

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE  
MATERIAIS**

**Yamid Enrique Núñez de la Rosa**

**RESISTÊNCIA AO DESGASTE, CORROSÃO E SINERGIA DO  
AÇO DUPLEX UNS S32205 COM E SEM NITRETAÇÃO A  
PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA**

**Dissertação**

**CURITIBA**

**2018**

**Yamid Enrique Núñez de la Rosa**

**RESISTÊNCIA AO DESGASTE, CORROSÃO E SINERGIA DO  
AÇO DUPLEX UNS S32205 COM E SEM NITRETAÇÃO A  
PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA**

Dissertação apresentada como requisito para obter o título de Mestre em Engenharia Mecânica e de Materiais, do Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, do campus Curitiba.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges

Co-orientador: Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde

Co-orientador: Prof. Dr. Marcio Mafra

**CURITIBA**

**2018**

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

N972r Núñez de la Rosa, Yamid Enrique  
2018 Resistência ao desgaste, corrosão e sinergia do aço duplex UNS S32205 com e sem nitretação a plasma em baixa temperatura / Yamid Enrique Núñez de la Rosa.-- 2018.  
1 arquivo texto (120 f.): PDF; 4,78 MB.

Disponível via World Wide Web  
Texto em Português com resumo em Inglês  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2018  
Bibliografia: p. 105-112

1. Engenharia mecânica - Dissertações. 2. Aço inoxidável duplex. 3. Nitretação. 4. Desgaste mecânico. 5. Aço - Corrosão. I. Borges, Paulo César, orient. II. Pintaúde, Giuseppe, coorient. III. Mafra, Marcio, coorient. IV. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, inst. V. Título.

CDD: Ed. 22 -- 620.1

---

**Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba  
Bibliotecária Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271**



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

## TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 333

A Dissertação de Mestrado intitulada: **Resistência ao desgaste, corrosão e sinergia do aço duplex UNS S32205 com e sem nitretação a plasma em baixa temperatura**, defendida em sessão pública pelo Candidato **Yamid Enrique Núñez de la Rosa**, no dia 25 de setembro de 2018, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

### BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Paulo César Borges - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Carlos Henrique da Silva - UTFPR

Prof. Dr. Carlos Eduardo Farias - UNIFACEAR

Prof. Dr. Carlos Augusto Henning Laurindo - PUC-PR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 20\_\_.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

---

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus

A meus amados pais Boris e Maria e meus irmãos que amo com todo meu coração Melisa, Jonatan, Katerine, Yeison e Jairo pela motivação e amor incondicional.

Aos Professores Dr. Paulo César Borges Dr. Giuseppe Pintaúde e Dr. Marcio Mafra não somente pela orientação, mas pela confiança, paciência, ajuda e principalmente pela oportunidade de realizar este trabalho e por todo o crescimento e aprendizado que obtive no decorrer desta pesquisa.

Ao CNPq por meio do apoio do Projeto de Pesquisa “Projeto e Construção de Equipamento para Estudo da Erosão-Corrosão em Materiais para a Produção de Dutos do Setor de Petróleo e Gás” processo 443896/2014-3.

Aos professores da UTFPR, Carlos Henrique da Silva, Ossimar Maranhão, e novamente aos Professores Paulo Borges, Marcio Mafra e Giuseppe Pintaúde pelos grandes ensinamentos durante as disciplinas realizadas e ao extenso aprendizado que me proporcionaram nestes dois anos no curso de Engenharia Mecânica e de Materiais.

Ao bolsa OEA e CAPES pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos concedida no qual permitiu a realização deste trabalho.

Ao amigos e colegas Carlos Eduardo Farias, Alejandro, Sergio, Elisiane, Kelly, Ane, Kassia, Felipe, Thais, Lucho e Ludwing por todos os momentos de estudo e discussão, mas principalmente pela amizade, apoio e pelos excelentes momentos de convivência neste período.

Meus mais sinceros e profundos agradecimentos a Oriana Palma Calabokis por ser além de uma excelente amiga um motivo para continuar me superando e também por fazer da minha estadia no Brasil mais que especial e inesquecível.

Finalmente agradecimentos a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa.

*Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,  
mas lutei para que o melhor fosse feito. Não  
sou o que deveria ser, mas Graças a Deus,  
não sou o que era antes.*

*Marthin Luther King*

## RESUMO

NÚÑEZ de la Rosa, Yamid Enrique. **Resistência ao desgaste, corrosão e sinergia do aço duplex UNS S32205 com e sem nitretação a plasma em baixa temperatura**, 2018, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

Os aços inoxidáveis duplex possuem resistência ao desgaste e a corrosão sendo por isso aplicados no setor alimentício, químico e petroquímico. Neste último, diversos componentes como tubulações (*risers*), válvulas, anéis, os quais são elementos de aço duplex que são usadas no transporte de petróleo trabalham em condições agressivas, na presença de partículas abrasivas e íons cloretos que em conjunto, criam um ambiente no qual o componente fabricado em aço pode se tornar frágil devido a degradação do mesmo. Buscando melhorar a resistência ao desgaste destes aços inoxidáveis, propôs-se a introdução de nitrogênio pelo tratamento termoquímico de nitretação a plasma em baixa temperatura (380°C), realizada no GrMaTS/UTFPR. O tratamento termoquímico foi realizado em um reator contendo atmosfera de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> durante um tempo de 10 h, com prévio tratamento de limpeza e aquecimento com Ar-H<sub>2</sub>. Neste trabalho, com o objetivo de avaliar a relação que existe na nitretação a plasma do aço duplex série UNS S32205 no sinergismo que ocorre devido ao desgaste e a corrosão, realizou-se inicialmente ensaios isolados de abrasão pura (sem corrosão) em um ambiente com atmosfera controlada dentro de uma caixa fechada tipo *glove box* mediante um tribômetro de microabrasão tipo esfera livre. Os ensaios de corrosão pura (sem abrasão) foram realizados em solução de NaCl ao 3,5% em uma célula eletroquímica assistida por um potenciostato a partir da técnica de polarização cíclica. Na sequência, avaliou-se a resistência deste material a tribocorrosão contendo uma combinação de ensaio de desgaste e um meio eletrolítico para promover corrosão. Posteriormente, realizou-se as caracterizações da superfície com microscopia óptica (MO), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e testes de microdureza Vickers. O tratamento de nitretação a plasma no aço duplex UNS S32205 promoveu a formação da fase metastável de austenita expandida com uma espessura de  $3,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$  e dureza de  $1102 \pm 180 \text{HV}_{0.05}$ . Com a nitretação percebeu-se melhoras, pois este apresentou menor resistência a se repassivar e maior potencial para formação de pite, maior resistência ao desgaste puro,

e verificou-se no ensaio tribocorrosivo que os processos mecânico e eletroquímico interagem entre si para aumentar o processo global de desgaste dos materiais. Finalmente que a magnitude do desgaste devido ao sinergismo para os materiais com e sem tratamento estão diretamente implicitamente relacionado com a agressividade do efeito do meio sobre o material.

**Palavras-chaves:** Aço duplex, Nitretação a baixas temperaturas, Desgaste microabrasivo, Corrosão, tribocorrosão.



## ABSTRACT

NUÑEZ de la Rosa, Yamid Enrique. **Resistance to wear, corrosion and synergy of UNS S32205 duplex steel with and without low temperature plasma nitriding**, 2018, Dissertation (Master degree in Engineering) - Graduate Program in Mechanical and Materials Engineering, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

Duplex stainless steels have good resistance to wear and corrosion and are therefore applied in the food, chemical and petrochemical sectors. In the latter, various components such as risers, valves, shafts, propellers, rings are duplex steel pipes that are used in the transportation of petroleum, working in aggressive conditions, in the presence of abrasive particles and chloride ions, which together create an environment in which this steel can become brittle due to its degradation. In order to improve the resistance of these stainless steels, it was proposed the introduction of nitrogen by the thermochemical treatment of low temperature (380°C) plasma nitriding performed in GrMaTS / UTFPR. The thermochemical treatment was carried out in a reactor containing N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmosphere for a time of 10 h, with previous cleaning treatment and heating with Ar-H<sub>2</sub>. In this work, with the objective of evaluating the relationship between the plasma nitriding of the UNS S32205 series duplex steel in the synergism that occurs due to wear and corrosion, isolated tests of pure abrasion (without corrosion) were carried out in an atmosphere environment controlled inside a closed box type glove box by means of a free ball type tribometer. The pure corrosion tests (without abrasion) were carried out in 3.5% NaCl solution in a potentiostat assisted electrochemical cell from the potentiodynamic polarization technique. Subsequently, the strength of this material was evaluated for tribocorrosion containing a combination of wear test and an electrolytic medium to promote corrosion. Subsequently, the characterization of the surface was carried out using optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), scanning electron spectroscopy (SEM-EDS) and Vickers microhardness tests. The treatment of plasma nitriding promoted the formation of the metastable phase of expanded austenite with a thickness of  $3.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$  and a hardness of  $1101.8 \pm 179.9 \text{HV}_{0.05}$ . It was noticed that nitrided steel was improved because it presented less resistance to transfer and greater potential of pite, greater resistance to pure wear, and verified that in the tribocorrosive test that the mechanical and electrochemical processes interact with each other to increase the overall wear process of materials. and finally that the magnitude of the synergism for

each of the study materials is implicitly related to the aggressiveness of the effect of the medium on the material.

**Keywords:** Duplex stainless steel, nitriding at low temperatures, microabrasive wear, corrosion, tribocorrosion.

## Lista de Figuras

Figura 2.1. Micrografia SEM de aço inoxidável duplex grau UNS S32205 com duas fases: austenita ( $\gamma$ ) e ferrita ( $\alpha$ ) (ALPHONSA, et al., 2015). .....	27
Figura 2.2. Representação esquemática da morfologia da camada formada por nitretação a plasma em aço duplex (BOBADILLA, 2015). .....	30
Figura 2.3. Diferença nas espessuras das camadas nitretadas em aço duplex para temperaturas de a 400°C, 450°C e 500°C respectivamente (CASTELETTI, et al., 2010). .....	31
Figura 2.4. Representação esquemática de um tribossistema. Fonte autoria própria. ....	33
Figura 2.5. Principais mecanismos de desgaste (MANG, et al., 2010). .....	34
Figura 2.6. Esquema de gotejamento de suspensão abrasiva entre a amostra e a esfera rotativa. Fonte: Autoria própria. ....	37
Figura 2.7. Crateras nas mesmas condições para ensaio de microabrasão-corrosão para uma superfície de CoCrMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> usando suspensão abrasiva de SiC, (a). Imagem obtida por interferometria, (b). Imagem obtida por MEV (SINNETT-JONES, et al., 2005). .....	37
Figura 2.8. Classificação da abrasão a. dois corpos, b. abrasão de três corpos (HUTCHINGS, 1992). .....	38
Figura 2.9. Diferença entre abrasão de dois e três corpos para ensaio micro abrasivo em amostra aço ferramenta (TREZONA, et al., 1999). .....	38
Figura 2.10. Esquema do tipo de equipamento a. esfera fixa. b. esfera livre. Fonte: Autoria própria. ....	39
Figura 2.11. a. Esquema de rotação de esfera livre e parâmetros para o cálculo de distância percorrida. b. Esquema do raio da calota em uma amostra. Fonte: Autoria própria. ....	40
Figura 2.12. Volume de desgaste por unidade de distância em função da carga normal para uma amostra com revestimento de B <sub>4</sub> C depositado por CVD com 18 $\mu$ m de espessura para distâncias deslizantes entre 7,85 e 54,95 m a uma velocidade de rotação constante da esfera de 75 rpm (0,1 m/s) e gotejado de suspensão com concentração de 0,5 g/ml (BOSE, et al., 2005). .....	42
Figura 2.13. A taxa de desgaste específica do recobrimento B <sub>4</sub> C como uma função da velocidade de rotação da esfera a uma carga normal aplicada constante de 0,3 N e suspensão da mistura conc. 0,5 g/ml (BOSE, et al., 2005). .....	43
Figura 2.14. Variação do volume de desgaste após 30m de deslizamento em função da concentração do abrasivo e a carga aplicada no ensaio de microabrasão (TREZONA, et al., 1999). .....	44
Figura 2.15. Mapa de desgaste da transição entre regime de desgaste para ensaio microabrasivo de carga em função da concentração (TREZONA, et al., 1999). .....	45
Figura 2.16. Mapa do modo de desgaste mostrando os modos de desgaste observados em função da severidade do contato S e da razão de dureza entre a esfera e a amostra (ADACHI, et al., 2003). .....	45
Figura 2.17. Alguns tipos de corrosão segundo a morfologia (GENTIL, 1996). .....	47

Figura 2.18. Esquematização de uma célula eletroquímica usada para estudos de polarização potenciodinâmica (SASTRI, et al., 2007). .....	50
Figura 2.19. Esquema de curva típica de polarização potenciodinâmica de um aço inoxidável (KELLY, et al., 2002).....	51
Figura 2.20. Diagrama de polarização (região de Tafel) ilustrando vários parâmetros (SASTRI, et al., 2007).....	53
Figura 2.21. Curva esquemática de polarização cíclica em aços inoxidáveis duplex. ....	55
Figura 2.22. Alguns exemplos de configuração de ensaios empregados na avaliação de fenômenos da tribocorrosão. (a) pino contra placa, (b) pino obre disco, c) erosão e d) esfera rotatória. Fonte: Autoria própria.....	56
Figura 2.23. Tribômetros de erosão-corrosão empregados na avaliação da tribocorrosão (LÓPEZ, et al., 2009), (APERADOR, et al., 2011) e (PAYÁN, et al., 2008). ....	59
Figura 2.24. Tribômetros tipo esfera rotativa empregados na avaliação da tribocorrosão (SANTOS, et al., 2015), (BELLO, et al., 2007) e (SUN, et al., 2007) respectivamente. ....	61
Figura 3.1. Esquema da obtenção das amostras para tratamentos e ensaios. Fonte: Autoria própria.....	63
Figura 3.2. Esquema de reator de plasma pulsado (LabPlasma UTFPR). Fonte: Autoria própria.....	64
Figura 3.3. Esquema do posicionamento das amostras para nitretação. Fonte: Autoria própria. ....	66
Figura 3.4. Amostras embutidas para análises. Autoria própria.....	68
Figura 3.5. Esquema da montagem para ensaios de corrosão pura. Fonte: Autoria própria.....	70
Figura 3.6. Célula de corrosão para ensaios de corrosão. Fonte: Autoria própria.....	71
Figura 3.7. Montagem da célula de carga.....	74
Figura 3.8. Célula de carga acoplada no Calotest. Autoria própria.....	75
Figura 3.9. Esquema da glovebox para ensaios tribológicos e tribocorrosivos. Fonte: Autoria própria.....	77
Figura 3.10. Esquema de montagem para ensaio de desgaste sem corrosão. Fonte: Autoria própria.....	78
Figura 4.1. Microestrutura do aço em estado de fornecimento. Corte da seção transversal, (b) corte no sentido do trefilado (Face nitretada). Fonte: Autoria própria. ....	80
Figura 4.2. Imagem obtida por microscopia óptica da espessura da camada nitretada do aço duplex UNS S32205. ....	81
Figura 4.3. (a) DRX para aço duplex UNS S32205 no estado de fornecimento com os picos de austenita (2, 3), (b) DRX para aço duplex UNS S32205 nitretado com os picos de austenita expandida (I, III).....	83
Figura 4.4. Curva de polarização cíclica do aço duplex UNS S32205 em estado de fornecimento (azul) e nitretado N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (25%-75%) (vermelho). ....	84
Figura 4.5. Curva de coeficiente de desgaste em função do tempo de ensaio para determinação do regime permanente de desgaste para amostra de aço duplex UNS S32205 nitretada a plasma. ....	88

Figura 4.6. Micrografia obtida por MEV do contorno da região atacada no ensaio de corrosão pura no aço duplex UNS S32205 no estado de fornecimento. ....	91
Figura 4.7. Micrografia obtida por MEV do centro da região atacada no ensaio de corrosão pura no aço duplex UNS S32205 no estado de fornecimento. ....	92
Figura 4.8. Micrografia obtida por MEV do contorno da região atacada no ensaio de corrosão pura no aço duplex UNS S32205 nitretado. ....	93
Figura 4.9. Micrografia obtida por MEV do centro da região atacada no ensaio de corrosão pura no aço duplex UNS S32205 nitretado. ....	94
Figura 4.10. Imagem obtida por MEV das calotas no ensaio de desgaste puro em amostra no estado de fornecimento. a. calota de desgaste (100x), b. Contorno da calota (500x), c. Centro da calota (500x) e c. Centro da calota (1000x). ....	96
Figura 4.11. Imagem obtida por MEV das calotas no ensaio de desgaste puro em amostra nitretada. a. Calota de desgaste (100x), b. Contorno da calota (500x), c. Centro da calota (500x) e c. Centro da calota (1000x) ....	96
Figura 4.12. Imagem obtida por MEV das calotas no ensaio de desgaste tribocorrosivo para a amostra no estado de fornecimento. a. calota de desgaste (100x), b. Contorno da calota (500x), c. Centro da calota (500x) e c. Centro da calota (1000x) ....	98
Figura 4.13. Imagem obtida por MEV das calotas no ensaio de desgaste tribocorrosivo para a amostra nitretada. a. calota de desgaste (100x), b. Contorno da calota (500x), c. Centro da calota (500x) e c. Centro da calota (1000x). ....	99
Figura 4.14. Perfilometria 3D e perfil da seção gerada pelo desgaste da calota para ensaio de desgaste, a. puro e b. tribocorrosivo no aço inoxidável duplex UNS S32205 no estado de fornecimento. ....	100
Figura 4.15. Perfilometria 3D e perfil da seção gerada pelo desgaste da calota para ensaio de desgaste a. puro e b. tribocorrosivo no aço inoxidável duplex UNS S32205 nitretado. ....	100
Figura 4.16. Resumo dos resultados de desgaste tribocorrosivo, desgaste puro, corrosão pura e sinergismo para o aço inoxidável duplex UNS S32205 nitretado e no estado de fornecimento. ....	101
Figura 7.1. Espectro de comprimentos de onda em função das intensidades mediante espectroscopia ótica para o valor 16% de oxigênio na atmosfera dentro da glovebox. ....	116
Figura 7.2. Relação entre a intensidade normalizada do pico de O* 844,1 nm com a % de O <sub>2</sub> na mistura gasosa dentro da glovebox. ....	117
Figura 7.3. Curvas experimental para estimação do tempo necessário para limpeza da câmara de ensaios sem oxigênio. ....	118
Figura 7.4. Representação da geometria das partículas do abrasivo de óxido de alumina para partículas com $d_p > 7 \mu\text{m}$ a. e partículas com $d_p < 7 \mu\text{m}$ b (ROSSO, 2017). ....	119

## Lista de tabelas

Tabela 2.1. Descrição dos elementos de um sistema tribológico (ASM, 1992).....	32
Tabela 3.1. Composição química do aço inoxidável dúplex UNS S32205.....	63
Tabela 3.2. Condições de ensaios de desgaste microabrasivo com e sem corrosão.....	73
Tabela 3.3. Composição do ar atmosférico à temperatura de 15°C e pressão de 101325 Pa (LIDE, 2005). .....	79
Tabela 4.1. Dureza Vickers de aço duplex UNS S32205 com e sem tratamento de nitretação. ....	82
Tabela 4.2. Carta JCPDS ferrita e austenita para difratograma.....	83
Tabela 4.3. Valores empregados para o cálculo do peso equivalente do aço UNS S32205. 86	
Tabela 4.4. Valores medidos e calculados dos parâmetros de interesse no ensaio de corrosão para o aço em estado de fornecimento e nitretado em baixa. ....	87
Tabela 4.5. Valores obtidos dos raios, cálculo do volume de desgaste e taxa de desgaste para os ensaios de desgaste puro e tribocorrosivo para o aço inoxidável duplex UNS S32205 em estado de fornecimento e nitretado em baixa temperatura para tempo de ensaios de 18 min. ....	89
Tabela 4.6. Cálculo das profundidades médias das calotas de desgaste para aços nitretado e no estado de fornecimento para ensaios de desgaste tribocorrosivo e puro. ....	90
Tabela 4.7. Calculo da sinergia no aço inoxidável duplex UNS S32205 em estado e fornecimento e nitretado em baixa temperatura. ....	102
Tabela 7.1. Parâmetros de tamanho para partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	119

## Lista de abreviaturas

A – Ampere

A – Área

Å – Astron.

AE – Austenita expandida

AISI – *American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano de Ferro e Aço)

Ag – Prata

AgCl – Cloreto de prata

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de alumina

Ar – Argônio

ASM – *American Society of Materials* (Sociedade Americana de Materiais)

ASTM – *American Society of Testing Materials* (Sociedade Americana de Testes e Materiais)

*b* – Raio da calota

CCC – Estrutura cúbica de corpo centrado

C<sub>d</sub> – Carga dinâmica

CFC – Estrutura cúbica de face centrada

Cr – Cromo

CrN – Nitreto de Cromo

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Co – Cobalto

C<sub>0</sub> – Corrosão na ausência de desgaste

DRX – Difração de Raios X

EA – Eletrodo auxiliar

ER – Eletrodo de referência

ET – Eletrodo de trabalho

E<sub>r</sub> – Potencial de repassivação

E<sub>pp</sub> – Primeiro potencial de passivação

E<sub>p</sub> – Potencial de início de nucleação de pite ou transpassivação

E<sub>corr</sub> – Potencial de corrosão

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

EW – Peso equivalente

Fe – Ferro

$f_i$  – Fração ou porcentagem de massa do  $i$ -ésimo elemento de liga

g – gramas

GrMaTS – Grupo de Materiais Tribologia e Superfícies

H<sub>2</sub> – Hidrogênio

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Ácido oxálico

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido sulfúrico

HV – *Hardness Vickers* (Dureza escala Vickers)

$i$  – Densidade de corrente

$i_a$  – Densidade de corrente anódica

$i_c$  – Densidade de corrente Catódica

$i_{crit}$  – Corrente instantânea de corrosão

$i_{pass}$  – Corrente passivação

$I_{corr}$  – Corrente de corrosão

JSPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

$k$  – Coeficiente de desgaste

k – Kilo

$K_1$  – Constante para dimensionamento de unidades

KCl – Cloreto de Potássio

$L$  – Distância ente pontos de apoio da esfera

L – Litros

m – Metros

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

Mo – Molibdênio

MO – Microscopia óptica

mV – milivolts

$\mu\text{m}$  – Micrometros

$\mu\text{m}$  – Microssegundos

min – Minutos

N– Newton



$N$  – Carga normal  
 $n_i$  – Valência do  $i$ -ésimo elemento de liga  
N– Nitrogênio  
NaCl – Cloreto de Sódio  
Ni – Níquel  
NP – Nitretação a plasma  
OCP – Potencial de Circuito Aberto  
PREN – *Pitting Resistance Equivalent Number*  
R – Raio da esfera  
rpm – Revoluções por minuto  
s – segundo  
S – Sinergia  
SAE – *Society of Automotive Engineers* - EUA  
SEM – Spectroscopy electronic microscopy  
SiC – Carbetto de silício  
SiO<sub>2</sub>– Dióxido de silício  
T – Taxa de desgaste tribocorrosiva  
T<sub>on</sub> – Tempo de pulso ligado da fonte  
T<sub>off</sub> – Tempo de pulso desligado da fonte  
Torr – Torricelli  
UTFPR – Universidade Federal do Paraná  
V – Volume  
V – Volts  
W<sub>0</sub> – Taxa de desgaste na ausência de corrosão  
W<sub>i</sub> – Peso atômico do  $i$ -ésimo elemento de liga  
X – Distância percorrida pela esfera

## Lista de símbolos

$\alpha$  – Ferrita

$\emptyset$  – Diâmetro

$^{\circ}\text{C}$  – Grau Celsius

$\Delta$  – Delta

$\pi$  – Pi

® – Marca registrada

$\gamma$  – Austenita

$\gamma_{\text{N}}$  – Austenita expandida

$\theta$  – Ângulo

$\lambda$  – Comprimento de onda

# Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1. OBJETIVOS.....	25
1.1. OBJETIVO GERAL.....	25
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS.....	26
2.1.1. Aços inoxidáveis duplex.....	26
2.2. NITRETAÇÃO.....	28
2.2.1. Nitretação a plasma em aços duplex.....	30
2.3. DESGASTE.....	32
2.3.1. Desgaste por adesão.....	34
2.3.2. Desgaste por fadiga.....	34
2.3.3. Desgaste triboquímico.....	35
2.3.4. Desgaste abrasivo.....	35
2.3.5. Ensaio de microabrasão.....	36
2.4. CORROSÃO.....	46
2.4.1. Classificação da corrosão.....	46
2.4.2. Corrosão por pites dos aços inoxidáveis duplex.....	48
2.4.3. Medição da corrosão.....	49
2.4.4. Ensaio potenciodinâmico e polarização cíclica.....	52
2.5. TRIBOCORROSÃO.....	55
2.5.1. Ensaio usados na avaliação da tribocorrosão.....	56
2.5.2. Sinergia.....	57
3. MATERIAIS E MÉTODO.....	63
3.1. OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	63
3.2. EQUIPAMENTO PARA TRATAMENTO TERMOQUÍMICO.....	64
3.3. TRATAMENTO.....	66
3.3.1. Limpeza ou Sputtering.....	66

3.3.2. Nitretação.....	67
3.4. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS APÓS TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	67
3.4.1. Preparação de amostras .....	67
3.4.2. Caracterizações.....	68
3.5. ENSAIOS DE DESGASTE CORROSIVO, TRIBOCORROSIVO E DESGASTE PURO .....	69
3.5.1. Ensaio de corrosão ( $C_o$ ) .....	70
3.5.2. Cálculo da taxa de corrosão.....	72
3.5.3. Ensaio de desgaste tribocorrosivo e desgaste puro ( $T$ e $W_o$ ).....	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	80
4.1. MICROSCOPIA ÓPTICA .....	80
4.2. DUREZA DE TOPO .....	81
4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	82
4.4. ANÁLISE DE CORROSÃO ( $C_o$ ) .....	83
4.4.1. Curvas de polarização cíclica .....	84
4.4.2. Taxa de Corrosão.....	86
4.5. COMPORTAMENTO DO AÇO FRENTE AO DESGASTE PURO $W_o$ E TRIBOCORROSIVO $T$ .....	88
4.5.1. Regime de desgaste .....	88
4.6. ANÁLISES DE SUPERFÍCIES DESGASTADAS .....	91
4.6.1. Corrosão .....	91
4.6.2. Desgaste puro e tribocorrosivo.....	95
4.7. DETERMINAÇÃO DA SINERGIA.....	101
5. CONCLUSÕES .....	103
6. BIBLIOGRAFIA .....	105
7. ANEXOS .....	113
7.1. ANEXO I.....	113
Cartas JCPDS para difratogramas. ....	113
7.2. ANEXO II .....	116
Limpeza da câmara (GloveBox).....	116

7.3. ANEXO III .....	119
Caraterização do abrasivo.....	119
7.4. ANEXO IV .....	120

## 1. INTRODUÇÃO

O transporte de petróleo e derivados, pode ser efetuado através de navios petroleiros ou através de dutos submarinos instalados no leito marinho (REIS, 2004). Estas tubulações são encarregadas de transportar esses materiais para as diferentes instalações de refino e por operarem em um meio agressivo, podem sofrer degradação pela interação com o meio salino e abrasão devido ao contato com o solo e as correntes marinhas.

O desgaste e a corrosão destas tubulações podem gerar falhas no sistema de transporte de petróleo, podendo inclusive causar sérios danos a todo o ambiente marinho na ocorrência de rupturas. A manutenção e reparos destas tubulações apresenta custos elevados e pausas na produção, mas por outro lado, quando a manutenção não é realizada de maneira adequada, os prejuízos ambientais de vazamentos podem ser ainda maiores (LEÃO, 2014).

Na procura de materiais que garantam baixa necessidade de manutenção e possuam grande durabilidade no meio salino, busca-se materiais que combinem boa resistência a corrosão, boa resistência mecânica e elevada dureza superficial.

Dentre os materiais disponíveis, os aços inoxidáveis duplex, são uma boa opção já que em comparação aos aços inoxidáveis das classes austeníticas ou ferríticas, estes oferecem melhor resistência à corrosão além de uma maior resistência mecânica (GUSMÃO, *et al.*, 2013). No entanto, as suas propriedades de resistência ao desgaste não atendem a todas as especificações de projeto (ZIMMERMANN, 2014).

Porém, essa baixa resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis duplex, pode ser melhorada com o uso de tratamentos de superfície, que visam melhorar tanto as propriedades mecânicas quanto as de resistência a corrosão e a desgaste (FRAZÃO, 2015).

Dentre as técnicas disponíveis, o tratamento de nitretação por plasma é uma alternativa composta por um tratamento termoquímico que visa a introdução de nitrogênio por difusão na superfície do aço, através de um meio gasoso e parcialmente ionizado, com temperaturas na faixa entre 300 a 570 °C (ALVES, 2001). Esse tratamento é considerado uma tecnologia limpa que atende as normas ambientais (PEDRALI, 2012). Este tratamento quando feito em baixas temperaturas evita a formação de nitretos de cromo, os quais quando formados empobrecem o teor de cromo da matriz metálica, dificultando a formação da camada de passivação que confere resistência a corrosão a este tipo de material. Outro benefício da técnica da nitretação a plasma é um aumento da dureza superficial com ganho de até dez vezes o valor da dureza inicial do material,

o que melhora notavelmente as propriedades de resistência ao desgaste destes aços (ZIMMERMANN, 2014).

Trabalhos anteriores indicam que estes tratamentos quando aplicado em aços inoxidáveis duplex produz uma fase metaestável chamada de austenita expandida ou fase S. A fase S exibe uma maior dureza superficial sem afetar a resistência a corrosão (ALPHONSA, et al., 2015).

Para o propósito deste trabalho, será aplicado um tratamento de nitretação a plasma pulsado em baixa temperatura (380°C) em um aço duplex UNS S32205, a fim de melhorar a resistência ao desgaste, a dureza e a resistência à corrosão, sem causar alterações significativas na microestrutura e propriedades do núcleo do aço (BRÜHL, et al., 2009), (LÓPEZ, et al., 2006), (da COSTA, et al., 2010) como uma alternativa para reduzir custo em manutenções em este material empregado na indústria de transporte de petróleo. Na sequência, será avaliada a resistência ao desgaste tribocorrosivo mediante a implementação de um tribômetro de esfera livre com suspensão abrasiva de  $Al_2O_3$  em solução salina. O desgaste puro empregado ira utilizar o mesmo tribômetro sendo que este estará operando no interior de uma caixa acrílica tipo glovebox com atmosfera controlada de >99%  $N_2$  e suspensão abrasiva de  $Al_2O_3$  em água destilada. Finalmente, a avaliação do efeito corrosivo puro, será realizada mediante uma célula de corrosão em meio salino acoplada a um potenciostato através técnica de polarização cíclica.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a resistência ao desgaste, corrosão e sinergia do aço duplex UN S32205 tratado pelo processo de nitretação assistida a plasma a baixas temperaturas.

### 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Pode ser definido como objetivos específicos deste trabalho:

- Realizar a nitretação a plasma a baixa temperatura (380°C) no aço duplex UNS S32205 em uma atmosfera de H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (75%-25%) por um período de 10 horas.
- Avaliar o efeito da nitretação na microestrutura, dureza através de técnicas microscopia óptica, difração de raios X e microdureza Vickers.
- Avaliar a resistência à abrasão pura através do teste de microabrasão de esfera livre rotatória em atmosfera controlada não oxidante.
- Avaliar a resistência a corrosão pura através da curva de polarização cíclica mediante potenciostato em uma célula eletroquímica em solução de NaCl 3,5%.
- Avaliar o efeito sinérgico entre abrasão e corrosão em um ensaio de esfera livre rotatória em meio de NaCl.



## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS

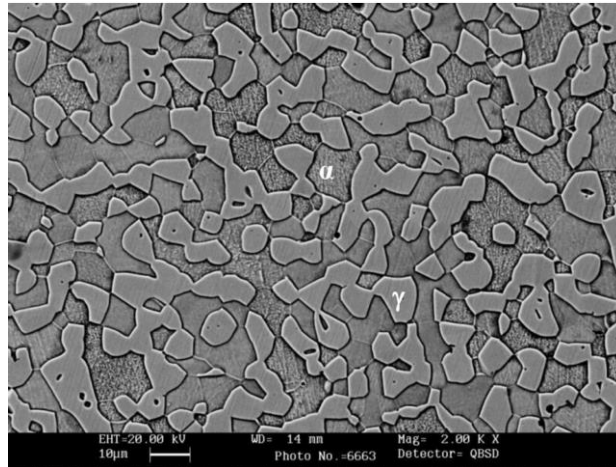
Os aços inoxidáveis são ligas de ferro e carbono com um conteúdo de pelo menos 10,5% de cromo na composição, sendo conhecidos por possuírem boa resistência à corrosão, devido a formação de uma película passiva fina e contínua de óxido na superfície. A capacidade da camada de óxido de se regenerar garante a repassivação e conseqüentemente a resistência a corrosão mesmo em condições de remoção da película passiva por efeito mecânico. Para que os aços inoxidáveis tenham boas características, outros elementos de ligas são frequentemente adicionados para melhorar as propriedades do material especialmente as mecânicas (ASM, 2008).

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco famílias diferentes; quatro destas separam os aços em relação as suas estruturas cristalinas particulares formadas na liga: podendo haver aços com estruturas: austenítica, ferrítica, martensítica e dúplex (austenita-ferrita); enquanto a quinta família são ligas endurecidas por precipitação, que se baseiam mais no tipo de tratamento térmico usado do que na estrutura cristalina (IBARRA, *et al.*, 2010).

Os aços inoxidáveis possuem uma grande aplicabilidade tanto no setor de armazenagem e transporte como no setor de processos químicos, controle de poluição, indústria petroquímica, entre outros. Dentre as aplicações na indústria petroquímicas são de preferência aços que tenham boa resistência ao desgaste e à corrosão no meio em que eles trabalham, por tanto, um dos aços mais empregados são os de tipo duplex por serem os aços mais ligados em Cr/Mo que a maioria das ligas de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos convencionais. Esses os aços duplex competem com os aços 304 / 316 / 444 pois apresentam resistência à corrosão mais elevada do que os citados acima, tanto em casos de corrosão generalizada, como localizada, por tensão, por fadiga e por abrasão (CHARLES, *et al.*, s.d.).

#### 2.1.1. Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex recebem esse nome pelo fato de possuírem uma microestrutura com duas fases estáveis em temperatura ambiente, compreendidas por frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita e austenita (GUNN, 1997), (MARQUES, *et al.*, 2016) tal como se pode observar na Figura 2.1.



**Figura 2.1. Micrografia SEM de aço inoxidável duplex grau UNS S32205 com duas fases: austenita ( $\gamma$ ) e ferrita ( $\alpha$ ) (ALPHONSA, *et al.*, 2015).**

Esta classe de aços apresenta propriedades mecânicas como, boa ductilidade, boa tenacidade e boa soldabilidade (do NASCIMENTO, *et al.*, 2003).

Os aços inoxidáveis duplex tipo 2205 (~3%Mo, 22%Cr e 5%Ni) são definidos por várias normas e também por especificações internas de alguns fabricantes, sendo que vários produtores no mundo têm esse material na sua linha de produtos comerciais. A especificação UNS (*Unified Numbering System*) é resultado de um estudo cooperativo entre a ASTM e a SAE para designação e identificação de metais e ligas em uso comercial. Nessa especificação, os aços inoxidáveis são identificados pela letra S, seguido de cinco dígitos. Alguns aços inoxidáveis são classificados como ligas de níquel no sistema UNS (identificados pela letra N) devido a sua alta porcentagem de níquel e baixa porcentagem de ferro (menos que 50%). Nesse sistema de numeração unificado, o aço inoxidável para esta pesquisa possui a identificação UNS S32205 (WASHKO, *et al.*, 1993).

Nos aços duplex, os principais elementos de liga são o cromo que pode variar de 18 a 26% e o níquel com teor dentre 4,5 e 6,5%. A microestrutura duplex pode ser obtida através do balanceamento dos elementos de liga e de tratamentos termomecânicos. Tendo por objetivo controlar a proporção entre as fases ferrita e austenita. O balanceamento é realizado ajustando os teores de elementos estabilizadores de austenita (gamagênicos), tais como níquel, carbono, nitrogênio e de elementos estabilizadores da ferrita, ou alfa-gênicos, cromo, molibdênio e silício, esses elementos constituem a composição química dos duplex (SENATORE, *et al.*, 2007).

Nos dias atuais a produção destes aços é pequena em comparação com aços ferríticos e austeníticos, mas tem grande aplicação na indústria de geração de energia, gás natural, petróleo,

petroquímica e química. Algumas aplicações mais específicas, por exemplo, são a construção de equipamentos como trocadores de calor, tubulações de limpeza que transportam resíduos altamente corrosivos, transporte de hidrocarbonetos, entre outros (PEDRALI, 2012).

Por outro lado, algumas aplicações destes aços inoxidáveis necessitam também de boas propriedades em relação a resistência ao desgaste. Tais propriedades normalmente estão diretamente relacionadas com os valores de dureza do material em relação ao material com que eles estão em contato. A dureza dos aços inoxidáveis duplex por ter duas fases, apresenta valores diferentes de dureza para as fases austenita e ferrita, sendo de  $370 \pm 12 \text{ HV}_{0,01}$  e  $338 \pm 15 \text{ HV}_{0,01}$  respectivamente (ALPHONSA, *et al.*, 2015). Devido a estes baixos valores de dureza destas fases, quando o aço duplex é utilizado para o escoamento do fluido lamacento obtido durante extração do petróleo, a presença de partículas duras como as de sílica ( $\sim 1400 \text{ HV}$ ) promovem riscamento, das paredes das tubulações (ZIMMERMANN, 2014).

