

EFEITO DA CAMADA EXPANDIDA NA RESISTÊNCIA À TRIBOCORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750

Felipe Augusto de Aguiar Possoli

Instituto Federal do Paraná – IFPR, Campus Jacarezinho, Av. Dr. Tito nº801, Jardim Panorama, CEP 86.400-00, Jacarezinho/PR.
felipe.possoli@ifpr.edu.br

Amanda Pires Nogueira de Souza

Euclides Alexandre Bernardelli

Paulo César Borges

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Curitiba, R. Deputado Heitor Alencar Furtado nº5000, CIC, CEP 81280-340, Curitiba/PR.
amandapiresn17@gmail.com
ebernardelli@utfpr.edu.br
pborges@utfpr.edu.br

Resumo. A obtenção de camadas expandidas por meio da nitretação por plasma em baixas temperaturas tem sido explorada como uma forma de aprimorar o comportamento tribológico dos aços inoxidáveis sem comprometer a resistência à corrosão. Neste trabalho, foi investigada a tribocorrosão do aço inoxidável superduplex UNS S32750 sem tratamento e após nitretação por plasma a 350 °C por 4h. O comportamento eletroquímico, antes e durante a tribocorrosão, foi avaliado por meio das técnicas de potencial de circuito aberto (OCP) e de resistência à polarização linear (RPL), utilizando como eletrólito uma solução de 0,5 M de NaCl. Para um contato esfera contra plano, duas condições de deslizamento recíproco foram utilizadas: uma intermitente, onde há um tempo de pausa entre ciclos; e uma contínua, em que os sucessivos ciclos ocorrem ininterruptamente. O volume perdido na pista de deslizamento por tribocorrosão foi avaliado por interferometria ótica. Para fundamentar as discussões, foram realizadas análises microestruturais por DRX, por microscopia ótica e por ensaios de dureza. As amostras nitretadas, independente da condição de deslizamento, apresentaram menores perdas de volume por tribocorrosão e menores deslocamentos de potencial em sentido catódico. Sob deslizamento contínuo, elas apresentaram maior resistência à polarização durante a tribocorrosão.

Palavras chave: Aço Inoxidável Duplex, Nitretação por Plasma em Baixas Temperaturas, Tribocorrosão, Técnicas Eletroquímicas.

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex (AIDs) possuem resistência à corrosão e resistência mecânica superiores às classes austeníticas e ferríticas, sendo largamente utilizados na indústria do petróleo e gás (Chail e Kangas, 2016). Nestas aplicações, estão expostos a meios corrosivos contendo elevadas concentrações de Cl⁻ e a resistência ao desgaste sob imersão é uma necessidade (Li *et al.*, 2018). A degradação do material por ação conjunta do desgaste mecânico e corrosão é o fenômeno conhecido como tribocorrosão (Ponthiaux *et al.*, 2004). Embora os AIDs atendam aos requisitos mecânicos e de corrosão para suas aplicações, seus valores de dureza (~300-400 HV) não são suficientes para lhes garantir bom desempenho sob desgaste ou tribocorrosão (Li *et al.*, 2014, Li *et al.*, 2018, Pintaúde *et al.*, 2019).

A nitretação por plasma em baixas temperaturas (NPBT) é uma das soluções aplicáveis aos aços inoxidáveis para elevar a dureza da superfície sem deteriorar a resistência à corrosão. Extensivamente estudado em ligas austeníticas, esse tratamento possibilita a formação de uma fase austenítica supersaturada em nitrogênio (N), chamada de fase-S ou austenita expandida (γ_N) com durezas de até 1450 HV sem a precipitação significativa de nitretos de cromo (Borgioli, 2020). Já em AIDs, ainda não há um consenso sobre a formação de γ_N em toda a superfície devido a natureza bifásica destes aços e a variedade dos processos de introdução de N (de Oliveira *et al.*, 2018, Tschiptschin *et al.*, 2017, Zangiabadi *et al.*, 2016, Blawert *et al.*, 1999). Basicamente, há duas vertentes onde a introdução de elevados teores de N promove ou a transformação da fase ferrita (δ) precursora em γ_N , com estrutura similar à CFC, ou a expansão do reticulado de δ e formação da ferrita expandida (α_N). Independentemente da estrutura obtida em δ , em AIDs a NPBT proporciona as mesmas vantagens daquelas obtidas nos aços austeníticos.

Apesar de alguns autores já terem explorado os benefícios da nitretação em baixas temperaturas em AIDs para a tribocorrosão (Li *et al.*, 2014, Li *et al.*, 2018, Haruman *et al.*, 2020), a variedade das ligas estudadas, processo e condições de nitretação, e a forma de avaliação da tribocorrosão dificulta a comparação de resultados. Li *et al.* (2014) avaliou a

resistência à tribocorrosão do AID UNS S32750 nitretado por plasma (processo DC) em temperaturas entre 400 e 480 °C em meio de 3,5% de NaCl. Os autores reportaram que somente em temperaturas de 450 e 480 °C houve piora da resistência à tribocorrosão em função da menor resistência à corrosão (associada à precipitação de CrN), apesar do aumento significativo da dureza e da resistência ao desgaste não lubrificado. De forma similar ao realizado por Li *et al.* (2018) ao estudar a tribocorrosão AID *lean* LDX 2404 nitretado por plasma entre 390 e 480 °C, os autores utilizaram cargas elevadas (30 a 70 N em contato esfera-plano), capazes de promover escoamento localizado no material sem tratamento e, portanto, dificultando a comparação de desempenho com uma superfície endurecida. Além disso, em ambos os trabalhos, as análises dos ensaios de tribocorrosão foram realizadas com base nos resultados de área da pista de deslizamento, ou de volume perdido na pista, e resultados de corrosão sem deslizamento, limitando a caracterização do comportamento do material durante a tribocorrosão. Já Haruman *et al.* (2020) empregou técnicas eletroquímicas simultâneas (*in situ*) à tribocorrosão para a avaliação e comparação do comportamento do aço austenítico AISI 316L e do aço duplex 2205 (UNS S32205) nitretados em processo à gás a 450 °C, e demonstrou que tanto as condições eletroquímicas quanto a solicitação mecânica são influentes nos resultados de material perdido.

