cr ferritic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 677, p. 453–464, 2016.

KATO, Koji; ADACHI, Koshi. Wear Mechanisms. In: BHUSHAN, Bharat (Ed.). **Modern Tribology Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2000.

KHORAM, M.; GHOMI, H.; NAVAB SAFA, N. Ion temperature and gas pressure effects on the magnetized sheath dynamics during plasma immersion ion implantation. **Physics of Plasmas**, v. 23, n. 3, 2016.

KIM, S. et al. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 163, n. 164, p. 380–385, 2003.

KITTEL, Charles. Introduction to solid state physics. In: **Wave diffraction and the reciprocal lattice**. 8. ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 23–41.

KURELO, B. C. E. S. et al. Surface mechanics and wear resistance of supermartensitic stainless steel nitrided through plasma immersion ion implantation. **Surface & Coatings Technology**,



v. 353, p. 199–209, 2018. a.

KURELO, Bruna C. E. S. et al. Plasma nitriding of HP13Cr supermartensitic stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 403–414, 2015. a.

KURELO, Bruna C. E. S. et al. Tribo-mechanical features of nitride coatings and diffusion layers produced by cathodic cage technique on martensitic and supermartensitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 41–50, 2015. b.

KURELO, Bruna C. E. S. et al. Performance of nitrogen ion-implanted supermartensitic stainless steel in chlorine- and hydrogen-rich environments. **Surface and Coatings Technology**, v. 351, p. 29–41, 2018. b.

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

LARSEN-BASSE, J. Basic Theory of Solid Friction. In: **Friction, Lubrication, and Wear Technology**. USA: ASM International, 1992. p. 14–40.

LEI, M. K.; ZHU, X. M. Plasma-based low-energy ion implantation of austenitic stainless steel for improvement in wear and corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 193, n. 1–3, p. 22–28, 2005.

LEPIENSKI, C. M. et al. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen-hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties. **Materials Science and Engineering A**, v. 489, n. 1–2, p. 201–206, 2008.

LI, C. X.; BELL, T. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 46, n. 6, p. 1527–1547, 2004.

LI, C. X.; BELL, T. Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 8, p. 2036–2049, 2006.

LI, C. X.; BELL, T. A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 355–361, 2007.

LI, J. L. et al. Pitting corrosion of super martensitic stainless steel 00Cr13Ni5Mo2. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 61, n. 6, p. 387–394, 2014.

LI, R. et al. Localized corrosion performance of laser surface cladded UNS S44700 superferritic stainless steel on mild steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 88, n. 1–3, p. 96–112, 1996.

LI, R. et al. Localized corrosion of laser surface cladded UNS S31254 superaustenitic stainless steel on mild steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 88, n. 1–3, p. 90–95, 1997.

LI, Xiaodong; BHUSHAN, Bharat. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. **Materials Characterization**, v. 48, n. 1, p. 11–36, 2002.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 74. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2005.

LIEBERMAN, M. A. Model of plasma immersion ion implantation. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 7, p. 2926–2929, 1989.

LIPPOLD, J.; KOTECKI, D. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

LIU, C. T.; WU, J. K. Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 49, n. 5, p. 2198–2209, 2007.

LIU, R. L.; YAN, M. F. The microstructure and properties of 17-4PH martensitic precipitation hardening stainless steel modified by plasma nitrocarburizing. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 14, p. 2251–2256, 2010.

LUDEMA, K. C. Sliding and Adhesive Wear. In: **Friction, Lubrication, and Wear Technology**. USA: ASM International, 1992. p. 436–449.

LUDEMA, K. C. Friction. In: **Modern Tribology Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2001.

LUO, H. et al. Electrochemical behavior of 2205 duplex stainless steel in NaCl solution with different chromate contents. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, n. 7, p. 1283–1291, 2012.

MACHAKA, Ronald. **Ion Beam Modifications of Boron Nitride By Ion Implantation Ion Beam Modifications of Boron Nitride By Ion Implantation**, 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - University of the Witwatersrand, Johannesburg, 2015.

MÄNDL, S. et al. Wear reduction in AISI 630 martensitic stainless steel after energetic nitrogen ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 195, n. 2–3, p. 258–263, 2005.

