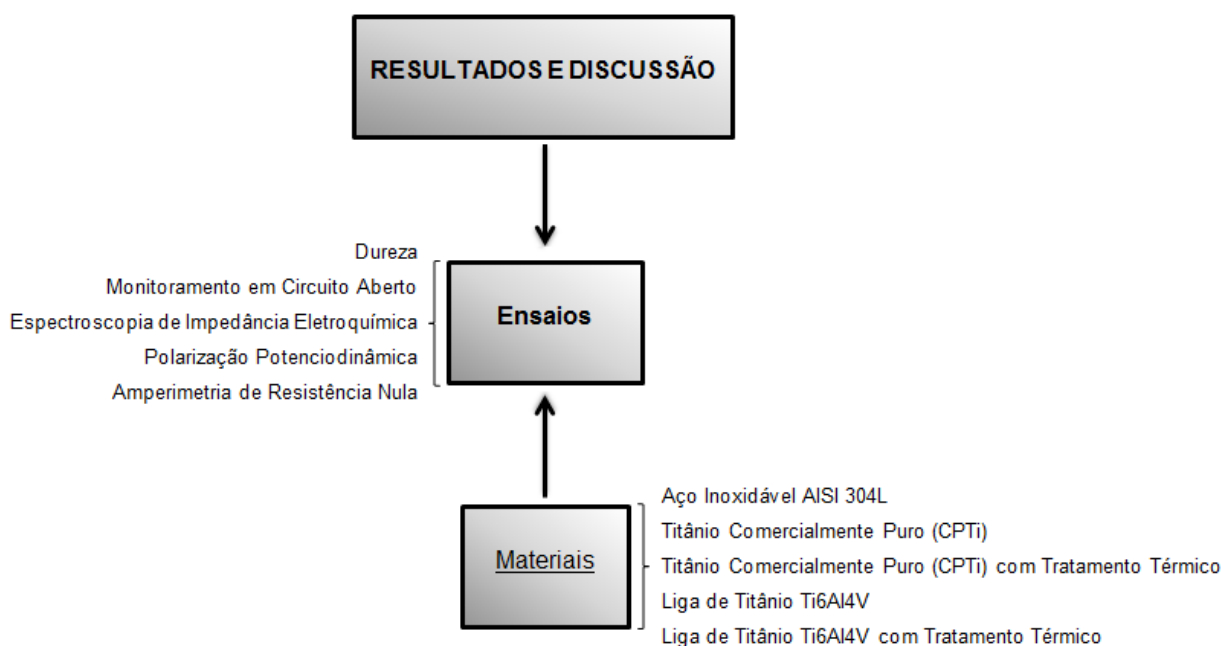


### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios. Os resultados para cada material são exibidos em tópicos, conforme o fluxograma da Figura 3.1.

Figura 3.1 – Fluxograma de apresentação dos resultados obtidos



Fonte: O AUTOR, 2014.

#### 3.1 Ensaios de Dureza

O durômetro utilizado permite medições de dureza em escalas Rockwell e Rockwell superficial. Por causa da diferença de dureza dos materiais, duas escalas de dureza tiveram que ser utilizadas: Rockwell A e Rockwell B. As escalas de dureza Rockwell utilizadas foram: para o aço inoxidável AISI 304L e o CPTi, a dureza foi medida na escala Rockwell B; já para a liga Ti6Al4V, por ultrapassar a região de confiança da escala Rockwell B, foi utilizada a escala Rockwell A. Os materiais CPTi

e Ti6Al4V com tratamento superficial de refusão a laser não foram medidos, visto que a dureza desses materiais já foram relatadas (AMAYA-VAZQUEZ *et al.*, 2012).

Para fins de comparação, as medidas realizadas nas escalas Rockwell transformadas em valores de dureza na escala Brinell de penetrador padrão (esfera de aço endurecida). Dessa forma, foi realizada uma interpolação linear de valores comparáveis entre escalas de dureza já consolidados pela norma ASTM E 140-12b. Duas tabelas foram utilizadas como parâmetro para realizar a interpolação: os valores de dureza para o aço AISI 304L utilizou a tabela de conversão para aços austeníticos; já os valores para os metais CPTi e Ti6Al4V utilizaram a tabela para aços não austeníticos. Não há norma com conversão para ligas de titânio e, dessa forma, tal tabela é comumente utilizada para alguns metais não ferrosos. Os valores de dureza obtidos foram corrigidos pela diferença de dureza do padrão obtido na calibração (veja Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Valores de dureza Rockwell A e B para os materiais utilizados e correlação desses valores com valores de dureza Brinell (HBS)

Material	Número de medidas	Dureza mínima ( $H_{mín}$ )	Dureza máxima ( $H_{máx}$ )	Dureza média ( $\bar{H}$ )	Dureza Brinell (HBS)
AISI 304L	15	84	88	$86 \pm 1$ HRB	$174 \pm 4$
CPTi	15	69	71	$70 \pm 1$ HRB	$125 \pm 2$
Ti6Al4V	15	70	71	$71 \pm 1$ HRA	$383 \pm 18$

Fonte: O AUTOR, 2014.

### 3.1.1 Estimativa da Tensão Normal pela Dureza Brinell

A dureza Brinell utiliza métodos matemáticos para o cálculo da dureza. Os valores de dureza Brinell são definidos como o quociente entre a carga aplicada e a área de contato, ou seja, possuem dimensão de  $\text{kgf}/\text{mm}^2$ . Portanto, para estimar a tensão normal aplicada na amostra sob tribocorrosão, foi utilizada a relação da

dureza Brinell e a das trilhas de desgaste medidas em um microscópio óptico. A dureza Brinell é definida pela Equação (3.1), segundo a norma ASTM E 10-12.

$$HB = \frac{2F_{kgf}}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (3.1)$$

onde:

$HB$  = valor de dureza Brinell ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )

$F_{kgf}$  = carga aplicada ( $\text{kgf}$ )

$D$  = diâmetro do penetrador ( $\text{mm}$ )

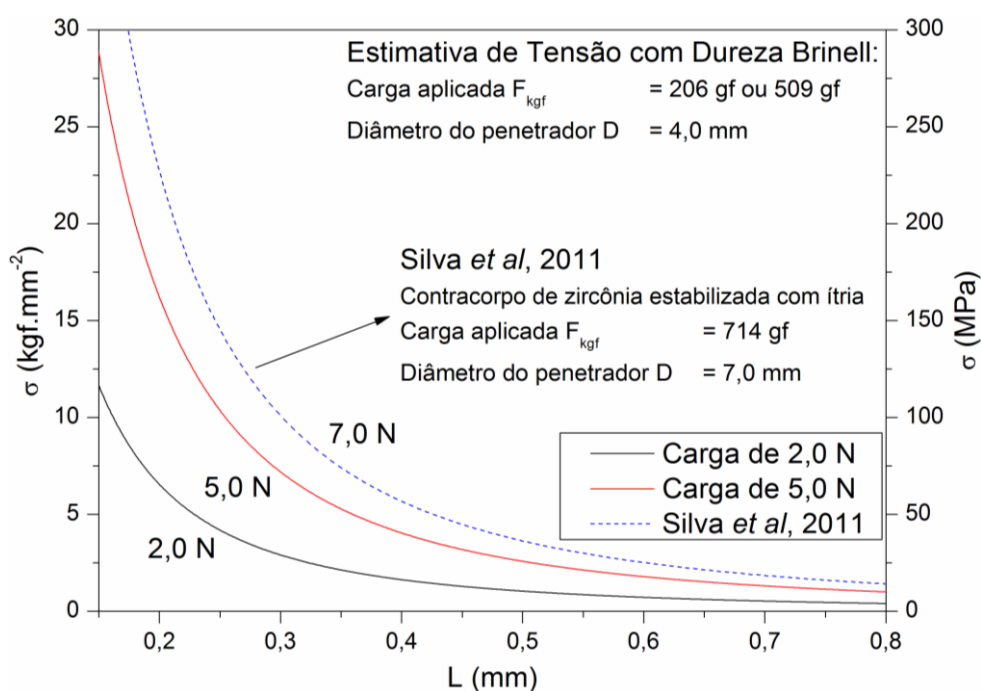
$d$  = média de medições do diâmetro da impressão ( $\text{mm}$ )

Ao utilizar a Equação (3.1) para as cargas utilizadas nos ensaios de tribocorrosão e utilizando o diâmetro do contracorpo de alumina, é possível traçar a curva de tensão  $\sigma$  em relação à largura da trilha do desgaste  $L$ , conforme pode ser observado na Figura 3.2. Portanto, a Equação (3.1) e a Figura 3.2 foram utilizadas para calcular a tensão normal no final do ensaio de tribocorrosão. Essa metodologia difere da pressão hertziana, pois considera deformações plásticas no contato entre os corpos (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2005). As pressões médias do contato hertziano para o aço inoxidável AISI 304L com carga de 2,0 N e 5,0 N são de 520 MPa e 700 MPa, respectivamente. Para o CPTi, as pressões são de 390 MPa e 530 MPa, respectivamente. Já para a liga Ti6Al4V, as pressões são de 410 MPa e 550 MPa, respectivamente. Os valores estimados pela dureza Brinell estão abaixo das tensões do contato hertziano. Para calcular a pressão do contato hertziano, foram utilizados os valores de módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson fornecidos por Callister Jr. e Rethwisch (2012). Esse cálculo considera uma esfera e uma superfície plana.

Após o ensaio, a trilha altera a geometria esfera-plano empregado no cálculo da pressão hertziana. Para estimar a tensão na presença da trilha, utilizou-se o formalismo empregado na dureza Brinell. Para carga de 7,0 N e um diâmetro de 7,0 mm, Silva et al. (2011) acharam uma mudança no regime de tribocorrosão do aço inoxidável superduplex UNS S32750. Assim, foi traçada essa curva na Figura

3.2. Percebe-se que ela está acima da de 5,0 N, mesmo para um diâmetro maior do contracorpo. Esse fato de ter as curvas de 2,0 N e 5,0 N (diâmetro de 4,0 mm) abaixo da de 7,0 N (diâmetro de 7,0 mm) deveu-se ao fato de serem testados vários materiais (aço inoxidável e ligas de titânio), de modo que foi escolhido não mudar o regime de desgaste por efeito da carga aplicada. A finalidade dessa curva é estimar a tensão para cada trilha desgastada. Uma imprecisão neste método é que a trilha tem a forma de uma vala e não de uma calota. Assim, apesar da relação da dureza Brinell utilizar parâmetros físicos para calcular a tensão, os valores de tensão são apenas aproximados, visto que a área de contato utilizada para o cálculo também é aproximada.

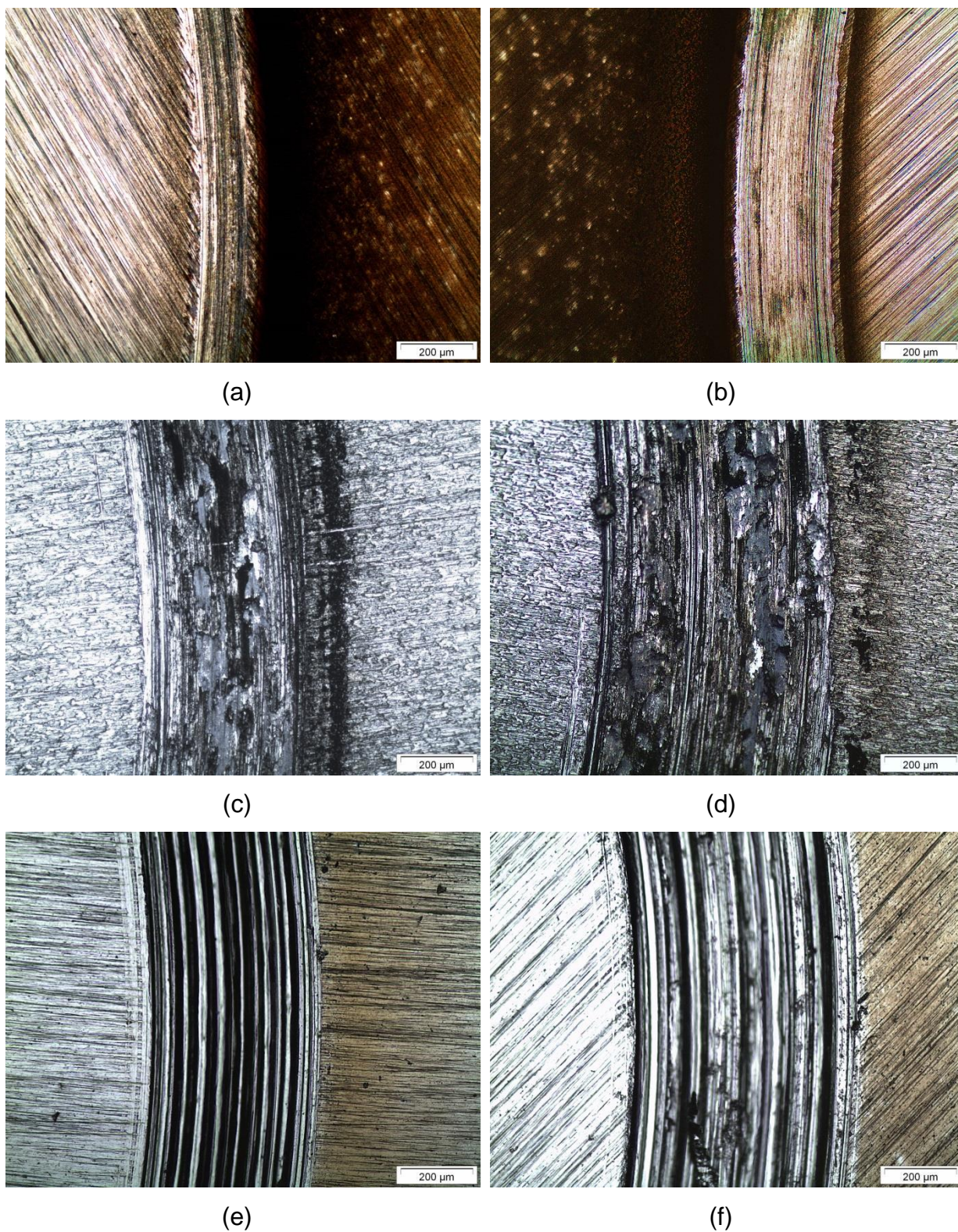
Figura 3.2 – Estimativa da tensão normal pela dureza Brinell



Fonte: O AUTOR, 2014.

Ao se observar as micrografias na Figura 3.3, é possível estimar a tensão normal sobre as superfícies. As trilhas do aço inoxidável AISI 304L indicam que a tensão normal é bem maior para a carga maior, visto que a largura da trilha para a carga de 5,0 N é bem maior.

Figura 3.3 – Micrografia óptica da trilha de desgaste do ensaio sob potencial de circuito aberto



Legenda: Aço inoxidável AISI 304L com carga de (a) 2,0 N e (b) 5,0 N, CPTi com carga de (c) 2,0 N e (d) 5,0 N e Ti6Al4V com carga de (e) 2,0 N e (f) 5,0 N.

Fonte: O AUTOR, 2014.

Já para o CPTi, é possível ver uma largura um pouco maior para a carga de 5,0 N. Contudo, a tensão superficial é praticamente a mesma para as duas cargas utilizadas. O mesmo comportamento é observado na liga Ti6Al4V, indicando uma largura maior para a carga de 5,0 N que indica tensões semelhantes para ambas as cargas. Na trilha das ligas de titânio observam-se sulcos de grande espessura, diferentemente da do aço inoxidável. O perfil transversal da trilha foi medido com rugosímetro e apresentado mais à frente.

### 3.2 Monitoramento em Circuito Aberto

O monitoramento do potencial de circuito aberto indica o estado médio da superfície. Em geral, para ligas com camada passiva, a queda acentuada desse potencial indica a quebra do filme de passivação.

Os perfis transversais não são apresentados com dimensões ortogonais, pois a variação da largura é algumas ordens de grandeza maior que a variação da profundidade.

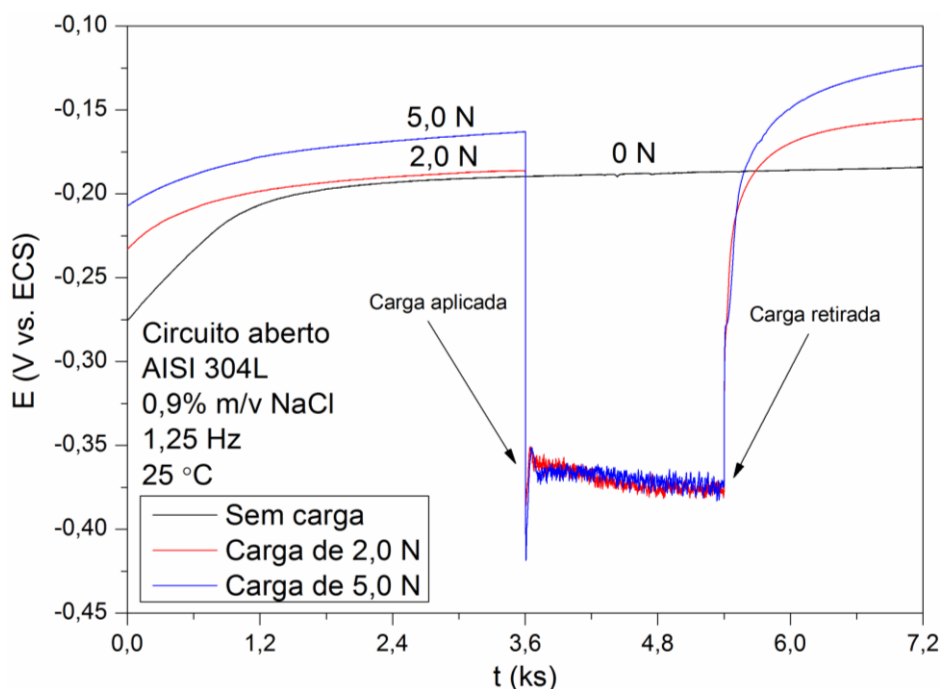
#### 3.2.1 Aço Inoxidável AISI 304L

O ensaio de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável AISI 304L em meio de 0,90% m/v NaCl pode ser visto na Figura 3.4. É possível notar o efeito da carga no potencial de circuito aberto, bem como a recuperação do potencial devido à reformação da camada passiva. Ao desgastar o material, a camada superficial de óxido é removida de modo que o filme passivo diminui de espessura ou é totalmente removido (LANDOLT *et al.*, 2001). A remoção da camada passiva provoca uma queda do potencial, que é rapidamente recuperada quando a carga é removida. Desse modo, o filme passivo começa a se refazer e o material se torna novamente passivo.

Os dados da Figura 3.4 ilustram que o potencial durante o atrito é bem menor que o potencial na presença da camada passiva. A redução de potencial sob atrito não é alterado de forma significativa para as duas cargas utilizadas.

Por meio do perfil da superfície, mostrado na Figura 3.5, é possível observar que o desgaste para as duas cargas é distinto. Para um mesmo período de ensaio, a trilha é mais profunda para a maior carga. A largura da trilha também aumenta com cargas maiores, como pode ser observada nas micrografias ópticas das superfícies para as duas cargas (veja Figura 3.6).

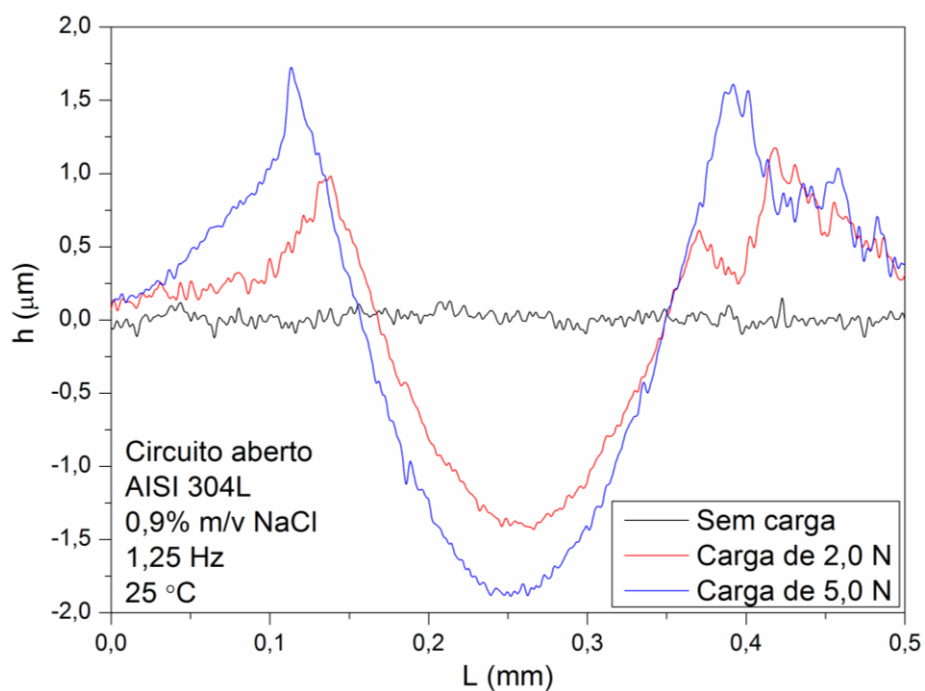
Figura 3.4 – Efeito da carga no potencial de circuito aberto para o aço inoxidável AISI 304L



Fonte: O AUTOR, 2014.

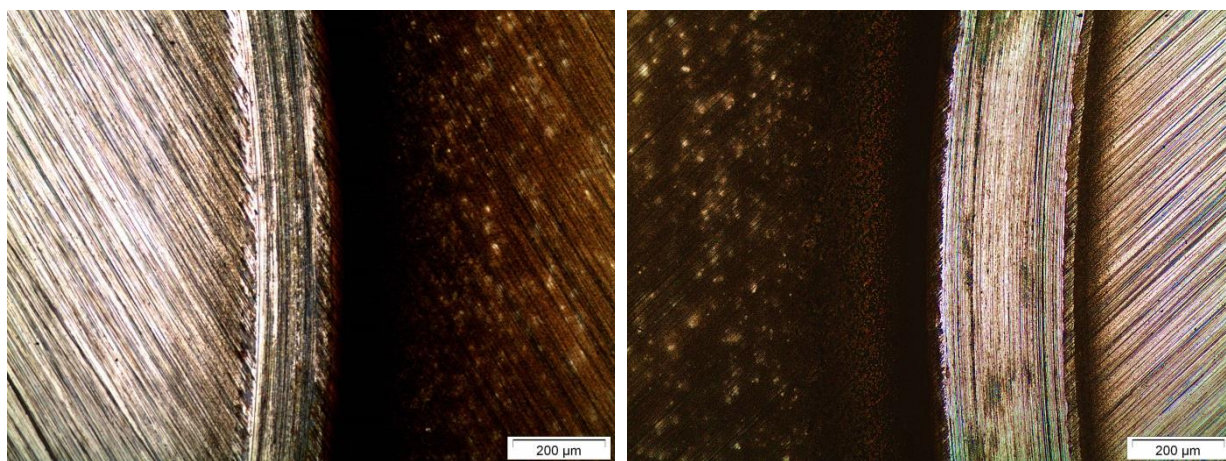
Apesar de análises microscópicas e de superfície mais sofisticadas serem necessárias para afirmar quais mecanismos são predominantes no desgaste, é possível estimar o mecanismo de desgaste ao analisar a superfície da amostra e o contracorpo utilizado.

Figura 3.5 – Perfis de superfície do ensaio de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável AISI 304L



Fonte: O AUTOR, 2014.

Figura 3.6 – Micrografia óptica da trilha de desgaste do ensaio de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável AISI 304L



(a)

(b)

Legenda: Carga de (a) 2,0 N e (b) 5,0 N.

Fonte: O AUTOR, 2014.



Desse modo, é possível observar uma pequena área degradada na esfera de alumina no ensaio com carga de 2,0 N (veja Figura 3.7). O desgaste do contracorpo em ambos os ensaios foi semelhante, apenas diferindo no tamanho da área degradada. Na superfície do contracorpo, microrranhuras são observadas. Por meio das micrografias da amostra, são identificadas trilhas com predominância de ranhuras, porém com alguns sulcos. Portanto, tudo indica que o mecanismo de desgaste seja abrasivo e obtido por microcortes superficiais do metal (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2005).

Figura 3.7 – Contracorpo utilizado no ensaio de potencial de circuito aberto para o aço AISI 304L



Legenda: Carga de 2,0 N.

Fonte: O AUTOR, 2014.

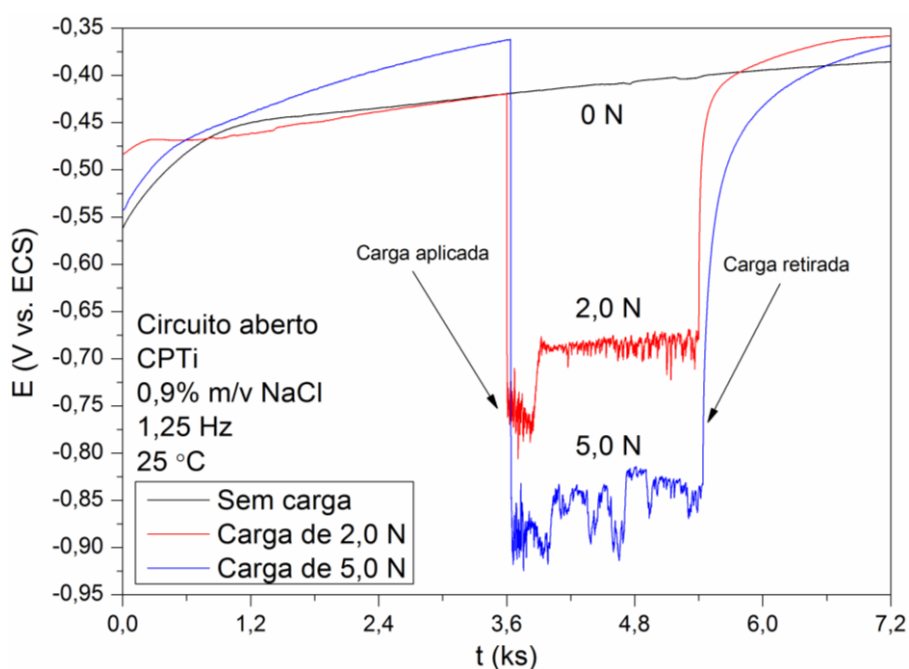
### 3.2.2 Titânio Comercialmente Puro

O potencial de circuito aberto para o titânio comercialmente puro (CPTi) em meio a 0,90% m/v NaCl pode ser visto na Figura 3.8. É possível observar o mesmo efeito da carga no potencial de circuito aberto, bem como a recuperação do potencial devido à reformação da camada passiva. Nota-se que o potencial do CPTi é bem menor para a carga de 5,0 N.

Na Figura 3.9, o perfil da trilha do CPTi é mostrado para as duas cargas utilizadas. Tanto a largura quanto a profundidade da trilha medida pelo rugosímetro indicam um desgaste maior do que o observado no aço inoxidável AISI 304L. Além disso, o perfil da superfície desgastada se mostra bastante irregular. Por ser o material com menor dureza, maiores deformações plásticas provavelmente ocorrem durante o desgaste. A trilha atinge um máximo de 5  $\mu\text{m}$  de profundidade e 0,7 mm de largura para o titânio comercialmente puro enquanto o aço inoxidável AISI 304L atinge um máximo de menos de 2  $\mu\text{m}$  de profundidade e 0,4 mm de largura, ambos para a carga de 5,0 N. Além disso, o perfil das trilhas de titânio é bem mais rugosa, sugerindo que o desgaste é mais irregular que no aço inoxidável austenítico. Priya *et al.* (2014) utilizaram um tribômetro pino-no-disco e também observaram perfis semelhantes do CPTi para desgastes puramente mecânicos.

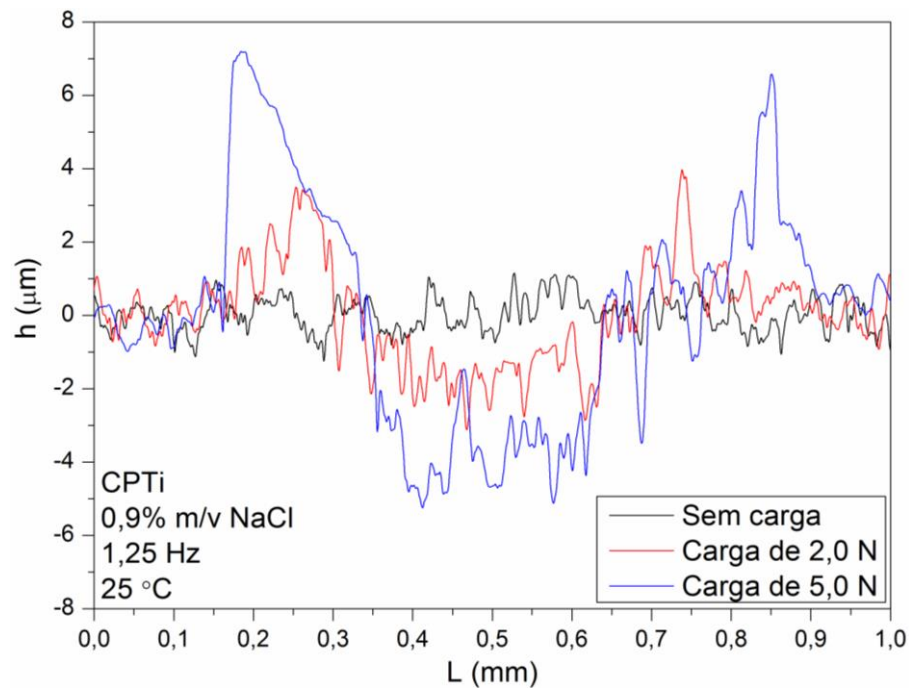
Micrografias da região do desgaste (veja Figura 3.10), assim como do contracorpo de alumina utilizado (veja Figura 3.11) foram obtidas após o ensaio. Na região da trilha, observam-se pequenas regiões de coloração clara e planas em meio a ranhuras. Estas regiões se preservaram com pequeno desgaste. Ao analisar o contracorpo, nota-se uma camada de metal aderido ao contracorpo de alumina. O desgaste do contracorpo para ambas as cargas também foi semelhante.

Figura 3.8 – Efeito da carga no potencial de circuito aberto para o CPTi



Fonte: O AUTOR, 2014.