Trabalhos dedicados ao estudo *in situ* da tribocorrosão de materiais passivos, como os aços inoxidáveis, por meio de técnicas eletroquímicas (Ponthiaux *et al.*, 2004, Celis *et al.*, 2006, Diomidis *et al.*, 2009, Diomidis *et al.*, 2010) demonstram a capacidade destas técnicas em descrever o estado eletroquímico, inferir sobre a cinética das reações atuantes na superfície avaliada e determinar a forma de degradação predominante para o tribossistema: corrosão ou desgaste mecânico. Nessa abordagem, a natureza passiva dos materiais é levada em consideração, prevendo ensaios onde a região danificada por ação mecânica experimente ou não repassivação apreciável. Reconhecida, a abordagem adotada naqueles trabalhos resultou na normatização da UNE 112086 (2016), *Tribocorrosion testing procedure for passivating materials*. Ainda recente, poucos trabalhos adotaram tal abordagem para avaliação de superfícies tratadas de aços inoxidáveis (Saada *et al.*, 2018a, de Souza *et al.*, 2020) e nenhum trabalho foi encontrado com aplicação em AID nitretados em baixas temperaturas.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho é avaliar o efeito da formação de camada expandida, obtida por NPBT, na resistência à tribocorrosão do AID UNS S32750, utilizando técnicas eletroquímicas *in situ* e com base nos protocolos de avaliação da tribocorrosão em materiais passivos.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação de Amostras e Tratamento de Nitretação por Plasma

Amostras prismáticas com dimensões ~22x22 mm foram obtidas de secções, de 2 mm de espessura, transversais à direção de laminação, de uma barra de aço UNS S32750 de Ø 65 mm. A Tabela 1 apresenta a composição química avaliada por espectroscopia de emissão ótica. As amostras foram utilizadas a partir da condição solubilizada (como fornecida pelo fabricante). Todas as amostras foram lixadas com lixas d'água de SiC, desde grão 220 até 3000. Posteriormente, foram polidas com pasta de diamante até o tamanho de grão de 1 µm, limpas em banho ultrassônico em álcool etílico, e secas por convecção forçada de ar aquecido. Parte das amostras foi mantida na condição de fornecimento, não tratada (NT), e parte foi destinada ao tratamento de nitretação por plasma a 350 °C (N350).

Tabela 1. Composição química (% p., em peso) do aço UNS S32750.

Liga	C	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	P	S
UNS S32750	0,028	24,6	3,52	6,7	0,76	0,28	0,02	0,003

A nitretação foi realizada em um reator de plasma de parede fria (sem aquecimento auxiliar), composto por uma fonte de corrente contínua pulsada (DC), de onda retangular, com controle por modulação por largura de pulso (PWM, do inglês, *Pulse-Width Modulation*). As amostras foram posicionadas sobre o cátodo, polarizado à -600 V. Nesse sistema, a temperatura das amostras foi controlada pelos períodos de pulso ligado e desligado da tensão aplicada. A temperatura foi medida por um termopar tipo-K embutido no porta-amostra/cátodo. Durante o ciclo de nitretação, as amostras foram limpas por pulverização catódica (*sputtering cleaning*), em atmosfera composta por 75% H₂ + 25% Ar, temperatura de 300 ± 5°C e pelo tempo de 1 h com o objetivo de remover a camada de óxidos, característica dos aços inoxidáveis. A nitretação por plasma foi realizada a 350 ± 5°C, em uma atmosfera de 70% N₂ + 20% H₂ + 10% Ar e durante 4 h. A tensão aplicada, pressão e fluxo total de gases foram mantidos constantes em 600 V, 400 Pa, 200 cm³.min⁻¹, respectivamente. Após a nitretação, a fonte foi desligada e as amostras foram resfriadas em fluxo de gás H₂ para prevenir oxidação. A quebra de vácuo foi realizada em temperaturas próximas a 50 °C.

2.2. Caracterização Microestrutural

As amostras foram cortadas em seção transversal, embutidas e preparadas metalograficamente. O polimento final foi realizado com alumina de grão 0,05 µm e para o ataque químico foi utilizado o reagente Água Régia (1:3:1, H₂O, HCl,

HNO₃, proporção volumétrica). As amostras foram analisadas utilizando o microscópio ótico Olympus BX51M integrado ao software *Olympus Image Analysis*, para a aquisição de imagens. A espessura de camada nitretada foi determinada pela média de 18 indicações, tomadas em três regiões distintas da amostra, as faixas de erros reportadas representam os desvios padrão obtidos. A identificação de fases foi realizada pela técnica de difração de raios-X em ângulo rasante (DRX-AR), com ângulo incidente de 5° e varredura 2 θ entre 30 e 95°, com velocidade de 1°.min⁻¹. O difratômetro Shimadzu XRD-7000 equipado com tubo de Cu K α (λ = 1,5406 Å) foi utilizado para as análises.

