

AVALIAÇÃO DA NITRETAÇÃO A PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32205

Oriana Palma Calabokis

Yamid Enrique Núñez de la Rosa

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

calabokis@alunos.utfpr.edu.br, yamid.nunez@gmail.com

Jomar José Knaip Ribeiro

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

jomarknaip@gmail.com

Paulo César Borges

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

pborges@utfpr.edu.br

Resumo. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da secção longitudinal e transversal de barras laminadas do aço duplex UNS S32205 na resistência à corrosão após o tratamento de nitretação a plasma nas condições de 380 °C por 10h e mistura de gases de 75% H₂ – 25% N₂. Após nitretação verificou-se através da microscopia óptica a presença de uma camada nitretada de espessura de 4,5 µm para ambas configurações. Caracterizações mediante difração de raios-X permitiram identificar a formação da fase austenita expandida na superfície do aço tratado. As amostras nitretadas apresentaram maior rugosidade quando comparadas com as amostras no estado de fornecimento (EF). Em relação à corrosão em solução de NaCl (3,5%) foi observado que as curvas de polarização cíclica do aço no EF possuem um potencial de corrosão mais nobre. Enquanto para as amostras nitretadas, foi observado menores valores de densidade de corrente e consequentemente menor taxa de corrosão, além de apresentarem maior potencial de nucleação de pites, maior potencial de repassivação e menor área de histereses, o que indica o seu melhor desempenho frente à corrosão localizada. As duas condições de orientações de grãos não promoveram diferenças nos resultados de rugosidade e nem na resistência à corrosão.

Palavras chave: Nitretação a plasma. Aço inoxidável duplex. Corrosão. Sentido de laminação.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex são utilizados nas indústrias petroquímica, química e de celulose, além de possuírem funções importantes no setor de energia e transporte marítimo (Selvabharathi e Muralikannan, 2018). A aplicação desse tipo de aço é considerada uma alternativa interessante em relação aos aços inoxidáveis austeníticos, especialmente quando a resistência à corrosão é determinante (Chiu, *et al.*, 2010).

Entretanto, dependendo do meio em que esses tipos de aços são empregados estes podem ser susceptíveis a corrosão por pites e/ou frestas. Nesse contexto, diversas técnicas são utilizadas para modificar as superfícies dos aços inoxidáveis e minimizar a ocorrência dos fenômenos corrosivos, dentre elas, destaca-se o tratamento termoquímico de nitretação a plasma em baixas temperaturas. Diversos estudos evidenciam que sob essas condições de tratamento evita-se a formação de precipitados de cromo que podem reduzir a resistência à corrosão (Alphonsa, *et al.*, 2015; Chiu, *et al.*, 2010; Kliauga e Pohl, 1998). Esse tratamento também promove a minimização do desgaste, bem como o aumento da dureza superficial (Kliauga e Pohl, 1998; Yan, *et al.*, 2015; Gatey, *et al.*, 2016).

Além disso, trabalhos anteriores enfatizam que a nitretação nessas condições, podem produzir uma fase denominada de austenita expandida ou fase S, que melhora o desempenho tribológico dos aços inoxidáveis (Alphonsa, *et al.*, 2015; Yan, *et al.*, 2015; Oliveira, *et al.*, 2018), sem prejuízo a resistência à corrosão (Kliauga e Pohl, 1998).

Assim, torna-se necessário avaliar os diversos fatores que possam influenciar no tratamento de nitretação, dentre eles, as diferentes orientações de grãos ou texturas cristalinas promovidas durante a laminação de barras. Cabe ressaltar a escassez de estudos que explorem essa temática e avaliem o comportamento frente a corrosão em aços inoxidáveis nitretados. Deste modo, o objetivo do presente artigo é determinar o efeito da secção longitudinal e transversal de barras laminadas do aço duplex UNS S32205 nitretado na resistência à corrosão. A caracterização foi realizada por meio de microscopia óptica (MO), difração de raios-X (DRX), perfilometria 2D e ensaios de polarização cíclica.

