

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DENISE TECCHIO

**METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DA TRIBOCORROSÃO
DURANTE O ENSAIO INTERMITENTE DO AÇO SUPER DUPLEX
UNS S32750 NITRETADO POR PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA**

CURITIBA

2022

DENISE TECCHIO

**METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DA TRIBOCORROSÃO DURANTE O
ENSAIO INTERMITENTE DO AÇO SUPER DUPLEX UNS S32750 NITRETADO
POR PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA**

**METHODOLOGY FOR EVALUATION OF TRIBOCORROSION DURING THE
INTERMITTENT TESTING OF SUPER DUPLEX STEEL UNS S32750 PLASMA
NITRITED AT LOW TEMPERATURE**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges.

Coorientadora: Dra. Bruna Corina Emanuely Schibicheski Kurelo.

CURITIBA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba**



DENISE TECCHIO

**METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DA TRIBOCORROSÃO DURANTE O ENSAIO INTERMITENTE DO
AÇO SUPER DUPLEX UNS S32750 NITRETADO POR PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Área de concentração: Engenharia De Materiais.

Data de aprovação: 30 de Agosto de 2022

Dr. Paulo Cesar Borges, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Euclides Alexandre Bernardelli, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Gelson Biscaia De Souza, Doutorado - Universidade Estadual de Ponta Grossa (Uepg)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 31/08/2022.

Dedico este trabalho ao meu sobrinho Joaquim.

AGRADECIMENTOS

Agradecer é sempre motivo de alegria, pois percebe-se que ao longo de uma caminhada ou na realização de uma tarefa, pessoas estiveram a seu lado contribuindo para que o objetivo fosse alcançado.

Agradeço à minha família. Meus pais Mário e Zenaide, por todo apoio emocional e financeiro e, pelas palavras de carinho, conforto e coragem. Aos meus irmãos Edivandro e Rodrigo por sempre estarem dispostos a me ajudar, pelo incentivo e carinho de sempre.

Agradeço meu namorado Douglas por me acompanhar durante os ensaios, pela compreensão, apoio e carinho recebidos ao longo desta jornada.

Ao meu Orientador, Prof Dr. Paulo César Borges, pela oportunidade concedida, pela confiança, pela orientação e principalmente pela paciência e compreensão.

À minha Coorientadora Dra. Bruna Corina Emanuely Schibicheski Kurelo, pela orientação e dedicação prestada para a concretização desta pesquisa.

Ao Me. Felipe Augusto de Aguiar Possoli, pelo compartilhamento de suas experiências e conhecimentos na área de tribocorrosão.

Aos colegas de trabalho do laboratório de corrosão (LabCorr). Em especial aos amigos Jomar J. K. Ribeiro e Mateus Peripoli Pereira pelo companheirismo, amizade e apoio e, por tornar essa jornada mesmo que árdua repleta de bons momentos.

Ao laboratório CMCM-UTFPR pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e interferometria ótica. Em especial ao técnico Alexandre J. Gonçalves pela compreensão e agilidade nas análises.

À Heloísa M. Colli, pelas análises de interferometria e pela paciência na execução delas.

À UFPR, em especial à Me. Fabiane Severo, pelo auxílio nos ensaios de microdureza.

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudos, processo nº 88887.485097/2020-00. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização desta pesquisa.

“Você nunca sabe a força que tem, até que a sua
única alternativa é ser forte.” (Johnny Deep)

RESUMO

O tratamento de nitretação por plasma de baixa temperatura tem sido amplamente estudado como uma alternativa para aumentar a dureza superficial e a resistência ao desgaste, sem prejudicar a resistência à corrosão de aços inoxidáveis. Para avaliar o desempenho desses materiais, estudos de tribocorrosão que avaliam a ação simultânea de efeitos eletroquímicos e mecânicos em um contato tribológico são cada vez mais comuns. Os ensaios de tribocorrosão são geralmente classificados em contínuos onde o metal é continuamente exposto ao meio agressivo e intermitentes que possibilitam a repassivação do material. Entretanto, nos ensaios intermitentes, existe uma dificuldade para a quantificação das parcelas de perda devido a corrosão e ao desgaste e a norma UNE 112086 sugere que esta quantificação se baseie em resultados eletroquímicos mensurados em ensaios contínuos. Assim, existe a necessidade de aprimoramento das metodologias existentes para possibilitar o emprego de técnicas eletroquímicas no ensaio intermitente. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a aplicação de técnicas eletroquímicas na avaliação da tribocorrosão durante o ensaio intermitente do aço super duplex UNS S32750 sem tratamento e nitretado por plasma na temperatura de 400 °C por 4 horas. Para tal, foram realizados testes de deslizamento recíproco em solução de 0,5M de NaCl sob monitoramento eletroquímico por meio das técnicas de resistência a polarização linear (RPL) e potencial de circuito aberto (PCA). Além da condição de deslizamento intermitente, a condição de deslizamento contínuo, também foi empregada para avaliação da metodologia. Após o tratamento de nitretação, as amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas de análise: Difração de Raios-x (DRX), Microscopia óptica (MO), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microdureza Vickers e Nanoindentação. Os resultados indicam a formação de camadas nitretadas ricas em fase γ_N com espessura média entre as fases de 9,7 μm e microdureza média de 1300 $\text{HV}_{0.025}$. A metodologia proposta para avaliar a tribocorrosão tem como referência a norma UNE 112086 (2016). Pode-se concluir que a metodologia adotada pode ser utilizada para avaliação da resistência à tribocorrosão do aço UNS S32750 sem tratamento e nitretado por plasma. A partir das medições de RPL durante o ensaio intermitente foi possível mensurar as perdas de material devido a corrosão das áreas ativas e repassivadas. Os resultados de tribocorrosão indicam redução significativa da perda de volume para a condição nitretada, em comparação a condição não tratada independentemente da condição de deslizamento.

Palavras-chaves: nitretação por plasma; aço inoxidável duplex; tribocorrosão; técnicas eletroquímicas; ensaio intermitente.

ABSTRACT

Low temperature plasma nitriding treatment has been widely studied as an alternative to increase surface hardness and wear resistance, without impairing the corrosion resistance of stainless steels. To evaluate the performance of these materials, tribocorrosion studies that evaluate the simultaneous action of electrochemical and mechanical effects in a tribological contact are increasingly common. Tribocorrosion tests are generally classified as continuous, where the metal is continuously exposed to an aggressive medium, and intermittent tests, which allow the repassivation of the material. However, in intermittent tests, there is a difficulty in quantifying the portions of loss due to corrosion and wear and the UNE 112086 standard suggests that this quantification is based on electrochemical results measured in continuous tests. Thus, there is a need to improve existing methodologies to enable the use of electrochemical techniques in intermittent testing. In this context, the objective of this work was to investigate the application of electrochemical techniques in the evaluation of tribocorrosion during the intermittent test of UNS S32750 super duplex steel without treatment and plasma nitrided at a temperature of 400 °C for 4 hours. To this end, reciprocal slip tests were performed in 0.5M NaCl solution under electrochemical monitoring using linear polarization resistance (RPL) and open circuit potential (PCA) techniques. In addition to the intermittent slip condition, the continuous slip condition was also used to evaluate the methodology. After nitriding treatment, the samples were characterized by the following analysis techniques: X-ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Vickers Microhardness and Nanoindentation. The results indicate the formation of nitrided layers rich in γ N phase with an average thickness between phases of 9.7 μ m and an average microhardness of 1300 HV0.025. The proposed methodology to assess tribocorrosion is based on the UNE 112086 (2016) standard. It can be concluded that the methodology adopted can be used to evaluate the resistance to tribocorrosion of untreated and plasma nitrided UNS S32750 steel. From the RPL measurements during the intermittent test, it was possible to measure material losses due to corrosion of the active and repassivated areas. Tribocorrosion results indicate a significant reduction in volume loss for the nitrided condition compared to the untreated condition regardless of the slip condition.

Key-words: plasma Nitriding; duplex Stainless Steels; tribocorrosion; electrochemical techniques; intermittent test.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Micrografia do aço UNS S32205, apresentando as fases austenita (γ) e ferrita (α).....	23
Figura 2 - Representação tridimensional da microestrutura do aço UNS S32750	26
Figura 3 - Difractogramas do aço inoxidável duplex AISI F51 obtidos configuração $\theta/2\theta$ Bragg-Brentano. Condição de fornecimento (a) e condição nitretada a 400 °C (b).....	32
Figura 4 - Modos de desgaste fundamentais.....	33
Figura 5 - Desgaste de 2 e 3 corpos	34
Figura 6 - Mecanismos fundamentais de desgaste.....	34
Figura 7 - Micromecanismos de abrasão	36
Figura 8 - Célula eletroquímica	38
Figura 9 - Mecanismos de degradação de metais passivos sujeitos a tribocorrosão	41
Figura 10 - Fatores influentes na tribocorrosão de materiais passiváveis em contatos deslizantes sob controle eletroquímico	42
Figura 11 - Configurações de contato tribológico mais utilizadas em estudos de tribocorrosão	44
Figura 12 - Curvas de polarização obtidas durante o teste potenciodinâmico: a) sem deslizamento e b) com deslizamento	51
Figura 13 - Evolução do potencial em relação ao tempo de ensaio ao longo do ensaio de tribocorrosão	52
Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental.....	54
Figura 15 - Microestrutura do aço UNS S32750, como fornecido após ataque químico com água régia	55
Figura 16 - Identificação das amostras conforme a região da secção transversal	56
Figura 17 - Desenho esquemático da célula de tribocorrosão desenvolvida pelo LabCorr da UTFPR	61
Figura 18 - Célula eletroquímica implementada ao tribômetro	62
Figura 19 - Representação esquemática de uma amostra de teste em exposição: (a) sem deslizamento, (b) durante o deslizamento contínuo, (c) durante o deslizamento intermitente. E representação do circuito equivalente utilizado para a interpretação da resistência à polarização sob deslizamento (R_{ps}) mensurada pela técnica RPL	65
Figura 20 - Fluxograma com as etapas do ensaio contínuo.....	65
Figura 21 - Fluxograma com as etapas do ensaio intermitente	66
Figura 22 - Imagens geradas por MEV das superfícies: não tratada (NT) e nitretada (N400)	74
Figura 23 - Imagem MEV em maior magnificação da superfície da condição N400.....	75
Figura 24 - Difractogramas das condições não tratada (NT) e nitretada (N400). Espectros obtidos na configuração $\theta/2\theta$ Bragg-Brentano	76
Figura 25 - Difractogramas da condição nitretada por plasma a 400 °C por 4 h (N400) em função do ângulo de incidência.....	77
Figura 26 - Micrografia MEV da camada nitretada formada sobre o aço UNS S32750.....	78

Figura 27 - Micrografia MEV evidenciando a dupla camada formada sobre os grãos austeníticos (γ)	79
Figura 28 - Perfis de dureza da amostra não tratada (NT) e nitretada (N400), obtidos por indentação instrumentada segundo os métodos QCSM	80
Figura 29 - Evolução do potencial de circuito aberto (PCA) com o tempo de imersão das condições não tratada (NT) e nitretada (N400).	81
Figura 30 - Evolução do potencial em relação ao tempo de ensaio ao longo do ensaio contínuo de tribocorrosão para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)	83
Figura 31 - Comportamento da evolução do potencial em 4 regiões distintas no decorrer do ensaio de deslizamento contínuo para as condições NT e N400...85	85
Figura 32 - Resistência à polarização linear em função dos momentos de análise do ensaio de tribocorrosão contínuo para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)	86
Figura 33 - Evolução do coeficiente de atrito (COF) ao longo do ensaio contínuo de tribocorrosão para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)	88
Figura 34 - Micrografias MEV das pistas de deslizamento após ensaio de tribocorrosão contínuo para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)89	89
Figura 35 - Micrografias MEV das porções centrais das pistas de desgaste ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo para as duas condições avaliadas .89	89
Figura 36 - Micrografias MEV em maior magnificação das porções centrais das pistas de desgaste ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo para as duas condições avaliadas	90
Figura 37 - Micrografia MEV de detalhes da pista de deslizamento, após ensaio de tribocorrosão contínuo, da condição nitretada (N400)	90
Figura 38 - Micrografias MEV das extremidades das pistas de desgaste ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo para as duas condições avaliadas.....91	91
Figura 39 - Micrografias MEV de detalhes das extremidades das pistas de deslizamento, após ensaio de tribocorrosão contínuo, para as duas condições avaliadas	92
Figura 40 - Evolução do potencial em relação ao tempo de ensaio ao longo do ensaio intermitente de tribocorrosão para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)	93
Figura 41 – Comportamento da evolução do potencial em 4 regiões distintas no decorrer do ensaio de deslizamento intermitente para as condições NT e N400	95
Figura 42 - Resistência à polarização linear em função dos momentos de análise do ensaio de tribocorrosão intermitente para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)	96
Figura 43 - Projeção axonométrica das pistas de deslizamento da amostra N400 após ensaio de tribocorrosão a) contínuo e b) intermitente.....97	97
Figura 44 - Evolução do coeficiente de atrito (COF) ao longo do ensaio de tribocorrosão intermitente para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)	99
Figura 45 - Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão intermitente para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)	100

Figura 46 - Micrografias MEV das porções centrais das pistas de desgaste ao final do ensaio de tribocorrosão intermitente para as duas condições avaliadas	101
Figura 47 - Micrografia MEV em maior magnificação da porção central da pista de desgaste da condição nitretada (N400) ao final do ensaio de tribocorrosão intermitente.....	101
Figura 48 - Micrografias MEV das extremidades das pistas de desgaste ao final do ensaio de tribocorrosão intermitente para as duas condições avaliadas ..	102
Figura 49 - Micrografias MEV de detalhes das extremidades das pistas de deslizamento, após ensaio de tribocorrosão intermitente, para as duas condições avaliadas	103
Figura 50 - Volume perdido (W_{tr}) por tribocorrosão em função do tipo de ensaio conduzido para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400).....	104
Figura 51 - Curva RPL obtida sem deslizamento (a) e obtida durante o deslizamento (b) do ensaio contínuo para a condição não tratada (NT).....	120
Figura 52 - Etapas de tratamento da curva RPL obtida durante o deslizamento do ensaio contínuo para a condição não tratada (NT).....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química nominal em balanço de Fe do aço UNS S32750	26
Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do aço super duplex UNS S32750	27
Tabela 3 - Composição química em (%p) do aço UNS S32750 de estudo comparado às especificações da norma NACE MR0175 (2001), em balanço de Fe	56
Tabela 4 - Parâmetros de limpeza/ativação por <i>Sputtering</i> e nitretação por plasma	58
Tabela 5 - Microdureza Vickers da amostra não tratada (NT) e nitretada (N400) do aço UNS S32750	79
Tabela 6 – Parâmetros de estabilidade após imersão e os tempos de deslizamentos para os ensaios contínuos (cont) e intermitente (inter) para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400).	82
Tabela 7 - Profundidade máxima da pista de deslizamento e a área de pista (Atr) após o ensaio contínuo de tribocorrosão, determinados por interferometria ótica para as duas condições avaliadas	84
Tabela 8 - Parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos resultados de resistência à polarização linear sob deslizamento durante o ensaio contínuo e Atr obtida por análises de interferometria ótica.....	87
Tabela 9 - Análises de composição química por EDS dos pontos apresentados na Figura 39	92
Tabela 10 - Profundidade máxima da pista de deslizamento e a área de pista (Atr) após o ensaio intermitente de tribocorrosão, determinados por interferometria ótica para as duas condições	95
Tabela 11 - Parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos resultados de resistência à polarização linear sob deslizamento durante o ensaio intermitente	98
Tabela 12 - Análises de composição química por EDS dos pontos apresentados na Figura 44.....	102
Tabela 13 - Resultados de áreas e quantificação volumétrica das perdas por corrosão e ação mecânica para a condição não tratada (NT) e nitretada (N400) durante ensaio contínuo de tribocorrosão	106
Tabela 14 - Resultados de áreas e quantificação volumétrica das perdas por corrosão e ação mecânica para a condição não tratada (NT) e nitretada (N400) durante ensaio intermitente de tribocorrosão	106
Tabela 15- Resultados de áreas e quantificação volumétrica das perdas por corrosão e ação mecânica para a condição não tratada (NT) e nitretada (N400) mensuradas conforme a norma UNE 112086 (2016)	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIAs	Aços Inoxidáveis Austeníticos
AIDs	Aços Inoxidáveis Duplex
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferros e Aços)
ASTM	Sociedade Americana de Ensaios e Materiais
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CE	Contra Eletrodo
CFC	Cúbico de Face Centrado
CMCM	Centro Multiusuários de Caracterização de Materiais
COF	Coeficiente de Atrito
DRX	Difração de Raios-X
DRX-AR	Difração de Raios-X em Ângulo Rasante
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ER	Eletrodo de Referência
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscopia Ótica
NACE	Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão
PCA	Potencial de Circuito Aberto
PIII	Implantação Iônica com Imersão de Plasma
PREN	Número equivalente de resistência à pites
RPL	Resistência a Polarização Linear
SHTPN	Tratamento Térmico de Solubilização após Nitretação por Plasma
TCF	Temperatura Crítica de Corrosão por Frestas
TCP	Temperatura Crítica de Corrosão por Pites
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UNE	Associação Espanhola de Normatizações
UNS	<i>Unified Numbering System</i> (Sistema Numérico Unificado)
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

Fe	Ferro
Cr	Cromo
Ni	Níquel
C	Carbono
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
γ'	Nitreto de ferro do tipo Fe_4N
ϵ	Nitreto de ferro do tipo $Fe_{2-3}N$
γ_N	Austenita expandida por nitrogênio
α'_N	Martensita expandida por nitrogênio
α_N	Ferrita expandida por nitrogênio
γ	Austenita
α	Ferrita
T	Taxa de perda de material total por tribocorrosão
W_0	Taxa de perda de material devido ao desgaste puro
C_o	Taxa de corrosão eletroquímica
S	Termo sinérgico
ΔW_c	Taxa de desgaste devido à corrosão
ΔC_w	Taxa de corrosão devido ao desgaste
W_c	Componente de desgaste total de T
C_w	Componente de corrosão total de T
W_{tr}	Perda de material total por tribocorrosão da pista de deslizamento
W_{act}^c	Perda de material devido à corrosão da região ativa da pista de deslizamento
W_{act}^m	Perda de material devido ao desgaste da região ativa da pista de deslizamento
W_{repass}^c	Perda de material devido à corrosão da região repassivada da pista de deslizamento
W_{repass}^m	Perda de material devido ao desgaste da região repassivada da pista de deslizamento
$i_{act-(i, c)}$	Densidade de corrente da área ativa, i – ensaio intermitente / c – ensaio contínuo
$A_{act-(i, c)}$	Área da região ativa, i – ensaio intermitente / c – ensaio contínuo
M	Peso molecular
n	Número de ciclos
d	Densidade
F	Constante de Faraday
$T_{lat-(i, c)}$	Tempo de latência, i – ensaio intermitente / c – ensaio contínuo
i_{pass}	Densidade de corrente da região passiva/repassivada
E_{PCA}	Potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho

\emptyset	Diâmetro
%p	Percentual em peso
T_{reac}	Tempo reacional
T_{str}	Tempo de um <i>stroke</i>
T_{off}	Tempo que o contracorpo permanece parado
R_p	Resistência a polarização sem deslizamento
R_{ps}	Resistência a polarização com deslizamento
R_{tr}	Resistência a polarização associada a área sob deslizamento
A_{tr}	Área projetada da pista de deslizamento ao final do ensaio
R_{pass}	Resistência a polarização da área passiva
A_{pass}	Área passiva da vizinhança
A_{tr}^*	Área projetada média da pista de deslizamento ao final do ensaio
B	Constante de Stern-Geary
β_a	Constante de Tafel para a reação anódica
β_c	Constante de Tafel para a reação catódica
r_{act}	Resistência de polarização específica da região ativa
r_p	Resistência de polarização específica da região passiva
A_{trmin}	Área mínima da pista obtida no primeiro ensaio
W_{total}^m	Parcela total de perda devido a ação mecânica
Kc	Fator que expressa a relação entre a perda de material por corrosão e por desgaste

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivos	21
1.1.1	Objetivo Geral	21
1.1.2	Objetivos Específicos	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	Aços inoxidáveis	22
2.1.1	Aços inoxidáveis duplex	23
<u>2.1.1.1</u>	<u>Aço super duplex UNS S32750</u>	<u>25</u>
2.2	Nitretação por plasma	27
2.2.1	Nitretação por plasma em baixas temperaturas em aços duplex	29
2.3	Desgaste	33
2.4	Corrosão	37
2.5	Tribocorrosão	40
2.5.1	Técnicas triboeletroquímicas	42
2.5.2	Modelagem de tribocorrosão para materiais passivos	44
2.5.3.	Tribocorrosão de aços inoxidáveis nitretados em baixas temperaturas	50
3	MATERIAL E MÉTODOS	54
3.1	Material de estudo	55
3.2	Preparação das amostras	56
3.3	Tratamento de nitretação por plasma	57
3.4	Caracterização microestrutural	58
3.4.1	Preparação metalográfica	58
3.4.2	Técnicas de caracterização	59
<u>3.4.2.1</u>	<u>Microscopia ótica (MO)</u>	<u>59</u>
<u>3.4.2.2</u>	<u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	<u>59</u>
<u>3.4.2.3</u>	<u>Difração de raios X (DRX)</u>	<u>59</u>
<u>3.4.2.4</u>	<u>Microdureza e nanoindentação</u>	<u>60</u>
3.5	Ensaio de tribocorrosão	61
3.5.1	Análise das pistas de deslizamento	67
3.5.2	Quantificação das contribuições mecânicas e eletroquímicas na perda de material sob tribocorrosão	68
3.5.3	Interpretação das quantificações de perdas por tribocorrosão	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	74

4.1	Efeito do tratamento de nitretação por plasma	74
4.1.1	Superfície	74
4.1.2	Fases formadas.....	75
4.1.3	Espessura da camada.....	77
4.1.4	Microdureza e Nanoindentação.....	79
4.2	Comportamento sob tribocorrosão	80
4.2.1	Ensaio contínuo.....	82
<u>4.2.1.1</u>	<u>Análise das pistas de deslizamento.....</u>	<u>88</u>
4.2.2	Ensaio intermitente.....	92
<u>4.2.2.1</u>	<u>Análise das pistas de deslizamento.....</u>	<u>99</u>
4.3	Quantificação das perdas por tribocorrosão	103
5	CONCLUSÕES	109
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
	REFERÊNCIAS.....	112
	APÊNDICE A - Tratamento dos dados RPL.....	120

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) são ligas ferrosas, conhecidas por apresentarem microestrutura bifásica, com frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita e austenita (DAVIS, 1994; GUNN, 1997; LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Devido a esta microestrutura mista, apresentam resistência à corrosão e ao desgaste superiores às classes austenítica e ferrítica (GUNN, 1997). No entanto, a dureza da superfície e a resistência ao desgaste dos AIDs são relativamente baixas (ALPHONSA; RAJA; MUKHERJEE, 2015; CHIU *et al.*, 2010).

A nitretação por plasma de baixa temperatura é uma opção de sucesso para aumentar a dureza superficial e a resistência ao desgaste, sem prejudicar ou até mesmo melhorar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (BORGIOLO *et al.*, 2005; BRÜHL *et al.*, 2010; LARISCH e BRUSKY; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; SPIES, 1999). Em aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos, a nitretação por plasma possibilita a formação de uma fase metaestável supersaturada em nitrogênio, denominada de austenita expandida por nitrogênio em solução sólida ou fase S e martensita expandida por nitrogênio em solução sólida respectivamente (BORGIOLO, 2020; CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016; ESPITIA *et al.*, 2013; LIANG, 2003). Entretanto, para os AIDs existem controvérsias relacionadas à formação de fases supersaturadas na camada nitretada. Enquanto alguns autores relatam a formação de uma camada composta pelas fases de austenita expandida e ferrita expandida (CHIU *et al.*, 2010; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013) outros relatam apenas a formação da fase austenita expandida (CALABOKIS *et al.*, 2021; LIMA *et al.*, 2022; NÚÑEZ DE LA ROSA *et al.*, 2020).

Os AIDs são aplicados principalmente no ramo da indústria petroquímica (em dutos e válvulas de extração, em unidades de dessalinização, dessulfuração e equipamentos para destilação) e de papel e celulose (em digestores, plantas de sulfito e sulfato e sistemas de branqueamento) (DAMIN; GENEROSO; NETO, 2017). Nestas aplicações, são expostos a meios corrosivos e estão suscetíveis ao desgaste mecânico. Estas condições de degradação do material devido à ação simultânea de efeitos eletroquímicos e mecânicos em um contato tribológico são circunstâncias do fenômeno conhecido como tribocorrosão (LANDOLT e MISCHLER, 2011; MISCHLER, 2008).

A modelagem de tribocorrosão levando em consideração todos os fatores que afetam um sistema tribocorrosivo de metais passivos muitas vezes é elusiva (CAO e MISCHLER, 2018). Experimentos de tribocorrosão exigem não somente a avaliação mecânica, mas também eletroquímica. Desta forma, são utilizados métodos experimentais que integram técnicas eletroquímicas em medições tribológicas convencionais (CAO e MISCHLER, 2018; LÓPES-ORTEGA; ARANA; BAYÓN, 2018; MISCHLER, 2008).

Várias abordagens foram propostas no decorrer dos anos a fim de avaliar os mecanismos envolvidos neste fenômeno. Destaca-se a Norma UNE 112086 que apresenta uma metodologia de teste padronizada para avaliação de tribocorrosão em materiais passivos (UNE 112086, 2016). Para esta avaliação a norma sugere duas diferentes metodologias: o teste de deslizamento contínuo, onde o metal é continuamente exposto ao meio agressivo e o teste de deslizamento intermitente, no qual, possibilita a repassivação do material. Para a caracterização do comportamento eletroquímico das superfícies durante o deslizamento contínuo, as técnicas potencial de circuito aberto (PCA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), são sugeridas. Durante o ensaio intermitente apenas o PCA é monitorado, uma vez que ensaios EIS não podem ser aplicados devido à instabilidade do potencial do eletrodo.

Como alternativa as técnicas propostas, Souza (2020) e Possoli (2020) utilizaram em seus estudos a técnica de resistência à polarização linear (RPL) em substituição à EIS. A vantagem do uso da técnica RPL em relação a EIS está no menor tempo de duração dos ensaios. A técnica EIS demanda tempos de ensaios superiores a 30 minutos, enquanto na técnica RPL o tempo de ensaio se reduz a alguns minutos. Com essa redução de tempo, diversas varreduras RPL podem ser realizadas num período em que se realiza uma única varredura EIS, permitindo acompanhar a evolução da resistência à polarização ao longo do ensaio de tribocorrosão. Além disso, os ensaios RPL não alteram significativamente a superfície da amostra, pois as correntes envolvidas são bem menores, sendo o eletrodo de trabalho (amostra) não é exposto a potenciais distantes do valor de E_{PCA} (WOLYNEC, 2003).

Para a quantificação das parcelas de perdas por corrosão, durante o ensaio intermitente, a norma sugere que informações obtidas ou mensuradas durante o ensaio contínuo sejam utilizadas. No entanto a cinemática dos ensaios se difere e medições da corrente eletroquímica durante o ensaio intermitente permitiriam avaliar

a importância da formação da película passiva nas contribuições de perdas de material devido a corrosão.

Sendo assim, observa-se a necessidade do aprimoramento da metodologia proposta pela norma UNE 112086 para a quantificação das parcelas de perda devido à tribocorrosão durante o ensaio intermitente. Com isso, investigou-se a aplicação da técnica RPL durante o ensaio de deslizamento intermitente e a viabilidade de utilização da corrente eletroquímica medida na quantificação da parcela de perda de massa devido a corrosão da área ativa e repassivada.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar a aplicação de técnicas eletroquímicas na avaliação da tribocorrosão durante o ensaio intermitente.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- I. Avaliar a aplicação da técnica RPL durante o ensaio intermitente de tribocorrosão.
- II. Avaliar a viabilidade de utilização da corrente eletroquímica medida durante o ensaio de tribocorrosão intermitente na quantificação da parcela de perda de massa devido a corrosão da área ativa e repassivada;
- III. Avaliar o desempenho sob tribocorrosão das amostras não tratadas e nitretadas do aço UNS S32750;
- IV. Comparar as parcelas de perdas por corrosão mensuradas a partir da metodologia proposta, com as mensuradas a partir da metodologia proposta pela norma UNE 112086.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas baseadas nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-C. A principal característica dessa classe de ligas é sua resistência à corrosão expressivamente alta quando comparada com outras ligas à base de ferro (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Para serem inoxidáveis, os aços devem conter um mínimo de 10,5% em peso de cromo dissolvido em solução sólida. Esta concentração de cromo está relacionada diretamente com a resistência à corrosão desses aços, permitindo a formação de uma fina camada de óxidos (rica em Cr), contínua e passiva, em sua superfície. Essa camada é formada quando a peça/material é exposta a atmosferas contendo oxigênio e possui a capacidade de se auto-regenerar, quase instantaneamente, ao sofrer danos mecânicos e/ou químicos de maneira a manter a resistência à corrosão do aço (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Além dos seus elementos constituintes principais, cromo, carbono e níquel, os aços inoxidáveis contêm uma série de adições de elementos de ligas que se destinam a melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão ou controlar a microestrutura. Manganês, silício, molibdênio, nióbio, titânio, alumínio, cobre, tungstênio, nitrogênio, enxofre e fósforo seriam alguns desses elementos (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

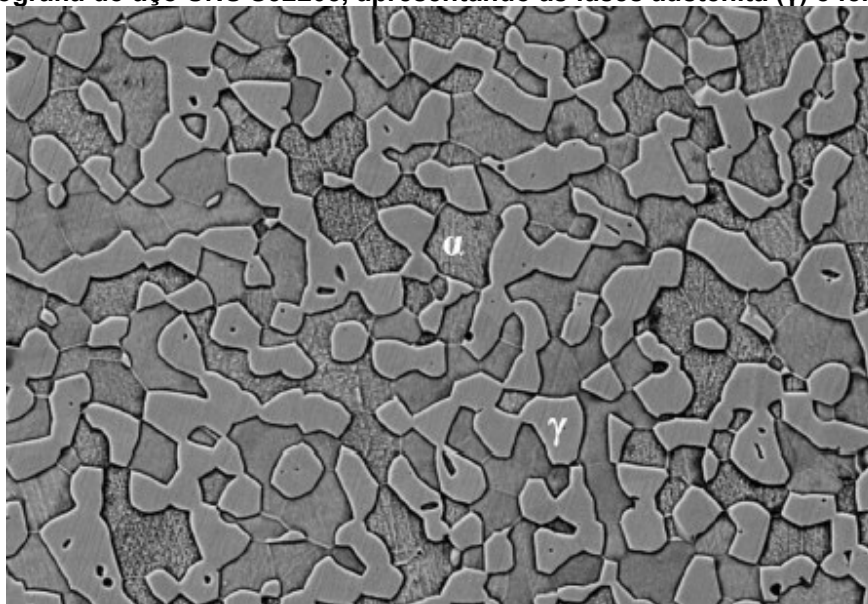
Devido a suas ótimas propriedades mecânicas e alta resistência a corrosão, os aços inoxidáveis são utilizados em uma ampla variedade de aplicações, como na geração de energia, em indústrias químicas e de processamento de papel, em produtos comerciais como em equipamentos para cozinha e no setor automobilístico. Também possui aplicação nas áreas sanitária, farmacêutica, e alimentícia, além disso, são utilizados nas indústrias petroquímicas, na extração e refino de petróleo e gás natural (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco famílias: ferríticos, austeníticos, martensíticos, duplex e os endurecíveis por precipitação (PH, precipitation hardening). Esta classificação é feita de acordo com a microestrutura do aço inoxidável, que é definida pelos tratamentos térmicos e pela composição química da liga (DAVIS, 1994; LIPPOLD e KOTECKI, 2005). No presente trabalho, será dada maior ênfase aos aços duplex, por ser a classe do aço objeto de estudo deste trabalho.

2.1.1 Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) são ligas ferrosas, conhecidas por apresentarem microestrutura bifásica, com frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita (estrutura CCC) e austenita (estrutura CFC) (DAVIS, 1994; GUNN, 1997; LIPPOLD e KOTECKI, 2005), tal como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 - Micrografia do aço UNS S32205, apresentando as fases austenita (γ) e ferrita (α)



Fonte: Adaptado de Alphonsa, Raja e Mukherjee (2015)

Apresentam em sua composição, como constituintes principais, o cromo, o níquel e o molibdênio. Entretanto outros elementos como o manganês, nitrogênio, cobre, carbono e tungstênio também são adicionados, a fim de melhorar certas propriedades (GUNN, 1987; ROBERGE, 1999).

Em se tratando do cromo sua adição visa, como já mencionado, à formação da camada passiva sobre a superfície, o que confere ao material resistência à corrosão. Além disso, o cromo é um elemento alfacênico, e atua como estabilizador da fase ferrítica. O molibdênio também é um elemento estabilizador da ferrita e atua aumentando a resistência à corrosão localizada (por pites e frestas quando o material se encontra em soluções de cloreto (GUNN, 1987; ROBERGE, 1999).

Em relação ao níquel, nitrogênio, cobre, manganês e carbono, estes são elementos estabilizadores da fase austenítica, ou gamagênicos. Além disso, o

nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pites, por frestas e a resistência mecânica, o cobre reduz a taxa de corrosão em ambientes oxidantes e o manganês aumenta a resistência ao desgaste sem perda de ductilidade. O carbono por sua vez, aumenta a resistência mecânica e a dureza, no entanto, deve ser adicionado em baixas quantidades, a fim de evitar a formação de carbonetos de cromo que funcionam como regiões de iniciação da corrosão (GUNN, 1987; ROBERGE, 1999).

Devido à sua microestrutura mista, os aços inoxidáveis duplex apresentam uma combinação favorável das propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, conferindo-lhes uma maior resistência mecânica, elevada resistência à corrosão por pite e corrosão sob tensão, se comparados com os aços inoxidáveis austeníticos, e uma maior ductilidade e melhor soldabilidade, quando comparados aos aços inoxidáveis ferríticos (DAMIN; GENEROSO; NETO, 2017; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017; VIJAYALAKSHMI; MUTHUPANDI; JAYACHITRA, 2011). No entanto, a dureza da superfície e a resistência ao desgaste dos AIDs são relativamente baixas (ALPHONSA; RAJA; MUKHERJEE, 2015; CHIU *et al.*, 2010).

A resistência a corrosão por pites em ambientes contendo cloreto nos aços inoxidáveis pode ser estimada pelo índice PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), definido como (FONTANA, 1986; GUNN, 1987):

$$PREN = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 16(\%N) \quad \text{Eq. 1}$$

Este índice leva em consideração as porcentagens em peso dos principais elementos que ditam o comportamento da corrosão por pites, Cr, Mo e N. No caso dos aços inoxidáveis duplex, é necessário considerar a resistência à corrosão por pite das duas fases, haja vista a diferença entre os elementos de liga presentes na austenita e ferrita. A fase que determinará o comportamento do material será aquela que apresenta menor valor de PREN (DENG *et al.*, 2008; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Os diferentes tipos de aços inoxidáveis duplex são, usualmente, separados em três grupos, com relação à composição química (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007):

a) Aços inoxidáveis duplex de baixa liga: devido ao menor teor de elementos de liga são materiais econômicos, não possuem molibdênio na composição química e

podem substituir aços inoxidáveis austeníticos. O aço SAF 2304 (UNS S32304) é classificado como duplex de baixa liga e apresenta índice PREN entre 22-30;

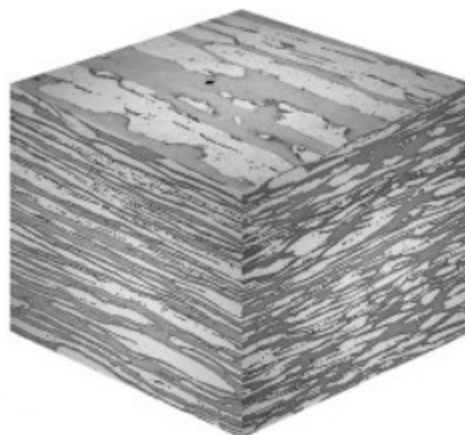
b) Aços inoxidáveis duplex de média liga: nessa família, enquadram-se os duplex mais utilizados. Apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos comuns e aços inoxidáveis super austeníticos com 5 e 6% de molibdênio. Entre os aços pertencentes a este grupo está o SAF 2205 (UNS S31803) com PREN entre 31-38;

c) Aços inoxidáveis duplex de alta liga: comumente designados por super duplex. Apresentam elevada resistência à corrosão comparável aos super austeníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio. O aço mais comum classificado como super duplex é o SAF 2507 (UNS S32750) com índice PREN entre 38-44.

