

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais**  
**- PPGEM**

**DESENVOLVIMENTO DE UM**  
**SISTEMA DE MEDIDAS DE TRIBOCORROSÃO**

**Tese de Doutorado**

**Claudia Beatriz dos Santos**

Porto Alegre, 2006

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais**  
**- PPGEM**

**DESENVOLVIMENTO DE UM**  
**SISTEMA DE MEDIDAS DE TRIBOCORROSÃO**

**Claudia Beatriz dos Santos**  
**Mestre em Engenharia**  
**Área de concentração: Ciência dos Materiais**

**Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da**  
**UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,**  
**Metalúrgica e de Materiais – PPGEM**

**e na Universidade de Stuttgart / Instituto Fraunhofer IPA**  
**Instituto de Produção e Automação, dentro do departamento de Engenharia de**  
**Superfícies**

**Porto Alegre**  
**2006**

**DESENVOLVIMENTO DE UM  
SISTEMA DE MEDIDAS DE TROBOCORROSÃO**

*TESE*

apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de:

*DOUTORA EM ENGENHARIA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS*

Por:

Claudia Beatriz dos Santos  
Mestre em Engenharia  
Área de concentração: Ciência dos Materiais

2006

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Doutora em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos orientadores e pela Banca Examinadora do curso de Pós-graduação.

**Orientadora: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo - Escola Politécnica - USP

Prof. Dr. Altair Soria Pereira - PGCIMAT - UFRGS

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller - PPGEM - UFRGS

Prof. Dr. Antônio Carlos Vilela

Coordenador do PPGEM

2006

*Na viagem de regresso, as aves  
apesar da fadiga  
transportaram no dorso o sol poente*

*Agitando as asas com rapidez  
deixam cair os últimos raios de luz  
transformando, por um instante, numa encantadora mulher  
as plantas do rio.*

**Liu Da Bai – (1880-1932)**

## **AGRADECIMENTOS**

### **LACOR**

A todos que no trabalho e na vida pessoal de alguma forma fizeram esta tese junto comigo, cada um cooperando no que era possível.

Agradeço a minha orientadora Profa.. Jane Zoppas Ferreira por toda confiança, por acreditar em meu trabalho desde o começo - ainda quando eu era uma estudante de Iniciação Científica.

Ao Prof. Engelbert Westkämper pela oportunidade de fazer parte de meu trabalho no Fraunhofer Institut.

A Profa. Andréa Moura Bernardes que, com sua mente prática e ágil sempre tinha a saída certa nos momentos difíceis.

Ao prof. Mautone pelo interesse em meu trabalho e pelas valiosas observações dadas em cada uma de minhas apresentações feitas nos nossos seminários do LACOR.

Ao prof. Telmo Roberto Strohaecker que sempre abriu as portas do LAMEF para que parte do trabalho pudesse ser realizada.

A Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti por compartilhar o trabalho e conhecimentos comigo.

Aos meus amigos e companheiros do laboratório LACOR Joel, Ivone, Regina, Virgínia, Inês, Martin, Míriam, José Luis, Marco Antônio, Hugo, Luciano, Tiago, por toda ajuda e amizade, alguns até antes do período de mestrado.

### **LAMEF**

Aos colegas do LAMEF Silvio e Ricardo por toda ajuda com as amostras cementadas a plasma – sem a ajuda de vocês boa parte do trabalho não teria sido realizada.

## **IPA Fraunhofer - OFT**

Danke

Ich danke alle Kollegen im IPA / Fraunhofer Institut , die mir geholfen haben. In einem anderen Land leben kann schon gar nicht einfach sein, wegen der Kultur, Sprache und Arbeitsmethoden. Für viele Leute ist das unerträglich, aber ich habe Glück gehabt und guten Freunde gemacht. Ich danke euch alle.

## Índice

|   |     |
|---|-----|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....                                      | 17  |
| <b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....                           | 20  |
| 2.1 ATRITO.....   | 20  |
| 2.2 DESGASTE.....   | 26  |
| 2.4 CORROSÃO DE METAIS. ....                                    | 28  |
| 2.5 TRIBOCORROSÃO .....   | 34  |
| 2.6 CEMENTAÇÃO A PLASMA .....                                   | 46  |
| <b>3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....                     | 50  |
| 3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E SOLUÇÃO ELETROLÍTICA.....          | 50  |
| 3.2 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....                                 | 52  |
| 3.3 MEDIDAS DE DESGASTE MECÂNICO .....                          | 52  |
| 3.4 MEDIDAS DE TRIBOCORROSÃO .....                              | 53  |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....                         | 54  |
| 4.1 SISTEMA DE TRIBOCORROSÃO.....                               | 58  |
| 4.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC) DOS AÇOS AISI 316L E AISI 304..... | 62  |
| <b>5. AMOSTRAS CEMENTADAS A PLASMA</b> .....                    | 101 |
| <b>6. CONCLUSÕES</b> .....                                      | 111 |
| <b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....                | 113 |
| <b>APENDICE</b> .....   | 114 |



## Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1 - DESENHO ESQUEMÁTICO DOS MECANISMOS BÁSICOS QUE AFETAM O ATRITO ENTRE DOIS MATERIAIS (M1 E M2): (A) ADESÃO, (B) ACOPLAMENTO E (C) DEFORMAÇÃO[28].....  | 22 |
| FIGURA 2 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM SISTEMA SOB DESGASTE ( $\mu$ X S). OS VALORES DE S PARA CADA UM DOS ESTÁGIOS (1-6) VARIAM DE ACORDO COM OS MATERIAIS TESTADOS E COM OS PARÂMETROS OPERACIONAIS[26]. ....  | 23 |
| FIGURA 3 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO EFEITO DA REMOÇÃO DE PARTÍCULAS DURANTE O PROCESSO DE DESGASTE [27]. ....  | 25 |
| FIGURA 4 - STRUTURA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA [38] .....  | 29 |
| FIGURA 5 – EXEMPLO DE CORROSÃO GENERALIZADA EM UM TUBO DE AÇO CARBONO (FOTO FEITA PELA AUTORA).....  | 30 |
| FIGURA 6– MODELO ESQUEMÁTICO DE CORROSÃO LOCALIZADA NA PRESENÇA DE ÍONS CLORETO []. ....   | 32 |
| FIGURA 7 – EXEMPLO DE CORROSÃO LOCALIZADA EM REVESTIMENTO TIN OBTIDO A PARTIR DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPORES (PVD) SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L [ ] .....  | 33 |
| FIGURA 8 – EXEMPLO DE CORROSÃO SOB TENSÃO INTERGRANULAR EM LATÃO [41]. ....  | 33 |
| FIGURA 9 – MODELO ESQUEMÁTICO DE UM CONTATO TRIBOLÓGICO (ESQUERDA) E DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DIREITA).[41] .....   | 35 |
| FIGURA 10 - O QUADRO ACIMA REPRESENTA UM RESUMO DOS FATORES QUE PODEM ALTERAR UM SISTEMA DE TRIBOCORROSÃO[45] .....  | 38 |
| FIGURA 11– MODELO ESQUEMÁTICO DE LANDOLT DA ATUAÇÃO DO TERCEIRO CORPO EM SISTEMA TRIBOLÓGICO. A PARTÍCULA M REPRESENTA O MATERIAL AINDA NA FASE METÁLICA E O O METAL JÁ OXIDADO [53].....  | 40 |
| FIGURA 12 – EXEMPLOS ESQUEMÁTICOS DE CÉLULAS USADAS EM SISTEMAS DE TRIBOCORROSÃO: (A) REF 61 E (B) REF.62.....   | 44 |
| FIGURA 13– SISTEMA PARA MEDIDAS DE MICRO-TRIBOCORROSÃO: (1) MOTOR, (2) PESO APLICADO, (3) TRANSDUTOR PIEZO-RESISTIVO PARA MEDIDA DA FORÇA NORMAL, (4) TRANSDUTOR PIEZO-ELÉTRICO PRA MEDIDA D A FORÇA DE ATRITO, (5) ESFERA CERÂMICA, (6) LASER PARA MEDIDA DO DESLOCAMENTO, (7) ELETRODO DE REFERÊNCIA, (8) ELETRODO DE TRABALHO, (9) ELETRÓLITO E (10) CONTRA-ELETRODO. [61]..... | 44 |
| FIGURA 14 – DESENHO ESQUEMÁTICO DE UMA MICRO-CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA MEDIDAS DE TRIBOCORROSÃO [62] .....   | 45 |
| FIGURA 15 – CAMADA CEMENTADA A PLASMA NA TEMPERATURA DE 1030°C POR 14,4 KS. A CAMADA POSSUI EM TORNO DE 0,8 MM (13A) E É COMPOSTA POR UMA GRANDE QUANTIDADE DE CARBETOS DE CROMO (13B) [71]. ....  | 48 |
| FIGURA 16 - FOTO DA PRIMEIRA CÉLULA DESENVOLVIDA COM SUPORTE METÁLICO.....   | 57 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 17 - EQUIPAMENTO IPA TRIBOTEST PARA ENSAIOS DE DESGASTE ADAPTADO PARA TRIBOCORROSÃO. ....  | 59 |
| FIGURA 18- EQUIPAMENTO IPA TRIBOTEST PARA ENSAIOS DE DESGASTE ADAPTADO PARA TRIBOCORROSÃO. ....   | 61 |
| FIGURA 19 - SISTEMA DE MEDIDAS DE TRIBOCORROSÃO FORMADO POR DOIS COMPUTADORES PARA CONTROLE DO POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO PAR 273 A E DO TRIBÔMETRO IPA TRIBOTEST, DOIS SOFTWARES PARA ANÁLISE DE CORROSÃO, TRIBOLOGIA E IMAGEM (MICROGRAFIA DIGITAL), TRANSDUTOR DE SINAL MECÂNICO/ELÉTRICO, CÉLULA ELETROQUÍMICA DE TRÊS ELETRODOS, MICROSCÓPIO ÓTICO E CÂMARA DIGITAL ACOPLADOS A CÉLULA, SISTEMA DE CIRCULAÇÃO DE ÁGUA PARA CONTROLE DE TEMPERATURA DA CÉLULA. .... | 60 |
| FIGURA 20 – VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS AÇOS AISI 316L E AISI 304 EM SOLUÇÃO DE RINGER. SISTEMA DE TRÊS ELETRODOS COM CONTRA-ELETRÓDE DE PLATINA E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO COM KCL. ....  | 62 |
| FIGURA 21 – VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS AÇOS AISI 316L E AISI 304 EM SOLUÇÃO DE RINGER. ....  | 63 |
| FIGURA 22 –CURVA DE IXT DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A -1V (●), - 0,9V (X) E -0,8V (□)COM CARREGAMENTO DE 8N .....   | 66 |
| FIGURA 23 A – COEFICIENTE DE ATRITO ( $\mu$ ) DO AÇO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A -1V (●), - 0,9V (X) E -0,8V (□)COM CARREGAMENTO DE 8N.....   | 66 |
| FIGURA 24 – COEFICIENTE DE ATRITO ( $\mu$ ) DO AÇO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A -1V, - 0,9V E -0,8V SEPARADAMENTE COM CARREGAMENTO DE 8N .....   | 67 |
| FIGURA 25 – MICROSCOPIA DE TOPO DAS AMOSTRAS ENSAIADAS POR TRIBOCORROSÃO (-1V, - 0,9V E -0,8V COM CARREGAMENTO DE 8N) .....   | 68 |
| FIGURA 26 – DETALHE DA AMOSTRA ENSAIADA A -1V COM CARREGAMENTO DE 8N. NA REGIÃO CIRCULADA SE OBSERVA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA ACENTUADA E ACÚMULO DE PARTICULADO.....  | 68 |
| FIGURA 27 – COEFICIENTE DE ATRITO ( $\mu$ ) DO AÇO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA -0,6V, - 0,5V E - 0,4V COM CARREGAMENTO DE 8N.....   | 70 |
| FIGURA 28– COEFICIENTE DE ATRITO ( $\mu$ ) DO AÇO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA -0,6V, - 0,5V E - 0,4V, SEPARADAMENTE, COM CARREGAMENTO DE 8N .....   | 71 |
| FIGURA 29 – DETALHE DAS AMOSTRAS POLARIZADAS EM -0,6V E - 0,4V COM CARREGAMENTO DE 8N. NA ÁREA CIRCULADA SE OBSERVA UMA REGIÃO IRREGULAR DA BORDA COM ACÚMULO DE PRODUTO.....   | 72 |
| FIGURA 30 –CURVA DE IXT DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A -0,3V COM CARREGAMENTO DE 8N.....   | 75 |
| FIGURA 31 –CURVA DE IXT DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A - 0,2V E - 0,1V COM CARREGAMENTO DE 8N.....   | 75 |
| FIGURA 32 – COEFICIENTE DE ATRITO ( $\mu$ ) DO AÇO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A - 0,3V , - 0,2 V E - 0,1 V COM CARREGAMENTO DE 8N.....   | 76 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 33 – COEFICIENTE DE ATRITO ( $\mu$ ) DO AÇO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A $-0,3\text{ V}$ , $-0,2\text{V}$ E $-0,1\text{V}$ , SEPARADAMENTE, COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 77 |
| FIGURA 34 – DETALHA DAS AMOSTRAS ENSAIADAS A $-0,3\text{V}$ E $-0,1\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. NO DETALHE CIRCULADO SE OBSERVA A DIFERENÇA NAS BORDAS DAS AMOSTRAS, DEVIDO A POSSÍVEL ATAQUE DA REGIÃO DEFORMADA PLASTICAMENTE. ....  | 78 |
| FIGURA 35 CURVA DE IXT DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A $0\text{V}$ E $+0,1\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 79 |
| FIGURA 36 – COEFICIENTE DE ATRITO ( $\mu$ ) DO AÇO AISI 316L DURANTE POTENCIOSTÁTICA A $0\text{V}$ E $+0,1\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 79 |
| FIGURA 37 – MICROSCOPIA DE TOPO DAS AMOSTRAS ENSAIADAS POTENCIOSTÁTICA A $0\text{V}$ E $+0,1\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 80 |
| FIGURA 38 – DETALHE DA AMOSTRA ENSAIADA A $+0,1\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....   | 80 |
| FIGURA 39 –CURVA DE IXT DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A $+0,2\text{V}$ E $+0,3\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 81 |
| FIGURA 40 COEFICIENTE DE ATRITO ( $\mu$ ) DO AÇO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A $+0,2\text{V}$ E $+0,3\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....   | 81 |
| FIGURA 41– COEFICIENTE DE ATRITO ( $\mu$ ) DO AÇO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A $+0,2\text{V}$ E $+0,3\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 82 |
| FIGURA 42 – MICROSCOPIA DE TOPO DAS AMOSTRAS ENSAIADAS A $+0,2\text{V}$ E $+0,3\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....   | 83 |
| FIGURA 43 – DETALHE DA AMOSTRAS ENSAIADA $+0,3\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 83 |
| FIGURA 44 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DA LARGURA DE TRILHA DESGASTADA COM O POTENCIAL APLICADO POTENCIODINAMICAMENTE (AISI 316 L SEM TRATAMENTO). ....  | 85 |
| FIGURA 45 – SOBREPOSIÇÃO DOS VALORES DE ( $\blacklozenge$ ) I MÁXIMA DESENVOLVIDA DURANTE O TESTE, ( $\blacklozenge$ ) LARGURA DA TRILHA E ( $\blacklozenge$ ) COEFICIENTE MÉDIO DE ATRITO $\mu$ EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO. ....  | 86 |
| FIGURA 46 - DETALHE DOS VALORES DE DENSIDADE DE CORRENTE PARA POTENCIAIS ENTRE $-1\text{ V}$ E $+0,1\text{ V}$ . ....   | 86 |
| FIGURA 47 –CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE $0,36\text{ MV.S}^{-1}$ E POTENCIAIS VARIANDO DE $-1\text{V}$ ATÉ $+0,3\text{V}$ . MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL SOFRIDA AO LONGO DA POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA (MICROSCOPIAS DA ESQUERDA) EM COMPARAÇÃO COM A POTENCIODINÂMICA (MICROSCOPIA DA DIREITA). .... | 87 |
| FIGURA 48 - COEFICIENTE DE ATRITO ( $\mu$ ) DA AMOSTRA DE AISI 316L AO LONGO DA VARREDURA POTENCIODINÂMICA DA FIG. 40. ....   | 88 |
| FIGURA 49 – MODELO ESQUEMÁTICO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA AMOSTRASOB CONDIÇÕES DE TRIBOCORROSÃO COM APLICACAO DE POTENCIAL. ....   | 89 |
| FIGURA 50 –CURVA IXT DOS AÇOS AISI 316L E AISI 304 DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA À $-1\text{ V}$ E $-0,9\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 92 |
| FIGURA 51 – VALORES DO COEFICIENTE DE ATRITO DOS AÇOS AISI 316L E AISI 304 DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA À $-1\text{ V}$ E $-0,9\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 92 |
| FIGURA 52 – VALORES DO COEFICIENTE DE ATRITO DOS AÇOS AISI 316L E AISI 304 DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA À $-1\text{ V}$ E $-0,9\text{V}$ COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 93 |

|  |     |
|--|-----|
| FIGURA 53 - MICROGRAFIA DE TOPO DAS AMOSTRAS DE AÇO AISI 316L E AISI 304 ENSAIADOS SOB POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA DE - 1V E - 0,9V E CARGA DE 8N. ....  | 94  |
| FIGURA 54 - CURVA IXT DOS AÇOS AISI 316L E AISI 304 DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA À - 0,4V COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 95  |
| FIGURA 55 - VALORES DO COEFICIENTE DE ATRITO DOS AÇOS AISI 316L E AISI 304 DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA À - 0,4V COM CARREGAMENTO DE 8N. ....   | 95  |
| FIGURA 56 - CURVA IXT DOS AÇOS AISI 316L E AISI 304 DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA À + 0,2 V COM CARREGAMENTO DE 8N. ....   | 96  |
| FIGURA 57 - VALORES DO COEFICIENTE DE ATRITO DOS AÇOS AISI 316L E AISI 304 DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA À + 0,2 V COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 96  |
| FIGURA 58 - MICROGRAFIA DE TOPO DAS AMOSTRAS DE AÇO AISI 316L E AISI 304 ENSAIADOS SOB POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA DE - 0,5V E CARGA DE 8N. ....   | 97  |
| FIGURA 59 - MICROGRAFIA DE TOPO DA AMOSTRA DE AÇO AISI 316L 4 ENSAIADA SOB POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA DE + 0,2 V E CARGA DE 8N. ....  | 97  |
| FIGURA 60 - CURVA IXT DO AÇO AISI 304 DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA À - 1V, - 0,9 V E -0,7 V COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 98  |
| FIGURA 61 - CURVA IXT DO AÇO AISI 316L DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA À - 1V, -0,9 V E -0,7 V COM CARREGAMENTO DE 8N. ....  | 99  |
| FIGURA 62 - AMOSTRA DE AISI 316L (A) E AISI 304 (B) TESTADAS POR TRIBOCORROSÃO SOB POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA DE -0,7V. ....  | 99  |
| FIGURA 63 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DAS AMOSTRAS C1,C2,C3,C4,C5 E C6 EM SOLUÇÃO DE RINGER. ....  | 103 |
| FIGURA 64 - DETALHE DAS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DAS AMOSTRAS C1,C2,C5 E C6 EM SOLUÇÃO DE RINGER. ....  | 103 |
| FIGURA 65 - POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA À 0,25 MV (IXT) DO AÇO AISI 304 SEM TRATAMENTO, DURANTE PROCESSO DE DESGASTE COM CARGA DE 8N. ....   | 104 |
| FIGURA 66 - MEDIDA DO COEFICIENTE DE ATRITO DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A 0,25 MV DO AÇO AISI 304 SEM TRATAMENTO. PROCESSO DE DESGASTE COM CARGA DE 8N. ....                                     | 104 |
| FIGURA 67 - POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA A 0,25 V (IXT) DO AÇO AISI 316 L SEM TRATAMENTO, DURANTE PROCESSO DE DESGASTE COM CARGA DE 8N. ....  | 105 |
| FIGURA 68 - MEDIDA DO COEFICIENTE DE ATRITO DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA À 0,25 V DO AÇO AISI 316 L SEM TRATAMENTO. PROCESSO DE DESGASTE COM CARGA DE 8N. ....                                    | 105 |
| FIGURA 69 - POLARIZAÇÃO POTENCIO DINÂMICA (IXT) DO AÇO AISI 316L SEM TRATAMENTO E CEMENTADO, DURANTE PROCESSO DE DESGASTE COM CARGA DE 8N. ....  | 107 |
| FIGURA 70 - MEDIDA DO $\mu$ DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIO DINÂMICA DO AÇO AISI 316L SEM TRATAMENTO E CEMENTADO. PROCESSO DE DESGASTE COM CARGA DE 8N. ....  | 107 |
| FIGURA 71 - POLARIZAÇÃO POTENCIO DINÂMICA (IXT) DO AÇO AISI 304 SEM TRATAMENTO E CEMENTADO NA TEMPERATURA DE 375°C E 450°C, DURANTE PROCESSO DE DESGASTE COM CARGA DE 8N. ....                           | 108 |
| FIGURA 72 - MEDIDA DO COEFICIENTE DE ATRITO DURANTE POLARIZAÇÃO POTENCIO DINÂMICA DO AÇO AISI 304 SEM TRATAMENTO E CEMENTADO NA TEMPERATURA DE 375°C E 450°C. PROCESSO DE DESGASTE COM CARGA DE 8N. .... | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| FIGURA 73 – MICROGRAFIA DE TOPO DAS AMOSTRAS DE AISI 316L E 304 CEMENTADAS A PLASMA E SEM TRATAMENTO APÓS ENSAIO DE TRIBOCORROSÃO. .... | 109 |
| FIGURA 74 – LARGURA DA TRILHA DESGASTADA.....   | 110 |

### **Tabelas**

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1 – SOLUÇÃO ELETROLÍTICA SEGUNDO A NORMA ASTM F129-04 .....   | 51 |
| TABELA 2 - PARÂMETROS USADOS NO PROCESSO DE CEMENTAÇÃO A PLASMA..... | 51 |
| TABELA 3 - AMOSTRAS CEMENTADAS A PLASMA.....                         | 53 |

## **Abstract**

Tribocorrosion has been studied for many years by electrochemists as well as by tribologists, using different approaches. Electrochemists and corrosion scientists have been interested in the study of kinetics of repassivation of metal surfaces activated by scratching process. On the other hand, tribologists have been interested in how surface oxidation during rubbing affects the rate of mechanical wear.

More recently the mutual dependence of mechanical and electrochemistry mechanisms has raised increased attention. Electrochemical methods are particularly well suited for this purpose, because they provided an accelerated corrosive effect simulation through the potentials control and the consequent current density response.

This study reports a tribocorrosion system development. The most important aspect for this work is the interaction between mechanical and electrochemical parameters and the measurements of this process. The tribology tests were made with a tribometer with a linear sliding. Electrochemical parameters were controlled by a Galvanostat/Potentiostat EGE&G PAR 273 A. The interface cell was made with three electrodes configuration - work electrode in the horizontal position, SSC (Saturated Calomel) reference electrode with a Luggin capillary and Pt counter-electrode. The cell material was acrylic and the temperature was controlled by warm water.

The potentiostatic tests with stainless steel showed a good reproducibility of the results and a good capacity of materials characterization under tribocorrosion conditions.

## Zusammenfassung

Tribocorrosion ist für viele Jahre durch Elektrochemiewissenschaftler sowie durch Tribologiewissenschaftler mit unterschiedlichen Fokus studiert worden. Electrochemists und Korrosionswissenschaftler sind an der Studie der Kinetik von repassivation der Metalloberflächen interessiert worden, die durch das Scrating Prozeß aktiviert werden. Andererseits sind tribologists interessiert worden an, wie Oberflächenoxidation während des Rubbing die Rate des mechanischen Verschleißes beeinflusst. Vor kurzem hat die gegenseitige Abhängigkeit der mechanischen und Elektrochemieeinheiten erhöhte Aufmerksamkeit aufgeworfen. Die elektrochemischen Methoden sind besonders entsprochen für dieses purpose wohles, weil sie eine beschleunigte ätzende Effektsimulation durch die Potentialsteuerung und die konsequente Stromdichteantwort zur Verfügung stellten. Diese Studie berichtet über eine tribocorrosion System Entwicklung. Der wichtigste Aspekt für dieses Arbeit ist das interection zwischen den mechanischen und elektrochemischen Parametern und den Maßen dieses Prozesses. Die tribology Tests wurden mit einem tribometer mit einem linearen Schieben gebildet. Elektrochemische Parameter wurden durch eine Galvanostat/Potentiostat EGE&G PAR 273 A gesteuert. Die Schnittstelle Zelle war mit der drei Elektroden Konfiguration wütend - bearbeiten Sie Elektrode in der horizontalen Position, SSC (gesättigtes Kalomel) Bezugselektrode mit einer Luggin Kapillare und Pint Gegenelektrode. Das Zelle Material war acrylsauer und die Temperatur wurde durch warmes Wasser gesteuert. Die potenciostatic Tests mit rostfreiem Stahl zeigten eine gute Reproduzierbarkeit der Resultate und eine gute Kapazität der Materialkennzeichnung unter tribocorrosion Bedingungen.

## Resumo

Em muitos sistemas tribológicos os materiais em contato estão expostos a um meio corrosivo e, assim, são submetidos simultaneamente a solicitações mecânicas e químicas ou eletroquímicas. Como exemplo típico tem-se os implantes ortopédicos e bombas químicas. A interação destas solicitações pode ser chamada de tribocorrosão e tem sido estudada há muitos anos sob diferentes enfoques. Eletroquímicos e cientistas em corrosão têm se interessado no estudo da cinética de repassivação de superfícies metálicas ativadas através do risco. Já os tribologistas têm seu interesse voltado para a o efeito da oxidação superficial no processo de desgaste mecânico. Mais recentemente, a atenção sobre a dependência mútua dos mecanismos mecânicos e eletroquímicos tem crescido. No estudo desta interação, o uso de métodos eletroquímicos são bastante adequados, uma vez que permitem a simulação do efeito corrosivo do meio através da imposição de potenciais, tendo como resposta densidades de corrente.

Este trabalho trata do desenvolvimento de um sistema de medidas de tribocorrosão. Este sistema envolve os seguintes aspectos: controle dos parâmetros tribológicos e eletroquímicos e o uso célula eletroquímica de interface (STCzelle). Os parâmetros tribológicos foram aplicados através de um tribômetro que permite movimentos de deslocamento linear. Para aplicação e controle dos parâmetros eletroquímicos foi utilizado um potenciostato/galvanostato EG&G PAR 273. A célula eletroquímica de interface (STCzelle) possui a configuração de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho se localizava na parte inferior, na posição horizontal, o eletrodo de referência de calomelano saturado com o prolongamento de um capilar de Luggin e contra-eletrodo de Pt em forma de espiral. A célula foi construída em acrílico com circulação de água quente para controle da temperatura.

Os testes potencioestáticos e potenciodinâmicos realizados com aço inoxidável AISI 316L apresentaram uma excelente reprodutibilidade dos resultados e uma boa caracterização do material sob condições de esforços mecânicos e eletroquímicos combinados.



## 1. Introdução

Em muitos sistemas tribológicos os materiais em contato estão expostos a um meio corrosivo e, assim, são submetidos simultaneamente a solicitações mecânicas e químicas ou eletroquímicas. Em muitos casos pode ocorrer uma combinação de solicitações. Quando essas solicitações determinam uma resposta que envolve simultaneamente processos mecânicos e químico-eletroquímicos, tem-se um efeito chamado tribocorrosão. Como exemplo típico tem-se os implantes ortopédicos e bombas químicas. Sob estas condições, a taxa de degradação do contato tribológico não pode ser apenas prevista com base no conhecimento da resistência ao desgaste sem a ação do meio corrosivo e vice-versa. Isso ocorre porque em um sistema de tribocorrosão os mecanismos de degradação mecânica e química ou eletroquímica não são independentes, causando uma aceleração ou redução na remoção do material. Do ponto de vista físico, a tribocorrosão inclui uma variedade de fenômenos mecânicos e químicos referidos na literatura como desgaste corrosivo, desgaste oxidativo, corrosão acelerada pelo desgaste, entre outros. Entretanto, o termo tribocorrosão é usado na literatura de forma mais restrita, se referindo essencialmente aos contatos tribológicos sob deslizamento. Segundo Landolt [1], o estudo deste fenômeno requer um método experimental que permita monitorar o fenômeno eletroquímico e mecânico. No estudo desta interação, o uso de métodos eletroquímicos é bastante adequado, uma vez que permitem a simulação do efeito corrosivo do meio através da imposição de potenciais, tendo como resposta densidades de corrente. Mas recentemente, a atenção sobre dependência mútua dos mecanismos mecânicos e eletroquímicos tem crescido [2,3,4,5,6,7,8]. Estudos recentes nesta área foram desenvolvidos por Landolt e sua equipe [9,10], assim como por Assi et al [11].

No estudo de camadas de endurecimento superficial, o processo de tribocorrosão pode ser de grande importância, uma vez que a combinação destas solicitações pode alterar completamente o desempenho do material. Alguns processos usados para melhorar as propriedades superficiais dos materiais, como os processos de tecnologia a plasma, podem beneficiar propriedades mecânicas em detrimento das químico-eletroquímicas. O principal enfoque dos estudos das camadas/filmes obtidos

através destes processos está na caracterização das propriedades tribológicas das camadas obtidas [12,13,14,15]. Entretanto, uma melhora nestas propriedades não garante uma boa resistência à corrosão, principalmente em relação aos aços inoxidáveis que são suscetíveis à precipitação em contornos de grão, e interferência no processo de formação da camada passiva. Em função das condições de obtenção, pode ocorrer uma perda significativa da resistência à corrosão do material tratado, com a formação de fases mais estáveis que a matriz. As pesquisas em corrosão destes revestimentos tiveram seu desenvolvimento a partir dos anos 90 - inicialmente em aço carbono e só recentemente em aços inoxidáveis [16,17,18,19,20,21]. No entanto, ainda são escassos os estudos de avaliação dos mecanismos de corrosão e sua interação com processos mecânicos.

Em função das exigências específicas de qualidade que muitos materiais requerem, foi proposto um estudo que abrangeu um sistema mais completo quando comparado aos usuais (somente tribologia ou somente corrosão), envolvendo corrosão e solicitações mecânicas para avaliação destes materiais. O novo sistema teria de envolver não somente a combinação de mecanismos de degradação mas também uma forma quantitativa de avaliar o dano causado pelo sistema. Os materiais usados para verificar a eficácia do sistema foram os aços AISI 304 e AISI 316L somente solubilizados e os mesmos cementados a plasma em duas temperaturas diferentes, 375°C e 450°C, por 8h, em mistura contendo 7,5% de CH<sub>4</sub> em H<sub>2</sub> com pressão de 500 Pa [22].

Com base nestes pontos referenciais, foi elaborado o sistema de medidas de Tribocorrosão em um trabalho integrado entre IFF Uni-Stuttgart / IPA Fraunhofer e LACOR/UFRGS (Brasil-Alemanha).

O trabalho a seguir apresenta uma breve introdução bibliográfica, na qual são ressaltados aspectos importantes dos fenômenos mecânicos, eletroquímicos e a interação entre estes. Um breve esclarecimento sobre o tratamento utilizado para os aços inoxidáveis (cementação a plasma) também está inserido neste capítulo. A seguir, o trabalho de desenvolvimento do sistema de tribocorrosão, a preparação das amostras para testes, bem como as medidas dos parâmetros eletroquímicos sob influência do processo mecânico e vice-versa são detalhados no capítulo de procedimentos

experimentais. Finalizando, são apresentados separadamente os resultados dos experimentos. Para um melhor entendimento, estes resultados são discutidos e comparados objetivando o entendimento do fenômeno

## **2. Revisão da Literatura**

O tema a ser tratado neste trabalho é consideravelmente vasto. Portanto, nesta revisão serão abordados os aspectos que durante o desenvolvimento experimental provocaram uma maior reflexão e que, de alguma forma, puderam sanar algumas dúvidas. Em primeiro lugar será feita uma revisão sobre os processos mecânicos envolvidos neste estudo, posteriormente os corrosivos e finalmente, a interação destes – a tribocorrosão. No final deste capítulo, será apresentada uma revisão sobre o processo de Cementação a Plasma, tratamento superficial utilizado nesse trabalho.

### **2.1 Atrito**

Eventos microscópicos relacionados com efeitos físicos e químicos de um material podem ser considerados mecanismos básicos de atrito. Um grande número destes mecanismos tem sido observado durante centenas de anos por um número considerável de cientistas e engenheiros. No entanto, a situação tem mudado relativamente pouco. O consenso geral é de que todos os mecanismos básicos podem estar envolvidos em um processo de atrito, e que o mecanismo dominante depende de cada situação em particular. Os mecanismos microscópicos que estão envolvidos, em graus variados, são: adesão, interação mecânica das rugosidades superficiais, acoplamento entre as superfícies, deformação ou fratura de uma camada superficial (ex. óxidos), deformação plástica local e interferências causadas por um terceiro corpo [23].

A palavra atrito é usada para descrever a perda gradual de energia cinética em muitas situações onde há movimento relativo entre corpos ou substâncias. Quando o movimento relativo ocorre entre dois corpos sólidos, o fenômeno de atrito pode ser definido como a resistência tangencial a este movimento.

A força de atrito é uma força tangencial e atua sobre os corpos em contato possibilitando o movimento entre eles. Ela atua no mesmo plano em que as superfícies

estão em contato e é proporcional a força normal aplicada. A constante de proporcionalidade é chamada de coeficiente de atrito ( $\mu$ ) e pode ser descrito como uma função da força de atrito ( $F$ ) dividida pela carga normal ( $w$ ).

$$\mu = F / w \quad (1)$$

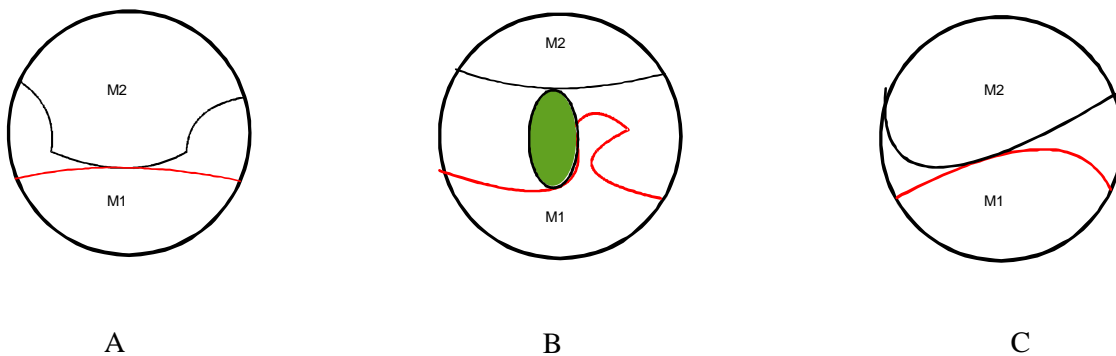
A força necessária para iniciar o movimento entre dois corpos em repouso é, em muitos casos, maior do que a força para que se mantenha o movimento; em outras palavras, o coeficiente de atrito estático é geralmente maior do que o dinâmico ou cinético [24].

Tradicionalmente, o mecanismo de atrito em contatos sob “deslizamento” tem sido explicado pelo efeito de adesão das rugosidades superficiais. Segundo este conceito, introduzido por Bowden e Tabor em 1950 [25], as rugosidades são forçadas a entrarem em contato e formam junções “microsoldadas”. Essas estruturas são continuamente formadas e rompidas. O modelo, no entanto, apresenta pontos a serem questionados, como:

- ✚ A proximidade entre o valor teórico calculado e o valor experimental obtido não é consideravelmente boa;
- ✚ O modelo só leva em conta o efeito da rugosidade superficial na atrito;
- ✚ Quando a força normal é removida, não é possível se detectar a adesão.

Outro efeito importante é o de acoplamento de partículas. Isso ocorre quando uma partícula de um material mais duro penetra naquele que possui dureza menor, criando uma resistência ao movimento [26].

Anos mais tarde, um novo conceito de atrito foi apresentado por Suh e Sin (1981) [27]. Eles mostraram que as propriedades mecânicas afetam o desempenho friccional mais do que as propriedades químicas, quando a temperatura interfacial durante o movimento não chega a valores muito elevados. O efeito de atrito pode ser dividido em três mecanismos básicos, um devido à deformação das rugosidades (fig. 1C), um devido à adesão (fig.1A) e outro devido à penetração da partícula do material mais duro em um menos duro – acoplamento (fig. 1B). Há também a influência da tensão residual.