MÄNDL, S. et al. Intermediate stages of CrN precipitation during PIII nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 722–726, 2014.

MÄNDL, S.; MANOVA, D.; RAUSCHENBACH, B. Balancing incident heat and ion flow for process optimization in plasma based ion implantation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 11, p. 308, 2002.

MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Anisotropic strain in nitrided austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 6, p. 3323–3329, 2000.

MÄNDL, Stephan; RAUSCHENBACH, B. Comparison of expanded austenite and expanded martensite formed after nitrogen PIII. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, n. 1–2, p. 277–281, 2004.

MANOVA, D. et al. Wear behaviour of martensitic stainless steel after PIII surface treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1, p. 137–140, 2005.

MANOVA, D. et al. Variable lattice expansion in martensitic stainless steel after nitrogen ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 242, n. 1–2, p. 285–288, 2006. a.

MANOVA, D. et al. Influence of annealing conditions on ion nitriding of martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22–23, p. 6563–6567, 2006. b.

MANOVA, D. et al. Influence of Microstructure on Nitriding Properties of Stainless Steel. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 34, n. 4, p. 1136–1140, 2006. c.

MANOVA, D. et al. Analysis of in situ XRD measurements for low energy ion beam nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 256, p. 64–72, 2014. a.

MANOVA, D. et al. In situ x-ray diffraction investigations during low energy ion nitriding of

- austenitic stainless steel grade 1.4571. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, n. 36, p. 1–12, 2014. b.
- MANOVA, D. et al. Formation of metastable diffusion layers in Cr-containing iron, cobalt and nickel alloys after nitrogen insertion. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 81–90, 2017.
- MARCHEV, K.; COOPER, C. V.; GIESSEN, B. C. Observation of a compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 99, n. 3, p. 229–233, 1998.
- MARIANO, Lauro; FRANCISCO, Silvio; PERITO, Rodrigo. Martensitic Stainless Steels Low-temperature Nitriding: Dependence of Substrate Composition 2 . Experimental Procedure. **Materials Research**, v. 18, n. 3, p. 622–627, 2015.
- MARTINAVIČIUS, A. et al. Nitrogen interstitial diffusion induced decomposition in AISI 304L austenitic stainless steel. **Acta Materialia**, v. 60, n. 10, p. 4065–4076, 2012.
- MARTINAVIČIUS, A.; ABRASONIS, G.; MÖLLER, W. Influence of crystal orientation and ion bombardment on the nitrogen diffusivity in single-crystalline austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 7, p. 1–8, 2011.
- MASOUD, A.; JOHNSEN, R.; BARNOUSH, A. Nanomechanical characterization of the hydrogen effect on pulsed plasma nitrided super duplex stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15520–15531, 2013.
- MASSALSKI, T. B. (ED.). **Binary alloy phase diagrams**. 2. ed.: ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- MCGUIRE, Michael. **Stainless Steels For Design Engineers**. 1. ed. Ohio: ASM International, 2008.
- MEHRER, Helmut. **Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**. Berlin: Springer -Verlag, 2007.
- MEYERS, M.; CHAWLA, K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2009.
- MÖLLER, Wolfhard et al. Plasma-immersion ion implantation for diffusive treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 116–119, p. 1–10, 1999.
- MÖLLER, Wolfhard; MUKHERJEE, Subroto. Plasma-based ion implantation. **Current Science**, v. 83, n. 3, p. 237–253, 2002.
- MORAIS, José Mauro De. **Petróleo em águas profundas: Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. 1. ed. Brasília: IPEA/PETROBRAS, 2013.
- NAGANUMA, Hiroshi et al. Magnetic and electrical properties of iron nitride films containing both amorphous matrices and nanocrystalline grains. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 5, n. 1–2, p. 101–106, 2004.
- NASCIMENTO, F. C. et al. Structural, mechanical, and tribological properties of AISI 304 and AISI 316L steels submitted to nitrogen-carbon glow discharge. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 4, p. 1045–1053, 2009. a.
- NASCIMENTO, Fabiana Cristina et al. A comparative study of mechanical and tribological

properties of AISI-304 and AISI-316 submitted to glow discharge nitriding. **Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 173–180, 2009. b.

