



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE JUNTA SOLDADA DO AÇO SUPERDUPLEX SAF**  
**2507**

**Ferdinando Marco Rodrigues Borges**  
**Romulo Ribeiro Magalhães de Sousa**  
**Valdemar Silva Leal**

**Teresina - PI**  
**2019**

**FERDINANDO MARCO RODRIGUES BORGES**

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE JUNTA SOLDADA DO AÇO SUPERDUPLEX SAF  
2507**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito obrigatório à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

**ORIENTADOR: Romulo Ribeiro Magalhães de Sousa**

**CO-ORIENTADOR: Valdemar Silva Leal**

**Teresina-PI**

**2019**



**FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE TESE**

**DISCENTE:** FERDINANDO MARCO RODRIGUES BORGES

**TÍTULO DO PROJETO:** “NITRETAÇÃO A PLASMA DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS SUPERDUPLEX”.

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

**BANCA EXAMINADORA:**

**ASSINATURA**

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa - UFPI  
(Presidente)

Prof. Dr. Valdemar Silva Leal - IFMA  
(Coorientador)

Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior - UFPI  
(Examinador Interno)

Prof. Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho – IFPI  
(Examinador Externo)

Prof. Dr. Edem Santos Silva - IFMA  
(Examinador Externo)

Prof. Dr. André Pereira Santana - IFMA  
(Examinador Externo)

**DATA DA AVALIAÇÃO:** 23 de Janeiro de 2018.

**HORÁRIO:** 14:30h

**LOCAL:** Auditório do PPGCM/UFPI

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

B732n Borges, Ferdinando Marco Rodrigues.  
Nitretação a plasma de junta soldada do aço superduplex  
SAF 2507 / Ferdinando Marco Rodrigues Borges. – 2019.  
93 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2019.

“Orientador: Prof. Dr. Romulo Ribeiro Magalhães de  
Sousa”.

“Coorientador: Prof. Dr. Valdemar Silva”.

1. Soldagem. 2. Superduplex. 3. Nitretação a Plasma.  
4. Microdureza e Resistência à Corrosão. I. Título.

CDD 671.52

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, o autor da vida, que me deu forças quando eu precisava.

À minha família, em especial à minha esposa Débora, pela compreensão e paciência.

Ao meu filho Orlando, pelos momentos divertidos que me fizeram distrair e enxergar outras possibilidades de desenvolver este trabalho.

À minha mãe e minha irmã Manuela pelo amor e acolhimento em Timon – MA.

Às orações da Igreja Batista Manancial do Angelim que me confortavam e me reforçavam.

À minha sogra pelas palavras de incentivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Romulo Ribeiro que me despertou para pesquisa e que me fez descobrir um grande homem quando eu parei para ouvi-lo.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Valdemar Leal pelas ideias proporcionadas para desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson e Prof. Dr. Bartolomeu pelas admoestações no sentido de melhorarmos nossa performance.

Ao prof. Dr. Ribeiro que me acolheu no laboratório de eletroquímica, o qual coordena.

Aos amigos do laboratório de plasma do LIMAV: Marcos Guilherme, Rafael, Pettersson, André, Isaías, Júlio, Ana Maria, Jairo, Renan, Luís, Pablo, Marcelino, Wesley e José Welington pelos ensinamentos.

Ao amigo Franklyn pelo acolhimento imprescindível no Instituto Federal do Piauí.

Ao Instituto Federal do Maranhão pela oportunidade cedida e apoio financeiro.

Ao laboratório de soldagem da Universidade Federal de Uberlândia, nas pessoas do Prof. Dr. Valtair e do doutorando Daniel, pelo apoio na parte de soldagem.

E se deixei de citar alguém, perdão. Segue outros colaboradores importantes: Edgar (Limav), Luciano (LIMAV), Marcel (PPGCM), Kelson (Coordenação PPGCM), Maelson (Eletroquímica), Prof. Figueiredo (Eletroquímica), Prof. Milton (Química), Prof. Cleânio (Física), Prof. Anderson (Materiais), Prof. Rafaela (Materiais), Miquéias (Metalografia), Jean (Metalografia), Jhonata (Eletroquímica – IFMA), Patrick (Usinagem) e Vitor Cordeiro (IFMA).

“Aplica teu coração ao ensino, e os teus ouvidos às palavras de conhecimento.”

Provérbios 23:12

## RESUMO

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) apresentam em sua microestrutura as fases ferrita e austenita, de modo a conciliar ótimas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Estes materiais possuem grande aplicação na indústria de extração de petróleo. Os aços inoxidáveis não possuem propriedades tribológicas apreciáveis, verifica-se isto em desgastes causados pelo atrito entre cabos — que levam ferramentas para o interior de poços — ou materiais rochosos com dutos. Nas juntas soldadas dos aços superduplex, o uso de energias de soldagem acima de 2,0 kJ/mm ocasiona o desbalanceamento de fases e precipitação de fases deletérias, prejudicando as propriedades acima citadas. A nitretação a plasma enquadra-se neste enredo a fim de proporcionar uma camada superficial com excelente resistência ao desgaste e sem perda significativa na resistência à corrosão. Neste trabalho, duas técnicas de nitretação a plasma foram utilizadas: a nitretação convencional (NC) e a nitretação com gaiola catódica (NGC). A principal diferença entre as duas técnicas é que na NGC, os átomos são “arrancados” da superfície da gaiola e se combinam com o gás reativo na atmosfera do plasma, formando compostos que se depositam na superfície da amostra, e na NC o *sputtering* ocorre na própria amostra. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo correlacionar a microestrutura da junta soldada do aço SAF 2507, com e sem nitretação a plasma, com propriedades mecânicas e a corrosão. Para alcançar os resultados, foram utilizadas as técnicas de DRX (difração de raio x), MO (microscopia ótica), MEV (microscopia eletrônica de varredura), Microdureza Vickers e ensaios eletroquímicos (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica). Das amostras nitretadas, aquela tratada convencionalmente a 400 °C apresentou melhores resultados de resistência à corrosão, tanto nos resultados de impedância eletroquímica —  $R_p = 3,90 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  — quanto nos de polarização potenciodinâmica —  $j_{\text{passivação}} = 1,54 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$  e  $E_{\text{pite}} = 0,83 \text{ V}$ . Esta maior resistência é oriunda principalmente pela formação da camada de austenita expandida ( $\gamma_N$ ). Com o aumento da temperatura do tratamento para 450 °C, os percentuais nos valores médios de dureza aumentaram em 233 % na NC e 330 % na NGC. Além das amostras tratadas em NGC exibirem maiores valores de microdureza que a NC, estes também foram mais uniformes. A maior dureza é devido a maior presença de nitretos de ferro e a uniformidade é um indicativo da eliminação do efeito de bordas, defeito inerente a nitretação convencional.

**Palavras-chave:** Superduplex. soldagem, nitretação a plasma, microdureza e resistência à corrosão.

## ABSTRACT

Superduplex stainless steels (SSSD) present in their microstructure the ferrite and austenite phases, in order to combine excellent mechanical properties and resistance to corrosion. These materials have great application in the oil extraction industry. Stainless steels do not have appreciable tribological properties, this is found in friction wear between cables - which carry tools into the wells - or rocky materials with ducts. In welded joints of superduplex steels, the use of welding energies above 2.0 kJ/ mm causes phase imbalance and precipitation of deleterious phases, impairing the properties mentioned above. Plasma nitriding fits into this plot in order to provide a surface layer with excellent wear resistance and without significant loss in corrosion resistance. In this work two plasma nitriding techniques were used: conventional nitriding (CN) and cathodic cage nitriding (CCN). The main difference between the two techniques is that in CCN the atoms are "plucked" from the surface of the cage and combine with the reactive gas in the plasma atmosphere, forming compounds that settle on the surface of the sample, and in the sputtering CN occurs in the sample itself. In this context, the objective of this work was to correlate the weld joint microstructure of SAF 2507 steel, with and without plasma nitriding, with mechanical properties and corrosion. To obtain the results, the techniques of XRD, OM (optical microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), Vickers Microhardness and electrochemical tests (Electrochemical Impedance Spectroscopy and Potentiodynamic Polarization) were used. From the nitrided samples, the one that was conventionally treated at 400 °C showed better corrosion resistance results, both in the electrochemical impedance results -  $R_p = 3.90 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  - and in the potentiodynamic polarization -  $j_{\text{passivation}} = 1.54 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$  and  $E_{\text{pite}} = 0.83 \text{ V}$ . This higher resistance comes mainly from the formation of the expanded austenite layer ( $\gamma_N$ ). With the treatment temperature increasing to 450 °C, the percentages in the mean hardness values increased by 233% in the CN and 330% in the CCN. Besides the samples treated in CCN exhibited higher values of microhardness than the CN, these were also more uniform. The higher hardness is due to the greater presence of iron nitrides and the uniformity is an indication of the elimination of the edge effect, a defect inherent in conventional nitriding.

**Keywords:** Superduplex, welding, plasma nitriding, microhardness and corrosion resistance.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama de fases pseudo-binário Fe-Cr-Ni em uma seção de 70% Fe.....	21
Figura 2	Diagrama de Schaeffler .....	22
Figura 3	Microestrutura com grãos laminados de uma chapa de aço inoxidável superduplex UNS S32760 (Ataque Behara) .....	24
Figura 4	Esquema da ocorrência de reações anódicas e catódicas envolvidas em corrosão eletroquímica.....	25
Figura 5	Diagrama esquemático de Pourbaix para o Ferro .....	26
Figura 6	Esquema de curva de polarização típica para um aço inoxidável, em solução de ácido sulfúrico. $E_{corr}$ = potencial de corrosão; $E_{pass}$ = potencial de passivação; $E_{trans}$ = potencial de transpassivação; $i_p$ = densidade de corrente passiva; $i_c$ = densidade de corrosão .....	27
Figura 7	Processo autocatalítico ocorrendo na corrosão por pite. As setas tracejadas indicam o transporte de elétrons .....	30
Figura 8	Esquema de processo de soldagem <i>MIG/MAG</i> .....	33
Figura 9	Diagrama esquemático das mudanças microestruturais ocorridas na junta soldada de um aço inoxidável superduplex .....	36
Figura 10	Esquema básico de um equipamento para nitretação a plasma .....	40
Figura 11	Mecanismo proposto para nitretação a plasma .....	41
Figura 12	Vista em corte de um reator de nitretação a plasma em gaiola catódica .....	43
Figura 13	Fonte PW- 455m/STT ligada a um braço robotizado HP-20.....	46
Figura 14	Esquema da junta a ser soldada .....	47
Figura 15	Junta a ser soldada sobre dispositivo de purga da raiz .....	47
Figura 16	Esquema de modelo de amostra para nitretação .....	48
Figura 17	Etapas da nitretação a plasma com uso da gaiola catódica: (a) gaiola e amostra após limpeza, (b) amostra colocada sobre alumina, (c) gaiola catódica disposta sobre o conjunto amostra-alumina e (d) reator em funcionamento com uso de gaiola catódica .....	50
Figura 18	Difratômetro modelo SHIMADZU XRD-6000.....	52
Figura 19	Microscópio ótico Bel Photonics modelo MTM-1A .....	53
Figura 20	MEV modelo Quanta 250 FEG da marca FEI.....	54
Figura 21	Microdurômetro modelo ISH – TDV 1000 A-B da marca INSIZE .....	55

Figura 22	(a) Potenciostato Autolab PGSTAT302N e (b) célula eletroquímica de três eletrodos.....	56
Figura 23	Padrão de difração de raio-x da junta soldada e das amostras nitretadas .....	57
Figura 24	Microscopia ótica da microestrutura da amostra como recebida em seu estado laminado; aumento de 200x.....	59
Figura 25	(a) Aspecto visual do topo e (b) aspecto visual da raiz da solda .....	60
Figura 26	Microestrutura da junta soldada do aço SAF 2507; aumento de 250x .....	61
Figura 27	Diagrama de Schaeffler com valores de Creq e Nieq calculados .....	62
Figura 28	(a) Microscopia ótica da microestrutura da ZTA exibindo três morfologias de austenita (Alotriomórfica, Widmanstätten e Intragranular); aumento de 200x .....	64
Figura 29	(a) MEV da Zona Fundida exibindo três morfologias de austenita (Alotriomórfica, Widmanstätten e Intragranular); aumento de 1000x .....	64
Figura 30	Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da junta soldada do aço SAF 2507.....	66
Figura 31	Microscopia ótica das camadas nitretadas: (a) NC 400 °C, (b) NC 450 °C, (c) NGC 400 °C e (d) NGC 450 °C. aumento de 800x.....	67
Figura 32	Microdureza média das zonas oriundas da solda do aço SAF 2507 .....	69
Figura 33	Microdureza média das zonas oriundas da solda submetidas a tratamento a plasma convencional nas temperaturas de 400 °C e 450 °C do aço SAF 250. ....	71
Figura 34	(a) Diagrama de Nyquist da junta soldada do aço SAF 2507; (b) diagrama de Nyquist da amostra nitretada a plasma convencional em 400 °C; (c) diagrama de Nyquist da amostra nitretada a plasma convencional em 450 °C; (d) diagrama de Nyquist da amostra nitretada em gaiola catódica a 400 °C, (e) diagrama de Nyquist da amostra nitretada em gaiola catódica a 450 °C .....	73
Figura 35	(a) Circuito equivalente para modelar a interface da amostra nitretada por plasma convencional na temperatura de 450 °C e (b) circuito equivalente para modelar a interface da junta soldada do aço SAF 2507 e das outras amostras nitretadas.....	75
Figura 36	MEV da amostra nitretada com uso de gaiola catódica em 450 °C; aumento 50.000x.....	77
Figura 37	Ajuste do circuito equivalente à curva de Nyquist da amostra da junta soldada do aço SAF 2507 sem tratamento.....	78
Figura 38	Curvas de Polarização Potenciodinâmica da junta soldada do aço inoxidável superduplex SAF 2507 e das amostras nitretadas a plasma convencional (NC) e com uso da técnica da gaiola catódica (NGC).....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Possíveis precipitados presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis superduplex .....	23
Tabela 2	Composição química nominal do aço superduplex SAF 2507 e do metal de adição ER 2594 (% massa) .....	45
Tabela 3	Parâmetros de soldagem.....	48
Tabela 4	Parâmetros de nitretação .....	51
Tabela 5	Espessuras médias de camadas nitretadas das amostras (NC - Nitretação convencional; NGC - Nitretação com gaiola catódica) .....	68
Tabela 6	Dados obtidos do ajuste dos circuitos equivalentes às curvas de Nyquist da amostra soldada sem nitretação e das nitretadas ( $R_s$ – Resistência da solução, $R_p$ – Resistência à transferência de carga e $CPE_n$ – Elemento de fase constante) .....	78
Tabela 7	Valores de Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corrosão}}$ ), Densidade de Corrente de corrosão ( $j_{\text{corrosão}}$ ), Densidade de Corrente de Passivação ( $j_{\text{passivação}}$ ) e Potencial de Pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e Taxa de Corrosão extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica.....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISD	- Aço Inoxidável Superduplex
CPE	- <i>Constant Phase Element</i>
EIE	- Espectroscopia de impedância eletroquímica
GMAW	- <i>Gas Metal Arc Welding</i>
GTAW	- <i>Gas-Shielded Tungsten Arc Welding</i>
MIG/MAG	- <i>Metal inert gas/ Metal active gas</i>
NC	- Nitretação Convencional
NGC	- Nitretação com Gaiola Catódica
Ocp	- <i>Open Circuit Potential</i>
PREN	- <i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>
SMAW	- <i>Shielded Metal Arc Welding</i>
STT	- <i>Surface Tension Transfer</i>
TIG	- <i>Tungsten Inert Gas</i>
XPS	- <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
ZF	- Zona Fundida
ZTA	- Zona Termicamente Afetada

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	- Ampere
Ag/AgCl/KCl <sub>sat</sub>	- Prata/ Cloreto de prata/cloreto de potássio saturado
Cl <sup>-</sup>	- Íon cloreto
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de Carbono
CPE	- <i>Constant Phase Element</i>
Cr	- Cromo
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Óxido de Cromo
Cr <sub>eq</sub>	- Cromo Equivalente
CrN	- Nitreto de Cromo
Fe <sub>2-3</sub> N	- Nitreto de Ferro ε
Fe <sub>4</sub> N	- Nitreto de Ferro γ'
gf	- Grama força
H <sub>2</sub>	- Gás hidrogênio
H <sub>2</sub> S	- Gás sulfídrico
HV	- Vickers Hardness
Mo	- Molibdênio
N	- Nitrogênio
N <sub>2</sub>	- Gás Nitrogênio
NaCl	- Cloreto de Sódio
Ni <sub>eq</sub>	- Níquel Equivalente
O <sub>2</sub>	- Gás oxigênio
V	- Volts
W	- Tungstênio
γ <sub>N</sub>	- Austenita expandida
γ	- Austenita
α	- Ferrita

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1	OBJETIVO GERAL .....	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS .....	18
<b>2.1.1</b>	<b>Aços inoxidáveis superduplex</b> .....	19
<b>2.1.2</b>	<b>Aspectos Gerais da Corrosão dos Aços Inoxidáveis</b> .....	24
<b>2.1.3</b>	<b>Mecanismos de corrosão eletroquímica</b> .....	24
2.1.3.1	Passivação .....	26
2.1.3.2	Corrosão por Pites.....	28
2.1.3.3	Mecanismo de formação do Pite.....	29
2.1.3.4	Resistência à corrosão por Pites.....	30
2.2	SOLDAGEM .....	31
<b>2.2.1</b>	<b>Processo de soldagem MIG/ MAG</b> .....	32
<b>2.2.2</b>	<b>Soldabilidade dos aços inoxidáveis superduplex</b> .....	35
2.3	TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIES DE METAIS .....	36
<b>2.3.1</b>	<b>Nitretação a plasma</b> .....	39
<b>2.3.2</b>	<b>Nitretação a plasma com gaiola catódica</b> .....	43
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	45
3.1	PROCEDIMENTO DE SOLDAGEM.....	45
3.2	PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA .....	48
3.3	CARACTERIZAÇÕES .....	51
<b>3.3.1</b>	<b>Difração de raio - x</b> .....	51
<b>3.3.2</b>	<b>Microscopia ótica</b> .....	52
<b>3.3.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	53
<b>3.3.4</b>	<b>Microdureza Vickers</b> .....	54
<b>3.3.5</b>	<b>Ensaio Eletroquímico</b> .....	55
3.3.5.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	56
3.3.5.2	Polarização potenciodinâmica .....	56
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	57
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	57

4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	59
4.2.1	<b>Metal base</b> .....	59
4.2.2	<b>Junta soldada</b> .....	60
4.2.3	<b>Amostras nitretadas</b> .....	66
4.3	ENSAIO DE MICRODUREZA .....	68
4.4	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	72
4.4.1	<b>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)</b> .....	72
4.4.2	<b>Polarização potenciodinâmica</b> .....	79
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	83
6	<b>PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E PUBLICAÇÕES</b> .....	85
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	86

## 1 INTRODUÇÃO

Os Aços Inoxidáveis Superduplex (AISD) são uma categoria dos inoxidáveis que apresentam fases microestruturais austenita ( $\gamma$ ) e ferrita ( $\alpha$ ) em proporções de aproximadamente 50% de cada devido à sua composição química e tratamento térmico. Possuem alto teor de Cr (24% - 27%) e também são caracterizados por baixo teor de carbono (menos de 0,03% em peso). Contém elementos de liga tais como molibdênio (2,5% - 5,0%), tungstênio (0,5% - 2,5%), cobre (0,2% - 2,5%) e nitrogênio (0,10% - 0,35%).

Os AISD são usados em locais com atmosferas agressivas que exigem alta resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas. Eles têm ampla aplicação na indústria de extração de petróleo, nas seguintes estruturas: plataformas, sistemas de tubulação, evaporadores, destiladores, tanques de armazenamento, entre outros, onde as propriedades relatadas acima são necessárias. Mesmo com todas essas qualidades mencionadas, esses aços não são imunes a ataques localizados de corrosão oriundos da tribocorrosão. Um exemplo é na extração de petróleo em águas profundas. O material rochoso causa atrito nos dutos, removendo o filme passivo, favorecendo a penetração de íons agressivos, como  $\text{Cl}^-$  (cloretos), a principal causa de corrosão por pite.

Na soldagem do AISD, a principal dificuldade é manter as porcentagens das fases próximas a 50% e evitar a formação de fases deletérias (precipitados que diminuem a resistência à corrosão) durante o resfriamento. A energia de soldagem deve estar de acordo com o padrão (0,5 a 2,0 kJ / mm) para manter as frações de austenita e ferrita o mais próximo possível. Quando a energia de soldagem é elevada provoca uma baixa velocidade de resfriamento, favorecendo a precipitação da austenita. De outra forma, uma baixa energia de soldagem resulta numa taxa de resfriamento mais elevada, retardando a precipitação da austenita. Frações volumétricas de austenita menores que 25% torna-se inaceitável para a maioria das aplicações industriais, porque elas reduzem consideravelmente a resistência à corrosão. O que ocorre é que além do cromo, os elementos químicos que dão maior resistência à corrosão são: o níquel, o manganês e o nitrogênio. Estes são principalmente concentrados na fase  $\gamma$ . Portanto, a fase “ $\gamma$ ” tem maior resistência à corrosão quando comparada à ferrita ( $\alpha$ ). No entanto, a fase “ $\alpha$ ” possui maior resistência mecânica devido à maior presença de elementos, tais como: cromo, molibdênio e silício. Logo, é importante encontrar os valores percentuais mais próximos possíveis para manter a estabilidade da resistência mecânica e da corrosão.

A composição química da solda é uma característica importante a ser considerada

devido a sua influência na microestrutura e conseqüentemente na resistência mecânica e na corrosão. Normalmente os metais de adição de solda têm um teor de níquel entre 2-4% maior do que o conteúdo de metal base, porque o níquel é um elemento gamagênico, estabilizador da fase de austenita.

No caso das propriedades tribológicas dos AISD, o comportamento não é razoável, ou seja, menor do que o desejável — baixa resistência ao desgaste. Esse comportamento, como já foi citado acima, pode-se observar na indústria de petróleo no desgaste causado pelo atrito de cabos metálicos e materiais rochosos com a parede interna dos tubos. Uma alternativa interessante para melhorar a dureza superficial destes materiais é a utilização de nitretação convencional a plasma (NC) e com uso da gaiola catódica (NGC). A “NC” promove a dissociação de átomos de nitrogênio que são ionizados e transportados em altas velocidades até a superfície do metal. Uma camada característica é produzida pela difusão de nitrogênio na superfície do metal e as propriedades dessa camada superficial podem ser modificadas pela variação dos parâmetros do processo, como temperatura, tempo de tratamento e pressão.

Observou-se que a nitretação a plasma aumenta a dureza da superfície e a resistência ao desgaste, mas dependendo da temperatura usada (acima de 450 ° C), a resistência à corrosão pode ser diminuída. Este fato ocorre devido à precipitação do nitreto de cromo — o cromo migra do substrato do aço e se liga ao nitrogênio presente na atmosfera do reator formando CrN. Assim, é necessário criar uma camada dura na superfície do aço sem comprometer a resistência à corrosão. Geralmente a NC de aço inoxidável a uma temperatura entre 380 a 450 °C não tem efeitos adversos na resistência à corrosão face à formação de uma camada de alta dureza, conhecida como “ $\gamma_N$ ” (austenita expandida), resultante da difusão do nitrogênio no reticulado cristalino da austenita.

Na literatura, raros trabalhos sobre a nitretação em juntas soldadas são encontrados, em especial o de Alphonsa *et al.* (2013), em que o tratamento foi realizado em um aço austenítico. No entanto, o estudo não abordou o comportamento das soldas nitretadas diante à corrosão, e apenas a nitretação convencional foi usada.

Neste trabalho, além da técnica convencional de nitretação a plasma, também foi utilizada a técnica de nitretação com gaiola catódica (NGC). Este é um artifício usado para possibilitar uniformidade e maior dureza das camadas depositadas. Existem muitos estudos com este artifício nos últimos dez anos (período que foi criado), entretanto, na literatura, não se encontrou artigos científicos que utilizem a gaiola catódica em juntas soldadas. Na NGC, as amostras são isoladas eletricamente porque estão sobre um disco de cerâmica (alumina).

Uma fonte de tensão aplica uma diferença de potencial entre a parede do reator (ânodo) e a gaiola catódica (cátodo). Os átomos são “arrancados” da superfície da gaiola e se combinam com o gás reativo na atmosfera do plasma, formando compostos que se depositam na superfície da amostra. A principal vantagem da NGC é a formação de uma camada uniforme, independentemente do tamanho e da geometria da amostra utilizada.

Com base nas informações acima, principalmente no que tange as propriedades que a NC e a NGC podem possibilitar, e os poucos estudos de juntas soldadas nitretadas, desenvolveu-se este trabalho no intuito de alcançar parâmetros que proporcione um melhor comportamento do material diante do desgaste e da corrosão.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Investigar e correlacionar a microestrutura da junta soldada do aço SAF 2507, com e sem nitretação a plasma, com propriedades mecânicas e de corrosão. As amostras foram nitretadas na forma convencional (NC) e com uso da gaiola catódica (NGC) nas temperaturas de 400 °C e 450 °C.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar a microestrutura das soldas do aço estudado através de microscopia ótica, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, investigando a influência da energia de soldagem nas frações volumétricas de ferrita tanto na zona termicamente afetada (ZTA) quanto na zona fundida (ZF).
- b) Correlacionar a microestrutura das amostras nitretadas a plasma convencional (NC) e com uso da gaiola catódica (NGC) com o mecanismo de *sputtering* predominante.
- c) Discutir a influência dos dois processos de nitretação (NC e NGC) na espessura da camada nitretada do aço SAF 2507.
- d) Realizar microdurezas no metal base e nas regiões da solda (ZTA e ZF) — com e sem nitretação — e correlacionar com as microestruturas.
- e) Estabelecer relações entre as fases presentes no material soldado nitretado e sem nitretação com os ensaios eletroquímicos (espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são ligas à base de ferro com percentual de cromo acima de 12% que conferem uma alta resistência à corrosão e ótimas propriedades mecânicas, tornando-os amplamente utilizados (BRUZAUD *et al.*, 2017; MORCALI; EYUBOGLU; AKTAS, 2016).

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está condicionada à formação de uma película passiva de óxido de cromo podendo também ter outros elementos químicos incorporados tais como níquel, molibdênio e manganês. Este óxido estável, que impede a penetração do próprio oxigênio para o substrato do aço e de íons agressivos como o cloro. Ele é formado a partir da própria oxidação do metal em contato com o oxigênio do meio ambiente (MORCALI; EYUBOGLU; AKTAS, 2016).

Dentre os tipos de aços inoxidáveis, destacam-se quatro grupos principais com base em sua microestrutura, que é dependente da composição química e processamento, ou seja, dos elementos de liga que os compõem e das temperaturas envolvidas no processamento (aquecimento e resfriamento). São eles: martensíticos, ferríticos, austeníticos e duplex (MARTÍN *et al.*, 2015).

Os martensíticos possuem teor de cromo entre 12-18% e um teor de carbono relativamente alto, que conferem alta temperabilidade e aumento da resistência ao amolecimento no revenimento (tratamento térmico para alívio de tensões internas que aumentam a ductilidade do aço). Por esta razão, somada com uma boa resistência à corrosão, estes aços têm uma ampla aplicação a altas temperaturas, como exemplo, palhetas para turbinas a vapor, pistões para motores marítimos e rolamentos especiais, submetidos à ação de agentes corrosivos ou a altas temperaturas (CORRÊA; SCHROETER; MACHADO, 2017).