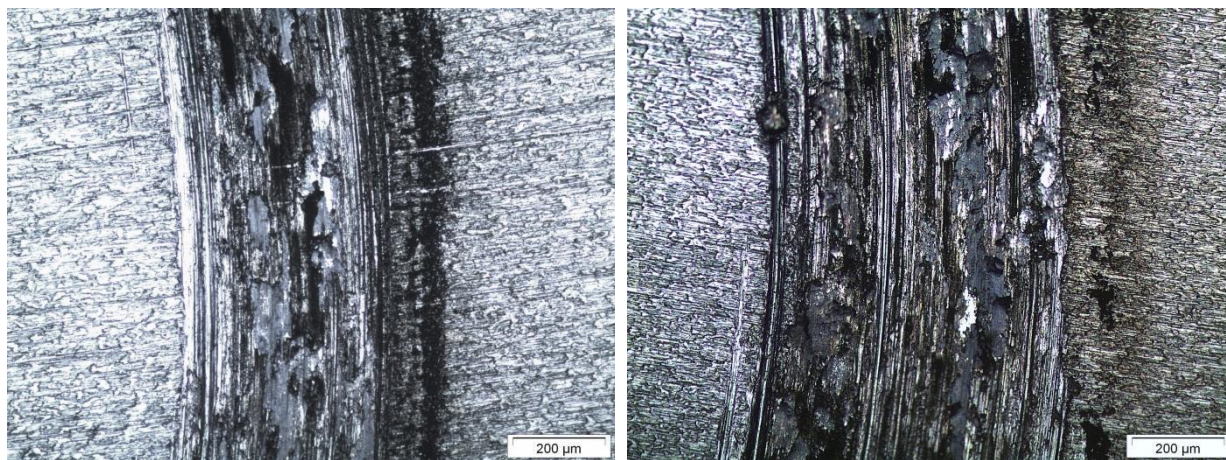
Figura 3.9 – Perfis de superfície do ensaio de potencial de circuito aberto para o CPTi



Fonte: O AUTOR, 2014.

Uma estimativa dos mecanismos de desgaste desse metal por meio apenas de micrografias ópticas pode ser feita. O CPTi é um material que facilmente se oxida e camadas de metal podem ser vistas tanto no contracorpo quanto na amostra. Isso sugere um mecanismo corrosivo. Por outro lado, as pequenas ranhuras na trilha de desgaste são típicas de mecanismos abrasivos. Embora o ensaio tenha sido realizado a uma frequência relativamente baixa, o metal aderido ao contracorpo sugere um mecanismo de adesão (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2005).

Figura 3.10 – Micrografia óptica da trilha de desgaste do ensaio de potencial de circuito aberto para o CPTi



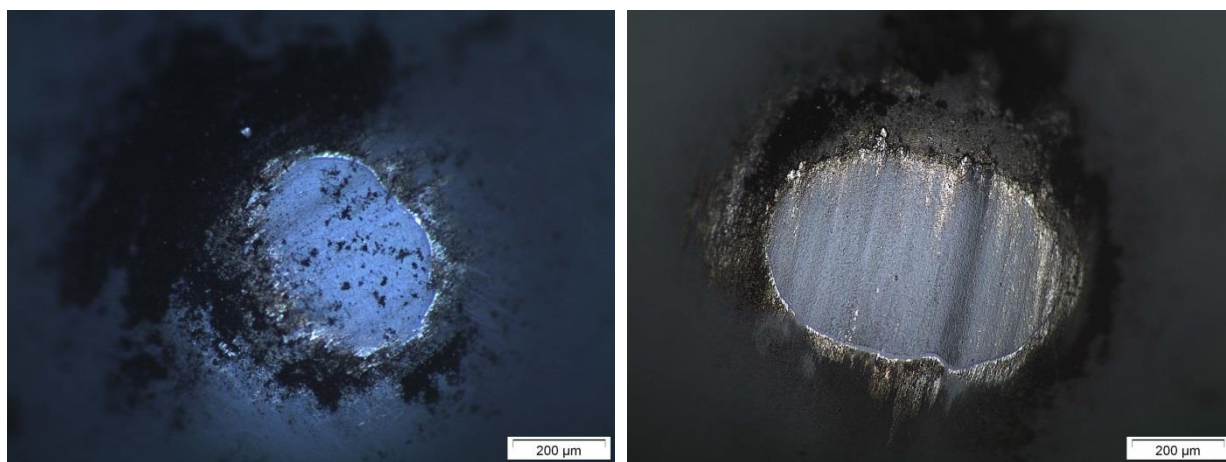
(a)

(b)

Legenda: Carga de (a) 2,0 N e (b) 5,0 N.

Fonte: O AUTOR, 2014.

Figura 3.11 – Contracorpo utilizado no ensaio de potencial de circuito aberto para o CPTi



(a)

(b)

Legenda: Carga de (a) 2,0 N e (b) 5,0 N.

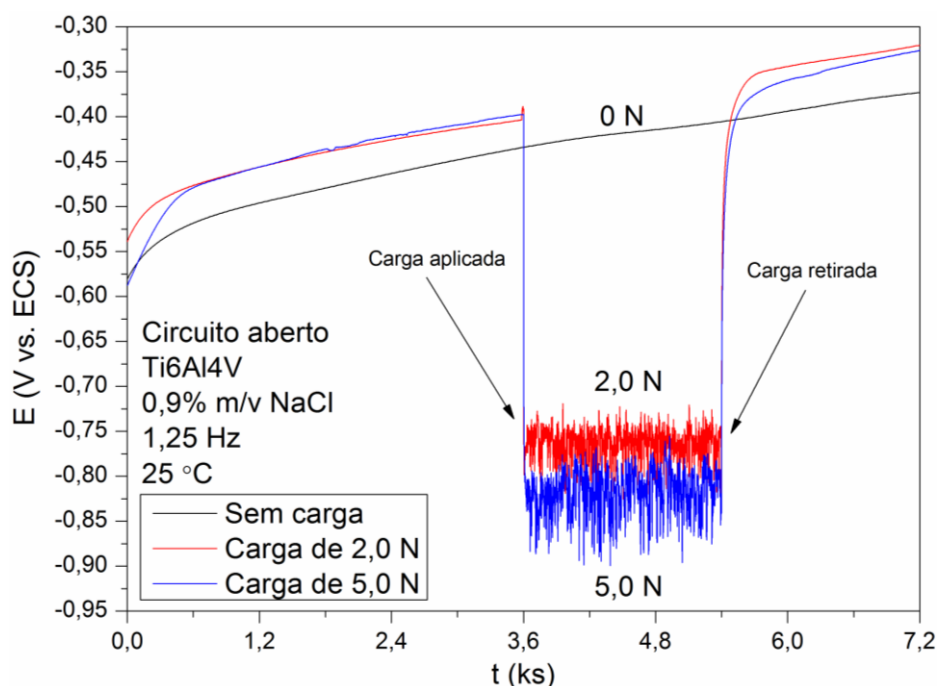
Fonte: O AUTOR, 2014.

### 3.2.3 Liga de Titânio Ti6Al4V

O ensaio de potencial de circuito aberto para a liga de titânio Ti6Al4V em meio a 0,90% m/v NaCl pode ser observado na Figura 3.12. Da mesma forma que para os materiais anteriores, é possível notar o efeito da carga no potencial de circuito aberto e sua recuperação após a retirada da carga relacionada à formação da camada passiva superficial.

A queda de potencial durante o desgaste entre a carga de 2,0 N e 5,0 N não é tão significativa. Contudo, nota-se um sinal mais ruidoso para a carga maior. Além disso, não são observadas variações no potencial durante o desgaste como foi observado com o CPTi.

Figura 3.12 – Efeito da carga no potencial de circuito aberto para a liga Ti6Al4V



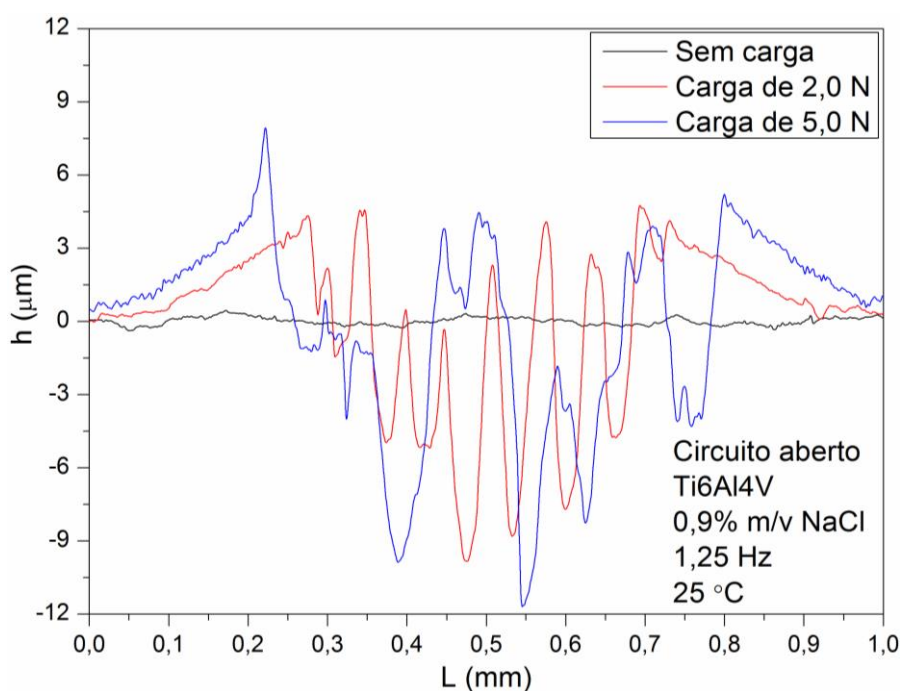
Fonte: O AUTOR, 2014.

O perfil transversal da trilha da liga Ti6Al4V para ambas as cargas utilizadas é exibido na Figura 3.13. O desgaste desse metal foi o maior em profundidade quando

comparado aos demais materiais. Embora a largura da trilha seja semelhante ao observado no CPTi, é possível notar que o perfil é muito irregular, apresentando vales e picos muito acentuados. É importante salientar que a liga de titânio Ti6Al4V apresentou uma dureza maior que os demais materiais. O desgaste apresenta uma trilha bem profunda, máximo de 12  $\mu\text{m}$  e uma grande irregularidade. A largura dessa trilha é comparável à do titânio comercialmente puro (7  $\mu\text{m}$ ).

Galliano *et al.* (2001) também observaram um desgaste tribocorrosivo de aparência semelhante da liga Ti6Al4V em solução salina utilizando esferas de alumina de 6,0 mm de diâmetro. O desgaste tanto do contracorpo quanto da amostra apresentaram ranhuras similares às observadas nos ensaios do presente trabalho. As ranhuras e sulcos presentes na superfície da amostra (veja Figura 3.14) também foram observados por Manhabosco *et al.* (2011).

Figura 3.13 – Perfis de superfície do ensaio de potencial de circuito aberto para a liga Ti6Al4V

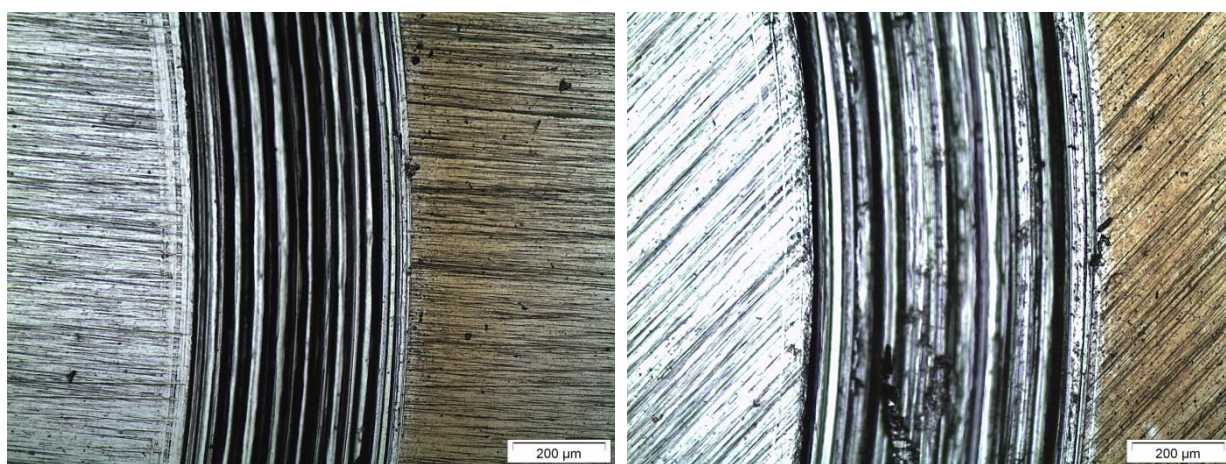


Fonte: O AUTOR, 2014.

Da mesma forma que para os demais materiais, tanto micrografias da região desgastada (veja Figura 3.14) quanto do contracorpo (veja Figura 3.15) utilizado

foram obtidas. Na região desgastada, é possível observar que há predominância de sulcos profundos. Já no contracorpo, as micrografias indicam ranhuras na alumina com pequenas partículas metálicas, sendo, provavelmente, partículas de metal oxidadas após o desprendimento do metal. Esses fenômenos são típicos do desgaste abrasivo. Além disso, no desgaste com a carga maior, é possível observar regiões que apresentam o desprendimento local de partículas. Isso pode indicar uma mudança no mecanismo de desgaste, com a presença de desgaste adesivo (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2005). É interessante notar que o mecanismo de desgaste adesivo em circuito aberto também foi observado por Licausi *et al.* (2013), bem como a transferência de material para o contracorpo.

Figura 3.14 – Micrografia óptica da trilha de desgaste do ensaio de potencial de circuito aberto para a liga Ti6Al4V



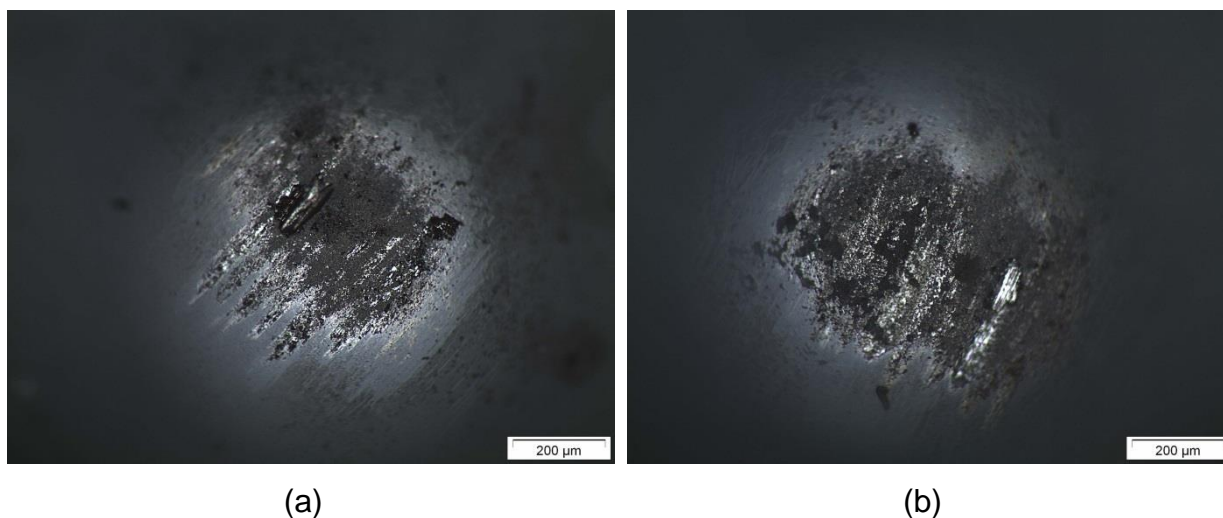
(a)

(b)

Legenda: Carga de (a) 2,0 N e (b) 5,0 N.

Fonte: O AUTOR, 2014.

Figura 3.15 – Contracorpo utilizado no ensaio de potencial de circuito aberto para a liga Ti6Al4V



Legenda: Carga de (a) 2,0 N e (b) 5,0 N.

Fonte: O AUTOR, 2014.

### 3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi empregada para investigar a influência do desgaste na interface amostra/eletrólito do ponto de vista eletroquímico. Assim foram obtidos os valores dos parâmetros do circuito elétrico equivalente, obtidos após o ajuste. Conforme Muñoz e Julián (2010), a impedância foi avaliada antes e após o desgaste. Apesar da perturbação mecânica durante o atrito, a impedância também foi avaliada nesta condição.

#### 3.3.1 Aço Inoxidável AISI 304L

Os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica realizadas antes, durante e depois do desgaste para as cargas de 2,0 N e 5,0 N no aço inoxidável AISI 304L em meio a 0,90% m/v NaCl são mostradas na Figura 3.16. Os digramas foram obtidos na faixa de frequência de 10 mHz a 10 kHz. Os valores de



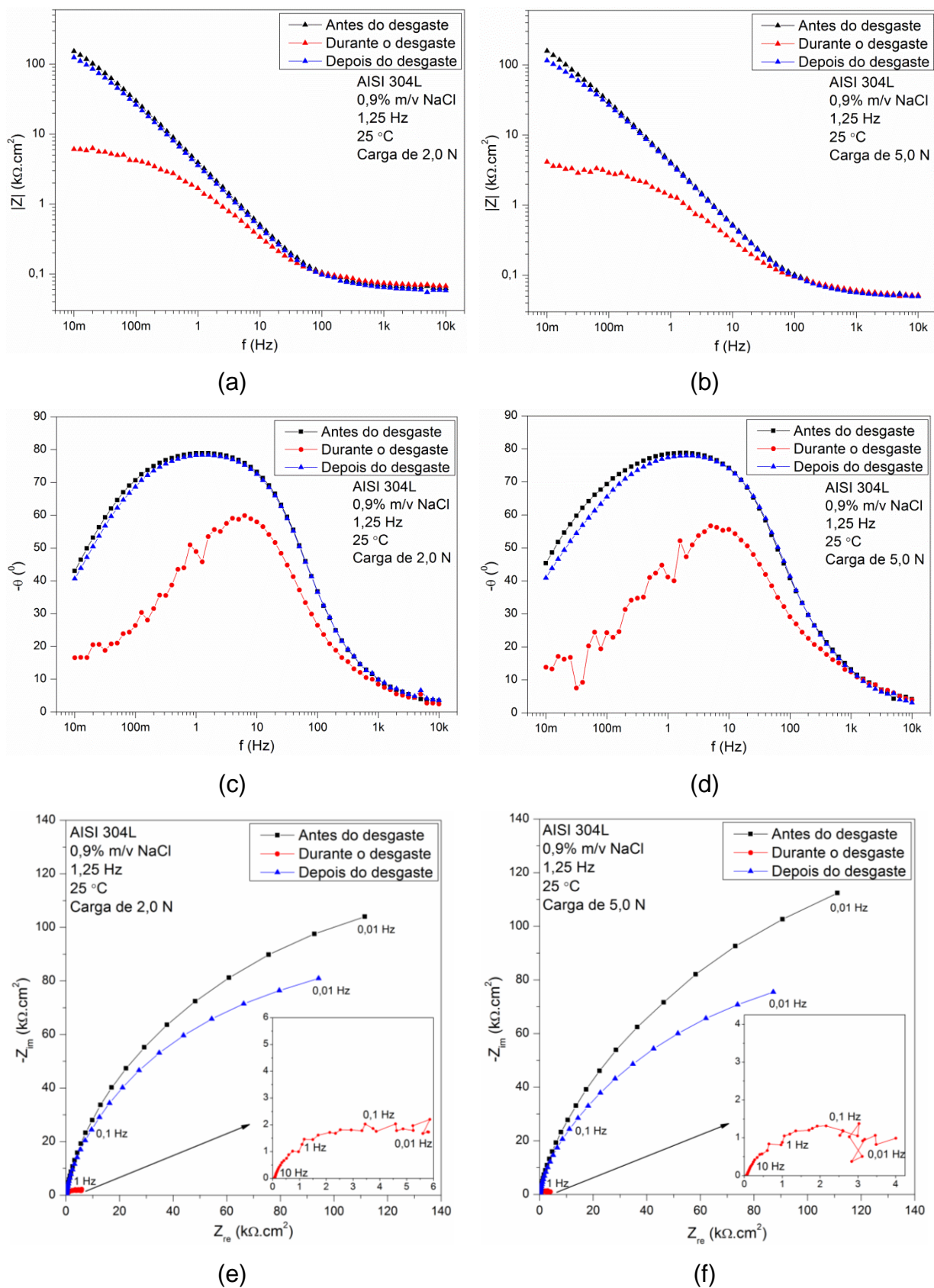
impedância eletroquímica antes e após o desgaste são praticamente iguais, o que mostra uma rápida recuperação da camada passiva desgastada. Durante o atrito, os módulos da impedância caem significativamente, pois os dados medidos consideram a área ativa da trilha desgastada em paralelo com o resto da superfície inalterada. Entretanto, neste circuito paralelo, tem predominância a área com menor impedância interfacial. É possível observar que, para a carga de 5,0 N, o arco de impedância durante o desgaste é ligeiramente menor comparado à carga de 2,0 N. Provavelmente, essa dependência está correlacionada com a área desgastada. Para a carga maior, há uma grande área sem camada passiva e, portanto, com baixa impedância. O efeito do desgaste é rapidamente reparado, havendo pequena redução do módulo e do ângulo de fase em especial em baixa frequência (abaixo de 1 Hz).

Nota-se também que na faixa de frequências próximas a 1 Hz até 10 mHz, há uma interferência no sinal obtido referente à frequência de rotação de 1,25 Hz. Esta maior instabilidade se refere a fenômenos superficiais de grande constante de tempo, mas não devido ao *aliasing*. Dessa forma, os dados com frequências menores que a de rotação apresentam grande variação. Este fato se repete para os demais diagramas obtidos durante o atrito com o contracorpo para todas as amostras utilizadas.

É interessante notar que os valores de impedância eletroquímica obtidos para o aço inoxidável AISI 304L são mais estáveis do que os obtidos para as ligas de titânio (os resultados serão apresentados a seguir). Por meio dos perfis de superfície e das micrografias exibidas para os ensaios em circuito aberto (ver tópico de Monitoramento em Circuito Aberto), nota-se que o desgaste foi bem menor para o aço ao se comparar com as ligas de titânio. Desse modo, a instabilidade também está correlacionada à área desgastada, sendo mais instável para as ligas de titânio.

Entretanto, apesar dessa interferência na medição, é possível observar a tendência capacitiva dos diagramas de impedância, principalmente ao analisar os diagramas de Nyquist. A área superficial da amostra aumenta com o desgaste, quando a região da trilha está presente. Contudo, como essa variação é relativamente pequena em relação à área total, a área contabilizada para mensurar os valores de impedância foi considerada igual para todos os ensaios.

Figura 3.16 – Espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço AISI 304L



Legenda: Carga de (a, c, e) 2,0 N e (b, d, f) 5,0 N.

Fonte: O AUTOR, 2014.

### 3.3.2 Titânio Comercialmente Puro

Os diagramas de impedância eletroquímica para os ensaios antes, durante e depois do atrito utilizando as cargas de 2,0 N e 5,0 N no titânio comercialmente puro (CPTi) são exibidas na Figura 3.17. Ao contrário do apresentado para o aço inoxidável AISI 304L, a impedância eletroquímica medida antes e após o desgaste são levemente diferentes, especialmente ao considerar o ângulo de fase. Os valores medidos antes do desgaste são semelhantes para ambas as cargas. Porém, após o desgaste, esses valores são diferentes. É possível visualizar uma recuperação mais rápida para a maior carga aplicada. O desgaste nesse material é mais intenso comparado ao aço inoxidável e, desse modo, a área desgastada é muito maior. Como a área contabilizada foi a mesma, é provável que a redução do módulo após o desgaste entre os ensaios com cargas diferentes tenha sido afetada pela maior área desgastada. Além disso, é importante destacar que também há uma relação da impedância com a carga para as medidas durante o atrito. Valores menores de impedância são obtidos para a carga de 5,0 N.

### 3.3.3 Titânio Comercialmente Puro com Tratamento de Refusão a Laser

As curvas de impedância eletroquímica utilizando as cargas de 2,0 N e 5,0 N do titânio comercialmente puro (CPTi) com tratamento superficial de refusão a laser são mostradas na Figura 3.18. Do mesmo modo que o CPTi, a amostra de LRCPTi também apresentou uma redução do módulo e da fase para a carga de 5,0 N. Após o atrito, a área desgastada reduz a impedância global do sistema. A maior área e possível presença de defeitos na nova camada passiva resultam em menor módulo e fase.

Já para a carga de 2,0 N, a impedância antes e após o desgaste é praticamente a mesma em módulo, porém com uma pequena diferença na fase em baixas frequências (menores que 1 Hz). Além disso, a área utilizada para o cálculo da impedância foi a mesma nos três casos, influenciando no valor apresentado, visto que a área após o desgaste é ligeiramente superior à considerada.

Figura 3.17 – Espectroscopia de impedância eletroquímica para o CPTi

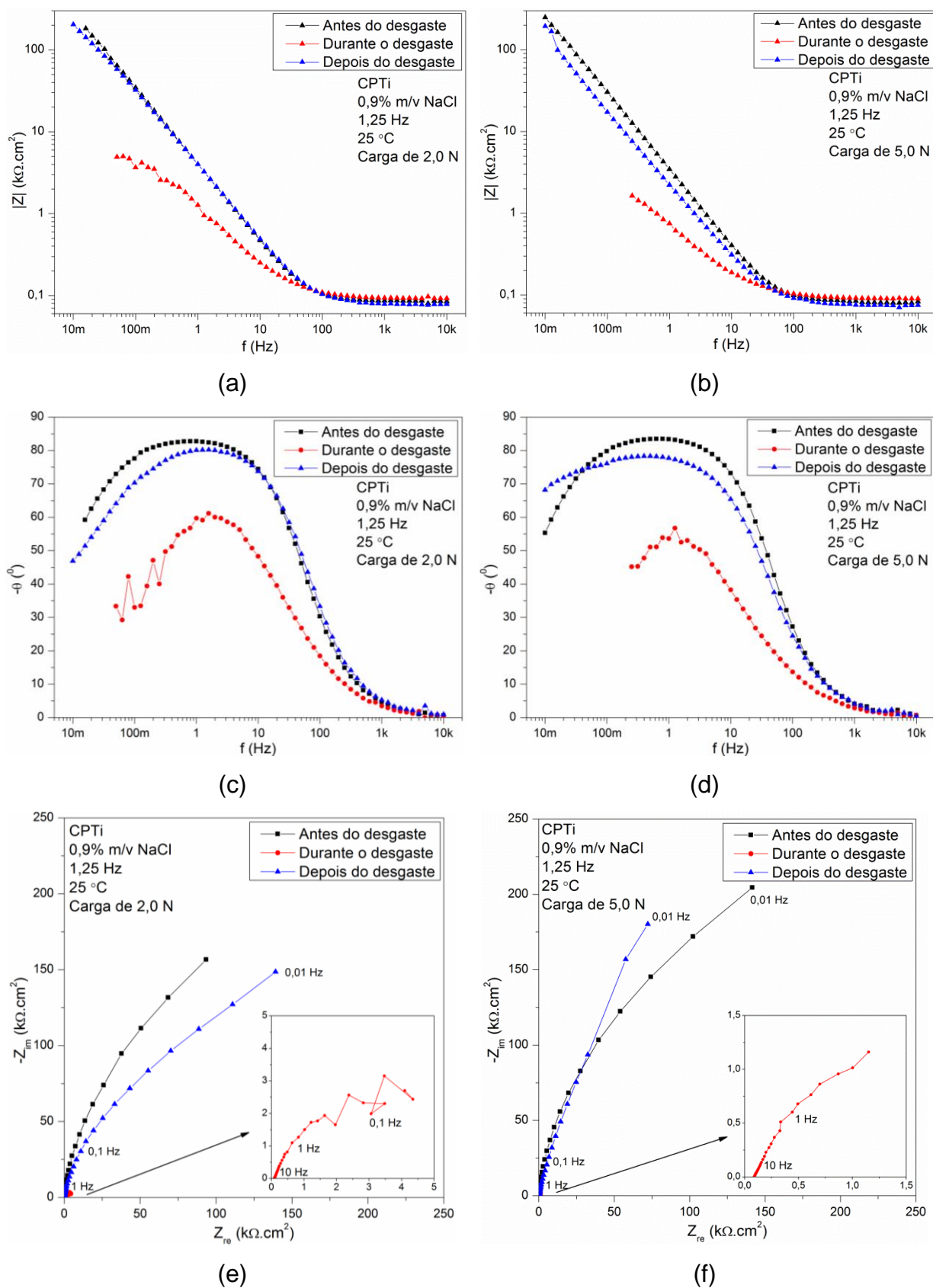
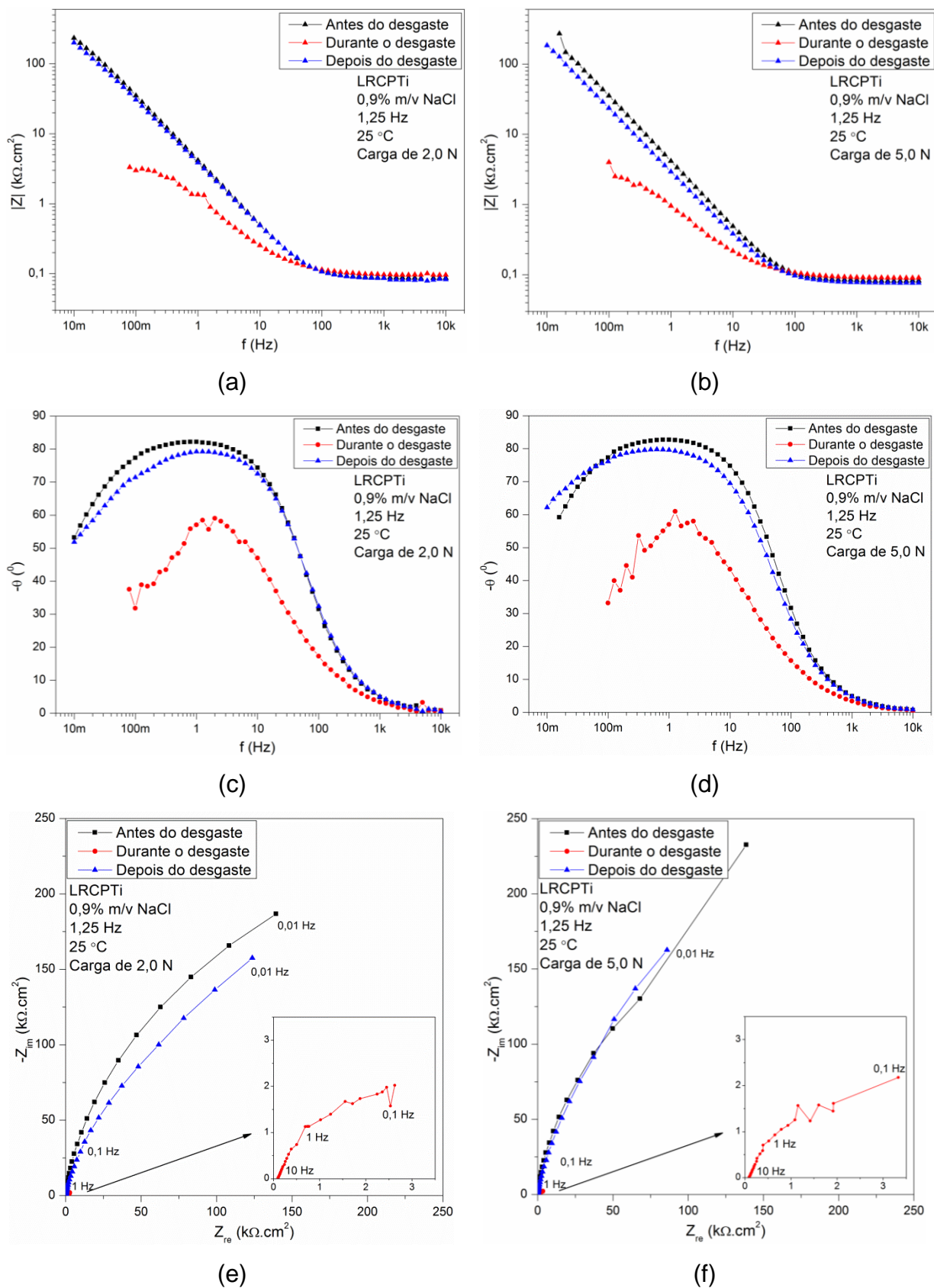


Figura 3.18 – Espectroscopia de impedância eletroquímica para LRCPTi



Legenda: Carga de (a, c, e) 2,0 N e (b, d, f) 5,0 N.