NASTASI, M.; MÖLLER, W.; ENSINGER, W. Ion implantation and thin film deposition. In: ANDERS, A. (Ed.). **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. p. 125–240.

NIH. **Image J**, 2017. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/notes.html>>

OLIVEIRA, WILLIAN RAFAEL DE. **Influência dos parâmetros de Implantação Iônica por Imersão em Plasma na eficiência da nitretação do aço inoxidável super duplex**. 2016, 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física) - UEPG, Ponta Grossa, 2016.

OLIVEIRA, Jose Jefferson M.; FILHO, João Roberto Bastos Zoghbi. O Pré-Sal Brasileiro e o Problema da Corrosão por CO<sub>2</sub>. **Revista da Pós-Graduação da Faculdade do Centro Leste**, n. November, 2016.

OLIVEIRA, Sandro D.; TSCHIPTSCHIN, André P.; PINEDO, Carlos E. Simultaneous plasma nitriding and ageing treatments of precipitation hardenable plastic mould steel. **Materials and Design**, v. 28, n. 5, p. 1714–1718, 2007.

OLIVEIRA, W. et al. On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 434, n. 15, p. 1161–1174, 2018.

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**, v. 7, n. 06, p. 1564–1583, 1992.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 01, p. 3–20, 2004.

OLZON-DIONYSIO, M. et al. Application of Mössbauer spectroscopy to the study of corrosion resistance in NaCl solution of plasma nitrided AISI 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 15, p. 3607–3614, 2008.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**. São Paulo: Hemus, 1994.

PADILHA, Angelo Fernando. **MATERIAIS DE ENGENHARIA: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 2000.

PARASCANDOLA, S.; MÖLLER, W.; WILLIAMSON, D. L. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 16, p. 2194–2196, 2000.

PARASCANDOLA, Stefano. **Nitrogen transport during ion nitriding of austenitic stainless steel**. 2000, 108 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de Tecnologia de Dresden, Dresden, 2001.

PARDAL, J. M. et al. Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, n. 3, p. 165–172, 2009.

PARDO, A. et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions. **Corrosion Science**, v. 50, n. 6, p. 1796–1806, 2008.

PASTUKH, I. M. Energy model of glow discharge nitriding. **Technical Physics**, v. 61, n. 1, p. 76–83, 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S1063784216010151>>

PETROBRAS. **Árvore de Natal Molhada**. 2018. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

PINEDO, Carlos E.; MONTEIRO, Waldemar A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, n. 2–3, p. 119–123, 2004.

PINHEIRO, R. S. et al. Well Construction Challenges in the Pre-Salt Development Projects. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE 2015, **Anais...** : Offshore Technology Conference, 2015. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.4043/25888-MS>>

POPOV, Valentin L. **Contact mechanics and friction: Physical principles and applications**. London: Springer, 2009.

PRIEST, J. M.; BALDWIN, M. J.; FEWELL, M. P. The action of hydrogen in low-pressure r.f.-plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 145, n. 1–3, p. 152–163, 2001.

RAM MOHAN RAO, K. et al. Plasma immersion ion implantation of nitrogen on austenitic stainless steel at variable energy for enhanced corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 9–11, p. 4919–4921, 2007.

RICARD, A. The production of active plasma species for surface treatments. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 30, n. 16, p. 2261–2269, 1997.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

ROHITH, K. V. et al. Insights into the nitridation of zero-valent iron nanoparticles for the facile synthesis of iron nitride nanoparticles. **RSC Advances**, v. 6, n. 51, p. 45850–45857, 2016.

SAHA, Ranjana.; NIX, William D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 23–38, 2002.

SANGHERA, H. K.; SULLIVAN, J. L. A study of low energy high dose nitrogen ion implantation in iron – Effect of ion energy and current density. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 152, n. 1, p. 65–79, 1999.

SARAVANAN, P.; RAJA, V. S.; MUKHERJEE, S. Effect of plasma immersion ion implantation of nitrogen on the wear and corrosion behavior of 316LVM stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 19–20, p. 8131–8135, 2007.