Ensaios de microdureza Vickers foram realizados utilizando o microdurômetro Shimadzu HMV-2. As indentações foram realizadas na superfície de topo com carga de 245 mN (25 gf) e com tempo de aplicação de 15 s. A dureza foi adotada como a média de 12 indicações para a condição não tratada (NT) e de 24 indicações para a condição nitretada (N350). As faixas de erros reportadas representam os desvios padrão obtidos.

2.3. Ensaios de Tribocorrosão

Para avaliar a resistência à tribocorrosão das condições estudadas, ensaios eletroquímicos e tribológicos foram conduzidos simultaneamente. O tribômetro universal de ensaios, CETR-UMT-2, equipado com uma célula de carga com escala entre 0 e 10 N (resolução de 0,01 N), configurado para a geometria esfera sobre plano com deslizamento recíproco, foi utilizado em conjunto com o potenciostato PalmSens EmStat3+. A célula eletroquímica, acoplada ao tribômetro, era composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho (área de exposição, A₀ = 1,12 cm²), contra eletrodo de grafite e o eletrodo de referência Ag/AgCl saturado em KCl (Ag/AgCl sat.), com E⁰ = + 200 mV v.s. eletrodo normal de hidrogênio (NHE). O eletrólito utilizado foi a solução de 0,5 M de NaCl. O contato mecânico foi caracterizado pelo deslizamento de uma esfera de Si₃N₄, com Ø 10 mm, ao longo de uma pista de 4 mm de extensão e sob ação de uma força normal de 2 N. A tensão cisalhante máxima desenvolvida no contato estático, calculada a partir das equações de Hertz e considerando o material sem tratamento, foi estimada em 200 MPa.

A metodologia utilizada neste trabalho foi elaborada com base nos trabalhos de Souza *et al.*, (2020), Diomidis, *et al.* (2010), Diomidis, *et al.* (2009), Celis e Ponthiaux (2006), Ponthiaux, *et al.* (2004) e na norma UNE 112086 (2016). A metodologia adotada consiste, primariamente, na avaliação em duas condições de deslizamento: uma intermitente e outra contínua, dando nome aos dois tipos de ensaios conduzidos. Ambos os ensaios são representados esquematicamente pelo fluxograma da Fig. 1. No **ensaio contínuo**, o tempo de deslizamento para um comprimento de pista foi de 0,36 s, ou seja, o tempo para um *stroke* (T_{stroke}), o qual foi definido como uma fração de 1/10.000 do tempo de equilíbrio entre o meio e o material (Diomidis, *et al.* 2009; UNE 112086, 2016). Admite-se que este tempo seja suficientemente curto para que não haja repassivação apreciável da pista de deslizamento e, portanto, que a superfície esteja em um estado quimicamente ativo. Já no **ensaio intermitente**, T_{stroke} foi mantido constante e, entre um *stroke* e outro, foi adicionado um período de parada do contracorpo de T_{off} = 3,24 s. Dessa forma, durante o tempo T_{off}, por não haver o deslizamento do contracorpo, admite-se que a pista de deslizamento experimente repassivação parcial. Para ambas as superfícies avaliadas, nitretada e não tratada, o tempo de equilíbrio com o meio foi ~1h.

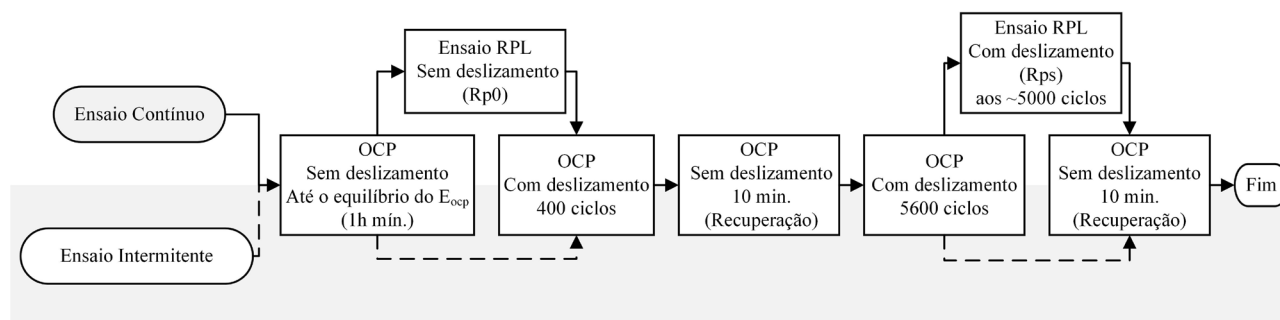


Figura 1 – Fluxograma simplificado dos ensaios de tribocorrosão. Linha tracejada indica o fluxo do ensaio intermitente.

Conforme apresentado na Fig. 1, em ambos os ensaios é monitorado o potencial de circuito aberto (E_{ox}) por quase toda sua duração. No **ensaio contínuo**, foram realizados dois ensaios de resistência à polarização linear (RPL), com e sem deslizamento, com as quais foram obtidas as resistências à polarização Rp0 e Rps, respectivamente. Para os ensaios RPL foram realizadas varreduras de potencial em uma faixa de ± 30 mV v.s. E_{ox} e com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹. No **ensaio intermitente** não foram realizados testes RPL, por redundância do caso sem deslizamento, e devido às oscilações de E_{ox} características do deslizamento intermitente. Ressalta-se que para ambos os ensaios foram mantidos constantes: o número de ciclos total (6000 ciclos), força normal e o tempo de *stroke*. Em decorrência da adição do tempo T_{off} no ensaio intermitente, o tempo total de duração foi ~4x superior ao do ensaio contínuo.