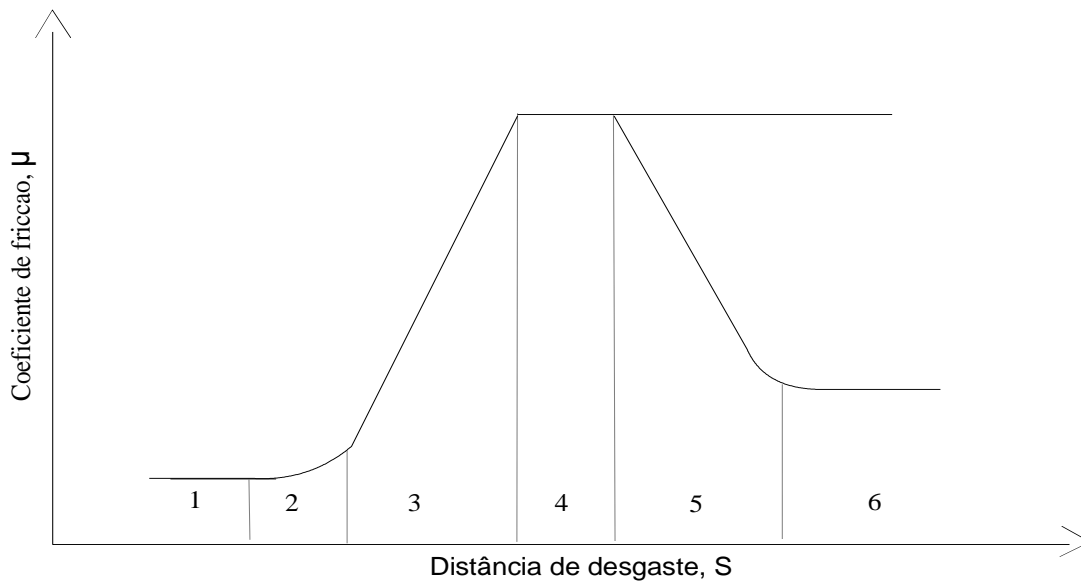


**Figura 1 - Desenho esquemático dos mecanismos básicos que afetam o atrito entre dois materiais (M1 e M2): (A) adesão, (B) acoplamento e (C) deformação [28].**

Segundo H. Czichos [28], os parâmetros operacionais caracterizam as condições funcionais de um sistema tribológico. Eles podem ser considerados como variáveis independentes, que variam ou não durante o teste tribológico de obtenção dos dados experimentais do coeficiente de atrito e desgaste. Os parâmetros básicos em tribologia são: tipo de movimento, carga aplicada, velocidade, temperatura, dependência do tempo para um dado conjunto de parâmetros e duração da operação. Em adição a estes parâmetros operacionais, distúrbios como vibrações externas ou radiações podem afetar o sistema. A interação destes parâmetros caracteriza sua ação nos componentes estruturais de um sistema tribológico, definindo, em particular, o modo de contato e lubrificação para um dado sistema (material / material, material / lubrificante / material).

Em estudos mais detalhados de fenômenos microscópicos de atrito, Kim e Suh [29] mostram que a ação das partículas desgastadas sobre a superfície é o fator mais importante em situações de deslizamento. O atrito em escala microscópica é resultado da quebra de acoplamento de átomos individuais e deformação ao longo de planos cristalinos na presença de defeitos. Quando a superfície é lubrificada pode ocorrer uma redução drástica de  $\mu$ . Um filme lubrificante, na ordem de nanômetros, pode reduzir o atrito sem afetar a interação de rugosidades e o acoplamento superficial.

Um sistema sob desgaste pode apresentar diversos estágios, os quais são específicos do material testado, da montagem experimental e das condições do ambiente. No entanto, como um exemplo, o esquema apresentado na figura 2 pode ser bastante ilustrativo.



**Figura 2 - Desenho esquemático de um sistema sob desgaste ( $\mu \times S$ ). Os valores de  $S$  para cada um dos estágios (1-6) variam de acordo com os materiais testados e com os parâmetros operacionais [26].**

Estágio 1 - No primeiro estágio de movimentação, a força de atrito é resultado da ligação entre rugosidades superficiais. Em função da presença de contaminações superficiais, a adesão não apresenta grande relevância. No entanto, a deformação das rugosidades ocorre e afeta o coeficiente de atrito. A superfície é facilmente polida. Por conseqüência, o coeficiente de atrito no estágio inicial apresenta uma grande dependência da combinação de materiais, condições da superfície e meio de teste.

Estágio 2 - O processo de polimento por desgaste, que ocorre no estágio 1, remove as contaminações das superficiais e o material base aparece. Isso resulta num aumento do  $\mu$  devido ao aumento da adesão.

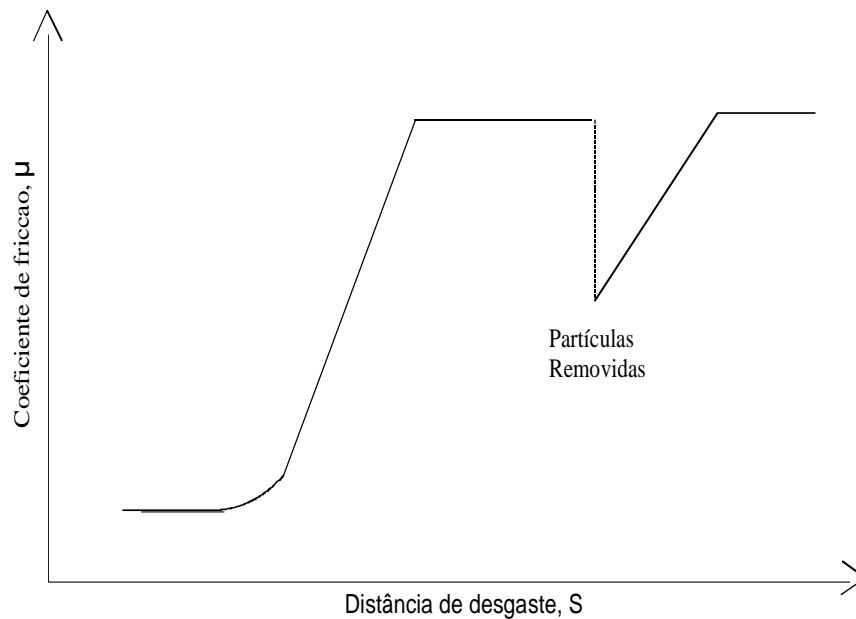
Estágio 3 - O coeficiente de atrito aumenta devido ao aumento do número de partículas geradas pelo desgaste, as quais ficam entre os dois corpos do contato tribológico. Continua a deformação de rugosidades e aumenta o efeito de adesão devido à limpeza da área superficial. Algumas partículas causam acoplamento entre as superfícies.

Estágio 4 - Permanece constante o número de partículas entre os corpos em contato tribológico, pois o número das que são geradas se aproxima do número das que são removidas. A contribuição do mecanismo de adesão também é constante e há ainda contribuição da deformação de rugosidades, uma vez que o desgaste cria novas irregularidades superficiais.

Estágio 5 - Em muitos casos, mesmo que um dos corpos de contato seja mais duro que o outro, ocorre a remoção gradual da rugosidade do corpo mais duro (polimento). Assim, o coeficiente de atrito decresce devido à redução da deformação de rugosidades e do acoplamento. As partículas geradas não conseguem permanecer tão facilmente sobre a superfície polida.

Estágio 6 - O coeficiente de atrito chega lentamente a valores de estado estacionário, pois ambas as superfícies apresentam polimento máximo.





**Figura 3 – Desenho esquemático do efeito da remoção de partículas durante o processo de desgaste [27].**

Em um experimento realizado por Suh e Sin [27] foi possível observar o efeito da remoção de partículas (fig. 3). Os autores usaram um contato tribológico de aço contra aço. Após certo período o teste foi interrompido e as partículas foram removidas da superfície, o que resultou em uma redução do coeficiente de atrito ( $\mu$ ).

Durante muitos anos foram desenvolvidos modelos matemáticos, tentando equacionar um modelo geral para o  $\mu$ . Um destes modelos foi proposto por Zhang et al em 1991 [30,31]. O modelo considera os efeitos de interação das rugosidades e deformação separadamente, interação de particulado e acoplamento, adesão, a carga normal e a área de contato entre diferentes elementos presentes. A análise é restrita ao estado estacionário onde os parâmetros são estaticamente invariáveis.

$$\mu = S_1 / w [(1 - \beta) A_a \cdot f(\tau_{a1} / S_1) + \beta \cdot A_a + A_{d1}] + S_2 / w \{(1 - \beta) A_a \cdot f[(S_1/H_1)/(S_2H_2)] + A_{d2}\} \quad (2)$$

onde  $S_i$  é tensão de cisalhamento dos materiais (1 e 2) em contato (Pa),  $w$  é a força normal aplicada,  $\beta$  é a fração de área de contato das rugosidades que estão sob compressão,  $A_a$  é a área de contato que contribui para a deformação das rugosidades,  $\tau_{ai}$  é tensão de cisalhamento na área de adesão das rugosidades do material,  $A_{di}$  é a área total de contato do particulado e  $H_1$  é a dureza do material de contato. O modelo foi comparado com resultados experimentais, os quais se ajustam razoavelmente a ele.

Através deste modelo se percebe que o coeficiente de atrito ( $\mu$ ) depende de um número bastante grande de fenômenos que ocorre durante o processo de desgaste, não sendo tão simples de se analisar e explicar.

## 2.2 Desgaste

Desgaste pode ser definido como dano com perda de material de uma superfície movimento relativo entre ela e outra substância. Assim, atrito e desgaste são resultado de processos de contatos tribológicos que ocorrem entre dois corpos em movimento. No entanto, a relação entre ambos não é bem entendida. É comum se pensar que um baixo valor de desgaste corresponde a um baixo valor de atrito e que, um alto valor de desgaste a um alto valor de atrito. No entanto, isso não é uma regra geral.

O desgaste pode ser medido em termos de:

- ✚ Comprimento, que é a mudança unidimensional de geometria na interface dos triboelementos na área de contato em comum;

- + Área, que é uma mudança bi-dimensional da seção transversal de interação dos triboelementos em sua área de contato;
- + Volume, que é a mudança tri-dimensional da região de interação dos triboelementos. Sendo que, através dos valores de densidade ou peso específico do material se pode obter a massa ou o peso desgastado [28].

A maneira como o material é removido da superfície pode ser descrita por diversos mecanismos de desgaste, tais como adesivo, abrasivo, por fadiga ou químico [32]. É bastante comum que em um contato tribológico real atuem simultaneamente vários mecanismos.

O desgaste abrasivo envolve a remoção de parte da camada superficial de materiais em contato. Em geral, o desgaste é causado pelo material não metálico, mas partículas metálicas podem também causar abrasão. Algumas vezes o material é seriamente danificado pela ação de uma partícula dura. [33.]

Outro tipo de desgaste é aquele causado por *Fretting*, que envolve a perda de material devido às vibrações de pequena amplitude entre as superfícies em contato. Este tipo de desgaste é uma combinação de oxidação e desgaste abrasivo, sendo influenciado pelas condições de contato, de ambiente, de alta temperatura e propriedades do material. Estes fatores podem interagir e influenciar tanto a natureza como a extensão dos danos causados pelo *Fretting*. Por exemplo, a influência de um ambiente no processo de desgaste depende de sua acessibilidade à área de contato. O fator ambiental terá forte significância no processo somente se for possível que acesse os sítios danificados pelo trabalho mecânico. Carga, frequência, amplitude do movimento de atrito, número de ciclos, umidade relativa e temperatura são parâmetros chave neste processo.

A interação entre o desgaste superficial e o agente corrosivo resulta em um processo chamado desgaste corrosivo. Nesse caso ocorre uma interação entre processo químico/eletroquímico e físico entre as superfícies que possuem movimento relativo. A natureza exata do processo é dependente dos reagentes específicos (metal/meio corrosivo) [34]. O desgaste promove remoção de material e geração de particulado, aumenta a temperatura e forma trincas superficiais que favorecem a

ocorrência de reações químicas. Por outro lado, essas reações reduzem a resistência ao desgaste do material, facilitando a formação de novas trincas e particulado. O caso mais comum é o de oxidação. Uma camada fina de óxidos se forma na superfície metálica e pode atuar como uma importante proteção contra desgaste. Se esta camada é removida continuamente pelo processo mecânico na presença de umidade que chega ao contato tribológico, o resultado é um desgaste por oxidação [35].

A fadiga é um fator muito importante no processo de desgaste e pode se combinar de diversas formas com processos químico-eletroquímicos. Quando a superfície do metal é tensionada de forma cíclica, a taxa de desgaste é afetada pelas condições superficiais, como dureza, acabamento, tensão residual e também microestrutura. Os poros ou outras irregularidades presentes na superfície podem nuclear trincas. Após a nucleação, estas se propagam rapidamente. A cavitação, uma combinação de desgaste por fadiga e corrosão, ocorre quando um líquido é submetido a mudanças rápidas de pressão, formando bolhas. O colapso destas bolhas na interface metal/líquido provoca o desgaste por cavitação. O desgaste causado por delaminação é também um tipo de desgaste por fadiga que ocorre em escala microscópica, quando as rugosidades superficiais têm um movimento relativo repetitivo. A nucleação não pode ocorrer muito próxima à superfície em função da carga compressiva. Com isso o carregamento causa a propagação das trincas que se unem às trincas vizinhas. A propagação desta tende a ocorrer paralelamente à superfície resultando na delaminação de uma fina e longa camada.

## **2.4 Corrosão de Metais.**

Segundo Evans [36], que estabeleceu a teoria sobre os mecanismos de corrosão eletroquímica, “toda superfície metálica que entra em contato com soluções aquosas de sais poderia ser considerada como formada por um sistema mais ou menos complexo, constituído de micro e macro elementos galvânicos ou pilhas locais que, quando em funcionamento, favorecerão a dissolução de áreas com comportamento anódico”.

Quando um metal é imerso em um eletrólito pode ocorrer a passagem de íons metálicos para o eletrólito aquoso a partir da interface metal/eletrólito. Os íons metálicos inicialmente permanecem associados ao metal sólido. Assim podemos imaginar o metal como um sólido carregado negativamente cercado por cátions. Essa distribuição não homogênea de íons resultante da imersão do metal em um eletrólito aquoso é chamada de dupla camada elétrica. Esta camada é pode ser muito complexa (fig. 4). O plano externo de Helmutz, contendo os átomos que estão deixando a superfície do metal, pode ser eletricamente indistinguível do plano interno de Helmutz, o qual está muito próximo ao metal e constitui uma região onde cargas insolvatadas podem estar especificamente adsorvidas. Na região externa à dupla camada de Helmutz há geralmente uma camada difusa (camada de Gouy-Chapman), na qual o potencial muda exponencialmente (camada de Gouy-Chapman). A estrutura geral do sistema depende de fatores como agitação da solução, tipo e quantidade de íons presentes[37,38].

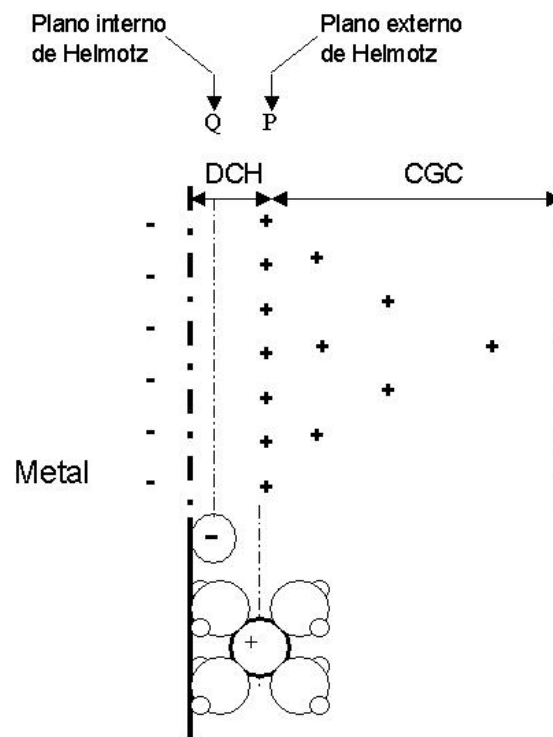


Figura 4 - Estrutura da dupla camada elétrica [38]

O processo corrosivo, muitas vezes, pode levar à degradação de materiais. Existe na literatura [39,40] a descrição de diversas formas de corrosão. Entre estas, a corrosão localizada, sob tensão, por atrito e generalizada devem ser levadas em consideração ao se analisar a interação entre desgaste e corrosão. Esses mecanismos podem atuar simultaneamente, quando dois corpos estão em movimento relativo em um meio eletrolítico. No item 2.1, foi visto que a geração de partículas é inerente ao processo de atrito. Essas mesmas partículas atuam também na corrosão. Quando se tem partículas de um material inclusas na superfície do metal, pode ocorrer a formação de par galvânico e frestas, os quais atuam como agentes promotores de corrosão. Além disto, as tensões superficiais induzidas podem levar a geração de trincas e aceleração do processo corrosivo.

A corrosão generalizada ocorre sobre a região do material exposta ao eletrólito (fig.5), em uma escala microscópica de múltiplas células espalhadas na superfície do metal, ou seja, áreas anódicas e catódicas distribuídas aleatoriamente (superfície metálica com uma grande heterogeneidade, impurezas, fases distintas e outros). Ocorre a formação de um filme de óxido e as propriedades deste dependem da natureza do meio e do material.



**Figura 5 – Exemplo de corrosão generalizada em um tubo de aço carbono (<http://clanes.blogspot.com/>).**

Outro fenômeno importante é o acoplamento elétrico de materiais com diferentes composições, levando à corrosão galvânica, sendo esta de natureza eletroquímica. O metal menos nobre, em um dado meio, sofrerá corrosão. O metal mais nobre, o cátodo, será protegido. Dependendo da natureza da solução, uma ou mais reações de redução podem ocorrer na superfície do cátodo.

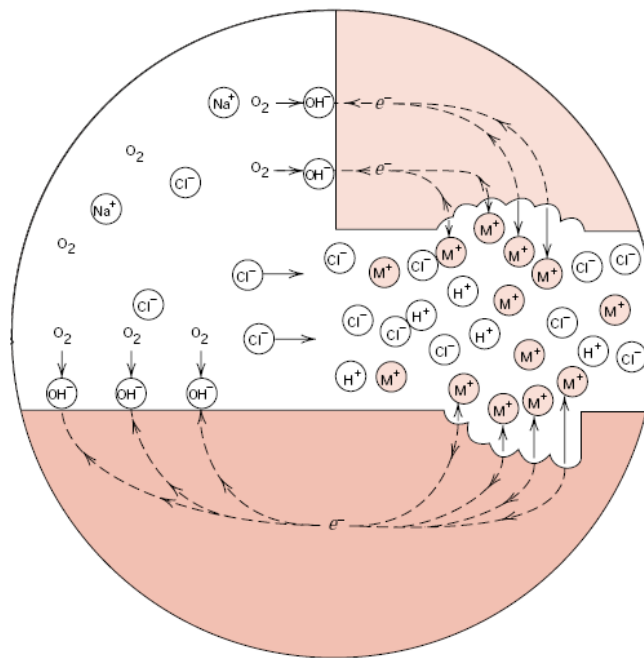
A corrosão eletroquímica pode correr também em função de diferentes concentrações de íons ou gases dissolvidos em um eletrólito e entre duas regiões de uma mesma peça. Com isso há a formação de uma célula de concentração e a corrosão ocorre na região de baixa concentração. Através deste processo pode ocorrer corrosão por fresta ou por pite. A fresta deve ter uma geometria tal que permita a penetração da solução e esta, por sua vez, permaneça estagnada no local. A oxidação do metal ocorre no interior da fresta e os íons gerados por reações eletroquímicas são conduzidos para regiões externas adjacentes, onde participam das reações de redução (fig. 6). Pode ocorrer também uma alta concentração de  $H^+$  e  $Cl^-$ , contribuindo ainda mais para a corrosão.

Uma forma de ataque bastante localizado é o pite, que aparece sobre uma superfície metálica que apresenta baixa taxa de dissolução (fig. 7)

De um ponto de vista mecanístico, Galvele [41] identifica três tipos diferentes de pites cujas morfologias são similares mas, aparentemente, seguem mecanismos diferentes. O primeiro mecanismo é chamado de quebra eletroquímica de passivação e é evidenciado quando curvas de polarização potencioestáticas ou potenciodinâmicas são produzidas em meio neutro ou alcalino contendo ânions agressivos. As curvas de polarização mostram, nestas soluções, uma zona passiva até atingir certo potencial em que o pite se inicia. O segundo tipo é classificado como quebra de passivação química. Esta técnica consiste na passivação do metal em solução ácida, normalmente  $H_2SO_4$ , onde é injetada uma solução contendo ânions agressivos, como uma solução de NaCl. Uma importante observação é que, em geral, não existe um potencial de pite mensurável. Após a injeção de íons cloreto, o pite é encontrado a potenciais onde era observada a passividade na solução inicial. Neste segundo tipo de pite a corrosão localizada aparece como sendo independente do potencial, e se iniciará com uma mudança da composição do meio. Há um terceiro tipo de pite para o aço inoxidável

ferrítico em soluções de HCl. A diferença dos outros dois tipos é que ele não se desenvolve na superfície do metal passivo, mas em um metal que é submetido à dissolução generalizada. Este tipo de pite mostra um potencial de pite claro, mas contrariamente ao que é observado para a quebra de passivação eletroquímica, o potencial de pite não muda com o teor de um elemento de liga como o molibdênio.

Szklarska-Smialowska [42], em trabalho recente, divide os modelos existentes de nucleação do pite em três grupos. No entanto, segundo a autora, existem diversos mecanismos de iniciação de pite que não podem ser explicados por nenhum dos modelos citados. O colapso do filme passivo é um fenômeno complicado, e que ainda não está bem entendido, não existindo nenhuma teoria geral que possa explicá-lo.

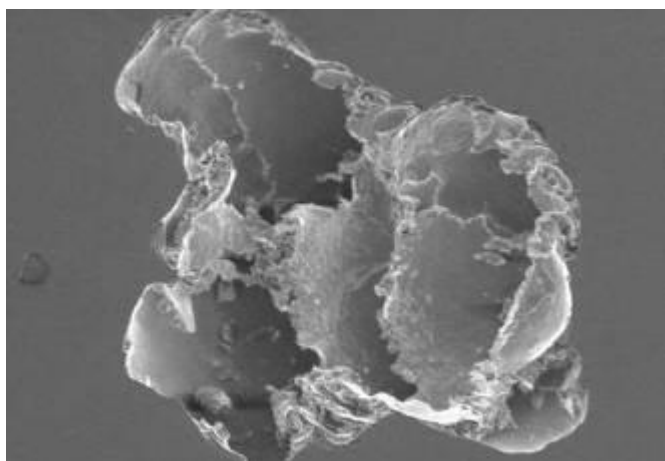


**Figura 6– Modelo esquemático de corrosão localizada na presença de íons cloreto [43].**

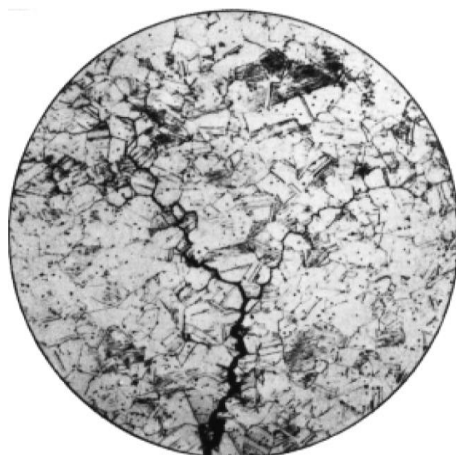
A corrosão sob tensão pode acontecer a partir de tensões superficiais geradas pela aplicação de esforço mecânico. No entanto, para que essa forma de corrosão ocorra não é necessário que haja uma fonte externa que gere a tensão. Rápidas



mudanças de temperatura ou mudanças de fase as quais apresentem diferentes coeficientes de expansão podem também gerar tensões residuais que levam ao processo corrosivo em um determinado eletrólito. Assim, alguns materiais que são inertes em um determinado meio se tornam sujeitos à corrosão sob influência de uma tensão. A falha resultante da corrosão sob tensão é o aparecimento de trincas sobre a superfície metálica aparentemente intacta (fig. 8).



**Figura 7 – Exemplo de corrosão localizada em revestimento TiN obtido a partir do processo de deposição física de vapores (PVD) sobre aço inoxidável AISI 316L [44].**



**Figura 8 – Exemplo de corrosão sob tensão intergranular em latão [41].**

## 2.5 Tribocorrosão

Tribologia é a ciência da atrito, lubrificação e desgaste. Em muitos sistemas tribológicos os materiais em contato estão expostos a um meio corrosivo e, dessa forma, são submetidos simultaneamente a solicitações mecânicas e químicas ou eletroquímicas. Como exemplos típicos podem ser citados os implantes ortopédicos e bombas químicas. Sob estas condições, a taxa de degradação do contato tribológico não pode ser apenas prevista com base no conhecimento da resistência ao desgaste sem a ação do meio corrosivo e vice-versa. Isso ocorre porque em um sistema de tribocorrosão os mecanismos de degradação mecânica e química ou eletroquímica não são independentes, causando uma aceleração ou redução na remoção do material. Do ponto de vista físico, a tribocorrosão inclui uma variedade de fenômenos mecânicos e químicos referidos na literatura como desgaste corrosivo, desgaste oxidativo, corrosão acelerada pelo desgaste, entre outros. Entretanto, o termo tribocorrosão é usado na literatura de forma mais restrita, referindo-se essencialmente aos contatos tribológicos sob deslizamento. Segundo Landolt [1], o estudo deste fenômeno requer um método experimental que permita distinguir o fenômeno eletroquímico e o mecânico. No estudo desta interação de forma simultânea, o uso de métodos eletroquímicos é muito adequado, uma vez que eles permitem a simulação do efeito corrosivo do meio através da imposição de potenciais, tendo como resposta densidades de corrente.

Na figura 9 se observa um desenho esquemático de um sistema tribológico convencional e forças atuantes, bem como uma dupla camada elétrica formada durante o processo eletroquímico. Em sistema de tribocorrosão ambos (processo mecânico e eletroquímico) podem coexistir levando a uma modificação significativa do efeito da carga mecânica e do processo eletroquímico sobre a amostra.

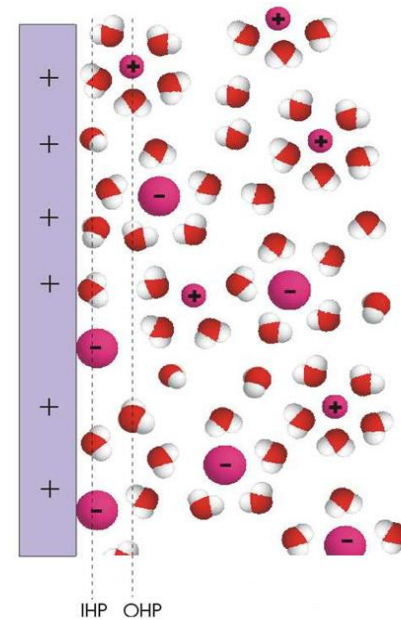
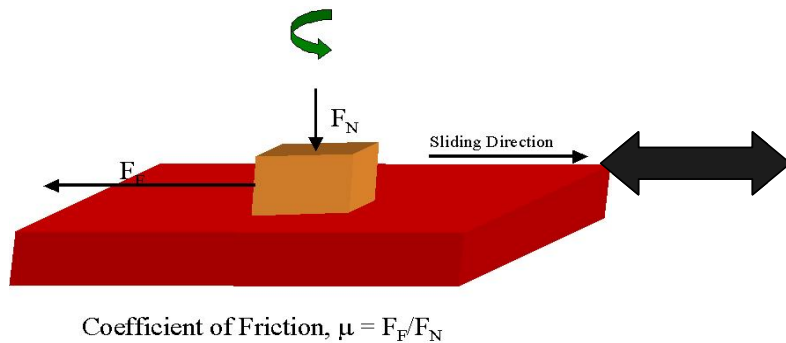


Figure 5. Schematic structure of the electrochemical 'double layer'

**Figura 9 – Modelo esquemático de um contato tribológico (esquerda) e da dupla camada elétrica (direita).[41]**

Cientistas em eletroquímica e tribologia têm estudado há muitos anos o fenômeno de tribocorrosão usando diferentes enfoques. Cientistas na área de corrosão e eletroquímica têm se interessado no estudo da cinética de repassivação de superfícies metálicas ativadas através do risco. Já os tribologistas têm seu interesse voltado para a o efeito da oxidação superficial no processo de desgaste mecânico. Mais recentemente, a atenção sobre a dependência mútua dos mecanismos mecânicos e eletroquímicos tem crescido.

Muitos estudos têm sido feitos, de forma independente, a respeito de desgaste e resistência à corrosão em materiais. Spriano et al. [45] estudou implantes em pacientes jovens e ativos, sendo que o problema era obter peças de longa durabilidade para estes casos. Desta forma, ele procurou usar uma liga comercial de Co que tivesse alta resistência ao desgaste, biocompatibilidade, baixa dissolução e baixa toxicidade no organismo implantado. A composição química superficial da liga de Co foi modificada com o enriquecimento em tântalo. A escolha deste elemento se deve a sua alta

resistência à corrosão e baixa toxidez. A liga foi submetida a testes de riscamento e posteriormente colocada “in vitro” para verificar a quantidade de íons liberada para o meio. Como conclusão foi verificado que a liga apresentou uma baixa liberação de íons, mas que seriam necessários mais estudos.

Segundo alguns estudos médicos [46], no caso de metais, a corrosão pode afetar diretamente o processo de biocompatibilidade. Esta, por sua vez, pode ser controlada por interações eletroquímicas como resultado da liberação de íons metálicos. A biocompatibilidade é uma função de efeitos tóxicos destes íons nos tecidos vivos, sendo que a interação é adversa quando produtos de corrosão debilitam o meio ao seu redor, órgãos distantes ou ambos. Assim, a biocompatibilidade de um implante metálico está relacionada à sua resistência à corrosão. As ligas de titânio são as mais indicadas na resistência a corrosão para o meio médico em função da passivação superficial. Metais pesados como cobalto, cromo e titânio têm apresentado efeitos tóxicos na cultura de tecidos vivos, sendo também carcinogênicos em animais vivos. As funções celulares são menos prejudicadas em uma superfície de cromo-cobalto polida do que em uma rugosa. Argumenta-se que o cromo é altamente tóxico, cobalto, níquel, molibdênio e ferro são moderadamente tóxicos e, titânio, alumínio, vanádio e magnésio são minimamente tóxicos. Também se afirma que cobalto é mais pobremente tolerado, pois este, já em uma concentração entre 0,01 a 0,1 mg.ml<sup>-1</sup>, danifica as células de osteoblastos inibindo uma série de processos biológicos. O efeito inibitório do cromo e das ligas cromo-cobalto é exercido na concentração de 1mg.ml<sup>-1</sup>.

Alguns casos práticos de danos causados em próteses de AISI 316 e AISI 316L foram apresentados por Boss et al[47]. Foram analisadas 32 articulações totais de fêmur. Entre elas, 23 foram retiradas dos pacientes após certo período de implantação por motivos diversos, sendo que 12 sofreram fratura durante o uso. Destas 12 amostras fraturadas, 7 apresentaram processo corrosivo em 49 meses de implantação. Em outras duas que sofreram desprendimento do osso, uma estava corroída após 40 meses. Outras 5 foram removidas por causa do processo infeccioso, das quais 3 estavam corroídas após 20 meses. Muitos destes implantes apresentaram processo de corrosão intergranular e corrosão por pite (AISI316L). Além disso, as próteses sofreram processo de abrasão no contato com o cimento acrílico. A presença de corrosão foi

detectada em algumas áreas próximas à fratura, levando os autores a acreditarem que o processo de propagação das trincas teve a contribuição do processo corrosivo, embora isso não fosse bastante claro. Além disso, a existência superficial de descontinuidades, que cobriam uma grande área da peça, foram associadas à corrosão por fresta e ao processo abrasivo causado pelo cimento. Também foi observado que o peso do paciente e o tipo de atividade desenvolvida por este poderiam ser fatores atuantes no processo de perda do componente implantado. Neste ponto se poderia falar num processo de tribocorrosão<sup>a</sup>. A influência de marcas de ferramenta cirúrgica e de problemas no processo de fabricação do implante também foi analisada.

Neste estudo, realizado em 1979, ainda não era muito clara a idéia de como o particulado gerado pela abrasão e o produto de corrosão atuavam no organismo, não podendo os autores fazerem uma associação entre processo de corrosão e seus produtos na rejeição do componente implantado.

Estudos recentes sobre tribocorrosão foram desenvolvidos por Landolt e sua equipe [48,49] , assim como por Watson et al [50] e Assi et al [51]. O esquema da figura 10 apresenta um resumo dos fatores que podem influenciar no processo de tribocorrosão.

---

<sup>a</sup> Nota desta autora

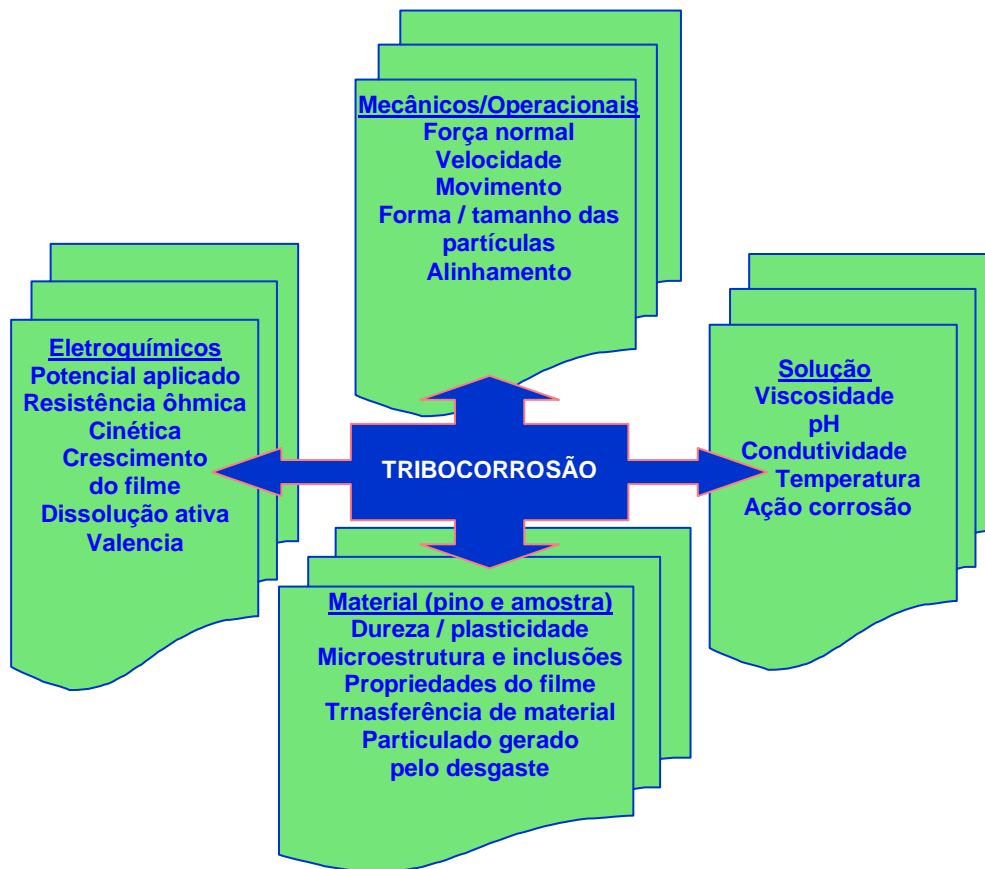


Figura 10 - O quadro acima representa um resumo dos fatores que podem alterar um sistema de tribocorrosão[1]

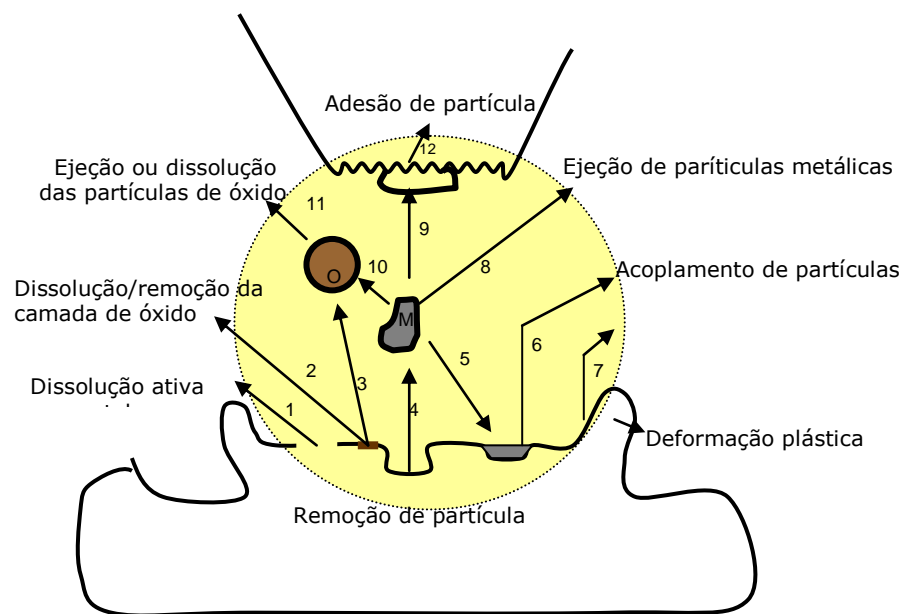
Em trabalho realizado por Jemmely et al [48], foi observado que, quando um contato é friccionado na superfície de um metal passivo, a ação abrasiva do corpo duro leva a remoção local da camada de passivação. Com o movimento do contato, a área que perdeu sua camada passiva pode se re-oxidar em um processo que implica na perda de elétrons e uma transferência de carga, na interface, que resulta em íons de metal dissolvido ou óxido sólido. Neste estudo foi utilizado um aço inoxidável AISI 430 em ácido sulfúrico como sistema modelo. Este modelo pode simular as tendências

gerais observadas nos transientes de corrente, mas sua associação com os dados experimentais foi apenas aproximada.