2. METODOLOGIA

A partir de um cilindro sólido (barra laminada) de aço inoxidável duplex UNS S32205 (Fig. 1a) foram cortadas peças retangulares com dimensões de 20 mm × 60 mm × 5 mm e posteriormente lixadas até lixa P600 (Fig. 1b). Tais amostras foram obtidas a partir de cortes longitudinal e transversal as quais são esquematizadas na Fig. 1b, onde se exhibe o alinhamento dos grãos devido ao processo de laminação do cilindro e as fases austenita (γ) e ferrita (α), as quais aparecem como áreas claras e escuras respectivamente.

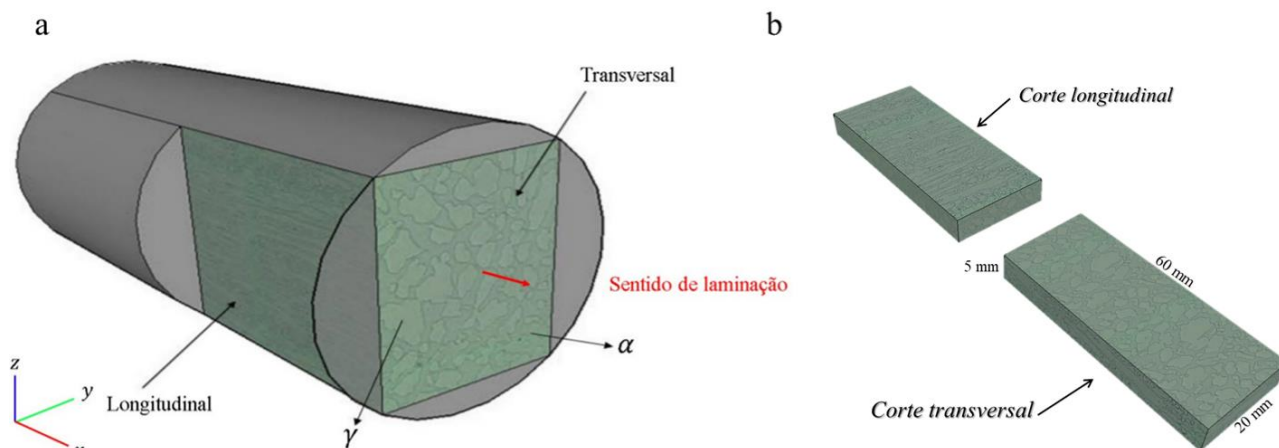


Figura 1. a. Esquema do cilindro de aço inoxidável duplex UNS S32205, b. Esquema dos cortes das amostras tratadas, diferenciando as micrografias superficiais segundo a seção de cortes longitudinal (N1) e transversal (N2).

Nas amostras, foi realizado um tratamento de nitretação por plasma pulsado dentro de um reator de parede fria no LabPlasma (UTFPR). Iniciou-se com um estágio de limpeza (*sputtering*) a 300°C utilizando uma mistura de gases de 75% H₂ e 25% Ar durante um tempo de 20 minutos. Na sequência, aumentou-se a temperatura até 380°C, logo foi substituído o argônio por um equivalente em nitrogênio (25% N₂) durante um tempo de 10 h, mantendo a pressão e tensão de 3 Torr e 600 V. Foram realizados os tratamentos nas superfícies longitudinal (N1) e transversal (N2).

Logo da nitretação, realizou-se a preparação metalográfica seguido do ataque em solução eletrolítica de ácido oxálico ao 10% para revelar a microestrutura e a camada nitretada formada, sendo posteriormente analisadas por microscopia óptica (MO). A rugosidade foi avaliada através de um perfilômetro 2D, utilizando um *cut-off* de 0,25 mm. Com a obtenção dos parâmetros, foi aplicado o método da média e desvio padrão (*average and standard deviation method*) proposto em Helmlí, *et al.*, 2013 para a seleção dos parâmetros mais representativos da mudança na rugosidade após tratamento.

