

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, os resultados dos ensaios realizados com o aço UNS S32750 são apresentados e discutidos. Assim, o capítulo foi subdividido conforme a classificação dos ensaios apresentada no Capítulo 3. Desta forma, teremos, em primeiro lugar, os resultados dos ensaios de caracterização, que de forma geral reúne todos ensaios na ausência de carregamento mecânico. A seguir temos os resultados dos ensaios realizados obedecendo ao planejamento fatorial. Por fim, a partir dos ensaios cujos resultados apresentaram significância estatística no planejamento fatorial, foram elaborados testes mais detalhados para melhor compreender os processos de tribocorrosão do aço inoxidável superduplex em meio aquoso com 3,5% NaCl.

### 4.1 Ensaios de caracterização

#### 4.1.1 Ensaio de dureza e rugosidade

Foram feitas cinco medidas em regiões distintas de um mesmo corpo de prova. O aço foi empregado na condição “como recebido” e com acabamento da superfície por lixa de granulometria 600 grãos/pol<sup>2</sup> em ambos os ensaios. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1 - Resultados das medidas de dureza do aço UNS S32750.**

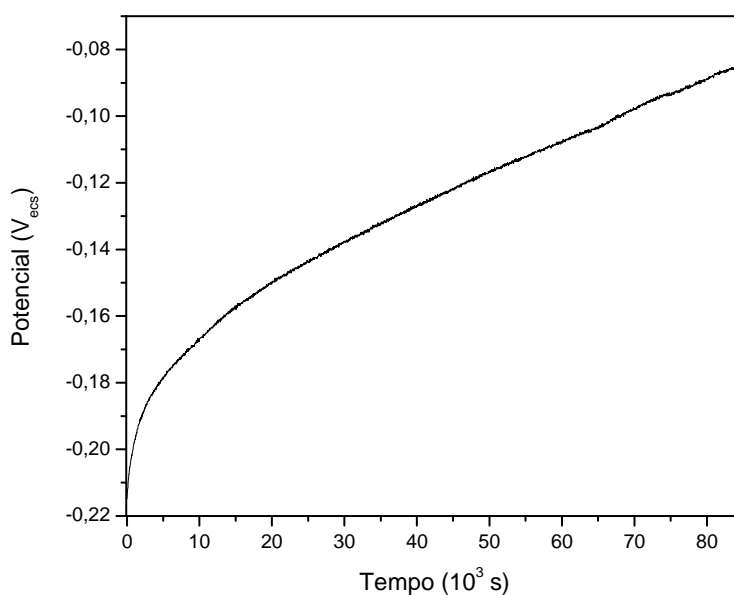
Nº de medidas	Dureza (HRC)	Desvio padrão	Rugosidade ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão
5	22,92	0,40	0,4	0,1

A dureza da amostra indica resistência à deformação plástica do material e a rugosidade do material influencia o coeficiente de atrito. A rugosidade foi medida apenas como referência.

#### 4.1.2 Medida de potencial de circuito aberto

Para determinar o tempo necessário para que houvesse a estabilização do potencial de circuito aberto ( $E_{ocp}$ ), também denominado de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), foi realizado um ensaio em triplicata a medição deste potencial num intervalo de 24 horas. A amostra foi montada no tribômetro, para simular as condições que estariam submetidas nos ensaios futuros, mas sem contato com o contra-corpo. O  $E_{ocp}$  foi medido a cada 30 segundos com o tribômetro configurado para manter uma velocidade de rotação de 50 rpm.

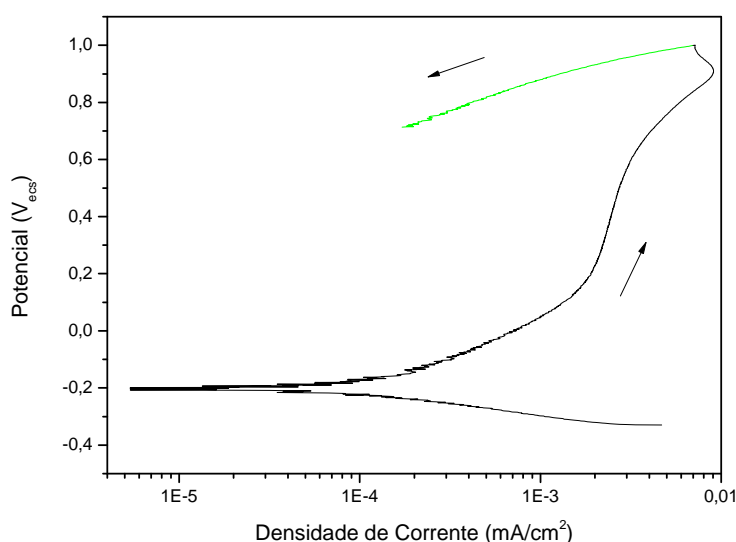
Como pode ser observado na Figura 4.1, o tempo de 24 horas não foi suficiente para que o  $E_{ocp}$  se estabilizasse, indicando que após um dia de imersão a superfície da amostra continuava se alterando. Esta variação se deu, provavelmente, devido a mudanças no filme passivo do material, como o seu aumento de espessura ou redução da sua porosidade. Nos aços inoxidáveis, o envelhecimento do filme passivo e a sua reação com o oxigênio favorecem ao aumento do potencial de circuito aberto. Face a este fato, foi necessário arbitrar o tempo de exposição antes do início dos ensaios de tribocorrosão.



**Figura 4.1 – Potencial de circuito aberto durante 24 horas com velocidade de rotação de 50 rpm em condição aerada.**

### 4.1.3 Curvas de polarização

Foram realizados três ensaios de polarização. Em todos eles, o potencial de circuito aberto ( $E_{ocp}$ ) foi medido durante 1 hora, e o último valor obtido foi considerado como o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). Então a varredura iniciou-se a  $-0,1$  V do  $E_{corr}$ , até  $1,0$   $V_{ecs}$  e, então, retornou para o valor de  $0,8$   $V_{ecs}$ . Os primeiros ensaios foram realizados a uma taxa de varredura de  $1$  mV/s, mas esta taxa se mostrou incapaz de gerar pites no material, uma vez que a densidade de corrente da curva de retorno foi menor que a densidade de corrente da curva de ida, para o mesmo valor de potencial. Um dos resultados deste ensaio pode ser observado na Figura 4.2.



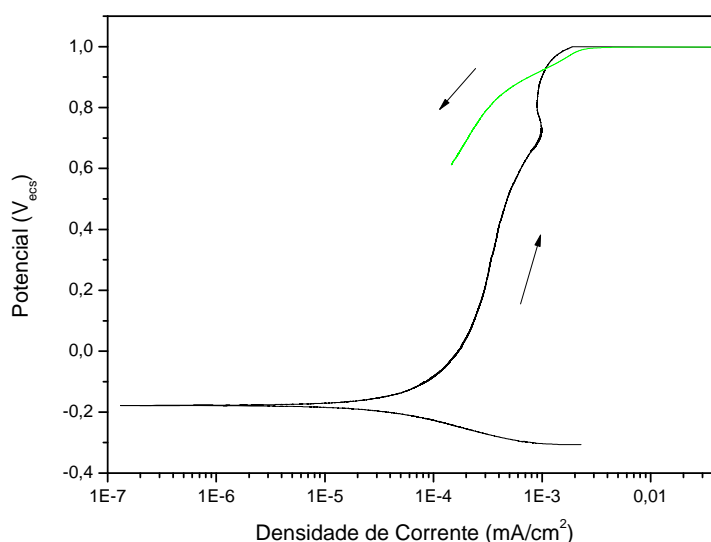
**Figura 4.2 – Curva de polarização com velocidade de varredura igual a  $1,0$  mV/s.**

O retorno com uma densidade de corrente inferior ao de subida, como o observado na Figura 4.2, indica que não houve a formação de pites. Contrariamente ao que foi obtido, quando a área-diferença gerada por essas curvas é positiva, ou seja, a corrente de volta é superior à de subida, a carga elétrica que passou pela amostra representa o processo e propagação de pites.

Quando há a formação de pites, o valor de potencial onde há um aumento considerável da densidade de corrente elétrica é chamado de potencial de pite ou  $E_{pite}$ . A obtenção deste potencial em curvas de polarização depende da taxa de varredura, entretanto esta dependência não é linear. Assim, uma taxa de varredura

mais elevada pode induzir o aparecimento de pites somente em altos valores de potencial por inibir os mecanismos de nucleação. É importante conhecer este comportamento do UNS S32750 pois a corrosão por pites poderia ocorrer concomitantemente com os processos de tribocorrosão. Por outro lado, uma taxa muito baixa pode permitir que o filme envelheça e com isso melhore a suas características protetoras e, conseqüentemente, o  $E_{\text{pite}}$  pode ser mais elevado que o esperado; ou o contrário, reduzir o potencial ao permitir mais tempo para a nucleação de pites.

Assim, outros ensaios foram realizados, com uma taxa de varredura de 0,1 mV/s, na tentativa que ocorresse a corrosão localizada na superfície do material. Na Figura 4.3 é mostrado um dos resultados obtidos.



**Figura 4.3 – Curva de polarização com velocidade de varredura igual a 0,1 mV/s.**

Nestes ensaios de 0,1 mV/s (Figura 4.3) mesmo com o ensaio durando dez vezes mais tempo que o ensaio anterior (Figura 4.2) novamente não foi observado a nucleação de pites, indicando uma alta resistência deste material a este tipo de corrosão. Este resultado está coerente com os valores de potencial encontrados por BASTOS *et al.* (2007) para este mesmo aço superduplex em meios cloretados para a condição como recebida.

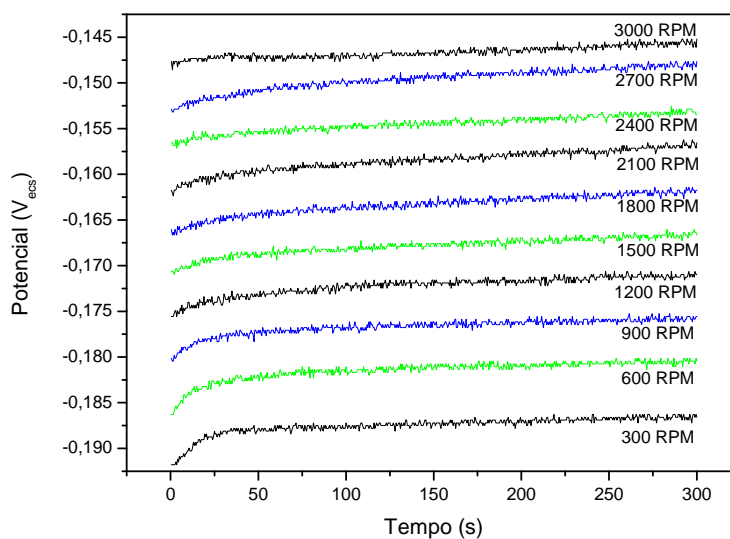
#### 4.1.4 Eletrodo rotatório

Para conhecer o efeito do aporte de oxigênio gasoso na superfície metálica foi ensaiada uma sequência de velocidades de rotação diferentes em um sistema de eletrodo rotatório. A configuração utilizada permite que o aporte de  $O_2$  aumente linearmente com a raiz quadrada da velocidade de rotação, através da convecção gerada no eletrólito, de acordo com o modelo desenvolvido por Levich (TICIANELLI *et al*, 2005) dado por:

$$i_{difusão_{O_2}} = 0,62 \times n \times F \times D_0^{2/3} \times \nu^{-1/6} \times C_0 \times \omega^{1/2} \quad (4.1)$$

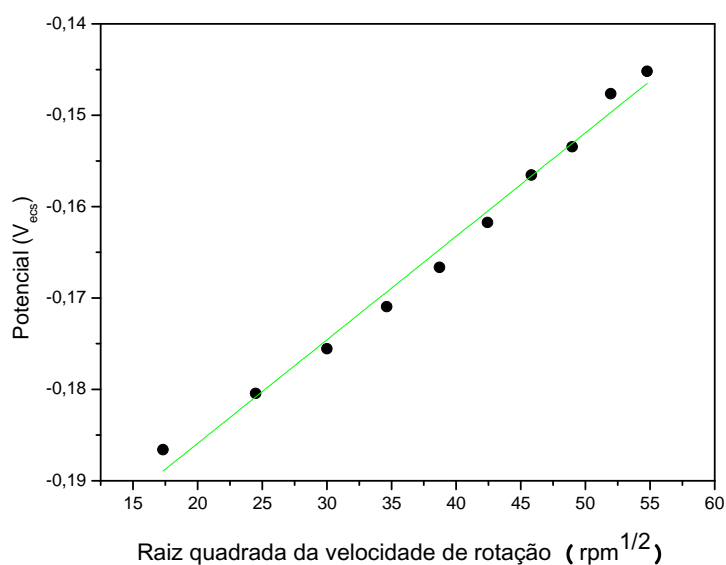
onde  $n$  é o número de cargas elétricas,  $F$  é a constante de Faraday,  $D_0$  é o coeficiente de difusão,  $\nu$  é a viscosidade da solução,  $C_0$  é a concentração de  $O_2$  e  $\omega$  a velocidade de rotação do eletrodo.

O aumento na quantidade de oxigênio disponível influencia a formação do filme passivo, assim, quanto maior a velocidade de rotação, mais positivo torna-se o potencial de circuito aberto. Este resultado pode ser observado na Figura 4.4.



**Figura 4.4 - Potencial de circuito aberto com a variação da velocidade de rotação do eletrodo rotatório.**

Na Figura 4.54.5 é apresentada a relação entre o último valor de potencial gerado por cada incremento na velocidade de rotação, versus a raiz quadrada desta velocidade. A dependência linear entre o potencial de corrosão e a raiz quadrada da velocidade de rotação não indica que o modelo de Levich (Eq. 4.2) possa ser aplicado pois foi desenvolvido para a componente cinética (corrente) e não para o potencial.



**Figura 4.5 – Potencial de circuito aberto versus a raiz quadrada da velocidade de rotação. Reta obtida por aproximação por mínimos quadrados.**

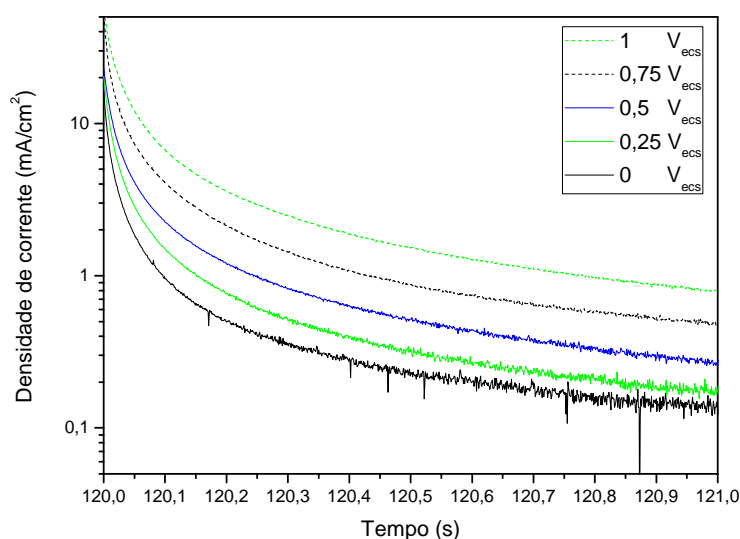
Entretanto, mesmo que a equação de Levich (Eq. 4.2) não possa ser utilizada, foi possível concluir que o potencial de circuito aberto é função do poder de oxidação do eletrólito, que aumenta com o aumento da concentração de O<sub>2</sub>. Assim, conclui-se que a concentração de O<sub>2</sub> na solução é fator limitante para a criação do filme passivo no aço superduplex UNS S32750 com características mais nobres.

#### 4.1.5 Tempo de repassivação

Estes ensaios foram realizados com o intuito de obter informações sobre o comportamento do filme passivo sob condições eletroquímicas e mecânicas adversas que podem instabilizá-lo. Como a amostra está sujeita a solicitações tanto mecânicas quanto eletroquímicas foram realizados dois tipos de ensaios distintos, a

fim de se observar o comportamento deste filme a cada uma dessas solicitações separadamente.

O primeiro ensaio realizado foi o de depassivação eletroquímica. O ensaio inicia-se com a aplicação de  $-1 V_{ecs}$  à amostra, protegendo-a catodicamente. Neste potencial, por curto período de tempo, não se altera as características do filme passivo, mas permite a retirada de espécies adsorvidas. Então, o potencial é elevado repentinamente e o material passa para a região anódica, onde se passiva com a formação de um filme de óxido. A Figura 4.6 mostra os resultados dos ensaios onde se percebe que a densidade de corrente inicial é bastante alta, mas, independente do potencial aplicado, o tempo de repassivação é muito curto, inferior a um segundo a densidade de corrente torna-se desprezível.

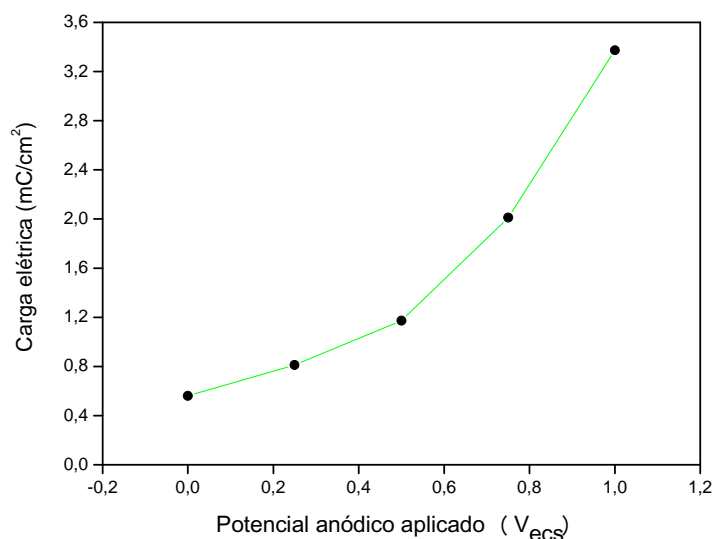


**Figura 4.6 - Transientes de corrente potenciostáticas medidas em eletrodos pré-polarizados catodicamente.**

Para o caso de aplicação de  $1 V_{ecs}$ , a densidade de corrente atingiu o valor de  $65 \text{ mA/cm}^2$ , mas a partir de 1 s do degrau de potencial, o valor medido já era da ordem de  $0,8 \text{ mA/cm}^2$  e atingindo valores um décimo deste após 10s. Assim, observamos que a recuperação do filme sob efeito apenas de potenciais anódicos é bastante efetiva e que após 1s da alteração de potencial a superfície já apresenta um filme bastante íntegro.

A área sob as curvas transientes representa a carga elétrica que passou pela amostra. Na Figura 4.7 a carga elétrica que atravessa a célula eletroquímica em um

segundo é mostrada. Observa-se que quanto maior o potencial anódico, maior a carga necessária para recompor o filme danificado. Este conhecimento do comportamento do filme apenas sob efeito do potencial é relevante para entender como o filme se repassiva quando há também o efeito do atrito, nos respectivos potenciais impostos.

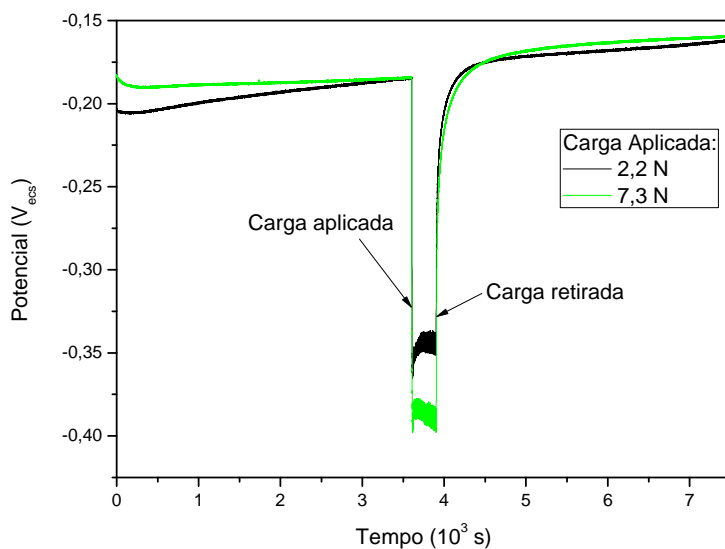


**Figura 4.7 - Densidade de carga de passivação durante o primeiro segundo do degrau de potencial.**

STOJADINOVIC *et al.* (2009) realizaram ensaios de transiente de corrente em amostras de titânio, observando valores de densidade de corrente maiores que estes apresentados para o aço inoxidável. Eles também relacionaram a espessura do filme de óxido com o potencial aplicado.

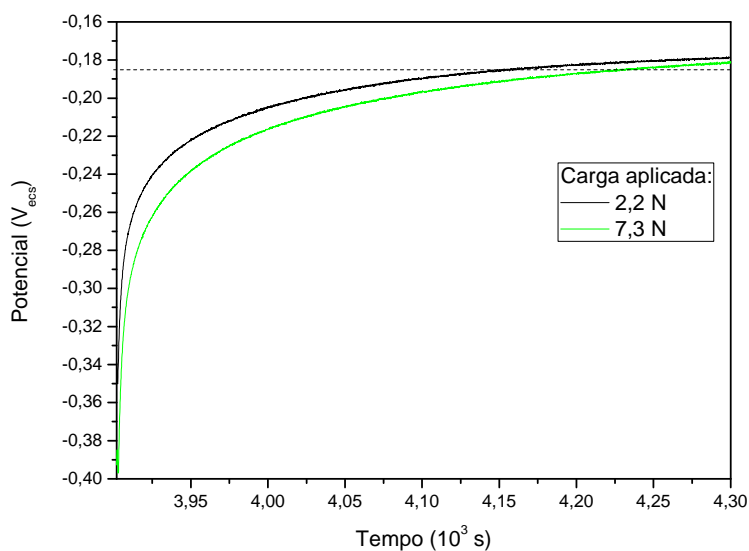
Além do ensaio eletroquímico, também foi realizado o ensaio de repassivação a partir da degradação mecânica do filme passivo. Neste ensaio, após uma hora de imersão da amostra, a carga foi aplicada durante 5 minutos e em seguida o desgaste foi interrompido. O resultado para as duas diferentes cargas utilizadas pode ser observado na Figura 4.8. Nota-se que quanto maior a carga mecânica mais ativo é o potencial, entretanto a recuperação após a retirada da carga ocorre para tempos próximos independente da carga mecânica.





**Figura 4.8 - Potencial de circuito aberto com aplicação e retirada da carga aplicada. Velocidade de rotação de 50 rpm.**

Na Figura 4.9 é apresentado em detalhe a porção da recuperação pós retirada da carga. A linha pontilhada indica o valor de potencial médio antes do início atrito,  $-185$  m $V_{ecs}$ . Assim, sob condições de ausência de regulação do potencial, o potencial de corrosão mostra-se ligeiramente influenciado pela carga normal aplicada.



**Figura 4.9 – Detalhe do potencial de circuito aberto com a retirada da carga aplicada.**

Foi observado que foram necessários, aproximadamente, 250 e 320 s para que o potencial atingisse o valor anterior ao atrito para as cargas de 2,2 e 7,3 N, respectivamente. Ou seja, a estabilização do filme, avaliado pelo potencial de circuito aberto, é bem mais lenta que a transferência de carga necessária para refazê-lo quando submetido rapidamente a um pulso de potencial. Isto permite concluir que a recuperação do filme envolve processos outros que os faradaicos, isto é, associados apenas à passagem de carga elétrica para reconstruir o filme.