Um importante efeito a ser considerado é a formação do chamado terceiro corpo, considerando um contato tribológico envolvendo um metal dúctil (primeiro corpo) anodicamente polarizado e um material inerte duro (segundo corpo). A figura 11 exemplifica os fenômenos que podem ocorrer, quando estes materiais estão imersos em solução sob desgaste mecânico. Para simplificação, é considerado que o segundo corpo não sofre desgaste ou reações de oxidação, que não sejam aquelas devidas à corrente anódica (ausência de agentes oxidantes). O processo de atrito leva à remoção de material do primeiro corpo através de mecanismos mecânicos e eletroquímicos. Por um lado, partículas metálicas são geradas pelos mecanismos clássicos, tais como: desgaste adesivo, abrasivo, por fadiga, etc. Essas partículas (terceiro corpo), que ficam entre o primeiro e o segundo corpo, são eventualmente ejetadas do contato. Alternativamente as partículas metálicas podem formar um filme aderido ao segundo corpo ou ficarem inclusas no primeiro corpo. Esses dois últimos fluxos não contribuem para a medida de desgaste, que inclui somente o material que deixa a área de contato. Em função do contato elétrico com o primeiro corpo, estas partículas podem sofrer oxidação, levando à formação de óxidos sólidos ou íons dissolvidos. Partículas sólidas oxidadas estão presentes como terceiro corpo e formam um filme entre o primeiro e segundo corpo. A remoção de material do primeiro corpo não ocorre somente devido à presença de partículas desgastadas, mas também pela oxidação eletroquímica do metal, que leva à formação de íons dissolvidos ou filme superficial. Esse filme pode, por sua vez, ser dissolvido quimicamente, liberando íons metálicos. O próprio processo de atrito pode remover particulado sólido do filme, que vai atuar também como terceiro corpo.

A oxidação de partículas metálicas também pode modificar as condições mecânicas de contato. Por exemplo, estas partículas não atuarão na pressão de contato se forem rapidamente dissolvidas. Ou ainda, se partículas metálicas maleáveis forem transformadas em óxidos mais duros, suas propriedades abrasivas e a extensão do desgaste mecânico podem ser modificados.

É importante ressaltar que as propriedades e o desempenho do terceiro corpo são cruciais para a tribocorrosão. Dependendo das propriedades do terceiro corpo, a corrosão pode acelerar ou frear a taxa de remoção mecânica de material do primeiro corpo. O efeito combinado em tribocorrosão é resultado de mecanismos eletroquímicos e mecânicos, que controlam a formação, propriedades e tempo de residência do terceiro corpo [52]



**Figura 11– Modelo esquemático de Landolt da atuação do terceiro corpo em sistema tribológico. A partícula M representa o material ainda na fase metálica e O o metal já oxidado [52]**

Batani et al [53] pesquisaram o efeito combinado de desgaste e corrosão sobre a estrutura cristalina de aço carbono e aço inoxidável. Nesse trabalho foi observado que ocorre uma redução do coeficiente de atrito e da perda de massa do material, quando este se encontra em um meio eletrolítico corrosivo. Para as amostras de aço carbono AISI 1045 ocorreu a formação de um filme de óxidos que atuou como lubrificante entre o primeiro e segundo corpo, com conseqüente redução do coeficiente de atrito e da



tensão de cisalhamento. Além disso, houve também mudanças na estrutura cristalina das amostras de aço carbono sob tribocorrosão.

A configuração do contato tribológico em testes de tribocorrosão foi estudada por Stemp et al [54]. Foram realizados testes com aço inoxidável ferrítico (AISI 430) em ácido sulfúrico em um sistema de desgaste linear sob controle potencioestático. Três diferentes configurações de eletrodo foram analisadas: (I) pino cerâmico sobre uma chapa de aço, (II) pino de aço sobre uma placa cerâmica e (III) pino de aço sobre uma placa de aço. Os transientes de corrente indicaram que a perda de material nas configurações (I) e (II) foi governada pela ação do desgaste mecânico na remoção da camada passiva. A configuração número (III) teve uma maior perda de material que foi atribuída à presença de desgaste adesivo e também a uma maior área metálica exposta.

Um estudo eletroquímico *in situ* foi feito em ligas de Co-Cr-Mo com alto e baixo teor de carbono. Yan e colaboradores [55] usaram três diferentes soluções biológicas com o objetivo de analisar o efeito isolado de proteínas e amino-ácidos no processo de tribocorrosão. Do ponto de vista tribológico, as proteínas podem atuar como lubrificantes no contato sob efeito mecânico, mas ao mesmo tempo podem afetar o efeito corrosivo acelerando a degradação de material. Os íons  $Fe^{2+}$  e  $Co^{2+}$  liberados durante testes eletroquímicos acelerados se combinaram com as moléculas de proteína formando sistemas muito complexos, os quais atuaram como lubrificantes sólidos reduzindo o coeficiente de atrito.

Filmes finos de  $ZrO_xN_y$  sobre aço M2 foram analisados por Ferreira et al [56] através de testes de tribocorrosão. Os ensaios foram realizados sob controle potencioestático e um tribômetro de deslocamento linear. Também foram feitas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica antes e após cada teste, com o objetivo de analisar as modificações do caráter protetor do filme submetido ao efeito combinado desgaste-corrosão. Sob as condições eletroquímicas usadas ocorre a delaminação do filme em função da dissolução preferencial do substrato.

Fernandes e co-autores [57] analisaram camadas nitretadas a plasma em baixas temperaturas produzidas sobre a liga de Ti6Al4V. As amostras foram tratadas em atmosfera de  $N_2-H_2$  sob pressão de 7,5 Pa à 640°C por 720 minutos e a 600 °C por 700

minutos. Algumas amostras foram também “pós-oxidadas” a 700 °C com O<sub>2</sub> por 15 e 60 minutos sob pressão de 9,5 Pa. Os testes de tribocorrosão mostraram claramente que o tratamento tem uma forte influência no desempenho do material. O melhor resultado foi obtido para as amostras nitretadas e pós-oxidadas por 15 minutos, pois estas apresentam alta resistência mecânica e são quimicamente mais estáveis no eletrólito estudado. Para a liga sem tratamento ou tratada a 600 °C (camada de 3μ) ocorre uma rápida remoção da camada passiva durante o processo de desgaste.

Galliano et al [49] também estudaram o desempenho da liga Ti6Al4V em tribocorrosão em solução NaCl 0,9%. As amostras foram nitretadas nas temperaturas de 700°C e 900°C. As medidas de tribocorrosão foram realizadas sob potencial de circuito aberto e sob polarização anódica. A 700°C foi formada uma camada TiN-Ti<sub>2</sub>N e na temperatura mais elevada ocorre a formação de uma subcamada. Na ausência desta subcamada, a amostra nitretada apresenta micro-trincas durante o processo de desgaste mecânico, as quais levam à falha do revestimento. A camada formada a 900°C sofre um processo mais uniforme de desgaste, sem trincas. E mesmo após a remoção da camada nitretada, a subcamada endurecida não sofre o processo típico de desgaste por delaminação, o qual ocorre na amostra não tratada. Também foi observado que a remoção de material devido ao desgaste mecânico leva à formação de um acoplamento galvânico na superfície do material. A razão calculada entre perda de material por dissolução anódica e volume total de desgaste é de 0,2 para a liga não tratada e de 0,5 para o material nitretado.

Berril e co-autores [58] desenvolveram um estudo para a mesma liga e meio analisados por Galiano [49], com objetivo de verificar a influência do atrito no desempenho à tribocorrosão. Para tal, foram realizados testes de corrosão por *fretting* em célula eletroquímica. Os testes foram feitos sob polarização potencioestática de 0,5 V com relação a um eletrodo de referência prata/cloreto de prata, o que corresponde a uma região de passividade da liga. Os resultados obtidos demonstraram que o regime de atrito afetou a resistência à corrosão da liga. O aumento da densidade de corrente foi relacionado ao processo de quebra de passivação e repassivação da liga. Também foi observado neste trabalho que as diferenças na corrente anódica eram devidas à atuação do terceiro corpo.

O desempenho da liga *stellite 6* ao processo de tribocorrosão foi estudada por Benea et al [59]. O material foi analisado em um equipamento de desgaste do tipo pino sobre disco em  $H_2SO_4$  0,5 M. Segundo os autores, o processo envolveu destruição mecânica do filme com posterior formação do mesmo. Foi observada a ocorrência de acoplamento galvânico entre a área desgastada e não desgastada, sendo que este efeito poderia levar à instabilidade e corrosão do material também em áreas que estivessem sob esforço mecânico.

Existem, descritos na literatura, na literatura diversos tipos de células desenvolvidas para medida de tribocorrosão. Cada sistema depende do tipo de tribômetro usado e o tipo de deslocamento que este pode realizar.

Na figura 12 são mostradas duas células eletroquímicas desenvolvidas para medidas de tribocorrosão. A primeira célula (12a) é construída em acrílico e tem capacidade de 20 ml de solução, para uma área exposta do eletrodo de trabalho de  $0,95\text{ cm}^2$ . O eletrodo de referência é de calomelano saturado e o contra eletrodo é um fio de Pt com  $1\text{ cm}^2$  de área [60]. O tribômetro realiza movimentos de deslocamento linear e o pino de desgaste (alumina) possui na extremidade a forma de uma pirâmide. Não são fornecidas informações sobre a distância e posição dos eletrodos.

A célula 12b é constituída por três eletrodos, o eletrodo de trabalho (que se movimenta em relação ao pino de desgaste), contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata [61]. Não são fornecidas informações sobre as dimensões da célula ou distância adotada entre os três eletrodos, mas é possível observar o posicionamento adotado.

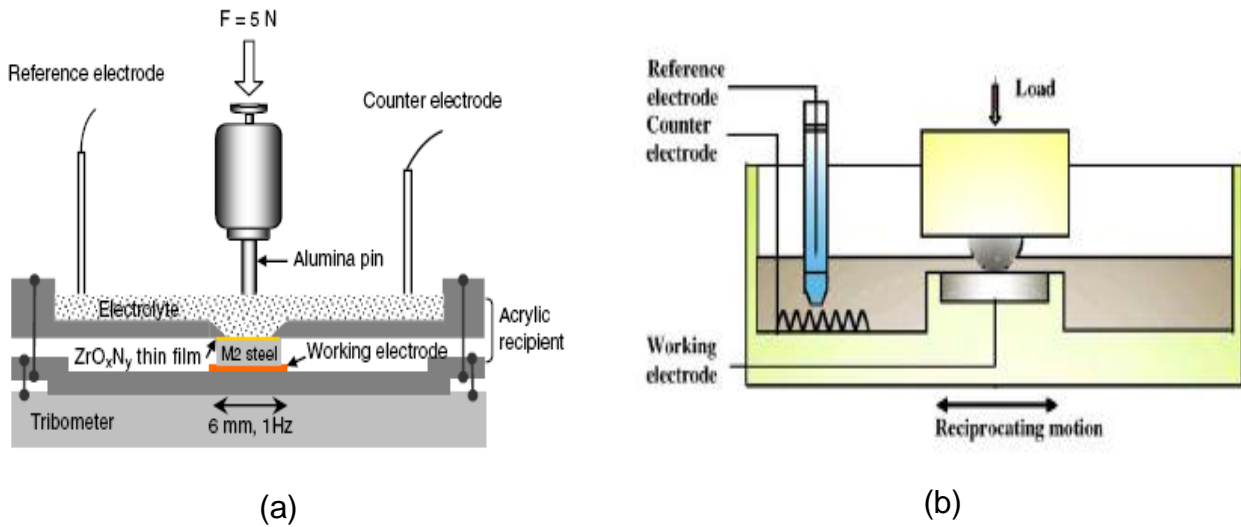


Figura 12 – Exemplos esquemáticos de células usadas em sistemas de tribocorrosão: (a) ref 60 e (b) ref.61

O desenho esquemático da figura 13 mostra uma célula construída de PVC, na qual o eletrodo de trabalho é fixado para medidas de tribocorrosão. O motor linear atua em um braço para realizar o desgaste sobre a peça. Um peso é colocado sobre este braço para aplicação da carga sobre o corpo de prova [1]. Neste sistema, a peça permanece imóvel e a esfera de alumina se desloca para realizar o desgaste mecânico.

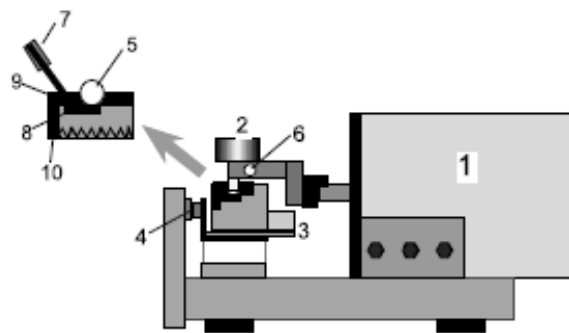
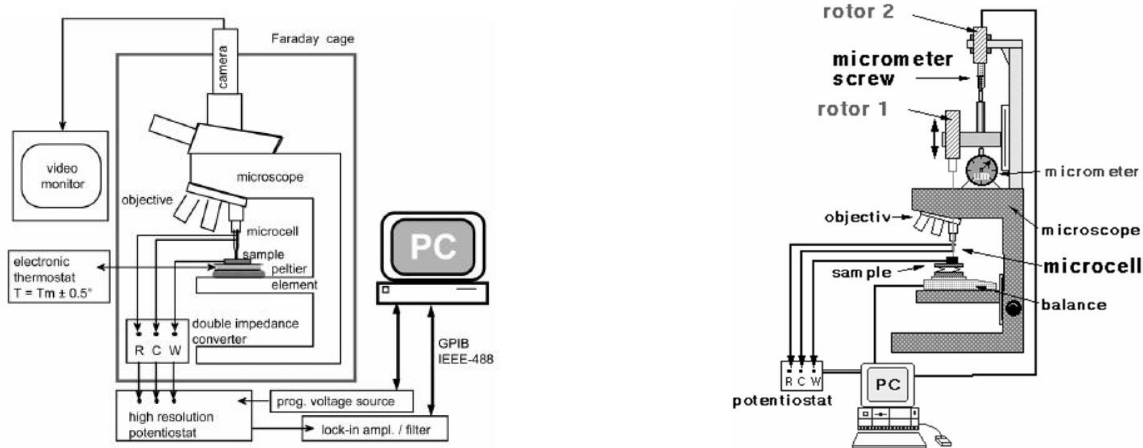


Figura 13– Sistema para medidas de micro-tribocorrosão: (1) motor, (2) peso aplicado, (3) transdutor piezo-resistivo para medida da força normal, (4) transdutor piezo-elétrico pra medida d a força de atrito, (5) esfera cerâmica, (6) laser para medida do deslocamento, (7) eletrodo de referência, (8) eletrodo de trabalho, (9) eletrólito e (10) contra-eletrodo. [1]

A micro-célula, desenvolvida por Böhni et al [62], é constituída por um microcapilar fixado como uma objetiva a um microscópio óptico. O capilar contém um tubo de alumina que realiza movimentos rotatórios, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência para as medidas eletroquímicas e é preenchido com o eletrólito adequado. A velocidade de rotação, a carga aplicada e o potencial eletroquímico podem ser variados. A selagem entre a peça de trabalho e o capilar é feita através de uma borracha de silicone (fig. 14)



**Figura 14 – desenho esquemático de uma micro-célula eletroquímica para medidas de tribocorrosão [62]**

De um modo geral, os modelos apresentados acima não descrevem claramente o dimensionamento da célula, distância entre eletrodos e posição relativa entre eles. Do ponto de vista eletroquímico, estes parâmetros são muito importantes para a definição dos resultados. Para cada configuração de célula e mudança relativa na distância de eletrodos valores diferentes de densidade de corrente e potencial ser obtidos. Também a configuração do tribômetro e o tipo de deslocamento realizado são fundamentais para o contato tribológico, definição do coeficiente de atrito e podem afetar os parâmetros eletroquímicos. Para cada simulação desejada, se pode alterar tanto o design como os

parâmetros mecânicos e eletroquímicos, tendo como resultado sistemas bastante diferenciados. Como este estudo é ainda recente, muito tem sido feito para aperfeiçoar o design de células e tribômetro, com o objetivo de minimizar alguns efeitos como queda ôhmica, relação área desgastada / área exposta, entre outros.

O modelo de célula de interface desenvolvido neste trabalho (STZelle) tem como aspecto positivo um bom posicionamento relativo entre os eletrodos, o que permite um melhor fluxo das linhas de corrente e uma redução da queda ôhmica do sistema. O posicionamento do eletrodo de referência bem próximo à região onde ocorre o desgaste leva a uma medida quase local do fenômeno.

## **2.6 Cementação a Plasma**

A cementação é um processo pelo qual o carbono é introduzido na superfície do aço. Pode ser feito em uma atmosfera gasosa (cementação a gás), em banho de sais (cementação líquida) ou com o uso de coque (cementação sólida). Mas, recentemente, a cementação com utilização de plasma tem sido aplicada industrialmente em países europeus. Esse processo é realizado na presença de gases hidrocarbonetos com a ionização de espécies carbônicas na superfície do metal a ser tratado. O carbono é usado como elemento de liga em atmosfera plasmática, facilitando a difusão deste na superfície de aços austeníticos. É formada uma camada livre de precipitados e supersaturada com carbono em temperaturas relativamente baixas. Após a cementação, a superfície tratada é submetida a um rápido resfriamento. Aços tratados por este processo possuem alta dureza superficial, boa resistência ao desgaste e um núcleo dúctil. Além disto, as tensões compressivas introduzidas na superfície da peça através deste processo melhoram a resistência à fadiga do material [63,64]. Ainda são escassos os estudos sobre este novo tratamento.

Mais recentemente, a cementação por plasma a baixas temperaturas (abaixo de 400°C) vem sendo estudada para projetar a superfície dos aços inoxidáveis austeníticos para conseguir a melhoria combinada da resistência ao desgaste e à corrosão. Sob condição de baixas temperaturas, a camada cementada conhecida como “fase S do carbono” ou “carbono expandido” apresenta uma alta dureza. Essa fase

apresenta algumas vantagens quando comparada como a “fase S do nitrogênio” obtida no processo de nitretação a plasma. A “fase S do carbono” apresenta uma redução gradual de dureza ao longo da camada – da superfície em direção ao núcleo, resultando em uma melhora na resistência ao impacto do material. No entanto, os valores de dureza e a espessura de camada obtidos são inferiores àqueles produzidos pelo processo de nitretação a plasma [65,66].

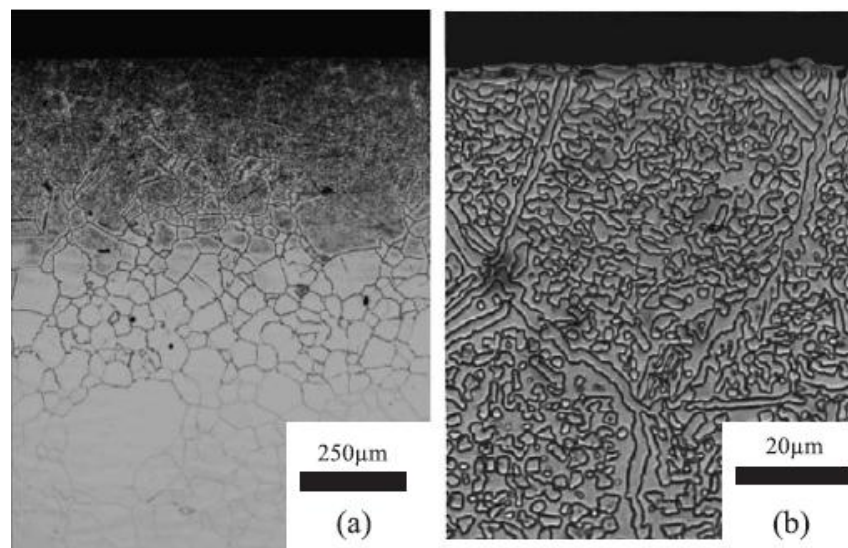
Sun [67] estudou a cementação a plasma em baixas temperaturas para produzir camadas supersaturadas de carbono sobre aço inoxidável austenítico. O trabalho desenvolvido mostra que o processo de cementação em baixas temperaturas é um processo controlado por difusão, e que só se pode produzir camadas livre de precipitados (carbonetos) quando a temperatura de processos é suficientemente baixa. Além disso, a composição química do substrato afeta a formação e cinética da camada livre de precipitados. Com temperaturas variando entre 400°C e 500°C, uma camada cementada de alta qualidade com espessura entre 10 $\mu$  e 50 $\mu$  pode ser produzida através do controle das variáveis de processo e seleção de material.

Em um estudo feito por Okumiya et al [68], um aço baixo carbono foi cementado a plasma em uma mistura gasosa de CH<sub>4</sub> /H<sub>2</sub> e o teor de carbono foi controlado através dos parâmetros de processo (corrente e tensão do plasma, tempo de tratamento). O aumento destas variáveis de processo resultou em um aumento do teor de carbono. Os autores elaboraram uma equação com a qual se pode prever o teor de carbono em função dos parâmetros usados.

Em trabalho desenvolvido por Ueda et al [69] foi realizada a cementação em aço inoxidável austenítico AISI 316L (fig. 15) em alta temperatura em um equipamento seguindo uma norma da indústria japonesa, na temperatura de 1030 °C, pressão de 364 Pa em uma atmosfera plasmática de CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> por 14,4 a 28,8 ks. Como resultado, foram identificados dois interessantes fenômenos metalúrgicos nas camadas cementadas a plasma. Primeiro, ocorre a volatilização do Mn da superfície da amostra diminuindo a concentração deste elemento. Ao se comparar o plasma formado por CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> com o plasma sem CH<sub>4</sub> (Ar+H<sub>2</sub>), a camada pobre em Mn é duas vezes mais profunda com a presença de CH<sub>4</sub>. Isso sugere que o Mn na camada íon-cementada a

plasma difunde duas vezes mais rápido do que na matriz. Medidas feitas por espectroscopia de emissão ótica GDEOS indicaram uma redução dos picos de intensidade de carbono, cromo e molibdênio após 60 segundos de *sputtering* abaixo da camada cementada, em um fenômeno denominado difusão “*uphill*”.

Um compósito de Ta-C foi produzido por Raveh et al [70] através de um processo que combina cementação a plasma e tratamento térmico. Para tal foi usado uma mistura gasosa de CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-Ar seguido de tratamento térmico que incluiu solução no estado sólido e envelhecimento. Os grãos de Ta ricos em C são circundados por contornos de grão ricos em carbono (TaC / Ta<sub>2</sub>C). Tanto os grãos de Ta ricos em carbono como os contornos exibem uma alta dureza devido à presença dos compósito. Também foi observado que a cementação a plasma permite um melhor controle da espessura da camada cementada em comparação com outras técnicas como, por exemplo, deposição química de vapores (CVD).



**Figura 15 – Camada cementada a plasma na temperatura de 1030°C por 14,4 ks. A camada possui em torno de 0,8 mm (15a) e é composta por uma grande quantidade de carbetos de cromo (15b) [69].**



El-Rahman e co-autores [71] também desenvolveram um estudo através de uma combinação de processos (cementação e nitretação a plasma). Adicionando  $C_2H_2$  ao gás  $N_2$  durante o processo a plasma, foi observada uma mudança significativa nas propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 304, na temperatura de tratamento de  $550^\circ C$ . Uma alta taxa de difusão foi obtida sem o tratamento inicial da peça por *sputtering*, o que indica que a camada de óxido na superfície do aço inoxidável não afeta crucialmente o processo de cementação e carbo-nitretação. A concentração de nitrogênio e a espessura da camada de compostos aumentam com a adição inicial de 10% de  $C_2H_2$ . Mas com uma adição maior de  $C_2H_2$  ambos (nitrogênio e camada de compostos) vão diminuindo. A camada de compostos foi identificada através de difração de raios X. As fases  $Fe_2N$ ,  $Fe_3N$ ,  $CrN$ , austenita expandida com carbono ( $\gamma_c$ ) e com nitrogênio ( $\gamma_N$ ) foram detectadas. A proporção relativa entre as fases depende da relação  $N_2 / C_2H_2$ . Dependendo desta proporção, a microdureza pode aumentar em até seis vezes. A camada carbo-nitretada exibe uma resistência à corrosão superior às camadas somente cementadas ou nitretadas a plasma

A camada cementada a plasma depende fortemente dos parâmetros de obtenção, no que se refere à resistência à corrosão e ao desgaste. De um modo geral, o processo envolve modificações significativas na estrutura cristalina do material e modificação de composição. No caso de aços inoxidáveis, quando o processo é feito em baixas temperaturas (em torno de  $400^\circ C$ ) se pode obter um melhora significativa nestes propriedades.

### 3. Procedimentos Experimentais

#### 3.1 Preparação de amostras e solução eletrolítica

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de aço inoxidável:

- AISI 316L (C 0,03%, Cr 16,5%, Ni 10%, Mo 2%, Mn 2%, Fe - balanço)
- AISI 304 (C 0,07%, Cr 17%, Ni 8 %, Mn 2%, Fe - balanço)

Para ambos foram utilizadas amostras cilíndricas de 6 mm de altura por 13 mm de diâmetro. As amostras foram inicialmente solubilizadas (1100°C durante 1 hora) para obter uma homogeneidade da microestrutura, lixadas até 2400 e polidas com pasta de diamante de 3µm e ¼ µm. Posteriormente foram limpas em banho de ultrassom e desengraxadas com solução de média alcalinidade.

As amostras foram colocadas no sistema de tribocorrosão com o apoio de um anel de teflon e isolamento com resina alquídica de cura rápida. A esfera de contato foi fixada ao pino de desgaste com resina epoxídica de dois componentes (UHU Plus 300) resistente à aplicação de carga e curada à temperatura de 70°C por 45 minutos, atingindo uma resistência à compressão de 3000 N. Para cada experimento foram utilizadas esferas novas com mesmo grau de polimento superficial e mesmo diâmetro.

A solução utilizada no compartimento eletroquímico foi a de Ringer, preparada com reagentes de pureza analítica e o pH foi ajustado com NaOH. Essa solução é normalmente utilizada para testes de susceptibilidade à corrosão de implantes metálicos. A tabela 1 apresenta a composição da solução empregada.

**Tabela 1** – Solução eletrolítica segundo a norma ASTM F129-04

|  |   |
|--|---|
| Composição da solução fisiológica simulada (ASTM F2129-04) | 8,4 g NaCl – 0,33g CaCl <sub>2</sub> – 0,3 g KCl<br>Água destilada e deionizada |
| Temperatura  | 37°C  |
| pH   | 7,3   |

Para o processo de cementação a plasma, as amostras do aço AISI 316L e de AISI 304 foram tratadas com os parâmetros da tabela 2:

**Tabela 2** - Parâmetros usados no processo de cementação a plasma

|                     |   |
|---------------------|---|
| Pressão do gás      | 500 Pa  |
| Temperatura         | 375°C e 450°C   |
| Mistura gasosa      | 70%N <sub>2</sub> e 30% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |
| Tempo de tratamento | 8 horas   |

Durante o tratamento a plasma as amostras sofreram uma limpeza superficial pelo processo de *sputtering*, sendo colocadas posteriormente em acetona em banho de ultra-som.

### 3.2 Medidas Eletroquímicas

Os testes eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato EG&G PAR 273 A acoplado a um microcomputador e célula de interface STCzelle. Os parâmetros aplicados foram controlados pelo software Power Corrosion da PAR.

As medidas de voltametria cíclica foram feitas a partir de 100 mV abaixo do potencial de corrosão da peça até 1200 mV e retornando ao potencial inicial. Para todas as amostras ensaiadas foi usada a solução de Ringer com pH e temperatura controlados conforme tabela 1. O controle de temperatura foi feito por sistema de circulação de água quente através da célula eletroquímica.

Para os testes potenciostáticos foi feita a aplicação de potencial fixo por 3600 segundos. Os potenciais aplicados foram de -1V até 0,3V e as medidas foram feitas a cada 0,1V. Essa análise detalhada foi feita com o objetivo de avaliar se era possível, com o sistema desenvolvido, observar diferença no desenvolvimento de densidade de corrente e, conseqüentemente, no comportamento de tribocorrosão do material quando submetido a diferentes potenciais.

### 3.3 Medidas de Desgaste Mecânico

O desgaste mecânico das amostras foi feito através da aplicação de uma carga normal com deslocamento linear (ida e volta) de uma esfera de alumina. O equipamento para desgaste (tribômetro) foi desenvolvido pelo Instituto Fraunhofer IPA e possui célula de aplicação de força normal ( $F_N$ ), transdutor de sinal elétrico/mecânico, software para controle e análise de força normal aplicada, da força de atrito e do coeficiente de atrito, sendo este último calculado. Também dispõe de microscópio óptico acoplado.

O desgaste linear foi feito com velocidade de deslocamento de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ , força normal ( $F_N$ ) de 8N, 3600 deslocamentos e distância de deslocamento de 1 mm. A esfera de contato foi de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polida com diâmetro de 0,5 cm.

Uma melhor descrição deste equipamento será feita no capítulo dedicado à discussão de resultados.

### 3.4 Medidas de Tribocorrosão

As medidas de tribocorrosão foram realizadas com aplicação simultânea de polarização eletroquímica e desgaste linear. Para tal foi usada uma célula eletroquímica de interface entre tribômetro e potenciostato. As amostras da aço AISI 316L e AISI 304 foram polarizadas potenciostática ou potenciodinamicamente conforme item 3.2. Os testes foram realizados em triplicata para comparação dos resultados. Os parâmetros mecânicos estão descritos no item 3.3 .

A identificação das amostras com e sem tratamento por cementação a plasma (AISI 316L e AISI 304) são apresentadas na tabela abaixo (Tab. 3). Os testes de tribocorrosão destas amostras foram feitos sob polarização potenciostática a + 250 mV em solução de Ringer, ph 7,2 e temperatura de 37°C (Tab. 1). Os parâmetros adotados para desgaste permaneceram os mesmos (Item 3.3).

**Tabela 3 - Amostras cementadas a plasma**

| <b>Amostra</b> | <b>Material</b> | <b>Tratamento</b>        |
|----------------|-----------------|--------------------------|
| <b>C1</b>      | AISI 304        | sem tratamento           |
| <b>C2</b>      | AISI 304        | cementado a plasma 375°C |
| <b>C3</b>      | AISI 304        | cementado a plasma 450°C |
| <b>C4</b>      | AISI 316        | sem tratamento           |
| <b>C5</b>      | AISI 316        | cementado a plasma 375°C |
| <b>C6</b>      | AISI 316        | cementado a plasma 450°C |

#### 4. Resultados e Discussões

Para as medidas de tribocorrosão foi necessário construir um sistema de interface entre os processos mecânico e eletroquímico, com equipamentos que inicialmente não foram desenvolvidos para tal propósito (fig. 16, 17 e 18). Esse sistema deveria permitir a realização dos testes com estabilidade na aplicação dos parâmetros. O primeiro passo foi estudar um suporte adequado para a amostra e esfera de desgaste que tivesse uma boa estabilidade mecânica, ou seja, que não alterasse o valor e a direção da carga aplicada. Para tal foram testados diversos materiais metálicos e poliméricos. Foi constatado que, quando a fixação da amostras era feita com uma base metálica (fig. 16), ela apresentava uma boa estabilidade mecânica.

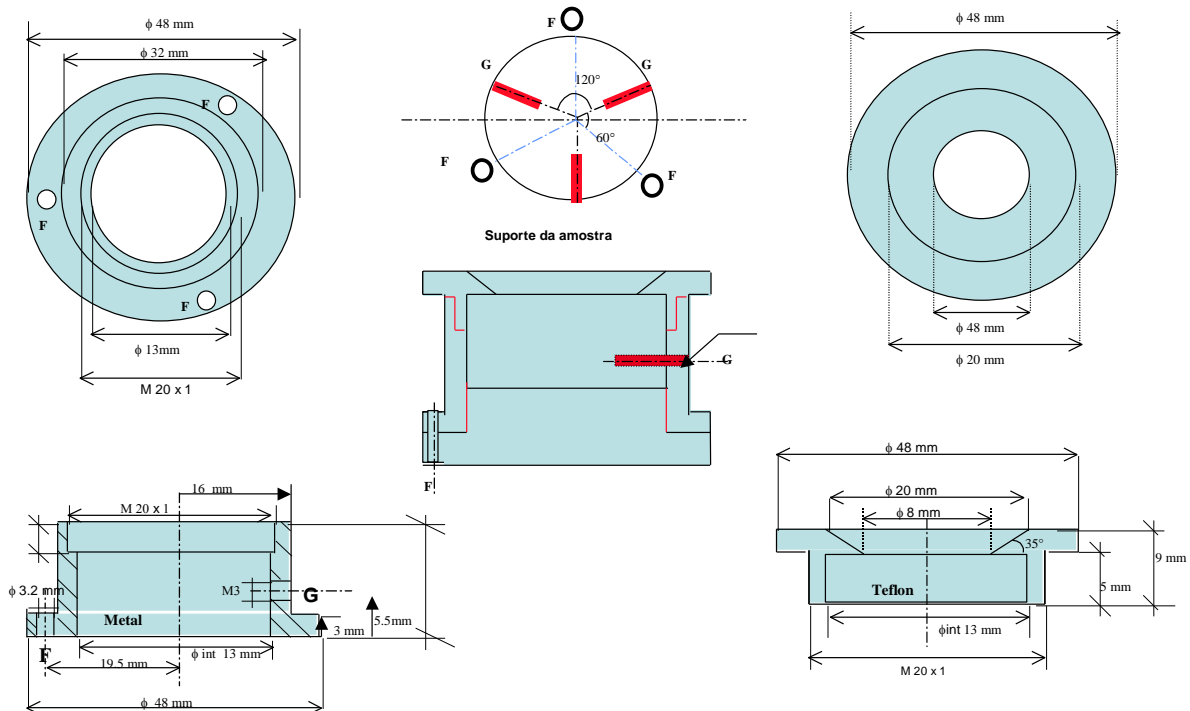
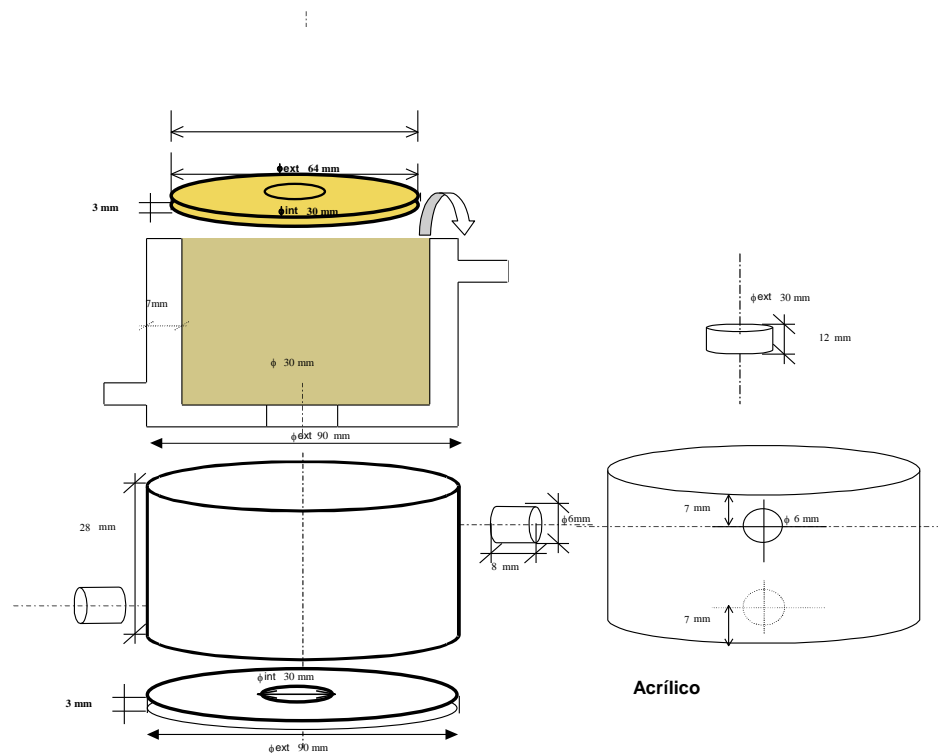


Figura 16 - Desenho esquemático do suporte metálico da primeira célula desenvolvida.

A aplicação da carga era feita com a base adaptada e diretamente no suporte de amostras do tribômetro. Procedimento semelhante foi feito com a confecção do pino de desgaste, ou seja, o sistema original e pino adaptado foram comparados. O modelo original do tribômetro apresentava uma coroa metálica com um fixador interno que prende a esfera de desgaste por compressão mecânica. Nesse caso haviam dois problemas: (a) o componente metálico do tribômetro não poderia entrar em contato com o sistema eletroquímico e (b) algumas vezes o fixador interno permitia o afrouxamento da esfera, a qual apresentava também o movimento de rotação. Assim o pino confeccionado deveria ser mecanicamente estável e isolante elétrico. A fixação deste no tribômetro deveria ser feita de tal forma que não houvesse movimento relativo entre pino e célula de aplicação de carga (inclinação do pino). A coroa inicial foi substituída por pino polimérico com alma de aço e com esfera fixada por meio de resina (UHU Plus).



**Figura 17 - Desenho esquemático do corpo principal de acrílico da primeira célula desenvolvida. Compartimento usado para conter o eletrólito com paredes aquecidas por circulação de água.**

Para a célula eletroquímica foi usado acrílico, embora na literatura se use PVC. Esse material foi escolhido porque apresenta relativa estabilidade mecânica e química quando comparado ao PVC, o qual apresenta cloreto em sua constituição. O objetivo era que a célula eletroquímica servisse como um reservatório de solução e que a estabilidade mecânica fosse garantida pela base de fixação. Além disso, o dimensionamento da célula e da base de fixação da amostra estavam condicionados ao *design* do tribômetro, o qual não poderia ser modificado em função das necessidades de outros setores do laboratório. A configuração inicial de eletrodos seguiu exemplos da literatura [60,61], os quais usavam placas de Pt paralelas ao pino de desgaste e este perpendicular à amostra.