Com a técnica de caracterização por DRX foram identificadas as fases cristalinas por meio da comparação com as cartas cristalográficas *Inorganic Cristal Structure Database* (ICSD) das fases austenita (γ -Fe: ICDS = 108131) e ferrita (α -Fe: ICDS = 64795). Foi utilizada radiação Cu-K α , varredura θ -2 θ , variação de 20 a 120° e taxa de 5°/min.

A resistência a corrosão foi avaliada mediante a técnica de polarização cíclica em solução de água do mar sintética (NaCl a 3,5% m/m), eletrodo de referência de Ag/AgCl e auxiliar de grafite. Os ensaios foram realizados através de um potenciostato assistido por um computador, utilizando uma varredura de potenciais no sentido anódico desde -0,3 V e revertendo em 1,5 V, velocidade de 1 mV/s e tempo de estabilização (OCP) de 30 min. Foram levantadas no mínimo três curvas para cada condição avaliada. O cálculo da taxa de corrosão foi realizado segundo a norma ASTM G102-89 (ASTM, 2015).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 são apresentadas as micrografias correspondentes a secções de corte perpendicular à superfície nitretada obtidas das amostras N1 e N2, respectivamente. Ambas as peças revelam a formação de uma fina camada definida e destacada em relação a matriz ferrítica-austenítica com uma espessura média de 4,5 μ m. Resultado similar (espessura de 3,0 μ m e 3,75 μ m) foram obtidas na pesquisa desenvolvidas por Núñez (2018) em aço UNS S32205, nitretado nas condições de 380 °C, 10 horas e mistura de 25% N₂ e 75% H₂, e Pedrali (2012) aço UNS S32101 nitretado nas condições de 375 °C, 6 horas e mistura de 20% N₂ e 80% H₂.

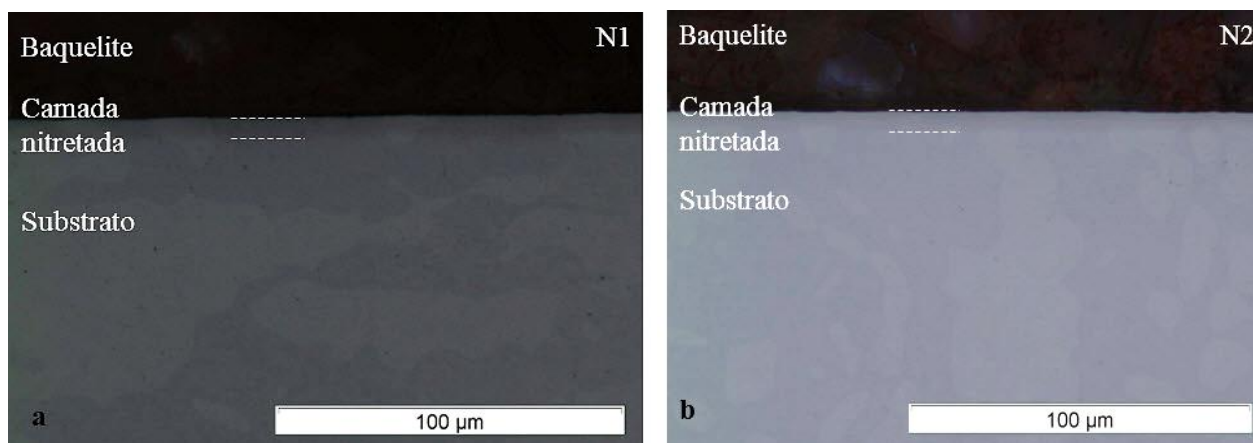


Figura 2. Micrografias dos cortes transversais as superfícies nitretadas para as amostras na configuração longitudinal – N1 (a) e transversal -N2 (b).