Estes resultados foram obtidos a uma velocidade de rotação de 50 rpm, cujo período de cada revolução é de 1,2 s. Assim após este tempo da retirada da carga foi observado que o potencial de circuito aberto variou 30,67mV para a carga de 2,2 N e 37,11 mV para a carga de 7,3 N. Isto significa dizer que o potencial de circuito aberto ( $E_{ocp}$ ) da amostra foi de -319,42 e -359,91 mV<sub>ecs</sub>, respectivamente.

Quando comparamos estes valores vemos que, mesmo com a velocidade de rotação relativamente lenta, o tempo entre cada revolução não é suficiente para que o filme passivo seja totalmente recomposto.

É importante destacar que no ensaio eletroquímico toda a superfície estava sendo homogeneamente ativada pela polarização aplicada. No caso com carregamento mecânico, somente uma pequena área da superfície do material estava sob atrito, tornado esta região anódica em relação ao resto da amostra. Esta diferença de condições superficiais gera uma corrente elétrica entre a região anódica e as regiões catódicas da própria amostra que não pode ser medida num ensaio de potencial de circuito aberto. No item 4.3.4 serão apresentados resultados de um ensaio conhecido como amperometria de resistência nula que permite semi-quantificar esta corrente.

## 4.2 Planejamento fatorial

Após a breve caracterização do aço e do comportamento estacionário da corrosão neste material em solução com 3,5% de NaCl, foram iniciados os ensaios de tribocorrosão propriamente ditos. Estes ensaios foram realizados com base em uma metodologia de planejamento fatorial  $2^3$  conforme mencionado no Capítulo 3.

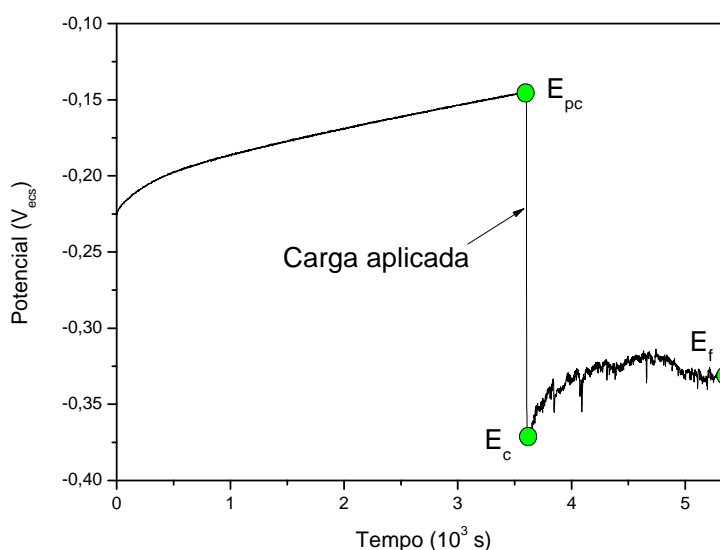
A interpretação dos resultados gerados por estes ensaios foi feita empregando-se o método estatístico conhecido como análise da variância ou

ANOVA. Tal método só permite a utilização de valores discretos, portanto, em qualquer dos ensaios, somente um único valor foi escolhido para representar o comportamento da variável em estudo apesar da maioria das variáveis ter sido monitorada durante longos períodos.

Serão apresentados neste capítulo os diagramas gerados pela análise estatística dos efeitos principais e suas interações e os diagramas de Pareto gerados pelo programa Minitab. Os gráficos de efeitos principais e interações mostram como a alteração dos valores de cada um dos fatores altera a média da variável medida. Como foi um planejamento fatorial ortogonal, ou seja, os fatores são independentes, cada ponto apresentado é uma média de oito ensaios, uma vez que metade dos ensaios do planejamento foi feito com a condição mínima e a outra metade com a condição máxima do fator. Os diagramas de Pareto mostram, por ordem decrescente de relevância estatística, o efeito dos fatores e também a possível interação destes fatores na resposta medida. Uma linha indica o valor mínimo do efeito necessário para que a alteração de fator seja considerada estatisticamente relevante para a variável em questão, segundo o que foi discutido no Capítulo 3.

#### 4.2.1 Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto ( $E_{ocp}$ ) foi monitorado durante o período de uma hora e meia (5.400 s) a uma taxa de uma medição por segundo. Foram escolhidos três pontos característicos para representar o comportamento do potencial de circuito aberto em cada um dos ensaios. A Figura 4.104.10 mostra a evolução típica do potencial de circuito aberto, onde os três pontos, que daqui para frente serão identificados como potencial pré-carga ( $E_{pc}$ ), potencial de carga ( $E_c$ ) e potencial final ( $E_f$ ), podem ser observados. O ponto  $E_{pc}$  representa o último valor de potencial antes do início do atrito; o  $E_c$  representa o mais baixo valor de potencial atingido após a aplicação da carga e o  $E_f$  representa o valor de potencial medido após uma hora e meia de ensaio. A queda brusca de potencial observada após 3.600 s de medição se deu pela aplicação da carga e consequente início do atrito entre a amostra e o contra-corpo. Neste instante há a exposição de uma grande área de metal base que possui o potencial do metal não passivo, uma vez que o filme passivo é destruído pelo atrito.



**Figura 4.10 – Potencial de circuito aberto com pré exposição ao meio por 1 hora, carga aplicada de 2,2 N e velocidade de rotação de 150 rpm.**

A Tabela 4.2 mostra a média dos dois resultados obtidos para cada ensaio, determinado pelo planejamento fatorial com réplica, e os respectivos desvios padrões (DP). As condições para cada um dos ensaios podem ser vistas na Tabela 3.3 do Capítulo 3.

**Tabela 4.2 – Medidas do Potencial de circuito aberto.**

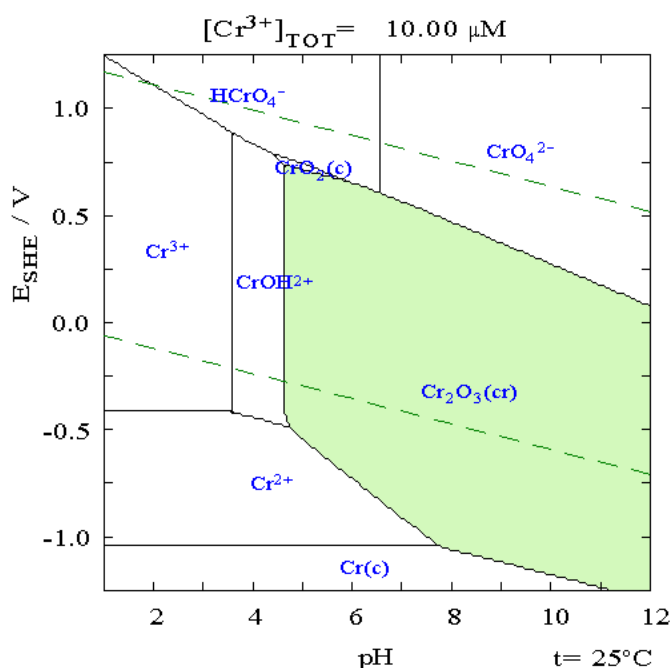
Ensaio (T,C,V <sup>3</sup> )	E <sub>pc</sub>		E <sub>c</sub>		E <sub>f</sub>	
	(mV <sub>ecs</sub> )	DP (mV)	(mV <sub>ecs</sub> )	DP (mV)	(mV <sub>ecs</sub> )	DP (mV)
1 (---)	-135,586	13,663	-328,351	22,555	-284,645	11,928
2 (---+)	-123,778	30,362	-367,149	11,494	-330,190	0,000
3 (++)	-140,033	5,205	-373,283	24,073	-361,782	55,520
4 (++)	-125,464	11,927	-385,091	6,506	-392,912	12,362
5 (+--)	-100,008	45,326	-338,625	14,097	-290,779	10,627
6 (+++)	-23,332	70,484	-364,082	6,722	-348,440	24,073
7 (+++)	3,506	81,978	-386,471	17,567	-359,941	42,507
8 (+++)	-58,143	97,593	-401,193	24,073	-394,599	2,602

Como já discutido no item 4.1.2, o período de uma ou três horas não é suficiente para que o potencial de circuito aberto se estabilize. Assim, os valores

<sup>3</sup> Condições do ensaio: T: Tempo de exposição ao meio, C: Carga aplicada e V: Velocidade de rotação.

medidos resultaram numa baixa reprodutibilidade, uma vez que eles dependem do valor inicial do potencial, que neste tipo de sistema também é pouco reprodutível, mesmo com todo o cuidado dispensado na preparação das amostras e na metodologia utilizada.

Esta baixa reprodutibilidade se deve à condição de estabilidade do filme passivo de óxido de cromo gerado na superfície do aço inoxidável. Em pH neutro, a faixa de potencial na região de passividade é bastante extensa, como pode ser observado no diagrama de Pourbaix do óxido de cromo, na Figura 4.11. Assim, diferentemente de uma condição de corrosão que possui um potencial bem definido dado pela equação de Nernst, a condição de passividade é estável numa faixa relativamente ampla de potencial (WOLYNEC, 2003).



**Figura 4.11 - Diagrama de Pourbaix do cromo a 25°C com região passiva destacada em verde. Adaptado de BEVERSKOG e PUIGDOMENECH, 1997.**

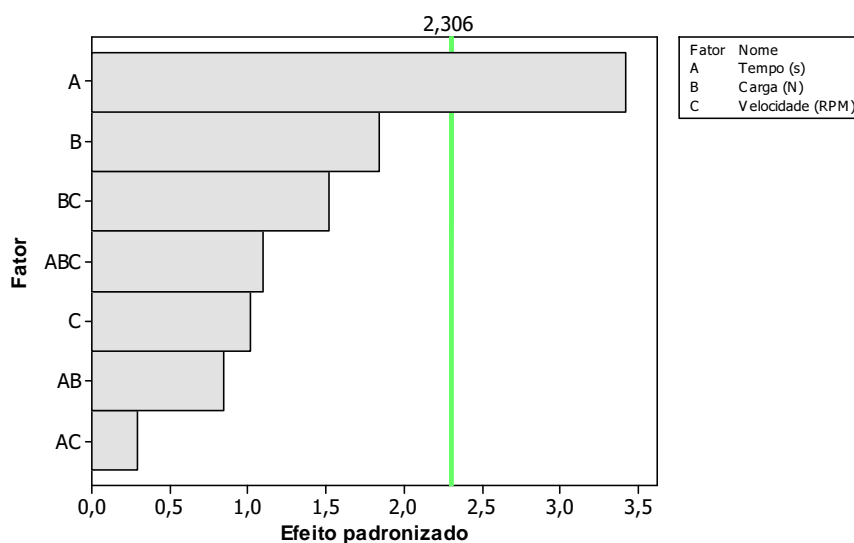
Na Figura 4.1 é possível observar que mesmo após de 24 horas de imersão no eletrólito, o potencial de circuito aberto da amostra não se estabilizou. Então, foi considerado mais representativo, para o estudo do efeito da ruptura do filme e sua eventual recuperação, as diferenças entre as medidas de potencial em vez do potencial medido em si. Na Tabela 4.3 temos essas diferenças calculadas.

Tabela 4.3 – Diferenças relativas de potencial.

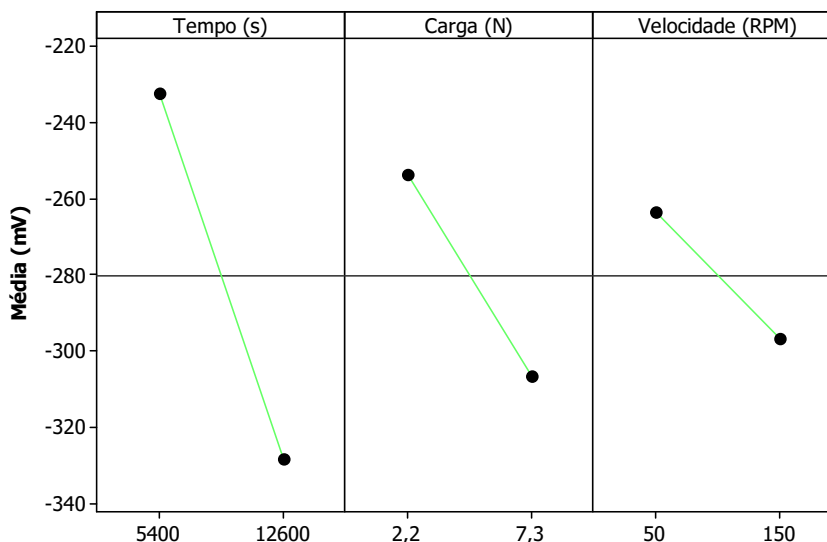
Ensaio	T,C,V <sup>2</sup>	E <sub>c</sub> - E <sub>pc</sub> (mV)	E <sub>f</sub> - E <sub>c</sub> (mV)
1	---	-192,765	43,706
2	--+	-243,371	36,959
3	+-	-233,250	11,501
4	+++	-259,627	-7,821
5	+--	-238,617	47,846
6	+++	-340,751	15,642
7	++-	-389,977	26,530
8	+++	-343,051	6,594

Os resultados do cálculo da significância estatística da influência dos fatores (tempo de exposição, velocidade de rotação e carga aplicada) e suas interações nas diferenças de E<sub>c</sub> e E<sub>pc</sub> são apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13.

No diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.12, pode-se observar uma linha com o valor de 2,306 que representa o limite da significância estatística para uma probabilidade de erro de 5%. Assim todos os fatores ou interações que não ultrapassam esta linha não são considerados estatisticamente significativos e por isso não foram analisados nos estudos posteriores.

Figura 4.12 - Diagrama de Pareto para E<sub>c</sub>-E<sub>pc</sub> (α = 5%).

Na Figura 4.13 temos os efeitos principais para as diferenças de potencial. Os pontos mostrados nos resultados dos efeitos são médias da metade dos experimentos realizados com o efeito no nível mais baixo, e a outra metade no nível mais elevado. Eles estão ligados por retas pois esta dependência está relacionada à escolha de estudar os fatores em dois níveis.



**Figura 4.13- Efeitos principais para  $E_c-E_{pc}$ .**

Como pôde ser observado nas Figuras 4.12 e 4.13 a diferença de potencial  $E_c-E_{pc}$  variou significativamente com o tempo de exposição da amostra ao meio corrosivo. Isto se deu uma vez que, novamente, o tempo de uma ou três horas não é o suficiente para estabilização do potencial do filme existente no aço inoxidável. Portanto, o potencial de circuito aberto  $E_{pc}$  tem a tendência de ficar mais positivo, como pôde ser observado anteriormente na Figura 4.1. Assim, os ensaios de três horas de duração, ensaios de número 5 a 8, alcançaram valores de  $E_{pc}$  mais altos. As medidas de  $E_c$  foram basicamente influenciadas pela carga aplicada e, em segundo lugar, pela velocidade de rotação da amostra conforme podemos observar nas Figuras 4.14 e 4.15. Nesta última é possível perceber que a carga aplicada de 2,2 N produz um potencial médio de cerca de  $-350 \text{ mV}_{ecs}$ , enquanto que a carga de 7,3 N reduz esta média para quase  $-390 \text{ mV}_{ecs}$ .

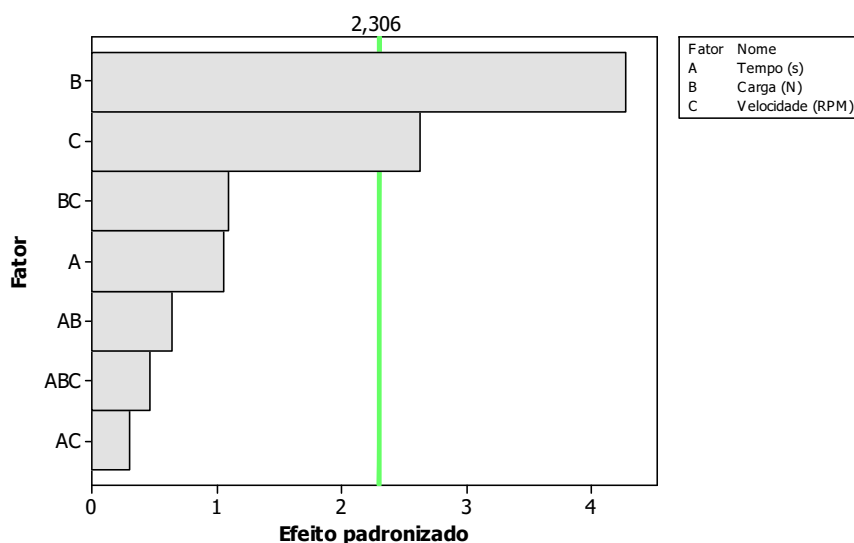


Figura 4.14 - Diagrama de Pareto para  $E_c$  ( $\alpha = 5\%$ ).

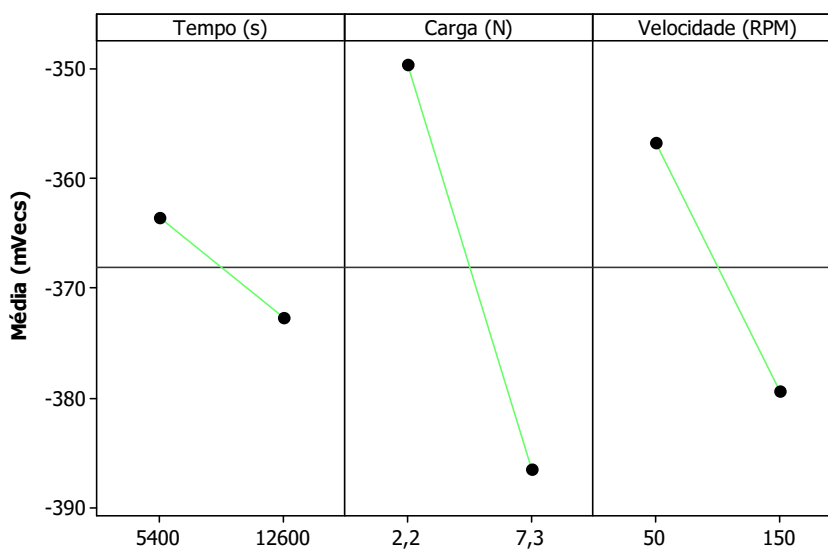
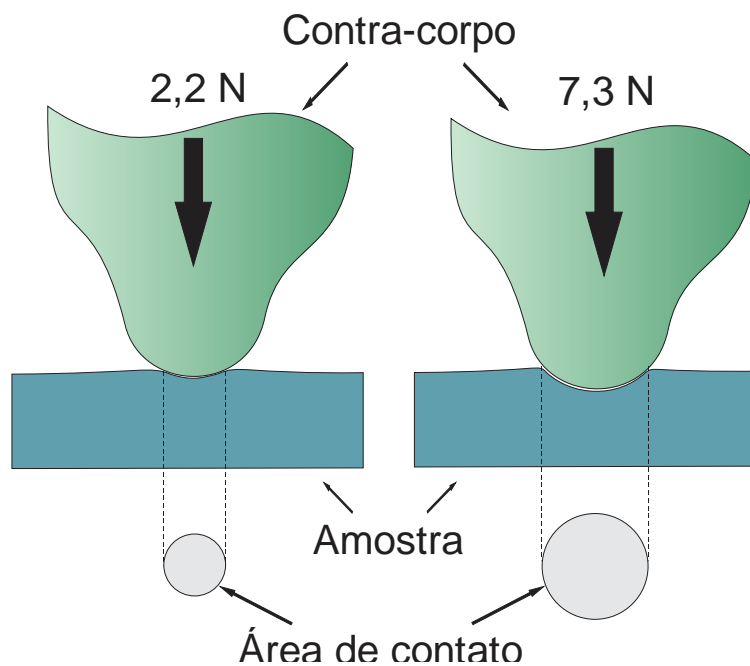


Figura 4.15 - Efeitos principais para potencial de circuito aberto  $E_c$ .

O aumento da carga aumentou a penetração do contra-corpo na amostra, aumentando a área de contato  $A_c = F_n/H$ , onde  $F_n$  é a força normal e  $H$  a dureza da superfície amostrada, (RABINOWITZ, 1965). Isto provoca um aumento da área de filme passivo destruída, fazendo com que o potencial de circuito aberto fique mais negativo, pois há maior área exposta de metal nu. Na Figura 4.16 é apresentada uma representação esquemática da influência da carga na área de contato para o sistema em estudo.





**Figura 4.16 - Representação esquemática da relação carga aplicada e área de contato entre a amostra e o contra-corpo.**

Já o aumento da velocidade de rotação implica numa maior taxa de destruição do filme por unidade de tempo. Assim, como a repassivação leva algum tempo para ocorrer, como foi concluído no item 4.1.5, uma maior velocidade de rotação levou a uma maior quantidade de metal base exposta ao eletrólito, tornando o valor do potencial de circuito aberto mais negativo.

As alterações observadas em  $E_c$ , causadas pelo seu fator mais influente, a carga, são menos significativas que as sofridas por  $E_{pc}$  devido à variação do fator tempo de exposição, tornando o valor da diferença  $E_c - E_{pc}$  mais dependente de  $E_{pc}$ .

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam os resultados das medidas individuais obtidas para  $E_{pc}$  e  $E_c$  versus seus fatores principais, permitindo uma melhor comparação.

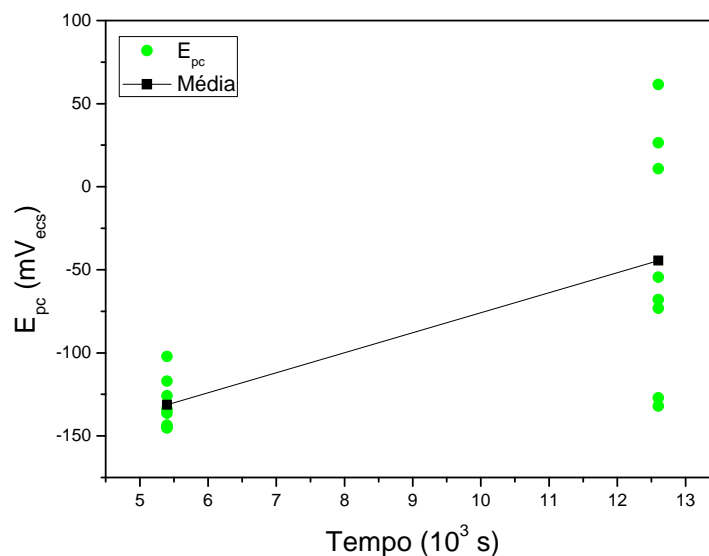


Figura 4.17 - Variação do valor de potencial  $E_{pc}$  com o tempo de imersão no eletrólito.