Além destes três grupos de aços duplex é encontrado na literatura as ligas chamadas de Hiper duplex. Desenvolvidas recentemente, a classe é caracterizada por excelente resistência à corrosão por cloretos, combinada com resistência mecânica muito alta. Além disso, possuem tensão de escoamento 20% maior em relação aos aços super duplex e apresentam PREN superior a 48. As ligas SAF 2707HD (UNS S32707) com PREN igual a 48 e a SAF 3207HD (UNS S33207) com PREN igual a 50 são exemplos de ligas hiper duplex (CHAIL e KANGAS, 2016).

2.1.1.1 Aço super duplex UNS S32750

O aço UNS S32750 - correspondente à liga AISI 2507- objeto de estudo desta dissertação, pertence à família dos aços inoxidáveis super duplex. Esta liga é caracterizada por ótima resistência à corrosão localizada, por pites, por frestas e sob tensão, combinada com resistência mecânica muito alta. Apresenta também, elevada absorção de energia ao impacto e boa soldabilidade. Entretanto, de maneira semelhante a outros aços duplex, não é indicada para aplicações em temperaturas abaixo de -50°C ou acima de 300°C, devido à perda de tenacidade (ATLAS STEELS, 2013; SANDVIK, 2021). Uma representação tridimensional da sua microestrutura é apresentada na Figura 2, destacando-se as ilhas de austenita (claras) na matriz ferrítica (escura).

Figura 2 - Representação tridimensional da microestrutura do aço UNS S32750

Fonte: Adaptado de Pettersson et al. (2015)

Adequado para o serviço em condições altamente corrosivas e onde houver necessidade de alta resistência, este aço tem sido extensivamente utilizado em sistemas de exploração de petróleo e gás, trocadores de calor, sistemas de processamento e suporte, usinas de dessalinização e na indústria de papel de celulose (ATLAS STEELS, 2013; SANDVIK, 2021). A composição química nominal em balanço com Fe do aço UNS S32750 é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química nominal em balanço de Fe do aço UNS S32750				
C	S	P	Si	Mn
0,030 máx	0,020 máx	0,035 máx	0,80 máx	1,20 máx
Ni	Cr	Mo	Cu	N
6,00 – 8,00	24,0 – 26,0	3,00 – 5,00	0,50 máx	0,24 – 0,32

Fonte: Adaptado de Atlas Steels (2013)

O aço UNS S32750 apresenta índice PREN superior a 42, temperatura crítica de corrosão por pites (TCP) e temperatura crítica de corrosão por frestas (TCF) iguais a 84 °C e 35 °C respectivamente. Como mencionado anteriormente, o índice PREN estima a resistência a corrosão por pites em ambientes contendo cloreto nos aços inoxidáveis, já TCP e TCF são as temperaturas mínimas, em °C, a partir das quais há ataque localizado com 0,025 mm de profundidade sob a forma de um pite ou fresta, respectivamente (ASTM G48, 2016; POSSOLI, 2020; SANDVIK, 2021).

Algumas propriedades físicas e mecânicas estão apresentadas na Tabela 2. Destaca-se que tais propriedades estão intimamente relacionadas com a sua microestrutura bifásica (austenita+ferrita).

Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do aço super duplex UNS S32750

Densidade [kg.m⁻³]		7800
Coefficiente de expansão térmica	0-100 °C	13,0
	0-400 °C	14,5
Conductividade térmica a 20°C [W.m⁻¹.K⁻¹]		14,2
Calor específico [kJ.kg⁻¹.K⁻¹]		0,46
Limite de escoamento [MPa]		550,0 mín
Resistência à tração [MPa]		795,0 mín
Alongamento [%]		15,0 mín
Dureza [HB]		310,0 máx

Fonte: Adaptado de Atlas Steels (2013)

Esta liga foi empregada nesta pesquisa, devido a sua maior estabilidade da camada passiva em meios agressivos em relação as ligas padrão o que permite a estabilização do potencial de circuito aberto (PCA) facilitando o seu monitoramento durante o ensaio de tribocorrosão. Além disso, seu emprego tecnológico exige um excelente desempenho de resistência à tribocorrosão.

2.2 Nitretação por plasma

Conforme discorrido na seção anterior, os AIDs apresentam elevada resistência a corrosão e alta resistência mecânica. No entanto, a dureza da superfície e a resistência ao desgaste e à fadiga são relativamente baixas as quais em um sistema tribocorrosivo, são fundamentais. Uma alternativa para aumentar a dureza superficial e proporcionar maior resistência ao desgaste e a fadiga, consiste na aplicação de tratamentos termoquímicos de modificação de superfícies. Dentre eles pode-se destacar o tratamento de nitretação por plasma.

A nitretação por plasma é um processo termoquímico de modificação de superfícies que utiliza uma descarga luminescente para introduzir nitrogênio na superfície do material metálico. O bombardeio de íons aquece a peça de trabalho, limpa a superfície e fornece nitrogênio ativo. O objetivo do processo é melhorar as propriedades tribológicas da superfície, aumentando a dureza superficial, resistência ao desgaste e à fadiga, sem prejudicar a resistência à corrosão (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016; O'BRIEN e GOODMAN, 1991).

O processo de nitretação por plasma é realizado em um reator, que consiste de uma câmara evacuada e preenchida por uma atmosfera nitretante

(comumente mistura de N_2-H_2) sob baixa pressão. Uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre os dois eletrodos, cátodo (porta amostras) e ânodo (câmara do reator), elevando a ionização do gás. Então uma descarga elétrica, é gerada e os íons mantêm um meio plasmático, através do qual íons são acelerados pelo campo elétrico e bombardeiam a peça a ser nitretada (cátodo) com alta energia cinética (CHIAVERINI, 2008).

Este tratamento tipicamente resulta na formação de uma camada conhecida como camada nitretada, que pode ser composta por duas regiões, camada de compostos e camada de difusão. A mais externa é a camada de compostos que é rica em nitretos de ferro do tipo Fe_4N (γ') e $Fe_{2-3}N$ (ϵ), bem como nitretos com elementos de liga como Cr. Abaixo da camada de compostos se encontra a camada de difusão, cuja microestrutura é alterada pela introdução de átomos de N intersticiais em solução sólida e, quando o limite de solubilidade é atingido, precipitados de nitretos muito finos e coerentes são formados (BERG *et al.*, 2010; O'BRIEN e GOODMAN, 1991). A espessura da camada nitretada e sua dureza dependem do tipo de aço e dos elementos de liga presentes, além da temperatura e tempo de tratamento (CHIAVERINI, 2008).

O tratamento de nitretação por plasma está entre os tratamentos de endurecimentos superficiais mais conhecidos. Comparativamente a outros processos de tratamento de superfícies, a nitretação por plasma proporciona um melhor controle da composição das camadas formadas e da profundidade atingida. Os tempos de tratamentos são reduzidos, tem-se menor distorção das peças e capacidade de geração de camadas homogêneas. O tratamento é limpo, não poluente, e tem controle fácil. Além disso, outra característica importante é permitir o tratamento de componentes em baixas temperaturas (até 300 °C), evitando assim distorções dimensionais que normalmente ocorrem em tratamentos a maiores temperaturas (AGHAJANI e BEHRANGI, 2017; ALVES JUNIOR, 2001).

Em aços de baixa liga e aços ferramentas, quando aplicado este tratamento, é observado melhora na resistência a corrosão e aumento da dureza superficial. Nesses casos, geralmente são aplicadas temperaturas de tratamento da ordem de 500 °C a 580 °C e por tempos inferiores a 36 h. Diferentemente, observa-se a redução da resistência a corrosão se temperaturas e tempos de tratamento semelhantes são utilizados para os aços inoxidáveis, uma vez que suas superfícies tratadas

apresentarão precipitação de nitretos de cromo – CrN e Cr₂N (BORGIOLO, 2020; CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016).

Desta forma, a temperatura de tratamento para os aços inoxidáveis deve possibilitar a difusão intersticial de átomos de nitrogênio sem que ocorra uma difusão significativa de átomos substitucionais de cromo e a precipitação de nitretos de cromo sem comprometer a resistência a corrosão. Normalmente essa temperatura é igual ou inferior a 450 °C e diz-se, então, que se trata de tratamentos de nitretação por plasma em baixas temperaturas (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016).

Outro aspecto importante a ser considerado na aplicação de um tratamento termoquímico em um aço inoxidável é que a camada de óxidos, importante para a resistência à corrosão, também atua como uma barreira de difusão dos átomos da atmosfera de tratamento que se difundem na superfície do aço. Assim, em tais tratamentos, é necessário, antes de tudo, remover ou reduzir essa camada de óxidos para permitir a difusão dos átomos de N, visando alterar a composição da superfície tratada (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016). Para tal é empregado um processo de decapagem ou *sputtering* a plasma com um gás inerte anteriormente à nitretação.

Dos Reis e Neidert (2011), investigaram a influência da limpeza prévia por *sputtering* na nitretação por plasma do aço inoxidável ISO 5832-1. Seus resultados evidenciaram que o emprego de uma etapa de limpeza por *sputtering* à 300 °C, anterior ao processamento, pode promover alterações significativas nos resultados obtidos na nitretação por plasma. Verificaram que o emprego apenas de hidrogênio como agente de *sputtering* não causa nenhuma alteração nos resultados, quando comparados a um processamento realizado sem essa etapa de limpeza. No entanto, o emprego de uma atmosfera constituída de 80% de argônio e 20% de hidrogênio, propicia uma maior taxa de *sputtering*, provocando alterações significativas nos resultados alcançados. Observaram ainda, um abaixamento da dureza superficial e uma tendência a uma maior profundidade de difusão com o aumento do tempo de *sputtering*. Sendo assim, no presente trabalho optamos por utilizar uma mistura de Ar e H₂ durante a etapa de limpeza por *sputtering*.

2.2.1 Nitretação por plasma em baixas temperaturas em aços duplex

A nitretação por plasma de baixa temperatura tem se mostrado uma opção para aumentar a dureza superficial e a resistência ao desgaste, sem prejudicar ou até

mesmo melhorar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (BORGIOLO *et al.*, 2005; BRÜHL *et al.*, 2010; LARISCH; BRUSKY; SPIES, 1999; LEI; ZHANG; ZHU, 1999; NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; WANG *et al.*, 2009).

Em aços inoxidáveis austeníticos (AIAs) a nitretação em baixas temperaturas é amplamente conhecida pela formação de uma solução sólida supersaturada metaestável, com configuração CFC de elevada dureza (até 1450 HV), chamada de austenita expandida (γ_N) ou fase S (BORGIOLO, 2020; LIANG, 2003). A descoberta desta fase é datada de meados de 1980 e atribuída aos estudos de Zhang e Bell (1985) e Ichii e seus colaboradores (1986). Analogamente aos AIAs nos aços inoxidáveis martensíticos é formada a fase martensita expandida (α'_N) (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016; ESPITIA *et al.*, 2013). Em relação aos aços inoxidáveis ferríticos, os tratamentos termoquímicos a plasma, não são amplamente estudados. Kurelo e seus colaboradores (2020) observaram a formação da fase ferrita expandida em nitrogênio (α_N) em um aço inoxidável super ferrítico (SFSS) nitretado por PIII - técnica de implantação iônica por imersão em plasma. A liga UNS S44400 SFSS, foi nitretada em temperaturas de 300 °C a 400 °C resultando na fase α_N como principal produto da camada modificada.

Quanto aos aços inoxidáveis duplex, trabalhos publicados sobre nitretação por plasma em baixas temperaturas são escassos na literatura. Segundo Tschiptschin e seus colaboradores (2017) isso se deve pelo fato de que, os mecanismos de endurecimento superficial ainda não são bem compreendidos e existem controvérsias relacionadas à formação de fases supersaturadas na camada nitretada.

Chiu e seus colaboradores (2010) avaliaram a microestrutura e as propriedades do aço duplex UNS S31803 nitretado por plasma em várias temperaturas e tempos de tratamento. Resultados mostram que a superfície da amostra nitretada na temperatura de 420 °C consistia de uma camada composta pelas fases de austenita expandida (fase γ_N ou S) e ferrita expandida (α_N). O tratamento elevou consideravelmente a dureza, a resistência ao desgaste e as propriedades de corrosão das superfícies nitretadas. Tschiptschin e seus colaboradores (2017) também relataram a formação de uma camada nitretada composta pelas fases γ_N e α_N na microestrutura do aço UNS S31803 nitretado por plasma em baixa temperatura (400 °C). A fase γ_N com dureza aproximada de 1510 HV se formou a partir da fase

austenita (γ) prévia da microestrutura, enquanto a fase α_N com dureza aproximada de 1360 HV se formou a partir da fase ferrita (α) prévia.

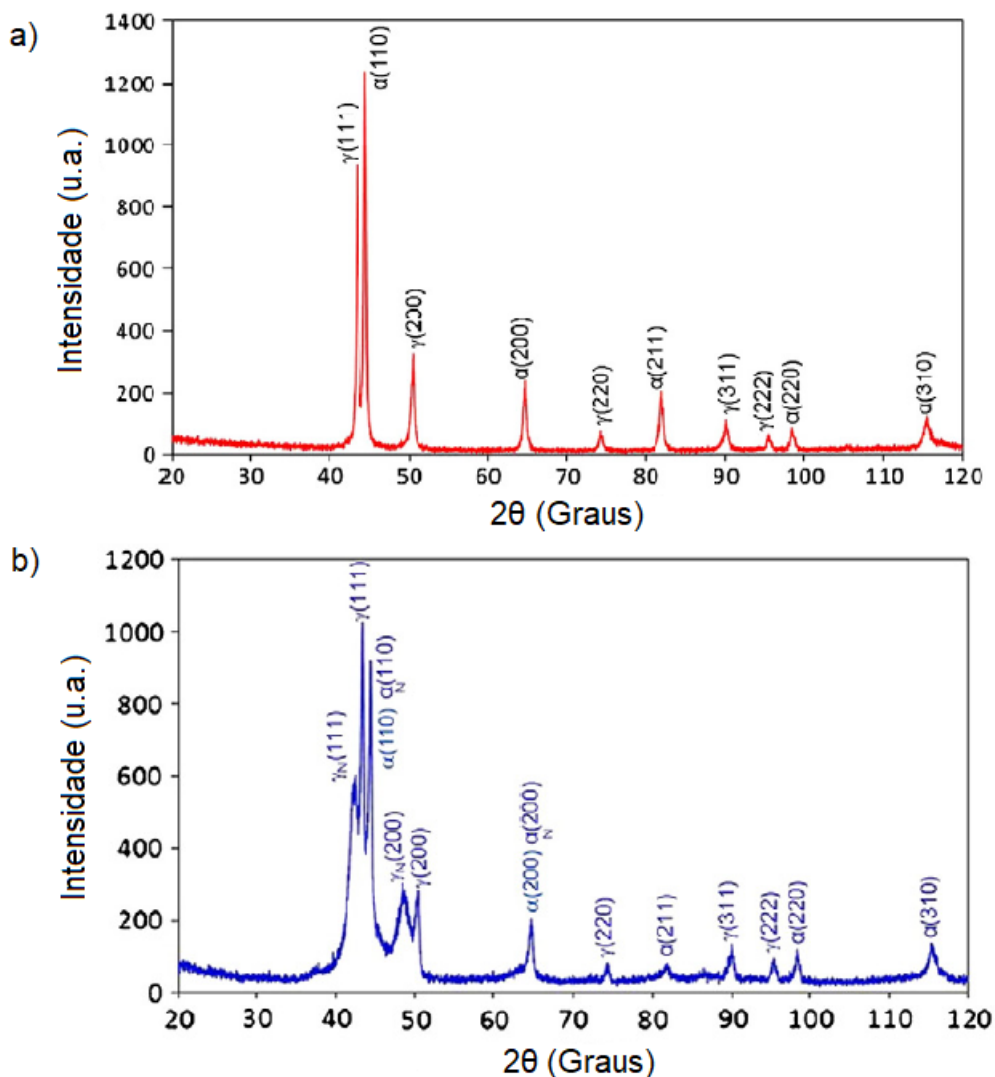
Pinedo, Varela e Tschiptschin (2013) observaram a formação da fase γ_N a partir da fase austenita γ prévia e a fase α_N a partir da fase ferrita α prévia na microestrutura do aço inoxidável duplex F51 – UNS S32205 quando nitretado por plasma em baixa temperatura. Sendo a camada de ferrita expandida mais espessa que as camadas de austenita expandida. Núñez de La Rosa e seus colaboradores (2020) também relataram a formação de uma camada nitretada composta pela fase γ_N na microestrutura do aço UNS S32205 nitretado por plasma na temperatura de 380 °C por 10 horas.

Lima e seus colaboradores (2022) investigaram do ponto vista termodinâmico e cinético, o comportamento da camada nitretada formada no aço super duplex UNS S32750 nitretado por plasma nas temperaturas entre 300 °C e 450 °C por 4 horas. As medições de DRX e microdureza mostraram a formação da fase austenita expandida (γ_N) em ambas as fases de aço para todas as amostras tratadas até 400 °C.

Calabokis e seus colaboradores (2021) avaliaram a resistência à corrosão por frestas e pites do aço UNS S32750 nitretado por plasma nas temperaturas de 350° e 400 °C. Em ambas as temperaturas de tratamento foi observado a formação de uma camada nitretada composta por austenita expandida (γ_N). Os autores relatam ainda que o tratamento elevou a dureza e a resistência à corrosão do aço.

A formação dessas fases expandidas pode ser observada na Figura 3, onde são apresentados os difratogramas do aço inoxidável duplex AISI F51 investigados por Pinedo, Varela e Tschiptschin (2013), para a condição de fornecimento (a) e nitretada a 400 °C (b). Verifica-se o aparecimento de dois novos picos em $2\theta = 42,49^\circ$ e $2\theta = 48,48^\circ$ identificados como austenita expandida (γ_N). Esses picos são mais largos e foram deslocados para ângulos menores em relação aos picos de γ . Isso se deve a expansão nos parâmetros de rede devido à supersaturação de nitrogênio. Além disso, os dois picos ferríticos α (110) e α (200), localizados em ângulos 2θ de $44,40^\circ$ e $64,59^\circ$, tornaram-se mais largos e assimétricos, indicando uma contribuição de uma fase de ferrita expandida α_N aos picos ferríticos (110) e (200).

Figura 3 - Difratogramas do aço inoxidável duplex AISI F51 obtidos configuração $\theta/2\theta$ Bragg-Brentano. Condição de fornecimento (a) e condição nitretada a 400 °C (b)



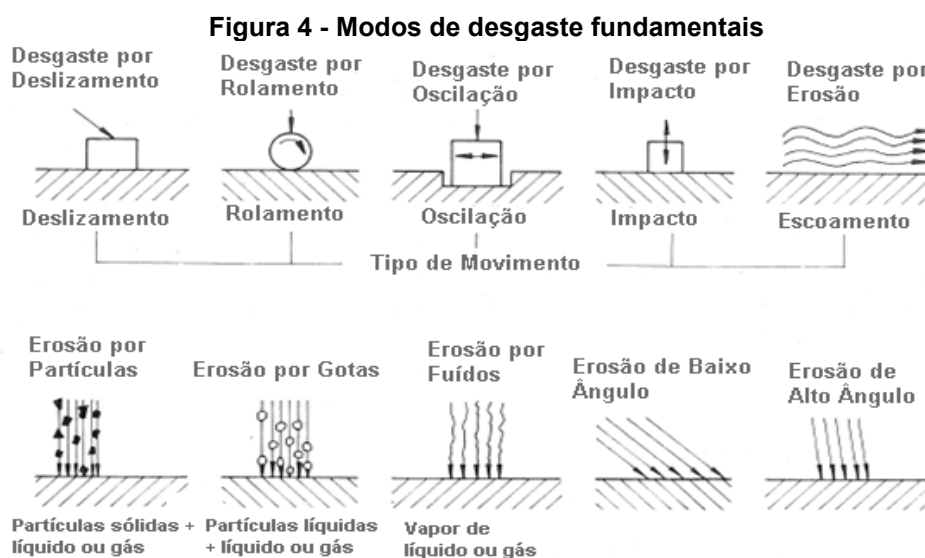
Fonte: Adaptado de Pinedo, Varela e Tschiptschin (2013)

Em relação à espessura de camada nitretada e a dureza da superfície em aços inoxidáveis duplex, verifica-se uma tendência de crescimento com o aumento da temperatura e tempo do tratamento (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO 2016; CHIU *et al.*, 2010). Além disso, autores que avaliaram individualmente a dureza da camada formada sobre cada fase precursora dos aços duplex nitretados (ALPHONSA; RAJA; MUKHERJEE, 2015; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHI, 2013; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017) reportaram maiores durezas sobre a fase α em relação à fase γ .

2.3 Desgaste

Desgaste é definido pela Norma DIN 50320 (1979) como a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido à ação mecânica.

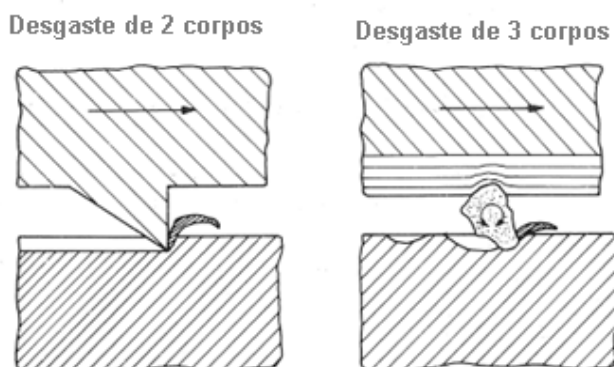
Os processos de desgaste podem ser classificados pelos modos de desgaste. A Figura 4 mostra esquematicamente os diferentes modos. Em função do movimento das interfaces, os modos podem variar entre, deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e erosão, dependendo da cinemática do sistema. A erosão pode ainda ser classificada pelo estado físico do contra-corpo, por exemplo, sólido ou líquido, ou o ângulo de ação (ZUN GAHR, 1987).



Fonte: Adaptado de Zun Gahr (1987)

Os processos de desgaste também poderão ser classificados quanto ao elemento interfacial, podendo ser: desgaste de 2 corpos ou estar sob ação de partículas sólidas pressionadas entre duas superfícies, caracterizando um desgaste de 3 corpos, conforme observa-se na Figura 5 (ZUN GARH, 1987).

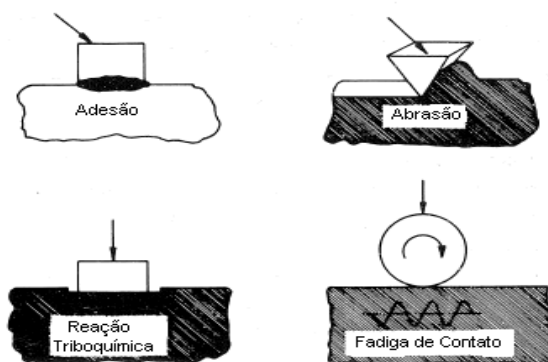
Figura 5 - Desgaste de 2 e 3 corpos



Fonte: Adaptado de Zun Gahr (1987)

Nos processos de desgaste estão envolvidos diferentes mecanismos. Estes são classificados de acordo com os processos físicos e químicos que ocorrem durante o desgaste e podem ocorrer individualmente ou em conjunto. Quatro mecanismos principais de desgaste são comumente reconhecidos na literatura: desgaste adesivo, desgaste por abrasão, desgaste por fadiga e desgaste triboquímico (CZICHOS, 1978; DIN 50320, 1879; LANDOLT e MISCHLER, 2011; MANG; BOBZIN; BARTELS, 2011; ZUN GAHR, 1987). Os mesmos estão representados na Figura 6 e uma breve descrição é apresentada na sequência.

Figura 6 - Mecanismos fundamentais de desgaste



Fonte: Adaptado de Zun Gahr (1987)

Desgaste Adesivo

O desgaste adesivo ocorre quando as asperezas dos dois corpos de um sistema aderem devido às interações entre os materiais em contato. Quando duas superfícies são colocadas em contato, fortes junções adesivas de asperezas podem ser formadas e o desgaste adesivo ocorre quando as tensões de cisalhamento rompem as junções, deixando-as aderidas a uma das superfícies. No decorrer do processo de deslizamento, o material aderido sai do contato na forma de partículas livres ou permanece aderido a qualquer uma das superfícies (LANDOLT e MISCHLER, 2011; MANG; BOBZIN; BARTELS, 2011; ZUM GAHR, 1987).

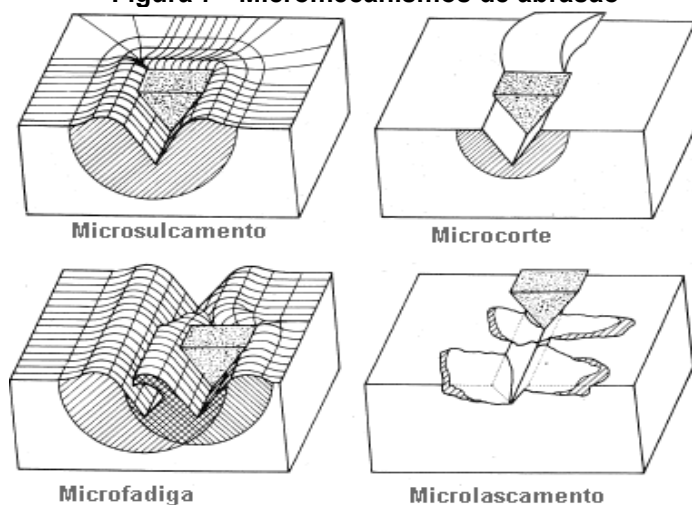
Desgaste por Abrasão

O mecanismo de desgaste abrasivo é definido como o desgaste que ocorre pelo destacamento de material da superfície em movimento relativo, causado pela presença de protuberâncias ou pela presença de partículas duras entre as superfícies ou encrustadas em uma delas. Ocorre geralmente em contatos onde uma das superfícies é mais dura que a outra (LANDOLT e MISCHLER, 2011; MANG; BOBZIN; BARTELS, 2011; ZUM GAHR, 1987).

Dois processos principais são diferenciados no desgaste por abrasão: abrasão de dois corpos e abrasão de três corpos. Na abrasão de dois corpos, as partículas abrasivas movem-se livremente sobre uma face do material. Já na abrasão de três corpos, as partículas abrasivas atuam como elementos interfaciais entre os corpos sólidos (HUTCHINGS, 2017; ZUN GAHR, 1987).

Segundo Zun Gahr (1987), a remoção de material da superfície no processo de desgaste por abrasão, pode ser dividida em quatro micromecanismos: microcorte, microsulcamento, microlascamento e microfadiga. Esses micromecanismos estão representados na Figura 7.

Figura 7 - Micromecanismos de abrasão



Fonte: Adaptado de Zun Gahr (1987)

Desgaste por Fadiga

O desgaste devido à fadiga é caracterizado pela formação de trincas e lascamento de material causados por carregamentos cíclicos na superfície do sólido. Estes carregamentos podem ser resultantes de rolamento, escorregamento de contato ou impacto de sólidos e/ou líquidos na superfície. A fadiga localizada pode ocorrer em escala microscópica e, dessa forma, a falha ocorre quando o início e a propagação das trincas levam à perda de material. Dois modos principais de remoção de material são propostos: (1) trincas que se iniciam na superfície e se propagam para o interior do material e (2) formação de trincas internas de acordo com as tensões de cisalhamento máximas abaixo da superfície e propagação até a superfície (LANDOLT e MISCHLER, 2011; ZUN GAHR, 1987).

Desgaste Triboquímico

Desgaste triboquímico é o processo de desgaste no qual a reação química ou eletroquímica com o meio ambiente contribui para a remoção do material (LANDOLT; MISCHLER, 2011). Caracterizado pelo atrito entre duas superfícies sólidas em um ambiente corrosivo, o processo de desgaste ocorre por formação e remoção contínua ou parcial da camada de reação na superfície de contato. Na presença de oxigênio,

os fragmentos de desgaste consistem basicamente de óxidos, os quais são formados sobre as superfícies e são removidos por atrito (ZUN GAHR, 1987).

No desgaste por deslizamento, objeto de estudo deste trabalho, caracterizado pelo movimento relativo entre duas superfícies sólidas lisas em contato sob carregamento normal, o desgaste superficial pode ocorrer devido aos mecanismos de adesão, fadiga, triboquímico e abrasão. Sendo necessário analisar diversos fatores para se determinar o mecanismo de desgaste predominante, por exemplo, tipo de contato e propriedades do material (ZUN GAHR, 1987).

2.4 Corrosão

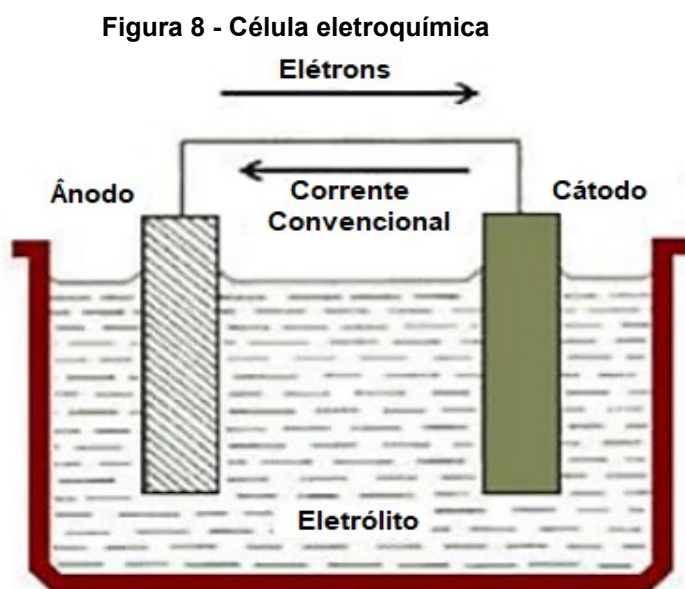
Corrosão é definida por Fontana (1987) como a destruição ou deterioração de um material devido a sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra. Trata-se de um processo espontâneo e está constantemente transformando os materiais de modo que a durabilidade e o desempenho deixam de satisfazer os fins a que se destinam.

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil e automobilística, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, marítimo e rodoviário, na odontologia, na medicina e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 1996).

Segundo Fontana (1987) a corrosão pode ser classificada como corrosão seca (mecanismo químico) ou aquosa (mecanismo eletroquímico). A corrosão seca ocorre na ausência da fase líquida ou acima do ponto de orvalho do ambiente. Vapores e gases são usualmente os agentes deste tipo de corrosão. A corrosão aquosa ocorre na presença da fase líquida que pode ser a água ou não, e é neste mecanismo que grande parte da corrosão ocorre.

Em materiais metálicos, o mecanismo de corrosão é normalmente eletroquímico, no qual ocorre o estabelecimento de uma célula eletroquímica. Esta se estabelece pela diferença de potencial elétrico através de reações anódicas e catódicas. A célula é formada por um metal que funciona como ânodo, onde ocorrem as reações de oxidação, outro metal ou outra região do mesmo metal que funciona como cátodo, onde ocorrem as reações de redução e o eletrólito que envolve ambos,

conforme apresentado na Figura 8 (BAGOTSKY, 2005; FONTANA, 1987; ROBERGE, 1999).



Fonte: Adaptado de Bagotsky (2005)

A reação anódica (Eq. 2) tem como consequência a dissolução do metal ou transformação em outro composto, produzindo-se então a corrosão. Por outro lado, a reação catódica (Eq. 3) conduz à redução de espécies presentes no meio, sem a participação do metal sobre o qual ela tem lugar, consumindo os elétrons liberados até que as reações atinjam o equilíbrio (FONTANA, 1987).



A corrosão pode se manifestar sob diversas formas e sua perfeita identificação auxilia no conhecimento dos mecanismos envolvidos e na escolha da melhor forma de proteção. Segundo, Gentil (1996) as diferentes formas ou tipos de corrosão podem ser identificados considerando-se a aparência ou forma de ataque, bem como as diferentes causas de corrosão e seus mecanismos. Sendo assim, pode-se classificar o tipo de corrosão segundo:

- Morfologia - uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (ou intercrystalina), intragranular (ou transgranular ou transcrystalina), filiforme, por esfoliação, grafitica, dezincificação, em torno do cordão de solda e empolamento de hidrogênio;
- Causas ou mecanismos - por aeração diferencial, eletrolítica ou corrente de fuga, galvânica, associada a solitação mecânica (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva (grafítica e dezincificação), empolamento ou fragilização por hidrogênio;
- Fatores mecânicos - sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- Meio corrosivo - atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos;
- Localização do ataque: por pite, uniforme, intergranular, transgranular.

O tipo de corrosão pode muitas vezes ser identificado por simples observação macroscópica. Algumas vezes é necessário o auxílio de instrumentos de aumento, como por exemplo, de uma lupa ou até mesmo de um microscópio (FONTANA, 1987; ROBERGE, 1999).

Em relação aos aços inoxidáveis, de forma geral eles apresentam elevada resistência à corrosão. Entretanto, são mais suscetíveis a algumas formas de corrosão. Roberge (1999) cita que as formas de corrosão as quais os aços inoxidáveis são mais suscetíveis são a corrosão por pite, uniforme, intergranular e sob tensão. Senatore, Finzeto e Pera (2007) apontam a corrosão por pites e a sob tensão como as formas mais propensas para esta classe. Quando soldados, segundo Lippold e Kotecki (2005) os aços inoxidáveis são mais propensos a corrosão por pite, frestas e intergranular. Dessa forma pode se considerar que os principais tipos de corrosão apresentado nos aços inoxidáveis são pites, frestas, intergranular e sob tensão.

As principais características e os mecanismos de formação destes tipos de corrosão estão detalhados em (BERTON, 2014; CALLISTER, 2012; DAVIS, 2000; FRANKEL, 2003; FONTANA, 1987; GENTIL, 1996; PANOSSIAN, 1993; ROBERGE, 1999).

2.5 Tribocorrosão

Tribocorrosão pode ser definida de forma simples como o fenômeno de deterioração ou transformação do material resultante da ação simultânea de desgaste e corrosão, ou seja, descreve a degradação do material devido à ação simultânea de efeitos químicos e mecânicos em um contato tribológico (LANDOLT e MISCHLER, 2011; MISCHLER, 2008).