O sistema, inicialmente desenvolvido, não permitiu que fossem realizados testes de forma correta e reproduzível. O problema poderia estar no material da base, no design da célula ou ainda na configuração dos eletrodos utilizada. Assim, base e célula foram reavaliadas e modificadas. A base foi substituída por material totalmente isolante, sendo retirado da célula o envoltório externo metálico que passou a ser acrílico. Com este procedimento as interferências elétricas diminuíram, os testes puderam ser finalizados e reproduzidos, mas não havia diferença quando se usava potenciais próximos entre si (a cada 100 mV), as densidades de corrente eram extremamente baixas. A etapa seguinte então constituiu em modificar a configuração de eletrodos. Os eletrodos foram colocados bem próximos (sendo a Pt em forma de espiral e perpendicular ao corpo-de-prova) com o objetivo de melhor alinhar as linhas de corrente e reduzir queda ôhmica.

Após quase um ano de análise e desenvolvimento foi encontrada uma configuração global de sistema de interface a qual foi denominada STCzelle. A partir de então, foram iniciados os ensaios de tribocorrosão em aços inoxidáveis com e sem tratamento de cementação a plasma os quais serão discutidos nos itens que seguem.





**Figura 18 - Foto da primeira célula desenvolvida com suporte metálico.**

#### 4.1 Sistema de Tribocorrosão

O sistema de tribocorrosão (fig. 19 e 20) apresenta três pontos importantes: (a) controle de parâmetros tribológicos, (b) controle de parâmetros eletroquímicos e (c) célula eletroquímica de interface.

Os parâmetros tribológicos foram controlados através de um tribômetro que permite movimentos de rotação e deslocamento linear. O software utilizado permite o controle do sistema (aplicação de parâmetros) e leitura da resposta enviada pelo transdutor de sinal mecânico/elétrico acoplado ao tribômetro. A distância de deslocamento teve como base principal fatores eletroquímicos, uma vez que se optou por uma restrição da área exposta à solução teste.

Como resposta aos parâmetros tribológicos aplicados foi obtido um gráfico com força normal aplicada, força de atrito do sistema e coeficiente de atrito da amostra em relação ao material de contato.

Para aplicação e controle dos parâmetros eletroquímicos foi utilizado o potenciostato PAR 273 A com software específico para o estudo de corrosão. O programa permitia a leitura de potencial de circuito aberto, a aplicação de potenciais constantes com leitura da corrente de resposta e carga, bem como a varredura de potenciais e leitura da corrente e carga resultantes.

A medida de tribocorrosão foi realizada em uma célula eletroquímica de interface entre os dois sistemas (fig.19). Foi construída uma célula de três eletrodos onde o eletrodo de trabalho se localizava na parte inferior na posição horizontal. O eletrodo de referência (SCE) estava acoplado à célula na parte lateral com o prolongamento de um capilar de Luggin até a região próxima à superfície da amostra. O contra-eletrodo de Pt foi colocado em forma de espiral perpendicular à amostra, na intenção de melhorar o campo formado e a direção das linhas de corrente entre ambos. As amostras eram colocadas no sistema de tribocorrosão com o apoio de um anel de teflon e isolamento com resina alquídica de cura rápida. A fixação da esfera ao pino de desgaste foi feita com resina epoxídica de dois componentes resistente à aplicação de carga e curada à temperatura de 70°C por 45 minutos, atingindo uma resistência à compressão de 3000 N. Para melhor reprodutibilidade de resultados eram usadas esferas novas a cada novo experimento com mesmo grau de polimento superficial e mesmo diâmetro.

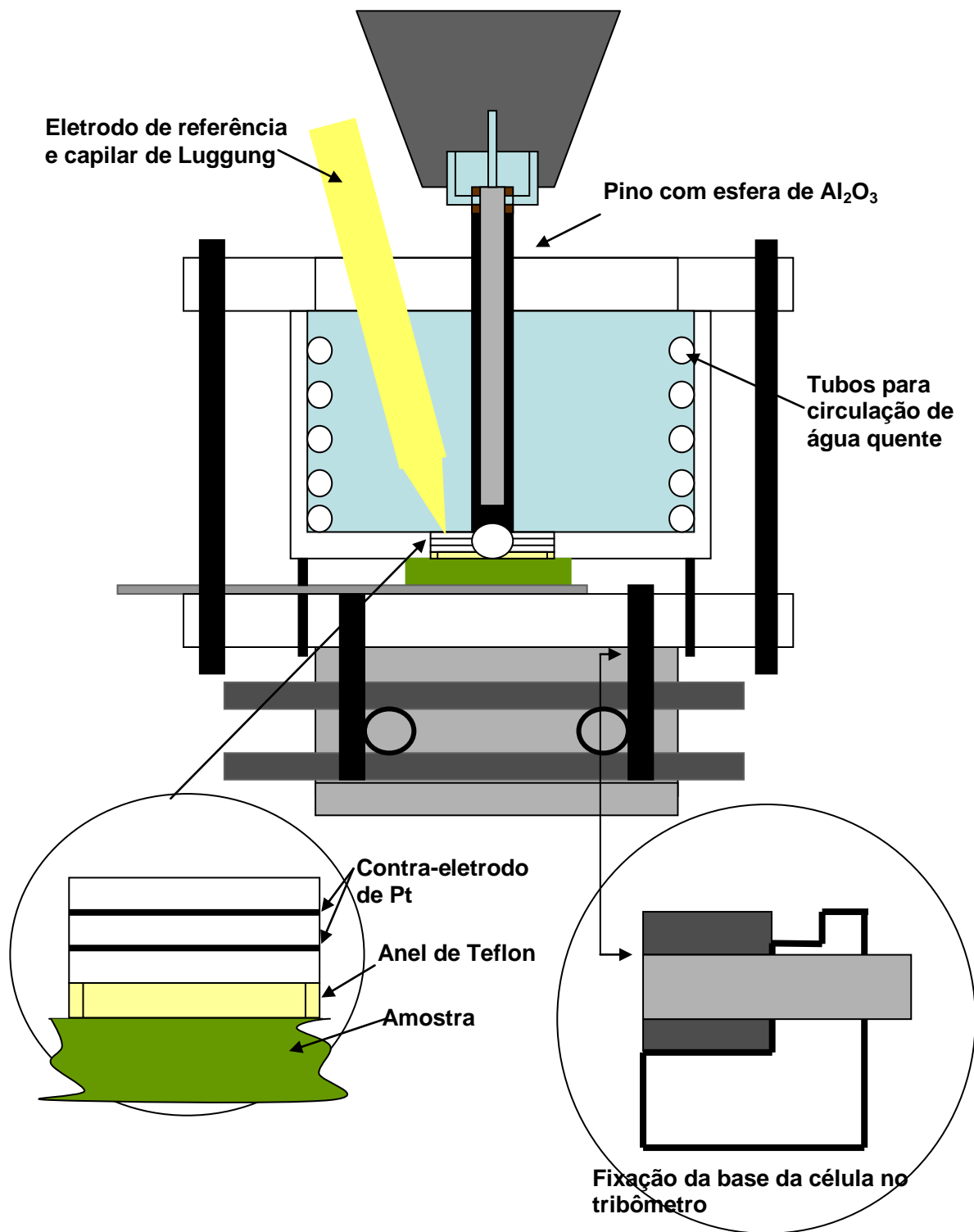


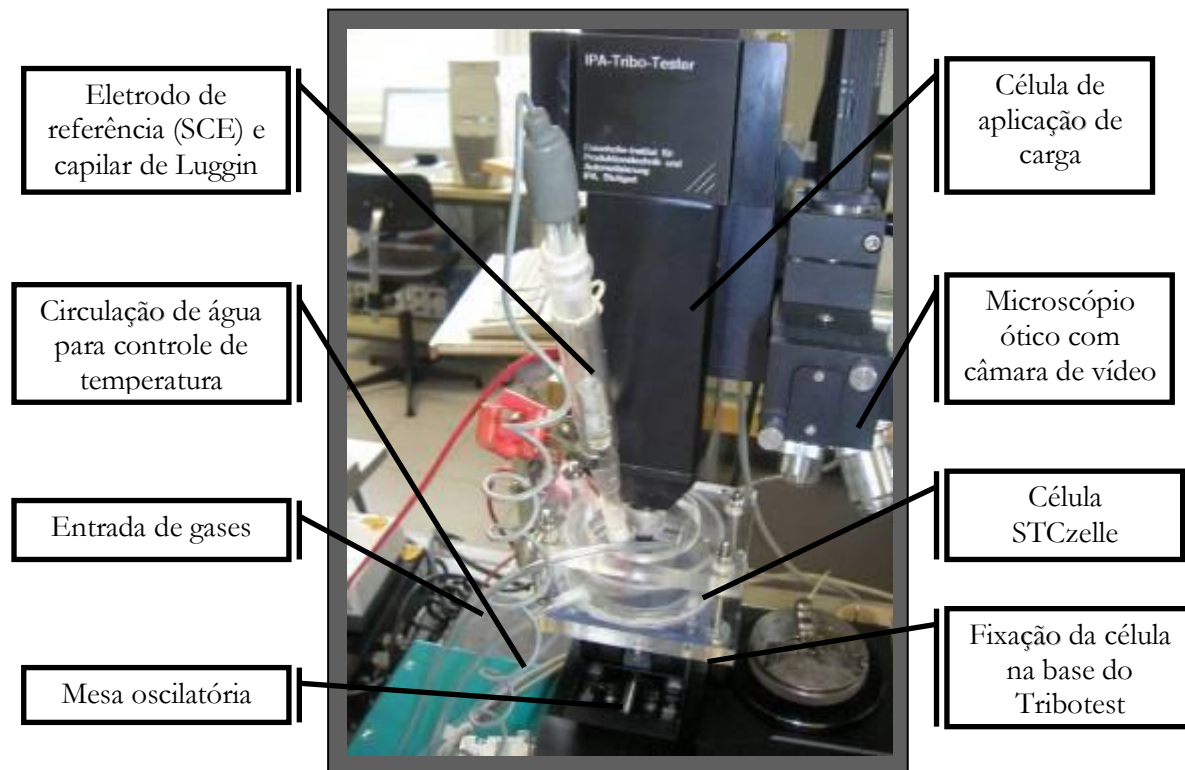
Figura 19 - Equipamento IPA TRIBOTEST para ensaios de desgaste adaptado para Tribocorrosão.

O sistema completo pode ser visto na figura 20, com todos os componentes necessários para a avaliação completa da amostra e controle dos parâmetros operacionais.



**Figura 20 - Sistema de medidas de Tribocorrosão formado por dois computadores para controle do Potenciostato/Galvanostato PAR 273 A e do tribômetro IPA TRIBOTEST, dois softwares para análise de corrosão, tribologia e imagem (micrografia digital), transdutor de sinal mecânico/elétrico, célula eletroquímica de três eletrodos, microscópio ótico e câmara digital acoplados a célula, sistema de circulação de água para controle de temperatura da célula.**

Na figura 21 pode ser visualizado em detalhes o tribômetro com célula eletroquímica de interface e base de adaptação desta para movimento linear e de rotação separadamente. Durante a montagem do sistema, o alinhamento deve ser controlado para que não haja alterações no valor do coeficiente de atrito.

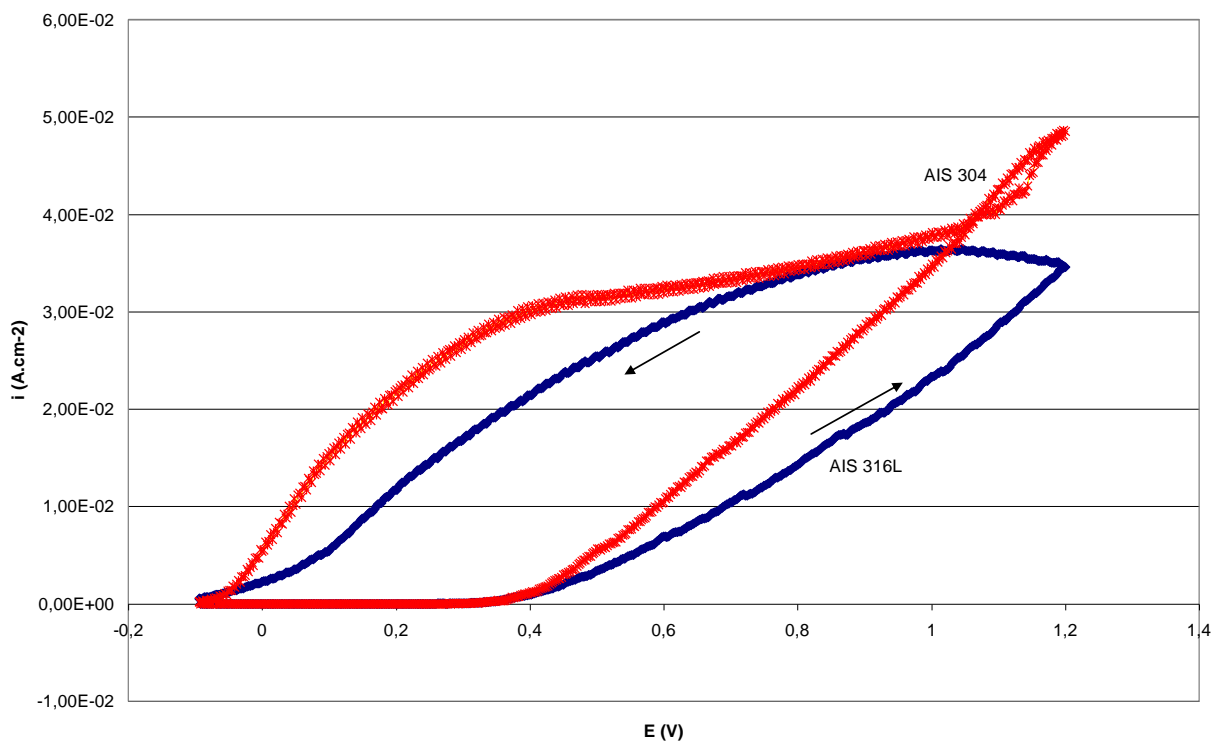


**Figura 21- Equipamento IPA TRIBOTEST para ensaios de desgaste adaptado para Tribocorrosão.**

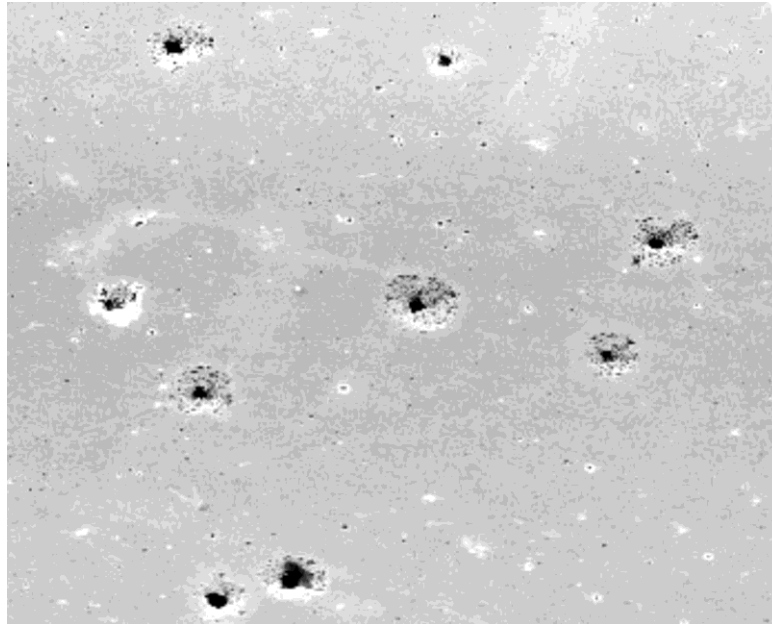
## 4.2 Voltametria Cíclica (VC) dos aços AISI 316L e AISI 304

Primeiramente foram traçadas curvas voltamétricas dos materiais estudados para uma ampla visão do comportamento eletroquímico. Com base nas voltametrias foram escolhidos pontos de polarização específicos. Os dois aços escolhidos são conhecidos por suas excelentes características de resistência à corrosão e, por isso mesmo, são aplicados como biomateriais. O AISI 316L é usado em próteses e implantes ortopédicos e o AISI 304 na confecção de ferramentas cirúrgicas.

As figuras 22 apresentam o comportamento voltamétrico das amostras de AISI 316L e AISI 304 na solução de Ringer, onde é possível identificar as regiões onde o material apresenta comportamento passivo ou ativo.



**Figura 22 – Voltametria cíclica dos aços AISI 316L e AISI 304 em solução de Ringer. Sistema de três eletrodos com contra-eletródo de platina e eletródo de referência de calomelano saturado com KCl.**



**Figura 23 – Ataque localizado (pitting) na superfície do aco AISI 316L após voltametria cíclica.**

Para os dois aços estudados é possível identificar uma região de passividade até em torno de 400 mV, quando ocorre uma ruptura desta passividade sugerindo um processo de corrosão localizada. O fato de na varredura no sentido catódico a densidade de corrente desenvolvida apresentar valores superiores aos encontrados na varredura anódica indica que o material sofreu corrosão localizada.

A partir desta caracterização inicial do material, foram escolhidos potenciais dentro das faixas de atividade e passividade do material, bem como na região catódica (abaixo do potencial de corrosão).

### 4.3 Medidas de Tribocorrosão

Para cada potencial aplicado, foram medidos a densidade de corrente e o coeficiente de atrito em função do tempo de polarização.

#### 4.3.1 Aço Inoxidável AISI 316L

A imposição de potenciais iniciou em  $-1V$ , região bem abaixo do potencial de corrosão medido, para que fosse observado o comportamento do material em região catódica. A esse potencial se espera que o material esteja protegido catodicamente, ou seja, que não ocorra processo de corrosão eletroquímica e a alteração da superfície é uma função do desgaste. Assim, a densidade de corrente medida estará relacionada ao processo mecânico.

A figura 24 apresenta o comportamento do aço AISI 316L sob polarização catódica de  $-1V$ ,  $-0,9V$  e  $-0,8V$  e com carga de  $4N$ . Ao se analisar os resultados dos testes realizados sob condições de tribocorrosão para o aço inoxidável AISI 316L, foi observado um comportamento diferenciado da densidade de corrente e do coeficiente de atrito em função do potencial aplicado (fig. 24, 25 e 26). Nos primeiros segundos de polarização a  $-1V$  ocorre uma elevação de densidade de corrente e posterior redução desta com aumento do coeficiente de atrito. Após este período a densidade de corrente estabiliza em torno de  $1,75 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$  e o coeficiente de atrito em  $0,37$ . Para a densidade de corrente, isso pode estar associado ao início do processo de remoção de material com rompimento da camada passiva e para o  $\mu$  ao polimento inicial da superfície e aumento da adesão amostra/esfera. No tempo restante o coeficiente de atrito oscila o que pode ser resultado do tipo de produto formado (particulado), bem como da tensão na superfície gerada pelo desgaste e deformação elástica e plástica. Na micrografia de topo (fig. 27 e 28) se observa a presença de produto de corrosão no fundo da trilha, partículas resultantes do desgaste e a borda apresenta deformação plástica bem pronunciada com o aparecimento de planos de deslizamento. O fundo da trilha é irregular, apresentando estrias no sentido do deslocamento da esfera e acúmulo de produto nas extremidades (círculo fig. 28). Há também de se ressaltar que, em



princípio, a densidade de corrente desenvolvida pode estar associada à solicitação mecânica oriunda do sistema. Embora as bordas se apresentem como sítios preferenciais para corrosão eletroquímica, sob polarização de -1V o sistema está relativamente protegido e as bordas e produto no fundo da trilha não são dissolvidos eletroquimicamente.

Para polarizações de -0,9V e -0,8V (fig. 24) o comportamento do desenvolvimento da densidade de corrente é semelhante, porém com valores menores que aqueles encontrados na polarização a -1V. Ocorre ainda uma maior estabilidade quando o ensaio é feito a -0,8V. Isso pode indicar que, para as polarizações em valores mais negativos, há uma influência da evolução gasosa no transiente de densidade de corrente catódica. O mesmo efeito é observado no coeficiente de atrito, o qual apresenta uma menor variação quando é polarizado potenciostaticamente a -0,8V (fig. 25 e 26). As bolhas gasosas formadas, como pode ser observado durante o experimento, podem atuar como um terceiro corpo no contato tribológico e, como essas não são estáveis, o efeito se torna também variável.

De um modo geral, pode ser considerado que uma variação no coeficiente de atrito pode ser resultado de uma re-orientação cristalográfica devida à deformação introduzida pelo processo de desgaste que tende a chegar a um valor estacionário; assim como ao efeito lubrificante produzido pelo óxido formado, gases e pelo próprio eletrólito, que leva a uma redução nas tensões de cisalhamento e da quantidade de particulado gerado por desgaste. Segundo Betani [72], quando uma carga é aplicada a um contato tribológico uma deformação plástica considerável, produzida por forças de atrito na superfície de objetos metálicos, pode causar uma orientação preferencial de planos cristalinos em uma direção particular. Com isso, o desempenho do material em relação à atrito, ao desgaste e a resistência à corrosão são alterados. Durante a aplicação de carregamento com movimento relativo entre os corpos, as tensões de cisalhamento, de compressão e o aquecimento local podem afetar o contorno de grão, levando à falha no contorno e uma transição que leva ao desgaste mecânico. Também as propriedades do material na área adjacente à região de contato têm influência no desempenho da resistência ao desgaste e coeficiente de atrito do par. A tensão de contato causa deformação plástica na região próxima à superfície, resultando na

chamada orientação de atrito até que um estado estacionário seja atingido. Uma reorientação cristalográfica pode levar a uma alteração no coeficiente de atrito.

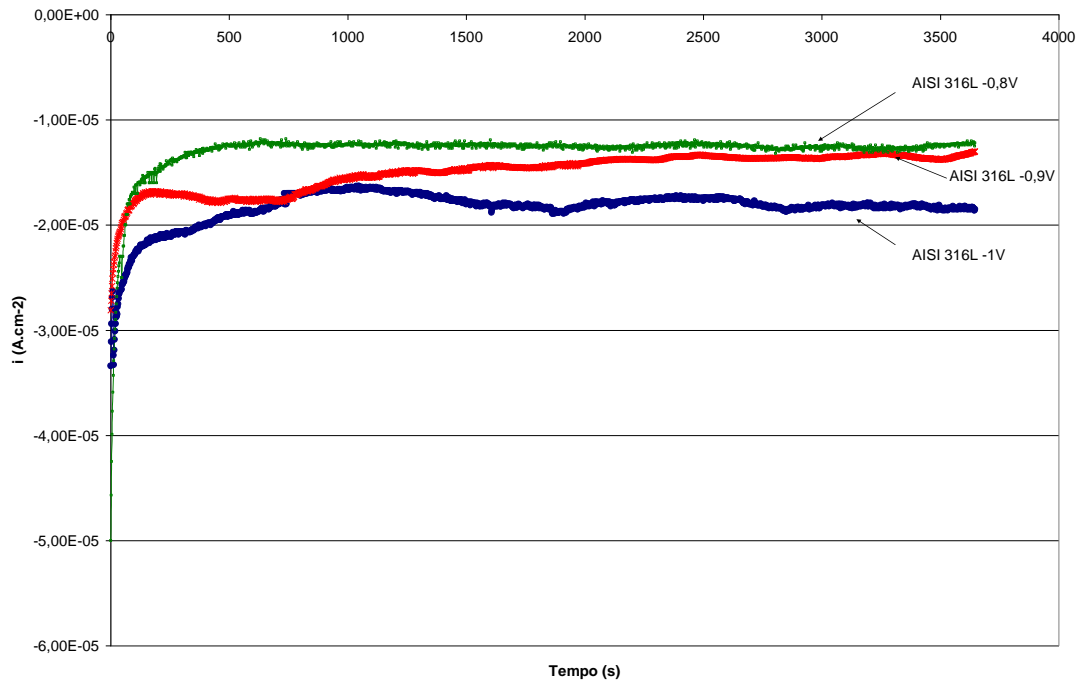


Figura 24 –Curva de  $i_{xt}$  do aço inoxidável austenítico AISI 316L durante polarização potencioestática a -1V (•), -0,9V (x) e -0,8V (□) com carregamento de 8N.

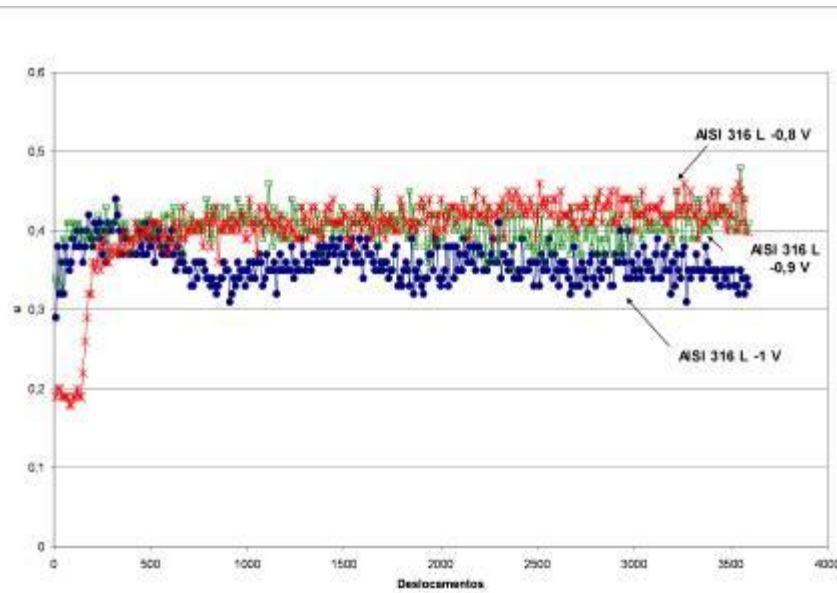
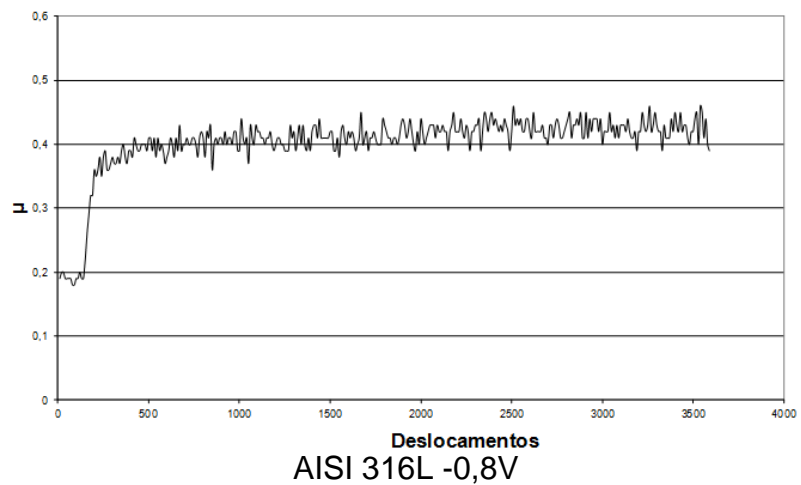
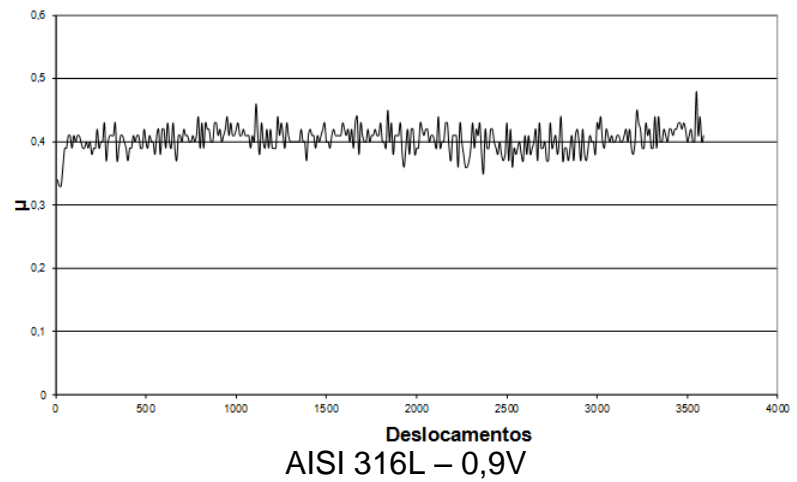
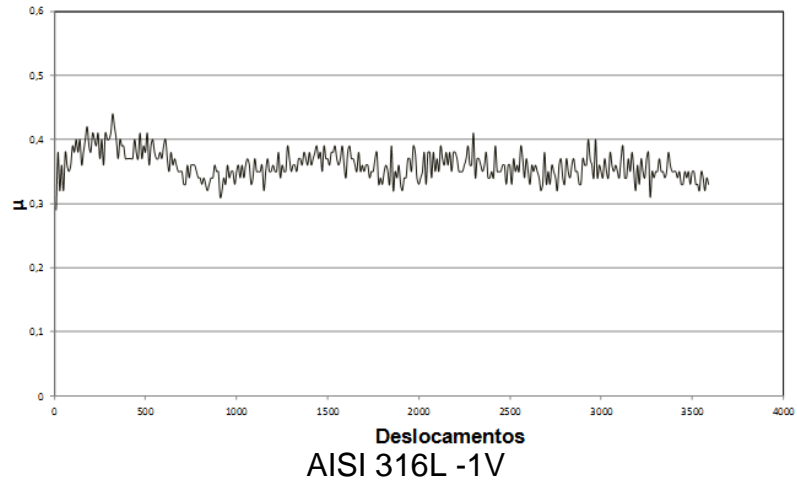
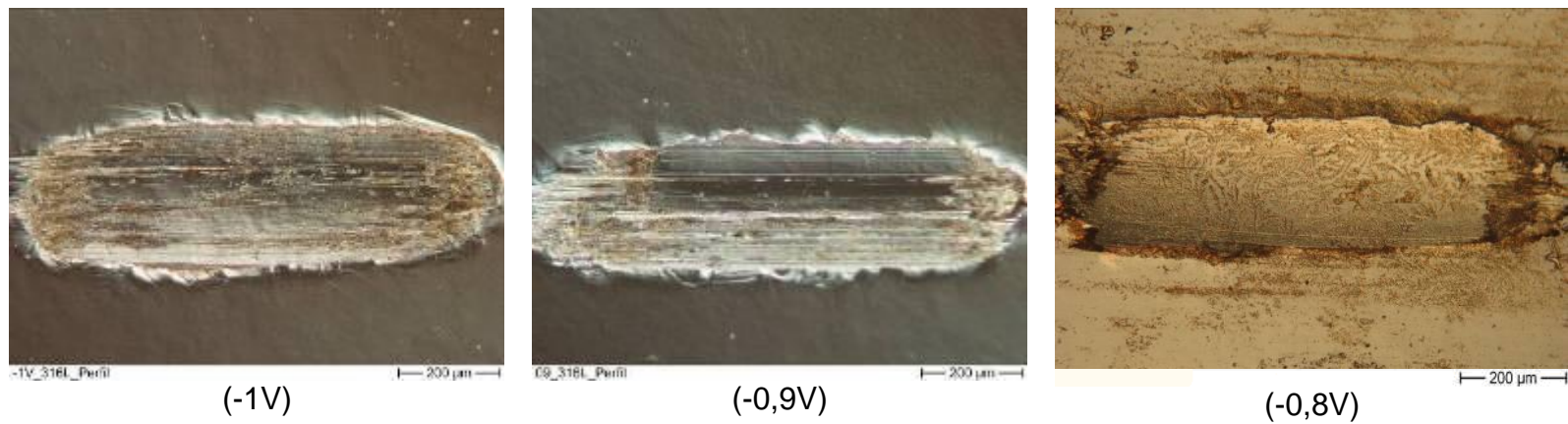


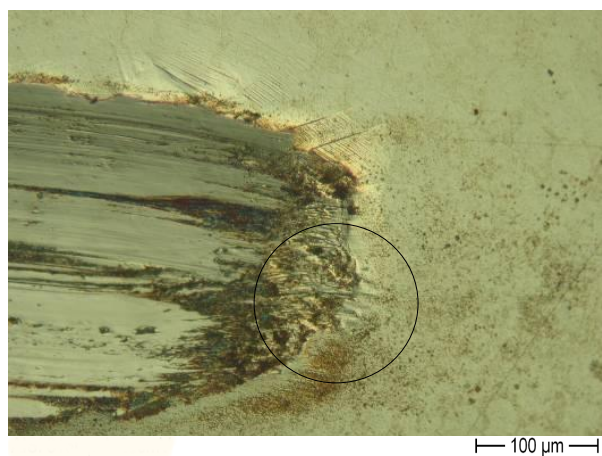
Figura 25 – Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) do aço AISI 316L durante polarização potencioestática a -1V (•), -0,9V (□) e -0,8V (x) com carregamento de 8N.



**Figura 26 – Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) do aço AISI 316L durante polarização potencioestática a -1V, - 0,9V e - 0,8V separadamente com carregamento de 8N.**



**Figura 27 – Microscopia de topo das amostras ensaiadas por tribocorrosão (-1V, - 0,9V e -0,8V com carregamento de 8N)**



**Figura 28 – Detalhe da amostra ensaiada a -1V com carregamento de 8N. Na região circulada se observa deformação plástica acentuada e acúmulo de particulado.**

Ainda na região abaixo do potencial de corrosão (fig. 29 ), sob polarização de  $-0,6V$  a densidade de corrente se apresenta estável . No entanto, o coeficiente de atrito (fig.30 e 31) varia, tendo uma redução contínua de seu valor após 1000 deslocamentos (tempo de 1000 s). Para essa região de potencial se observa a formação de um precipitado, provavelmente um óxido, ao redor da trilha desgastada (fig. 32 e 33). Isso pode indicar que o material removido começa a sofrer maior influência do processo eletroquímico/químico sendo oxidado e possivelmente também dissolvido durante o ensaio. O produto formado e a dissolução de particulado podem também atuar como fatores de auxílio no processo lubrificante do contato tribológico. Os testes feitos sob polarização de  $-0,5V$  e  $-0,4V$  (fig. 29) apresentam valores menores de densidade de corrente. Ainda é possível observar a presença de deformação plástica nas bordas da trilha de desgaste (fig. 32), sugerindo forte influência, ainda neste estágio, do esforço mecânico na remoção de material. O coeficiente de atrito sofre oscilações características do regime de criação e remoção do particulado que forma o terceiro corpo.

Segundo Meng e colaboradores [73] através da introdução de métodos eletroquímicos pode ocorrer a geração e remoção de um filme lubrificante e isso depende do modo como a energia é introduzida nos sistema. Através desta energia se pode controlar o coeficiente de atrito. Além disso o particulado que forma terceiro corpo pode também atuar como lubrificante sólido entre as superfícies em movimento relativo.