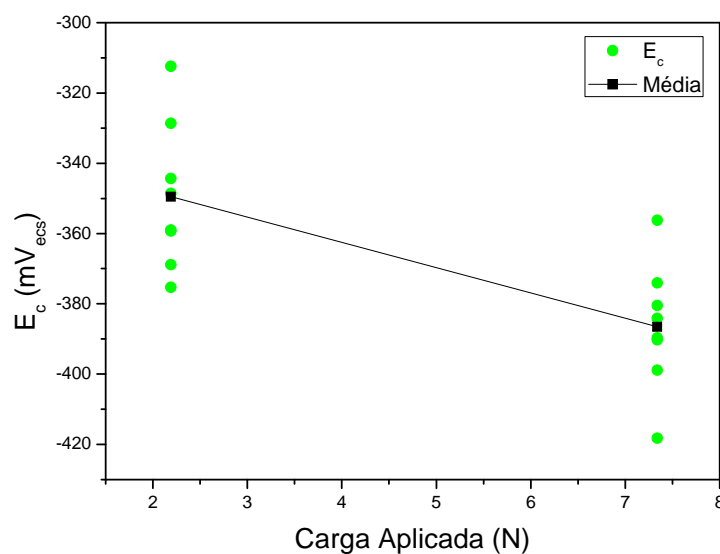


Figura 4.18 - Variação do valor de potencial  $E_c$  com a carga aplicada.

Também é possível observar na Figura 4.17 que o aumento do tempo de exposição não só tornou os valores de  $E_{pc}$  mais positivos, como também aumentou a dispersão dos resultados.

Já na Figura 4.18 é possível verificar que a dispersão se manteve aproximadamente constante com a alteração da carga aplicada, mas a média de  $E_c$  claramente foi mais negativa para a carga maior (7,3 N), mostrando a clara influência da carga nesta medida. Esta queda do valor de potencial  $E_c$  está relacionada com o aumento da área de metal base exposta ao meio corrosivo.

Estes resultados mostram claramente que mesmo a carga de 2,2 N aplicada através de um contra-corpo de zircônia estabilizada com ítria foi capaz de fraturar o filme passivo formado no meio de 3,5% de NaCl e expor o metal base ao meio corrosivo.

O valor de  $E_f-E_c$ , que traduz a capacidade de repassivação do material ainda sob atrito, foi principalmente afetado pela carga aplicada no ensaio, com pode ser observado nas Figuras 4.19 e 4.20.

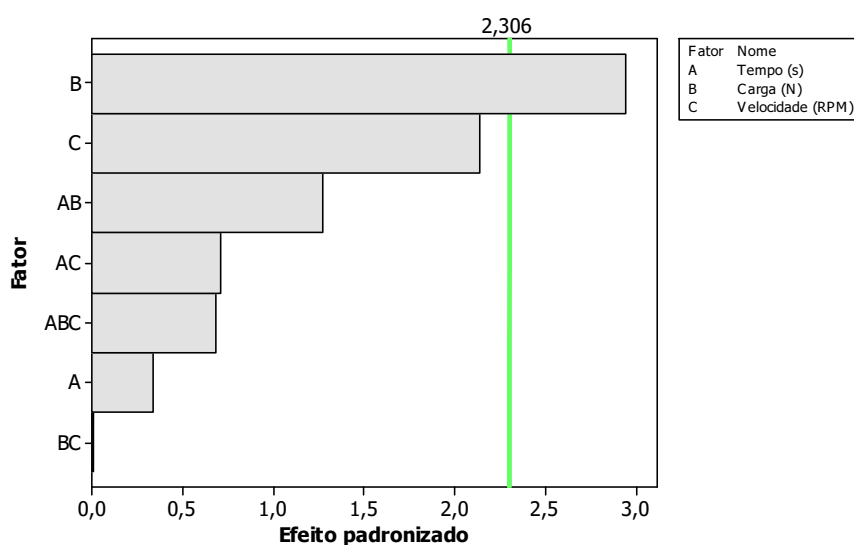


Figura 4.19 - Diagrama de Pareto para  $E_f-E_c$  ( $\alpha = 5\%$ ).

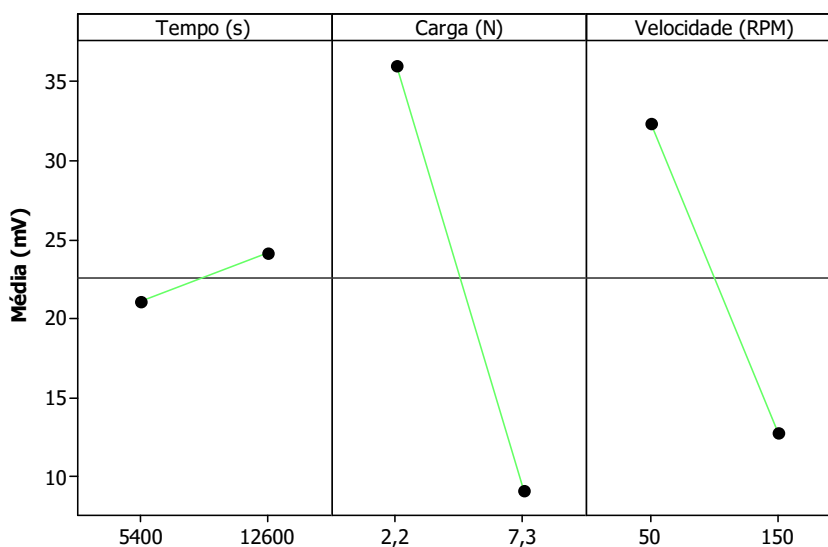
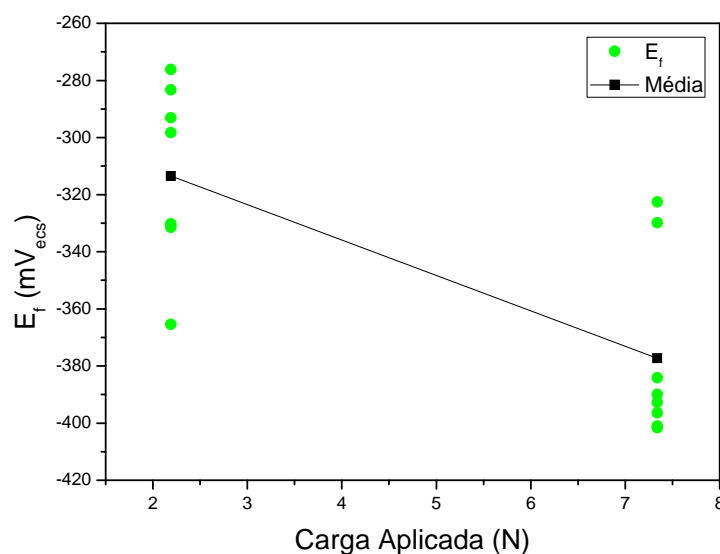


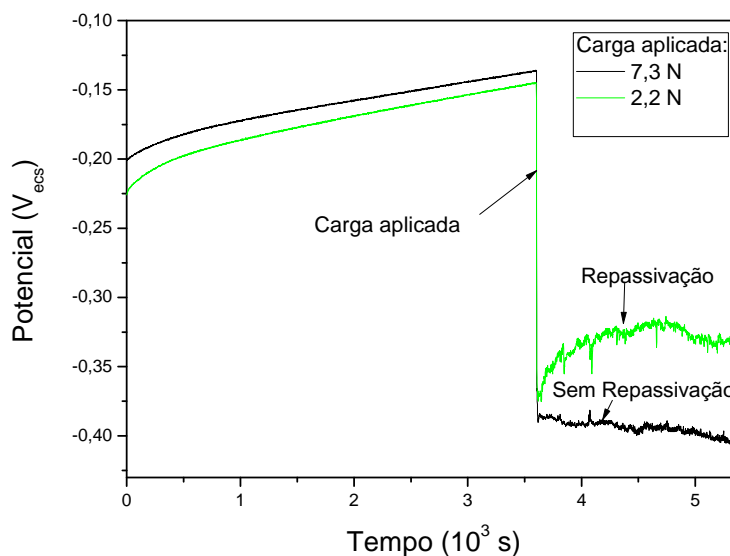
Figura 4.20- Efeitos principais para  $E_f-E_c$ .

Os resultados apresentados na Figura 4.20 se devem aos comportamentos individuais dos valores de potencial que são devidos a fenômenos distintos. Apesar de  $E_c$  tender a ser um pouco mais negativo com o aumento da carga, como pôde ser observado nas Figuras 4.15 e 4.18, observamos que o valor de  $E_f$  apresenta uma maior queda devido ao aumento da carga, quando comparado a  $E_c$ . Esta alteração intensa de potencial está relacionada com a capacidade de repassivação, ainda que parcial, durante o atrito sob carga de 2,2 N. Fenômeno semelhante não foi observado para a carga de 7,3 N para o período de tempo ensaiado. Neste caso, o  $E_f$  tendeu a permanecer no mesmo patamar ou ser até mais negativo que o  $E_c$ .

Na Figura 4.21 temos os valores de  $E_f$  representados e na Figura 4.22 são apresentados os resultados de potencial de circuito aberto para cargas distintas, onde pode ser observada uma dificuldade de repassivação na condição de maior carregamento mecânico.



**Figura 4.21 - Variação do valor de potencial  $E_f$  com carga aplicada.**



**Figura 4.22 - Potencial de circuito aberto com diferentes cargas aplicadas.**

Quando monitorou-se o tempo de repassivação por degradação mecânica, observou-se que, com a menor carga, o potencial de circuito aberto atingiu mais rapidamente valores mais elevados, Figura 4.8.

Um ponto importante a ser notado é que o sistema fica mais instável após o início do atrito, apresentando um potencial mais ruidoso, como pode ser visto, por exemplo, na Figura 4.22 nas medidas a partir de 3.600 s. Em todas as medidas de potencial de circuito aberto, o sinal medido apresentou oscilações com amplitudes maiores que as existentes antes da aplicação da carga. Isto indica que houve mais atividade eletroquímica com a decorrência da ruptura mecânica.

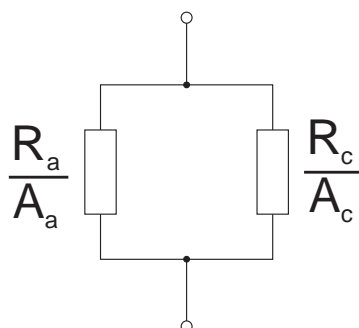
#### 4.2.2 Resistência de polarização

A medida da resistência de polarização foi o último ensaio da sequência a ser realizado nas amostras, por se tratar do ensaio mais agressivo, em termos eletroquímicos, dentre os utilizados. Mas, seus resultados serão apresentados antes dos resultados de impedância para permitir um melhor entendimento de ambos.

A medida da resistência de polarização, ou simplesmente  $R_p$ , é uma medida que representa a relação linear entre a variação do potencial aplicado à célula eletroquímica e a resposta em corrente medida, ao redor do potencial de corrosão.

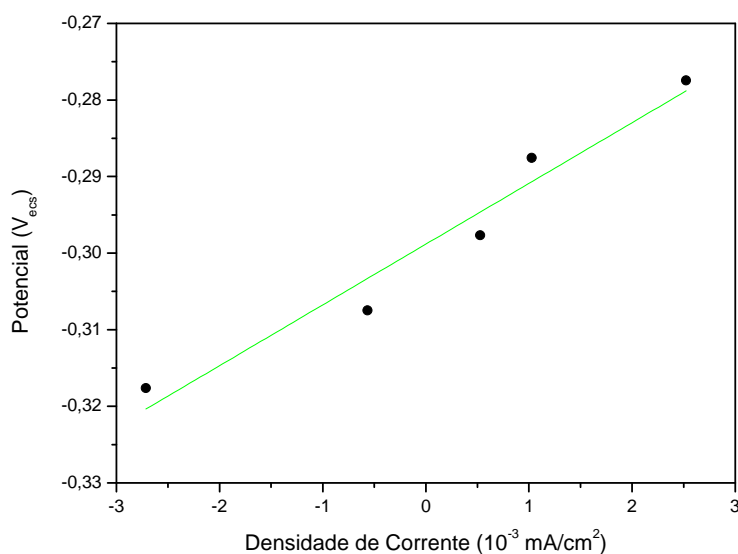
Assim, a  $R_p$  medida é um valor equivalente a uma associação de resistências em série e paralelo que representam, cada uma, um fenômeno eletroquímico distinto.

No nosso caso específico, como foi utilizado um contraeletrodo de platina, que é um material inerte nas condições ensaiadas, o eletrólito possui uma alta condutividade iônica e a amostra é um aço inoxidável no estado passivo, podemos considerar que a maior parcela da  $R_p$  é devida à resistência devido ao filme passivo na superfície do metal. Basicamente a  $R_p$ , neste caso, expressa a resistência do eletrólito ( $R_e$ ), a resistência do filme na região sob atrito, que será denominada de resistência da área ativa ( $R_a$ ) e a resistência do filme em todo o resto da amostra, que permaneceu intacto e será denominada resistência da área passiva ( $R_c$ ). Assim, o valor da  $R_p$  será maior quanto maior forem as características anti-corrosivas do filme passivo (por exemplo: espessura e reduzida quantidade de imperfeições e poros) e quanto menor for a área de filme passivo destruída pelo atrito. A Figura 4.23 apresenta uma proposição simplificada do circuito equivalente, onde  $A_a$  e  $A_c$  representam a área da superfície ativa ou que está sofrendo atrito e a área passiva da superfície da amostra, respectivamente.



**Figura 4.23 - Circuito equivalente para a resistência de polarização na presença de filme passivo e metal ativo.**

Foram realizadas cinco medidas de corrente e potencial em torno do potencial de circuito aberto em cada amostra. Nesta pequena excursão de potencial de  $\pm 20$  mV de amplitude, o sistema apresenta uma resposta aproximadamente linear. Então, com o uso do programa computacional VersaStudio foi realizada a regressão linear dos pontos e a inclinação da reta obtida é equivalente a  $R_p$ . Um exemplo dessa regressão pode ser observada na Figura 4.24. Os resultados obtidos da medida de  $R_p$  estão na Tabela 4.4.



**Figura 4.24 - Regressão linear para cálculo de  $R_p$ . Tempo de exposição de 3 horas, carga de 2,2 N e velocidade de rotação de 50 rpm.**

**Tabela 4.4 - Medidas da Resistência de Polarização ( $R_p$ ).**

Ensaio	T,C,V <sup>2</sup>	Média ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	DP ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
1	---	12648,6	177,2
2	--+	5831,7	1810,9
3	+-	3410,0	447,1
4	++	2547,9	739,2
5	+-	6359,4	2762,7
6	++	6304,8	1604,9
7	+-	3047,7	1183,4
8	+++	2772,0	77,9

De forma similar aos valores de potencial, os valores obtidos de  $R_p$  foram utilizados para calcular a influência de cada fator. A principal influência no valor da  $R_p$  foi a carga aplicada, como pode ser observado na Figura 4.25.

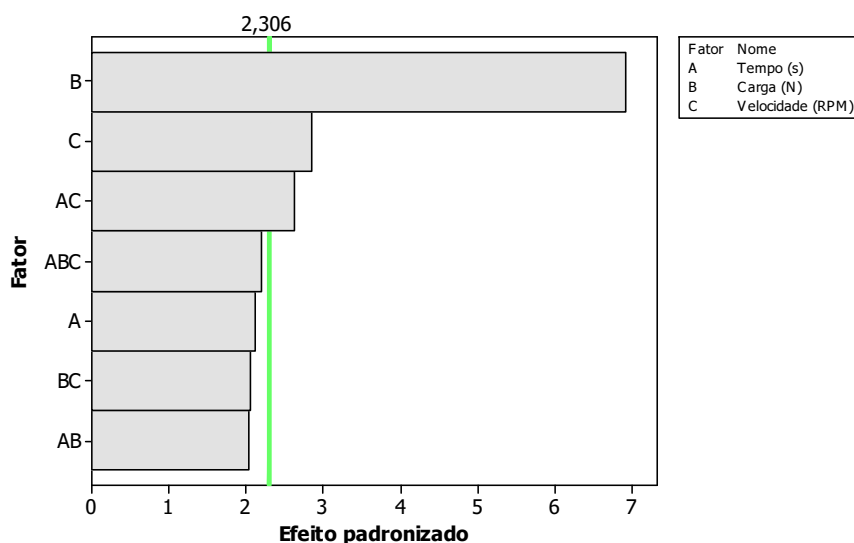


Figura 4.25 - Diagrama de Pareto para  $R_p$  ( $\alpha = 5\%$ ).

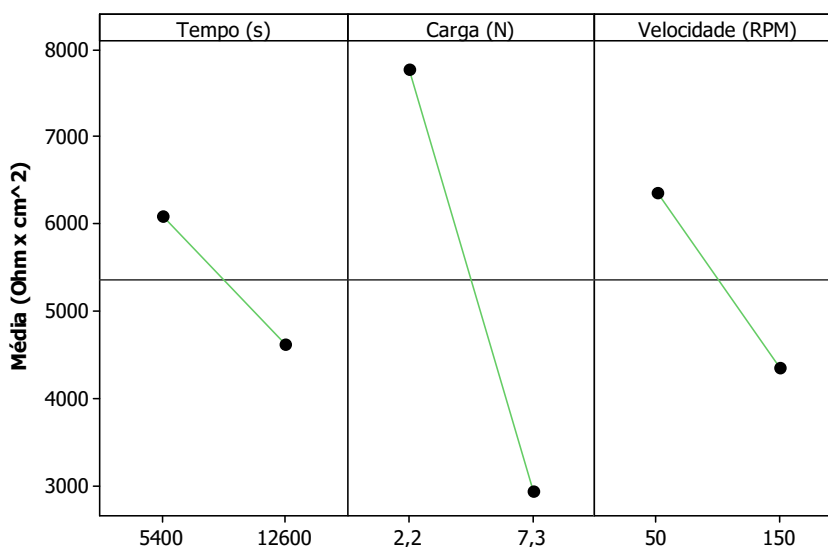


Figura 4.26 - Efeitos principais para valor de  $R_p$ .

O comportamento apresentado na Figura 4.26 já era esperado uma vez que quanto maior a carga aplicada, maior será o dano à superfície do material, uma vez que com a força normal mais intensa, há uma maior penetração do contra-corpo na amostra. Assim, há um aumento da área danificada do filme passivo, que resulta na redução global da resistência de polarização.

A velocidade de rotação e a combinação dos fatores velocidade de rotação e tempo de exposição ao meio também foram consideradas estatisticamente significativas, embora com menor importância relativa. O aumento da velocidade de



rotação implica numa maior taxa de rompimento de filme passivo por segundo e um menor período entre os danos sucessivos a uma mesma área da amostra, deixando menos tempo para a recomposição do filme passivo.

#### 4.2.3 Impedância eletroquímica

Enquanto a medida da  $R_p$ , que é uma técnica quase-estacionária<sup>4</sup>, avalia apenas a resposta do sistema a uma única taxa de varredura de potencial, a medida de impedância eletroquímica, representada na literatura por “Z”, avalia o comportamento da interface para pequenas perturbações de potencial em uma ampla faixa de frequências. Por este motivo esta técnica é considerada linear e não-estacionária, apesar de no limite, quando a frequência tende a zero, o módulo da impedância se aproxime da  $R_p$ .

Existem algumas formas de apresentar os resultados de impedância eletroquímica. Em geral nenhuma representação consegue mostrar todos os detalhes do resultado obtido, de forma que vários tipos de gráficos geralmente são empregados em conjunto. Na análise dos resultados dos nossos ensaios, foram utilizados o gráfico de Bode da magnitude de Z, que mostra a variação do módulo da impedância  $|Z|$  versus a frequência de excitação e o gráfico de Bode da fase, que mostra a variação do ângulo de fase versus a frequência de excitação. Estes resultados podem ser observados, respectivamente, nas Figuras 4.27 e 4.30 a seguir.

---

<sup>4</sup> Condição onde a variável controlada varia, ordens de grandeza, mais lentamente que a constante de tempo do sistema.

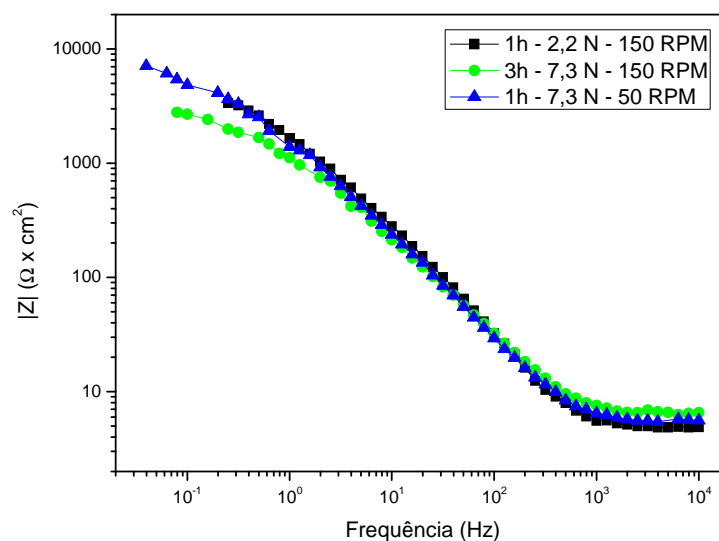


Figura 4.27 - Diagrama de Bode - Módulo da impedância versus frequência.

Mais uma vez foi necessário escolher valores pontuais para representar os valores obtidos no ensaio para o cálculo estatístico do planejamento fatorial. Assim, foram escolhidos, para medida do módulo da impedância os valores correspondentes a frequência de 1Hz. Este valor de frequência foi escolhido por poder revelar a dinâmica do sistema em baixa frequência, aproximando-se da  $R_p$ , num universo de aproximadamente 50 pontos medidos em frequências distintas. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Módulo da impedância à frequência de 1 Hz.

Ensaio	T,C,V <sup>2</sup>	Média (Ω.cm <sup>2</sup> )	DP (Ω.cm <sup>2</sup> )
1	---	2011,6	180,3
2	--+	1701,9	64,6
3	-+-	1293,3	141,9
4	+++	785,5	59,1
5	+--	2101,0	626,8
6	+++	1555,0	114,1
7	++-	1291,5	200,5
8	+++	1096,4	28,8

A impedância, de maneira geral, é um número complexo, onde a sua parte real em baixa frequência equivale à resistência do sistema, que no nosso caso é

basicamente a resistência criada pelo filme passivo e pelo eletrólito, e a parte imaginária é equivalente às reatâncias indutivas, sem representatividade explícita na eletroquímica e reatâncias capacitivas, estas devidas a capacitância gerada por revestimentos, por filmes passivos ou pela dupla camada formada na superfície do material (BRETT *et al*, 1993).

Assim é de esperar que qualquer fator que seja significativo para a medida de  $R_p$  também o seja para a medida de impedância em baixas frequências. De fato, no presente caso obtivemos resultados semelhantes aos da medida de  $R_p$ . Os fatores tempo de exposição e carga aplicada apresentaram influências significativas em ambas as medidas. Entretanto não foi possível observar o mesmo efeito de interação entre o tempo de exposição e a velocidade de rotação como nos resultados de  $R_p$ . Nas Figuras 4.28 e 4.29 é possível constatar que nenhum outro fator se revelou significativo, deixando a entender que fora a componente real, não houve mudanças relevantes na superfície do eletrodo com os fatores estudados. Por outro lado, apesar de serem afetados pelos mesmos fatores, os valores de  $|Z|$  a 1 Hz não podem ser diretamente comparados aos resultados de  $R_p$  pois, a esta frequência, o módulo da impedância ainda possui componentes capacitivas, como pôde ser observado na Figura 4.27, uma vez que não há um platô horizontal bem definido em baixas frequências no módulo da impedância.