Esse riscamento danifica a camada passiva do material expondo o substrato sem película passiva ao meio, corroendo o material, fazendo que a tubulação precise de eventuais manutenções e no pior dos casos da sua substituição. Por esta razão têm sido estudados tratamentos que visam a formação de uma camada endurecida na superfície dos aços inoxidáveis duplex para melhorar o desempenho tribológico das peças feitas com este tipo de material (BOBADILLA, 2015).

## 2.2. NITRETAÇÃO

Nos últimos anos, foram obtidos uma série de desenvolvimentos de processos e tratamentos visando melhorar as propriedades superficiais de materiais no que diz respeito ao desgaste e à corrosão (BRÜHL, *et al.*, 2009), (DONG, 2010), (NARDELLI, 2011), (PEDRALI, 2012). Muitas vezes é mais interessante em termos de custos, submeter materiais a tratamentos de superfície que confirmam resistência ao desgaste e a corrosão do que utilizar uma liga de alto custo que já possua alta resistência ao desgaste e à corrosão.

Existem diversos tipos de tratamentos de superfície por difusão que podem melhorar a resistência mecânica de um material, podendo ser citados os tratamentos de boretção, cementação e a nitretação (NUNES, *et al.*, 2017), (GARZÓN, *et al.*, 2005), (ROCHA, 2014).

Os tratamentos de nitretação podem ser feitos em meios gasoso, líquida ou plasma (AGHAJANI, *et al.*, 2017).

Focando no tratamento termoquímico de nitretação, este quando realizado em meio gasoso

utiliza-se uma atmosfera de amônia com temperatura de operação entre 495 e 565°C, enquanto em meio líquido usa-se um banho de sal fundido a base de cianetos operando em temperaturas entre 510 e 580°C, por fim o tratamento em meio de plasma usa atmosferas em baixa pressão de N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> em temperaturas de 375 e 650°C (COSTA, *et al.*, s.d.).

Para manter as características de resistência à corrosão do aço inoxidável, deseja-se que o tratamento de superfície altere o mecanismo de proteção ou que seja feito em baixas temperaturas (>400°C) para evitar a precipitação de nitretos de cromo (FERREIRA, 2015), garantindo assim a disponibilidade do cromo para gerar a camada de passivação, e nestes casos os processos a plasma são bem indicados para aços inoxidáveis.

A nitretação a plasma (NP), normalmente é realizada em uma câmara de vácuo em pressões que podem variar de 0,75 a 7,5 Torr, e tensões de operação de 200 a 1000 Volts, que é fornecida por uma fonte de corrente contínua pulsada ou alterna (GOULART, 2009). Quando uma diferença de potencial é aplicada entre o cátodo e o ânodo, tanto os elétrons como os íons são acelerados pelo campo elétrico produzido, fazendo que estes se choquem com os eletrodos e com outras espécies produzindo ainda mais íons e elétrons. O resultado é uma mistura de íons (positivos – cátions e negativos - ânions), espécies ativas, neutras e elétrons. Os gases utilizados em atmosferas para nitretação a plasma são formados por uma mistura de nitrogênio, argônio e hidrogênio.

Nesse processo, as moléculas gasosas são dissociadas, os íons carregados positivamente são acelerados para a superfície do substrato (cátodo) e os ânions e elétrons são direcionados para a parede da câmara (ânodo). A energia proveniente do bombardeamento iônico é suficiente para promover o aquecimento das peças e intensificar o processo de difusão.

O processo termoquímico de NP então consiste em um processo sob vácuo no qual há a introdução de nitrogênio na superfície das peças por difusão, favorecido pela presença do plasma e das espécies produzidas no mesmo (ALVES, 2001).

A presença do nitrogênio em alta concentração na superfície permite a formação de nitretos que podem tornar a superfície mais dura, aumentar a resistência a desgaste, reduzir o coeficiente de atrito em alguns casos podem melhorar também propriedades resistência à corrosão dependendo do material e da temperatura de tratamento (de BÔRTOLI, *et al.*, 2012).

Os tratamentos termoquímicos de NP podem ser usados em uma ampla gama de metais, além de trabalhar com diferentes condições tanto de pressão, tempo de tratamento, concentração de gases, temperatura, permitindo assim resolver problemas em aplicações específicas na indústria.

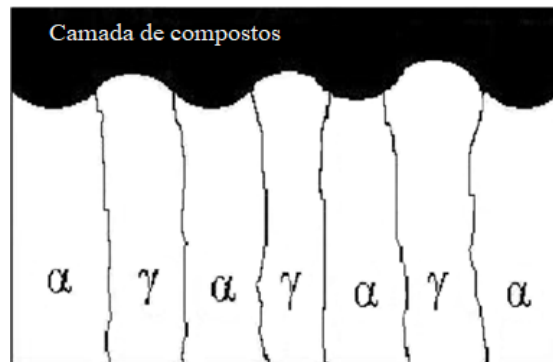
A NP apresenta uma grande vantagem em relação ao processo convencional de nitretação à gás para os aços inoxidáveis que está relacionada ao óxido de cromo da camada passiva existente na superfície destes materiais e que representa uma barreira à nitretação. Devendo ser removido antes da nitretação, sendo que no caso da NP a mesma pode ser removida pelo processo de limpeza (Sputtering) realizado antes da nitretação (CASTELETTI, et al., 2010).

Não apenas, a nitretação a plasma exibe também algumas outras vantagens como:

O controle metalúrgico do processo é muito mais simples que o da nitretação ao gás convencional, a camada nitretada pode ser monofásica, bifásica ou somente zona de difusão, melhor controle da espessura da camada, o processo pode ser conduzido a baixa temperatura ( $<650^{\circ}\text{C}$ ), a nitretação a plasma apresenta tipicamente pequenas distorções no material tratado, redução do tempo de tratamento na nitretação a plasma e não há danos ambientais significativos.

### 2.2.1. Nitretação a plasma em aços duplex

Na hora de determinar a espessura da camada nitretada no aço dúplex, foi verificado que existem diferenças na espessura da camada entre os grãos ferríticos e austeníticos como se apresenta na Figura 2.2, onde foi observado que o limite inferior da camada não segue perfil linear, pois apresentou arcos côncavos e convexos, na hora em que foi feita as medições da camada nitretada observou-se pequenas diferenças de espessura, contudo, o autor afirma que tais diferenças podem ser consideradas pequenas (BOBADILLA, 2015).



**Figura 2.2.** Representação esquemática da morfologia da camada formada por nitretação a plasma em aço duplex (BOBADILLA, 2015).

A NP em função dos diferentes parâmetros operacionais tais como pressão, temperatura e gases e diferença de potencial, permite obter uma ampla faixa de diferentes propriedades nas superfícies de aços.

No tratamento desenvolvido por (CASTELETTI, *et al.*, 2010), onde a nitretação a plasma foi realizada em um aço duplex 2205, utilizou-se mistura gasosa de 20% H<sub>2</sub> – 80% N<sub>2</sub> a pressão de 3,75 Torr com diferentes valores de temperatura e tempo de cinco horas. O autor obteve que conforme aumenta-se o valor de temperatura, aumenta-se também o tamanho da camada nitretada (Figura 2.3).



**Figura 2.3. Diferença nas espessuras das camadas nitretadas em aço duplex para temperaturas de a 400°C, 450°C e 500°C respectivamente (CASTELETTI, *et al.*, 2010).**

No trabalho desenvolvido por (CAVALCANTE, 2010) foi realizado um tratamento superficial no aço inoxidável duplex 2205 utilizando nitretação a plasma pulsado. A pesquisa envolveu a construção de um reator de plasma pulsado, o tratamento das amostras e ensaios mecânicos, tribológicos e caracterização por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Foi observado um aumento da resistência ao desgaste associado ao aumento expressivo de dureza, conforme previsões a partir de estudo da literatura e experiência prévia. Foram obtidas camadas com espessura de 5 µm até 120 µm, variando as condições entre 300 e 420 °C e 13 minutos a 20 horas. Nesse trabalho observou-se a técnica de NP é uma técnica que possui uma alta eficiência em termos de profundidade de camada, atribuída principalmente ao alto ciclo ativo utilizado, frequência de 500 Hz e o aquecimento das amostras apenas pelo plasma, fazendo com que os fenômenos superficiais que aceleram a nitretação fossem mais eficazes. Também verificou-se que a camada formada é composta exclusivamente por austenita expandida ( $\gamma_N$ ), sem precipitação de nitretos ou de fase  $\alpha'$ .

A nitretação em aços austeníticos e duplex, possui um fator em relação à nitretação de outras ligas de aço, que é a formação da fase austenita expandida. Essa fase é formada na austenita devido

à presença de concentrações elevadas de nitrogênio em relação ao limite de solubilidade do mesmo. Ao ficar supersaturada, a austenita, ao invés de precipitar algum tipo de nitreto, tem seus parâmetros de rede aumentados para a acomodação do nitrogênio em excesso (CAVALCANTE, 2010).

Esse efeito é claramente detectado por difratometria de raios X, onde os picos de austenita se alargam e se deslocam para a esquerda, indicando que a estrutura cristalina é a mesma, porém com um parâmetro de rede maior. Na atualidade, a austenita expandida é considerada uma nova fase, denominada fase S ou fase  $\gamma_N$  (CAVALCANTE, 2010), que é formada em temperaturas inferiores a 450°C, onde a precipitação de nitretos/carbonetos pode ser evitada (LO, *et al.*, 2009).

### 2.3. DESGASTE

Pode-se definir o desgaste como a degradação de um material que em função da combinação de parâmetros operacionais, estruturais e características tribométricas segundo a norma ASTM G40-02 (ASTM, 2002).

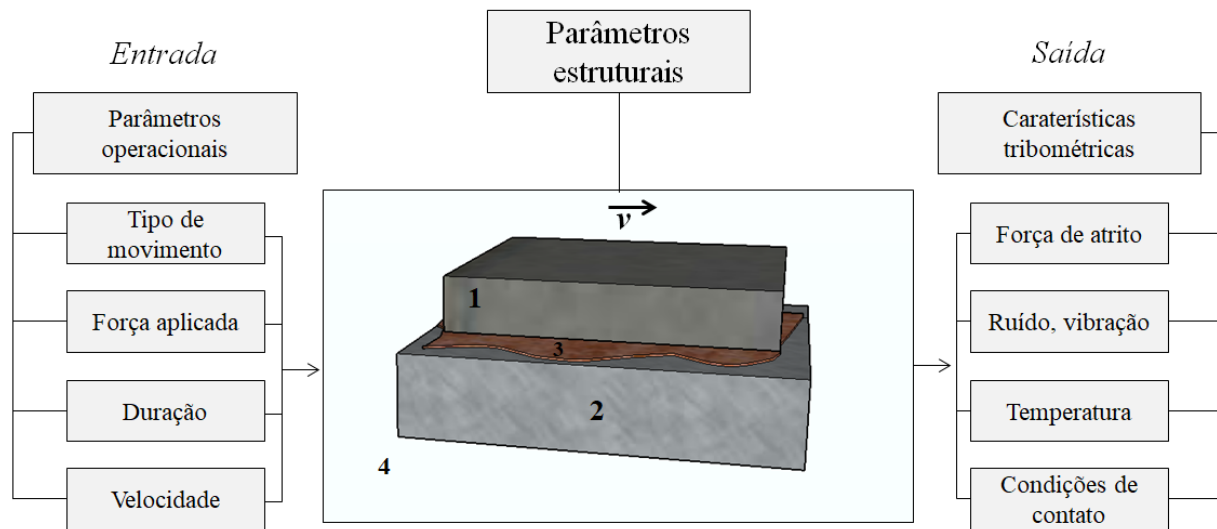
Os problemas de desgaste pertencem ao campo multidisciplinar da ciência e da engenharia que é chamado de "tribologia". Sendo que um tribossistema se refere a um arranjo físico de dois ou mais elementos estruturais interativos, incluindo os materiais de que são compostos e/o ambiente em que o atrito e o desgaste estão ocorrendo (BLAU, 2016).

O padrão de terminologia da norma ASTM G40-15 (ASTM, 2015) define formalmente um tribossistema como qualquer sistema que contenha um ou mais triboelementos, incluindo todos os fatores mecânicos, químicos e ambientais relevantes para o comportamento tribológico.

Os componentes envolvidos no processo de desgaste e que compõe um sistema tribológico são sumarizados na Tabela 2.1 e representados na Figura 2.4.

**Tabela 2.1. Descrição dos elementos de um sistema tribológico (TOTTEN, 2017).**

Elemento	Descrição
Corpo (1)	Elemento de interesse no processo de desgaste.
Contra corpo (2)	Elemento de interesse sob o aspecto da geometria do contato.
Meio interfacial (3)	Elemento presente entre o corpo e o contra corpo.
Meio circunvizinho (4)	Envolve os demais elementos.



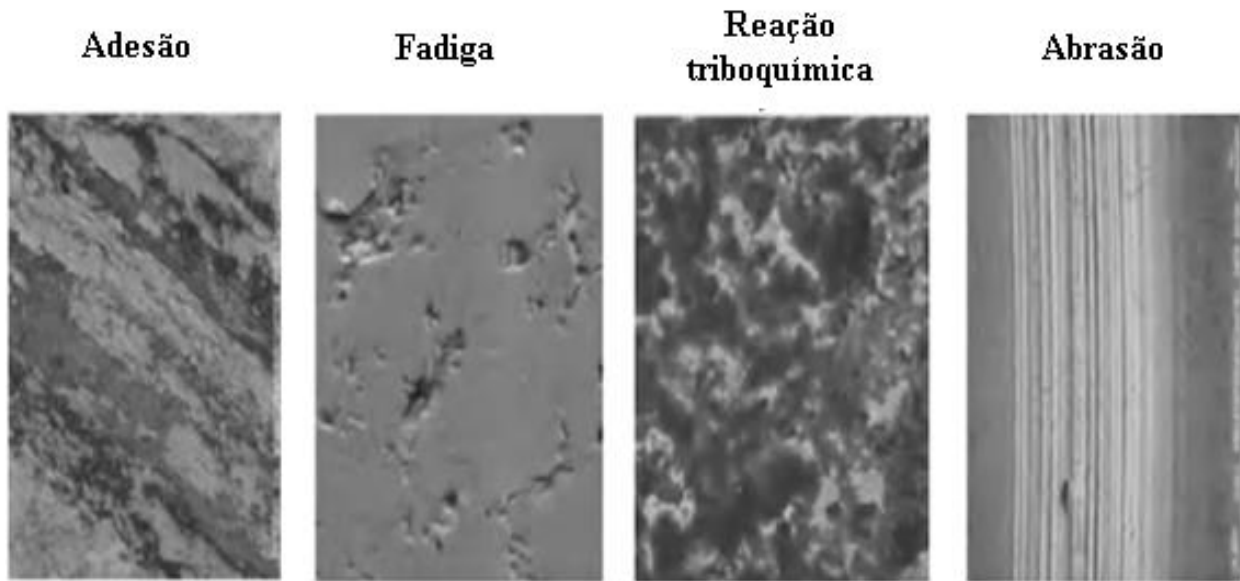
**Figura 2.4. Representação esquemática de um tribossistema. Fonte autoria própria.**

Na Figura 2.5 pode ser identificado o grupo de parâmetros estruturais de um tribossistema podendo ser identificadas dois corpos (1) e (2) em contato relativo entre se, onde um meio intersticial (3) encontra entre os corpos atuando como lubrificante ou abrasivo dependendo a natureza dele, todos eles atuando dentro de um meio circunvizinho (4) que poderia ser o meio ambiente ou um meio com atmosfera controlada. Os parâmetros operacionais que são parâmetros de entrada ou parâmetros condicionados em que são submetidos os elementos em contato. Entre eles podem se destacar parâmetros tais como tipo de movimento, força aplicada, velocidade, tempo de ensaio, etc. Como produto desse contato, tem se como resultado perdas diretamente relacionadas com os elementos do tribossistema, dentre os quais pode se destacar o atrito, ruído, calor, vibrações, dentre outros.

Considerando os materiais metálicos, o desgaste em se é o resultado dos quatro mecanismos de desgaste: adesão, fadiga superficial, reação triboquímica e abrasão (Figura 2.5).

Cada mecanismo de desgaste pode ocorrer sozinho, mas um exame da superfície de desgaste indica que há quase sempre uma superposição de vários mecanismos de desgaste, o que dificulta qualquer análise de desgaste e prevenção do mesmo (MANG, *et al.*, 2010).





**Figura 2.5. Principais mecanismos de desgaste (MANG, *et al.*, 2010).**

A descrição individual destes tipos de desgaste são apresentados na sequência.

### 2.3.1. Desgaste por adesão

O desgaste adesivo é o desgaste que ocorre pela transferência de material de uma superfície para outra durante o movimento relativo, devido a um processo de adesão em fase sólida (MANG, *et al.*, 2010). Este desgaste pode ocorrer quando uma superfície desliza sobre outra, e está relacionado com o contato e interação entre as asperezas das duas superfícies.

Nestas situações, geram-se forças de atração nos pontos de contato das asperezas, que podem ser de caráter covalente, iônico, metálico ou pelas forças de Van der Waals. Como a área de contato das asperezas é muito pequena, desenvolvem-se localmente altas pressões de contato que provocam deformação plástica, adesão e conseqüentemente a formação de junções localizadas.

O deslizamento relativo das duas superfícies em contato provoca a ruptura dessas junções acompanhadas frequentemente, da transferência de material de uma superfície para a outra. A formação e ruptura dessas junções serão influenciadas por fatores como limpeza das superfícies (presença de óxidos ou outros filmes), meio ambiente (ar ou vácuo) e as propriedades físicas e químicas dos materiais deslizantes. Posteriormente, os fragmentos aderidos a uma superfície, podem se destacar e em seguida voltar a superfície inicial, ou podem ser convertidos diretamente em resíduos de desgaste.

### 2.3.2. Desgaste por fadiga

Ocorre quando há remoção de partículas por fadiga resultante de variações de tensão cíclica (VÁZQUEZ, *et al.*, 2000). O desgaste devido à fadiga pode ser caracterizado pela formação de trincas e o posterior lascamento do material provocado pelo carregamento cíclico e repetitivo de superfícies sólidas. A falha por fadiga superficial segue a seguinte sequência: deformação elástica, deformação plástica, encruamento, formação e propagação de trincas.

O rolamento, deslizamento e o impacto de sólidos (ou líquidos) podem criar tensões cíclicas superficiais, que produzem fadiga superficial. Este mecanismo pode ocorrer em escala microscópica devido ao contato repetitivo das asperezas sobre superfícies sólidas que estão em movimento relativo, mas pode apresentar consequências em escala macroscópica.

### 2.3.3. Desgaste triboquímico

As reações triboquímicas causam alterações na superfície dos corpos. Em contraste com a adesão, neste caso ocorre uma reação química e/ou eletroquímica na superfície como meio e/ou o material intermediário, e não com o material do contracorpo (FONTES, 2015). Isso difere da corrosão, pois as reações triboquímicas ocorrem na superfície de contato, durante o movimento relativo simultâneo e dependem da ação mecânica e corrosiva simultânea. Os produtos de reação dos fenômenos triboquímicas influenciam ativamente o curso do processo de desgaste (KAJDAS, *et al.*, 1990).

### 2.3.4. Desgaste abrasivo

Um dos principais tipos de desgaste estudados em tribologia é o abrasivo, devido a sua importância financeira e ocorrência. A norma ASTM G40-01 (ASTM, 2001) define como desgaste abrasivo como "a perda de massa resultante da interação entre partículas ou asperezas duras que são forçadas contra uma superfície, ao longo da qual se movem".

A abrasão ocorre predominantemente em tribossistemas nos quais os triboelementos possuem valores de dureza muito diferentes (FONTES, 2015). Sendo que o material mais duro atua como elemento abrasivo, e na medida em que os picos de rugosidade mais duros ou as partículas mais duras penetram na superfície do objeto mais macio estes causam desgaste. Como resultado do movimento relativo, são formados riscos, e para o caso de ataque mais severos ocorre remoção de material propriamente dito, promovendo a perda de massa, ou seja, o desgaste.

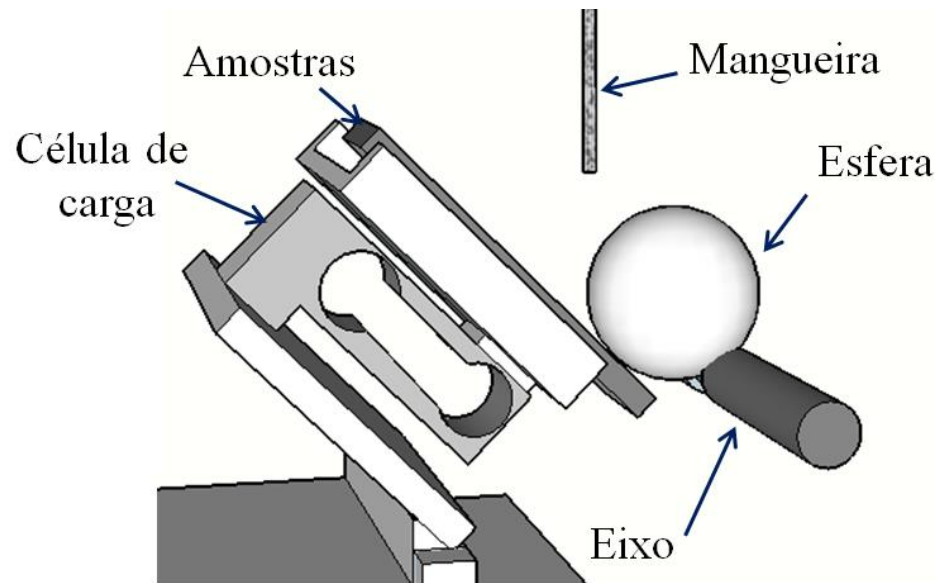
Dentre os ensaios de desgaste abrasivo, existe também o ensaio conhecido como desgaste microabrasivo, diferenciando-se entre si pela ordem de grandeza do coeficiente de desgaste já que para o desgaste abrasivo é cem mil vezes mais agressivo quando comparado com os de ensaios microabrasivos. Outro fator distintivo é o tamanho de partícula empregado nos ensaios. Para ensaios abrasivos, a ordem do tamanho de partículas é dentre 50 e 250  $\mu\text{m}$ , sendo que para ensaios de microabrasão, é comum encontrar tamanho de partícula dentre 3 e 6  $\mu\text{m}$  aproximadamente (HUTCHINGS, 1992).

#### 2.3.5. Ensaio de microabrasão

Quanto aos ensaios de abrasão a micro escala, existem diferentes configurações de ensaios e equipamentos. Os ensaios com configuração de roda de borracha (ROCHA, 2014) e pino contra disco (BOZZI, 2007), são amplamente utilizados para avaliar revestimentos espessos, e integridade superficial de materiais visto que o volume de material removido é elevado.

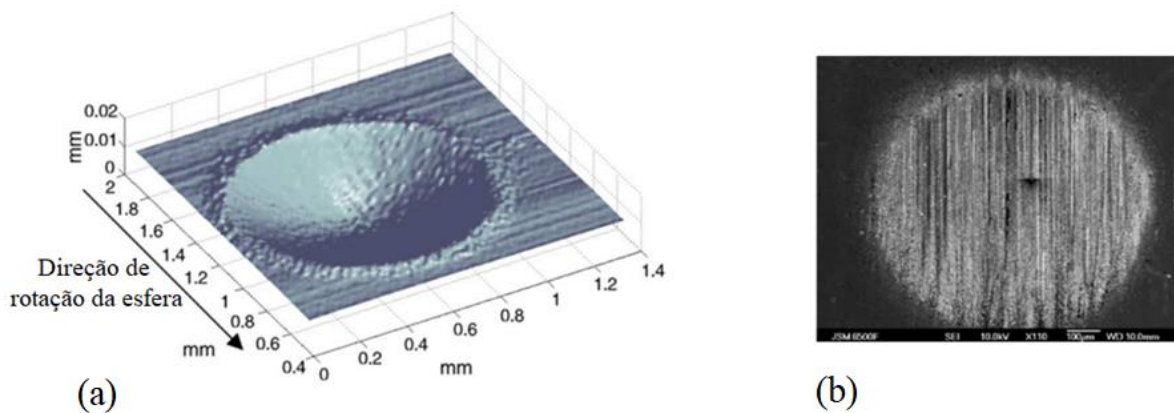
Os ensaios de microabrasão na configuração esfera rotativa são estabelecidos com o objetivo de avaliar a resistência ao desgaste abrasivo em amostras com revestimento fino e/ou tratamento de superfície. Também são usados para estudar mecanismos ou peças que sofrem desgaste em uma escala de micrômetros. Esses ensaios têm como principais vantagens já que oferecem a facilidade e velocidade de obtenção de resultados além da reprodutibilidade dos mesmos (SOUZA, 2010).

Neste tipo de ensaio, o princípio básico é pressionar uma amostra contra uma esfera giratória na presença de uma suspensão abrasiva que é alimentada na interface entre a amostra e a esfera como se mostra na Figura 2.6.



**Figura 2.6.** Esquema de gotejamento de suspensão abrasiva entre a amostra e a esfera rotativa. Fonte: Autoria própria.

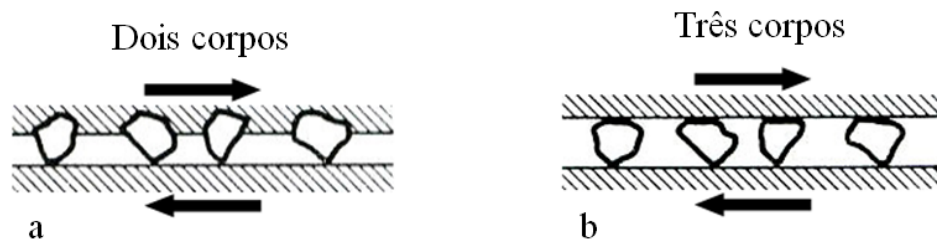
Durante o ensaio é formada uma cratera na superfície da amostra (Figura 2.7) devido à abrasão e desta forma, o volume de desgaste da superfície pode ser calculado a partir do diâmetro ou da profundidade da cratera, que podem ser medidos por perfilometria ou microscopia óptica.



**Figura 2.7.** Crateras nas mesmas condições para ensaio de microabrasão-corrosão para uma superfície de  $\text{CoCrMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  usando suspensão abrasiva de  $\text{SiC}$ , (a). Imagem obtida por interferometria, (b). Imagem obtida por MEV (SINNETT-JONES, *et al.*, 2005).

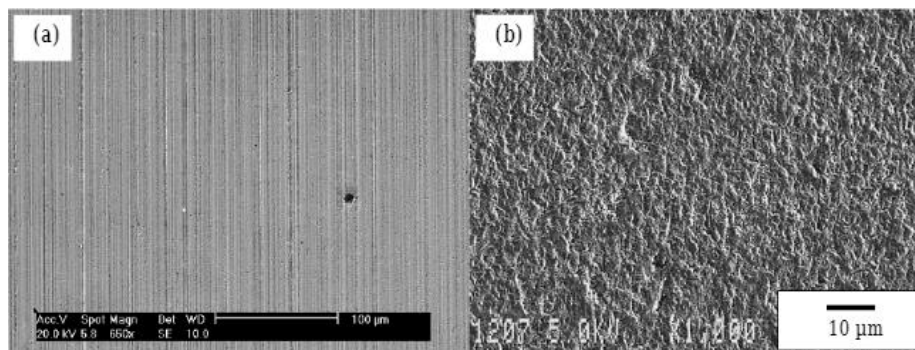
Este tipo de ensaio permite também, mediante uma comparação do tamanho da cratera produzida em diferentes materiais sob as mesmas condições, fazer uma comparação entre a resistência ao desgaste entre estes. Além disso, permite determinar a espessura dos revestimentos finos das amostras.

O desgaste gerado durante o ensaio de microabrasão é devido ao contato entre as partículas abrasivas e a superfície. Este desgaste pode ser classificado em dois tipos: o primeiro é o desgaste abrasivo a dois corpos (*grooving abrasion*) (Figura 2.8a) e o segundo é o desgaste abrasivo a três corpos (*rolling abrasion*) (Figura 2.8b) (HUTCHINGS, 1992), (TREZONA, *et al.*, 1999). Na abrasão dois corpos, o desgaste de uma superfície ocorre devido à rugosidade da outra superfície em contato, em enquanto a abrasão a três corpos, o desgaste é causado por partículas duras soltas entre as superfícies que estão em movimento relativo.



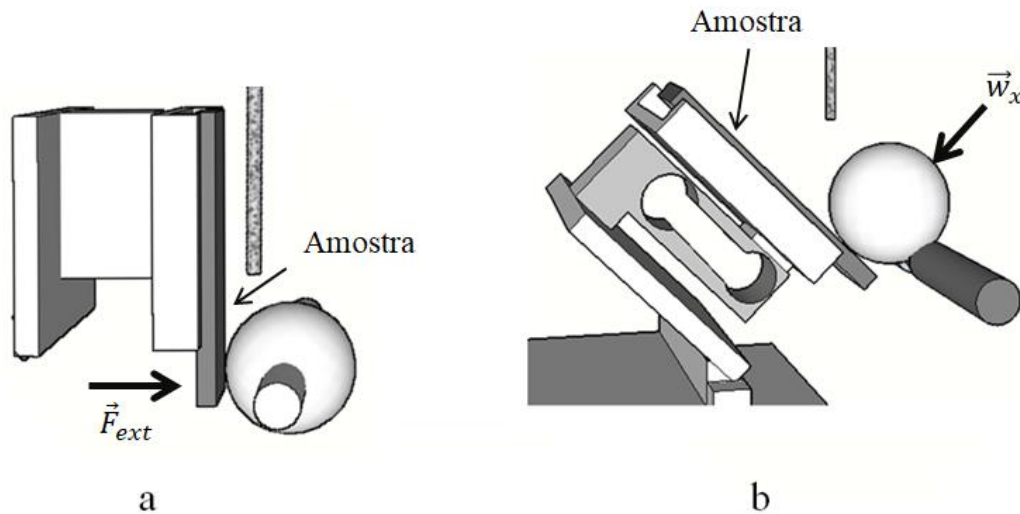
**Figura 2.8.** Classificação da abrasão a. dois corpos, b. abrasão de três corpos (HUTCHINGS, 1992).

Na Figura 2.9 pode-se observar a diferença entre os resultados obtidos para os dois tipos de desgaste abrasivo sobre a superfície de um aço ferramenta. Na Figura 2.9a. apresenta-se uma imagem típica para ensaios de desgaste microabrasivo, onde pode se observar a formação de riscos paralelos devido as partículas encrustadas na esfera, produzindo desgaste abrasivo por riscamento (*grooving*). Já a Figura 2.9b. apresenta uma superfície que sofreu desgaste abrasivo por rolamento durante ensaio microabrasivo, onde é possível ver que não foi formado um padrão para as marcas ou riscos de desgaste, pelo contrário, foram formadas marcas aleatórias (*rolling*) que indicam que as partículas permaneceram livres durante os ensaios.



**Figura 2.9.** Diferença entre abrasão de dois e três corpos para ensaio micro abrasivo em amostra aço ferramenta (TREZONA, *et al.*, 1999).

Os ensaios microabrasivos de forma geral são ensaios de esfera giratória consistem de uma esfera que é pressionada contra a amostra, e uma suspensão abrasiva é gotejada na zona de contato entre a esfera e a peça segundo a Norma (ISO, 2016). Para o ensaio de microabrasão, existem na atualidade duas configurações do ensaio de esfera rotativa que são o equipamento com esfera fixa (Figura 2.10a) (SINNETT-JONES, et al., 2005), (PEREIRA, et al., 2016), (SANTOS, et al., 2015), (MARQUES, et al., 2011), e outro de esfera livre (Figura 2.10b) (BOZZI, 2007), (SOUZA, 2010), (COELHO, et al., 2015).



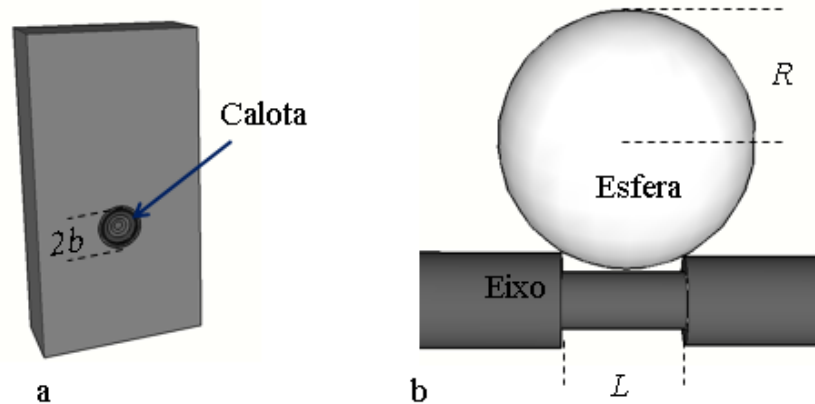
**Figura 2.10. Esquema do tipo de equipamento a. esfera fixa. b. esfera livre. Fonte: Autoria própria.**

No ensaio com esfera fixa, a mesma esfera é presa por um ou dois eixos rotativos coaxiais (Figura 2.10a). Sobre a amostra é aplicada a força externa definida pelo usuário para que a amostra entre em contato com a esfera durante o ensaio com uma carga definida. Esse contato e o movimento relativo entre esses dois elementos produz uma força tangencial (força de atrito) que gera o desgaste. Esta configuração de esfera fixa permite controlar a rotação da esfera e a distância de percorrida.

No caso do ensaio de esfera livre, a mesma se apoia sobre um eixo e a força aplicada é efetuada pela componente normal do peso da esfera sobre a amostra que vai depender também da inclinação da amostra (Figura 2.10b).

Os parâmetros de ensaio microabrasivo têm diferentes variantes para os sistemas em estudo dependendo dos requerimentos. Para efeitos desta pesquisa como referências são utilizados artigos publicados sobre o tema tal como os trabalhos desenvolvidos por (BELLO, et al., 2007) e (SOUZA, 2010) além do manual do equipamento para a definição dos parâmetros dos testes.

Para uma calota de desgaste (Figura 2.11) com geometria esférica produzida por uma esfera de raio  $R$  em uma amostra plana durante um ensaio de microabrasão, o volume desgastado  $V$  pode ser calculado a partir de medição do raio da cratera  $b$  e o raio da esfera  $R$  (ambos em mm) de acordo com a Equação (2.1), válida para valores de  $R \ll b$ . (ADACHI, et al., 2003), (ISO, 2016).



**Figura 2.11. a. Esquema de rotação de esfera livre e parâmetros para o cálculo de distância percorrida. b. Esquema do raio da calota em uma amostra. Fonte: Autoria própria.**

$$V \approx \frac{\pi b^4}{64 R} \quad (2.1)$$

Onde o volume desgastado é medido em  $[\text{mm}^3]$  (TREZONA, et al., 1999).

A profundidade da calota para cada tempo de ensaio  $t$  é calculada em função do raio da calota  $b$  e raio da esfera  $R$  segundo a equação (2.2).

$$h_t = R - \left( R^2 - \left( \frac{b_t}{2} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Por outro lado, também é possível o cálculo do coeficiente de desgaste  $k$  (Equação (2.3)) o qual pode ser interpretado como o volume de material desgastado em função da distância percorrida  $X$  e da carga dinâmica  $N$  de acordo com a Equação (2.4). (COELHO, et al., 2015).

$$k = \frac{V}{XN} \quad (2.3)$$

$$X = \frac{\phi_{esfera} \phi_{eixo} \pi n_{eixo}}{\sqrt{\phi_{esfera}^2 - L^2}} \quad (2.4)$$

Onde:

- $\varnothing_{esfera}$  Diâmetro da esfera (mm)
- $\varnothing_{eixo}$  Diâmetro do eixo (mm)
- $n_{eixo}$  Número de voltas do eixo
- $L$  Distância entre pontos de apoio da esfera (mm)

Estes cálculos permitem determinar a resistência ao desgaste dos materiais, onde quanto maior o volume desgastado, maior é a calota formada e menos resistente ao desgaste deve ser o material (CARAVANTES, *et al.*, 2015).

Nos ensaios de desgaste microabrasão tipo esfera livre, o parâmetro de carga dinâmica é medido por uma célula de carga que faz parte do equipamento, entretanto, o parâmetro  $X$  não é fornecido, sendo preciso a determinação deste a partir da Equação (2.4). (LOZZER, 2008), que permite calcular a distância percorrida da esfera em função do número de voltas do eixo, raio da esfera e distância entre pontos de apoio da esfera  $L$ .

O trabalho desenvolvido por (MERCADO, *et al.*, 2017) foi depositado um recobrimento de CrN num aço ferramenta da serie AISI H13 com a técnica de evaporação por arco. Onde foi avaliado o recobrimento mediante ensaio de desgaste microabrasivo de esfera livre, empregando uma esfera de 30 mm de diâmetro, rotação de 9,42 m/min e carga normal de 0,54 N

#### 2.3.5.1. Parâmetros operacionais no ensaio microabrasivo

Os parâmetros de ensaio microabrasivos podem ser alterados dependendo das necessidades que a pesquisa demande e do grau de resistência do material de estudo. Dentre estes parâmetros, encontram se a carga dinâmica, rotação da esfera e características da suspensão abrasiva.

A *carga dinâmica* nos ensaios de esfera rotativa varia dependendo da configuração do equipamento. No caso de esfera fixa, a carga pode ser alterada facilmente a partir da variação da carga externa, sendo que para os equipamentos de esfera livre, a carga vai depender da massa da esfera e do ângulo de inclinação da amostra, já que neste último, a carga é gerada pela componente normal do peso da esfera.