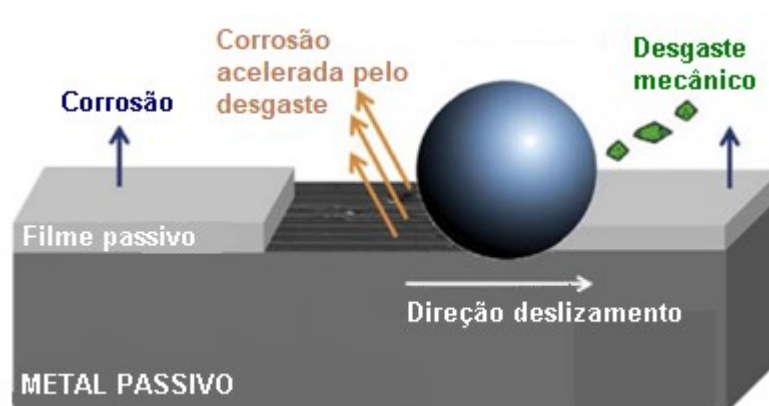
Esse fenômeno pode ocorrer sob uma variedade de condições mecânicas e de corrosão. Em sistemas de engenharia o desgaste pode resultar do fluxo de líquidos (cavitação), impacto de partículas (erosão) ou pelo contato de corpos sólidos (desgaste por deslizamento e atrito). Por outro lado, as condições corrosivas são devidas à presença de gases oxidantes quentes ou de soluções aquosas corrosivas (LANDOLT *et al.*, 2004; MISCHLER, 2008).

A tribocorrosão envolve numerosos efeitos de sinergia entre fenômenos mecânicos e químicos ou eletroquímicos. O atrito e o desgaste modificam a sensibilidade do material à corrosão e, inversamente, a corrosão modifica as condições de atrito, sendo assim, a perda de material na tribocorrosão não é apenas a soma do desgaste mecânico e da corrosão medida separadamente (LANDOLT *et al.*, 2004; MISCHLER, 2008).

Em metais passivos, como os aços inoxidáveis, o ciclo contínuo de remoção passiva do filme seguido pelo seu recrescimento espontâneo geralmente acelera significativamente a corrosão. Por outro lado, as reações químicas de superfície podem influenciar os fenômenos tribológicos e, assim, acelerar a taxa de desgaste mecânico (CAO e MISCHLER, 2018; MISCHLER, 2008).

Diferentes mecanismos de degradação estão envolvidos em um sistema de tribocorrosão de metais passiváveis, como apresentado na Figura 9: corrosão, que ocorre em toda a superfície metálica exposta aos fluidos corrosivos, corrosão acelerada pelo desgaste que ocorre na pista de deslizamento que foi despassivada e desgaste mecânico que ocorre apenas na área de contato (DALMAU; RICHARD; IGUAL-MUÑOZ, 2018).

Figura 9 - Mecanismos de degradação de metais passivos sujeitos a tribocorrosão

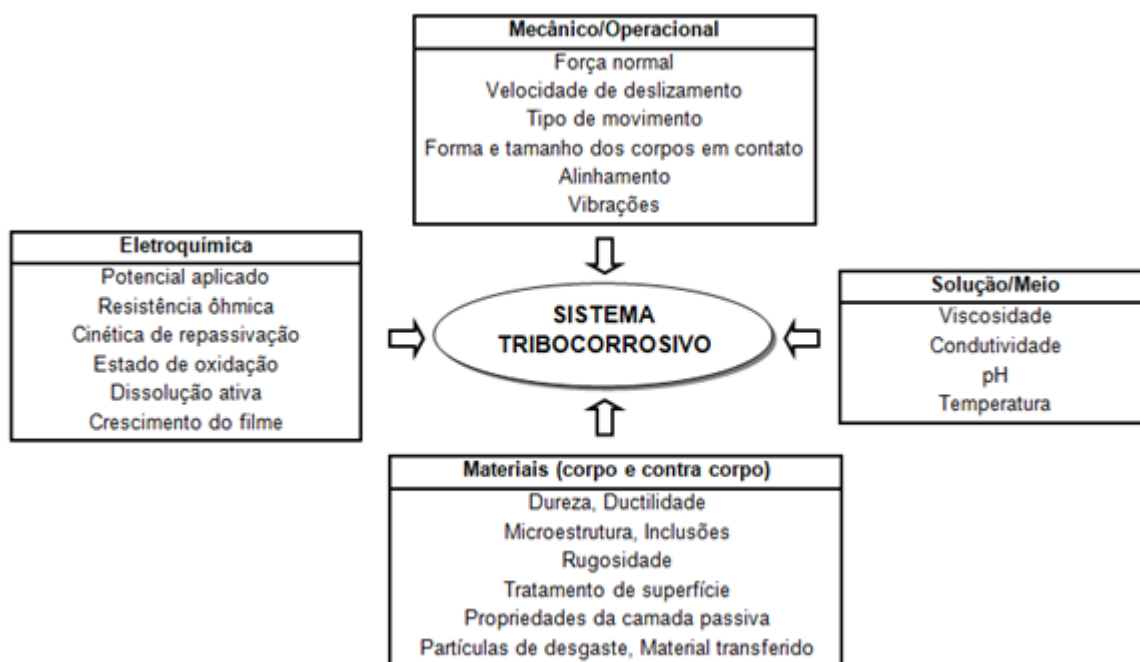


Fonte: Adaptado de Dalmau; Richard; Igual-Muñoz (2018)

Além disso, quando imersos em um meio aquoso e em um sistema deslizante, diferentes fatores também contribuem para a tribocorrosão desta classe de materiais. Estes fatores estão divididos em quatro grupos principais: materiais, meio, eletroquímica e mecânico/operacional e estão apresentados na Figura 10. No grupo dos “Materiais” encontram-se fatores relacionados as propriedades químicas e mecânicas dos materiais em contato. No “Meio/Solução” estão as propriedades que caracterizam a solução. No grupo “Mecânico/Operacional” são listados os parâmetros operacionais que estão relacionados ao projeto e operação do equipamento. Por fim, em “Eletroquímica” são apresentados fatores relacionados ao caráter eletroquímico prevalente na superfície do material (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001).

Segundo Landolt, Mischler e Stemp (2001) estes parâmetros são interdependentes e caracterizam o sistema tribocorrosivo. Desta forma é impossível avaliar a resistência à tribocorrosão de um determinado material sem considerar integralmente o tribossistema. Ou seja, a natureza e as propriedades do material, o tipo de solitação aplicada e ter controle sobre as variáveis mecânicas, químicas e eletroquímicas deste sistema.

Figura 10 - Fatores influentes na tribocorrosão de materiais passiváveis em contatos deslizantes sob controle eletroquímico



Fonte: Adaptado de Landolt; Mischler; Stemp (2001)

2.5.1 Técnicas triboeletroquímicas

Em experimentos de tribocorrosão, é fundamental controlar não apenas as condições de testes mecânicos, mas também químicos. Para tal, são utilizados métodos experimentais que integram técnicas eletroquímicas em medições tribológicas convencionais, as chamadas técnicas triboeletroquímicas (CAO e MISCHLER, 2018; LÓPES-ORTEGA; ARANA; BAÝON, 2018; MISCHLER, 2008).

As técnicas triboeletroquímicas, consistem na implementação de um arranjo eletroquímico (principalmente do tipo três eletrodos) em um tribômetro convencional. O tribômetro cria um movimento relativo, unidirecional (rotatório) ou bidirecional (alternativo), movimentando duas superfícies uma contra a outra. Enquanto, a célula eletroquímica é utilizada para registrar e controlar os parâmetros eletroquímicos (LÓPES-ORTEGA; ARANA; BAÝON, 2018; MISCHLER e PONTIAUX, 2001).

Segundo Cao e Mischler (2018), esses métodos permitem controlar com precisão a condição eletroquímica (por exemplo, potencial) e distinguir o desgaste por corrosão (a quantidade de metal removido durante a fricção na forma oxidada) e o

desgaste mecânico (a quantidade de material removido) na degradação total do material.

As técnicas eletroquímicas mais utilizadas na avaliação de tribocorrosão são testes potenciodinâmicos e potenciostáticos, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e registro de potencial de circuito aberto (PCA). Segundo Mischler (2008) essas técnicas são adequadas para a investigação da tribocorrosão, pois permitem monitorar e controlar as condições de corrosão durante o desgaste e quantificar *in situ* e em tempo real a cinética da corrosão.

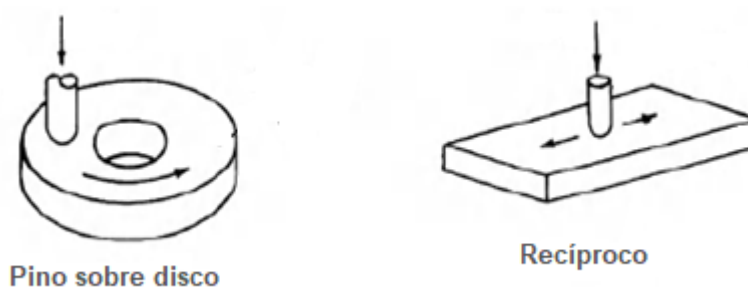
Os testes potenciostáticos permitem simular diferentes condições de corrosão, impondo um potencial apropriado, além de possibilitar a quantificação do metal corroído (MISCHLER, 2008). Através de testes potenciodinâmicos é possível determinar o comportamento ativo/passivo de materiais em uma faixa ampla de potenciais. Além disso, este método permite observar o efeito do atrito nas diferentes reações eletroquímicas que ocorrem em função do potencial (LÓPES-ORTEGA; ARANA; BAÝON, 2018; MISCHLER, 2008; PONTIAUX *et al*, 2004).

O monitoramento do potencial em um ensaio PCA durante a tribocorrosão permite obter informações sobre o estado da superfície do metal deslizante (LÓPES-ORTEGA; ARANA; BAÝON, 2018; MISCHLER, 2008). A técnica EIS pode ser usada para estudar o papel das espécies intermediárias adsorvidas na superfície, as propriedades dos filmes passivos gerados e também as mudanças na interface metal/eletrólito. Além disso, ao realizar medições de impedância durante o deslizamento, é possível estudar a influência do desgaste nos processos elementares envolvidos no mecanismo de corrosão (LÓPES-ORTEGA; ARANA; BAÝON, 2018).

Segundo López-Ortega e seus colaboradores (2018) muitos pesquisadores têm combinado técnicas de polarização para avaliação de tribocorrosão de diferentes materiais passivos em uma ampla variedade de soluções. Outros realizaram testes de desgaste por deslizamento em potencial de circuito aberto em combinação com técnicas de polarização, a fim de adquirir informações sobre a evolução do potencial com deslizamento e evolução do coeficiente de atrito em condições livres. A combinação de monitoramento PCA e medições EIS também têm sido amplamente utilizadas em estudos de tribocorrosão.

Em relação aos testes de desgaste, as configurações de contato tribológico mais utilizadas em estudos de tribocorrosão são pino sobre disco (*pin-on-disk*) e recíproco (*pin-on-flat* ou *reciprocating*) e estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11 - Configurações de contato tribológico mais utilizadas em estudos de tribocorrosão



Fonte: Adaptado de Bhushan (2013)

Na configuração pino sobre disco, o pino é mantido estacionário e o disco gira. Na configuração recíproco o plano se move em relação ao pino estacionário em movimento recíproco (BHUSHAN, 2013).

A fim de destacar a utilização destas técnicas, entre os estudos que as utilizaram estão Diomidis *et al.*, (2010) e Gao *et al.*, (2019). Diomidis e seus colaboradores (2010) avaliaram os comportamentos sob tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316 em solução de ácido sulfúrico. Para avaliar o comportamento tribocorrosivo, medições eletroquímicas de PCA e EIS e os testes de deslizamento foram realizados em um tribômetro unidirecional na configuração pino sobre disco. Gao e seus colaboradores (2019) investigaram os comportamentos de tribocorrosão do aço inoxidável duplex SAF 2205 em solução de água do mar artificial. Para avaliar o comportamento de tribocorrosão, um aparelho de teste alternativo pino sobre disco com uma estação de trabalho eletroquímica foi utilizada. As características eletroquímicas durante os testes de tribocorrosão foram medidas por um sistema clássico de três eletrodos. Foram realizados testes de polarização potenciodinâmica e OCP e a técnica EIS foi usada para explicar a variação na resistência à corrosão com a variação da carga.

2.5.2 Modelagem de tribocorrosão para materiais passivos

Devido à alta complexidade do sistema de tribocorrosão de metais passivos, a modelagem de tribocorrosão levando em consideração todos os fatores que afetam muitas vezes é elusiva. Entretanto várias abordagens foram propostas no decorrer dos anos a fim de avaliar os mecanismos envolvidos neste fenômeno. Abordagens de

desgaste sinérgico, mecanístico, de terceiro corpo, de multi degradação e nanoquímico foram desenvolvidas e avaliadas (CAO e MISCHLER, 2018; LANDOLT e MISCHLER, 2011).

No entanto, apenas dois guias padrão foram regulamentados até o momento. A ASTM G119, que descreve um método para determinar o sinergismo entre desgaste e corrosão e a UNE 112086 que apresenta uma metodologia de teste padronizada para avaliação de tribocorrosão em materiais passivos (ASTM G119-09, 2016; UNE 112086, 2016).

O guia padrão ASTM consiste em testes onde as condições químicas e eletroquímicas são modificadas: somente por corrosão, somente por desgaste e uma combinação de corrosão e desgaste. A taxa de perda de material total por tribocorrosão (T) é dada a partir da seguinte equação:

$$T = W_0 + C_0 + S \quad \text{Eq. 4}$$

Nesta Equação (4), T é dado pela soma da taxa de perda de material devido ao desgaste puro na ausência de corrosão (W_0), da taxa de corrosão eletroquímica na ausência de desgaste mecânico (C_0) e do termo sinérgico (S). O termo sinérgico, se refere ao efeito incremental da taxa de perda de material pela ação combinada do desgaste mecânico e da corrosão (ASTM G119-09, 2016; LÓPEZ-ORTEGA; ARANA; BAYÓN, 2018).

O termo sinérgico (S) é dado pela soma de mais dois componentes: a taxa de desgaste devido à corrosão (ΔW_c) e a taxa de corrosão devido ao desgaste (ΔC_w).

$$S = \Delta W_c + \Delta C_w \quad \text{Eq. 5}$$

Onde ΔW_c e ΔC_w podem ser determinados da seguinte forma:

$$\Delta W_c = W_c - W_0 \quad \text{Eq. 6}$$

$$\Delta C_w = C_w - C_0 \quad \text{Eq. 7}$$

Sendo W_c é o componente de desgaste total de T e C_w é o componente de corrosão total de T .

A norma sugere que estes parâmetros sejam determinados da seguinte forma:

- T é mensurado após um teste de desgaste com corrosão em potencial de circuito aberto;
- W_0 é obtido a partir da perda de material após um teste de desgaste na ausência de corrosão
- C_w é calculado a partir da corrente de corrosão obtida em um teste de polarização potenciodinâmica sob desgaste mecânico, usando a lei de Faraday;
- C_0 é calculado de forma semelhante a C_w , também a partir da corrente de corrosão obtida em um teste de polarização potenciodinâmica, porém sem desgaste mecânico.

Apesar de seus méritos, esta norma apresenta várias lacunas e a principal delas conforme relatado por vários autores (DIOMIDIS *et al.*, 2009; DIOMIDIS *et al.*, 2010; LANDOLT e MISCHER, 2011), é que a metodologia empregada não separa as medições das diferentes contribuições para a perda total de material. A norma também não considera o par galvânico gerado entre as áreas desgastadas e não desgastadas durante o deslizamento. Além disso, ela não fornece informações sobre os diferentes processos que podem ocorrer nas diferentes partes da pista de desgaste (DIOMIDIS *et al.*, 2009; LÓPEZ-ORTEGA; ARANA; BAYÓN, 2018).

A norma UNE 112086 (2016) apresenta uma padronização detalhada para realização de teste de tribocorrosão em materiais passivos, para as configurações esfera sobre disco e esfera sobre placa em movimento unidirecional ou bidirecional.

A norma estabelece duas diferentes metodologias para estas avaliações: o teste de deslizamento contínuo, na qual a área de desgaste permanece ativa, não permitindo a repassivação do material durante todo o processo tribológico, ou seja, sempre expondo o substrato; e o teste de deslizamento intermitente, onde a área desgastada permanece parcialmente ativa. Para o último caso, entre os ciclos de deslizamento o contra corpo se mantém estático possibilitando a repassivação do material (LÓPEZ-ORTEGA; ARANA; BAYÓN, 2018; UNE 112086, 2016).

Para o teste de deslizamento contínuo a norma sugere que as técnicas eletroquímicas utilizadas para caracterizar o comportamento eletroquímico das superfícies sejam o potencial de circuito aberto (PCA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Para o teste de deslizamento intermitente, ensaios EIS não

podem ser aplicados devido à instabilidade do potencial do eletrodo, desta forma realizam-se medições apenas em PCA.

O volume de material perdido na pista de deslizamento por tribocorrosão (W_{tr}) pode ser equacionado por:

$$W_{tr} = W^c_{act} + W^m_{act} + W^c_{repass} + W^m_{repass} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

W_{tr} é a perda de material total por tribocorrosão da pista de deslizamento;

W^c_{act} é a perda de material devido à corrosão da região ativa da pista de deslizamento;

W^m_{act} é a perda de material devido ao desgaste da região ativa da pista de deslizamento;

W^c_{repass} é a perda de material por corrosão da região repassivada da pista de deslizamento;

W^m_{repass} é a perda de material por desgaste da região repassivada da pista de deslizamento.

Para ensaios de deslizamento contínuos, uma vez que não há tempo para repassivação da pista de deslizamento, a Eq. 8 se reduz a:

$$W_{tr-c} = W^c_{act-c} + W^m_{act-c} \quad \text{Eq. 9}$$

O primeiro termo desta equação, W_{tr-c} pode ser determinado a partir da seguinte equação:

$$W_{tr-c} = SL \quad \text{Eq. 10}$$

Sendo,

S é a área transversal média da faixa de desgaste;

L é o comprimento da pista.

A perda de material devido à corrosão W^c_{act-c} na área ativa da pista de desgaste A_{act} pode ser determinada da seguinte forma:

$$W^c_{act-c} = i_{act-c} A_{act} \frac{M}{nFd} NT_{lat-c} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde

i_{act-c} é a densidade de corrente da região ativa;

A_{act-c} é a área da região ativa para o ensaio contínuo;

M é o peso molecular;

n é o número de elétrons que participam da reação;

F é a constante de Faraday – 96 485 C/mol;

d é a densidade do material;

N é o número total de ciclos;

T_{lat-c} é o tempo de latência.

Determinando o valor de W_{act-c}^c e mensurando W_{tr-c} é possível determinar a perda de material devido ao desgaste da região ativa da pista de deslizamento W_{act-c}^m .

$$W_{act-c}^m = W_{tr-c} - W_{act-c}^c \quad \text{Eq. 12}$$

Para ensaios de deslizamento intermitente, a Eq. 8 permanece igual, ou seja, o desgaste total por tribocorrosão é expresso como a soma dos componentes relacionados às áreas ativas e passivas presentes na pista de desgaste. A perda de material total por tribocorrosão (W_{tr}) é determinada conforme apresentado para o ensaio contínuo (Eq.10).

A perda de material devido à corrosão da região ativa da pista de deslizamento W_{act-i}^c é calculada conforme a equação:

$$W_{act-i}^c = W_{act-c}^c \left(\frac{T_{lat-i}}{T_{lat-c}} \right)^{(1-p)} \frac{A_{act-i}}{A_{act-c}} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde os sufixos i e c correspondem aos valores dos ensaios intermitente e contínuo, respectivamente; e p é um expoente empírico que pode variar entre 0 e 1 e caracteriza a redução da corrente de corrosão com o tempo após a superfície sofrer um dano mecânico. Dependente da agressividade do meio, quanto menor for p maior é a agressividade.

A perda de material devido ao desgaste da região ativa da pista de deslizamento W_{act-i}^m é determinada conforme a Eq. 14

$$W_{act-i}^m = W_{act-c}^m \frac{A_{act-i}}{A_{act-c}} \quad \text{Eq. 14}$$

A terceira parcela de perda, $W_{repass-i}^c$, de natureza corrosiva, é determinada de forma análoga ao caso contínuo

$$W_{repass-i}^c = i_{pass} A_{repass-i} \frac{M}{nFd} NT_{lat-i} \quad \text{Eq. 15}$$

A última parcela para a completa quantificação do ensaio intermitente, W_{repass}^m , a qual representa a perda de material da pista de deslizamento que se encontra num estado passivo (repassivado) posterior ao dano mecânico. Esta parcela é calculada isolando o termo $W_{repass-i}^m$, logo:

$$W_{repass-i}^m = W_{tr-i} - (W_{act-i}^c + W_{act-i}^m + W_{repass-i}^c) \quad \text{Eq. 16}$$

Uma alternativa em relação às técnicas eletroquímicas sugeridas por esta norma é proposta por Souza (2020) e Possoli (2020). Em seus estudos, ao invés de utilizar a técnica EIS para a determinação do comportamento de corrosão, utilizou-se a técnica de resistência à polarização linear (RPL).

Souza (2020) aplicou a técnica RPL no estudo de tribocorrosão do aço inoxidável ferrítico AISI 409 com e sem o tratamento de SHTPN (tratamento térmico de solubilização após nitretação por plasma) em meio de 0,5 M de NaCl. Possoli (2020) aplicou esta técnica no estudo de tribocorrosão do aço inoxidável super duplex UNS S32750 com e sem tratamento de nitretação por plasma em meio de 0,5 M de NaCl.

A vantagem da utilização da técnica RPL em relação a EIS é o menor tempo de ensaio requerido para a primeira técnica. A técnica EIS demanda tempos de ensaios superiores a 30 minutos, enquanto que com a técnica RPL o tempo de ensaio se reduz a poucos minutos. Com essa redução de tempo, diversas varreduras RPL podem ser realizadas num período em que se realiza uma única varredura EIS,

permitindo acompanhar a evolução da resistência à polarização ao longo do ensaio de tribocorrosão (POSSOLI, 2020; WOLYNEC, 2003). Outra vantagem na utilização da técnica RPL é que não há necessidade de expor o eletrodo de trabalho (amostra) a potenciais distante do valor de E_{PCA} . Logo, o ensaio não altera significativamente a superfície da amostra, pois as correntes envolvidas são bem menores (WOLYNEC, 2003).

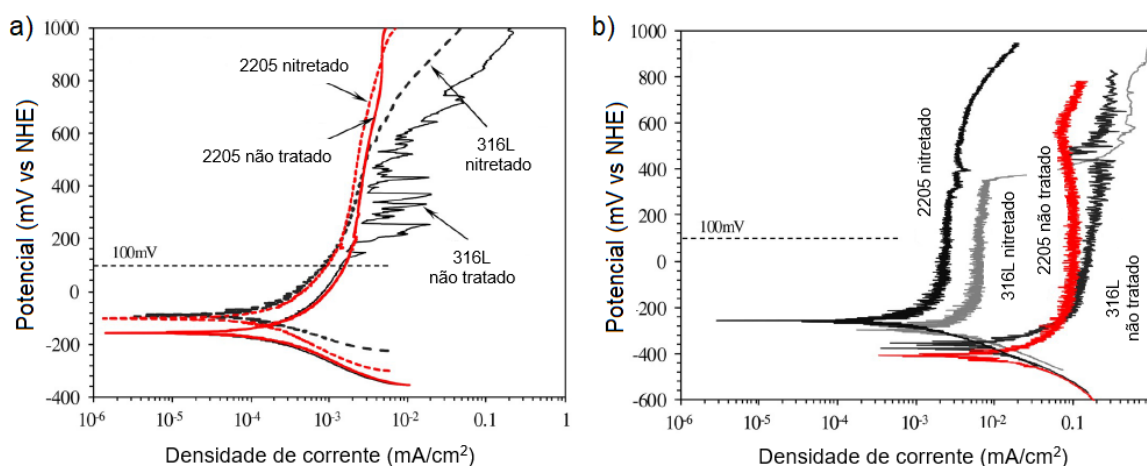
2.5.3. Tribocorrosão de aços inoxidáveis nitretados em baixas temperaturas

Combinação de resistência a corrosão e ao desgaste são características fundamentais em materiais sujeitos a sistemas tribocorrosivos e a nitretação em baixas temperaturas tem se mostrado eficaz no aumento da dureza superficial, proporcionando maior resistência ao desgaste e a fadiga, sem prejudicar a resistência a corrosão. O desempenho sob tribocorrosão de aços inoxidáveis nitretados em baixas temperaturas ainda é pouco investigado. Entre os estudos encontrados estão: Harunam, Sun e Adenano (2020), Alkan e Gök (2021), Uzun (2022) e Possoli (2020).

Harunam, Sun e Adenano (2020) estudaram e compararam o comportamento sob tribocorrosão dos aços inoxidáveis austenítico (316L) e duplex (2205) no estado de fornecimento e nitretados a gás na temperatura de 450 °C por 10 horas em solução de 3,5% de NaCl. Os testes de tribocorrosão foram conduzidos à temperatura ambiente utilizando uma célula eletroquímica acoplada a um tribômetro, na configuração contato esfera (Alumina de $\varnothing 12$ mm) contra plano e força normal de 2 N. O primeiro conjunto de experimentos realizados envolveu medições potenciodinâmicas sem e com deslizamento, com o objetivo de gerar uma visão geral da corrosão e desempenho sob tribocorrosão dos corpos de prova. No segundo conjunto, as medições de tribocorrosão foram realizadas em potencial de circuito aberto (PCA), em potencial catódico (-500 mV vs NHE) e em potencial anódico (100 mV vs NHE). Os resultados dos autores demonstram que o desempenho sob tribocorrosão dos aços 316L e 2205 foi efetivamente melhorado pela nitretação gasosa a baixa temperatura, em termos de redução das perdas totais de material sob condições potenciodinâmicas e potenciostáticas. Quando comparados os dois materiais, o aço 2205 nitretado apresentou melhor desempenho em relação ao 316L nitretado.

Os autores observaram para o primeiro conjunto de experimentos, que durante o deslizamento o comportamento de polarização das amostras foi alterado consideravelmente. O potencial de corrosão foi reduzido em 200 mV vs NHE para todas as condições e as densidades de corrente anódica foram aumentadas em duas ordens de grandeza para as amostras não tratadas e em uma ordem de grandeza para as amostras nitretadas, conforme pode ser observado na Figura 12. Segundo os autores, esse aumento da dissolução anódica é decorrência da destruição do filme passivo, levando à ativação das áreas de contato e a nitretação gasosa se mostrou eficaz na redução desse efeito adverso para ambos os tipos de aços inoxidáveis.

Figura 12 - Curvas de polarização obtidas durante o teste potenciodinâmico: a) sem deslizamento e b) com deslizamento

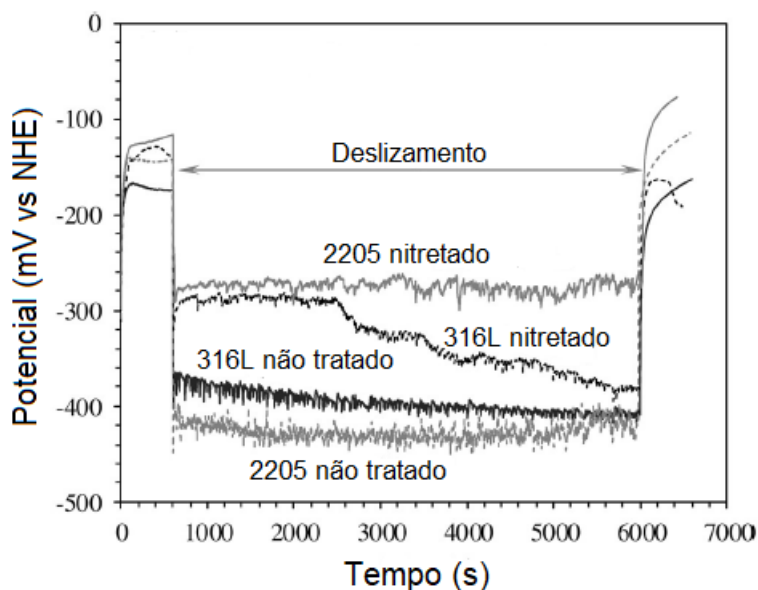


Fonte: Adaptado de Haruman, Sun e Adenano (2020)

Sobre o segundo conjunto de experimentos, em relação aos testes de tribocorrosão realizados em PCA, foi verificado que o deslizamento provoca o deslocamento do potencial no sentido catódico, uma vez que o deslizamento leva à remoção ou destruição do filme passivo. Além disso, foi observado mudanças catódicas mais significativas nas amostras não tratadas quando comparadas as amostras nitretadas. Esse comportamento pode ser observado na Figura 13.

Os autores relataram ainda que as pistas de deslizamento das amostras nitretadas são mais estreitas e rasas independente dos experimentos realizados quando comparadas as pistas das amostras no estado de fornecimento. Relatam também que no ensaio em PCA o volume perdido foi predominantemente mecânico para as amostras nitretadas.

Figura 13 - Evolução do potencial em relação ao tempo de ensaio ao longo do ensaio de tribocorrosão



Fonte: Adaptado de Haruman, Sun e Adenano (2020)

Alkan e Gök (2021) investigaram o efeito da nitretação por plasma antes da deposição física de vapor (PVD) no comportamento de corrosão e tribocorrosão do aço AISI 4140 em água do mar. O tratamento de nitretação foi realizado à 450 °C por 6 horas e os testes de tribocorrosão foram conduzidos sob condições de PCA. Para a realização dos ensaios, uma célula eletroquímica do tipo três eletrodos foi acoplada a um tribômetro. A configuração utilizada foi esfera (alumina de \varnothing 6 mm) contra plano com força normal aplicada de 5 N. Os valores de PCA foram monitorados durante todo o ensaio. Seus resultados indicaram que a nitretação por plasma aplicada antes do revestimento melhorou significativamente a resistência a corrosão e a tribocorrosão do aço. Observaram, assim como Harunam, Sun e Adenano (2020) em seu estudo, que ao iniciar o deslizamento, o potencial desloca-se em sentido catódico. Além disso, ao final do ensaio o potencial retorna ao potencial atingido antes do deslizamento. Esse comportamento foi associado a repassivação da pista de desgaste.

Uzun (2022) investigou o comportamento sob tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L não tratado, nitretado a plasma (450 °C - 4 h), revestido com Ti-DLC e tratado duplex (revestimento Ti-DLC após nitretação) em um ambiente de fluido corporal simulado. Os ensaios de tribocorrosão, assim como nos estudos descritos anteriormente, foram conduzidos à temperatura ambiente utilizando uma célula eletroquímica acoplada a um tribômetro, na configuração contato esfera (Alumina de

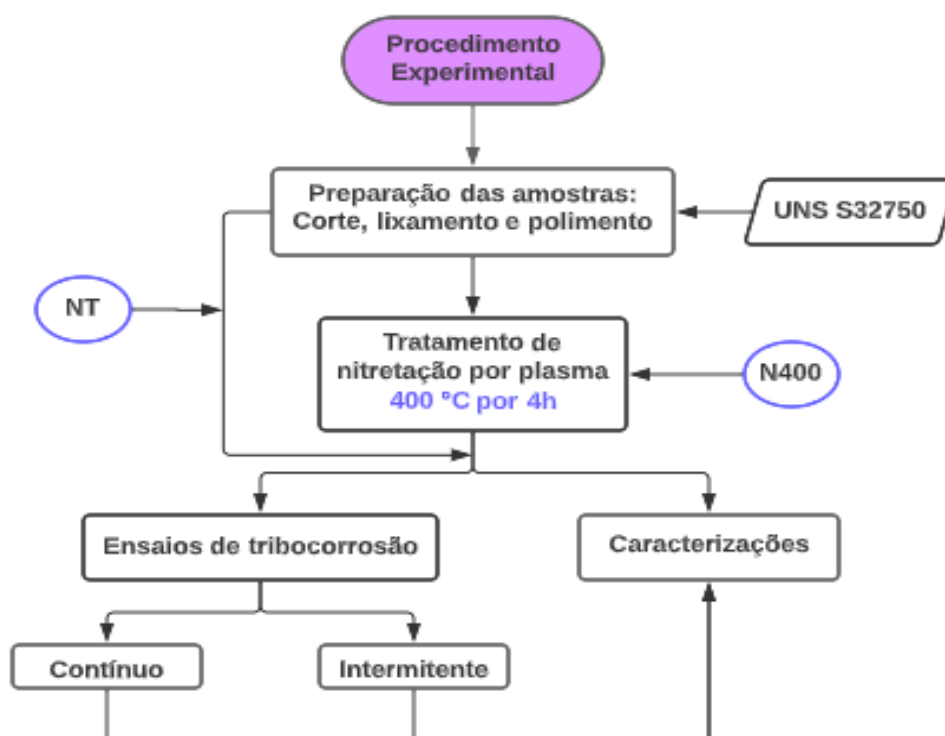
Ø 6 mm) contra plano e força normal aplicada de 5 N. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM G119-09 e medições de PCA foram aferidas antes, durante e após o término do processo de desgaste. No geral, os resultados demonstram que, graças às camadas formadas na superfície, o desempenho sob tribocorrosão das amostras tratadas aumentou em comparação com a amostra não tratada, sendo, as perdas de massa causadas pelo mecanismo de desgaste muito maiores que os efeitos corrosivos. Uzun também observou que durante o processo de desgaste, o potencial desloca-se em sentido catódico, retornando ao potencial inicial após o término do deslizamento.

Possoli (2020) investigou o desempenho sob tribocorrosão em solução de 0,5M de NaCl do aço superduplex UNS S32750 nitretado por plasma nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C por 4 horas. Para isso, foram realizados testes de deslizamento recíproco sob o monitoramento eletroquímico (RPL e OCP) e de atrito. A configuração utilizada foi contato esfera (Si_3N_4 de Ø 10 mm) contra plano com força normal aplicada de 2 N. Os ensaios foram realizados com base na Norma UNE 112086 (2016) e duas condições de deslizamento foram empregadas, uma intermitente, permitindo repassivação entre os ciclos de riscamento, e outra contínua, expondo o metal ativo continuamente ao meio agressivo. Seus resultados indicaram que o desempenho sob tribocorrosão das condições nitretadas, independentemente da condição de deslizamento (intermitente ou contínuo), é superior ao do aço UNS S32750 não tratado. Além disso, Possoli também relatou que o deslizamento promove deslocamentos do potencial em sentido catódico, e esses são menores para as condições nitretadas, podendo ser associados ao menor dano causado às pistas de deslizamento e menores diferenças entre o potencial da pista e da vizinhança.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados: o material, as preparações metalográficas, os procedimentos experimentais e as técnicas de caracterizações necessárias para atingir os objetivos propostos. Estas etapas estão apresentadas de forma resumida no fluxograma da Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: Autoria própria (2022)

Este trabalho dá sequência aos estudos desenvolvidos por Possoli (2020), que teve como objetivo avaliar o desempenho sob tribocorrosão em meio salino, utilizando técnicas eletroquímicas *in situ*, de superfícies supersaturadas em nitrogênio, obtidas por nitretação por plasma no aço super duplex UNS S32750. Destaca-se que no presente trabalho apenas amostras na condição de fornecimento e amostras nitretadas por plasma na temperatura de 400°C por 4 horas serão investigadas. Uma vez que, Possoli (2020) verificou que quanto maior a temperatura de tratamento menor é W_{tr} , indicando maior resistência à tribocorrosão, independentemente do tipo de

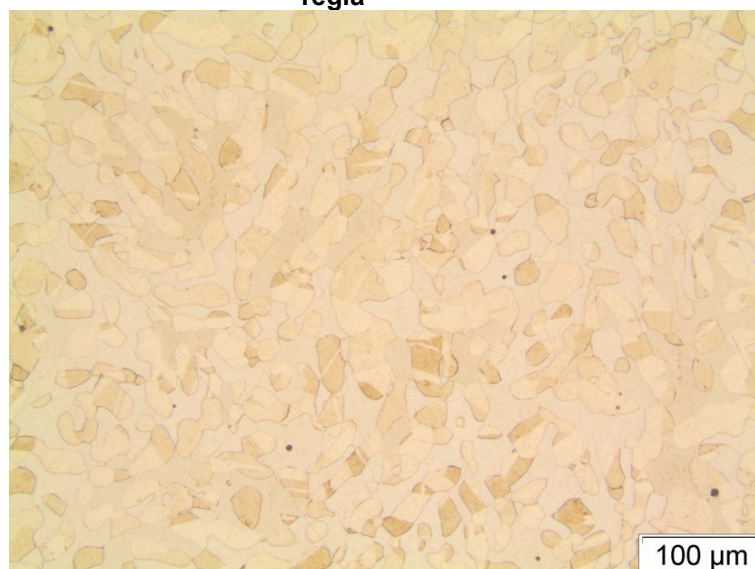
ensaio conduzido, intermitente ou contínuo. Ou seja, a condição nitretada a 400°C foi a que apresentou maior resistência à tribocorrosão.