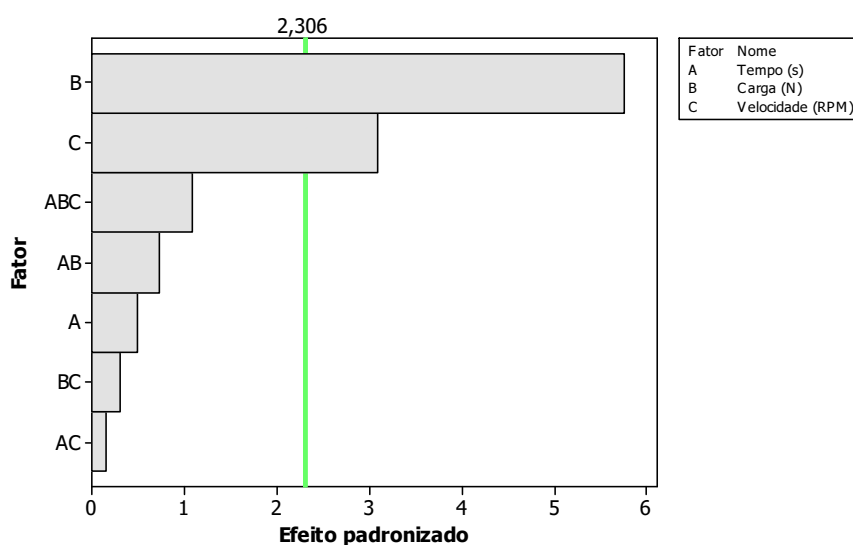


Figura 4.28 - Diagrama de Pareto para o módulo da impedância a 1Hz ( $\alpha = 5\%$ ).

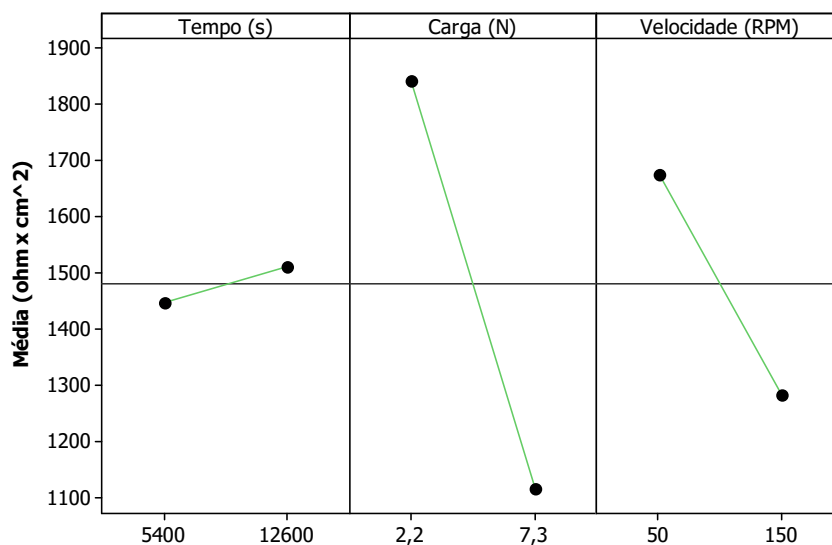


Figura 4.29 - Efeitos principais para o módulo da impedância a 1 Hz.

Outra variável medida foi o ângulo de fase entre o sinal de excitação em potencial e a resposta em corrente, e alguns resultados podem ser vistos na Figura 4.30.

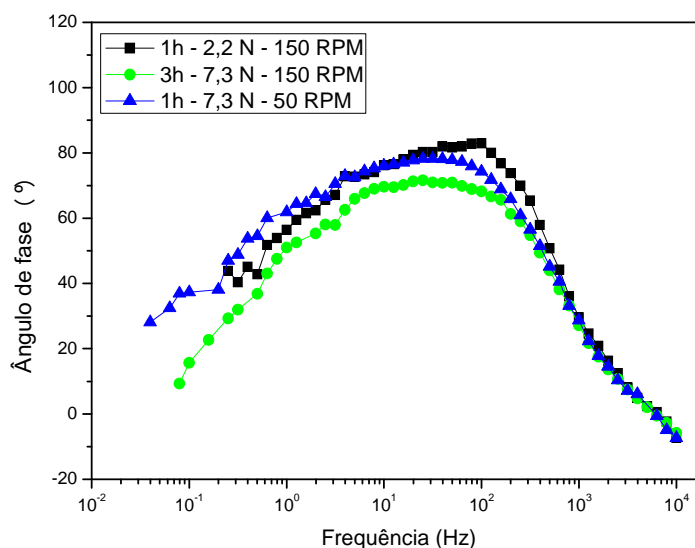


Figura 4.30 - Diagrama de Bode – Ângulo de fase versus frequência.

O ponto escolhido foi o maior ângulo de fase de cada ensaio e, portanto, também foi analisado a que frequência este máximo ocorreu, que relaciona-se com a constante de tempo do processo eletroquímico operante. Os resultados obtidos estão nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6– Maior ângulo de fase.

Ensaio	T,C,V <sup>2</sup>	Média (°)	DP (°)
1	---	82,1	6,6
2	--+	80,9	2,9
3	-+-	76,6	2,3
4	-++	80,7	5,7
5	+--	83,3	5,4
6	+++	78,5	8,3
7	++-	81,7	12,0
8	+++	68,7	4,2

Tabela 4.7 – Frequência do maior ângulo de fase medida.

Ensaio	T,C,V <sup>3</sup>	Média (Hz)	DP (Hz)
1	---	49,7	42,0
2	--+	65,8	48,4
3	-+-	40,9	13,1
4	-++	81,6	26,1
5	+--	49,7	42,1
6	+++	87,2	100,9
7	++-	47,6	45,0
8	+++	18,9	8,9

Nos diagramas de Pareto das Figuras 4.31 e 4.32 são apresentados os resultados da análise estatística. Como pode ser observado nestes resultados, os fatores estudados não apresentaram significância estatística, corroborando a interpretação de que somente a componente real da impedância foi afetada nos ensaios realizados.

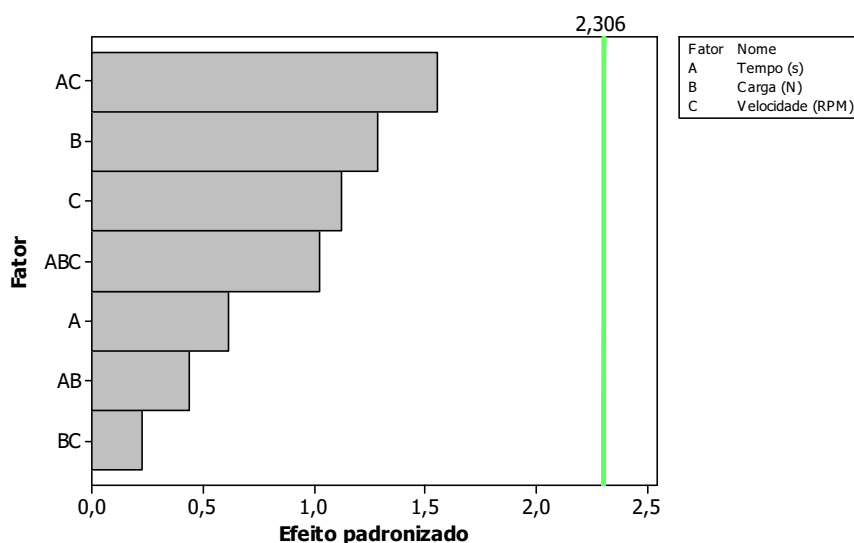


Figura 4.31 - Diagrama de Pareto para o maior ângulo de fase ( $\alpha = 5\%$ ).

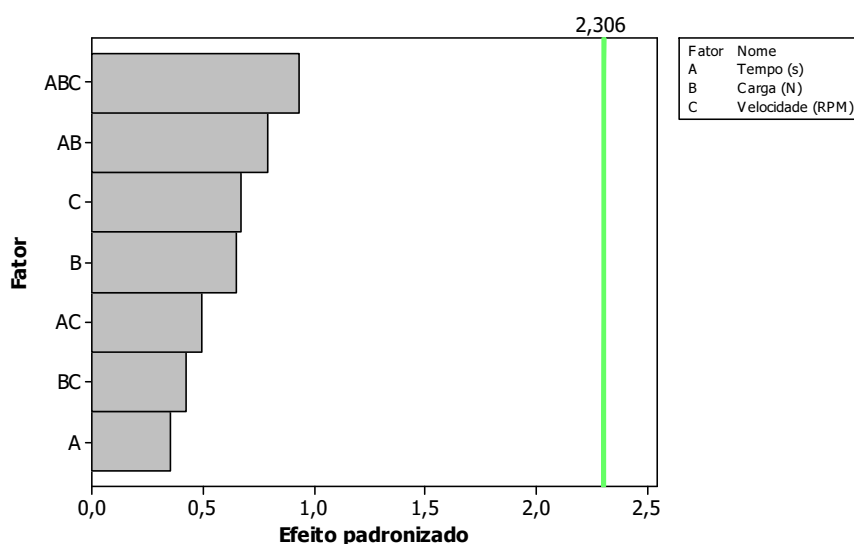


Figura 4.32 - Diagrama de Pareto para a frequência do maior ângulo de fase ( $\alpha = 5\%$ ).

Esta falta de variação significativa do ângulo de fase indica que não houve nem uma redução nem aceleração da cinética dos processos globais que ocorrem na superfície da amostra próximos ao potencial de corrosão, mesmo com a variação da carga mecânica aplicada, da velocidade de rotação e do tempo de exposição ao meio.

### 4.2.3 Força e coeficiente de atrito

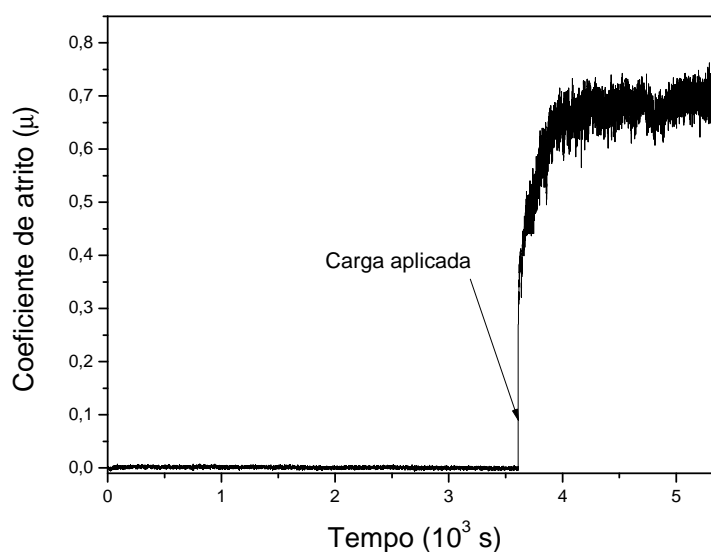
Apesar de todo o esforço para reduzir o ruído eletromagnético captado pelo sistema de medida da força de atrito, ainda assim o nível de ruído medido foi considerável. Assim, para que fosse possível fazer uma análise mais precisa dos dados obtidos, foi necessário executar uma filtragem digital dos dados adquiridos.

O pós-processamento foi realizado com o auxílio de programas computacionais de processamento de dados. Os dados foram processados por um filtro de suavização (*smoothing*) de corte por porcentagem, considerando uma janela de 30 amostras e uma porcentagem de corte de 50%. A partir dos dados processados da força de atrito, foi possível calcular o coeficiente de atrito instantâneo segundo GURAN *et al* (2001), dado por:

$$\mu(t) = F(t) / P(t) \quad (4.2)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de atrito, F a força de atrito medida e P a força normal aplicada, todos em função do tempo.

O resultado do processamento do sinal da força de atrito pode ser observado na Figura 4.33.



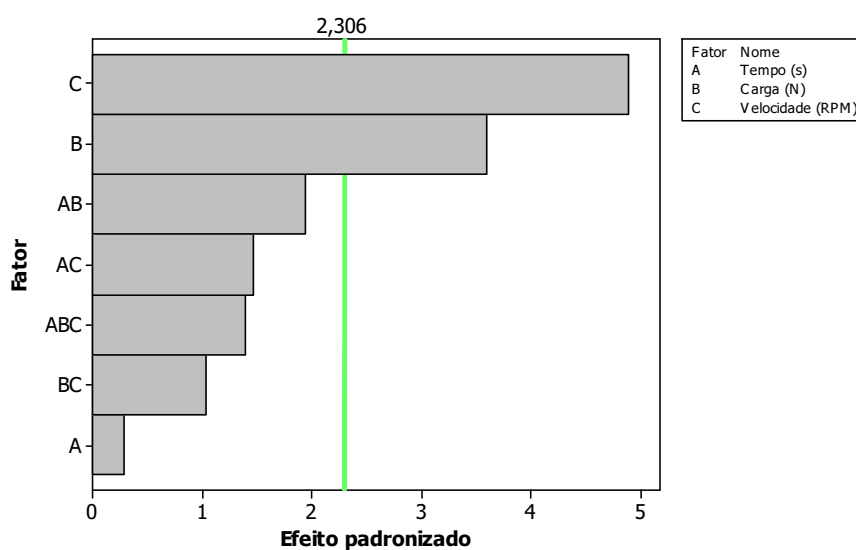
**Figura 4.33 – Coeficiente de atrito. Tempo de exposição de 1 hora, carga de 7,3 N e velocidade de rotação de 50 rpm.**

O valor escolhido para representar a força de atrito no cálculo estatístico foi a média dos últimos 2000 pontos medidos, que representam, aproximadamente, os últimos 100 s do ensaio, quando os valores são mais estáveis. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8 - Média das últimas 2000 medidas da força de atrito e o respectivo coeficiente de atrito calculado.**

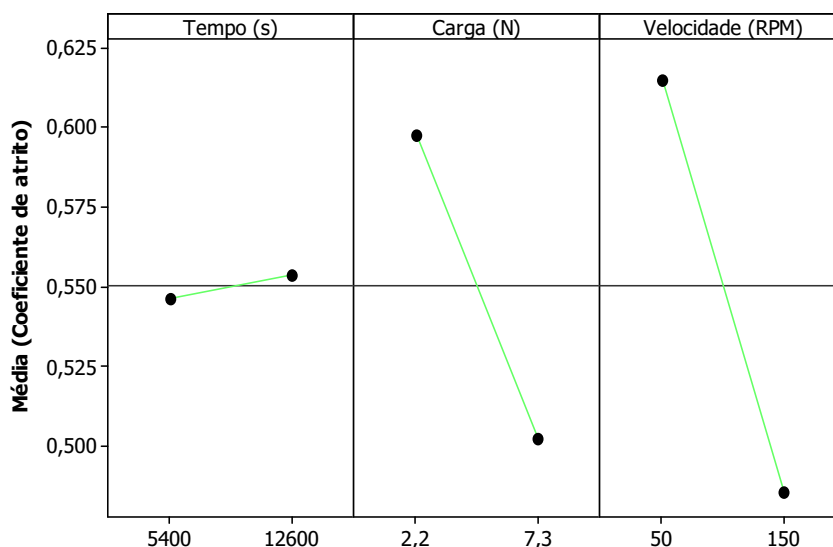
Ensaio	T,C,V 3	Força de Atrito (N)	DP (N)	Coeficiente de atrito, $\mu$
1	---	1,42	0,03	0,65
2	--+	1,58	0,05	0,70
3	-+-	4,67	0,23	0,61
4	+++	3,37	0,34	0,49
5	+--	1,08	0,02	0,49
6	+++	1,04	0,23	0,55
7	+++	2,92	0,39	0,44
8	+++	3,08	0,51	0,47

Os dados do coeficiente de atrito exibidos na Tabela 4.8 foram calculados a partir da Eq. 4.4. Os resultados da análise estatística podem ser observados nas Figuras 4.34 e 4.35.



**Figura 4.34 - Diagrama de Pareto para o coeficiente de atrito ( $\alpha = 5\%$ ).**



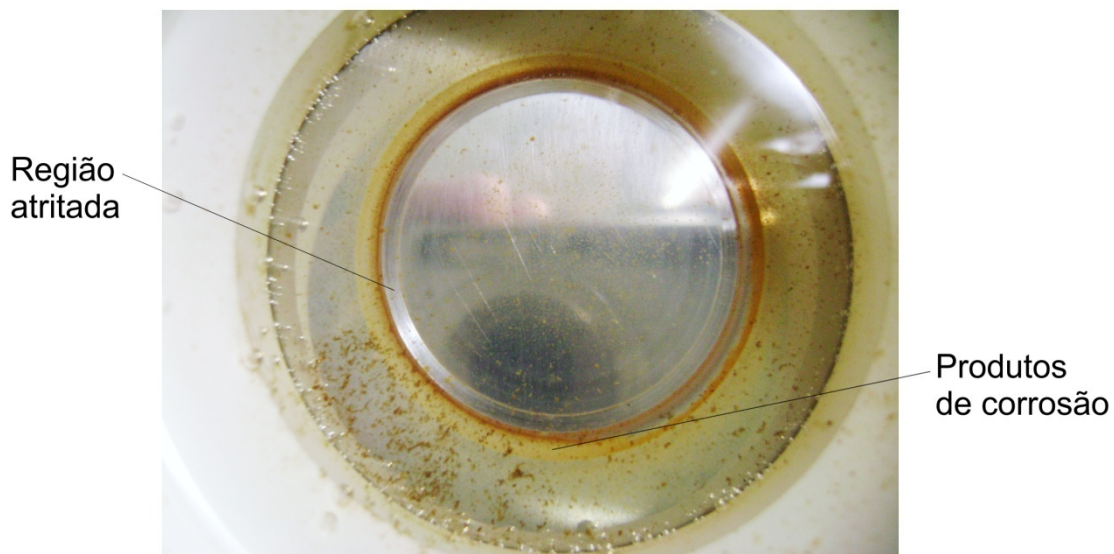


**Figura 4.35 - Efeitos principais para o coeficiente de atrito.**

O coeficiente de atrito foi influenciado, principalmente, pela velocidade de rotação e em segundo lugar pela carga aplicada.

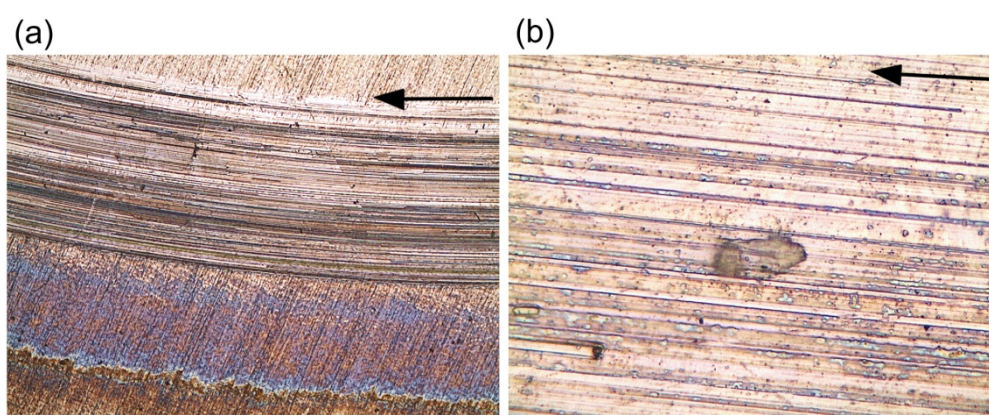
É aceito que o coeficiente de atrito seja independente da carga aplicada pois o aumento da carga provoca um aumento correspondente da área de contato entre o contracorpo e a amostra, tornando-o insensível à carga normal. Entretanto, acreditamos que no presente caso, haja uma modificação do sistema tribológico com o aumento da carga aplicada, conforme será verificado nos resultados dos ensaios detalhados, no item 4.3.

Segundo BELLO *et al*, quanto maior a quantidade de detritos na interface (modelo de atrito com três corpos), maior é o coeficiente de atrito. Assim, interpretamos que com o aumento da velocidade de rotação, a força centrífuga permitiu uma maior retirada desses detritos da área em contato, reduzindo assim o coeficiente de atrito, mudando a forma de atrito de corrosivo para adesivo com o aumento da rotação. Na Figura 4.36 é apresentada uma fotografia de uma amostra ao final do ensaio, onde é possível observar claramente a formação de produtos de corrosão, com a coloração marrom típica de óxidos ferrosos, concentrados na parte externa à região atritada.



**Figura 4.36 – Amostra de UNS S32750 ao fim de ensaio de tribocorrosão, ainda montada no porta-amostras, imerso em solução de 3,5 % NaCl.**

Na Figura 4.37 são apresentadas micrografias óticas da região atritada.

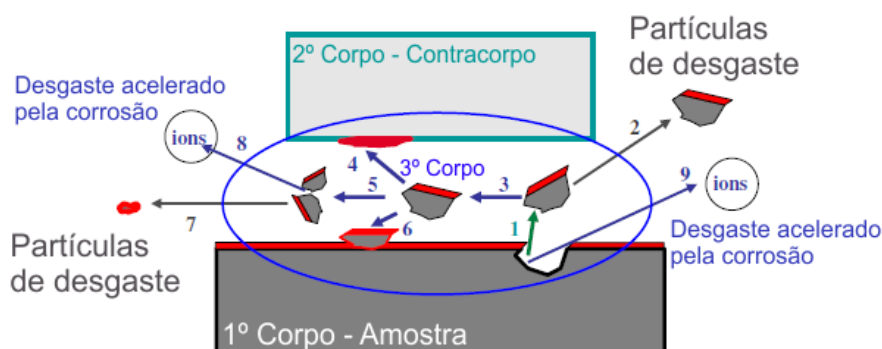


**Figura 4.37- Micrografias da região atritada no UNS S32750. Setas indicam o sentido do atrito. Ampliações de (a) 40 X e (b) 1000 X.**

É possível observar, na parte inferior da Figura 4.37 (a), externamente à área atritada, uma região onde possivelmente os produtos de corrosão ejetados do contato tribológico atritaram com a superfície até que a distância entre o contracampo e amostra fosse suficiente para que não houvesse contato com a amostra.

MISCHLER (2008) postulou que o comportamento deste tipo de sistema é controlado pela formação de um terceiro corpo, composto por partículas de metal presas no contato. Enquanto mantidas no contato, as partículas sofrem avaria,

corrosão, transferência de material e, então, elas são ejetadas do contato quando atingem um tamanho crítico. A Figura 4.38 mostra, esquematicamente, os possíveis fluxos de material que ocorrem em contatos tribológicos entre um contracorpo inerte em um metal passivo.



**Figura 4.38 – Ilustração esquemática de fluxo de material e reações num sistema de tribocorrosão envolvendo um metal passivo (1º Corpo), um contracorpo inerte (2º Corpo) e um 3º corpo (debritos). As setas indicam os possíveis fluxos de material. O contracorpo destaca partículas do metal (1) que podem em seguida serem ejetadas diretamente do contato (2) ou transferidas para o 3º corpo (3). As partículas do 3º corpo podem aderir ao contracorpo (4), ao metal (6) ou podem ser fragmentadas em partículas menores (5). Uma vez atingido o tamanho crítico, as partículas podem ser ejetadas do contato (7). A corrosão ocorre em dois lugares: nas partículas do 3º corpo durante a fragmentação (8) e no 1º corpo, depois do descolamento da partícula (9). Adaptado de MISCHLER (2008).**

Nesta Figura 4.38 é possível observar duas tendências para a remoção de material. A primeira envolve a ejeção direta de partículas (2) e íons (9) destacados do metal. A segunda envolve a transferência de partículas de metal para o terceiro corpo e, após algumas transformações ocorridas durante a permanência destas no contato, a sua ejeção do contato como partículas (7) ou íons (8).