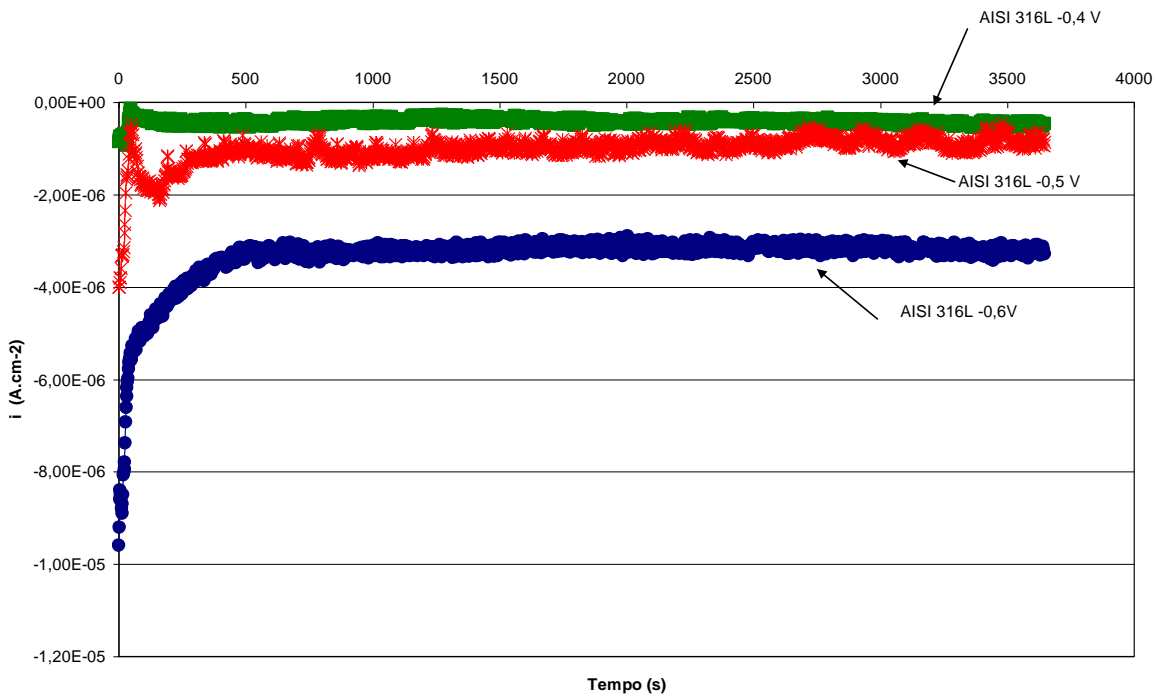


Figura 29 –Curva de  $i_{xt}$  do aço inoxidável austenítico AISI 316L durante polarização potencioestática a -0,6V, - 0,5V e - 0,4V com carregamento de 8N

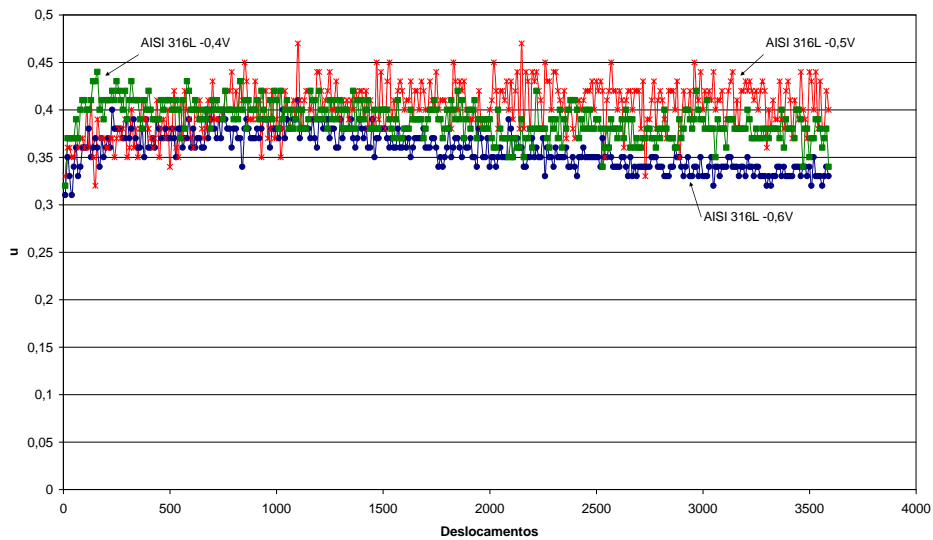
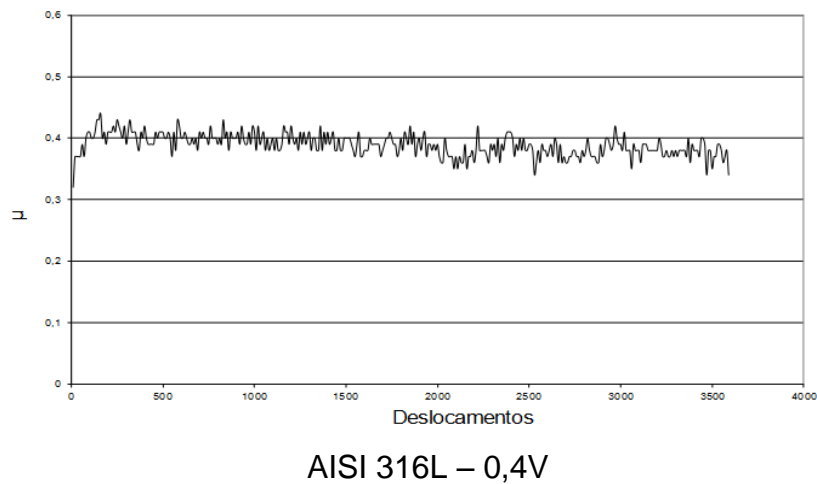
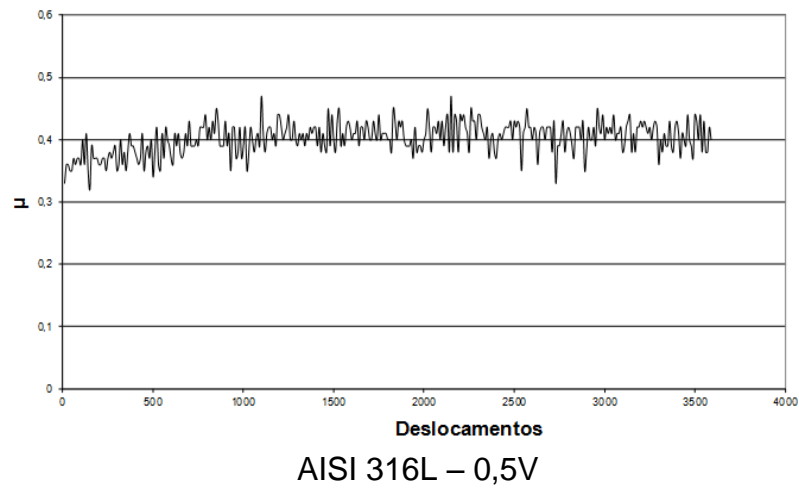
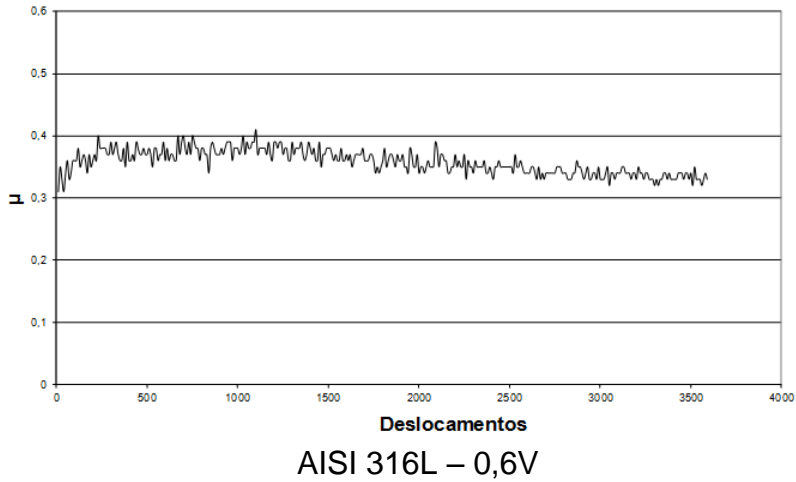
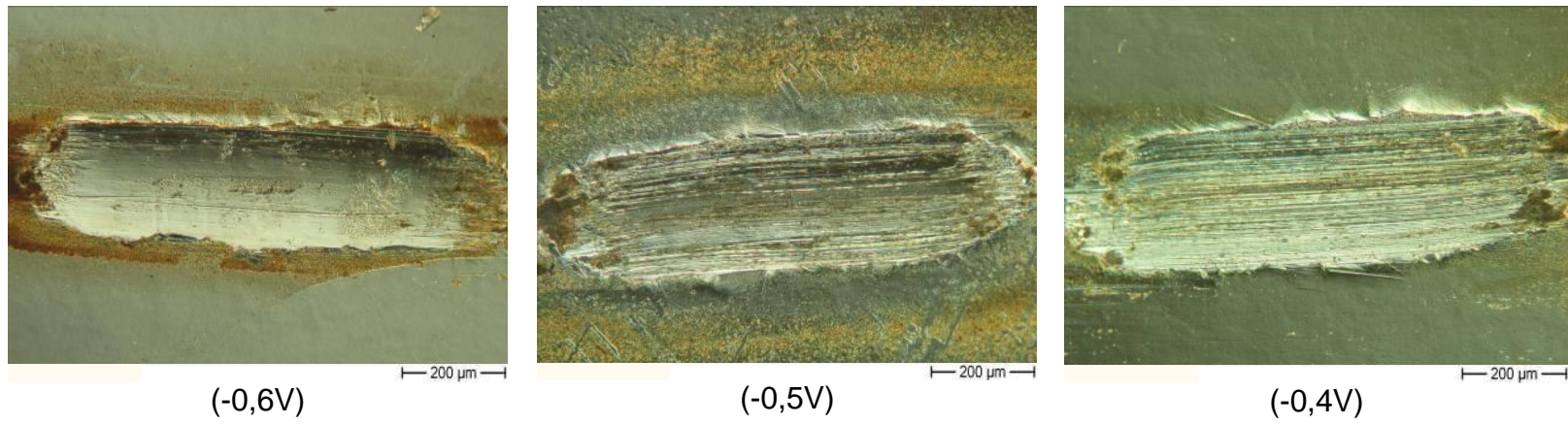


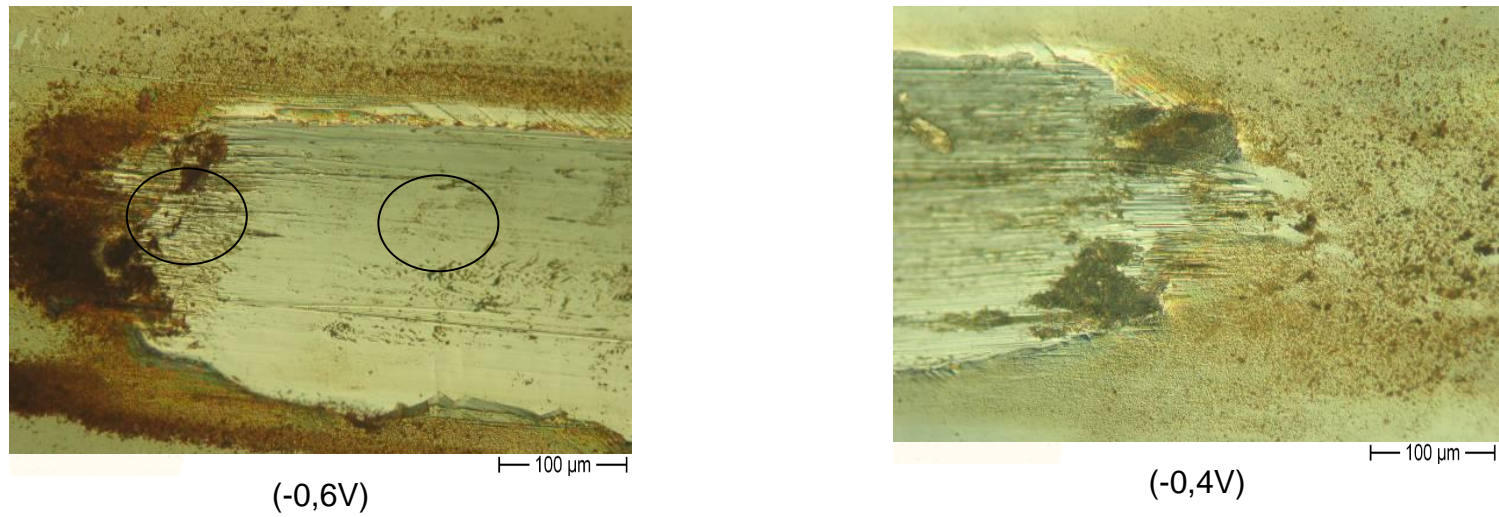
Figura 30 – Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) do aço AISI 316L durante polarização potencioestática - 0,6V, - 0,5V e - 0,4V com carregamento de 8N



**Figura 31– Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) do aço AISI 316L durante polarização potencioestática -0,6V, - 0,5V e - 0,4V, separadamente, com carregamento de 8N.**



**Figura 32 – Microscopia de topo das amostras ensaiadas por tribocorrosão (-0,6V, - 0,5V e - 0,4V com carregamento de 8N)**



**Figura 33 – Detalhe das amostras polarizadas em -0,6V e - 0,4V com carregamento de 8N. Na área circulado se observa uma região irregular da borda com acúmulo de produto**



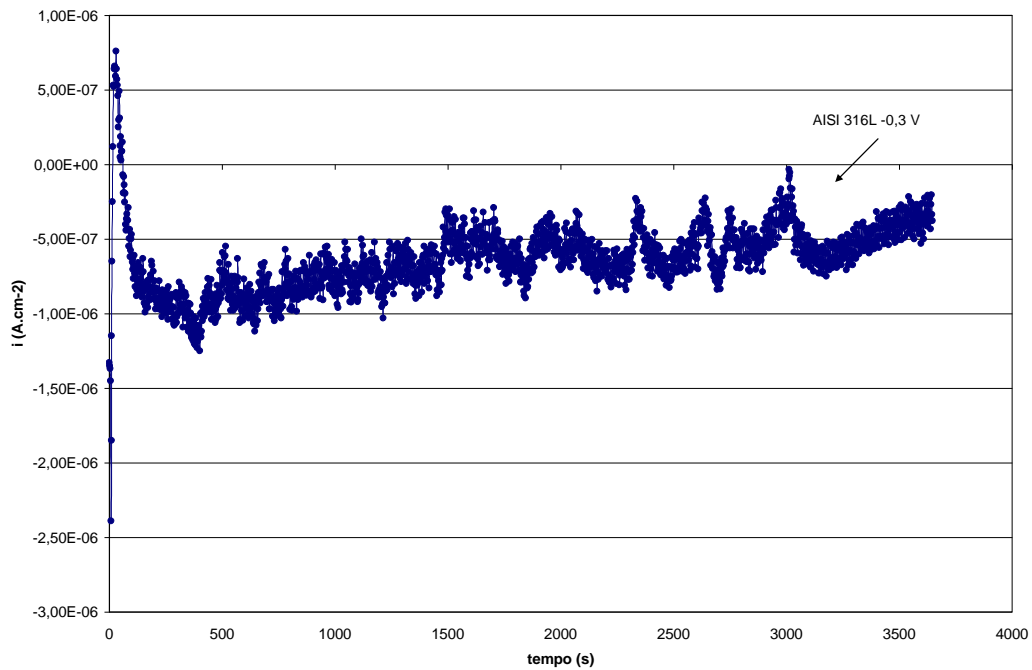
Na polarização de  $-0,3\text{ V}$ , a densidade de corrente próxima de zero comprova o potencial de corrosão do aço (fig. 34). Quando o potencial aplicado sobe para  $-0,2\text{ V}$  e  $-0,3\text{V}$  as densidades de corrente registradas já estão no regime anódico (fig. 35).

Em torno destes potencial se observa a transição do regime de corrente catódica para anódica. No entanto, esse efeito não causa grandes mudanças no coeficiente de atrito como se pode verificar nas fig. 36 e 37, sendo que os valores do mesmo oscilam em torno de 0,4. Mas, ao se observar a superfície dos corpos de prova, é possível ver já a ação da corrosão eletroquímica superficial. Quando a amostra é polarizada a  $-0,2\text{ V}$  e  $-0,1\text{V}$  (fig. 35) ocorre ataque nas bordas tensionadas e o produto de tribocorrosão observado nos ensaios anteriores não é mais observado (fig. 39). Em comparação com as polarizações anteriores, as bordas da trilha de desgaste apresentam uma menor irregularidade (fig. 38 e 39), sugerindo que para esses valores de potencial ocorre um efeito mais acentuado da dissolução ativa de áreas tensionadas. Assim, a partir deste ponto o sinergismo entre processo eletroquímico e esforço mecânico pode ser melhor observado.

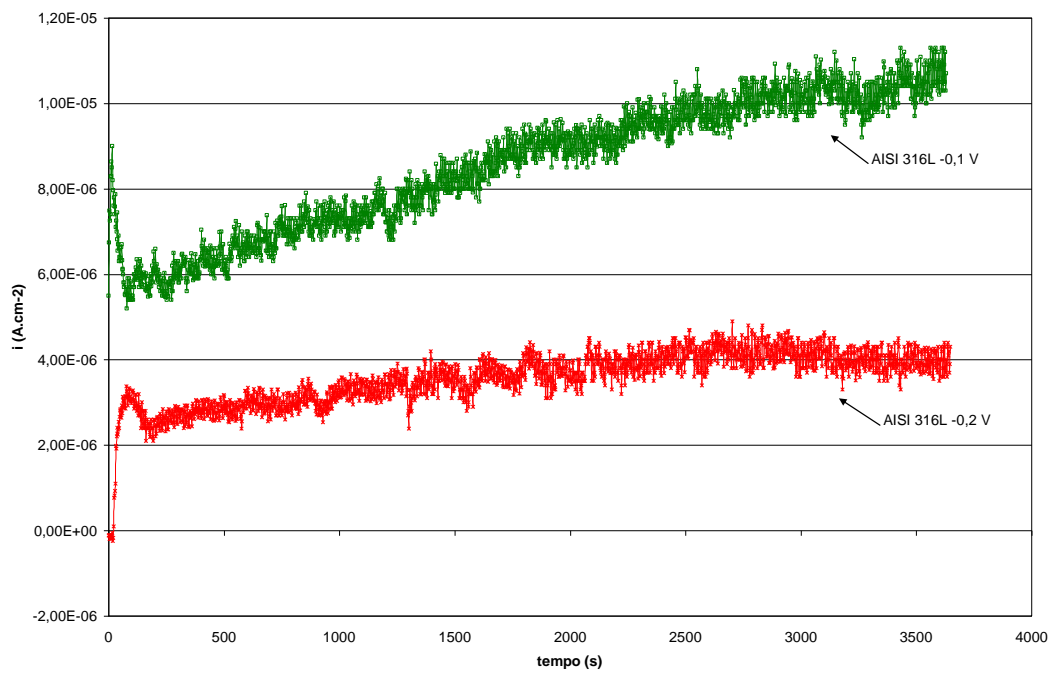
As figuras 40 e 41 apresentam o comportamento do AISI 316 L sob polarização de  $0\text{ mV}$  e  $+0,1\text{V}$  – região de passividade aparente do material sob condições puramente eletroquímicas. Quando polarizado a  $0\text{ mV}$ , o aço apresenta ligeiro aumento de densidade de corrente e redução do coeficiente de atrito . Isso pode estar associado à formação e remoção de filme de óxidos. A  $+0,1\text{V}$  se observa um aumento brusco da corrente após 2300 segundos, indicando um tempo de indução da corrosão e possível remoção e formação de camada passiva. O coeficiente de atrito sofre um ligeiro aumento denotando a modificação da superfície devido ao processo corrosivo.

Quando o aço é polarizado a valores mais positivos ( $+0,2\text{ V}$  e  $+0,3\text{V}$ ) o que se observa é um aumento do efeito eletroquímico com indicação de corrosão localizada, não só na região desgastada, como em toda a área exposta (fig. 44, 45 e 46). Para esses valores de potencial ocorre um desbaste das bordas com desaparecimento das áreas deformadas plasticamente (fig. 47 e 48) e presença de pites na superfície da peça. Ao se observar as curvas de polarização cíclica, se verifica que essa região seria ainda uma área de passividade o metal. Mas, o que se observa é uma redução da resistência devido à combinação de efeitos mecânicos e eletroquímicos.

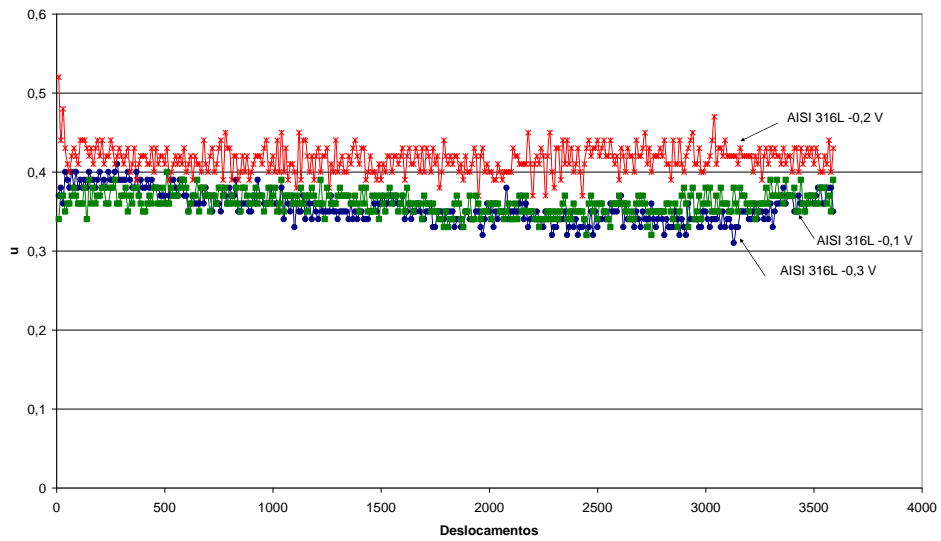
Esses resultados mostram como é importante associar efeitos e analisar essa simultaneidade. Se para efeito somente eletroquímico o material apresenta ainda comportamento de aparente passividade, com combinação de esforços o processo corrosivo pode ser prematuramente iniciado. Mesmo para regiões próximas ao potencial de corrosão (que corresponde a densidades de corrente na ordem de  $10^{-6}$  A.cm<sup>-2</sup>) os efeitos de dissolução do material já são claramente perceptíveis.



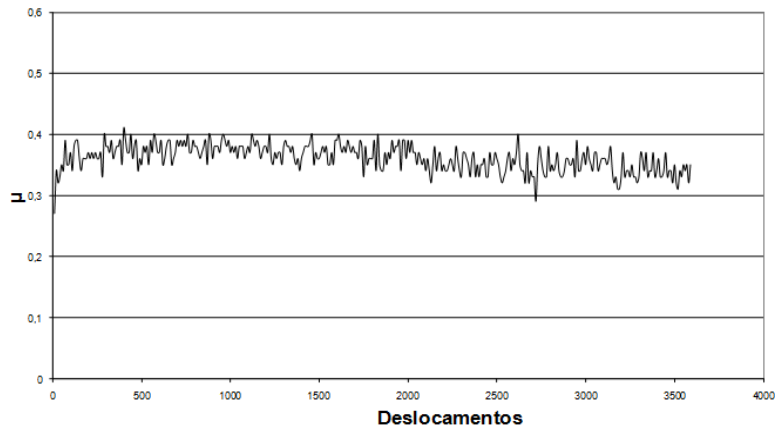
**Figura 34 –Curva de  $i_{xt}$  do aço inoxidável austenítico AISI 316L durante polarização potencioestática a -0,3V com carregamento de 8N.**



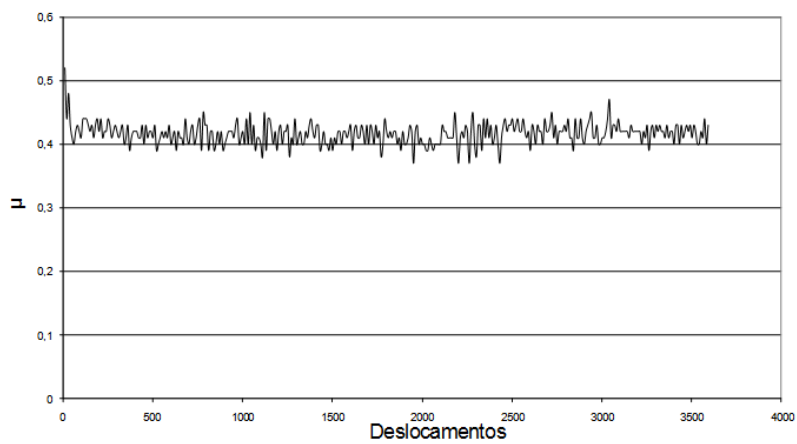
**Figura 35 –Curva de  $i_{xt}$  do aço inoxidável austenítico AISI 316L durante polarização potencioestática a - 0,2V e - 0,1V com carregamento de 8N.**



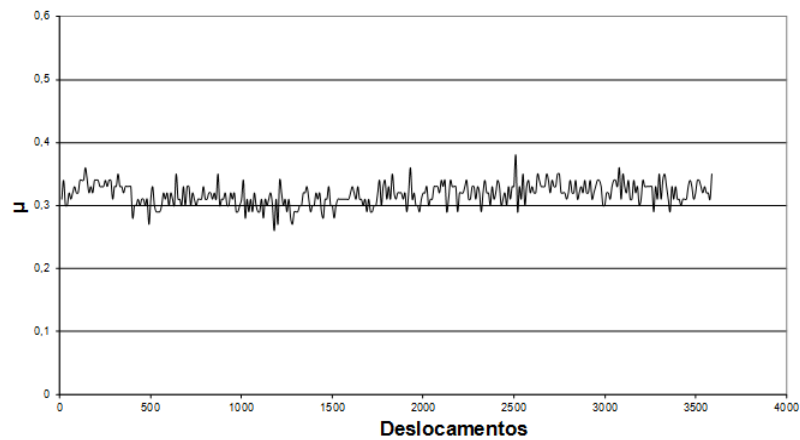
**Figura 36 – Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) do aço AISI 316L durante polarização potencioestática a - 0,3V , - 0,2 V e - 0,1 V com carregamento de 8N.**



AISI 316L – 0,3V



AISI 316L – 0,2V



AISI 316L -0,1V

Figura 37 – Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) do aço AISI 316L durante polarização potencioestática a – 0,3 V, - 0,2V e – 0,1V, separadamente, com carregamento de 8N.



Figura 38 - Microscopia de topo das amostras ensaiadas a -0,3V, - 0,2V e - 0,1V com carregamento de 8N.

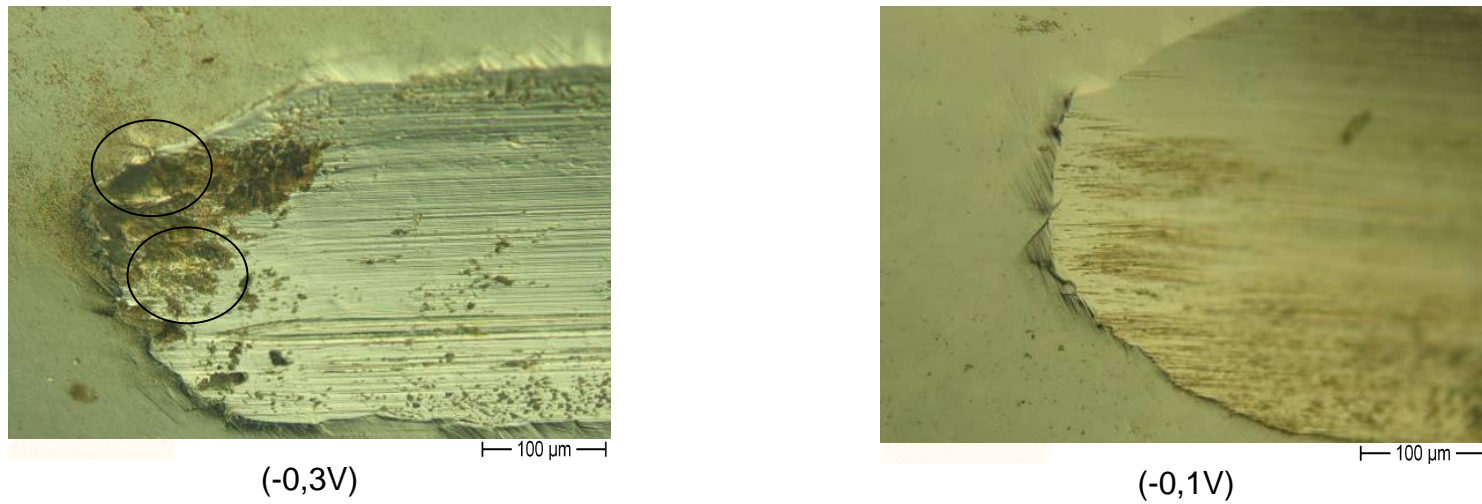
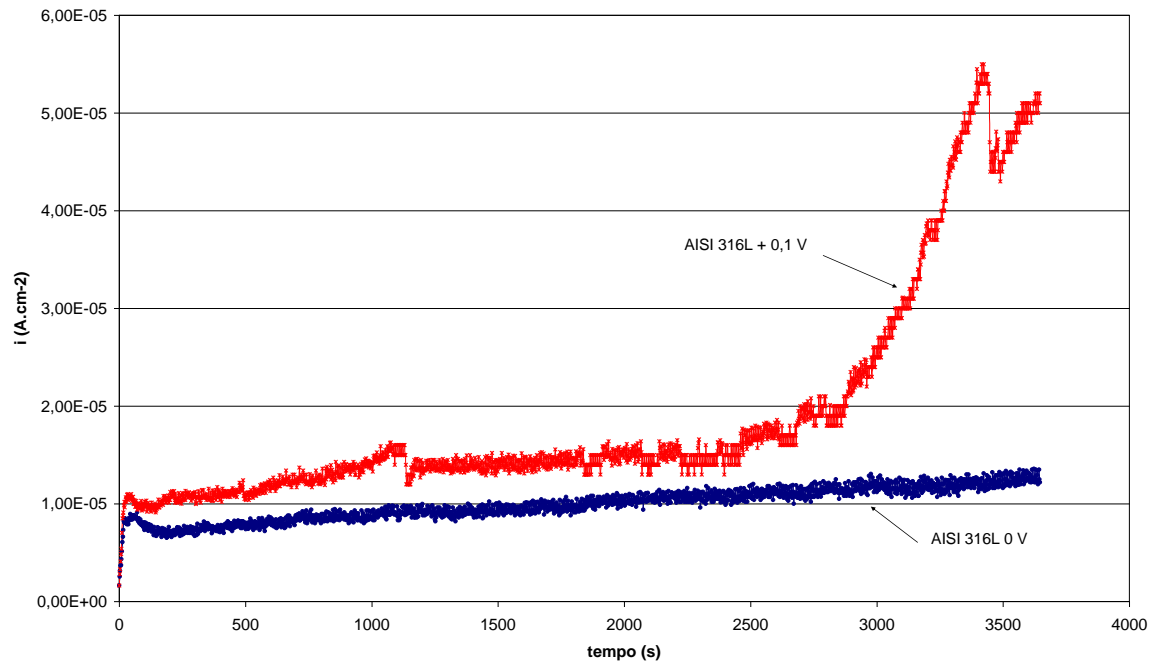
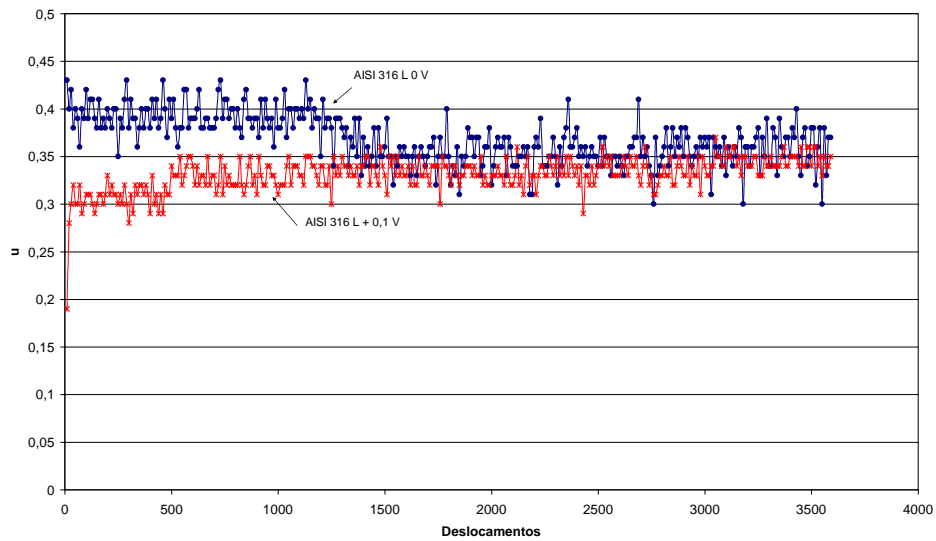


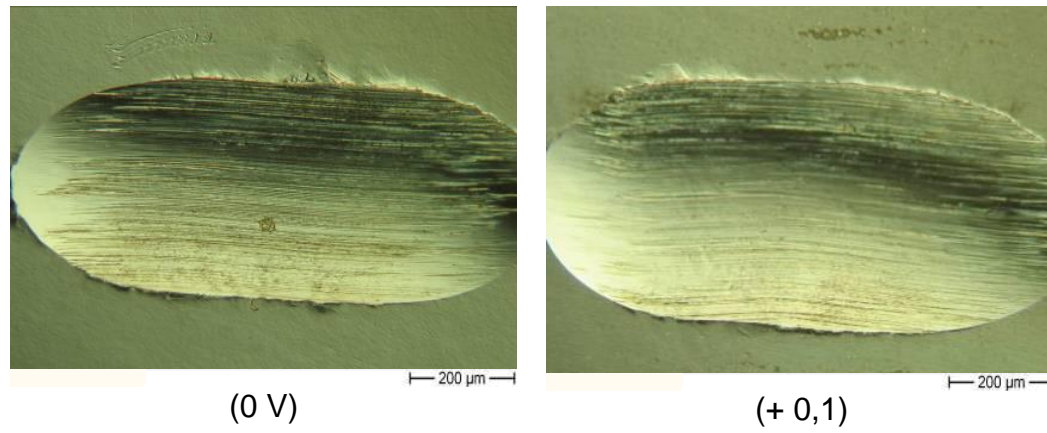
Figura 39 – Detalha das amostras ensaiadas a -0,3V e - 0,1V com carregamento de 8N. No detalhe circulado se observa a diferença nas bordas das amostras, devido à possível ataque da região deformada plasticamente.



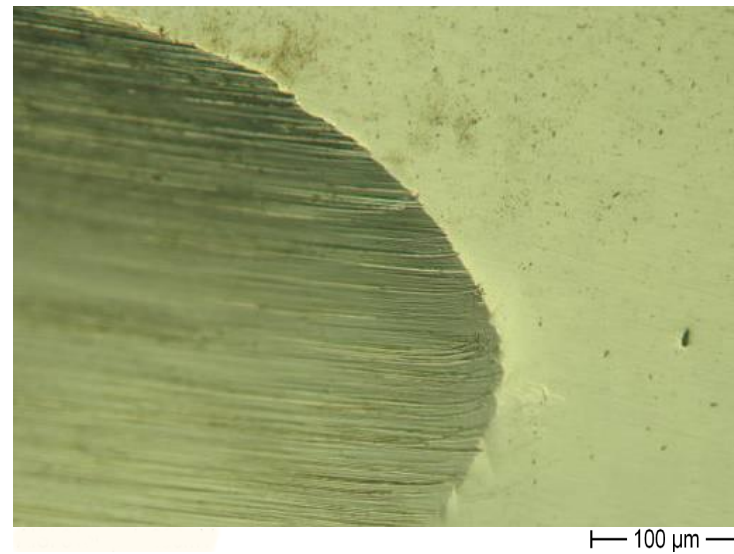
**Figura 40 - Curva de  $i_{xt}$  do aço inoxidável austenítico AISI 316L durante polarização potencioestática a 0V e + 0,1V com carregamento de 8N.**



**Figura 41 - Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) do aço AISI 316L durante potencioestática a 0V e + 0,1V com carregamento de 8N.**



**Figura 42 – Microscopia de topo das amostras ensaiadas potencioestática a 0V e + 0,1V com carregamento de 8N.**



**Fig. 1**

**Figura 43 – Detalhe da amostra ensaiada a + 0,1V com carregamento de 8N.**



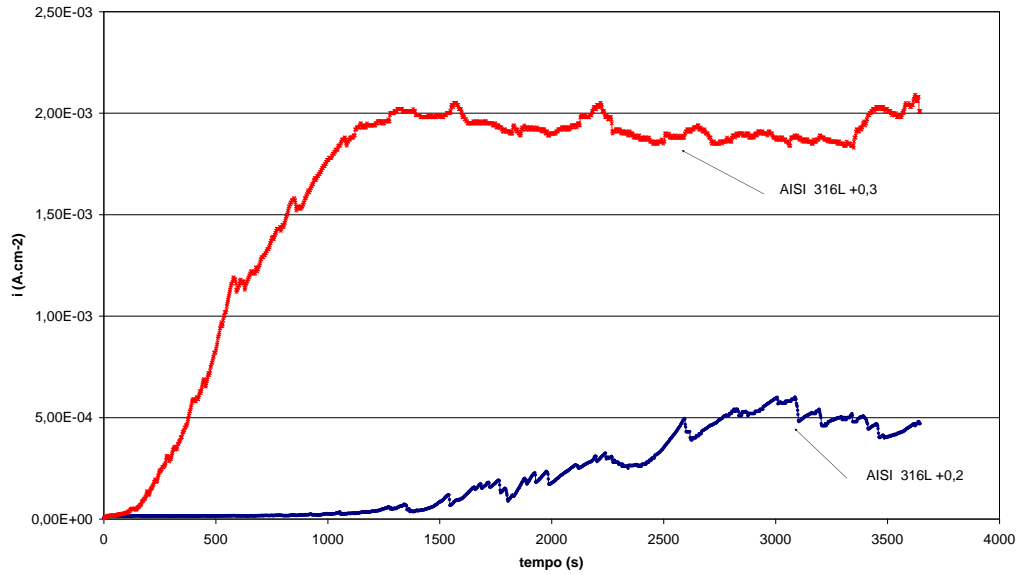


Figura 44 –Curva de  $i_{xt}$  do aço inoxidável austenítico AISI 316L durante polarização potencioestática a +0,2V e + 0,3V com carregamento de 8N.

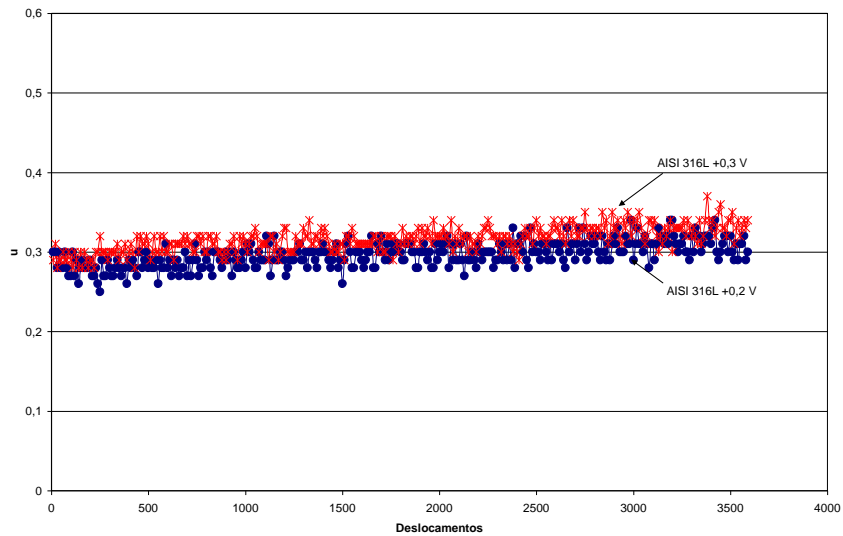
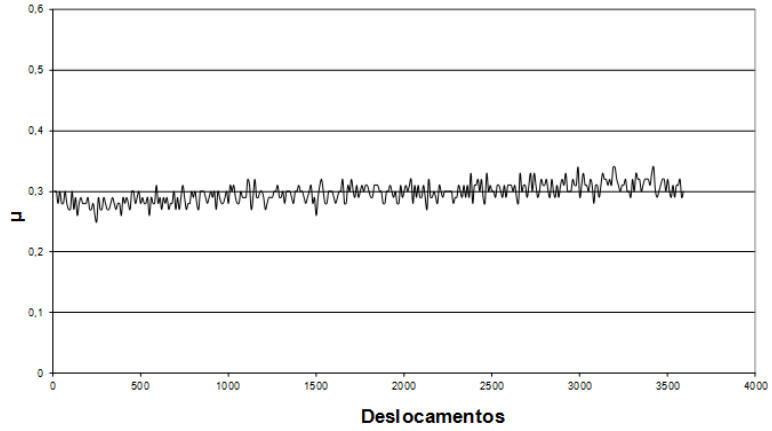
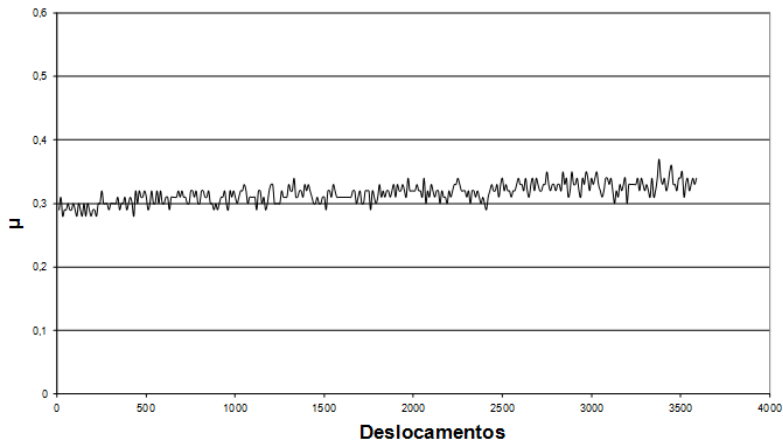


Figura 45 Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) do aço AISI 316L durante polarização potencioestática a +0,2V e + 0,3V com carregamento de 8N.