O volume perdido total na pista de deslizamento (W_{tr}) após os ensaios e a área de pista (A_{tr}) foram avaliados utilizando o interferômetro ótico confocal TalySurf CCI Lite, da Taylor Hobson. A resolução vertical (z) máxima do

equipamento é de 0,01 nm e lateral (x, y) entre 0,4 e 0,6 μm . Os resultados apresentados são a média de três indicações realizadas em cada uma das três amostras ensaiadas (mínimo) para cada tipo de ensaio de tribocorrosão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural

A Figura 2 apresenta a micrografia da seção transversal do aço S32750 nitretado (N350). Observa-se primeiramente que os grãos precursores, relativos às fases ferrita (δ) e austenita (γ), estão convenientemente orientados conforme a direção de laminação. É possível identificar a formação de uma camada nitretada com morfologia distinta sobre cada fase precursora. Sobre os grãos precursores γ , foi formada uma camada de estrutura dupla, onde a porção mais externa apresentou bandas de deformações bem alinhadas (como as observadas em destaque ampliado na Fig. 2), decorrente da distorção promovida pelo N, e a mais interna que não apresentou tais sinais. Este tipo de estrutura está presente em diversos trabalhos em aços inoxidáveis austeníticos nitretados em baixas temperaturas (Borgioli, 2020, Czerwicz *et al.* 2006, Blawert *et al.* 2000). Além disso, a identificação de regiões γ pôde ser realizada pelos contornos de macla (como indicado na Fig. 2). Sobre os grãos precursores δ , a camada formada não apresenta tal característica, o que possibilitou avaliar a espessura de camada de acordo com o grão precursor. A camada formada sobre δ apresentou espessura média de $4,1 \pm 0,4 \mu\text{m}$, não expressivamente maior daquela formada sobre a fase precursora γ , como se observa na Fig. 2, para qual a espessura média foi de $3,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Os valores obtidos foram próximos àqueles reportados por Li *et al.* (2014), 5 μm para o mesmo aço nitretado com processo DC, a 400 °C por 10 h, em atmosfera rica em N (3:1, N_2/H_2) e sob pressão de 400 Pa. A dureza de topo média da camada nitretada foi de $618 \pm 123 \text{HV}_{0,025}$, 2,6 vezes superior ao material sem tratamento (NT), que foi de $234 \pm 16 \text{HV}_{0,025}$.

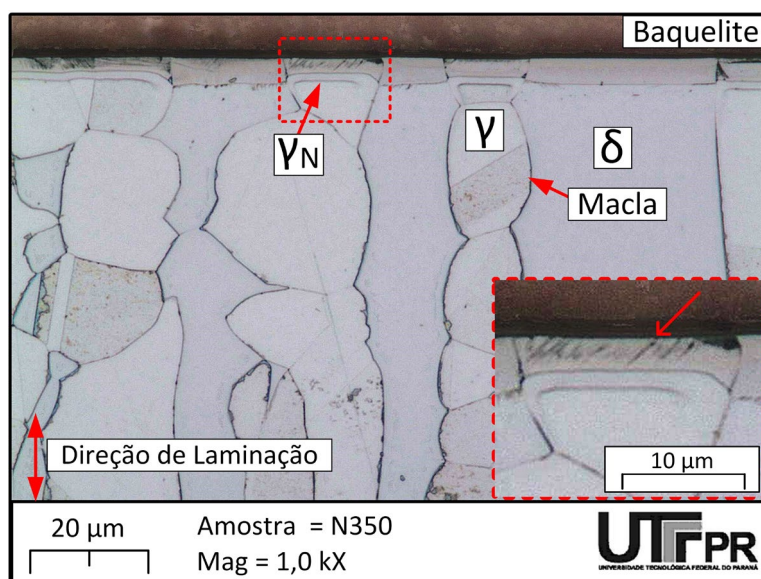


Figura 2 - Micrografia ótica do aço UNS S32750 após nitretação por plasma a 350 °C por 4h (N350).

A Figura 3 apresenta os espectros de difração obtidos com ângulo incidente de 5° para ambas as condições avaliadas. O padrão para a condição NT confirma que as únicas fases presentes são γ e δ . Já analisando o espectro da condição N350, primeiramente se observa que todos os picos γ representados são todos deslocados para menores ângulos, indicando expansão do reticulado cristalino pela introdução do N em solução e, portanto, formação da austenita expandida (γ_N) (Borgioli, 2020, Pintaúde *et al.*, 2019, Li *et al.*, 2014). Além disso, nota-se que os picos γ_N são menos intensos e mais largos que aqueles γ da condição NT, ao que pode ser associado às tensões internas causadas pela introdução do N (Christiansen *et al.*, 2010). Do espectro de DRX da condição N350, não foi possível indexar nenhum padrão de difração de nitretos (*i.e.*, CrN , Cr_2N , Fe_{2-3}N ou Fe_4N), dessa forma, o N deve formar, preferencialmente, uma solução sólida, não comprometendo a resistência à corrosão, como evidenciado em outros trabalhos (Borgioli, 2020, Pintaúde *et al.*, 2019, Li *et al.*, 2014, Núnhez de la Rosa *et al.*, 2020). Em relação aos picos de δ , verifica-se que não são identificáveis no espectro da condição N350, sugerindo transformação de fase, δ em γ_N . Transformação esta defendida nos trabalhos de Zangiabadi *et al.* (2016) e Blawert *et al.*, (1999) e aceita por outros autores (Núnhez de la Rosa *et al.*, 2020, Pintaúde *et al.*, 2019, de Oliveira *et al.*, 2018). Outra vertente propõe a expansão do reticulado de δ pelo N e formação da fase ferrita expandida (α_N), como no trabalho de Tschiptschin *et al.* (2017) e também aceita por outros autores (de Oliveira *et al.*, 2018, Li *et al.*, 2018). Evidentemente, os resultados de DRX apresentados não são suficientes para sustentar tal hipótese e análises complementares são necessárias.