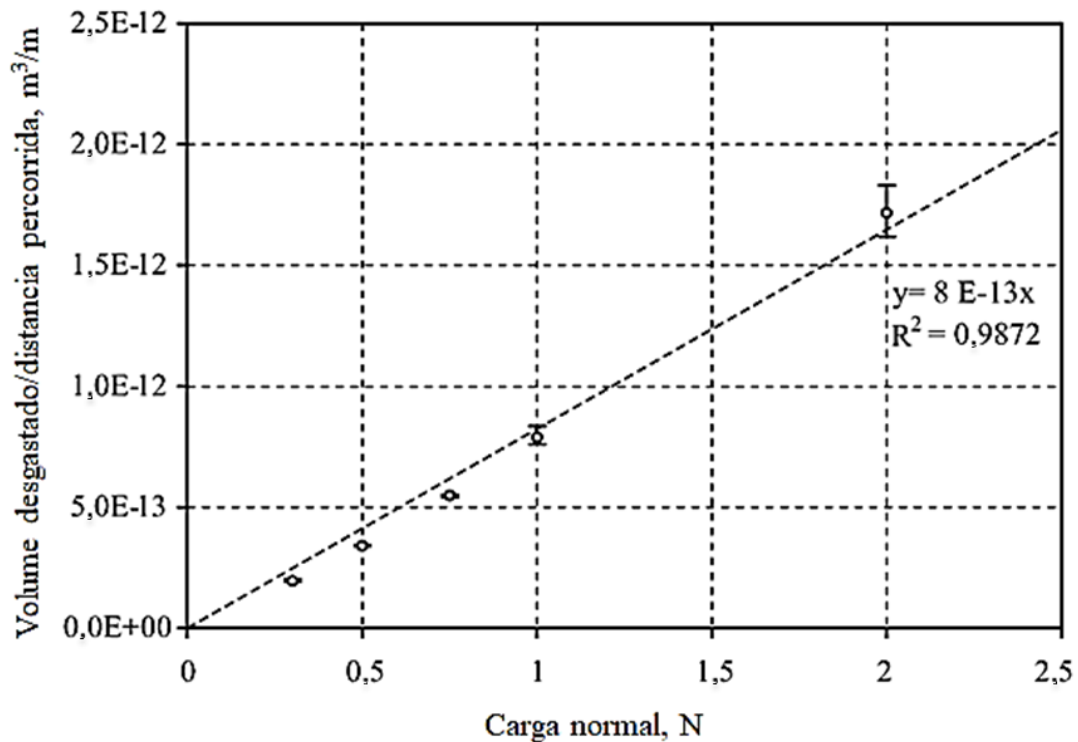
A *rotação da esfera* pode ser controlada tanto para os equipamentos de esfera fixa e esfera livre mediante um variador de potência. O numero de rotações também é um parâmetro que permite



determinar o regime de avaliação (regime permanente) de desgaste que ocorre quando a taxa de desgaste para uma determinada condição de ensaio permanece constante ao longo do tempo.

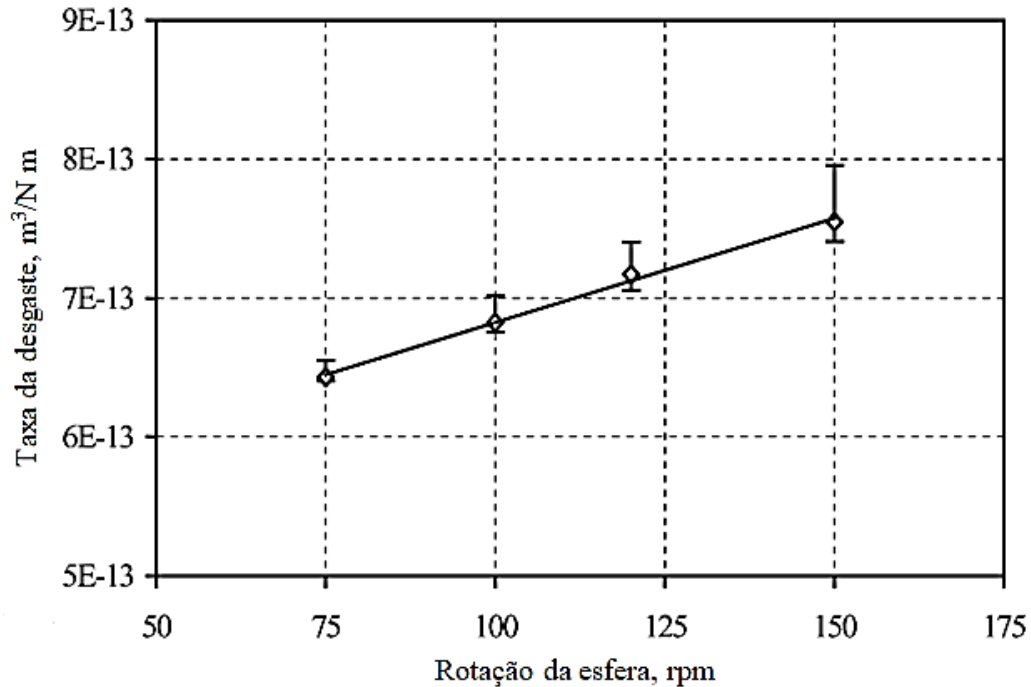
Na pesquisa desenvolvida por (BOSE, *et al.*, 2005), foi avaliado um revestimento de carbeto de boro ( $B_4C$ ) mediante o ensaio de microabrasão de esfera fixa. Onde os parâmetros operacionais do ensaio foram: diâmetro de esfera de 25,4 mm de aço AISI 52100, com rotação entre 75 rpm e variação da carga externa dentre 0,05-5 N. a suspensão abrasiva empregada na interfase foi de carbeto de silício (SiC: 0,35-0,7 g/mol) com distribuição de tamanho de partícula dentre 4,5  $\mu m$  - 6  $\mu m$ .

A Figura 2.12 apresenta o resultado obtido para volume de desgaste em função da carga normal, pode se ver que em virtude do comportamento da curva, o aumento da carga normal aumenta o desgaste também e de forma linear durante o ensaio microabrasivo.



**Figura 2.12.** Volume de desgaste por unidade de distância em função da carga normal para uma amostra com revestimento de  $B_4C$  depositado por CVD com 18  $\mu m$  de espessura para distâncias deslizantes entre 7,85 e 54,95 m a uma velocidade de rotação constante da esfera de 75 rpm (0,1 m/s) e gotejado de suspensão com concentração de 0,5 g/ml (BOSE, *et al.*, 2005).

Já a Figura 2.13 mostra o comportamento da curva de desgaste em função da velocidade de rotação da esfera e também de maneira linear observou-se que conforme a velocidade de rotação aumenta o desgaste também aumenta.

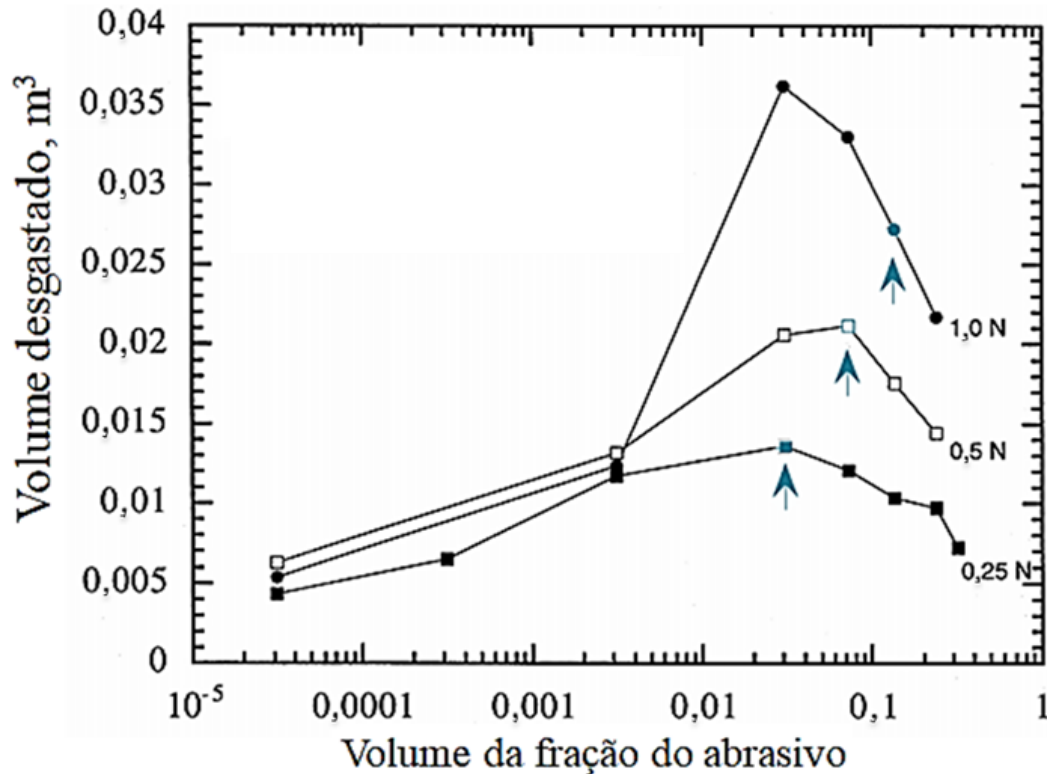


**Figura 2.13.** A taxa de desgaste específica do recobrimento B<sub>4</sub>C como uma função da velocidade de rotação da esfera a uma carga normal aplicada constante de 0,3 N e suspensão da mistura conc. 0,5 g/ml (BOSE, et al., 2005).

Dentre as características da suspensão abrasiva empregada nos ensaios de microabrasão, pode-se dizer que estas variam devido a diferentes aspectos, dentre os quais estão as propriedades das partículas abrasivas que podem variar tanto em tamanho quanto em forma e dureza. Outra característica de interesse é a concentração da suspensão e a vazão com que é gotejada na interface amostra esfera e a carga.

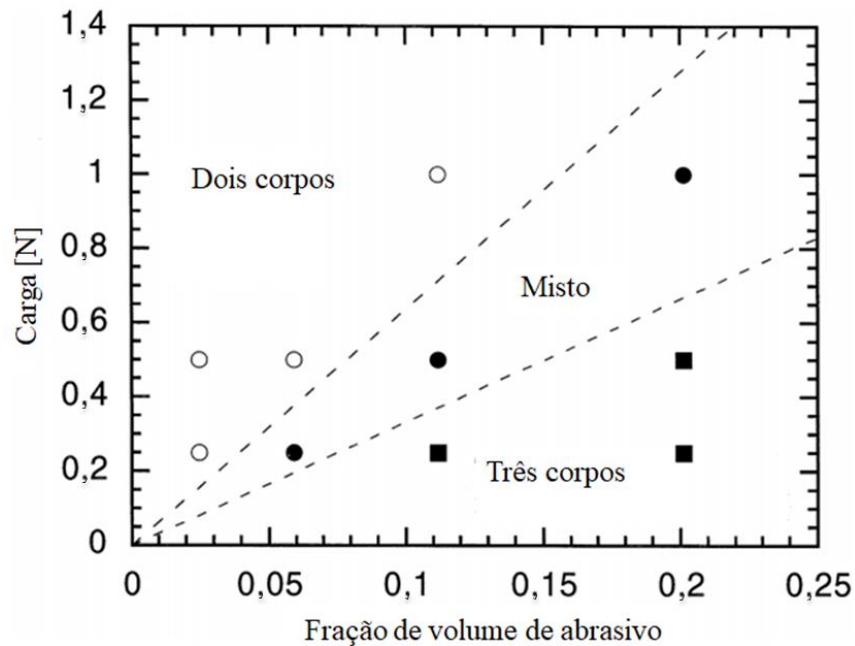
No trabalho desenvolvido por (TREZONA, et al., 1999), apresenta-se um resultado para um ensaio de microabrasão onde avaliou-se o desgaste em função da concentração do abrasivo. Para isso foi empregada uma solução abrasiva de carbetto de silício com uma distribuição de tamanho de partícula de 4,5 µm em água destilada entre a esfera e o corpo de prova.

A Figura 2.14, apresenta os resultados para três ensaios onde também foi variada a carga. No que diz respeito à concentração o comportamento não é linear, sendo que em baixas concentrações de abrasivo o volume de desgaste era quase independente da carga, dependendo predominantemente da concentração do abrasivo. As setas azuis denotam o ponto de transição entre o desgaste de 3 corpos em altas concentrações e desgaste de 2 corpos em baixas concentrações.



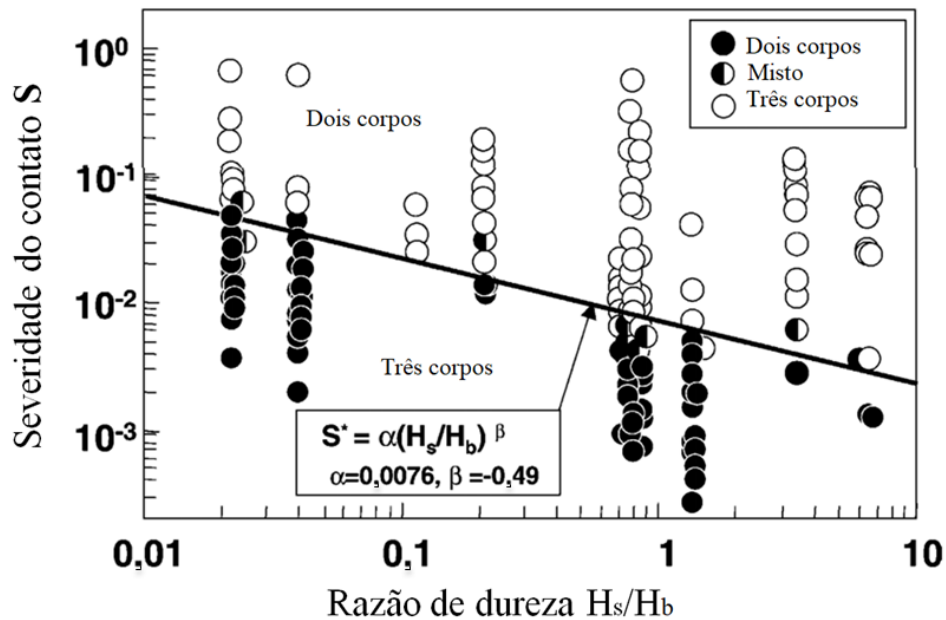
**Figura 2.14.** Variação do volume de desgaste após 30m de deslizamento em função da concentração do abrasivo e a carga aplicada no ensaio de microabrasão (TREZONA, *et al.*, 1999).

No mesmo trabalho desenvolvido por (TREZONA, *et al.*, 1999), apresenta-se um resultado para um ensaio de microabrasão onde avaliou se o desgaste microabrasivo de um aço ferramenta utilizando abrasivo de alumina, onde foi variada a carga e a concentração da solução abrasiva. A Figura 2.15, mostra o resultado obtido para as transições entre os regimes de desgaste de dois corpos, misto e três corpos.



**Figura 2.15.** Mapa de desgaste da transição entre regime de desgaste para ensaio microabrasivo de carga em função da concentração (TREZONA, *et al.*, 1999).

No trabalho de (ADACHI, *et al.*, 2003) mostra se os resultados da dependência do regime de desgaste em função transição do regime de dois, misto e três corpos função das durezas dos materiais em contato Figura 2.16.



**Figura 2.16.** Mapa do modo de desgaste mostrando os modos de desgaste observados em função da severidade do contato  $S$  e da razão de dureza entre a esfera e a amostra (ADACHI, *et al.*, 2003).

## 2.4. CORROSÃO

Pode-se definir a corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 1996).

### 2.4.1. Classificação da corrosão

A corrosão pode-se classificar segundo o meio em que estes fenômenos ocorrem e segundo a sua morfologia. Na continuação são apresentadas as classificações e suas definições.

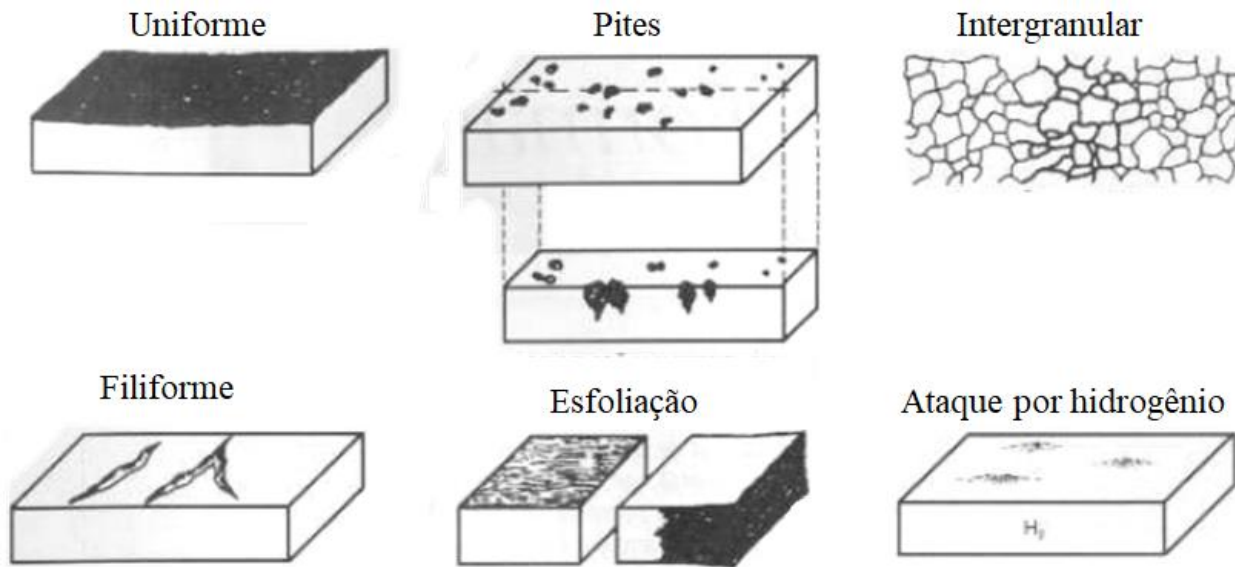
#### 2.4.1.1. Segundo o meio

A corrosão pode se classificar segundo o meio em corrosão química ou eletroquímica podem do ser:

- Corrosão química: São os casos em que o metal reage com um meio não iônico como, no caso de oxidação ao ar a alta temperatura.
- Corrosão eletroquímica: É a corrosão que ocorre na presença de íons metálicos. No entanto, neste tipo de corrosão ocorre um transporte simultâneo de eletricidade através de um eletrólito. Neste grupo estão incluídas a corrosão em soluções salinas e água do mar, a corrosão atmosférica, e a corrosão em solos.

#### 2.4.1.2. Segundo a morfologia

No que diz respeito a morfologia, a corrosão pode ser classificada como: uniforme, pite, intergranular, filiforme, por esfoliação, ataque por hidrogênio. Representações destes tipos de podem ser observadas na Figura 2.17. As definições de cada uma das classificações são apresentadas a seguir.



**Figura 2.17.** Alguns tipos de corrosão segundo a morfologia (GENTIL, 1996).

- Corrosão uniforme

É a corrosão que se processa em toda extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura. Segundo (GENTIL, 1996), esta terminologia é usada, por alguns, como corrosão generalizada que, porém, não deve ser empregada apenas para corrosão uniforme, pois pode-se ter, também corrosão por pite ou alveolar generalizada, isto é, em toda extensão da superfície corroída.

- Corrosão por pites (*Pitting*)

É uma forma de corrosão localizada que ocorre sobre metais ou ligas que se passivam e/ou mantêm em sua superfície uma camada uniforme de produtos de corrosão de caráter protetor. Sua ocorrência é caracterizada pelo rompimento da camada passiva em determinados pontos da superfície, tornando-a vulnerável ao ataque do meio agressivo. Caso o meio seja agressivo o suficiente, de modo que a camada não possa ser restaurada na região da falha, a dissolução do metal progride até gerar cavidades tão profundas que podem atravessar toda a espessura do metal (SENDRIKS, 1996).

- Corrosão intergranular

É um ataque seletivo da região dos contornos de grãos ou regiões adjacentes próximas, sem ataque apreciável dos próprios grãos. A corrosão intergranular é um termo genérico que inclui diversas variações associadas a diferentes estruturas metálicas e tratamentos termomecânicos. A

corrosão intergranular é causada por diferenças de potencial entre a região de contorno de grão e os corpos de grão adjacentes. A localização do caminho anódico varia com os diferentes sistemas de ligas (CRAMER, 2005).

- Corrosão filiforme

É aquela que se processa sob a forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções sob a superfície e que não se cruzam. Ocorre geralmente em metais revestidos com filmes poliméricos, tintas ou metais ocasionando o deslocamento do revestimento (de OLIVEIRA, 2012).

- Corrosão por esfoliação

É aquela que se processa em diferentes camadas, apresentando um produto de corrosão que fica entre a estrutura de grãos alongados e, com isso, separa as camadas, ocasionando uma espécie de inchamento do material metálico. Esse tipo de corrosão tem como característica principal uma laminação paralela à superfície metálica, sendo comum em ligas de alumínio (de OLIVEIRA, 2012).

- Corrosão por hidrogênio

O hidrogênio no estado atômico tem grande capacidade de difusão em materiais metálicos. Dessa forma, se o hidrogênio for gerado na superfície de um material, ele migra para o interior e acumula-se em defeitos existentes, como laminações ou inclusões não metálicas. Esse hidrogênio pode ser resultante da decomposição da água de cristalização, contida em alguns tipos de revestimento de eletrodo, em processos de soldagem. Mas, também pode ser produto de alguns tipos de reações de corrosão, ou ainda, pode ser gerado pela ação de gases ricos em hidrogênio, ou por meio de outros processos. O hidrogênio acumulado passa da forma atômica para a molecular ao encontrar outros átomos de hidrogênio ou inclusive de carbono, provocando o aparecimento de altas pressões no interior da falha pela expansão volumétrica da molécula.

Quando o acúmulo de hidrogênio ocorre em falhas próximas à superfície, a deformação pode provocar empolamentos, sendo comum denominar este processo de empolamento pelo hidrogênio (HALECK, 2016).

#### 2.4.2. Corrosão por pites dos aços inoxidáveis duplex

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que pode se espalhar por diferentes regiões do material, dificultando ações de reparo quando em operação, sendo, portanto, um dos tipos de corrosão mais prejudicial aos aços inoxidáveis (SENDRIKS, 1996). Os pites podem se originar a partir de heterogeneidade na composição química na superfície do material e/ou de descontinuidades na camada passiva, ocasionadas por diferentes fatores tais como presença de inclusões não-metálicas, frestas, trincas, riscos ou degraus decorrentes da movimentação de discordâncias, entre outras. Esses defeitos prejudicam a formação de uma camada de passivação mais susceptível à quebra. Ainda assim, os pites também podem se formar a partir da interação com agentes agressivos no meio, como por exemplo, a interação com meios em presença de íons cloreto (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2005).

Os aços inoxidáveis duplex são usualmente classificados de acordo com seus teores de Cr e de Ni e através da sua resistência à corrosão por pites, sendo para tanto adotado o conceito do número equivalente de resistência a pites PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*). O PREN é aceito como uma estimativa para a resistência à corrosão por pites, com base na composição química do aço inoxidável (GUNN, 1997). Quanto maior o PREN de uma liga, melhor é a sua resistência à corrosão por pites. A Equação

(2.5) é a empregada segundo as especificações da ASTM para aços inoxidáveis duplex:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N} \quad (2.5)$$

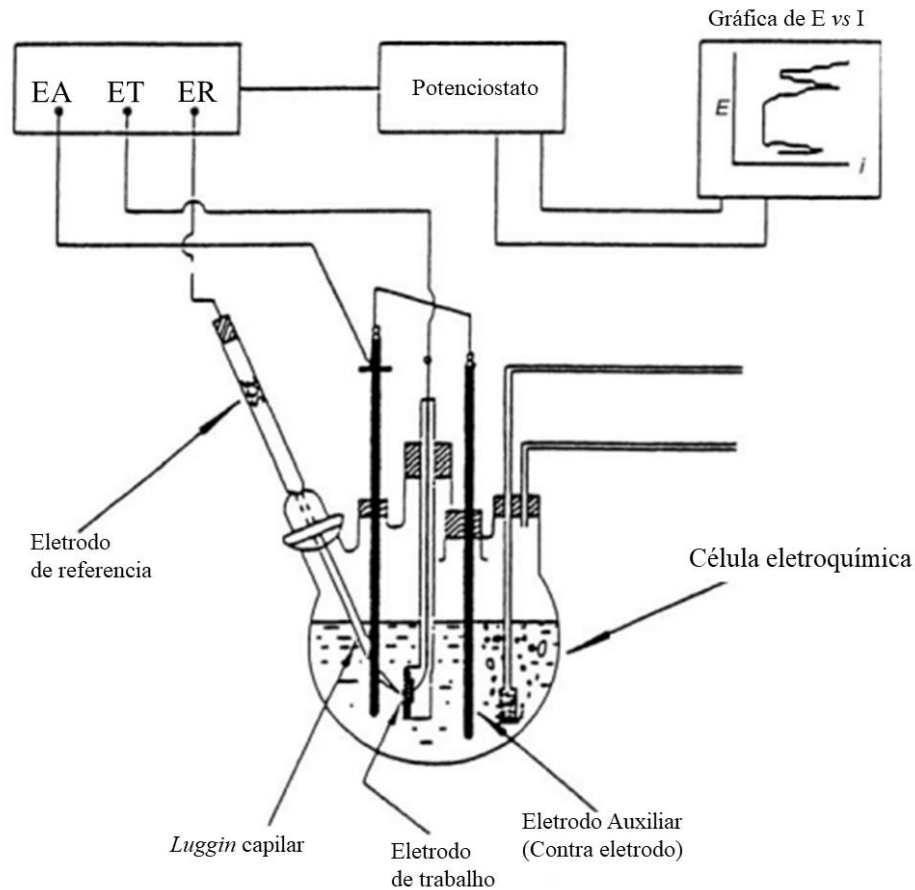
#### 2.4.3. Medição da corrosão

Uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de parâmetros de corrosão é utilizando um circuito eletroquímico, contendo o material a ser analisado e padrões de referência. Neste circuito, aplica-se polarização potenciostática ou potenciodinâmica, tal como é esquematicamente esquematizado na Figura 2.18.

A célula eletroquímica utiliza três tipos de eletrodos diferentes, tal como mostrados na Figura 2.18. O eletrodo de trabalho (ET) é a peça analisada onde tem lugar as reações de interesse, um eletrodo auxiliar (EA) ou chamado também como contraeletrodo cuja função é manter o potencial



estável controlando a corrente elétrica que circula através da célula eletroquímica. Entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, e um eletrodo de referência (ER) que possui um potencial conhecido e tem uma conexão eletrolítica com o eletrodo de trabalho por meio de uma ponte salina.



**Figura 2.18. Esquemática de uma célula eletroquímica usada para estudos de polarização potenciodinâmica (SASTRI, et al., 2007).**

O potenciostato é uma fonte de tensão corrente contínua e responsável por manter o potencial do ET a um valor constante diferente do potencial do ER, apesar do fato de que a corrente externa varia algumas ordens de grandeza. O potenciostato pode ser configurado de tal forma que mantenha o ET polarizado anódicamente, desta forma as curvas anódicas descritas na Figura 2.19 (região ativa) podem ser registradas (STANSBURY, et al., 2000).

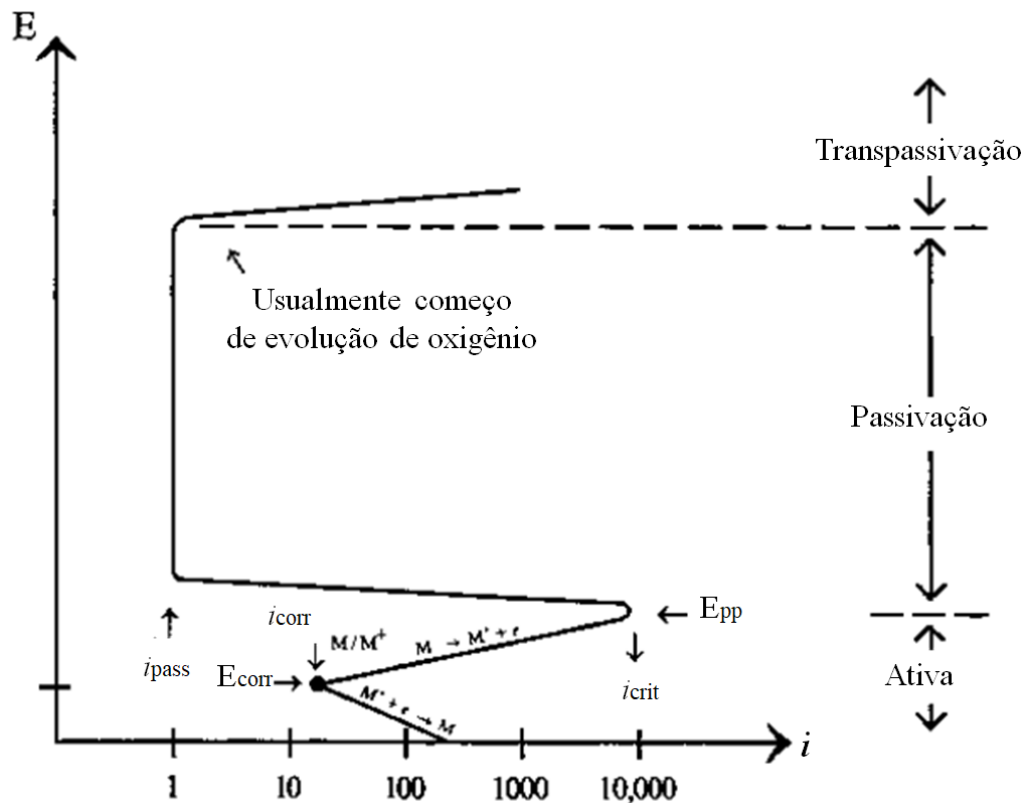


Figura 2.19. Esquema de curva típica de polarização potenciodinâmica de um aço inoxidável (KELLY, et al., 2002).

Onde:

$E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ : São parâmetros potencial e corrente de corrosão que dão uma medida do comportamento da corrosão "natural" do sistema em estudo na ausência de efeitos de corrosão induzida, ou seja, sem indução de potenciais ou correntes externas.

$i_{crit}$ : É a corrente crítica de corrosão.

$i_{pass}$ : Corresponde corrente residual passiva (corrente passiva dividida pela área é a densidade de corrente de dissolução passiva)

$E_{pp}$ : É o primeiro valor de potencial correspondente ao início da zona ou região de passivação logo da região anódica.

Cada experimento de polarização potenciodinâmica ou polarização cíclica geralmente começa com o registro do potencial de circuito aberto (OCP: *Open Circuit Potential*). Quando o metal é imerso na solução, ele corrói espontaneamente, o potenciostato é conectado à amostra de tal forma que o potencial do circuito gerado no processo de corrosão é registrado. Este potencial

oscila notavelmente desde que a camada protetora da amostra não se estabilize. Uma vez estabilizada a camada passiva no meio de estudo, o potencial se estabiliza em um valor determinado (STANSBURY, et al., 2000).

#### 2.4.4. Ensaio potenciodinâmico e polarização cíclica

- Ensaio potenciodinâmico

O ensaio potenciodinâmico é aquele que permite obter a curva de polarização e a explicação a seguir pode ser baseada no perfil exibido na Figura 2.19. Onde o potenciostato é ajustado de forma que o mesmo realiza uma varredura de potencial de um valor ativo em direção a um valor mais nobre, tendo um ponto onde o eletrodo não é mais catodo e começa a ser o ânodo ( $E_{corr}$ ) na célula eletroquímica. Continuando a varredura de potencial na direção mais nobre, teremos uma região ativa, onde a corrente aumenta com o potencial.

Aumentando ainda mais o potencial, há um ponto em que ocorre novamente a queda de corrente, sendo o potencial nesse ponto definido como primeiro potencial de passivação ( $E_{pp}$ ) e a densidade de corrente é denominada densidade de corrente crítica ( $i_{crit}$ ) (MACHADO, 1993)

Logo o material encontra-se em uma região de passivação onde o comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre, ou seja, menos ativo que o normalmente apresentado (GENTIL, 1996).

Finalmente, quando a densidade de corrente apresenta um aumento novamente, ocorre a transpassivação, onde a partir deste potencial, a corrente aumenta novamente com o potencial e, assim, inicia novamente a corrosão devido a uma quebra do filme de passivação.

Para obter dados sobre o processo corrosivo, pode-se fazer uma análise da curva potenciodinâmica, tal como mostra a Figura 2.20 que corresponde a uma ampliação da região ativa da curva de polarização, conhecida como região de Tafel. A curva de Tafel permite fazer a extrapolação de Tafel a qual é baseada na teoria de potencial misto, e que afirma que a reação anódica (Oxidação) e catódica (Redução) são realizadas simultaneamente, de modo que a densidade de corrente total é igual à diferença das densidades de corrente das reações, podendo ser expressa pela Equação (2.6):

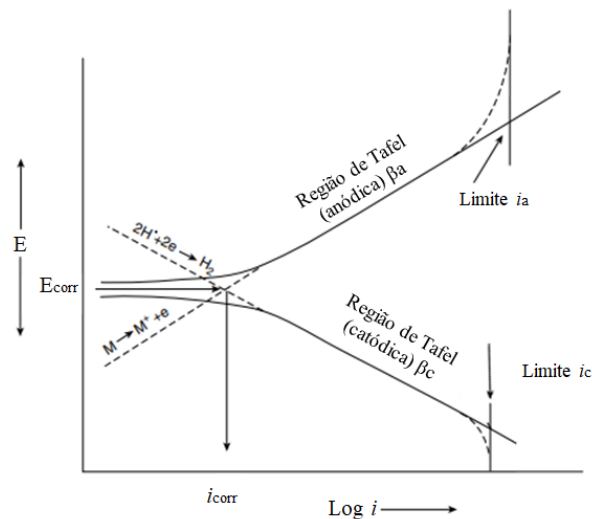
$$i = i_a - i_c \quad (2.6)$$

Onde:

$i$ : densidade total de corrente

$i_a$ : densidade total de corrente anódica

$i_c$ : densidade total de corrente catódica



**Figura 2.20. Diagrama de polarização (região de Tafel) ilustrando vários parâmetros (SASTRI, et al., 2007).**

Esta técnica é utilizada para medir a corrente de corrosão de permitindo o cálculo da taxa de corrosão. Uma curva de Tafel pode proporcionar diretamente a  $(E_{corr}; i_{corr})$  mediante a intercepção das inclinações  $\beta_a$  e  $\beta_c$  (WOLYNEC, 2003).

Segundo a norma ASTM G102-89 (ASTM, 2015), o cálculo da taxa de corrosão pode ser calculado empregando a Equação (2.7) (lei de Faraday's).

$$C_0 = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (2.7)$$

$C_0$ : Taxa de corrosão, medida em  $\left[ \frac{mm^3}{mm^2-ano} \right]$

$K_1$ :  $3,27 \times 10^{-3}$  Constante para dimensionamento de unidades  $\left[ \frac{mm-g}{\mu A-cm-ano} \right]$

$i_{corr}$ : Densidade de corrente de corrosão  $\left[ \frac{\mu A}{cm^2} \right]$

$\rho$ : Densidade  $\left[ \frac{g}{cm^3} \right]$

*EW*: Peso equivalente, e é considerado adimensional nesses cálculos.

Peso Equivalente *EW*, pode ser considerado como a massa de metal em gramas que será oxidada pela passagem de um farad de carga elétrica.

Onde o peso equivalente *EW* de uma liga é calculada segundo a Equação (3.3) que normalmente, inclui apenas os valores de porcentagem dos elementos de liga acima de 1%, as valências destes e o peso atômico (ASTM G102-89, 2015).

$$EW = 100 \times \left( \sum \frac{n_i f_i}{W_i} \right)^{-1} \quad (2.8)$$

$n_i$ : é a valência do *i*-ésimo elemento de liga

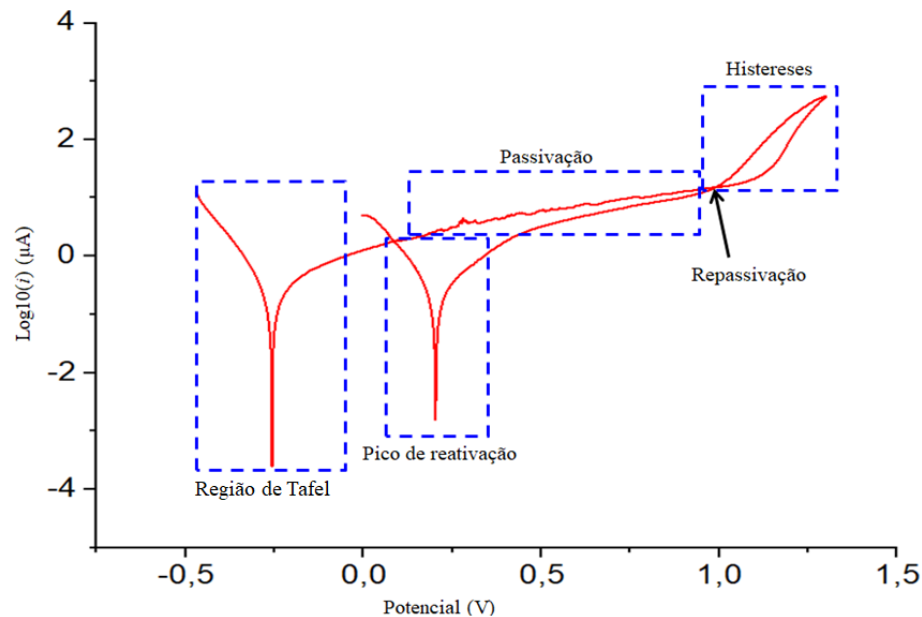
$f_i$ : fração ou porcentagem de massa do *i*-ésimo elemento de liga

$W_i$ : Peso atômico do *i*-ésimo elemento de liga

- Ensaio polarização cíclica

O ensaio de polarização cíclica é aquele baseado na polarização eletroquímica cíclica, inicialmente desenvolvida para medir o grau de sensibilização dos aços inoxidáveis austeníticos e verificar a susceptibilidade à corrosão intergranular (LAURENÇO, 2014).