Os aços inoxidáveis ferríticos contêm, em geral, uma quantidade de cromo superior à dos martensíticos, conseqüentemente a resistência à corrosão é superior à daquele, mas em parte, sacrifica outras propriedades, como a resistência ao impacto. A aplicabilidade desses aços é vasta em componentes de máquinas que estão sujeitos a trincas de corrosão sob tensão e que exigem tenacidade média a baixa. São exemplos de aplicações do aço ferrítico: eixos para bombas, sistemas de exaustão automotivo, porcas e parafusos (MARTÍN *et al.*, 2015).

Os austeníticos possuem uma excelente resistência à corrosão e elevada tenacidade. Possuem percentual de cromo de 16 a 30% e níquel entre 8-35%, este, um dos principais elementos estabilizadores da austenita. Quando a exigência maior for a resistência à

corrosão, esses aços são os mais aconselháveis. São utilizados em próteses dentárias e implantes ortopédicos por serem não magnéticos, mas têm também muita utilização na indústria petroquímica e de peças para construções mecânicas (OKAYASU; TOMIDA, 2017).

O aço inoxidável duplex possui microestrutura composta de fase ferrita e austenita em frações de fases aproximadamente iguais. Esta combinação proporciona a maioria das propriedades benéficas do aço inoxidável austenítico e do aço inoxidável ferrítico, incluindo excelentes propriedades mecânicas e de corrosão. Por precisarem de menores adições de níquel em sua composição (possuem outros elementos de liga que fazem papel semelhante a este), têm o custo menos elevado que os aços austeníticos. Os aços duplex estão sendo cada vez mais utilizados nas mais diversas aplicações, tais como tubulações submarinas, sistema de elevação nas indústrias de petróleo e gás natural, tubos de permutadores de calor refrigerados a água do mar, recipientes sob pressão e caldeiras, instalações de dessalinização e instalações de energia nuclear (ZHANG *et al.*, 2017).

Os aços inoxidáveis duplex se subdividem em (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007):

- a) Aços inoxidáveis dúplex de baixa liga: é a classe mais econômica dos duplex por não possuir molibdênio e menores teores de liga. Exemplo: SAF 2304.
- b) Aços inoxidáveis dúplex de média liga: apresentam resistência à corrosão superior aos aços inoxidáveis austeníticos comuns. É a classe mais utilizada dentre os duplex estando entre eles o SAF 2205.
- c) Aços inoxidáveis dúplex de alta liga: também são conhecidos como aços inoxidáveis superduplex, dentre eles o mais comum é o SAF 2507. Apresentam resistência à corrosão similar aos superausteníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio.

### **2.1.1 Aços inoxidáveis superduplex**

Os aços superduplex são uma categoria dos inoxidáveis que apresentam fases microestruturais austenítica e ferrítica em proporções aproximadas de 50% de cada, devido à sua composição química e tratamento térmico. Possuem um alto teor de Cr e, também, são caracterizados por um baixo teor de carbono, menor que 0,03% em peso. Contém elementos de liga, como molibdênio, tungstênio, cobre e nitrogênio. Estes aços são chamados de ligas especiais e são usados em locais com atmosferas agressivas que exigem alta resistência à

corrosão e ótimas propriedades mecânicas (NETO *et al.*, 2014; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013a).

Os aços inoxidáveis superduplex são normalmente produzidos através do sistema AOD (descarburização com oxigênio e argônio). Por este processo, os aços inoxidáveis são produzidos nos convertedores de sopro combinado AOD-L (descarburização com oxigênio e argônio através de ventaneira e lança) a partir do ferro-cromo líquido adicionado à sucata de aço inoxidável e gusa tratado nos fornos elétricos a arco. O forno panela é utilizado para acertos finais de composição química. O lingotamento contínuo é utilizado para transformar o aço líquido em placas. As placas, ao saírem do lingotamento contínuo, seguem para a laminação de tiras a quente (“LTQ”), onde são armazenadas em depósitos, esmerilhadas, enfornadas e reaquecidas no forno *Walking Beam* (tipo viga móvel), onde são laminadas, gerando bobinas e chapas grossas (MAGNABOSCO; ALONSO-FALLEIROS, 2002).

A presença das duas fases nestes aços promove uma boa combinação de elevada resistência mecânica e excelente resistência à corrosão em meios agressivos. O efeito do refino de grão (resfriamento rápido que impede a formação de fases intermetálicas e conseqüentemente impede crescimento de grãos) obtido na estrutura austenítica-ferrítica e o endurecimento por solução sólida (inserção de elementos de liga nos interstício da rede cristalina do material) concede a estes aços uma resistência mecânica superior aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, resultando nas melhores características destes dois aços. A alta resistência à corrosão é devido à capacidade em formar a película passiva e permanecer no estado passivo mesmo na presença de espécies químicas agressivas, como as encontradas em plataformas petrolíferas:  $H_2S$  (sulfeto de hidrogênio),  $CO_2$  (dióxido de carbono),  $CN^-$  (íon cianeto) e  $Cl^-$  (íon cloreto) (NICHOLLS, 1994; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Os AISD são baseados no sistema Fe-Cr-Ni. Na Figura 01, o diagrama de fases pseudo-binário Fe-Cr-Ni, em uma seção de 70% Fe, apresenta a região dos aços superduplex (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Eles solidificam completamente no campo da ferrita. Em seguida ocorre a transformação no estado sólido para austenita, que é naturalmente reversível, de modo que um aumento significativo da temperatura, por exemplo, de 1050 °C a 1300 °C, leva um aumento no teor de ferrita (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). A austenita nucleia por volta de 1300 °C e cresce primeiro nos contornos de grãos da ferrita e, posteriormente, no interior dos grãos da ferrita. As composições químicas desses aços são ajustadas de tal modo que a microestrutura final consiste em frações volumétricas praticamente iguais de ferrita e austenita. Essa microestrutura superduplex pode ser obtida

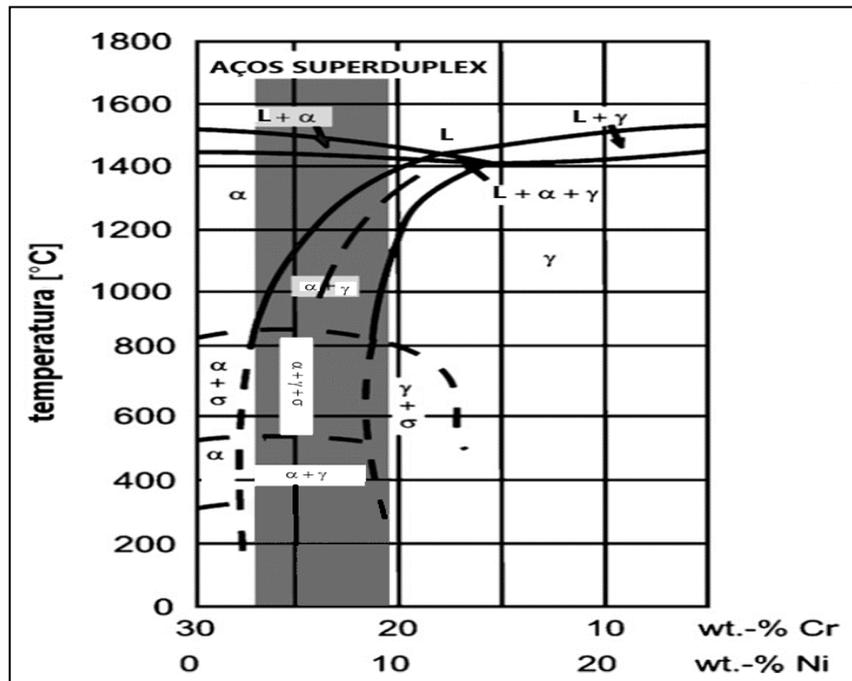
através do balanceamento dos elementos de liga e de tratamento térmico ou termomecânico (PESSOA, 2015; VIDEIRA, 2016). O balanceamento dos elementos de liga nos aços inoxidáveis superduplex tem por objetivo controlar os teores de elementos estabilizadores de austenita (gamagênicos), tais como Níquel, Carbono, Nitrogênio e de elementos estabilizadores da ferrita (alfagênicos), como: Cromo, Molibdênio e Silício, que constituem a composição química dos superduplex (BUBANI *et al.*, 2007). Devido a estas grandes quantidades de elementos de liga presentes nos AISD, tem-se modificações no sistema ternário Fe-Cr-Ni. Diversos pesquisadores desenvolveram formulações empíricas que tentam prever as frações de ferrita e austenita presentes (LIMA, 2011; LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Nestas equações, cada um destes elementos possuem um coeficiente que indica sua influência no balanço final das respectivas fases. Desta forma foram formuladas equações do Cromo e Níquel equivalente ( $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$ ) (LIMA, 2011).

Observa-se abaixo estas equações.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,5 \times \%Nb \quad \text{Equação 1}$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5 \times \%Mn + 30 \times (\%C + \%N) \quad \text{Equação 2}$$

Figura 1 - Diagrama de fases pseudo-binário Fe-Cr-Ni em uma seção de 70% Fe.

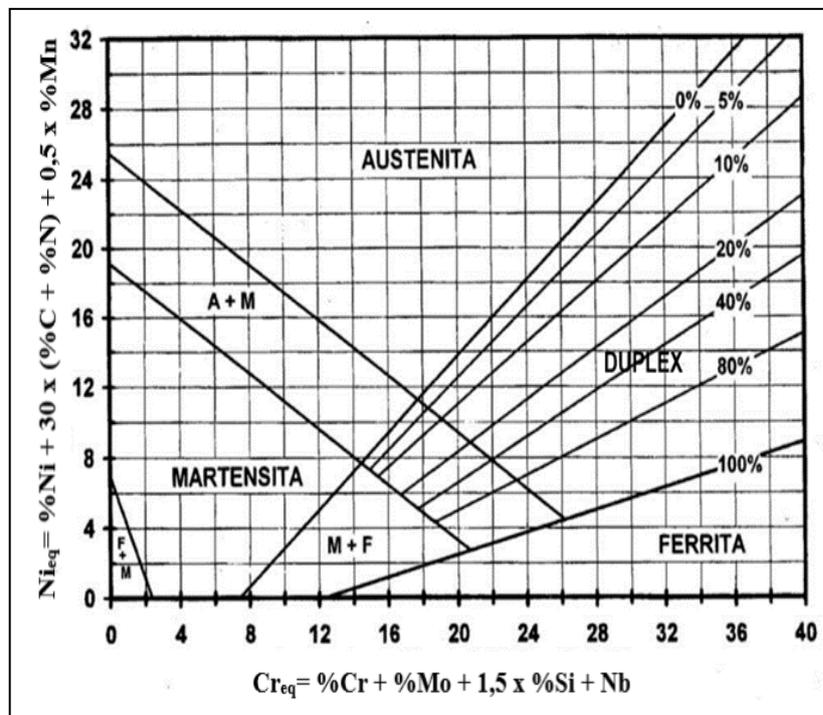


Fonte: Adaptado de Pohl, Storz e Glogowski (2007).

O Diagrama de Schaeffler — Figura 2 — contribui para verificação da

microestrutura de aços inoxidáveis a partir dos conceitos de cromo e níquel equivalente. O diagrama relaciona a composição química do aço inoxidável com a microestrutura obtida. Desta forma, aplicando os critérios de cromo e níquel equivalentes obtém-se as estruturas presentes nos aços à temperatura ambiente. Cromo equivalente é o conjunto de elementos que estabilizam a fase ferrita e o níquel equivalente é o conjunto de elementos que estabilizam a fase austenítica (LIMA, 2011; LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Figura 2 – Diagrama de Schaeffler.



Fonte: Adaptado de Lippold e Kotecki (2005).

Ao se produzir os AISD deve-se atentar ao tempo de permanência em determinadas temperaturas. Quando exposto a temperaturas mais altas por um período de tempo maior, precipitados indesejáveis podem surgir na estrutura dos aços inoxidáveis superduplex, porém, é a fase  $\sigma$  que mais deteriora a tenacidade e a resistência à corrosão nos superduplex, pois surge mais facilmente devido a sua rápida cinética de formação (LOPEZ; CID; PUIGGALI, 1999; SOUZA *et al.*, 2011).

A fórmula química e o intervalo de temperatura das possíveis fases deletérias observadas nos aços inoxidáveis superduplex estão descritas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Possíveis precipitados presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis superduplex.

<b>Precipitado</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Intervalo de temperatura (° C)</b>
<b>Fase <math>\sigma</math></b>	Fe-Cr-Mo	600-1000
<b>Nitreto de cromo</b>	CrN	700-900
<b>Fase Qui (<math>\chi</math>)</b>	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>	700-900
<b>Fase R</b>	Fe-Cr-Mo	550-800
<b>Fase Pi</b>	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	550-600
<b>Carboneto</b>	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	950-1050

Fonte: Lopez, Cid e Puiggali (1999); Santos, Magnabosco e Moura-Neto (2013); Souza *et al.* (2011).

O tratamento térmico de solubilização, seguido por resfriamento em água, promove a dissolução da fase  $\sigma$  e de outros intermetálicos. Este é em função de duas variáveis: tempo e temperatura. É mais comum sua aplicação em temperaturas em torno de 1.100 °C, por uma hora, com posterior resfriamento rápido em água.

O tratamento termomecânico (deformações acima da temperatura de recristalização do material) dos aços inoxidáveis de duas fases realizado em temperaturas entre 1000 e 1250 °C, promove também um comportamento muito próximo do equilíbrio estável e metaestável do superduplex. Isso porque o trabalho realizado a quente promove a dissolução dos precipitados e o equilíbrio das fases constituintes. No caso de uma laminação feita entre as temperaturas acima citadas, forma-se uma estrutura lamelar com grãos alongados na direção de laminação e composta por uma matriz ferrítica (35-55%) com ilhas de austenita (45-65%), como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Microestrutura com grãos laminados de uma chapa de aço inoxidável superduplex UNS S32760 (Ataque Behara).



Fonte: Pinto (2009).

### 2.1.2 Aspectos Gerais da Corrosão dos Aços Inoxidáveis

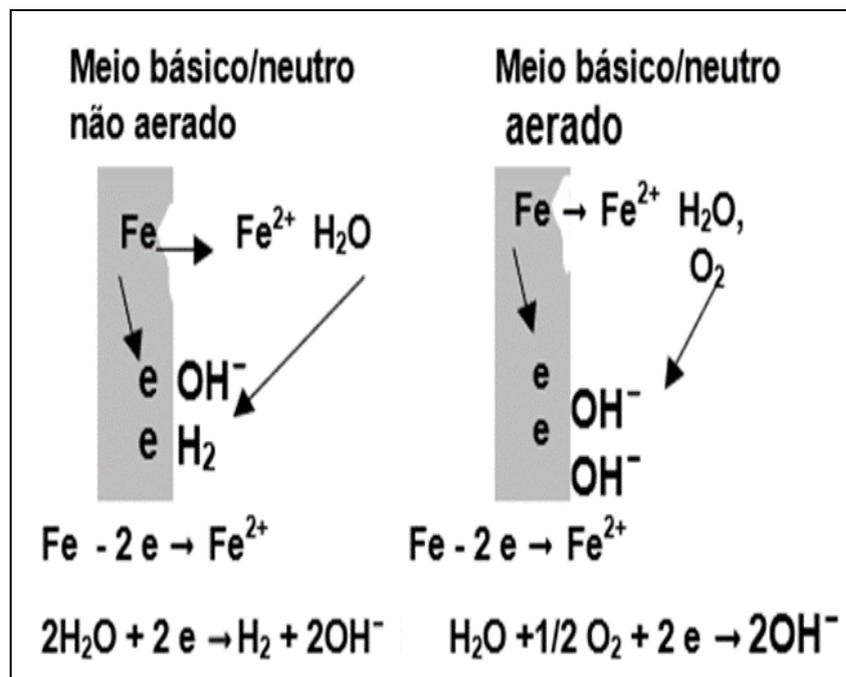
A corrosão metálica pode ser explicada como a deterioração do metal, iniciada na sua superfície, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, podendo ser agravada por esforços mecânicos (VAZ; ACCIARI; CODARO, 2011). A corrosão por ação química ocorre em altas temperaturas, na ausência de água. O processo de corrosão eletroquímica é mais frequente na natureza, envolvendo necessariamente a presença de água e a transferência de elétrons. Esse processo espontâneo ocorre devido a diferença de potencial químico entre o metal e o meio, envolvendo a reação desses materiais com substâncias não-metálicas ( $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ , etc.) presentes no meio (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009).

### 2.1.3 Mecanismos de corrosão eletroquímica

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal ou liga está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, as reações anódicas e catódicas. A transferência dos elétrons da região anódica para a catódica é

feita por meio de um condutor metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução, fecha o circuito elétrico. A intensidade do processo de corrosão é avaliada pelo número de cargas de íons que se descarregam no cátodo ou, então, pelo número de elétrons que migram do ânodo para o cátodo. As reações anódicas e catódicas envolvidas, bem como um aspecto deste processo corrosivo, é apresentado na Figura 4 (MAINIER; LETA, 2001).

Figura 4 - Esquema da ocorrência de reações anódicas e catódicas envolvidas em corrosão eletroquímica.



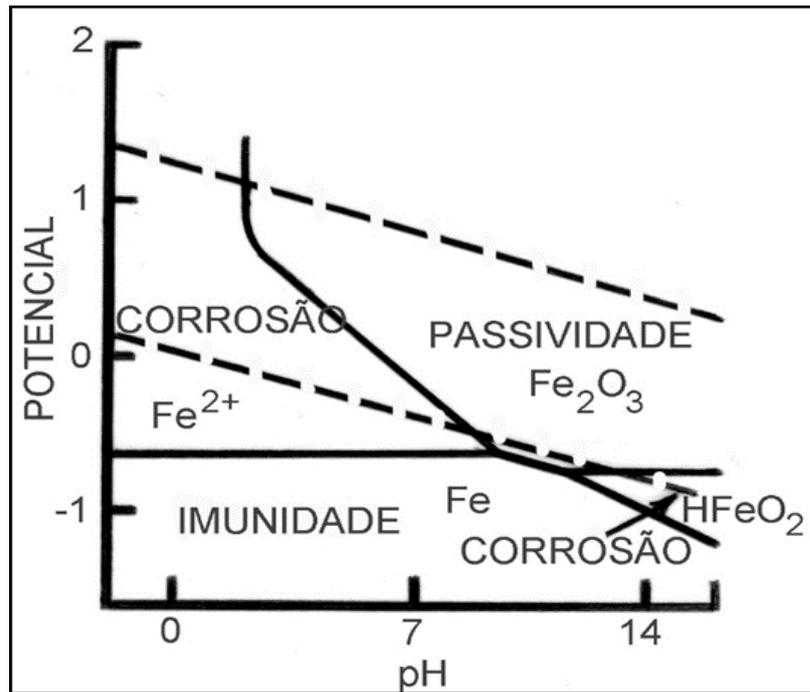
Fonte: Mainier e Leta (2001).

A partir das reações de corrosão eletroquímica na interface metal/eletrolito observa-se na Figura 4, o processo anódico, caracterizado pela dissolução do metal com produção de elétrons que ficam no próprio metal e de íons metálicos para a solução e o processo catódico, caracterizado pelo consumo de elétrons. Desta forma, é possível concluir que o mecanismo da corrosão eletroquímica é caracterizado pela existência de dois processos distintos, um anódico e outro catódico (Mainier; Leta, 2001; Talbot; Talbot, 2018).

A Figura 5 mostra um diagrama esquemático de Pourbaix para o ferro. Por meio deste diagrama, observa-se o comportamento termodinâmico deste metal em meio aquoso. Este diagrama mostra as regiões em que o metal é imune à corrosão, em que sofre corrosão e que se passiva. Por exemplo, no diagrama de Pourbaix, para o ferro, a região onde o íon ( $Fe^{2+}$ ) é a espécie estável, representa a região em que ocorre a corrosão do ferro; a região em que o

óxido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é estável, representa a região em que ocorre passivação do ferro; e a região em que o metal (Fe) é estável, representa a região onde o ferro é imune à corrosão (CARNEIRO *et al.*, 2009; GAO *et al.*, 2018; TALBOT; TALBOT, 2018).

Figura 5 - Diagrama esquemático de Pourbaix para o Ferro.



Fonte: Carneiro *et al.* (2009); Fontana E Greene (1978); Gao *et al.* (2018); Talbot e Talbot (2018).

### 2.1.3.1 Passivação

Nos aços inoxidáveis, em presença de oxigênio, forma-se espontaneamente um filme finíssimo da ordem de 2 nm a 3 nm chamado de película passiva. O filme passivo é formado por uma combinação de óxidos e pode ser caracterizado através de sua condutividade elétrica e seu comportamento eletroquímico. Existem muitos estudos envolvendo *XPS* (*X-ray photoelectron spectroscopy*) e espectroscopia por elétron Auger que revelam que o principal responsável pela formação da película sobre os aços inoxidáveis é o cromo presente na liga, ou seja, este elemento é determinante para aumento da resistência à corrosão (ALVES; BRETT; MONTE-MOR, 2005; BROOKES; BAYLES; GRAHAM, 1990; CLAYTON; LU, 1986; MAN *et al.*, 2018; RAMIRES; GUASTALDI, 2002).

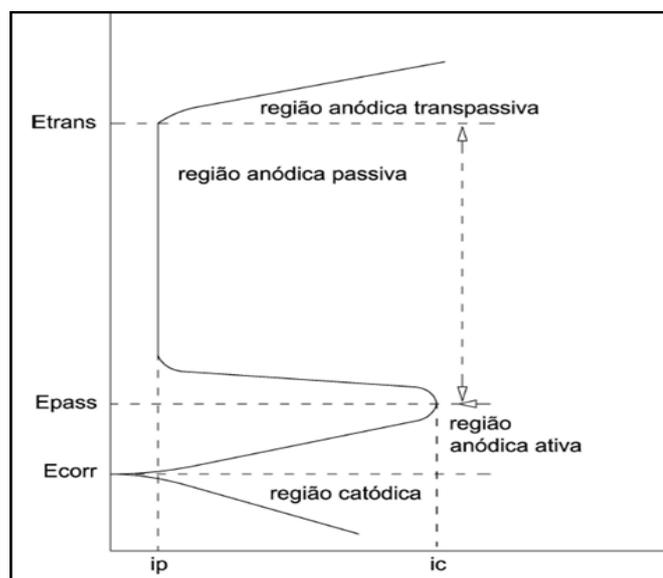
Como consequência da presença do filme passivo sobre a superfície metálica, a

dissolução passiva ocorre a um determinado potencial, característico do metal base, e é mais lenta do que a dissolução ativa. A dissolução passiva depende das propriedades do filme passivo, especificamente da sua solubilidade no eletrólito (ALVES; BRETT; MONTEMOR, 2005; BROOKES; BAYLES; GRAHAM, 1990; RAMIRES; GUASTALDI, 2002). Segundo Gemelli (2001), durante o processo de passivação (transição do estado ativo para o estado passivo), ocorre redução da velocidade de corrosão.

Dessa forma, em alguns casos, a velocidade de corrosão atinge valores tão pequenos, que pode ser considerada desprezível. Ligas de alumínio e de titânio são exemplos de metais que apresentam como produto de corrosão filme de óxido que possui propriedades protetoras e aderente à superfície (ALVES; BRETT; MONTEMOR, 2005; RAMIRES; GUASTALDI, 2002).

Técnicas eletroquímicas de corrosão são utilizadas em laboratórios para medir a taxa de corrosão dos materiais em determinados meios, a fim de determinar seu tempo de vida em um projeto (ESMAILY *et al.*, 2017; MUNDHENK *et al.*, 2012). Por meio da curva de polarização típica para um aço inoxidável representada na Figura 6 (potencial x densidade de corrente), pode-se, consideravelmente, entender a região denominada passiva para um aço inoxidável (MUNDHENK *et al.*, 2012; SCULLY, 2000).

Figura 6 - Esquema de curva de polarização típica para um aço inoxidável, em solução de ácido sulfúrico.  $E_{corr}$  = potencial de corrosão;  $E_{pass}$  = potencial de passivação;  $E_{trans}$  = potencial de transpassivação;  $i_p$  = densidade de corrente passiva;  $i_c$  = densidade de corrosão.



Fonte: Frankel (2008); Sedriks (1996).

A curva da densidade de corrente catódica é o trecho abaixo do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). O potencial de corrosão é aquele em que as densidades de corrente catódica e anódica são iguais em módulo, totalizando um valor nulo de corrente, quando da obtenção da curva de polarização (MIRANDA-HERRERA *et al.*, 2010; SCULLY, 2000). Logo, por meio da aplicação de potenciais cada vez mais nobres, a partir do potencial de corrosão, a densidade de corrente passa a ter um comportamento anódico. Gradativamente, a densidade de corrente aumenta em função do aumento do potencial aplicado até um ponto em que esta densidade para de crescer e começa a diminuir, este ponto é definido como potencial de passivação ( $E_{pass}$ ). A densidade de corrente diminui até um valor muito baixo (denominado densidade de corrente passiva) e que se mantém até o ponto em que reinicia o aumento da corrente ( $E_{trans}$ ), região transpassiva, onde os óxidos formados com a passivação são dissolvidos. Neste contexto, da transpassivação dos aços inoxidáveis, uma das causas de degradação metálica que merece atenção especial é a corrosão por pites (NOGARA; ZARROUK, 2017; SCULLY, 2000).

#### 2.1.3.2 Corrosão por Pites

A corrosão por pites é um tipo de ataque localizado, onde a destruição é confinada a pequenas áreas, da ordem de micrômetros quadrados, que resultam em pequenos furos que penetram o metal, enquanto que as outras partes de sua superfície permanecem passivas. O aparecimento do pite está relacionado à presença de certos ânions agressivos no meio. O mesmo metal pode mostrar diferentes potenciais de pite em diferentes ânions, mas, em geral, o íon cloreto é um dos mais agressivos pois ele acarreta um baixo potencial de pite, sendo, também, o mais abundante na natureza (GALVELE, 1983; PICON *et al.*, 2010). Em soluções de alta concentração de cloretos, o pite é caracterizado por um potencial mínimo, chamado de potencial de pite. Abaixo desse potencial, o metal permanece passivo e, acima dele, o pite é observado, sendo este um critério usado para sua detecção, embora um exame detalhado da região passiva mostre que a corrente de passivação é mais ruidosa em soluções de cloreto do que em soluções em que este íon esteja ausente. Os pites no aço inoxidável geralmente são afastados entre si e a maior parte da superfície é passiva. Entretanto a velocidade de propagação do pite é muito rápida (ISAACS, 1990; PICON *et al.*, 2010; PISTORIUS; BURSTEIN, 1992).

### 2.1.3.3 Mecanismo de formação do pite

A presença de oxigênio e de íons agressivos pode formar uma pilha de corrosão entre a superfície externa, catódica, e o interior do pite, anódica. Na relação de superfície ânodo/cátodo, a velocidade de corrosão localizada pode se tornar elevada e as cavidades se formam rapidamente, mesmo se a quantidade total de metal que se dissolve for pequena (ASHLEY; BURSTEIN, 1991; FOLEY, 1970; WANG *et al.*, 2015).