Fonte: O AUTOR, 2014.

### 3.3.4 Liga de Titânio Ti6Al4V

Os diagramas de impedância da liga de titânio Ti6Al4V são mostrados na Figura 3.19. Para valores inferiores à frequência de rotação de 1,25 Hz, os valores medidos se tornam extremamente instáveis na liga de titânio, com forte espalhamento, e por isso foram suprimidos dos diagramas.

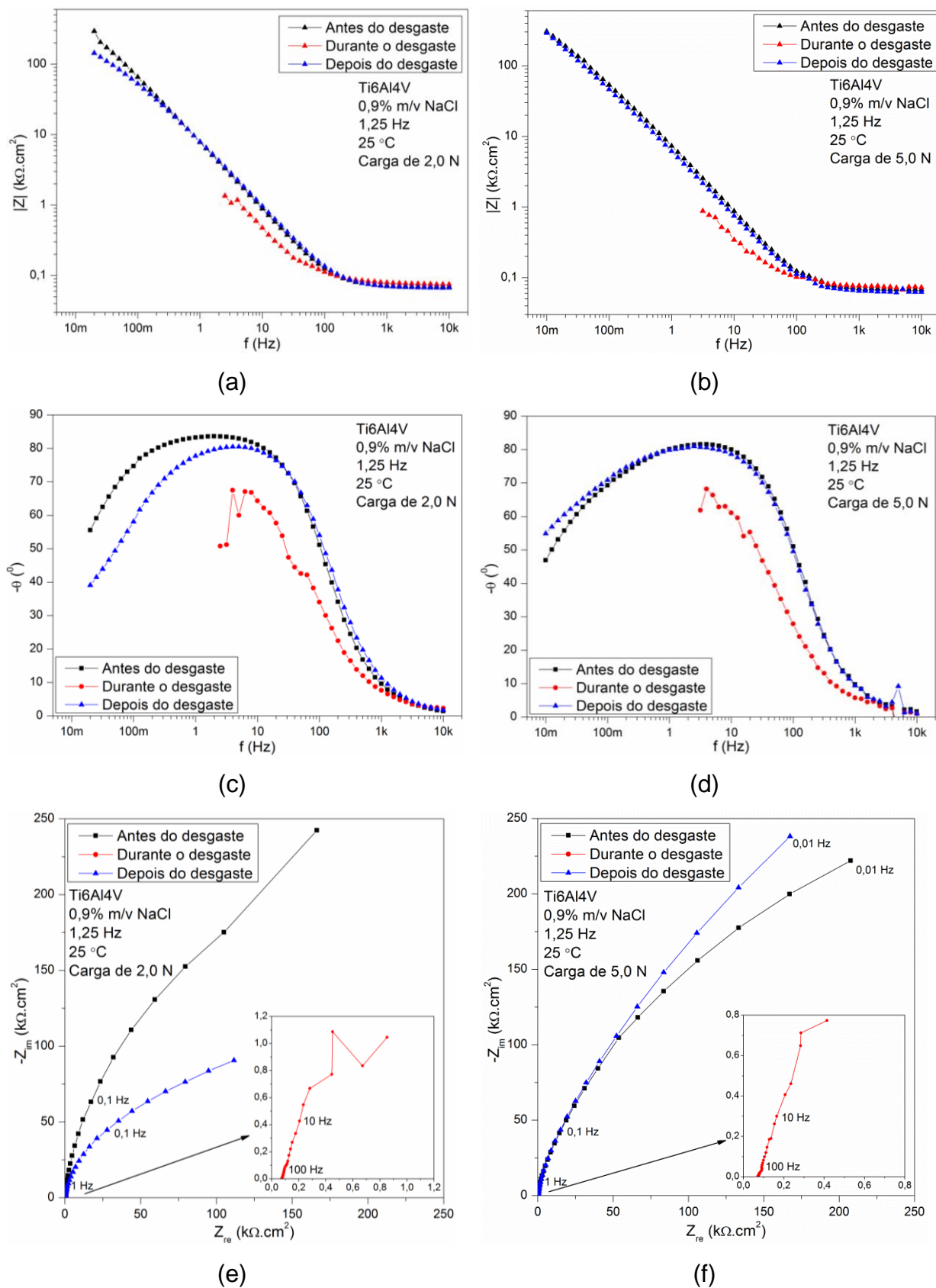
Assim como para o CPTi, a liga Ti6Al4V também apresenta uma recuperação rápida da impedância durante o desgaste para a carga de 5,0 N. A área desgastada também é maior para a maior carga. Como a área usada no cálculo da impedância eletroquímica foi a mesma para todos os ensaios, é possível que a pequena diferença no módulo de impedância para baixas frequências seja referente à diferença de área superficial da amostra. Portanto, a observação do módulo da impedância é primordial para a análise dos dados. A principal diferença ocorre em baixas frequências próximas a 10 mHz, possivelmente por efeito do desgaste que é grande devido à área superficial dos sulcos, reduzindo o módulo da impedância.

### 3.3.5 Liga de Titânio Ti6Al4V com Tratamento de Refusão a Laser

Os diagramas da liga de titânio com tratamento superficial de refusão a laser LRTi6Al4V são exibidos na Figura 3.20. O atrito em ligas de titânio gera muita heterogeneidades e isso instabiliza a resposta eletroquímica, sendo ainda mais importante em baixa frequência. Comparando-se os diagramas para ambas as cargas, nota-se que os valores de impedância variam de modo semelhante às demais ligas. A dispersão medida durante o atrito é mais intensa para a maior carga, sendo exibidos somente os dados de alta frequência com alguma coerência.

A diferença entre os diagramas de Nyquist antes e depois do desgaste não representa uma diferença significativa, visto que o módulo da impedância praticamente não se altera nos dois casos. Isso mostra que a liga tem grande capacidade de renovar seu filme passivo mesmo para superfície deformada. Também é possível notar uma que a impedância durante o desgaste não se altera com a carga.

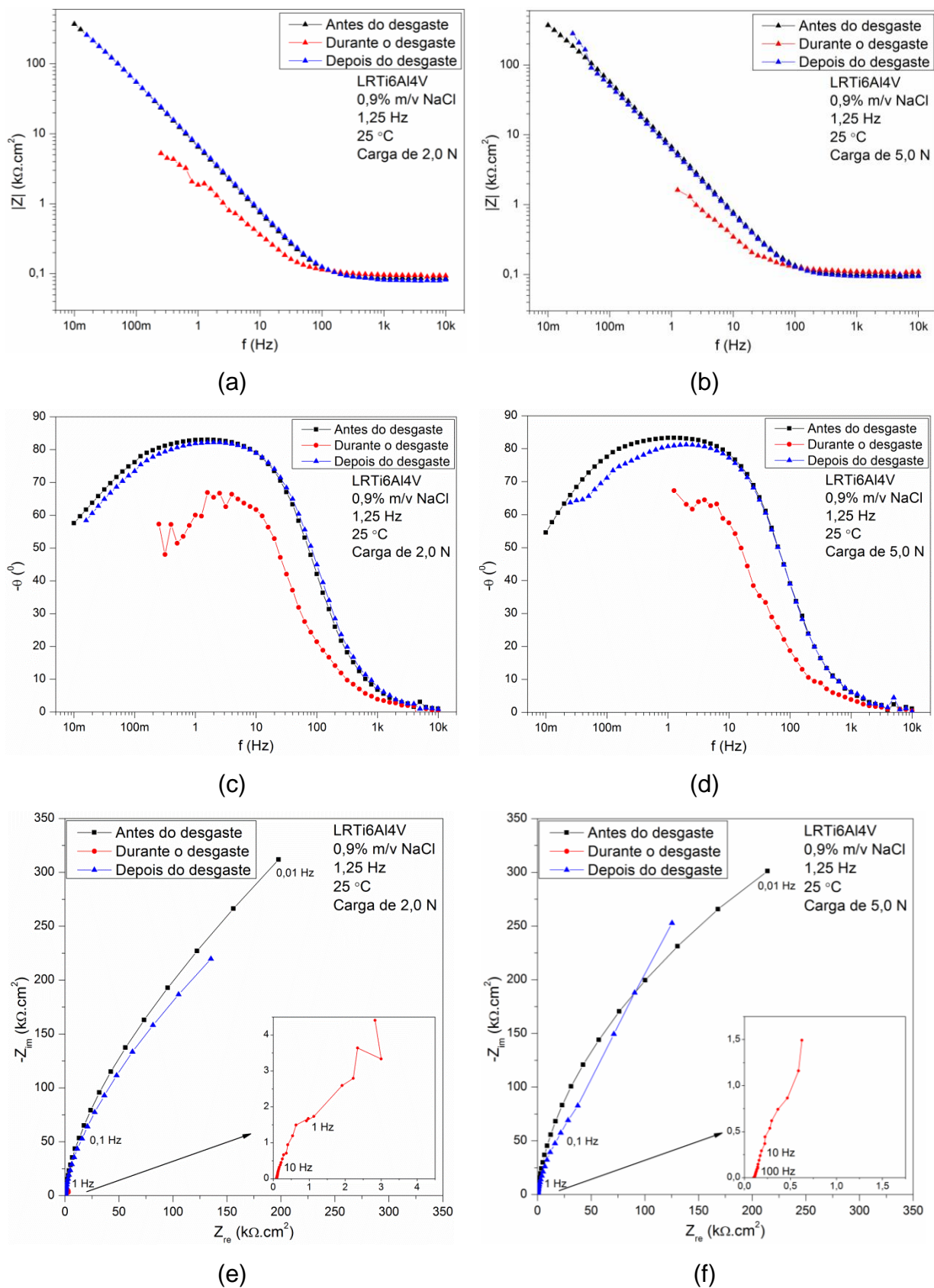
Figura 3.19 – Espectroscopia de impedância eletroquímica para a liga Ti6Al4V



Legenda: Carga de (a, c, e) 2,0 N e (b, d, f) 5,0 N.

Fonte: O AUTOR, 2014.

Figura 3.20 – Espectroscopia de impedância eletroquímica para a liga LRTi6Al4V



Legenda: Carga de (a, c, e) 2,0 N e (b, d, f) 5,0 N.

Fonte: O AUTOR, 2014.



### 3.3.6 Circuito Elétrico Equivalente

Para melhor avaliar os dados de impedância eletroquímica, os valores medidos foram ajustados pelo circuito elétrico equivalente citado na seção Materiais e Métodos (Figura 2.6). Esse circuito fornece valores da resistência do eletrólito  $R_e$  e de polarização  $R_p$ , além dos parâmetros  $\alpha$  e  $Y$  do elemento de fase constante. Os valores dos parâmetros do circuito equivalente foram calculados em toda a faixa de frequência utilizada nos ensaios, ou seja, de 10 mHz a 10 kHz. Embora haja certa dispersão nos sinais experimentais em baixa frequência, os dados obtidos durante o desgaste também foram ajustados em toda a faixa de frequência. Portanto, uma atenção especial deve ser dada para esses valores referente à não estacionaridade do sinal causada pelo processo tribocorrosivo. Os ajustes da impedância eletroquímica pelo circuito elétrico equivalente com os valores obtidos para todos os materiais podem ser vistos nos Apêndices A, B, C, D e E.

Os parâmetros obtidos para o aço inoxidável AISI 304L são apresentados na Tabela 3.2. Nota-se que os erros relativos dos parâmetros são inferiores a 2,5%, indicando um ajuste adequado para o circuito utilizado. A resistência do eletrólito é menor após o desgaste para ambas as cargas. O desgaste produz partículas de metal que se ionizam e contribuem para o aumento da condutividade elétrica do eletrólito pelo menos à frente da superfície metálica. É possível observar também que a queda da resistência de polarização para a carga de 5,0 N foi quase o dobro da obtida para a carga de 2,0 N nos ensaios após o desgaste. A maior área desgastada, no caso da carga de 5,0 N influencia na resistência de polarização, pois o filme passivo é provavelmente mais imperfeito na região atritada. Conseqüentemente, quanto maior a área com filme fino, menor será a resistência de polarização do sistema. Além disso, o potencial utilizado para a medida da impedância eletroquímica foi obtido ao final do monitoramento em circuito aberto antes do ensaio. Exemplificando, o potencial aplicado para a medida de impedância eletroquímica da Figura 3.16 para a carga de 2,0 N foi de -175 mV vs. ECS antes, -351 mV vs. ECS durante e -164 mV vs. ECS depois do atrito. O potencial é mais ativo durante o desgaste. Portanto, o potencial aplicado também altera o valor da resistência de polarização. Os valores de alfa são mais próximos de um para a condição passiva e ligeiramente menor após o desgaste. Isso significa que se

comporta mais próximo de um capacitor ideal quando no estado virgem. Por outro lado, durante o atrito, o expoente é menor. Os diagramas não foram apresentados na forma gráfica por questão de economia de espaço e por eles se assemelham aos diagramas experimentais não trazendo informações adicionais.

É importante ressaltar que foi utilizado o método numérico de regressão não linear simplex para o ajuste do circuito elétrico equivalente (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008). Os desvios padrão dos elementos são provenientes do cálculo numérico. O ajuste consiste na variação de um dos parâmetros mantendo os demais constantes. O erro relativo é considerado como sendo o maior valor dessa variação que não provoca alteração significativa no ajuste.

Keddam *et al.* (2014) usaram uma função de transferência entre a perturbação de corrente e de rotação com controle potencioestático em um tribômetro do tipo pino-no-disco. Para o aço inoxidável AISI 316L em solução à base de borato foram encontradas duas constantes de tempo, uma de menor duração que é independente da cinética eletroquímica, porém associada à rotação média, e uma maior ligada ao grau de recobrimento das espécies adsorvidas na interface. Esses processos estariam ligados ao fenômeno de tribocorrosão. Embora os resultados de impedância apresentados nesta dissertação sejam do modo clássico (ou seja, relação potencial-corrente), o ajuste por elemento de fase constante (CPE) pode ser, de alguma forma sensível, a esses processos, pois uma das suposições que sustenta a abordagem CPE é a distribuição de constantes de tempo (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008). O circuito equivalente empregado na modelagem dos diagramas (veja Figura 2.6) emprega um circuito equivalente de Randles com a substituição do capacitor por CPE.

Os parâmetros do circuito elétrico equivalente das ligas de titânio sem e com tratamento térmico de refusão a laser são apresentados na Tabela 3.3. É importante ressaltar que o circuito equivalente utilizado no ajuste é o mesmo que Amaya-Vazquez *et al.* (2012) utilizaram para ajustar a impedância eletroquímica das ligas de titânio do presente trabalho, incluindo as com tratamento térmico. Assim para o aço inoxidável AISI 304L, os valores dos parâmetros foram calculados em toda a faixa de frequência utilizada nos ensaios, ou seja, de 10 mHz a 10 kHz. Os valores para os ensaios durante o desgaste devem ser analisados com cautela, pois

foram obtidos em um regime sob rotação do eletrodo no modo pino-no-disco e não em eletrodo estacionário.

Tabela 3.2 – Parâmetros do circuito elétrico equivalente de impedância para o aço inoxidável AISI 304L

Material	$E$ (mV)	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Y$ ( $\mu\text{S} \cdot \text{s}^\alpha / \text{cm}^2$ )	$\alpha$ ( $10^{-3}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
<b>AISI 304L – Carga de 2,0 N</b>					
Antes	-174,5	66,60 ± 0,43	495,4 ± 2,9	888,4 ± 1,6	226,51 ± 5,07
Durante	-350,6	68,52 ± 0,49	1475,3 ± 16,7	741,5 ± 2,9	6,12 ± 0,06
Depois	-163,8	61,32 ± 0,40	555,4 ± 3,3	880,9 ± 1,7	175,87 ± 3,65
<b>AISI 304L – Carga de 5,0 N</b>					
Antes	-174,2	55,29 ± 0,37	494,5 ± 2,9	875,8 ± 1,6	245,48 ± 5,99
Durante	-374,8	52,97 ± 0,41	1769,0 ± 22,9	710,6 ± 3,0	3,72 ± 0,03
Depois	-151,2	52,65 ± 0,36	539,1 ± 3,3	866,3 ± 1,6	158,87 ± 3,07

Nota: Faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz sob controle potencioestático.

Fonte: O AUTOR, 2014.

Sob atrito, o expoente do circuito CPE atinge seu valor mais baixo e simultaneamente o parâmetro  $Y$  é máximo. Embora a relação entre  $Y$  e  $\alpha$  com os parâmetros do filme sejam complexos (ORAZEM et al., 2013), pode-se fazer uma aproximação grosseira e admitir que  $Y$  equivalha ao capacitor e, mais ainda, que o capacitor seja tratado como o produto da permeabilidade do filme pela área e dividido pela espessura. Dessa forma, sob atrito, a redução do expoente para aproximadamente 0,75 significa um afastamento do comportamento esperado para um capacitor ideal. Segundo Pajkossy (2005), a rugosidade causa uma dispersão da capacitância da dupla camada devido à distribuição energética ser muito heterogênea. Esse fato se expressa pelo expoente alfa, e quanto mais rugoso, mais se afasta da unidade, como se observa na Tabela 3.3 para os casos com e sem atrito.

No entanto, os valores do expoente  $\alpha$  para as ligas de titânio utilizadas são similares aos relatados por Amaya-Vazquez *et al.* (2012), variando de 0,8 a 0,9, apesar de utilizarem uma solução salina mais condutora. É interessante notar que

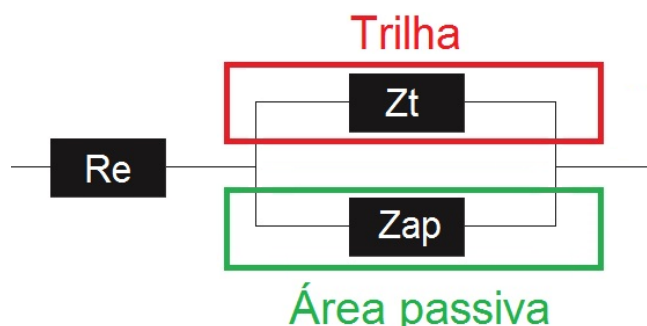
durante o desgaste os diagramas apresentam coeficientes próximos, o que indica que, embora a região desgastada mude a distribuição energética da superfície, o comportamento capacitivo da interface ainda é observado.

Por outro lado, Jorcin *et al.* (2006) estudaram o efeito local da impedância eletroquímica atribuído à heterogeneidade da superfície e à distribuição de corrente e potencial associados à geometria do eletrodo. As heterogeneidades superficiais podem ser encaradas como uma associação de impedâncias locais em paralelo. Desse modo, é possível atribuir um comportamento semelhante na região passiva e na região desgastada por meio da associação em paralelo de duas impedâncias.

Já Costa *et al.* (2013) investigaram a modificação da camada passiva do aço inoxidável superduplex UNS S32750 em ambientes agressivos presentes em reservatórios de petróleo do pré-sal do Brasil. Dentre os diversos modelos utilizados para o ajuste do circuito equivalente, o circuito que representou satisfatoriamente os resultados experimentais também foi o de associação de impedâncias em paralelo, utilizando um CPE em cada uma delas.

Portanto, se a ampla área passiva e a área da trilha sob atrito são consideradas, pode-se entender a impedância global como um circuito paralelo (II) entre as impedâncias das duas áreas (ou seja,  $Z = Z_t \parallel Z_{ap}$ ), de modo que os trechos de CPE estarão em paralelo, somando-se (veja Figura 3.21). Essa distribuição, além de ser, *per se*, uma nova causa do comportamento de CPE, torna o Y maior. De modo análogo, se um sistema é composto de dois capacitores em paralelo, a capacitância total seria a soma de ambos. Por esta razão, o Y sob atrito é maior que no estado virgem ou quando se recupera do dano.

Figura 3.21 – Circuito equivalente da impedância global para EIE.



Fonte: O AUTOR, 2014.

Tabela 3.3 – Parâmetros do circuito elétrico equivalente de impedância para as ligas de titânio

Material	$E$ (mV)	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Y$ ( $\mu\text{S} \cdot \text{s}^\alpha / \text{cm}^2$ )	$\alpha$ ( $10^{-3}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
<b>CPTi – Carga de 2,0 N</b>					
Antes	-416,2	85,51 ± 0,52	433,2 ± 2,5	941,9 ± 1,7	405,89 ± 16,00
Durante	-733,6	90,23 ± 0,58	2140,4 ± 23,3	747,7 ± 3,2	6,44 ± 0,08
Depois	-203,7	78,19 ± 0,48	461,8 ± 2,7	915,2 ± 1,7	260,78 ± 6,06
<b>CPTi – Carga de 5,0 N</b>					
Antes	-462,2	82,59 ± 0,49	498,3 ± 2,7	946,7 ± 1,7	437,62 ± 14,67
Durante	-851,4	90,95 ± 0,55	3314,4 ± 34,9	751,0 ± 3,5	5,31 ± 0,08
Depois	-432,1	75,68 ± 0,45	828,8 ± 4,5	897,9 ± 1,8	635,54 ± 62,83
<b>LRCPTi – Carga de 2,0 N</b>					
Antes	-442,3	86,05 ± 0,52	432,6 ± 2,4	929,5 ± 1,6	414,38 ± 11,75
Durante	-737,3	94,72 ± 0,60	2096,4 ± 23,8	753,8 ± 3,3	5,38 ± 0,06
Depois	-239,2	82,22 ± 0,51	484,4 ± 2,7	906,1 ± 1,7	314,16 ± 8,71
<b>LRCPTi – Carga de 5,0 N</b>					
Antes	-442,6	82,56 ± 0,50	416,9 ± 2,3	942,5 ± 1,7	506,74 ± 22,17
Durante	-818,9	88,03 ± 0,57	3065,9 ± 33,0	711,3 ± 3,3	6,07 ± 0,10
Depois	-386,1	77,00 ± 0,47	633,0 ± 3,4	905,6 ± 1,7	468,73 ± 22,99
<b>Ti6Al4V – Carga de 2,0 N</b>					
Antes	-363,4	69,68 ± 0,46	224,4 ± 1,3	944,5 ± 1,5	587,48 ± 18,27
Durante	-748,1	75,65 ± 0,53	720,7 ± 17,7	849,6 ± 5,0	1,65 ± 0,02
Depois	-57,7	66,13 ± 0,46	245,9 ± 1,7	906,6 ± 1,7	175,21 ± 2,98
<b>Ti6Al4V – Carga de 5,0 N</b>					
Antes	-371,4	67,42 ± 0,46	269,9 ± 1,5	909,3 ± 1,5	420,35 ± 8,90
Durante	-832,4	75,46 ± 0,49	752,7 ± 17,2	893,4 ± 5,0	1,48 ± 0,01
Depois	-296,0	62,20 ± 0,42	319,5 ± 1,8	903,6 ± 1,5	483,18 ± 12,95
<b>LRTi6Al4V – Carga de 2,0 N</b>					
Antes	-392,0	84,67 ± 0,54	278,9 ± 1,5	934,5 ± 1,5	655,02 ± 18,32
Durante	-900,8	93,05 ± 0,60	1007,2 ± 17,1	841,0 ± 4,1	3,61 ± 0,04
Depois	-202,4	79,67 ± 0,52	269,5 ± 1,5	928,7 ± 1,5	665,70 ± 21,93
<b>LRTi6Al4V – Carga de 5,0 N</b>					
Antes	-428,5	97,92 ± 0,62	267,6 ± 1,5	936,8 ± 1,5	645,60 ± 17,04
Durante	-827,8	110,77 ± 0,66	649,1 ± 19,5	967,6 ± 6,8	1,06 ± 0,01
Depois	-273,9	93,27 ± 0,59	281,2 ± 1,8	938,7 ± 1,8	473,75 ± 24,09

Nota: Faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz sob controle potencioestático.

Fonte: O AUTOR, 2014.

### 3.4 Polarização Potenciodinâmica

Para se ter um conhecimento mais abrangente do efeito do potencial sobre o comportamento tribocorrosivo, levantaram-se curvas de polarização para casos com e sem atrito da amostra com o contracorpo de alumina.

#### 3.4.1 Aço Inoxidável AISI 304L

Os ensaios de polarização do aço inoxidável AISI 304L em meio a 0,90% m/v NaCl podem ser observados na Figura 3.22. Para as duas cargas, as curvas de polarização durante o desgaste apresentam potenciais de corrosão cerca de 0,2 V menores que o potencial de corrosão da amostra sem ser desgastada. Da mesma forma, a densidade de corrente de corrosão aumenta cerca de duas ordens de grandeza. Esses valores são obtidos devido à quebra da camada passiva do metal na região de desgaste, tornando a trilha ativa para reações de oxidação do material.

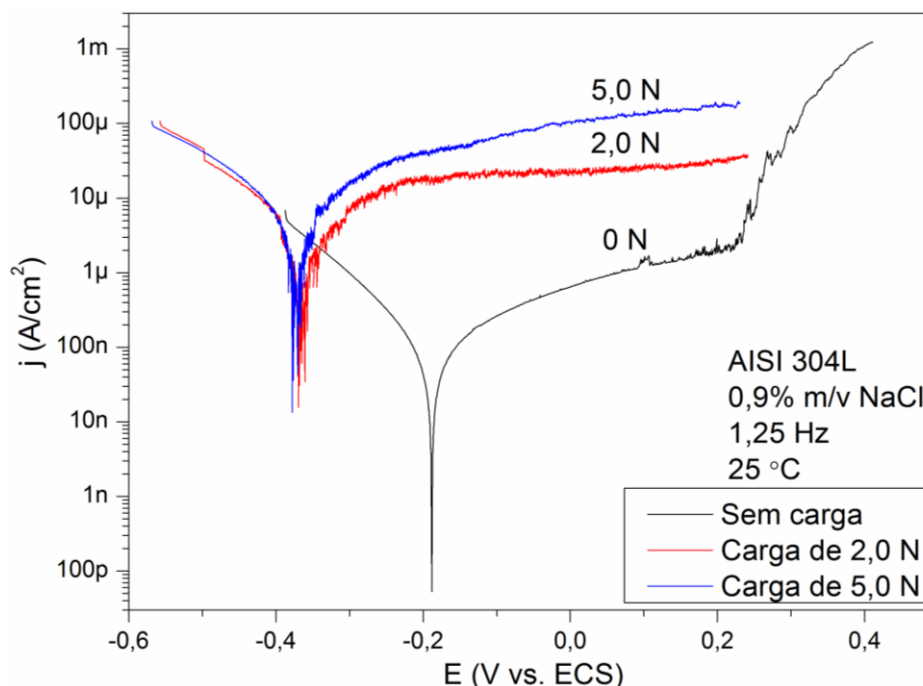
A inclinação da curva catódica do aço inoxidável AISI 304L é semelhante tanto para os ensaios com atrito quanto para o ensaio sem desgaste. Na região catódica, o material está protegido da corrosão. O desgaste puramente mecânico retira partículas de metal que podem oxidar no eletrólito.

Já as curvas anódicas do metal sob desgaste apresentam comportamentos diferentes dos observados no trecho catódico. A inclinação da curva anódica é mais pronunciada para a carga maior, evidenciando uma maior taxa de corrosão.

Ao atingir potenciais mais elevados, a dissolução metálica se intensifica e os detritos gerados pelo desgaste do material podem interagir entre o contracorpo e a amostra, acelerando o desgaste. Além disso, a tensão normal para a carga de 5,0 N é maior. A interação entre os corpos, dessa forma, é intensificada tanto pelos detritos quanto pela tensão e o desgaste maior ocorre para a tensão de 5,0 N. O efeito da carga na região passiva pode ser sentido pela densidade de corrente. Deste modo, no potencial de 0,0 V vs ECS, a amostra não atritada tem corrente

anódica aproximada de  $0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; e sob carga de 2,0 N,  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; e em 5,0 N,  $110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Isso mostra o efeito do atrito no aumento da corrosão.