Os difratogramas para todas as amostras em estudo estão ilustradas na Fig. 3, incluindo os padrões para as fases austenita (γ) e ferrita (α). Nas amostras EF foram identificadas unicamente as fases γ e α . Enquanto para as amostras nas condições nitretadas notou-se a formação de dois novos picos cristalinos relacionados à formação da fase austenita expandida (γ_N). Não foram identificados picos referentes as fases de nitretos de cromo. Os picos referentes a fase γ_N estão deslocados para menores ângulos, quando comparadas com a fase γ , devido ao aumento do parâmetro de rede principal por consequência da supersaturação de nitrogênio (Chiu, *et al.*, 2010; Yan, *et al.*, 2015). Verificou-se também que o deslocamento é maior para a amostra N1-Longitudinal.

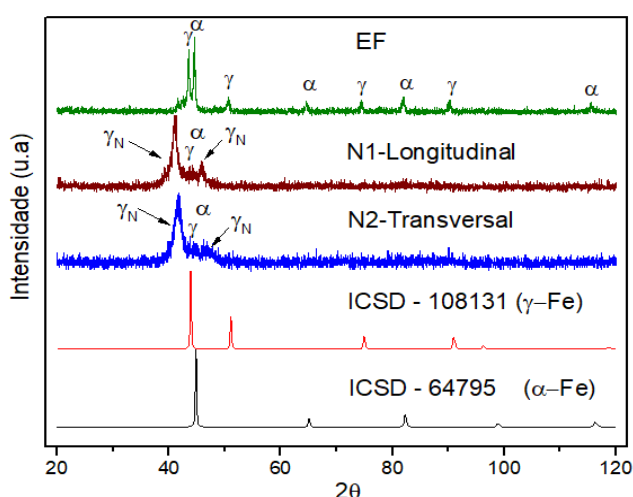


Figura 3. DRX para as amostras nas condições EF, N1 e N2. Além dos picos cristalinos das cartas cristalográficas das fases austenita e ferrita.

Os parâmetros mais representativos para avaliar a mudança na rugosidade após o tratamento termoquímico foram *Skewness* (R_{sk}), *Maximum peak to valey height* (R_t) e *Arithmetic mean height* (R_a), com valores de significância (S_i): 6,76, 1,49 e 1,27, respetivamente e *threshold* (τ) situado entre os intervalos de confiança. As amostras nitretadas apresentaram valores do parâmetro R_a aproximadamente quatro vezes maior que a amostra no estado de fornecimento (Tab. 1). Os valores de R_{sk} foram alterados de valores negativos para valores positivos com o tratamento, o que representa uma mudança na predominância de picos (Leach, 2013). Além disso, os valores de R_t foram triplicados após nitretação, o que significa uma mudança na morfologia da superfície, tendo agora maiores diferenças de altura entre os picos e vales.

Tabela 1. Parâmetros de Rugosidade 2D para as amostras de aço duplex UNS S32205 no EF, e nitretadas N1 e N2.

	Parâmetro		
	R_a (μm)	R_{sk}	R_t (μm)
EF	0,025±0,001	-0,2±0,08	0,30±0,03
Nitretada N1	0,091±0,003	0,56±0,15	1,10±0,09
Nitretada N2	0,090±0,001	0,47±0,09	0,93±0,06

As diferenças nos valores dos parâmetros de rugosidade após a nitretação são dependentes da prévia preparação superficial da amostra, bem como das variáveis associadas ao processo de nitretação, como evidenciado no trabalho de Borgioli, *et al.*, 2014. Pela análise da orientação dos grãos, o tratamento não promoveu diferenças nos valores dos parâmetros de rugosidade, inferindo ainda, a uniformidade da nitretação nas duas condições analisadas. O aumento da rugosidade nos perfis após a nitretação, em ambas secções, também foi evidenciado em outros estudos (Borgioli, *et al.*, 2014; Alphonsa, *et al.*, 2015), que pode ser atribuído à pulverização catódica da superfície da amostra causada pelo bombardeamento iônico durante o procedimento de *sputtering* e nitretação (Marton e Fine, 1990).