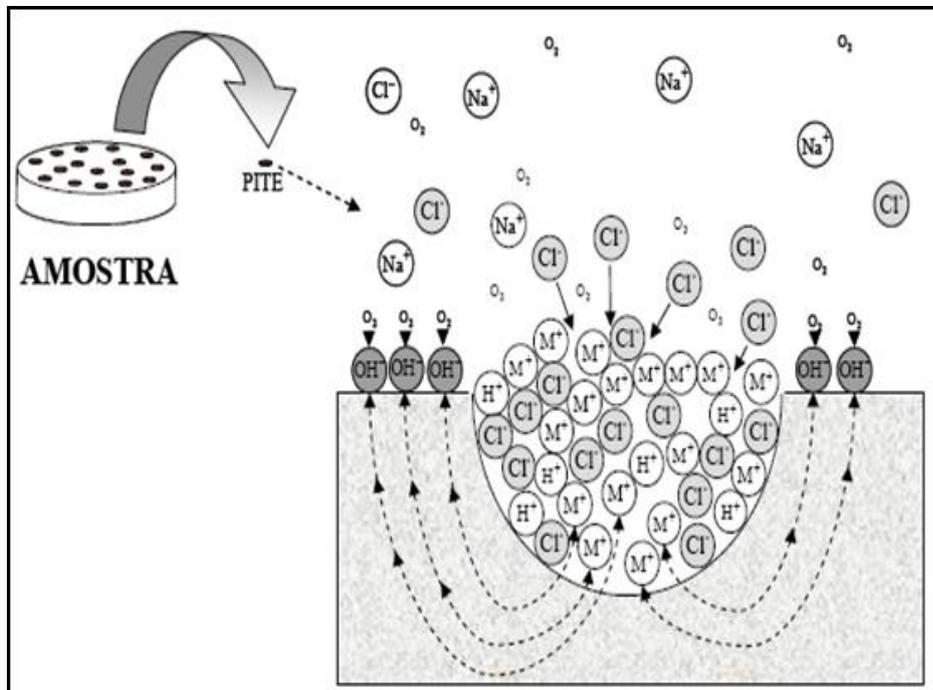
O mecanismo de crescimento de pites envolve a dissolução do metal e manutenção de alto grau de acidez no interior do pite devido a hidrólise de íons metálicos dissolvidos. A reação de dissolução anódica do metal para o interior do pite,  $M \rightarrow M^{+n} + ne$ , é equilibrada pela reação catódica na superfície adjacente,  $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ . O aumento da concentração de  $M^+$  no interior do pite favorece a migração dos íons de cloreto ( $Cl^-$ ) para manter o equilíbrio. O cloreto metálico formado,  $M^+Cl^-$ , é hidrolisado pela água formando hidróxido metálico e ácido clorídrico como mostra a reação abaixo (ASHLEY; BURSTEIN, 1991; FOLEY, 1970; HEUSLER; CARTLEDGE, 1961; WANG *et al.*, 2015).

Reação de hidrólise:



Assim, a formação de ácido clorídrico diminui o valor do pH no interior do pite e a concentração dos íons de cloretos pode atingir valores iguais a 6M ou mais. Um valor muito pequeno de pH pode ser explicado pela atividade de íons  $H^+$  no interior do pite. A corrosão por pite é um processo autocatalítico, isto é, o processo de corrosão dentro de um pite produz condições que são tanto estimulantes quanto necessárias para a contínua atividade do pite (ASHLEY; BURSTEIN, 1991; FOLEY, 1970; HEUSLER; CARTLEDGE, 1961; WANG *et al.*, 2015). A Figura 7 exhibe o esquema de corrosão por pite de um metal “M”, em solução aerada de NaCl.

Figura 7 - Processo autocatalítico ocorrendo na corrosão por pite. As setas tracejadas indicam o transporte de elétrons.



Fonte: Fontana e Greene (1978).

Operações de soldagem podem produzir transformações microestruturais indesejáveis nos aços inoxidáveis duplex e superduplex. A presença de fases como: sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ), ou nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) em juntas soldadas são responsáveis pelo decréscimo da resistência à corrosão no metal de solda; elas favorecem a nucleação de pites, pois empobrecem a matriz que tem o cromo em solução sólida e este passa a difundir para formar precipitados deletérios (LINTON *et al.*, 2004; TAVARES *et al.*, 2010).

Na seção 2.2 realizou-se uma abordagem sobre os aspectos gerais da soldagem e um breve comentário de soldas em aços superduplex.

#### 2.1.3.4 Resistência à corrosão por Pites

A resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis é ditada pela composição química da liga. Dentre os elementos de liga que conferem elevada resistência à corrosão por pites destacam-se o Cr, Mo, W e N. O nível de corrosão por pites dos AISD é comumente classificado através do *PREN* (*Pitting Resistance Equivalent Number*). O *PREN* representa um número empírico utilizado para caracterizar a resistência à corrosão por pites em

ambientes contendo cloretos e é calculado para os aços superduplex de acordo com a Equações 4 e 5.

$$PREN = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 30 \times \%N \quad \text{Equação 4}$$

$$PREN_W = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo + 0,5 \times \%W) + 16 \times \%N \quad \text{Equação 5}$$

A Equação 5 é utilizada no cálculo do PREN em aços superduplex ligados ao W (tungstênio), uma vez que este elemento tem influência marcante na resistência à corrosão por pites. Os resultados destas fórmulas devem ter valores iguais ou maiores que 31 para os aços duplex e valores iguais ou maiores que 40 para os superduplex (LIMA, 2011).

## 2.2 SOLDAGEM

Soldagem é um tipo de processo de fabricação mecânica que consiste em união de peças por meio da fusão dos materiais com uso ou não de material de adição. O processo que envolve a solda é um complexo sistema de fusão, solidificação, reação gás-metal, reação escória metal, fenômenos de superfície e reação do estado sólido. Estas reações ocorrem muito rápidas durante a solda em contraste com a maioria das reações metalúrgicas na fabricação de metal, como fundição e tratamento térmico (LOMBARDO, 2015; PIVETA *et al.*, 2013).

A metalurgia que envolve a região da solda é relacionada com a composição do metal de solda e ao processo de soldagem utilizado. Os metais de solda são rapidamente solidificados e, normalmente, têm uma microestrutura dendrítica de grão fino. O metal de solda é uma mistura de metal de base fundido e metal de adição depositado, se usado. Para atingir as propriedades mecânicas e físicas que mais se aproximam do metal de base, o metal de adição é muitas vezes semelhante à composição química do metal de base. Esta não é uma regra universal e algumas vezes, a composição do metal de adição é deliberadamente feita diferente da do metal de base (LOMBARDO, 2015; SOUZA NETO *et al.*, 2015).

Ao submeter metais ao processo de soldagem, formam-se duas regiões oriundas do calor gerado pelo processo. Elas são denominadas zona fundida e zona termicamente afetada pelo calor. A zona fundida (ZF) é a região onde o material fundiu-se e solidificou-se durante a operação de soldagem. As temperaturas de pico nesta região são superiores a temperatura de fusão do material; a zona termicamente afetada (ZTA) é a região não fundida do metal base que teve sua microestrutura e propriedades alteradas pelo ciclo térmico de

soldagem (LOMBARDO, 2015; SOUZA NETO *et al.*, 2015).

O ideal seria se a zona fundida e a zona afetada pelo calor tivessem exatamente as mesmas propriedades e características que as do metal de base (região do metal que não sofreu alteração da microestrutura pelo efeito do calor da solda). Todavia, isso não é possível, porque o metal de solda é fundido, enquanto que a maioria dos metais de base é utilizado no estado forjado ou no laminado. Materiais que passam pelo processo de conformação mecânica sempre apresentam maior resistência, ductilidade e tenacidade que os materiais produzidos por fundição. O metal de solda é, no entanto, uma miniatura de um fundido que é rapidamente resfriado (KLETTENBERG, 2017).

Praticamente todos os processos de soldagem a arco convencionais podem ser usados na soldagem dos AISD. É observado que os processos *GTAW* (*Gas-Shielded Tungsten Arc Welding*), também conhecido como *TIG* (*Tungsten Inert Gas*) e *SMAW* (*Shielded Metal Arc Welding*), conhecido como soldagem manual a arco elétrico, são os mais utilizados em artigos científicos pelo valor e praticidade em pequenas operações, todavia, o processo *GMAW* (*Gas Metal Arc Welding*) ou soldagem ao arco elétrico com atmosfera de proteção gasosa é o mais utilizado em produção em escala na indústria. Este processo ficou caracterizado no mercado como *MIG/MAG*, ou seja, *MIG* (*metal inert gas*), quando o gás de proteção utilizado para proteção da poça de fusão é inerte, ou *MAG* (*metal active gas*), quando o gás de proteção da poça de fusão é ativo (MODENESI, 2012).

### **2.2.1 Processo de soldagem *MIG/ MAG***

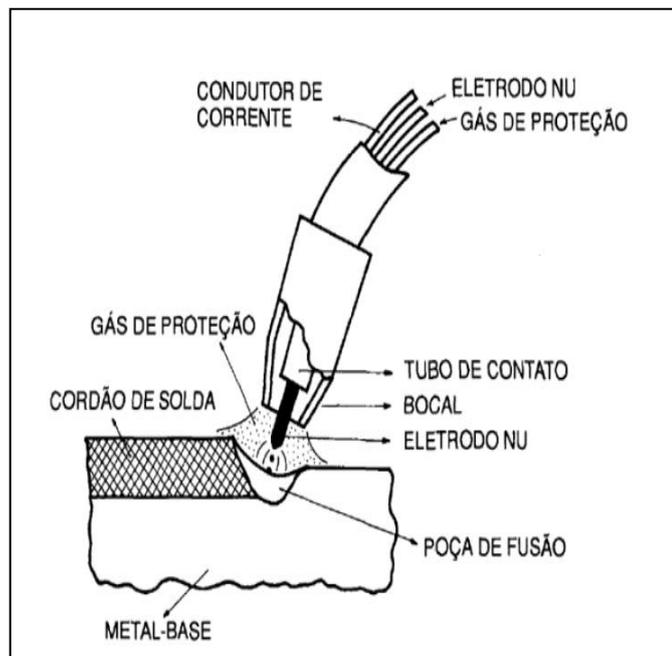
O processo de soldagem *MIG/MAG* consiste em formação de arco elétrico entre a peça e um eletrodo nu consumível, alimentado continuamente. A região da solda é protegida por um fluxo de gás inerte (*MIG – Metal Inerte Gas*) e um gás ativo (*MAG – Metal Active Gas*). A soldagem pode ser semi-automática ou automática. A Figura 8 exhibe esquematicamente o processo (CORDEIRO, 2018).

A soldagem *MIG/MAG* é um processo semiautomático, posto que a alimentação do arame nu é feita continuamente pela máquina, cabendo ao operador a regulagem da velocidade de alimentação do arame, logo, é um processo de fácil automatização. A elevada densidade de corrente na ponta do arame resulta em uma alta taxa de deposição, que juntamente com a boa velocidade de soldagem, garante excelente produtividade. Uma vez que o arame de soldagem é nu, não há formação de escória, o que torna o processo mais rápido, pois não exige limpeza pós solda, além de evitar o risco de inclusões na soldagem em vários

passos. Por fim, trata-se de um processo de fácil execução, o que possibilita o treinamento de pessoal com facilidade (LOPES, 2016).

Sendo *MIG/MAG* um processo de soldagem a eletrodo consumível, o metal fundido na ponta do arame tem que ser transferido para a poça de fusão. O modo com que tal transferência ocorre é de grande importância, pois afeta várias características do processo, como por exemplo: a estabilidade do arco, quantidade de gás absorvida pelo metal fundido, aplicabilidade do processo em determinadas posições de soldagem e o nível de respingos gerados (MODENESI *et al.*, 2011).

Figura 8 - Esquema de processo de soldagem *MIG/MAG*.



Fonte: Cordeiro (2018).

O modo de transferência do metal fundido para poça de fusão é determinado por complexas interações de forças, as quais são influenciadas principalmente pela natureza do gás de proteção, polaridade e tipo (contínuo ou pulsado) de corrente, densidade de corrente, tensão, características específicas da fonte de potência, pressão ambiente e extensão do eletrodo após contato elétrico. De modo simplificado, pode-se considerar que existem quatro formas de transferência: curto-circuito, globular, spray e pulsada (CORDEIRO, 2018; LOPES, 2016). O modo de transferência que foi utilizado neste trabalho foi o curto-circuito *STT* (*Surface Tension Transfer*). De uma maneira geral, o funcionamento do processo se

baseia na garantia de que o contato entre a gota metálica e a poça de fusão ocorra em baixo nível de corrente. Esta é fornecida para a transferência da gota e é reduzida antes que a ponte metálica se rompa e a gota se transfira. O controle da corrente neste processo confere algumas vantagens consideráveis, tais como: (a) uma soldagem com energia de soldagem controlada, reduzindo as descontinuidades metalúrgicas por transformações de fases, assim como menor distorção do material, (b) um controle adequado da corrente diminui a perda de material de aporte por respingos e ao mesmo tempo o calor transferido na gota metálica é entregue por completo à poça de fusão, (c) um cordão estreito, uniforme e de boa penetração, (d) velocidade de soldagem maior em relação à transferência só por curto-circuito convencional e (e) a sua versatilidade permite soldar em todas as posições (PINTO, 2009).

Em se tratando de gás de proteção da poça de fusão utilizados na *MIG/MAG*, existem atualmente dois grupos principais recomendados para a soldagem de aços duplex e superduplex. Um deles consiste nos gases a base de argônio, com pequenas adições de CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> que contribuem para a estabilização do arco. O outro grupo consiste de misturas incluindo argônio como principal constituinte e adições de cerca de 30% de hélio para melhoria da fluidez da poça de fusão e aumento da velocidade de produção (BERMEJO *et al.*, 2014).

O argônio tem como principais propriedades físicas o baixo potencial de ionização, baixo potencial de oxidação e baixa condutividade térmica. É o gás mais utilizado na soldagem *MIG/MAG*, uma vez que é bastante eficiente na proteção e soldagem na posição plana, utilizando uma vazão de gás moderada (DILLENBECK; CASTAGNO, 1987). As propriedades citadas acima do argônio influenciam fortemente na estabilidade de arco, na geometria e na qualidade final do cordão, pois seu baixo potencial de ionização facilita a abertura do arco, proporcionando maior estabilidade ao mesmo, em baixas corrente de soldagem. Por ser um gás inerte, ele promove retenção de elementos de liga no cordão, deixando-o livre de inclusões, melhorando as propriedades mecânicas. Apesar de não ser utilizado puro como gás de proteção, emprega-se geralmente o oxigênio como constituinte de misturas protetoras que envolvem outros tipos de gases. Sua presença em pequenas concentrações melhora a capacidade de acendimento de arco, mantendo a transferência metálica mais estável (FERREIRA FILHO; BÁLSAMO; FERRARESI, 2013).

Nos processos de soldagem a arco elétrico, para obter o equilíbrio desejado entre as fases do material, comumente são utilizados metais de adição com teores de níquel mais elevados, assim como misturas de gases de proteção contendo nitrogênio (MODENESI; NIXON, 1994; MUTHUPANDI *et al.*, 2005). As variáveis do processo *MIG/MAG* que afetam a penetração, a geometria e a qualidade geral da solda são: corrente de soldagem (velocidade

de alimentação do arame), polaridade, voltagem do arco (comprimento do arco), velocidade de soldagem, comprimento do eletrodo, ângulo da pistola e diâmetro do eletrodo. O controle e o conhecimento sobre estas variáveis são essenciais na produção de soldas de qualidade. Tais variáveis não são totalmente independentes e a alteração de uma delas geralmente exige o ajuste de outros parâmetros (CORDEIRO, 2018; LOPES, 2016).

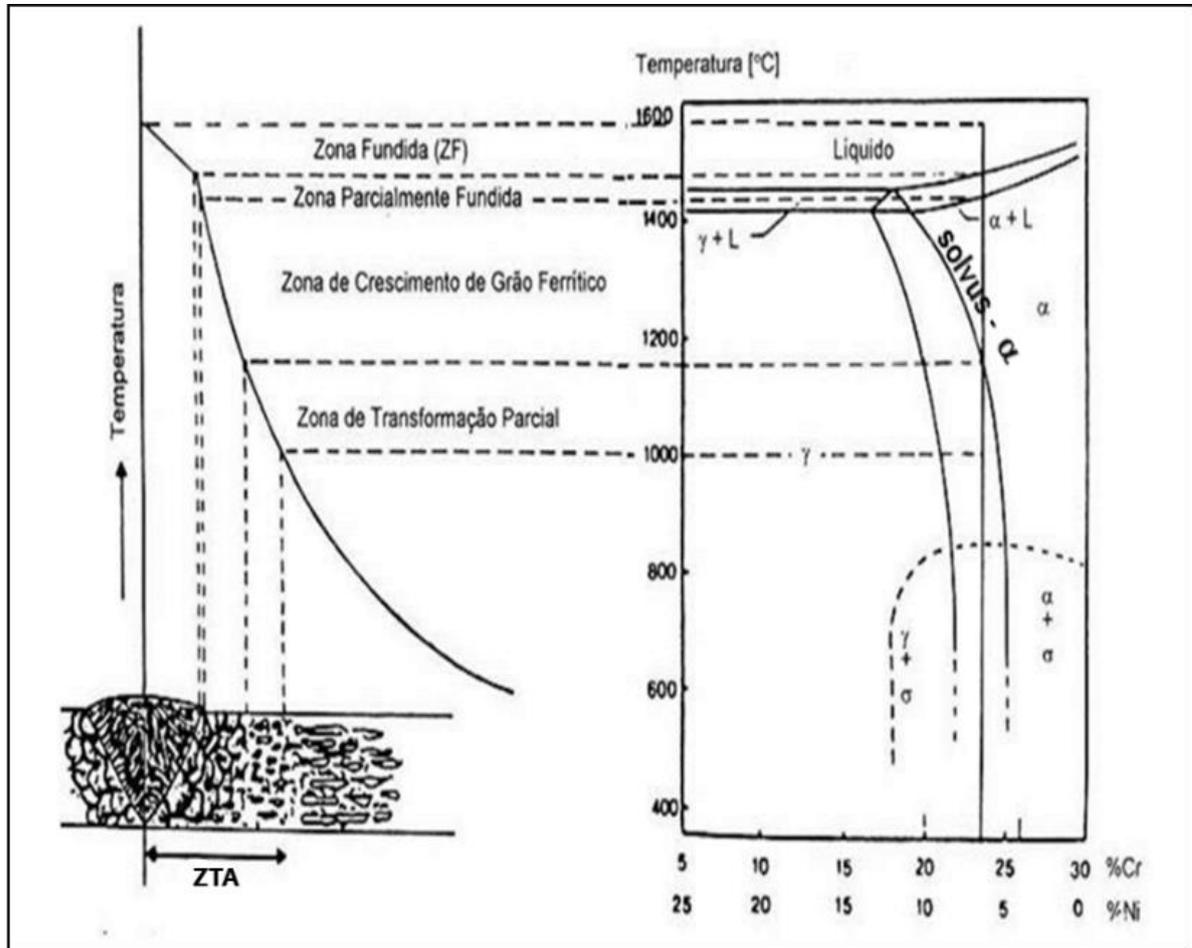
### **2.2.2 Soldabilidade dos aços inoxidáveis superduplex**

A soldagem dos aços inoxidáveis superduplex tem particularidades e detalhes que não podem passar despercebidos para se obter uma integridade mecânica e de resistência à corrosão no cordão de solda. Observar e controlar na soldagem o crescimento de grãos e precipitação de fases intermetálicas merece atenção para que não ocorra prejuízos nas propriedades acima destacadas.

A estrutura obtida na ZF e na ZTA depende, entre outros fatores, da história térmica — é a repartição térmica e os infinitos ciclos térmicos de soldagem de uma junta soldada, função das propriedades físicas do material, da temperatura inicial da chapa, da geometria da junta a ser soldada, da energia de soldagem e do formato da fonte de calor — que é submetida cada uma destas regiões. Durante o processo de soldagem de um AISD, no decorrer do aquecimento e do resfriamento, ocorrem mudanças microestruturais no material. Estas mudanças devem ser controladas de modo que as propriedades da junta soldada sejam as melhores possíveis. A composição química da ZF pode ser mudada através do metal de adição e/ou da composição do gás de proteção. A história térmica determinará basicamente a microestrutura na ZTA e ZF dos aços superduplex (LIMA, 2011).

A Figura 9 apresenta algumas das modificações microestruturais ocorridas na junta soldada de um AISD. Nota-se quatro regiões na junta soldada: zona fundida, zona parcialmente fundida, zona de crescimento de grão de ferrita e zona de transformação parcial.

Figura 9 - Diagrama esquemático das mudanças microestruturais ocorridas na junta soldada de um aço inoxidável superduplex.



Fonte: Adaptado de Pinto (2009).

Todos os AISD se solidificam como “ $\alpha$ ” e são totalmente ferríticos ao final da solidificação. Como pode ser observado na Figura 9, a nucleação e crescimento da austenita ocorre somente em temperaturas abaixo da linha *solvus* da ferrita (PINTO, 2009).

### 2.3 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIES DE METAIS

A indústria metal-mecânica tem buscado tratamentos térmicos e de superfície que aumentem a vida útil de ferramentas, elementos de máquina e estruturas metálicas a fim de reduzir os custos industriais. Em geral, são empregados diversos tipos de tratamentos de superfície no intuito de melhorar resistência ao impacto, resistência à deformação na temperatura de trabalho, resistência à corrosão e ao desgaste, a usinabilidade, entre outras

propriedades (ABDALLA; BAGGIO-SCHEID, 2006).

Nos últimos anos, foram desenvolvidas diversas técnicas de tratamentos de superfície que visam à alteração das propriedades superficiais do metal base, formando uma camada de proteção quimicamente estável e fortemente aderente em seu substrato, de modo a aumentar a vida útil do componente, sem alterar as propriedades do núcleo do material. Uma das principais razões para esse desenvolvimento é que as falhas, principalmente por corrosão e desgaste, que ocorrem em componentes e peças sujeitas a solicitações mecânicas, concentram-se na região superficial, requerendo dessa maneira, propriedades superficiais diferentes das do núcleo do material (ABDALLA; BAGGIO-SCHEID, 2006; RANALLI *et al.*, 2009).

Pode-se exemplificar sucintamente técnicas de aplicação de filmes inibidores da superfície metálica ante a oxidação. Dentre elas, cita-se o tratamento superficial de imersão a quente, enquadrado dentro dos revestimentos metálicos. Um dos mais utilizados é a zincagem, que consiste em mergulhar o aço em um tanque com zinco em estado de fusão. O zinco adere ao aço formando uma camada espessa que protege a peça da corrosão (TUTIKIAN; HILGERT; HOWLAND, 2014). Outro método utilizado é a fosfatização, classificado dentro dos revestimentos não metálicos inorgânicos. Corresponde a uma técnica de proteção de metais cuja solução fosfatizante aplicada por aspersão, imersão ou por ambos os processos é normalmente constituída por água, ácido fosfórico livre, uma mistura de sais de fosfato de zinco, níquel, ferro ou manganês e agentes oxidantes. Trata-se da conversão do metal em um fosfato (sal) insolúvel do íon metálico. O fosfato insolúvel deposita-se sobre o metal, modificando as suas propriedades superficiais, e, conseqüentemente, aumentando a resistência à corrosão. É imprescindível destacar as tintas, revestimentos não metálicos de natureza orgânica, como o método mais utilizado no combate à corrosão pelo baixo custo e fácil aplicação (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Outras propriedades também podem ser melhoradas pela engenharia de superfície, tais como as mecânicas, óticas, elétricas, térmicas, magnéticas, entre outras. Enfatizando as propriedades mecânicas, uma das técnicas bastante utilizadas para o aumento da dureza, da resistência ao desgaste e, concomitantemente, podendo melhorar a resistência à corrosão, é a nitretação. O método consiste basicamente em difundir nitrogênio na superfície de um metal para aumentar a dureza superficial. Esse processo é mais comumente usado em aço, titânio, alumínio e molibdênio. A nitretação pode ser gasosa, líquida ou a plasma (DAÍ; LI; HU, 2016).

Na nitretação a gás, as peças são limpas e, posteriormente, colocadas em um forno

em atmosfera de amônia. A temperatura do forno deve estar entre 500 e 570 °C para que ocorra a decomposição da amônia na superfície do metal — de acordo com a Equação 6 — havendo assim, liberação do nitrogênio que se difunde no reticulado cristalino, formando nitretos de ferro na superfície, aumentando, conseqüentemente, a dureza e a resistência ao desgaste das superfícies metálicas (KUNDALKAR; MAVALANKAR; TEWARI, 2016; ZHENG *et al.*, 2015).



Tal que:

$NH_3$  = Amônia,

$H_2$  = Hidrogênio,

$N_2$  = Nitrogênio e

g = gasoso.

A nitretação por via líquida é um processo em que o meio nitretante é constituído de sais de cianetos fundidos. As temperaturas empregadas estão na mesma faixa da nitretação gasosa. O banho é basicamente composto de cianeto de sódio ou potássio, carbonato de sódio ou de potássio e cloreto de potássio ou de sódio. Este banho contém entre 30 a 40% de cianeto. A dissociação do cianeto ocorre de acordo com as Equações 7 e 8.



Tal que:

$NaCN$  = Cianeto de sódio,

$O_2$  = Oxigênio,

$NaCNO$  = Cianato de sódio,

$Na_2CO_3$  = Carbonato de sódio,

$CO$  = Monóxido de carbono.

Quando se deseja obter uma boa camada de compostos em aços, a nitretação em banho de sais fundidos (ou nitretação líquida) é bastante utilizada. A técnica promove alta resistência à fadiga, boa resistência ao desgaste e à corrosão (HUANG *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, as técnicas convencionais (gasosa e líquida) vêm perdendo

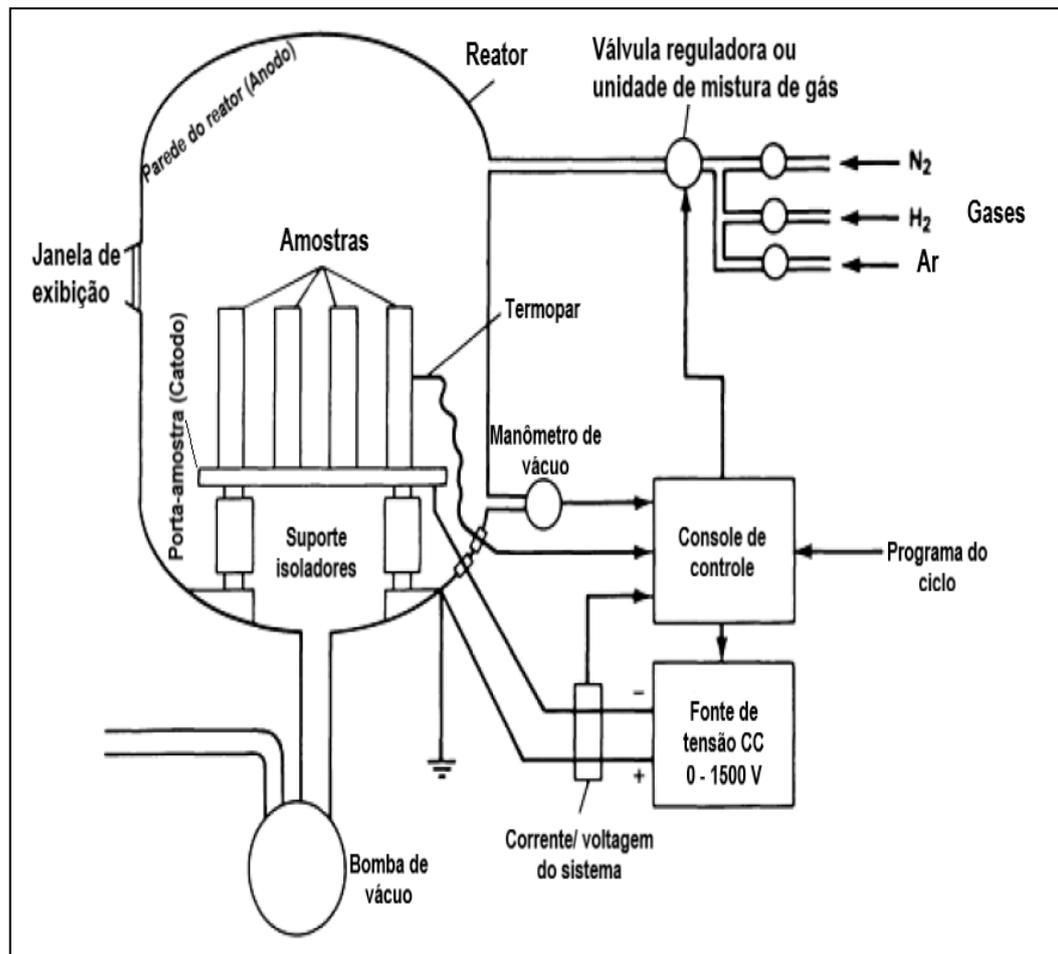
espaço para a nitretação a plasma, por esta ter inúmeras vantagens sobre aquelas, tais como: não produção de rejeitos poluentes, economia de energia, redução no tempo de processamento e o não requerimento de acabamento adicional após nitretação (MIAO *et al.*, 2016; RANALLI *et al.*, 2009).