Nos ensaios de polarização cíclica é polarizado o eletrodo aplicando um potencial controlado ao material em estudo, imerso em meio eletrolítico, medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado. O objetivo é alterar o potencial de corrosão, polarizando o sistema e, conseqüentemente, modificando a velocidade das reações anódica e catódica que participam do processo corrosivo. A polarização cíclica começa com a formação de um pico de ativação, seguindo da região ativa para a região passiva seguido da região transpassiva, e da mesma forma a polarização é invertida, seguindo da região passiva (repassivação) para a região ativa originando um pico de reativação como é esquematizada na (Figura 2.21).



**Figura 2.21. Curva esquemática de polarização cíclica em aços inoxidáveis duplex. Autoria própria.**

Quando o objetivo é o estudo do comportamento de resistência à corrosão de um dado revestimento frente ao meio, a variação de potenciais inicia pela varredura anódica até o potencial de vértice e retornando com a varredura catódica. Neste caso, é importante observar a histerese entre varredura anódica e catódica, que será proporcional à degradação sofrida pelo eletrodo de trabalho.

## 2.5. TRIBOCORROSÃO

A tribocorrosão é definida como um processo de desgaste que ocorre quando há uma combinação de processos abrasivos ou de adesão com efeitos corrosivos, sendo que estes dois mecanismos podem atuar concomitantemente e de uma forma complexa, tal que um mecanismo pode afetar o outro (MISCHLER, 2007).

Neste processo há uma interação entre os processos mecânico, químico e eletroquímicos, que leva a uma nova condição de desgaste. As camadas superficiais que sofrem abração podem alterar a sensibilidade a corrosão de materiais em contato, alternadamente a corrosão pode modificar as condições de atrito podendo levar a um maior ou menor desgaste (ZHANG, 2004).

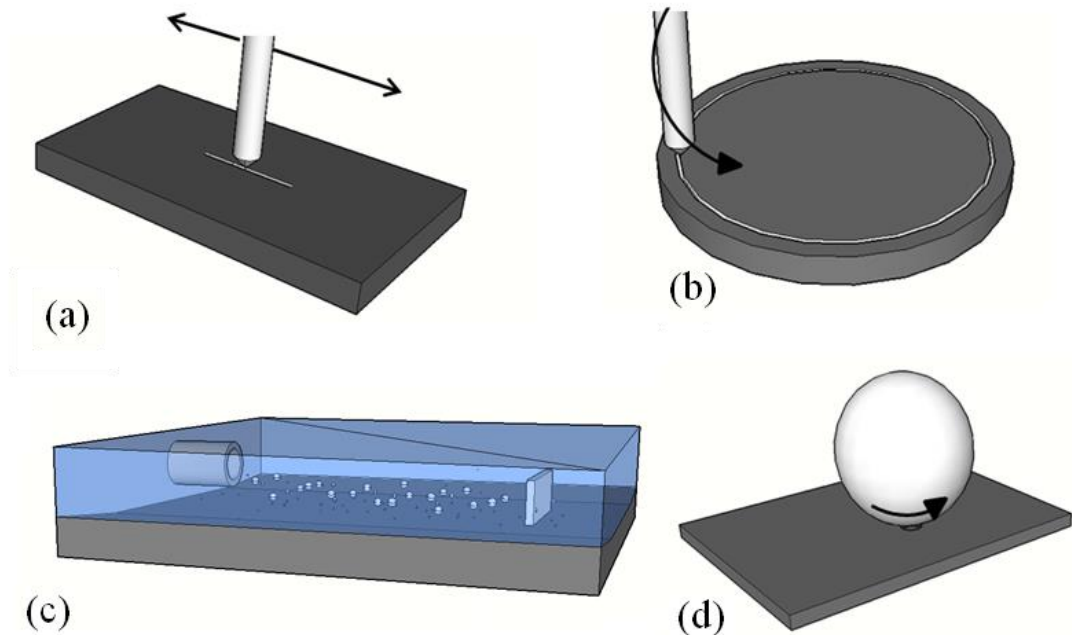
Quando o contato mecânico ocorre em ambientes eletrolíticos a corrosão pode ter efeitos sinérgicos para aumentar ou reduzir (BELLO, et al., 2007), (SANTOS, et al., 2015) os danos superficiais relativamente à ocorrência do ataque corrosivo.

As abordagens experimentais para investigar a tribocorrosão às vezes envolvem uma combinação de experiências eletroquímica e testes de desgaste (LÓPEZ, et al., 2006) (BELLO, et al., 2007), de modo que a complexidade da metodologia e a interpretação dos resultados levam a discussões sobre a relevância dos dados de teste para situações de campo cujos ambientes tendem a ser menos controlados.

Em alguns casos, o desgaste devido à efeito mecânico pode retardar o ataque corrosivo, e em outros casos, pode atuar em uma superfície e facilitar o ataque químico. Portanto, não se pode dizer que a tribocorrosão acelera sempre os processos de desgaste, mas apenas que ele tem um potencial para alterar a taxa de desgaste em relação ao observado apenas por processos mecânicos (ALLSOPP, et al., 1998), (BELLO, et al., 2007), (BLAU, 2016).

### 2.5.1. Ensaio usado na avaliação da tribocorrosão

O fenômeno de tribocorrosão pode ser avaliado por uma grande variedade de configurações de contato, algumas das quais são esquematizadas na Figura 2.22.



**Figura 2.22.** Alguns exemplos de configuração de ensaios empregados na avaliação de fenômenos da tribocorrosão. (a) pino contra placa, (b) pino obre disco, c) erosão e d) esfera rotatória. Fonte: Autoria própria.

Os ensaios de desgaste com influência da abrasão são as configurações mais empregadas para os estudos de fenômenos sinérgicos desgaste-corrosão (Figura 2.22 a, b, d). Este ensaio de desgaste

podem apresentar diferentes configurações ou geometrias dependendo das aplicações o desenvolvimento das peças.

Entre estas estão os ensaios, do tipo pino contra placa (Figura 2.22a.) que consistem em um movimento linear e unidirecional ou bidimensional conhecidos como ensaios de “*fretting*” e “*reciprocating*” que é comumente utilizado para estudar desgaste de elementos como nas válvulas de motores de combustão (EGHLIMI, et al., 2015). Os ensaios tipo pino sobre disco (Figura 2.22 b.) que consistem de um pino submetidos com uma carga sobre um disco rotatório empregados na avaliação de taxa de desgaste e avaliação de acabamentos superficiais (SILVA, et al., 2006).

Outro tipo de situação é aquele onde o impacto de partículas duras em uma superfície em presença de um ambiente agressivo também pode resultar na degradação do material pela ação combinada de processos mecânicos e eletroquímicos (Figura 2.22c). Um exemplo real de processos sinérgico erosão-corrosão é aquele que acontece devido ao escoamento em tubulações, válvulas e bombas.

Nesses casos, a ação combinada de um fluido que geralmente pode ser água salgada em presença de pequenas partículas duras em suspensão torna a superfície interna mais susceptível a falhas (LÓPEZ, et al., 2011).

Por fim, existe ainda a configuração em que se simulam os efeitos tribocorrosivos severos que embora operando sob condições lubrificadas e podem representar fenômenos de tribocorrosão onde agentes de contaminação dos lubrificantes em presença de água salgada e ácidos produzem um aumento da agressividade do meio, entre estes encontram-se os ensaios de esfera rotativa (Figura 2.22d).

Para o de tribocorrosão é usado na atualidade ensaios de desgaste microabrasivo tipo esfera rotativa (Figura 2.22d) que permitem avaliar a sinergia abrasão-corrosão em diferentes aços como é apresentado no trabalho de (VARGAS, *et al.*, 2016). Nesse trabalho foi avaliado o comportamento da microabrasão-corrosão de revestimentos DLC/Si depositados pela técnica de deposição química de vapor assistida por plasma em um aço 316LVM, o qual estava em contato com uma solução de Ringer, que simulava um ambiente biológico. Nos resultados dessa pesquisa os ensaios tribológicos e tribocorrosivos permitiram fazer uma representação da perda de material em função da topografia da superfície tratada e o efeito corrosivo concluindo que o revestimento melhorou a resistência ao desgaste devido a diminuição da rugosidade da superfície avaliada.

### 2.5.2. Sinergia



Segundo a norma (ASTM, 2016), o termo "efeito sinérgico" é usado para se referir ao aumento ou redução do desgaste devido ao efeito do desgaste ou da corrosão. Como exemplo pode se ter o sinergismo negativo (ou antagonismo) quando o produto de corrosão durante o desgaste fornece melhor proteção do que a superfície inicial. Um exemplo seria a formação de uma camada de óxido aderente durante o deslizamento e que muda as condições, por exemplo, de desgaste adesivo para abrasivo. Como a camada de óxido tem elevada dureza poder-se-ia melhorar o desempenho.

No caso de um sinergismo positivo ou termo "efeito aditivo" refere-se ao aumento na taxa de desgaste devido à corrosão.

Também pode se dizer que a sinergia é a integração de duas ou mais causas que conformam um novo sistema, onde o efeito final é superior ou inferior à soma de efeitos individuais. No caso do desgaste e corrosão, estes combinados geralmente resultam em perdas de materiais muito maiores do que a soma de ambos os processos isoladamente, o que indica que existe um efeito sinérgico de degradação entre eles. Nesse sentido, a perda total de material devido a um processo de tribocorrosão pode ser definida como a soma dos seguintes termos dadas pela Equação (2.9) (ZHANG, et al., 1994), (BELLO, et al., 2007), (LANDOLT, et al., 2003), (WATSON, et al., 1995):

$$S = T - W_0 - C_0 \quad (2.9)$$

Onde:

**S**: Componente sinérgico medido em perda de massa quando a corrosão e o desgaste atuam simultaneamente

**T**: Perda de massa quando corrosão e desgaste agem em conjunto

**W<sub>0</sub>**: Perda de massa devida apenas ao desgaste mecânico, ou seja, na ausência de corrosão

**C<sub>0</sub>**: Perda de massa sem desgaste mecânico, ou seja, apenas devido à corrosão.

Os valores das médias de perda de massa das variáveis **S**, **T**, **W<sub>0</sub>** e **C<sub>0</sub>** que são medidos em  $\left[ \frac{mm^3}{mm^2 \cdot ano} \right]: \left[ \frac{mm}{ano} \right]$  (ASTM, 2015).

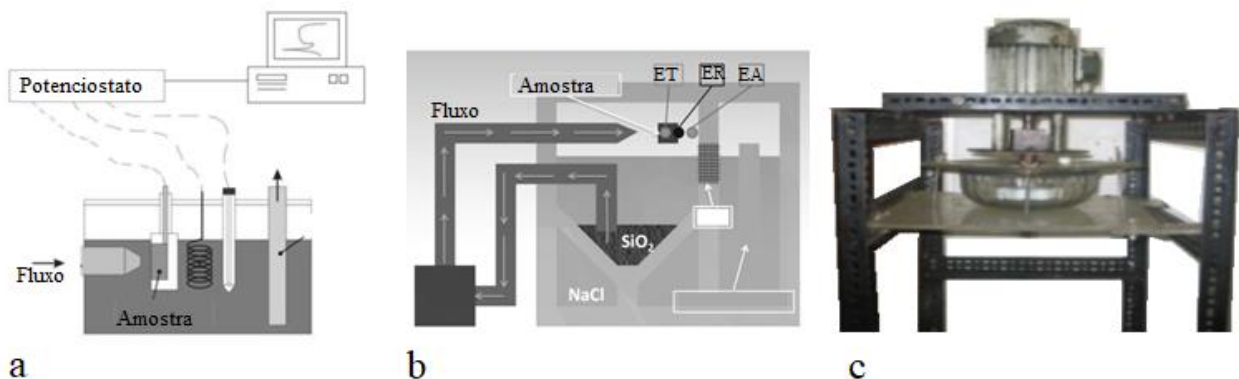
Por outro lado, existem diferentes mecanismos para avaliar experimentalmente a resposta mecânica e a resposta eletroquímica de um material isoladamente. Na sequência, pode-se acoplar os dois tipos de desgaste permitindo testar em conjunto o efeito sinérgico abrasão-corrosão. Alguns exemplos deste tipo de combinação podem ser encontrados nos trabalhos desenvolvidos por (ZHANG, et al., 1994), (BRÜHL, et al., 2009) e (SANTOS, et al., 2015).

### 2.5.2.1. Avaliação do efeito sinérgico desgaste-corrosão

Alguns tribômetros padrões são adaptados com algumas modificações para proporcionar a integração com a parte eletroquímica do ensaio. Na sequência são apresentados alguns trabalhos em que foram realizadas adaptações em equipamentos para o desenvolvimento da avaliação desgaste – corrosão.

### 2.5.2.2. Sinergia em erosão–corrosão

Nos trabalhos desenvolvidos por (LÓPEZ, *et al.*, 2009), (APERADOR, *et al.*, 2011) e (PAYÁN, *et al.*, 2008) (Figura 2.23) avaliou-se: amostras de aço martensítico AISI 410 temperadas e revenidas, aço AISI 1045 com recobrimento multicamada de TiN/TiAlN, submetidos a ensaios de desgaste por corrosão, erosão e erosão-corrosão. Para o qual os equipamentos de ensaio possuem adaptações, que consistiam em um erosímetro trabalhando com um eletrólito com controle de temperatura, velocidade e fração de partículas abrasivas, acoplado a um potenciostato.



**Figura 2.23. Tribômetros de erosão-corrosão empregados na avaliação da tribocorrosão (LÓPEZ, *et al.*, 2009), (APERADOR, *et al.*, 2011) e (PAYÁN, *et al.*, 2008).**

Nestes trabalhos, a taxa de corrosão foi avaliada em uma célula eletrolítica a partir de diferentes técnicas eletroquímicas como impedância e curva de corrosão potenciodinâmica, estando nesses casos o eletrólito em repouso, determinando então a perda de massa apenas por corrosão. A perda de massa foi obtida por meio de medições antes e depois dos ensaios. No que diz respeito à medição de desgaste puro mediante erosão, é importante indicar que não foi aplicada nenhuma proteção catódica ou adição de inibidores de corrosão para tais medições de perda de massa não foi tido em conta os efeitos corrosivos gerados pelo entorno. Na sequência, foi analisado o efeito conjunto da erosão-corrosão a partir da adição de partículas sólidas ao eletrólito para a

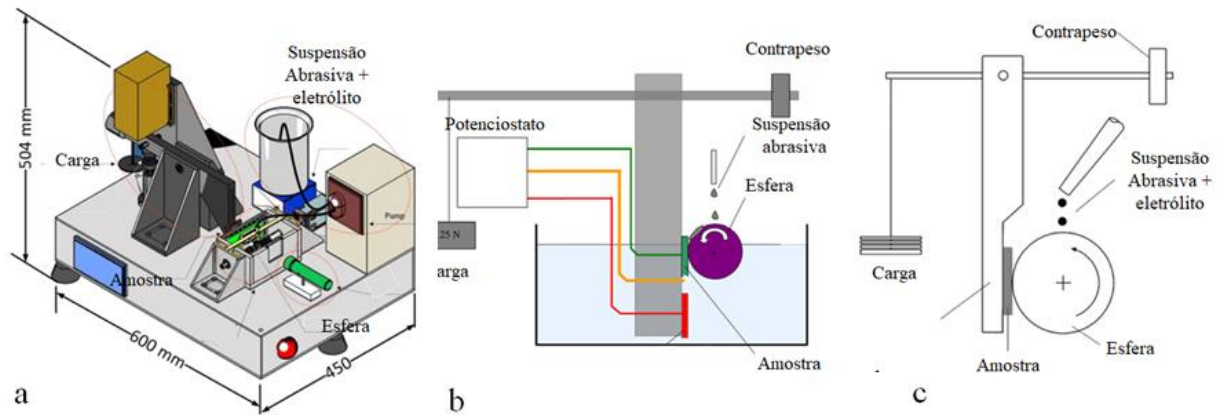
determinação da perda de massa resultante da erosão e da corrosão simultânea que foi determinada pela diferença de massa medida com balança eletrônica. A sinergia foi avaliada pela norma ASTM G119-09 (ASTM, 2016).

De acordo com os resultados obtidos nesses trabalhos, observou-se que o efeito sinérgico é uma parte muito significativa da degradação destes aços e que o processo fundamental de remoção de material pode ser classificado como corrosão acelerada por erosão. Ou seja, que em todos os casos houve um aumento do desgaste devido ao efeito sinérgico e que a remoção da película passiva promove o aumento da taxa de corrosão.

#### 2.5.2.3. Sinergia em microabrasão

Os tribômetros de esfera rotatória fixa oferecem uma boa vantagem com respeito aqueles de esfera livre, já que é possível realizar análises adicionais como medições simultâneas de corrosão e abrasão devido a que estes podem sofrer adaptações com mais facilidade sem alterar o parâmetro de carga dinâmica gerada entre a esfera e a amostra durante o ensaio o qual é um fator determinístico para a avaliação do desgaste em ensaios de microabrasão.

Os trabalhos desenvolvidos (SANTOS, *et al.*, 2015), (BELLO, *et al.*, 2007) e (SUN, *et al.*, 2007) realizaram ensaios de corrosão isolados mediante células eletroquímicas. Na avaliação do desgaste puro, utilizaram tribômetros de microabrasão de esfera fixa para medição do efeito abrasivo puro, que logo foram adaptados com potenciostato para a realização de ensaios do efeito sinérgico desgaste-corrosão. A Figura 2.24 mostra os esquemas dos tribômetros empregados nas pesquisas mencionadas.



**Figura 2.24. Tribômetros tipo esfera rotativa empregados na avaliação da tribocorrosão (SANTOS, *et al.*, 2015), (BELLO, *et al.*, 2007) e (SUN, *et al.*, 2007) respectivamente.**

Nestes trabalhos, foram avaliados diferentes materiais tais como aço carbono da série AISI 1045, AISI 304 (SANTOS, *et al.*, 2015), aço inoxidável austeníticos e duplex da série UNS S30403- UNS S31603- UNS S33760 (BELLO, *et al.*, 2007) e ligas de CoCrMo (SUN, *et al.*, 2007).

No que diz respeito aos diferentes fatores que induzem os efeitos corrosivos sobre um ensaio de abrasão pura, (SANTOS, *et al.*, 2015) considera-se que o uso de partículas abrasivas suspensas em água destilada pode ser considerado como um meio neutro corrosivo para o aço inoxidável, sendo assim considerado um teste de abrasão pura.

O trabalho desenvolvido por (SUN, *et al.*, 2007) utilizou uma esfera de zircônia que não produzia corrosão galvânica ao contato com a amostra, mas não foi especificado a implementação de proteção catódica ou inibidor para evitar o efeito de corrosão devido a que a amostra esteve imersa no eletrólito.

No caso de (BELLO, *et al.*, 2007), uma suspensão abrasiva em água destilada foi utilizada, mas sem especificar o uso de inibidores ou proteção catódica para reduzir o efeito corrosivo devido ao ambiente e/ou contato com esfera nos ensaios de abrasão pura.

No que diz respeito à avaliação do efeito de corrosão pura foram todas avaliada mediante uma célula eletroquímica acoplada a um potenciostato usando técnicas de polarização potenciodinâmica, utilizando como agente corrosivo no caso de (SANTOS, *et al.*, 2015) uma solução de  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$  e no caso de (SUN, *et al.*, 2007) e (BELLO, *et al.*, 2007) soluções de  $\text{NaCl}$  ao 0,9% e 3,5 % respectivamente.

Na sequência, nos ensaios de tribocorrosivos (SANTOS, *et al.*, 2015) empregou uma solução de partículas abrasivas de  $\text{SiO}_2$  10% de concentração misturada em solução de  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$  que

foram permanentemente agitadas com ajuda de um agitador magnético e gotejadas através de uma bomba peristáltica. No ensaio de (SUN, et al., 2007), a esfera e a amostra ficaram mergulhadas durante o ensaio num eletrólito de NaCl ao 0,9% e gotejou-se as partículas abrasivas na interface amostra esfera. No caso de (BELLO, et al., 2007) foi utilizada solução corrosiva de NaCl ao 3,5% misturada com as partículas abrasivas de  $Al_2O_3$ . Mantendo uma taxa de gotejamento de  $0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Os parâmetros operacionais de ensaios como a taxa de gotejamento de abrasivo, velocidade de rotação e distância percorrida pela esfera foram diferentes para cada uma das pesquisas desenvolvidas devido a que não existe um padrão normalizado para esse tipo de ensaio já que as técnicas são relativamente novas.

Para a avaliação da sinergia, a norma ASTM G119-93 foi empregada em todos os trabalhos. No trabalho de (SANTOS, et al., 2015) ele encontrou que os ensaios de desgaste puro foram mais severos que os ensaios de abrasão-corrosão, o que levou a um resultado de avaliação de sinergia negativa, afirmando que a taxa de desgaste é função da carga, quanto maior é a carga, maior é o desgaste. No caso de (BELLO, et al., 2007), concluiu-se que o efeito sinérgico é função de volume de abrasivo empregado nos ensaios e da propriedade dos aços de repassivar.

O volume de abrasivo determina o regime de desgaste, sendo assim que para o caso do regime de *grooving* a sinergia negativa foi observada e no caso de regime de rolagem a sinergia foi positiva. Finalmente, no trabalho de (SUN, et al., 2007), o desgaste é maior em condições abrasivas puras estando de acordo com os resultados de Santos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODO

#### 3.1. OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

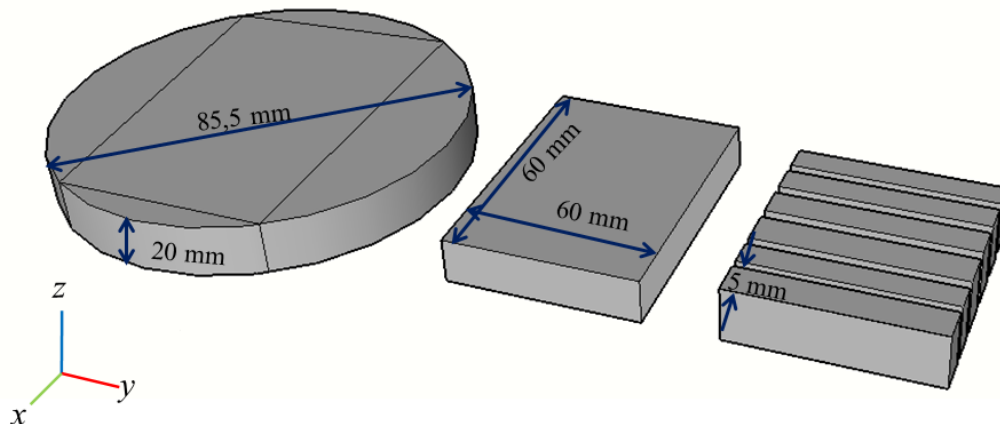
O material escolhido para estudo foi o aço inoxidável duplex UNS S32205 que possui a composição química exibida na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1. Composição química do aço inoxidável dúplex UNS S32205.**

Elemento	C	Si	Cr	P	S	Mn	Fe	Ni	Mo
(% em peso)	0,01	0,44	22,10	0,02	0,002	0,75	63,72	5,20	2,77

Inicialmente o material utilizado possui o formato cilíndrico, sendo cortado em blocos com dimensões de 5x20x60 mm utilizando um cortador de disco abrasivo Delta-Medium da marca Buehler com refrigeração líquida e com velocidade de corte de 0,5 mm/s para evitar o aquecimento das peças e minimizar as alterações na sua microestrutura.

Tal como mostra a Figura 3.1, as dimensões foram escolhidas de modo a produzir bom acoplamento das amostras com os equipamentos de teste de desgaste e a célula de corrosão. Todo o processo de preparo foi realizado no laboratório de metalografia da UTFPR-Ecoville.

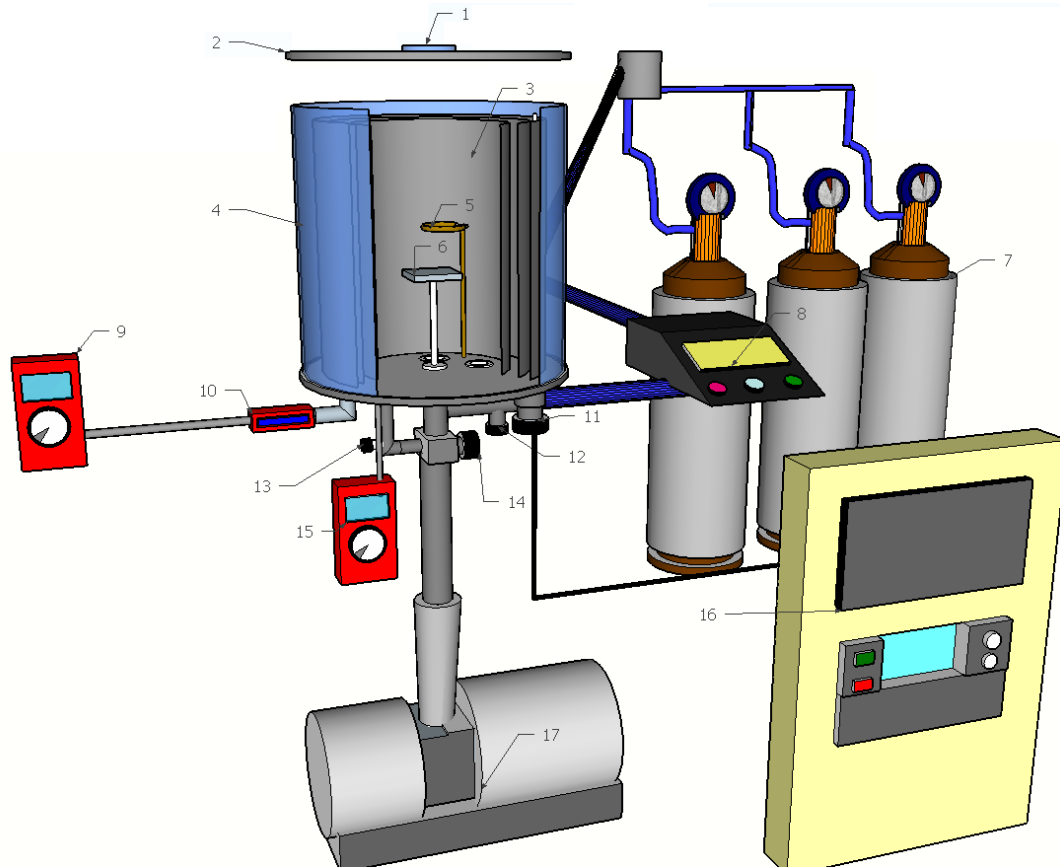


**Figura 3.1. Esquema da obtenção das amostras para tratamentos e ensaios. Fonte: Autoria própria.**

Após os cortes, se realizou um processo de retifica para remover irregularidades do corte e depois procedeu-se lixamento com papel abrasivo com granulometrias de 400 e 600. Por fim, as amostras foram enxaguadas com água e lavadas em álcool dentro de banho de ultrassom e secas com ar quente.

### 3.2. EQUIPAMENTO PARA TRATAMENTO TERMOQUÍMICO

O tratamento termoquímico da nitreção por plasma pulsado foi realizado no laboratório de plasma da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Um esquema do reator usado para o tratamento é mostrado na Figura 3.2.



- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| 1. Janela de observação de descarga             | 10. Sensor de pressão (Pirani) |
| 2. Cobertura superior                           | 11. Válvula para quebrar vácuo |
| 3. Blindagens                                   | 12. Válvula de mistura de gás  |
| 4. Cilindro de silicato de boro                 | 13. Válvula de ajuste fino     |
| 5. Purgador de gás                              | 14. Válvula de ajuste grosso   |
| 6. Suportes de amostras                         | 15. Multímetro (temperatura)   |
| 7. Gases (N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> e Ar) | 16. Fonte pulsada              |
| 8. Controle dos fluxímetros                     | 17. Bomba de vácuo             |
| 9. Multímetro (Pressão)                         |                                |

**Figura 3.2. Esquema de reator de plasma pulsado (LabPlasma UTFPR). Fonte: Autoria própria.**

O sistema para tratamento de nitretação consiste em uma câmara de vácuo cilíndrica de 297 mm de diâmetro, por 300 mm de altura com paredes de vidro de borosilicato (item 4 da Figura 3.2) com uma espessura de 8mm. Tanto a base como a tampa (item 2 da Figura 3.2) superior são feitas em aço inoxidável ABNT 304.

O interior da câmara de vácuo contém três blindagens (item 3 da Figura 3.2) de aço inoxidável, cuja função principal é diminuir o gradiente de temperatura de dentro para fora da câmara além de ajudar manter mais estável a temperatura de tratamento.

Além disso, o reator também possui um purgador (item 5 da Figura 3.2) da mistura de gases, uma válvula de entrada da mistura de gases (item 12 da Figura 3.2), uma válvula para quebrar o vácuo (item 11 da Figura 3.2) e um cátodo que atua como suporte de amostra (item 6 da Figura 3.2), o qual é apoiado em um suporte que contém um termopar tipo K para medição de temperatura (item 15 da Figura 3.2).

Para reduzir a pressão dentro da câmara, foi utilizada uma bomba de vácuo modelo Edwards E2M30 (item 17 da Figura 3.2), que possui uma capacidade de bombeamento de até 40 m<sup>3</sup>/h, o que gera uma pressão mínima no interior da câmara de aproximadamente 1x10<sup>-3</sup> Torr. Abaixo do reator existem duas válvulas de ajuste grosso e fino (itens 13 e 14 da Figura 3.2) que estão conectadas à bomba de vácuo e permitem regular a pressão interna da câmara.

A pressão dentro do reator é medida através de um sensor de pressão tipo Pirani modelo APGX-M-NW16/ALI da marca Edwards (item 10 da Figura 3.2), cujos valores de pressão são informados através de um multímetro e possui precisão de ± 15%.

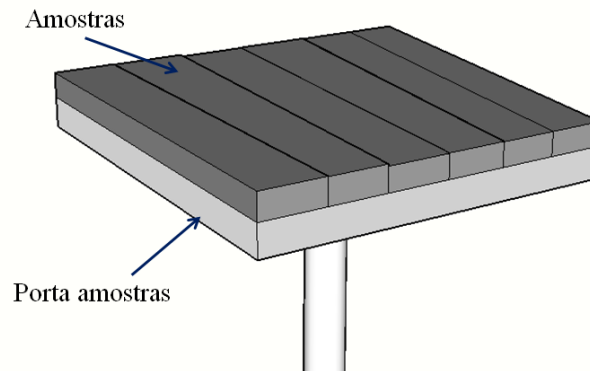
O reator é acoplado a uma fonte pulsada da marca SDS (item 16 da Figura 3.2) com perfil de onda quadrada, que também possui uma gama variável de níveis de tensão, variando de 300 V até 700 V (em unidades de 100 V). Para controlar a temperatura interna obtida na amostra podem-se ajustar as funções T<sub>on</sub> e T<sub>off</sub>, que indicam os intervalos de tempo em que a fonte estará ligada e desligada, respectivamente.

Para controlar o fluxo e a mistura dos gases entrando no reator, utilizou-se fluxímetros da Edwards, modelo 825 da série B com vazão máxima de 5x10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>/min, que permitem controlar a entrada dos gases para o tratamento. Os gases utilizados (item 7 da Figura 3.2) para o tratamento possuem pureza de 99,999% e estavam contidos em cilindros localizados externamente ao laboratório.



### 3.3. TRATAMENTO

Previamente ao tratamento de nitretação a plasma, garantiu-se uma adequada limpeza do reator através do lixamento das blindagens e suporte de amostra com limpeza final com álcool, de modo a remover resquícios de experimentos anteriores. Na sequência as amostras são posicionadas sobre o suporte como mostra a Figura 3.3. As amostras foram colocadas próximas entre si, para evitar o efeito de borda que gera aquecimento do material e assim evitar gradientes de temperaturas nas peças. Após o posicionamento das amostras, a tampa superior é colocada e o sistema fechado.



**Figura 3.3. Esquema do posicionamento das amostras para nitretação. Fonte: Autoria própria.**

Antes de iniciar o tratamento foi feita uma verificação da vedação do reator ligando a bomba de vácuo com as válvulas de ajuste fino e grosseiro abertas, até obter uma pressão de cerca de  $10^{-3}$  Torr. Ao atingir a pressão requerida, as válvulas de ajuste são fechadas e a variação de pressão é registrada pela leitura do medidor por um período de 5 minutos. Após esse tempo, se a pressão interna não fosse superior a  $20 \times 10^{-3}$  Torr considera-se que não existe vazamento significativo e que a condição de vácuo é aceitável, caso contrário é necessário verificar vazamentos e reiniciar a etapa de verificação.

Após a verificação da vedação, segue-se com a bomba de vácuo ligada por um tempo dentre 30 e 45 minutos, sendo o objetivo deste estágio extrair o excesso de umidade e/ou demais gases como  $O_2$ ,  $CO_2$ . Este processo foi realizado um dia antes do tratamento termoquímico e novamente no dia do tratamento.

Posteriormente, o  $H_2$  é introduzido com um fluxo de  $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$  por um período de 20 minutos, a uma pressão de 3 Torr. Após este tempo, a fonte pulsada é ligada, com valores de potencial de 600 V, e deixado nestas condições por mais 15 minutos.

#### 3.3.1. Limpeza ou Sputtering

O segundo estágio é chamado de estágio de limpeza das amostras e consistiu na introdução de  $2 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/min (200 sccm) de uma mistura de hidrogênio e argônio (75% H<sub>2</sub> e 25% Ar) dentro da câmara com uma pressão de 3 Torr, com a fonte ligada, com potencial de 600 V e começando com valores de  $T_{on} = 10 \mu s$  e  $T_{off} = 250 \mu s$ . Em seguida, os valores de  $T_{on}$  e  $T_{off}$  são gradualmente alterados a cada 10 minutos até obter uma temperatura de 300°C e deixado nesta condição durante 20 minutos. O objetivo desta limpeza é remover impurezas e a camada de óxido de cromo gerada no aço inoxidável e assim permitir a introdução de nitrogênio na superfície das amostras como sugere (PEDRALI, 2012) e (ALVES, 2001).

### 3.3.2. Nitretação

Após 20 minutos de limpeza, procede-se à elevação da temperatura até 380°C para a etapa de nitretação através de ajustes no  $T_{on}$  e  $T_{off}$ . Depois de atingida a temperatura desejada, espera-se a estabilização da temperatura por um período de 10 minutos, substitui-se na sequência o fluxo de argônio por um equivalente em fluxo de nitrogênio (25% de N<sub>2</sub>) sendo a amostra mantida com pressão de 3 Torr e fluxo de mistura de gases de  $2 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/min durante um período de 10 h.

Uma vez que o tratamento está completo, a fonte é desligada e inicia-se o resfriamento em atmosfera de hidrogênio até atingir 100°C, na sequência, o restante dos equipamentos é desligado e o reator aberto para remoção e armazenamento das amostras.

## 3.4. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS APÓS TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 3.4.1. Preparação de amostras

Após cada ciclo nitretação uma amostra foi retirada e submetida a preparação metalográfica para caracterização da nitretação. Para isso, foi feito um corte longitudinal e transversal na amostra de modo a permitir a visualização da camada formada. Na sequência a amostra foi embutida em baquelite Figura 3.4, utilizando um embutidor marca Predopress da Stuers.



**Figura 3.4. Amostras embutidas para análises. Autoria própria.**

Após o embutimento a amostra foi submetida ao processo de lixamento, com lixas 320, 400, 600 e 1200. Este processo foi realizado na máquina de lixar Knuth-Rotor-3 da marca Struers. Na sequência a amostra foi submetida ao processo de polimento, com suspensão de óxido de alumínio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com granulometria de  $0,3 \mu\text{m}$ , até obter uma superfície espelhada. Este processo foi realizado na máquina de polimento Drap-V :Struers.

Por final foi realizado um ataque eletrolítico por imersão das amostras em uma solução de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), com o uso de potencial de 4,6 V através de uma fonte Electropol mark 5 da Struers durante um tempo de 30 s. O ácido oxálico ataca a superfície de acordo com a orientação cristalina da superfície. Como os cristais de aço geralmente têm diferentes orientações, os cristais adjacentes são dissolvidos pela solução de ataque em diferentes profundidades, produzindo o efeito do platô alto.

### 3.4.2. Caracterizações

Para análise das alterações microestruturais e de dureza das amostras, quando necessário, as amostras nitretadas, submetidas aos ensaios de desgaste, de corrosão e de tribocorrosão, foram submetidas a ensaios de: Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e perfil de microdureza Vickers.

#### 3.4.2.1. Microscopia Óptica

Com o objetivo de observar a espessura da camada nitretada e aspecto morfológico do aço e da camada tratada utilizou-se um microscópio da marca *Olympus* BX51 com ampliações entre 10 e 100x. Esse equipamento possui um sistema de aquisição de imagem acoplado a um computador provido de um *software* (ImagePro-Plus®) como ferramenta de auxílio para análise das imagens capturadas.

#### 3.4.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para identificação das fases presentes. As análises foram realizadas em um difratômetro *Shimadzu XRD-7000* utilizando-se radiação incidente  $\text{CuK-}\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, em uma faixa de 20 a 120° ( $2\theta$ ) a uma velocidade de varredura de 0,02 °/s. O procedimento seguiu as recomendações da norma ASTM E975-13 (ASTM, 2013). As cartas JSPDS utilizadas para a análise podem ser visualizadas no ANEXO I.

#### 3.4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras também foram observadas por um microscópio eletrônico de varredura a fim de obter informações detalhadas das características microestruturais antes e após o tratamento de nitretação, corrosão e desgaste. O equipamento utilizado foi o EVO MA15 da marca Zeiss. Foram utilizados os detectores de eletros retroespalhados, secundários, bem como a microsonda EDAX.