Figura 3.22 – Efeito da carga nas curvas de polarização catódica e anódica para o aço inoxidável AISI 304L



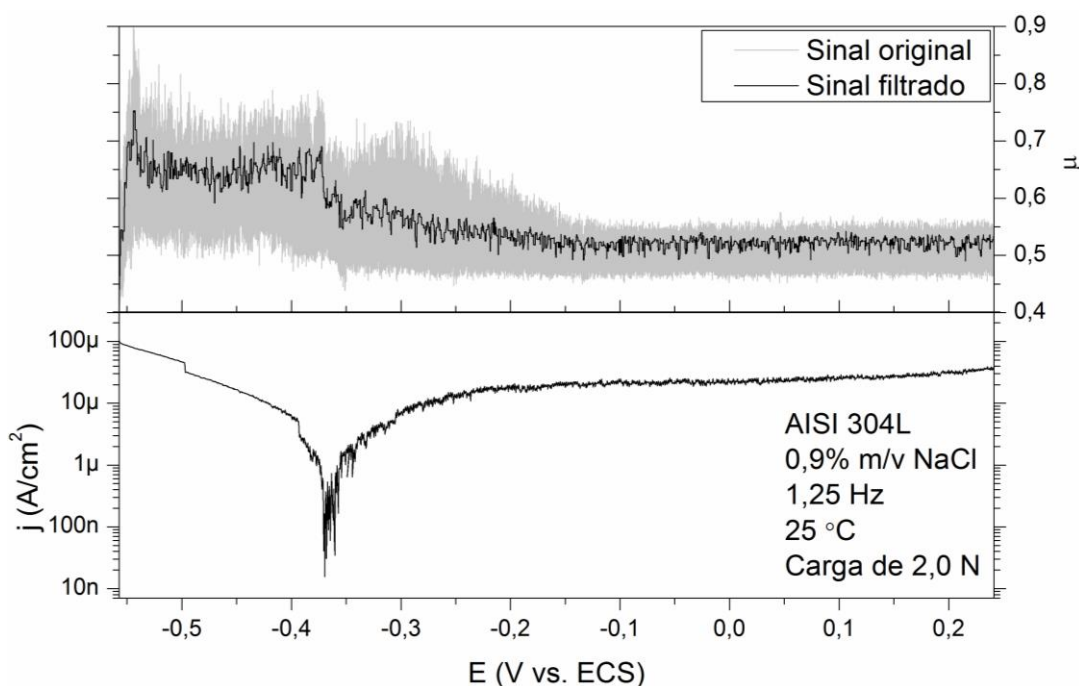
Fonte: O AUTOR, 2014.

Os coeficientes de atrito medido também foram correlacionados com as curvas de polarização. O sinal original foi filtrado para melhor observação dos efeitos do potencial na avaliação do atrito. Tanto os sinais originais quanto os sinais filtrados são exibidos para comprovar a eficácia da filtragem.

O efeito do atrito com a evolução do potencial para a carga de 2,0 N pode ser observado na Figura 3.23. Nota-se que o coeficiente de atrito tem uma dependência com o potencial aplicado, especialmente para potenciais próximos ao potencial de corrosão. Na região catódica, o coeficiente de atrito é maior do que na região anódica. Há uma variação brusca de cerca de 0,1 próximo ao potencial de corrosão. Devido à proteção contra a corrosão, a região catódica apresenta um desgaste puramente mecânico, embora haja o risco de haver fragilização por hidrogênio na

superfície em potenciais catódicos, ela deve ter pequeno efeito. Desse modo, o coeficiente de atrito na região catódica corresponde ao desgaste puramente mecânico. Entretanto, ao atingir potenciais anódicos, há uma tentativa de formação do filme passivo, que é prontamente quebrado e transformado em íons e detritos. Além disso, também há uma tendência à dissolução do substrato. A interação do contracorpo com o metal se transforma e essa queda no coeficiente de atrito pode indicar uma mudança de mecanismos de desgaste.

Figura 3.23 – Efeito do potencial no coeficiente de atrito para o aço inoxidável AISI 304L submetido à carga de 2,0 N

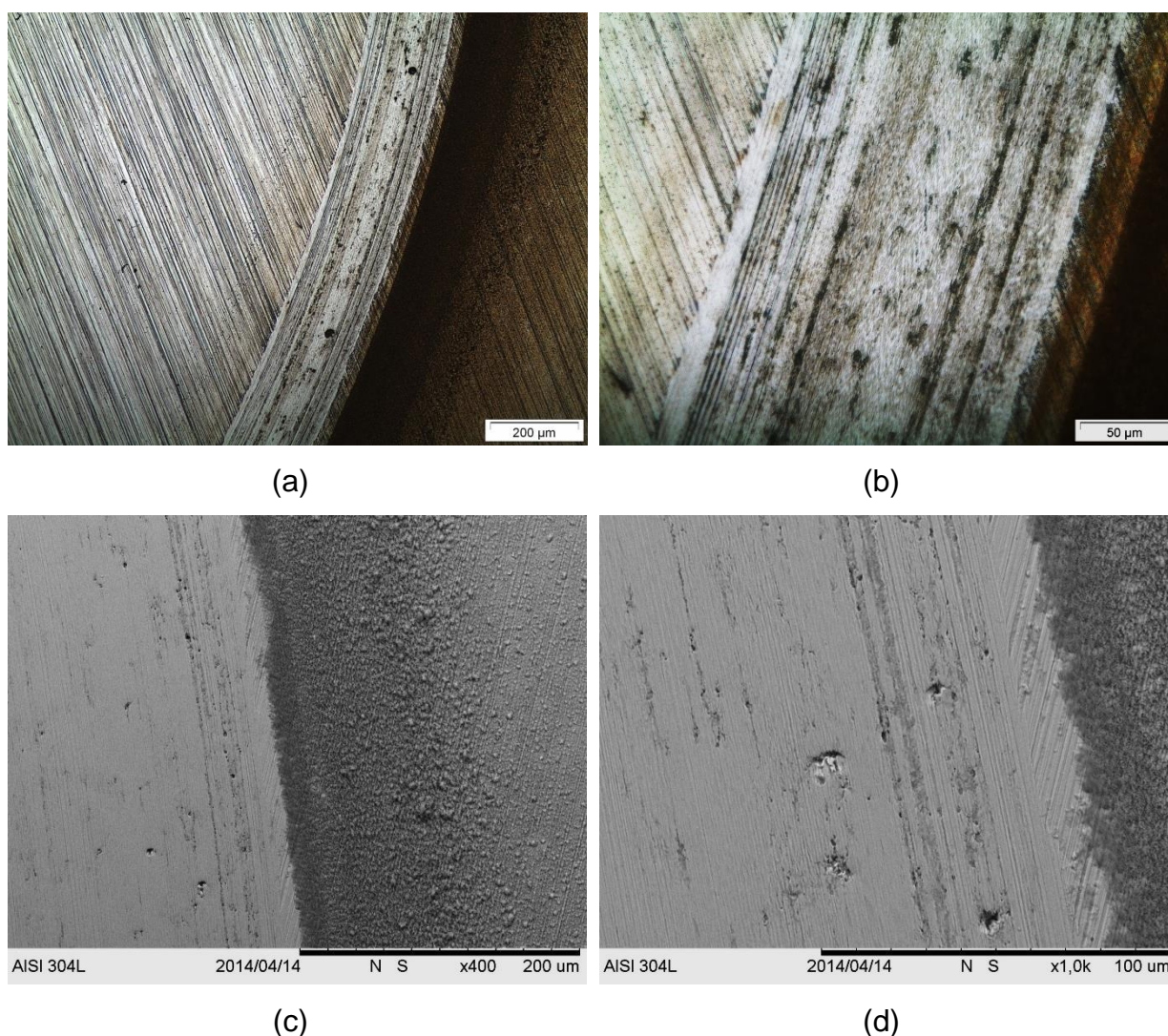


Fonte: O AUTOR, 2014.

Ao analisar as micrografias obtidas em microscópios ópticos e eletrônicos de varredura (veja Figura 3.24) é possível comparar o desgaste tribocorrosivo do ensaio de polarização com o obtido no monitoramento em circuito aberto. Ainda há predominância dos fenômenos abrasivos, porém notam-se pequenas regiões com desprendimento local de partículas. Esse desprendimento pode estar associado à formação de óxidos na superfície devido ao potencial aplicado, caracterizando um desgaste assistido por dissolução.



Figura 3.24 – Trilha de desgaste do ensaio de polarização para o aço inoxidável AISI 304L com carga de 2,0 N



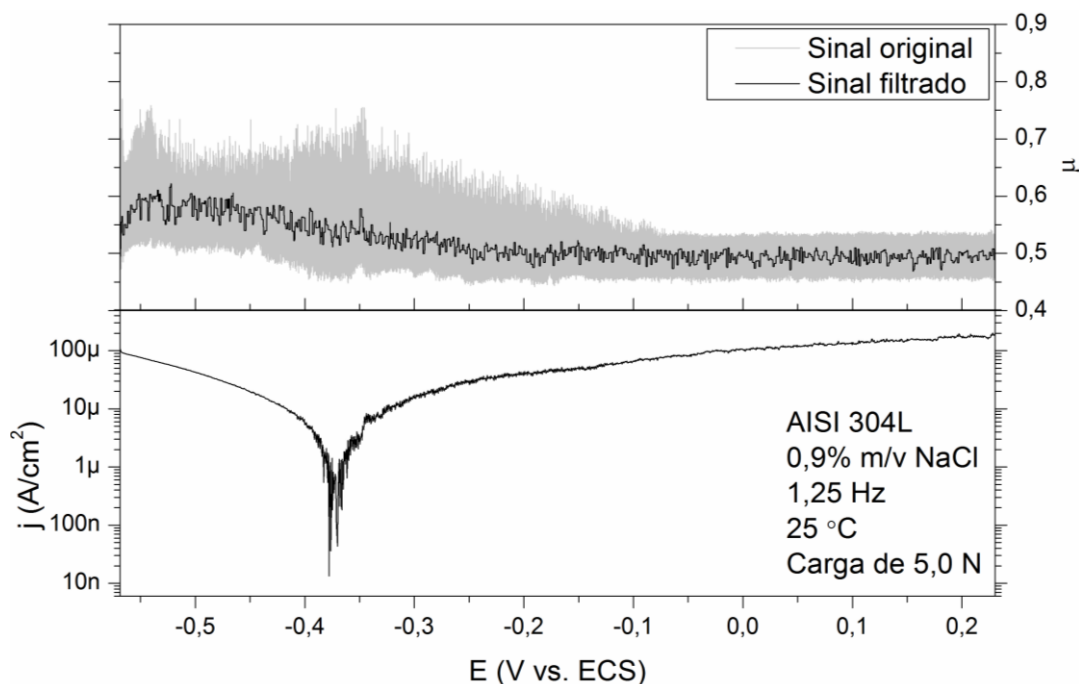
Legenda: Microscopia óptica (a, b) e microscopia eletrônica de varredura (c, d).

Nota: Letra N na legenda da microscopia eletrônica de varredura indica energia de 15 kV.

Fonte: O AUTOR, 2014.

O efeito do atrito com a evolução do potencial para a carga de 5,0 N também pode ser observado na Figura 3.25. Observa-se uma pequena dependência do coeficiente de atrito com o potencial aplicado com carga de 2,0 N. Contudo, a região catódica também exhibe coeficiente de atrito maior que a região anódica. Pelos mesmos motivos, pode-se concluir que, na região catódica, há desgaste puramente mecânico, enquanto, na região anódica, há o efeito do potencial anódico que atua como força motriz favorecendo a dissolução.

Figura 3.25 – Efeito do potencial no coeficiente de atrito para o aço inoxidável AISI 304L submetido à carga de 5,0 N

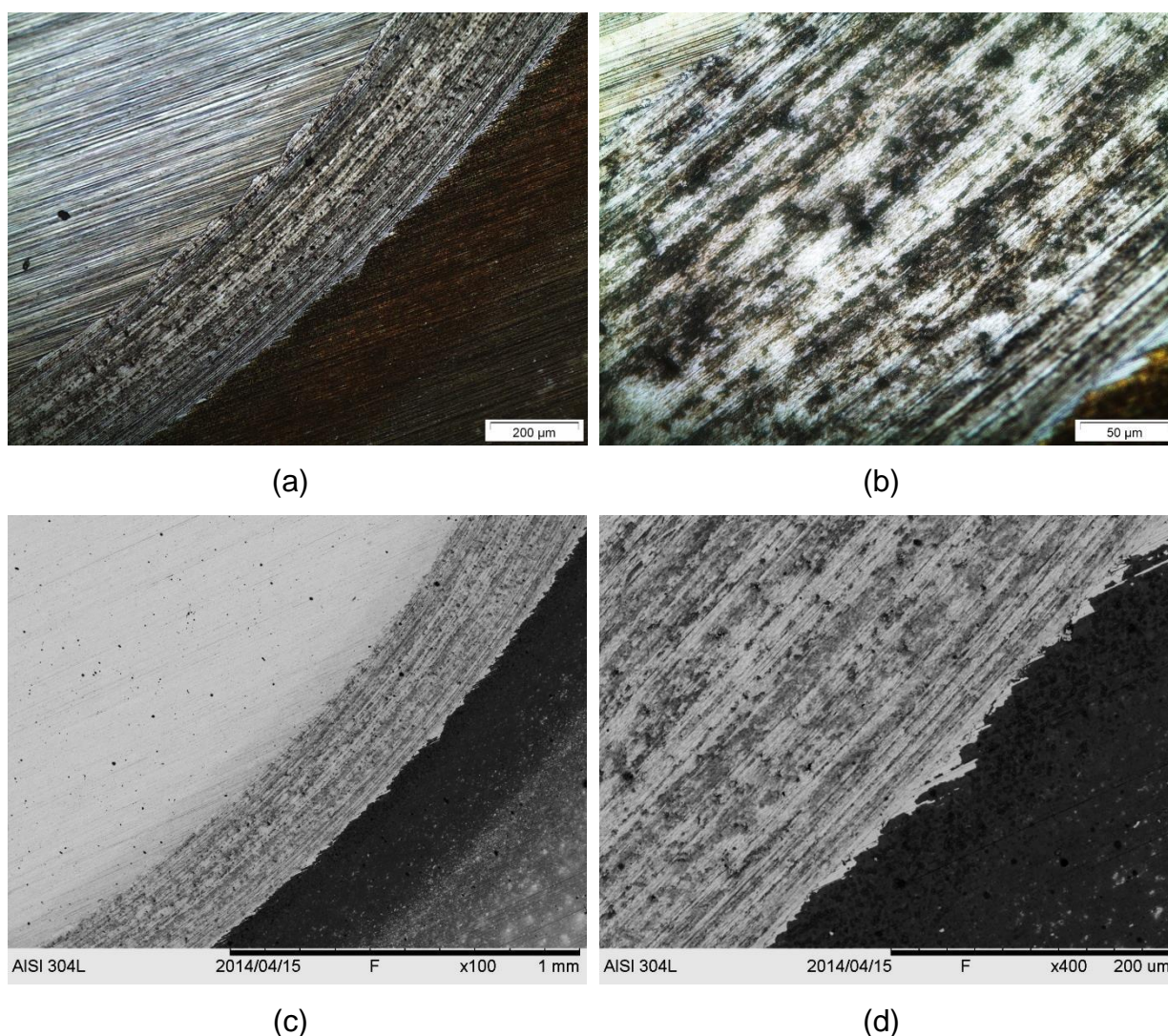


Fonte: O AUTOR, 2014.

As micrografias da trilha de desgaste, obtidas em microscópios ópticos e eletrônicos de varredura, podem ser visualizadas na Figura 3.26. Ao comparar o desgaste tribocorrosivo do ensaio de polarização com o obtido no monitoramento em circuito aberto, observa-se uma trilha de desgaste bastante diferente. O desgaste do ensaio de polarização com carga de 2,0 N apresentou pequenas regiões com desprendimento de partículas, enquanto, para a carga de 5,0 N, há muitas regiões em que ocorre esse fenômeno. Esse fato corresponde à mudança no mecanismo de desgaste. O potencial anódico aplicado favorece a oxidação da superfície do metal, promovendo a dissolução metálica, que finalmente é desprendida da superfície.

É importante salientar que as micrografias das trilhas evidenciam o estado final da superfície. Dessa forma, os fenômenos de desgaste avaliados são relacionados ao desgaste após o final da polarização.

Figura 3.26 – Trilha de desgaste do ensaio de polarização para o aço inoxidável AISI 304L com carga de 5,0 N



Legenda: Microscopia óptica (a, b) e microscopia eletrônica de varredura (c, d).

Nota: Letra F na legenda da microscopia eletrônica de varredura indica energia de 5 kV.

Fonte: O AUTOR, 2014.

### 3.4.2 Titânio Comercialmente Puro

Os ensaios de polarização do titânio comercialmente puro (CPTi) em meio a 0,90% m/v NaCl podem ser observados na Figura 3.27. Para as cargas de 2,0 N e 5,0 N, as curvas de polarização apresentam potenciais de corrosão, respectivamente, de cerca de 0,3 V e 0,4 V menor que o potencial de corrosão da

amostra sem carregamento. O potencial de corrosão da amostra sem ser desgastada é de -380 mV vs. ECS. Este potencial é próximo do obtido por Amaya-Vazquez *et al.* (2012) para a solução 3,5% m/v NaCl. Já a densidade de corrente de corrosão aumenta uma ordem de grandeza para ambas as cargas. Por também ser um material passivo, os valores para o CPTi se referem à quebra da camada passiva do metal na região de desgaste, tornando ativa a região desgastada.

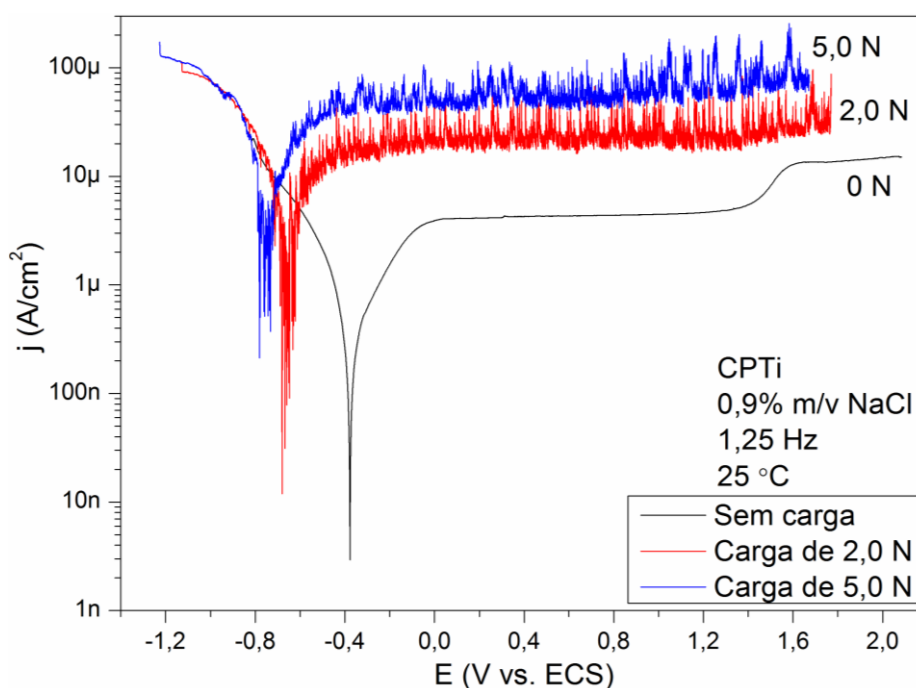
Assim como observado no aço inoxidável AISI 304L, a inclinação da curva catódica próximo ao potencial de corrosão é semelhante para todos os ensaios de polarização, tanto com quanto sem aplicação de carga. Nessa região, o desgaste tende a ser puramente mecânico. Entretanto, é possível que haja formação de bolhas de hidrogênio nos potenciais catódicos aplicados, pois o potencial é inferior ao de evolução de hidrogênio em meio neutro à temperatura ambiente. Contudo, o tempo de exposição é muito pequeno e, dessa forma, o material não se fragiliza, mas pode ter seu coeficiente de atrito alterado.

Na curva anódica do metal sem atrito, é possível observar um platô com densidade de corrente praticamente constante. Isso indica que o filme passivo está íntegro. Entretanto, sob carregamento, a dispersão do sinal é mais acentuada para a menor carga, podendo indicar a ocorrência de fenômenos distintos de desgaste. Além disso, ocorrem transientes de corrente que indicam a instabilidade da superfície com amplitude na ordem de dezenas de microampères para ambas as cargas. Esse comportamento mais intenso não ocorre para o aço inoxidável. Assim, o perfil transversal das trilhas (veja Figura 3.9) pode ser associado à maior intensidade dos fenômenos eletroquímicos. Esses perfis rugosos foram encontrados por Galliano *et al.* (2001) para titânio sem tratamento superfície em desgaste contra alumina em movimento recíproco.

O efeito da carga na região passiva pode ser sentido pela densidade de corrente. Deste modo, no potencial de 0,0 V vs ECS, a amostra não atritada tem corrente anódica aproximada de 4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; e sob carga de 2,0 N, 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; e em 5,0 N, 50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Isso mostra o efeito do atrito no aumento da corrosão. Esses valores, para um mesmo potencial indicam que a comparação do titânio com o aço inoxidável tem menor corrente anódica para mesmo potencial e carga. Porém, como o volume da trilha é maior, pode indicar que o processo tribocorrosivo no titânio puro

tem forte componente mecânico e menos eletroquímico, em comparação com o aço inoxidável.

Figura 3.27 – Efeito da carga nas curvas de polarização catódica e anódica para o CPTi

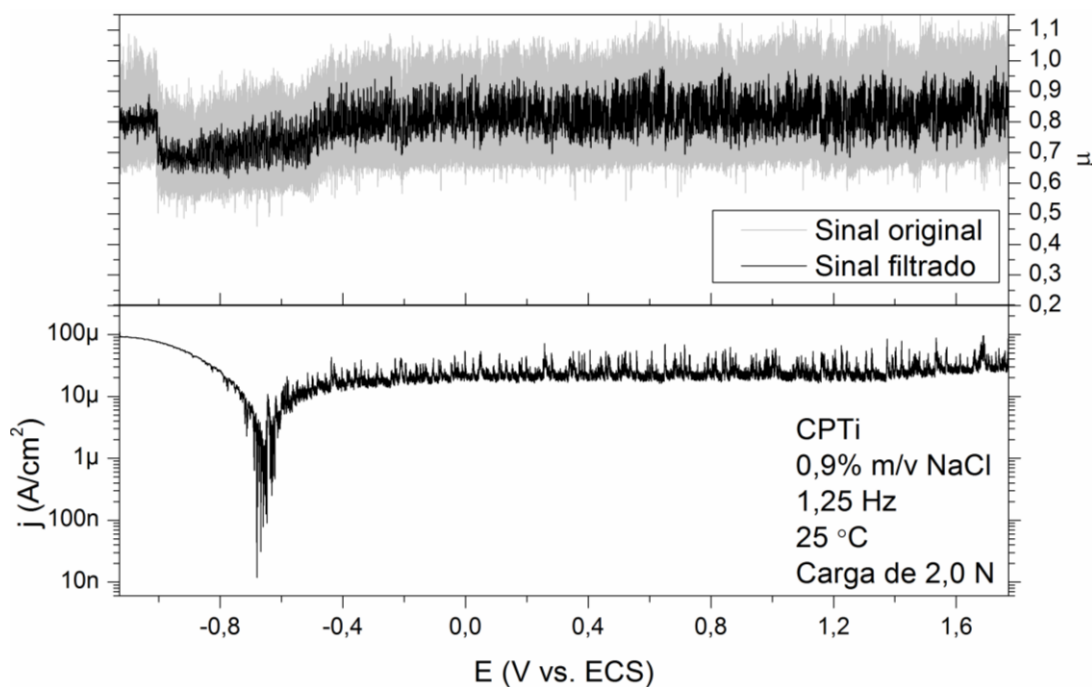


Fonte: O AUTOR, 2014.

A dependência do coeficiente de atrito com a evolução do potencial também foi analisado nos dois ensaios com atrito. Para a carga de 2,0 N, é possível notar uma queda abrupta do coeficiente de atrito na região catódica (veja Figura 3.28). Nessa região, o potencial catódico pode estar relacionado à formação de bolhas na superfície do material, devido à redução do hidrogênio. Essas bolhas, ao interagir com os corpos, pode reduzir o coeficiente de atrito local, pois atuaria como um lubrificante. Os valores mais baixos de atrito na região catódica estão associados a desgaste puramente mecânico. Após essa mudança dos valores de atrito, o coeficiente aumenta devagar até se estabilizar nos potenciais mais anódicos. Isso ocorre devido à formação da camada passiva do metal. Em potenciais pouco anódicos, a camada passiva não se forma tão rapidamente quanto o desgaste. O

desgaste dessa camada provoca o desprendimento de óxidos que interagem com os corpos e tenderia a aumentar o atrito.

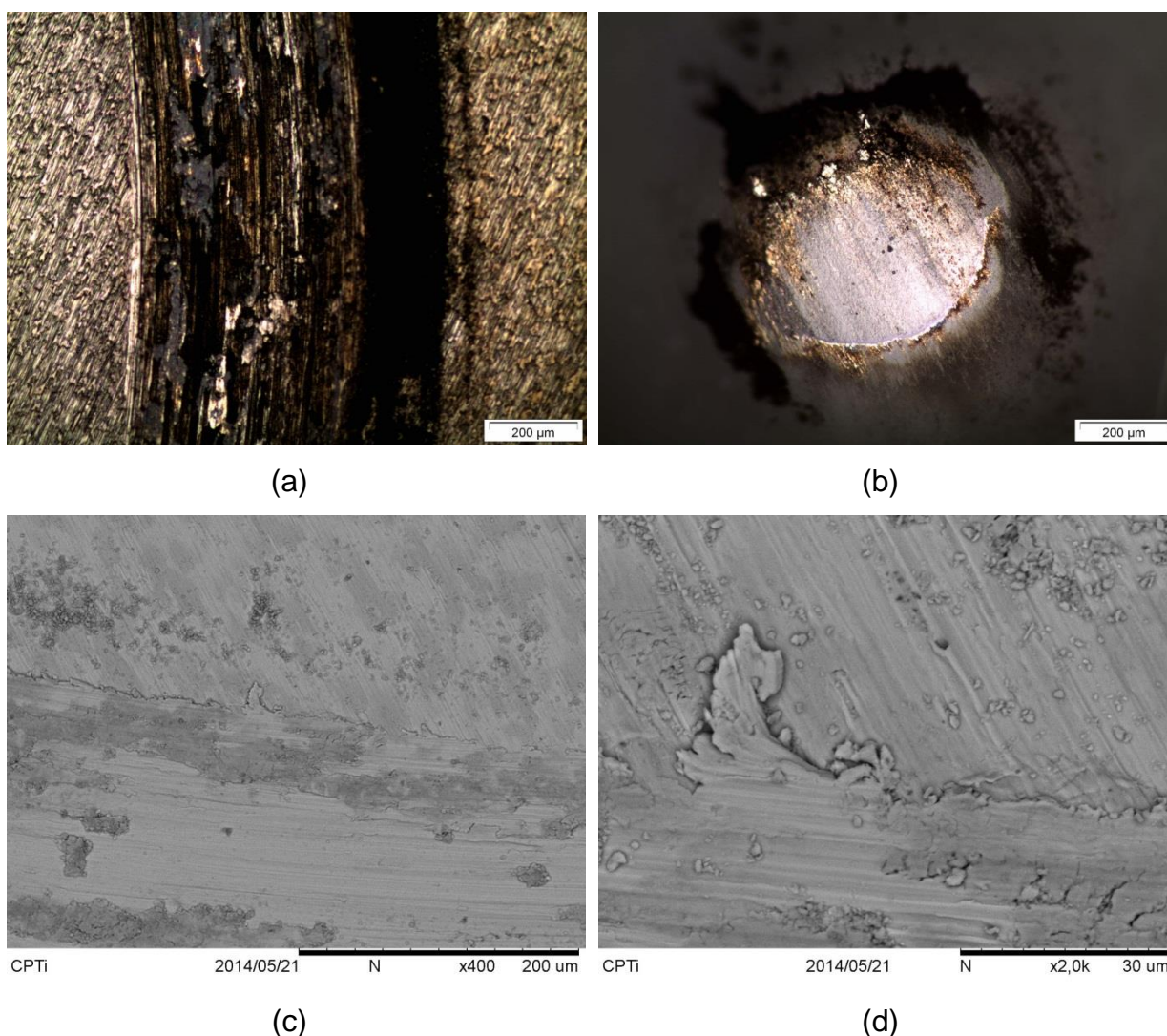
Figura 3.28 – Efeito do potencial no coeficiente de atrito para o CPTi submetido à carga de 2,0 N



Fonte: O AUTOR, 2014.

Analisando as micrografias obtidas em microscópios ópticos e eletrônicos de varredura (veja Figura 3.29) é possível comparar o desgaste do ensaio de polarização com o obtido em circuito aberto. Há predominância de mecanismos adesivos e de dissolução do metal, assim como em circuito aberto. Contudo, é possível observar ranhuras na amostra e, nas extremidades da trilha, notam-se pequenas deformações plásticas típicas do desgaste abrasivo por microcortes superficiais (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2005). A contribuição abrasiva se deve, provavelmente, ao desgaste mecânico na região catódica. A superfície desgastada e os detritos gerados contribuem para o desgaste abrasivo.