### 2.3.1 Nitretação a plasma

A Figura 10 exibe um esquema básico de um equipamento para nitretação a plasma. Neste, o sistema de vácuo atinge pressões em torno de  $10^{-2}$  torr e possui válvulas para controlar a vazão dos gases introduzidos para o tratamento. A fonte de tensão dispõe de uma saída de corrente contínua com uma voltagem máxima de aproximadamente 1500 V e uma corrente capaz de fornecer energia às amostras para que elas sejam aquecidas a uma temperatura entre 300 e 600 °C. Para geração do plasma, é aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos (ânodo e cátodo), entre 400 e 1200 V e então introduz-se o gás nitretante (tipicamente uma mistura de  $N_2$  e  $H_2$ ) no reator até atingir uma pressão de trabalho entre 1 à 20 torr (ASM HANDBOOK, 1991; BRINKE *et al.*, 2006; JUNIOR, 2011)

Para pressões baixas a descarga possui um brilho de cor rósea de pequena intensidade. À medida que se aumenta a pressão, este brilho vai ficando mais intenso — o brilho roseado é oriundo da emissão de fótons dos elétrons secundários que foram ejetados da amostra por serem bombardeados por espécies do plasma — e focalizado em torno do cátodo, até que se atinja uma condição de descarga propícia à nitretação. Nestas condições, o plasma já está revestindo completamente o cátodo e a peça a ser nitretada. Os íons deste plasma são acelerados para a superfície do cátodo onde diversos efeitos ocorrem, dentre eles, o aquecimento da peça devido o bombardeamento. A temperatura da peça é então controlada pela corrente até o valor desejado. Alcançada a temperatura do tratamento é contado o tempo de duração do processo. Após este tempo, a fonte é desligada e a peça é deixada resfriar naturalmente (ASM HANDBOOK, 1991; JUNIOR, 2011)

Figura 10 - Esquema básico de um equipamento para nitretação a plasma.

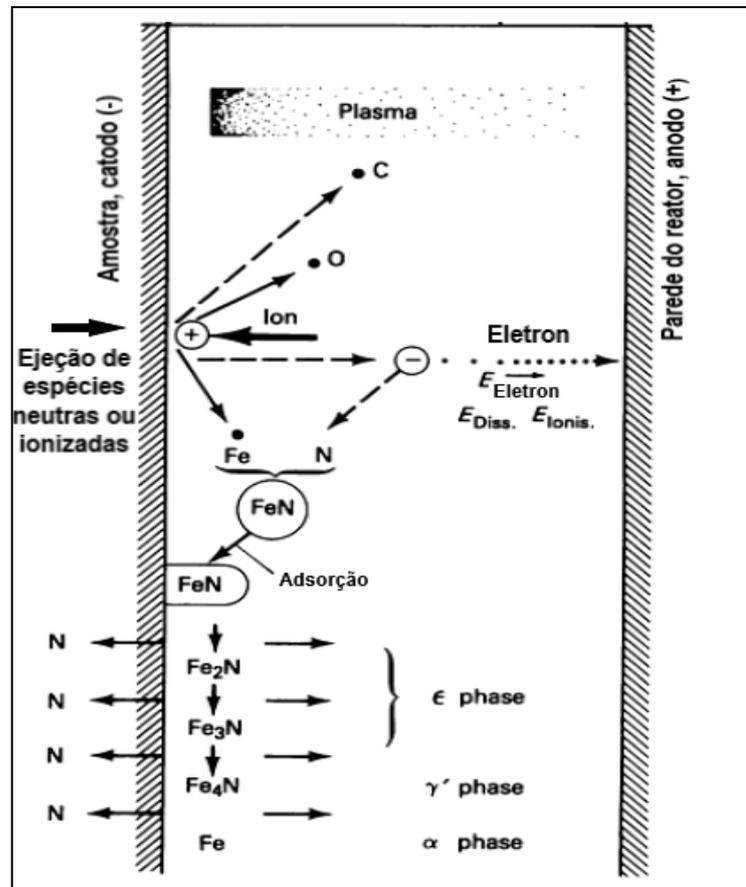


Fonte: Adaptado de Asm Handbook (1991).

Em geral, a nitretação por plasma produz sobre a superfície do material tratado uma camada conhecida como camada nitretada composta por duas regiões. A mais externa é a camada de compostos. Logo abaixo se encontra a camada de difusão, a qual é caracterizada pelo perfil de composição do elemento nitrogênio ao longo da profundidade da mesma. Os parâmetros de processamento definem a constituição da camada de compostos dos aços inoxidáveis, podendo apresentar nitretos de ferro do tipo Fe<sub>4</sub>N ( $\gamma'$ ), Fe<sub>2-3</sub>N ( $\epsilon$ ) (REIS; BORGES; PANDOLFO, 2013). Vários modelos já foram propostos para descrever o mecanismo da nitretação. Um dos mais aceitos foi proposto por Kölbel (ASM HANDBOOK, 1991; BRINKE *et al.*, 2006; JUNIOR, 2011). Ele propôs um mecanismo mais genérico tanto do ponto de vista da interação física, como da interação química do plasma com a superfície da amostra. Este modelo é aceito pela maioria dos pesquisadores da área e apresenta todas as possibilidades de ocorrências de efeitos. A Figura 11 apresenta este mecanismo. Ele se

resumo em aceleração de íons para a superfície da amostra, bombardeando-a. Este bombardeio produz, além do aquecimento, defeitos na rede e arrancamento de átomos da superfície (*sputtering*). Estes átomos arrancados reagem com espécies do plasma formando compostos instáveis do tipo FeN. Esta formação ocorre através da seguinte sequência: ionização da mistura gasosa, *sputtering* do ferro pelas espécies ionizadas, formação de nitretos de ferro entre átomos arrancados da superfície e as espécies ativas do plasma e deposição de nitretos de ferro na superfície da peça. Esses nitretos depositados, instáveis para toda condição de tratamento, são recombinados para formarem nitretos mais estáveis. Dessas recombinações há um excesso de nitrogênio que difundirá para dentro da amostra ou voltará para o plasma. E como já foi mencionado, a zona mais interna formada pela difusão do nitrogênio atômico na amostra é chamada de zona de difusão e a zona mais superficial é a zona de compostos (AGHAJANI; BEHRANGI, 2017).

Figura 11 - Mecanismo proposto para nitretação a plasma.



Fonte: Adaptado de Aghajani e Behrangi (2017).

Uma das vantagens mais importantes da nitretação a plasma em relação às convencionais é o controle sobre a metalurgia da camada nitretada. Um sistema automatizado permite a injeção individual e precisa dos gases do processo em frações volumétricas diversas, de modo a compor uma atmosfera gasosa específica para cada tipo de aço e aplicação. Os parâmetros temperatura, tempo e composição do substrato também são importantes na formação da superfície nitretada (ABDALLA; BAGGIO-SCHEID, 2006; REIS; BORGES; PANDOLFO, 2013).

Os processos de nitretação convencionais (líquido e gasoso) de aços inoxidáveis possuem grande limitação para a aplicação devido à presença do filme superficial passivo de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Quando a nitretação de aços inoxidáveis é realizada pelos processos convencionais, há a necessidade de efetuar uma pré-operação de depassivação, utilizando métodos químicos ou mecânicos, o que pode comprometer o acabamento superficial da peça e não garante uma nitretação homogênea da superfície, já que a cinética de formação do filme passivo é elevada. Nos aços inoxidáveis, o uso do processo de nitretação sob plasma é de particular interesse, em virtude da possibilidade de eliminação do filme passivo, presente na superfície, por meio de um bombardeamento prévio sob um plasma de alta intensidade de hidrogênio puro. Como o processo ocorre a vácuo, a ausência de oxigênio impede a repassivação e o bombardeamento iônico ativa a superfície para a etapa posterior de nitretação que se dá de forma homogênea por toda a superfície (ABDALLA E BAGGIO-SCHEID, 2006; RANALLI *et al.*, 2009).

A combinação das propriedades tribológicas e a manutenção de resistência à corrosão nos aços inoxidáveis sempre têm que ser consideradas. A possibilidade de nitretação a plasma em torno de 400 °C permite eliminar o efeito de precipitação intensa de nitretos de cromo do tipo CrN e  $\text{Cr}_2\text{N}$ , que ocorre próximo de 500 °C, em virtude da forte interação entre Cr e N. Essa precipitação promove um elevado endurecimento, mas diminui a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, pela retirada do cromo em solução sólida. A nitretação a plasma permite introduzir nitrogênio no aço à baixa temperatura, fato suficiente para formar uma fase metaestável de elevada dureza, sem diminuir a resistência à corrosão. A literatura descreve essa fase como sendo uma solução sólida supersaturada de nitrogênio na austenita metaestável. De acordo com Tschiptschin e Pinedo (2010), essa fase encontra-se livre de nitretos, com reticulado cristalino CFC altamente expandido, conduzindo a um elevado estado de tensões residuais de compressão na camada nitretada, sendo denominada de "Fase-S" ou Austenita Expandida ( $\gamma_N$ ) (ALPHONSA *et al.*, 2013; TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2010).

A nitretação a plasma convencional apresenta algumas limitações e desvantagens,

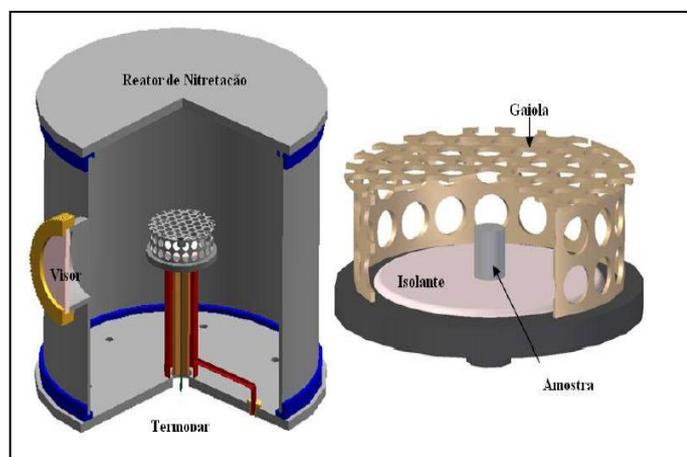
como efeito do cátodo oco. O efeito do cátodo ocorre geralmente em peças com geometrias complexas. Ele se baseia no aumento da densidade de corrente do plasma em algumas regiões das peças que possuem furos ou concavidades que leva a um aumento da concentração de elétrons secundários na região. Esta concentração de elétrons pode trazer inconvenientes como fusão nesta região de concentração do plasma e distorções nas peças. Devido aos problemas acima mencionados, alguns novos métodos foram apresentados para evitar formação direta de plasma na superfície e consequentes problemas. Um dos métodos é tela ativa ou nitretação a plasma com gaiola catódica (SOUSA, 2007).

### 2.3.2 Nitretação a plasma com gaiola catódica

A gaiola catódica é um dispositivo que consiste em uma tela de formato cilíndrico com diâmetro e altura definidos a partir das dimensões da amostra que será tratada. A mesma é feita a partir de uma chapa metálica. O diâmetro dos furos da tela é de 8 mm e a distância entre centros de furos adjacentes de 9,2 mm (SOUSA *et al.*, 2009).

A deposição por plasma em gaiola catódica consiste em uma técnica de pulverização catódica reativa via plasma convencional, onde as amostras são isoladas eletricamente por estarem sobre um disco cerâmico (alumina) e uma fonte de tensão contínua aplica uma diferença de potencial que age somente na gaiola, isentando as amostras dos inconvenientes do plasma de corrente contínua convencional. A Figura 12 apresenta uma vista em corte de um reator de nitretação a plasma, com adaptação de gaiola catódica (SOUSA *et al.*, 2009).

Figura 12 - Vista em corte de um reator de nitretação a plasma em gaiola catódica.



Fonte: Sousa *et al.* (2009).

A principal vantagem desta técnica de deposição é a formação de uma camada uniforme, independente do formato e do tamanho da amostra utilizada. O plasma é formado na superfície da gaiola e à medida que a pressão de trabalho atinge um patamar de 2,5 mbar, observa-se a intensificação luminosa do plasma em cada furo da gaiola. Isto indica que a pulverização dos átomos se dá na superfície da gaiola. As amostras não sofrem bombardeamento iônico diretamente porque estão sobre um disco isolante, evitando que as mesmas sofram qualquer dano causado pelo plasma. Sendo assim, os átomos que são arrancados da superfície da gaiola podem se combinar com o gás reativo da atmosfera do plasma formando compostos que se depositam na superfície da amostra. Para isso a gaiola deve ser confeccionada a partir do material que se quer depositar (NISHIMOTO *et al.*, 2013).

O estudo da descarga em gaiola catódica é uma técnica que permite tanto a nitretação como a deposição de filmes finos. Sendo possível, por exemplo, nitretar uma amostra de aço para uso na indústria metal mecânica como, também, a deposição de um filme fino de TiN (nitreto de titânio) que poderá ser aplicado em implantes metálicos (NISHIMOTO *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2016).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O material usado neste trabalho foi o aço inoxidável superduplex SAF 2507 com metal de adição o arame de aço inoxidável AWS SFA-5.9 ER 2594. As composições químicas nominais são apresentadas na Tabela 2 conforme os fabricantes.

**Tabela 2** - Composição química nominal do aço superduplex SAF 2507 e do metal de adição AWS SFA-5.9 ER 2594 (% massa).

Material	Cr	Mo	Ni	C	N	Mn	Si	P	S	Fe
<b>SAF 2507</b>	24,92	3,77	7,05	0,014	0,261	0,76	0,39	0,022	0,001	Bal.
<b>ER 2594</b>	24,92	3,9	9,19	0,011	0,28	0,6	0,46	0,019	0,005	Bal.

Fonte: Outokumpu (2017); Esab (2011).

#### 3.1 PROCEDIMENTO DE SOLDAGEM

A soldagem foi realizada através do processo *MIG-MAG* (*Metal inert gas/ Metal active gas*) por transferência curto-circuito derivativo *STT* (*Surface Tension Transfer*), utilizando como metal de adição o arame ER 2594 e gás de proteção a mistura Ar + 2% O<sub>2</sub> e Ar (argônio) puro como gás de purga na raiz. O cordão de solda foi feito com auxílio de uma fonte PW- 455m/STT ligada a um braço robotizado HP-20, Figura 13, para deslocamento automático da tocha de soldagem. O robô possui regulagem de velocidade de avanço, muito importante para o controle das energias de soldagem. A solda foi executada em dois passes, utilizando os seguintes valores de energia:  $E_J = 0,654$  kJ/mm (raiz STT) e  $E_J = 1,47$  kJ/mm (enchimento STT), com variação de corrente entre 80 e 125 A e voltagem entre 14,6 e 21,0 V, a fim de evitar o desequilíbrio de fases, como também evitar o surgimento de precipitados, onde ambos os casos poderiam fragilizar a junta soldada. Os parâmetros de soldagem estão demonstrados na Tabela 3.

Para realização do trabalho, além das juntas de teste, uma chapa foi soldada ao par, medindo 300 mm x 150 mm x 6 mm com chanfro em V ( $\alpha=60^\circ$ ), abertura de raiz (d) de 2 mm e espessura da chapa (t) de 6 mm conforme Figura 14. As juntas foram dispostas sobre um dispositivo para purga de raiz que possibilitou sua integridade, como pode ser observado na Figura 15.

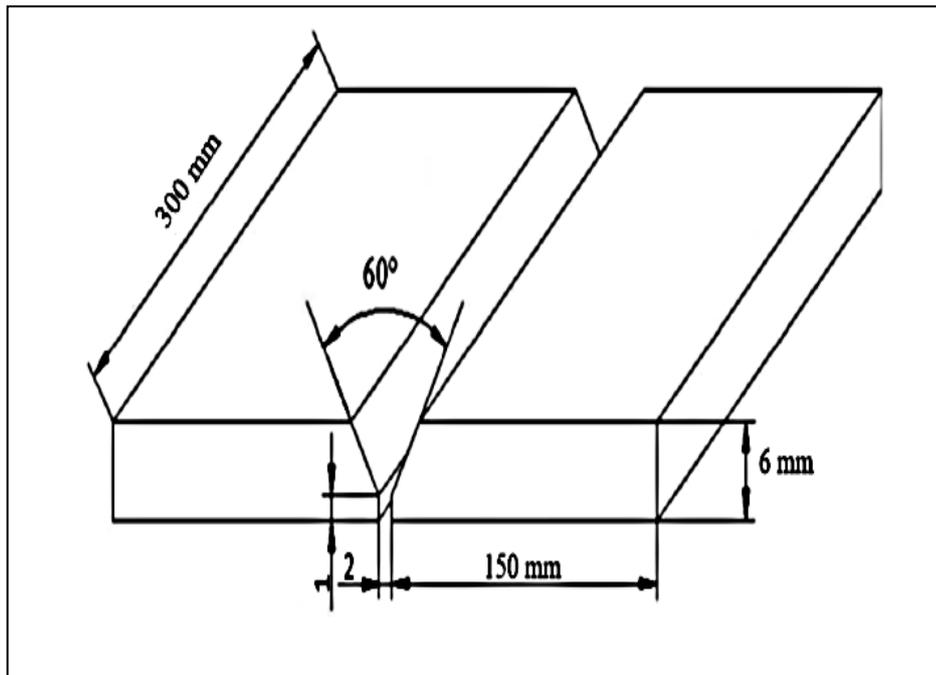
Após o procedimento de soldagem foram retiradas amostras na direção transversal, nas dimensões de 20 x 15 x 6 mm (Figura 16); as mesmas foram fresadas para retirada do reforço e planificação da chapa. Posteriormente, as amostras passaram pelo processo de metalografia onde foram lixadas com lixas d'água de granulometria: 200, 320, 400, 600 e 1200 MESH. Logo após, polidas em disco de feltro com pasta diamante (3  $\mu$ m) e fluido lubrificante para limpeza e acabamento até a superfície do metal ficar com aparência espelhada. Após o polimento, antes de cada tratamento de nitretação, as amostras foram limpas em acetona P.A. durante 10 minutos em um equipamento de ultrassom.

Figura 13 - Fonte PW- 455m/STT ligada a um braço robotizado HP-20.



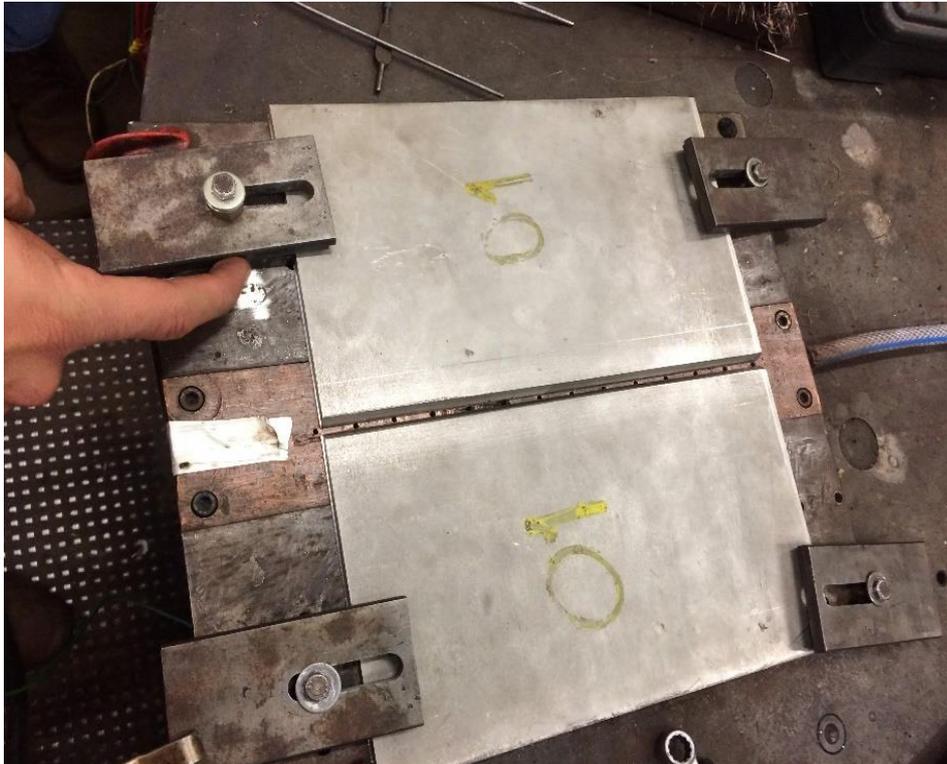
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 14 – Esquema da junta a ser soldada.



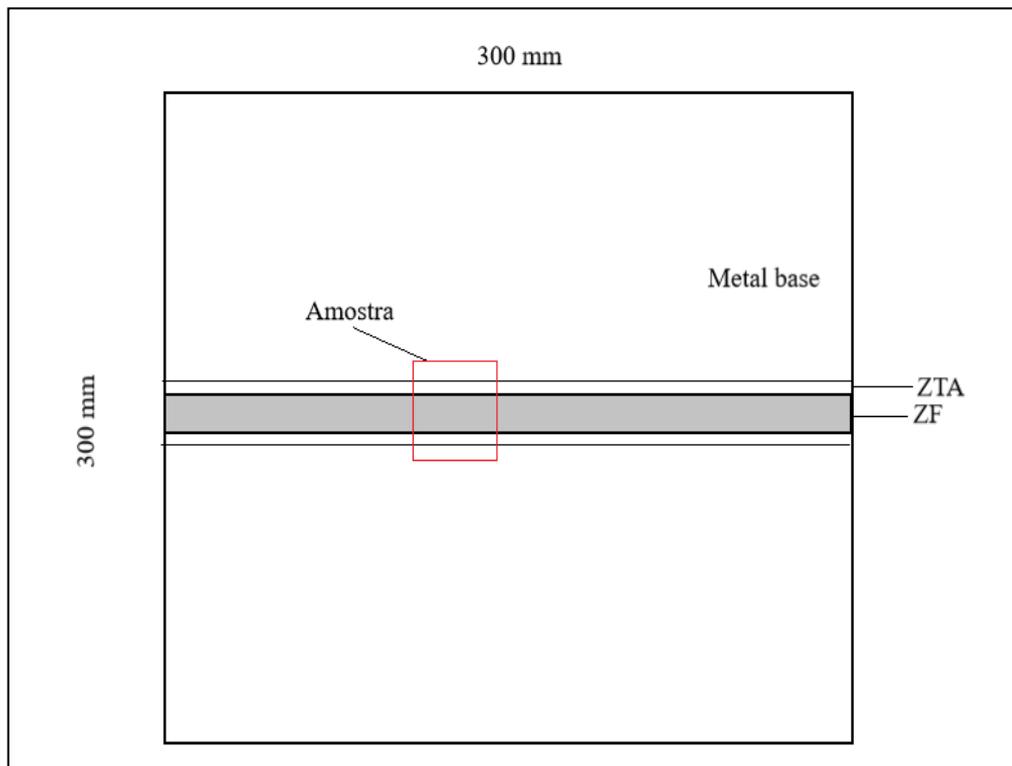
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 15 – Junta a ser soldada sobre dispositivo de purga da raiz.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 16 – Esquema de modelo de amostra para nitretação.



Fonte: Autoria própria (2019).

**Tabela 3** - Parâmetros de soldagem.

<b>Tipo de passe</b>	<b>Corrente média (A)</b>	<b>Voltagem média (V)</b>	<b>Velocidade de soldagem (mm/ s)</b>	<b>Energia de soldagem (kJ/ mm)</b>
<b>Passe de raiz</b>	109	18	3	0,65
<b>Passe de enchimento</b>	122	15,3	1,33	1,4

Fonte: Autoria própria (2019).

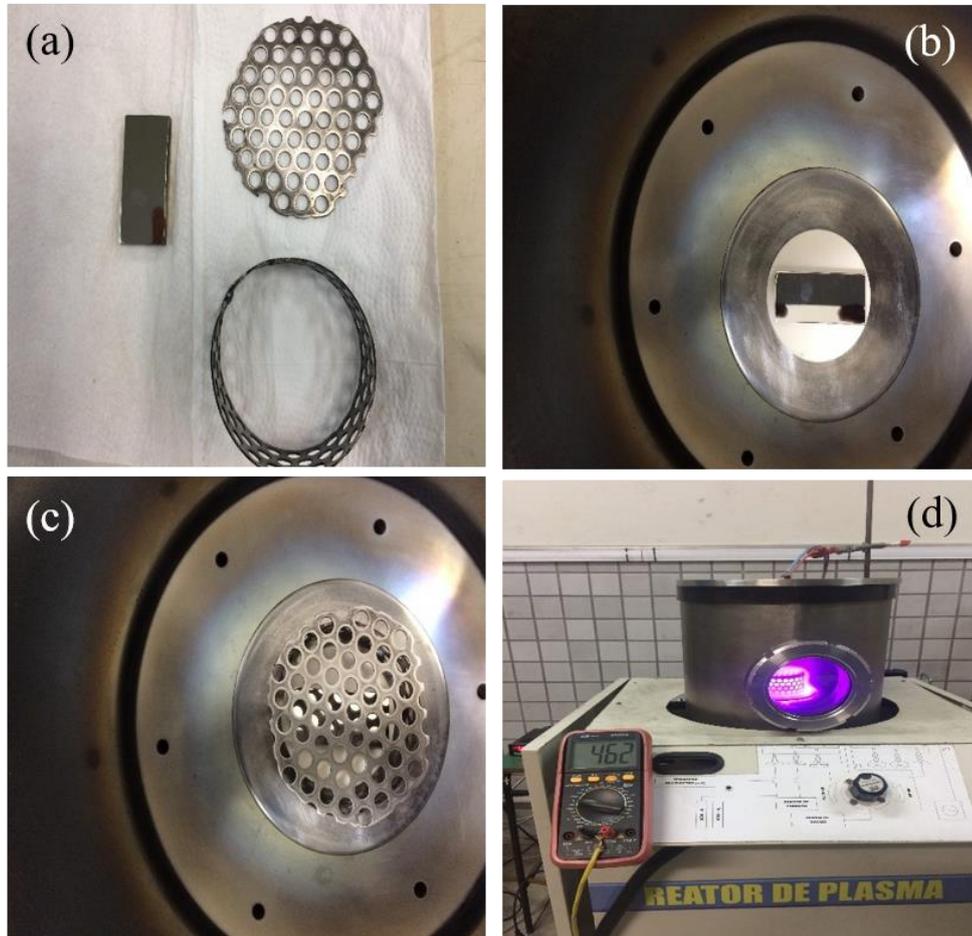
### 3.2 PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

Na nitretação a plasma convencional e em gaiola catódica utilizou-se o mesmo equipamento. A fonte de tensão é contínua e possui voltagem e corrente máximas de 1500 V e

2 A, respectivamente. A câmara de vácuo é cilíndrica com 30 cm de diâmetro e 40 cm de altura, confeccionada de aço inoxidável. O dispositivo chamado gaiola catódica foi confeccionado de folha de aço inoxidável austenítico AISI 304, com 0,8 mm de espessura. A gaiola possui 112 mm de diâmetro, 25 mm de altura e furos de 8 mm de diâmetro uniformemente distribuídos com distância de 9,2 mm entre centros de furos adjacentes. Na nitretação com gaiola catódica, a amostra é colocada sobre um disco isolante de alumina. O plasma é formado na gaiola catódica (cátodo) e não diretamente na superfície das amostras (nitretação convencional), que permanecem em potencial flutuante, posicionadas em uma superfície isolante.