#### 3.4.2.4. Interferometria

O perfil das calotas de desgaste foi analisado por interferometria 3D sem contato empregando um interferômetro da *Taylor Hobson* com modo de medição de Interferometria de Correlação de Coerência CCI MP. Onde a amostra foi posicionada embaixo da lente fazendo foco usando o led verde com uma lente 5x, pegando uma área de análise de  $3,33 \text{ mm} \times 3,33 \text{ mm}$ .

#### 3.4.2.5. Ensaios de microdureza Vickers

Para a determinação dos perfis de microdureza foi utilizado um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester modelo HMV-2, equipado com indentador Vickers. As medidas de dureza de topo foram realizadas com carga de 490 mN, aplicada por um intervalo de tempo de 10 s. Os resultados são a média de 10 medições em amostras com e sem tratamento. A distância entre as indentações foi de pelo menos 2,5 vezes a diagonal da indentação, de forma a evitar-se interferência nas medidas. O valor de dureza para cada profundidade foi calculado a partir da média aritmética das medidas feitas, apresentando os respectivos desvios padrões.

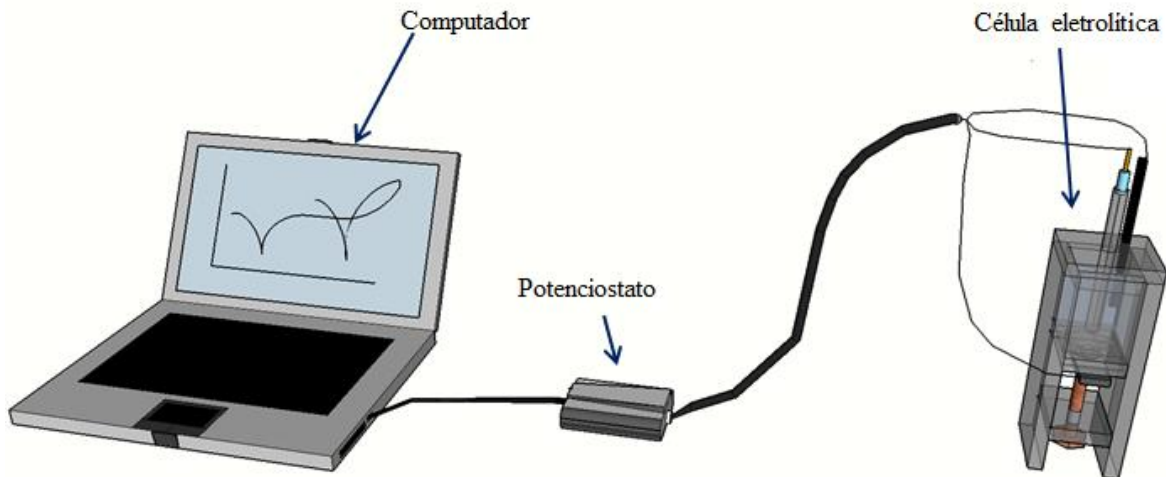
### 3.5. ENSAIOS DE DESGASTE CORROSIVO, TRIBOCORROSIVO E DESGASTE PURO

A caracterização da tribocorrosão passa pela determinação do efeito da corrosão sem desgaste ( $C_0$ ), do desgaste sem efeitos de corrosão ( $W_0$ ) e do efeito conjunto da corrosão e desgaste ( $T$ ). Com estes valores pode-se utilizar a Equação (2.9) determinar o efeito sinérgico  $S$  da corrosão e o desgaste.

A seguir serão apresentadas as metodologias utilizadas para se determinar cada uma destas parcelas.

### 3.5.1. Ensaio de corrosão ( $C_0$ )

Os experimentos consistem em ensaios de Tafel (potencial de corrosão versus densidade de corrente) das amostras não tratadas e das nitretadas, em uma célula de corrosão contendo uma solução eletrolítica, similar a água do mar sintética que está conectada a um potenciostato que é controlado mediante um computador (Figura 3.5).

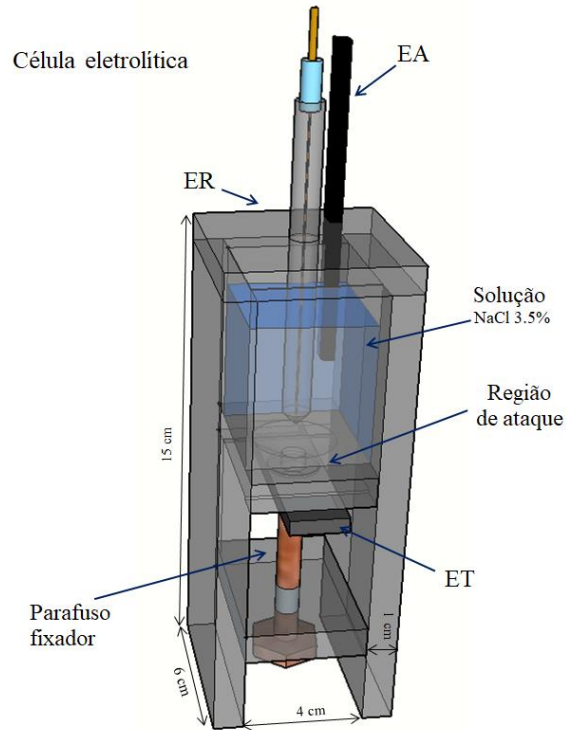


**Figura 3.5. Esquema da montagem para ensaios de corrosão pura. Fonte: Autoria própria.**

Para uma caracterização mais detalhada da corrosão as amostras também foram submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica com o objetivo de se determinar o efeito da nitretação no comportamento de corrosão do aço inoxidável UNS S32205.

Inicialmente, a amostra (ET) é fixada na parte inferior da célula com um parafuso como se mostra na Figura 3.6, logo é colocada dentro da célula aproximadamente 60 ml de solução de cloreto de sódio. Na parte inferior da célula há um furo com uma área de 0,5027 cm<sup>2</sup> onde a amostra está exposta à solução eletrolítica de NaCl. Essa solução tem uma concentração de 3,5%, que é obtida a partir da mistura de NaCl ao 99,83% com água destilada do tipo 1. As quantidades

em gramas necessárias de NaCl foram mensuradas em uma balança analítica com precisão de 5 casas decimais.



**Figura 3.6. Célula de corrosão para ensaios de corrosão. Fonte: Autoria própria.**

Para a análise de corrosão foi utilizado um potenciostato multicanal da marca PalmSens, modelo EmStat<sup>3</sup>, conectado a um computador que possui um *software* de análise eletroquímica *PSTrace 4*. A partir do qual foram levantadas as curvas de potencial versus densidade de corrente, através da variação do potencial aplicado numa célula eletrolítica de três eletrodos (Figura 3.6).

Esta célula é constituída por: um eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl saturado em KCl, que manterá o seu potencial constante a fim de construir uma referência para o potencial do material avaliado; um eletrodo auxiliar (EA) ou contraeletrodo de grafite que servirá para gerar uma diferença de potencial em relação ao eletrodo de trabalho, provocando assim a corrente elétrica; e um eletrodo de trabalho (ET), sendo este os próprios corpos de prova com e sem tratamento termoquímico. Os potenciais relatados neste trabalho serão convertidos para o potencial do Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH).

As medidas foram programadas para iniciarem após 1 hora de estabilização no potencial de circuito aberto (OCP: *open circuit potential*). As curvas de polarização ciclica foram obtidas através da varredura de potenciais no sentido anódico, com velocidade de 1 mV/s, partindo de um potencial

0,3 V abaixo do potencial de corrosão até 1,50 V, onde logo é revertida até voltara a -0,3 V.

Para cada condição de tratamento foram realizados cinco ensaios para verificação de reprodutibilidade, sendo a taxa de corrosão determinada pela análise da região de Tafel.

### 3.5.2. Cálculo da taxa de corrosão

Para determinar o valor da taxa de corrosão é empregada a equação (2.7)

$$C_0 = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (3.1)$$

A qual da conta da taxa de corrosão que é função dos parâmetros de densidade de corrente e peso equivalente do aço. Onde a densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) é determinada a partir da corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) dividida pela área ( $A$ ) exposta do eletrodo de trabalho (amostra) segundo a Equação (3.2).

$$\text{Densidade de corrente} \quad i_{corr} = \frac{I_{corr}}{A} \quad (3.2)$$

$i_{corr}$ : Densidade de corrente ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

$I_{corr}$ : Corrente de corrosão ( $\mu\text{A}$ )

$A$ : Área exposta ( $\text{cm}^2$ )

Por outro lado, para o cálculo do peso equivalente  $EW$  de uma liga é empregada a Equação (3.3) que normalmente, inclui apenas os valores de porcentagem dos elementos de liga acima de 1%, as valências destes e o peso atômico segundo a norma ASTM G102-89, 2015 (ASTM, 2015).

$$EW = 100 \times \left( \sum \frac{n_i f_i}{W_i} \right)^{-1} \quad (3.3)$$

Para ligas ferro-cromo-níquel-molibdênio é realizado um balanço do ferro que bem sendo calculado a partir da diferença de 100% do material menos a soma dos elementos de liga tidos em conta menos a soma dos elementos de liga acima de 1% segundo a Equação (3.4).

$$\text{Balanço de ferro} = 100 \% - (\% \text{ Cr} + \% \text{ Ni} + \% \text{ Mo}) \quad (3.4)$$

### 3.5.3. Ensaios de desgaste tribocorrosivo e desgaste puro ( $T$ e $W_0$ )

Os ensaios de desgaste microabrasivo com e sem corrosão foram realizados mantendo os mesmos parâmetros operacionais do tribômetro. O detalhamento dos parâmetros de ensaios é

apresentado na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2. Condições de ensaios de desgaste microabrasivo com e sem corrosão.**

	<b>Com corrosão</b>	<b>Sem corrosão</b>	<b>Valor</b>
<b>Corpo</b>	Aço duplex 2205 nitretado Aço duplex 2205 sem nitretação		Dimensões: 5x20x60 mm
<b>Contra corpo</b>	Esfera de zircônia		Ø=24,5 mm
	Massa da esfera		52,14 g
<b>Meio interfacial</b>	Suspensão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%) em solução de NaCl a 3,5%	Suspensão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%) em água destilada desaerada	
<b>Meio circunvizinho</b>	Meio ambiente	Atmosfera de nitrogênio	
<b>Condições de ensaio</b>	Temperatura		20°C
	Rotação do eixo		300 rpm
	Tempo de ensaio		1, 2, 4, 8, 16, 32 min.
	Taxa de gotejamento		1 gota cada 9 s
	Velocidade de giro do agitador magnético		700 rpm
	Carga dinâmica		0,1 N
	Ângulo de inclinação		67°

A descrição detalhada da realização destes ensaios é apresentada na sequência.

### 3.5.3.1. Ensaios de desgaste com corrosão (*T*)

Os ensaios de desgaste com corrosão são basicamente ensaios de desgaste abrasivo e corrosão simultânea. Para este ensaio foi preparada uma suspensão de água do mar sintética conforme detalhado no item 3.5.1, e adicionado 20% em massa de partículas de óxido de alumina com um tamanho médio de abrasivo de  $6,7 \pm 0,3 \mu\text{m}$  (Anexo III item 7.3). O ensaio foi realizado em um equipamento de ensaios de desgaste microabrasivo esfera rotativa livre Calotest da marca CSM.

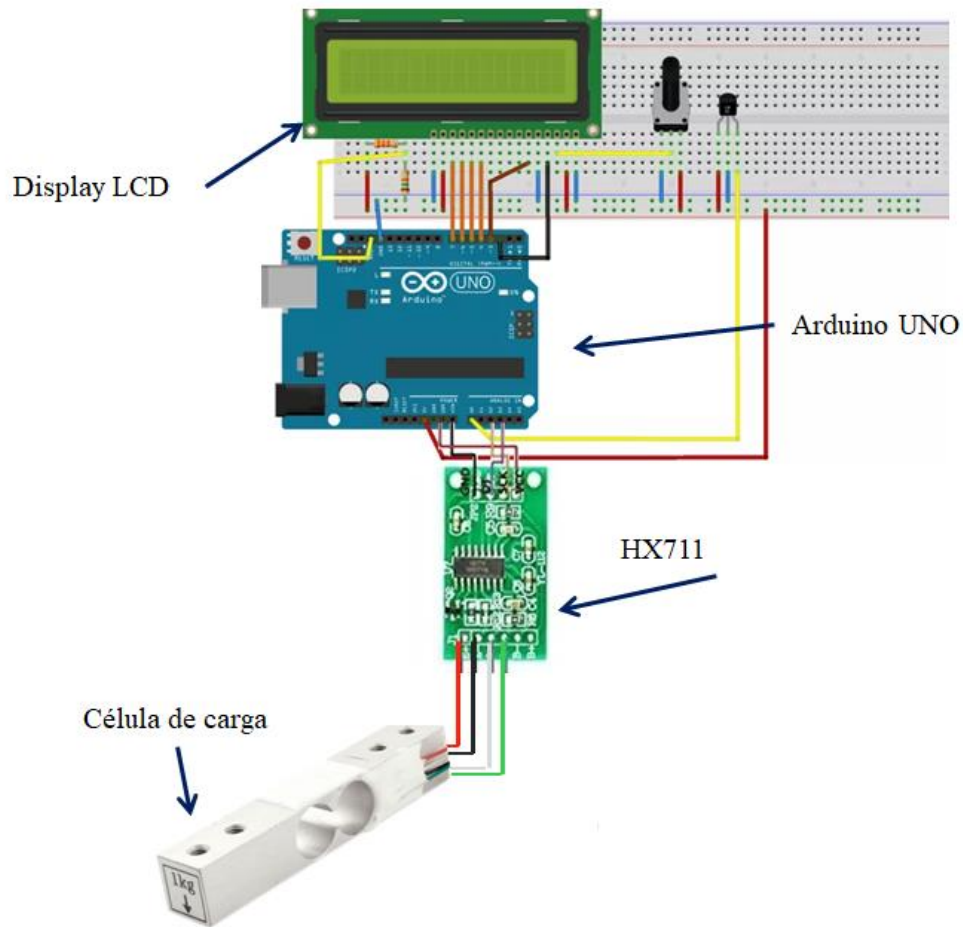
Devido a que o tribômetro Calotest não possui sistema de medição de carga para o ensaio, foi necessário a adaptação de uma célula de carga para avaliar a carga instantânea no momento dos



ensaios segundo a Norma (ISO, 2016) para equipamentos de esfera livre.

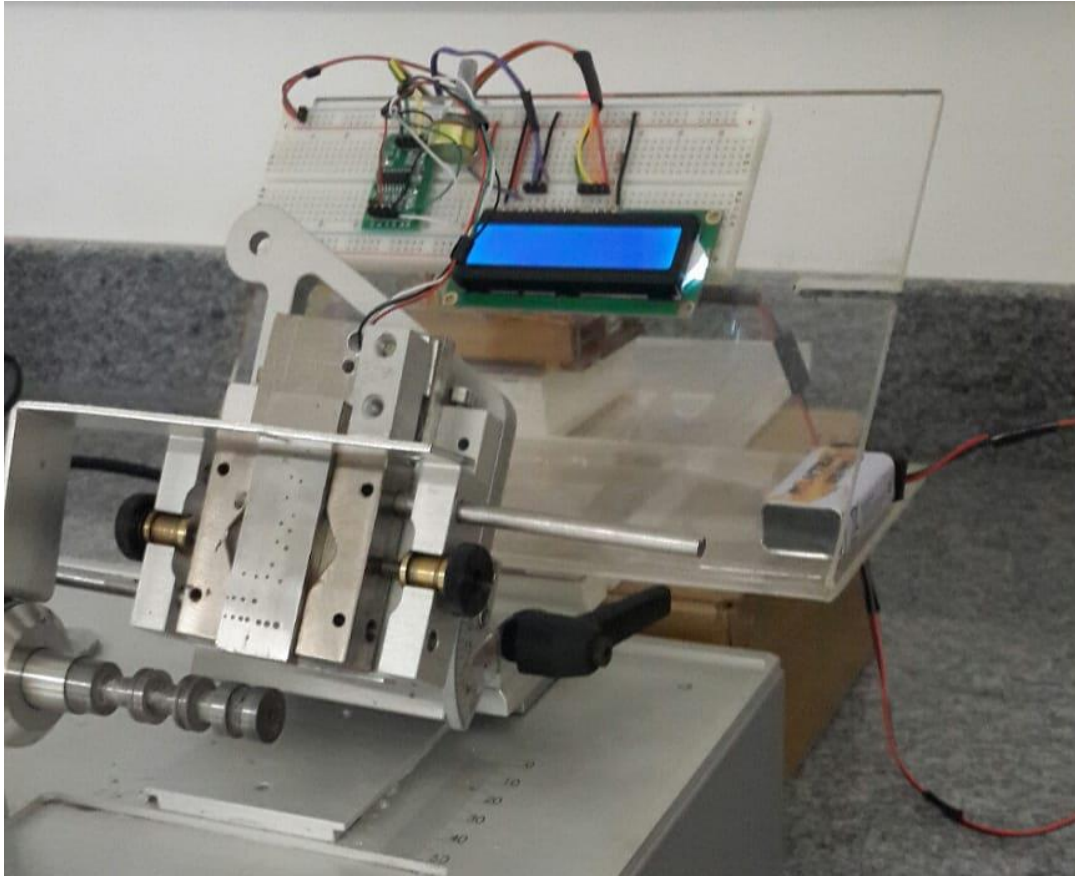
#### Célula de carga

Foi utilizada uma célula de carga com fundo de escala de 1 kg conectada com um conversor HX711 que permitia converter a sinal de carga análoga a um sinal digital que logo é processado e visualizado mediante um módulo Arduino UNO e um display LCD como se mostra na Figura 3.7.



**Figura 3.7. Montagem da célula de carga.**

Com a célula de carga calibrada, esta foi acoplada no porta-amostras do tribômetro Calotest para realizar os respectivos ensaios como se apresenta na Figura 3.8.



**Figura 3.8. Célula de carga acoplada no Calotest. Autoria própria.**

Durante a realização do ensaio foi gotejada uma suspensão de água salina sintética 3,5% NaCl contendo alumina dispersa (conforme descrito na Tabela 3.2) logo acima da interface entre corpo contracopo. A solução permaneceu agitada durante os ensaios com o auxílio de um agitador magnético segundo o descrito na Norma (ISO, 2016).

Como contra corpo, se empregou uma esfera de zircônia ( $\varnothing = 24,5\text{mm}$ ), de modo a se evitar o efeito de corrosão galvânica entre a esfera e a amostra durante os ensaios, além de tornar menos agressivo o desgaste devido a menor massa da esfera de zircônia (52,14 g) em comparação a esferas de aço endurecido SAE 52100 das mesmas dimensões (~67,58 g).

Garantida a homogeneização da suspensão, a vazão de solução abrasiva-corrosiva foi controlada mediante o uso de uma bomba peristáltica que proporcionou uma taxa constante de uma gota a cada nove segundos (~2 ml/min).

Na sequência, foi ajustado também o ângulo de inclinação da amostra, que para este trabalho foi de  $67^\circ$ , resultando uma força normal (carga estática) de 0,1 N de acordo com a Norma (ISO, 2016).

Foi programado no Calotest os tempos empregados para os ensaios que foram 2, 4, 8, 16 e 32 minutos, com rotação do eixo de 300 rpm.

Após cada ensaio, as amostras são retiradas, lavadas em álcool com auxílio de banho em ultrassom por 5 minutos e secadas com ar quente por 2 minutos.

Posteriormente, as amostras foram analisadas por meio de um microscópio ótico Olympus BX51, para determinar o diâmetro das calotas de desgaste, para o cálculo dos valores de profundidade, volume perdido e coeficiente de desgaste. Para determinar a massa perdida por desgaste microabrasivo e coeficiente de desgaste, são requeridos os cálculos de volume das calotas e distância percorrida pela esfera a partir da Equação (2.1) e Equação (2.3) (ALLSOPP, *et al.*, 1998).

$$V \approx \frac{\pi b^4}{64 R} \quad (3.5)$$

$$\text{Coeficiente de desgaste} \quad k = \frac{\pi b^4}{64 R X N} \quad (3.6)$$

Onde:

$b$ : raio da calota

$R$ : raio da esfera

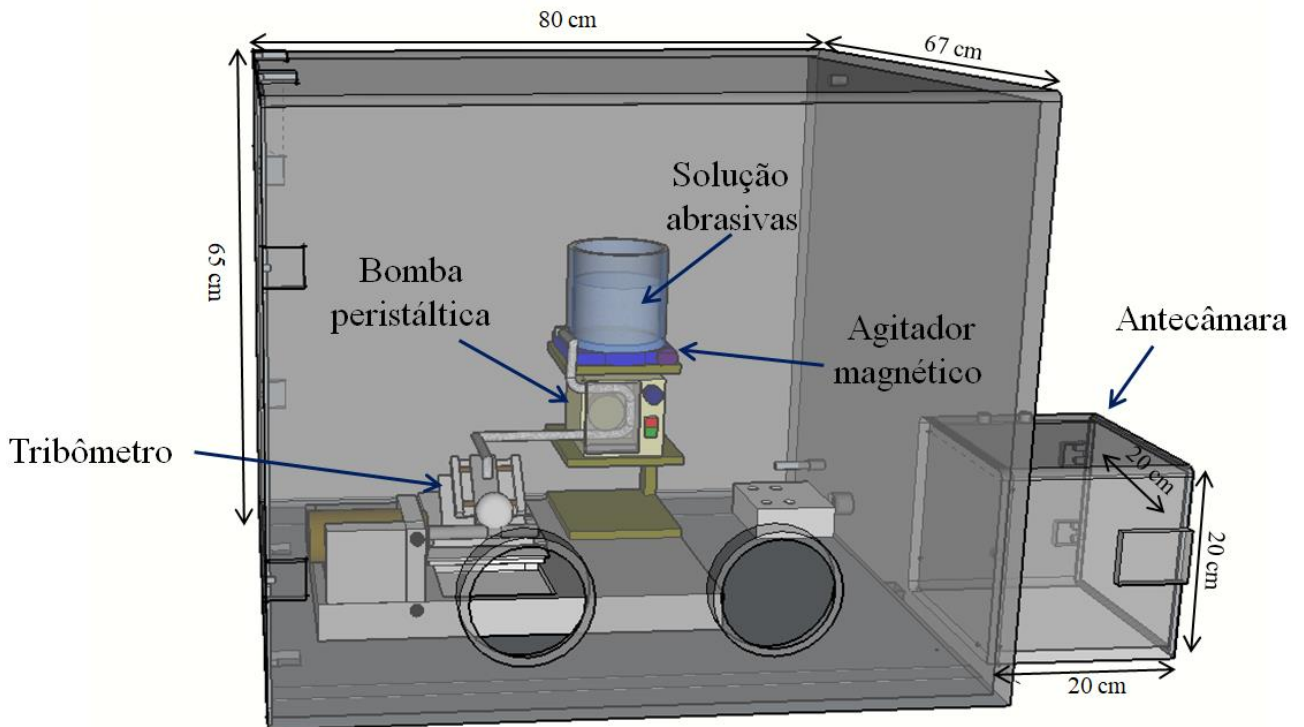
$X$  distância percorrida pela esfera no ensaio

$N$ : carga dinâmica

### 3.5.3.2. Desgaste sem corrosão ( $W_0$ )

Para os ensaios de desgaste sem corrosão, optou se por reduzir significativamente o oxigênio do meio de tal forma que o tribômetro Calotest foi posicionado dentro de uma caixa acrílica tipo glovebox, a que tem um volume de 348 cm<sup>3</sup> com dimensões de 80x67x65 cm com espessuras de 0,15 cm, possuindo entrada e saída de gás, tomada interna, válvulas de pressão, luvas para manipulação do equipamento e amostras. A mesma possui também uma antecâmara auxiliar com volume de 80 cm<sup>3</sup> com dimensões de 20x20x20 cm com entrada e saída de gás e um manômetro, com a finalidade de evitar a contaminação quando do acesso da câmara principal. A Figura 3.9 mostra um desenho esquemático desta construção.

## GloveBox



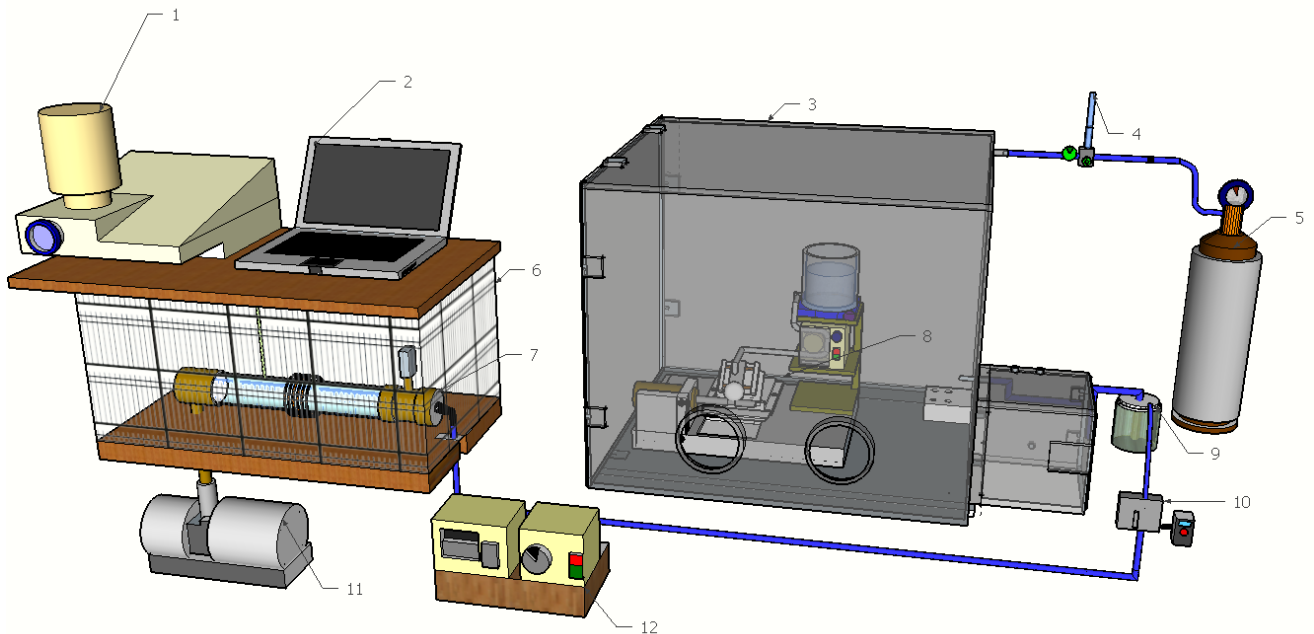
**Figura 3.9. Esquema da glovebox para ensaios tribológicos e tribocorrosivos. Fonte: Autoria própria.**

Para proceder a realizar os ensaios de desgaste puro, foi necessária a determinação do tempo necessário para remover o oxigênio existente na atmosfera de ensaio. Que será descrito no próximo tópico.

Além da remoção do oxigênio do ambiente de ensaio, também foi utilizada uma solução desaerada sem presença dos íons cloreto, desta forma a solução consistiu apenas de uma mistura de óxido de alumina com as mesmas características descritas no item 3.5.1. em água destilada do tipo 1.

### 3.5.3.3. Análise da composição gasosa da glovebox

Para determinar a concentração de oxigênio dentro da glovebox, utilizou-se uma medição indireta com o uso de espectroscopia óptica acoplada a um reator de plasma com fonte de rádio-frequência (RF), tal como se apresenta na Figura 3.10.



- |                                   |                                     |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Espectrômetro óptico           | 7. Reator a plasma RF               |
| 2. Computador                     | 8. Tribômetro                       |
| 3. GloveBox                       | 9. Dessecador                       |
| 4. Fluxímetro                     | 10. Fluxímetro para coleta de gases |
| 5. Gás (N <sub>2</sub> : 99,999%) | 11. Bomba de vácuo                  |
| 6. Gaiola de Faraday              | 12. Fonte de alimentação            |

**Figura 3.10. Esquema de montagem para ensaio de desgaste sem corrosão. Fonte: Autoria própria.**

Para a redução de oxigênio no interior da câmara tipo glovebox, utilizou-se um fluxo de N<sub>2</sub> (pureza de 99,999%, item 5 Figura 3.10) regulado com um fluxímetro analógico (item 4, Figura 3.10), mantendo constante um fluxo de gás com vazão de 10 L/min, até obter a condição desejada. Na sequência o fluxo é reduzido para 1 L/min para manter a composição na câmara.

O excesso de gás é removido da câmara através de uma saída na lateral da mesma e despejando na atmosfera, sendo o fluxo gerado pelo aumento de pressão no interior da glovebox.

Uma fração deste gás de saída é sugado com o auxílio de uma bomba de vácuo (item 11 Figura 3.10) acoplado ao reator de plasma RF, que ao reduzir a pressão no interior do reator, permite também sugar uma parte do gás da câmara tipo glovebox através de conexões com a mesma (item 9 Figura 3.10). O fluxo coletado é limitado a  $2 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/min com o uso de um fluxímetro semelhante ao utilizado para a nitretação a plasma (item 10 Figura 3.10) de modo a garantir uma pressão constante e um fluxo contínuo no reator. Antes de passar pelo fluxímetro, esse gás ainda passa por

um dessecador (com  $6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) contendo cloreto de cálcio (1 kg em flocos) para reduzir a interferência da umidade atmosférica na medida.

No reator de plasma, o gás coletado é ionizado por uma fonte da marca Tokyo Hy-Power modelo RF-300, com uma potência aplicada de 100 W (com 2 W de potência refletida) de modo a produzir uma descarga luminescente. As emissões de fótons na mesma são dependentes da composição do gás, de modo que ao analisar o espectro obtido com um espectrômetro de emissão óptica modelo iHR550 da marca Horiba (item 1 Figura 3.10), pode-se inferir quais são os gases presentes no interior da glovebox.

Considera-se que a composição do ar atmosférico é composta de nitrogênio, oxigênio e argônio, além de outros componentes em menor volume como dióxido de carbono, hidrogênio, hélio, néon e outros (LIDE, 1997). A Tabela 3.3 apresenta a composição do ar atmosférico.

**Tabela 3.3. Composição do ar atmosférico à temperatura de 15°C e pressão de 101325 Pa (LIDE, 2005).**

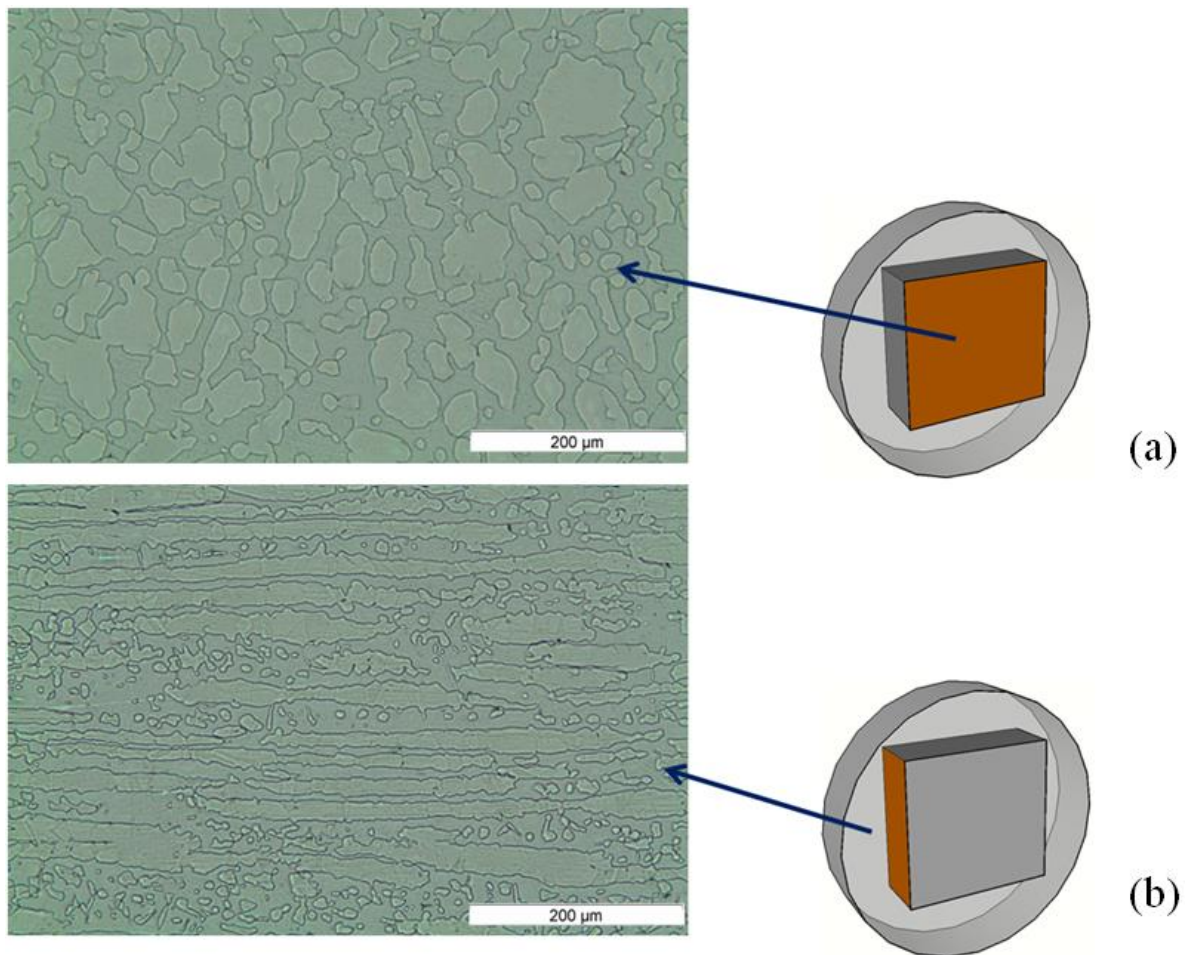
Molécula	Símbolo	Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	(% em vol.)
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	28	78,084
Oxigênio	O <sub>2</sub>	32	20,9476
Argônio	Ar	40	0,934
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	44	0,0314
Néon	Ne	20,2	0,001818
Metano	CH <sub>4</sub>	16	0,0002
Hélio	He	4	0,00024
Criptônio	Kr	83,8	0,000114
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	2	0,00005
Xenônio	Xe	131,3	0,0000087

Os primeiros dois componentes compõem praticamente quase a totalidade (~99%) do gás, como mostra a Tabela 3.3 com maiores detalhes, de modo que considerou-se neste trabalho, para a análise por espectroscopia óptica, que a composição do ar atmosférico é na sua maior parte 79% N<sub>2</sub> e 21% O<sub>2</sub>.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

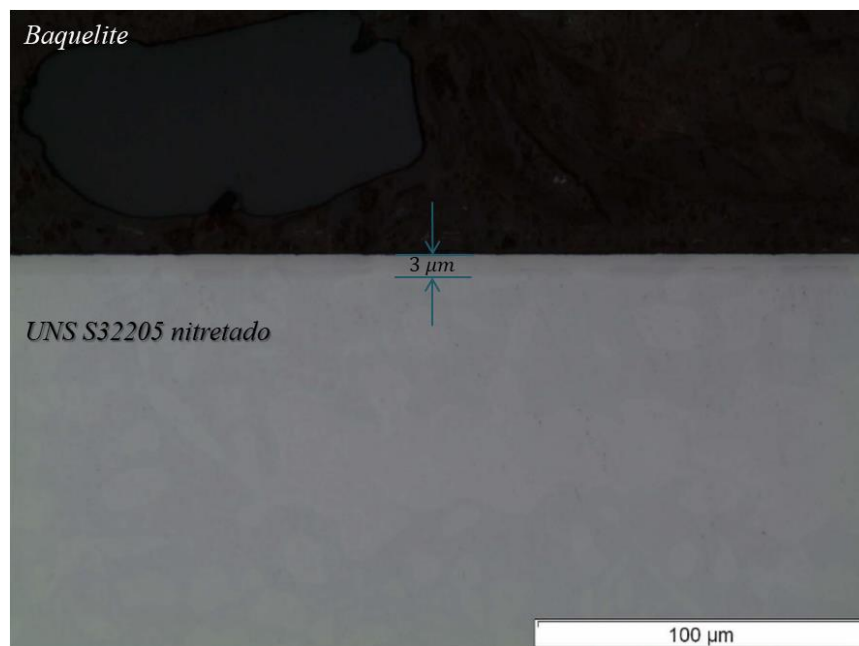
Os resultados de micrografia óptica (50x) corte transversal e longitudinal das amostras de aço duplex UNS S32205 no estado de fornecimento estão representados na Figura 4.1a e b. A análise desta figura permite identificar a presença das duas fases, de ferrita e austenita, estas aparecem nas micrografias como áreas escuras e claras, respectivamente, típicas do aço duplex. Comparando a Figura 4.1a com a 4.1b verificasse também o alinhamento dos grãos devido ao processo de conformação.



**Figura 4.1. Microestrutura do aço em estado de fornecimento. Corte da seção transversal, (b) corte no sentido do trefilado (Face nitretada). Fonte: Autoria própria.**

A Figura 4.2 mostra a análise metalográfica em microscopia óptica das amostras após tratamento de nitretação (a imagem corresponde a uma peça embutida e preparada

metalograficamente, onde a superfície revelada correspondente a um corte segundo a Figura 4.1 a.) e revelam que a condição de nitretação formou uma fina camada na superfície das amostras de aço inoxidável duplex UNS S32205. Esta camada se mostrou bem uniforme, definida e destacada em relação à microestrutura da matriz ferrítica-austenítica, com um valor médio da espessura da camada de  $3,00 \pm 0,18 \mu\text{m}$ . O valor do desvio padrão na medida da espessura da camada nitretada deve-se além das variações próprias do tratamento, as medidas de espessura da camada nitretada, já que variam um pouco devido à estrutura bifásica do aço duplex. Resultado similar foi obtido no trabalho desenvolvido por (BOBADILLA, 2015) onde um aço *grade* 2205 nitretado com uma mistura de gases de 75%  $\text{H}_2$ , 25%  $\text{N}_2$  em baixa temperatura (350, 400, 450 e 500 °C) sendo neste caso realizado o tratamento termoquímico com tempo de 4 horas com pressão de 0,2 Torr. O resultado no que diz referente à espessura da camada para valores de temperatura entre 350 e 400°C, mostrou a formação de camadas com espessuras entre 2,0 e 2,3  $\mu\text{m}$  para a fase austenita e 2,4 e 3,3  $\mu\text{m}$  para a fase ferrita.