### 4.3 Ensaios detalhados

A partir dos resultados do planejamento fatorial foram realizados ensaios pormenorizados para mais bem entender os aspectos da tribocorrosão do aço inoxidável superduplex em meio cloretado, enfatizando os parâmetros que se revelaram ser mais significativos. Como a carga foi o fator mais influente na maioria

das variáveis medidas nestes ensaios, decidimos realizar ensaios mais detalhados variando somente a carga aplicada.

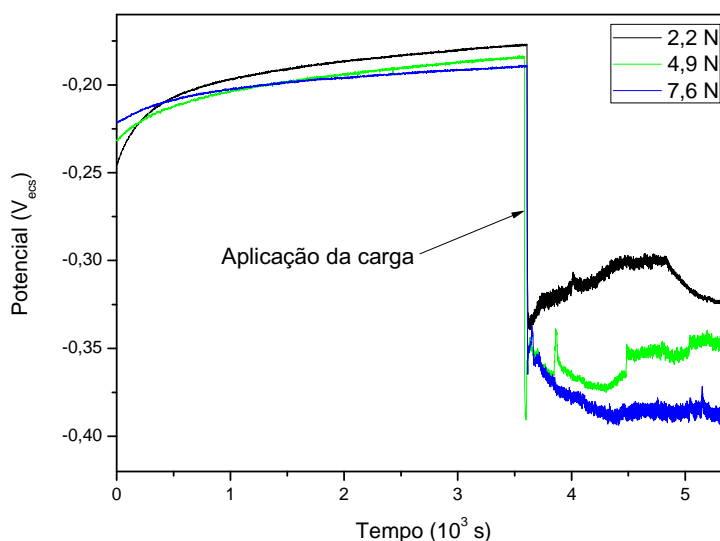
Ressaltamos que os novos ensaios de 1 a 7 não correspondem mais àqueles usados no planejamento fatorial e as cargas escolhidas para estes novos ensaios estão relacionadas na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9 – Relação de cargas utilizadas.**

<b>Ensaio</b>	<b>Carga (N)</b>
1	2,2
2	3,5
3	4,9
4	6,5
5	7,6
6	9,7
7	10,4

#### 4.3.1 Potencial de circuito aberto

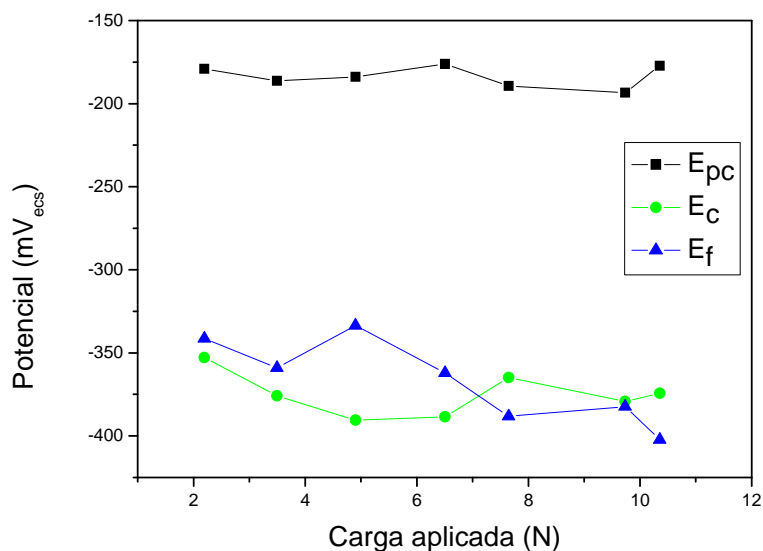
Analogamente ao que foi feito no planejamento fatorial, o potencial de circuito aberto foi monitorado no intervalo de uma hora antes da aplicação da carga a trinta minutos posteriores ao início do atrito. Alguns resultados dessas medidas podem ser observados na Figura 4.39. Nota-se, novamente, que a partir de 7,6 N a superfície praticamente não se repassiva, mantendo um potencial baixo por longo tempo.



**Figura 4.39 - Potencial de circuito aberto com diversas cargas aplicadas. Velocidade de rotação de 50 rpm.**

CELIS *et al.* (2006) apresentaram resultados similares aos apresentados na Figura 4.39 para o aço inoxidável 316L em um ensaio do tipo pino-no-disco imerso em água do mar. Segundo a sua interpretação, a queda de potencial apresentada na aplicação da carga pode não ser necessariamente somente devida à degradação mecânica do filme passivo. Outros fatores podem interferir, como alterações na hidrodinâmica e alterações do material devido a deformações plásticas ou elásticas sofridas pela superfície sob atrito. Este trabalho ressalta a complexidade que pode existir nos sistemas tribológicos na presença de corrosão.

Na Figura 4.40 temos a compilação dos resultados dos ensaios, levando-se em conta os potenciais  $E_{pc}$ ,  $E_c$  e  $E_f$  como feito nos ensaios do planejamento fatorial, porém para diversas cargas e não apenas duas. Nota-se nesta figura que com cargas elevadas aplicadas, os valores de  $E_f$  tendem a ficar mais negativos que os valores de  $E_c$ . Este foi um comportamento também observado nos ensaios do planejamento fatorial. Quando a carga ultrapassa a região entre 7 e 8 N o material apresenta dificuldades em se repassar, apresentando valores de potencial de circuito aberto cada vez mais negativos com o passar do tempo e a continuidade do atrito.



**Figura 4.40 - Potencial de circuito aberto versus carga aplicada.**

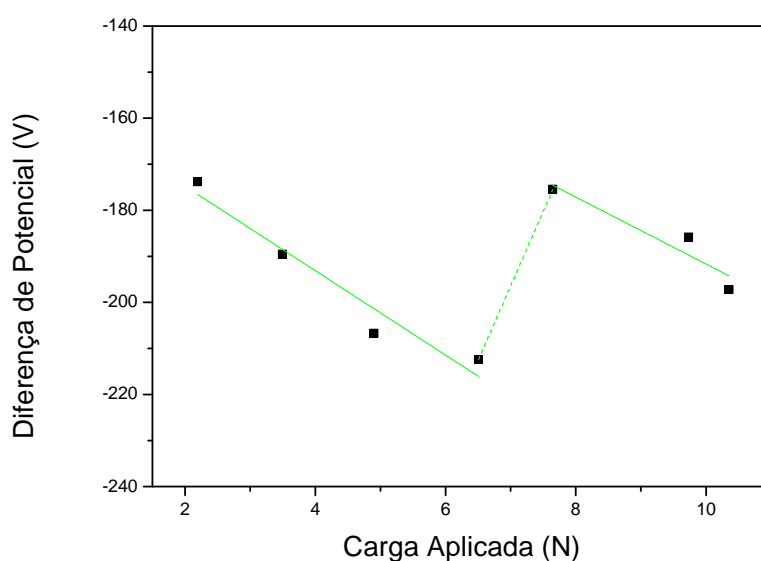
GIRONÈS *et al.* (2005) apresentaram resultados para ensaios de fadiga de baixo ciclo para o UNS S32750 em ar e água do mar artificial. Estes concluíram que nos ensaios com baixa tensão plástica, somente a fase austenita sofre deformações, por ser mais macia. Neste caso, a fase ferrita protege a fase austenita exposta ao meio com a ruptura do filme passivo, fazendo com que a corrosão seja minimizada. Já para os ensaios com alta tensão plástica, quando a fase ferrita também se deforma, o efeito do meio agressivo é maior, ajudando a propagar diversas trincas nesta fase. Isto se dá porque a fase ferrita possui uma menor quantidade de níquel na sua composição, tornando-a menos resistente à dissolução anódica. Assim, segundo estes autores, quando o filme passivo é rompido pela deformação plástica, a ferrita também sofre dissolução anódica.

Isto pode ser uma das explicações para os nossos resultados, onde se observou que o UNS S32750 apresenta dificuldades de se repassar com cargas superiores a 7N. Neste caso interpretamos que esta carga pode ter sido suficiente para romper grandes áreas de filme passivo em ambas as fases, impedindo a sua repassivação, antes possível pela proteção que a austenita recebia da fase ferrítica.

Este raciocínio é corroborado quando se compara a dureza das duas fases distintas. VIGNAL *et al.* (2006) encontraram valores de  $241 \pm 15$  HV para a ferrita e  $217 \pm 14$  HV para a austenita do aço duplex UNS S32304. Como o filme passivo da região ferrítica tende a ser mais espesso, devido a sua maior concentração de

romo, a maior dureza desta região confere uma maior resistência ao atrito do que a região austenítica.

A seguir, para efeito de comparação com os resultados do planejamento fatorial, seguem os resultados com as diferenças  $E_c - E_{pc}$  na Figura 4.41 e  $E_f - E_c$  na Figura 4.42, porém para diversas cargas e não apenas duas. Nota-se que há uma mudança da diferença de potencial em 7 N, mostrando que o regime de evolução do potencial sob carga é alterado nesta faixa.



**Figura 4.41 - Diferença entre medidas de potencial de circuito aberto:  $E_c - E_{pc}$**

De modo análogo, a diferença de potencial  $E_f - E_c$  torna-se negativa para cargas superiores a 7 N, conforme pode ser observado na Figura 4.42.

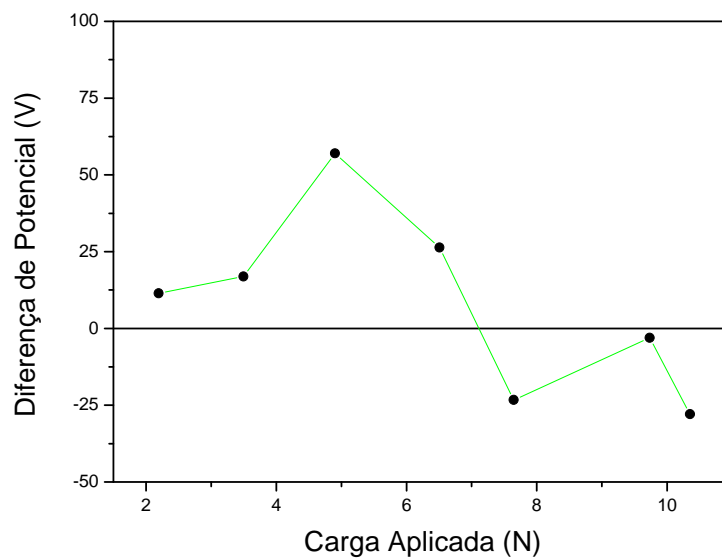
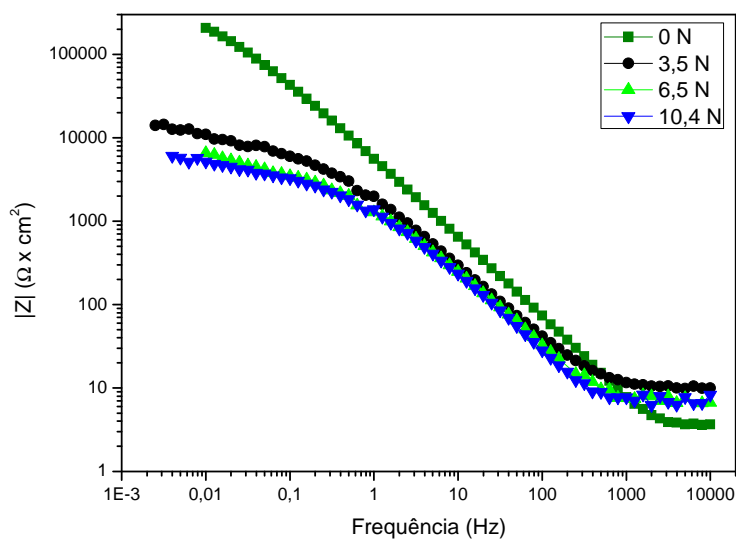


Figura 4.42 - Diferença entre medidas de potencial de circuito aberto:  $E_f - E_c$

#### 4.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

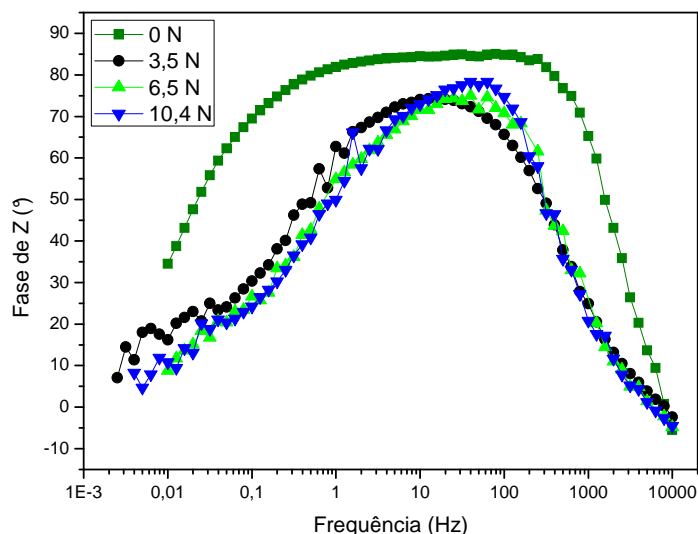
Foram realizados ensaios de impedância eletroquímica, mas com uma maior confiabilidade nos resultados obtidos do que nos ensaios do planejamento fatorial. Cada ponto foi medido três vezes e a média destes pontos é representada nas Figuras 4.43, 4.44 e 4.46. Nestas condições, o ensaio requer um tempo de execução maior, porém os dados obtidos são muito mais confiáveis. A frequência final do ensaio também foi reduzida de 5 mHz para 1 mHz.





**Figura 4.43 – Diagrama de Bode - Módulo da impedância versus frequência para diversas cargas aplicadas.**

O módulo de impedância expressa a média das impedâncias de todos os processos existentes na interface. Quando ocorre a depassivação numa coroa circular da amostra, como o caso do desgaste provocado por um tribômetro do tipo pino-no-disco, esta área tem baixa impedância pois o filme passivo foi destruído. Assim, a impedância eletroquímica experimental mede então uma associação de impedâncias em paralelo caracterizado pelas áreas passiva e não passiva. À medida que o filme é destruído a impedância da célula eletroquímica é reduzida.



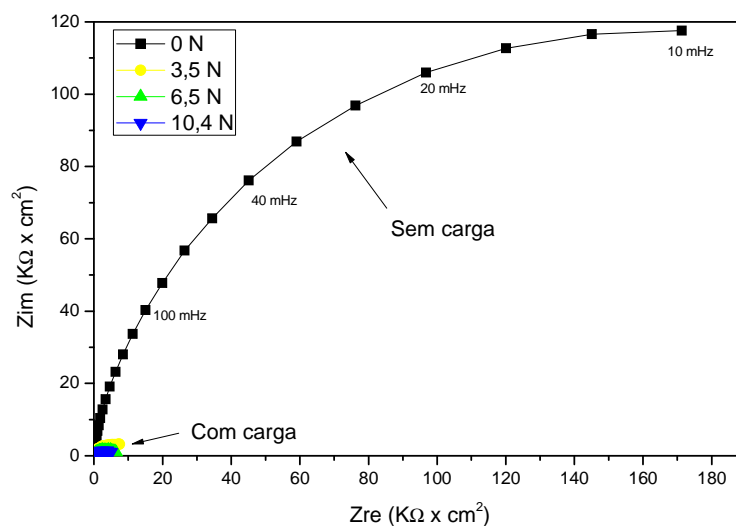
**Figura 4.44 - Gráfico de Bode – Ângulo de fase versus frequência.**

Na Figura 4.43 observa-se, próximo de 1 Hz, a ocorrência de uma pequena interferência devido a proximidade da frequência da perturbação senoidal com a de rotação a 50 rpm (0,833 Hz). Na forma de Bode do ângulo de fase, Figura 4.44, corre uma pequena oscilação devido a este fato, mas que não compromete a obtenção da impedância nas faixas de frequências testadas (1m a 10KHz).

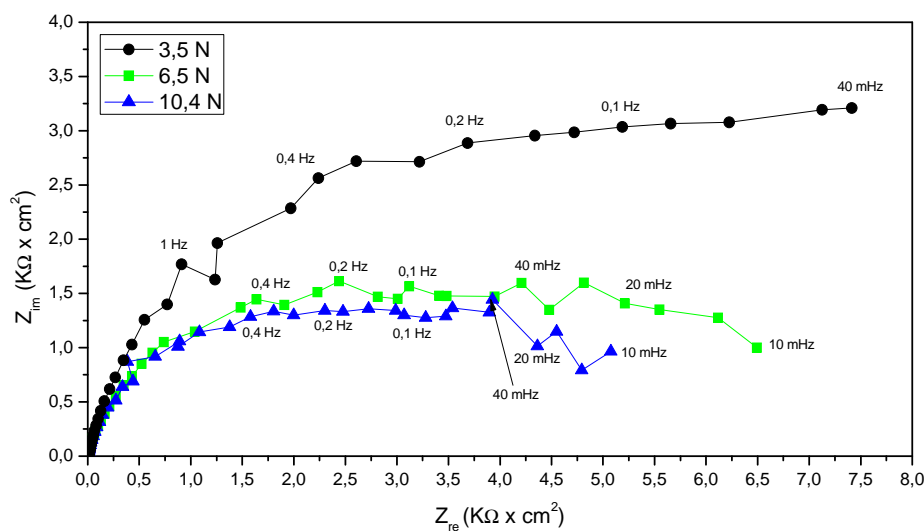
Nos resultados do ensaio sem atrito (0 N) é possível observar que o ângulo de fase fica aproximadamente constante no intervalo de, aproximadamente, 0,8 Hz a 300 Hz. Isto se dá porque, neste caso específico, os fenômenos eletroquímicos são muito distribuídos em termos de constante de tempo. Para modelar este tipo de sistema na forma de circuito elétrico equivalente costuma-se empregar um componente teórico de fase constante (ou do inglês *constant phase element - CPE*). ASSIS *et al* (2006) definem a impedância deste componente como  $Z = [C(j\omega)^n]^{-1}$ , onde  $-1 \leq n \leq 1$ . O valor de  $n$  está associado com a distribuição não uniforme da corrente devido à rugosidade e defeitos da superfície. Sob carga, entretanto, a impedância torna principalmente capacitiva e com constante de tempo relativamente bem definida.

Na Figura 4.45 são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos para os ensaios com e sem carga, e na Figura 4.46 são apresentados somente os ensaios com carga. Nestas figuras é possível observar que o módulo da impedância é reduzido em até 30 vezes com o atrito. Sem o atrito, toda a superfície da amostra

possui um filme passivo com boas propriedades protetoras. Ao se aplicar a carga, a pequena área depassivada predomina sobre as demais e o módulo da impedância é bastante reduzido.



**Figura 4.45 - Diagrama de Nyquist - Componentes imaginária versus real da impedância. Observar que o carregamento mecânico reduz muito o módulo da impedância.**

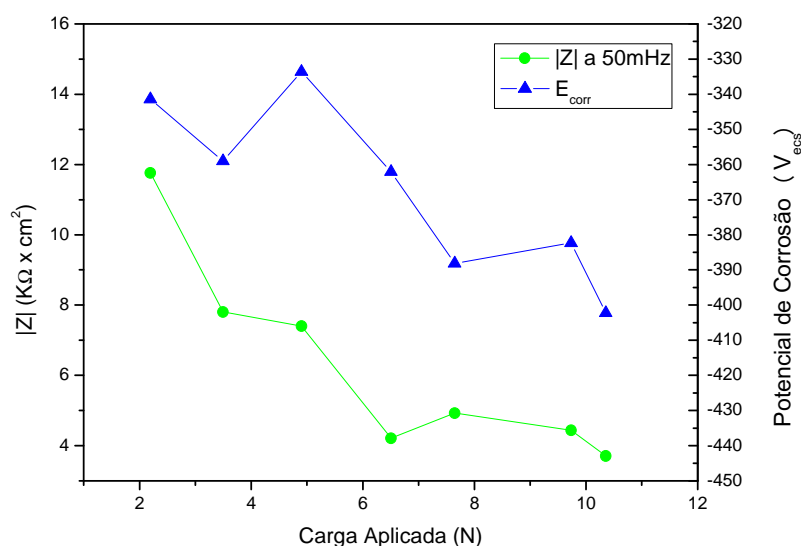


**Figura 4.46 - Diagrama de Nyquist - Componentes imaginária versus real da impedância de ensaios sob atrito a diversas cargas.**

A falta de fechamento dos diagramas no modo complexo (Figura 4.46) é um indício que a condição de estacionaridade do sistema ocorre para frequências

inferiores a 1 mHz. Adicionalmente, a inexistência de um patamar bem definido do módulo de impedância em baixa frequência (Figura 4.43) corrobora esta afirmação.

Novamente, para efeito de comparação com os resultados do planejamento fatorial, foi traçado o gráfico do módulo da impedância a 50 mHz. Este gráfico pode ser observado na Figura 4.47 e nota-se que os módulos de impedância reduzem à medida que as cargas aumentam. Nesta figura também foi traçada a variação do potencial de corrosão com a variação da carga, onde também pode-se observar uma redução do  $E_{\text{corr}}$  com o aumento da carga. Quanto mais baixo este potencial de corrosão, menor a resistência da superfície à corrosão. Assim, o aumento da carga aplicada, de fato, contribui para a degradação da superfície.

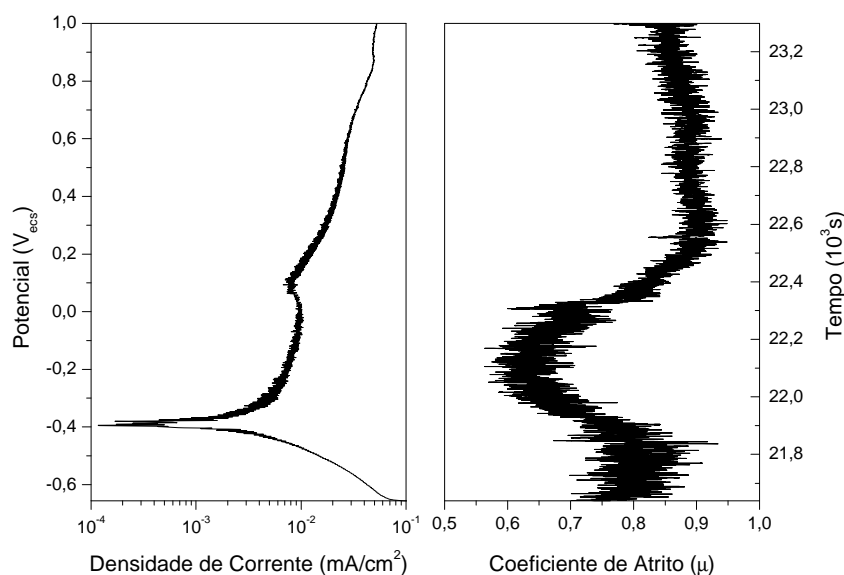


**Figura 4.47 - Módulo da impedância a 50 mHz e potencial de corrosão versus carga aplicada.**

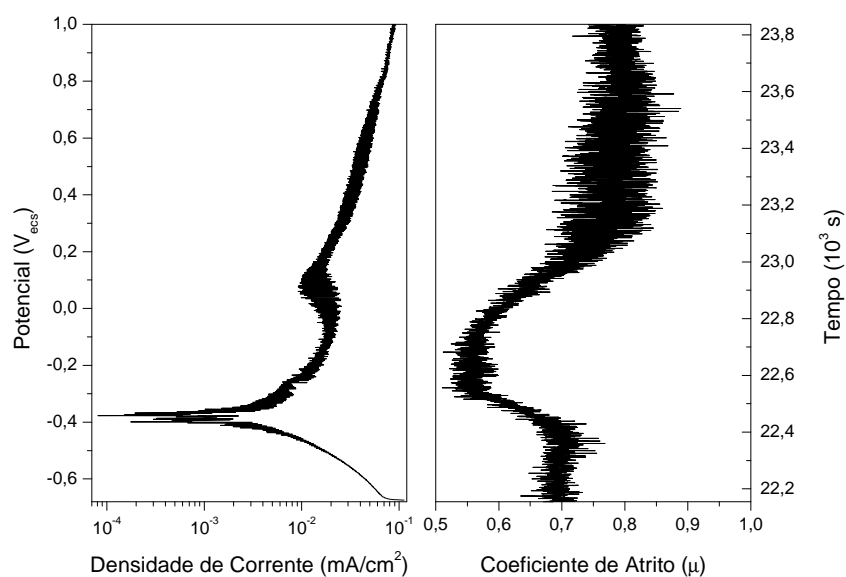
Nota-se na Figura 4.47 que para cargas acima de 7 N, o valor do módulo de impedância e também o potencial de corrosão são bastante reduzidos, indicando novamente que a capacidade de repassivação do filme neste sistema, para a frequência de rotação de 50 rpm, fica seriamente reduzida.