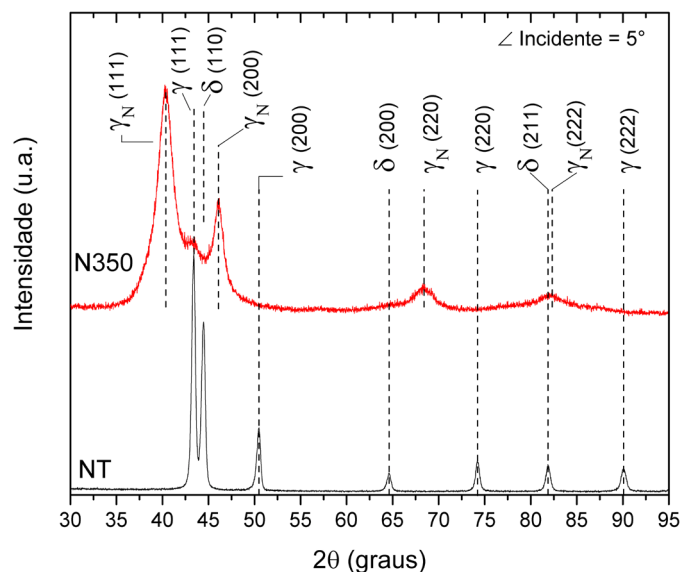


Figura 3 – Espectros DRX em ângulo rasante (5°) da condição não tratada (NT) e nitretada a 350 °C por 4 h (N350).

3.2 Tribocorrosão

A Figura 4 apresenta a evolução do potencial de circuito aberto (E_{ocp}) ao longo dos ensaios de tribocorrosão contínuo (a) e intermitente (b) para as condições NT e N350. Na Figura 1a, pode-se observar curvas de inclinação constante, indicadas por R_{p0} e R_{ps} , as quais representam os momentos de análise da resistência à polarização pela técnica de RPL antes e durante o deslizamento contínuo, respectivamente. Analisando primeiramente as curvas do ensaio contínuo, pode-se observar que antes do início do deslizamento o E_{ocp} é elevado (nobre) para ambas as condições e que pouco varia com o tempo, representando o estado passivo das superfícies. Após o ensaio RPL, com o início do deslizamento, o potencial é deslocado em sentido catódico devido ao dano ao filme passivo protetor pela ação do contracampo. Assim, forma-se uma região com maior tendência à dissolução anódica (região ativa, área de pista) (Diomidis *et al.*, 2010, Ponthiaux *et al.*, 2004). Com a interrupção do deslizamento após os primeiros 400 ciclos, há a recuperação do potencial em direção ao E_{ocp} anterior ao deslizamento, indicando a repassivação da pista de deslizamento (Diomidis *et al.*, 2010, Ponthiaux *et al.*, 2004). Este comportamento de recuperação também pode ser observado após a 2ª série de deslizamentos, completados os 6000 ciclos. Analogamente para o ensaio intermitente (Fig. 1b), observa-se comportamento similar do potencial das amostras conforme a sucessão dos momentos de deslizamento e períodos de parada, com exceção dos momentos de execução dos ensaios RPL.