SARAVANAN, P.; RAJA, V. S.; MUKHERJEE, S. Effect of alloyed molybdenum on corrosion behavior of plasma immersion nitrogen ion implanted austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 74, p. 106–115, 2013.

SCZANCOSKI, J. C. **Propriedades Mecânicas e tribológicas de Al submetido a Nitrocementação por Implantação Iônica**. 2005, 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física) - UEPG, Ponta Grossa, 2005.

SENATORE, Marcelo; FINZETTO, Leandro; PEREA, Eduardo. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 175–181, 2007.

- SHAMIM, M. M. et al. Measurement of electron emission due to energetic ion bombardment in plasma source ion implantation. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 9, p. 4756–4759, 1991.
- SHEN, Lie et al. Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with pre-shot peening. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 20, p. 3222–3227, 2010.
- SIEURIN, Henrik. **Fracture toughness properties of duplex stainless steels**, 2006. 46 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006.
- SIGMUND, P. Theory of Sputtering 1. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. **Phys. Rev.**, v. 184, p. 383, 1969.
- SILVA, Cleiton C. et al. Microstructural characterization of the HAZ in AISI 444 ferritic stainless steel welds. **Materials Characterization**, v. 59, n. 5, p. 528–533, 2008.
- SOUZA, Gelson et al. Nanomechanical properties of rough surfaces. **Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 159–163, 2006.
- STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. Boston: Butterworth Heinemann, 2014.
- STEIN, Jendrik et al. Solubility of nitrogen in ferrite; The Fe-N phase diagram. **International Journal of Materials Research**, v. 104, n. 11, p. 1053–1065, 2013.
- STRÓZ, D.; PSODA, M. TEM studies of plasma nitrided austenitic stainless steel. **Journal of Microscopy**, v. 237, n. 3, p. 227–231, 2010.
- SUN, Shicheng et al. The Synthesis and Electrochemical Behavior of High-Nitrogen Nickel-Free Austenitic Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 11, p. 3957–3962, 2014.
- TAJI, I.; MOAYED, M. H.; MIRJALILI, M. Correlation between sensitisation and pitting corrosion of AISI 403 martensitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 92, p. 301–308, 2015.
- TANG, L. N.; YAN, M. F. Influence of plasma nitriding on the microstructure, wear, and corrosion properties of quenched 30CrMnSi steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 7, p. 2121–2129, 2013.
- TAVARES, S. S. M. et al. Magnetic phase quantification of the UNS S32750 superduplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 416, n. 1–2, p. 179–182, 2006.
- TESSIER, F. et al. Energetics of binary iron nitrides. **Solid State Sciences**, v. 2, n. 4, p. 457–462, 2000.
- THOMAE, Rainer W. Plasma-immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 139, p. 37–42, 1998.
- TIBURCIO, C. G. et al. Electrochemical Corrosion of Ferritic 409 and 439 Stainless Steels 409 and 439 in NaCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 1080–1091, 2016.
- TONG, W. P. Nitriding Iron at Lower Temperatures. **Science**, v. 299, n. 5607, p. 686–688, 2003.
- TSAKIRIS, V.; EDMONDS, D. V. Martensite and deformation twinning in austenitic steels.

**Materials Science and Engineering: A**, v. 273–275, p. 430–436, 1999.

TYL CZAK, J. H. Abrasive Wear. In: **Friction, Lubrication, and Wear Technology**. USA: ASM International, 1992. p. 337–351.

UEDA, M. et al. Plasma immersion ion implantation experiments at the Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Brazil. **Surface and Coatings Technology**, v. 136, n. 1–3, p. 28–31, 2001.

VAHEDI, V. et al. A one-dimensional collisional model for plasma-immersion ion implantation. **J.Appl. Phys**, v. 69, n. 4, p. 2–6, 1991.

VALASAMUDRAM, V.; ANBURAJ, J. Attainment of Nitrogen Solubility , Characteristic Study and its Effects on Martensitic Stainless Steel using Conventional Method of Melting in as Cast Condition. **IJET**, v. 7, p. 588–591, 2018.