### 4.3.3 Varredura Potenciodinâmica

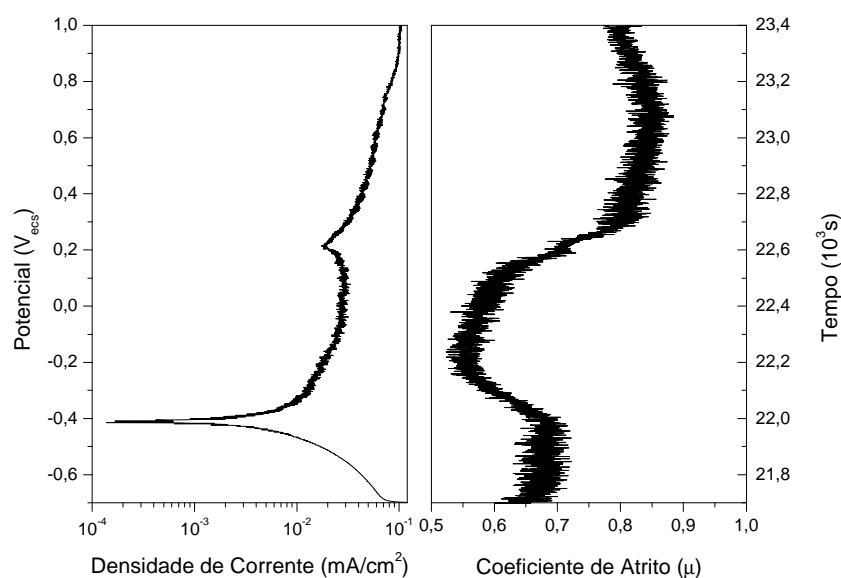
Ao final de cada ensaio foi realizada uma varredura potenciodinâmica. Para cada potencial eletroquímico aplicado, o aço inoxidável reage diferentemente. Assim, é interessante estudar como a variação do potencial aplicado altera o coeficiente de atrito. Para executar estas medidas, foram levantadas curvas de polarização a baixa velocidade de varredura (1mV/s) concomitante com a rotação da amostra no tribômetro. Varreu-se desde um potencial catódico de -300 mV do  $E_{corr}$  até o potencial de  $1 V_{ecs}$  na região anódica, um pouco abaixo de onde há evolução de oxigênio devido à instabilidade do eletrólito ( $\sim 1,2 V_{ecs}$ ). Três desses resultados podem ser observados nas Figuras 4.48, 4.49 e 4.50.



**Figura 4.48 - Varredura de potencial e coeficiente de atrito para ensaio com carga de 3,5 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.**



**Figura 4.49 - Varredura de potencial e coeficiente de atrito para ensaio com carga de 7,6 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.**



**Figura 4.50 - Varredura de potencial e coeficiente de atrito para ensaio com carga de 10,4 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.**

O potencial aplicado influencia o comportamento da superfície da amostra, de forma que altera o coeficiente de atrito entre a amostra e o contra-corpo de cerâmica. O primeiro fato a ser notado nestas curvas é que o potencial de corrosão se manteve constante, em aproximadamente  $-400$  mV<sub>ecs</sub> independentemente da

carga aplicada. Outro fato interessante é que o menor coeficiente de atrito é sempre encontrado em aproximadamente +200 mV do potencial de corrosão.

VIGNAL *et al.* (2006) fizeram varreduras com microeletrodos nas fases austenita e ferritas de uma amostra do aço duplex UNS S32304 em meio de 1M de NaCl. Eles descobriram que antes do atrito, a fase ferrita possuía um potencial de corrosão mais nobre, de -260 mV<sub>ecs</sub> enquanto que a fase austenita apresentava um potencial de -320mV<sub>ecs</sub>. Argumentou-se que, devido à maior quantidade de cromo na fase ferrita (cerca de 5%), a espessura do filme passivo desta fase é maior que na fase austenítica. Após o início do atrito contra um contra-corpo de corundum com uma força normal de 100 N, percebeu-se que o potencial de corrosão da ferrita caiu para -470 mV<sub>ecs</sub>, menor que o valor obtido para a austenita nas mesmas condições, que foi de -370 mV<sub>ecs</sub>.

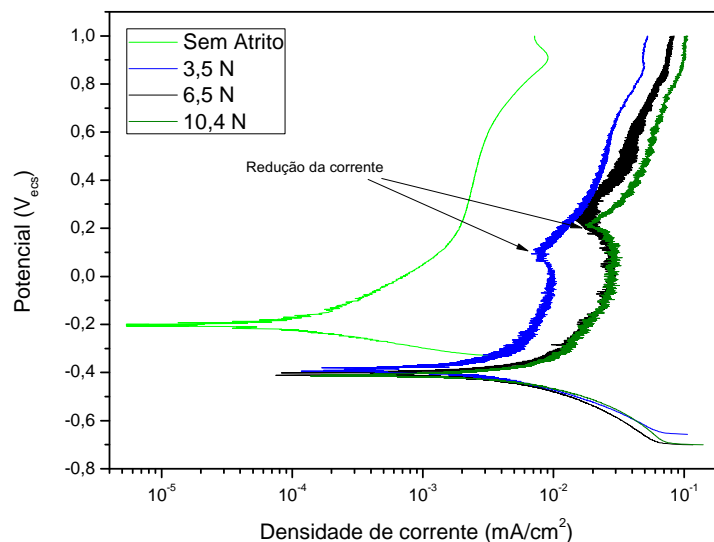
Voltando para os nossos resultados, é possível observar que o coeficiente de atrito varia de acordo com o potencial aplicado. Assim, julgamos pertinente interpretar estes resultados em três intervalos de potenciais.

Em potenciais catódicos, o filme de aço inoxidável não se reduz com facilidade, mas uma vez rompido não se repassiva pois o potencial é muito baixo para tal. Assim, especula-se que o contato ocorra diretamente entre a peça cerâmica e o metal nu, num sistema tribológico de dois corpos. Pelos resultados obtidos o coeficiente de atrito tem um valor alto, estável e bem definido. Este coeficiente de atrito é classificado como alto pois é maior quando comparado à média dos 16 ensaios realizados no planejamento fatorial, sempre medidos no potencial de corrosão, que é de cerca 0,55. A corrente tem pouco espalhamento pois os processos são uniformes (homogêneos) sobre a interface.

Acima do potencial de corrosão, parte da superfície atritada consegue se repassivar e a dissolução é homogênea na superfície, reduzindo o coeficiente de atrito, pois a dissolução uniforme teria um efeito lubrificante ao permitir o destacamento suave de camadas atômicas. O potencial aumenta e o coeficiente de atrito permanece praticamente inalterado. Neste caso teríamos um sistema tribológico com dois corpos.

Entre 100 e 300 mV<sub>ecs</sub> surge uma redução localizada da densidade de corrente anódica na curva de polarização que não ocorre quando na ausência de carga mecânica, como pode ser visto na Figura 4.51. A partir deste ponto observamos um espalhamento um pouco maior da densidade de corrente, indicando

uma maior instabilidade do processo eletroquímico e um aumento do coeficiente de atrito.



**Figura 4.51 - Curvas de polarização com e sem atrito. Velocidade de varredura de 1 mV/s e velocidade de rotação de 50 rpm.**

Além da redução localizada da corrente, fica clara na Figura 4.51 a queda do potencial de corrosão e o aumento da densidade de corrente quando é realizado o ensaio sob atrito indicando que o material está mais suscetível à corrosão e sua superfície sofre uma maior atividade eletroquímica.

Outra interpretação para esta redução da corrente é que ela possa estar relacionada a transformações de fase induzidas pela deformação plástica, fato conhecido para os aços austeníticos. Assim, supomos que a fração de austenita – cerca de 50% em termos volumétricos - possa se transformar em martensita por efeito da deformação mecânica. Além disto, esta transformação bloquearia parte da superfície reduzindo a corrente total. Resta saber como este possível fenômeno só se manifesta em potencial bem definido. É fato que há uma relação direta com o coeficiente de atrito, como pôde ser observado nas Figuras 4.48, 4.49 e 4.50, pois acima deste potencial o coeficiente de atrito se eleva bastante. De todo modo este tópico certamente merece mais estudo para confirmar esta hipótese.

Em potenciais mais anódicos, o filme passivo poderia ficar muito espesso, e portanto frágil, de forma que este não suporta mais a pressão exercida pelo penetrador, trincando-se e formando detritos. Nestes potenciais anódicos também



haveria uma tendência à dissolução do substrato, conforme indica a densidade de corrente da curva de polarização. De acordo com os resultados apresentados no item 4.1.5 (Tempo de repassivação) a carga elétrica necessária para repassar é maior quanto maior for o potencial, como se nota na Figura 4.6, obtida na ausência de carga mecânica. Desse modo, os íons formados rapidamente (da ordem de 0,5 segundos) nesta dissolução se converteriam em óxidos, tornando-se partículas estáveis, aglomerando-se na forma de detritos. Nesta situação, haveria uma configuração de três corpos: superfície metálica da amostra, peça cerâmica e os detritos oxidados que aumentam o coeficiente de atrito.

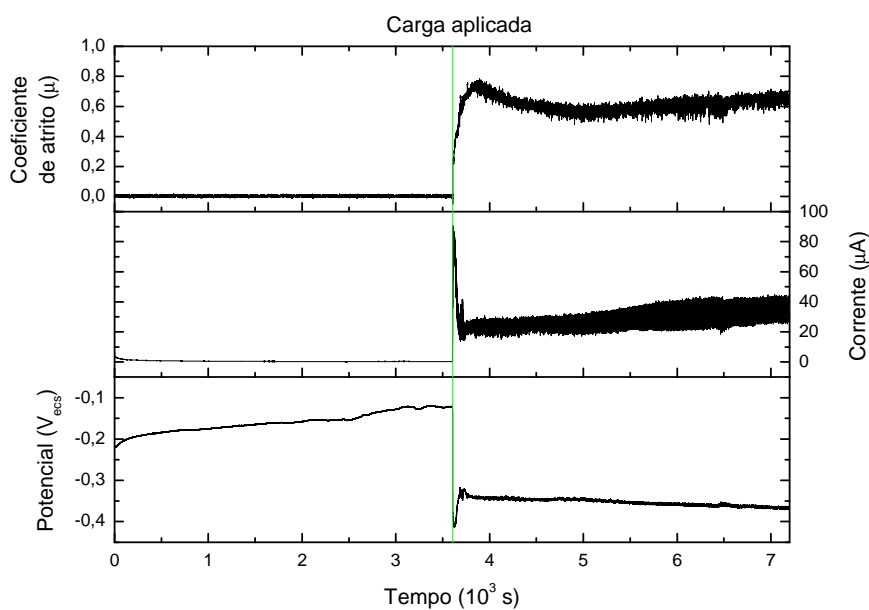
Segundo KOMOTORI *et al* (2007), a evolução da carga acumulada em relação ao tempo permitiria atribuir o modo como ocorreria o sistema tribológico, com dois, três corpos ou sob predomínio do processo corrosivo. Por isto foram realizadas os ensaios com amperometria de resistência nula, apresentados a seguir.

#### 4.3.4 Amperometria de resistência nula (ARN)

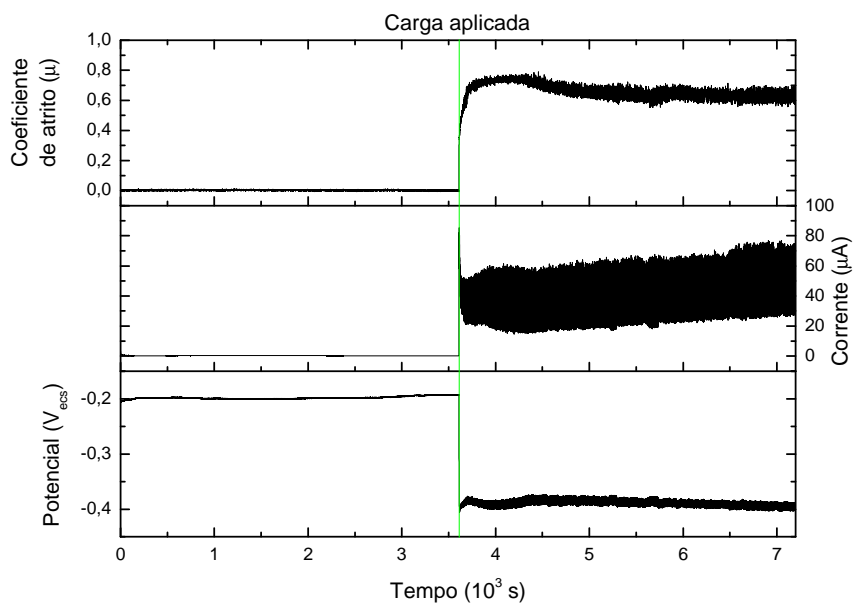
A amperometria de resistência nula é uma técnica eletroquímica que permite a avaliação da corrente que circula entre as partes anódicas e catódicas da amostra. Especificamente em tribocorrosão, a região sob atrito é uma região anódica, pois o esforço mecânico remove o filme passivo da área sujeita ao esforço mecânico, enquanto todo o resto da superfície é catódico.

Para permitir uma melhor separação destas duas áreas foi aplicado um adesivo no corpo de prova de forma que somente a área que sofreria o atrito e a imediatamente adjacente ficasse exposta ao meio corrosivo.

Vale ressaltar que esta é uma técnica semi-quantitativa, uma vez que a densidade de corrente medida depende de vários fatores que são difíceis de serem reproduzidos, como a posição do contra-eletrodo em relação ao eletrodo de trabalho, a dificuldade de se isolar toda a região da amostra que não sofre atrito e de se igualar as impedâncias dos eletrodos (BERTOCCI *et al*, 1997). De qualquer forma, este tipo de ensaio permite medir o potencial de circuito aberto e a corrente entre os eletrodos; e particularmente nos ensaios de tribocorrosão, a força de atrito. Alguns destes resultados podem ser vistos nas Figuras 4.52 e 4.53.

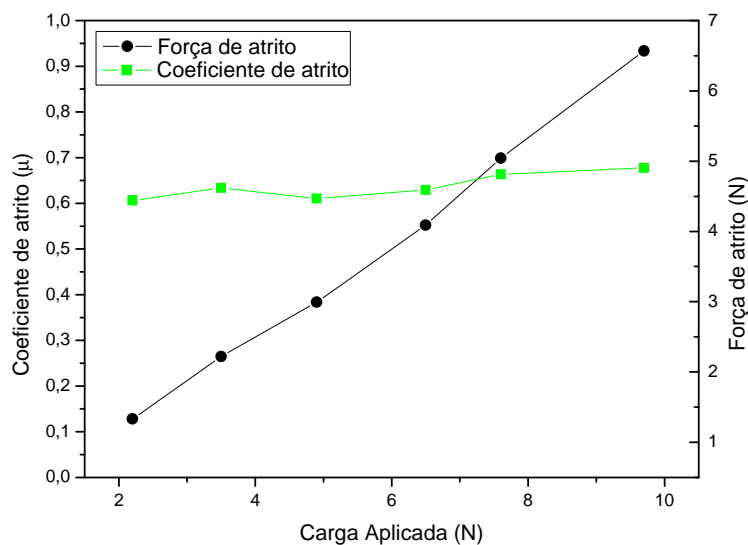


**Figura 4.52 – Registro temporal do potencial e corrente obtidos por ARN e o coeficiente de atrito com carga de 4,9 N.**



**Figura 4.53 - Registro temporal do potencial e corrente obtidos por ARN e o coeficiente de atrito com carga de 6,5 N.**

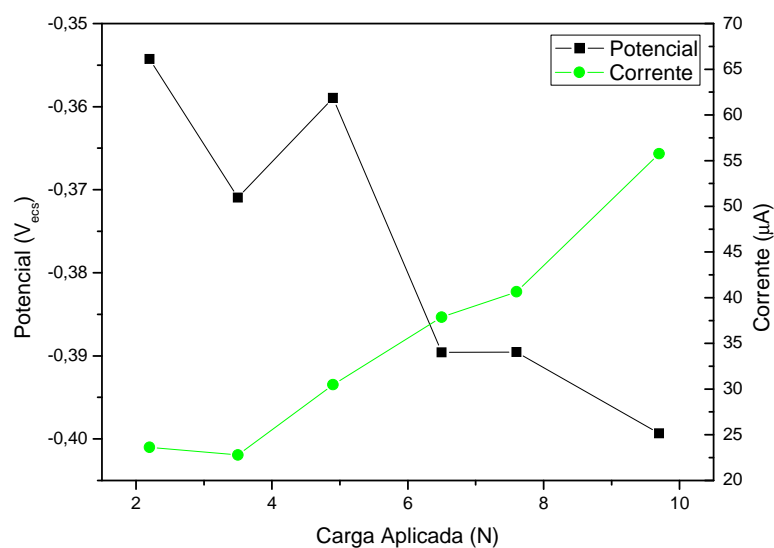
A seguir, na Figura 4.54, é apresentado os resultados da força média e do coeficiente de atrito dos últimos 2000 segundos de ensaio. Observa-se neste resultado que a força de atrito apresenta uma relação bastante linear com a carga aplicada.



**Figura 4.54 - Força de atrito e coeficiente de atrito versus carga aplicada.**

Nesta Figura 4.54 é possível observar que houve uma pequena variação do coeficiente de atrito com o aumento da carga aplicada, da ordem de +0,07. Isto ocorreu pois a houve uma sinergia entre o atrito e o processo corrosivo. Este processo pode ter alterado a superfície do material, resultando numa pequena modificação do coeficiente de atrito medido. Este resultado é antagônico ao resultado obtido no planejamento fatorial para o coeficiente de atrito, onde o mesmo variou -0,09 com o aumento da carga. Entendemos, neste caso, que como os dois conjuntos de ensaios foram realizados em épocas diferentes, os resultados foram influenciados pelo desgaste do contracorpo de zircônia que provocou uma alteração no sistema tribológico. De qualquer forma estes resultados precisam ser confirmados futuramente.

Da mesma forma que o coeficiente de atrito, vamos analisar as médias, no mesmo intervalo de tempo, da corrente e do potencial, na Figura 4.55.

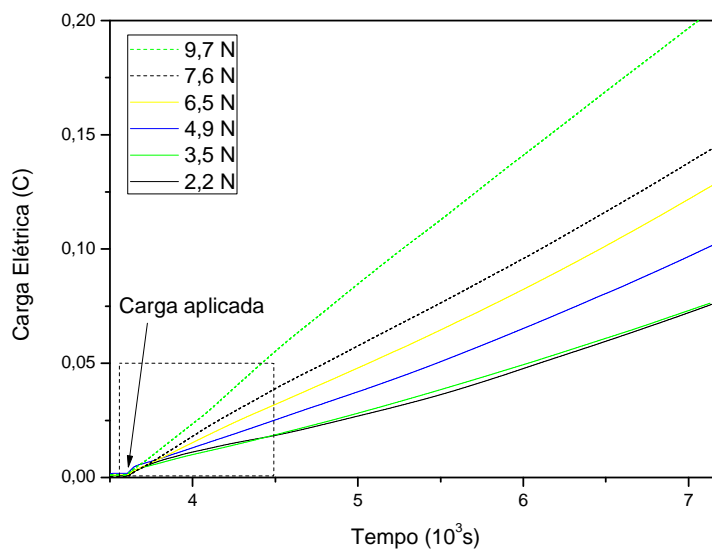


**Figura 4.55 - Evolução do potencial médio e da corrente média versus a carga aplicada em ensaio de ARN.**

O potencial tornou-se menos nobre com o aumento da carga, indicando que uma maior área de filme passivo foi destruída com o aumento do carregamento. Por sua vez, a corrente aumentou com a carga, indicando um aumento na atividade eletroquímica. Este aumento da atividade eletroquímica e simultânea modificação do coeficiente de atrito deixam clara a relação entre os processos mecânico e eletroquímico.

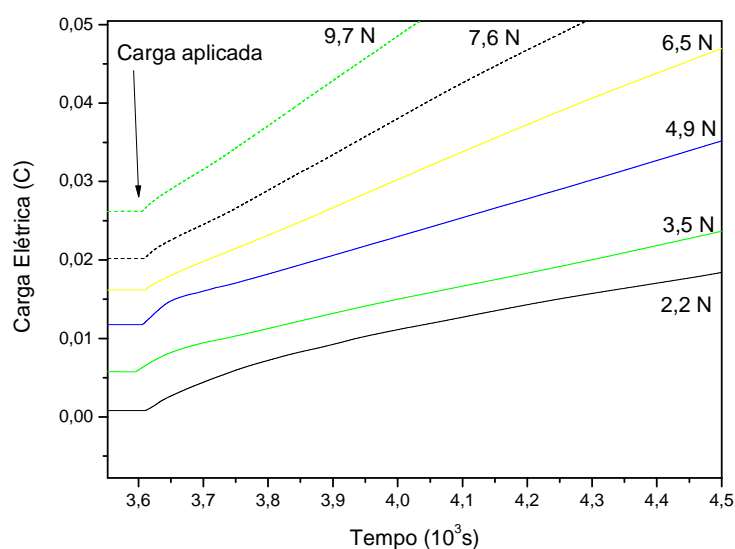
Além do aumento da corrente com a carga aplicada, observa-se pelo menos entre os valores de aproximadamente 4 a 10 N que a corrente anódica aumenta linearmente com a carga. Assim, se aplicarmos o modelo proposto por LANDOLT *et al* (2001), correspondente ao caso de um contracorpo duro e liso deslizando contra as rugosidades do metal, resulta numa equação  $I \propto (F_N / H)$ , onde H é a dureza do metal. Embora este modelo tenha sido desenvolvido na sua forma mais rigorosa para o deslizamento alternativo, poderia ser aplicado para o deslizamento unidirecional, que é o caso desta dissertação.

Na Figura 4.56 são mostradas a carga elétrica (integral da corrente ao longo do tempo) em função do tempo para os diversos valores de carga mecânica.