**Figura 4.2.** Imagem obtida por microscopia óptica da espessura da camada nitretada do aço duplex UNS S32205.

#### 4.2. DUREZA DE TOPO

O valor de dureza média para cada amostra foi calculado a partir da média aritmética das medições. A Tabela 4.1 mostras os resultados de dureza média e os respectivos desvios padrão



obtidos para as amostras de aço duplex UNS S32205 com e sem tratamento de nitretação a plasma. Pode se observar a diferença entre os valores de dureza média na superfície, mostrando que o tratamento de nitretação triplicou o valor de dureza do aço em comparação com o aço no estado de fornecimento. No trabalho desenvolvido por (CAVALCANTE, 2010) um aço inoxidável duplex *grade* 2205 foi nitretado em baixas temperaturas entre 300 °C e 400 C, obtendo durezas de topo de até 1326 HV<sub>0.01</sub>.

**Tabela 4.1. Dureza Vickers de aço duplex UNS S32205 com e sem tratamento de nitretação.**

Material	Dureza de topo média (HV <sub>0.05</sub> )
Aço duplex 2205 nitretado	1102 ± 178
Aço duplex 2205 em estado de fornecimento	368 ± 36

#### 4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 4.3 corresponde ao difratograma para amostras de aço duplex UNS S32205 no estado de fornecimento e nitretado. Os picos de difração característicos da ferrita e austenita podem ser visualizados. Os índices de Miller e as fases correspondentes para cada pico do difratograma da Figura 4.3 são detalhados na Tabela 4.2. Pode-se observar na Figura 4.3 todos os picos difratados para a camada nitretada produzida na temperatura de 380°C correspondem aos picos da austenita expandida (fase S), não sendo possível identificar picos referentes a fases de nitretos de cromo. Uma análise mais detalhada permite verificar que o pico 1 ( $2\theta=43,33/(111)$ ) e 3 ( $2\theta=50,26/(200)$ ) presente no difratograma da amostra no estado de fornecimento (Figura 4.3a) se deslocam para a esquerda, ou seja, para as posições I ( $2\theta=41,16$ ) e III ( $2\theta=47,78$ ) apresentadas na Figura 4.3 a. Este deslocamento ocorre devido a formação da fase austenita expandida (fase S) como pode ser observado no difratograma da amostra nitretada Figura 4.3 b, sendo que, quanto maior a quantidade de nitrogênio introduzida na fase maior o deslocamento indicando um aumento do parâmetro de rede principal devido a supersaturação de nitrogênio (PINEDO, *et al.*, 2013). Verifica-se também que o pico correspondente ao plano (110) da fase alfa difratado na posição  $2\theta=44,26$  desaparece com a nitretação. Isto ocorre devido ao efeito gamagênico do nitrogênio, que ao ser introduzido no material força a transformação da ferrita para austenita.

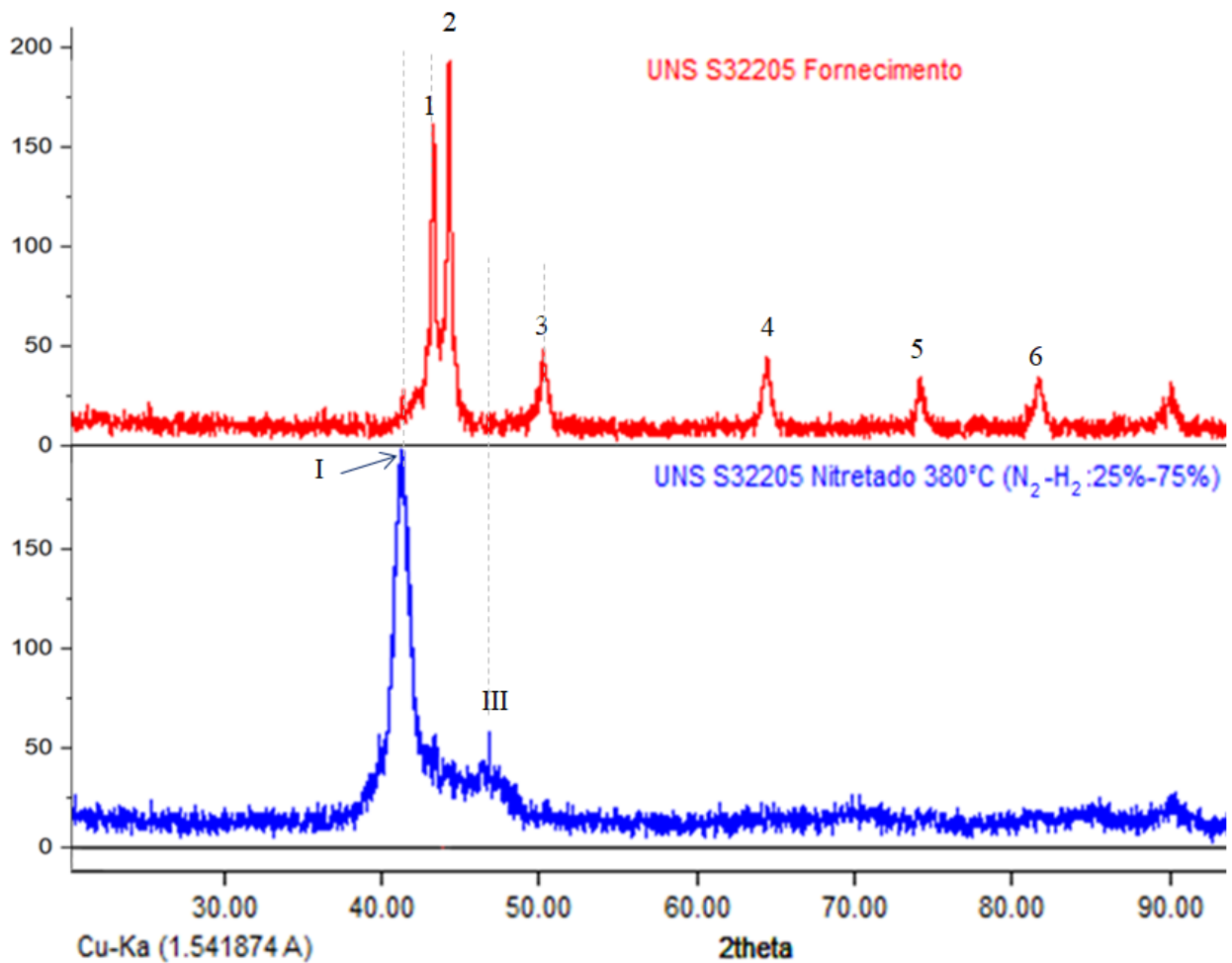


Figura 4.3. (a) DRX para aço duplex UNS S32205 no estado de fornecimento com os picos de austenita (2, 3), (b) DRX para aço duplex UNS S32205 nitretado com os picos de austenita expandida (I, III).

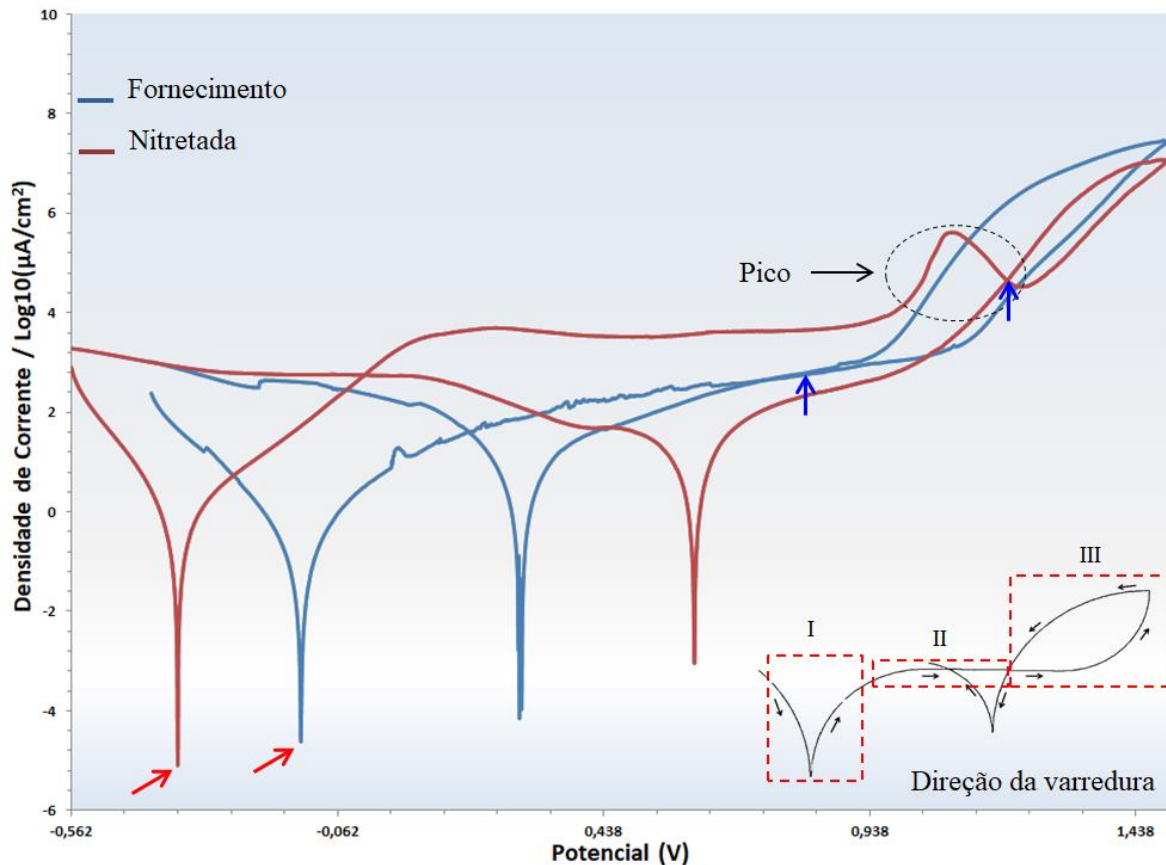
Tabela 4.2. Carta JCPDS ferrita e austenita para difratograma.

Pico	2θ	Intensidade	Fases	(h, k, l)
<b>1</b>	<b>43,33</b>	<b>160</b>	<b>Fe γ</b>	<b>111</b>
2	44,26	192	Fe α	110
<b>3</b>	<b>50,26</b>	<b>52</b>	<b>Fe γ</b>	<b>200</b>
4	64,82	44	Fe α	200
5	74,32	38	Fe γ	220
6	81,82	34	Fe α	211
<b>I</b>	<b>41,16</b>	<b>170</b>	<b>Fe γ<sub>N</sub></b>	<b>111</b>
<b>III</b>	<b>47,78</b>	<b>54</b>	<b>Fe γ<sub>N</sub></b>	<b>200</b>

#### 4.4. ANÁLISE DE CORROSÃO (C<sub>o</sub>)

#### 4.4.1. Curvas de polarização cíclica

O comportamento do aço frente à corrosão foi avaliado por meio de curvas de polarização cíclica segundo o descrito no item 3.5.1. As curvas na Figura 4.4 correspondem às curvas obtidas de varreduras de potencial em função de Log da densidade de corrente para o aço duplex UNS S32205 em estado de fornecimento (azul) e nitretado (vermelho). Nas curvas três regiões são de interesse as quais estão identificadas como: (I: região de Tafel, II: região de passivação e III: Histerese).



**Figura 4.4.** Curva de polarização cíclica do aço duplex UNS S32205 em estado de fornecimento (azul) e nitretado N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (25%-75%) (vermelho).

A análise da Figura 4.4 permite verificar que o comportamento dos materiais estudados foi similar. Ambas as curvas apresentam a região I, II e III, contudo entre a região II aparece um pico para a curva de polarização cíclica do material nitretado destacado pela linha pontilhada preta. Acredita-se que este pico esteja relacionado com a transpassivação ou nucleação de pite em uma das regiões preexistentes de alfa ou gama nitretada. Supõe-se que isto esteja relacionado a

quantidade diferentes de nitrogênio, bem como dos demais elementos de liga na camada da austenita expandida. Verifica-se ainda que as varreduras começam na região I (região de Tafel) correspondente à região de transição catódica-anódica, passando pelo potencial de corrosão indicado pelas setas vermelhas. Verifica-se o aço inoxidável UNS S32205 em estado de fornecimento possui um potencial mais nobre (-0,132 V) representado por um deslocamento para direita em comparação com o potencial do aço nitretado (-0,361 V) (Figura 4.4).

Na sequência, a região marcada com II corresponde à região de passivação do aço inoxidável no meio eletrolítico, esta região inicia no final da região ativa e vai até o potencial de transpassivação (potencial de pites), aqui enquanto o potencial aumenta a densidade de corrente permanece quase constante (tendendo a uma linha na horizontal). É possível observar aqui que o aço nitretado possui uma faixa de potencial um pouco maior de região passiva em comparação com o aço em estado de fornecimento, o qual indica que o material nitretado ainda possui um filme protetor contra corrosão para regiões apenas por embaixo e acima dos potenciais do aço não nitretado.

Finalmente, na região III, três valores são de interesse para a descrição da resistência a corrosão localizada do aço. Primeiro, o valor de potencial de pites, que indica a resistência do material à formação de pites de corrosão (MAGNABOSCO, 2001). Pode se observar que o aço nitretado apresentou um valor ( $E_p=1,242$  V), maior do que o potencial do aço no estado de fornecimento ( $E_p=1,081$  V), apresentando assim uma maior resistência á corrosão por pites.

Um segundo valor importante é o valor da área da região de histereses que indica a tendencia do aço a se repassivar, sendo que quanto maior é a área, maior é a resistência a repassivação, ou seja, pior o desempenho (BASTIDAS, *et al.*, 1997). Segundo a Figura 4.4 pode se observar que tal valor de área é maior para o aço em estado de fornecimento, o que diz que o aço nitretado repassiva mais facilmente, o que está de acordo com o esperado visto que a presença de nitrogênio favorece a formação de  $\text{NH}_4^+$  com conseqüente redução do pH dentro do pite (JARGELIUS-PETTERSSON, 1999).

O terceiro valor é o ponto em que a curva de retorno intersecta a curva original de passivação, conhecido como potencial de repassivação, acima do qual os pites tendem a se desenvolver sem possibilidade passivação indicado pelas setas azuis, enquanto abaixo deste valor, um pite que eventualmente surja tende a se repassivar (DOS SANTOS, 2017) tal valor também resultou ser maior pra o aço nitretado quando comparado com o aço sem tratamento ( $E_r=8,97 \times 10^{-1}$  V;  $E_r=1,17$

V) respectivamente.

#### 4.4.2. Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão deve ser calculada mediante a Equação (2.7) que é função da corrente de corrosão, densidade e do peso equivalente do material. Para calcular esse valor, é necessário inicialmente a determinação do peso equivalente ( $EW$ ) do aço em estudo. Tendo em conta os elementos de liga acima de 1% e o balanço de ferro, segundo os valores da composição química do aço duplex apresentado na Tabela 3.1, o valor  $EW$  é calculado como sege:

Elementos de liga acima de 1%  $\Rightarrow$  22,1%Cr+5,2% Ni+2,77%Mo+69,93%Fe

Os valores para o cálculo do peso equivalente estão relacionados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3. Valores empregados para o cálculo do peso equivalente do aço UNS S32205.**

Elemento	% em peso	Valencia	Massa atômica
Cr	22,1	+3	51,996
Fe	69,93	+2	55,874
Ni	5,2	+2	58,71
Mo	2,77	+3	95,94

Empregando a Equação (3.3) é calculado o peso equivalente  $EW$  do aço duplex UNS S32205. Que será usado para os cálculos de densidade de corrente e porém de taxa de corrosão.

$$EW = 100 \times \left( \frac{22,1}{51,996} 3 + \frac{69,93}{55,874} 2 + \frac{5,22}{58,71} 2 + \frac{2,77}{95,94} 3 \right)^{-1} = 25,874$$

Tendo o valor de peso equivalente, a taxa de corrosão  $C_0$  é calculada a partir dos valores da densidade de corrente  $i_{corr}$  que foi determinada mediante e exploração de Tafel empregando o software *PSTrace 4*, a partir da região de Tafel presente nas curvas de polarização cíclica.

Finalmente, a Tabela 4.4 fornece um resumo dos valores medidos e calculados para os ensaios realizados no aço inoxidável duplex UNS S32205 no estado de fornecimento e nitretado.

**Tabela 4.4. Valores medidos e calculados dos parâmetros de interesse no ensaio de corrosão para o aço em estado de fornecimento e nitretado em baixa.**

	UNS S32205	UNS S32205 (Alphonsa, 2015)	UNS S32205 Nitretado (380°C)	UNS S32205 Nitretado (350°C) (Alphonsa, 2015)
	Fornecimento		Nitretado	
$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$0,75 \pm 0,52$	$0,79 \pm 0,03$	$3,29 \pm 2,60$	$1,70 \pm 0,2$
$E_{corr}$ (mV vs SCE)	$-150 \pm 90$	$-154 \pm 3$	$-347 \pm 10$	$-74 \pm 4$
$I_{pass\_med}$ ( $\mu\text{A}$ )	$1,91 \pm 0,08$	-	$1,57 \pm 0,58$	-
$E_p$ (mV)	$1010 \pm 70$	$996 \pm 15$	$1240 \pm 20$	$1122 \pm 20$
$E_r$ (mV)	$897 \pm 130$	-	$1170 \pm 30$	-
$E_{corr\_2}$ (V)	$437 \pm 330$	-	$532 \pm 180$	-
$C_o$ (mm/ano)	$0,80 \times 10^{-2} \pm 0,41 \times 10^{-2}$	-	$3,62 \times 10^{-2} \pm 2,97 \times 10^{-2}$	-

Os resultados da Tabela 4.4, permite fazer um comparativo entre o aço inoxidável duplex UNS S32205 no estado de fornecimento e nitretado em baixa temperatura como sege:

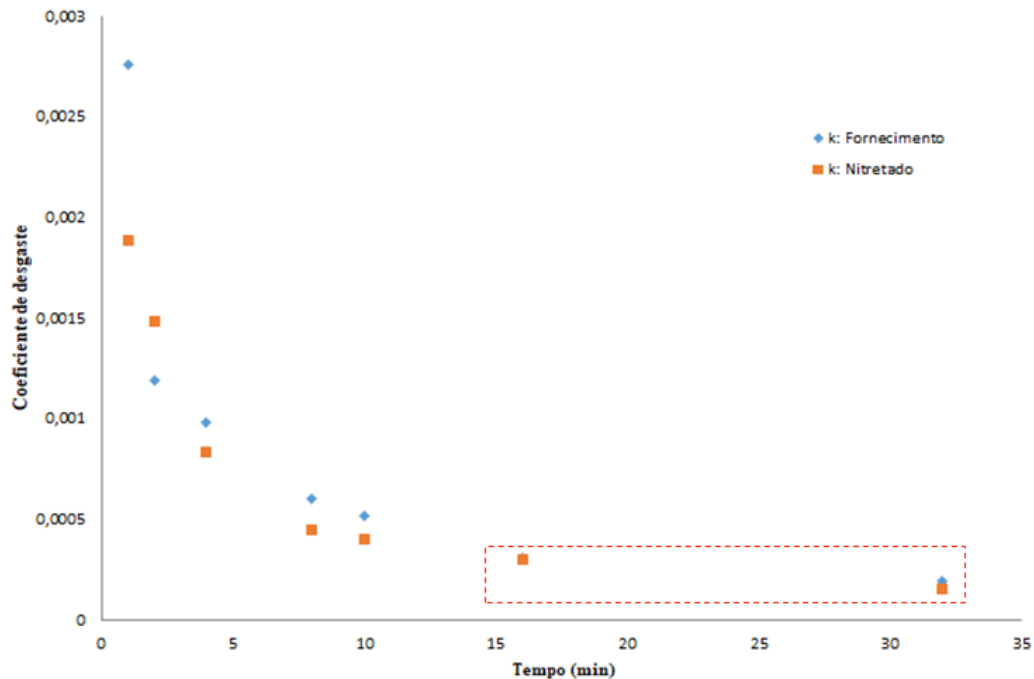
Ainda quando a taxa de corrosão do aço verifica-se que a nitretação piorou quando comparado com o aço sem tratar, contudo verifica-se que o aço nitretado teve melhor desempenho no que diz respeito a potencial pite, potencial de repassivação e a resistência a se repassar. Resultado similar foi obtido no trabalho desenvolvido por (JARGELIUS-PETTERSSON, 1999) onde foi observado que a influencia do nitrogênio no aço austenítico diminuiu a densidade de corrente passiva e acelera a repassivação.

## 4.5. COMPORTAMENTO DO AÇO FRENTE AO DESGASTE PURO $W_0$ E TRIBOCORROSIVO $T$

### 4.5.1. Regime de desgaste

O regime permanente de desgaste é atingido quando o coeficiente de desgaste ou taxa de desgaste permanece constante. Para estas condições não existe padrão de tempo, distância de deslizamento característica ou uma faixa de valores específicos. Isso depende dos materiais envolvidos e das condições de ensaio. Neste trabalho foram realizados ensaios do aço duplex UNS S32205 no estado de fornecimento e nitretado contra esferas de zircônia em estado de fornecimento e com rugosidade modificada mediante moagem em moinho de esferas com areia de sílica. Verificou-se que as crateras geradas com esferas condicionadas previamente não foram suficientemente bem definidas, o que fez optar por ensaios com esferas no estado de fornecimento. A obtenção do regime permanente de desgaste que permitiram coletar dados confiáveis do comportamento do sistema em estudo, foi avaliada segundo o item 3.5.2, onde o regime foi atingido depois dos 16 min nas condições propostas.

A Figura 4.5 apresentam as curvas obtidas desses regimes para o aço duplex UNS S32205 no estado de fornecimento e nitretado.



**Figura 4.5.** Curva de coeficiente de desgaste em função do tempo de ensaio para determinação do regime permanente de desgaste para amostra de aço duplex UNS S32205 nitretada a plasma.

Tendo em conta a Figura 4.5 de coeficiente de desgaste em função do tempo para os ensaios no aço inoxidável duplex UNS S32205 no estado de fornecimento e nitretado, o tempo escolhido e empregado para os ensaios finais foi de 18 min para ambos os materiais, já que estes encontram-se dentro do mesmo regime de permanente de desgaste. Sendo assim, foram realizados quatro ensaios de desgaste microabrasivo nas amostras com e sem tratamento por um tempo de 18 min.

A Equação (2.1) que obedece a uma geometria de calota semiesférica permitiu calcular os valores de volume desgastado para os ensaios nas amostras. Todos os cálculos estão registrados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5. Valores obtidos dos raios, cálculo do volume de desgaste e taxa de desgaste para os ensaios de desgaste puro e tribocorrosivo para o aço inoxidável duplex UNS S32205 em estado de fornecimento e nitretado em baixa temperatura para tempo de ensaios de 18 min.**

Amostra	Tipo de desgaste	Raio ( $\mu\text{m}$ )	Volume ( $\times 10^{-7} \text{ cm}^3$ )	Taxa de desgaste (mm/ano)
Aço nitretado	$T$	$712 \pm 14$	$5,2 \pm 0,5$	$9,5 \pm 0,38$
	$W_0$	$476 \pm 35$	$1,1 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,6$
Aço no estado de fornecimento	$T$	$784 \pm 9$	$7,6 \pm 0,4$	$11,5 \pm 0,3$
	$W_0$	$666 \pm 12$	$4,0 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,3$

Visando conferir os cálculos anteriores e estudar melhor a região desgastada para as amostras com e sem tratamento de nitretação, foram selecionadas amostras ensaiadas que logo também foram analisadas mediante perfilometria tridimensional e da secção retangular das crateras para conferir tais geometrias semiesféricas que serão apresentadas no item 4.6.2.

Os resultados apresentados na Tabela 4.5 mostram que, para todos os casos estudados, o volume total desgastado calculado em função dos raios das crateras formadas sempre foi superior no aço sem tratamento no que diz a melhora obtida pelo tratamento termoquímico de nitretação em baixa temperatura no aço inoxidável duplex para ensaios microabrasivos.



Finalmente, tendo em conta os valores dos raios médios das calotas, foram realizados cálculos da profundidade das calotas a fim de garantir que os ensaios realizados não tinham ultrapassado a camada nitretada no caso das amostras tratadas de fato que as avaliações feitas sejam mesmas da camada e não do substrato. Os resultados de tais cálculos estão registrados na Tabela 4.6. Tendo em conta que a espessura da camada nitretada foi de uns  $3\mu\text{m}$  e os valores atingidos de profundidade para os ensaios de desgaste tribocorrosivo ( $T$ ) e desgaste puro ( $W_0$ ) não foram maior do que esse valor, pode se afirmar que o tratamento de nitretação realizado conferiu uma melhora no aço UNS S32205 no que diz da resistência ao desgaste tribocorrosivo e desgaste puro devido a que as profundidades das calotas e porem o volume desgastado foi sempre maior para o aço no estado de fornecimento.

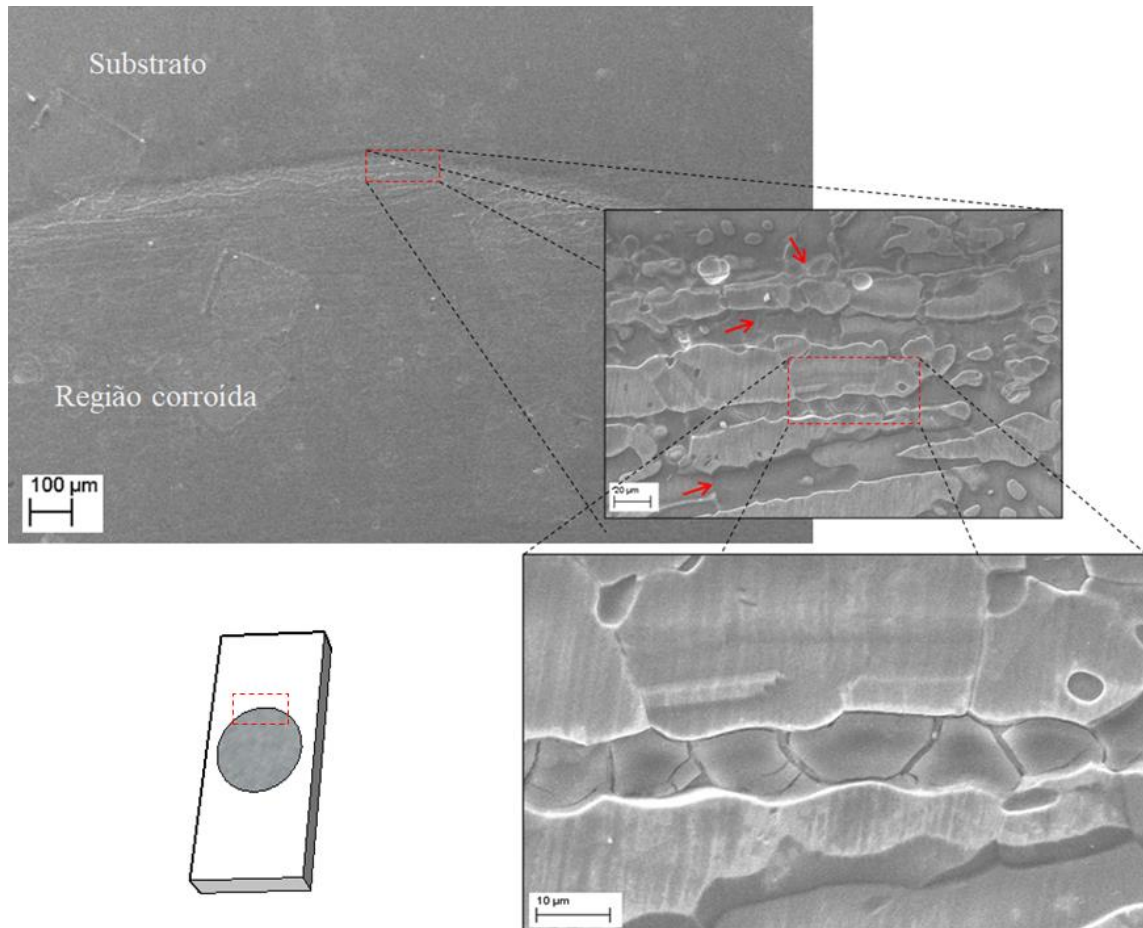
**Tabela 4.6. Cálculo das profundidades médias das calotas de desgaste para aços nitretado e no estado de fornecimento para ensaios de desgaste tribocorrosivo e puro.**

Amostra	Tipo de desgaste	Profundidade da calota ( $\mu\text{m}$ )
Aço nitretado	$T$	$2,6 \pm 0,10$
	$W_0$	$1,2 \pm 0,2$
Aço no estado de fornecimento	$T$	$3,14 \pm 0,07$
	$W_0$	$2,27 \pm 0,08$

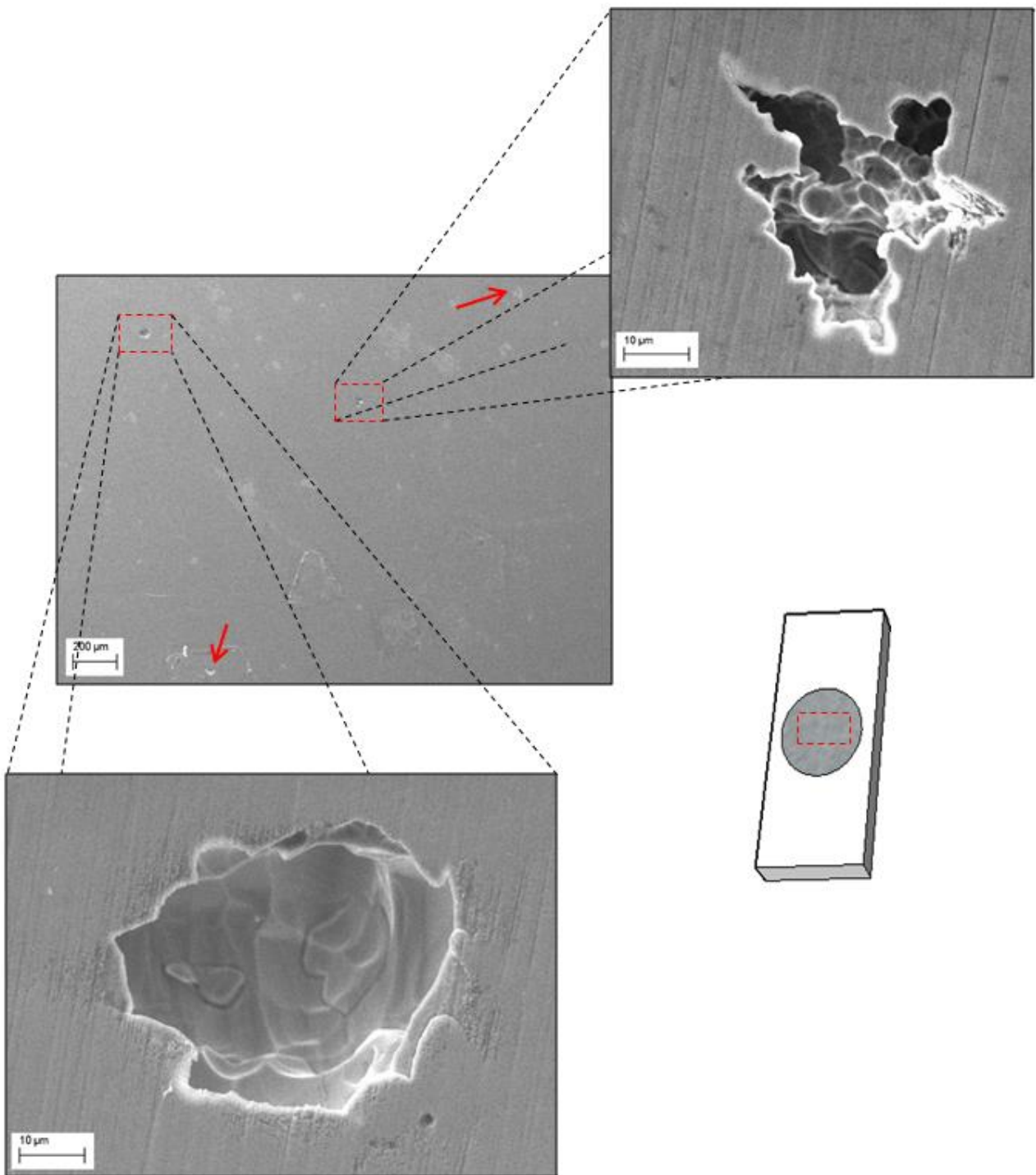
## 4.6. ANÁLISES DE SUPERFÍCIES DESGASTADAS

### 4.6.1. Corrosão

A Figura 4.6 e Figura 4.7 correspondem às imagens de MEV do aço inoxidável duplex UNS S32205 no estado de fornecimento, após ensaio de corrosão segundo descrito no item 3.5.1. Na Figura 4.6 visualiza-se à região de transição entre o substrato e a região corroída, pode-se observar presença de corrosão no contorno de grão na fase  $\alpha$ , bem como na interface da fase  $\alpha$  e  $\gamma$ . A Figura 4.7 corresponde à região central da zona corroída, onde pode se observar a nucleação de alguns pites de corrosão. Aqui é possível observar que a formação de pites tem maior presença na fase ferrítica do que na fase austenítica que pode se dever ao menor valor de PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), o que concorda com o resultado obtido por (PEREIRA, *et al.*, 2017) onde foi avaliada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex e super duplex solubilizados através de experimentos de polarização potenciodinâmica.