Nos dois tipos de nitretação utilizados, inicialmente ocorre a etapa de pré-tratamento (*pré-sputtering*), consistindo na exposição das amostras e da gaiola catódica à uma atmosfera de composição equilibrada com 50% H<sub>2</sub> + 50% Ar, na pressão de 1 mbar. O pré-tratamento terá a função de fazer a limpeza do conjunto, ativando a superfície para a interação com o plasma e fazendo a remoção de impurezas que ainda estão remanescentes. No tratamento propriamente dito, as proporções de gases utilizadas na nitretação convencional foram de 80% H<sub>2</sub> + 20% N<sub>2</sub> e com a gaiola catódica foram utilizadas 80% N<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub>. Manteve-se os percentuais de gases obtidos por Sousa *et al.* (2012) que conseguiram obter camadas mais espessas com essa proporção. As temperaturas utilizadas nos tratamentos foram de 400 e 450 °C. Todas as amostras foram tratadas durante 5 horas na pressão de 2,5 mbar. A Tabela 4 demonstra os parâmetros de nitretação a plasma.

Figura 17 – Etapas da nitretação a plasma com uso da gaiola catódica: (a) gaiola e amostra após limpeza, (b) amostra colocada sobre alumina, (c) gaiola catódica disposta sobre o conjunto amostra-alumina e (d) reator em funcionamento com uso de gaiola catódica.



Fonte: Autoria própria (2019).

**Tabela 4** - Parâmetros de nitretação.

<b>Material</b>	<b>Tipo de Nitretação a plasma</b>	<b>Tempo de tratamento (h)</b>	<b>Temperaturas (°C)</b>	<b>Percentual de mistura de gases (%)</b>	<b>Pressão de trabalho (mbar)</b>
<b>JS* SAF 2507</b>	Nitretação convencional (NC)			N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 20:80	
	Nitretação com gaiola catódica (NGC)	5	400 e 450	N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 80:20	2,5

JS\* - Junta soldada

Fonte: Autoria própria (2019).

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES

A infraestrutura utilizada para caracterizar os materiais deste trabalho é do LIMAV (Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados) da Universidade Federal do Piauí.

#### 3.3.1 Difração de raio - x

Para certificação da composição das fases presentes na junta soldada do aço superduplex SAF 2507, esta foi submetida à análise por difração de raios X no difratômetro modelo SHIMADZU XRD-6000 (Figura 18), com geometria Theta/Theta e com um detector Pixel 1 D, radiação monocromática  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) de tubo de cobre. Os registros foram coletados nas seguintes condições: voltagem de 40 kV, corrente 30 mA, no intervalo angular 35-85° (2 $\theta$ ) com um passo de 0,02626° (2 $\theta$ ) e um tempo de contagem de 80,15 s. Para a identificação das fases cristalinas utilizou-se o software HighScore Plus versão 3.0 e a base de dados ICSD. As cartas cristalográficas usadas foram as 108132, 64795 e 020389.

Figura 18 - Difratorômetro modelo SHIMADZU XRD-6000.



Fonte: Aatoria Própria (2018).

### 3.3.2 Microscopia ótica

A microscopia ótica foi utilizada para caracterizar a microestrutura do metal base, as zonas oriundas da soldagem, as medidas de espessura de camada e para calcular as frações volumétricas de ferrita. As imagens foram capturadas na parte superior e no perfil da solda pelo equipamento da marca Bel Photonics modelo MTM-1A. Todas as amostras utilizadas em microscopia ótica foram atacadas por reagente Behara (20 ml de ácido clorídrico, 80 ml de água destilada e 1 g de metabissulfito de potássio) para revelar a microestrutura. A ferrita por ser mais reativa que a austenita ao ataque Behara exibiu-se em mais baixo relevo, facilitando a diferenciação destas fases. As medidas de espessura de camada e cálculos de frações volumétricas de ferrita foram realizadas com o auxílio do software ImageJ. Nas medidas de espessura de camada foram feitas dez medições ao longo da camada nitretada de onde adveio a média aritmética. No cálculo da fração volumétrica de ferrita adotou-se o aumento de 200X, a imagem foi binarizada e utilizou-se dez (10) campos por amostra para obtenção dos percentuais. O microscópio utilizado é exibido na Figura 19.

Figura 19 – Microscópio ótico Bel Photonics modelo MTM-1A.



Fonte: Autoria Própria (2018).

### 3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) foi utilizada para avaliar qualitativamente a microestrutura da junta soldada na parte superior, a fim de avaliar a granulação da mesma. Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta 250 FEG da marca FEI (Figura 20).

Figura 20 – MEV modelo Quanta 250 FEG da marca FEI.



Fonte: Aatoria Própria (2018).

### 3.3.4 Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados com um microdurômetro modelo ISH – TDV 1000 A-B da marca INSIZE – Figura 21. Para a microdureza das fases, utilizou-se uma carga de 10gf por 15 segundos. Para as indentações nas regiões da solda com e sem nitretação, utilizou-se uma carga de 50gf por 15 segundos. O espaçamento entre as medidas foi de 0,2 mm - recomendado pela Norsok standard (2014) item 4.3.4.

Figura 21 - Microdurômetro modelo ISH – TDV 1000 A-B da marca INSIZE.



Fonte: Autoria Própria (2018).

### 3.3.5 Ensaio Eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos realizados para se obter a resistência à corrosão do aço foram a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e a polarização potenciodinâmica. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma célula de três eletrodos, com um eletrodo de grafite como contra-eletrodo, um eletrodo de prata/cloreto de prata em solução de cloreto de potássio saturada ( $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat.}}$ ) como eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho sendo a própria chapa delimitada por um *oring* de  $1 \text{ cm}^2$  de área. O *oring* englobou uma área em que estava contida parte da zona fundida (ZF), a ZTA e parte do metal base (MB). As amostras ficaram em circuito aberto por 01 hora para estabilização do sistema. O eletrólito foi uma solução  $\text{NaCl}$  3,5%. Ambos ensaios foram realizados em um potenciostato de marca Autolab PGSTAT302N do Laboratório de Bioeletroquímica da Universidade Federal do Piauí. Na Figura 22 é demonstrado o potenciostato, célula eletroquímica e gaiola de Faraday utilizados nos ensaios.

Figura 22 – (a) Potenciostato Autolab PGSTAT302N e (b) célula eletroquímica de três eletrodos.



Fonte: Aatoria Própria (2018).

### 3.3.5.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

No ensaio de impedância eletroquímica foi utilizada uma faixa de frequência de  $10^5$  a  $10^{-1}$ Hz e um sinal de perturbação com amplitude de 0,01V.

### 3.3.5.2 Polarização potenciodinâmica

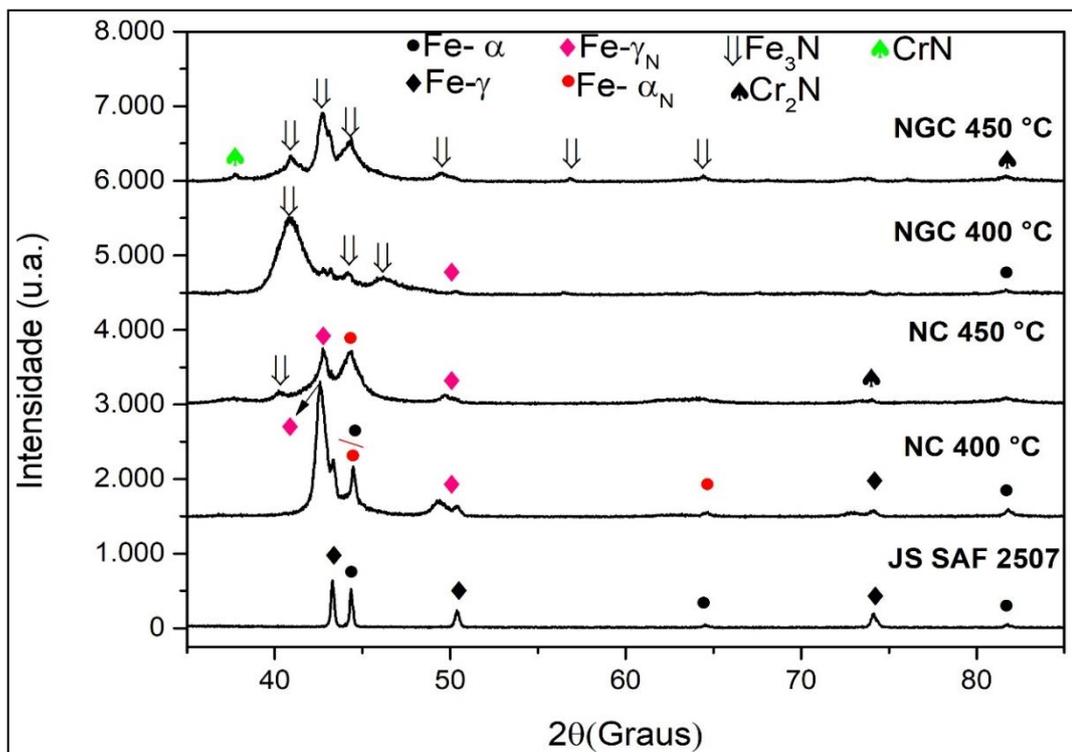
O ensaio de polarização foi realizado com potencial inicial de varredura de 0,15V abaixo do potencial de circuito aberto (*ocp – open circuit potential*) de cada amostra e com potencial final 1,2V; a velocidade de varredura foi de 1mV/s.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O padrão de difração de raios X da junta soldada do aço superduplex (JS SAF 2507), das amostras nitretadas convencionalmente (NC 400 °C e NC 450 °C) e das nitretadas em gaiola catódica (NGC 400 °C e NGC 450 °C) são expostos na Figura 23. Pode-se verificar na junta soldada sem nitretação — JS SAF 2507 — apenas picos de ferrita (Fe - $\alpha$ ) e austenita (Fe - $\gamma$ ), indicando que a microestrutura é composta somente por essas duas fases.

Figura 23 – Padrão de difração de raio-x da junta soldada e das amostras nitretadas.



Fonte: Aatoria Própria (2018).

No difratograma do tratamento a plasma convencional de 400 °C — NC 400 °C — é razoável inferir que a camada nitretada formada na superfície era suficientemente fina e com irregularidades o que permitiu a detecção do substrato além das fases de austenita expandida (Fe - $\gamma_N$ ) e ferrita expandida (Fe - $\alpha_N$ ). Dois novos picos mais amplos e desviados para ângulos de difração um pouco menores apareceram em  $2\theta = 42,66^\circ$  e  $2\theta = 49,52^\circ$ , identificados como

austenita expandida. Isto indica um aumento nos parâmetros de rede devido à supersaturação de nitrogênio na célula cristalina CFC da austenita (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2004; NETO *et al.*, 2016; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013b). Além disso, dois picos ferríticos (Fe- $\alpha$ ) localizados em ângulos  $2\theta$  de  $44,48^\circ$  e  $64,68^\circ$  tornaram-se um pouco mais alargados e assimétricos, indicando uma contribuição da fase de ferrita expandida Fe- $\alpha_N$  (PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013b). A constatação das fases austenita expandida e ferrita expandida em ângulos um pouco menores, a esquerda de onde normalmente difratam as fases  $\gamma$  e  $\alpha$ , tem explicação no fato do nitrogênio se inserir nos interstícios da rede cristalina e expandir a célula unitária, aumentando conseqüentemente os parâmetros de rede.

A amostra tratada de forma convencional em  $450^\circ\text{C}$  — NC  $450^\circ\text{C}$  — apresentou planos difratados de austenita expandida e o surgimento de camada de compostos, formada pela fase Fe<sub>3</sub>N (nitreto de ferro). Nesta temperatura de nitretação, pela saturação do nitrogênio formando a camada de austenita expandida e ferrita expandida, há surgimento da camada de compostos, formada por nitreto de ferro. É interessante notar também a presença de nitreto de cromo (Cr<sub>2</sub>N). Oliveira (2005), em pesquisa realizada com aço superduplex, detectou que com o aumento da temperatura ocorreram condições adequadas à formação dos nitretos de cromo; isto ocorre devido ao favorecimento da difusão do cromo que migra da matriz e se liga ao nitrogênio do tratamento.

As amostras tratadas com gaiola — NGC  $400^\circ\text{C}$  e NGC  $450^\circ\text{C}$  — apresentaram, em maior parte, nitreto de ferro (Fe<sub>3</sub>N) proveniente da camada de compostos depositada no substrato do aço. Pode-se constatar uma maior intensidade dessa fase em ângulos  $2\theta$  igual à  $40,88^\circ$  e  $44,34^\circ$  em NGC  $400^\circ\text{C}$  e  $40,88^\circ$ ,  $42,78^\circ$  e  $44,34^\circ$  em NGC  $450^\circ\text{C}$ . Quando o tratamento é realizado com o uso de gaiola catódica o *sputtering* é maior devido a atuação do plasma em mais cátodos ociosos (orifícios da gaiola). Tem-se como consequência uma maior quantidade de átomos de ferro “arrancados” dos orifícios e uma maior interação destes com os átomos de nitrogênio (SOUSA *et al.*, 2012). Há um plano que difrata na temperatura de  $400^\circ\text{C}$  no tratamento com gaiola, no ângulo de aproximadamente  $2\theta = 82,00^\circ$  sendo caracterizado por Fe- $\alpha$  (ferrita), podendo-se inferir que se tem uma pequena descontinuidade na camada de compostos depositada.

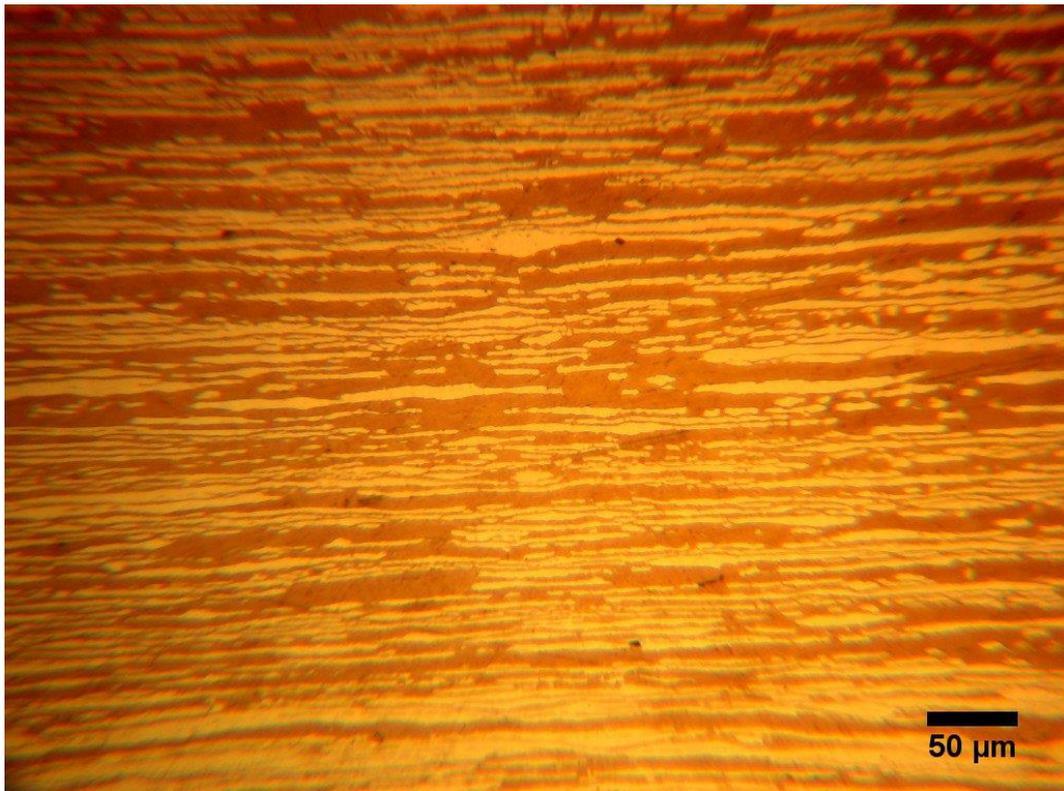
No tratamento com gaiola em  $450^\circ\text{C}$  observa-se uma maior homogeneidade da camada nitretada sem detecção de nenhuma fase do substrato; porém, o aumento de temperatura fez surgir o mesmo precipitado que surgiu no tratamento convencional de  $450^\circ\text{C}$ , o nitreto de cromo. Os ângulos ( $2\theta$ ) em que há incidência de nitreto de cromo são  $38^\circ$  e  $83^\circ$ .

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 4.2.1 Metal base

A análise microestrutural do material como recebido foi realizada com base na imagem mostrada na Figura 24, a qual revela uma microestrutura composta por lamelas de ferrita (fase escura) e lamelas de austenita (fase mais clara). Ambas as fases estão dispostas em grãos alongados na direção de laminação, apresentando características semelhantes aos resultados encontrados por Pessoa (2015) que também desenvolveu pesquisas envolvendo o aço SAF 2507.

Figura 24 - Microscopia ótica da microestrutura da amostra como recebida em seu estado laminado; aumento de 200x.



Fonte: Autoria Própria (2018).

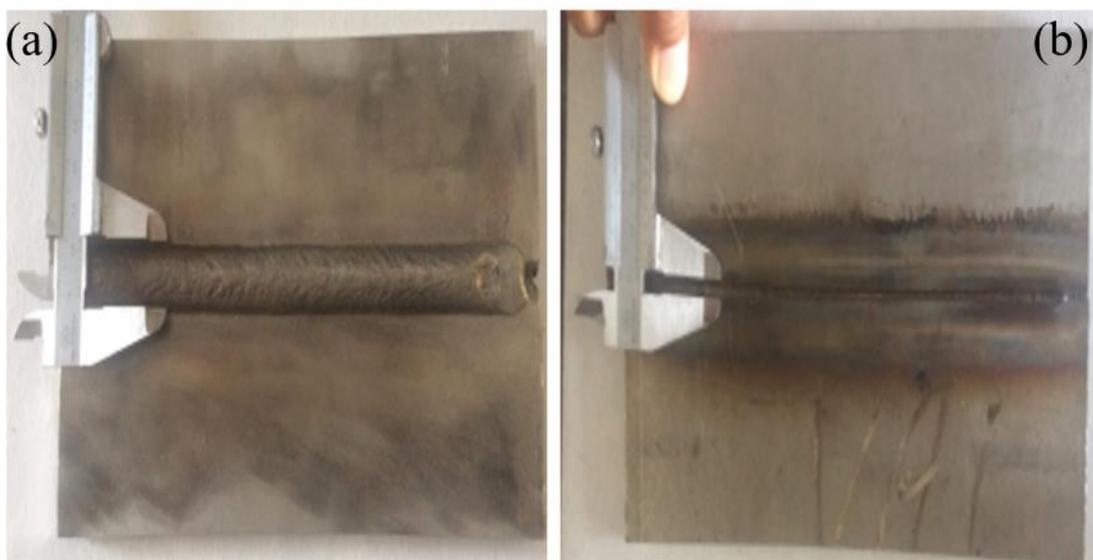
Com o intuito de se obter melhor contraste para que fosse realizada a quantificação das frações volumétricas de cada uma das fases presentes no material, realizou-se ataque químico nas amostras através de imersão das mesmas em reagente Behara. Este

escureceu consideravelmente a fase ferrítica, não causando grandes alterações na austenita, resultando, portanto, em um melhor contraste que permitiu a quantificação das frações volumétricas com maior precisão. A quantificação das frações volumétricas de ferrita e austenita foi realizada através do software *ImageJ*. Foram analisadas dez (10) regiões distintas sob o mesmo aumento de 200 vezes. Obteve-se, então, uma fração ferrítica no metal base com um valor médio de 47,66%. Os valores encontrados estão dentro da faixa esperada, visto que nos aços inoxidáveis superduplex (AISD), a proporção entre as fases deve ser de aproximadamente 50% - 50% para que os mesmos apresentem as propriedades esperadas (GUNN, 1997; PESSOA, 2015).

#### 4.2.2 Junta soldada

Uma série de testes foram realizados antes da soldagem das chapas do estudo para encontrar os parâmetros que (i) propiciassem o preenchimento do chanfro, (ii) boa penetração na raiz, (iii) reforço adequado do cordão de solda e (iv) energias de soldagem dentro de limites estabelecidos. Utilizou-se a norma de soldagem de aços superduplex da Norsok Standard (2014) para se determinar os parâmetros de soldagem. Verificou-se que além do chanfro totalmente preenchido — Figura 25 (a) — e ótima penetração na raiz — Figura 25 (b) — o aspecto visual em ambos os casos foi considerado satisfatório.

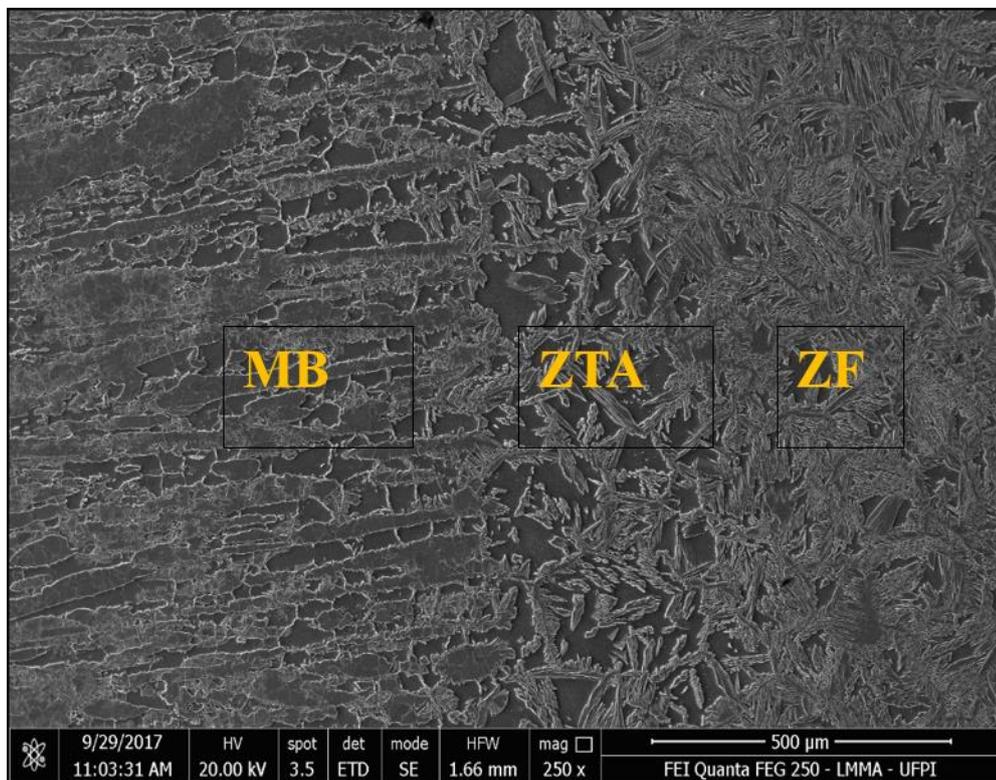
Figura 25 – (a) Aspecto visual do topo e (b) aspecto visual da raiz da solda.



Fonte: Autoria Própria (2018).

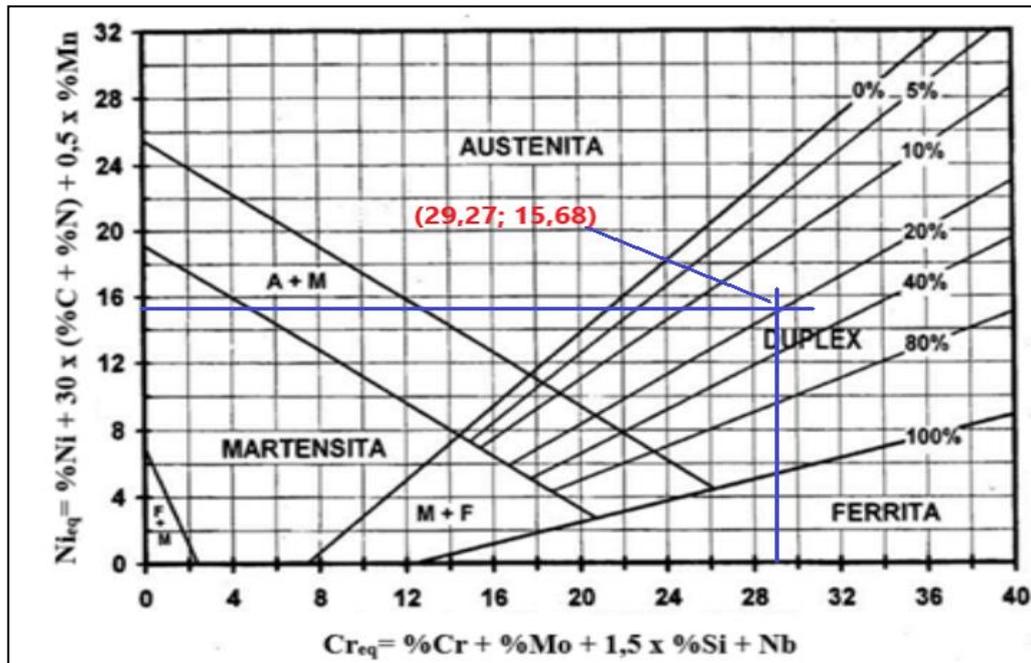
Após o procedimento de soldagem, uma amostra foi retirada da junta para procedimento metalográfico. Com o ataque químico, a zona termicamente afetada (ZTA) pode ser facilmente identificada. Foi observada nos lados da zona de fusão (ZF), adjacente às linhas de fusão, como região de alto teor de ferrita e granulação grosseira (Figura 26). As fases constituintes da ZTA apresentadas estão de acordo com o Diagrama de Schaeffler. O diagrama relaciona a composição química e a microestrutura do aço inoxidável obtido. Assim, as estruturas presentes foram obtidas pela aplicação dos critérios de cromo equivalente e níquel equivalente à temperatura ambiente. O cromo equivalente é o conjunto de elementos que estabilizam a fase de ferrita e o níquel equivalente é o conjunto de elementos que estabilizam a fase austenítica (LIMA, 2011). A partir da composição do material como recebido, foram calculados os correspondentes cromo e níquel equivalentes pelas suas equações ( $Cr_{eq} = \% Cr + \% Mo + 1,5 \times \% Si + Nb$  e  $Ni_{eq} = \% Ni + 30 \times (\% N) + 0,5 \% Mn$ ) e os valores obtidos foram  $Cr_{eq} = 29,27\%$  e  $Ni_{eq} = 15,68\%$ . Com estes resultados verificou-se uma estrutura duplex no diagrama de Schaeffler, Figura 27, corroborando com as fases encontradas no difratograma de raio x da Figura 23.

Figura 26 - Microestrutura da junta soldada do aço SAF 2507; aumento de 250x. ,



Fonte: Autoria Própria (2018).

Figura 27 – Diagrama de Schaeffler com valores de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  calculados.



Fonte: Adaptado de Lippold e Kotecki (2005).

Na soldagem do AISD, a temperatura da zona de fusão pode atingir 1500 ° C. Acima de 1300 ° C a austenita não é estável, resultando na formação de grãos ferríticos (Modenesi, *et al.* 2011). O crescimento dos grãos ferríticos observados na ZTA (Figura 26) ocorre devido à alta temperatura e a alta taxa de resfriamento da região especificada. Altas temperaturas promoveram o crescimento de grãos ferríticos e o resfriamento rápido reduziu transformações de ferrita para austenita. Resultados semelhantes foram observados por Videira (2016) ao usar energias de soldagem na faixa 0,65 kJ/mm em um aço duplex UNS S32205.

É importante ressaltar que tanto o metal base quanto o metal de adição possuem elementos químicos gamagênicos (estabilizadores de austenita) e alfa-gênicos (estabilizadores de ferrita). A consequência é que no resfriamento do metal não há austenização completa, coexistindo as duas fases (PINTO, 2009). A transformação de fase na soldagem de aços superduplex pode ser vista na Figura 9, seção 2.2.2.