Para identificação experimental as amostras serão codificadas da seguinte forma: Amostra na condição de fornecimento – NT e amostra nitretada a 400 °C – N400.

3.1 Material de estudo

O aço inoxidável superduplex UNS S32750, objeto de estudo deste trabalho, provém de uma barra laminada (lote único) com diâmetro de 65 mm, fornecida em estado solubilizado e acabamento a frio. Na Figura 15 é possível observar sua microestrutura no estado de fornecimento. Observa-se que a microestrutura é homogênea no plano de corte das amostras.

Figura 15 - Microestrutura do aço UNS S32750, como fornecido após ataque químico com água régia



Fonte: Autoria própria (2022)

A composição química avaliada por meio da técnica de espectroscopia de emissão ótica, realizada por Possoli (2020) e a especificação conforme a norma NACE MR0175 (2001) deste material é apresentada na Tabela 3. Os resultados permitem afirmar que os teores de elementos presentes no aço em estudo estão dentro do esperado para elementos em maior concentração na liga (Fe, Cr, Ni, Mo) e próximos

nos elementos em menor concentração, confirmando que as amostras são da liga duplex UNS S32750.

Tabela 3 - Composição química em (%p) do aço UNS S32750 de estudo comparado às especificações da norma NACE MR0175 (2001), em balanço de Fe

	C	N	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	P	S
Amostra	0,028	0,29	24,6	3,52	6,70	0,76	0,28	0,02	0,003
UNS S32750	0,030	0,24–0,32	24,0-26,0	3,0-4,0	6,0-8,0	1,20	0,80	0,035	0,02

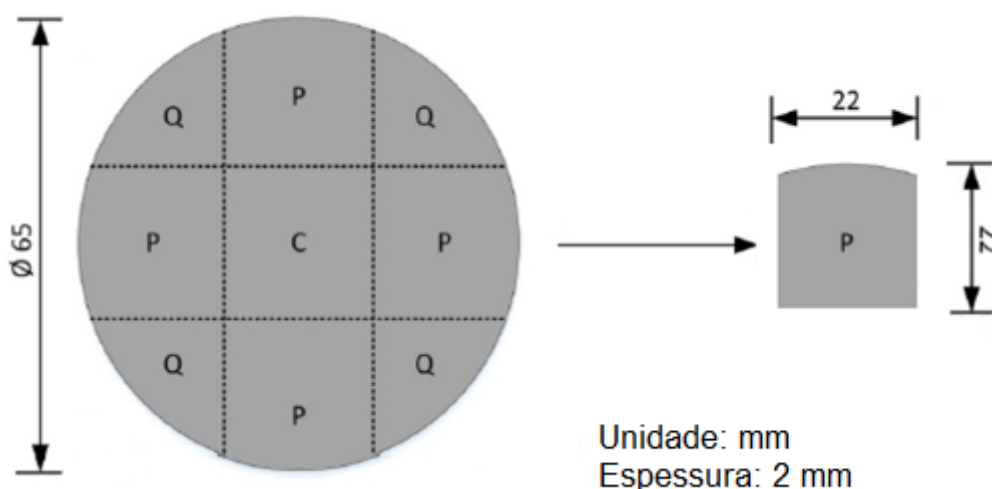
Fonte: Possoli (2020)

3.2 Preparação das amostras

As amostras inicialmente em formato cilíndrico com 65 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, foram cortadas por jato de água nas dimensões aproximadas de (22x22x2) mm, conforme a Figura 16. A tecnologia de corte com jato de água é um processo a frio e não altera as propriedades físicas do material, não ocorrendo empenamento ou deformações.

As amostras receberam uma identificação conforme a região da seção transversal e apenas amostras do tipo P foram utilizadas, afim de se evitar o uso de amostras com diferentes texturas mecânica ou cristalográfica, produzidas durante a fabricação.

Figura 16 - Identificação das amostras conforme a região da seção transversal



Fonte: Adaptado de Possoli (2020)

A preparação superficial das amostras destinadas ao tratamento de nitretação a plasma e para os ensaios no estado de fornecimento consistiu em lixamento com lixas d'água de SiC até granulometria 3000 seguido de polimento com pasta de diamante até granulometria de 1 μm . Posteriormente, foram limpas em banho ultrassônico com álcool etílico durante 10 minutos e secas por convecção forçada de ar quente.

3.3 Tratamento de nitretação por plasma

O tratamento de nitretação por plasma foi realizado no Laboratório de Plasma (LabPlasma) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná em um reator de plasma. O reator é composto basicamente por uma câmara de nitretação, fonte de corrente contínua pulsada (marca SDS), sistema de alimentação de gases e sistema de vácuo (bomba mecânica de duplo estágio, Edwards E2M30). Maiores detalhes da configuração e do sistema de tratamento por plasma encontra-se na dissertação de Possoli (2020).

Para a realização dos tratamentos de nitretação, as amostras polidas e limpas foram posicionadas, lado a lado, dentro do reator sobre o porta amostras (cátodo retangular) na véspera. Em seguida a câmara foi evacuada até pressões próximas a 4 mTorr.

Antes de iniciar o tratamento foram realizados testes de estanqueidade e limpeza com H_2 para remoção de possíveis gases contaminantes da atmosfera. O tratamento foi dividido em duas etapas sequenciais: limpeza por pulverização catódica (do inglês *sputtering*) e o ciclo de nitretação propriamente dito.

A primeira etapa, *Sputtering*, foi realizada à 300 °C pelo período de 1 hora sob o fluxo de 75% N_2 e 25% Ar . Posteriormente, mantendo-se o mesmo fluxo de gases, a atmosfera foi aquecida até a temperatura de tratamento (400 °C) e os parâmetros para o ciclo de nitretação foram ajustados. O tratamento teve a duração de 4 horas e a composição da atmosfera foi 70% N_2 , 20% H_2 e 10% Ar . Ao fim do tratamento, a fonte foi desligada e as amostras foram resfriadas por convecção sob atmosfera de N_2 . A quebra de vácuo foi realizada quando a temperatura era de aproximadamente 50 °C. Os tratamentos foram repetidos 4 vezes, sendo que uma amostras de cada tratamento foi analisada por DRX e Microdureza para verificar a reprodutibilidade.

A descrição completa dos parâmetros utilizados para a nitretação e limpeza/ativação por *sputtering* estão apresentados na Tabela 4. Estes parâmetros são similares aos utilizados por Possoli (2020).

Tabela 4 - Parâmetros de limpeza/ativação por *Sputtering* e nitretação por plasma

Parâmetros	Limpeza por <i>Sputtering</i>	Nitretação
Temperatura (°C)	300	400
Tensão (V)	500	500
t _{on} (µs)	180-250	115-150
t _{off} (µs)	200-250	250
Pressão (Torr)	3	3
Tempo (h)	1	4
Atmosfera	75% H ₂ – 25% Ar	70% N ₂ – 20% H ₂ – 10% Ar
Fluxo (SCCM)	150 H ₂ – 50 Ar	140 N ₂ – 40 H ₂ – 20 Ar

Fonte: Autoria própria (2022)

3.4 Caracterização microestrutural

3.4.1 Preparação metalográfica

Após o ciclo de nitretação, para a análise morfológica da seção transversal da camada obtida, as amostras foram seccionadas utilizando máquina de corte Buelher Isomet-4000. Na sequência, as amostras foram limpas com álcool em banho ultrassônico para então serem recobertas por cobre através do método de eletrodeposição. A solução utilizada para o recobrimento foi sulfato de cobre à 1 M, aquecida à aproximadamente 60 °C e como contra eletrodo foi utilizada uma chapa de cobre. A diferença de potencial aplicada foi de 3 V e o tempo de tratamento foi de 7 minutos.

Após o recobrimento, as amostras foram embutidas à quente com resina baquelite de alta dureza, lixadas com lixas d'água de SiC até granulometria 3000 e polidas com pasta de diamante até 1 µm e, finalmente, em alumina de partículas com dimensão máxima de 50 nm. Por fim foi realizado o ataque químico das amostras. O reagente utilizado foi água régia preparado na proporção volumétrica de 1:3:1, de água destilada, ácido clorídrico e ácido nítrico, respectivamente. O ataque foi por

imersão com a amostra aquecida por convecção forçada de ar até a temperatura de ~60 °C.

3.4.2 Técnicas de caracterização

Para análise das alterações superficiais na morfologia, topografia e microestrutura resultantes do tratamento de nitretação e após os ensaios de tribocorrosão, foram utilizadas as técnicas de caracterização apresentadas na sequência.

3.4.2.1 Microscopia ótica (MO)

A microscopia ótica foi utilizada para avaliação da espessura da camada nitretada, análise preliminar da morfologia das superfícies nitretadas e das pistas de deslizamentos sob tribocorrosão. As análises foram executadas com o microscópio Olympus BX51M em conjunto com o software de aquisição e tratamentos de imagens Olympus Image Analysis.

3.4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para complementar as análises em microscopia ótica, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss EVO MA15 foi utilizado. O MEV estava equipado com detectores BSD (de elétrons retroespalhados) e de EDS (para espectrometria por dispersão de energia), os quais possibilitaram análises químicas complementares, auxiliando na identificação das fases precursoras antes e após nitretação, de óxidos e partículas de desgaste. Além de, proporcionar maior detalhamento morfológico das superfícies devido a maior magnificação.

3.4.2.3 Difração de raios X (DRX)

Para a análise de fases presentes na camada nitretada foi utilizada a técnica de difração de raios X. Os ensaios foram realizados no CMCM com difratômetro *Shimadzu* XRD-7000. Os difratogramas foram obtidos com radiação incidente de Cu-K α ($\lambda=1,5406$ Å), corrente de 30 mA e tensão de 30 kV, utilizando a geometria Bragg-

Brentano ($\theta - 2\theta$) coletado entre 20° e 100° em modo contínuo com velocidade de $2^\circ/\text{min}$. Foram realizadas também análises complementares em modo rasante, com ângulo θ fixo em 2° , 5° e 10° varredura 2θ entre 20° e 100° , velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

Os picos de difração foram identificados utilizando as fichas cristalográficas da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) números 33-397 (γ -austenita); 6-696 (α -ferrita); 86-231 (γ' -Fe₄N); 49-1664, 72-2126 e 73-2103 (ϵ -Fe₂₋₃N); 76-2494 (CrN) e 35-803 (Cr₂N). As fases expandidas por nitrogênio (γ_N , α_N) foram identificadas por meio de dados da literatura (ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; CALABOKIS *et al.*, 2021; LIMA *et al.*, 2022; NÚÑEZ DE LA ROSA *et al.*, 2020; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; POSSOLI, 2020; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017).

3.4.2.4 Microdureza e nanoindentação

A fim de verificar a dureza das camadas formadas, as amostras foram submetidas aos ensaios de microdureza e nanoindentação.

Os ensaios de microdureza foram realizados na Universidade Federal do Paraná (UFPR) com microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester modelo HMV-2, configurado para produzir indentações Vickers. As medidas de dureza foram realizadas com carga de 25 gf (245 mN) e o tempo de aplicação foi de 15s.

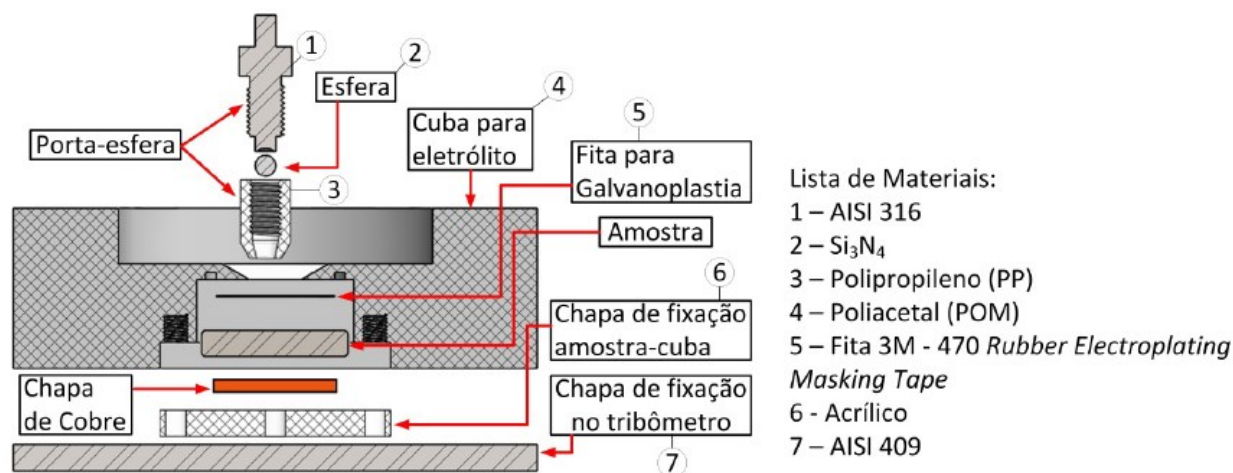
No total foram realizadas 24 medições aleatórias, sendo as duas medições de maior e menor valor excluídas. Desta forma, os valores de microdureza reportados para a condição de fornecimento e nitretada são a média de 20 medições aleatórias. Os respectivos desvios padrão também são apresentados.

Os ensaios de nanoindentação foram realizados em um Nanoindentador modelo UNAT da ASMEC/Zwick-Roell no C-LABMU da UEPG. O penetrador utilizado foi BERKOVICH, método de medição da rigidez quase contínua (QCSM), com carga de aplicação mínima de 0,76 N e máxima de 400 mN. Em cada amostra, foram realizadas 22 indentações, espaçadas entre si por 100 μm .

3.5 Ensaios de tribocorrosão

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados na configuração contato esfera contra plano em movimento deslizante do tipo recíproco (*reciprocating*). Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica projetada pelo laboratório de corrosão (LabCorr) da UTFPR para ser implementada no tribômetro CETR, modelo UMT Multi-Specimen Test System. Como contracorpo foram utilizadas esferas de nitreto de silício (Si_3N_4) com 10 mm de diâmetro e a força normal aplicada foi de 2 N. Um desenho esquemático da célula utilizada é apresentada na Figura 17 e a sua montagem no tribômetro pode ser visualizada na Figura 18.

Figura 17 - Desenho esquemático da célula de tribocorrosão desenvolvida pelo LabCorr da UTFPR



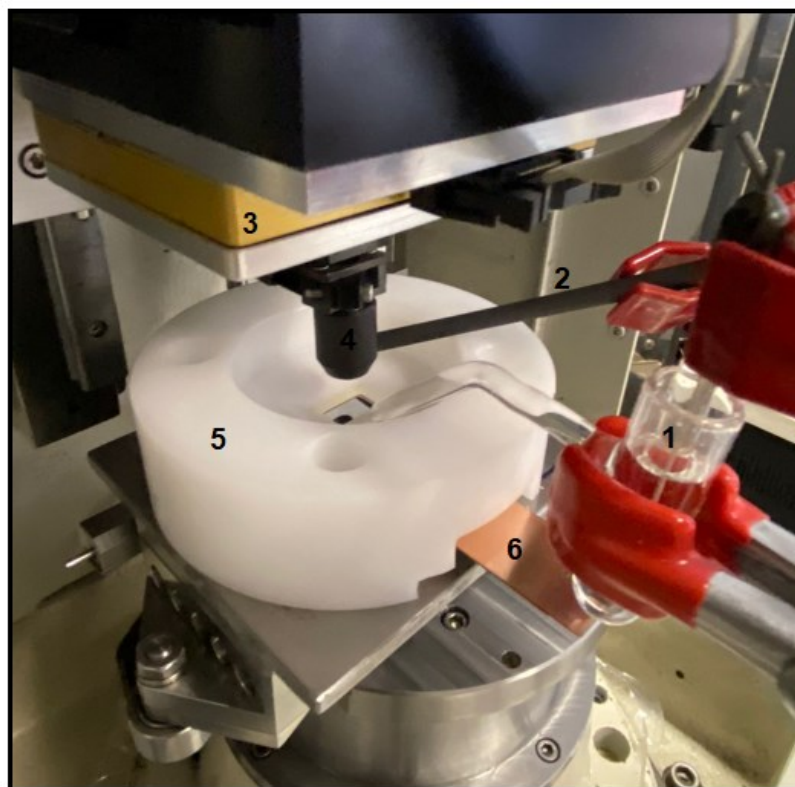
Fonte: Possoli (2020)

A esfera de nitreto de silício (Si_3N_4) foi selecionada devido sua baixa condutividade elétrica, ser inerte ao eletrólito utilizado e apresentar elevada dureza. Possibilitando, assim, desconsiderar a formação de um par galvânico esfera/amostra e a corrosão e o desgaste pronunciado da esfera (POSSOLI, 2020). A força normal de 2 N e o diâmetro da esfera de 10 mm foram selecionados de forma a evitar o escoamento do substrato. Para a confecção do porta esferas e da cuba eletroquímica foram utilizados os materiais Poliacetal (POM) e Polipropileno (PP) que são isolantes elétricos e inertes ao meio.

Os ensaios foram conduzidos em meio aquoso de NaCl 0,5 M (~3% em peso), preparado com água ultrapura do tipo 1 e sal de alta pureza. A solução era naturalmente aerada, com descanso mínimo de 24 h após a preparação e permanecia

em temperatura ambiente. Seu pH foi aferido com pHmetro Gehaka PG2000 antes e após os ensaios de tribocorrosão e seus valores permaneceram entre 6,7 e 6,85.

Figura 18 - Célula eletroquímica implementada ao tribômetro



- 1 – Luggin: utilizado para aproximar o ER da pista de deslizamento
- 2 – Contra eletrodo de grafite
- 3 – Célula de carga
- 4 – Porta esferas
- 5 – Cuba eletroquímica
- 6 – Chapa de cobre: utilizada para o contato elétrico entre a amostra e o potenciostato

Fonte: Aatoria própria (2022)

As técnicas utilizadas para caracterizar o comportamento eletroquímico das superfícies estudadas, com e sem deslizamento, foram: Potencial de circuito aberto (PCA) e Resistência à Polarização Linear (RPL). Para a execução destas técnicas foi utilizado o potenciostato portátil EmStat 3⁺ da marca *PalmSens*, sendo utilizada a configuração de célula com três eletrodos: eletrodo de referência (ER), Ag/AgCl saturado em KCl (Ag/AgCl sat.); eletrodo de trabalho (amostra); e contra eletrodo de grafite (CE). Um tubo de Luggin foi utilizado para aproximar o ER da pista de deslizamento.

A metodologia adotada para avaliação de tribocorrosão foi baseada na proposta da norma UNE 112086 (2016), no protocolo proposto por Diomidis *et al.* (2009), e nos trabalhos de Diomidis *et al.* (2010), Landolt *et al.* (2001), Mischler (2008), Ponthiaux *et al.* (2004) e Possoli (2020).

Dois tipos de ensaios de tribocorrosão foram executados, um contínuo e outro intermitente. O ensaio de deslizamento contínuo produz uma área sob desgaste permanentemente ativa, não permitindo a repassivação do material da pista de deslizamento durante todo o processo tribológico. Neste, o contracorpo é mantido em movimento recíproco permanente durante todo o do ensaio. No caso do ensaio de deslizamento intermitente, a área desgastada permanece parcialmente ativa, possibilitando a repassivação (total/parcial) da pista de desgaste. Neste caso, o contracorpo realiza um *stroke* (meio ciclo), e posteriormente, mantém-se imóvel por um determinado período (T_{off}).

Para o ensaio contínuo, o tempo de latência (T_{lat-c}) definido como o tempo entre dois contatos sucessivos do contracorpo num mesmo ponto da pista de deslizamento é determinado por (UNE 112086, 2016):

$$T_{lat-c} = \frac{T_{reac}}{10.000} \quad \text{Eq. 17}$$

Para o ensaio intermitente, (T_{lat-i}) é dado por:

$$T_{lat-i} = \frac{T_{reac}}{1000} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde, T_{reac} é o tempo que a superfície leva para entrar em equilíbrio com a solução no ensaio PCA vs tempo.

A partir da definição de T_{lat} , é possível determinar o tempo necessário para o contracorpo percorrer um comprimento da pista de deslizamento (um *stroke*). Para o ensaio contínuo T_{str} é dado por:

$$T_{str} = T_{lat} \quad \text{Eq. 19}$$

Para o ensaio intermitente, T_{str} é mantido idêntico ao calculado para o contínuo. No entanto, o contra corpo permanece parado pelo período T_{off} , o qual é obtido pela equação:

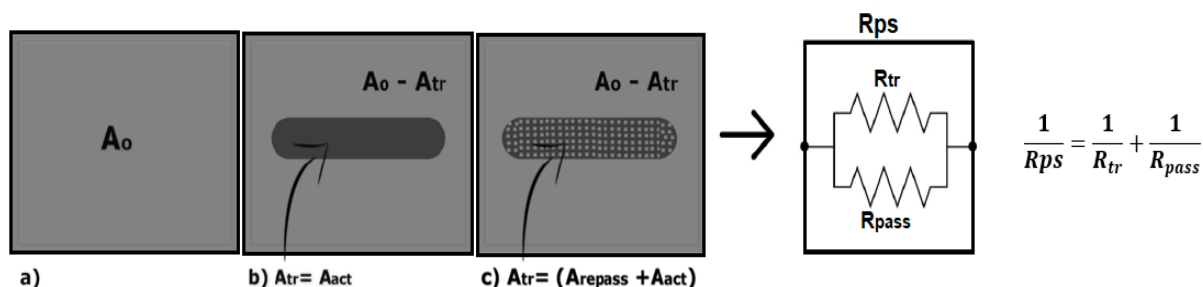
$$T_{lat} = T_{str} + T_{off} \quad \text{Eq. 20}$$

Em ambos os ensaios, contínuo e intermitente, as técnicas potencial de circuito aberto (PCA) e resistência à polarização linear (RPL) foram empregadas. A técnica PCA foi empregada para monitorar o potencial desde o início da imersão até o final do ensaio, seus únicos momentos de interrupção foram no decorrer dos ensaios RPL. A partir dos resultados de PCA para a imersão inicial, sem deslizamento, foi definido o potencial de equilíbrio e determinado o T_{reac} . O critério de estabilidade adotado foi: tempo mínimo de 1 hora e variação média $\Delta V/\Delta t < 1$ mV/s (UNE 112086, 2016) dentro de um intervalo amostral $\Delta t = 5$ minutos.

A técnica RPL foi empregada para determinar a resistência à polarização sem deslizamento (R_p) e durante o deslizamento (R_{ps}). A velocidade de varredura utilizada foi de 0,16 mV/s e a faixa de varredura foi de ± 30 mV em relação ao potencial de circuito aberto imediatamente anterior ao início da técnica, para ambos os ensaios. De acordo com o momento de execução da técnica RPL, os ensaios foram identificados como: RPL0, sem deslizamento; RPL1, 1° ensaio sob deslizamento; RPL2, 2° ensaio sob deslizamento; RPL3, 3° ensaio sob deslizamento, e assim por diante. A forma como foi realizado o tratamento dos dados RPL é detalhado no apêndice A. Além das técnicas eletroquímicas, o coeficiente de atrito (COF) foi monitorado simultaneamente nos momentos em que ocorre deslizamento.

Para a interpretação dos resultados de resistência à polarização sob deslizamento (R_{ps}), assim como Possoli (2020) e Souza (2020), foi considerado que a resistência avaliada teria a contribuição da resistência à polarização associada a área sob deslizamento (R_{tr}), chamada de (A_{tr}), e outra resistência (R_{pass}) associada à área passiva da vizinhança (A_{pass}). Sendo assim, R_{ps} pode ser interpretada como uma associação em paralelo da resistência da pista de deslizamento (R_{tr}) e da área fora da pista (R_{pass}) de forma similar ao proposto na literatura para a técnica de EIS (DIOMIDIS *et al.*, 2009; PONTIAUX *et al.*, 2004; UNE 112086, 2016) conforme representa o esquema da Figura 19.

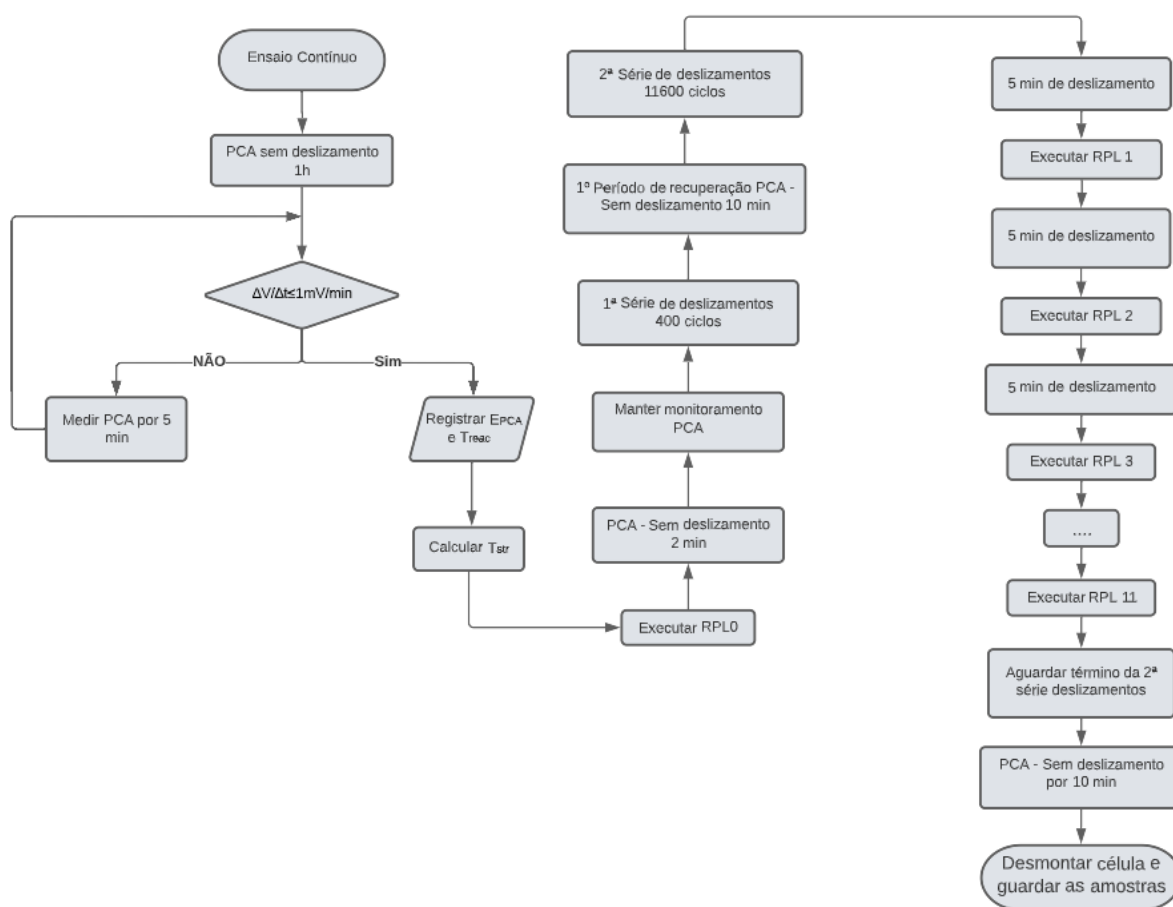
Figura 19 - Representação esquemática de uma amostra de teste em exposição: (a) sem deslizamento, (b) durante o deslizamento contínuo, (c) durante o deslizamento intermitente. E representação do circuito equivalente utilizado para a interpretação da resistência à polarização sob deslizamento (R_{ps}) mensurada pela técnica RPL



Fonte: Adaptado de Possoli (2020) e Souza (2020)

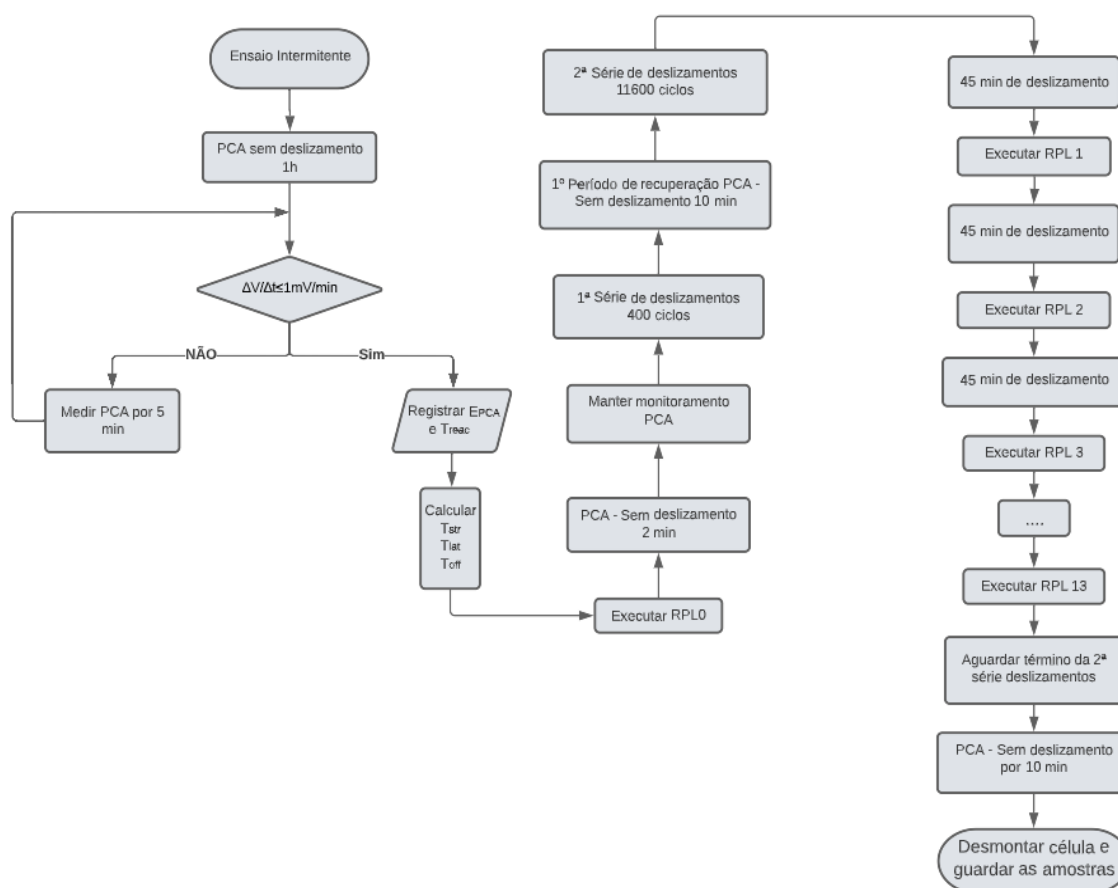
Fluxogramas com a exata sequência das etapas que compõem cada ensaio de tribocorrosão são apresentados nas Figuras 20 e 21.

Figura 20 - Fluxograma com as etapas do ensaio contínuo



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 21 - Fluxograma com as etapas do ensaio intermitente



Fonte: Autoria própria (2022)

Para o ensaio contínuo (Figura 20), após a estabilização do PCA e registro do E_{PCA} (potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho), T_{react} e T_{str} , foi realizado o ensaio RPL sem deslizamento (RPL0). Em seguida foi monitorado o PCA por dois minutos, para então iniciar-se a 1ª série de deslizamentos (400 ciclos). Ao término da 1ª série de deslizamentos, teve-se um período de recuperação sem deslizamento (10 minutos) para então dar início a 2ª série de deslizamentos (11600 ciclos), onde foi realizado um ensaio RPL a cada 5 minutos. O monitoramento o PCA, conforme descrito anteriormente, é realizado durante todo o ensaio, seus únicos momentos de interrupção são durante os ensaios RPL. Após o término do deslizamento o PCA foi monitorado por mais 10 minutos.

Com relação ao ensaio intermitente (Figura 21), ele se difere do ensaio contínuo quanto ao tempo em que cada ensaio RPL é realizado durante a 2ª série de deslizamentos. Neste ensaio, um ensaio RPL é realizado a cada 45 minutos.

As amostras destinadas aos ensaios de tribocorrosão, foram armazenadas em dessecador com sílica até o momento do ensaio. O período entre a nitretação e a

imersão, ou entre o polimento e a imersão (amostra sem tratamento) foi de no mínimo 10 dias. Antes dos ensaios, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool etílico durante 10 minutos, posteriormente em água destilada por mais 10 minutos e então foram secas por convecção forçada de ar aquecido.

Após os ensaios, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com água destilada por 10 minutos, posteriormente em álcool por mais 10 minutos e então, secas por convecção forçada de ar aquecido. As amostras permaneceram armazenadas em dessecador até o momento das análises das pistas de deslizamento.

Ao mínimo, três repetições de cada condição estudada foram executadas por ensaio.

3.5.1 Análise das pistas de deslizamento

As pistas de deslizamento formadas foram avaliadas por interferometria ótica com o uso do interferômetro ótico confocal Talysurf CCI Lite da Taylor Hobson com resolução vertical máxima subnanométrica (0,01 nm) e lateral (x,y) entre 0,4 e 0,6 μm . As pistas com comprimento de 4 mm (programado no tribômetro) foram varridas possibilitando uma reconstrução 3D da pista de deslizamento e vizinhança próxima. A quantificação do volume perdido sob tribocorrosão (W_{tr}) foi realizada por meio de recurso do software Mountainsmap[®], sendo aplicados à superfície avaliada apenas as operações de nivelamento, preenchimento dos pontos não mensurados e de filtro thresholding. O método de cálculo do volume adotado foi o Least Squares Plane (ou plano dos mínimos quadrados). Através deste método, o volume calculado está compreendido entre a pista de deslizamento, delimitada pelo operador através de n pontos, e o plano que minimiza as diferenças dos pontos não compreendidos pelo contorno da pista.

Para todas as pistas analisadas, o volume mensurado foi comparado ao avaliado em uma região não desgastada da respectiva amostra. Essa região não desgastada era paralela à pista de deslizamento e possuía mesma área e contorno da respectiva pista, constituindo uma superfície de referência. A diferença entre o volume mensurado para a pista de deslizamento e aquele para superfície referência foi computado como volume desgastado sob tribocorrosão.

Com os recursos do software utilizado, também foi possível obter a área projetada da pista de deslizamento (A_{tr}) com base no contorno delimitado pelo operador durante a avaliação do volume perdido.

Os volumes perdidos (W_{tr}) e as áreas de deslizamentos (A_{tr}) reportados são a média de três indicações.