Na figura 4 são apresentadas as curvas de polarização cíclica do aço nitretado nas duas orientações de grão estudadas e comparadas com o estado de fornecimento, onde também encontra-se esquematizadas e identificadas as três regiões características da curva de polarização de metais passiváveis, comportamento seguido pelo aço UNS S32205 tanto no EF como nitretado. A partir da Fig. 4, verifica-se que as amostras nitretadas nas duas condições possuem respostas eletroquímicas similares, devido à reprodutibilidade entre as curvas obtidas. Em uma primeira análise qualitativa observou-se que o aço duplex no EF possui potencial de corrosão (E_{corr}) mais nobre quando comparadas as amostras nitretadas.

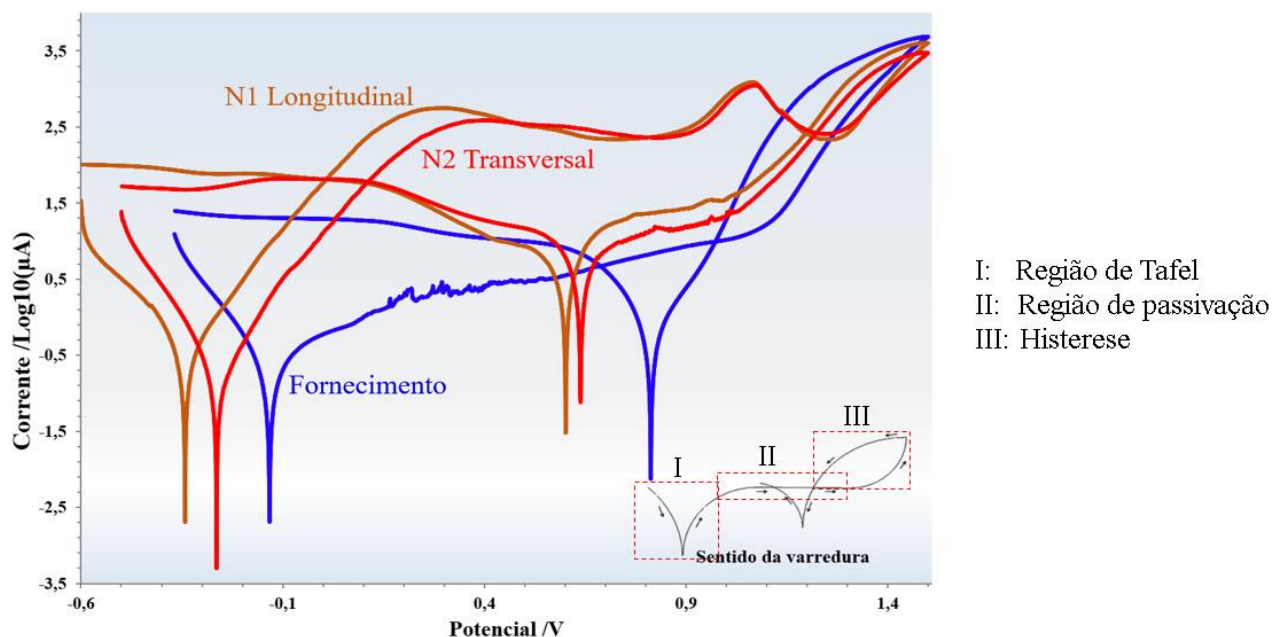


Figura 4. Curva de polarização cíclica em estado de fornecimento (azul) e nitretado (N1-marrom e N2- vermelha).

Em relação a corrosão localizada, as amostras nitretadas tiveram um melhor desempenho pois apresentaram maior potencial de transpassivação (E_p), menor área da região de histereses e maior potencial de repassivação (E_R). Resultados similares foram obtidos por outros autores (Chiu, *et al.*, 2010; Nagatsuka, *et al.*, 2010; Li, *et al.*, 2018; Núñez, 2018).