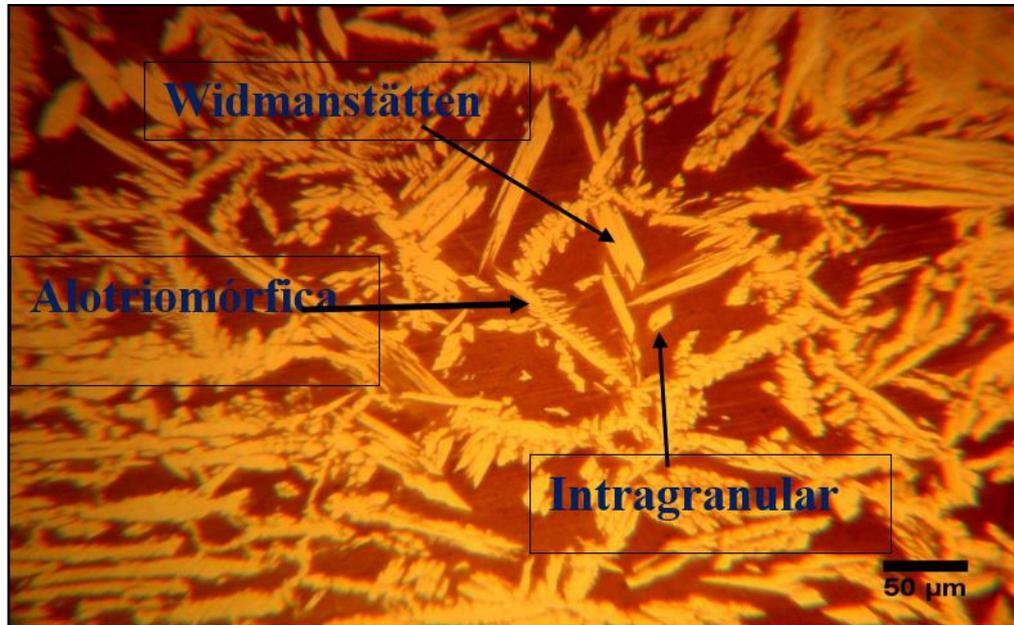
Três diferentes morfologias de austenita foram observadas para a ZTA e para ZF com os parâmetros de soldagem aplicados. As Figuras 28 e 29 exibem as estruturas intragranulares (dentro do grão), alotriomórficas (nos contornos de grãos) e Widmanstätten (saindo do contorno de grão para o seu interior). Tais morfologias também foram observadas

por Fonseca, Pinheiro e Silva (2016).

Ameyama, Weatherly e Aust (1992) mencionaram em seu estudo que a austenita Widmanstätten nucleia separadamente nas superfícies de contorno de grãos da austenita alotriomórfica e cresce dentro do grão de ferrita delta. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de grãos ferríticos maiores e baixas taxas de resfriamento, propiciando o surgimento das três morfologias de austenita. Quando a região limítrofe dos grãos já está saturada com austenita alotriomórfica e a temperatura de resfriamento ainda favorece a transformação austenítica, a austenita de Widmanstätten se expande para o interior do grão. O observado por Ameyama, Weatherly e Aust (1992) também ocorreu neste trabalho, como pode ser comprovado nas Figuras 28 e 29. O benefício na presença desta microestrutura é a promoção de maior resistência à corrosão.

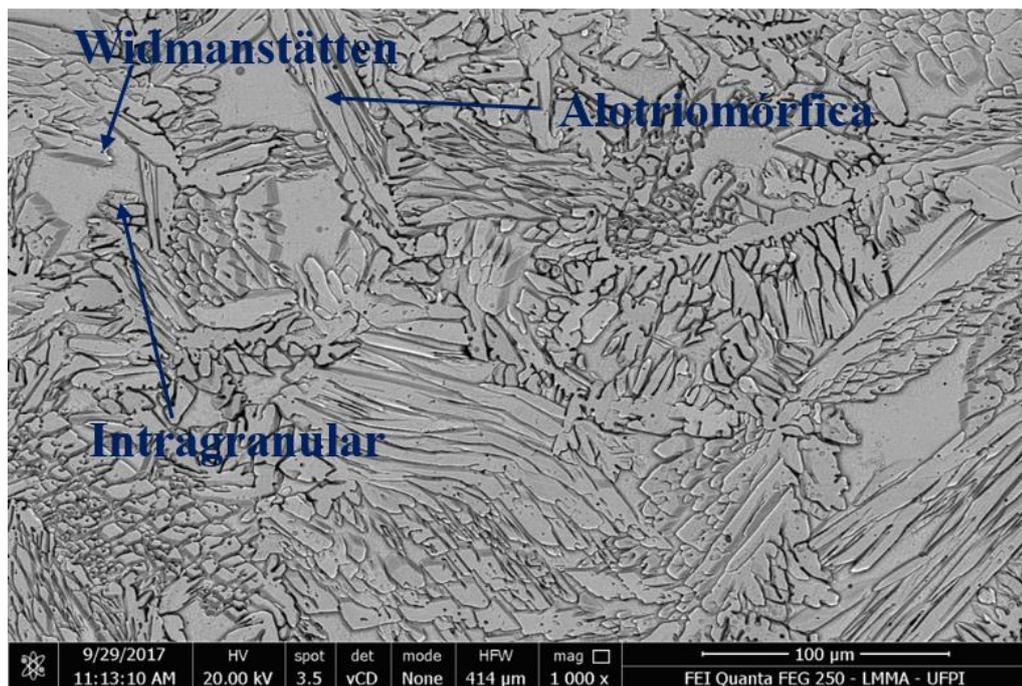
A austenita de Widmanstätten, resultante de uma reação martensítica, pode ser benéfica devido à presença de microestrutura de alta tenacidade e com baixo teor de carbono, além de poder promover um alívio de tensão, dependendo da temperatura de transformação. A fração volumétrica de ferrita na ZTA foi calculada com base em toda a sua extensão. No caso da zona de fusão, foram utilizadas imagens de topo. A fração volumétrica da ferrita foi calculada com a mesma metodologia utilizada para o metal base. Obteve-se 53,79% para a ZTA e 35,88% para a ZF. Estes resultados corroboram com a literatura, Norsok Standard (2014), pois nos processos *MIG/MAG* as frações volumétricas de ferrita tendem a ser maiores na ZTA, enquanto na zona fundida esses valores tendem a ser menores pelo uso do arame de solda ter um maior percentual de níquel. É evidente, portanto, que a energia de soldagem tem efeitos diferentes sobre as mudanças microestruturais sofridas na ZTA quando comparadas àquelas ocorridas na zona de fusão. Esse comportamento pode ser atribuído à alta temperatura e conseqüentemente às menores taxas de resfriamento que ocorrem na ZF, o que resulta em um tempo maior para processos de difusão e mudanças microestruturais.

Figura 28 - (a) Microscopia ótica da microestrutura da ZTA exibindo três morfologias de austenita (Alotriomórfica, Widmanstätten e Intragranular); aumento de 200x.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Figura 29 - (a) MEV da Zona Fundida exibindo três morfologias de austenita (Alotriomórfica, Widmanstätten e Intragranular); aumento de 1000x.

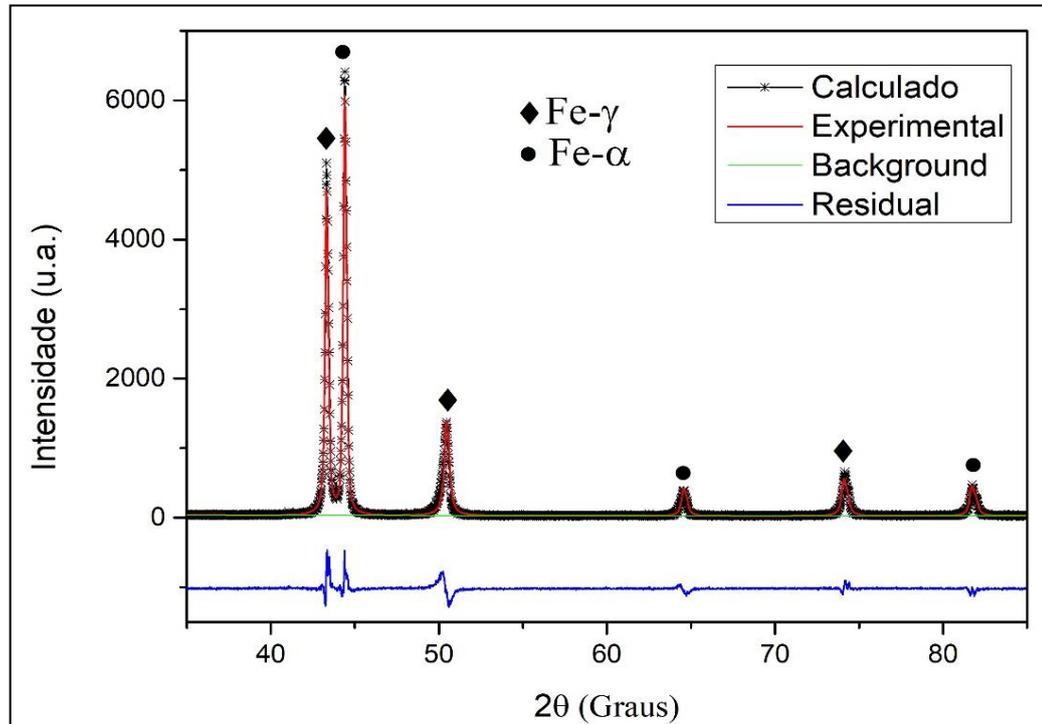


Fonte: Autoria Própria (2018).

Em paralelo a este trabalho, visando um estudo da relação de energias de soldagem com percentuais de fases em aços superduplex, foi extraído este breve resultado — Figura 30 — de quantificação de fases da junta soldada utilizando o Método de Rietveld. A linha vermelha do difratograma representa o resultado experimental, a linha preta o calculado e a linha azul representa a diferença entre o experimental e o calculado.

O difratograma identificou que a amostra soldada possuía uma microestrutura formada pelas fases austenita e ferrita e a quantificação de fases, pelo Método de Rietveld, calculou a presença de 50,15% em peso para a fase austenita e 49,85% em peso para a fase ferrita. As percentagens tiveram valores bem próximos devido o feixe de raios x não incidir somente na zona fundida, mas, também, em parte do metal base. As fichas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) utilizadas para o refinamento das fases austenita e ferrita foram, respectivamente, ICSD108132 e ICSD64795 e tiveram ajustes considerados satisfatórios em relação ao difratograma experimental. O ajuste realizado foi considerado de boa qualidade com um valor de *GOF* (*Goodness of Fitting*) de 3,48; semelhante aos resultados encontrados em trabalhos de juntas soldadas de aços hiperduplex por Rocha *et al.* (2012). O *GOF* é um índice frequentemente utilizado, estando relacionado à qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e o experimental. Espera-se que seu valor seja equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, sendo que na prática valores em torno de 5,0 caracterizam refinamentos otimizados. A linha de base ou background fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação de fases envolvidas (OLIVEIRA, 2017).

Figura 30 - Difratoograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da junta soldada do aço SAF 2507.



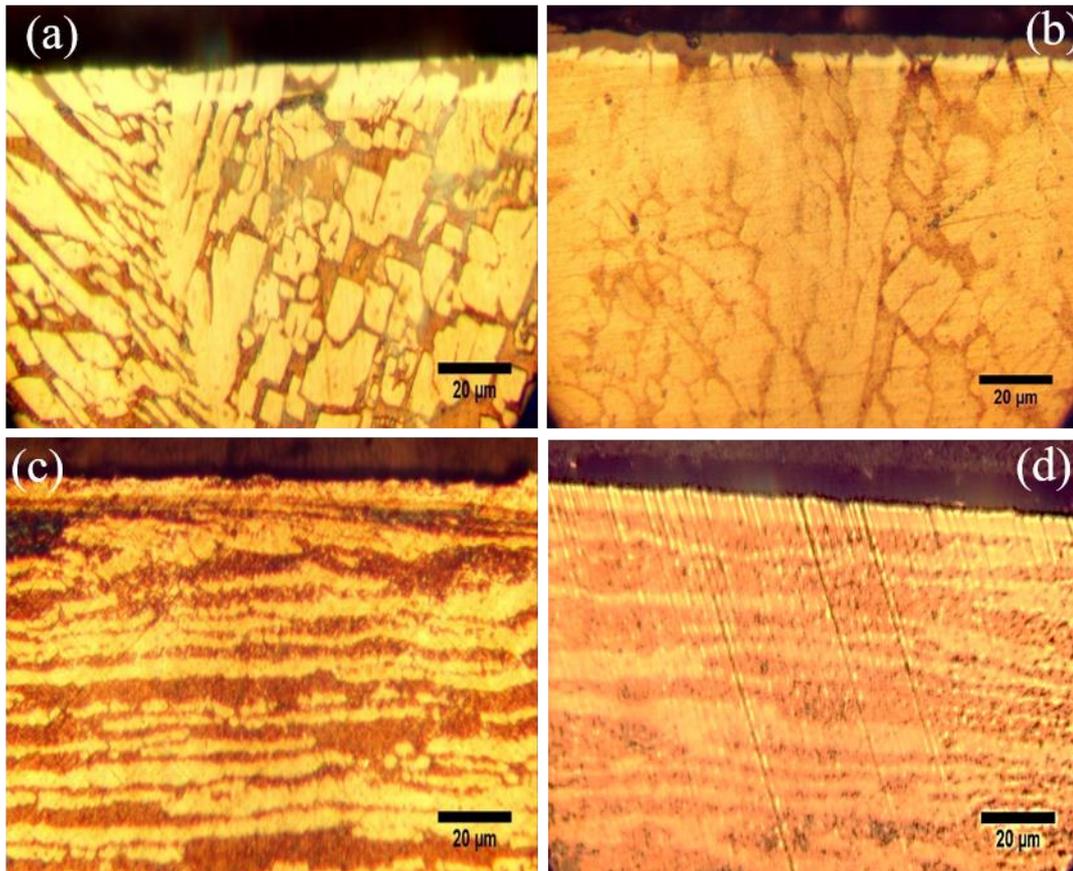
Fonte: Aatoria Própria (2018).

#### 4.2.3 Amostras nitretadas

A camada nitretada após 5 horas de tratamento convencional em atmosfera gasosa contendo 20%  $N_2$  e 80%  $H_2$  — NC 400 °C — é apresentada na Figura 31 (a). Nota-se a presença de uma camada fina, contínua e de tonalidade clara. Observa-se no difratograma de raio X desta amostra (Figura 23) que os planos difratados confirmam os resultados de microscopia óptica, inferindo-se que a camada nitretada produzida na temperatura de 400 °C na forma convencional possui em sua constituição, elevadas contribuições de austenita expandida e ferrita expandida, não se verificando a formação de nitretos de cromo ( $CrN$  e/ou  $Cr_2N$ ). A austenita expandida é proveniente da expansão volumétrica no reticulado CFC (cúbico de face centrada) da austenita devido a sua supersaturação em nitrogênio (N). O N intersticial introduz grandes tensões residuais de compressão associadas a defeitos de falhas de empilhamento, o que promove o endurecimento, podendo aumentar a dureza de 4 GPa para valores próximos de 14 GPa, sem que ocorra uma perda considerável de resistência à corrosão. O mesmo processo difusivo ocorre com a ferrita no seu reticulado CCC (cúbico de

corpo centrado), formando, assim, a ferrita expandida (NETO *et al.*, 2014; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013b).

Figura 31 - Microscopia ótica das camadas nitretadas: (a) NC 400 °C, (b) NC 450 °C, (c) NGC 400 °C e (d) NGC 450 °C. aumento de 800x.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Na Figura 31 (b), que se refere ao tratamento convencional à 450 °C observa-se além do substrato, duas camadas superiores: uma mais escura e outra mais clara. Correlacionando com a difração de raio x da amostra — NC 450 °C — na Figura 23, sugeri-se que a camada mais clara há presença majoritária de austenita expandida e ferrita expandida, e que a camada mais escura, chamada de zona de compostos, tem maior presença de nitreto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) e pequenas quantidades de  $\text{Cr}_2\text{N}$  (nitreto de cromo). Quanto a presença de nitreto de cromo, Reis *et al.* (2008) citaram que geralmente a camada de compostos dos aços inoxidáveis é formada por: nitretos de ferro do tipo  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ ),  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\epsilon$ ) e uma fase metaestável conhecida como austenita supersaturada ou expandida ( $\gamma_{\text{N}}$ ), podendo apresentar

somente uma ou mais destas fases em função dos parâmetros de processamento. Porém, utilizando-se temperaturas a partir de 450 °C, ocorre a precipitação de CrN. Tal precipitação promove um empobrecimento de cromo da matriz, tendo como consequência uma diminuição da resistência à corrosão, prejudicando também a formação da camada passiva característica desses materiais.

As camadas obtidas após 5 horas de tratamento de nitretação com uso de gaiola catódica, em atmosfera gasosa contendo 80% N<sub>2</sub> e 20% H<sub>2</sub>, nas temperaturas de 400 °C e 450 °C, são apresentadas nas Figuras 31 (c) e 31 (d), respectivamente. Nota-se a presença da zona de compostos (camada superior mais escura), cuja espessura aumenta com a temperatura de nitretação. Observa-se também uma maior homogeneidade da camada em relação ao tratamento convencional. Este fato está relacionado pela maior taxa de sputtering no tratamento com gaiola catódica, devido à presença de vários cátodos ocultos na gaiola, como já foi relatado nos difratogramas destas amostras. A Tabela 5 apresenta os resultados de medidas das espessuras médias das camadas nitretadas.

**Tabela 5** - Espessuras médias de camadas nitretadas das amostras (NC - Nitretação convencional; NGC - Nitretação com gaiola catódica).

<b>Tratamento/ Temperatura</b>	<b>Espessura média da camada nitretada (µm) /Desvio padrão</b>
NC 400 °C	7,64 ± 0,80
NC 450 °C	8,31 ± 0,48
NGC 400 °C	7,31 ± 0,44
NGC 450 °C	11,19 ± 0,62

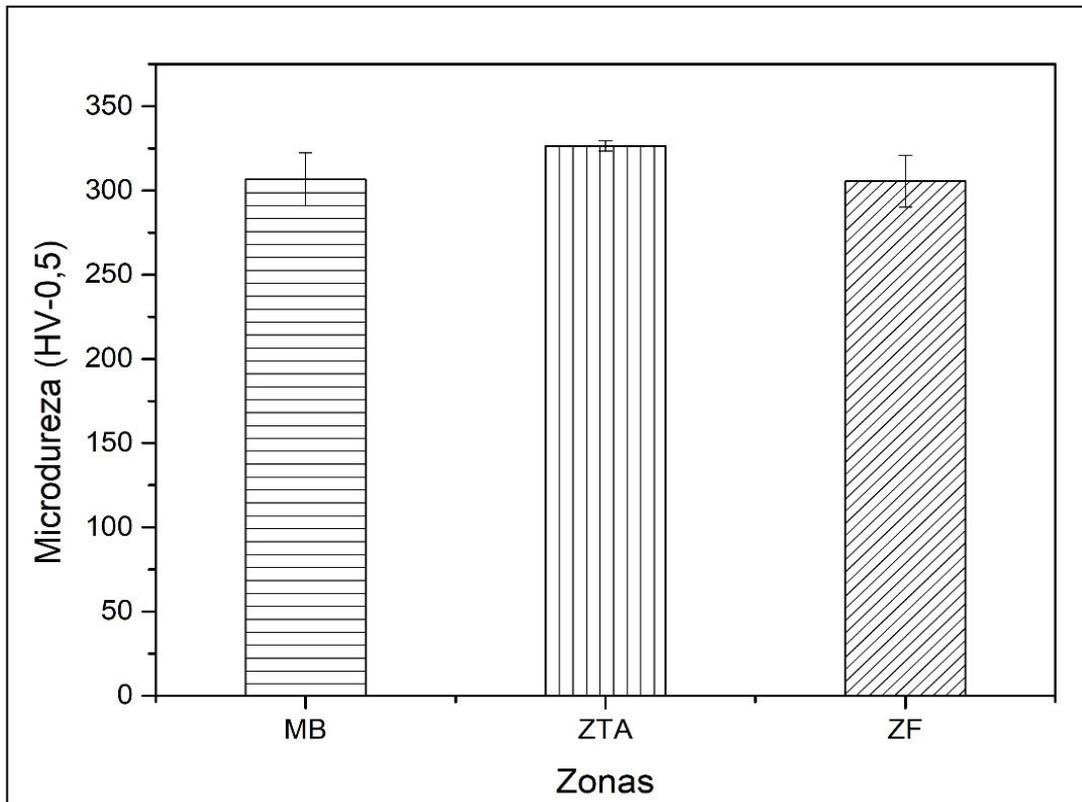
Fonte: Autoria Própria (2018).

#### 4.3 ENSAIO DE MICRODUREZA

Para os ensaios de microdureza realizados no metal base, devido ao refinamento da microestrutura (estrutura de grãos finos), foi aplicada uma carga de 10 gf durante 15 s. Uma carga superior não permitiria que as indentações fossem feitas inteiramente dentro dos pequenos grãos. A média de microdureza para o metal base, após dez indentações nos grãos austeníticos foi de 337 HV e nos grãos ferríticos na mesma metodologia, 374 HV.

Calculando-se a média das duas fases da liga, tem-se como resultado 355,5 HV. Tal valor aproxima-se consideravelmente do valor médio para dez medidas feitas em linha no metal base que foi igual a 310,38 HV.

Figura 32 - Microdureza média das zonas oriundas da solda do aço SAF 2507.



Fonte: Autoria Própria (2018).

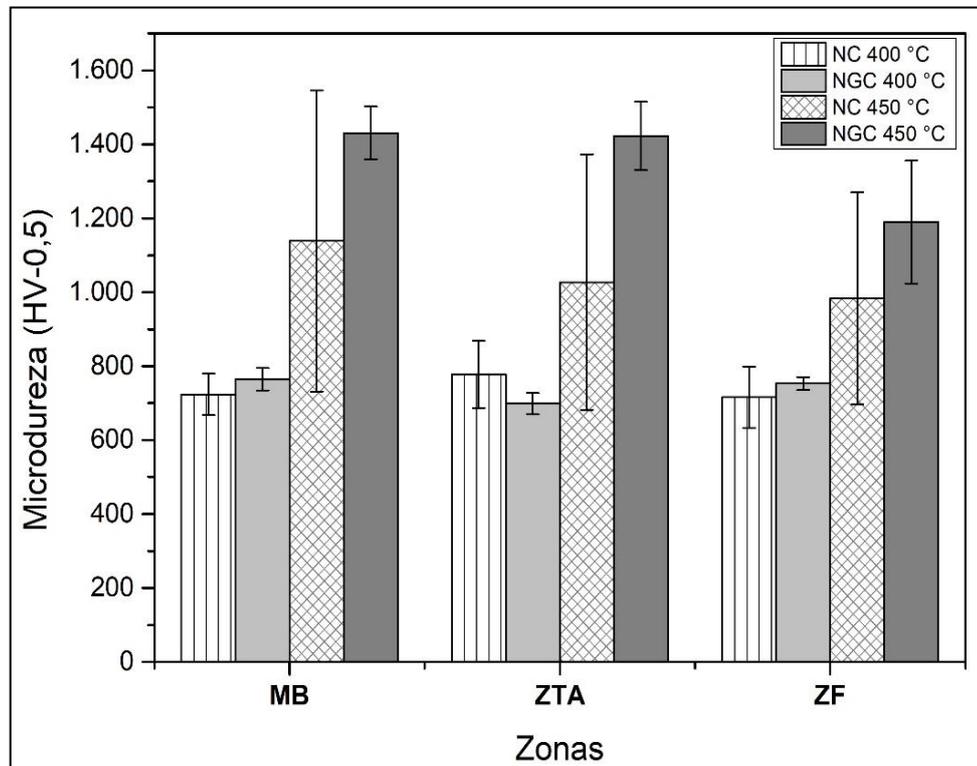
Os resultados dos ensaios para o topo da solda são exibidos na Figura 32. Nesta, visualiza-se as três regiões da solda e a média das medidas em cada uma. Paulraj e Garg (2015) obtiveram resultados onde a dureza da zona fundida se mostrou superior à do metal base. O comportamento foi atribuído à maior quantidade de elementos de liga empregados no metal de adição utilizados na soldagem dos AISD. A fim de favorecer a formação de austenita, o metal de adição aplicado à soldagem dos aços superduplex deve possuir teor de elementos gamagênicos (estabilizadores de austenita) superior àquele encontrado no metal base; tal fato pode ser comprovado comparando-se as concentrações de níquel da liga em estudo e do arame de solda utilizados mostrados na Tabela 2.

O grande percentual de elementos de liga gamagênicos (Ni, C, N e Mn) na composição do arame de solda, além de favorecer à formação de grãos austeníticos,

proporciona também a melhora das propriedades mecânicas. No caso do resultado da Figura 32, os resultados foram semelhantes. A média do metal base foi igual à 307,10 HV, enquanto na ZF foi 306,47 HV. Geralmente, quando se recebe o aço em estudo, em estado solubilizado, ele tende ter valores de microdureza no metal base inferiores aos da zona fundida. Todavia, este material é recebido no estado laminado a quente com um passe de acabamento a frio — isto proporciona o encruamento — que gerou essa proximidade dos valores do MB e da ZF. Em se tratando da maior média de microdurezas na ZTA em relação às outras zonas, as indentações, em sua maior parte, foram realizadas na região da ferrita, pois é onde se encontram os maiores grãos da fase  $\alpha$  e esta possui dureza mais elevada que a fase  $\gamma$  (DABALÀ; CALLIARI; VARIOLA, 2004).

Na Figura 33, em se tratando das amostras nitretadas à 400 °C, observa-se que o tratamento NGC 400 °C proporcionou maiores valores na região da zona fundida e do metal de base e que somente na região da zona termicamente afetada o tratamento convencional — NC 400 °C — proporcionou maior média. Isto pode ser explicado pelos locais onde foram realizadas as indentações nesta zona. Como ela é uma região de maior presença da fase “ $\alpha$ ” e pelo fato dos difratogramas deste tratamento convencional à 400 °C apresentarem incidência de planos difratados de ferrita expandida, sugere-se que a maior parte das indentações foram feitas nesta fase.

Figura 33 – Microdureza média das zonas oriundas da solda submetidas a tratamento a plasma convencional nas temperaturas de 400 °C e 450 °C do aço SAF 2507.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Observa-se que o tratamento com gaiola apresentou maiores médias nas zonas da solda, a não ser pelo fato discutido acima sobre o ocorrido na ZTA. Esta maior média da técnica da gaiola é explicada pelo fato da maior taxa de *sputtering* e consequente maior deposição de  $Fe_3N$ . Há de salientar que com o aumento da temperatura tem-se maior *sputtering* tanto no tratamento convencional como no com gaiola. Também foi constatado na técnica (NGC) a uniformidade dos valores, ou seja, o desvio padrão apresentado foi menor. É notável os maiores valores de desvio padrão das amostras tratadas em plasma convencional. No plasma convencional, há formação de anéis ao longo da amostra, tendo como consequência valores de microdureza bem distintos, como explanado por Sousa *et al.* (2008). Este observou que há um decréscimo da dureza em uma pequena área entre a borda e o centro. Isso ocorre porque os átomos ejetados por *sputtering* da região da borda formam uma nuvem sobre a área adjacente, dificultando a interação do plasma nessa região. Para a amostra blindada com a gaiola catódica não foram observadas grandes variações de durezas, indicando a eficiência da técnica na eliminação dos efeitos de borda. Este é detectado visualmente por

coloração não uniforme na superfície nitretada e são caracterizados por falhas na camada, sendo confirmado através das quedas nos valores de microdureza (ALVES; SILVA; MARTINELLI, 2001).