VOORT, George F. Vander. **Metallography: Principles and practice**. 4. ed. USA: ASM International, 2007.

WEN, D. C. Influence of layer microstructure on the corrosion behavior of plasma nitrided cold work tool steel. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 6, p. 1540–1546, 2010.

WILLIAMSON, D. L. et al. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**, v. 65, n. 1–3, p. 15–23, 1994.

WOOD, B. P. et al. Fundamentals of plasma immersion ion implantation and deposition. In: ANDERS, A. (Ed.). **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. p. 243–301.

XI, Yun-tao; LIU, Dao-xin; HAN, Dong. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 12, p. 2577–2583, 2008.

YANAGIDA, Yusuke et al. Nanoporous Structure Formation in GaSb, InSb, and Ge by Ion Beam Irradiation under Controlled Point Defect Creation Conditions. **Nanomaterials**, v. 7, n. 7, p. 180, 2017.

YE, Shuai; CAO, Yujie. Structure of iron nitrides under different nitridation temperatures. In: (Zhiming Zheng, Xiangbei Zhuo, Eds.)AMITP 2016 2016, Guilin. **Anais...** Guilin: Atlantis Press, 2016.

YETIM, Ali Fatih; YAZICI, Mustafa. Wear resistance and non-magnetic layer formation on 316l implant material with plasma nitriding. **Journal of Bionic Engineering**, v. 11, n. 4, p. 620–629, 2014.

YETNA, M. N. et al. A criterion to identify sinking-in and piling-up in indentation of materials. **International Journal of Mechanical Sciences**, v. 90, p. 145–150, 2015.

ZAGONEL, L. F.; FIGUEROA, C. A.; ALVAREZ, F. In situ photoemission electron spectroscopy study of nitrogen ion implanted AISI-H13 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2566–2570, 2005.

ZAGONEL, Luiz F.; BASSO, Rodrigo L. O.; ALVAREZ, Fernando. Precipitates Temperature Dependence in Ion Beam Nitrided AISI H13 Tool Steel. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, n. S1, p. 51–55, 2007.

ZEPKA, S. et al. EFEITO DO TRATAMENTO DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DA LIGA Ti-6Al-4V. **Tecnol. Metal. Mater. Miner**, v. 12, n. 2, p. 97–101, 2015.

ZHANG, J. et al. Nitrogen ion implantation on the mechanical properties of AISI 420 martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 305, p. 132–138, 2016.

ZHAO, Yang et al. Pourbaix diagram for HP-13Cr stainless steel in the aggressive oilfield environment characterized by high temperature, high CO<sub>2</sub> partial pressure and high salinity. **Electrochimica Acta**, v. 293, p. 116–127, 2019.

ZIVIC, F. et al. INFLUENCE OF THE SURFACE ROUGHNESS ON ADHESION OF CHROME COATINGS ON ALLOY TOOL STEEL X165CrMoV12. **Journal of the Balkan Tribological Association**, v. 18, n. 2, p. 228–237, 2012.

ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and Wear of Materials**. 1. ed. North Holland: Elsevier, 1987.



**APÊNDICE A - ARTIGOS PUBLICADOS RELACIONADOS A PESQUISA DE  
DOUTORADO**

KURELO, B. C. E. S. et al. Surface mechanics and wear resistance of supermartensitic stainless steel nitrided through plasma immersion ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 353, p. 199–209, 2018. a.

KURELO, B. C. E. S. et al. Performance of nitrogen ion-implanted supermartensitic stainless steel in chlorine- and hydrogen-rich environments. **Surface and Coatings Technology**, v. 351, p. 29–41, 2018. b.

**APÊNDICE B - ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO  
RELACIONADOS A OUTRAS PESQUISAS**

KURELO, B. C. E. S. et al. Plasma nitriding of HP13Cr supermartensitic stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 403–414, 2015. a.

KURELO, B. C. E. S. et al. Tribo-mechanical features of nitride coatings and diffusion layers produced by cathodic cage technique on martensitic and supermartensitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 41–50, 2015. b.

OLIVEIRA, W., Kurelo, B. C. E. S. , et al. On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 434, n. 15, p. 1161–1174, 2018.