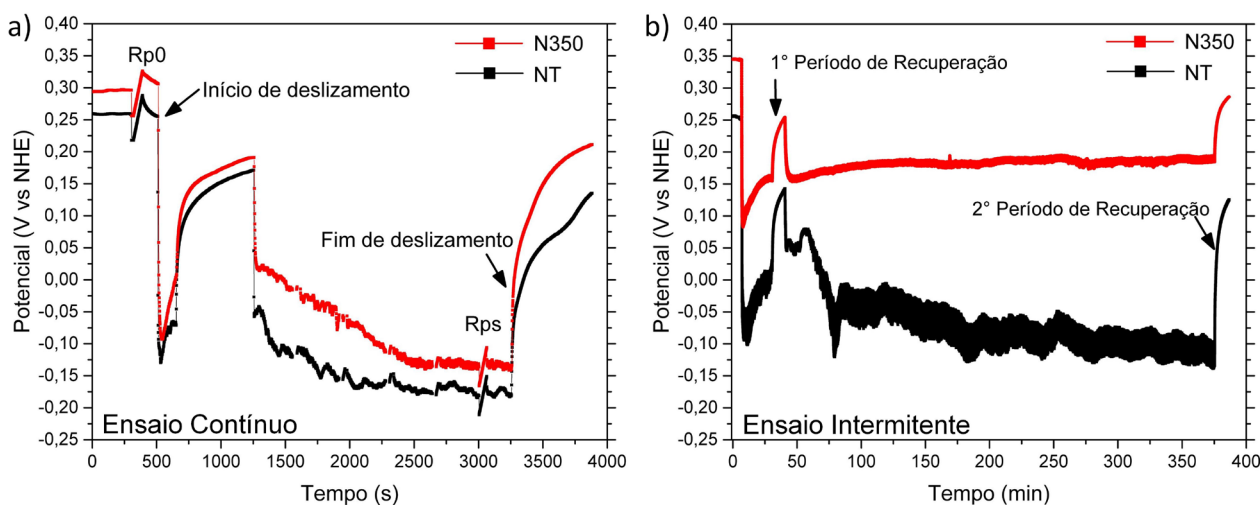


Figura 4 – Potencial de circuito aberto em função do tempo de ensaio, tipo de ensaio (a) contínuo, (b) intermitente, para ambas as condições não tratada (NT) e nitretada a 350 °C por 4 h (N350).

Comparando a condição NT com a condição N350, em ambos os ensaios (Fig. 4a-b), verifica-se que os deslocamentos de potencial com o início do deslizamento são menores na condição N350, o que pode ser associado ao menor dano à superfície (menor área ativa) e a menor diferença de potencial em relação à região não desgastada (região passiva) (Celis *et al.*, 2006, Ponthiaux *et al.*, 2004, Diomidis *et al.*, 2010). As áreas das pistas de deslizamento, os volumes perdidos após os ensaios e dos resultados de R_p , apresentados adiante, corroboram com essas observações.

Comparando os resultados do ensaio contínuo (Fig. 4a) com aqueles do caso intermitente (Fig. 4b), verifica-se que os deslocamentos catódicos são menores no ensaio intermitente. Esse menor deslocamento pode ser associado aos breves períodos de parada entre os sucessivos ciclos (T_{off}), possibilitando a repassivação da pista de deslizamento e, portanto, aumento do potencial durante esses períodos (de Souza *et al.*, 2020, Diomidis *et al.*, 2009; Ponthiaux *et al.*, 2004). Pode-se notar o aumento de potencial durante os períodos T_{off} , pelo aumento da espessura das curvas de potencial quando comparada àquelas do caso contínuo, ainda mais evidentes para a condição NT.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir do ensaio contínuo e também os valores das áreas de pista ao fim do ensaio (A_{tr}). Primeiramente, verifica-se que A_{tr} , área ativa, da condição N350 é cerca de 20 % menor que aquela da condição NT, corroborando com os menores deslocamentos catódicos de potencial observados. Verifica-se dos resultados que a resistência à polarização sem deslizamento (R_{p0}) é similar àquela a condição N350, considerados os desvios. Portanto, a resistência à corrosão próxima ao potencial espontâneo não foi comprometida, resultado coerente com a literatura (Li *et al.*, 2014, Pintaúde *et al.*, 2019). Sob deslizamento, a resistência a polarização (R_p), em ambas as condições, é reduzida em três ordens de grandeza, indicando a aceleração da corrosão pelo dano ao filme passivo e formação de uma área quimicamente ativa (Diomidis *et al.*, 2010). Com a metodologia adotada, foi possível estimar as resistências específicas da área ativa (r_{at}), equivalente à pista de deslizamento no caso contínuo, e da área passiva (r_{pass}), onde não houve dano ao filme passivo.

Tabela 2 - Parâmetros de tribocorrosão obtidos dos resultados de RPL com (R_p) e sem deslizamento (R_{p0}) realizados durante o ensaio contínuo e valores da área de exposição inicial (A_0) e de pista após o ensaio (A_{tr}).

Condição	A_0 (cm ²)	A_{tr} (cm ²)	R_{p0} (Ω)	R_p (Ω)	r_{pass} (Ω.cm ²)	r_{at} (Ω.cm ²)
NT	1,12	$1,5 \times 10^{-2}$	$1289 \pm 289 \times 10^3$	$2,4 \pm 0,2 \times 10^3$	1444×10^3	35
N350		$1,2 \times 10^{-2}$	$1058 \pm 139 \times 10^3$	$5,7 \pm 2,3 \times 10^3$	1185×10^3	66

Analisando os resultados da Tab. 2, verifica-se que os valores de resistência à polarização da área passiva (r_{pass}) são da ordem de 10^6 Ω.cm² para ambas as condições. Esses valores são condizentes a um estado passivo segundo critério proposto por Ningshen *et al.* (2006). Segundo esses autores, valores de resistência à polarização, $r_p > 100 \times 10^3$ Ω.cm² indicam uma superfície passiva, enquanto valores de $r_p < 1 \times 10^3$ Ω.cm² indicam uma superfície quimicamente ativa. Assim, os valores calculados para a área ativa (r_{at}) são muito inferiores ao critério e, portanto, condizentes a um estado ativo, decorrente do deslizamento do contracorpo. Nota-se também que o valor de r_{at} para a condição N350 é o dobro daquele da condição NT, indicando maior resistência à corrosão para a condição N350 em condições de deslizamento.