Figura 3.29 – Trilha de desgaste do ensaio de polarização para o CPTi com carga de 2,0 N



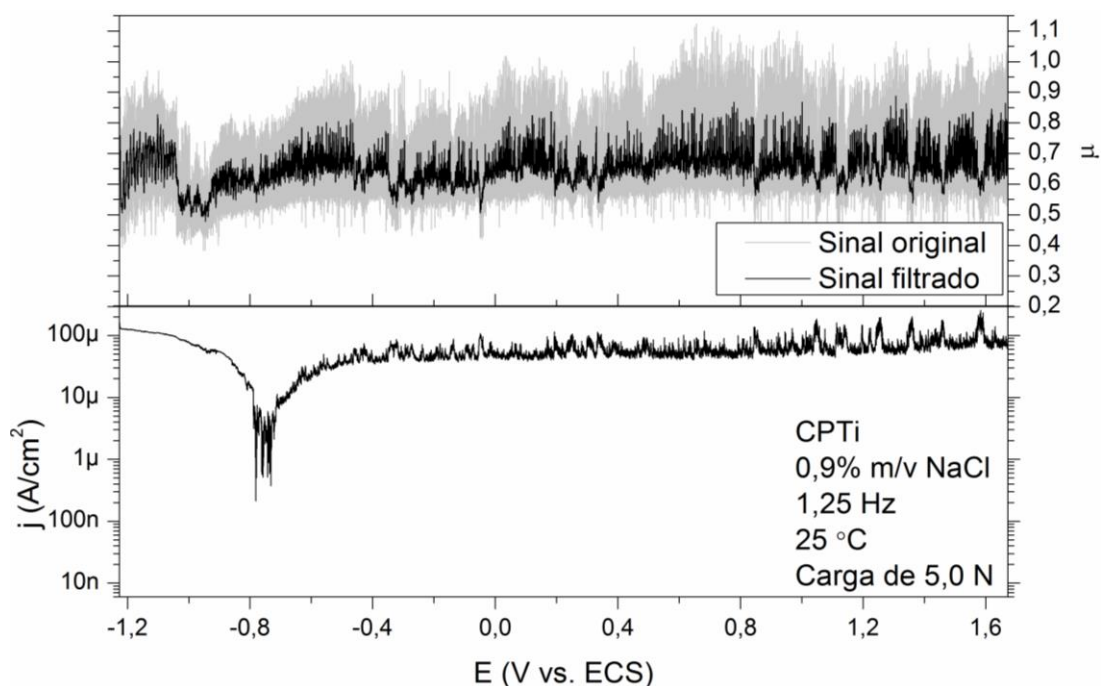
Legenda: Microscopia óptica (a, b) e microscopia eletrônica de varredura (c, d).

Nota: Letra N na legenda da microscopia eletrônica de varredura indica energia de 15 kV.

Fonte: O AUTOR, 2014.

Da mesma forma, foi analisado o comportamento do coeficiente de atrito para o ensaio de polarização com carga de 5,0 N (veja Figura 3.30). A mesma queda do coeficiente de atrito é observada e em potenciais similares para os dois ensaios. Uma possibilidade é que, além da ausência de corrosão e formação de óxidos, pequenas bolhas de hidrogênio favorecessem o deslizamento do contracorpo. O comportamento do atrito tanto na região catódica quanto na região anódica é semelhante para os dois ensaios.

Figura 3.30 – Efeito do potencial no coeficiente de atrito para o CPTi submetido à carga de 5,0 N



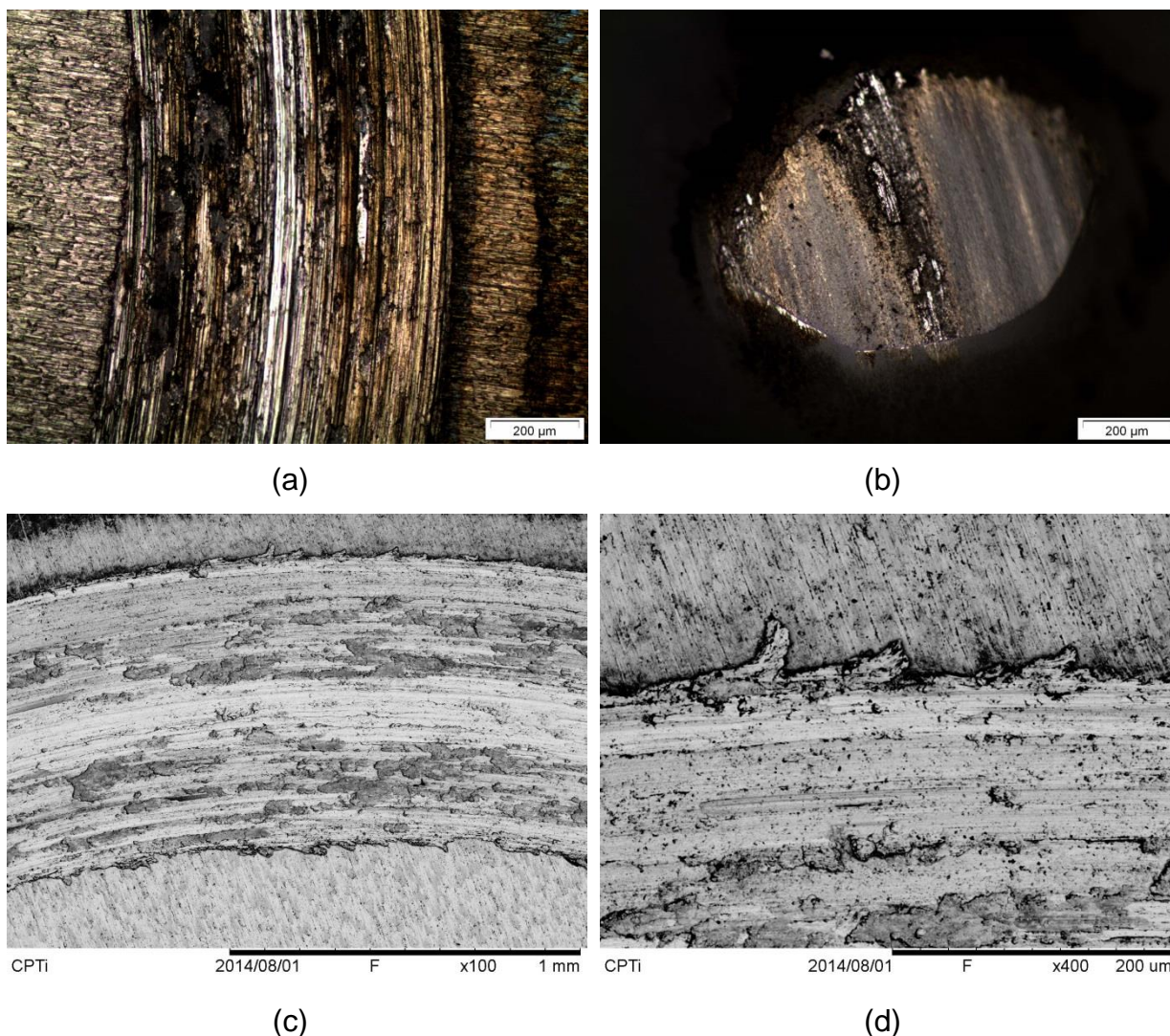
Fonte: O AUTOR, 2014.

As micrografias obtidas nos microscópios ópticos e eletrônicos de varredura (veja Figura 3.31) permitem uma análise da superfície desgastada e do contracampo utilizado. Diferentemente do observado nos ensaios de monitoramento em circuito aberto e no ensaio de polarização com carga de 2,0 N, a trilha desgastada apresenta muitas ranhuras. A carga de 5,0 N desgasta uma maior área da amostra. Dessa forma, os detritos gerados durante o desgaste podem ficar alojados na trilha e intensificar o desgaste para o maior carregamento. O desgaste observado possui mecanismos abrasivos, adesivos e de dissolução metálica. Os fenômenos de adesão e dissolução foram exibidos em todos os ensaios de monitoramento de circuito aberto e polarização. Já o mecanismo abrasivo se mostra intenso nessa condição.

Além disso, é importante observar que as micrografias das trilhas só relatam o estado final da superfície. Os fenômenos de desgaste avaliados são, dessa forma, relacionados ao desgaste após o ensaio. Não é possível afirmar qual tipo de mecanismo cada está presente em cada potencial.



Figura 3.31 – Trilha de desgaste do ensaio de polarização para o CPTi com carga de 5,0 N



Legenda: Microscopia óptica (a, b) e microscopia eletrônica de varredura (c, d).

Nota: Letra F na legenda da microscopia eletrônica de varredura indica energia de 5 kV.

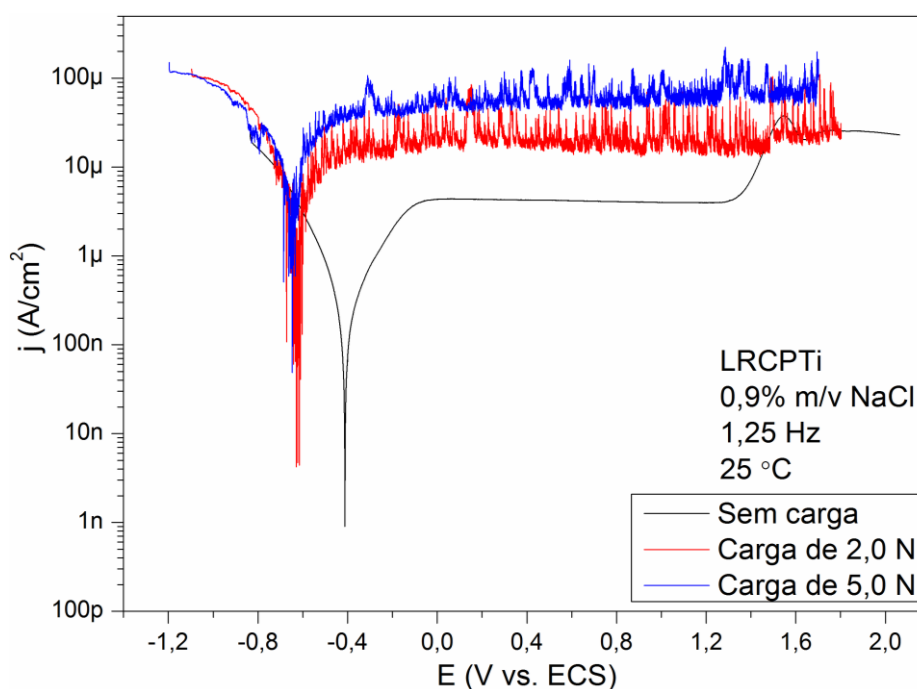
Fonte: O AUTOR, 2014.

### 3.4.3 Titânio Comercialmente Puro com Tratamento de Refusão a Laser

Para avaliar o efeito do tratamento térmico, ensaios de polarização no titânio comercialmente puro refundido a laser (LRCPTi) em meio a 0,90% m/v NaCl foram realizados (veja Figura 3.32). Houve uma pequena melhora, mas não significativa, no potencial de corrosão de amostra sob desgaste comparado ao CPTi sem

tratamento. O potencial de corrosão obtido para a amostra sem desgaste é de -410 mV vs. ECS. O potencial também está próximo do obtido por Amaya-Vazquez *et al.* (2012), embora tenham utilizado uma solução 3,5% m/v NaCl. Para o ensaio sem carga, o potencial de corrosão do LRCPTi é praticamente o mesmo que o do CPTi. O mesmo platô de densidade de corrente é observado, indicando a permanência do filme passivo. O comportamento das curvas, no geral, foi semelhante ao observado para amostras sem tratamento.

Figura 3.32 – Efeito da carga nas curvas de polarização catódica e anódica para o LRCPTi

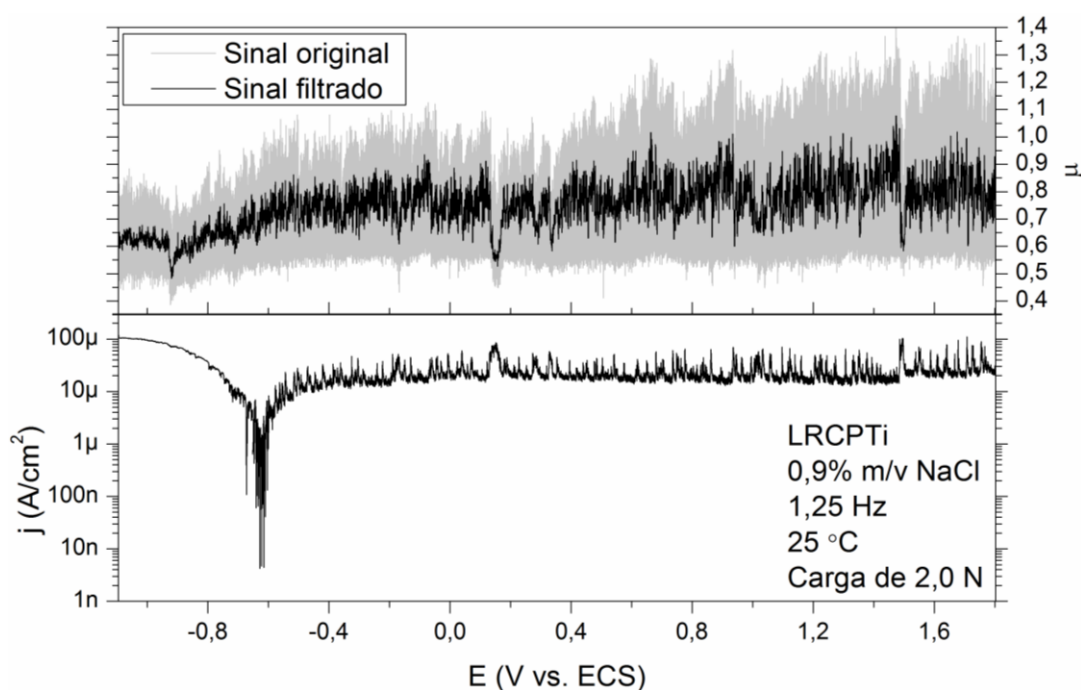


Fonte: O AUTOR, 2014.

O coeficiente de atrito para as curvas de polarização com carga de 2,0 N se comporta de maneira distinta quando comparado às amostras sem tratamento (veja Figura 3.33). A queda do coeficiente de atrito na região catódica observada no CPTi não é observada para as amostras com tratamento. A mudança no tamanho e na forma dos grãos cristalinos do metal pode ter alterado o comportamento do desgaste na região catódica. Essa região tratada a laser possui grãos maiores (AMAYA-VASQUEZ *et al.*, 2012) que diminuem a quantidade de contornos de grão,

o que pode modificar a reação da superfície à corrosão e também ao atrito. A camada tratada é da ordem de 1,0 mm, conforme indicado pelo teste de dureza ao longo da profundidade (AMAYA-VASQUEZ *et al.*, 2012). Na região anódica, o comportamento foi similar ao material sem tratamento.

Figura 3.33 – Efeito do potencial no coeficiente de atrito para o LRCPTi submetido à carga de 2,0 N

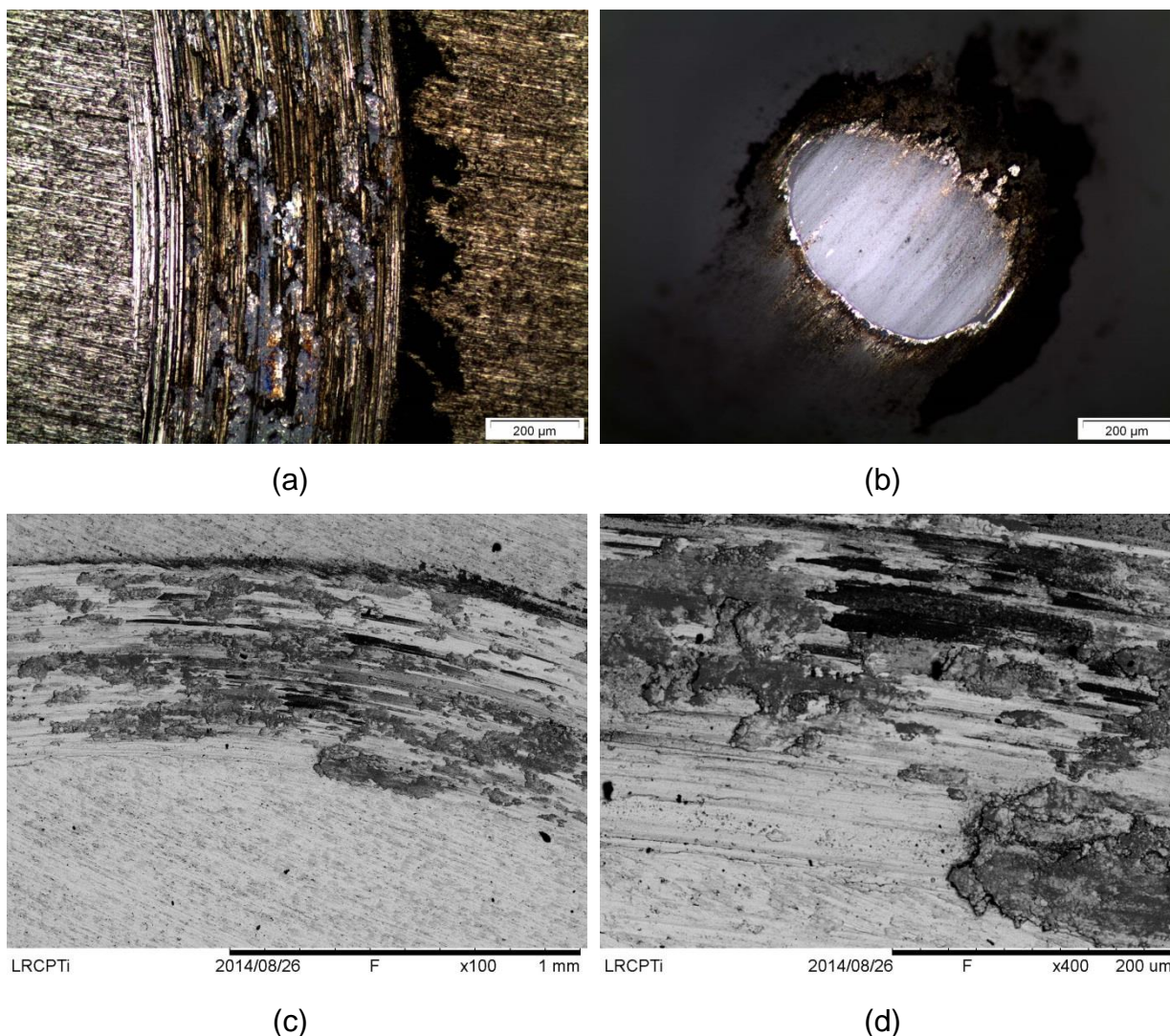


Fonte: O AUTOR, 2014.

Micrografias tiradas em microscópios ópticos e eletrônicos de varredura também foram obtidas para o LRCPTi (veja Figura 3.34). Ao comparar o desgaste das amostras com e sem tratamento para carga de 2,0 N, nota-se pouca diferença. Os supostos mecanismos de desgaste são essencialmente os mesmos.

O desgaste abrasivo ocorre majoritariamente na região catódica, onde há um desgaste praticamente apenas mecânico. Já o desgaste adesivo é característico do material, resultante da intensa deformação plástica superficial por causa da baixa dureza. Embora a dureza dos materiais tenha pouca influência na fricção entre superfícies, é esperado, em geral, coeficientes de atrito menores para materiais mais duros (MOORE e TEGART, 1952).

Figura 3.34 – Trilha de desgaste do ensaio de polarização para o LRCPTi com carga de 2,0 N



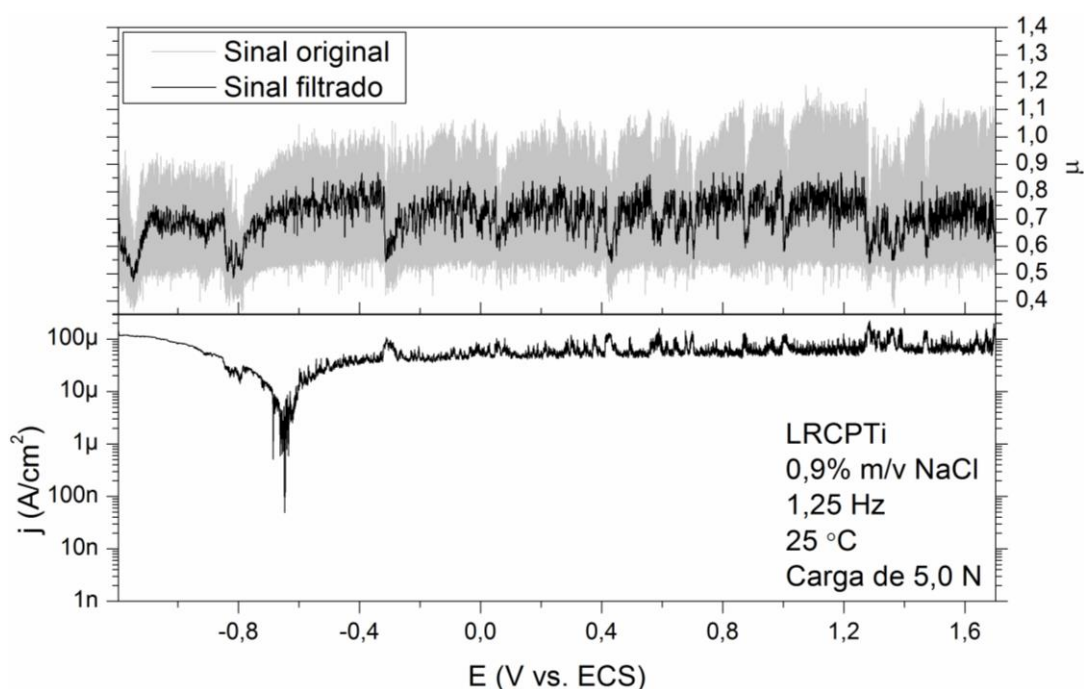
Legenda: Microscopia óptica (a, b) e microscopia eletrônica de varredura (c, d).

Nota: Letra F na legenda da microscopia eletrônica de varredura indica energia de 5 kV.

Fonte: O AUTOR, 2014.

O coeficiente de atrito também foi analisado para o ensaio de polarização com carga de 5,0 N (veja Figura 3.35). O comportamento do atrito é similar ao observado para a carga de 2,0 N. Não se observa a queda brusca do coeficiente de atrito na região catódica. Há somente uma variação ruidosa do sinal medido. Além disso, o comportamento na região anódica é semelhante às amostras sem e com tratamento de refusão a laser.

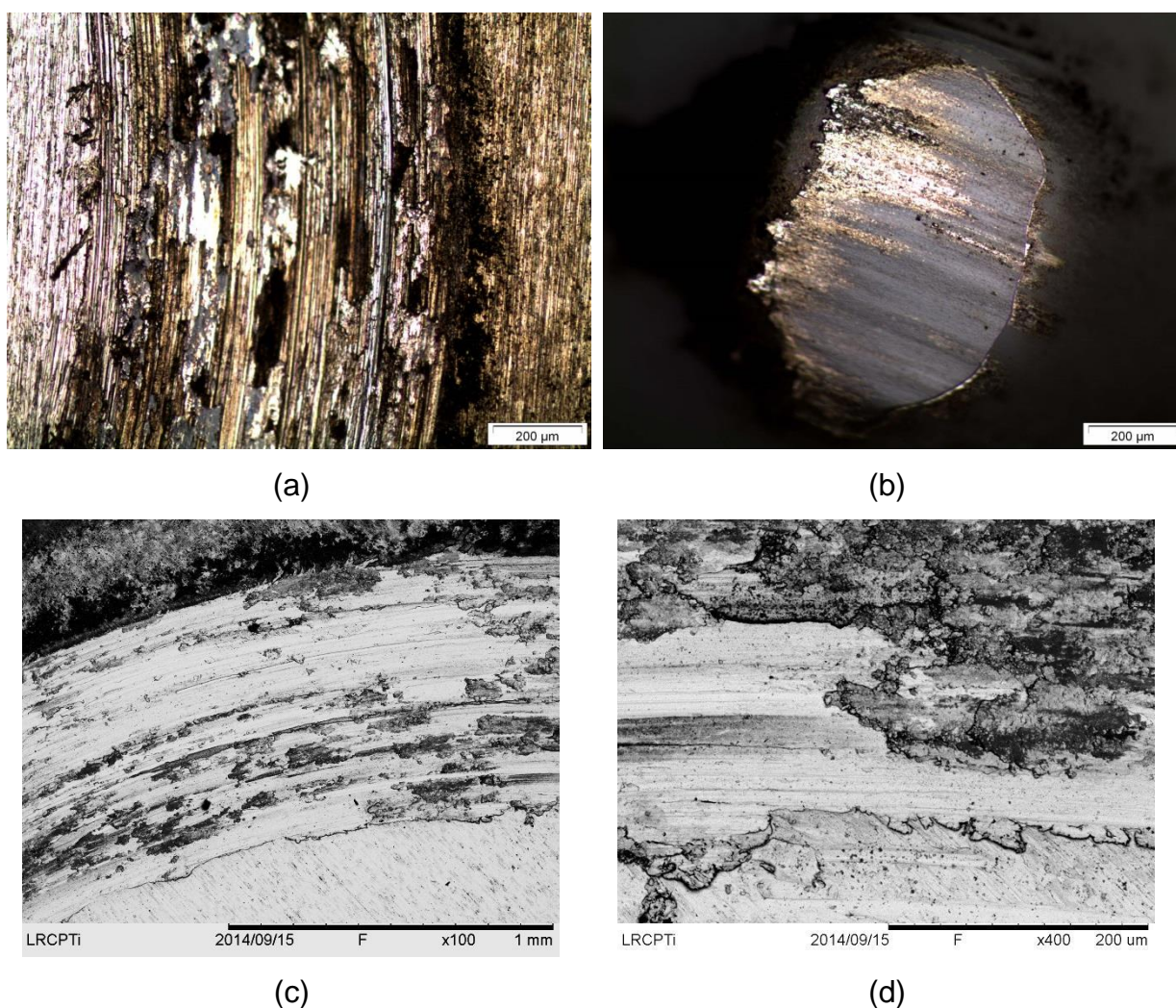
Figura 3.35 – Efeito do potencial no coeficiente de atrito para o LRCPTi submetido à carga de 5,0 N



Fonte: O AUTOR, 2014.

A única diferença que se observa nos ensaios de polarização que utilizam o CPTi, sem ou com tratamento, é a largura da trilha (veja Figura 3.36). Contudo, essa largura está relacionada às tensões mecânicas aplicadas na superfície e à dureza do material. Para cargas maiores, a largura da trilha é maior. É importante ressaltar que as micrografias das trilhas só relatam o estado final da superfície. Portanto, os fenômenos de desgaste avaliados são relacionados ao desgaste após o ensaio, não podendo ser explicitado qual tipo de mecanismo cada está presente em cada potencial.

Figura 3.36 – Trilha de desgaste do ensaio de polarização para o LRCPTi com carga de 5,0 N



Legenda: Microscopia óptica (a, b) e microscopia eletrônica de varredura (c, d).

Nota: Letra F na legenda da microscopia eletrônica de varredura indica energia de 5 kV.

Fonte: O AUTOR, 2014.

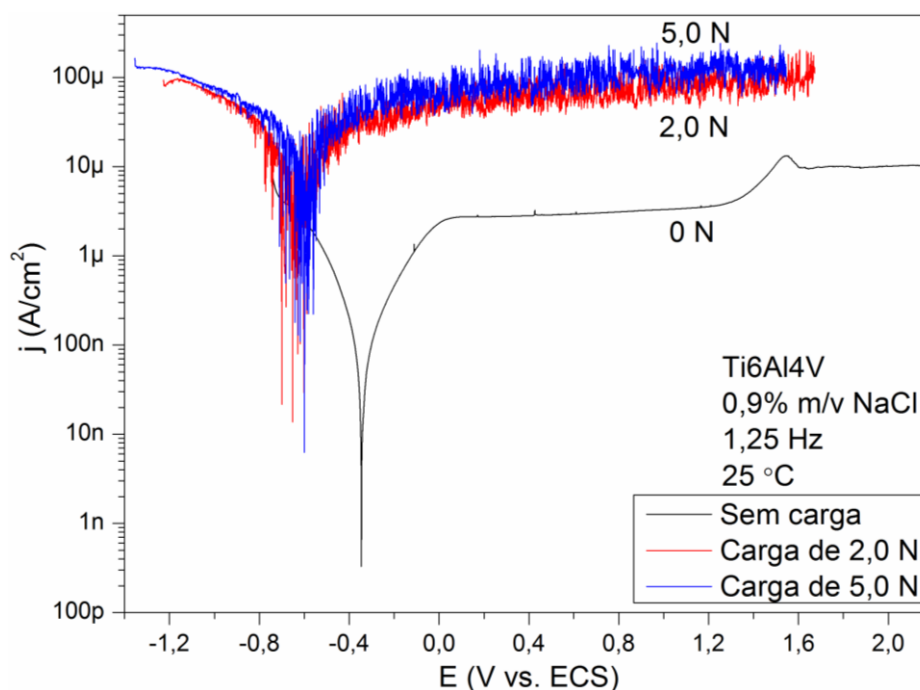
#### 3.4.4 Liga de Titânio Ti6Al4V

Os ensaios de polarização da liga Ti6Al4V podem ser observados na Figura 3.37. Os potenciais de corrosão dos ensaios com desgaste são semelhantes e são cerca de 0,3 V inferior ao potencial obtido sem atrito. O potencial de corrosão da liga Ti6Al4V sem ter sido desgastada é de -340 mV vs. ECS. Esse valor está condizente com o obtido por Amaya-Vazquez *et al.* (2012) para o mesmo material em

3,5% m/v NaCl. A densidade de corrente de corrosão também é semelhante com desgastes de 2,0 N e 5,0 N, sendo quase duas ordens de grandeza superior ao valor obtido para o ensaio sem desgaste. A liga de titânio Ti6Al4V também é um material passivo e os valores obtidos para potencial e densidade de corrente de corrosão estão relacionados à quebra da camada passiva e ao desgaste do substrato.

A curva anódica do metal sem desgaste apresenta um platô nos valores de densidade de corrente correspondente à formação do filme passivo do metal. Já as curvas anódicas para o metal sob carregamento são muito semelhantes. Na região anódica, a passivação do material é mais intensa e a remoção do filme passivo pode gerar detritos que interagem com os corpos do sistema tribológico. Essa interação pode intensificar o desgaste por meio da mudança dos mecanismos envolvidos. Além disso, o espalhamento de densidade de corrente observado pode ser considerado como o ciclo de passivação e remoção do filme passivo durante o ensaio.