Os resultados apresentados na Tab. 2, permitem realizar uma análise quantitativa dos valores de potencial de corrosão, transpassivação e repassivação, densidade de corrente (i_{corr}) e taxa de corrosão entre o aço inoxidável duplex UNS S32205 no estado de fornecimento e nitretado. Verifica-se que o aço nitretado, nas duas condições, possui um menor valor de i_{corr} e consequentemente inferior taxa de corrosão, o que indica o seu melhor desempenho quanto a corrosão generalizada. Além disso, observa-se que o aço no estado de fornecimento possui maior potencial de corrosão, mas possui potenciais de pites e repassivação inferiores às condições nitretadas. Outros estudos também evidenciam o comportamento dos aços nitretados frente à corrosão, como nos trabalhos de Chiu, *et al.* (2010) e Alphonsa, *et al.* (2015) em que observaram menores valores de i_{corr} e maiores de E_p e E_{corr} , quando comparado com as amostras no estado de fornecimento.

Tabela 2. Valores medidos e calculados dos parâmetros de interesse na Região de Tafel.

	EF	N1	N2
i_{corr} (A/cm ²)	0,27±0,02	0,18±0,02	0,17±0,02
E_{corr} (V)	-0,14±0,03	-0,36±0,03	-0,36±0,07
Taxa de corrosão (mm/ano)	0,006±0,001	0,004±0,0004	0,0038±0,0004
E_p (V)	1,20±0,04	1,25±0,01	1,23±0,01
E_R (V)	0,99±0,08	1,19±0,01	1,21±0,01

4. CONCLUSÃO

Este trabalho evidenciou que o tratamento de nitretação a plasma realizado nas duas orientações de grãos diferentes, gerou superfícies com similares propriedades de resistência a corrosão, rugosidade e espessura de camada.

Foi possível identificar uma fina camada nitretada de espessura em torno de 4,5 um em ambas condições nitretadas. Além disso, o tratamento promoveu a formação de dois novos picos cristalinos referentes a fase austenita expandida, deslocados para menores números de ângulos em relação à fase austenita. Não houve a formação da fase cristalina de nitreto de cromo.

O tratamento termoquímico, em N1 e N2, melhorou a resistência à corrosão localizada e repassivação, comparado com a amostra no estado de fornecimento, bem como a diminuição da taxa de corrosão. Diante das condições avaliadas no tratamento termoquímico de nitretação, eram esperadas diferenças nos resultados relacionados ao comportamento frente à corrosão, devido a distinta distribuição espacial dos grãos na superfície do aço no sentido de laminação e transversal.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a CNPQ processo 443896/2014-3.