A Figura 5 apresenta os volumes perdidos totais (W_{tr}) mensurados nas pistas de deslizamento após os ensaios contínuo e intermitente para as condições NT e N350. Verifica-se que, independentemente do ensaio conduzido, a condição N350 apresentou os menores valores de W_{tr} , indicando maior resistência à tribocorrosão. Ao que se pode atribuir à maior dureza da superfície nitretada, o que lhe confere maior resistência à abrasão do contracorpo, e à maior r_{at} , sugerindo menores perdas por corrosão na pista de deslizamento quando o filme passivo é danificado. Os resultados dos trabalhos de Souza *et al.* (2020), Haruman *et al.* (2020), Li *et al.* (2018), Li *et al.* (2014) e de Saada *et al.* (2018a) também indicam que a formação de uma camada endurecida e sem o comprometimento significativo da resistência à corrosão, promovem aumento da resistência à tribocorrosão. No presente trabalho, verifica-se que para a solicitação utilizada, *a priori*, no regime elástico da condição NT, e considerando uma condição de deslizamento intermitente, o desempenho permanece melhor para a condição N350.

A partir da Fig. 5 é possível verificar que a condição NT apresentou maior W_{tr} no ensaio intermitente que no ensaio contínuo. Já a condição N350 apresentou maior W_{tr} no ensaio contínuo. Dessa forma, para a condição NT, o aumento de W_{tr} no ensaio intermitente esteve associado à introdução de T_{off} entre ciclos e, por consequência, ao maior reestabelecimento do filme passivo. Pode-se levantar a hipótese de que, devido ao substrato mais macio, o suporte mecânico ao filme passivo é insuficiente e, portanto, favorece a aceleração do dano à superfície (filme mais uma porção do substrato). O que é condizente com os resultados apresentados pela condição N350, onde a camada nitretada, de maior dureza, proporciona maior suporte mecânico ao filme passivo formado durante os intervalos T_{off} . Saada *et al.* (2018b) avaliaram a resistência à tribocorrosão dos aços AISI 304L e UNS S32205, sem tratamento, e em meio de azeite de oliva. Foram reportadas maiores perdas por tribocorrosão no ensaio intermitente para ambos os aços quando comparado ao ensaio contínuo. Em outro trabalho, Saada *et al.* (2018a) compararam a resistência a tribocorrosão do aço AISI 304L com e sem uma camada endurecida por *nano-peening* em condições de deslizamento intermitente e contínuo. Os autores reportaram maiores diferenças de volume perdido entre o aço tratado e não tratado em condições de deslizamento intermitente, sendo que o aço com a camada endurecida apresentou menores perdas de volume. Assim, ambos os trabalhos corroboram para o efeito suporte da camada endurecida ao filme passivo.

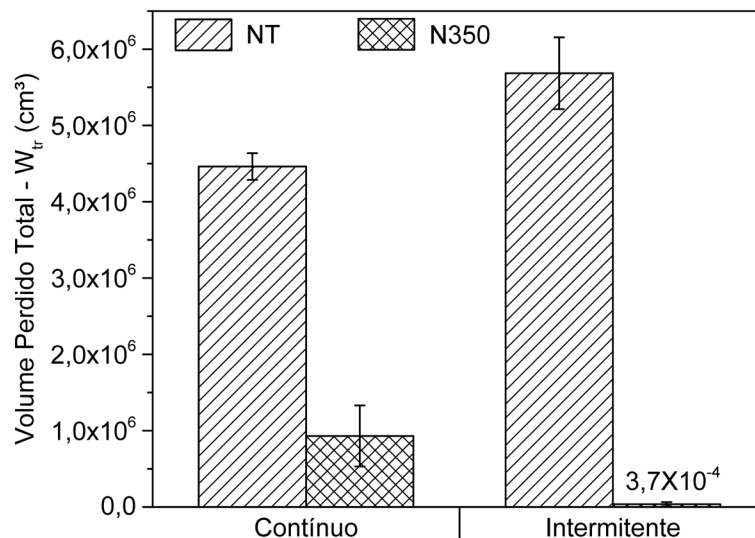


Figura 5 – Volume perdido total (W_{tr}) após os 6000 ciclos nos ensaios de tribocorrosão contínuo e intermitente para a condição não tratada (NT) e nitretada por plasma a 350 °C por 4 horas (N350).

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados e discussões deste trabalho, pode-se concluir:

- O tratamento de nitretação empregado possibilita obter austenita expandida (γ_N) e uma camada sem a presença de nitretos de ferro e/ou cromo em níveis detectáveis pela técnica de DRX-AR;
- A resistência à corrosão, próximo ao potencial de circuito aberto, não é significativamente alterada após a nitretação por plasma a 350°C por 4 h.
- Os deslocamentos de potencial em sentido catódico, devido ao dano mecânico, são menores para a condição nitretada, o que está associado às menores áreas de pista de deslizamento (de menor potencial eletroquímico);
- A resistência à polarização específica da pista de deslizamento da condição nitretada é 2 vezes superior àquela da condição sem tratamento, indicando a maior resistência à corrosão durante a tribocorrosão;
- O desempenho sob tribocorrosão da condição nitretada é superior à condição não tratada independentemente da condição de deslizamento, contínua ou intermitente;
- O melhor desempenho da condição nitretada está associada à maior dureza e maior resistência à corrosão sob deslizamento.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos nº 88882.431972/2019-01, ao CNPQ pelo apoio financeiro no projeto nº 430088/2016-7, ao Laboratório Caracterização e Ensaios de Materiais da PUC-PR, ao Laboratório de Plasma – LabPlasma, Laboratório de Superfícies e Contato – LASC e ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais - CCM da UTFPR pela infraestrutura, recursos humanos e parceria.