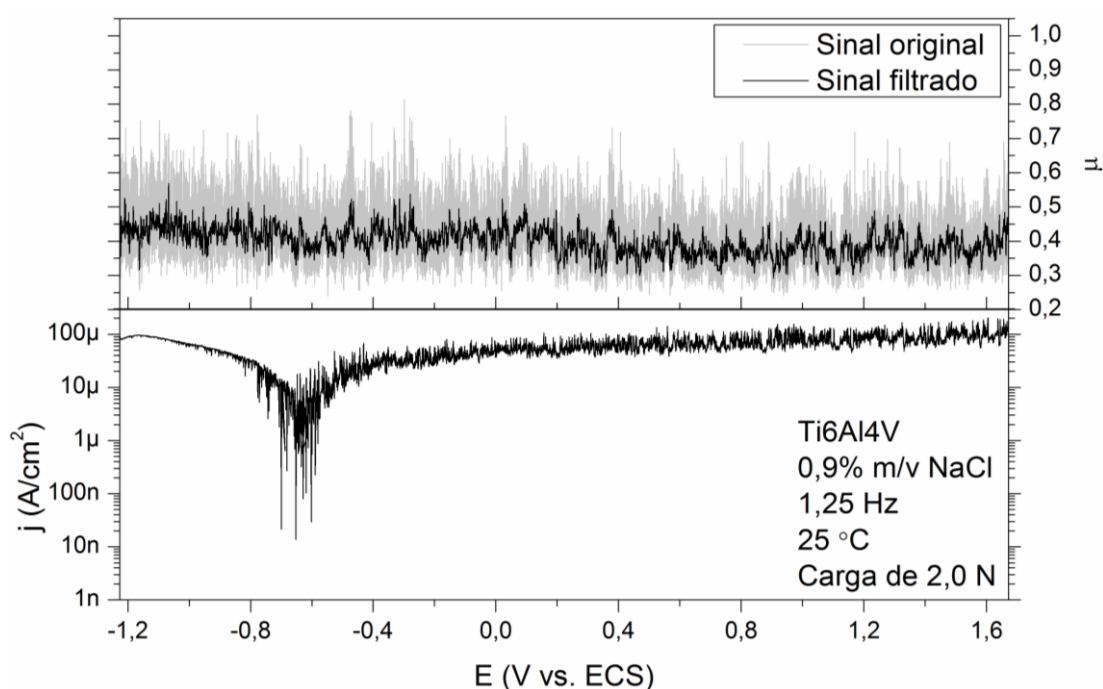
Figura 3.37 – Efeito da carga nas curvas de polarização catódica e anódica para a liga Ti6Al4V



Fonte: O AUTOR, 2014.

A relação do coeficiente de atrito com o potencial aplicado também foi analisado para a liga de titânio Ti6Al4V. A correlação desses dados para a carga de 2,0 N pode ser observada na Figura 3.38. Essa é uma indicação de que o mecanismo predominante de desgaste não sofre alterações na faixa de potencial utilizado no ensaio. Entretanto, o coeficiente de atrito médio é o menor observado dentre os materiais estudados. Essa liga também é a que possui maior dureza dentre os metais estudados.

Figura 3.38 – Efeito do potencial no coeficiente de atrito para a liga Ti6Al4V submetido à carga de 2,0 N



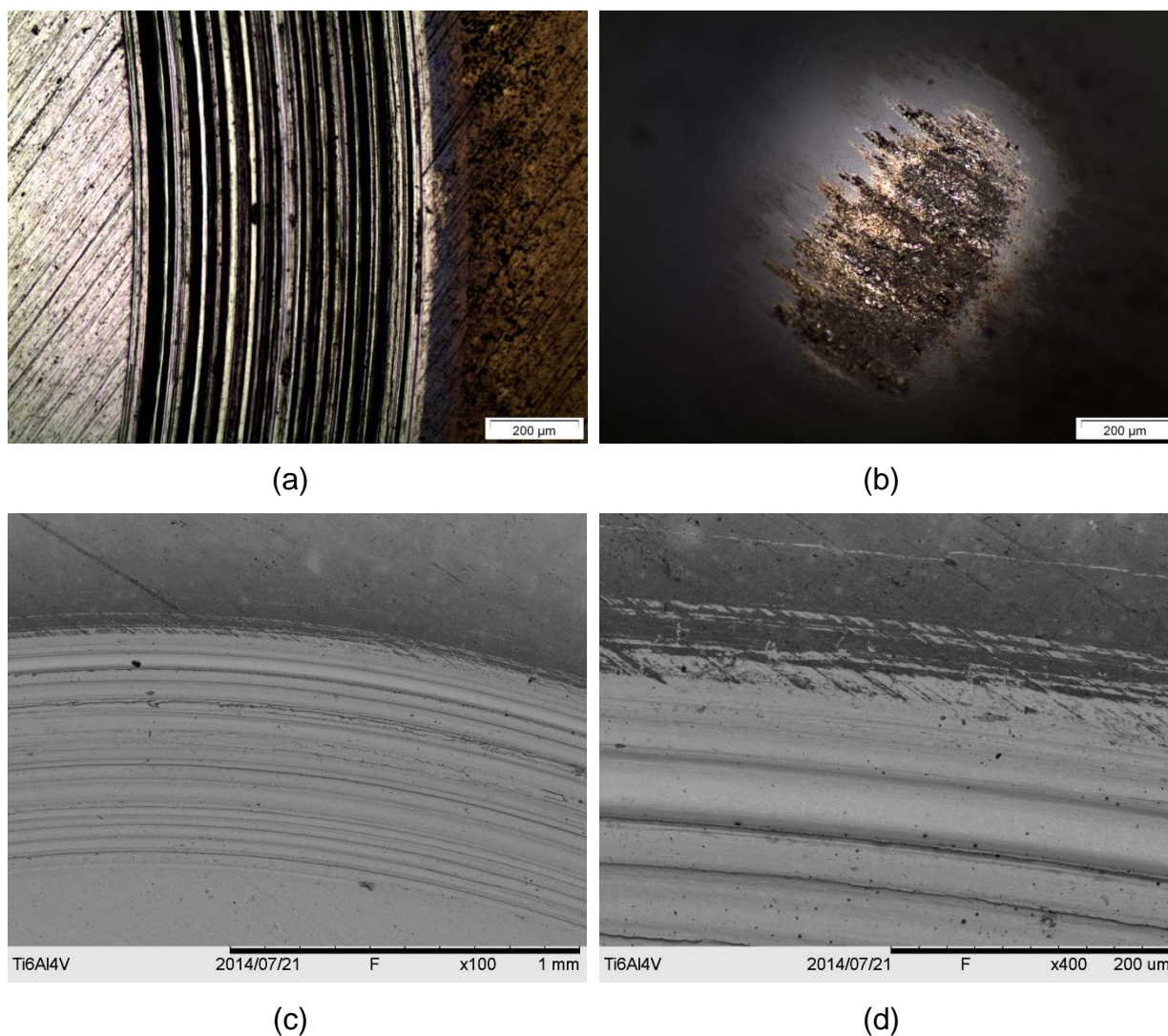
Fonte: O AUTOR, 2014.

Micrografias do desgaste e do contracorpo foram obtidas (veja Figura 3.39). Assim como para o ensaio de monitoramento em circuito aberto, é possível observar sulcos profundos na trilha de desgaste e ranhuras e partículas de óxido no contracorpo de alumina. Desse modo, o desgaste observado é um desgaste típico do mecanismo abrasivo. É importante observar que, embora a amostra tenha sido intensamente polarizada, a superfície do material após o ensaio para a carga de



2,0 N apresentou as mesmas características observadas sem o efeito da polarização.

Figura 3.39 – Trilha de desgaste do ensaio de polarização para a liga Ti6Al4V com carga de 2,0 N



Legenda: Microscopia óptica (a, b) e microscopia eletrônica de varredura (c, d).

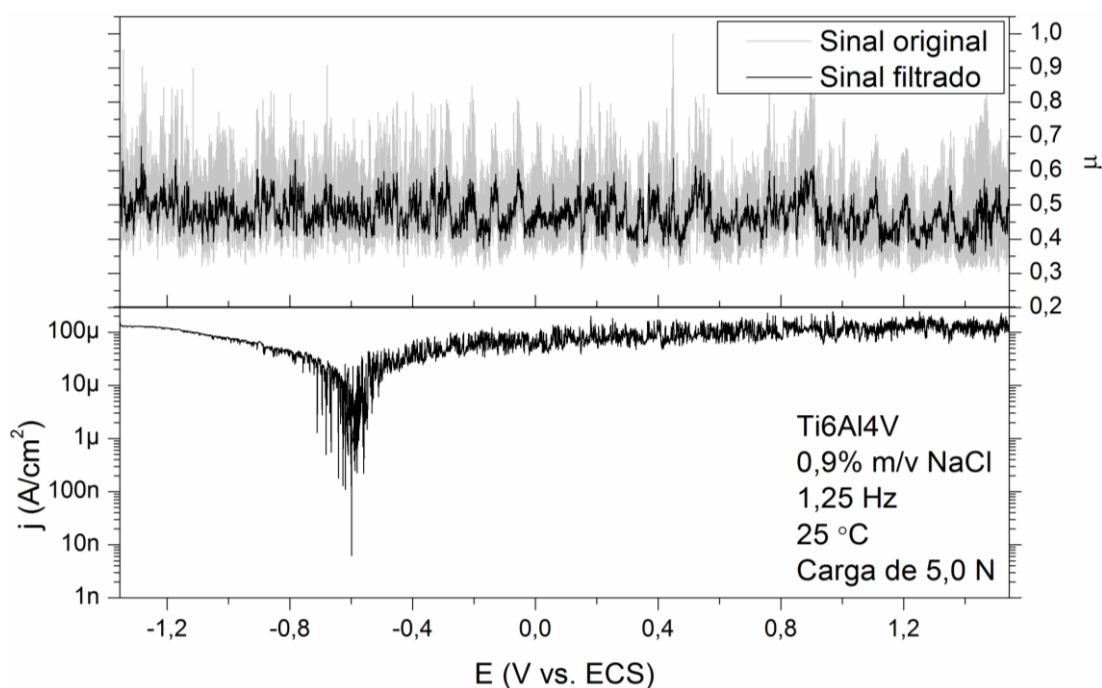
Nota: Letra F na legenda da microscopia eletrônica de varredura indica energia de 5 kV.

Fonte: O AUTOR, 2014.

O comportamento do coeficiente de atrito em função do potencial aplicado também foi analisado para a carga de 5,0 N (veja Figura 3.40). O mesmo comportamento foi observado em todos os potenciais. Entretanto, o coeficiente de

atrimento aumentou cerca de 0,1 comparado à carga de 2,0 N. A tensão na superfície do material é semelhante para ambas as cargas. Entretanto, para a carga de 5,0 N, uma maior área é afetada. Portanto, uma maior quantidade de detritos é produzida pelo desgaste e a interação com os demais corpos aumenta o atrito.

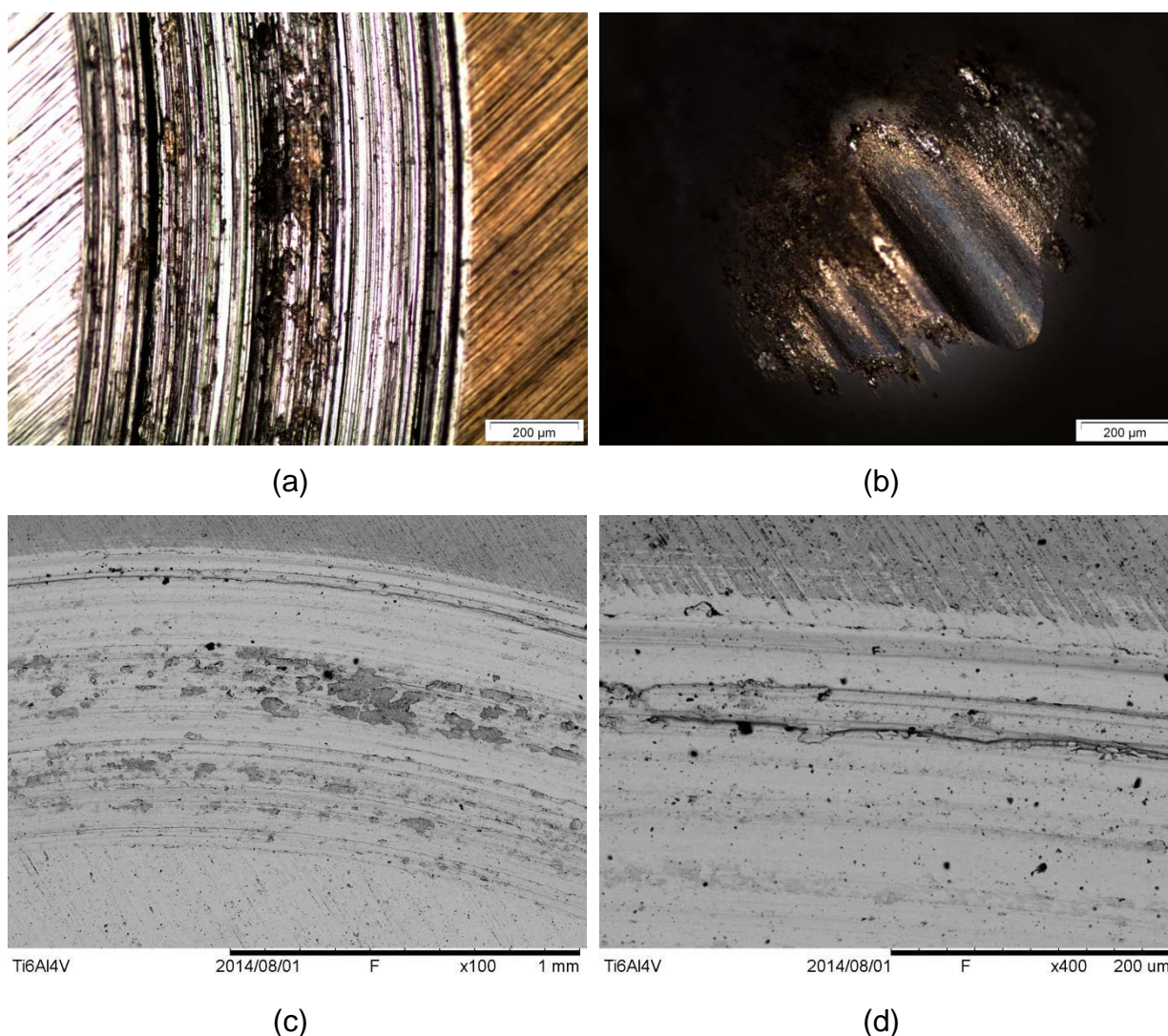
Figura 3.40 – Efeito do potencial no coeficiente de atrito para a liga Ti6Al4V submetido à carga de 5,0 N



Fonte: O AUTOR, 2014.

Micrografias ópticas e eletrônicas de varredura (MEV) da trilha de desgaste e do contracampo analisadas para a carga de 5,0 N (veja Figura 3.41). O desgaste exibido difere do observado nos demais ensaios com a liga Ti6Al4V. Os potenciais anódicos são bem agressivos e a aplicação da carga de 5,0 N promove o aparecimento de desgaste assistido pela corrosão na trilha. O desgaste abrasivo ocorre por meio de microcortes na superfície do metal e as deformações plásticas desse desgaste podem ser observadas nas micrografias obtidas no MEV.

Figura 3.41 – Trilha de desgaste do ensaio de polarização para a liga Ti6Al4V com carga de 5,0 N



Legenda: Microscopia óptica (a, b) e microscopia eletrônica de varredura (c, d).

Nota: Letra F na legenda da microscopia eletrônica de varredura indica energia de 5 kV.

Fonte: O AUTOR, 2014.

Runa *et al.* (2013) observaram mecanismos de desgaste semelhantes aos observados na liga Ti6Al4V ao utilizarem uma solução tampão de fosfato. Ao analisarem o desgaste em um potencial fixo de -100 mV vs. ECS em MEV, a área desgastada exibiu áreas claras e escuras provenientes da deformação plástica do movimento do contracorpo, mostrando uma predominância do desgaste abrasivo. Já no potencial de 500 mV vs. ECS, o desgaste ocorreu com a camada passiva já totalmente formada. O fenômeno de repassivação após o atrito induz a formação de

um novo filme, interagindo com os detritos presos na região desgastada e exibindo o desprendimento de óxidos (regiões escuras). Além disso, partículas de metal presas no contracorpo foram encontradas, contribuindo para um desgaste entre três corpos. Essas características morfológicas também foram identificadas no presente trabalho.

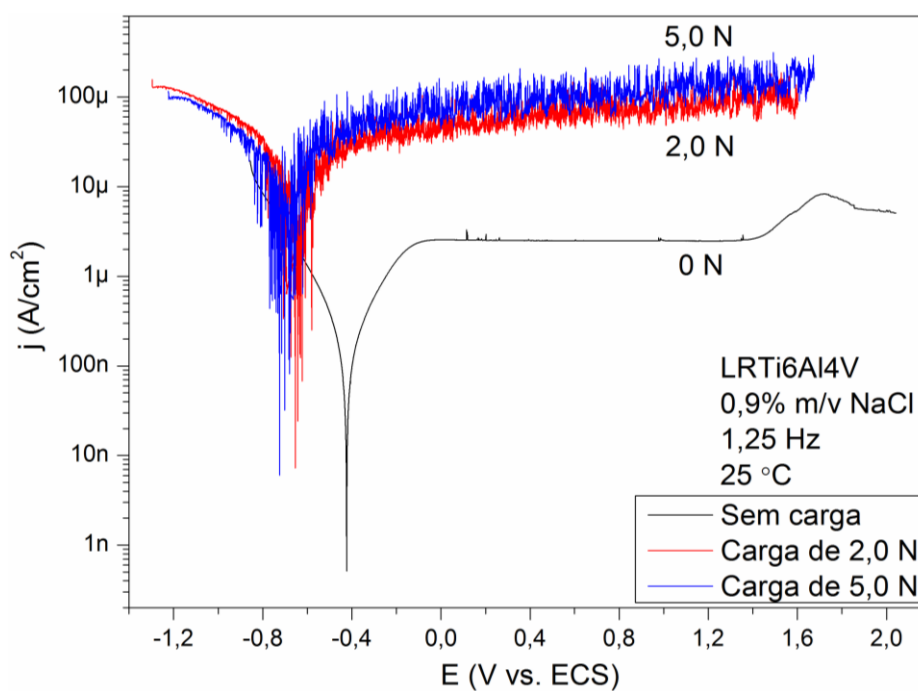
#### 3.4.5 Liga de Titânio Ti6Al4V com Tratamento de Refusão a Laser

Com o objetivo de avaliar o efeito do tratamento térmico em ensaios de tribocorrosão, ensaios de polarização da liga de titânio refundida a laser (LRTi6Al4V) em meio a 0,90% m/v NaCl foram realizados (veja Figura 3.42). Comparando as ligas sem e com tratamento sem aplicação de carga, observa-se que o potencial de corrosão da liga com tratamento é ligeiramente menor do que para a sem tratamento. Além disso, o potencial de corrosão da amostra sem desgaste é de -420 mV vs. ECS. Sob carga, ambas apresentam densidades de corrente de corrosão similares e um platô na região anódica, indicando a passivação da superfície. As curvas de polarização com desgaste exibem comportamentos semelhantes tanto na região anódica quanto catódica.

A dependência do coeficiente de atrito com o potencial aplicado para a carga de 2,0 N é exibida na Figura 3.43. Tanto o comportamento quanto os valores do coeficiente de atrito são bastante semelhantes aos obtidos para a amostra sem tratamento superficial com carga de 2,0 N. A martensita obtida no tratamento não influencia o coeficiente de atrito em ensaios de tribocorrosão. O potencial não influencia no coeficiente de atrito para essa liga.

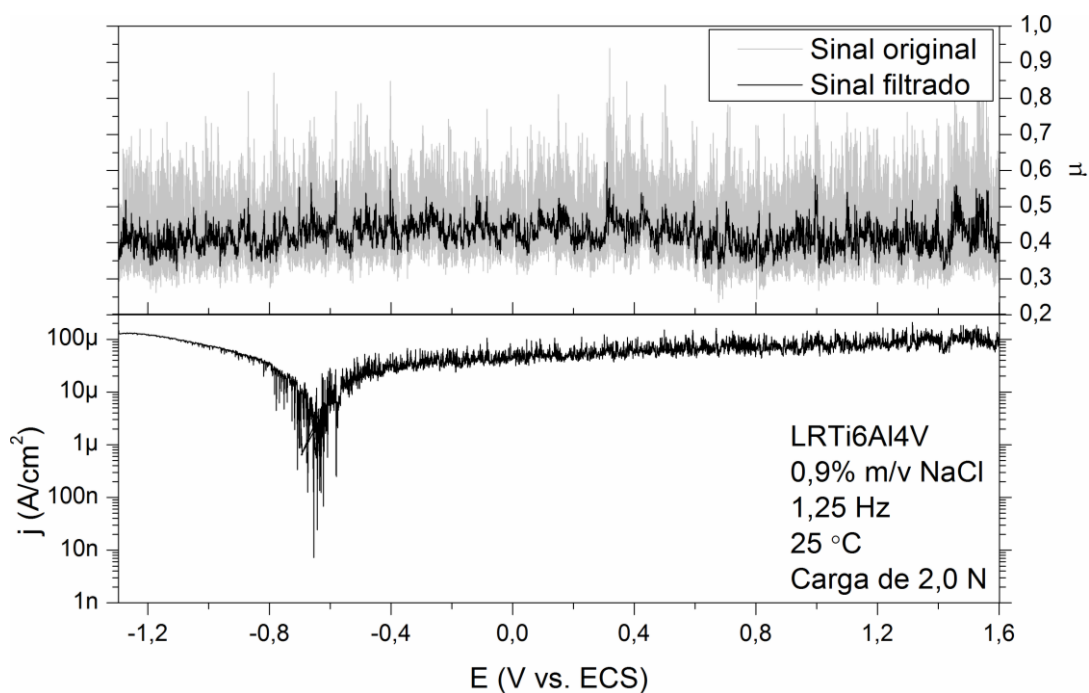
Micrografias ópticas e eletrônicas de varredura da região desgastada e do contracorpo são mostradas na Figura 3.44. Assim como para os demais ensaios com a liga Ti6Al4V, é possível observar sulcos profundos na trilha de desgaste, assim como ranhuras e partículas de óxido no contracorpo utilizado. O mecanismo de desgaste abrasivo é, dessa forma, o mesmo já exibido nos demais ensaios com a liga de titânio.

Figura 3.42 – Efeito da carga nas curvas de polarização catódica e anódica para a liga LRTi6Al4V



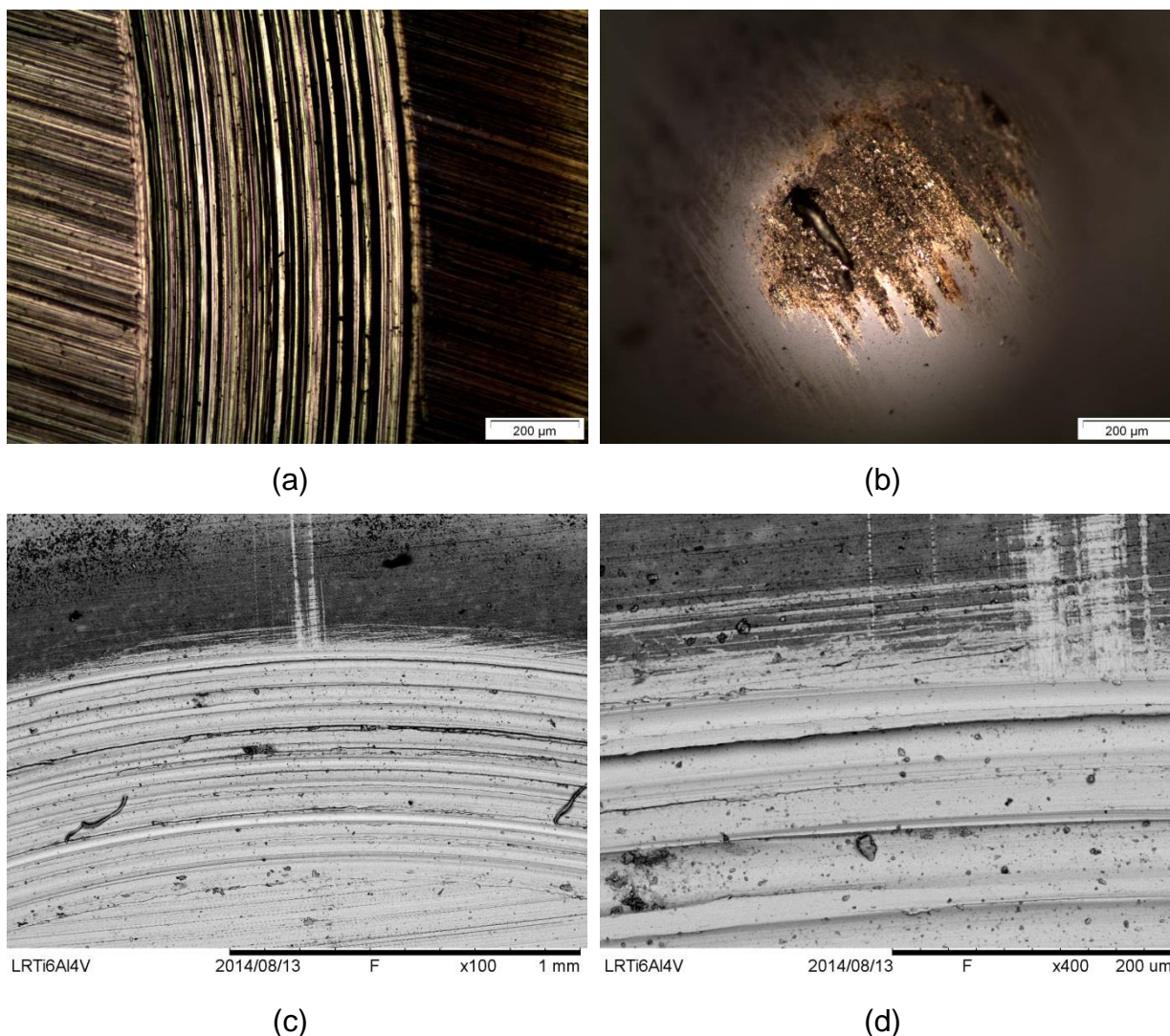
Fonte: O AUTOR, 2014.

Figura 3.43 – Efeito do potencial no coeficiente de atrito para a liga LRTi6Al4V submetido à carga de 2,0 N



Fonte: O AUTOR, 2014.

Figura 3.44 – Trilha de desgaste do ensaio de polarização para a liga LRTi6Al4V com carga de 2,0 N



Legenda: Microscopia óptica (a, b) e microscopia eletrônica de varredura (c, d).

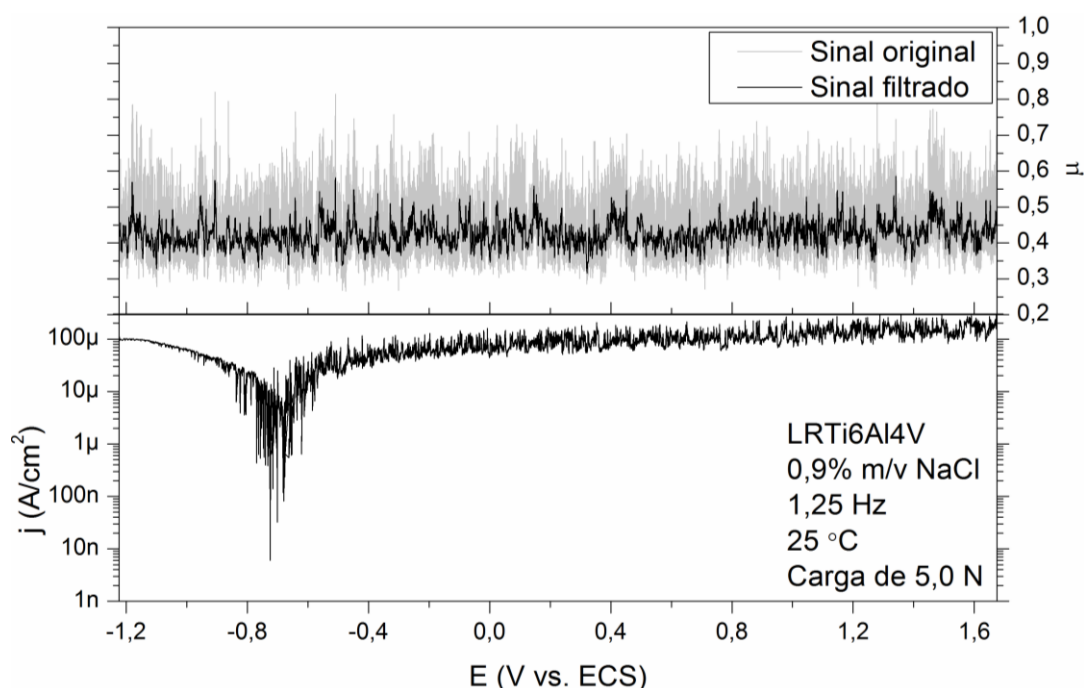
Nota: Letra F na legenda da microscopia eletrônica de varredura indica energia de 5 kV.

Fonte: O AUTOR, 2014.

O efeito do potencial aplicado no coeficiente de atrito com o também foi levantado para a liga LRTi6Al4V com carga de 5,0 N (veja Figura 3.45). O comportamento uniforme do atrito tanto em regiões catódicas quanto anódicas também foi similar ao material sem tratamento. Embora a carga aplicada seja maior, o coeficiente de atrito não se altera, evidenciando que o contato tribológico é semelhante para as duas microestruturas estudadas.

Além disso, é importante salientar que foram observados coeficientes de atrito maiores para os materiais que possuem maior dureza superficial (veja Tabela 3.1), embora a dureza dos materiais tenha pouca influência na fricção entre superfícies (MOORE e TEGART, 1952).