6. REFERÊNCIAS

- ASTM American Society for Testing and Materials: ASTM G102-89 Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. ASTM International, 2015.
- Alphonsa, J., Raja, V. S. and Mukherjee, S., 2015. "Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel", *Corrosion Science*. Elsevier Ltd, 100, pp. 121–132.
- Borgioli, F., Galvanetto, E. and Bacci, T., 2014. "Influence of surface morphology and roughness on water wetting properties of low temperature nitrided austenitic stainless steels", *Materials Characterization*. Elsevier Inc., 95, pp. 278–284.
- Chiu, L. H., Su, Y. Y., Chen, F. S. and Chang, H., 2010. "Microstructure and properties of active screen plasma nitrided duplex stainless steel", *Materials and Manufacturing Processes*, 25(5), pp. 316–323.
- Gatey, A. M., Hosmani, S. S., Arya, S. B., Figueroa, C. A., Singh, R. P., 2016. "Plasma nitriding of AISI 2205 steel : effects of surface mechanical attrition treatment and chemical etching", *Surface Engineering*, 32(1), pp. 61–68.
- Kliauga, A. M. and Pohl, M., 1998. "Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 duplex stainless steel", *Surface & Coatings Technology*. Elsevier Science S.A., 98(1–3), pp. 1205–1210.
- Leach, R., 2013. *Characterisation of Areal Surface Texture*. 1st edn, Springer Berlin Heidelberg.
- Li, X., Dou, W. and Tian, L., 2018. "Combating the Tribo-Corrosion of LDX2404 Lean Duplex Stainless Steel by Low Temperature", *Lubricants*, 93(6).
- Helmli, F., Potsch, K. e Repitsch, C., 2013. "Choosing the Appropriate Parameter". In: Leach, R. *Characterisation of Areal Surface Texture*. 1st edn, Springer Berlin Heidelberg
- Marton, D. and Fine, J., 1990. "Sputtering-induced surface roughness of metallic thin films", *Thin Solid Films*, 185(1), pp. 79–90.
- Nagatsuka, K., Nishimoto, A. and Akamatsu, K., 2010. "Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding", *Surface & Coatings Technology*. Elsevier B.V., 205, pp. S295–S299.
- Y. Núñez., 2018. *Resistência Ao Desgaste, Corrosão e Sinergia Do Aço Duplex UNS S32205 Com e Sem Nitretação a Plasma Em Baixa Temperatura*. Dissertação de mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- Oliveira, W. R. De, Kurelo, B. C. E. S., Ditzel, D. G., Serbena, F. C., Foerster, C. E. and Souza, G. B. De , 2018. "On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel", *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 434, pp. 1161–1174.
- P. Pedrali., 2012. *Nitretação à baixa temperatura assistida por plasma do aço inoxidável duplex UNS S32101: influência da deformação plástica*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná.
- Selvabharathi, R. and Muralikannan, R., 2018. "Influence of shot peening and plasma ion nitriding on tensile strength of 2205 duplex stainless steel using A-PAW", *Materials Science & Engineering A*. Elsevier B.V., 709, pp. 232–240.
- Yan, J., Gu, T. A. N., Qiu, S., Wang, J. U. N., Xiong, J. I. and Fan, H., 2015. "Phase Transformations During the Low-Temperature Nitriding of AISI 2205 Duplex Stainless Steel", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(3), pp. 1461–1470.

5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF LOW TEMPERATURE PLASMA NITRIDED DUPLEX STAINLESS STEEL UNS S32205

Oriana Palma Calabokis

Yamid Enrique Núñez de la Rosa

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

calabokis@alunos.utfpr.edu.br, yamid.nunez@gmail.com

Jomar José Knaip Ribeiro

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

jomarknaip@gmail.com

Paulo César Borges

UTFPR, Sede Ecoville. PR-Brasil.

pborges@utfpr.edu.br

Abstract. *This work evaluated the corrosion resistance of the UNS S32205 duplex stainless steel (DSS) after plasma nitriding treatment under the conditions of 380 ° C for 10h and gas mixture (75% H₂ -25% N₂). Particularly, aims to evaluate the effect of the rolling texture: longitudinal (N1) and transverse (N2) of rolled steel bars. The nitriding treatment produced a fine nitrided layer of 4.5 μm thickness for both orientations. Was confirmed the formation of the expanded austenite phase on nitriding samples by X-ray diffraction. Also, the nitrided samples presented higher roughness when compared to the untreated DSS. The cyclic polarization curves on NaCl solution (3,5%) of the untreated steel had a more noble corrosion potential. However, the nitrided samples had lower values of corrosion current density and consequently lower corrosion rate was obtained. In addition, those samples presented higher pitting nucleation potential, higher repassivation potential and smaller hysteresis region area, which indicates their better localized corrosion performance. The evaluation of nitriding under different grain orientations did not promote differences in the roughness results neither in the corrosion resistance.*

Keywords: Plasma nitriding, Duplex stainless steel, Corrosion. Rolling texture.

RESPONSIBILITY NOTICE

The author(s) is (are) the only responsible for the printed material included in this paper.