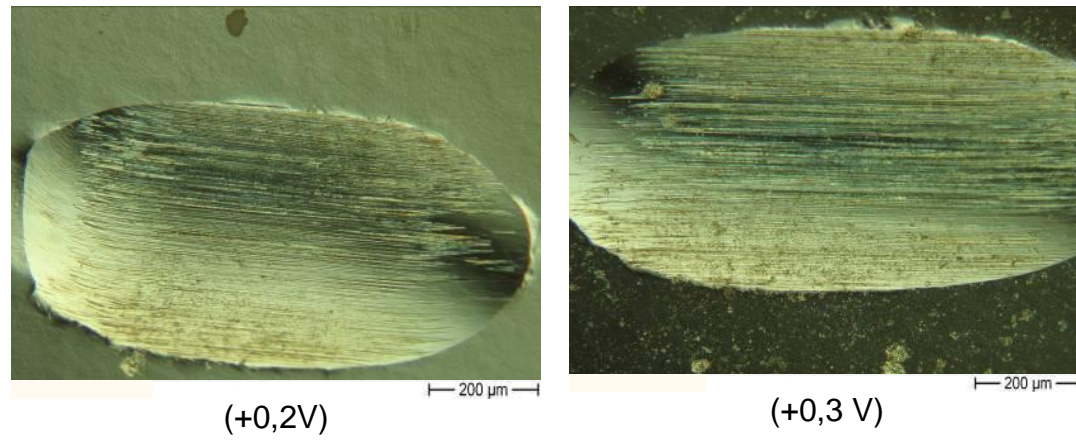


AISI 316L + 0,2V

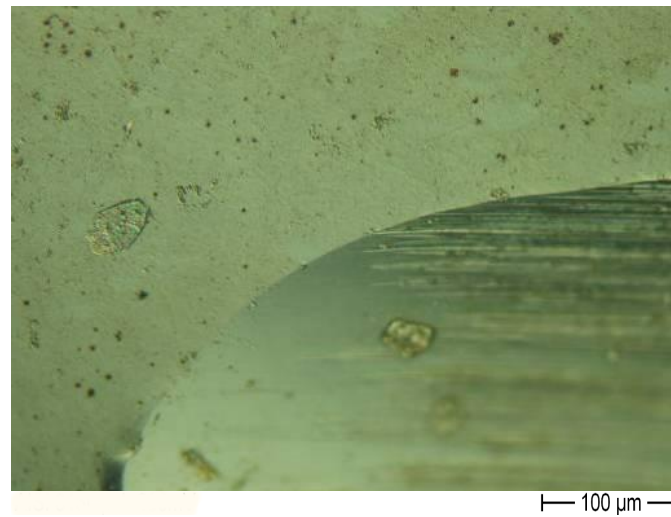


AISI 316L + 0,3V

**Figura 46– Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) do aço AISI 316L durante polarização potencioestática a +0,2V e + 0,3V com carregamento de 8N.**



**Figura 47 – Microscopia de topo das amostras ensaiadas a +0,2V e + 0,3V com carregamento de 8N.**



**Figura 48 – Detalhe da amostras ensaiada + 0,3V com carregamento de 8N.**

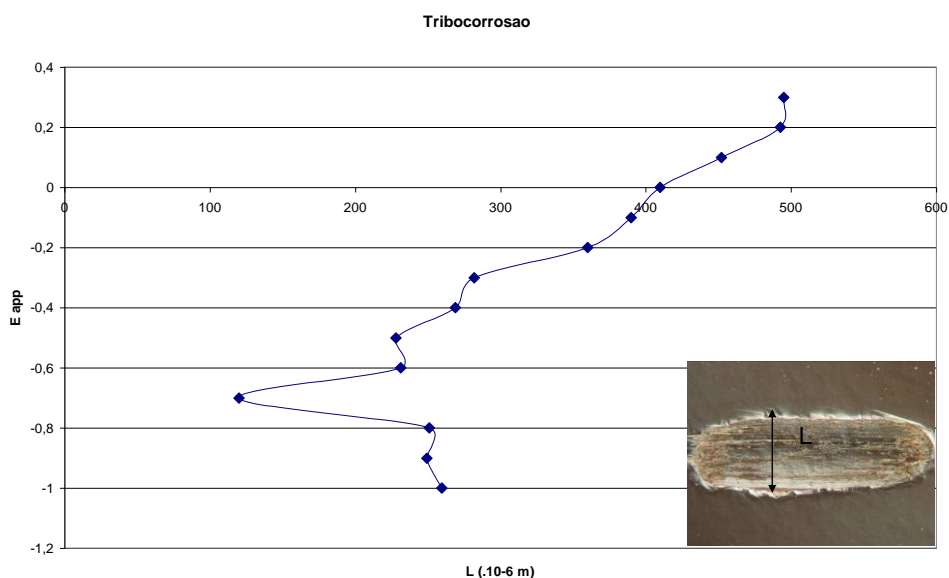
Informações adicionais podem ser obtidas através do parâmetro L, que corresponde à largura da trilha (no meio) e dá indicação do desgaste do material (fig. 49). Para valores de potencial até em torno de  $-0,5V$  não ocorre uma grande variação deste parâmetro. A partir de então, o desgaste aumenta com o aumento do valor de potencial aplicado.

Em um estudo comparativo entre densidade de corrente, coeficiente de atrito e L (comprimento da trilha desgastada / desgaste) nas figuras 50 e 51 se observa que enquanto a densidade de corrente e o parâmetro L aumentam com a variação do potencial aplicado (E), o coeficiente de atrito sofre uma pequena redução. O aumento da corrente em valores de potenciais mais positivos indica um processo de corrosão eletroquímica crescente, como seria de esperar. A redução do coeficiente de atrito pode estar associado ao processo corrosivo que atua como um polimento superficial, removendo material do fundo da trilha e na região deformada plasticamente. Além disso o próprio filme de óxidos formado e o particulado gerado, dependendo das condições aplicadas, podem atuar como lubrificantes sólidos entre amostra e pino de desgaste. A maneira como cada um desses elementos atua ainda não está bem explicado e requer estudos mais aprofundados *in situ*.

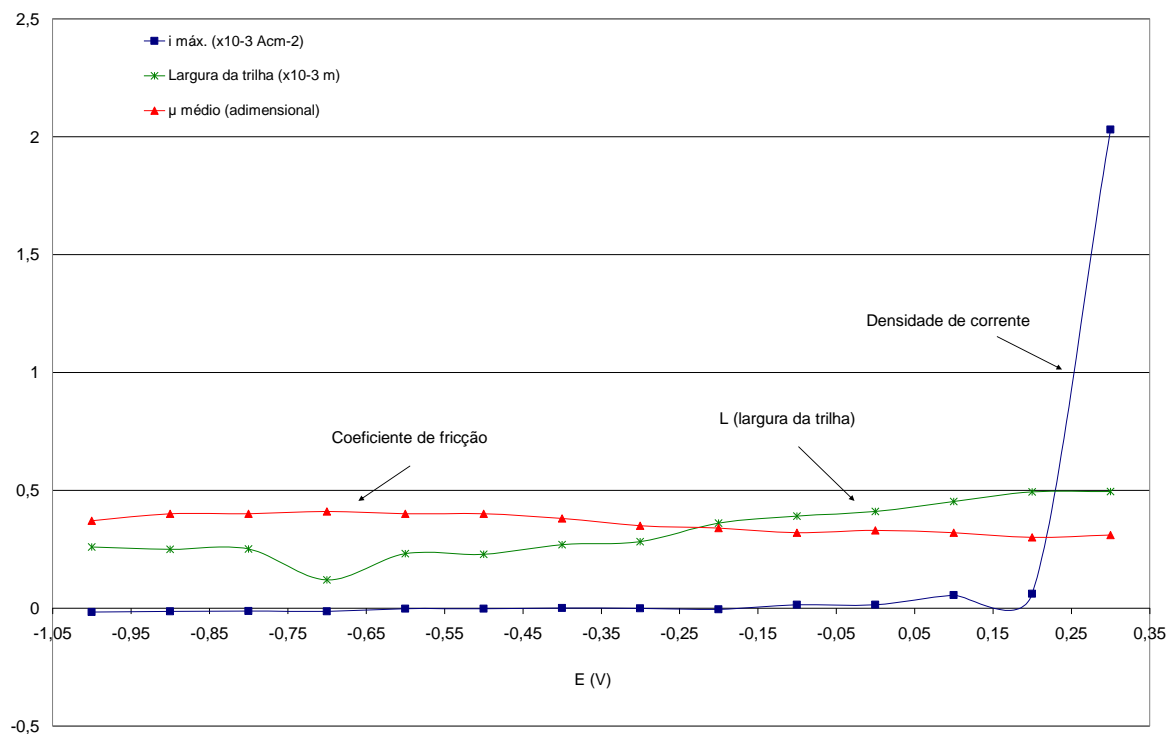
Na figura 52 se observa como varia a superfície ensaiada em função do E. O gráfico na forma de  $E \times \log I$  permite a identificação do potencial de corrosão da amostra. A curva de polarização anódica potenciodinâmica foi obtida sob a condição de tribocorrosão. A varredura de potenciais foi de  $-1V$  até  $+0,3V$ , com velocidade de  $0,36 \text{ mV.s}^{-1}$ . A foto à direita desta representa a superfície no final deste ensaio. O que se observa é que ao final do teste a amostra ainda apresenta deformação plástica nas bordas, pites fora e dentro da trilha e micro-trincas geradas pelo desgaste. Nessa condição não é possível acompanhar os estágios de remoção de material que a amostra sofre ao longo da faixa de potenciais aplicados. Já as micrografias à esquerda da curva mostram o estado da superfície sob polarização potencioestática de 1 hora nos potenciais indicados pelas setas, como mostrado anteriormente. Para diferentes valores de E se observa que, inicialmente, a superfície apresenta deformação plástica acentuada ( $-1V$ ) o que indica uma remoção de material por desgaste mecânico com efeito combinado do meio eletrolítico e particulado formado. À medida que o potencial

vai se tornando mais positivo surge uma concentração considerável de óxidos ao redor da trilha (a partir de -0,6V), que vão sendo dissolvidos à medida que os potenciais vão se tornando mais positivos. Em valores mais positivos esses óxidos desaparecem e as bordas deformadas plasticamente também sofrem dissolução pelo processo eletroquímico. Ocorre alargamento da trilha indicando remoção mecano-eletroquímica acentuada de material, quando comparada com a remoção devida principalmente ao efeito mecânico.

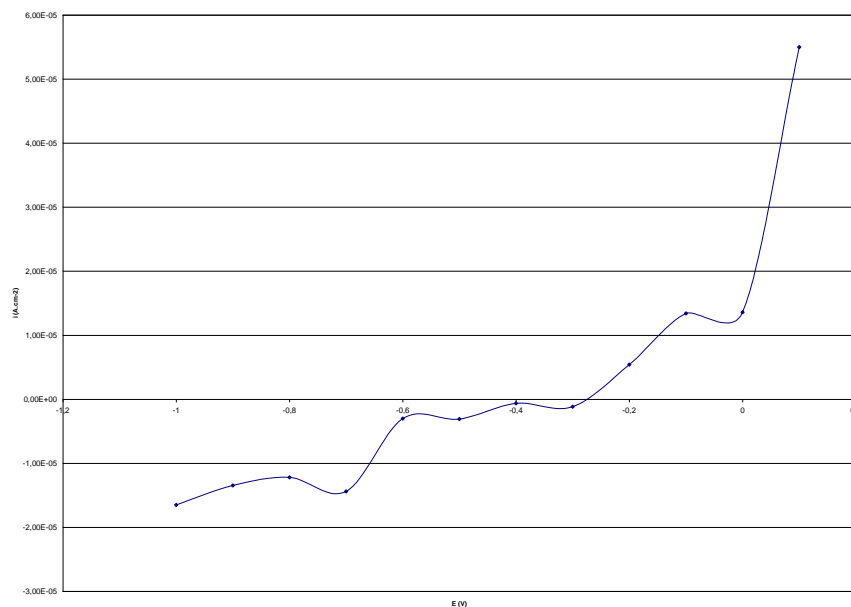
Na figura 53 se observa a variação do coeficiente de atrito da amostra testada potenciodinamicamente. Inicialmente, este apresenta valores em torno de 0,4 para valores de potenciais mais negativos (abaixo de - 0,6 mV), onde o efeito mecânico é mais significativo para a degradação da superfície. A redução do valor deste se inicia a partir de mais ou menos 1800 segundos de ensaio. Com uma velocidade de varredura de potenciais eletroquímicos de  $0,36 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , pode-se dizer que a redução do coeficiente de atrito inicia em torno de - 350 mV, o que coincide com a região de transição entre regime catódico e anódico (em torno do potencial de corrosão). O que indica, mais uma vez, que o processo corrosivo e o produto formado podem atuar como lubrificantes superficiais nesta região, diminuindo o efeito do processo mecânico na remoção de material. Assim, o processo eletroquímico pode se tornar predominante.



**Figura 49 – Variação do coeficiente da largura de trilha desgastada com o potencial aplicado potenciodinamicamente (AISI 316 L sem tratamento).**



**Figura 50** – Sobreposição dos valores de (♦) i máxima desenvolvida durante o teste, (◆) largura da trilha e (♦) coeficiente médio de atrito  $\mu$  em função do potencial aplicado.



**Figura 51** - Detalhe dos valores de densidade de corrente para potenciais entre -1 V e +0,1 V.

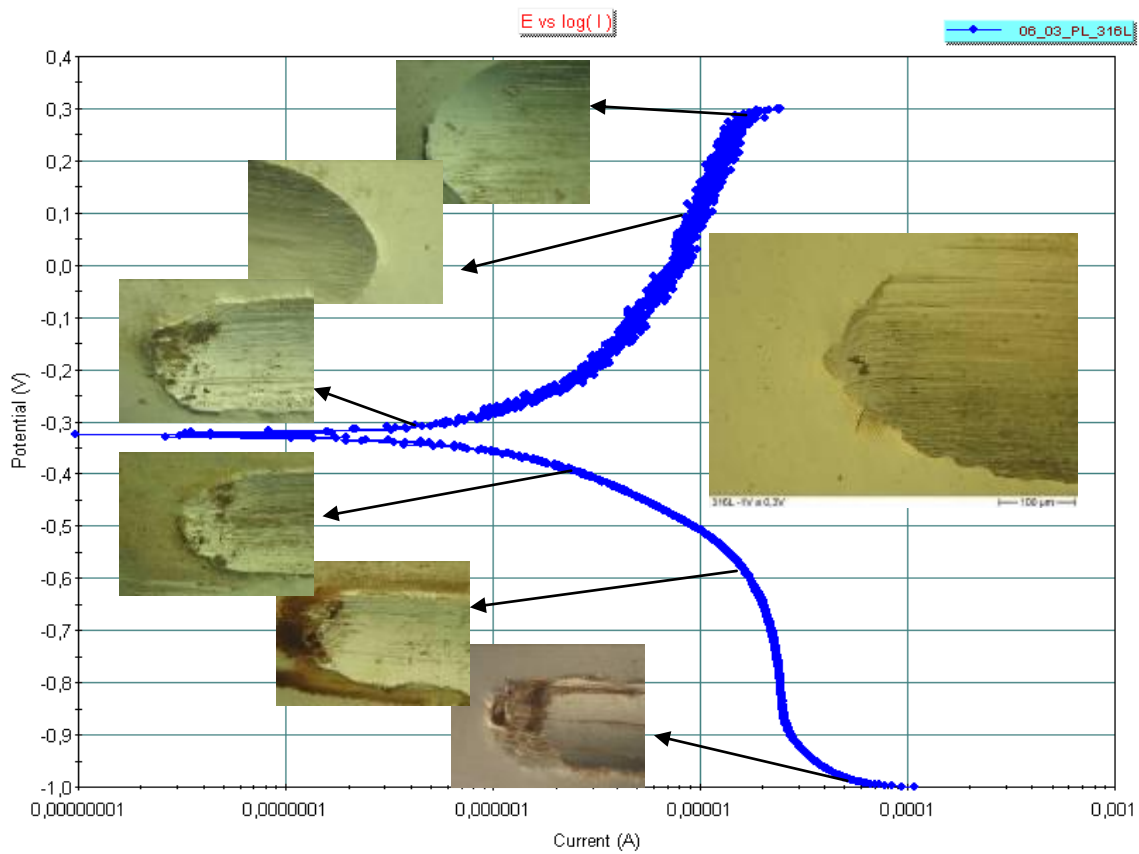
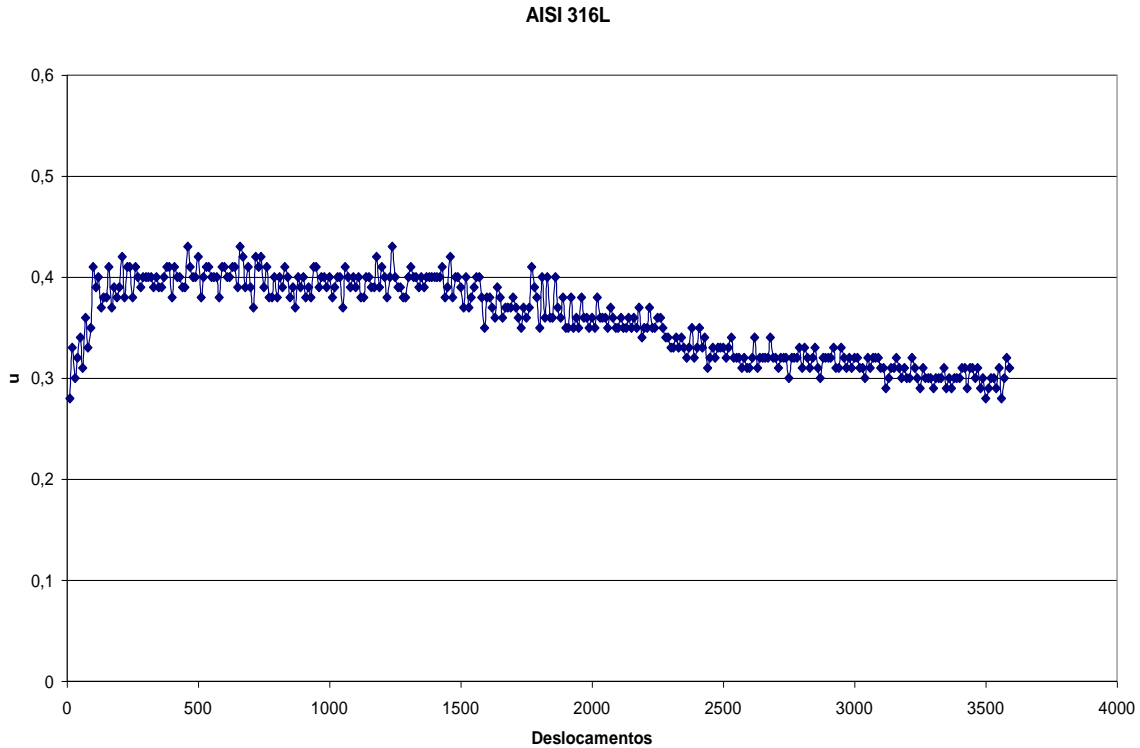


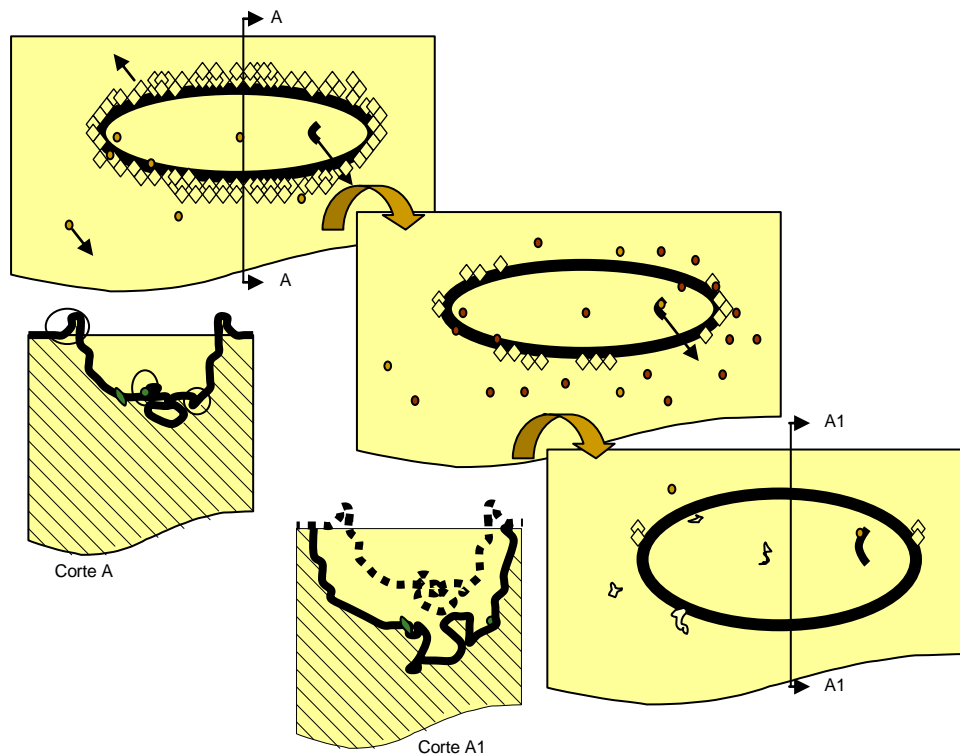
Figura 52 –Curva de polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 0,36 mV.s<sup>-1</sup> e potenciais variando de -1V até + 0,3V. Modificação superficial sofrida ao longo da polarização potenciostática (microscopias da esquerda) em comparação com a potenciodinâmica (microscopia da direita).



**Figura 53 - Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) da amostra de AISI 316L ao longo da varredura potenciodinâmica da fig. 40.**

O modelo esquemático da figura 54 mostra o que pode estar ocorrendo com a superfície do corpo de prova ao longo da faixa de potenciais. Esse modelo foi feito com base nos testes até aqui apresentados. O primeiro quadro representa a trilha obtida a potenciais onde o desgaste mecânico é predominante na remoção de material. As regiões quadriculadas ao redor da trilha de desgaste representam a área deformada plasticamente. No corte A se observa o particulado que se encontra acoplado à amostra formando pares galvânicos, pontos de tensionamento e frestas que contribuem para o processo corrosivo e alteram significativamente o coeficiente de atrito. O segundo quadro mostra o estágio onde ocorre interação mais acentuada entre fenômeno químico/eletroquímico e mecânico, com ataque de áreas deformadas plasticamente e maior oxidação de particulado. As esferas representam o material do terceiro corpo gerado por desgaste, que se encontra dentro e fora da área sob esforço mecânico.





**Figura 54 – Modelo esquemático da modificação superficial da amostra sob condições de tribocorrosão com aplicação de potencial.**

No do terceiro quadro, a região pontilhada (corte A1) indica o tamanho da trilha no início do desgaste e a linha sinuosa em preto o efeito da remoção de material, com aprofundamento de pites e corrosão local em torno da partícula. Ainda é possível observar um desbaste da área deformada plasticamente e alargamento de microtrincas.

### 5.3 Comparação entre os aços AISI 316L e AISI 304

Amostras de aço inoxidável AISI 304 foram submetidas a ensaios de tribocorrosão sob os mesmos parâmetros usados para o aço AISI 316 L, para efeito comparativo. Ambos possuem composição química semelhante, com diferença de dureza e conseqüente resistência mecânica. O AISI 316 L possui uma maior resistência à corrosão, porém menor resistência mecânica que o AISI 304. Na área de implantes, o primeiro tipo de aço é usado para próteses ortopédicas e o segundo para confecção de instrumental cirúrgico.

O que se pode observar no gráfico da figura 55 é que o AISI 304 desenvolve uma densidade de corrente catódica menor que o AISI 316 L quando polarizados potencioestaticamente a -1V e -0,9V. Nessa região de potenciais predomina a remoção de material por desgaste mecânico e se pode verificar que a densidade de corrente desenvolvida pelo aço com maior resistência mecânica é mais baixa. Os valores dos coeficientes de atrito (fig. 56 e 57) permanecem muito próximos, sendo difícil identificar esse fenômeno. No entanto, a análise deste coeficiente oferece outras informações complementares com relação à geração do terceiro corpo e transferência de material durante o processo mecânico. Uma comparação entre as superfícies é feita na figura 58, o que se observa é uma maior trilha desgastada para o AISI 316L.

Esses resultados podem indicar que o sistema possui boa sensibilidade nas medidas de (i), embora baixas, possibilitam diferenciar características importantes entre esses dois sistemas.

O gráfico com os valores de densidade de corrente para a polarização de -0,4 V está representado na figura 59. Esse valor de potencial se encontra em uma região onde há um maior sinergismo químico/eletroquímico-mecânico durante o processo de tribocorrosão. Embora a diferença entre os valores de densidade de corrente seja muito pequena, é possível verificar que o aço AISI 316L apresenta um menor valor da mesma, uma vez que esse aço possui uma melhor resistência à corrosão,

nessas condições, o efeito químico/eletroquímico pode ser mais significativo na degradação da superfície do que o efeito mecânico.

Também foi comparado o desempenho à tribocorrosão desses dois materiais quando polarizados potenciostaticamente a +0,2V (fig. 61 e 62). Neste caso, se tem uma predominância do efeito de corrosão eletroquímica. Os valores de densidade de corrente desenvolvidos pela amostra AISI 304 crescem rapidamente já no início do teste, com tempo de indução à corrosão muito baixo. Já o AISI 316L apresenta um maior tempo para início do processo corrosivo. É importante lembrar, que o processo de tribocorrosão envolve também remoção de camada passiva e reformação da mesma. Como esse aço apresenta uma melhor resistência à corrosão e conseqüente capacidade de formação da camada passiva, é de se esperar que desenvolva menor densidade de corrente e apresente maior tempo de indução à corrosão localizada. O comportamento do coeficiente de atrito para ambos os materiais é similar (fig. 62), indicando que a (i) desenvolvida se deve principalmente ao processo de corrosão localizada que ocorre dentro e fora da área desgastada (fig. 63 e 64).

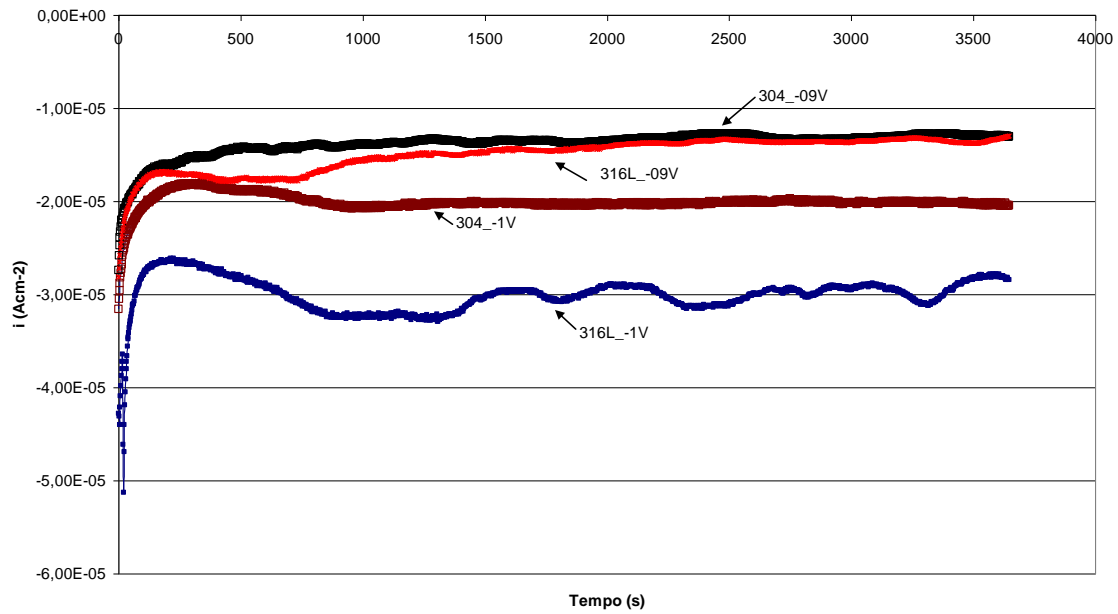


Figura 55 –Curva ixt dos aços AISI 316L e AISI 304 durante polarização potencioestática à -1 V e - 0,9V com carregamento de 8N

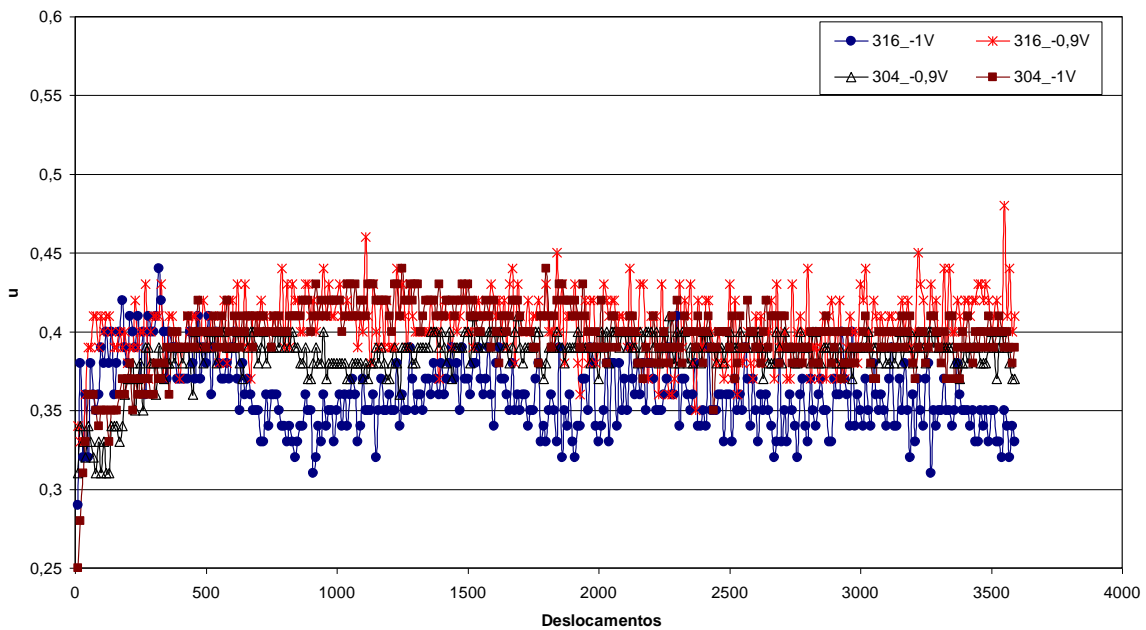
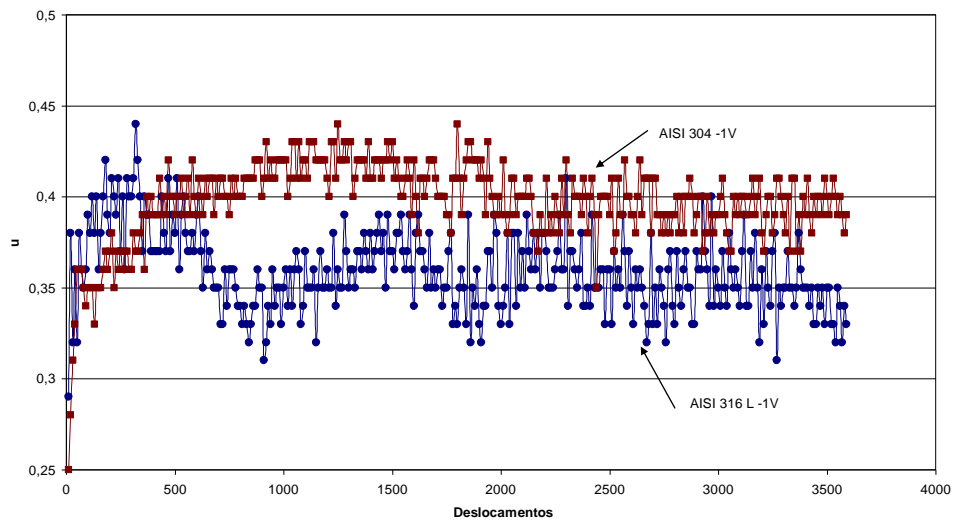
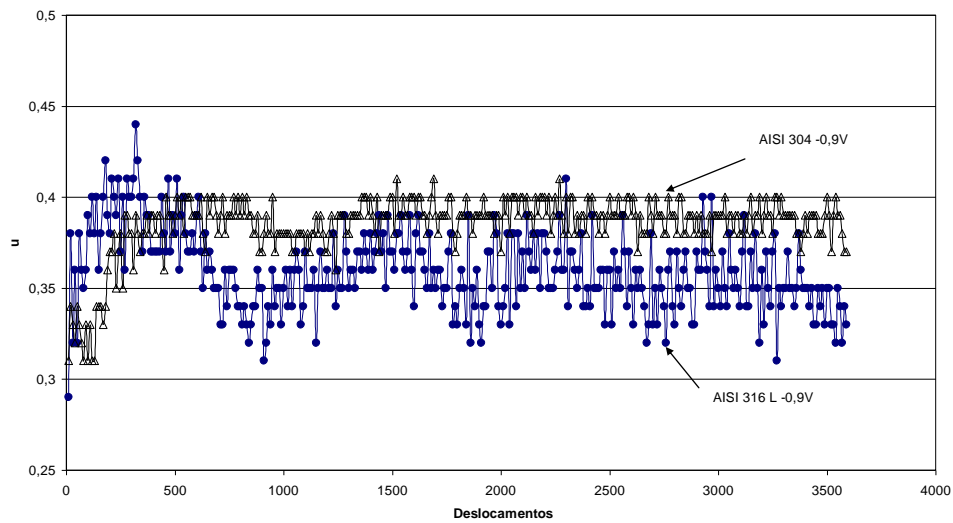


Figura 56 – Valores do coeficiente de atrito dos aços AISI 316L e AISI 304 durante polarização potencioestática à -1 V e - 0,9V com carregamento de 8N

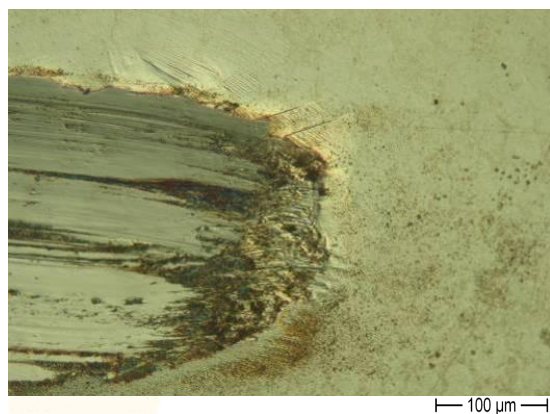


(a)



(b)

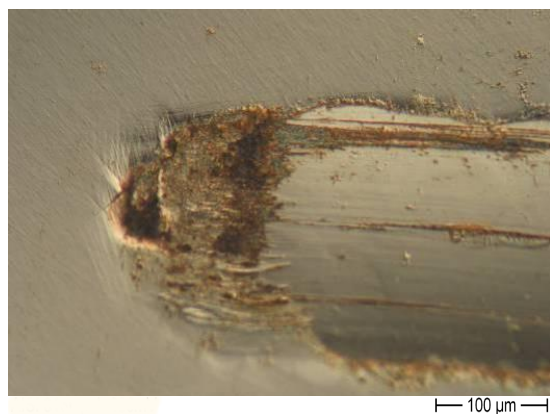
Figura 57 – Valores do coeficiente de atrito dos aços AISI 316L e AISI 304 durante polarização potencioestática à (a) -1 V e (b) - 0,9V com carregamento de 8N



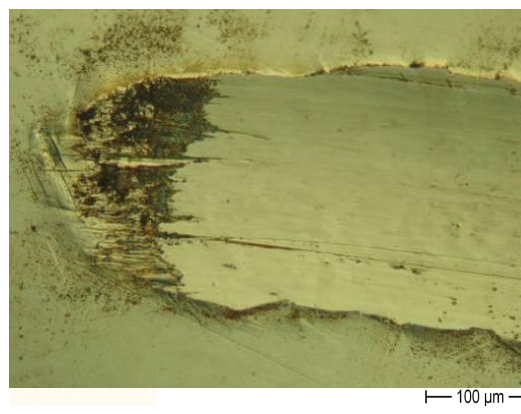
(AISI 316L -1V)



(AISI 316L -0,9V)



(AISI 304 -1V)



(AISI 304 -0,9V)

**Figura 58 - Micrografia de topo das amostras de aço AISI 316L e AISI 304 ensaiados sob polarização potencioestática de - 1V e - 0,9V e carga de 8N.**

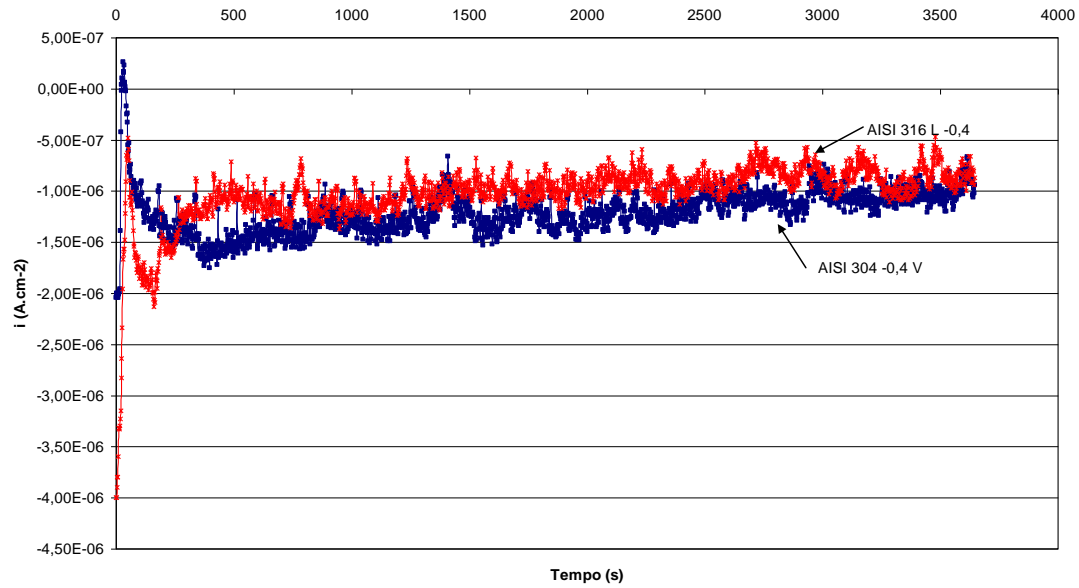


Figura 59 –Curva  $i_{xt}$  dos aços AISI 316L e AISI 304 durante polarização potencioestática à - 0,4V com carregamento de 8N.