Nos tratamentos realizados em 450 °C — Figura 33 — obteve-se um acréscimo considerável nos valores de microdureza, sejam eles na forma convencional ou com uso da gaiola catódica. Isto é explicado pela maior difusão do nitrogênio no interstício do reticulado cristalino do aço, seguida de saturação da zona de difusão e surgimento da camada de compostos ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) mais espessas e, também, precipitação de nitreto de cromo ( $\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{N}$ ), conforme pode ser constatado nos difratogramas. Sendo assim, as indentações tiveram maior probabilidade de serem realizadas nestas fases de valores de dureza elevado.

#### 4.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

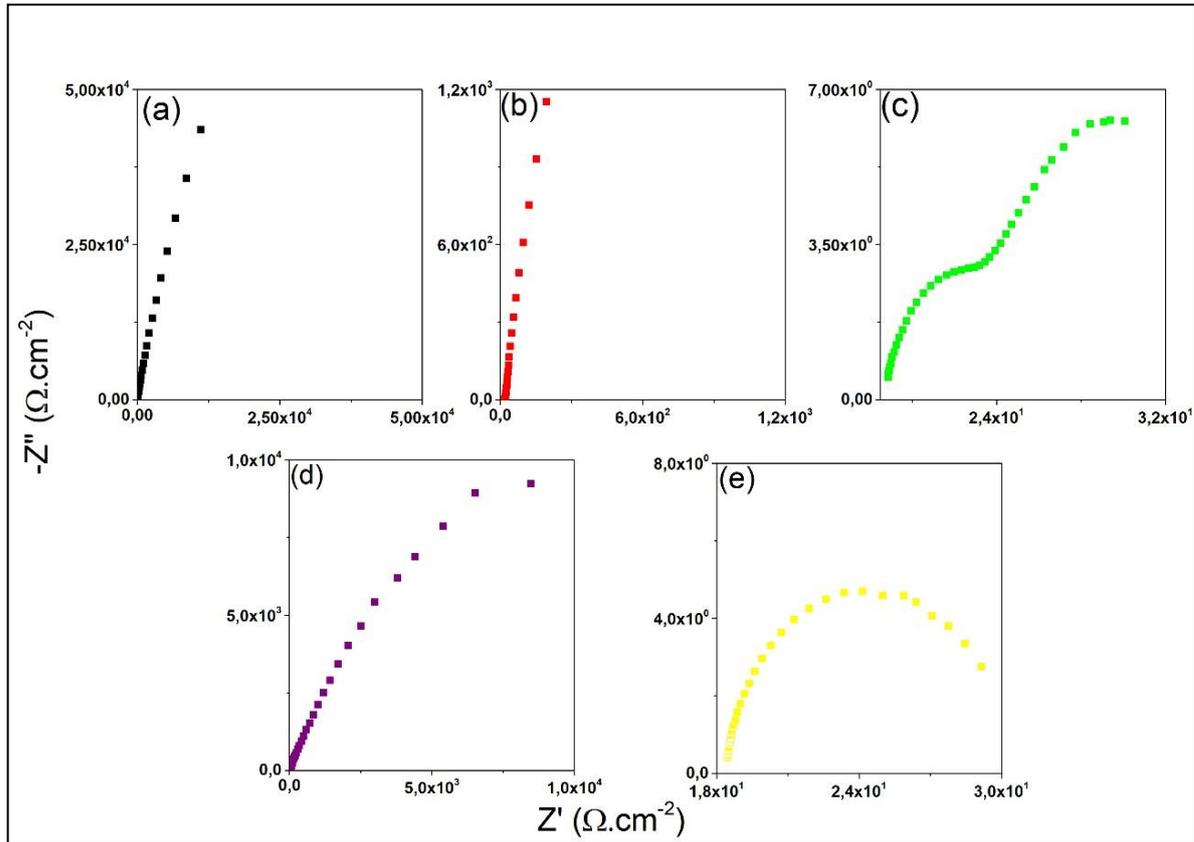
##### 4.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras nitretadas e sem nitretação são apresentados na Figura 34 na forma de gráficos de *Nyquist*. O gráfico apresenta como abscissa a componente real da impedância ( $Z'$ ) e como ordenada a componente imaginária ( $-Z''$ ).

O uso da técnica de impedância é justificado pelo diferencial que ela apresenta em relação a outras técnicas eletroquímicas. O ensaio é essencialmente de estado-estacionário, capaz de captar fenômenos de relaxação (mudança provocada pela retirada de uma perturbação) cujos tempos variam muitas ordens de grandeza. A EIE usa sinais periódicos de pequena amplitude para perturbar o eletrodo de trabalho e obter a resposta eletroquímica, que pode ser analisada para fornecer informações sobre os mecanismos e cinética de reações de corrosão (AOKI; MELO, 2009).

Para análise de corrosão das amostras, uma forma rápida de avaliação é comparar os diâmetros dos semicírculos nos gráficos de *Nyquist*. Quanto maior o diâmetro do semicírculo, mais resistente à corrosão é o filme. A característica capacitiva é referenciada no eixo  $-Z''$  e a parte resistiva no eixo  $Z'$ , de modo que amostras com valores mais elevados no eixo da ordenada possuem maior desenvoltura capacitiva, ou seja, tendência a não permitir a transferência de elétrons e assim, maior resistência a corrosão (BRYTAN; NIAGAJ; REIMAN, 2016).

Figura 34 – (a) Diagrama de Nyquist da junta soldada do aço SAF 2507; (b) diagrama de Nyquist da amostra nitretada a plasma convencional em 400 °C; (c) diagrama de Nyquist da amostra nitretada a plasma convencional em 450 °C; (d) diagrama de Nyquist da amostra nitretada em gaiola catódica a 400 °C, (e) diagrama de Nyquist da amostra nitretada em gaiola catódica a 450 °C.

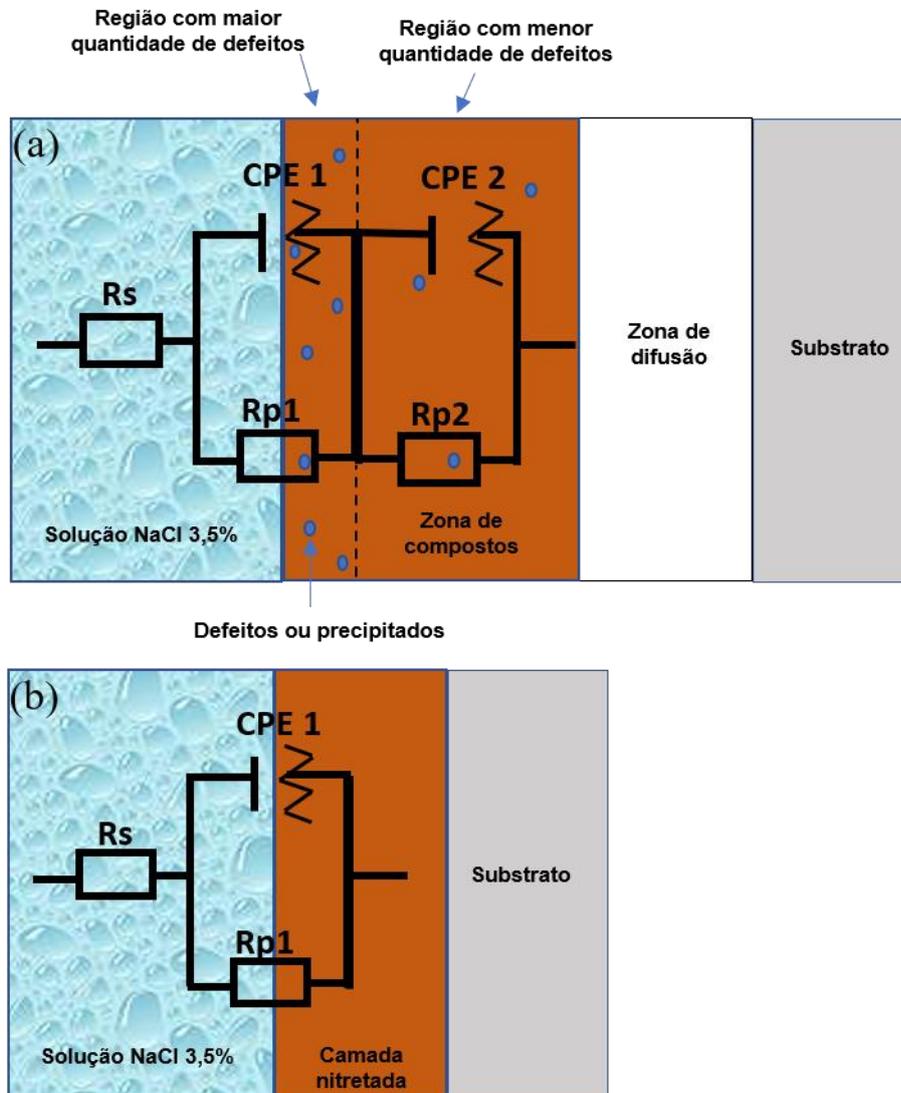


Fonte: Autoria Própria (2018).

Por meio da utilização do software Nova 2.1, montou-se dois circuitos equivalentes que melhor descrevessem as características físicas das amostras estudadas. Um circuito que melhor se ajuste aos dados experimentais possibilita a obtenção de valores quantitativos de resistência e capacitância. Dois circuitos equivalentes foram utilizados: o da Figura 35 (a) foi utilizado para a amostra tratada em plasma convencional à 450 °C e a Figura 35 (b) para as outras amostras, pois apresentaram comportamentos semelhantes. O circuito utilizado determina os valores de resistência da solução ( $R_s$ ), resistência a transferência de carga ou resistência à polarização ( $R_p$ ) e a capacitância da dupla camada elétrica através do elemento CPE (*constant phase element*). Sistemas eletroquímicos tais como metais em processo de corrosão ou metais revestidos frequentemente se comportam e podem ser

comparados a circuitos elétricos simples. A solução NaCl 3,5% tem uma reação instantânea a qualquer potencial aplicado e se tem como resposta uma onda senoidal de corrente que será a resistência da solução. Semelhantemente ocorre essa perturbação na camada nitretada ou no metal sem tratamento, onde se tem como resposta as reações de corrosão. Estas, por terem uma velocidade de reação lenta, são observadas em baixas frequências. Seus valores são melhores observados na resistência à transferência de carga e na capacitância da dupla camada elétrica. A capacitância da dupla camada elétrica é formada quando um metal é imerso em um eletrólito (o metal é uma das placas do capacitor) e o eletrólito é a outra placa; o dielétrico é a fina camada de água de espessura em torno de duas moléculas que separa as placas (AOKI; MELO, 2009).

Figura 35 – (a) Circuito equivalente para modelar a interface da amostra nitretada por plasma convencional na temperatura de 450 °C e (b) circuito equivalente para modelar a interface da junta soldada do aço SAF 2507 e das outras amostras nitretadas.



Fonte: Autoria Própria (2018).

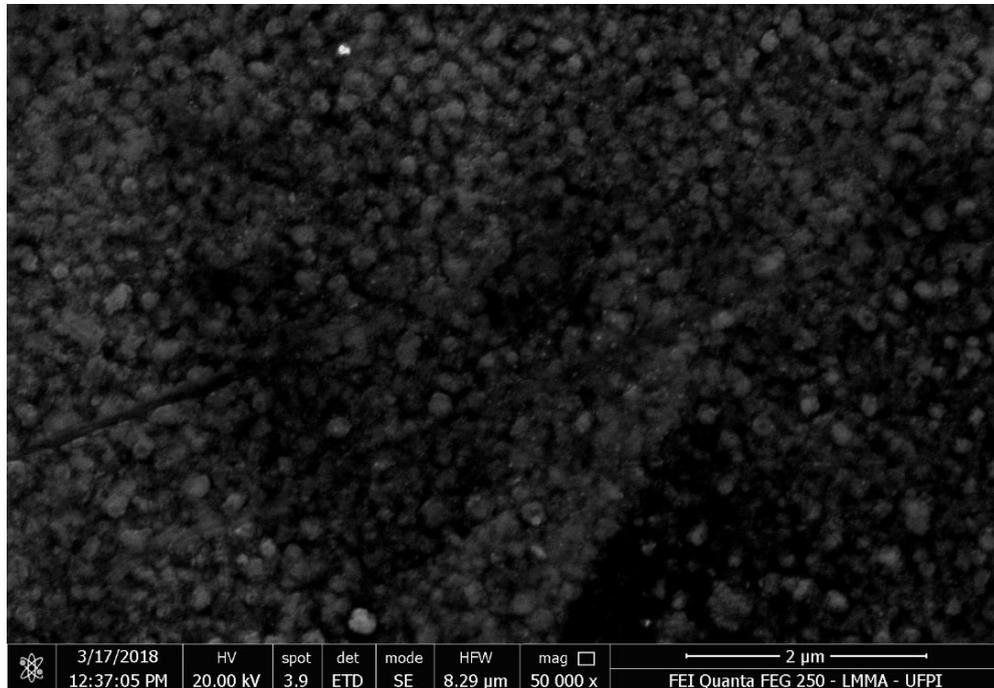
A presença de semicírculos deslocados nos gráficos experimentais são oriundos de rugosidades microscópicas causadas por riscos ou porosidades na superfície, composição ou espessura variável do filme superficial e transferência de massa oriunda da corrosão. Estas características da camada impossibilitam um comportamento ideal do capacitor, conduzindo à introdução do elemento de fase constante (CPE) nos circuitos equivalentes. Sagués, Kranc e Moreno (1995) introduziram esse elemento em sistemas que exibem processos de polarização simples. Eles concluíram que alguma melhoria é obtida se o CPE é usado em vez de um

capacitor ideal. Normalmente, usa-se o valor do  $CPE_n$  e seus valores variam entre 0 e 1. O valor do  $CPE_n$  igual a 1 (um) indica um dielétrico perfeito. Na Figura 34 (a), verifica-se que a amostra JS SAF 2507, que não foi submetida ao processo de nitretação, conciliou boa característica capacitiva ( $CPE_n = 0,8861$ ) e ótima resistência à transferência de carga ( $6,50 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) e por conseguinte, menor tendência ao processo corrosivo. Há de ressaltar que os gráficos de *Nyquist* foram plotados separadamente, pois apresentou-se grandes diferenças nas componentes ortogonais destes. É importante notar, também, os valores do eixo da impedância capacitiva ( $-Z''$ ) e da impedância resistiva ( $Z'$ ), para não se fazer comparativos equivocados.

Das amostras tratadas, a que obteve melhor comportamento frente à corrosão foi a nitretada na forma convencional em  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  — NC  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  — Figura 34 (b). Esta apresentou resistência à transferência de carga ( $R_p$ ) igual a  $3,90 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ . Esta resposta se deve ao fato da amostra possuir na sua superfície nitretada as fases austenita, ferrita, austenita expandida e ferrita expandida; estas fases possuem maior resistência ao ataque de íons cloretos que as camadas de nitreto de ferro (NETO *et al.*, 2016). A verificação destas fases pode ser constatada no difratograma da amostra tratada a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  em plasma convencional (Figura 23). É interessante salientar que as amostras tratadas nas maiores temperaturas, Figuras 34 (c) e 34 (e), apresentaram camadas nitretadas mais espessas, todavia, menores valores de resistência à transferência de carga. Isto pode ser explicado pelo fato de apresentarem, em sua maior parte, nitretos de ferro na composição da camada e, também, precipitação do  $\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{N}$  (nitreto de cromo). Nitreto de cromo é uma fase que empobrece a matriz do aço em relação a corrosão; o cromo, a partir de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  migra do substrato e se liga com o nitrogênio da atmosfera nitretante. Esta fase pode ser observada pela técnica de difração de raio x nos tratamentos realizados na temperatura de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (NETO *et al.*, 2016; OLIVEIRA, 2005).

Outro fator relevante a ser considerado que influencia a resistência à corrosão de amostras nitretadas é a morfologia da camada. A estrutura do nitreto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) depositado no substrato do aço por nitretação a plasma é formada por grãos que se dispõem uns sobre os outros, formando porosidades. Observa-se na microestrutura da junta soldada nitretada com uso de gaiola catódica em  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 36, este tipo de morfologia. Estas estruturas foram verificadas na literatura em trabalhos de Zhao *et al.* (2006) e Li, Bell e Dong (2002).

Figura 36 – MEV da amostra nitretada com uso de gaiola catódica em 450 °C; aumento 50.000x.



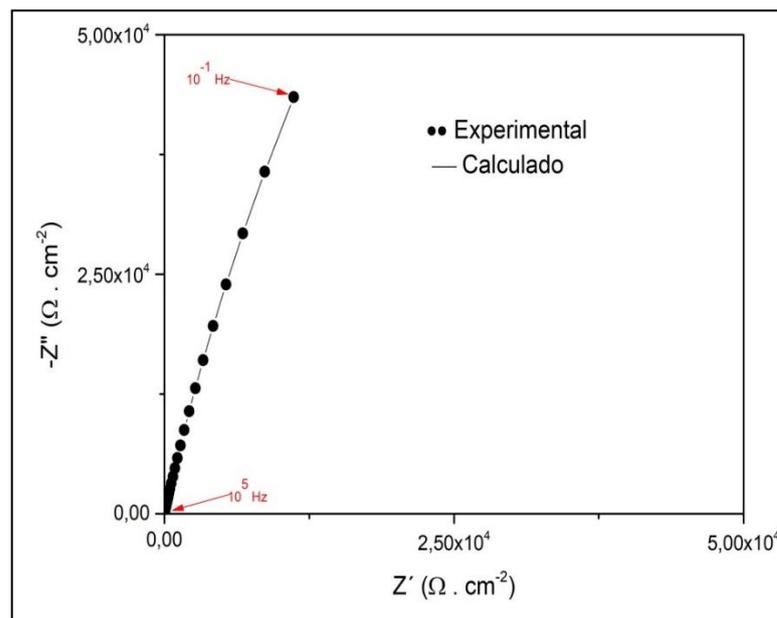
Fonte: Autoria Própria (2018).

Normalmente, já ocorrem as reações de corrosão eletroquímica na interface metal/eletrólito das amostras nitretadas pela grande presença do Ferro (Fe): o processo anódico é caracterizado pela dissolução do metal com produção de elétrons que ficam no próprio metal e de íons metálicos para a solução ( $\text{Fe} - 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) e o processo catódico, caracterizado pelo consumo de elétrons ( $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ). Além desse processo natural há o agravamento da degradação pela penetração de íons agressivos  $\text{Cl}^-$  nas porosidades da camada. A amostra tratada em plasma convencional à 450 °C — NC 450 °C) — Figura 34 (c), apresentou um comportamento diferente dos outros tratamentos; ela formou dois semicírculos: um de menor diâmetro e outro de maior. Pode-se depreender com isto que o comportamento é oriundo da irregularidade do filme, propiciando que os íons agressivos de  $\text{Cl}^-$  (íon cloreto), provenientes do eletrólito usado — NaCl 3,5% — penetrassem na zona de compostos, que tem presença das fases de nitretos de ferro e de cromo, com mais facilidade, e, posteriormente, atacassem uma região mais uniforme, com menos defeitos. A região da zona de compostos com maiores quantidades de defeitos e precipitados, por oferecer menor resistência a corrosão, apresentou semicírculo menor ( $R_p = 9,00 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) e a região com menores irregularidades, maior resistência a corrosão nas frequências utilizadas, formando o

semi-círculo maior ( $R_p = 1,83 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

Os dados obtidos do ajuste do circuito equivalente às curvas de *Nyquist* estão descritos na Tabela 6. Um exemplo deste tipo de ajuste é demonstrado na Figura 37, onde se pode verificar os dados experimentais e o calculado para obtenção dos dados. Verifica-se também o início do ensaio em altas frequências ( $10^5$  Hz) e o final, em baixas ( $10^{-1}$  Hz).

Figura 37 – Ajuste do circuito equivalente à curva de *Nyquist* da amostra da junta soldada do aço SAF 2507 sem tratamento.



Fonte: Aatoria Própria (2018).

**Tabela 6** - Dados obtidos do ajuste dos circuitos equivalentes às curvas de Nyquist da amostra soldada sem nitretação e das nitretadas ( $R_s$  – Resistência da solução,  $R_p$  – Resistência à transferência de carga e  $CPE_n$  – Elemento de fase constante).

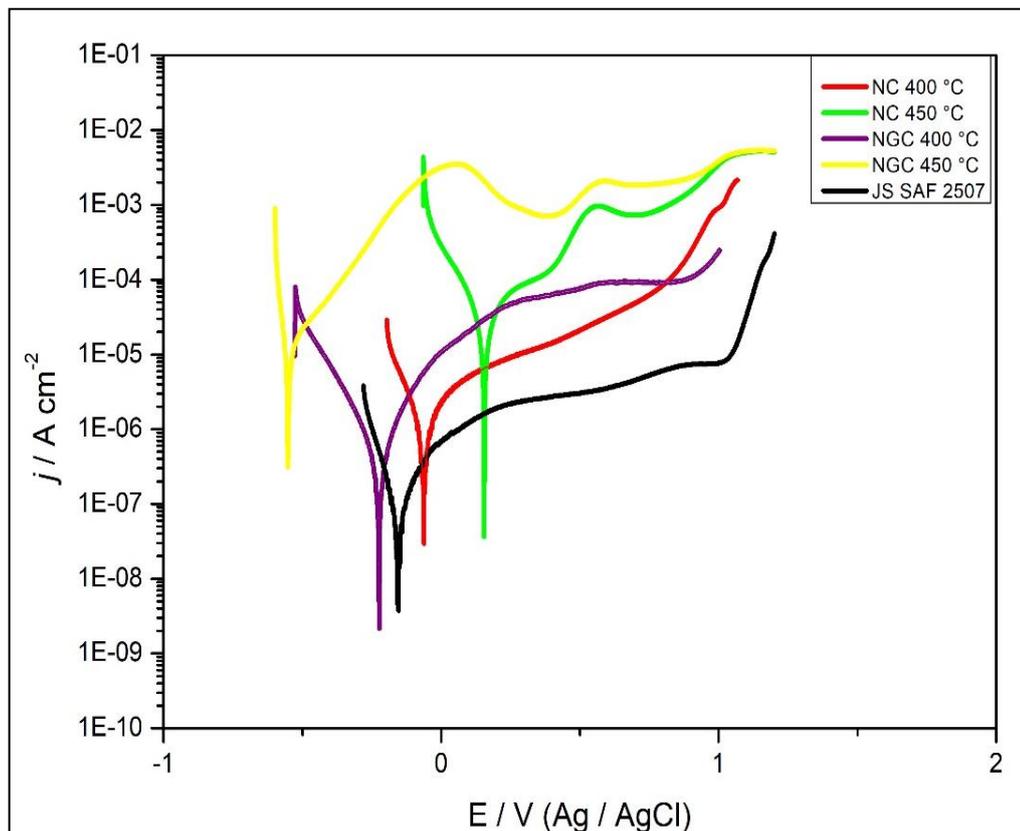
Amostras	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{p1}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{p2}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_n$ 1	$CPE_n$ 2
JS SAF 2507	18	$6,50 \times 10^5$	-	0,8861	-
NC 400 °C	18	$3,90 \times 10^4$	-	0,9240	-
NC 450 °C	18	$9,00 \times 10^0$	$1,83 \times 10^1$	0,6192	0,9508
NGC 400 °C	18	$3,23 \times 10^4$	-	0,7693	-
NGC 450 °C	18	$1,35 \times 10^1$	-	0,7496	-

Fonte: Aatoria Própria (2018).

#### 4.4.2 Polarização potenciodinâmica

A Figura 38 exibe as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em solução de NaCl 3,5% para uma junta soldada de aço inoxidável superduplex SAF 2507 sem nitretação (JS SAF 2507), para amostras nitretadas a plasma convencional (NC 400 °C e NC 450 °C) e para amostras nitretadas com uso de gaiola catódica (NGC 400 °C e NGC 450 °C).

Figura 38 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica da junta soldada do aço inoxidável superduplex SAF 2507 e das amostras nitretadas a plasma convencional (NC) e com uso da técnica da gaiola catódica (NGC).



Fonte: Autoria Própria (2018).

O resultado da aplicação do Método de Extrapolação de Tafel nas curvas experimentais está apresentado na Tabela 7 e possibilita uma melhor compreensão destas curvas.

**Tabela 7** - Valores de Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corrosão}}$ ), Densidade de Corrente de corrosão ( $j_{\text{corrosão}}$ ), Densidade de Corrente de Passivação ( $j_{\text{passivação}}$ ), Potencial de Pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e Taxa de corrosão extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica.

Amostra	$E_{\text{corrosão}}$ (V)	$j_{\text{corrosão}}$ (A cm <sup>-2</sup> )	$j_{\text{passivação}}$ (A cm <sup>-2</sup> )	$E_{\text{pite}}$ (V)	Taxa de corrosão (mm/ano)
JS SAF 2507	-0,16	4,61 x 10 <sup>-9</sup>	2,76 x 10 <sup>-6</sup>	1,03	0,002
NC 400 °C	-0,06	2,60 x 10 <sup>-8</sup>	1,54 x 10 <sup>-5</sup>	0,83	0,019
NC 450 °C	0,15	3,63 x 10 <sup>-8</sup>	-	-	0,383
NGC 400 °C	-0,22	2,17 x 10 <sup>-9</sup>	8,70 x 10 <sup>-5</sup>	-	0,019
NGC 450 °C	-0,55	1,18 x 10 <sup>-6</sup>	-	-	0,135

Fonte: Autoria Própria (2018).

A Tabela 7 revela a evolução dos parâmetros eletroquímicos das amostras nitretadas e da sem nitretação. Nota-se um potencial de corrosão mais nobre para a amostra NC 450 °C ( $E_{\text{corrosão}} = 0,15\text{V}$ ). Todavia, levando em consideração os outros parâmetros (densidade de corrente de corrosão e inclinação da curva na região anódica), a amostra tratada convencionalmente a 450 °C foi a que apresentou a maior taxa de corrosão (0,383mm/ano). Apesar da cinética de corrosão ter sido mais tardia a ocorrer, quando o ensaio chegou na parte anódica, a degradação se apresentou de forma mais destrutiva. A amostra JS SAF 2507 apresentou a menor taxa de corrosão (0,002mm/ano) entre todas as amostras. Isto foi determinado principalmente pela apresentação de valores de densidade de corrente de corrosão entre os menores ( $j_{\text{corrosão}} = 4,61 \times 10^{-9}\text{A/cm}^2$ ).

A taxa de corrosão (mm/ ano) pode ser determinada pela Equação 9.

$$TC = 0,00327 \frac{i_{\text{corrosão}}EW}{\rho} \quad \text{Equação 9}$$

Onde EW = peso equivalente do aço (g),  $\rho$  = densidade do aço (g/cm<sup>3</sup>),  $i_{\text{corrosão}}$  = corrente de corrosão (A) e 0,00327 é o fator de conversão do tempo.

Em se tratando da região de passivação, a inclinação da curva da amostra sem nitretação (JS SAF 2507) em relação ao eixo da densidade de corrente ( $j$ ) é menor que das amostras nitretadas. Ela tende se estabilizar em valores próximos de  $j = 2,76 \times 10^{-6}\text{A/cm}^2$ . O

potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) exibido pela JS SAF 2507 foi o maior — 1,03 V vs. Ag/ AgCl/ KCl<sub>sat</sub> — entre todas as amostras. No caso do uso da solução NaCl 3,5 %, o responsável por penetrar na camada de proteção dos aços inoxidáveis e causar o processo corrosivo localizado é o íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). Nas curvas de polarização potenciodinâmica, o potencial de pite (transpassivação) é observado na região anódica. Ele se apresenta na transição entre o fim da passivação e o início do aumento abrupto da densidade de corrente, indicando que houve ruptura do filme passivo. A presença de cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) agrava significativamente as condições para a formação e crescimento dos pites através de um processo autocatalítico. O mecanismo de crescimento de pites envolve a dissolução do metal e manutenção de alto grau de acidez no interior do pite devido a hidrólise de íons metálicos dissolvidos. A reação de dissolução anódica do Ferro para o interior do pite,  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ , é equilibrada pela reação catódica na superfície adjacente,  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ , o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  no interior do pite favorece a migração dos íons de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) para manter o equilíbrio. O cloreto metálico formado,  $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^-$ , é hidrolisado pela água formando hidróxido metálico e ácido clorídrico como mostra a reação seguinte:  $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH} + \text{H}^+\text{Cl}^-$ . Assim, a formação de ácido clorídrico diminui o valor do pH no interior do pite e a concentração dos íons de cloretos pode atingir valores iguais a 6M (molar) ou mais (ASHLEY; BURSTEIN, 1991; FOLEY, 1970; HEUSLER; CARTLEDGE, 1961; WANG *et al.*, 2015).