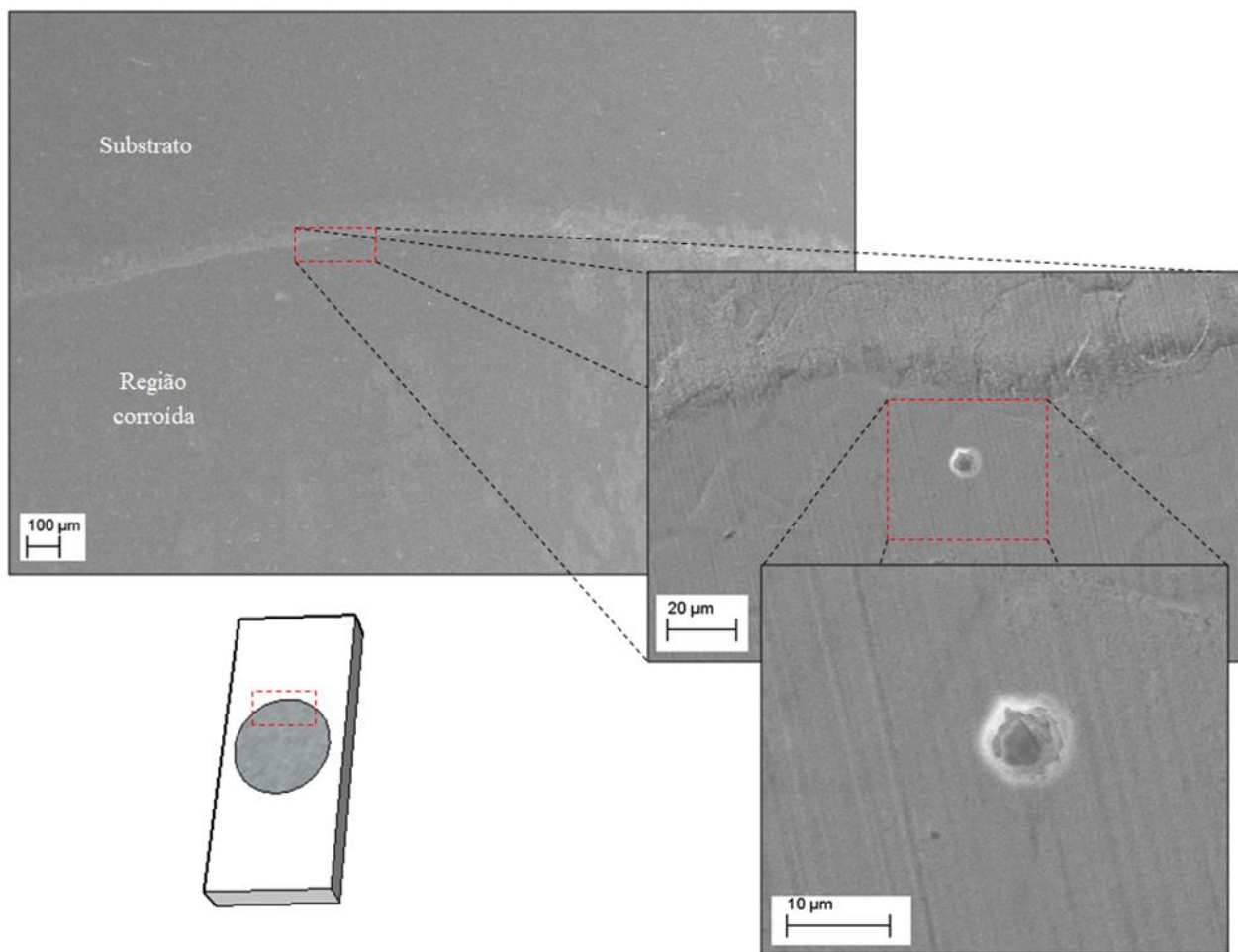


**Figura 4.6. Micrografia obtida por MEV do contorno da região atacada no ensaio de corrosão pura no aço duplex UNS S32205 no estado de fornecimento.**

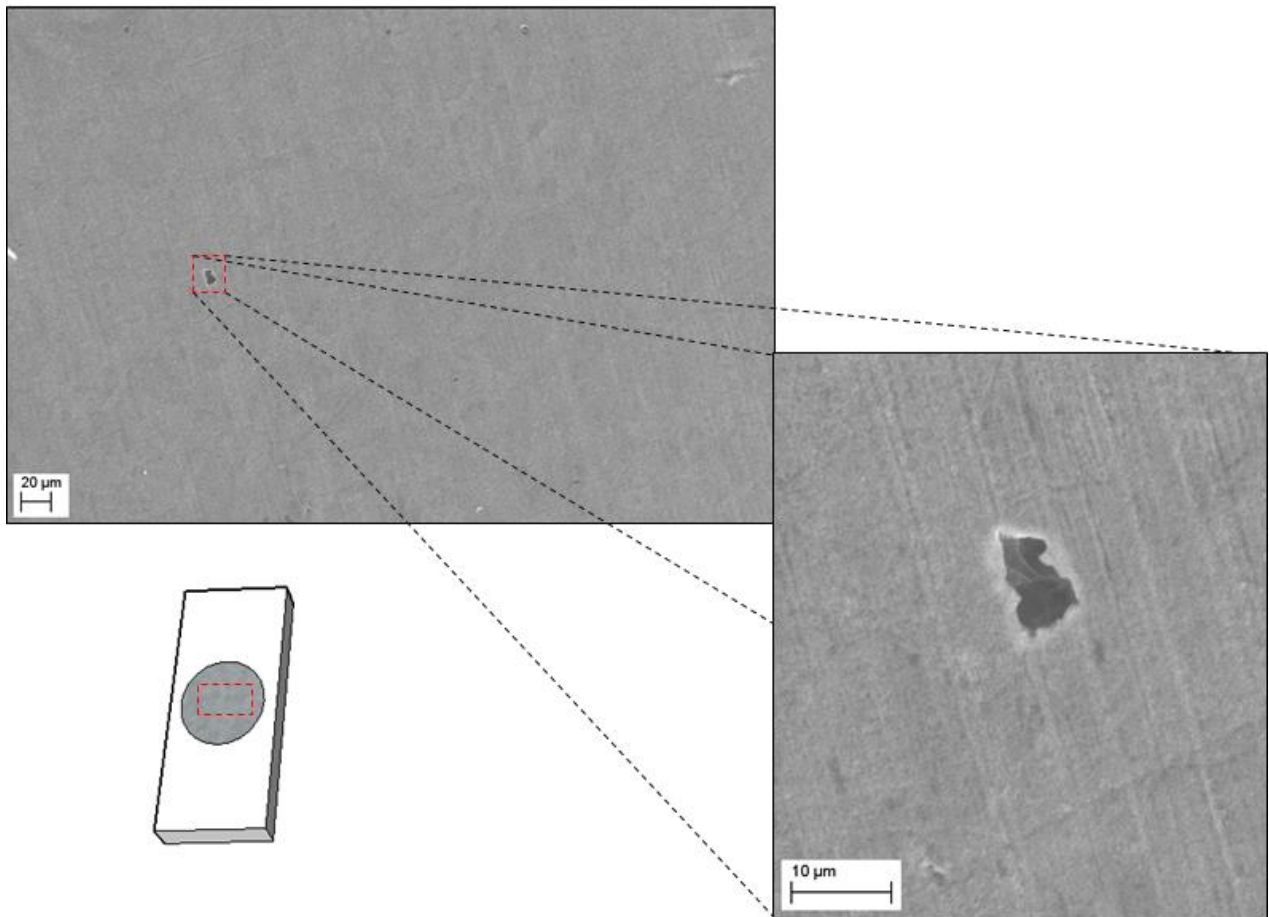


**Figura 4.7. Micrografia obtida por MEV do centro da região atacada no ensaio de corrosão pura no aço duplex UNS S32205 no estado de fornecimento.**

A Figura 4.8 e Figura 4.9 correspondem às imagens de MEV do aço inoxidável duplex UNS S32205 nitretado, após ensaio de corrosão pura conforme o descrito no item 3.5.1. Na Figura 4.8 corresponde à região atacada entre o substrato e a região corroída, pode se observar presença de pites de corrosão. A Figura 4.9 corresponde à região central da zona corroída, onde pode se observar também a presença pites de corrosão. A análise desta figura mostra corrosão mais uniforme, sem ataque em contornos de fase ou de grão como apresentado na Figura 4.6.



**Figura 4.8. Micrografia obtida por MEV do contorno da região atacada no ensaio de corrosão pura no aço duplex UNS S32205 nitretado.**



**Figura 4.9. Micrografia obtida por MEV do centro da região atacada no ensaio de corrosão pura no aço duplex UNS S32205 nitretado.**

De acordo com as imagens acima de MEV, pode se dizer que o aço em estado de fornecimento apresentou mais evidencia de corrosão localizada quando comparado com o aço nitretado, sendo possível identificar pites, corrosão em contorno de grão, corrosão na interface das fases, bem como nos contornos de macla. Além disto, as dimensões, densidade e profundidade dos pites se apresentam maiores na amostra no estado de fornecimento. Comprovando assim melhora na resistência a corrosão por pites para o aço nitretado

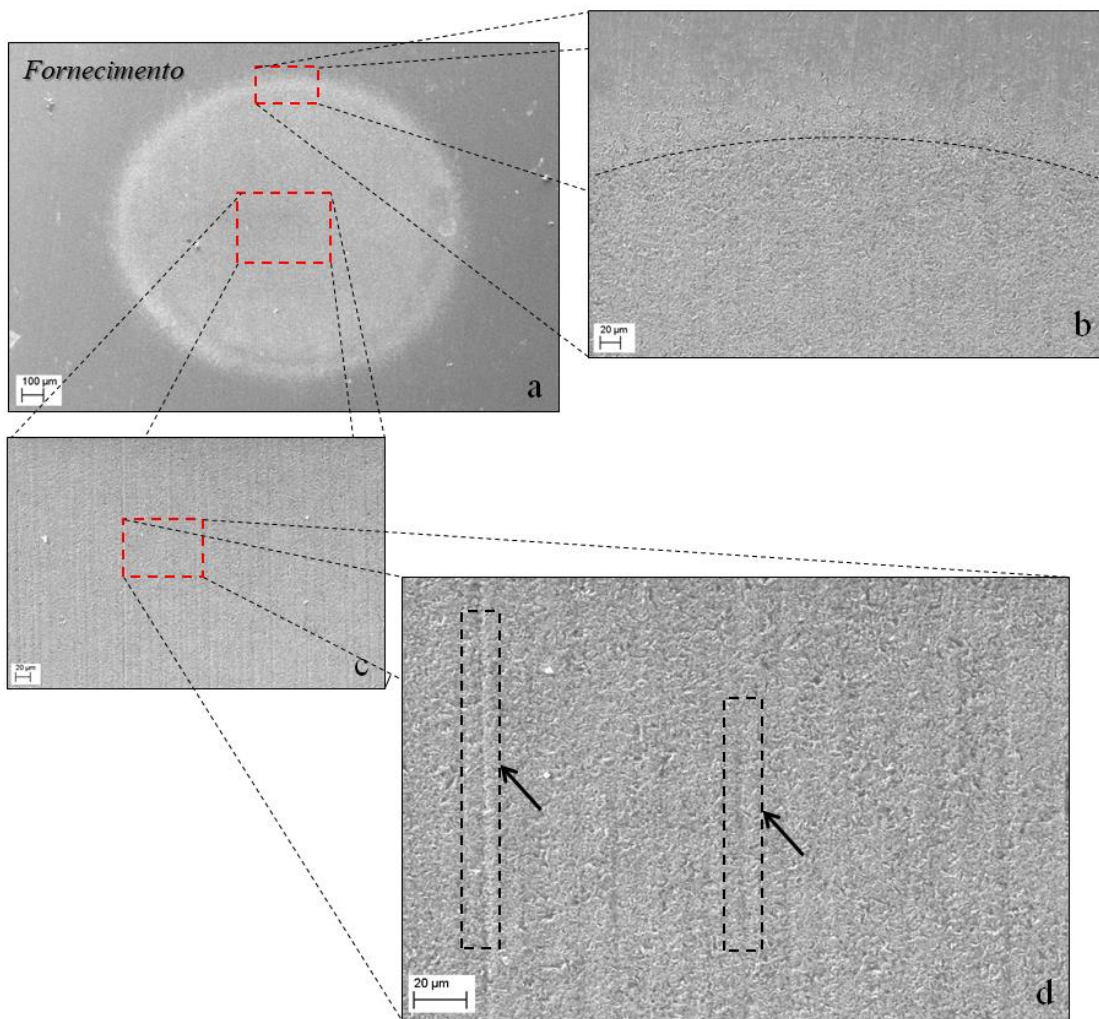
#### 4.6.2. Desgaste puro e tribocorrosivo

Buscando analisar os micromecanismos de desgaste atuantes nas amostras para os sistemas tribológicos empregados, foram produzidas imagens da região de transição entre a região desgastada e não desgastada e no centro da calota conforme nas Figura 4.10,

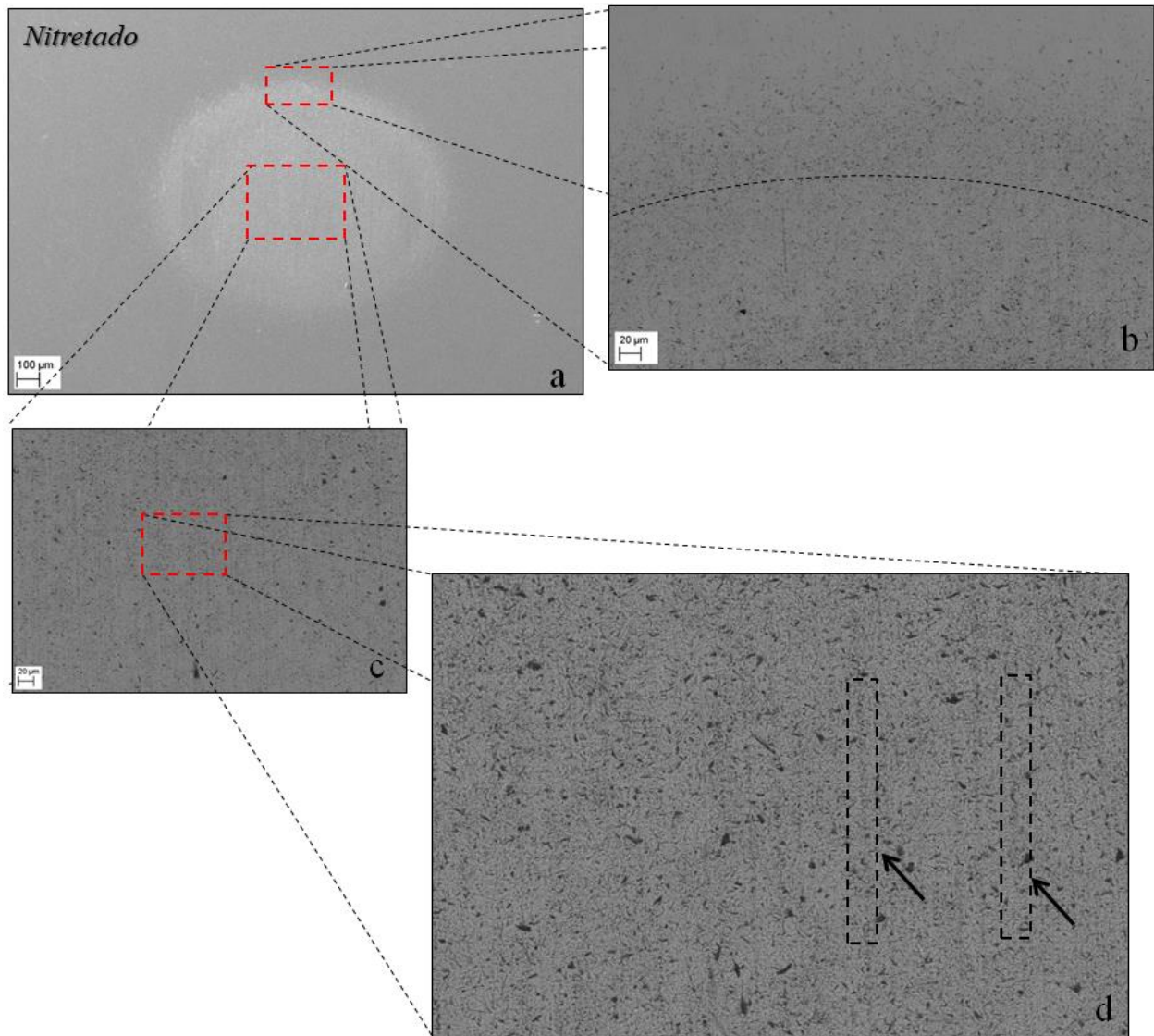
Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13.

Nas Figura 4.10 e

Figura 4.11 são apresentadas as micrografias obtidas em MEV das calotas de desgaste para o aço inoxidável duplex UNS S32205 em estado de fornecimento e nitretado respectivamente, para um tempo de 18 min segundo os parâmetros do item 3.5.3 no que diz respeito o desgaste puro.



**Figura 4.10.** Imagem obtida por MEV da calotas no ensaio de desgaste puro em amostra no estado de fornecimento. a. calota de desgaste (100x), b. Contorno da calota (500x), c. Centro da calota (500x) e c. Centro da calota (1000x).



**Figura 4.11.** Imagem obtida por MEV das calotas no ensaio de desgaste puro em amostra nitretada. a. Calota de desgaste (100x), b. Contorno da calota (500x), c. Centro da calota (500x) e c. Centro da calota (1000x)

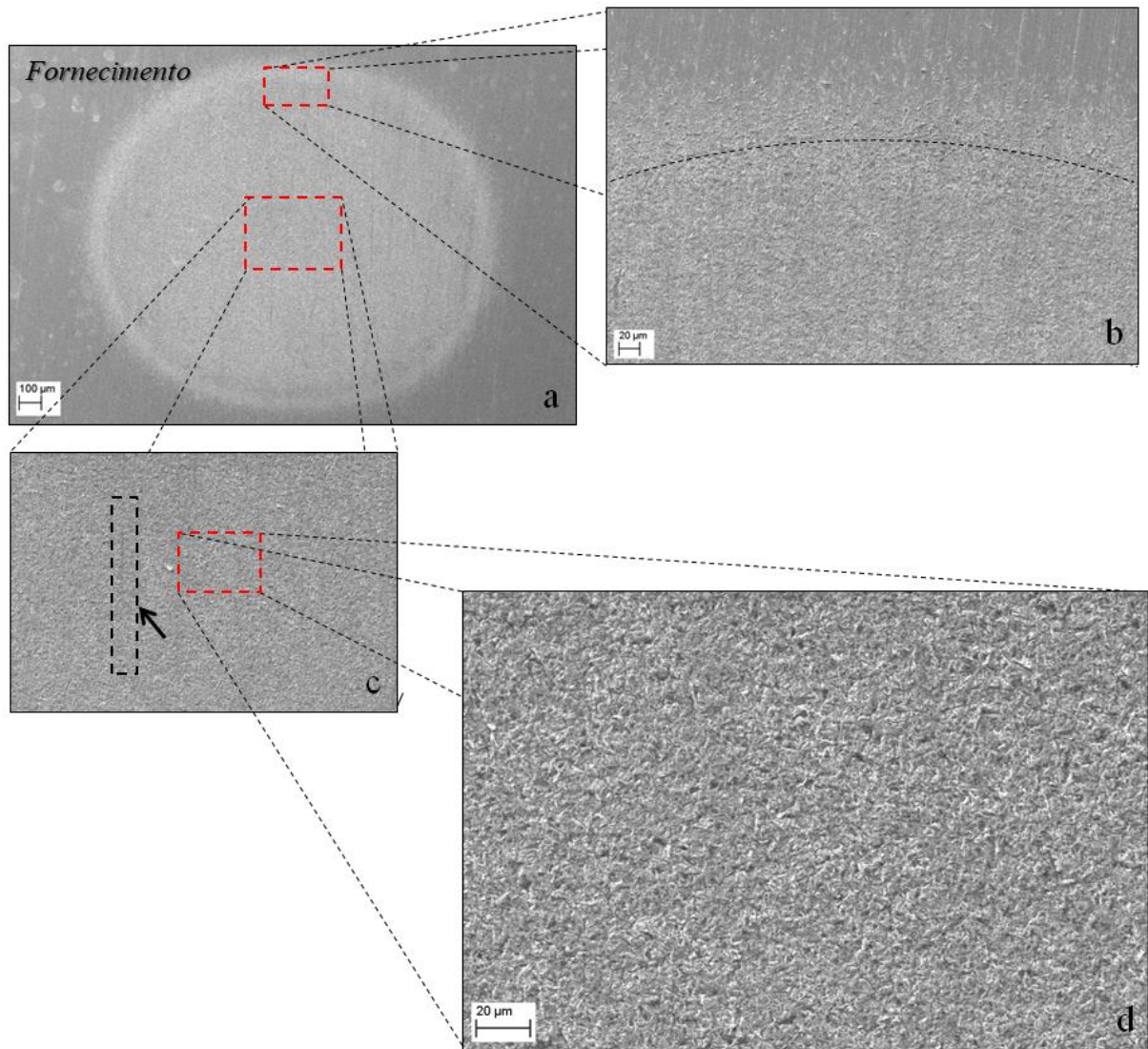
Segundo as imagens obtidas por MEV das calotas obtidas após ensaios de microabrasão pura nos aços inoxidáveis dúplex UNS S32205 no estado de fornecimento e nitretado (Figura 4.10 e

Figura 4.11) respectivamente, pode se identificar que mecanismo predominante foi o regime de abrasão de três corpos (regime *rolling*). Contudo ambas as condições apresentam alguns riscos (indicadas pelas setas pretas), sendo mais evidente para o aço não nitretado, que apresentou a formação de alguns riscos típicos da abrasão de dois corpos (regime *grooving*). Na condição nitretada é possível identificar algumas linhas na verticais, contudo são muito mais sutis. Isto está de acordo com o resultado obtido no trabalho de (ADACHI, et al., 2003), onde a presença de riscos, ou seja, tendência ao regime misto foi atribuído à diferença de dureza do sistema, o substrato não nitretado ( $367,8 \pm 35,9 \text{ HV}_{0.05}$ ) e a esfera de zircônia ( $\sim 1150 \text{ HV}_{0.05}$ ).

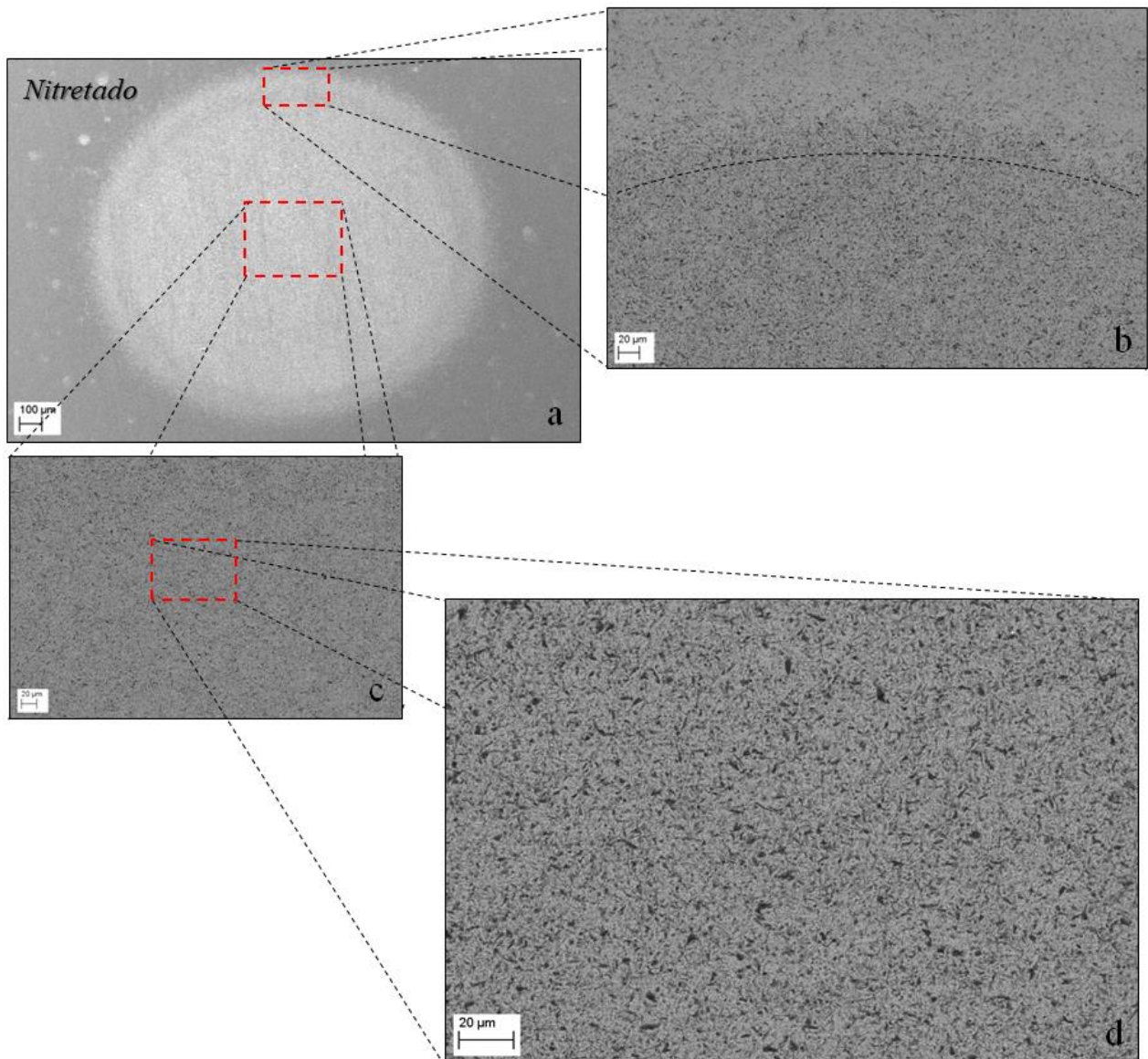
Nas Figura 4.12 e Figura 4.13, são apresentadas as micrografias obtidas em MEV das calotas de desgaste tribocorrosivo para o aço inoxidável duplex UNS S32205 em estado de fornecimento e nitretado, respetivamente, para um tempo de 18 min.

Comparando as calotas obtidas para a condição de desgaste puro e desgaste mais corrosão fica evidente que a presença de óxidos na superfície é determinante para o mecanismo de desgaste no regime de três corpos (*rolling*). Na condição desgaste mais corrosão é impossível identificar qualquer linha de riscamento, contudo na condição de desgaste puro o riscamento é mais evidente quanto maior a diferença de dureza entre esfera, partículas e substrato, sendo que para as amostras nitretada (mais dura) as linhas de riscamento são mais sutis. Isto parece estar de acordo com o proposto (ADACHI, et al., 2003), visto que em condições onde a corrosão está presente o contato das partículas são predominantemente com a película oxidada presente na superfície do aço inoxidável.





**Figura 4.12.** Imagem obtida por MEV das calotas no ensaio de desgaste tribocorrosivo para a amostra no estado de fornecimento. a. calota de desgaste (100x), b. Contorno da calota (500x), c. Centro da calota (500x) e d. Centro da calota (1000x)

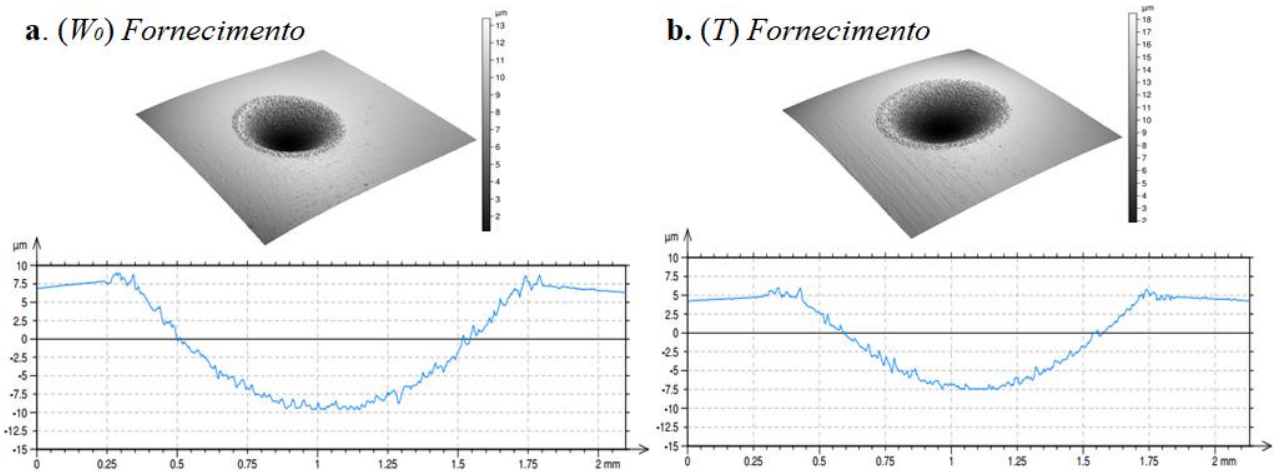


**Figura 4.13.** Imagem obtida por MEV das calotas no ensaio de desgaste tribocorrosivo para a amostra nitretada. a. calota de desgaste (100x), b. Contorno da calota (500x), c. Centro da calota (500x) e c. Centro da calota (1000x)

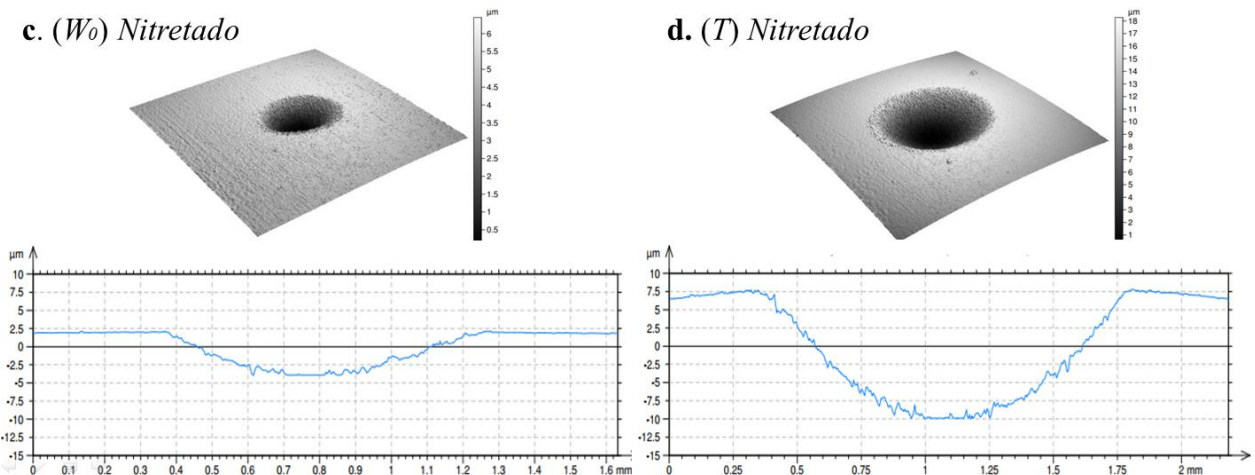
De forma geral, pode se observar que para os ensaios de desgaste puro e tribocorrosivo nas condições estabelecidas de esfera de zircônia no estado de fornecimento, velocidade de rotação, carga dinâmica, vazão e concentração de solução abrasiva, os regimes de desgaste predominante foram de desgaste a três corpos.

Com o objetivo de calcular a profundidade de desgaste, volume de desgaste, foi verificado que a geometria das calotas tiveram a geometria semiesférica, por isso foi verificado o perfil da cratera mediante imagens em perfilometria 3D. As imagens obtidas das crateras das amostras com

e sem tratamento de nitretação são apresentadas na Figura 4.14 e Figura 4.15 as quais mostram a topografia superficial da região desgastada gerada por interferometria a laser para o aço inoxidável duplex UNS S32205 em estado de fornecimento e nitretado para ensaios de desgaste puro e tribocorrosivo respetivamente.



**Figura 4.14. Perfilometria 3D e perfil da seção gerada pelo desgaste da calota para ensaio de desgaste, a. puro e b. tribocorrosivo no aço inoxidável duplex UNS S32205 no estado de fornecimento.**



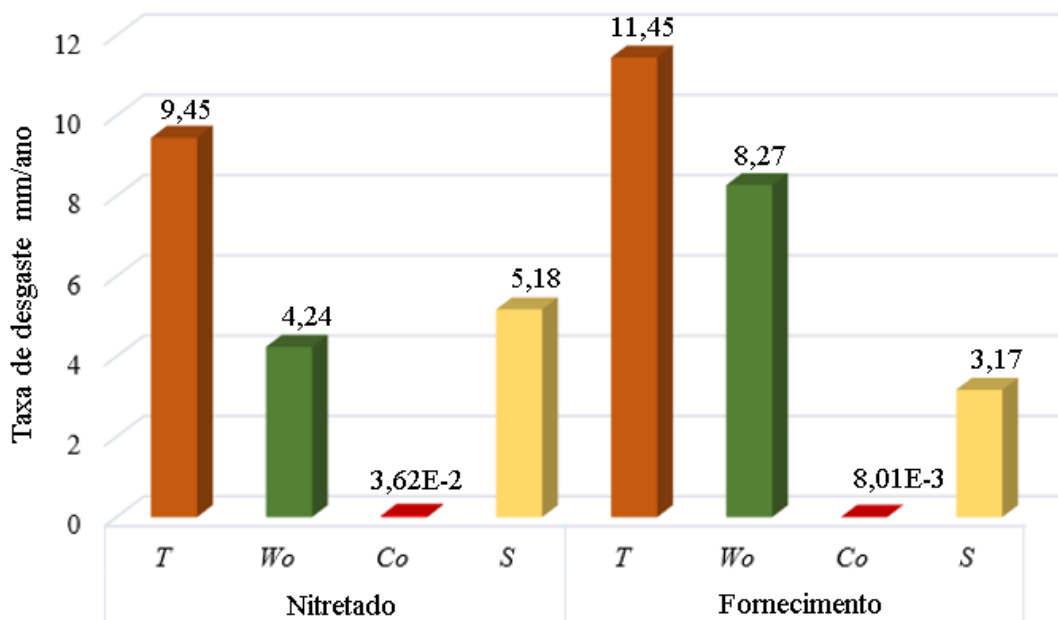
**Figura 4.15. Perfilometria 3D e perfil da seção gerada pelo desgaste da calota para ensaio de desgaste a. puro e b. tribocorrosivo no aço inoxidável duplex UNS S32205 nitretado.**

Verificou-se também, que os menores coeficientes de desgaste foram das amostras obtidos para as amostras nitretadas, e pelo modo de desgaste, é viável afirmar que houve uma melhora na

resistência ao desgaste puro como para o desgaste tribocorrosivo do aço tratado, que tornam-se fundamental para amenizar a taxa de volume desgastado.

#### 4.7. DETERMINAÇÃO DA SINERGIA

A Figura 4.16 apresenta de forma resumida uma comparação entre os resultados de desgaste abrasivo puro, desgaste tribocorrosivo, corrosão pura e o efeito sinérgico para os aços inoxidáveis com e sem tratamento de nitretação. Pode se observar que o efeito sinérgico permite estabelecer como as duas condições essenciais de desgaste (mecânica e eletroquímica) interagem umas com as outras, apresentando um acréscimo na taxa global de desgaste do material. Ao observar a magnitude do sinergismo (abrasão-corrosão) para o aço com e sem nitretação, observa-se que o desempenho dos mecanismos de desgaste está implicitamente relacionado à agressividade ou efeito do meio sobre o material.



Tribocorrosão (*T*), desgaste puro (*W<sub>o</sub>*), corrosão pura (*C<sub>o</sub>*) e sinergia (*S*).

**Figura 4.16. Resumo dos resultados de desgaste tribocorrosivo, desgaste puro, corrosão pura e sinergismo para o aço inoxidável duplex UNS S32205 nitretado e no estado de fornecimento.**

Realizando uma análise global do desempenho dos mecanismos em um ambiente corrosivo, observa-se que o material com maior efeito sinérgico é o aço nitretado. Ainda quando mostrou um

melhor desempenho no que diz a resistência ao desgaste tribocorrosivo e também foi mais susceptível a desgaste corrosivo puro.

O trabalho desenvolvido por (TORO, et al., 2001) avaliou um aço da serie AISI 410S que foi nitretado em uma temperatura de 1200°C em atmosfera de N<sub>2</sub>, obtendo uma martensita na superfície. O aço tratado foi avaliado a resistência ao desgaste puro e a corrosão-erosão e comparado com aços da serie AISI 420 e AISI 410 temperado. Verificou se que o aço nitretado teve melhor resistência ao desgaste puro e tribocorrosivo do que comparado com os outros aços, devido à maior dureza e melhor resistência a corrosão por pites.

A Tabela 4.7 mostra o resumo dos valores das taxas de desgaste puro, tribocorrosivo, taxa de corrosão e o cálculo do sinergismo. Pode se observar que para ambos os materiais a sinergia foi positiva, o que conduz a afirmar que o mecanismo de desgaste do efeito sinérgico abrasão corrosão foi mais severo, indicando que a degradação eletroquímica é o que controla o acréscimo no desgaste do material não somete o desgaste mecânico.

**Tabela 4.7. Calculo da sinergia no aço inoxidável duplex UNS S32205 em estado e fornecimento e nitretado em baixa temperatura.**

Material	$T$ (mm/ano)	$W_o$ (mm/ano)	$C_o$ ( $\times 10^{-2}$ mm/ano)	S
Aço UNS S32205 nitretado	$9,45 \pm 0,38$	$4,24 \pm 0,62$	$3,62 \pm 0,29$	5,18
Aço UNS S32205 estado de fornecimento	$11,45 \pm 0,26$	$8,27 \pm 0,29$	$8,01 \pm 4,1$	3,17

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a avaliação da resistência ao desgaste, corrosão e o efeito sinérgico destas em um aço duplex UN S32205 tratado pelo processo de nitretação assistida a plasma a baixas temperaturas. As principais conclusões obtidas foram:

### **Microestrutura e dureza**

O tratamento de nitretação a plasma no aço inoxidável duplex UNS S32205 promoveu o deslocamento para esquerda do pico da austenita evidenciando a formação da fase metastável de austenita expandida (fase S), também verificou-se a formação da fase S na região de fase ferrita conforme difratograma de DRX. A camada da fase S apresentou espessura de  $3,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$  aumentando a dureza de  $367,0 \pm 35,9 \text{ HV}_{0,05}$  para  $1101,8 \pm 179,9 \text{ HV}_{0,05}$ .

### **Avaliação na corrosão**

A nitretação deslocou o potencial de corrosão do aço nitretado para potencias menos nobre do que o obtido para o aço em estado de fornecimento, contudo verificou se que a nitretação conferiu maior potencial de pite, menor histerese e maior potencial de repassivação.

A observação das superfícies corroídas em MEV mostraram claramente maior quantidade e tamanho de pites, bem como corrosão em contorno de fase alfa e gama e de maclas para as amostras sem tratamento. Para o aço nitretado só foi possível identificar a formação de pites.

### **Avaliação desgaste puro**

A realização dos ensaios de desgaste puro por microabrasão utilizando suspensão em água millipore do Tipo 1 desaerada e em ambiente de *glove box* foi efetivo para inibir a corrosão.

A nitretação melhorou a resistência a desgaste quando comparado com o aço sem tratamento, apresentando menor volume desgastado do que para o aço sem tratamento.

Em condições de desgaste puro o material não tratado e nitretado apresentaram formação de alguns riscos indicando mudança de mecanismo de rolamento (regime *rolling*) para regime misto. O efeito de riscamento é mais presente no material não tratado.

### **Avaliação desgaste tribocorrosivo**

Nos ensaios de desgaste tribocorrosivos o desgaste mecânico e eletroquímico atuam em conjunto, neste caso especificamente para acrescentar o desgaste, indicando que o meio onde é desenvolvido o desgaste influencia na remoção de material para ambos os aços, sendo maior no aço sem tratamento.

O meio agressivo presente durante o ensaio de desgaste tribocorrosivo tanto para as nitretadas e não tratadas favoreceu o mecanismo de desgaste por rolamento.

### **Avaliação sinergia**

A sinergia dos mecanismos abrasão-corrosão indicam uma ação positiva tanto para a condição não tratada como nitretada, indicando que a corrosão é determinante para o desgaste do material. Contudo a sinergia foi mais positiva para a amostra nitretada do que para a não tratada.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

**ADACHI K. e Hutchings I. M.** Wear-mode mapping for the micro-scale abrasio test. - *Wear*, 2003. - 23–29 : Vol. 255.

**AGHAJANI H. e Behrangi S.** Plasma Nitriding of Steels. - Switzerland : Springer, 2017.

**AGUDO L. L. [e outros]**Desempeño tribológico de la austenita expandida (fase s) obtenida mediante nitruración por plasma de un acero inoxidable 304. 2000.

**ALLSOPP D. N., Trezona R. I. e Hutchings I. M.** The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear. *Tribology Letters*, 1998. - 259–264.

**ALPHONSA J., Raja V. S. e Mukherjee S.** Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel. *Corrosion Science: Elsevier*, 2015. - 121-132 : Vol. 100.

**ALVES Clodomiro J.** Nitretação a plasma: Fundamentos e Aplicações. UFRN, 2001.

**APERADOR W., Ramirez C. e Bautista J.** Sinergia entre la corrosión erosión del acero 1045 recubierto por multicapas de TiN/TiAlN. - Bogotá : *Revista Mexicana de física*, 2011. - 350-355 : Vol. 57 (4).

**ARAUJO H.** Eletroquímica aplicada e corrosão. - Curitiba : Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2003.

**ARCELOR J. C. e Faria R. A.** Aço inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: Uma revisão incluido a nova oferta da arcelormittal. s.d.