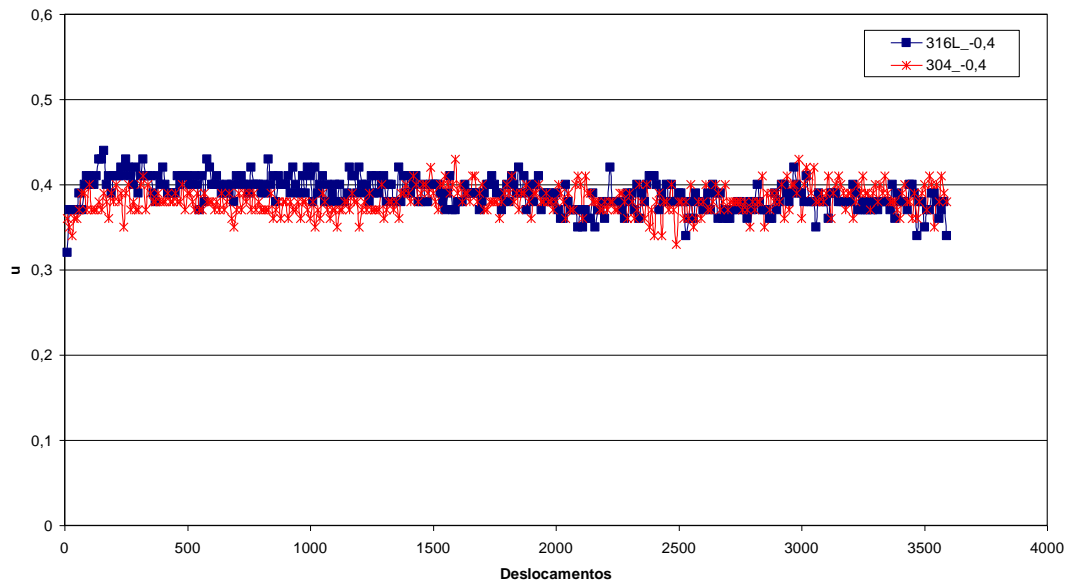


Figura 60 – Valores do coeficiente de atrito dos aços AISI 316L e AISI 304 durante polarização potencioestática à - 0,4V com carregamento de 8N

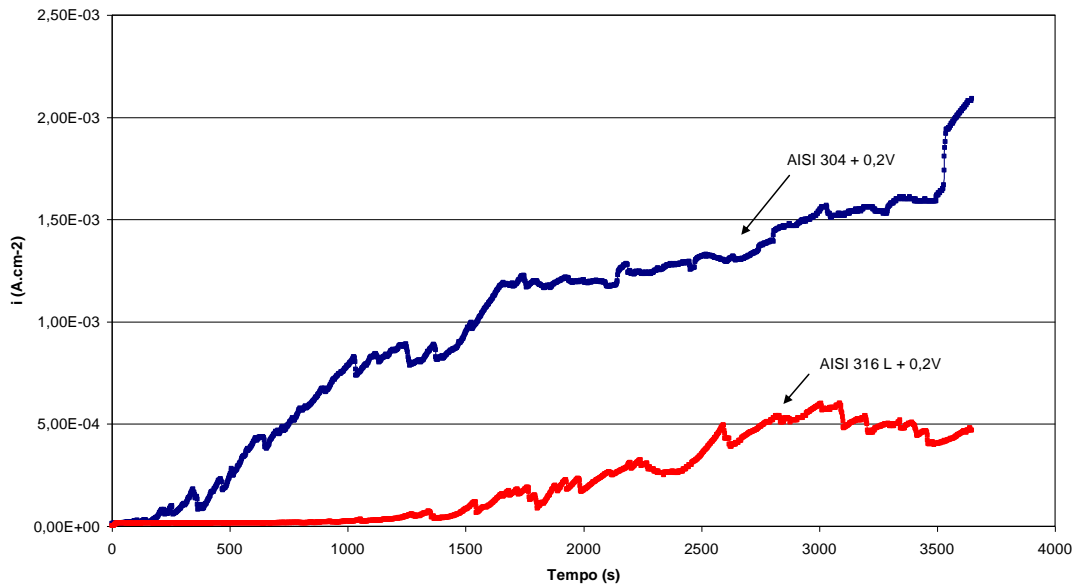


Figura 61 – Curva  $i_{xt}$  dos aços AISI 316L e AISI 304 durante polarização potencioestática à + 0,2 V com carregamento de 8N.

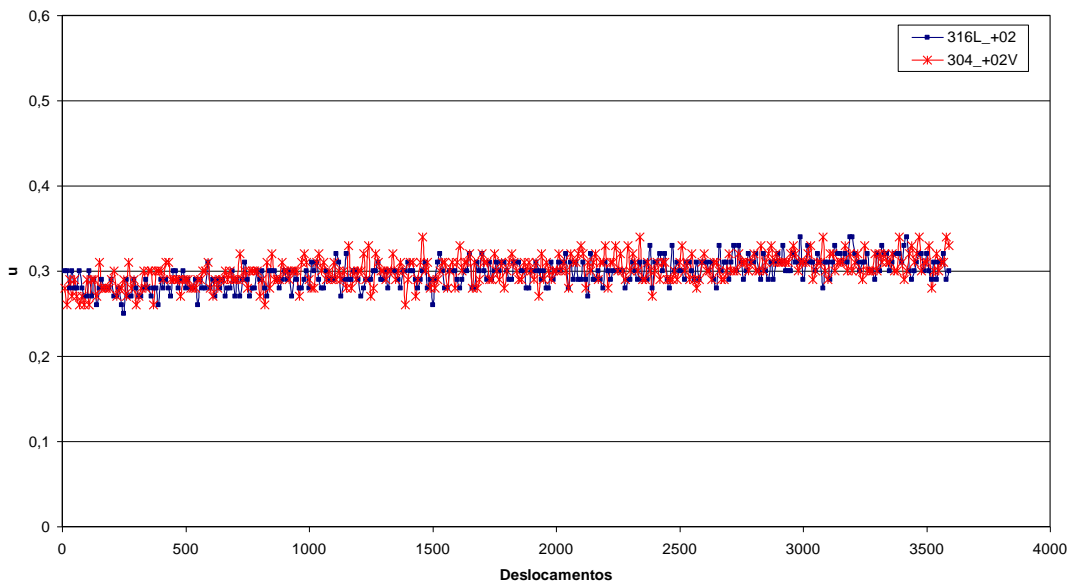


Figura 62 - Valores do coeficiente de atrito dos aços AISI 316L e AISI 304 durante polarização potencioestática à + 0,2 V com carregamento de 8N



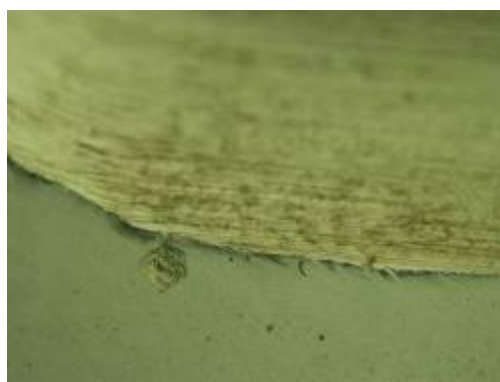


(AISI 316L)



(AISI 304)

**Figura 63 - Micrografia de topo das amostras de aço AISI 316L e AISI 304 ensaiados sob polarização potencioestática de  $-0,5V$  e carga de 8N.**



(AISI 316L)

**Figura 64 - Micrografia de topo da amostra de aço AISI 316L 4 ensaiada sob polarização potencioestática de  $+0,2 V$  e carga de 8N**

Conforme observado, à medida que os potenciais aplicados vão se tornando mais positivos, a densidade de corrente catódica diminui. No entanto, nos testes realizados sob polarização de -0,7 V ocorre um aumento de (i) catódica (fig. 65 e 66). Esse processo é observado tanto no aço AISI 316L como no AISI 304 e ainda não pode ser bem explicado. O que pode estar ocorrendo nesse potencial é a formação de produto resultante do particulado desgastado quimicamente oxidado, levando a uma menor remoção de material ( fig. 67). Além disso diversos fatores podem estar envolvidos como a variação de tensões residuais, valor do pH e íons formados.

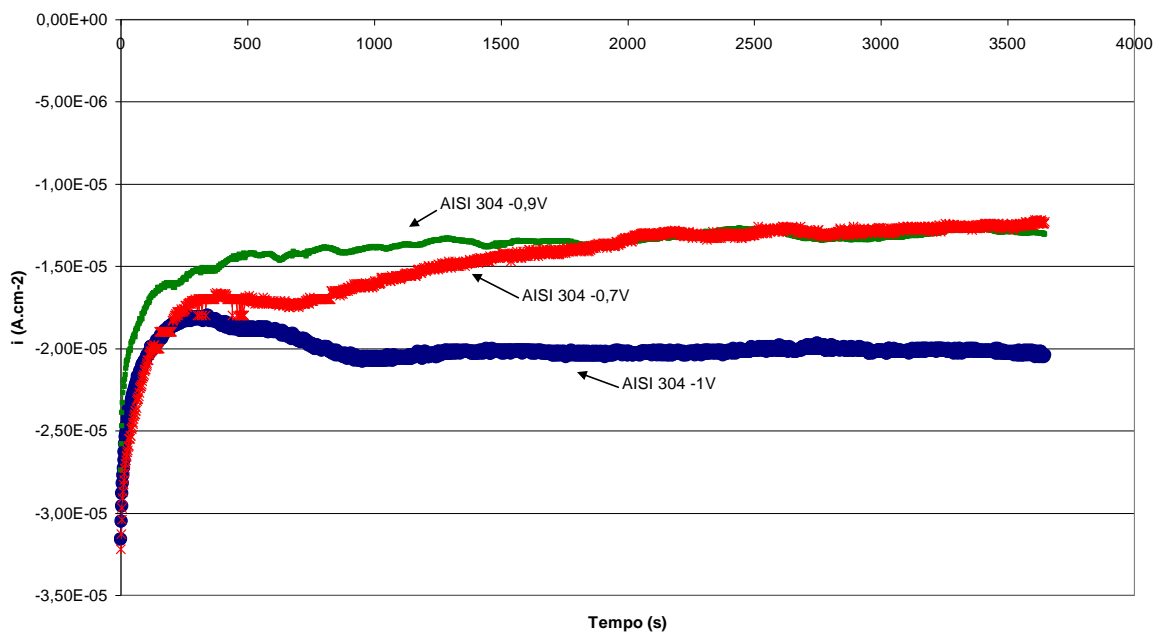


Figura 65 – Curva ixt do aço AISI 304 durante polarização potencioestática à - 1V, -0,9 V e -0,7 V com carregamento de 8N.

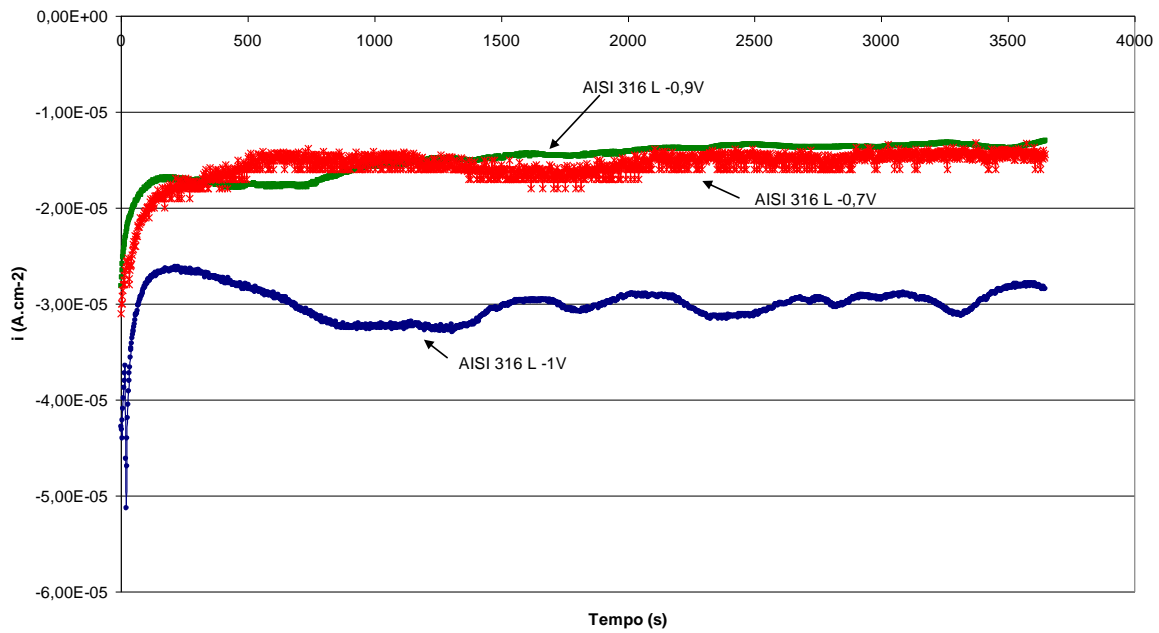


Figura 66 – Curva  $i_{xt}$  do aço AISI 316L durante polarização potencioestática à - 1V, -0,9 V e - 0,7 V com carregamento de 8N.



Figura 67 – Amostra de AISI 316L testada por tribocorrosão sob polarização potencioestática de -0,7V.

## 5.4 Considerações Parciais

O desempenho da densidade de corrente ( $i$ ) permite analisar a remoção de material para diferentes estágios de interação quando o desgaste mecânico é fator predominante; quando um maior sinergismo químico/eletroquímico – mecânico ocorre e quando o processo eletroquímico é fator predominante.

A alteração do coeficiente de atrito ( $\mu$ ) pode estar associada ao particulado gerado durante o processo de desgaste. A potenciais catódicos o processo predominante é o desgaste mecânico. Com o aumento da polarização o filme de óxido e o particulado podem algumas vezes atuar como lubrificantes no contato tribológico, levando a uma redução do coeficiente de atrito. O próprio processo corrosivo pode atuar como um polimento superficial, nos estágios iniciais, reduzindo o coeficiente de atrito. No entanto, é importante observar que conforme o processo corrosivo avança ocorre uma maior resistência ao movimento relativo entre os corpos em contato, o que resulta em um aumento dos valores do coeficiente de atrito.

## 5. Amostras Cementadas a Plasma

Os testes eletroquímicos de voltametria cíclica apresentam um comportamento diferente para as amostras antes e depois do tratamento. O aço antes de ser cementado (fig.68 e 69) possui um desenvolvimento de densidade de corrente ( $i$ ) característico do processo de corrosão localizada, com aumento rápido no valor desta entre 350 e 400 mV (processo anódico). Na varredura em direção catódica a densidade de corrente é maior, quando comparada, para um mesmo valor de potencial, com a densidade de corrente da varredura em direção anódica, indicando um processo de corrosão localizada.

Quando o aço AISI 316 L é tratado a 375°C (fig. 68 e 69), observa-se uma melhora significativa na resistência à corrosão, para este tipo de ensaio. Os valores de ( $i$ ) são muito menores do que aqueles observados na amostra sem tratamento. O aço AISI 304 tratado na mesma temperatura apresenta um pico de dissolução anódica em torno de 160 mV ( $i_{\text{pico}} = 5 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ ).

Na temperatura de tratamento de 450°C, observa-se para ambos os aços um pico de dissolução anódica entre 200mV e 400mV e posterior aumento de densidade de corrente em torno de 1000 mV.

Os picos de dissolução anódica presentes nos voltamogramas cíclicos das amostras tratadas (C1, C2 e C6) podem representar processo corrosivo em sítios preferenciais na superfície da amostra, uma vez que a rugosidade aumenta com a cementação. Eles também podem estar associados à transformação de  $\text{Cr}^{3+}$  em  $\text{Cr}^{4+}$  no interior do óxido.

O potencial adotado para os testes de tribocorrosão foi o de 250 mV. Neste valor de potencial os aços sem tratamento (AISI 304 e AISI 316L) encontram-se numa região de aparente passividade, assim como o aço AISI 316L tratado a 375°C. Já para ambos os aços tratados a 450°C e o aço AISI 304 tratado a 375°C, observa-se, em torno deste valor de potencial, um pico de dissolução anódica bem definido. Numa condição

puramente eletroquímica, pode-se considerar que o material com comportamento aparentemente passivo apresenta um melhor desempenho neste valor de potencial.

Assim como efetuado com as amostras não tratadas, foi acompanhada a evolução da densidade de corrente ao longo do tempo. Também foi avaliada a variação do coeficiente de atrito durante a polarização do material sob condição de desgaste em eletrólito fisiológico. A figura 70 mostra o comportamento da densidade de corrente do aço AISI 304 sem tratamento (C3). Nos 300 segundos iniciais a densidade de corrente (i) se mantém estável e, a partir de então, ocorrem oscilações, sugerindo que a peça possa estar apresentando rompimento da camada passiva e reformação da mesma. Em torno de 2000 segundos a densidade de corrente aumenta acentuadamente indicando um possível processo corrosivo localizado. Esse tempo pode ser considerado como o tempo de indução de corrosão do AISI 304 sob condições de tribocorrosão no meio estudado. Em relação ao coeficiente de atrito ( $\mu$ ), observa-se um aumento gradual ao longo do tempo de ensaio (fig.71), o qual pode ser causado pelo aumento contínuo de rugosidade superficial (desgaste e corrosão) e formação de particulado que atua como terceiro corpo. Este particulado vai influenciar também no valor da densidade de corrente, através da formação de áreas catódicas e anódicas na superfície do material (dentro e fora da região desgastada). Além disso, a presença de pequenas fissuras e tensões induzidas pelo processo de desgaste linear podem atuar como agentes modificadores.

Para o aço AISI 316L (C4), o primeiro pico de corrente pronunciado ocorre em torno de 1200 segundos e após 1800, a corrente sobe acentuadamente (fig. 72). Neste caso o tempo de indução da corrosão, sob condição de desgaste, foi ligeiramente menor do que aquele encontrado para a amostra C4. Sob condições puramente eletroquímicas é esperado um maior tempo de indução para a amostra C3. No entanto, esta apresenta uma menor resistência mecânica e, quando os processos são combinados (eletroquímico e tribológico) obtém-se uma redução da resistência à corrosão.

O comportamento do coeficiente de atrito para C4 (fig. 73) segue o mesmo comportamento observado para a amostra C3.

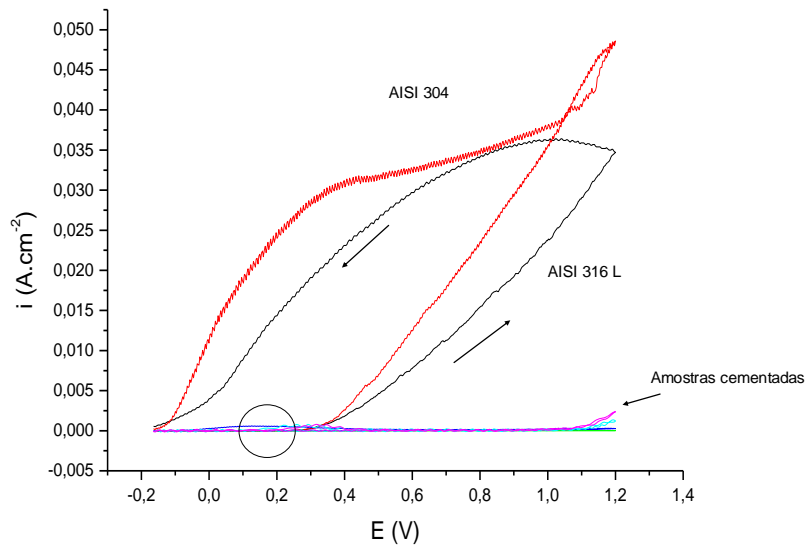


Figura 68 - Voltametria cíclica das amostras C1 (—), C2 (—), C3 (—), C4 (—), C5 (—) e C6 (—) em solução de Ringer.

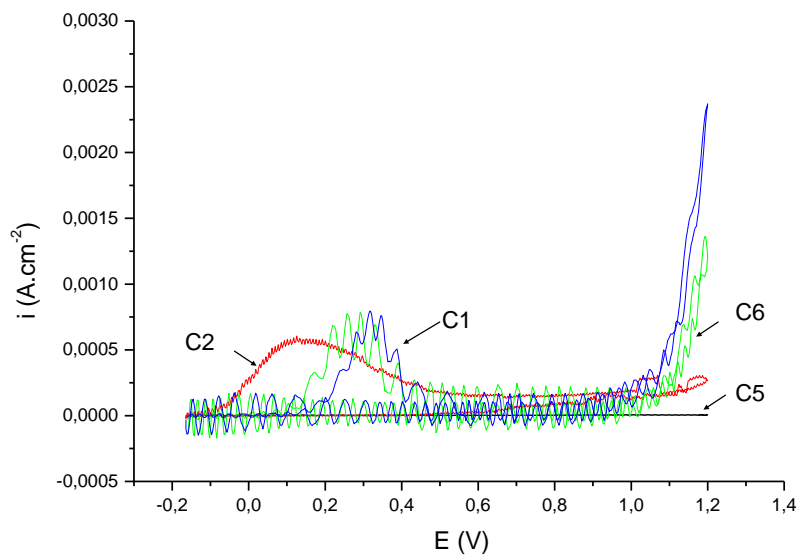


Figura 69 - Detalhe das voltametrias cíclicas das amostras C1 (—), C2 (—), C5 (—) e C6 (—) em solução de Ringer.

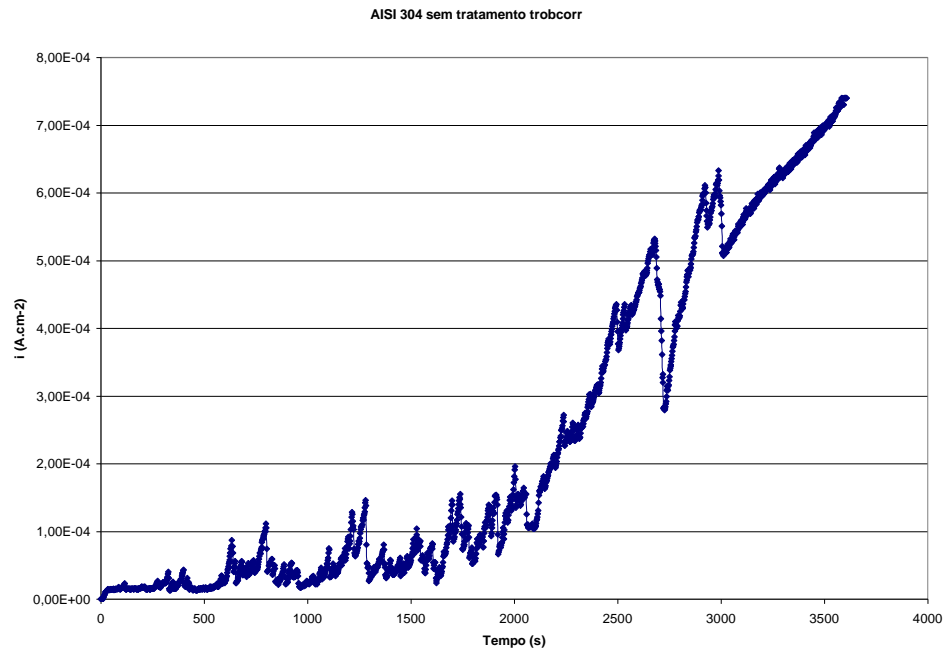


Figura 70 - Polarização potencioestática a 0,25 mV (ixt) do aço AISI 304 sem tratamento, durante processo de desgaste com carga de 8N.

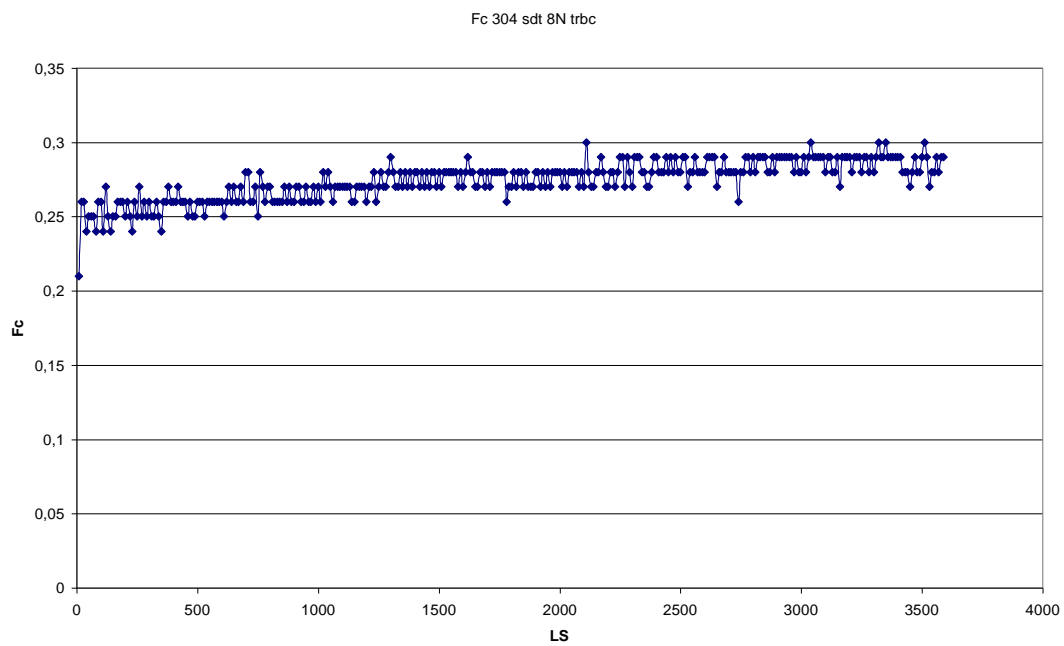
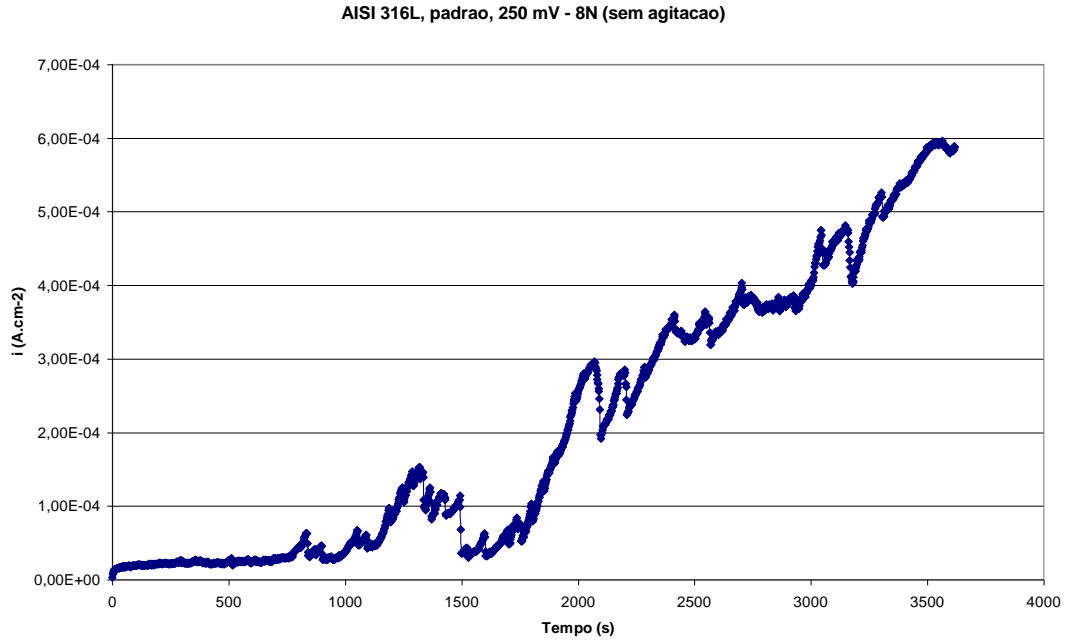
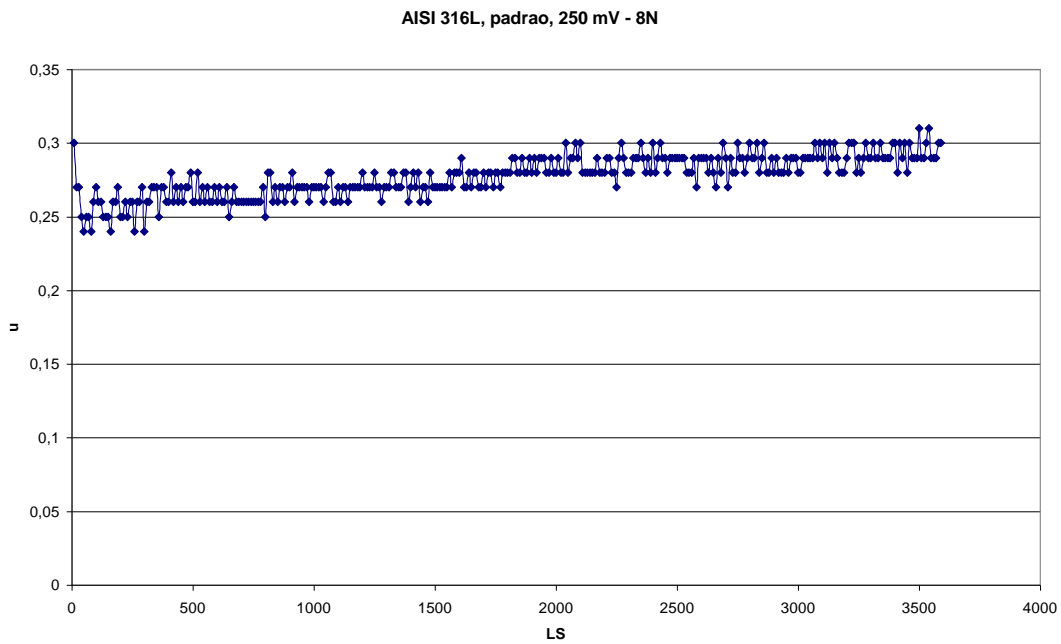


Figura 71 - Medida do coeficiente de atrito durante polarização potencioestática a 0,25 mV do aço AISI 304 sem tratamento. Processo de desgaste com carga de 8N.





**Figura 72 - Polarização potencioestática a 0,25 V (ixt) do aço AISI 316 L sem tratamento, durante processo de desgaste com carga de 8N.**



**Figura 73 - Medida do coeficiente de atrito durante polarização potencioestática a 0,25 V do aço AISI 316 L sem tratamento. Processo de desgaste com carga de 8N.**

Ao se comparar os resultados obtidos para os dois aços austeníticos inoxidáveis antes e depois da cementação a plasma, tem-se uma clara diferença na densidade de corrente e no coeficiente de atrito. As amostras de aço AISI 316 L cementadas (C5 e C6) têm menor valor de densidade de corrente do que a sem tratamento C4 (fig. 74). Entre estas, a amostra tratada a 375°C foi a que apresentou menor valor de  $i$ . Além disso, na figura 75 é possível observar um pico de máximo para o material cementado nos primeiros 500 movimentos de desgaste. Segundo dados da literatura, este aumento inicial de  $\mu$  pode estar relacionado ao aumento rápido do número de partículas entre a amostra e o pino, com uma posterior redução e estabilização de  $\mu$ , o que pode indicar que ocorreu um polimento da superfície (fig. 61). Assim, a utilização da amostra tratada e posteriormente polida pode representar uma melhora no sistema.

Já o aço AISI 304 possui um comportamento um pouco diferente após o tratamento, quando simultaneamente polarizado e desgastado. A amostra tratada a 450°C (C1) possui um pico de dissolução anódica nos primeiros 400 segundos de polarização potencioestaticamente (fig. 76). Quando a cementação é feita a 375°C (C2), um aumento mais pronunciado de corrente aparece após 2300 segundos de polarização. Esse aumento pode estar relacionado com efeitos de aumento de rugosidade superficial introduzidos pelo processo, além de possível presença de precipitados (carbonetos) na camada formada. A relação entre  $\mu$  (fig. 77) para amostras com e sem tratamento seguem o comportamento observado para o aço AISI 316 L .

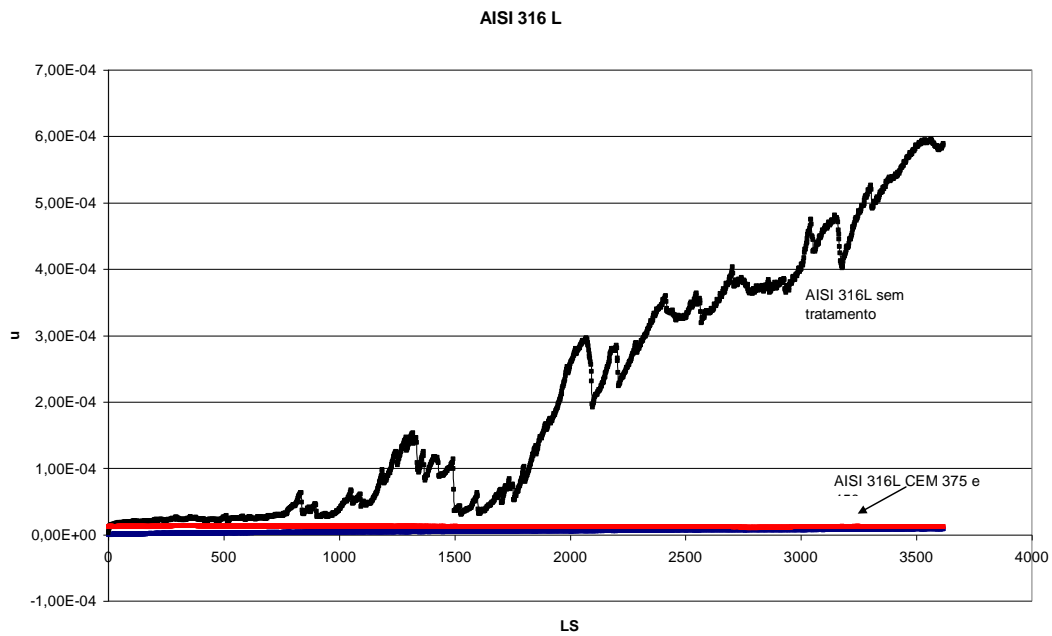


Figura 74 - Polarização potenciodinâmica (ixt) do aço AISI 316L sem tratamento e cementado, durante processo de desgaste com carga de 8N.