O melhor comportamento da junta soldada sem nitretação está relacionado à presença do filme de óxido de cromo que cresce naturalmente nos aços inoxidáveis em contato com a atmosfera. Levando em consideração, também, que a região de solda apresentou fração volumétrica de austenita alto (64,12%), isto também contribuiu para um bom comportamento frente à corrosão. Considera-se, então, que a energia de solda — 1,4 kJ/mm — utilizada dentro dos padrões requeridos em norma, possibilitou elevados percentuais da fase austenita e conseqüente maior resistência à degradação.

Entre as amostras nitretadas, o melhor comportamento diante à corrosão foi o obtido pela NC 400 °C. Ela apresentou taxa de corrosão no valor de 0,019mm/ano e sua densidade de corrente de corrosão na região de passivação tende a se estabilizar em valores próximos de  $j = 1,54 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ . A presença das fases de austenita expandida ( $\gamma_N$ ) e ferrita expandida ( $\alpha_N$ ) detectadas na difração de raios x da Figura 23 desempenharam papel crucial, pois estas fases conferem excelentes propriedades tribológicas sem perdas consideráveis na resistência à corrosão (REIS; MALISKA; BORGES, 2008).

Enquanto as fases  $\gamma_N$  e  $\alpha_N$  foram as fases que prevaleceram no tratamento

convencional à 400 °C, no tratamento com gaiola à 400 °C e 450 °C e no convencional a 450 °C foi a fase Fe<sub>3</sub>N, por motivos já expostos na difração de raio x e na espectroscopia de impedância eletroquímica. Há de salientar que nos tratamentos em 450 °C houve precipitação do nitreto de cromo — CrN e Cr<sub>2</sub>N. Pode-se verificar que os resultados da polarização potenciodinâmica corroboraram inteiramente com os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica no que diz respeito à resistência à corrosão de cada amostra. Um exemplo é a amostra NC 400 °C. Esta apresentou na técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica a resistência à transferência de carga (R<sub>p</sub>) maior em relação às outras amostras nitretadas —  $3,90 \times 10^4 \Omega \text{ Cm}^2$  — e na polarização potenciodinâmica, potencial de pite (E<sub>pite</sub>) mais elevado — 0,83 V vs. Ag/ AgCl/ KCl<sub>sat</sub>. Outro exemplo dessa correlação entre as duas técnicas é a curva de polarização da amostra NC 450 °C. Seu processo corrosivo ocorre em dois estágios: uma pequena região de passivação em torno de  $j = 8,96 \times 10^{-5} \text{ A/ cm}^2$  com posterior ruptura do filme passivante e repassivação a partir de  $j = 9,95 \times 10^{-4} \text{ A/ cm}^2$ .

Considerando todas as premissas expostas, observa-se que o comportamento da junta soldada sem nitretação é o mais resistente contra o ataque de íons cloreto, ou seja, possui maior resistência ao ataque de corrosão localizada por pites.

## 5 CONCLUSÕES

Os parâmetros utilizados na soldagem da junta possibilitaram uma energia de soldagem (H) na faixa de 1,4kJ/ mm. Este valor está dentro do intervalo sugerido — 0,5 - 2,0kJ/ mm — pela norma de soldagem e inspeções de tubulações NORSOK STANDARD (2014). Como consequência da energia de soldagem utilizada, obteve-se frações volumétricas de ferrita na ordem de 53,79% na ZTA e 35,88% na ZF. Estes valores estão em consonância com a norma citada acima, pois o valor mínimo, estabelecido pela norma é de 30 % de austenita, para que não diminua consideravelmente a resistência à corrosão desta liga metálica.

A maior média das microdurezas da junta soldada sem nitretação foram obtidas na ZTA — 327,26 HV. As médias da ZF e do MB foram, respectivamente, 306,47 HV e 307,10 HV. Isto ocorreu devido as indentações da ZTA terem ocorrido, em maior parte, nos grãos ferríticos. Em se tratando dos resultados da ZF e da ZTA, as medidas daquela foram realizadas em regiões com maiores percentuais de elementos de liga (metal de adição fundido e solidificado) e desta, em regiões encruadas, em consequência do passe de acabamento a frio.

A respeito da resistência à corrosão da junta soldada sem nitretação, esta apresentou os melhores resultados entre todas as amostras. Normalmente, o aço em estudo já possui um bom comportamento diante à corrosão. Com frações volumétricas de austenita em torno de 64,12 % na região da zona fundida, esta resistência aumentou. Os resultados de impedância eletroquímica —  $R_p = 6,50 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$  — e de polarização potenciodinâmica —  $j_{\text{passivação}} = 2,76 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$  e  $E_{\text{pite}} = 1,03 \text{ V}$  — corroboraram com esta conclusão. O filme passivo de óxido de cromo oriundo do AISD se mostrou mais resistente ao ataque de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ).

A nitretação a plasma convencional à 400 °C promoveu a formação de uma camada de difusão de elevada dureza formada pelas fases austenita expandida e ferrita expandida. O mecanismo de difusão para originar estas fases foi o predominante devido a taxa de *sputtering* ser baixa. Nas outras amostras nitretadas (NC 450 °C, NGC 400 °C e NGC 450 °C), o mecanismo ocorreu da seguinte forma: na NGC 450 °C houve formação de camada de difusão e camada de compostos. Primeiro formou-se a camada de difusão, mas como a taxa de *sputtering* foi elevada pela temperatura do tratamento — 450 °C — houve a saturação do  $\text{Fe}_3\text{N}$ , formando a camada de compostos; na NGC 400 °C e NGC 450 °C, o mecanismo de *sputtering* atua nos orifícios da gaiola, denominados cátodos ocos. É conhecido que o artifício da gaiola catódica proporciona maior ejeção de átomos, pois o plasma se concentra nos furos.

Isto tem como consequência camadas nitretadas mais uniformes e espessas. Nos resultados das espessuras médias da camadas nitretadas foi demonstrado isso, onde a amostra NGC 450 °C obteve o maior valor —  $11,19 \mu\text{m} \pm 0,62$ .

A dureza superficial da junta soldada com nitretação na temperatura de 400 °C — NC 400 °C e NGC 400 °C — aumentou na ordem de cento e trinta e cinco por cento (135%) em relação a amostra sem tratamento, devido a maior presença das fases  $\gamma_N$  e  $\alpha_N$  oriundas do tratamento convencional e da  $\text{Fe}_3\text{N}$  do tratamento com gaiola catódica. Com o aumento da temperatura do tratamento para 450 °C, os percentuais nos valores médios de dureza aumentaram em 233 % na NC e 330 % na NGC.

Das amostras nitretadas, aquela tratada convencionalmente a 400 °C apresentou melhores resultados de resistência à corrosão tanto nos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica —  $R_p = 3,90 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  — quanto nos de polarização potenciodinâmica —  $j_{\text{passivação}} = 1,54 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$  e  $E_{\text{pite}} = 0,83 \text{ V}$ . Este melhor comportamento frente à corrosão é em consequência da presença das fases austenita expandida e ferrita expandida, detectadas na difração de raios-x. A austenita expandida é resultante da inserção do nitrogênio nos interstícios da rede cristalina CFC da austenita e a ferrita expandida surge a partir do mesmo mecanismo, mas sua estrutura é CCC. Essas fases possuem durezas elevadas e não têm perdas significativas na resistência à corrosão, pois o filme passivo característico dos aços inoxidáveis continua presente. Finalmente, as amostras nitretadas em gaiola catódica exibiram resistência à corrosão menor do que tratadas convencionalmente em decorrência da presença majoritária da fase  $\text{Fe}_3\text{N}$  que possui baixa resistência à corrosão.

## 6 PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E PUBLICAÇÕES

Parte dos resultados desta tese foi apresentada no 1<sup>st</sup> *International Conference on Materials Science of Piauí* com o tema “*Investigation of corrosion resistance of SAF 2507 superduplex stainless steel welded joint*” realizado entre 16 e 17 de Agosto de 2018, em Teresina-PI, tendo como autores o Prof. Me. Ferdinando Marco Rodrigues Borges, o Prof. Dr. Valdemar Silva Leal e o Prof. Dr. Romulo Ribeiro Magalhães, e foi usada na elaboração de três artigos científicos: um aceito para publicação na Revista Matéria (ISSN 1517-7076; Qualis Capes em Materiais = B1) em nove de outubro de 2018, denominado Nitretação a plasma da junta soldada do aço superduplex SAF 2507 dos autores Ferdinando Marco Rodrigues Borges, Valdemar Silva Leal, Franklyn Erikson da Silva Guimarães, Valtair Antônio Ferraresi e Romulo Ribeiro Magalhães de Sousa; outro nomeado “*Microstructural and corrosion resistance evaluation of UNS S32750 plasma-nitrided superduplex steel welded joint*”, submetido à revista Journal of Materials Processing Technology (ISSN 0924-0136; Qualis Capes em Materiais = A1) no dia 18 de novembro de 2018, dos autores Ferdinando Marco Rodrigues Borges, Rafaela Luiz Pereira Santos, Valdemar Silva Leal, José Ribeiro dos Santos Júnior, Anderson Oliveira Lobo e Romulo Ribeiro Magalhães de Sousa; e, finalmente, o artigo “*Investigation of microstructure, surface hardness and corrosion resistance of welded joint on the plasma nitreted superduplex steel UNS S32750*” submetido à revista Surface and Coatings Technology (ISSN 0257- 8972; Qualis Capes em Materiais = A2) em dez de dezembro de 2018, dos autores: Ferdinando Marco Rodrigues Borges, Valdemar Silva Leal, José Ribeiro dos Santos Júnior, Valtair Antônio Ferraresi, José Alzamir Pereira da Costa e Romulo Ribeiro Magalhães de Sousa.

## REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. J.; BAGGIO-SCHEID, V. H. Plasma thermochemical treatments on carbon steels. **Corrosão e Protecção de Materiais**, v. 25, p. 92–96, 2006.
- AGHAJANI, H.; BEHRANGI, S. **Plasma Nitriding of Steels**. Cham: Springer, 2017.
- ALPHONSA, J. *et al.* Plasma nitriding on welded joints of AISI 304 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, p. 306–311, 2013.
- ALVES, C., SILVA, E. F., E MARTINELLI, A. E. Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, p. 1–5. 2001.
- ALVES, V. A., BRETT, C. M. A. E MONTEMOR, M. F. Caracterização por XPS de filmes passivos formados sobre aços de baixa liga em meio de bicarbonato. **Quim. Nova**, v. 28, p. 204–210, 2005.
- ALVES JUNIOR, C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: EDUFRN, 2011.
- AMBROZIN, A. R. P., KURI, S. E., E MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, p. 1910–1916, 2009.
- AMEYAMA, K.; WEATHERLY, G. C.; AUST, K. T. A study of grain boundary nucleated widmanstätten precipitates in a two-phase stainless steel. **Acta metallurgica et materialia**, v. 40, p. 1835–1846, 1992.
- AOKI, I.; MELO, H. G. DE. Fundamentals of the spectroscopic technique of electrochemical impedance (EIE); Technique allows evaluation of the efficiency of anti-corrosion methods [Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE): Técnica permite avaliar a eficiência de métodos anticorrosivos]. **Metalurgia e Materiais**, v. 66, p. 201-206, 2009.
- ASHLEY, G. W., E BURSTEIN, G. T. Initial stages of the anodic oxidation of iron in chloride solutions. **Corrosion**, v. 47, p. 908–916, 1991.
- ASM HANDBOOK: V. 4. **Heat treating**. ASM International, 1991.
- BERMEJO, M. A. V. *et al.* Optimising Quality and Productivity in Welding of Duplex and Superduplex Stainless Steels. In: 6TH Swedish Production Symposium, Gothenburg, **Anais**, 2014.
- BRINKE, T. A. D. *et al.* **Plasma-Assisted Surface Treatment**. Munich: sv corporate media GmbH, 2006.
- BROOKES, H. C.; BAYLES, J. W.; GRAHAM, F. J.. Nucleation and growth of anodic films on stainless steel alloys I. Influence of minor alloying elements and applied potential on passive film growth. **Journal of applied electrochemistry**, v. 20, p. 223–230, 1990.
- BRUZAUD, J. *et al.* The design of superhydrophobic stainless steel surfaces by controlling

nanostructures: A key parameter to reduce the implantation of pathogenic bacteria. **Materials Science and Engineering: C**, v. 73, p. 40–47. 2017.

BRYTAN, Z.; NIAGAJ, J.; REIMAN, L. Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques of welded lean duplex stainless steel UNS S82441. **Applied Surface Science**, v. 388, p. 160–168, 2016.

BUBANI, F. DE C. *et al.* Efeitos da adição de níquel em ligas ferro-cromo. Parte I: Propriedades mecânicas. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, p. 149–154, 2007.

CARNEIRO, C. *et al.* Monocomponent water-borne acrylic coating for reinforced concrete protection. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 28, p. 92–97, 2009.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. On the crystallographic structure of S-phase. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 35–37. 2004.

CLAYTON, C. R.; LU, Y. C. A bipolar model of the passivity of stainless steel: the role of Mo addition. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, p. 2465–2473. 1986.

CORDEIRO, V. DOS S. **Caracterização mecânica, microestrutural e de corrosão de juntas soldadas de aço duplex SAF 2205 através do processo MIG pulsado**. Dissertação (Mestrado em engenharia e ciência dos materiais) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, 2018.

CORRÊA, J. G.; SCHROETER, R. B.; MACHADO, Á. R. Tool life and wear mechanism analysis of carbide tools used in the machining of martensitic and supermartensitic stainless steels. **Tribology International**, v. 105, p. 102–117, 2017.

DABALÀ, M.; CALLIARI, I.; VARIOLA, A. Corrosion behavior of a superduplex stainless steel in chloride aqueous solution. **Journal of materials engineering and performance**, v. 13, p. 237–240, 2004.

DAI, M.; LI, C.; E HU, J.. The enhancement effect and kinetics of rare earth assisted salt bath nitriding. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 350–356. 2016.

DILLENBECK, V. R.; CASTAGNO, L. The effects of various shielding gases and associated mixtures in gma welding of mild-steel. **Welding Journal**, v. 66, p. 45–49, 1987.

ESAB CATÁLOGO (ÓLEO E GÁS). Publicação 1902121. **Catálogo**. Rev. 2. 2011.

ESMAILY, M. *et al.* Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. **Progress in Materials Science**, v. 89, p. 92–193. 2017.

FERREIRA FILHO, D.; BÁLSAMO, P. S. DE S.; FERRARESI, V. A. **Influência do tipo de gás de proteção da soldagem mig/mag na qualidade do cordão de aço inoxidável**. 2013. Disponível em: <http://www.grima.ufsc.br/cobef4/files/021008077.pdf>. Acesso em: 23 maio 2018.

FOLEY, R. T. Role of the chloride ion in iron corrosion. **Corrosion**, v. 26, p. 58–70, 1970.

FONSECA, C. S.; PINHEIRO, I. P.; SILVA, S. N. DA. Influência do aporte térmico sobre a morfologia da austenita e na quantidade das fases em chapas soldadas de aço inoxidável duplex SAF2205. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 21, p. 227–234, 2016

FONTANA, M. G.; GREENE, D. **Corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill Education, 1978.

FRANKEL, G. S. Electrochemical techniques in corrosion: status, limitations, and needs. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 42, p. 517–538, 2008.

GALVELE, J. R. **Pitting corrosion**. In: Treatise on materials science and technology. Elsevier, 1983.

GAO, S. *et al.* Formation of iron oxide and iron sulfide at high temperature and their effects on corrosion. **Corrosion Science**, v. 135, p. 167-176, 2018.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.

GUNN, R. N. **Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications**. England: Woodhead Publishing, 1997.

HEUSLER, K. E.; CARTLEDGE, G. H. The influence of iodide ions and carbon monoxide on the anodic dissolution of active iron. **Journal of the electrochemical society**, v. 108, p. 732–740, 1961.

HUANG, R. *et al.* Surface modification of 2205 duplex stainless steel by low temperature salt bath nitrocarburizing at 430 C. **Applied Surface Science**, v. 271, p. 93–97, 2013.

ISAACS, H. S. Advances in Localized Corrosion: Proceedings of the Second International Conference on Localized Corrosion. **Proceedings...** June 1-5, 1987, Orlando, Florida: National Assn of Corrosion.

KLETTENBERG, L. G. **Ligações soldadas em estruturas metálicas**. 2017.

KUNDALKAR, D.; MAVALANKAR, M.; TEWARI, A. Effect of gas nitriding on the thermal fatigue behavior of martensitic chromium hot-work tool steel. **Materials Science and Engineering: A**, 651, 391–398, 2016.

LI, C. X.; BELL, T.; DONG, H. A Study of Active Screen Plasma Nitriding. **Surface Engineering**, 18, 174–181, 2002.

LIMA, D. B. P. L. **Efeitos da energia de soldagem na microestrutura do aço inoxidável superduplex uns s32750**. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Curitiba, 2011.

LINTON, V. M. *et al.* Failure of a super duplex stainless steel reaction vessel. **Engineering Failure Analysis**, v. 11, p. 243–256, 2004.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**.

USA: Wiley Interscience, 2005.

LOMBARDO, S. **Caracterização mecânica e microestrutural de juntas soldadas a laser em aços maraging com posterior tratamento térmico e termoquímico de superfície a plasma**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

LOPES, B. L. S. **Estado mecânico-corrosivo de juntas soldadas pelo processo MIG-MAG do aço inoxidável superduplex SAF 2507**. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, São Luís, 2016.

LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M. Influence of  $\sigma$ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1615–1631, 1999.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Efeito de longos tempos de aquecimento a 850 c sobre a resistência à corrosão do aço uns s31803 em meio ácido e meio aquoso contendo cloreto. In: 6º COTEC - Conferência de tecnologia de equipamentos, **Anais...**, 2002.

MAINIER, F. B.; LETA, F. R. O ensino de corrosão e de técnicas anticorrosivas compatíveis com o meio ambiente. In: Congresso brasileiro de ensino de engenharia, **Anais...**, 2001.

MAN, C. *et al.* A comparative study of primary and secondary passive films formed on AM355 stainless steel in 0.1 M NaOH. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 763–773, 2018.

MARTÍN, F. *et al.* A influence of sinter-cooling rate on the mechanical properties of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steels sintered in vacuum. **Materials Science and Engineering: A**, v. 642, p. 360–365, 2015.

MIAO, B. *et al.* A novel duplex plasma treatment combining plasma nitrocarburizing and plasma nitriding. **Vacuum**, v. 133, p. 54–57, 2016.

MIRANDA-HERRERA, C. *et al.* Corrosion degradation of pipeline carbon steels subjected to geothermal plant conditions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 57, p. 167–172, 2010.

MODENESI, P. J. *et al.* Estudo de alguns parâmetros básicos da soldagem GMAW com transferência por curto-circuito. **Soldagem & Inspeção**, v. 16, p. 12–21. 2011.

MODENESI, P. J. **Introdução à Física do Arco Elétrico**. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Belo Horizonte, 2012.

MODENESI, P. J.; NIXON, J. H. Arc instability phenomena in GMA welding. **Welding Journal Including Welding Research Supplement**, v. 73, p. 219–224, 1994.

MORCALI, M. H.; EYUBOGLU, C.; AKTAS, S. Synthesis of nanosized Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from turkish chromite concentrates with sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) as reducing agent. **International Journal of Mineral Processing**, v. 157, p. 7–15, 2016.

MUNDHENK, N. *et al.* Laboratory and In-Situ Corrosion Studies in Geothermal

Environments. **GRC Transactions**, v. 36, p. 1101–1105. 2012.

MUTHUPANDI, V. *et al.* Effect of nickel and nitrogen addition on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals. **Materials Letters**, v. 59, p. 2305–230, 2005.

NICHOLLS, J. M. Corrosion properties of duplex stainless steels: General corrosion, pitting and crevice corrosion. In: Duplex stainless steels, **Anais...**, 1994.

NISHIMOTO, A. *et al.* Simultaneous duplex process of TiN coating and nitriding by active screen plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, p. 558–562. 2013.

NOGARA, J.; ZARROUK, S. J. Corrosion in geothermal environment Part 2: Metals and alloys. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1347-1363. 2017.

NORSOK STANDARD M601-94. **Welding and inspection of piping**. 5. ed. Lysaker, Norway: Standard Norway, 2014.

OKAYASU, M.; TOMIDA, S. Phase transformation system of austenitic stainless steels obtained by permanent compressive strain. **Materials Science and Engineering: A**, v. 684, p. 712–725, 2017

OLIVEIRA, A. E. S. **Síntese, caracterização estrutural e térmica do composto nanoestruturado BI<sub>3</sub>NI**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

OLIVEIRA, A. M. **Nitretação e Carbonitretação por Plasma em aços inoxidáveis e suas influências nas resistências à corrosão e ao desgaste**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

OLIVEIRA, M. F. *et al.* Estudo comparativo da fosfatização inorgânica e orgânica do aço carbono 1008 quanto à resistência a corrosão. **Revista Materia**, v. 18, p. 1395–1409.

OUTOKUMPU SUPERDUPLEX STAINLESS SAF 2507. **Certificado de Qualidade**, 2017.

PAULRAJ, P.; GARG, R. Effect of Intermetallic Phases on Corrosion Behavior and Mechanical Properties of Duplex Stainless Steel and Super-Duplex Stainless Steel. **Advances in Science and Technology Research Journal**, v. 9, p. 87–105, 2015.

PEREIRA NETO, J. O. *et al.* Influence of Plasma Nitriding Process in Wear Strength of the F53 Superduplex Stainless Steel. **Blucher Material Science Proceedings**, v. 1, p. 34–37, 2014.

PEREIRA NETO, J. O. *et al.* Wear and corrosion study of plasma nitriding F53 super duplex stainless steel. **Materials Research**, v. 19, p. 1241–1252, 2016.

PESSOA, A. R. P. **Soldagem em chapas de aços inoxidáveis superduplex uns s32750 utilizando o processo arame tubular**. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

PICON, C. A. *et al.* Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços

inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 63, p. 65–69, 2010.

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

PINTO, P. S. G. **Avaliação da resistência ao impacto de juntas de aço inoxidável superduplex soldadas por gmaw pulsado com diferentes misturas gasosas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia, Especialidade em Engenharia de Inspecção de Equipamentos) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PISTORIUS, P. C.; E BURSTEIN, G. T. Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 341, p. 531–559. 1992.

PIVETA, A. C. G. *et al.* Análise metalográfica do titânio puro submetido à soldagem laser Nd: YAG e TIG. **Revista de Odontologia da UNESP**, p. 1–6, 2013.

POHL, M., STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, p. 65–71, 2007.

RAMIRES, I., E GUASTALDI, A. C. Estudo do biomaterial Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS. **Química Nova**, p. 10–14, 2002.

RANALLI, G. A. *et al.* Efeitos da nitretação por plasma com pós-oxidação e por banho de sal na resistência à corrosão de um aço ferramenta. **Revista Matéria**, v. 14, p. 814–823, 2009.

REIS, D. O. S.; MALISKA, A.M.; BORGES, P.C.I. Nitretação à plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 : influência do tempo de tratamento. **Revista Matéria**, v. 13, p. 304 – 315, 2008.

REIS, R. F.; BORGES, P. C.; E PANDOLFO, V. Nitretação por plasma do aço ISO 5832-1 em alta temperatura: Influência do tempo de tratamento e sua aplicação no processo “SHTPN”. **Revista Matéria**, v. 18, p. 1525 – 1540, 2013.

ROCHA, V. S. *et al.* Análise de uma junta soldada pelo processo tig manual autógeno de aço hiperduplex por difração de raios-X. In: Congresso brasileiro de engenharia e ciências dos materiais - cbecimat. **Anais...**, Joinville, 2012.

SAGUÉS, A. A.; KRANC, S. C.; MORENO, E. I. The time-domain response of a corroding system with constant phase angle interfacial component: applications to steel in concrete. **Corrosion Science**, v. 37, p. 1097–1113, 1995.

SANTOS, D.C.; MAGNABOSCO, R.; MOURA-NETO, C. Influence of sigma phase formation on pitting corrosion of na aged UNS S31803 duplex stainlesssteel. **Corrosion**, v. 69, p. 900-911, 2013.

SCULLY, J. R. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion

rates. **Corrosion**, v. 56, p. 199–218, 2000.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steel**, 2 ed., 1996.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Rev. Esc. Minas**, v. 60, p. 175–181, 2007.

SOLOMON, H. D.; DEVINE JR, T. M. Duplex Stainless Steels--A Tale of Two Phases. In: Duplex stainless steels, **Anais...**, 1982.

SOUSA, R. M. *et al.* Nitretação iônica em gaiola catódica do aço inoxidável martensítico AISI 420. **Revista Matéria**, v. 13, p. 104–109, 2008.

SOUSA, R. R. M. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: Investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SOUSA, R. R. M. *et al.* Nitretação iônica em gaiola catódica do aço ferramenta tipo AISI D2 para trabalho a frio. **Revista Matéria**, v. 14, p. 861–868, 2009.

SOUSA, R. R. M. *et al.* Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the ( $N_2/H_2$ ) on the nitrated layers properties. **Vacuum**, v. 86, p. 2048–2053, 2012.

SOUZA NETO, F. *et al.* Comparação das Propriedades Mecânicas em um Aço 4130 após Soldagem pelo Processo TIG e a Laser. **Laser**, v. 750, p. 60, 2015.

SOUZA, J. P. B. *et al.* Análise da resistência a corrosão por pite em soldas de reparo pelo processo TIG em aço inoxidável superduplex UNS S32750. **Soldagem e Inspeção**, v. 16, p. 2, 2011.

TALBOT, D. E. J.; TALBOT, J. D. R. **Corrosion science and technology**. CRC press, 2018.

TAVARES, S. S. M. *et al.* Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. **Engevista**, v. 8 (2), 2010.

TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 63 (1), 2010.

TUTIKIAN, B. F.; HILGERT, T.; HOWLAND, J. J. Comparativo da aderência do concreto com aço sem proteção e o aço galvanizado a quente. **Riem-ibracon Structures and Materials Journal**, v.7 (2), 2014.

VAZ, E. L. S.; ACCIARI, H. A.; CODARO, E. N. Um método para avaliar a taxa de corrosão. **Química Nova**, p. 1288–1290, 2011.

VIDEIRA, A. **Influência do aporte térmico da soldagem GTAW no balanço de fases**

**Ferrita/Austenita do Aço Inoxidável Duplex UNS S32205.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2016.

WANG, Y. *et al.* Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 746–756, 2015.

ZHANG, B. *et al.* Microstructure and tribological performance of a dimpled gradient nanoscale TiN layer. **Materials Letters**, v. 169, p. 214–217, 2016.

ZHANG, Z. *et al.* Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 297–314, 2017.

ZHAO, C. *et al.* Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2320–2325, 2006.

ZHENG, C. *et al.* Research on the effect of gas nitriding treatment on the wear resistance of ball seat used in multistage fracturing. **Materials & Design**, v. 70, p. 45–52, 2015.