Figura 3.45 – Efeito do potencial no coeficiente de atrito para a liga LRTi6Al4V submetido à carga de 5,0 N



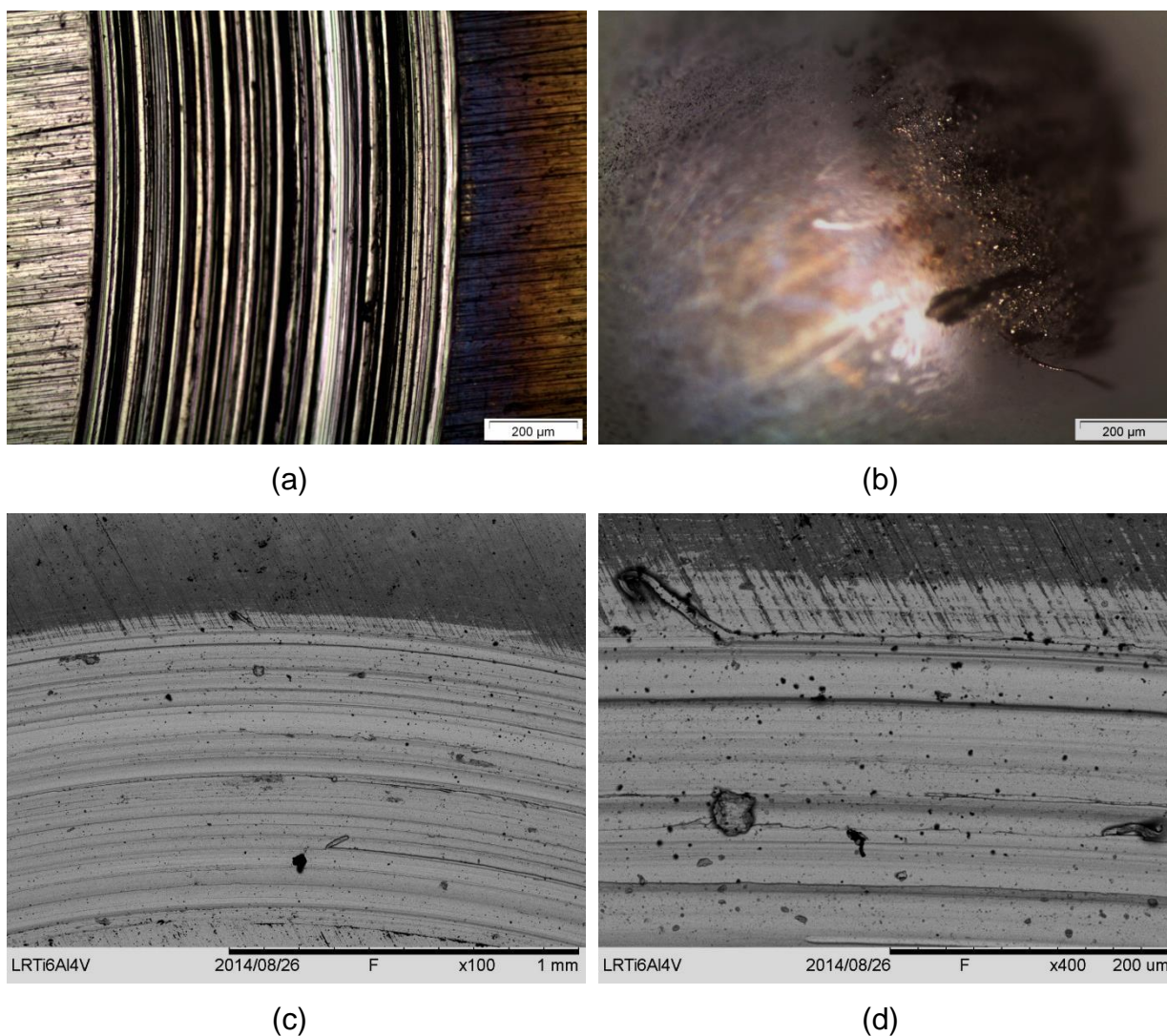
Fonte: O AUTOR, 2014.

Por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV), a análise da superfície da liga com tratamento e do contracorpo de alumina também foi realizada (veja Figura 3.46). Os sulcos profundos na amostra e as ranhuras com partículas de metal oxidado no contracorpo também foram obtidos. O desgaste abrasivo ainda é predominante para todos os potenciais e as cargas usados. Os microcortes na superfície inerentes do desgaste abrasivo são observados. O tratamento térmico, portanto, não altera os mecanismos de desgaste das ligas de titânio utilizadas.

Prya *et al.* (2014) realizaram ensaios de polarização em dois tipos de sistemas tribológicos deslizantes: alternativo e pino-no-disco. Ao comparar as curvas de polarização, é possível observar uma suave dispersão das curvas do sistema

alternativo, ao contrário do obtido no pino-no-disco. A utilização de sistemas tribológicos diferentes provoca transientes de corrente e potencial diferentes para uma mesma amostra. No presente trabalho, apenas o sistema pino-no-disco foi empregado.

Figura 3.46 – Trilha de desgaste do ensaio de polarização para a liga LRTi6Al4V com carga de 5,0 N



Legenda: Microscopia óptica (a, b) e microscopia eletrônica de varredura (c, d).

Nota: Letra F na legenda da microscopia eletrônica de varredura indica energia de 5 kV.

Fonte: O AUTOR, 2014.



Ao se comparar as amplitudes dos transientes observadas em cada ensaio, é possível notar que no potencial de -200 mV vs. ECS, o aço inoxidável AISI 304L apresenta amplitudes de densidade de corrente de 5  $\mu\text{A}$  e 10  $\mu\text{A}$  para as cargas de 2,0 N e 5,0 N, respectivamente. As amostras de titânio comercialmente puro sem (CPTi) e com tratamento térmico (LRCPTi) exibem amplitudes da densidade de corrente de 30  $\mu\text{A}$  e 60  $\mu\text{A}$  para os carregamentos de 2,0 N e 5,0 N, respectivamente, mensurados no potencial de 400 mV vs. ECS. Já para as ligas de titânio sem (Ti6Al4V) e com tratamento térmico (LRTi6Al4V), é possível observar uma variação de 60  $\mu\text{A}$  e 150  $\mu\text{A}$  nos ensaios com cargas de 2,0 N e 5,0 N no potencial de 400 mV vs. ECS, respectivamente. Dessa forma, observa-se, para todos os materiais estudados, o aumento da intensidade da corrente é cerca de duas vezes maior para o maior carregamento (5,0 N). Isso pode ser explicado pela maior área de contato presente para a maior carga, provocando um desgaste mais intenso que se reflete na corrente anódica.

Além disso, a utilização da frequência de rotação de 1,25 Hz (próxima da frequência do caminhar de um humano) no desgaste tribocorrosivo indica uma diminuição da capacidade de repassivação dos materiais estudados, assim como observaram Komotori *et al.* (2007) para a liga Ti6Al4V.

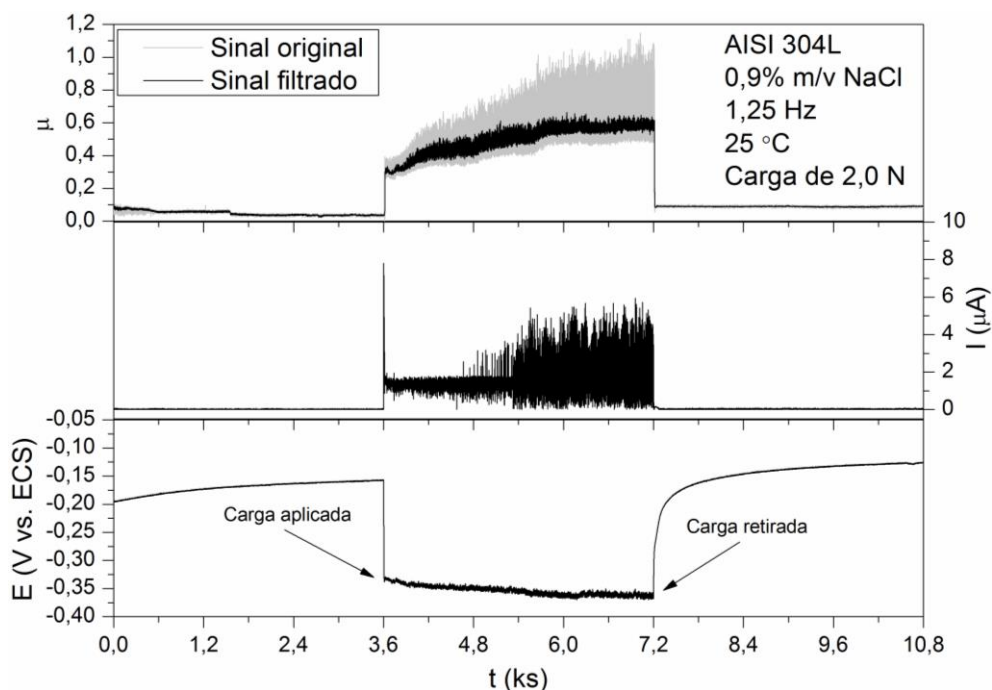
### 3.5 Amperimetria de Resistência Nula

Quando ocorre o atrito, a região atritada tende a ser anódica em relação ao resto da superfície. As curvas de polarização e os diagramas de impedância mostram este comportamento de menor resistência à corrosão sob atrito. Assim, para estimar o fluxo de corrente devido à tribocorrosão, empregou-se a ARN entre a amostra e uma barra metálica de mesmo material localizado axialmente em relação à amostra sob a forma de disco. A seguir, os resultados dos sinais obtidos nessa configuração experimental são apresentados.

### 3.5.1 Aço Inoxidável AISI 304L

O resultado da ARN do aço inoxidável AISI 304L em meio a 0,90% m/v NaCl para a carga de 2,0 N pode ser observado na Figura 3.47. Ao liberar o contracorpo, o potencial se reduz em cerca de 0,2 V. Inicialmente, a corrente anódica medida é de 2  $\mu\text{A}$ , porém, após cerca de meia hora, a corrente sobe para cerca de 5  $\mu\text{A}$ . No início do desgaste, o coeficiente de atrito é de 0,35, mas atinge 0,6 após uma hora. Para reduzir a dispersão do sinal medido pela célula de carga, foi empregado um processamento dos valores do coeficiente de atrito após a digitalização dos sinais, sendo exibidos o sinal medido e sua mediana. Esse tratamento não foi usado nos sinais de corrente e de potencial, pois o potenciostato possui um nível de ruído eletrônico muito inferior ao da célula de carga acoplada ao tribômetro.

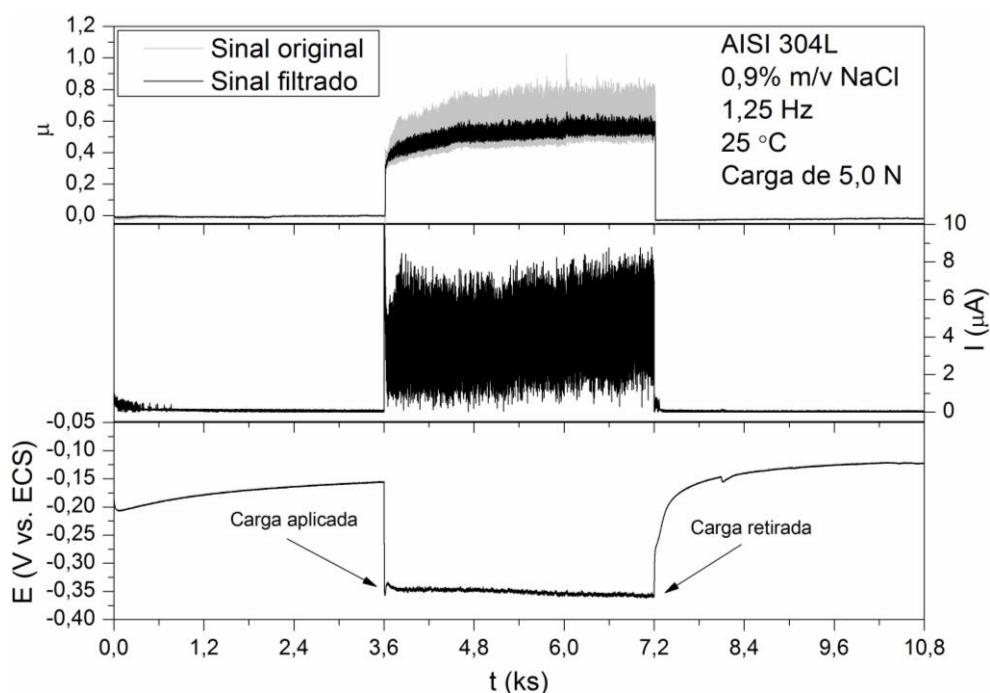
Figura 3.47 – Amperimetria de Resistência Nula do aço inoxidável AISI 304L submetido à carga de 2,0 N



Fonte: O AUTOR, 2014.

O ensaio de ARN para a carga de 5,0 N é exibido na Figura 3.48. Ao desgastar a amostra, o potencial também se reduz em cerca de 0,2 V, mas a corrente anódica chega a valores próximos de 8  $\mu\text{A}$ . O coeficiente de atrito vai inicialmente a 0,4 e atinge 0,6 após uma hora. Na Figura 3.49, é apresentado o registro temporal dos sinais de corrente, potencial e coeficiente de atrito para as cargas de 2,0 e 5,0 N. Nota-se que há uma forte correlação entre eles, pois oscilam com a mesma frequência de rotação. Sinais oscilatórios semelhantes formam figuras de Lissajous e foram usados por Silva *et al.* (2011) para estimar uma impedância a frequência fixa (da rotação).

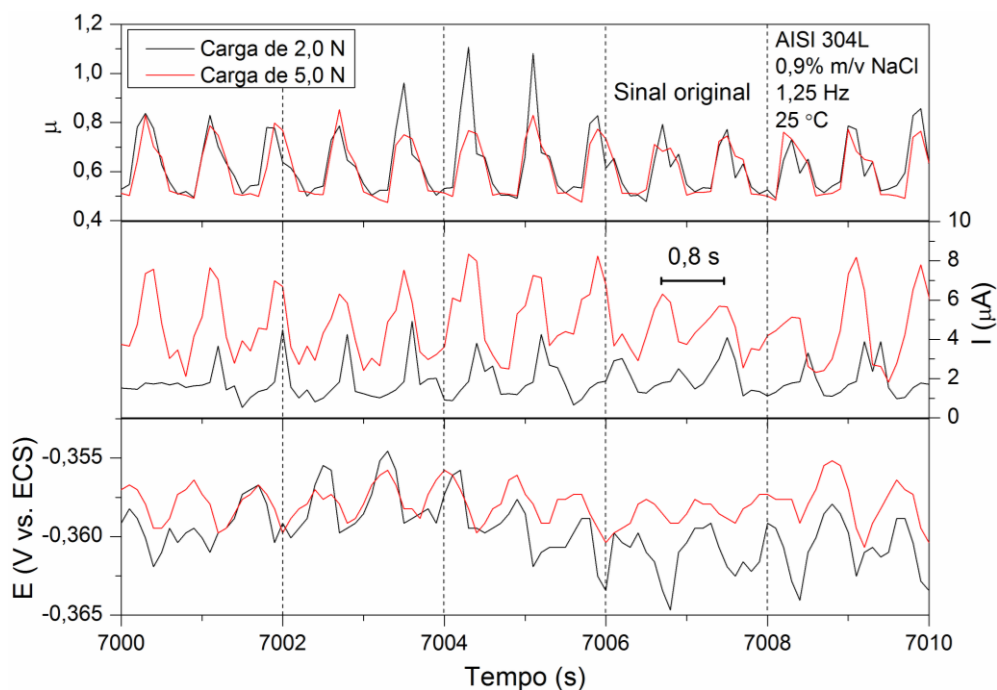
Figura 3.48 – Amperimetria de Resistência Nula do aço inoxidável AISI 304L submetido à carga de 5,0 N



Fonte: O AUTOR, 2014.

Na configuração ARN, a reação catódica ocorre nas superfícies da amostra não atritada, na barra metálica e, provavelmente, na trilha, uma vez que a corrente catódica observada nas curvas de polarização não se altera na presença ou não de atrito. A área circular da amostra é de 3,1  $\text{cm}^2$  e da superfície exposta da barra metálica (contraeletrodo) de 2,2  $\text{cm}^2$ , sendo a área total não atritada de 5,3  $\text{cm}^2$ .

Figura 3.49 – Ampliação do registro temporal do ensaio de Amperimetria de Resistência Nula para o aço inoxidável AISI 304L



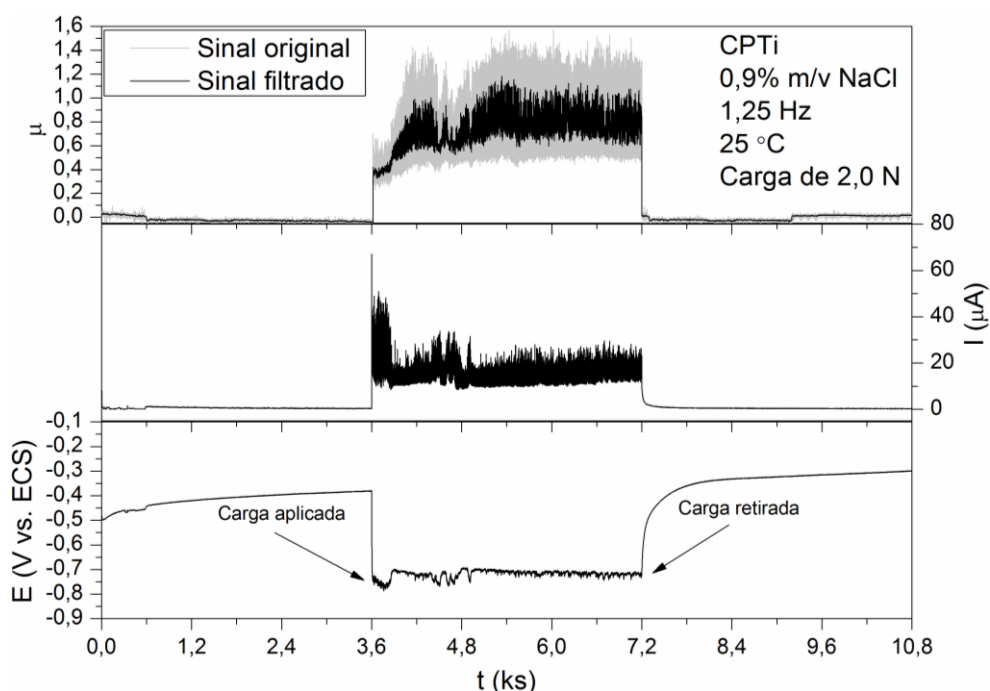
Nota: Destaque para a exibição do sinal não filtrado do coeficiente de atrito.

Fonte: O AUTOR, 2014.

### 3.5.2 Titânio Comercialmente Puro

O ensaio de ARN para o titânio comercialmente puro (CPTi) com carga de 2,0 N é mostrado na Figura 3.50. Nota-se que sinal é mais ruidoso e o valor médio da corrente é mais elevado comparado ao aço inoxidável. A redução do potencial é de cerca de 0,3 V e corrente anódica varia durante o desgaste, tendo uma média de 20  $\mu\text{A}$ . O coeficiente de atrito acompanha as variações de potencial e corrente, atingindo valores próximos de 0,9.

Figura 3.50 – Amperimetria de Resistência Nula do CPTi submetido à carga de 2,0 N

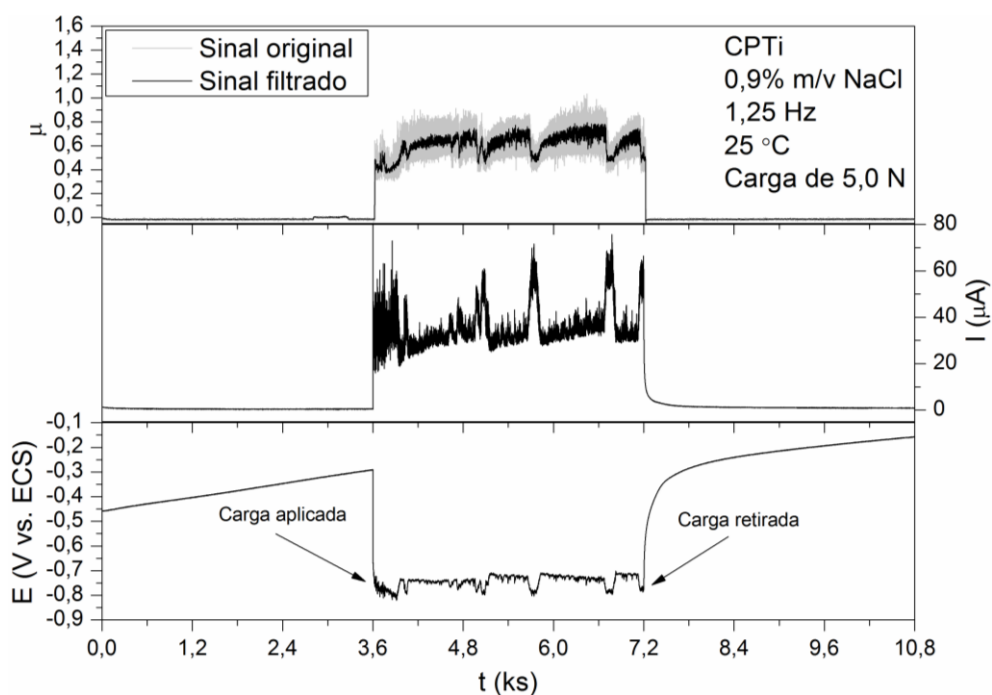


Fonte: O AUTOR, 2014.

Já o ensaio de ARN para a carga de 5,0 N é exibido na Figura 3.51. A redução do potencial é maior (cerca de 0,4 V). A corrente anódica exibe picos e possui valores médios de 35  $\mu\text{A}$ . O coeficiente de atrito atinge valores de 0,7, ou seja, pouco menores comparados à carga de 2,0 N. O coeficiente de atrito é bastante elevado para o titânio puro, provavelmente devido à baixa dureza superficial que permite uma maior deformação plástica da superfície e, desse modo, aumenta a força de atrito (MOORE e TEGART, 1952).

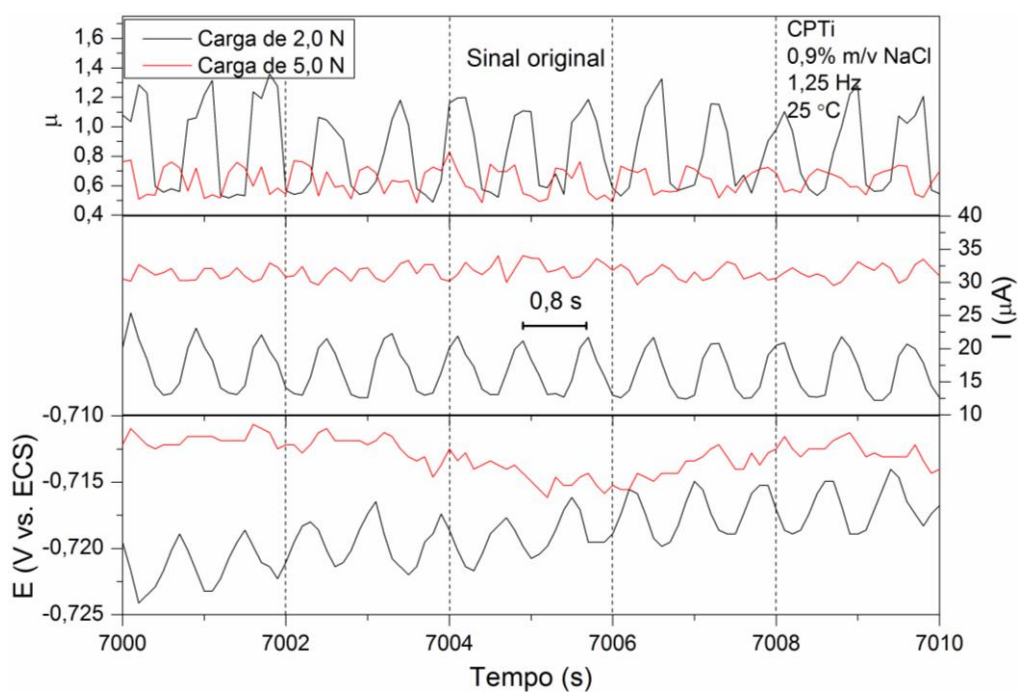
O registro temporal dos sinais de corrente, potencial e coeficiente de atrito para o CPTi é apresentado na Figura 3.52. A correspondência temporal entre as oscilações dos sinais torna-se mais errática em relação ao aço inoxidável AISI 304L. Observa-se que a correlação entre as flutuações dos sinais e a frequência de rotação do tribômetro é maior para a carga de 2,0 N. Os registros da carga de 5,0 N apresentam oscilações de sinal fora de fase da frequência de rotação cujo período dura 0,8 s.

Figura 3.51 – Amperimetria de Resistência Nula do CPTi submetido à carga de 5,0 N



Fonte: O AUTOR, 2014.

Figura 3.52 – Ampliação do registro temporal do ensaio de Amperimetria de Resistência Nula para o CPTi



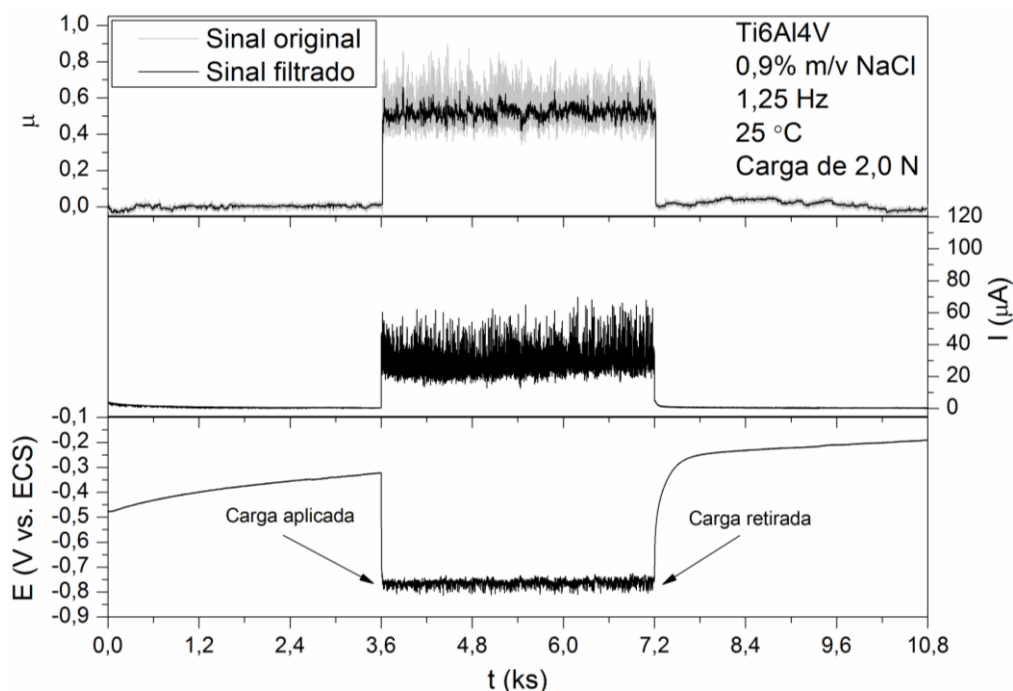
Nota: Destaque para a exibição do sinal não filtrado do coeficiente de atrito.

Fonte: O AUTOR, 2014.

### 3.5.3 Liga de Titânio Ti6Al4V

O ensaio de ARN para a liga de titânio Ti6Al4V com carga de 2,0 N é mostrado na Figura 3.53. Nota-se que sinal também é bem ruidoso, porém menos ruidoso que o sinal observado com o CPTi. O valor médio da corrente também é mais elevado comparado aos demais materiais. A redução do potencial é de cerca de 0,4 V e corrente anódica média é de 40  $\mu\text{A}$ . Já o coeficiente de atrito médio é de 0,5. Diferentemente do observado com o CPTi, não é possível observar variações dos sinais durante o desgaste, sendo obtidos valores mais estáveis em todo o desgaste.

Figura 3.53 – Amperimetria de Resistência Nula do Ti6Al4V submetido à carga de 2,0 N



Fonte: O AUTOR, 2014.

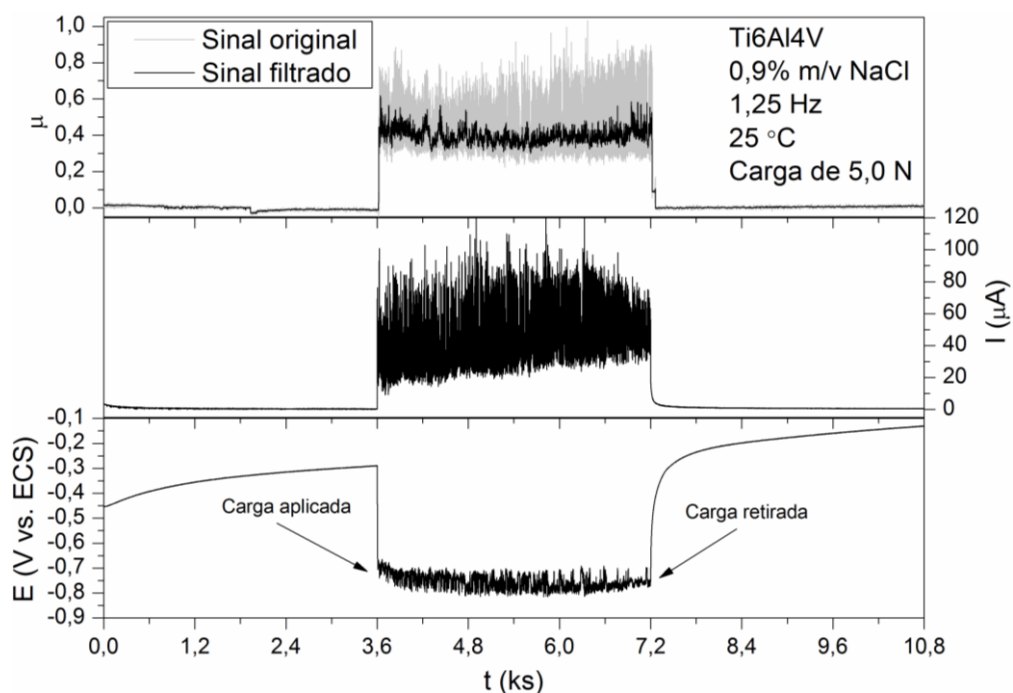
O ensaio de ARN para a carregamento de 5,0 N é mostrado na Figura 3.54. A redução do potencial por efeito do atrito é um pouco maior (cerca de 0,5 V), assim

como a corrente anódica (cerca de 60  $\mu\text{A}$ ). Nota-se que o coeficiente de atrito com carga de 2,0 N é ligeiramente superior ao de 5,0 N (cerca de 0,4).

O potencial da liga durante o atrito se reduz consideravelmente (diminui 0,4 V para a carga de 2,0 N e 0,5 V para a de 5,0 N). Isso indica que o filme passivo do titânio tem potencial muito elevado. Além disso, as flutuações de potencial, sob regime de atrito, não correspondem àquela da rotação, diferentemente do que se observara para o aço inoxidável.

O registro temporal dos sinais de corrente, potencial e coeficiente de atrito para a liga Ti6Al4V é mostrado na Figura 3.55. As relações temporais entre os sinais são ainda mais imprecisas. Os sinais de corrente e coeficiente de atrito para ambas as cargas ainda possuem alguma similaridade. No entanto, o sinal de potencial não exhibe um comportamento oscilatório similar com período de 0,8 s. Em todos os materiais, após a retirada a carga após 1 hora, há a recuperação do potencial e a corrente cai a níveis próximos de zero.