**Figura 4.56 – Evolução da carga elétrica com o tempo, após o carregamento.**

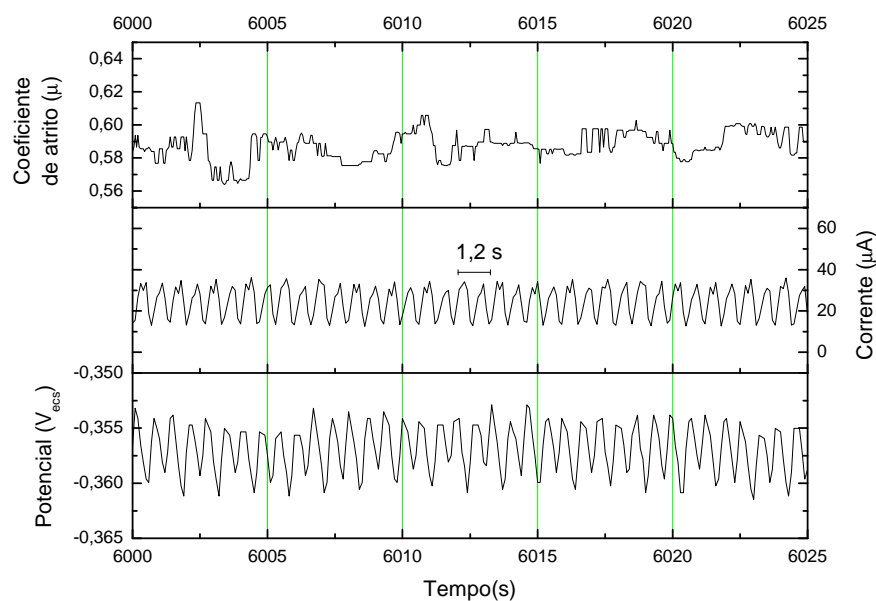
Esta evolução, mostrada mais detalhadamente na Figura 4.57, indica, segundo KOMOTORI *et al* (2007) o mecanismo de desgaste que atua na interface. Uma única inclinação linear corresponderia a um desgaste abrasivo. Quando a curva apresenta duas inclinações em regiões distintas, estes consideraram que seria devido a transições provocadas pelo mecanismo de desgaste acelerado pela corrosão.



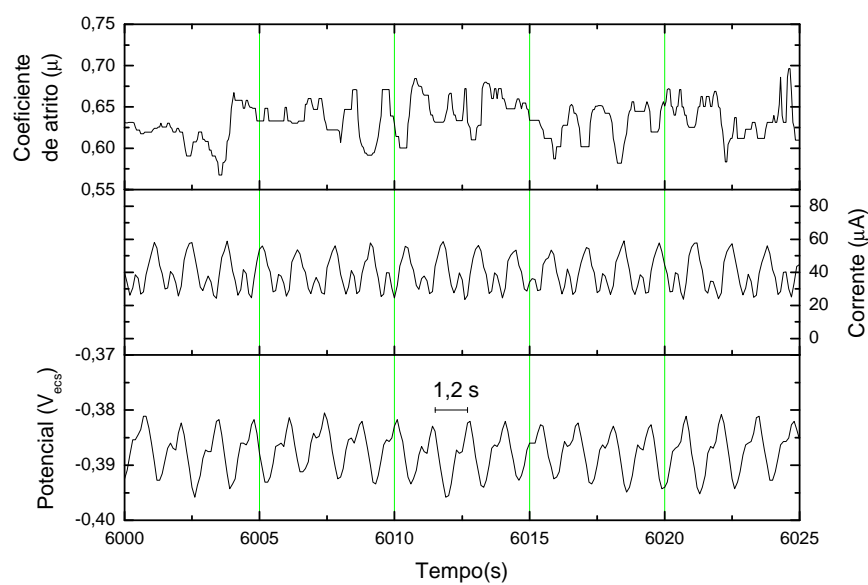
**Figura 4.57 – Detalhe da evolução da carga elétrica com o tempo, após o carregamento. Para facilitar a visualização foi adicionado 0,005 C a cada curva em relação à curva imediatamente a baixo.**

Assim, na Figura 4.57 podemos observar que para cargas até 4,9 N, incluindo esta, a curva de carga elétrica apresenta uma mudança de inclinação nos estágios iniciais indicando uma alteração no sistema tribológico. Assim, este seria um indício de que para cargas menores temos um sistema de desgaste acelerado pela corrosão, enquanto que nos sistemas com maior carga temos um sistema predominantemente abrasivo. Estas considerações ainda precisam ser verificadas através de novos ensaios, mas a pequena região não-linear inicial em baixas cargas e linear em altas é um forte indício da mudança do mecanismo de desgaste nestas duas regiões de carregamento mecânico.

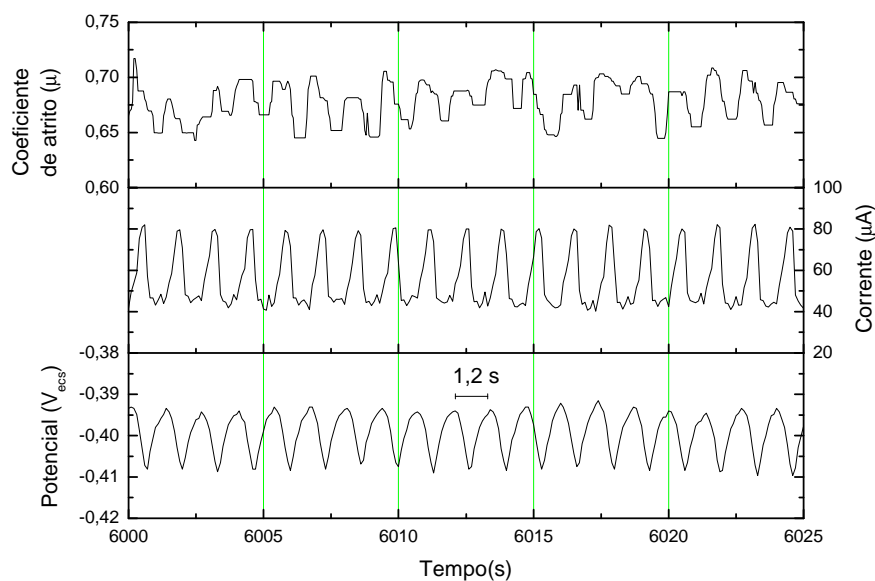
A análise detalhada dos registros temporais das oscilações de corrente e potencial obtidos por ARN é mostrada nas Figuras 4.58, 4.59 e 4.60 para as cargas aplicadas de 2,2, 7,6 e 9,7 N, respectivamente. Nota-se que os sinais de potencial e corrente flutuam com uma frequência coincidente com a rotação da amostra, cujo período é 1,2 s para uma velocidade de 50 rpm. Além disto, existem flutuações de menor intensidade que ocorrem entre os picos de alta intensidade. É interessante citar o trabalho de GIRONÈS *et al* (2003) que investigou o fenômeno de corrosão-fadiga de aços inoxidáveis, e lá também surgiram pequenas flutuações nos transientes de corrente, dentro dos ciclos maiores como se observa no registro de corrente em 7,6 N (Figura 4.59) que foram relacionadas à propagação das trincas de corrosão-fadiga.



**Figura 4.58 – Ampliação do registro temporal de ARN com carga de 2,2 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.**



**Figura 4.59 - Ampliação do registro temporal de ARN com carga de 7,6 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.**

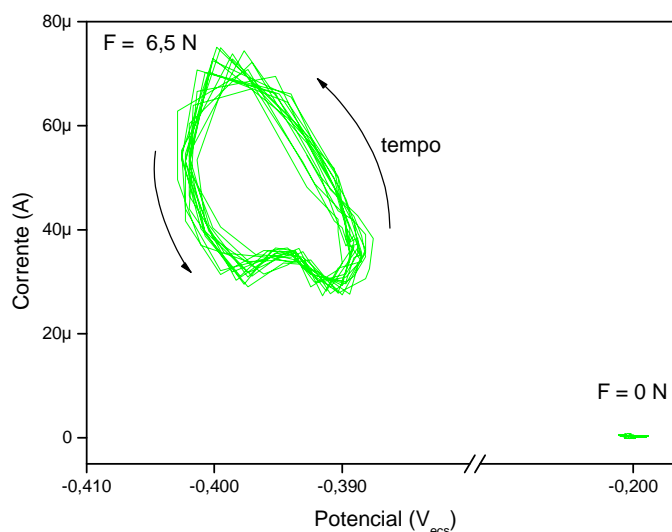


**Figura 4.60 – Ampliação do registro temporal de ARN com carga de 9,7 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.**

As oscilações da força de atrito não apresentam, nesta escala, relação bem definida com a frequência de rotação ou com os sinais de potencial ou corrente. Isto provavelmente se deu devido ao desprendimento de detritos que resultou num caráter mais randômico do sinal.

Nas Figuras 4.58, 4.59 e 4.60 pode-se observar uma defasagem angular entre as componentes principais de corrente e de potencial da ordem de  $-135^\circ$ . Esta defasagem fica mais clara na Figura 4.61, onde também é possível observar a presença das flutuações de menor intensidade, distorcendo a parte inferior do laço formado.





**Figura 4.61 - Corrente x Potencial de 20 s de ensaio de ARN sem e com 6,5N de carga aplicada.**

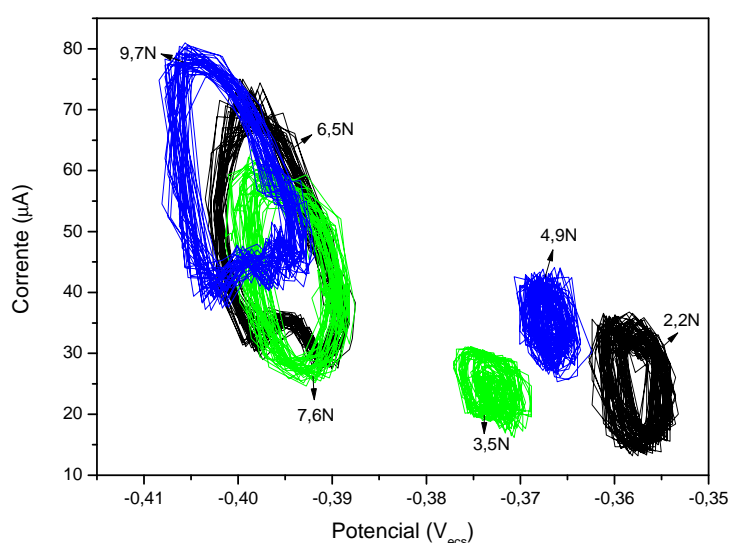
Os estudos dos laços de corrente e potencial originados da técnica de ARN, como o indicado na Figura 4.61, indicam que há uma redução do potencial e um aumento da corrente anódica, correspondente aos tempos de 3480 a 3500 s para a situação sem carregamento, e de 7180 a 7200 s para a solicitação tribológica.

Nos experimentos realizados, houve um cuidado em limitar tanto quanto possível a exposição da área passiva, de modo a tornar o fluxo de corrente entre o a amostra e o contra-eletrodo (aço inoxidável UNS S32750) o mais alto possível. Com isto evita-se que a corrente anódica gerada na trilha sob deformação flua para a área passiva do mesmo corpo de prova, não sendo detectada pelo ARN. Desta maneira obtém-se valores de corrente elevados e que claramente mostram que o carregamento mecânico reduz em cerca de 200 mV o potencial de eletrodo sob atrito e aumenta a corrente de corrosão de zero para valores da ordem de dezenas de microampères.

O sentido anti-horário de evolução temporal destas oscilações é coerente com o que se espera do funcionamento de ARN para sistemas passivos apresentando corrosão localizada, ou seja, a ocorrência de um aumento de corrente anódica é acompanhada da redução do potencial e vice-versa (BASTOS e NOGUEIRA, 2008). A primeira etapa ocorre da direita para a esquerda e a segunda da esquerda para a direita no laço apresentado na Figura 4.61. Adicionalmente, a área deste laço representa a potência elétrica empregada no processo de repassivação do filme,

podendo ser aqui denominada potência eletroquímica. A relação entre estas potências e as cargas aplicadas pode ser bastante interessante em tribocorrosão.

A Figura 4.62 mostra o conjunto dos resultados obtidos para diversas cargas, onde pode-se observar que quanto maior a carga, maior o tamanho do laço de corrente-potencial. Novamente é possível identificar dois grupos de resultados, os de pequena carga mecânica e os de grande carregamento, sendo afetados em potencial e em corrente anódica.

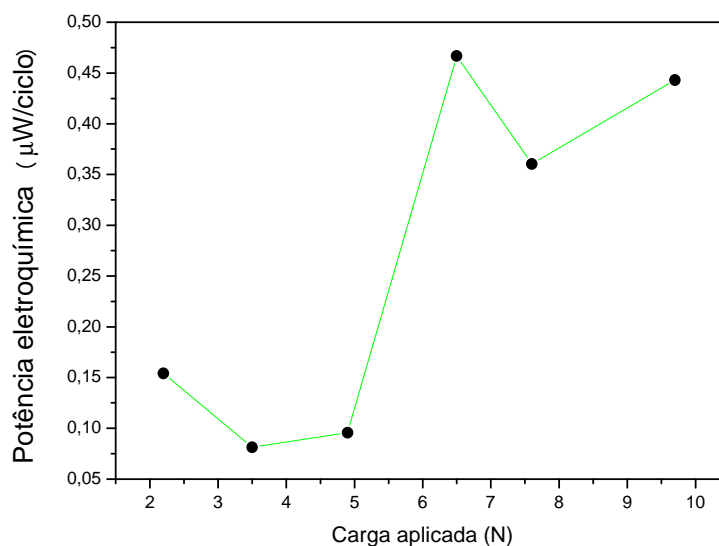


**Figura 4.62 - Corrente x Potencial medidos entre 7150 e 7200 s de ensaio de ARN com carga aplicada e velocidade de rotação de 50 rpm.**

Ao usar deslizamento alternativo, alguns autores relatam a ocorrência de laços deslocamento-força de atrito (VIEIRA *et al*, 2006), mas neste caso o deslocamento é uma variável controlada e não uma resposta física do sistema. Acreditamos que estes laços de corrente-potencial podem ser muito promissores para a tribocorrosão, pois ambos são resultados da interface e, por isto, indicam a dinâmica do processo eletroquímico sem regulação forçada da interface. Por isto, um estudo mais detalhado da dinâmica desses laços seria interessante, visando, por exemplo, enquadrá-los nos mapas de sistemas dinâmicos de Poincaré (GURAN, 2001).

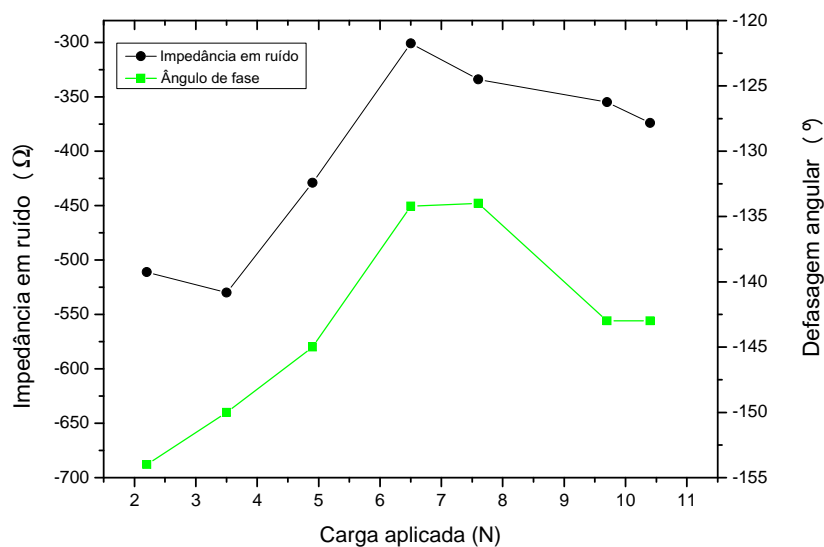
A potência média requerida a cada ciclo na tentativa de recompor o filme a cada ciclo do deslizamento unidirecional pode vista na Figura 4.63. Nota-se, mais

uma vez, que existem dois regimes: um de baixa carga aplicada (até 5N), com baixa potência e outro de alta carga aplicada (acima de 5N), com alta potência eletroquímica.



**Figura 4.63 - Potência eletroquímica por volta versus carga aplicada.**

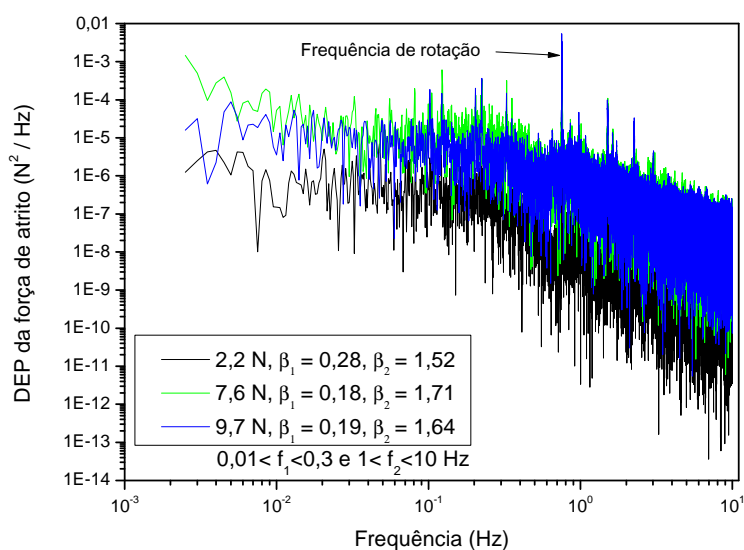
A partir destes laços corrente-potencial também é possível obter a impedância em ruído uma vez que a variação de potencial medida é inferior a 5 mV, que é uma amplitude usualmente utilizada para satisfazer as condições de linearidade dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, com a correspondente defasagem angular de corrente e potencial. As impedâncias obtidas são negativas, indicando que o sistema atua com degradação da superfície. Estes resultados podem ser vistos na Figura 4.64.



**Figura 4.64 - Impedância e defasagem angular obtidas a partir de ensaios de ARN.**

A defasagem angular observada é da ordem de  $-155^{\circ}$  a  $-135^{\circ}$  e novamente parece haver uma diferença para as baixas e altas cargas nestes resultados. A impedância negativa indica que, com o desgaste, o potencial se reduz e a corrente anódica se eleva, como é esperado para um sistema passivo sob degradação. Este tipo de resultado é muito conhecido em corrosão localizada de pites. O sentido anti-horário de evolução dos laços, como mostrado na Figura 4.61, está coerente com este resultado.

Por fim foram calculadas as densidades espectrais de potência (DEP ou do inglês *Power Spectral Density*) dos sinais de corrente, de potencial e de força de atrito. Essas DEP trazem informações sobre a distribuição de potência do sinal em relação à frequência e também sobre a estacionaridade deste sinal. Os dados utilizados foram as medidas dos últimos 2000 segundos de ensaio. Para obtenção das DEP foi utilizada a técnicas de janelamento Hanning e as potências foram normalizadas pela média quadrática das amplitudes. As DEPs da força de atrito são apresentadas na Figura 4.65.



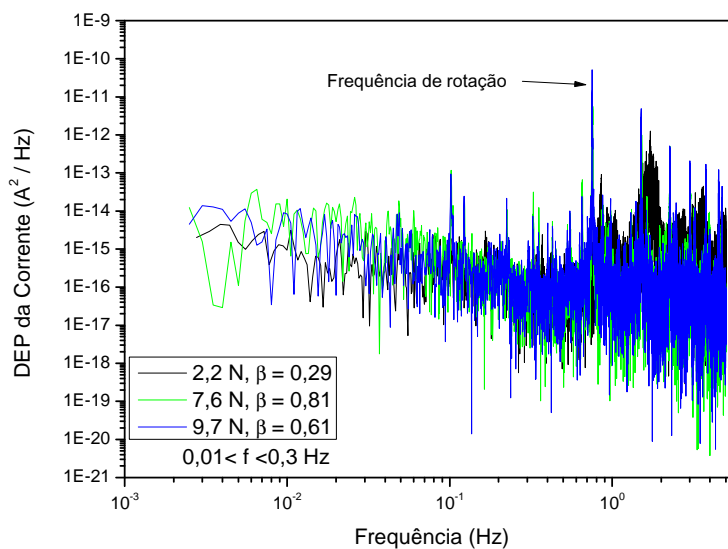
**Figura 4.65 - DEP da força de atrito para cargas de 2,2 N, 7,6 N e 9,7 N. Os coeficientes  $\beta$  são resultado de aproximação por mínimos quadrados da lei de potência  $P_f \propto f^{-\beta}$ . Velocidade de rotação de 50 rpm.**

O primeiro ponto a ser notado é a clara influência da velocidade de rotação da amostra. Em ambas as figuras o pico de 0,83 Hz, equivalente a uma velocidade de rotação de 50 rpm é bem claro. Segundo DUARTE *et al* (2009) este pico provavelmente se deve a uma não perpendicularidade perfeita entre o contra-corpo e a amostra. Ainda segundo estes autores, a parte espectro em frequências mais altas se deve ao caráter randômico da rugosidade superficial da amostra.

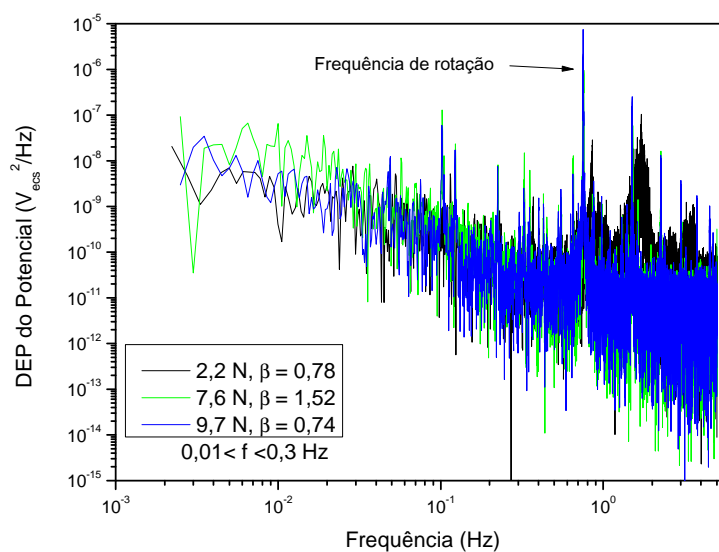
Os sinais de força de atrito apresentam características distintas para frequências abaixo e acima daquela gerada pela rotação. Nas legendas da Figura 4.65 são apresentados os coeficientes  $\beta_1$  e  $\beta_2$  resultantes do ajuste dos mínimos quadrados da lei de potência  $P_f \propto f^{-\beta}$ . Os coeficientes  $\beta_1$  indicam os ajustes realizados em frequências entre 0,01 e 0,3 Hz. Nesta faixa, estes coeficientes apresentaram valores baixos, próximos a zero. Segundo DUARTE *et al* (2009) que realizaram ensaios em um tribômetro do tipo pino-no-disco a seco, estes valores indicam que os detritos estão sendo eliminados do contato tribológico. A obtenção deste patamar também indica que o sistema atingiu um estado de estacionaridade, pois podem ser aproximados por um expoente  $\beta$  nulo, característico de ruído branco. Os coeficientes  $\beta_2$  indicam os ajustes realizados em frequências entre 1 e 10 Hz. Nesta faixa, estes coeficientes apresentaram valores em torno de 2. Assim temos

um decaimento próximo de  $1/f^2$ , que indica que este é um sinal característico do sistema.