**ASM** The atlas specialty metals technical Handbook of stanlees steels. Atlas Specialty Metals Technical Services Department, 2008.

**ASTM** American Society for Testing and Materials: ASTM E975-13 Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation. ASTM International, 2013.

**ASTM** American Society for Testing and Materials: ASTM G102-89 Standard practice for calculation of corrosion rates and related informationfrom electrochemical measurements. ASTM International, 2015.

**ASTM** American Society for Testing and Materials: ASTM G119-09 Determining Synergism Between Wear and CorrosionStandard Guide for.: ASTM International, 2016.

**ASTM** American Society for Testing and Materials: ASTM G40-01 Standard Terminology Relating to Wear and Erosion [Publicación periódica]. ASTM International, 2001.



**ASTM** American Society for Testing and Materials: ASTM G40-02 Standard Terminology Relating to Wear and Erosion [Publicación periódica]. ASTM International, 2002.

**ASTM** American Society for Testing and Materials: ASTM G40-15 Standard Terminology Relating to Wear and Erosion [Publicación periódica]. ASTM International, 2015.

**ASTM G119-89** Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements [Libro]. ASTM International, 2015.

**BASTIDAS J. M. [e outros]** Corrosion behaviour of highly alloyed stainless steels in mixed chloride and fluoride aqueous solutions [Publicación periódica]. - Weinheim : Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion, 1997. - 216-220 : Vol. 48.

**BECKER W. T. e Shipley R. J.** ASM Handbook Volume 11: Failure Analysis and Prevention ASM International, 2002. - Vol. 11.

**BELLO J. O., Wood R. J. K. e Wharton J. A.** Synergistic effects of micro-abrasion–corrosion of UNS S30403, S31603 and S32760 stainless steels [Publicación periódica]. Elsevier, 2007. - 149–159 : Vol. 263.

**BERTON Elisiane** 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. - Curitiba : Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

**BLAUP P. J.** Tribology Analysis. (A Practical Approach to the Diagnosis of Wear Problems). New York : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016.

**BOBADILLA M. R.** Nitretação a plasma de um aço inoxidável duplex 2205. - São Paulo : Escola Politecnica da Universidad de São Paulo, 2015.

**BOSE K. e Wood R. J. K.** Optimum tests conditions for attaining uniform rolling abrasion in ball cratering tests on hard coatings. Elsevier: Wear, 2005. - 322-332 : Vol. 258.

**BOZZI A. C., De Mello, J.D.B., Scandian, C.** Desempenho tribológico de ferros fundidos brancos ao cromo e molibidênio em ensaios de microabrasão - comparação com resultados de abrasão a dois corpos e abrasão a três corpos. Cusco, 2007.

**BRÜHL S. P. [e outros]** Nitruración iónica de aceros inoxidables endurecibles por precipitación. Caracas : plemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009;, 2009. - 1559-1565 : Vol. 4.

**BRUNETTI C.** Efeito da preparação de corpos-de-prova na vida em fadiga de contato de rolamento de ferro fundido nodular austemperad. - Curitiba : UTFPR, 2008.

**CARAVANTES W. [e outros]**Desenvolvimento de dispositivo e estudo do comportamento ao microdesgaste abrasivo do aço AISI 420 temperado e revenido. Revista Matéria, 2015. - 304-315 : Vol. 20.

**CASTELETTI L. C. [e outros]**Análise da austenita expandida em camadas nitretadas em aços inoxidáveis austenítico e superaustenítico. São Paulo : CBECiMat, 2010. - 5856-5863.

**CAVALCANTE Rafael** Nitretação Iônica por Plasma Pulsado de Aços Inoxidáveis Duplex. - Rio de Janeiro : Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

**CHARLES J. e Faria R.** Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: uma revisão incluindo a nova oferta da arcelormittal. G.M. Global research stainless, s.d..

**COELHO G. B. e Silva W. M.** Análise de microabrasão em aços inoxidáveis supermartensíticos [Publicación periódica]. - Uberlândia : Universidade Federal de Uberlândia, 2015.

**COSTA C. e da Costa E.** Tratamentos termoquímicos. - Joinville : UdeSC, s.d..

**COZZA R.** Estudo da obtenção do Regime Permanente de Desgaste em ensaios de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa conduzidos em corpos-de-prova de WC-Co P20 e aço-ferramenta M2. Revista Matéria, 2018. - 1 : Vol. 23.

**CRAMER S., COVINO B.** Corrosion: Materials. Ohio : ASM International, 2005. - Vol. 13B.

**da COSTA A. L. e Mei P. R.** Aços e ligas especiais. Campinas : Edgard Blucher, 2010.

**de BÔRTOLI E., Vitoi A. e Franco Jr A.** Influência da temperatura de nitretação a plasma na espessura e resistência ao desgaste de camadas de austenita expandida formadas em aço inoxidável aisi 316l. Atibaia : VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, 2012.

**de OLIVEIRA A.** Corrosão e tratamento de superfície. - Belém-PA : Instituto federal de educación, ciência e tecnologia , 2012.

**do NASCIMENTO A. M. [e outros]**Estudo das transformações de fases do aço inoxidável duplex uns S31803 quando submetido a altas temperaturas. Fortaleza : Revista Tecnologia, Fortaleza - Ceará- Brasil – E-ISSN: 2318-0730, 2003. - Vol. 24.

**DONG H.** S-phase surface engineering of Fe–Cr, Co–Cr and Ni–Cr alloys. - Birmingham : International Materials Reviews, 2010. - 65-97 : Vols. 55-2.

**DOS SANTOS A. M.** Investigação da resistência à corrosão por pites do aço inoxidável duplex tipo 2404 (UNS S82441) submetido à soldagem por atrito com pino não-consumível (FSW). - São Paulo : Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, 2017.

**EGHLIMI A., Raeissi K. e Shamani M.** Tribocorrosion Behavior of Overlay Welded Super Duplex Stainless Steel in Chloride Medium. Springer International Publishing, 2015. - 1-18.

**FERREIRA L.** Nitretação por plasma em baixa temperatura dos aços inoxidáveis martensíticos: estudo da influência da composição química do aço na cinética de tratamento. Curitiba : Universidade Federal do Paraná, 2015.

**FONTES D.** Estudo da corrosão de ligas de aço inoxidável e titânio em solução de ringer. - Ouro Preto : REDEMAT, 2015.

**FRAZÃO Taise Maria** Avaliação da Resistência ao Desgaste Microabrasivo da Liga Ti-12Cr Revestida por Filmes Finos de TiN E CrN. - Brasília : ENM/FT/UnB, 2015.

**GARZÓN C. M. e Tschiptschin A. P.** Nitretação Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis. Revista Matéria, 2005. - 502-525 : Vol. 10.

**GEE M. [e outros]** Progress towards standardisation of ball cratering. - Amsterdam : Wear, 2003. - 1-13 : Vol. 225.

**GENTIL V.** Corrosão. - Rio de Janeiro : Livros técnicos e científicos Editorial S.A., 1996.

**GOULART S.** Avaliação do efeito de modificações superficiais a plasma no desempenho frente ao desgaste de um aço baixa liga: estudo da correlação entre profundidade de endurecimento e melhoria de desempenho. - Belo Horizonte : UFMG, 2009.

**GUNN R. N.** Duplex stainless steels, microstructure, properties and applications. Abington Publishing, 1997.

**GUSMÃO I. P. e de SOUZA T.** Study of the manufacturing process of UNS 32304 flexible pipes for the oil and gas industry. - São Paulo : Soldag. Insp., 2013. - 01 : Vol. 18.

**HALECK L.** Corrosão por hidrôgenio (Empolamento). - Rio de Janeiro : Conpleq, 2016.

**HUTCHINGS I. M.** Tribology- Friction and wear of engineering materials. - London : Edward Arnold, 1992. - Vol. 7ma.

**IBARRA M., Núñez S. e Huerta J. M.** Manual: Aceros inoxidables. Cerrillos : Indura S.A., 2010.

**ISO** Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of the abrasion resistance of coatings by a micro-scale abrasion test: ISO 26424:2008. Technical committee ISO/TC206, 2016.

**JARGELIUS-PETTERSSON R. F. A.** Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels. Corrosion Science, 1999. - 1639-1664 : Vol. 41.

**KAJDAS C., Harvey S.S.K. e Wilusz E.** Encyclopedia of tribology. Amsterdam : Elsevier, 1990.

**KELLY R., Scully J. e Shoesmith D.** Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. - New York : Marcel Dekker, Inc., 2002.

**LANDOLT D.** [e outros]Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact . Elsevier, 2003. - 517–524 : Vol. 256.

**LAURENÇO J.** Avaliação da temperatura de tratamento térmico resistência a corrosão localizada de um aço inoxidável duplex. São João Del Rei : Universidade Federal do São João Del Rei, 2014.

**LEÃO A. P** Análise dos sistemas de risers utilizados na produção de óleo em sistemas submarinos. Aracaju : Ciências exatas e tecnológicas |, 2014. - 23-36 : Vol. 2.

**LIDE D.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton : Advisory Board, 1997.

**LIDE D.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton : Advisory Board , 2005.

**LO K., Shek C. e Lai J.** Recent developments in stainless steels. Materials Science and Engineering R, 2009. - 39-104 : Vol. 65.

**LÓPEZ D., Alonso N. e Tschiptschin A.** Effect of nitrogen on the corrosion–erosion synergism in an austenitic stainless steel. Elsevier: Tribologia international, 2011. - 610-616 : Vol. 44.

**LÓPEZ D., Mesa D. H. e Tschiptschin A. P.** Efecto del nitrógeno en el desgaste erosivo y corrosivo del acero // Scientia et Technica Año XII. - Pereira : Scientia Et Technica año XII, 2006. - 32. - págs. 225-230.

**LÓPEZ D., Tschiptschin A. P. e Falleiros N. A.** Erosion-corrosion synergism of an aisi 410 martensitic stainless steel. Medellin : DYNA, 2009. - 53-60 : Vol. 76.

**LOZZER A.** Microabrasão de compósitos de matriz metálica a base de tungstênio empregados em coroas de perfuração utilizadas em sondagem mineral. Vitória : Universidade Federal do Espírito, 2008.

**MACHADO C. C.** ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FASE FERRÍTICA SOBRE O.nSão Paulo : Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada a Universidade de São Paulo, 1993.

**MAGNABOSCO R.** Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável duplex (SAF 2205). - São Paulo : Universidade de São Paulo, 2001.

**MANG T., Bobzin K. e Bartels T.** Industrial Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication. Wiley -VCH, 2010.

**MARQUES F.** [e outros]Influence of heat treatments on the micro-abrasion wear resistance of a superduplex stainless steel. Wear: Elsevier, 2011. - 1288-1294 : Vol. 271.

- MARQUES I. J. e Santos F. A.** Cinética de precipitação de fases intermetálicas deletérias em aços inoxidáveis duplex UNS S32205. Natal : 22º CBECiMat, 2016. - 5349-5361.
- MERCADO R. D. [e outros]** Micro-Scale Abrasive Wear Testing of CrN Duplex PVD Coating on Pre-Nitrided Tool Steel. Materials Research, 2017. - 1092-1102 : Vol. 20.
- MISCHLER S.** Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. Tribology International, 2007. - 573-583 : Vol. 41.
- NARDELLI A.** Modificação da Superfície Pela introdução de nitrogênio no aço inoxidável martensítico utilizado em componentes hidráulicos. Curitiba : Universidade Federal do Paraná, 2011.
- NUNES E. [e outros]** Avaliação microestrutural de um aço de baixo carbono submetido ao tratamento de boretação pré e pós-soldagem GTAW. Revista Matéria, 2017. - 2 : Vol. 22.
- PAYÁN H., Aperado W. e Vargas A.** Estudio de la sinergia corrosión-erosión de recubrimientos duros de TiN y CrN obtenidos sobre acero aisi 1045. Pereira : Scientia et Technica Año XVI, 2008. - 177-180 : Vol. 38.
- PEDRALI Patricia C.** Nitretação a baixa temperatura assistida por plasma do aço inoxidável duplex S32101: influência na deformação plástica. - Curitiba : Universidade federal do Paraná, 2012.
- PEDRALI Patricia C.** Nitretação à baixa temperatura assistida por plasma do aço inoxidável duplex UNS S32101: influência da deformação plástica [Publicación periódica]. - Curitiba : UFDP, 2012.
- PEREIRA J. O. [e outros]** Wear and Corrosion Study of Plasma Nitriding F53 Super duplex Stainless Steel. Materials Research. - 2016. - págs. 1241-1252.
- PEREIRA V. [e outros]** Avaliação Eletroquímica da resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis duplex e super duplex em soluções simuladoras de água do mar. Rev. Virtual Química, 2017. - Vol. 9.
- PINEDO C., Barela L. e Tschiptschin A.** Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel. Surface & Coatings Technology , 2013. - Vol. 232.
- REIS P.** Transporte marítimo de petróleo e derivados na costa brasileira: Estrutura e implicações ambientais. - Rio de Janeiro : Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2004.
- ROCHA F.** Ensaio de microabrasão em aço inoxidável. - Vitória : Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

- ROSSO T.** Uso do ensaio de desgaste por micro abrasão para avaliação da abrasividade de partículas de alumina e carbeto de boro. - Curitiba : Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.
- SANTOS M.B., Labiapari W. S. e Ardila M. A.** Abrasion–corrosion: New insights from force measurements. Elsevier, 2015. - 1206–1214.
- SASTRI V., Ghali E. e Elboujdaini M.** Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions. - England : John Wiley & Sons Ltd., 2007.
- SENATORE M., Finzzeto L. e Perea E.** Estudo comparativo entre os aços. Ouro Preto : REM: R. Esc. Minas, 2007. - 175-181 : Vol. 60.
- SENDRIKS A.** Corrosion stainleees steels. Willey and Sons, 1996. - Vol. 2da Ed..
- SILVA C. H. [e outros]**Estudo da influência das características do contra-corpo na taxa de desgaste do polioximetileno em ensaio. Ciência e Tecnologia dos Materiais, 2006. - 1 : Vol. 18.
- SINNETT-JONES P. E., Wharton J. A. e Wood R. J. K.** Micro-abrasion–corrosion of a CoCrMo alloy in simulated artificial artificial hip joint environments. Elsevier, 2005. - 898–909.
- SOUZA G. H.** Micropenetração instrumentada em compósitos de matriz metálica à base de tungstênio empregados em coroas de perfuração utilizadas em sondagem mineral. - Vitoria : UFES, 2010.
- STANSBURRY E. e Buchanan R.** Fundamentals of electrochemical corrosion. ASM international, 2000.
- SUBROTO M. [e outros]**Effect of Plasma Nitriding and Nitrocarburising Process on the Corrosion Resistance of Grade 2205 Duplex Stainless Steel. - Garmisch-Partenkirchen : 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, 2012.
- SUN D. [e outros]**Microabrasion–corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids. - Lyon : Elsevier Ltd. (Tribology International), 2007. - 99–110 : Vol. 42.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z.** Pitting and Crevice Corrosion. - Houston : NACE international, 2005.
- TORO A. [e outros]**Corrosion–erosion of nitrogen bearing martensitic stainless steels in seawater–quartz slurry. Wear, 2001. - 1257–1264 : Vol. 251.
- TOTTEN G. E.** Friction, Lubrication, and Wear Technology. Ohio : ASM International, 2017. - Vol. 18.
- TREZONA R. I. e Hutchings I. M.** Three-body abrasive wear testing of soft materials. Elsevier: Wear, 1999. - 209-221 : Vols. 233-235.

**TREZONA R. I., Allsopp D. N. e Hutchings I. M.** Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence. Elsevier, 1999. - Vols. 225–229.

**VARGAS W., Caballero J. e Aperador W.** Caracterización de recubrimientos DLC/Si bajo la influencia de un fluido biológico simulado. Tunja 2016. - 7-19 : Vol. 25.

**VÁZQUEZ A. J. e de Damborenea , J. J.** Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. Madrid : CSIC, 2000.

**WASHKO S. e Aggen G.** Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys. Wrought Stainless Steels. In: ASM Internacional. ASM Handbook, 1993. - Vol. 1.

**WATSON S. W. [e outros]**Methods of measuring wear-corrosion synergism. Elsevier, 1995. - 476-484 WEAR : Vol. 183.

**WOLYNEC S.** Técnicas eletroquímicas em corrosão. Edusp, 2003. - Vol. 1.

**ZHANG S. W.** Tribology of elastometers. - Republica de China : Elsevier, 2004.

**ZHANG T. C. [e outros]**A quantitative estimation of the synergy between corrosion and abrasion [Publicación periódica] // Corrosion Science. - Great Britain : Elsevier: Corrosion science, 1994. - 1953-1963 : Vol. 36. - págs. 1953-1962.

**ZIMMERMANN M. R.** Nitretação a plasma de um aço inoxidável duplex 2205. São Paulo : Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para, 2014.

## 7. ANEXOS

## 7.1. ANEXO I.

Cartas JCPDS para difratogramas.

00-006-0696

Dec 14, 2013 10:07 AM (DRX)

**Status** Primary **QM:** Star (S) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Fe  
**Empirical Formula:** Fe **Weight %:** Fe100.00 **Atomic %:** Fe100.00 **Compound Name:** Iron  
**Mineral Name:** Iron, syn **Common Name:** bainite, ferrite, ledkunitite

**Radiation:** CuK $\alpha$ 1 : 1.5405Å **Filter:** Ni Beta **Intensity:** Diffractometer

**SYS:** Cubic **SPGR:** Im-3m (229)  
**Author's Cell [ AuthCell a:** 2.8664Å **AuthCell Vol:** 23.55Å<sup>3</sup> **AuthCell Z:** 2.00 **AuthCell MolVol:** 11.78 ]  
**Dcalc:** 7.875g/cm<sup>3</sup> **SS/FOM:** F(6) = 222.2(0.0045, 6)

**Space Group:** Im-3m (229) **Molecular Weight:** 55.85  
**Crystal Data [ XtlCell a:** 2.866Å **XtlCell b:** 2.866Å **XtlCell c:** 2.866Å **XtlCell :** 90.00° **XtlCell :** 90.00°  
**XtlCell :** 90.00° **XtlCell Vol:** 23.55Å<sup>3</sup> **XtlCell Z:** 2.00 ]  
**Crystal Data Axial Ratio [ a/b:** 1.000 **c/b:** 1.000 ]  
**Reduced Cell [ RedCell a:** 2.482Å **RedCell b:** 2.482Å **RedCell c:** 2.482Å **RedCell :** 109.47°  
**RedCell :** 109.47° **RedCell Vol:** 11.78Å<sup>3</sup> ]

**Crystal (Symmetry Allowed):** Centrosymmetric

**CAS:** 7439-89-6 **Pearson:** cI2.00 **Prototype Structure:** W **Prototype Structure (Alpha Order):** W  
**LPF Prototype Structure:** W,cI2,229 **LPF Prototype Structure (Alpha Order):** W  
**Mineral Classification:** Iron (Supergroup), 1C-disordered (Group)

**Subfile(s):** Common Phase, Forensic, Educational Pattern, Metals & Alloys, NBS Pattern, Primary Pattern, Mineral Related (Mineral, Synthetic), Inorganic

**Last Modification Date:** 01/14/2012

**Cross-Ref PDF #'s:** 00-001-1262 (Deleted), 01-085-1410 (Alternate), 04-002-1061, 04-002-1253, 04-002-6854, 04-002-8852, 04-002-8917, 04-003-1419, 04-003-1451, 04-003-1504, 04-003-3330, 04-003-3641, 04-003-3884, 04-003-4033, 04-003-4124, 04-003-4128, 04-003-5301, 04-003-5611, 04-003-7064, 04-003-7155, 04-003-7169, 04-004-2474, 04-004-2475, 04-004-2482, 04-004-3539, 04-004-4294, 04-004-4295, 04-004-4297, 04-004-6356, 04-004-6370, 04-004-7473, 04-004-7777, 04-004-9051, 04-004-9068, 04-004-9070, 04-006-2179, 04-006-3633, 04-006-4004, 04-006-4192, 04-006-6419, 04-007-7937, 04-007-9753, 04-008-1441, 04-011-9042, 04-012-6482

**References:**

Type	Reference
Primary Reference	Swanson et al. Natl. Bur. Stand. (U. S. ), Circ. 539 IV, 3 (1955).

**Database Comments:** Additional Patterns: To replace 00-001-1262. See PDF 01-085-1410. Analysis: Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals. Color: Gray, light gray metallic. General Comments:  $\alpha$ -Fe (fcc)=(1390 C)  $\beta$ -Fe (bcc). Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR2Re= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Sample Preparation: The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA., (Moore, G., J. Met., 5 1443 (1953)). It was annealed in an "H2" atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

**d-Spacings (6) - 00-006-0696 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å**

2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*
44.6732	2.026800	100	1	1	0		82.3325	1.170200	30	2	1	1		116.3850	0.906400	12	3	1	0	
65.0211	1.433200	20	2	0	0		98.9451	1.013400	10	2	2	0		137.1360	0.827500	6	2	2	2	



01-071-4649

Dec 14, 2013 10:06 AM (DRX)

Status: Alternate    QM: Indexed (I)    Pressure/Temperature: Temperature (Non-ambient)  
 Chemical Formula: Fe    Empirical Formula: Fe    Weight %: Fe100.00    Atomic %: Fe100.00    ANX: N  
 Compound Name: Iron

Radiation: CuK $\alpha$ 1    : 1.5406Å    d-Spacing: Calculated    Intensity: Calculated    I/c: 7.93

SYS: Cubic    SPGR: Fm-3m (225)

Author's Cell [ AuthCell a: 3.61Å    AuthCell Vol: 47.05Å<sup>3</sup>    AuthCell Z: 4.00    AuthCell MolVol: 11.76 ]  
 Dcalc: 7.885g/cm<sup>3</sup>    Dstruc: 7.88g/cm<sup>3</sup>    SS/FOM: F(8) = 999.9(0.0001, 8)

Space Group: Fm-3m (225)    Molecular Weight: 55.85

Crystal Data [ XtiCell a: 3.610Å    XtiCell b: 3.610Å    XtiCell c: 3.610Å    XtiCell : 90.00°    XtiCell : 90.00°  
 XtiCell : 90.00°    XtiCell Vol: 47.05Å<sup>3</sup>    XtiCell Z: 4.00 ]

Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 1.000    c/b: 1.000 ]

Reduced Cell [ RedCell a: 2.553Å    RedCell b: 2.553Å    RedCell c: 2.553Å    RedCell : 60.00°  
 RedCell : 60.00°    RedCell : 60.00°    RedCell Vol: 11.76Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF4.00    Prototype Structure: Cu    Prototype Structure (Alpha Order): Cu

LPF Prototype Structure: Cu,cF4,225    LPF Prototype Structure (Alpha Order): Cu

Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic, Metals & Alloys, Alternate Pattern    Entry Date: 07/27/2010

Last Modification Date: 01/18/2012

#### References:

Type	Reference
Primary Reference	Calculated from ICSD using POWD-12++.
Additional Reference	Calculated from ICSD using POWD-12++.
Structure	"Kristallstruktur von Eisen und Stahl". Westgren, A., Lindh, A.E. Z. Phys. Chem. (Leipzig) 98, 181 (1921).

ANX: N. Analysis: Fe1. Formula from original source: Fe. ICSD Collection Code: 53803. Calculated Pattern Original Remarks: Stable between 1183 and 1663 K, m.p. 1808 K. Cell at 1373 K: 3.64, at 1698 K: 3.69 (together with delta-form, 2nd reference). Temperature of Data Collection: 1273 K. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: a(FM3-M). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

#### d-Spacings (θ) - 01-071-4649 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.5406Å

2θ	d(Å)	h	k	l	*	2θ	d(Å)	h	k	l	*	2θ	d(Å)	h	k	l	*
43.3789	2.084230	999	1	1	1	90.0927	1.088460	169	3	1	1	136.8931	0.828191	70	3	3	1
50.5227	1.805000	427	2	0	0	95.3176	1.042120	47	2	2	2	145.1987	0.807221	68	4	2	0
74.2436	1.276330	180	2	2	0	117.1879	0.902500	21	4	0	0						



## 7.2. ANEXO II

### Limpeza da câmara (GloveBox)

Para poder extrapolar a composição gasosa da glovebox, o espectrômetro óptico foi calibrado utilizando gases de  $N_2$  e  $O_2$  com pureza e 99,999% respectivamente. Neste processo de calibração, coletou-se espectros de misturas destes gases contendo: 30, 25, 21, 15, 10, 5, 4, 3, 2 e 1% de  $O_2$  utilizando um fluxo de gás constante de  $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ . A Figura 7.1 amostra o resultado do espectro obtido para 15% de  $O_2$ , onde pode-se identificar a intensidade do pico 844,1.

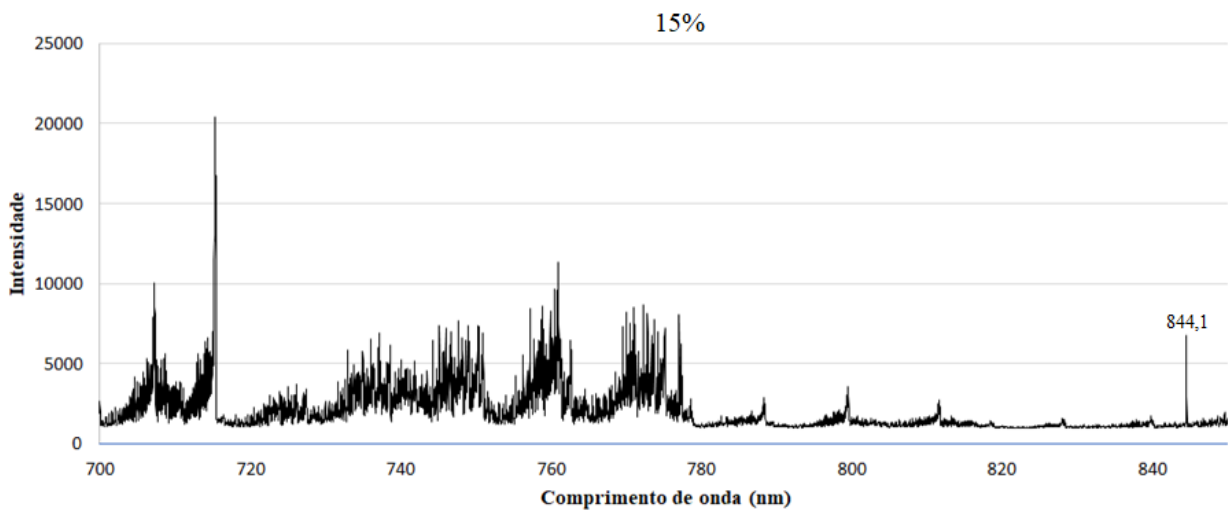
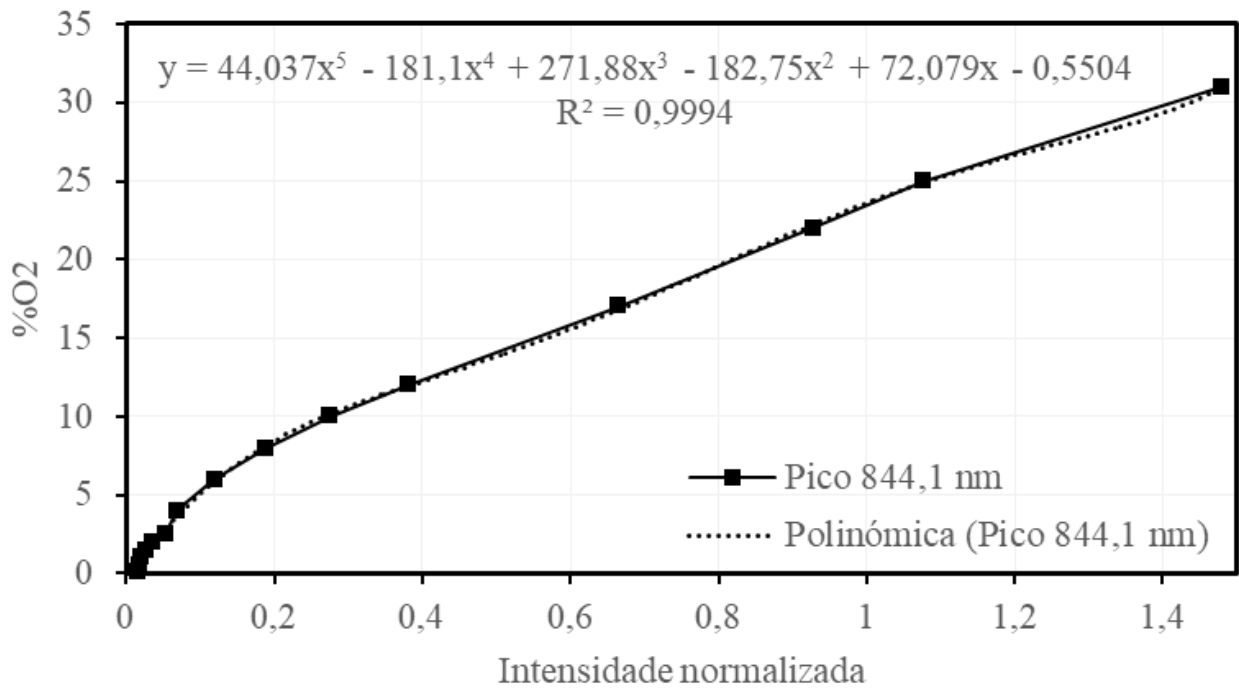


Figura 7.1. Espectro de comprimentos de onda em função das intensidades mediante espectroscopia óptica para o valor 16% de oxigênio na atmosfera dentro da glovebox.

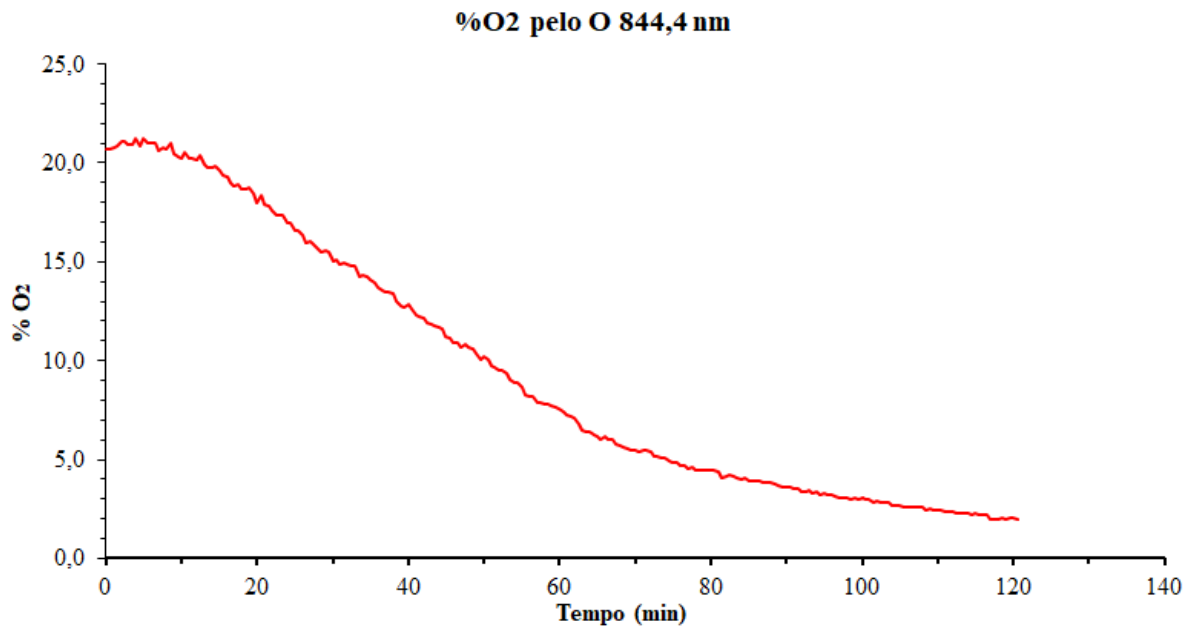
No processo de calibração observou-se uma relação bem definida entre a intensidade das emissões das bandas de  $N_2$  (diversos comprimentos de onda) e das emissões de  $O^*$  (oxigênio atômico excitado) em 844,1 nm e 777 nm (banda tripla) em relação à mistura gasosa presente no reator. Através dessa técnica foi possível estimar a concentração de oxigênio dentro da Glovebox.

A Figura 7.2 mostra a relação entre a intensidade normalizada do pico de  $O^*$  844,1 nm com a % de  $O_2$  na mistura gasosa, podendo a curva ser ajustada por uma função polinomial de 5° grau. Sendo a curva obtida utilizada para a determinação da composição gasosa.



**Figura 7.2. Relação entre a intensidade normalizada do pico de O\* 844,1 nm com a % de O<sub>2</sub> na mistura gasosa dentro da glovebox.**

A Figura 7.3 mostra o gráfico dos resultados obtidos de forma experimental segundo foi descrito no item 3.5.3.3. Pode se observar que para os parâmetros propostos, o tempo aproximado para atingir pelo menos 1% de oxigênio dentro da câmara é de aproximadamente duas horas. Sendo este o tempo empregado para fazer limpeza e proceder a efetuar os ensaios de desgaste segundo os parâmetros da Tabela 3.2.



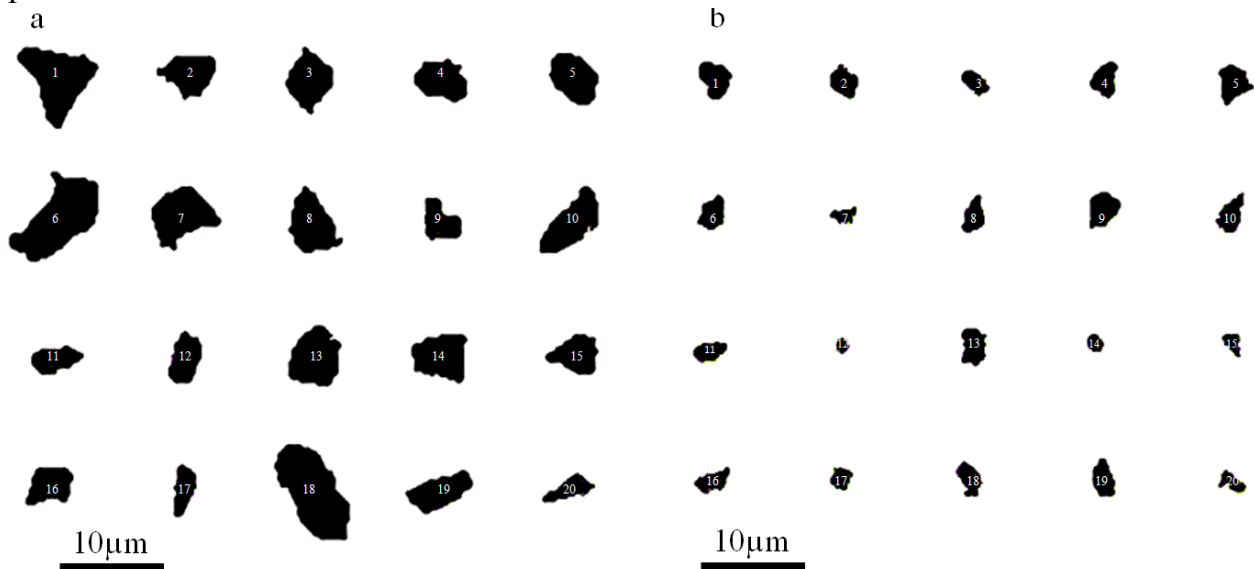
**Figura 7.3. Curvas experimental para estimação do tempo necessário para limpeza da câmara de ensaios sem oxigênio.**

### 7.3. ANEXO III

#### Caraterização do abrasivo

Para o análise granulométrico de distribuição de tamanho das partículas abrasivas foi realizada utilizando o método de difração a laser. O equipamento utilizado para esta análise foi o granulômetro a laser da marca Microtrac, modelo S3500, com limites de detecção de tamanho entre  $0,02 \mu\text{m}$  e  $2800 \mu\text{m}$ .

Para obter o valor de tamanho meio de partícula de abrasivo ( $d_{50}$ ), foram medidos diâmetros de partículas do abrasivo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Logo, foram calculados as distribuições de frequência de tamanho e os parâmetros estatísticos  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$ , que representam os diâmetros das partículas para os quais 10%, 50% e 90% em volume de partículas são menores do que os respectivos diâmetros. A Figura 7.4. mostra uma imagem obtida por MEV dos formatos de uma mostra de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 7.4.** Representação da geometria das partículas do abrasivo de óxido de alumina para partículas com  $d_p > 7 \mu\text{m}$  a. e partículas com  $d_p < 7 \mu\text{m}$  b (ROSSO, 2017).

A Tabela 7.1 apresenta valores dos parâmetros estatísticos  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$  após a análise de difração a laser. Pode se observar que o valor obtido de tamanho meio de empregado nos ensaios.

1

**Tabela 7.1.** Parâmetros de tamanho para partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 1

%	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$d_{10}$	$3,9 \pm 0,3$
$d_{50}$	$6,7 \pm 0,3$
$d_{90}$	$10,5 \pm 1,2$

#### 7.4. ANEXO IV

Artigos submetidos a publicação.

**Evaluación y caracterización de desgaste abrasivo en acero dúplex (UNS S32205) con y sin tratamiento de nitruración por plasma.**

*IX CIM2017*, IX Congreso internacional de materiales, Universidad del Norte en la ciudad de Barranquilla (Colombia), del 14 al 16 de Noviembre del 2017.

**Resistência ao riscamento da camada nitretada em aço inoxidável duplex SAF 2205.**

*XXXIX CBrAVIC*, XXXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência Joinville, SC, 08 a 11 de outubro de 2018.

**The effect of low-temperature plasma nitriding on the synergism between wear and corrosion of SAF 2205 duplex stainless steel.**

*TriBoBR 2018*, 3rd International Brazilian Conference on Tribology. Florianópolis, Brazil, 3-5 December 2018.