3.5.2 Quantificação das contribuições mecânicas e eletroquímicas na perda de material sob tribocorrosão

Segundo Diomidis e seus colaboradores (2009) e a Norma UNE 112086 (2006), o volume de material perdido na pista de deslizamento por tribocorrosão (W_{tr}) é determinado através da Eq. 8.

$$W_{tr} = W^c_{act} + W^m_{act} + W^c_{repass} + W^m_{repass} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

W_{tr} é a perda de material total por tribocorrosão da pista de deslizamento;

W^c_{act} é a perda de material devido à corrosão da região ativa da pista de deslizamento;

W^m_{act} é a perda de material devido ao desgaste da região ativa da pista de deslizamento;

W^c_{repass} é a perda de material por corrosão da região repassivada da pista de deslizamento;

W^m_{repass} é a perda de material por desgaste da região repassivada da pista de deslizamento.

Como mencionado na seção 2.5.2, em ensaios de deslizamento contínuo a Eq. 8 se reduz conforme Eq. 9.

$$W_{tr-c} = W^c_{act-c} + W^m_{act-c} \quad \text{Eq. 9}$$

O primeiro termo desta equação W_{tr-c} foi mensurado conforme apresentado na seção 3.5.1. O segundo termo, a perda de material devido a corrosão W^c_{act-c} na área ativa da pista de desgaste A_{act-c} foi determinada a partir das Leis de Faraday para reações eletroquímicas:

$$W_{act-c}^c = i_{act-c} A_{act-c} \frac{C_f}{F\rho} N T_{lat-c} \quad \text{Eq. 11}$$

Sendo,

i_{act-c} a densidade de corrente da região ativa obtida no ensaio contínuo;

A_{act-c} a área da região ativa para o ensaio contínuo;

C_f o peso equivalente do material;

F a constante de Faraday – 96 485 C/mol;

ρ a densidade do material, no presente trabalho $\rho=7,8 \text{ g/cm}^3$ (SANDVIK, 2019);

N o número total de ciclos;

T_{lat-c} o tempo de latência para o ensaio contínuo.

O peso equivalente C_f calculado para o aço UNS S32750 é de $24,45 \text{ g.mol}^{-1}$, determinado conforme a norma G102-89 (2015) e utilizando os resultados da Tabela 4. C_f foi mantido constante para as duas condições já que só leva em consideração espécies que oxidam e que contribuem para o aumento da corrente anódica (KELLY *et al.*, 2002).

A densidade de corrente da região ativa (i_{act-c}) foi obtida através de:

$$i_{act} = \frac{B}{r_{act}} \quad \text{Eq. 21}$$

Onde:

B é a constante de Stern-Geary a qual depende da natureza do material e do meio avaliado;

r_{act} é a resistência de polarização específica da área ativa.

A constante B foi determinada através das constantes de Tafel pela equação:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Eq. 22}$$

Onde:

β_a e β_c – são respectivamente as inclinações das curvas de polarização na região de Tafel para a reação anódica e catódica, quando plotadas em escala logarítmica de base 10.

Com base nos valores reportados na literatura (GERALD *et al.*, 2020; SHERIF *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2018) no presente trabalho, β_c foi adotado como 0,12 V/dec e β_a como 0,14 V/dec, assim como adotado por Possoli (2020).

A resistência a polarização específica (r_{act}), foi determinada a partir dos resultados de RPL (conforme Figura 21). Sendo:

$$r_{act} = R_{tr}A_{act} \quad \text{Eq. 23}$$

Onde, a resistência obtida durante o deslizamento (R_{ps}) é interpretada como uma associação em paralelo da resistência da pista de deslizamento (R_{tr}) e da área fora da pista (R_{pass}), logo:

$$\frac{1}{R_{ps}} = \frac{1}{R_{tr}} + \frac{1}{R_{pass}} \quad \text{Eq. 24}$$

$$R_{pass} = \frac{r_p}{A_0 - A_{tr}} \quad \text{Eq. 25}$$

$$r_p = R_p A_0 \quad \text{Eq. 26}$$

A área da região ativa A_{act-c}^* para esse ensaio foi considerada igual a área média da pista (A_{tr}^*), uma vez que, é esperado que durante o ensaio contínuo toda a área desgastada esteja em um estado ativo.

A área média da pista (A_{tr}^*) foi determinada, conforme proposto por Celis e Ponthiaux (2012) e adotado por Souza (2020) e Possoli (2020), onde é considerado que a largura (e) da pista aumentou progressivamente durante o movimento recíproco do contra corpo esférico. Desta forma a área média da pista (A_{tr}^*) foi determinada da seguinte forma:

$$A_{tr}^* = \frac{1}{2}(A_{tr} - A_{trmim}) \quad \text{Eq. 27}$$

Onde, A_{tr} é o valor da área da pista medido após o ensaio de deslizamento e A_{trmin} é a área mínima de pista obtida no primeiro deslizamento.

Para determinar A_{trmin} , calculou-se o diâmetro da área do contato estático Hertziano (e), conforme Eq. 29, e o multiplicou pelo comprimento da pista L (4 mm).

$$A_{trmin} = eL \quad \text{Eq. 28}$$

$$e = 2 \left(\frac{3F_n R}{4E_r} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 29}$$

Sendo, F_n a força normal, R o raio de contato (no presente trabalho, R é igual ao raio da esfera), e E_r o módulo elástico reduzido dado pela Eq. 30.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad \text{Eq. 30}$$

Onde E_1 , ν_1 , e E_2 , ν_2 , são, respectivamente, o módulo elástico e o coeficiente de *Poisson* dos materiais em contato. Assim como Possoli (2020), para a esfera, E foi adotado como 300 GPa e ν como 0,25 (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2000). Para todas as condições analisadas, E foi adotado como 200 GPa (SANDVIK, 2018), valor do material sem tratamento, e ν de 0,3. Dessa forma, A_{trmin} foi calculado em 0,0031 cm².

Determinado o valor de W_{act-c}^c e mensurado W_{tr-c} foi possível quantificar a perda de material promovido pelo desgaste da região ativa da pista de deslizamento W_{act-c}^m conforme Eq. 12 e assim a quantificação para o ensaio contínuo está completa.

Em ensaios de deslizamento intermitente, o desgaste total por tribocorrosão W_{tr} é expresso como a soma dos componentes relacionados às áreas ativas e passivas presentes na pista de desgaste (Eq. 8).

A perda de material total por tribocorrosão (W_{tr-i}) foi determinada da mesma forma que no ensaio contínuo, conforme apresentado no item 3.5.1.

A perda de material devido a corrosão W_{act-i}^c na área ativa e a perda de material por corrosão $W_{repass-i}^c$ da região repassivada da pista de desgaste, diferentemente do proposto pela Norma UNE 112086 (2006), que foram calculadas com base em parâmetros obtidos no ensaio contínuo, foram determinadas com base

nos ensaios RPL realizados durante o ensaio intermitente. Para o cálculo dessas parcelas (W_{act-i}^c e $W_{repass-i}^c$) deduziu-se as Eq. 31 q Eq. 32 a partir da Eq. 11 utilizada no ensaio contínuo, conforme segue:

$$W_{act-i}^c = i_{act-i} A_{act-i}^* \frac{C_f}{F\rho} NT_{lat-i} \quad \text{Eq. 31}$$

$$W_{repass-i}^c = i_{repass} A_{repass}^* \frac{C_f}{F\rho} NT_{lat-i} \quad \text{Eq. 32}$$

Conforme apresentado por Diomidis *et al.* (2009), durante o ensaio intermitente ocorrem eventos sequenciais de despassivação e repassivação, criando assim, duas zonas distintas: área ativa A_{act-i} e área repassivada A_{repass} . Desta forma:

$$A_{tr-i}^* = A_{act}^* + A_{repass}^* \quad \text{Eq. 33}$$

Ainda segundo hipótese proposta por esses mesmos autores a relação entre a área repassivada e a área total da pista de deslizamento (A_{repass}/A_{tr}) é diretamente proporcional à razão entre os tempos de latência e reacional. De forma que:

$$\frac{A_{repass}}{A_{tr}^*} = \frac{T_{lat}}{T_{reac}} \quad \text{Eq. 34}$$

Sendo assim,

$$A_{act-i}^* = A_{tr-i}^* * 0,999 \quad \text{Eq. 35}$$

$$A_{repass}^* = A_{tr-i}^* * 0,001 \quad \text{Eq. 36}$$

A densidade de corrente da área ativa (i_{act-i}) e da área repassivada (i_{repass}) foi determinada analogamente às Eq. 21 à Eq. 23. No entanto, a densidade de corrente da área repassivada (i_{repass}) foi considerada igual a densidade de corrente de passivação. Com isso, a resistência à polarização específica utilizada foi aquela para o material em um estado passivo, sem danos mecânicos. Assim, considerou-se que a

porção da pista repassivada adquire estado similar à superfície não danificada, hipótese assumida nesta metodologia e também nos trabalhos de Diomidis *et al.* (2009), Diomidis *et al.* (2010), na norma UNE 112086 (2016) e por Possoli (2020).

Quantificadas as perdas devido a corrosão, foi possível mensurar a parcela de perda devido a ação mecânica. Diferentemente do proposto nos trabalhos de Diomidis *et al.* (2009), Diomidis *et al.* (2010) e na norma UNE 112086 (2016) nesta metodologia a parcela de perda devido a ação mecânica não foi separada para a área ativa e repassivada, uma vez que, para separar as parcelas de perda de material se levaria em consideração resultados obtidos durante o ensaio contínuo. Sendo assim, a parcela de perda devido a ação mecânica foi determinada da seguinte forma:

$$W^m_{total} = W_{tr} - (W^c_{act} + W^c_{repass}) \quad \text{Eq. 37}$$

Com isso as quantificações das perdas para os dois ensaios estão completas.

3.5.3 Interpretação das quantificações de perdas por tribocorrosão

O fator adimensional K_c , no qual, expressa a relevância da contribuição da corrosão para a perda por tribocorrosão (DIOMIDIS *et al.*, 2009) complementou as discussões acerca das quantificações de perdas por tribocorrosão. Esse fator foi determinado por:

$$K_c = \frac{W^c_{act} + W^c_{repass}}{W^m_{act} + W^m_{repass}} \quad \text{Eq. 38}$$

Para:

- Se $K_c > 1$, a corrosão é o fenômeno predominante na perda de material sob tribocorrosão;
- Se $K_c < 1$, o desgaste mecânico é o fenômeno predominante na perda de material sob tribocorrosão;
- Se $K_c \ll 1$, a resistência à corrosão do material pouco influencia para o desempenho da superfície sob tribocorrosão.

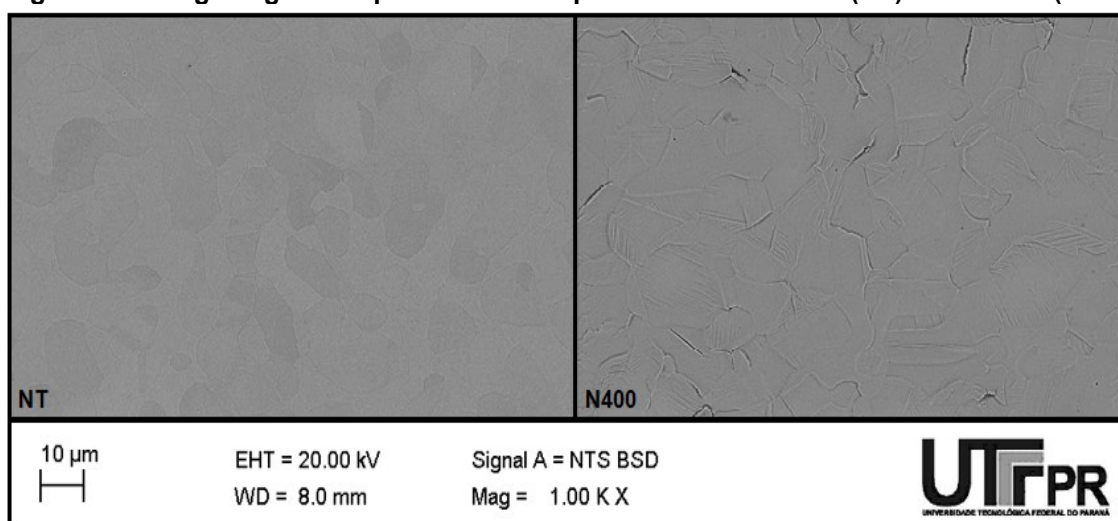
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Efeito do tratamento de nitretação por plasma

4.1.1 Superfície

Após o tratamento de nitretação por plasma a morfologia da superfície das amostras foi modificada. A Figura 22 apresenta imagens de MEV da superfície da amostra não tratada (NT) e da amostra nitretada na temperatura de 400 °C por 4 horas (N400). Observa-se que o tratamento produziu mudanças significativas na textura da superfície do aço super duplex UNS S32750.

Figura 22 - Imagens geradas por MEV das superfícies: não tratada (NT) e nitretada (N400)

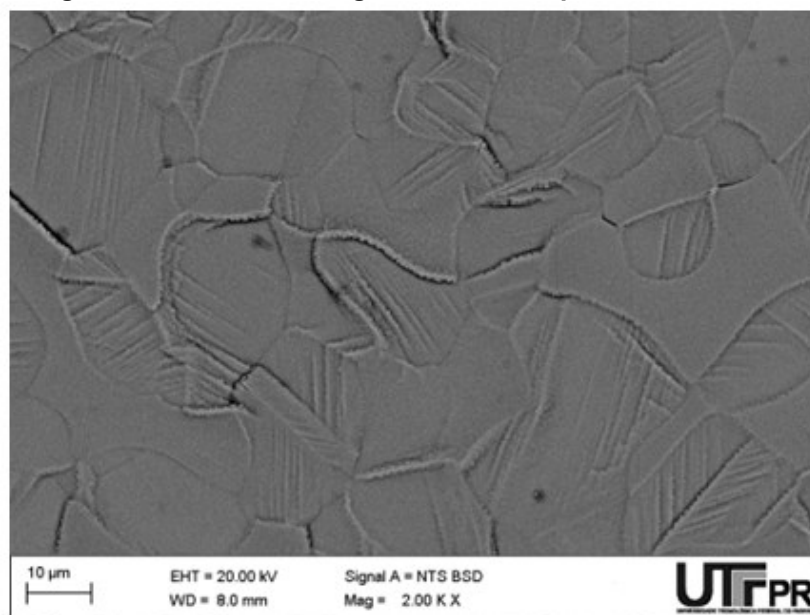


Fonte: Autoria própria (2022)

A Figura 23, apresenta a superfície da amostra N400 em maior magnificação. Verifica-se, que os grãos austeníticos possuem relevo típico, com numerosas bandas de deslizamento, enquanto os grãos ferríticos permanecem com aspecto liso, sem rugosidade aparente. Essa diferença de comportamento entre as fases ferrita e austenita está relacionada a diferença de solubilidade e difusividade de nitrogênio nas fases precursoras (DE OLIVEIRA *et al.*, 2020). Resultados semelhantes foram reportados por outros autores que investigaram a nitretação em baixas temperaturas em aços inoxidáveis duplex (BIELAWSKI; BARANOWSKA; SZCZECINSKI, 2006; Lima, 2019; POSSOLI, 2020). Essas bandas são formadas devido à deformação gerada pela supersaturação da austenita em nitrogênio em solução sólida, pela limitação de expansão do grão austenítico imposta pelos grãos vizinhos e são

dependentes da orientação cristalina (LIMA, 2019; MARTINAVIČIUS; ABRASONIS; MÖLLER, 2011; POSSOLI, 2020).

Figura 23 - Imagem MEV em maior magnificação da superfície da condição N400



Fonte: Autoria própria (2022)

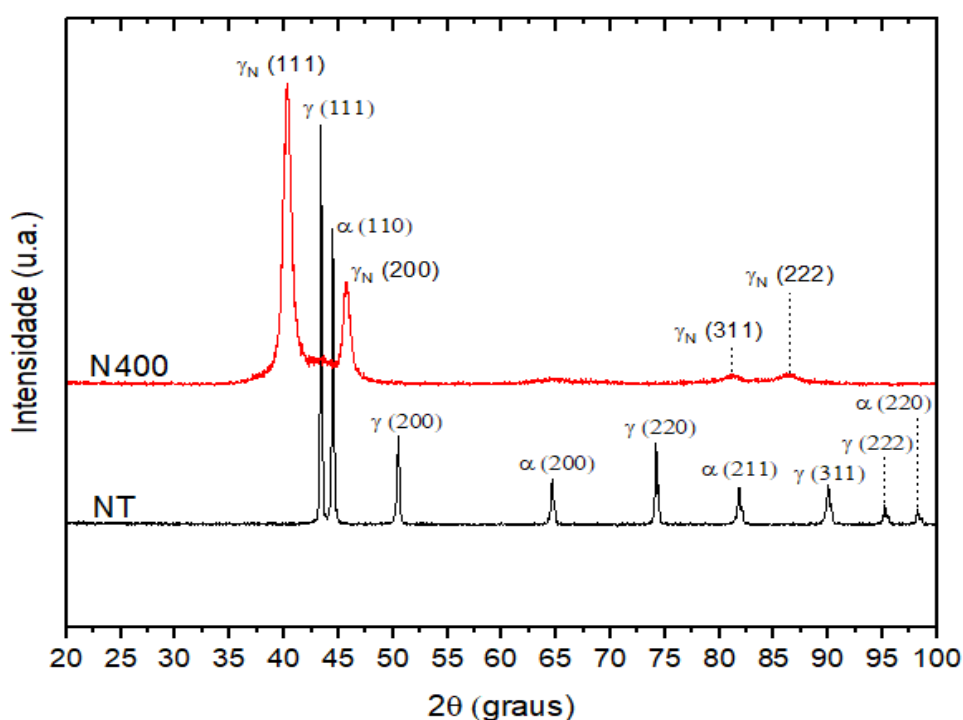
4.1.2 Fases formadas

A caracterização das fases presentes na condição não tratada (NT) e sob o tratamento de nitretação por plasma (N400) foi realizada com base na técnica de difração de raios X com ângulo de incidência rasante (DRX-AR) de 2°, 5° e 10° e na configuração $\theta/2\theta$ Bragg-Brentano.

Os difratogramas da condição N400 comparados ao espectro da condição NT são apresentados na Figura 24 na configuração $\theta/2\theta$ Bragg-Brentano e na Figura 25 em função do ângulo incidente rasante. No difratograma da amostra NT observa-se a presença de picos somente das fases austenita (γ) e ferrita (α), como esperado. Após o tratamento nos difratogramas da amostra N400, os picos de austenita (γ) e ferrita (α) não foram mais observados. Entretanto, observa-se o deslocamento dos picos de γ para ângulos menores, indicando a formação da fase austenita expandida por nitrogênio (γ_N), conforme já observado por outros autores (ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; CALABOKIS *et al.*, 2021; LIMA *et al.*, 2022; NÚÑEZ DE LA ROSA *et al.*, 2020; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; PINTAUDE *et al.*, 2019; POSSOLI, 2020; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017).

O deslocamento dos picos é resultante da expansão do parâmetro de rede devido à introdução de nitrogênio em solução sólida em posições intersticiais, defeitos e contornos de grão e conseqüente formação da fase γ_N (DONG, 2010; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013). Verifica-se também que os picos de γ_N são menos intensos e mais largos quando comparados aos picos de γ , indicando um gradiente de distribuição dos parâmetros de rede como conseqüência da distorção não homogênea do reticulado cristalino da fase expandida (DONG, 2010).

Figura 24 - Difratomogramas das condições não tratada (NT) e nitretada (N400). Espectros obtidos na configuração $\theta/2\theta$ Bragg-Brentano



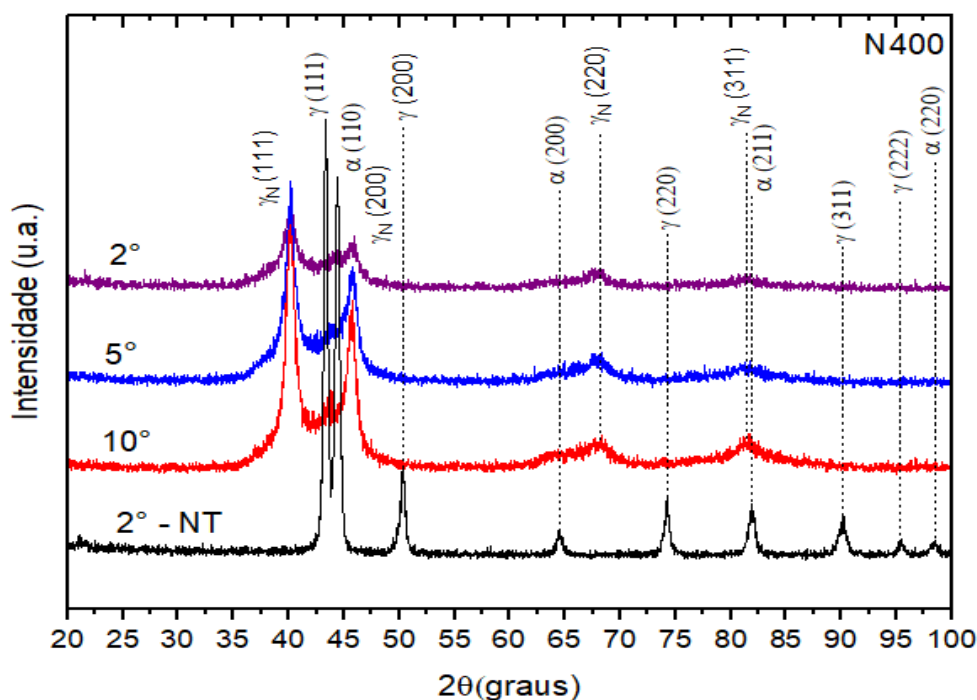
Fonte: Autoria própria (2022)

Pela análise dos difratogramas na configuração $\theta/2\theta$ não foi possível assegurar a formação da fase ferrita expandida (α_N). Tal resultado está em conformidade com outros autores e estes sugerem a transformação das fases ferríticas em austenita expandida (ALPHONSA; MUKHERJEE; RAJA, 2015; CALABOKIS *et al.*, 2021; LIMA *et al.*, 2022; PINTAUDE *et al.*, 2019). Além disso, nenhum padrão de difração de precipitados de nitretos de cromo e ferro foi identificado.

No entanto, na análise de DRX em geometria rasante, há uma possível contribuição da fase α_N , mais evidente na análise com o ângulo θ a 10° de incidência

(PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2017). A identificação desta fase é dificultada devido a sobreposição de picos da fase γ_N com diferentes orientações e estequiometrias na região compreendida entre $42^\circ - 45^\circ$.

Figura 25 - Difratogramas da condição nitretada por plasma a 400°C por 4 h (N400) em função do ângulo de incidência



Fonte: Autoria própria (2022)

Em suma, considerando-se todas às análises de DRX realizadas, após a nitretação, houve a formação predominante da fase γ_N com possíveis contribuições, porém, menos significativas da fase α_N .

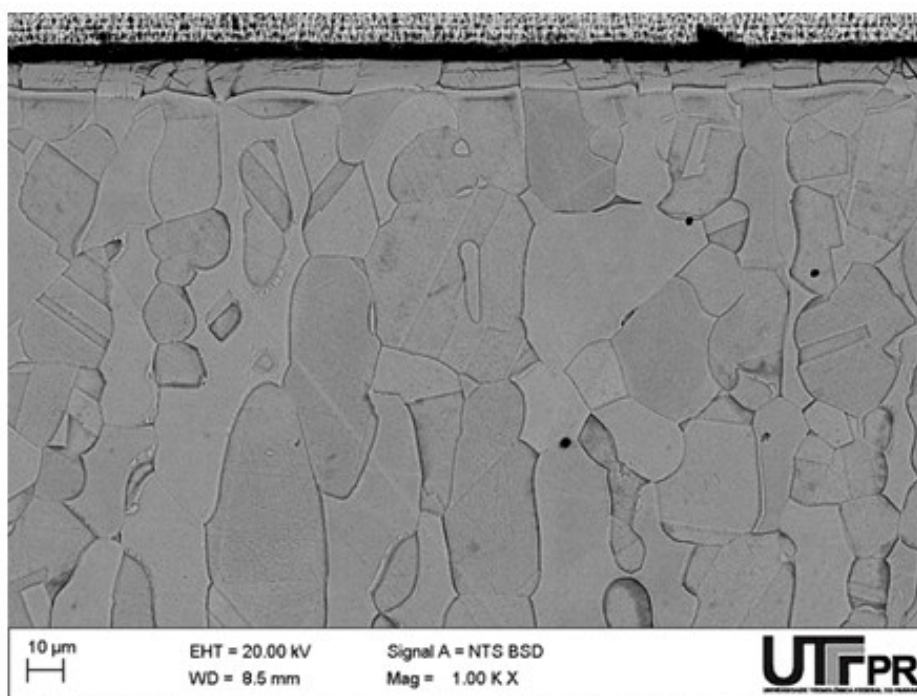
4.1.3 Espessura da camada

A partir do tratamento de nitretação por plasma a 400°C por 4 horas, observou-se a formação de uma camada nitretada contínua sobre a superfície do material. Na Figura 26 é apresentada a micrografia da camada formada em seção transversal.

Observa-se que a morfologia da camada é alterada conforme a fase sobre a qual é formada. Sobre os grãos da fase ferrita (α) a camada formada é uniforme. No

entanto, sobre os grãos da fase austenita (γ) forma-se uma dupla camada, evidenciada na Figura 27. A formação desta dupla camada já foi observada em aços inoxidáveis austeníticos nitretados (BORGIOLO, 2020; BORGIOLO; GALVANETTO; BACCI, 2016; BORGIOLO; GALVANETTO; BACCI, 2018) e também no aço super duplex UNS S32750 nitretado a baixas temperaturas (CALABOKIS, 2021; POSSOLI, 2020). É composta por uma austenita expandida com menor parâmetro de rede e a sua formação é atribuída ao acúmulo de átomos de carbono ou devido às altas tensões residuais induzidas entre a camada de γ_N e o substrato (BORGIOLO; GALVANETTO; BACCI, 2016; BORGIOLO; GALVANETTO; BACCI, 2018).

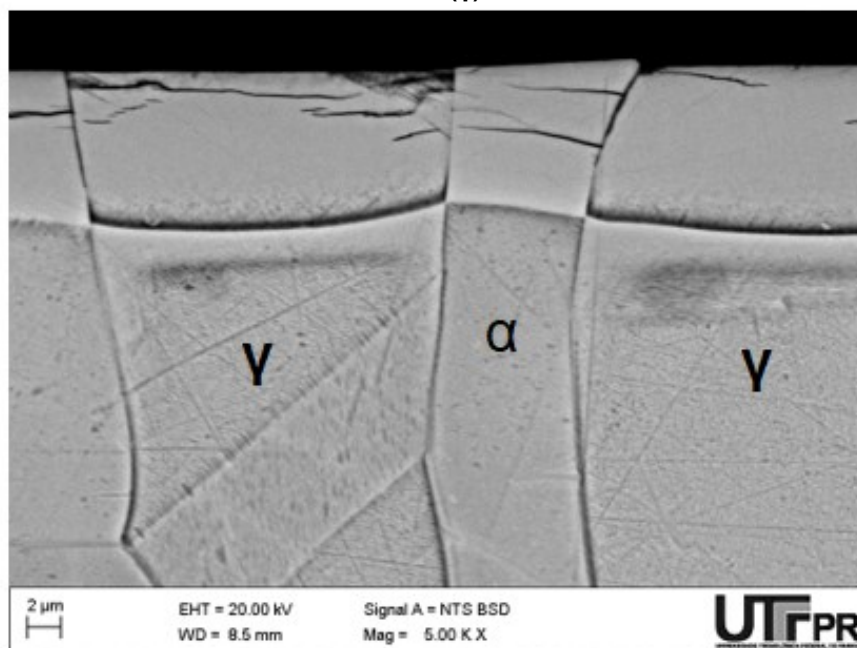
Figura 26 - Micrografia MEV da camada nitretada formada sobre o aço UNS S32750



Fonte: Autoria própria (2022)

A espessura da camada também varia conforme a fase sobre a qual é formada. Isso é característico da nitretação a baixa temperatura de aços duplex, uma vez que, as fases ferrita e austenita possuem difusividade de nitrogênio diferente (DE OLIVEIRA *et al.*, 2020). Sobre α é observado uma camada com espessura de $8,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ e sobre γ de $10,8 \pm 0,7 \mu\text{m}$.

Figura 27 - Micrografia MEV evidenciando a dupla camada formada sobre os grãos austeníticos (γ)



Fonte: Autoria própria (2022)

4.1.4 Microdureza e Nanoindentação

Os resultados das medições de microdureza Vickers para a amostra não tratada - NT e nitretada - N400 estão apresentados na Tabela 5. Verifica-se um aumento significativo na microdureza da amostra nitretada. Esse incremento de microdureza pode ser associado à formação de solução sólida intersticial, às distorções cristalográficas particulares das fases formadas e à introdução de defeitos (DONG, 2010; BORGIOLO, 2020; POSSOLI, 2020).

Tabela 5 - Microdureza Vickers da amostra não tratada (NT) e nitretada (N400) do aço UNS S32750

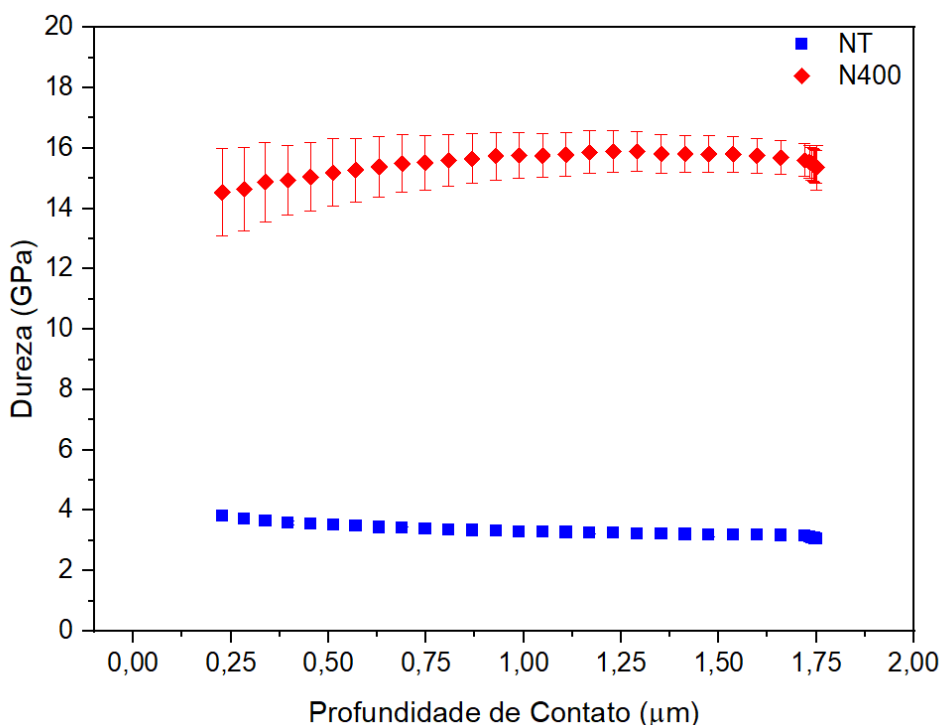
	Microdureza ($HV_{0,025}$)
Amostra não tratada - NT	340 ± 6
Amostra nitretada – N400	1306 ± 102

Fonte: Autoria própria (2022)

A Figura 28 apresenta os perfis de dureza das duas condições avaliadas, NT e N400 obtidos pela análise de nanoindentação. Os perfis apresentam o comportamento médio entre ambas as fases precursoras α e γ . Os resultados

confirmam que o tratamento de nitretação aumentou significativamente a dureza do aço duplex UNS S32750, conforme observado anteriormente pelas medições de microdureza. Próximo à superfície, o incremento na dureza das amostras N400 é de aproximadamente 4 vezes o valor da amostra NT.

Figura 28 - Perfis de dureza da amostra não tratada (NT) e nitretada (N400), obtidos por indentação instrumentada segundo os métodos QCSM



Fonte: Autoria própria (2022)

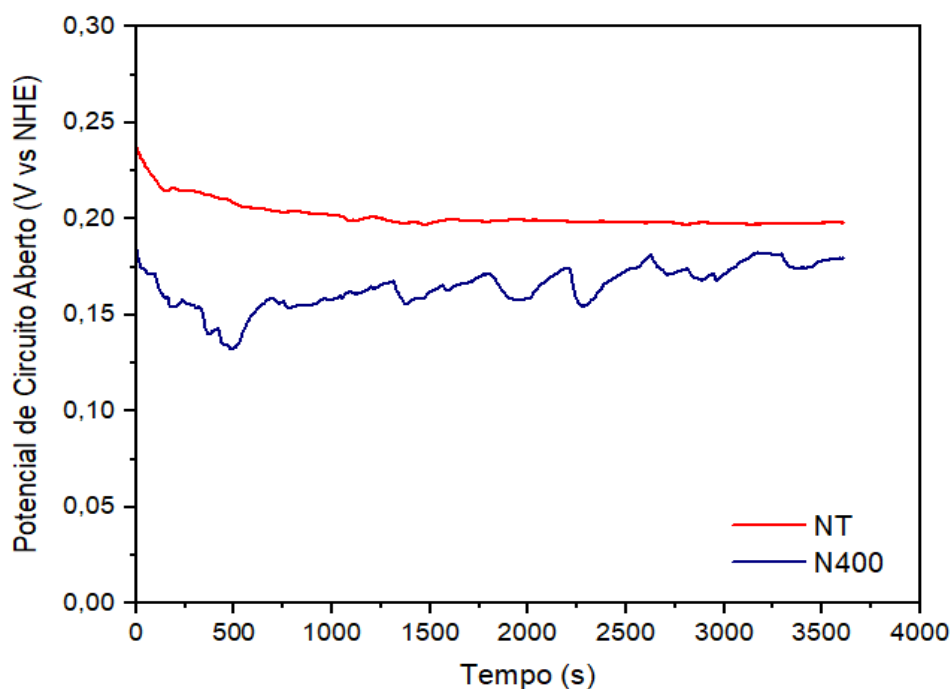
4.2 Comportamento sob tribocorrosão

Os ensaios de tribocorrosão seguiram a ordem sequencial das etapas apresentadas e discutidas na seção 3.5. Inicialmente, monitorou-se o potencial de circuito aberto (PCA) por no mínimo uma hora, ou então até a sua estabilização. A partir da técnica foi possível obter informações sobre a reatividade eletroquímica da superfície ensaiada em relação ao meio, bem como determinar o tempo reacional (T_{reac}) para cada condição.

A Figura 29 apresenta as curvas representativas da evolução do PCA com o tempo de imersão para as duas condições avaliadas – não tratada (NT) e nitretada (N400). Verifica-se, para as duas condições uma rápida diminuição do PCA nos instantes iniciais da imersão e posterior estabilização. Essa diminuição inicial dos

valores de PCA está associada à dissolução parcial do filme protetor formado previamente à imersão (BORGIOLO *et al.*, 2018; POSSOLI 2020; SCHEUER *et al.*, 2019). E, a estabilização posterior indica que uma interface estável foi produzida entre a camada externa e a solução (SCHEUER *et al.*, 2019).

Figura 29 - Evolução do potencial de circuito aberto (PCA) com o tempo de imersão das condições não tratada (NT) e nitretada (N400).



Fonte: Autoria própria (2022)

Ainda observando a Figura 29, nota-se que a curva na condição NT é suave sem a presença de instabilidades. No entanto, é visível a ocorrência de instabilidades na curva da condição N400. Essas instabilidades podem estar associadas ao efeito do Cl^- na desestabilização do filme protetor e consequente nucleação e repassivação de pites metaestáveis, além de, defeitos superficiais e possíveis precipitações de nitretos (BORGIOLO *et al.*, 2018; POSSOLI, 2020). Para a condição N400 observa-se também que, após a dissolução inicial, o PCA aumenta, indicando crescimento do filme após uma redução inicial. Possoli (2020) também observou esse fenômeno e o associou à dissolução de N e redução do poder oxidativo do meio.