6. REFERÊNCIAS

- Borgioli, F., 2020 “From Austenitic Stainless Steel to Expanded Austenite-S Phase: Formation, Characteristics and Properties of an Elusive Metastable Phase”. *Metals*, v. 10, n. 2, p. 187-232.
- Celis, J.P., Ponthiaux, P. e Wenger, F., 2006. “Tribo-corrosion of materials: Interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces”. *Wear*, v. 261, p. 939-946.
- Chail, G. e Kangas, P., 2016. “Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications”. *Procedia Structural Integrity*, v. 2, p. 1755-1762.
- Christiansen, T., Hummelshøj, T.S. e Sommers, M.A., 2010. “Expanded austenite, crystallography and residual stress”. *Surface Engineering*, v. 26, p. 242-247, 2010.
- Czerwicz, T. et al., 2006. “On the occurrence of dual diffusion plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel”. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 5289-5295.
- de Oliveira, W.R. et al., 2018. “On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel”. *Applied Surface Science*, 434, p. 1161 – 1174.
- Núñez de la Rosa, Y.E. et al., 2020. “Effect of low-temperature plasma nitriding on corrosion and surface properties of duplex stainless steel UNS S32205”. *J. Mater. Eng. Perform*, 29, p.2612-2622.

- de Souza, A.P.N. *et al.*, 2020. “Avaliação de Tribocorrosão no Aço Inoxidável AISI 409 Tratado por SHTPN”. Em anais do I Congresso Brasileiro de Engenharia da Rede PDIMat – engBRASIL 2020. Brasil.
- Diomidis, N. *et al.*, 2009. “A methodology for the assessment of the tribocorrosion of passivating metallic materials”. *Lubrication Science*, v. 21, p. 53-67.
- Diomidis, N. *et al.*, 2010. “Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion-wear components and effect of contact area”. *Wear*, v. 269, p. 93-103.
- Haruman, E., Sun, Y. e Adenan, M.S., 2020. “A comparative study of the tribocorrosion behaviour of low temperature nitrided austenitic and duplex stainless steel in NaCl solution”. *Tribology International*, v. 151, 106412.
- Li, X.Y. *et al.*, 2014. “Low temperature plasma surface alloying and characterisation of a superduplex stainless steel”. *International Heat Treatment and Surface Engineering*, v. 8, n. 2, p. 61-64.
- Li, X. *et al.*, 2018. “Combating the Tribo-Corrosion of LDX2404 Lean Duplex Stainless Steel by Low Temperature Plasma Nitriding”. *Lubricants*, v. 6, n. 4, p. 93.
- Ningshen, S. *et al.*, 2006. “Hydrogen effects on the passive film formation and pitting susceptibility of nitrogen containing type 316L stainless steel”. *Corrosion Science*, v. 48, p. 1106-1121.
- Pintaúde, G. *et al.*, 2019. “Wear and Corrosion Resistances of Active Screen Plasma-Nitrided Duplex Stainless Steels”. *J. Mater. Eng. Perform.*, 28 (6), p. 3673-3682.
- Ponthiaux, P. *et al.*, 2004. “Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes”. *Wear*, v. 256, p.459-468.
- Saada, F.B. *et al.*, 2018a. “The effect of nanocrystallized on the tribocorrosion behaviour of 304L stainless steel”. *Wear*, v. 394-395, p. 71-79.
- Saada, F.B., Elleuch, K. e Ponthiaux, P., 2018b. “On the tribocorrosion responses of two stainless steels”. *Tribology Transactions*, v. 61 (1), p. 53-60.
- UNE 112086, 2016. “Ensayos de tribocorrosión en materiales pasivos”. *AENOR – Asociación Española de Normalización y Certificación*, Madrid, Spain.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

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

EXPANDED LAYER EFFECT ON TRIBOCORROSION RESISTANCE OF UNS S32750 SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL

Felipe Augusto de Aguiar Possoli

Instituto Federal do Paraná – IFPR, Campus Jacarezinho, 801 Dr. Tito AVE, in Jacarezinho, PR, ZIP code 86.400-00.
felipe.possoli@ifpr.edu.br

Amanda Pires Nogueira de Souza

Euclides Alexandre Bernardelli

Paulo César Borges

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Curitiba, 5000 Deputado Heitor Alencar Furtado ST, in Curitiba, PR, ZIP code 81280-340.

amandapiresn17@gmail.com

ebernardelli@utfpr.edu.br

pborges@utfpr.edu.br

Abstract. Obtaining expanded layers by low-temperature plasma nitriding has been explored as a means to enhance tribological behavior of stainless steels without compromising their corrosion resistance. In this work, the tribocorrosion resistance of UNS S32750 super duplex stainless steels was investigated before and after plasma nitriding at 350 °C for 4h. The electrochemical behavior, before and along tribocorrosion, was evaluated by open circuit potential technic (OCP) and linear polarization resistance (LPR), using a 0.5 M NaCl solution as electrolyte. For ball-on-flat reciprocating tests, two sliding conditions were employed: an intermittent one, where there is a break time between cycles; and a continuous one, where the cycles are done uninterruptedly. The wear volume loss on the sliding track was measured by optical interferometry technique. Microstructural analysis by XRD, optical microscopy and hardness tests were done to support discussion. Despite the sliding condition, nitrided samples showed minor wear loss by tribocorrosion, also the cathodic shifts on the electrode potential were smaller. In continuous sliding, the polarization resistance was higher for nitrided samples during tribocorrosion.

Keywords: Duplex Stainless Steel, Low-temperature plasma nitriding, Tribocorrosion, Electrochemical techniques.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.