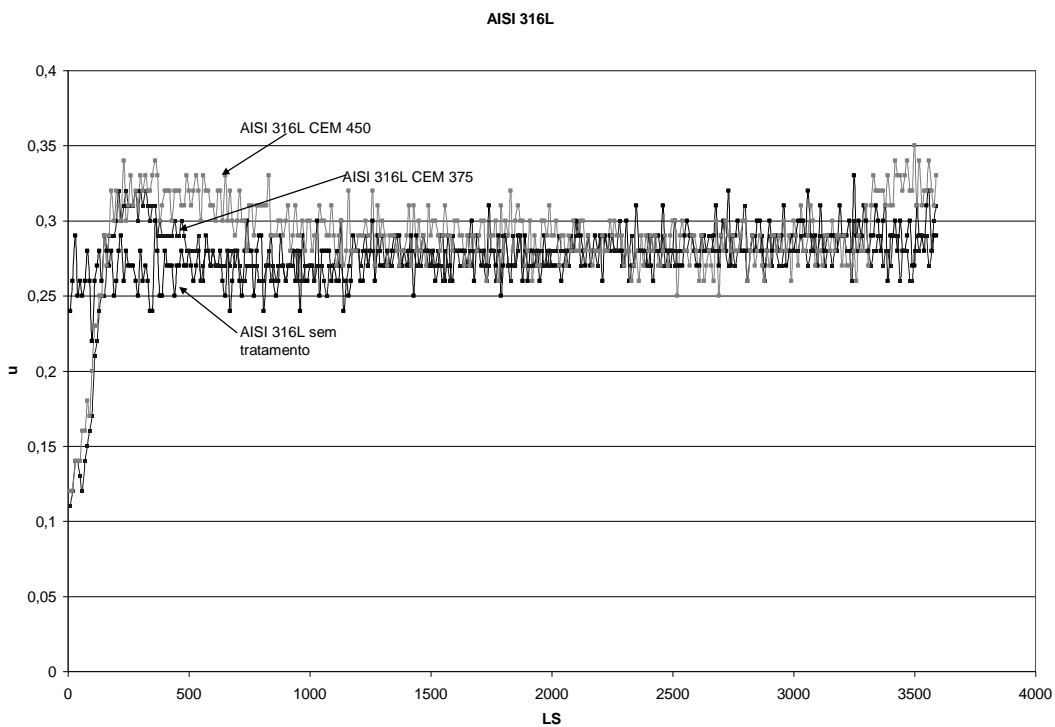
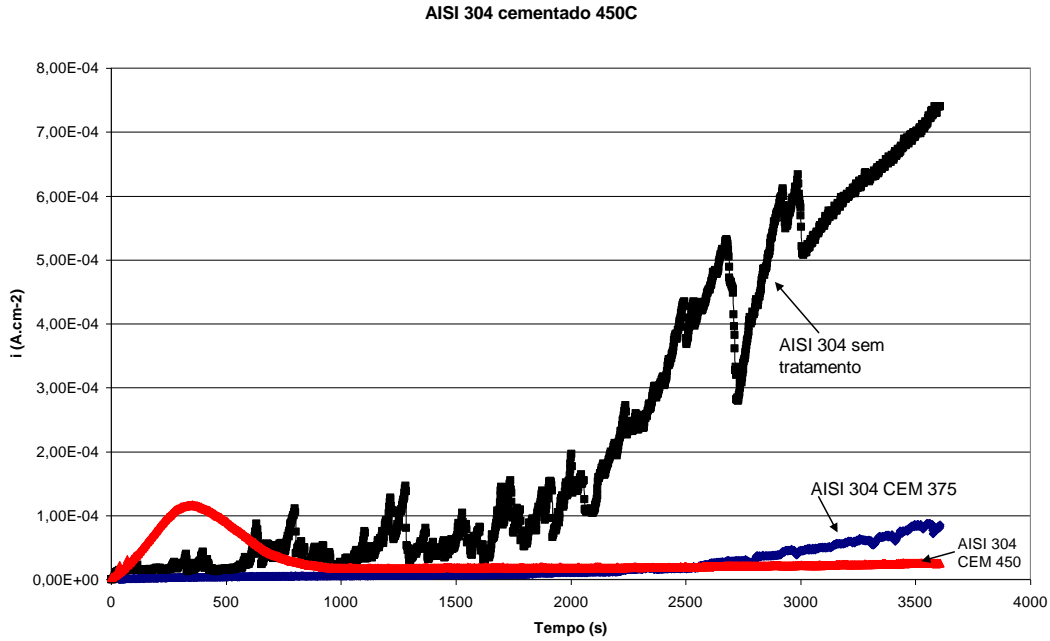
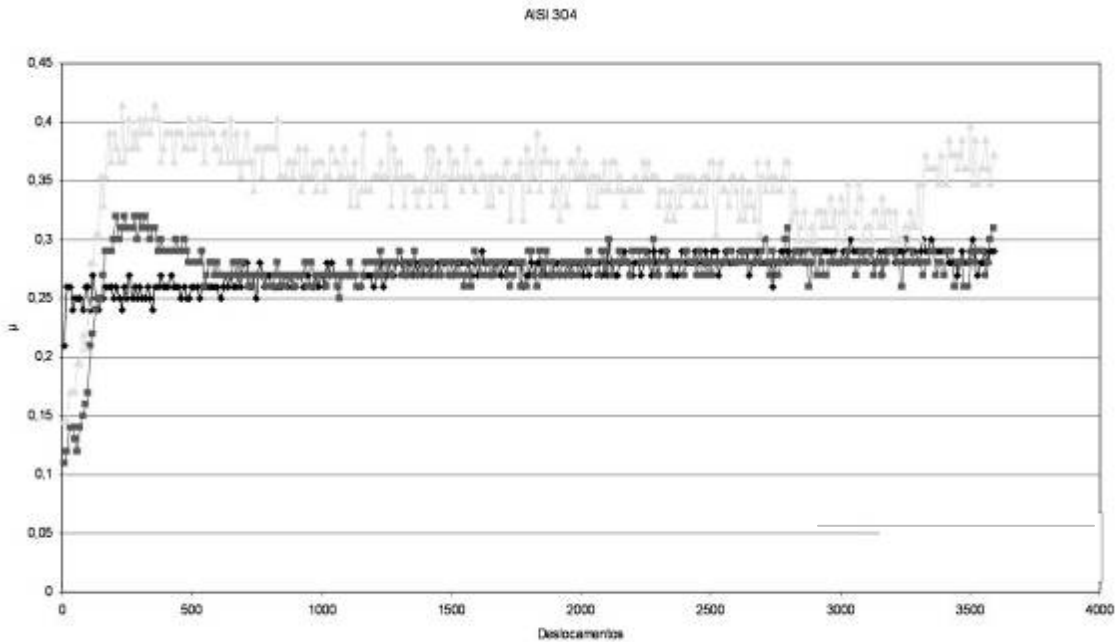


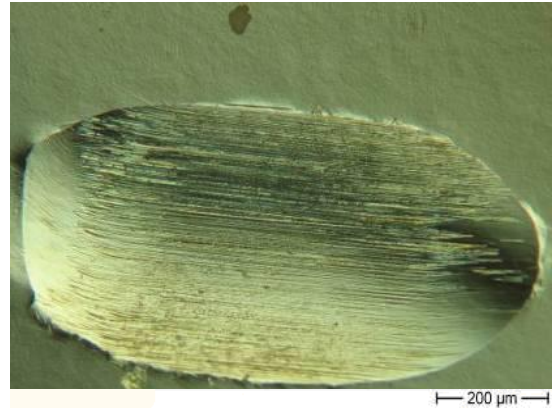
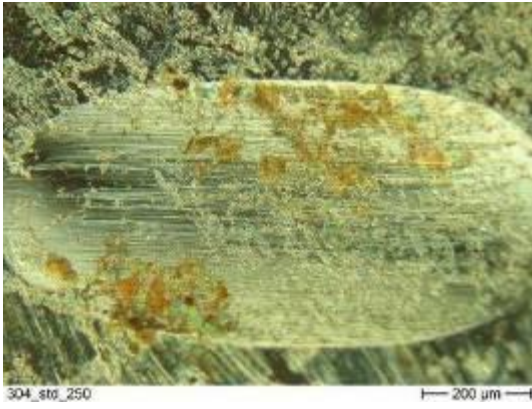
Figura 75 - Medida do  $\mu$  durante polarização potenciodinâmica do aço AISI 316L sem tratamento e cementado. Processo de desgaste com carga de 8N.



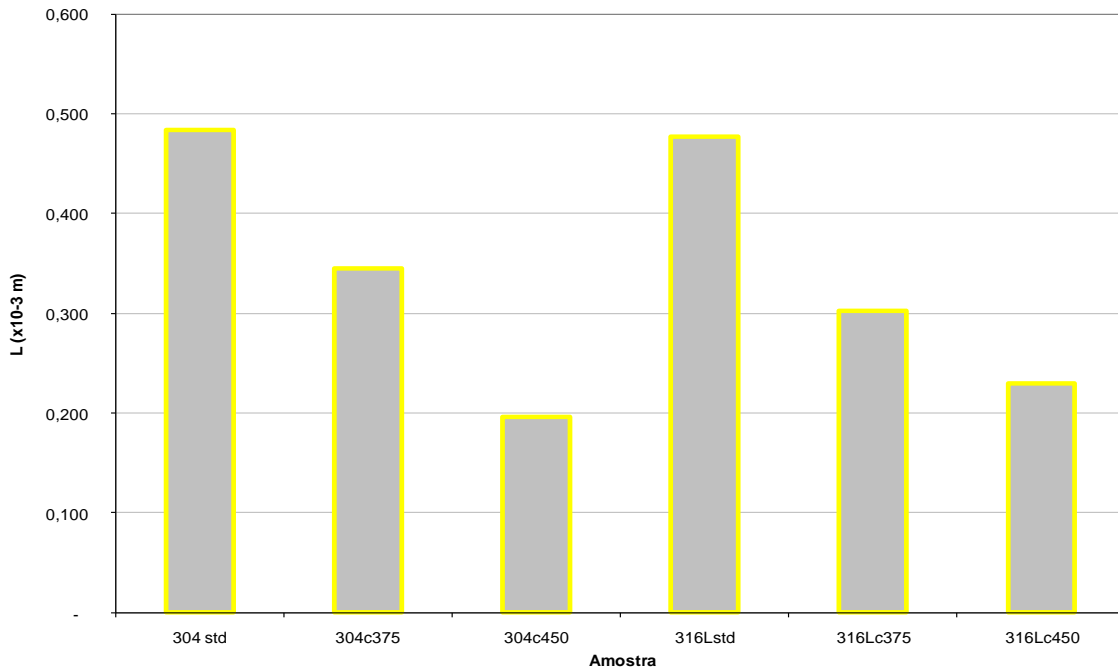
**Figura 76 - Polarização potenciodinâmica ( $i_{xt}$ ) do aço AISI 304 sem tratamento e cementado na temperatura de 375°C e 450°C, durante processo de desgaste com carga de 8N.**



**Figura 77 - Medida do coeficiente de atrito durante polarização potenciodinâmica do aço AISI 304 sem tratamento e cementado na temperatura de 375°C e 450°C. Processo de desgaste com carga de 8N.**



**Figura 78 – Micrografia de topo das amostras de AISI 316L e 304 cementadas a plasma e sem tratamento após ensaio de tribocorrosão.**



**Figura 79 – Largura da trilha desgastada**

As figuras 78 e 79 evidenciam o decréscimo de largura da trilha em função da temperatura de cementação. Nas amostras cementadas a 375°C, a largura da trilha de desgaste foi maior do que aquelas observadas para o aço tratado a 450°C. No entanto, como observado na figura 62, a amostra de aço AISI 304 tratada a 450°C apresenta um pico de corrente nos primeiros 500 segundos de ensaios. Isso pode estar ocorrendo devido a uma maior susceptibilidade do aço tratado a 450°C à corrosão, como observado nos testes de voltametria cíclica. Se a camada apresenta estruturas mais estáveis carbonetos (em contorno de grão, por exemplo) a resistência ao desgaste é aumentada em detrimento à resistência à corrosão.

Isso pode indicar que a contribuição da corrosão superficial sofrida pela amostra, para o aço tratado a 450°C, é maior do que a contribuição do desgaste mecânico.

## 6. Conclusões

1. O modelo de célula de interface desenvolvido neste trabalho (STZelle) tem como aspecto positivo um bom posicionamento relativo entre os eletrodos, o que permite um melhor fluxo das linhas de corrente e uma redução da queda ôhmica do sistema. O posicionamento do eletrodo de referência bem próximo à região onde ocorre o desgaste leva a uma medida quase local do fenômeno.
2. O sistema desenvolvido para medidas de tribocorrosão permite a observação de diferentes fenômenos através do controle por métodos eletroquímicos. O desempenho da densidade de corrente ( $i$ ) permite analisar a remoção de material em diferentes condições: quando (a) o desgaste mecânico é fator predominante; (b) o sinergismo químico/eletroquímico – mecânico ocorre; (c) o processo eletroquímico é fator predominante.
3. Para diferentes condições eletroquímicas podem ser gerados e/ou dissolvidos produtos de corrosão, partículas metálicas e oxidadas bem como regiões de deformação plástica. Cada um destes fatores pode influenciar no desempenho do material ao processo de tribocorrosão.
4. A alteração do coeficiente de atrito ( $\mu$ ) pode estar associada ao tipo de filme superficial formado e ao particulado gerado durante o processo de desgaste. O filme de óxido e o particulado podem algumas vezes atuar como lubrificantes no contato tribológico, levando a uma redução do ( $\mu$ ). O próprio processo corrosivo pode atuar como um polimento superficial, nos estágios iniciais, reduzindo ( $\mu$ ). No entanto, é importante observar que conforme o processo corrosivo avança ocorre uma maior resistência ao movimento relativo entre os corpos em contato, o que resulta num leve aumento dos valores de ( $\mu$ ). O particulado formado, que

fica incluso na superfície da amostra, também pode atuar como um obstáculo ao movimento relativo dos corpos aumentando ( $\mu$ ).

5. De um modo geral, o tratamento de cementação a plasma feito para o aço AISI 316L melhora as características de resistência ao processo de tribocorrosão, quando comparado ao aço sem tratamento. Em especial, o tratamento feito na temperatura de 375°C produz uma melhora significativa do material. A geração de particulado pode ser minimizada com o polimento da superfície (redução do coeficiente de atrito). Embora as partículas geradas, neste caso, não contribuam de forma acentuada para o desenvolvimento de (i), em aplicações práticas elas podem afetar outras partes do sistema causando danos ao mesmo.
  
6. O aço AISI 304 apresenta uma redução das características de resistência a tribocorrosão quando tratado a 450°C, sendo o que apresentou o desempenho menos satisfatório entre todas as amostras tratadas, para os primeiros 700 segundos de ensaio. O pico de dissolução anódica observado pode estar relacionado a reações de oxidação em sítios preferenciais (contorno de grão, rugosidades), podendo haver também a contribuição do particulado formado para aumento da corrosão superficial (formação de áreas anódicas e catódicas). Há ainda de ser considerada a presença de trincas e tensões superficiais.

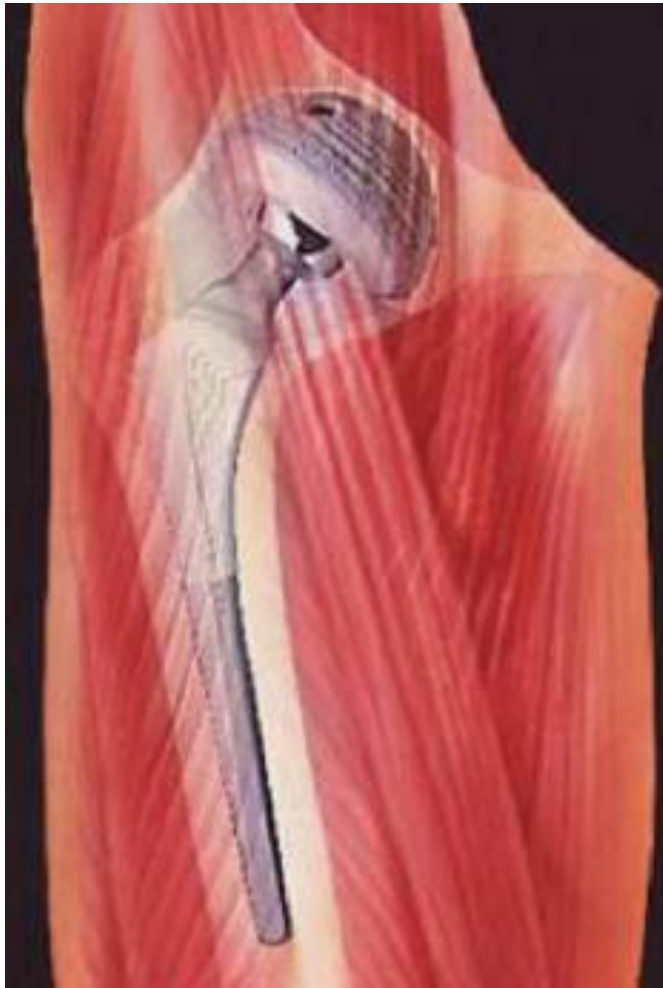


## 7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- 1 - Aprimoramento da célula de interface tornando-a mais fácil de manusear.
  
- 2- Desenvolvimento de um sistema que simule junções mecânicas com mais graus de liberdade – diferentes movimentos em diferentes direções.
  
- 3 – Análise da influência da variação de parâmetros mecânicos e de diferentes meios eletrolíticos.
  
- 4 – Estudo por espectroscopia de impedância das amostras antes e após os testes de tribocorrosão.
  
- 5 - Utilização de um sistema “in situ” para análise de produtos de degradação e particulado formados na interface eletroquímica durante os testes de desgaste mecânico combinados à polarização. Tem sido observado que , durante os testes de tribocorrosão, estes produtos alteram significativamente o desempenho do material resultando em uma alteração no coeficiente de atrito, densidade de corrente desenvolvida, além de talvez atuarem na formação de micropilhas e micro trincas induzidas por deformação plástica. A correlação de cada um destes fatores com as oscilações nos valores de densidade de corrente e coeficiente de atrito ainda não estão bem claros e bem quantificados em nenhum dos trabalhos até agora desenvolvidos.

# APÊNDICE

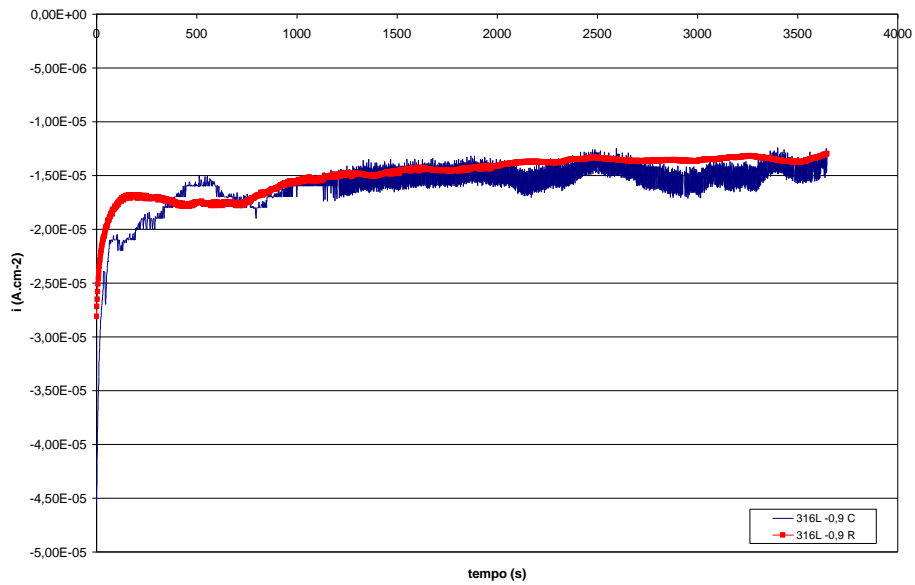
## Apêndice A



Modelo esquemático de uma prótese total de fêmur[74]

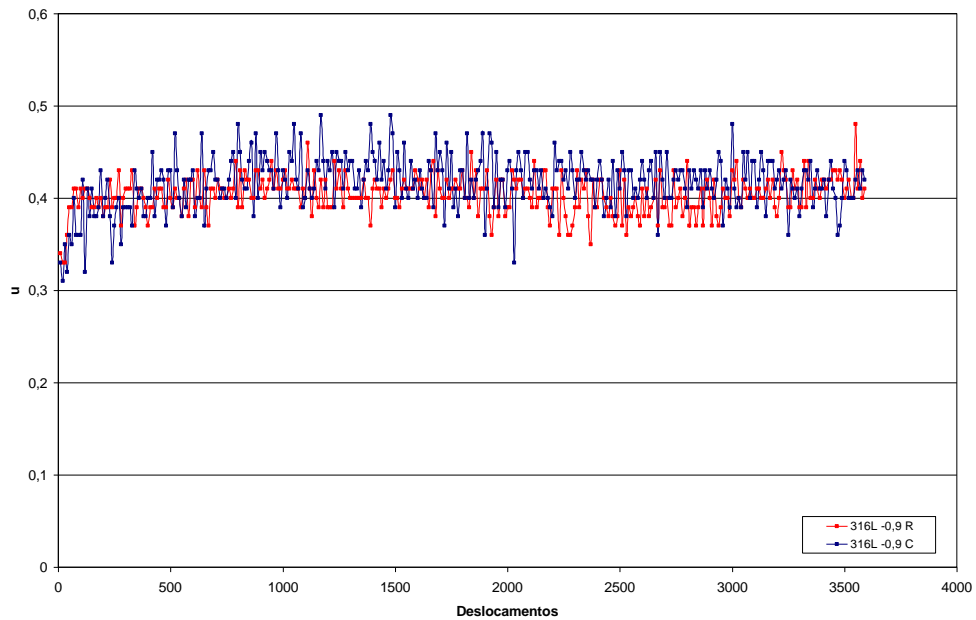
## Apêndice B

AISI 316L - 0,9V



Reprodução de medidas feitas em teste de tribocorrosão sob polarização  
potenciodinâmica de -0,6V ( $i \times t$ )

AISI 316L -0,9V 8N



Reprodução de medidas feitas em teste de tribocorrosão sob polarização  
potenciodinâmica de -0,6V ( $\mu$ )

## Apêndice C

### Principais publicações

**1 - Triocorrosion Resistance of Plasma Carburizing Stainless Steel AISI 316L and AISI 304 with the STCzelle**". Santos, C.B. ; Holeczek H., Gobbi, S.; Jacques, R.; Teischmann, T.; Strohaecker, T. R. ; Zoppas Ferreira, J, (EUROCORR) , Alemanha, 2007

**2- Tribocorrosion Characterization of Titanium Alloy for Medical Applications. Manhabosco, Manhabosco, T. M., . Santos , C. B. , . Müller , I. L. , . Bohnet , J. , . Schmid , K., (EUROCORR) , Alemanha, 2007**

**3- “Estudo de nanocompósitos NiP/SiC submetidos à tribocorrosão”**. Malfatti, C. F. ; Santos, C.B. ; Bonino, J.P, Zoppas Ferreira, J.. (IBEROMET)Cuba, 2006

**4- “Desenvolvimento do Sistema de Tribocorrosão com célula de interface STCzelle”**. Santos, C.B. ; Holeczek H., Zoppas Ferreira, J. (CBCIMAT) – Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais, 2006.

**5- Resistência à tribocorrosão dos aços AISI 316L e AISI 304 cementados a plasma com uso de STCzelle** C. B. Santos, S. J. Gobbi, R. Jacques, L. Teischmann, C.F. Malfatti, J. Zoppas Ferreira. (CBCIMAT) – Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais, 2006.

**6 - Endurecimento superficial dos aços AISI 316L e AISI 304 por cementação a plasma em baixas temperaturas.** S. J. Gobbi, C. B. Santos, R. Jacques, L. Teischmann, E. Blando, T. R. Strohaecker, J. Zoppas Ferreira. (CBCIMAT) – Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais, 2006.

**7- “Obtainment and Characterization of Protective Coatings by Clean Technologies”.** Santos, C.B. ;Malfatti, C. F.; Zoppas Ferreira, J.; Bonino J-P., Eurointerfinisch, Espanha, 2005.

**8 - “Obtainment and Characterization of Protective Coatings by Clean Technologies”,** C. B. Santos, C. F. Malfatti, H. Holeczeck, U. König,J. P. Bonino, J. Zoppas Ferreira, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH - 81. AGEF Seminar: Tribocorrosion, 2005.

## Bibliografia

---

- 1 D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, "Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal", *Electrochimica Acta* 46, p. 3913, 2001.
- 2 S. Mischler, E. Rosset, G. W. Stachowiak, D. Landolt, *Wear* 167, "Effect of sulphuric acid concentration on the rate of tribocorrosion of iron", p. 101, 1993.
- 3 J. Takadom, *Corrosion Science* 38, "The influence of potential on the tribocorrosion of nickel and iron in sulfuric acid solution", p.643, 1996.
- 4 . Mischler, A. Spiegel, D. Landolt, "The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems", 225-229, p. 1078, 1999.
- 5 P. Jemmely, S. Mischler and D. Landolt, "Tribocorrosion behaviour of Fe-17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions", *Tribology International* 32, p. 295, 1999.
- 6 E. Lemaire, M. Le Calvar, "Evidence of tribocorrosion wear in pressurized water reactors", *Wear* 249, p. 338, 2001.
- 7 Pei-Qiang Wu and J. -P. Celis, "Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion-wear in sliding contacts", *Wear*, 256, p. 480, 2004.
- 8 D. Hertz, "Approach to analysis of wear mechanisms in the case of RCCAs and CRDM latch arms: From observation to understanding", *Wear*, In Press, 2006.
- 9 P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt., "Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion", *Wear* 237, p. 63, 2000
- 10 F. Galliano, E. Galvanetto, S. Mischler, D. Landolt, "Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution" *Surface & Coatings Technology* 145, p. 121, 2001.
- 11 F. Assi, H. Böhni, "Study of wear-corrosion synergy with a new microelectrochemical technique", *Wear* 233, p.505, 1999.
- 12 M. P. Fewell , D. R. G. Mitchell, J. M. Priest, K. T. Short e G. A. Collins, The nature of expanded austenite, *Surface & Coating Technology* 131, p. 300, 2000.

- 
- 13 K. Marchev , C. V. Cooper , J. T. Blucher e C. B. Giessen, Conditions for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel, *Surface & Coating Technology* 99 , p. 225, 1998.
- 14 G. A. Collins, R. Hutchings, K. T. Short, J. Tendys, X. Li e M. Samandi, Nitriding of austenitic stainless steel by plasma immersion ion implantation, *Surface & Coating Technology* 74-75 , p. 417, 1995.
- 15 M. C. D.Tier, Avaliação da resistência ao desgaste de aço AISI M2 nitretado a plasma. Porto Alegre, 1998. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS.
- 16 C. B. Santos, E. Tentardini e J. Zoppas Ferreira, Corrosion resistance of duplex AISI 316L stainless steel, 53th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, ISE 2002, Düsseldorf – Alemanha, p. 135.
- 17 C. B Santos. e J. Zoppas Ferreira., Caracterização de resistência à corrosão de camadas obtidas por ntretação iônica em aço inoxidável austenítico, XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, SIBEE 2002, Araraquara – Brasil, p. 693.
- 18 C. B. Santos, E. Tentardini , L. A. Piana , D. Carpenter , T. R. Strohaecker e J. Zoppas Ferreira , Corrosion resistance of PAPVD TiN coating on AISI 304 stainless steel, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 80, p. 147, 2002.
- 19 C. B. Santos, M. Wolfart Jr, T. R. Strohaecker e J. Zoppas Ferreira, Corrosion resistance of plasma nitrided AISI 316L stainless steel in low temperatures, 15th International Corrosion Congress, ICC 2002, Granada - Espanha.
- 20 C. Liu , A. Leyland , Q. Bi e A. Matthews, Corrosion resistance of multi-layered plasma assisted physical vapor deposition TiN and CrN coatings, *Surface & Coatings Technology* 141 , p. 164, 2001.
- 21 M. Lakatos-Varsanyi and H. Darko, Cyclic voltammetry measurement of different single- , bi- and multilayer TiN and single layer CrN coatings on low - carbon - steel substrates, *Corrosion Science* 41 , p. 1585, 1998.
- 22 S. J. Gobbi, C. B. Santos, R. Jacques, L. Teischmann, E. Blando, T. R. Strohecker, J. Zoppas Ferreira. „Endurecimento superficial dos aços AISI 316L e AISI 304 por cementação a plasma em baixas temperaturas”. CBCIMAT 2006.



- 
- 23 J. Larsen-Basse, "Solid Friction – Introduction to Friction", ASTM Handbook, Friction, Lubrification and Wear Technology, vol. 18, p. 27, ASM Metals Park, OH,1990.
- 24 J. Larsen-Basse, "Solid Friction – Basic Theory of Solid Friction", ASTM Handbook, Friction, Lubrification and Wear Technology, vol. 18, p. 27, ASM Metals Park, OH,1992.
- 25 F. P Bowden, D.Tabor, The Friction and Lubrication of Solids, Oxford Univ. Press, New York,2001.
- 26 K. Holmberg; A. Matthews, "Coatings Tribology – Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering", Tribology Series 28, p. 33, Ed. D. Dowson, ELSEVIER, Amsterdam, 1994.
- 27 N. P. Suh, H. C. Sin, "The genesis of friction", Wear 69, p. 91, 1981.
- 28 H. Czichos, "Basic Tribological Parameters", ASTM Handbook, Friction, Lubrification and Wear Technology, vol. 18, p. 473, ASM Metals Park, OH,1992.
- 29 D. E. Kim, N. P. Suh, "On microscopic mechanisms of friction and wear", Wear 149, p.199, 1991.
- 30 J. Zhang, F. A. Moslehy, S. L. Rice, "A model for friction in quasi-steady-state sliding part I. Derivation", Wear 149, p. 1, 1991.
- 31 J. Zhang, F. A. Mosleby and S. L. Rice, "A model for friction in quasi-steady-state sliding part II: Numerical results and discussion", Wear 149, p. 13, 1991.
- 32 J. T. Burwell, Jr, "Survey of possible wear mechanisms", Wear, p. 119, 1956
- 33 Metals Handbook, "Hard Facing Metals", American Society of Materials, vol.3, Ed. 9, p.564, 1980.
- 34 W.J. Schumacher, "Nitrogen Strengthened Austenitic Stainless Steel for Improved Corrosive Wear Resistance", American Society for Materials Conference, p. 107, Proceedings, 1985.
- 35 J. H. Magee, "Wear of Stainless Steel", ASTM Handbook, Friction, Lubrification and Wear Technology, vol. 18, p. 25, ASM Metals Park, OH,1992.
- 36 U.R. Evans, "Mechanism of rusting" Corrosion Science, v. 9, Issue 11, p. 813, 1969.
37. S. Volyneec, "Técnicas eletroquímicas em corrosão". Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- 38 J. M: West, "Electrodeposition and corrosion process". 2° Ed.: Van Nostrand Reinold, Londres, 1970.

- 
- 39 H. Kaesche, "Corrosion of metals – physicochemical principles and current problems", Springer-Verlag, Berlin, 2003
- 40 V. Gentil, "Corroão", 3ª Edição, Ed. LTM, 1996.
- 41 J. R. Galvele "Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation". Proceedings of the International Symposium on Passivity, 1977.
- 42 Szklarska-Smialowska Z. "Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of passive film". Corrosion Science 44, p. 1143, 2001.
- 43 W. T. Callister Jr, Fundamentals of materials Science and engineering, John Wiley and Sons Inc. - CD version, cap. 16, p. 204, 2001.
- 44 C. B. Santos, Estudo de resistência à corrosão de camadas obtidas por nitretação a plasma, Dissertação de Mestrado, PPGEM – UFRGS, 2002.
- 45 S. Spriano, E. Vernè, M. G. Faga, S. Ugliose e G. Maina, "Surface Treatment on a implant Co alloy for high biocompatibility and wear resistance", Wear 259, p.191, 2005.
- 46 D. L. Wise, Biomaterials and bioengineering handbook, Ed. Dekker, NY,2000.
- 47 J. H. Boss, Biocompatibility: review of the concept and its relevance to clinical practice, Ed. Dekker, NY,2000.
- 48 P. Jemely, S. Mischler, D. Landolt. "Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion", Wear 237, p. 63, 2000
- 49 F. Galliano, E. Galvanetto, S. Mischler, D. Landolt, "Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution", Surface & Coatings Technology 145, p. 121, 2001.
- 50 S. W. Watson, F. J. Friedesdorf, B. W. Madsen, S. D. Cramer, "Methods of measuring wear-corrosion synergism", Wear 181-183, p.476, 1995.
- 51 F. Assi, H. Böhni, "Study of wear-corrosion synergy with a new microelectrochemical technique", Wear 233, p.505, 1999.
- 52 D. Landlt, S. Mischel, M. Stemp, S. Barril, "Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact", Wear 256, p. 517, 2004.
- 53 M. R. Betani, J. A. Zspunar, X. Wang, D. Y. Li, "Effect of wear and corrosion on internal crystalline texture of carbon steel and stainless steel", Wear 259, p. 400, 2005.

- 
- 54 M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt, "The effect of contact configuration on the tribocorrosion of stainless steel in reciprocating sliding under potentiostatic control", *Corrosion Science* 45, p. 625, 2003.
- 55 Y. Yan, A. Neville, D. Dawson, S. Williams, " Tribocorrosion in implants – assessing high carbon and low carbon Co-Cr-Mo alloys in situ electrochemical measurements", *Tribology International*, *in press*, 2006.
- 56 S. E. Ferreira, E. Ariza, L. A. Rocha, J. S.C. Ferreira a, E. Ariza a, L.A. Rocha, J.R. Gomes a, P. Carvalho b, F. Vaz b, A.C. Fernandes b, L. Rebouta b, L. Cunha b, E. Alves c, Ph. Goudeau d, J.P. Rivière , "Tribocorrosion behaviour of  $ZrN_xO_y$  for decorative applications" *Surface & Coatings Technology*, *in press*, 2005.
- 57 A. C. Fernades, F. Vaz, E. Ariza, L. A. Rocha, A. R. L. Ribeiro, A. C. Vieira, J-P Rivère, L- Pichón," Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma nitrided + oxidised Ti6Al4V alloy" *Surface & Coatings Technology*, *in press*, 2005.
- 58 S. Barril, S. Mischler, D. Landolt , "Influence of fretting regimes on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 wt.% sodium chloride solution" ,*Wear* 256, p. 963, 2004.
- 59 L. Benea, P. Ponthiaux, F. Wenger a, J. Galland , D. Hertz b, J.Y. Maloc, "Tribocorrosion of stellite 6 in sulphuric acid medium: electrochemical behaviour and wear" , *Wear* 256, p. 948, 2004.
- 60 Y. Yan, A. Neville, D. Dawson, S. Williams, "Tribocorrosion in implants – assessing high carbon and low carbon Co-Cr-Mo alloys by in situ electrochemical measurements"
- 61 S. C. Ferreira, E. Ariza, L. A. Rocha, J. R. Gomes, P. Carvalho, F. Vaz, A.C. Fernandes, L. Rebouta, L. Cunha, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, "Tribocorrosion behaviour of ZrOXYN thin films for decorative applications" *Surface and coatings technology*, *in press*.
- 62 H. Böhni, T. Suter, F. Assi, "Micro-electrochemical techniques for studies of localized processes on metal surfaces in the millimeter range", *Surface and coatings technology* 130, p.80, 2000.
- 63 B. Suh, W. Lee, "Surface hardening of AISI 316 L stainless steel using plasma carburizing", *Thin Solid Films* 295, p. 185, 1997.
- 64 X. Y. Li " Low temperature plasma nitriding of 316 L stainless steel – nature of S phase and its thermal stability" *Surface Engineering* 17, p. 147, 2001.

- 
- 65 T. Bell e X. Li “ Stainless steel low temperature nitriding and carburizing: low temperature nitriding and carburizing of austenitic stainless steel have been developed and are rapidly gaining acceptance for improving resistance to wear and corrosion” *Advanced Materials & Process* 160, p.49, 2002.
- 66 M. Tsujikawa, D. Yoshida, N. Yamauchi, N. Ueda. T. Sone, S. Tanaka, “Surface material design of 316L stainless steel by combination of low temperature carburizing and nitriding”, *Surface & Coatings Technology* 200, p.507, 2005.
- 67 Y. Sun, “Kinetics of low temperature of plasma carburizing austenitic stainless steel”, *Journal of Materials Processing Technology* 168, p.189, 2005
- 68 M. Okumiya, Y. Tsunekawa, T. Matsumoto, K. Tanaka. T. Nagai, “Carbon content control in plasma carburizing using parameters process and probe methods”, *Surface & Coatings Technology* 174, p. 1171, 2003
- 69Y. Ueda, N. Nakayama, K. Ichii, T. Oishi, H. Myiake, “Metallurgical characteristics of the plasma-(ion)-carburizing layer of austenitic stainless steel SUS 316L”, *Surface & Coatings Technology* 193, p.50, 2005.
- 70 A. Raveh, A. Rubinshtein, M. Weiss, M. H. Mintz, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinau, “Ta-C micro-composite material formed by heat treatment of plasma carburized layer”, *Thin Solid Folms* 446, p. 151 , 2004.
- <sup>71</sup> A. M. Abd El-Rahman, F. M. El-Hossary, T. Fitz, N. Z. Negm, F. Prokert, M. T. Pham, E. Richter, W. Möller, “Effect of N<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ratio on r.f. plasma surface treatment of austenitic stainless steel”, *Surface & Coatings Technology* 183, p.268, 2004.
- 72 M. R. Betani, J. A. Szpurar, X. Wnag e P. Y. Li, “ The effect of wear and corrosion on internal crystalline texture of carbon steel and stainless steel”, *Wear* 259, p.400, 2005.
- 73 Y. Meng, B. Hu, Q. Chang, “Control of local friction of metal/ceramic contacts in aqueous solutions with an electrochemical method“, *Wear* 260, p. 305, 2006.
- 74 L. Blunta, T.R. Thomas, “ Wear ranking of hard on hard bearings for prosthetic hip joints”, *Wear* 257, p.1208, 2004.