Ao confrontar os potenciais, ainda na Figura 29 verifica-se que o potencial da condição NT se estabilizou em 0,20 V e o da condição N400 em 0,175 V em relação ao eletrodo de hidrogênio (NHE), indicando o deslocamento do potencial para uma região menos nobre para a condição N400. O T_{reac} ficou em torno 3615 s para a

condição NT e 3718 s para a condição N400. Como os valores de T_{reac} são próximos, a fim de facilitar e simplificar a comparação dos ensaios de tribocorrosão, adotou-se T_{reac} igual a 3600 s para o cálculo de T_{lat} , T_{str} e T_{off} e também para os cálculos de quantificação das perdas, para as duas condições estudadas. Esses parâmetros de estabilidade após imersão e os tempos de deslizamento para os ensaios contínuos e intermitentes estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de estabilidade após imersão e os tempos de deslizamentos para os ensaios contínuos (cont) e intermitente (inter) para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400).

Condição	E_{ocp} (V vs NHE)	T_{reac} (s)	T_{lat} (s)		T_{str} (s)	T_{off} (s)
			Cont.	Inter.		
NT	$0,20 \pm 9,8$	3600				
N400	$0,175 \pm 10,3$	3600	0,36	3,6	0,36	3,24

Fonte: Autoria própria (2022).

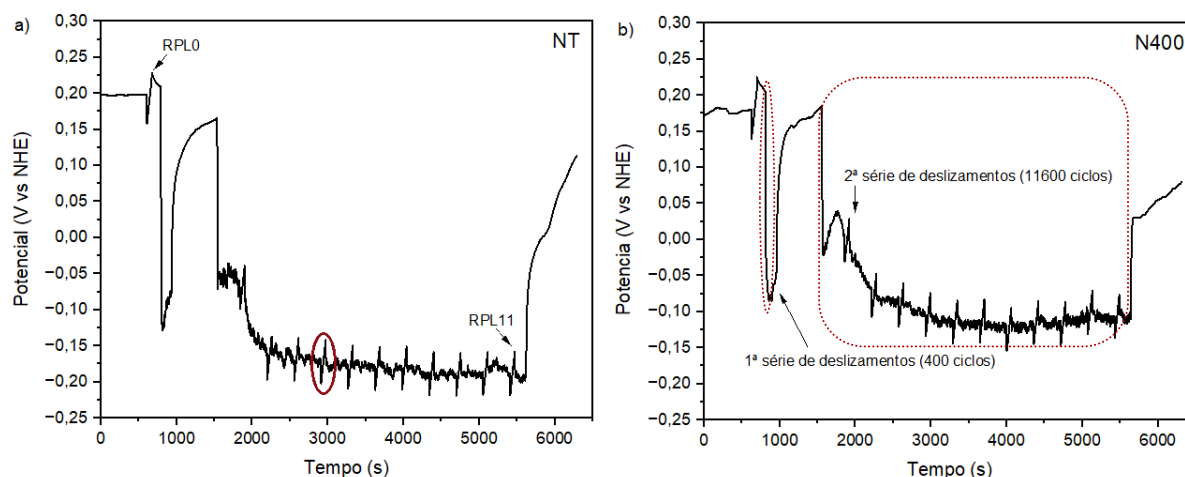
4.2.1 Ensaio contínuo

A Figura 30 apresenta a evolução do potencial de eletrodo em relação ao tempo de ensaio para as amostras NT e N400, durante e após o deslizamento. As linhas inclinadas (uma delas circulada em vermelho), presentes na curva de potencial, representam os momentos em que foram realizados os ensaios de resistência à polarização linear (RPL). Os ensaios RPL estão identificados por: RPL0, sem deslizamento; RPL1, 1º ensaio sob deslizamento; RPL2, 2º ensaio sob deslizamento; RPL3, 3º ensaio sob deslizamento; RPL4, 4º ensaio sob deslizamento e assim, sucessivamente.

Observa-se para as duas condições que o PCA se encontra estável antes do início do ensaio RPL0. Nos dois minutos seguintes sem deslizamento, o potencial decresce tendendo ao valor do PCA anterior ao ensaio RPL0, quando então inicia-se o deslizamento do contracorpo e ocorre uma queda no potencial – deslocamento em direção catódica. Essa queda de potencial é consequência da remoção de uma porção da camada passiva pela sollicitação mecânica (contracorpo), tornando a região eletroquimicamente ativa devido à exposição do substrato ao meio (ALKAN e GÖK, 2021; DIOMIDIS *et al.*, 2009; HARUNAM; SUN; ADENANO, 2020; PONTTHIAUX *et al.*,

2004; UZUN, 2022). Desta forma, o potencial medido é um potencial misto resultante de um acoplamento galvânico entre a área desgastada (área ativa) e a vizinhança (área passiva) (CELIS *et al.*, 2006; DIOMIDIS *et al.*, 2009; LÓPEZ-ORTEGA, 2018; PONTIAUX *et al.*, 2004; POSSOLI, 2020; SOUZA, 2020).

Figura 30 - Evolução do potencial em relação ao tempo de ensaio ao longo do ensaio contínuo de tribocorrosão para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)



Fonte: Autoria própria (2022)

Verifica-se na Figura 30 que a magnitude do deslocamento catódico varia de acordo com a condição analisada, sendo maior para a amostra NT e menor para a condição nitretada N400. Essa mesma variação foi observada por Possoli (2020) e Harunam, Sun e Adenado (2020) e pode ser atribuída a diferença dos potenciais das superfícies desgastadas e não desgastadas; a razão entre as áreas de superfície desgastadas e não desgastadas; a posição relativa das áreas desgastadas e não desgastadas; e os mecanismos e a cinética das reações eletroquímicas envolvidas (CELIS *et al.*, 2006; DIOMIDIS *et al.*, 2010; PONTIAUX *et al.*, 2004). Para Possoli (2020) e também para o presente estudo, o menor deslocamento catódico para a condição N400, é consequência de uma menor diferença de potencial entre as áreas ativas e passivas e menor relação entre a superfície desgastada (ativa) e não desgastada (passiva). Uma vez que, a geometria da célula, o meio eletroquímico e a frequência de depassivação pelo contracorpo (ditada por T_{lat}) podem ser considerados constantes.

A Tabela 7 apresenta os valores de profundidade máxima das pistas de deslizamento, as áreas de pista (A_{tr}) e volume total perdido (W_{tr}) após os ensaios contínuos de tribocorrosão, determinados por interferometria ótica das amostras NT e

N400. A título de comparação, apresenta-se também, as espessuras de camada média da amostra N400. Observa-se que a profundidade máxima ao final do ensaio, área de pista e perda de volume são menores para a condição nitretada – N400, indicando aumento na resistência ao dano por tribocorrosão e corroborando para o menor deslocamento catódico. Verifica-se ainda na amostra nitretada N400, comparando a profundidade máxima da pista e a espessura média da camada, que as trilhas de tribocorrosão ficaram restritas a camada modificada e não atingiram o substrato.

Tabela 7 - Profundidade máxima da pista de deslizamento e a área de pista (A_{tr}) após o ensaio contínuo de tribocorrosão, determinados por interferometria ótica para as duas condições avaliadas

Condição	Profundidade máx. da pista (μm)	A_{tr} (cm^2)	Espessura média da camada (μm)	W_{tr} (cm^3)
NT	$8,29 \pm 0,22$	$(1,81 \pm 0,06) \times 10^{-2}$	-	$9,13 \times 10^{-6}$
N400	$3,33 \pm 0,0015$	$(1,53 \pm 0,12) \times 10^{-2}$	9,7	$2,56 \times 10^{-6}$

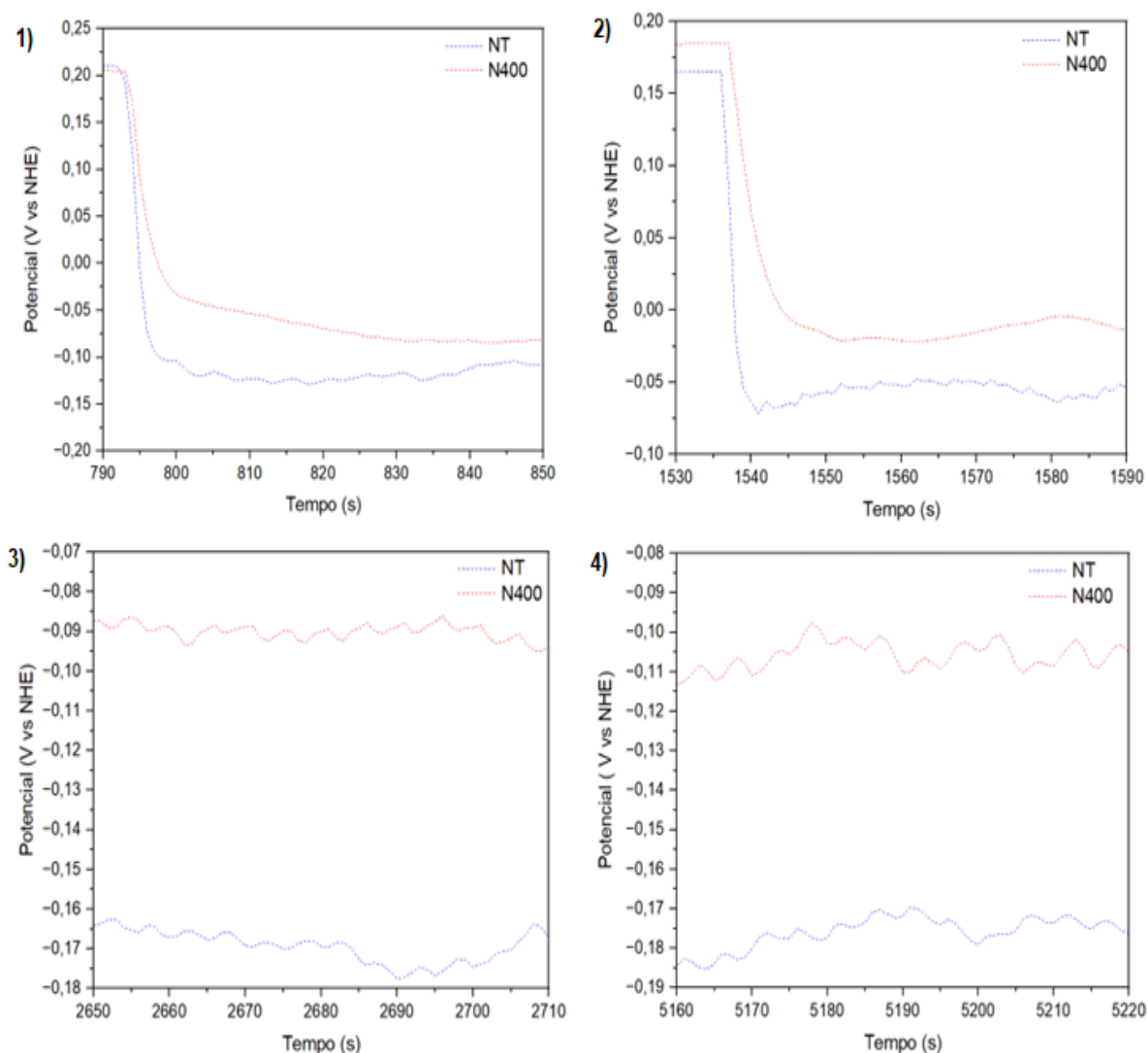
Fonte: Autoria própria (2022)

Ainda analisando a curva de potencial (Figura 30), ao final da 1ª série de deslizamentos (400 ciclos), o potencial aumenta significativamente durante os 10 minutos seguintes (1º período de recuperação). Esse comportamento pode ser atribuído à repassivação da pista de deslizamento formada (DIOMIDIS *et al.*, 2010; LÓPEZ-ORTEGA, 2018). Verifica-se também que para a condição nitretada N400 o potencial após a repassivação é praticamente o mesmo daquele antes do deslizamento.

Após o período de recuperação, inicia-se a 2ª série de deslizamentos (11600 ciclos) também caracterizada pelo deslocamento catódico. Observa-se que inicialmente o potencial decresce até um valor próximo daquele observado ao fim da 1ª série de deslizamento. Esse comportamento também foi observado por Possoli (2020) e é compatível a reativação da pista formada anteriormente. Verifica-se ainda, que ao longo da 2ª série de deslizamentos, o potencial tende a um potencial constante. Por fim, após o fim do deslizamento, os potenciais tendem a retornar ao potencial inicial, indicando repassivação (ALKAN e GÖK, 2021; DIOMIDIS *et al.*, 2010; HARUNAM; SUN; ADENANO, 2020; LÓPEZ-ORTEGA, 2018; UZUN, 2022).

A Figura 31 apresenta o comportamento do potencial em 4 regiões diferentes no decorrer do ensaio de deslizamento contínuo para as duas condições analisadas - NT e N400. A região 1, quando ocorre os primeiros deslizamentos durante a 1ª série (400 ciclos); a região 2, quando ocorre os primeiros deslizamentos durante a 2ª série (11600 ciclos); a região 3, quando o potencial tende a estabilização durante a 2ª série de deslizamentos; e a região 4, no final da 2ª série de deslizamentos.

Figura 31 - Comportamento da evolução do potencial em 4 regiões distintas no decorrer do ensaio de deslizamento contínuo para as condições NT e N400



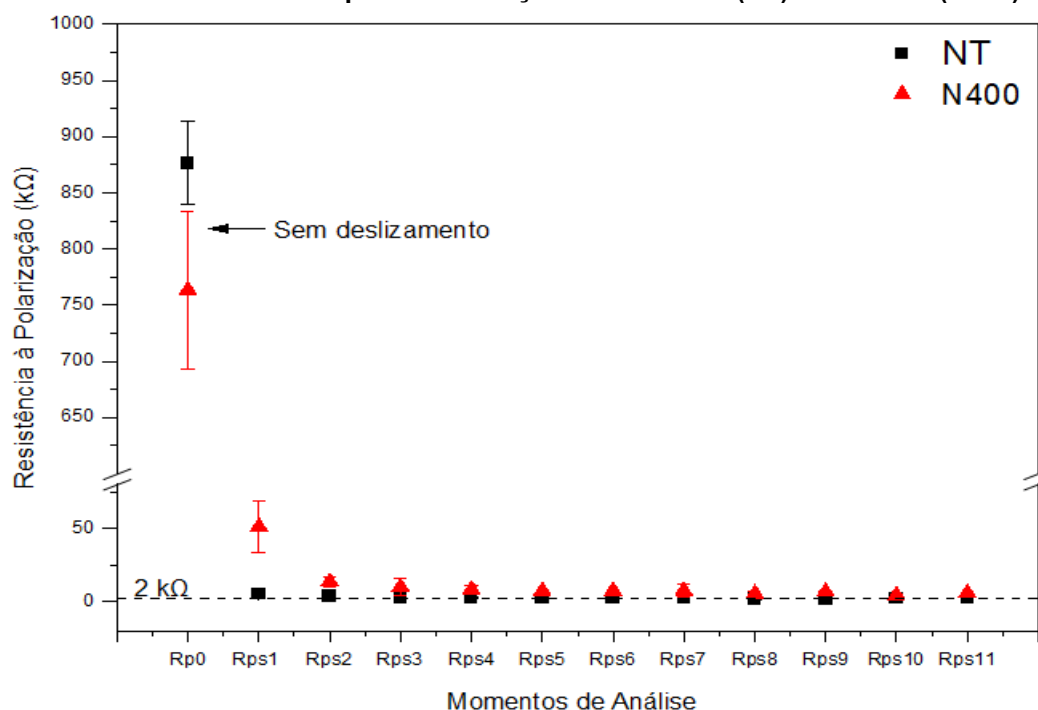
Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as regiões 1 e 2, verifica-se para ambas as condições um comportamento semelhante no início dos deslizamentos tanto para a 1ª série, quanto para a 2ª série. Nos primeiros ciclos o potencial decresce, tendendo a estabilização

nos ciclos seguintes. Ao analisar as regiões 3 e 4, observa regiões onde é perceptível um aumento do potencial, caracterizando uma pequena repassivação da pista de deslizamento. Dessa forma, verifica-se que o tempo de latência adotado ($T_{lat-c}=0,36$ s) é insuficiente para impedir a repassivação parcial da área ativa durante a 2ª série de deslizamento. No entanto, devido aos menores potenciais observados em relação ao estado inicial, o filme formado deve ser muito fino e/ou apresentar muitas falhas.

Com relação aos ensaios de resistência a polarização linear, os resultados com seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Figura 32 para as duas condições analisadas. Verifica-se a partir dos valores de R_{p0} (sem deslizamento) que a nitretação resultou em uma deterioração na resistência a corrosão do aço UNS S32750, uma vez que, o valor de R_p é menor para a condição nitretada N400 quando comparada a condição NT. Tal resultado também foi observado por Possoli (2020), entretanto ele relata que essa deterioração não pode ser observada nos resultados dos ensaios de polarização.

Figura 32 - Resistência à polarização linear em função dos momentos de análise do ensaio de tribocorrosão contínuo para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)



Fonte: Autoria própria (2022)

Ainda conforme a Figura 32, observa-se que após o início do deslizamento, devido ao dano ao filme passivo pela ação mecânica do contracorpo, ambas as

condições apresentaram menor resistência a polarização linear, comparadas a condição Rp0, indicando aceleração da corrosão. Verifica-se que para a condição NT os valores de Rps permanecem basicamente constantes durante todo o deslizamento. Entretanto, para a condição N400 verifica-se o decréscimo do valor de Rps no decorrer do deslizamento, tornando-se constante nos minutos finais. Esses maiores valores de Rps obtidos para a condição N400 podem indicar que o dano na película passiva é menor para essa condição, ou seja, a película passiva sobre a fase γ_N é mais resistente a remoção.

A Tabela 8 apresenta os principais parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos ensaios RPL sob deslizamento. Assim como Possoli (2020), o valor de Rps adotados para o cálculo da resistência à polarização específica da área ativa (r_{act}) correspondem à média dos resultados obtidos durante o último ensaio RPL realizado sobre deslizamento. Segundo Possoli (2020), esse valor de Rps apresenta maior representatividade da relação área da pista de deslizamento (A_{tr} , área ativa) e vizinhança (A_0-A_{tr}), uma vez que a área da pista é avaliada ao final do ensaio.

Tabela 8 - Parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos resultados de resistência à polarização linear sob deslizamento durante o ensaio contínuo e A_{tr} obtida por análises de interferometria óptica

Condição	A_0 (cm^2)	A_{tr} (cm^2)	R_p ($k\Omega$)	R_{ps} ($k\Omega$)	r_{act} ($\Omega.cm^2$)	i_{act} (A/cm^2)
NT	1,12	$(1,81 \pm 0,06) \times 10^{-2}$	876 ± 37	$1,93 \pm 0,17$	35,0	$8,01 \times 10^{-4}$
N400		$(1,53 \pm 0,12) \times 10^{-2}$	764 ± 141	$5,83 \pm 0,17$	89,9	$3,12 \times 10^{-4}$

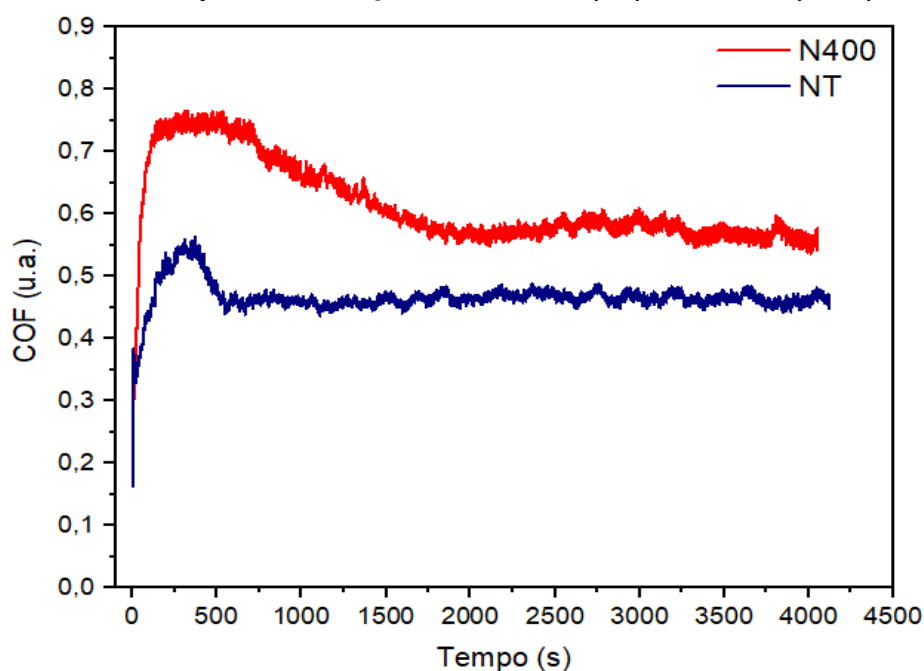
Fonte: Autoria própria (2022)

Conforme evidenciado na Tabela 8, o valor de r_{act} é maior para a condição N400, indicando uma maior resistência específica em relação a condição NT. Esse mesmo comportamento foi observado por Possoli (2020) e Souza (2020). Possoli (2020) reportou maiores r_{act} para condições de menor resistência à corrosão de superfícies nitretadas a plasma em diferentes temperaturas e Souza (2020) em superfícies martensíticas ricas em N obtidas sobre o aço AISI 409 pelo processo SHTPN. Ambos justificaram tal comportamento ao menor efeito galvânico entre pista de deslizamento e vizinhança.

Durante o ensaio contínuo de tribocorrosão também foi avaliada a evolução do coeficiente de atrito (COF). A Figura 33 apresenta a evolução do COF para as duas

condições estudadas (NT e N400) em função do tempo de ensaio. Observa-se nos dois perfis uma transição do regime de acomodação (entre a esfera e a superfície da amostra – “running-in”) para o regime estacionário. Verifica-se que a amostra nitretada N400 necessita um maior tempo de deslizamento para entrar no regime estacionário. Esse comportamento pode estar relacionado à sua maior dureza, a presença de asperidades devido a rugosidade (S_q , S_p , S_z) ser mais elevada e a topografia favorável ao aprisionamento de partículas de desgaste, o que pode conferir a amostra nitretada N400 maior resistência ao deslizamento em comparação à amostra NT (BLAU, 1991; BLAU, 2009).

Figura 33 - Evolução do coeficiente de atrito (COF) ao longo do ensaio contínuo de tribocorrosão para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)

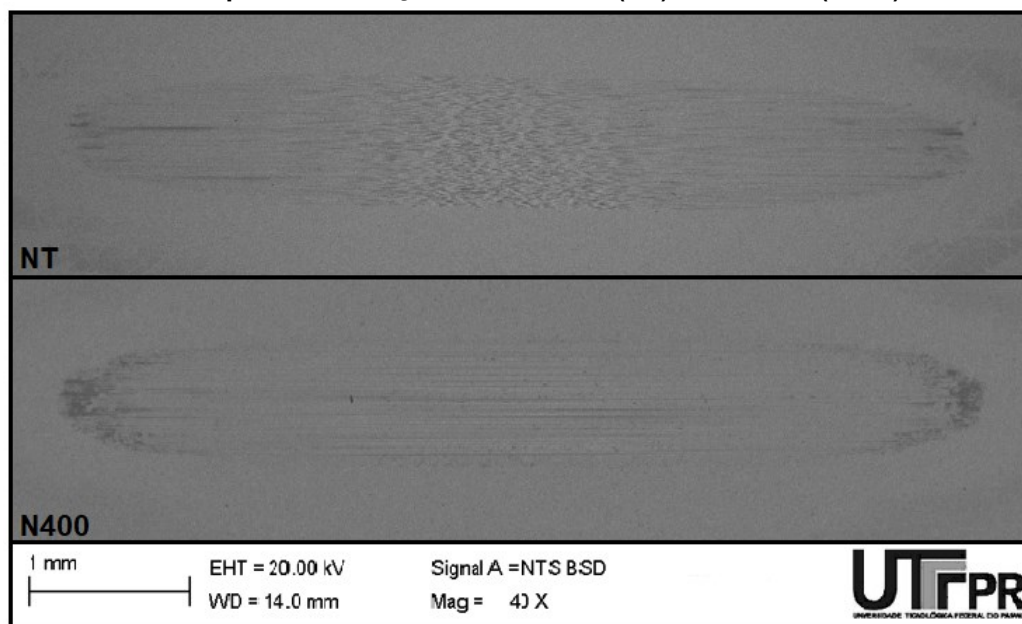


Fonte: Autoria própria (2022)

4.2.1.1 Análise das pistas de deslizamento

As superfícies das pistas de deslizamento foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após os testes de tribocorrosão. A Figura 34 apresenta micrografias das pistas de deslizamento formadas durante os ensaios contínuos de tribocorrosão das duas condições avaliadas – NT e N400. Devido à baixa magnificação das imagens é possível apenas identificar a presença de riscos de abrasão principalmente nas porções centrais das pistas.

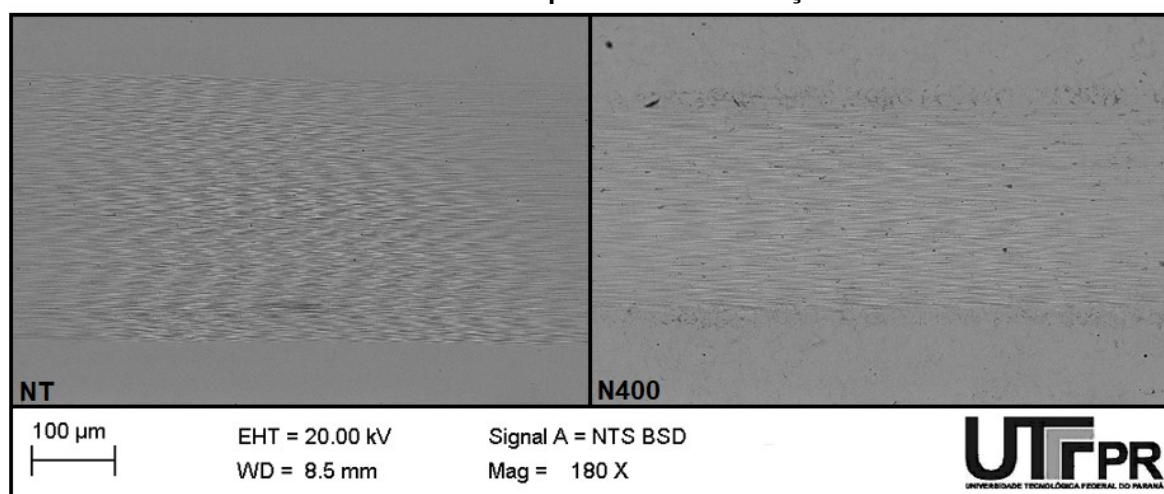
Figura 34 - Micrografias MEV das pistas de deslizamento após ensaio de tribocorrosão contínuo para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)



Fonte: Autoria própria (2022)

Analisando primeiramente as porções centrais das pistas de deslizamento (Figura 35), observa-se que a largura da pista formada durante o deslizamento é menor para a condição nitretada que apresentou como observado na seção 4.1.4 uma dureza elevada em relação a amostra não tratada. Confirma-se também a predominância do mecanismo de abrasão, evidenciado pela presença de inúmeros sulcos em ambas as condições.

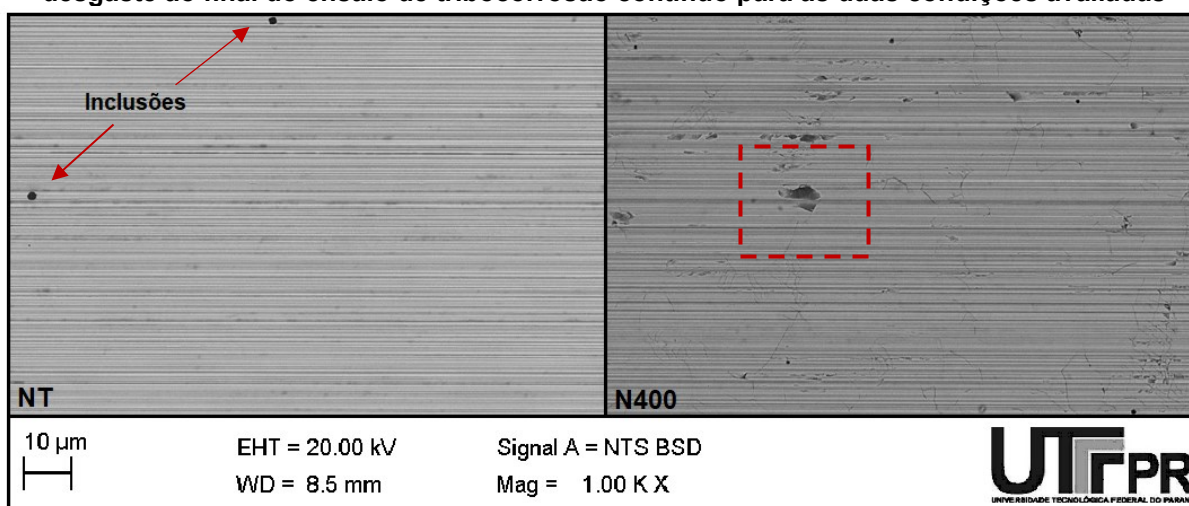
Figura 35 - Micrografias MEV das porções centrais das pistas de desgaste ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo para as duas condições avaliadas



Fonte: Autoria própria (2022)

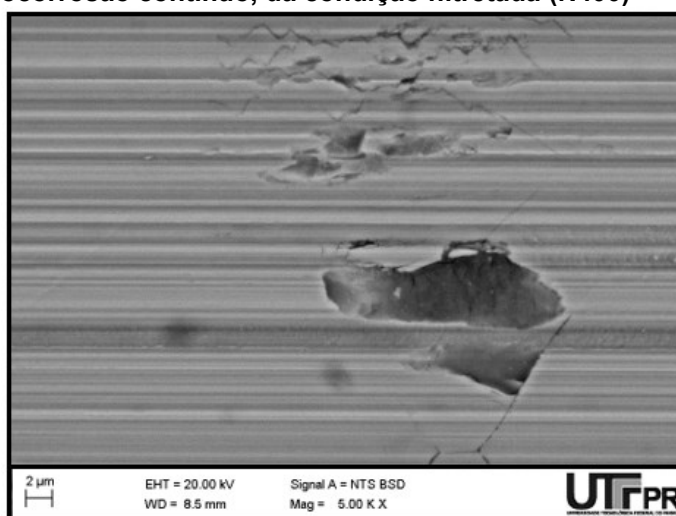
Aumentando a magnificação das porções centrais das pistas (Figura 36) observa-se sinais de oxidação em meio aos riscos de abrasão, identificáveis pela tonalidade mais escura, proporcionada pelo contraste do detector BSD. Na Figura 36, ainda é possível observar a presença de inclusões do material, de formato circular, nas duas condições avaliadas. Calabokis (2020) e Possoli (2020) também detectaram a presença de inclusões no mesmo material de estudo. Ampliando ainda mais a porção central da pista demarcada para a condição N400 (Figura 37), é visível a presença de trincas e fratura na camada.

Figura 36 - Micrografias MEV em maior magnificação das porções centrais das pistas de desgaste ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo para as duas condições avaliadas



Fonte: A autoria própria (2022)

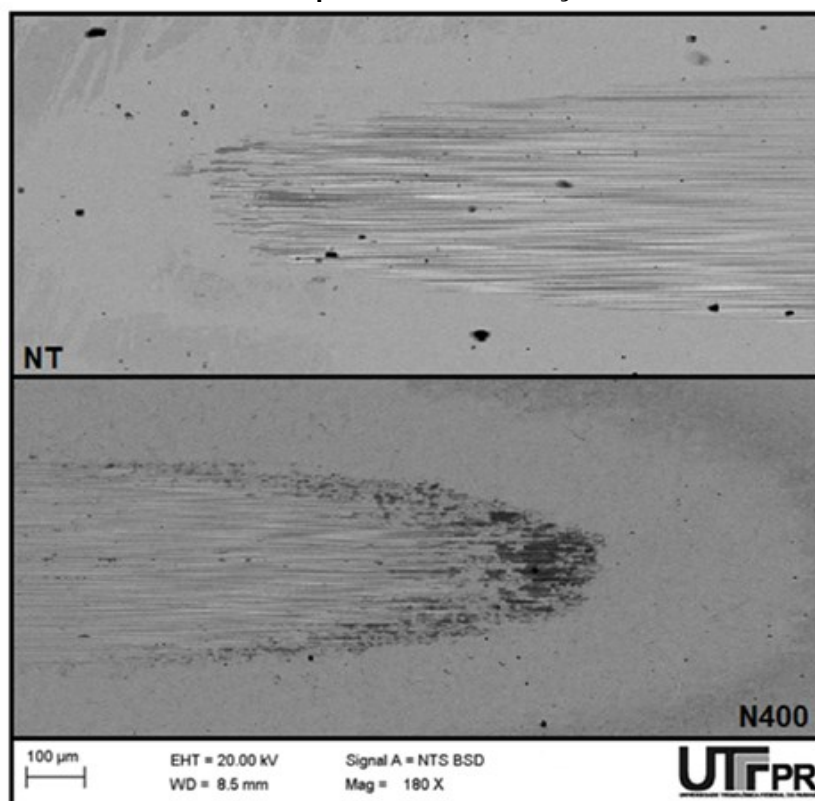
Figura 37 - Micrografia MEV de detalhes da pista de deslizamento, após ensaio de tribocorrosão contínuo, da condição nitretada (N400)



Fonte: A autoria própria (2022)

A Figura 38, apresenta micrografias MEV das extremidades das pistas de deslizamento para as duas condições avaliadas – NT e N400. Observa-se a presença de inclusões, sinais de oxidação em meio aos riscos de abrasão e acúmulo de material no final da pista, principalmente na condição N400. Souza (2020), também observou o acúmulo de materia nessas regiões ao avaliar a resistência a tribocorrosão da martensita de nitrogênio obtida por SHTPN sobre o aço AISI 409. E justificou a causa do acúmulo de material nessas regiões, à desaceleração do contra corpo durante o deslizamento.

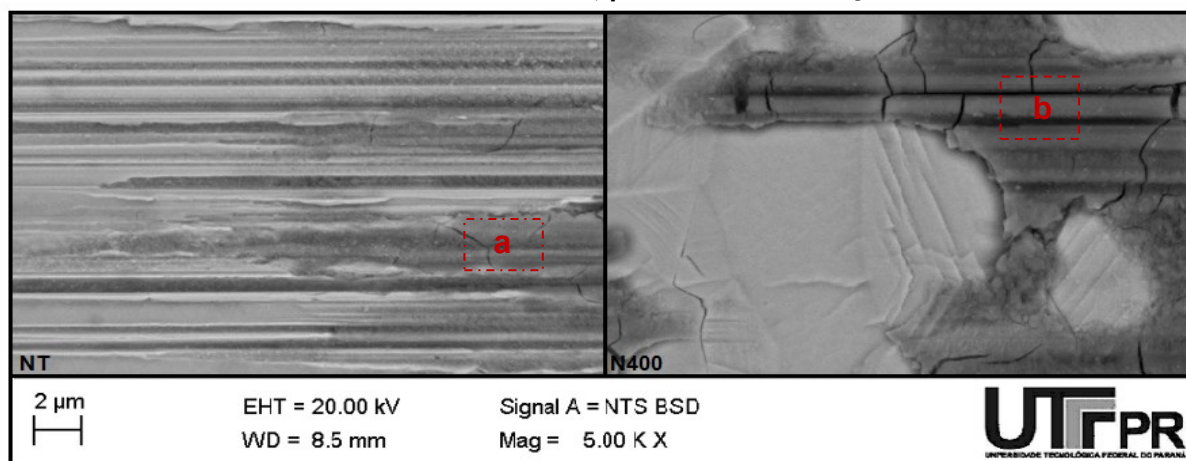
Figura 38 - Micrografias MEV das extremidades das pistas de desgaste ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo para as duas condições avaliadas



Fonte: Autoria própria (2022)

Aumentando as magnificações das porções finais das pistas (Figura 39), verifica-se também a presença de trincas em regiões compostas por óxidos de diversos elementos químicos, entre eles o silício, caracterizando a presença de produtos de desgaste das duas superfícies (amostra e contracorpo). Os elementos químicos detectados por EDS nas regiões demarcadas estão apresentados na Tabela 9.