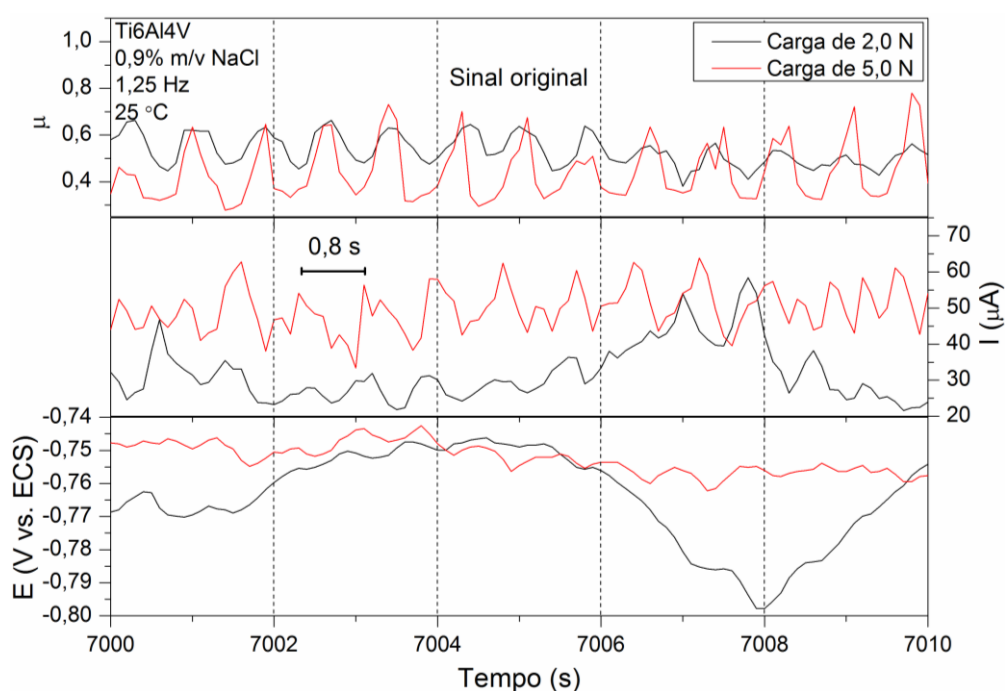
Figura 3.54 – Amperimetria de Resistência Nula do Ti6Al4V submetido à carga de 5,0 N



Fonte: O AUTOR, 2014.



Figura 3.55 – Ampliação do registro temporal do ensaio de Amperimetria de Resistência Nula para a liga Ti6Al4V



Nota: Destaque para a exibição do sinal não filtrado do coeficiente de atrito.

Fonte: O AUTOR, 2014.

É importante ressaltar que as oscilações dos sinais de potencial e corrente exibidas nos ensaio de ARN foram modeladas por Bertocci *et al.* (1997) e obtidas experimentalmente por Silva *et al.* (2011) e Wu e Celis (2004). Segundo Déforge *et al.* (2006), essas oscilações periódicas são causadas provavelmente por uma ligeira excentricidade do contracorpo ou por carregamentos perpendiculares não perfeitos vinculados a flutuações da força normal aplicada.

#### 3.5.4 Fluxo de Corrente Elétrica

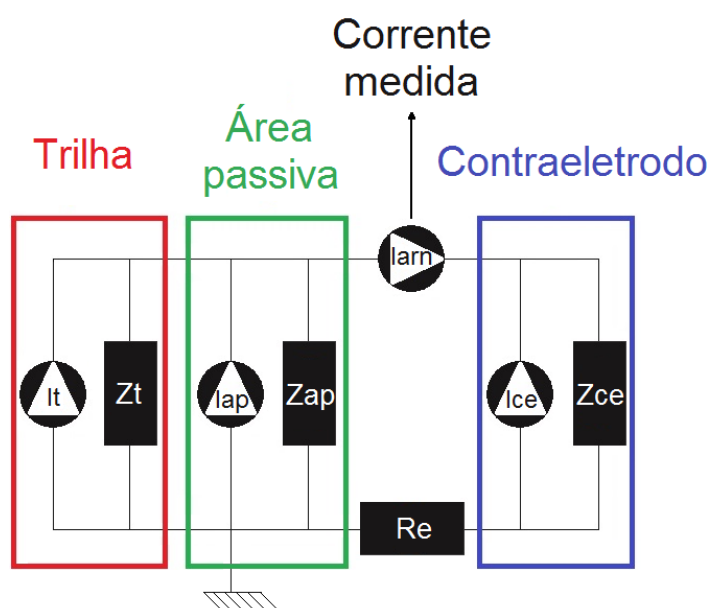
Na configuração do ensaio de ARN, as reações catódicas predominam nas superfícies da amostra não atritadas (áreas passivas) e do contraeletrodo (barra metálica do mesmo material da amostra). Embora a curva de polarização não apresente diferença no trecho catódico, a área passiva é bem maior que a da trilha,

favorecendo a intensidade da reação nestes locais. Ainda mais, a área passiva do disco apresenta durante o atrito um potencial que não é o da superfície passiva, mas tem uma influência do potencial da trilha, visto que é uma só peça. Quanto à reação anódica, pode-se admitir que ela ocorra apenas na trilha do desgaste. Se toda reação catódica ocorre apenas na área passiva, é possível estimar que flua, pelo potenciostato (ARN), apenas uma fração da corrente catódica total. Entretanto, sabe-se que a região atritada também pode ser sítio para reações catódicas. Isso é corroborado pelos ramos catódicos das curvas de polarização que não se alteram quando sem ou com atrito (ver tópico de Polarização Potenciodinâmica), indicando não haver diferença do ponto de vista cinético para a ocorrência da reação catódica nessas superfícies.

Um esquema adaptado de Bertocci *et al.* (1997) pode ser usado para estimar a corrente que passa pelo ARN, acrescentando-se outro ramo correspondente à superfície passiva (veja Figura 3.56). A corrente anódica gerada na trilha se divide entre as áreas passivas (*i.e.*, contraeletrodo de mesmo material e superfície não atritada pelo contracorpo). Tomando por base os diagramas de impedância obtidos pelo ajuste do circuito elétrico equivalente, pode-se obter o módulo das impedâncias do circuito considerado (ver Figura 3.56). As fontes de corrente originariam o sinal de ruído associado a cada eletrodo e circularia por cada deles. Apenas o eletrodo de referência é considerado não ruidoso, conforme admitido em algumas referências (BERTOCCI e HUET, 1997). A corrente medida  $I_{arn}$  seria tão somente a que circula pelo amperímetro. Como a amostra é circular, há, além da trilha, uma área circular central que estaria passiva. Conforme Aballe e Huet (2002), o esquema utilizado proporciona uma boa aproximação do fluxo de corrente mensurada pelo ARN. Assim, a trilha, a área passiva do disco e a barra gerariam algum tipo de sinal ruidoso, mas apenas o da trilha seria de intensidade relevante.

A amostragem dos sinais eletroquímicos foi realizada em 10 Hz, porém, a maior parte da energia do sinal está em baixa frequência como mostra as densidades espectrais de potência da seção posterior. Assim, é preciso associar a impedância na mesma faixa de frequência do sinal de ruído, no caso, na frequência mais baixa que é 10 mHz.

Figura 3.56 – Circuito equivalente da impedância global dos ensaios de ARN



Fonte: O AUTOR, 2014.

As impedâncias eletroquímicas da trilha  $Z_t$  e do contraeletrodo  $Z_{ce}$  podem ser estimadas tomando o módulo da impedância em mais baixa frequência antes do desgaste e corrigindo para as áreas envolvidas. Já a impedância da trilha pode ser considerada como o ajuste do módulo durante o desgaste, visto que a área anódica desgastada tem maior contribuição para o valor total da impedância. Isto se deve ao fato de as superfícies estarem em paralelo e, desse modo, a menor impedância predomina. A resistência do eletrólito é desprezível frente à impedância total do sistema e pode ser ignorada, visto que o módulo é inferior a 1% do módulo da barra em baixa frequência. Desse modo, a resistência do eletrólito é considerada nula. A corrente em ruído gerada na trilha passa pelos ramos formados pela impedância da trilha  $Z_t$  e se divide entre a impedância da área passiva  $Z_{ap}$  e impedância do contraeletrodo  $Z_{ce}$ . Como a corrente gerada na área passiva da amostra e no contraeletrodo são pequenas, pois essas áreas estão passivadas, é possível considerar que a corrente mensurada é proveniente principalmente da trilha do desgaste. A corrente detectada pelo ensaio de ARN,  $I_{arn}$ , pode, então, ser obtida considerando a associação em paralelo (II) das impedâncias das diversas áreas, segundo a Equação (3.2).

$$I_{arn} = \frac{Z_t \parallel Z_{ap}}{Z_t \parallel Z_{ap} + Z_{ce}} (I_t + I_{ap}) - \frac{Z_{ce}}{Z_t \parallel Z_{ap} + Z_{ce}} (I_{ce}) \approx \frac{Z_t \parallel Z_{ap}}{Z_t \parallel Z_{ap} + Z_{ce}} I_t \quad (3.2)$$

onde:

$I_{arn}$  = corrente elétrica detectada pelo ensaio de ARN (A)

$I_{ap}$  = corrente elétrica da área passiva (A)

$I_{ce}$  = corrente elétrica do contraeletrodo (A)

$I_t$  = corrente elétrica da trilha de desgaste (A)

$Z_{ap}$  = impedância eletroquímica da área passiva ( $\Omega$ )

$Z_{ce}$  = impedância eletroquímica do contraeletrodo ( $\Omega$ )

$Z_t$  = impedância eletroquímica da trilha do desgaste ( $\Omega$ )

O módulo medido durante o desgaste pôde ser considerado como sendo apenas a impedância da trilha, pois em paralelo e com valor tão inferior, é dominado pela impedância da trilha. Por outro lado, a impedância do contraeletrodo pode ser estimada utilizando uma relação da área do contraeletrodo com a área passiva, visto que o material utilizado foi o mesmo. A impedância da área passiva considerada foi a média dos ajustes realizados para a condição sem carregamento.

Tomando os valores do ajuste da impedância para o caso do aço inoxidável AISI 304L, tem-se que o módulo da impedância da barra é 163 k $\Omega$ , considerando que a área passiva da amostra é de 3,1 cm<sup>2</sup> e a do contraeletrodo de 2,2 cm<sup>2</sup>, o que gera uma área total de 5,3 cm<sup>2</sup>. Portanto, as correntes medidas para as cargas de 2,0 N e 5,0 N são de 3,54% e 2,21%, respectivamente. Para cargas maiores, a corrente é menor, pois a impedância da trilha é menor. Contudo, a corrente total medida é maior para o maior carregamento devido ao maior desgaste, como se nota ao comparar os valores para 2,0 N (veja Figura 3.47) e para 5,0 N (veja Figura 3.48).

O mesmo contraeletrodo foi utilizado para as amostras de titânio e, desse modo, a área passiva da amostra é de 3,1 cm<sup>2</sup> e a do contraeletrodo de 8,7 cm<sup>2</sup>, o que gera uma área total de 11,8 cm<sup>2</sup>. Da mesma forma, ao considerar os valores do ajuste da impedância, o módulo da impedância da barra é de 1162 k $\Omega$  e 1388 k $\Omega$  para o CPTi e para a liga Ti6Al4V, respectivamente. Para o CPTi, as correntes medidas com cargas de 2,0 N e 5,0 N são de 0,54% e 0,45%. Já para a liga Ti6Al4V, as correntes para os carregamentos de 2,0 N e 5,0 N são de 0,12% e 0,11%.

A eficiência da ARN de detectar as correntes talvez seja um pouco mais elevada, devido ao potencial eletroquímico presente no caso de atrito. A impedância da área não atritada tem um potencial superior ao da região desgastada. Como a amostra (disco) é fisicamente única, o potencial elétrico mensurado é também único e modifica a impedância interfacial mesmo sem ser atritada. Deste modo, a impedância da área não atritada no potencial do desgaste seria menor que a impedância medida, pois foi considerado um potencial mais elevado, típico da superfície passiva. Adicionalmente, o baixo potencial reduz a força motriz da reação catódica no catodo.

Infelizmente, essas medidas não foram realizadas a tempo para este trabalho. Os valores de potencial utilizados foram os medidos imediatamente antes do início do ensaio. Um comportamento similar do potencial durante todo o ensaio de impedância antes, durante e depois do desgaste pode ser observado na Figura 3.53 para a liga Ti6Al4V com carga de 2,0 N. Para o caso do titânio, por exemplo, esse efeito deve ser importante, pois, sob atrito, tem seu potencial reduzido em até 0,5 V.

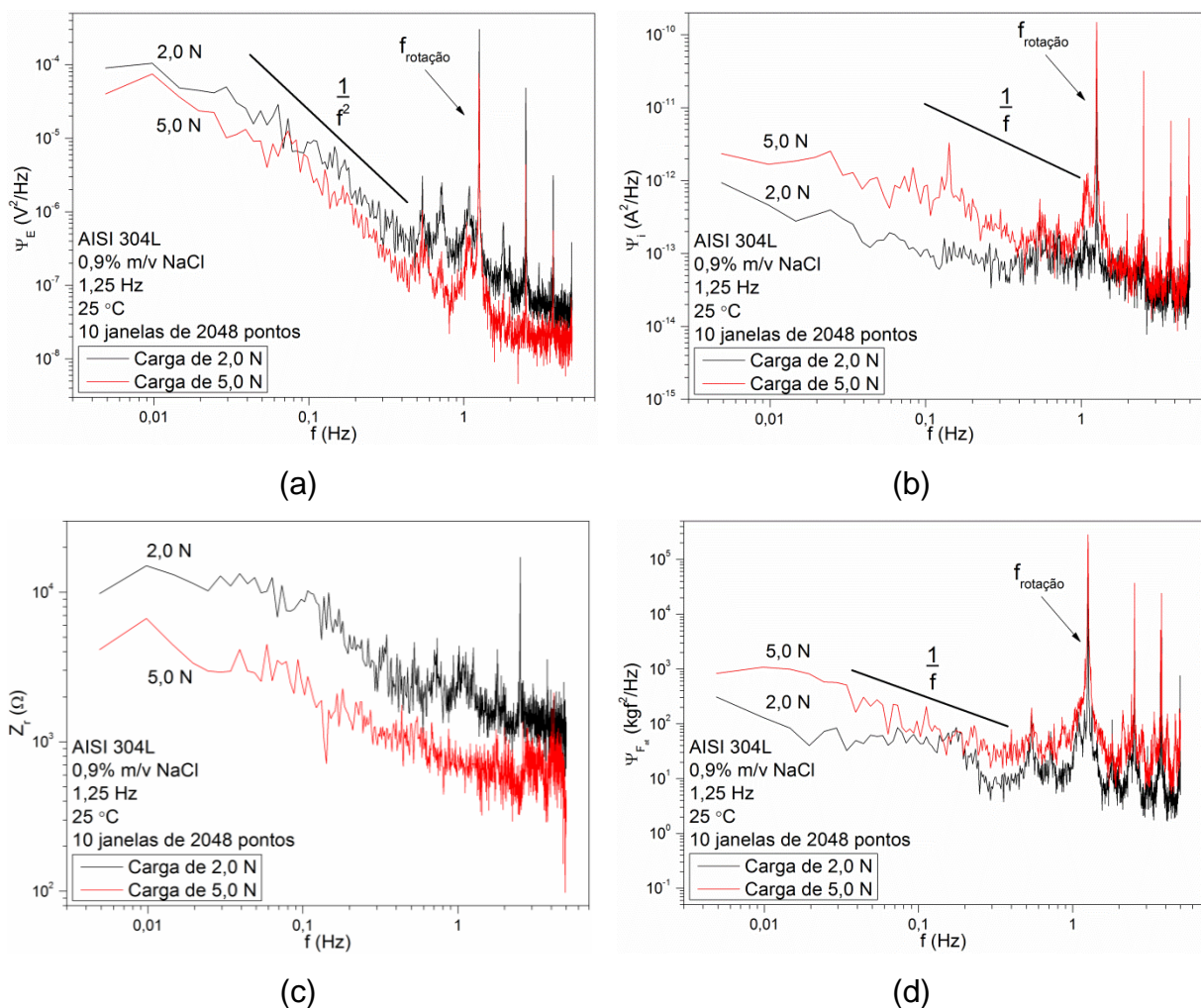
### 3.5.5 Densidade Espectral de Potência

Para melhor caracterizar as oscilações dos sinais de corrente e potencial obtidos por ARN e a força de atrito associada à tribocorrosão, foi calculada a densidade espectral de potência (DEP) utilizando o software livre *PSD Calculation Programme* (ECG-COMON, 2014). Como o software permite calcular as DEPs de seções do sinal, foram calculadas DEPs de dez seções com intervalos de tempo de 204,8 s, correspondentes a 2048 pontos. O espectro apresentado é a média das DEPs calculadas em cada seção. Também foi utilizada a função janela Hann, implicando em uma perda de energia que pode ser corrigida ao multiplicar a DEP por 8/3. Todos esses procedimentos já estão disponíveis no programa. Os sinais foram medidos à frequência de 10,0 Hz, resultando numa frequência máxima dada pela Equação (2.2). A frequência mínima é dada pela Equação (2.3). Pelas condições experimentais, a frequência máxima  $f_{m\acute{a}x}$  é de 5 Hz e a frequência mínima  $f_{m\acute{i}n}$  de aproximadamente 5 mHz.

A DEP de potencial do par apresenta como forte componente a frequência de rotação (1,25 Hz) e seus harmônicos. Para a faixa de frequência acima de 0,01 Hz, o decaimento é aproximadamente em  $1/f^2$ . Não foram empregadas frequências de amostragens diferentes para se ter noção da estabilidade do sistema, como recomendado por Ritter *et al.* (2012). A causa desses harmônicos é provavelmente devido ao inversor de frequência que controla a rotação do motor elétrico. O sistema motor-inversor utiliza uma frequência de chaveamento de aproximadamente 5 kHz e funciona como uma carga não linear, gerando harmônicos (WEG EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS S.A., 2009).

As DEPs dos sinais de potencial, corrente, impedância em ruído e força de atrito do aço AISI 304L, do CPTi e da liga Ti6Al4V são apresentadas, respectivamente, na Figura 3.57, na Figura 3.58 e na Figura 3.59. Observa-se que as DEPs em corrente de todos os materiais têm um decaimento em  $1/f$ , sendo mais intenso para a carga de 5,0 N do que para a de 2,0 N. Já as DEPs em potencial apresentam um decaimento em  $1/f^2$ , sendo mais intenso para a maior carga nas ligas de titânio (CPTi e Ti6Al4V) e menos intenso para o aço AISI 304L. Das DEPs de potencial e corrente, pode-se calcular a impedância em ruído do sinal (NAGIUB e MANSFELD, 2001). Como esperado das medidas de impedância clássica, (ver tópico de Resultados para Espectroscopia de Impedância Eletroquímica), o módulo para maior carga é menor, indicando que o sistema é mais ativo quanto maior a carga. Interessante notar que Nagiub e Mansfeld (2001) encontram para o sistema bronze em água do mar o mesmo decaimento de  $1/f^2$  para o potencial e  $1/f$  para a corrente usando a configuração de ARN.

Figura 3.57 – Densidade espectral de potência do ensaio de ARN para o aço inoxidável AISI 304L

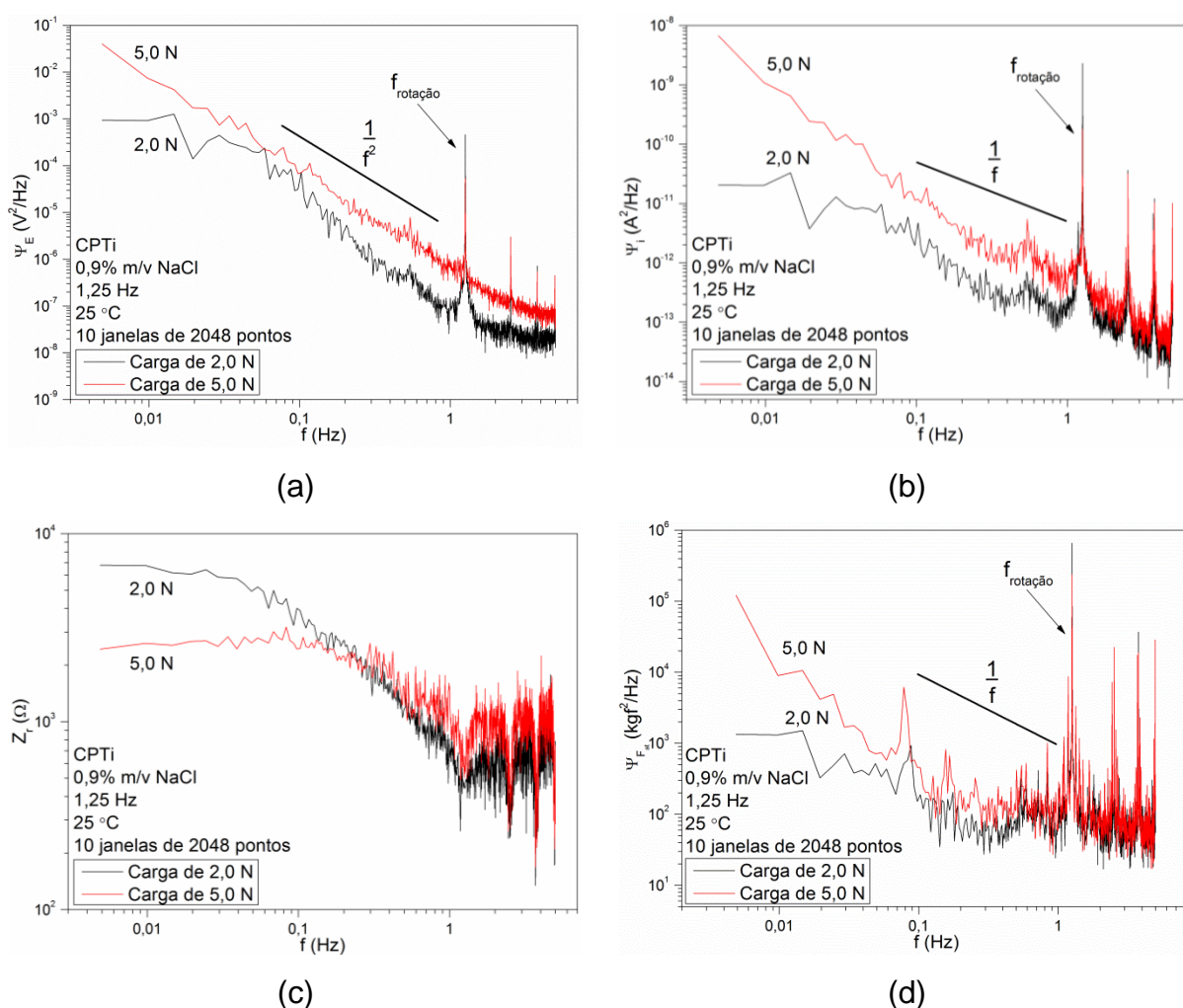


Legenda: Sinais de (a) potencial, (b) corrente, (c) impedância ruidosa e (d) força de atrito.

Fonte: O AUTOR, 2014.

A frequência de rotação é visível em todas as DEPs, assim como seus harmônicos de maior frequência. Para o espectro de resistência em ruído, a frequência de rotação não é tão aparente, pois o espectro é a raiz quadrada da razão das DEPs de potencial e corrente  $Z_r(f) = \sqrt{\Psi_E(f)/\Psi_i(f)}$ . Em baixa frequência, o módulo da impedância apresenta um platô, indicando um estado estacionário. A correlação entre os dois tipos de impedância, clássica e de resistência em ruído, não é simples, pois ocorrem em potenciais diferentes e sob regimes de controle diferenciados.

Figura 3.58 – Densidade espectral de potência do ensaio de ARN para o CPTi



Legenda: Sinais de (a) potencial, (b) corrente, (c) impedância ruidosa e (d) força de atrito.

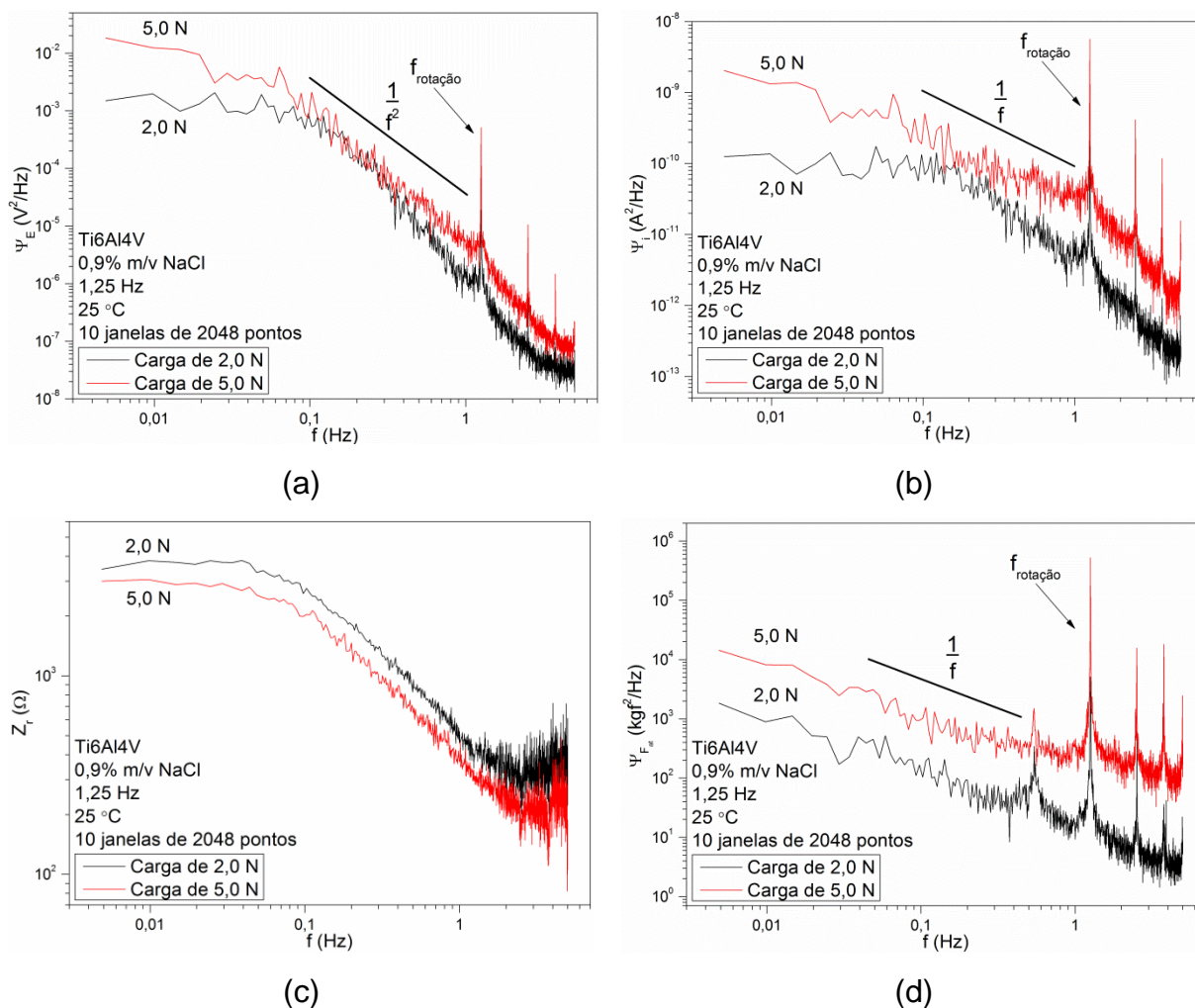
Fonte: O AUTOR, 2014.

Por outro lado, as DEPs da força de atrito apresentam um decaimento em  $1/f$ . Esse comportamento também foi mostrado por Duarte *et al.* (2009) e é especialmente típico a baixas frequências. Duarte *et al.* (2009) analisaram as características da força de atrito do desgaste do aço por esferas de alumina sem e com a presença de detritos. Os resultados mostraram que os detritos são determinantes para a obtenção do caráter do decaimento. Por outro lado, também mostraram que ensaios tribológicos sem a presença de detritos alteram os sinais medidos de potencial e corrente. A interação dos detritos com os corpos promove um aumento da área de contato (DUARTE *et al.*, 2009) e variações desses sinais podem estar correlacionadas com a camada de detritos entre a amostra e o



contracorpo. Tanto nos ensaios de ARN quanto nos de monitoramento em circuito aberto, flutuações dos sinais de potencial e corrente foram observadas e podem estar relacionadas com a quantidade de detritos presentes entre os corpos.

Figura 3.59 – Densidade espectral de potência do ensaio de ARN para a liga Ti6Al4V



Legenda: Sinais de (a) potencial, (b) corrente, (c) impedância ruidosa e (d) força de atrito.

Fonte: O AUTOR, 2014.

Como mostrado por Bosch *et al.* (2014), a obtenção de resultados de DEP confiáveis nem sempre é fácil, especialmente para sistemas passivos com alta impedância e baixa intensidade. Embora não tenha sido testado o ruído de fundo do potenciostato usando uma rede de resistores e avaliando o ruído térmico, devido à

natureza do desgaste, a intensidade deve superar com folga o limite de ruído do ARN. De fato, os valores típicos das DEPs são de  $10^{-8}$  V<sup>2</sup>/Hz e de  $10^{-3}$  A<sup>2</sup>/Hz, respectivamente, para os sinais de corrente e potencial. A título de comparação, quando os valores à frequência fixa de 0,5 Hz do presente trabalho são confrontados com os de Bosch *et al.* (2014), a densidade de potência considerada válida para detectar pites (apresentada dentro de parênteses) são  $10^{-5}$  ( $10^{-7}$  a  $10^{-5}$ ) V<sup>2</sup>/Hz e  $10^{-11}$  ( $10^{-15}$  a  $10^{-13}$ ) A<sup>2</sup>/Hz. Assim, a intensidade dos transientes de tribocorrosão é elevada e supera a amplitude considerada válida para muitos equipamentos comerciais. O sinal da força de atrito não é tratado pelo ARN e, portanto, não se enquadra nessa análise.