Figura 39 - Micrografias MEV de detalhes das extremidades das pistas de deslizamento, após ensaio de tribocorrosão contínuo, para as duas condições avaliadas



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 9 - Análises de composição química por EDS dos pontos apresentados na Figura 39
Composição química por EDS (%p)

	Cr	Ni	Mo	C	O	Si	Fe
Ponto a	19,44	4,18	4,29	4,08	40,50	2,85	24,31
Ponto b	20,53	3,12	1,61	2,10	34,85	3,80	33,98

Fonte: Autoria própria (2022)

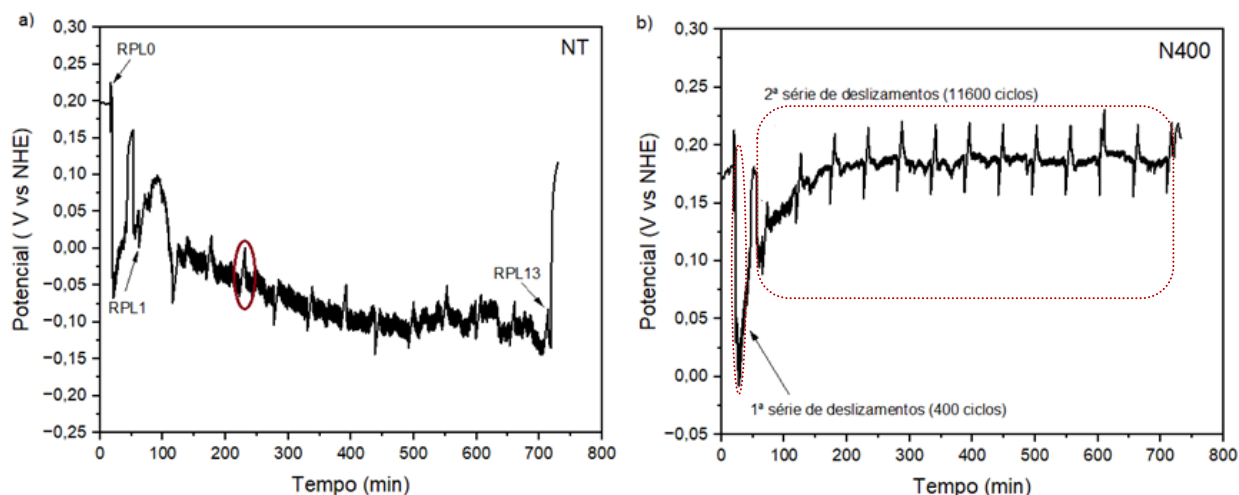
Diante desses resultados pode-se inferir que pequenos fragmentos da camada e da esfera possam participar do desgaste abrasivo, caracterizando um desgaste a 3 corpos.

4.2.2 Ensaio intermitente

O comportamento eletroquímico das superfícies estudadas durante o ensaio intermitente de tribocorrosão foi caracterizado pelas técnicas: potencial de circuito aberto (PCA) e resistência à polarização linear (RPL). Estas técnicas foram igualmente utilizadas durante o ensaio contínuo. A Figura 40 apresenta a evolução do PCA em função do tempo de ensaio para as duas condições estudadas. Diferentemente dos gráficos apresentados para o ensaio contínuo (Figura 30), a escala do eixo do tempo está em minutos e conforme já descrito anteriormente, as linhas inclinadas (uma delas circulada em vermelho), presentes na curva de potencial, representam os momentos em que foram realizados os ensaios de resistência à

polarização linear (RPL). Os ensaios RPL são igualmente identificados por: RPL0, sem deslizamento; RPL1, 1º ensaio sob deslizamento; RPL2, 2º ensaio sob deslizamento; RPL3, 3º ensaio sob deslizamento; RPL4, 4º ensaio sob deslizamento e assim, sucessivamente.

Figura 40 - Evolução do potencial em relação ao tempo de ensaio ao longo do ensaio intermitente de tribocorrosão para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)



Fonte: Autoria própria (2022)

Destaca-se que nos ensaios intermitentes, o tempo de um deslizamento (stroke), T_{str} , foi mantido igual ao do ensaio contínuo (0,36s), entretanto, entre um deslizamento e outro foi adicionado um tempo em que o contra corpo permanece parado, T_{off} (3,24s), permitindo a repassivação da pista de deslizamento (DIOMIDIS *et al*, 2009; PONTIAUX *et al.*, 2004). É importante reforçar também, que os tempos de T_{str} e T_{off} foram iguais para as duas condições avaliadas em virtude das pequenas diferenças entre os tempos reacionais (T_{reac}), conforme já discutido anteriormente. Dessa forma, o ensaio possibilitou avaliar a capacidade de repassivação das condições avaliadas sob as mesmas condições.

Conforme exposto para o ensaio contínuo, observa-se da Figura 40 que o PCA se encontra estável antes do início do ensaio RPL0. Nos dois minutos seguintes sem deslizamento, o potencial decresce tendendo ao valor do PCA anterior ao ensaio RPL0, quando então inicia-se o deslizamento e ocorre o deslocamento do potencial em sentido catódico. Finalizada a 1ª série de deslizamentos (400 ciclos), há o período de recuperação (10 minutos), onde o PCA aumenta significativamente, indicando repassivação da pista de deslizamento formada (DIOMIDIS *et al.*, 2010; LÓPEZ-

ORTEGA, 2018). Após esse tempo, inicia-se a 2ª série de deslizamentos (11600 ciclos) caracterizado também pelo deslocamento do potencial em direção catódica. Finalizado os deslizamentos, a pista de deslizamento apresenta nova repassivação. Verifica-se também que a magnitude do deslocamento é maior para a amostra NT e menor para a condição nitretada N400, assim como observado para o ensaio contínuo.

Analisando primeiramente a evolução do potencial para a condição não tratada – NT, conforme Figura 40 (a) e comparando-a com o ensaio contínuo (Figura 30 (a)), observa-se que os perfis das curvas são similares. No entanto, a curva de potencial no ensaio intermitente tem maior dispersão representando uma maior variação no potencial medido entre as medições dos RPL em comparação a curva de potencial obtida no ensaio contínuo. Além disso, o deslocamento do potencial em direção catódica observado no caso do ensaio intermitente é menor nas duas séries de deslizamento. Possoli (2020), relata essas mesmas observações e justifica que a maior dispersão na curva de potencial decorre do aumento do potencial nos períodos T_{off} e os menores deslocamentos são associados à influência da repassivação devido ao tempo em que o contra corpo permanece parado (T_{off}).

Quanto a condição nitretada – N400, comparando a evolução do potencial (Figura 40 (b) e Figura 30 (b)) durante os ensaios contínuo e intermitente, observa-se uma diferença no seu comportamento no decorrer de cada ensaio. Em ambos os ensaios, no início da 2ª série de deslizamentos ocorre o deslocamento em direção catódica do potencial, porém ao longo do ensaio intermitente o potencial aumenta, atingindo o potencial antes do deslizamento, mantendo-se mais elevado até o término do ensaio, diferentemente do observado durante o ensaio contínuo onde o potencial decresce. Esse mesmo comportamento foi observado por Possoli (2020) e é resultado do equilíbrio de potencial entre as áreas danificadas e a vizinhança, indicando menores danos a superfície durante o ensaio intermitente quando comparado ao ensaio contínuo. Essas observações corroboram com os resultados de área e profundidade máxima de pista de deslizamento ao final do ensaio intermitente, apresentados na Tabela 10, onde evidenciam pouco dano à superfície da condição N400 em comparação a condição NT.

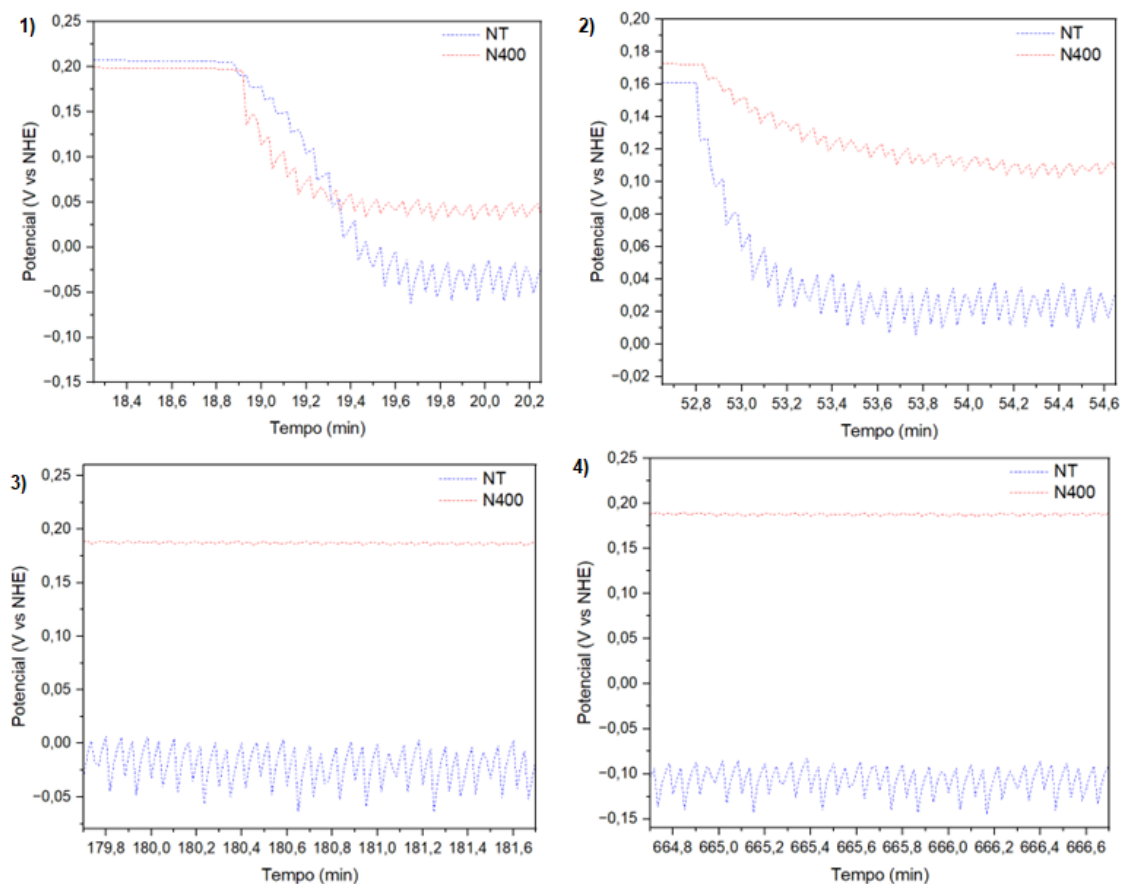
Tabela 10 - Profundidade máxima da pista de deslizamento e a área de pista (A_{tr}) após o ensaio intermitente de tribocorrosão, determinados por interferometria ótica para as duas condições

Condição	Profundidade máx. da pista (μm)	A_{tr} (cm^2)	Espessura média da camada (μm)	W_{tr} (cm^3)
NT	$9,31 \pm 0,47$	$(1,94 \pm 0,06) \times 10^{-2}$	-	$1,10 \times 10^{-5}$
N400	$0,92 \pm 0,07$	$(0,36 \pm 0,05) \times 10^{-2}$	9,7	$4,12 \times 10^{-9}$

Fonte: Autoria própria (2022)

Assim como no ensaio contínuo, a Figura 41, apresenta o comportamento do potencial em 4 regiões distintas no decorrer do ensaio de deslizamento intermitente para as duas condições analisadas - NT e N400. A região 1, quando ocorre os primeiros deslizamentos durante a 1ª série (400 ciclos); a região 2, quando ocorre os primeiros deslizamentos durante a 2ª série (11600 ciclos); a região 3, quando o potencial tende a estabilização durante a 2ª série de deslizamentos; e a região 4, no final da 2ª série de deslizamentos.

Figura 41 – Comportamento da evolução do potencial em 4 regiões distintas no decorrer do ensaio de deslizamento intermitente para as condições NT e N400

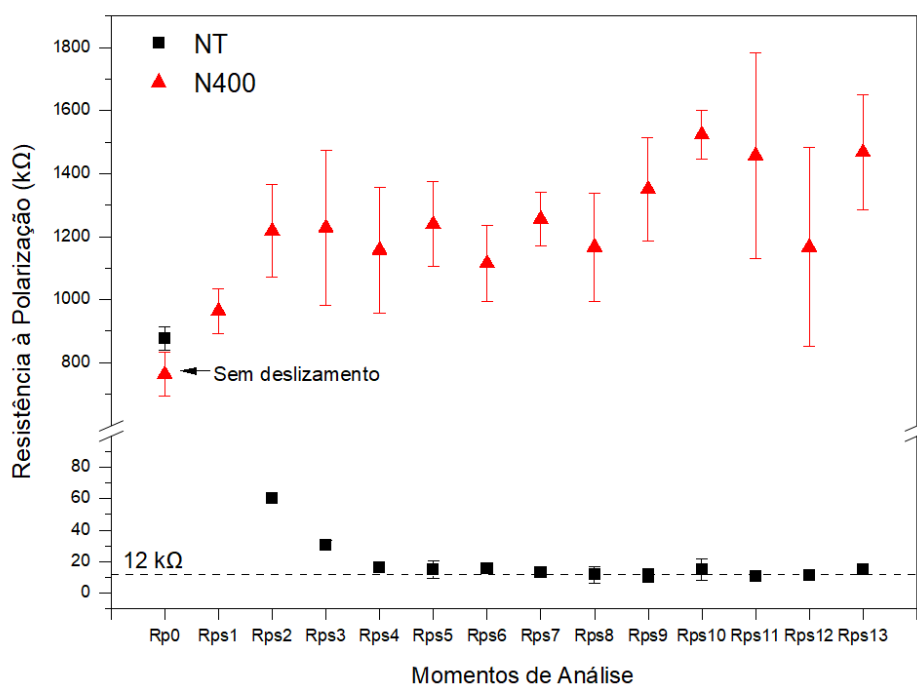


Fonte: Autoria própria (2022)

Analizando primeiro as regiões 1 e 2 (Figura 41), assim como para o ensaio contínuo, verifica-se para ambas as condições um comportamento semelhante no início dos deslizamentos tanto para a 1ª série, quanto para a 2ª série. Nos primeiros ciclos o potencial decresce, tendendo a estabilização nos ciclos seguintes. Além disso, fica evidente o aumento do potencial no período em que o contra corpo permanece parado, caracterizando a repassivação da pista de deslizamento como esperado. Ao analisar as regiões 3 e 4, observa-se um aumento do potencial mais pronunciado para a condição de fornecimento – NT, diferentemente do observado para a condição nitretada – N400 onde o potencial se mantém mais constante.

Os resultados de resistência à polarização sem deslizamento (R_p) e com deslizamento (R_{ps}) relativos aos ensaios intermitentes são apresentados na Figura 42 para as duas condições avaliadas.

Figura 42 - Resistência à polarização linear em função dos momentos de análise do ensaio de tribocorrosão intermitente para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)



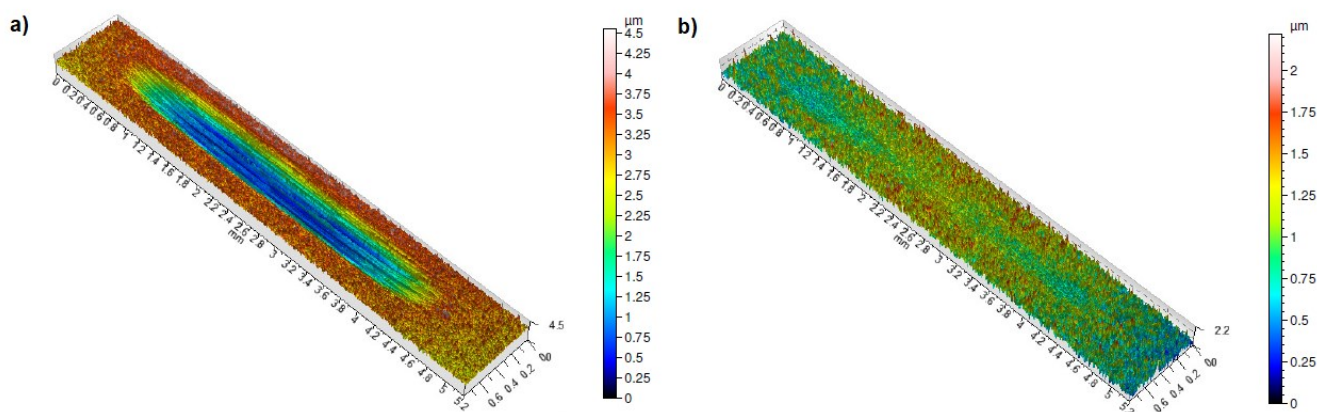
Fonte: Autoria própria (2022)

Analizando primeiramente o comportamento da condição NT (Figura 42), observa-se o decréscimo do valor de R_{ps} no decorrer do deslizamento, tornando-se constante ao longo do ensaio, diferentemente do observado durante o ensaio contínuo (Figura 32) onde os valores de R_{ps} são constantes do início ao fim do deslizamento. Observa-se também que os valores de R_{ps} são maiores que os observados no ensaio

contínuo. Esse aumento nos valores de Rps pode ser decorrência do período em que o contra corpo permanece parado, permitindo a repassivação da pista de deslizamento.

Em relação a condição N400 o comportamento observado no ensaio intermitente (Figura 42) é totalmente diferente do observado no ensaio contínuo (Figura 32). Com o início do deslizamento os valores de Rps aumentam, ultrapassando o valor de Rp0 (sem deslizamento). Esse comportamento é decorrência da repassivação e menor dano causado durante o deslizamento, evidenciado na Figura 43, que apresenta uma projeção tridimensional da pista de deslizamento para o ensaio contínuo (a) em comparação à pista de deslizamento do ensaio intermitente (b).

Figura 43 - Projeção axonométrica das pistas de deslizamento da amostra N400 após ensaio de tribocorrosão a) contínuo e b) intermitente



Fonte: Autoria própria (2022)

A Tabela 11 apresenta um resumo dos principais parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos ensaios RPL sob deslizamento. Conforme discutido anteriormente, durante o ensaio intermitente ocorrem eventos sequenciais de desp passivação e repassivação, criando assim, duas zonas distintas: uma ativa e outra repassivada. Para o cálculo da resistência à polarização específica da área ativa (r_{act}) e da área repassivada (r_{repass}), utilizou-se o valor do último RPL realizado sob deslizamento, assim como foi adotado para o ensaio contínuo. E as porções das áreas ativas (A_{act}) e repassivadas (A_{repass}) foram determinadas a partir das suas relações com a área total desgastada (A_{tr}), conforme Equações 35 e 36.

Tabela 11 - Parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos resultados de resistência à polarização linear sob deslizamento durante o ensaio intermitente

Condição	NT	N400
A_0 (cm ²)	1,12	1,12
A_{tr} (cm ²)	$1,94 \times 10^{-2}$	$0,36 \times 10^{-2}$
A_{act} (cm ²)	$1,93 \times 10^{-2}$	$0,35 \times 10^{-2}$
A_{repass} (cm ²)	$1,94 \times 10^{-5}$	$0,36 \times 10^{-5}$
R_p (k Ω)	876 ± 37	764 ± 141
R_{ps} (k Ω)	$14,9 \pm 3,34$	$1467,8 \pm 181$
r_{act} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	292,0	6520,0
i_{act} (A/cm ²)	$9,59 \times 10^{-5}$	$4,30 \times 10^{-6}$
r_{repass} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	981×10^3	856×10^3
i_{repass} (A/cm ²)	$2,86 \times 10^{-8}$	$3,28 \times 10^{-8}$

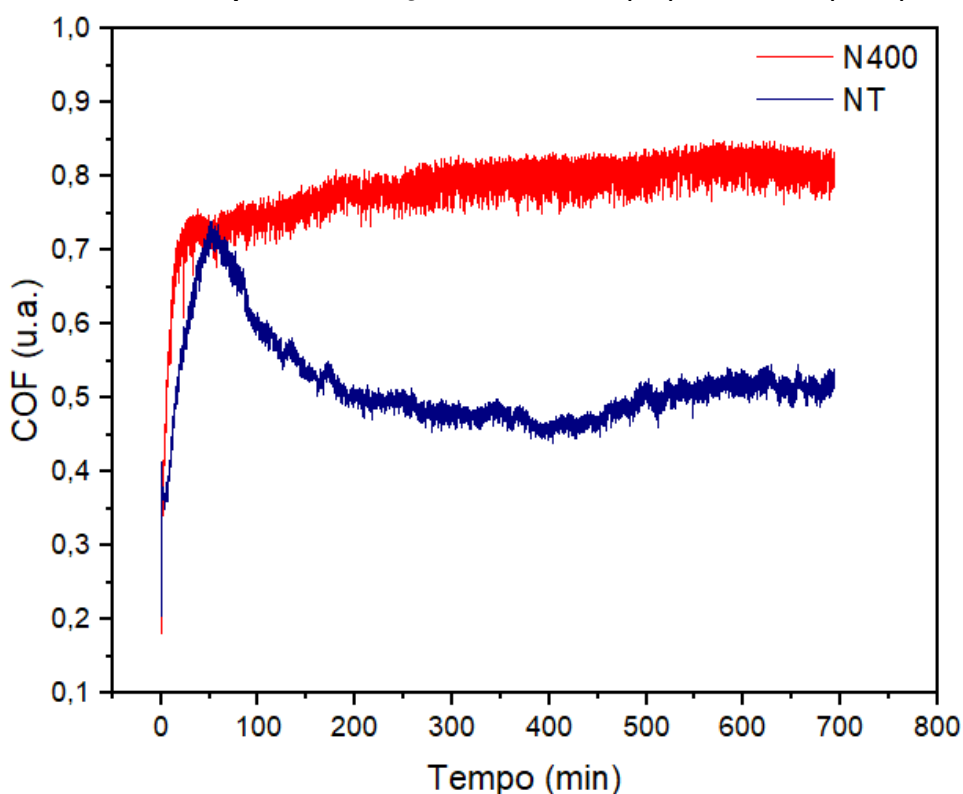
Fonte: Aatoria própria (2022)

Verifica-se da Tabela 11, que o valor de r_{act} continua maior para a condição N400, assim como observado para o ensaio contínuo, indicando uma maior resistência específica em relação a condição NT. Verifica-se ainda um aumento expressivo dos valores de r_{act} quando comparados aos obtidos durante o ensaio contínuo. Esse comportamento pode estar relacionado a repassivação da pista de desgaste. Quando analisados os valores de r_{repass} obtidos, verifica-se maior resistência para condição N400 em comparação com a condição NT.

Assim como no ensaio contínuo, durante o ensaio intermitente também foi avaliada a evolução do coeficiente de atrito (COF). A Figura 44 apresenta a evolução do COF para as duas condições avaliadas (NT e N400) em função do tempo de ensaio. Diferentemente do gráfico apresentado para o ensaio contínuo (Figura 33), a escala do eixo do tempo está em minutos. Observa-se para a condição NT que o perfil do COF do ensaio intermitente é similar ao do ensaio contínuo, indicando a entrada em um regime estacionário de atrito. No entanto, o valor que o COF atinge inicialmente é superior ao observado no ensaio contínuo. Além disso, o tempo para entrar em regime estacionário no ensaio intermitente é muito maior ao do ensaio contínuo. Esse comportamento está relacionado ao maior tempo de latência do ensaio intermitente e da possível repassivação da superfície (CELIS e PONTTHIAUX, 2012).

Entretanto para a condição N400, o COF permanece elevado durante todo o ensaio diferentemente ao observado no caso contínuo, onde o COF decresce, indicando a mudança no regime de atrito. Possoli (2020) também observou esse comportamento para as condições nitretadas N300 e N350 e inferiu a partir dos resultados que as condições de atrito no caso intermitente são similares àquelas do período inicial do deslizamento no ensaio contínuo, onde há maior influência das asperidades da superfície e conseqüentemente da rugosidade das condições, do aprisionamento de partículas de desgaste no contato e poucos danos às superfícies avaliada.

Figura 44 - Evolução do coeficiente de atrito (COF) ao longo do ensaio de tribocorrosão intermitente para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)



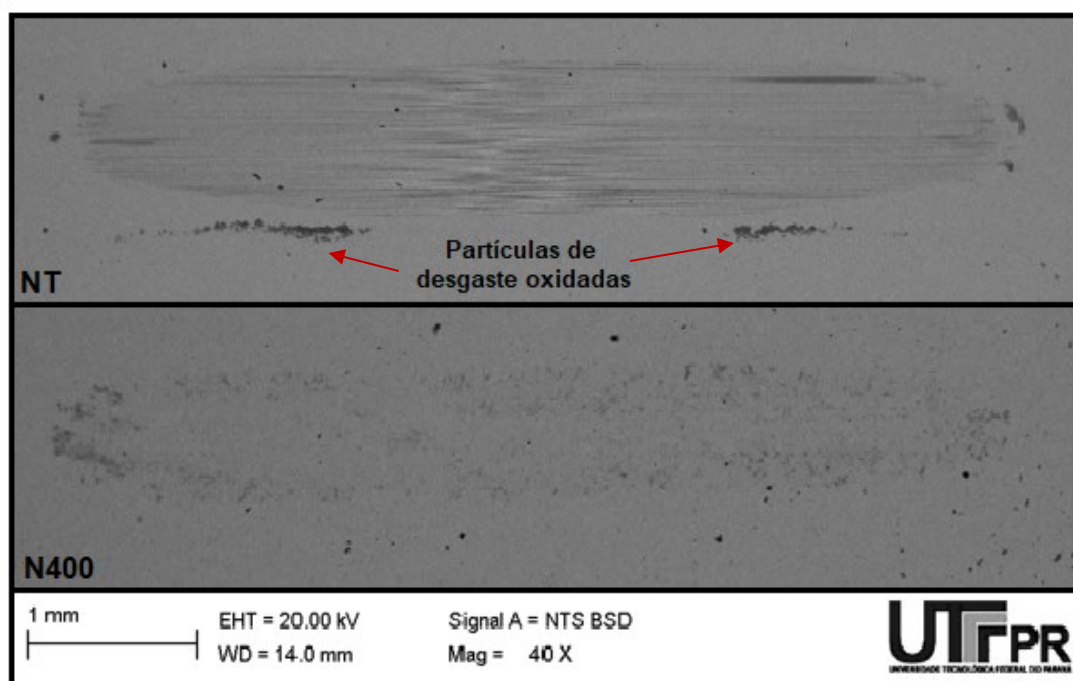
Fonte: Autoria própria (2022)

4.2.2.1 Análise das pistas de deslizamento

As pistas de deslizamento também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após o ensaio intermitente. A Figura 45 apresenta micrografias das pistas de deslizamento formadas durante o ensaio para as duas condições avaliadas – NT e N400. Para a condição NT, assim como no ensaio

contínuo, observa-se a predominância de riscos de abrasão. Entretanto, para a condição nitretada N400, observa-se que o dano à superfície é menor para o ensaio intermitente e os riscos de abrasão ficam pouco evidentes. Observa-se ainda o acúmulo de partículas de desgaste oxidadas próximo a pista de deslizamento para a condição NT.

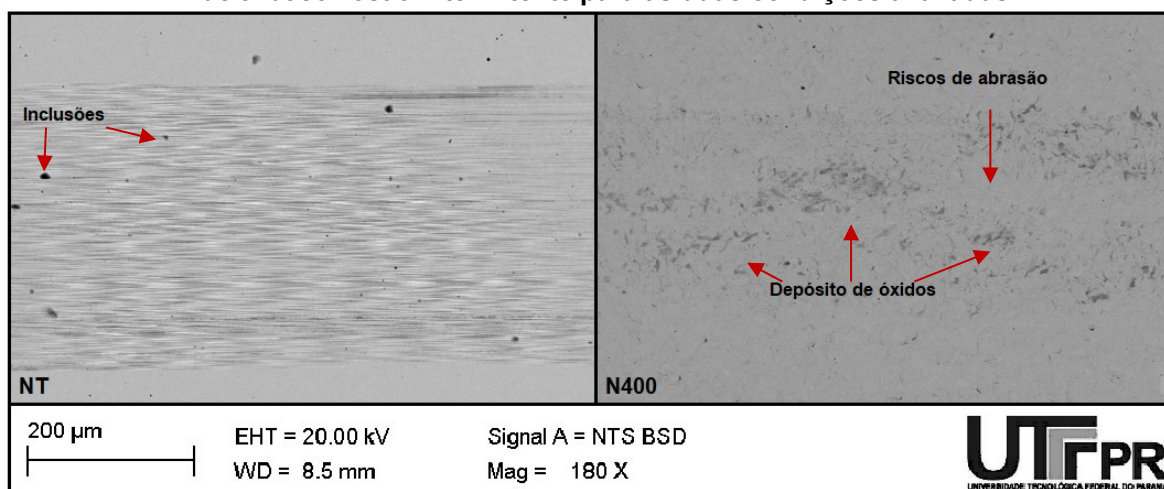
Figura 45 - Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão intermitente para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)



Fonte: Autoria própria (2022)

A Figura 46 apresenta as porções centrais das pistas formadas em maior magnificação. Comparando-as, verifica-se que a largura da pista de deslizamento é menor para a condição N400, conforme verificado também no ensaio contínuo. Analisando ainda a Figura 46 e agora comparando-a com as porções centrais das pistas formadas durante o ensaio contínuo (Figura 35), não é perceptível mudanças significativas para a condição NT verificando-se a presença de inclusões e sinais de oxidação em meio aos riscos de abrasão. Para a condição N400, observa-se uma grande diferença em relação as pistas formadas durante os ensaios. Verifica-se a presença de escassos riscos de abrasão no meio da pista, diferentemente do ensaio contínuo, onde o desgaste era bem perceptível e a presença de depósito de óxidos (resíduos de desgaste).

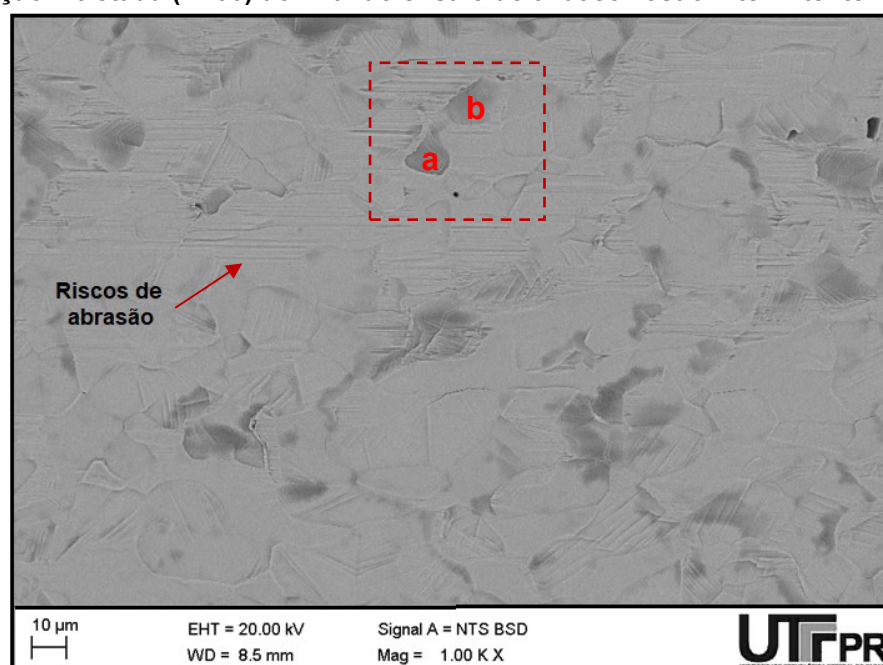
Figura 46 - Micrografias MEV das porções centrais das pistas de desgaste ao final do ensaio de tribocorrosão intermitente para as duas condições avaliadas



Fonte: Autoria própria (2022)

Ampliando ainda mais a porção central da pista para a condição N400 (Figura 47), observa-se que a superfície nitretada ainda está bem evidente após o ensaio intermitente, indicando o pouco dano causado pela tribocorrosão.

Figura 47 - Micrografia MEV em maior magnificação da porção central da pista de desgaste da condição nitretada (N400) ao final do ensaio de tribocorrosão intermitente



Fonte: Autoria própria (2022)

A Tabela 12 apresenta os elementos químicos detectados por EDS na região demarcada na Figura 45, verificando-se que o óxido depositado na superfície é

composto por diversos elementos, entre eles o Silício, proveniente do desgaste do contracorpo.

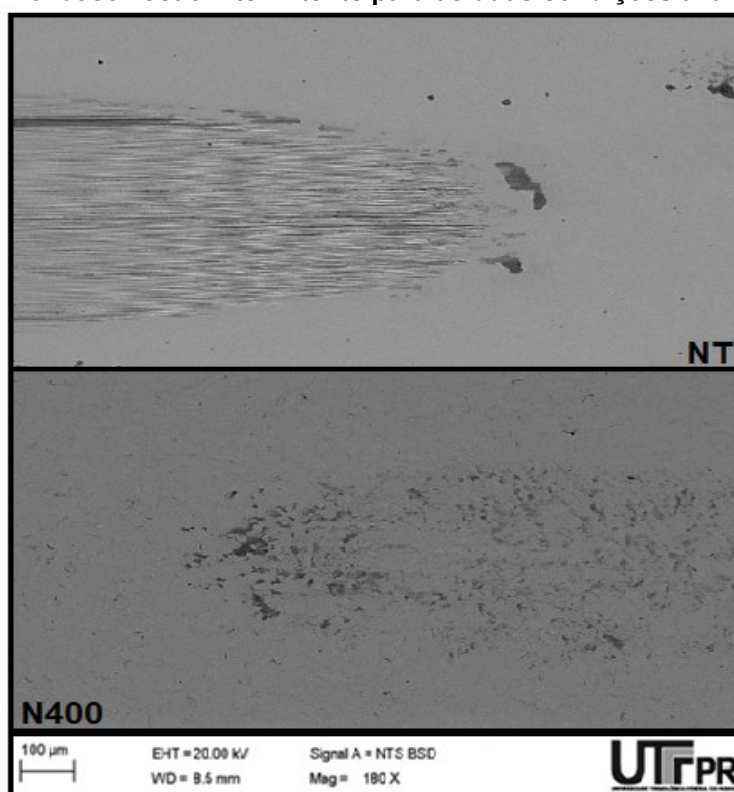
Tabela 12 - Análises de composição química por EDS dos pontos apresentados na Figura 44
Composição química por EDS (%p)

	Cr	Ni	Mo	C	O	Si	Fe	Mn
Ponto a	19,62	5,53	2,20	3,72	16,60	4,70	46,74	0,89
Ponto b	20,53	5,60	2,75	6,74	13,96	3,72	47,15	0,61

Fonte: A autoria própria (2022)

A Figura 48, apresenta micrografias MEV das extremidades das pistas de deslizamento para as duas condições avaliadas – NT e N400. Observa-se o acúmulo de partículas de desgaste próximo a pista de deslizamento e sinais de oxidação em meio aos riscos de abrasão para a condição NT. Para a condição N400, observa-se a predominância do depósito de óxidos no final da pista de deslizamento, caracterizando um pequeno acúmulo de material.

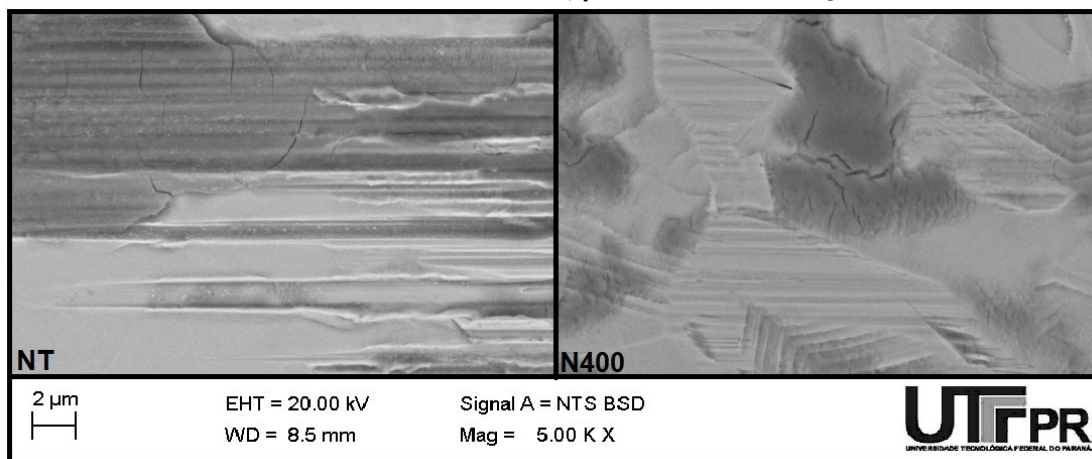
Figura 48 - Micrografias MEV das extremidades das pistas de desgaste ao final do ensaio de tribocorrosão intermitente para as duas condições avaliadas



Fonte: A autoria própria (2022)

Aumentando suas magnificações (Figura 49), verifica-se ainda, a presença de trincas em regiões onde o acúmulo dos óxidos é predominante, conforme foi observado também para o ensaio contínuo.

Figura 49 - Micrografias MEV de detalhes das extremidades das pistas de deslizamento, após ensaio de tribocorrosão intermitente, para as duas condições avaliadas



Fonte: Autoria própria (2022)

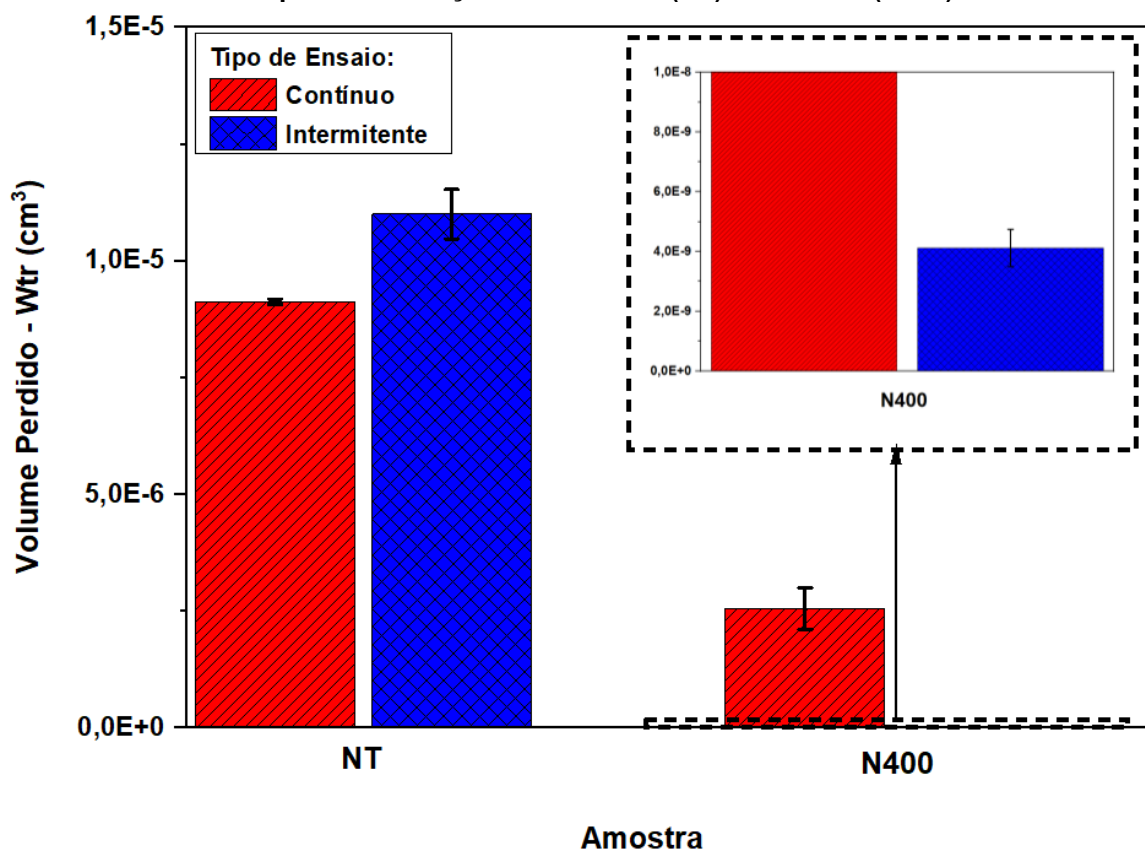
Diante dos resultados, assim como no ensaio contínuo, pode-se inferir que pequenos fragmentos da camada e da esfera possam participar do desgaste abrasivo, caracterizando desgaste a 3 corpos. Além disso, o menor dano observado na pista de deslizamento da condição N400 no ensaio intermitente corrobora com o menor deslocamento em direção catódica observado na curva de potencial em relação àquele observado no caso contínuo (DIOMIDIS *et al.*, 2010; PONTIAUX *et al.*, 2004; POSSOLI, 2020). O menor dano indica também, aumento da contribuição da rugosidade no atrito, ao passo que o COF se manteve elevado durante todo o ensaio. Associado a essa contribuição da rugosidade tem-se também a presença de depósitos de óxidos no contato, o que sugere que promovam maior resistência ao deslizamento do contracorpo.

4.3 Quantificação das perdas por tribocorrosão

Nessa seção são apresentados os resultados e discussões relacionados às perdas volumétricas por tribocorrosão. Os resultados de perda volumétrica total (W_{tr}) de material avaliado por interferometria ótica são apresentados no gráfico da Figura 50. Nas Tabelas 13 e 14, estão tabulados os resultados de áreas e as quantificações

volumétricas das perdas por corrosão e ação mecânica dos ensaios contínuos e intermitentes.

Figura 50 - Volume perdido (W_{tr}) por tribocorrosão em função do tipo de ensaio conduzido para as condições não tratada (NT) e nitretada (N400)



Fonte: Autoria própria (2022)

Verifica-se da Figura 50 que W_{tr} é menor para a condição nitretada – N400, indicando maior resistência a tribocorrosão, independentemente do tipo de ensaio conduzido, intermitente ou contínuo. Verifica-se ainda da Figura 50 que para a condição - NT o W_{tr} foi maior no ensaio intermitente quando comparado ao ensaio contínuo. Indicando que o maior tempo de latência, devido a T_{off} , contribui para o maior volume perdido (DIOMIDIS *et al.*, 2009; POSSOLI, 2020). Acredita-se que este fato esteja relacionado ao aumento da espessura da camada passiva e sua posterior remoção durante o deslizamento. Consequentemente indica que a camada passiva sobre o substrato NT é pouco resistente ao desgaste. Ao contrário do observado para a condição NT, a condição nitretada N400 apresenta menor perda de volume por tribocorrosão sob deslizamento intermitente.

Ao comparar a perda de volume por tribocorrosão sob deslizamento intermitente da condição N400 ($4,12 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$), com a perda relatada por Possoli (2020) ($1,29 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$), verifica-se que mesmo dobrando o número de ciclos do ensaio, não houve um respectivo aumento de volume perdido. Pode-se inferir, que este comportamento esteja relacionado com a formação de um filme protetor sobre a superfície nitretada.

Para o caso contínuo, verifica-se da Tabela 13 que o volume perdido foi predominantemente mecânico ($W_{\text{act}}^{\text{m}}$), constituindo 91% de W_{tr} para a condição não tratada - NT e 88% para a condição nitretada - N400, como também verificado pelos fatores K_c menores que a unidade. Indicando que o principal efeito da camada nitretada é melhorar a resistência ao desgaste mecânico. Harunam, Sun e Adenano (2020), Alkan e Gök (2021) e Uzun (2022) em seus estudos, também observaram esse comportamento ao avaliar o desempenho de camadas nitretadas sob tribocorrosão e pode ser explicado em termos da maior dureza, proporcionando maior capacidade de carregamento e resistência a abrasão.

Para o ensaio intermitente, verifica-se da Tabela 14 que para a condição NT o volume perdido foi predominantemente mecânico, constituindo 90% de W_{tr} . Para a condição N400, a perda de material devido ao desgaste mecânico corresponde à 63% do volume total perdido W_{tr} . Esse resultado corrobora com o pouco dano evidenciado das imagens das pistas de deslizamento, onde após o ensaio, ainda ficou evidente a superfície nitretada.

De forma geral, verifica-se que a corrosão não possui papel decisivo para o melhor desempenho sob tribocorrosão das condições avaliadas e que o melhor desempenho da condição nitretada – N400 é atribuído a maior dureza, proporcionando maior capacidade de carregamento e resistência a abrasão e a formação de um filme protetor sobre a superfície principalmente durante o ensaio intermitente.

Tabela 13 - Resultados de áreas e quantificação volumétrica das perdas por corrosão e ação mecânica para a condição não tratada (NT) e nitretada (N400) durante ensaio contínuo de tribocorrosão

Contínuo							
Condição	A_{tr} (cm ²)	A_{tr}^* (cm ²)	A_{act}^* (cm ²)	W_{tr} (cm ³)	W_{act}^c (cm ³)	W_{act}^m (cm ³)	K_c
NT	$1,81 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$9,13 \times 10^{-6}$	$8,40 \times 10^{-7}$	$8,29 \times 10^{-6}$	0,10
N400	$1,53 \times 10^{-2}$	$6,10 \times 10^{-3}$	$6,10 \times 10^{-3}$	$2,56 \times 10^{-6}$	$2,69 \times 10^{-7}$	$2,27 \times 10^{-6}$	0,12

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 14 - Resultados de áreas e quantificação volumétrica das perdas por corrosão e ação mecânica para a condição não tratada (NT) e nitretada (N400) durante ensaio intermitente de tribocorrosão

Intermitente									
Condição	A_{tr} (cm ²)	A_{tr}^* (cm ²)	A_{act}^* (cm ²)	A_{repass}^* (cm ²)	W_{tr} (cm ³)	W_{act}^c (cm ³)	W_{repass}^c (cm ³)	W_{total}^m (cm ³)	K_c
NT	$1,94 \times 10^{-2}$	$8,15 \times 10^{-3}$	$8,14 \times 10^{-3}$	$8,15 \times 10^{-6}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-6}$	$3,31 \times 10^{-13}$	$9,89 \times 10^{-6}$	0,11
N400	$3,6 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,49 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$4,12 \times 10^{-9}$	$1,52 \times 10^{-9}$	$1,16 \times 10^{-14}$	$2,60 \times 10^{-9}$	0,60

Fonte: Autoria própria (2022)

A Tabela 15 apresenta a quantificação volumétrica das perdas por corrosão e ação mecânica para a condição não tratada (NT) e nitretada (N400) mensuradas conforme proposto pela norma UNE 112086 (2006) e utilizado por Possoli (2020) em seu estudo. Para o ensaio contínuo, não houve mudanças no método utilizado para mensurar as perdas, desta forma, os valores não mudam ao comparar as Tabelas 13 e 15.

Para o ensaio intermitente, as parcelas de perdas devido a corrosão na Tabela 14 foram mensuradas a partir de medições eletroquímicas realizadas no próprio ensaio, enquanto na Tabela 15, foram determinadas a partir de medições realizadas durante o ensaio contínuo. Ao comparar os valores de perda devido a corrosão e ao desgaste, verifica-se que para ambas as metodologias, a maior parcela de perda por corrosão é a da área ativa (W_{act}^c). Isso comprova que a metodologia adotada no presente trabalho está em conformidade com a metodologia proposta pela UNE.

Além disso, os resultados apresentados na Tabela 15 para o ensaio intermitente indicam que a metodologia adotada para quantificação das parcelas de perdas não foi capaz de descrever a perda total de volume, W_{tr} . Sendo que, a soma das parcelas, W_{act}^c , W_{repass}^c e W_{act}^m superam o valor de W_{tr} , conforme indicado pelo valor negativo de W_{repass}^m . Diferentemente da metodologia proposta (Tabela 14) onde a soma das parcelas de perda é igual a perda total de volume, W_{tr} . Assim, os resultados indicam que a metodologia proposta neste trabalho aprimorou a metodologia proposta pela norma UNE 112086, permitindo uma quantificação mais adequada das parcelas de volume perdido.

Tabela 15- Resultados de áreas e quantificação volumétrica das perdas por corrosão e ação mecânica para a condição não tratada (NT) e nitretada (N400) mensuradas conforme a norma UNE 112086 (2016)

Condição	A_{tr} (cm²)	A*_{tr} (cm²)	A*_{act} (cm²)	A*_{repass} (cm²)	W_{tr} (cm³)	W^c_{act} (cm³)	W^c_{repass} (cm³)	W^m_{act} (cm³)	W^m_{repass} (cm³)	K_c
NT	1,81x10 ⁻²	7,5x10 ⁻³	7,5x10 ⁻³	-	9,13x10 ⁻⁶	8,40x10 ⁻⁷	-	8,29x10 ⁻⁶	-	0,10
N400	1,53x10 ⁻²	6,10x10 ⁻³	6,10x10 ⁻³	-	2,56x10 ⁻⁶	2,69 x10 ⁻⁷	-	2,27x10 ⁻⁶	-	0,12
NT	1,94x10 ⁻²	8,15x10 ⁻³	8,14x10 ⁻³	8,15x10 ⁻⁶	1,10x10 ⁻⁵	2,04x10 ⁻⁶	1,65x10 ⁻¹³	9,0x10 ⁻⁶	-4,0x10 ⁻⁸	-
N400	3,6x10 ⁻³	2,5x10 ⁻⁴	2,49x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻⁷	4,12 x10 ⁻⁹	2,45x10 ⁻⁸	1,15x10 ⁻¹⁴	9,27x10 ⁻⁸	-1,1x10 ⁻⁷	-

Fonte: Autoria própria (2022)

5 CONCLUSÕES

Apoiado nos resultados obtidos neste trabalho, a partir do desempenho sob tribocorrosão do aço duplex UNS S32750 nitretado por plasma a baixa temperatura e demais caracterizações, é possível concluir que:

- O tratamento de nitretação por plasma, na temperatura de 400 °C, ocasiona alterações da morfologia da superfície das amostras;
- As análises de DRX indicam a formação predominante da fase austenita expandida (γ_N) após o tratamento como consequência da expansão nos parâmetros de rede devido à supersaturação de nitrogênio;
- O tratamento de nitretação resulta na formação de uma camada nitretada com pequenas alterações na espessura, sendo de $8,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ sobre os grãos de α e de $10,8 \pm 0,7 \mu\text{m}$ sobre os grãos de γ ;
- Os ensaios de microdureza e nanoindentação realizados indicam um aumento significativo de dureza nas superfícies das amostras nitretadas, associado à formação de solução sólida intersticial, às distorções cristalográficas particulares das fases formadas, à introdução de defeitos e à espessura de camada endurecida em relação à profundidade de penetração;
- O desempenho sob tribocorrosão da condição nitretada – N400 independentemente da condição de deslizamento (contínuo ou intermitente) é superior ao do aço não tratado – NT;
- Sob a condição de deslizamento intermitente, o desempenho da condição N400 é significativamente melhor ao do caso contínuo, observado pelo menor volume perdido e menor dano causado à pista de deslizamento;
- O monitoramento *in situ* do PCA revelou que o deslizamento promove deslocamento do potencial em sentido catódico, e esse valor é menor para a condição nitretada – N400, podendo ser associado ao menor dano da pista de deslizamento e menor diferença entre o potencial da pista e da vizinhança;
- Sob condições de deslizamento contínuo ou intermitente a perda de material por dano mecânico é predominante. No ensaio contínuo, representa 91% de W_{tr} para a condição não tratada (NT) e 88% para a

condição nitretada (N400), enquanto para o ensaio intermitente, representa 90% para NT e 63% para N400;

- A utilização da técnica RPL durante o ensaio intermitente permite a quantificação da densidade de corrente na região ativa e repassivada e mensurar as parcelas de perdas de massa devido a corrosão com maior exatidão;
- A metodologia proposta para a quantificação das perdas devido a tribocorrosão aprimora a metodologia proposta pela norma UNE 112086, permitindo uma quantificação mais adequada das parcelas de volume perdido.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência do tempo de latência (T_{lat}) e do tempo de parada (T_{off}) na perda de volume;
- Investigar a influência de parâmetros de ensaio, como carga e tempo, nos regimes de desgaste;
- Investigar a influência da rugosidade da amostra nitretada no comportamento de tribocorrosão;
- Realizar um ensaio RPL ao final do deslizamento, após os 10 minutos de recuperação, para verificar o comportamento de repassivação da pista de deslizamento.

REFERÊNCIAS

AGHAJANI, Hossein; BEHRANGI, Sahand. **Nitreção a plasma de aços**. Cham, Suíça: Springer International Publishing, 2017.

ALVES JUNIOR, Clodomiro. Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações. 2001.

ALKAN, Sabri; GÖK, Mustafa Sabri. Influence of plasma nitriding pre-treatment on the corrosion and tribocorrosion behaviours of PVD CrN, TiN and AlTiN coated AISI 4140 steel in seawater. **Lubrication Science**, v. 34, n. 2, p. 67-83, 2022.

ALPHONSA, J.; RAJA, V. S.; MUKHERJEE, S. Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 100, p. 121-132, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard G48-11: Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution**. ASTM international, West Conshohocken, Pennsylvania, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard G119-09: Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion**. ASTM international, West Conshohocken, Pennsylvania, 2016.

ATLAS STEELS. Stainless Steel Grade Datasheets. **Atlas Steels Technical Department**, 2013.

BERTON, Elisiane Maria. **Efeito das temperaturas de têmpera e de revenido na resistência à corrosão da camada martensítica de alto nitrogênio produzida por SHTPN sobre o aço AISI 409**. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

BIELAWSKI, J.; BARANOWSKA, J., SZCZECINSKI, K. Microstructure and properties of layers on chromium steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 6572-6577, 2006.

BHUSHAN, Bharat. **Introduction to tribology**. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2013.

BLAU, P. J. **Running-in: Art or Engineering?**. Journal of Materials Engineering, v. 13, p. 47-53, 1991.

BLAU, P. J. **Friction science and technology: from concepts to applications**. 2nd ed., New York: CRC Press, 2009.

BORGIOLI, F. *et al.* Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2474-2480, 2005.

BORGIOLI, Francesca; GALVANETTO, Emanuele; BACCI, Tiberio. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels. **Vacuum**, v. 127, p. 51-60, 2016.

BORGIOLI, F. GALVANETTO, E.; BACCI, T. **Corrosion behavior of low temperature nitrided nickel-free, AISI 200, and AISI 300 series austenitic stainless steels in NaCl solution**. *Corrosion Science*, v. 136, p. 352-365, 2018.

BORGIOLI, Francesca. 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, 2020.

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

CALABOKIS, Oriana Palma. **Corrosão localizada do aço duplex UNS S32750 nitretado por plasma em baixas temperaturas**. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 8ª edição, LTC. **Rio de Janeiro**, 2012.

CAO, Shoufan; MISCHLER, Stefano. Modeling tribocorrosion of passive metals—A review. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 22, n. 4, p. 127-141, 2018.

CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction. **An Introduction, Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions**. IntechOpen, 2016. cap. 4. p. 107–130.

CELIS, J.P & PONTIAUX, P. **Testing tribocorrosion of passivating materials supporting research and industrial innovation: a handbook**. Routledge, 2012.

CHAIL, G.; KANGAS, P. **Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications**. *Procedia Structural Integrity*, v. 2, p. 1755-1762, 2016.

CHIAVERINI, Vicente. **Tratamento Térmico das Ligas Metálicas**. São Paulo; Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.

CHIU, L. H. *et al.* Microstructure and properties of active screen plasma nitrided duplex stainless steel. **Materials and Manufacturing processes**, v. 25, n. 5, p. 316-323, 2010.

CZICHOS, Horst. *Tribology. A Systems Approach to Friction, Lubrication and Wear*. **Elsevier Scientific Publishing Co.**, p. 414, 1978.

DALMAU, A.; RICHARD, C.; IGUAL–MUÑOZ, A. Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal. **Tribology International**, v. 121, p. 167-179, 2018.

DAMIN, Keli Vanessa Salvador; GENEROSO, Daniel João; NETO, Francisco Cavilha. Aços inoxidáveis duplex: uma breve visão. **Revista Liberato**, v. 18, n. 29, p. 113-130, 2017.

DAVIS, Joseph R. *et al.* (Ed.). **Stainless steel**. ASM International, 1994.

DAVIS, Joseph R. (Ed.). **Corrosion: Understanding the basics**. Asm International, 2000.

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

DENG, Bo *et al.* Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5220-5225, 2008.

DIN 50320: Verschleiß - Begriffe, Analyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes. Beuth Verlag, Berlin 1979.

DIOMIDIS, Nikitas *et al.* A methodology for the assessment of the tribocorrosion of passivating metallic materials. **Lubrication science**, v. 21, n. 2, p. 53-67, 2009.

DIOMIDIS, Nikitas *et al.* Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion–wear components and effect of contact area. **Wear**, v. 269, n. 1-2, p. 93-103, 2010.

DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65-98, 2010.

DOS REIS, R. F.; NEIDERT, R. Influência da limpeza prévia por sputtering na nitretação por plasma de aços inoxidáveis. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 16, p. 683-689, 2011.

ESPITIA, L. A. *et al.* Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel. **Wear**, v. 301, n. 1-2, p. 449-456, 2013.

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

FRANKEL, G. S. Pitting corrosion. **ASM handbook**, v. 13, p. 236-241, 2003.

GAO, Ruipeng *et al.* Tribocorrosion Behavior of SAF 2205 Duplex Stainless Steel in Artificial Seawater. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 1, p. 414-422, 2019.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.

GERALD, O. J.; WENGE, L.; ZHANG, L.; YUANTAO, Z.; CHENGLONG, L. Corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel in Marine conditions containing erythrobacter pelagi bacteria. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, 122010, 2020.

GUNN, Robert (Ed.). **Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications**. Woodhead Publishing, 1997.

HARUMAN, Esa; SUN, Yong; ADENAN, M. S. A comparative study of the tribocorrosion behaviour of low temperature nitrided austenitic and duplex stainless steels in NaCl solution. **Tribology International**, v. 151, p. 106412, 2020.

HUTCHINGS, Ian; SHIPWAY, Philip. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. Butterworth-Heinemann, 2017.

ICHII, K. *et al.* Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. **Technol. Rep. Kansai Univ.**, v. 27, p. 135, 1986.

KELLY, Robert G. *et al.* **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. CRC Press, 2002.

KURELO, Bruna CE Schibichieski *et al.* Mechanical properties and corrosion resistance of α N-rich layers produced by PIII on a super ferritic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 403, p. 126388, 2020.

LANDOLT, Dieter; MISCHLER, Stefano; STEMP, M. Métodos eletroquímicos em tribocorrosão: uma avaliação crítica. **Electrochimica acta**, v. 46, n. 24-25, pág. 3913-3929, 2001.

LANDOLT, D. *et al.* Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. **Wear**, v. 256, n. 5, p. 517-524, 2004.

LANDOLT, Dieter; MISCHLER, Stefano (Ed.). **Tribocorrosion of passive metals and coatings**. Elsevier, 2011.

LARISCH, Brusky; BRUSKY, U.; SPIES, H.-J. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v. 116, p. 205-211, 1999.

LEI, M. K.; ZHANG, Z. L.; ZHU, X. M. Effects of nitrogen-induced hcp martensite formation on corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steel. **Journal of materials science letters**, v. 18, n. 18, p. 1537-1538, 1999.

LIANG, Wang. Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding. **Applied surface science**, v. 211, n. 1-4, p. 308-314, 2003.

LIMA, J. F. V. **Caracterização microestrutural, mecânica e tribológica do aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750) nitretado por plasma a baixa temperatura**. 2019. Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Curitiba, 2019.

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

LÓPEZ-ORTEGA, A.; ARANA, J. L.; BAYÓN, R. Tribocorrosion of passive materials: A review on test procedures and standards. **International Journal of Corrosion**, v. 2018, 2018.

MANG, Theo; BOBZIN, Kirsten; BARTELS, Thorsten. **Industrial tribology: Tribosystems, friction, wear and surface engineering, lubrication**. John Wiley & Sons, 2011.

MARTINAVIČIUS, A.; ABRASONIS, G.; MÖLLER, W. Influence of crystal orientation and ion bombardment on the nitrogen diffusivity in single-crystalline austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 7, p. 074907, 2011.

MISCHLER, S.; PONTTHIAUX, P.; DU CEFACOR, Commission Tribocorrosion. A round robin on combined electrochemical and friction tests on alumina/stainless steel contacts in sulphuric acid. **Wear**, v. 248, n. 1-2, p. 211-225, 2001.

MISCHLER, Stefano. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: a comparative evaluation. **Tribology International**, v. 41, n. 7, p. 573-583, 2008.

NAGATSUKA, Kimiaki; NISHIMOTO, Akio; AKAMATSU, Katsuya. Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. S295-S299, 2010.

NÚÑEZ DE LA ROSA, Yamid E. et al. Effect of low-temperature plasma nitriding on corrosion and surface properties of duplex stainless steel UNS S32205. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, n. 4, p. 2612-2622, 2020.

NUNEZ, Yamid et al. The effect of plasma nitriding on the synergism between wear and corrosion of SAF 2205 duplex stainless steel. **Industrial Lubrication and Tribology**, 2020.

O'BRIEN, J. M., GOODMAN, D., "Plasma (Ion) Nitriding of steels", In: *ASM Handbook*. ASM International, Materials Park, Ohio, v. 4, pp. 944-954, 1991.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1.ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. 1-193p.

PETTERSSON, Niklas *et al.* Nanostructure evolution and mechanical property changes during aging of a super duplex stainless steel at 300 C. **Materials Science and Engineering: A**, v. 647, p. 241-248, 2015.

PINEDO, Carlos Eduardo; VARELA, Luis Bernardo; TSCHIPTSCHIN, André Paulo. Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 839-843, 2013.

PINTAUDE, Giuseppe *et al.* Wear and corrosion resistances of active screen plasma-nitrided duplex stainless steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 6, p. 3673-3682, 2019.

PONTHIAUX, P. *et al.* Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. **Wear**, v. 256, n. 5, p. 459-468, 2004.

POSSOLI, Felipe A. de Aguiar. **Tribocorrosão em meio salino do aço superduplex UNS S32750 nitretado por plasma em baixas temperaturas**, 2020. Dissertação de Mestrado – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Curitiba, 2020.

ROBERGE, Pierre R. **Handbook of corrosion engineering**. McGraw-Hill Education, 2019.

SAADA, B.F; ELLEUCH, K; PONTHIAUX, P; GEY, N. The effect of nanocrystallized surface on the tribocorrosion behavior of 304L stainless steel. **Wear**, v. 394, p. 71-79,

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

SCHEUER, C. J. *et al.* AISI 420 martensitic stainless steel corrosion resistance enhancement by low-temperature plasma carburizing. **Electrochimica Acta**, v. 317, p. 70-82, 2019.

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

SHERIF, E. -S. M.; POTGIETER, J. H.; COMINS, J. D.; CORNISH, L.; OLUBAMBI, P. A.; MACHIO, C. N. The beneficial effect of ruthenium additions on the passivation of duplex stainless steel corrosion in sodium chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1364-1371, 2009.

SOUZA, A. P. N. **Tribocorrosão da martensita de nitrogênio obtida por SHTPN sobre o aço AISI 409**. 2020. Dissertação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020.

SUN, Z.; MORADI, M.; CHEN, Y.; BAGHERI, R.; GUO, P.; YANG, L.; SONG, Z.; XU, C. Simulation of the marine environment using bioreactor for investigation of 2507 duplex stainless steel corrosion in the presence of marine isolated *Bacillus*

Vietnamensis bacterium. **Materials Chemistry and Physics**, v. 208, p. 149-156, 2018.

TSCIPTSCHIN, A. P. *et al.* Development and microstructure characterization of single and duplex nitriding of UNS S31803 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 327, p. 83-92, 2017.

UNE 112086. AENOR – Asociación Española de Normalización y Certificación. **Ensayos de tribocorrosión en materiales pasivos**. Madrid, 2016.

UZUN, Y. Tribocorrosion properties of plasma nitrided, Ti-DLC coated and duplex surface treated AISI 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, p. 128587, 2022.

VIJAYALAKSHMI, K.; MUTHUPANDI, V.; JAYACHITRA, R. Influence of heat treatment on the microstructure, ultrasonic attenuation and hardness of SAF 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 529, p. 447-451, 2011.

ZHANG, Z. L.; BELL, Tom. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, p. 131-136, 1985.

ZUM-GAHR, K-H. **Microstructure and Wear of Materials. Tribology**. Elsevier, 1987.

WANG, Jun *et al.* Effects of DC plasma nitriding parameters on microstructure and properties of 304L stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, n. 3, p. 197-203, 2009.

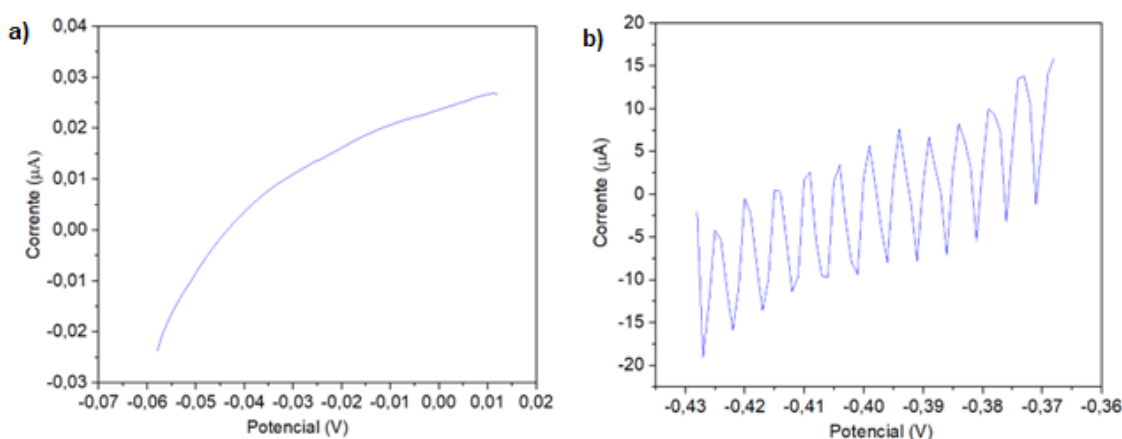
WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. Edusp, 2003.

APÊNDICE A - Tratamento dos dados RPL

A Figura 51 apresenta a curva RPL obtida sem deslizamento (a) e obtida durante o deslizamento do ensaio contínuo para a condição não tratada – NT e a Figura 52 apresenta as etapas de tratamento da curva RPL obtidas durante o deslizamento. A primeira etapa a ser realizada é a suavização da curva. Com a curva suavizada é possível determinar o valor de R_{ps} , sendo este a tangente da curva quando a corrente é igual a zero. Sendo assim, nas configurações que a curva é apresentada, R_{ps} é igual a $\frac{1}{slope}$.

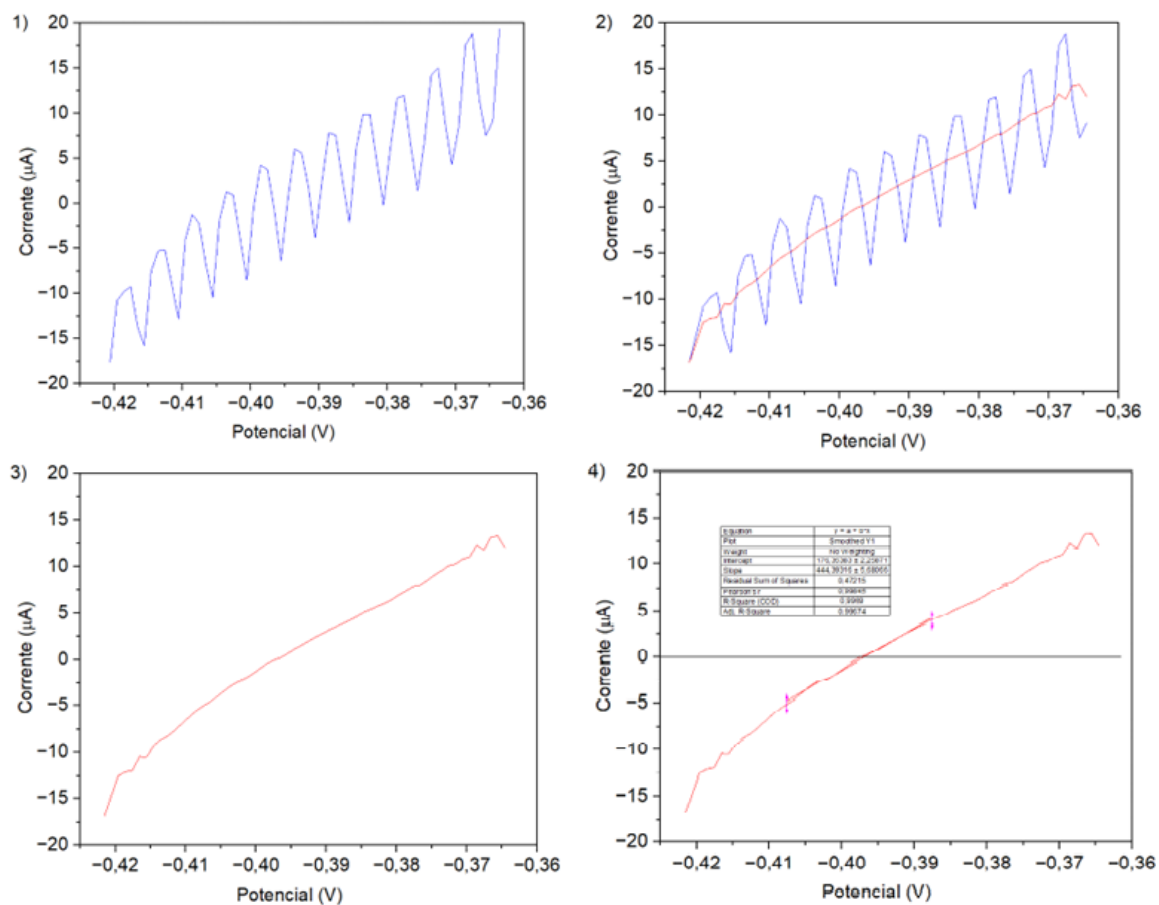
Essas mesmas etapas foram seguidas para o tratamento de todas as curvas RPL obtidas durante os ensaios contínuos e intermitentes para as condições não tratadas e nitretadas.

Figura 51 - Curva RPL obtida sem deslizamento (a) e obtida durante o deslizamento (b) do ensaio contínuo para a condição não tratada (NT)



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 52 - Etapas de tratamento da curva RPL obtida durante o deslizamento do ensaio contínuo para a condição não tratada (NT).



Fonte: Autoria própria (2022)