Nas Figuras 4.66 e 4.67 são apresentadas as DEPs do sinal de corrente e de potencial, respectivamente.



**Figura 4.66 - DEP da corrente para cargas de 2,2 N, 7,6 N e 9,7 N. Os coeficientes  $\beta$  são resultado de aproximação por mínimos quadrados da lei de potência  $P_f \propto f^{-\beta}$ . Velocidade de rotação de 50 rpm.**



**Figura 4.67 - DEP do potencial para cargas de 2,2 N, 7,6 N e 9,7 N. Os coeficientes  $\beta$  são resultado de aproximação por mínimos quadrados da lei de potência  $P_f \propto f^{-\beta}$ . Velocidade de rotação de 50 rpm.**

Além do pico a 0,8 Hz relacionado à rotação, surgem picos de relativa intensidade em frequências superiores a esta, que são os harmônicos desta frequência de rotação (1,6, 2,4 e 3,2 Hz). Diferentemente das DEPs de força de atrito, as DEPs de corrente e de potencial só apresentam uma única inclinação. Esta inclinação apresentou um expoente  $\beta$  muito baixo, com valores entre 0,3 e 0,8 para o espectro de corrente e entre 0,8 e 1,5 para o de potencial. Pode-se simplificar esta análise aproximando o espectro de corrente por um platô nas baixas frequências, significando que nesta região o regime é estacionário ou com semelhança a um ruído branco, e que a frequência de corte ou característica do processo ocorreria em frequências acima das registradas. Para o espectro de potencial, na mesma faixa de frequências, o espectro se aproxima de um decaimento em  $1/f$ . Neste caso, diferentemente das DEPs de força de atrito, estas inclinações indicam que o sistema não é, do ponto de vista eletroquímico, estacionário para as frequências analisadas. É possível que o sistema seja, de fato, estacionário em frequências inferiores, mas para obter esta resposta deve-se realizar medições durante tempo maiores que os utilizados neste trabalho.

Outra consideração a ser feita é que não se observa alguma grande alteração nas DEPs com a variação da carga aplicada. Este resultado está de acordo com os obtidos por BERRADJA *et al* (2006) em ensaios de ruído eletroquímico realizados num tribômetro do tipo pino-no-disco em um aço AISI 304L em meios cloretados.

Uma vez que as DEPs de força, potencial e corrente não apresentam inclinações paralelas, podemos considerar que estas variáveis não são acopladas em todo o espectro de frequências analisado. Elas apresentam acoplamento somente na frequência de rotação e nos seus harmônicos, como pôde ser visto na Figura 4.62.

## 5 CONCLUSÕES

Após a realização dos ensaios experimentais e sua respectiva análise, algumas conclusões foram obtidas:

1 – A adaptação do porta-amostras e instrumentação do tribômetro permitiram a realização de medidas de tribocorrosão.

2 - O aço superduplex UNS S32750 possui uma boa resistência à corrosão, não apresentando pites em ensaios de polarização potenciodinâmica a diversas velocidades de varredura em meio a 3,5 % de NaCl, na condição como recebido e a temperatura ambiente.

4 – A carga aplicada, dentre os fatores analisados, mostrou-se como o mais influente para as variáveis medidas, à exceção do potencial de circuito aberto, que dependeu somente do tempo de exposição da amostra ao meio.

5 – O planejamento experimental fatorial mostrou-se como uma ferramenta interessante quando é necessário estudar a influência de diversos fatores simultaneamente em sistemas de tribocorrosão.

6 – O filme passivo do UNS S32750 em solicitação tribológica consegue recuperar-se parcialmente para cargas inferiores a 7 N.

7 – Há uma dependência direta entre o potencial aplicado no aço UNS S32750 e o coeficiente de atrito entre este metal e um contra-corpo de zircônia estabilizada com ítria, em solução de 3,5% de NaCl. O  $E_{corr}$  da amostra sob atrito foi de aproximadamente  $-400 \text{ mV}_{ecs}$  e este potencial varia pouco com a variação da carga aplicada. A  $+200 \text{ mV}$  acima deste potencial encontramos o menor valor de coeficiente de atrito durante ensaios de polarização potenciodinâmica. O mesmo material sujeito às mesmas condições, exceto a solicitação tribológica, apresentou  $E_{corr}$  da ordem de  $-200 \text{ mV}_{ecs}$ .



8 - Há uma redução localizada da densidade de corrente anódica entre 100 a 300 mV<sub>ecs</sub> observado nas amostras sob atrito que, apesar de ser bastante reprodutível, não pôde ser claramente relacionada a nenhum fenômeno estudado.

9 – A amperometria de resistência nula é uma boa ferramenta para analisar os sistemas de tribocorrosão em amostras passivadas, pois permite, por exemplo, quantizar a carga elétrica e a potência necessárias para a repassivação do filme sem interferir na interface tribológica.

10 – Há mudanças no mecanismo de tribocorrosão composto pelo aço inoxidável superduplex UNS S32750 e um contra-corpo hemisférico de zircônia estabilizada com ítria, imersos em solução de 3,5% de NaCl quando a carga aplicada por um tribômetro do tipo pino-no-disco a um raio de 25mm do centro da amostra ultrapassa a região de 6 a 7 N. Diversos resultados de natureza eletroquímica corroboram esta mudança de comportamento.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

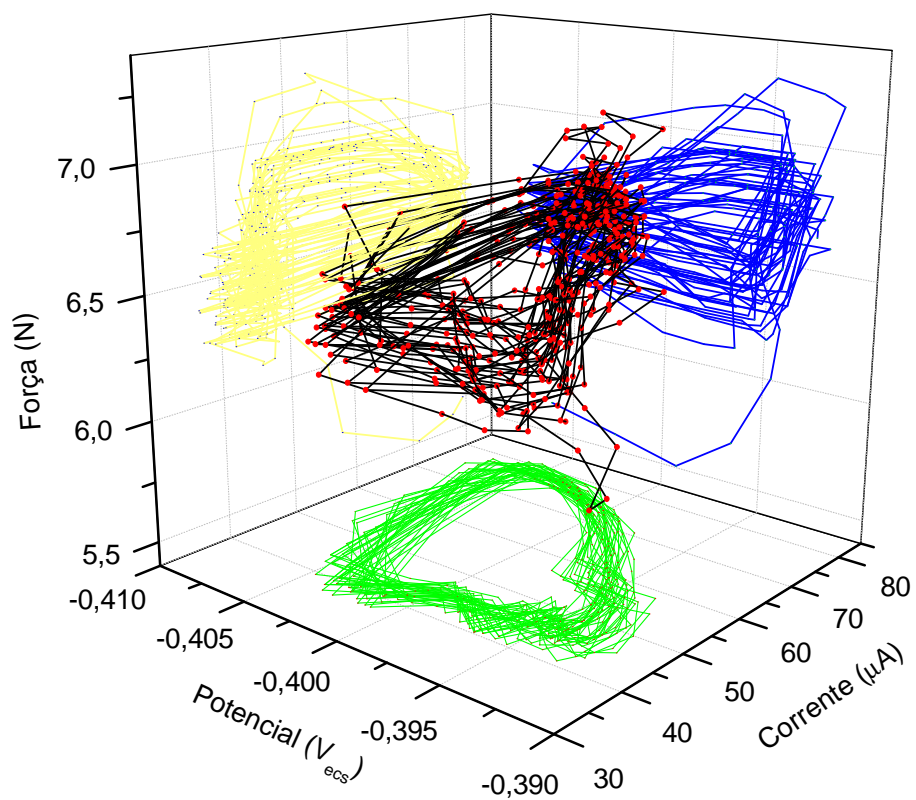
A partir dos registros temporais de amperometria de resistência nula, discutidos no Capítulo 4, é possível representar os registros temporais em três dimensões. Os parâmetros são compostos de duas componentes de natureza eletroquímica (potencial e corrente eletroquímicas) e que guardam entre si certa dependência de comportamento descrita pela natureza da própria interface metálica imersa no eletrólito e da técnica de medição (tal como a impedância em ruído calculada para os laços de corrente e potencial); e a força de atrito. Ressalta-se que todas estas grandezas são respostas naturais do processo tribológico e não impostas. Deste modo pode-se generalizar identificando-as a uma série temporal vetorial,  $(I, E, F) = (I(kh), E(kh), F(kh)), k = 0, 1, 2, \dots$ , ainda que os componentes foram obtidos experimentalmente. Neste caso,  $I$ ,  $E$  e  $F$  representam, respectivamente, a intensidade de corrente que flui entre os eletrodos de mesmo material mas estando um deles (eletrodo de trabalho) sujeito à tribocorrosão, o potencial eletroquímico da amostra sob desgaste e a força de atrito e  $h$  é o intervalo de tempo entre medições.

Observa-se da Figura 6.1 que a projeção em 2-D das variáveis dinâmicas  $I$  e  $E$  é a mesma apresentada e discutida no Capítulo 4 (ver Figura 4.62). Por observação da série temporal espacial pode-se intuir que estas variáveis estão relacionadas por um sistema dinâmico autônomo, (ARNOLD – 1973) como, por exemplo,

$$\begin{cases} \frac{dI}{dt} = G_1(I, E, F) \\ \frac{dE}{dt} = G_2(I, E, F) \\ \frac{dF}{dt} = G_3(I, E, F) \end{cases}$$

cujo comportamento quase-periódico prevalece. Isto leva à conjectura da presença de um atrator estranho no âmbito de uma dinâmica não-linear (RUELLE *et al* – 1989). Estas considerações podem ser testadas mais cuidadosamente utilizando algumas das técnicas de reconstrução do espaço de estado, baseadas no teorema de imersão de Takens, como por exemplo, o método das coordenadas defasadas (PACKARD *et al* – 1980). O teste destas reconstruções ultrapassa o escopo

pretendido para esta dissertação, mas fica aqui registrado como incentivo para que no futuro alguém a desenvolva.



**Figura 6.1:** Série temporal vetorial das respostas em tribocorrosão. Força de atrito ( $F$ ), Corrente ( $I$ ) e potencial ( $E$ ) eletroquímicos,  $(I, E, F) = (I(kh), E(kh), F(kh)), k = 0, 1, 2, \dots$

## 7 REFERÊNCIAS

ALVAREZ-ARMAS, I.. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, vol. 1, pg. 51-57, Rosario, Argentina, 2008.

**AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. Standard Test Method for Wear Testing with Pin-on-Disk Apparatus, G 99, 1995.

**AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion, G119, 2004.

ARNOLD, V.. **Ordinary Differential Equations**. MIT Press, 1973.

ASSIS, S.L.; WOLYNEC, S.; COSTA, I.. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, vol. 51, pg. 1815-1819, 2006.

BASTOS, I. N.; TAVARES, S.M.; DALARD, F.; NOGUEIRA, R.P.. Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions. **Scripta Materialia**, vol 57, pg. 913-916, 2007.

BASTOS, I.N.; NOGUEIRA, R.P.. Electrochemical noise characterization of heat-treated superduplex stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, vol 112, pg. 645-650, 2008.

BELLO, J.O.; WOOD, R.J.K.; WHARTON, J.A.. Synergistic effects of micro-abrasion-corrosion of UNS S30403, S31603 and S32760 stainless steels. **Wear**, vol. 263, pg. 149-159, 2007.

BERRADJA, A.; DÉFORGE, D.; NOGUEIRA, R.P.; PONTTHIAUX, P.; WENGER, F.; CELIS, J.-P.. An electrochemical noise study of tribocorrosion processes of AISI 304

L in  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  media. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 39, pg. 3184-3192, 2006.

BERRADJA, A.; BRATU, F.; BENEÀ, L.; WILLEMS, G.; CELIS, J.-P.. Effect of sliding wear on tribocorrosion behavior of stainless steels in a Ringer's solution. **Wear**, vol 261, pg. 987-993, 2006.

BERTOCCI, U.; GABRIELLI, C.; HUET, F.; KEDDAM, M.. Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements, I. Theoretical Analysis. **Journal of Electrochemical Society**, vol. 144, pg.31-37,1997.

BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I.. Revised Pourbaix Diagrams for Chromium at 25-300 °C. **Corrosion Science**, vol. 39, pg. 43-57,1997.

BOX, G. E. P.; HUNTER, S.; HUNTER, W.. **Statistics for experimenters : design, innovation, and discovery**. 2. ed. Hoboken, Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O.. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford University, 1993.

CELIS, J.-P.; PONTTHIAUX, P.; WENGER, F.. Tribo-corrosion of materials: Interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces. **Wear**, vol 261, pg.939-946, 2006.

CHARLES, J.. **Super duplex stainless steels: structure and properties**. IN: **Proc. Conf. Duplex Stainless Steels'91**, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, França, vol.1,pg.3-48, 1991.

DEARNALEY, G.. Adhesive, Abrasive and Oxidative Wear in Ion-implanted Metals. **Materials Science and Engineering**, vol 69, pg. 139-147, 1985.

DÉFORGE, D.; HUET, F.; NOGUEIRA, R.P.; PONTTHIAUX, P.; WENGER, F..  
Electrochemical Noise Analysis of Tribocorrosion Processes Under Steady-State  
Friction Regime. **Corrosion**, pg. 514-521, jun. 2006.

DUARTE, M.; VRAGOVIC, I.; MOLINA, J.M.; PRIETO, R.; NARCISO, J.; LOUIS, E..  
1/f Noise in Sliding Friction under Wear Conditions: The Role of Debris. **Physical  
Review Letters**, 102, 045501, 2009.

FERREIRA, A. B. H.. Novo Dicionário da Língua Portuguesa. 2. ed. Rio de Janeiro:  
Nova Fronteira, 1986. 1838 p.

FRUTOS, A.; ARENAS, M.A.; FUENTES, G.G.; RODRÍGUEZ, R.J.; MARTÍNEZ, J.C.;  
AVELAR-BATISTA J.C.; DE DAMBORENEA, J.J.. Tribocorrosion behaviour of  
duplex surface treated AISI 304 stainless steels. **Surface & Coatings Technology**,  
vol 204, pg. 1623-1630, 2010.

GIRONÈS, A.; MATEO, A.; LLANES, L.; ANGLADA, M.; DELUCCIA, J.; LAIRD, C..  
Evaluation of fatigue damage for duplex stainless steels in aggressive environments  
by means of an electrochemical fatigue sensor (EFS). **International Journal of  
Fatigue**, vol 25, pg. 1189-1194, 2003.

GIRONÈS, A.; LLANES, L.; ANGLADA, M.; MATEO, A.. Influence of artificial  
seawater on the cyclic response of superduplex stainless steels. **International  
Journal of Fatigue**, vol 27, pg. 197-202, 2005.

GUNN, R. N.. **Duplex stainless steels - Microstructure, properties and  
applications**. Abington Publishing, Cambridge, 1997.

GURAN, A.; PFEIFFER, F.; POPP, K.. **Dynamics with friction, Modeling, Analysis  
and Experiment, Part II**. World Scientific Publishing Co., Singapura, 2001.

HENRY, P.; TAKADOUM J.; BERÇOT, P.. Tribocorrosion of 316L stainless steel and TA6V4 alloy in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media. **Corrosion Science**, vol. 51 pg. 1308-1314, 2009.

KOMOTORI, J.; HISAMORI, N.; OHMORI, Y.. The corrosion/wear mechanisms of Ti-6Al-4V alloy for different scratching rates. **Wear**, vol. 263, pg. 412-418, 2007.

LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMP, M.. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. **Electrochimica Acta**, vol. 46, pg. 3913-3929, 2001.

MANHABOSCO, T.M.; MULLER, I.L.. Tribocorrosão da liga Ti6Al4V em solução salina tamponada com fosfato. **Química Nova**, vol. 32, pg. 2263-2267, 2009.

MESQUITA, T.J.; SILVA, R.C.C.; BASTOS, I.N.; NOGUEIRA, R.P.. Corrosão do aço inoxidável UNS S32750 em meios de cloreto e dióxido de carbono. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18. **Anais**, pg. 6133-6142, Porto de Galinhas, 2008.

MISCHLER, S.. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. **Tribology International**, vol 41, pg. 573-583, 2008.

MUÑOZ, A.I.; JULIÁN, L.C.. Influence of electrochemical potential on tribocorrosion behavior of high carbon CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, doi:10.1016/j.electacta.2010.04.093,2010.

NILSSON, J.. **Physical metallurgy of duplex stainless steels. In: Proceedings Duplex Stainless Steel 97**, 5th World Conference, Maastricht, Holanda, pg. 73-82. Outubro 1997.

ÖRNEK, D.; JAYARAMAN, A.; WOOD, T.K.; SUN, Z.; HSU, C.H.; MANSFELD, F.. Pitting corrosion control using regenerative biofilms on aluminium 2024 in artificial seawater. **Corrosion Science**, vol. 43, pg.212-2133, 2001.

PACKARD, N.H.; CRUTCHFIELD, J.P.; FARMER, J.D.; SHAW, R.S.. Geometry from a Time Series. **Physical Review Letters**, vol. 45, pg. 712-716, 1980.

PONTHIAUX, P.; WENGER, F.; DREES, D.; CELIS, J.-P.. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. **Wear**, vol. 256, pg. 459-468, 2004.

RABINOWITZ, E.. **Friction and Wear of Materials**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1965.

RUELLE, D.. **Chaotic Evolution and Strange Attractors: the statistical analysis of time series for deterministic nonlinear systems**. Cambridge University Press, 1989.

STOJADINOVIC, J.; BOUVET, D.; DECLERCQ, M.; MISCHLER, S.. Effect of electrode potential on the tribocorrosion of tungsten. **Tribology International**, vol. 42, pg. 575-583, 2009.

TAVARES, S.S.M.; PARDAL, J.M.; SOUZA, J.A.; NETO, J.M.; DA SILVA, M.R.. Magnetic phase quantification of the UNS S32750 superduplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 416, pg. 179-182, 2006.

TEIXEIRA, S. C. S.; MOREIRA, M.M.; LIMA, A.P.; SANTOS, L.S.; DA ROCHA, B.M.; LIMA, E.S.; DA COSTA, R.A.A.F.; DA SILVA, A.L.N.; ROCHA, M.C.G.; COUTINHO, F.M.B.. Study of Blends of HDPE and different grades of CaCO<sub>3</sub>. Part I. Factorial experimental design. **Polymer Testing**, vol. 24, pg. 983-987, 2005.

TICIANELLI, E. A.; GOUZALES, E. R.. **Eletroquímica**, Edusp, São Paulo, 2005.



VIEIRA, A.C.; RIBEIRO, A.R.; ROCHA, L.A.; CELIS, J.-P.. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. **Wear**, vol. 262, pg. 994-1001, 2006.

VIGNAL, V.; MARY, N.; PONTIAUX, P.; WENGER, F.. Influence of friction on the local mechanical and electrochemical behavior of duplex stainless steels. **Wear**, vol 261, pg. 947-953, 2006.

VIRTANEN, S.; MILOŠEV, I.; GOMEZ-BARRENA, E.; TREBŠE, R.; SALO, J.; KONTTINEN, Y.T.. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. **Acta Biomaterialia**, vol. 4, pg.468-476, 2008.

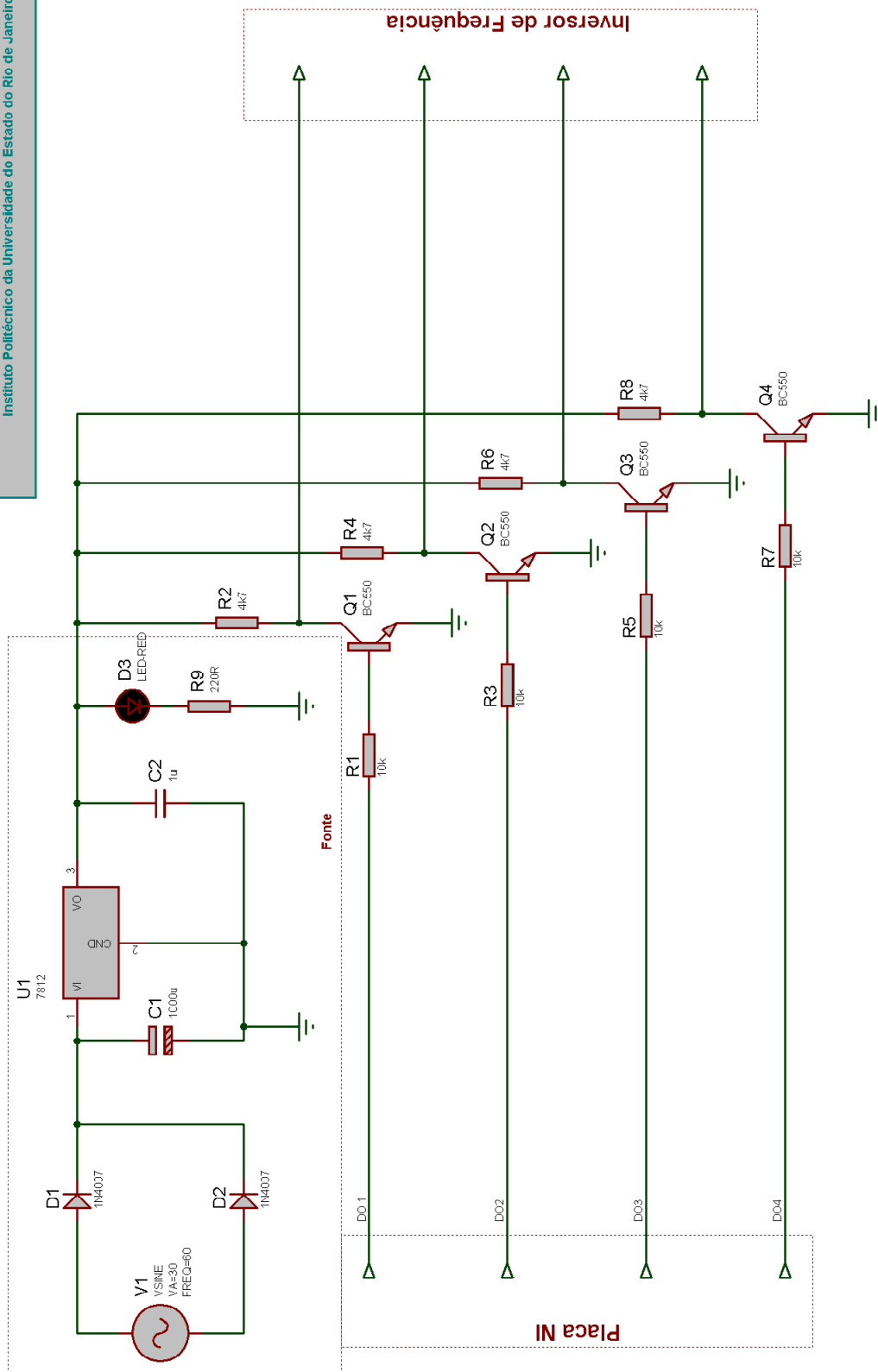
WATSON, S. W.; FRIEDERSDORF, F.J.; MADSEN, B.W.; CRAMER, S.D.. Methods of measuring wear-corrosion synergism. **Wear**, vol. 181-183, pg. 476-484, 1995.

WOOD, R.J.K.; SUN, D.; THAKARE, M.R.; DE FRUTOS ROZAS, A.; WHARTON, J.A.. Interpretation of electrochemical measurements made during micro-scale abrasion-corrosion. **Tribology International**, vol. 43, pg. 1218-1227, 2010.

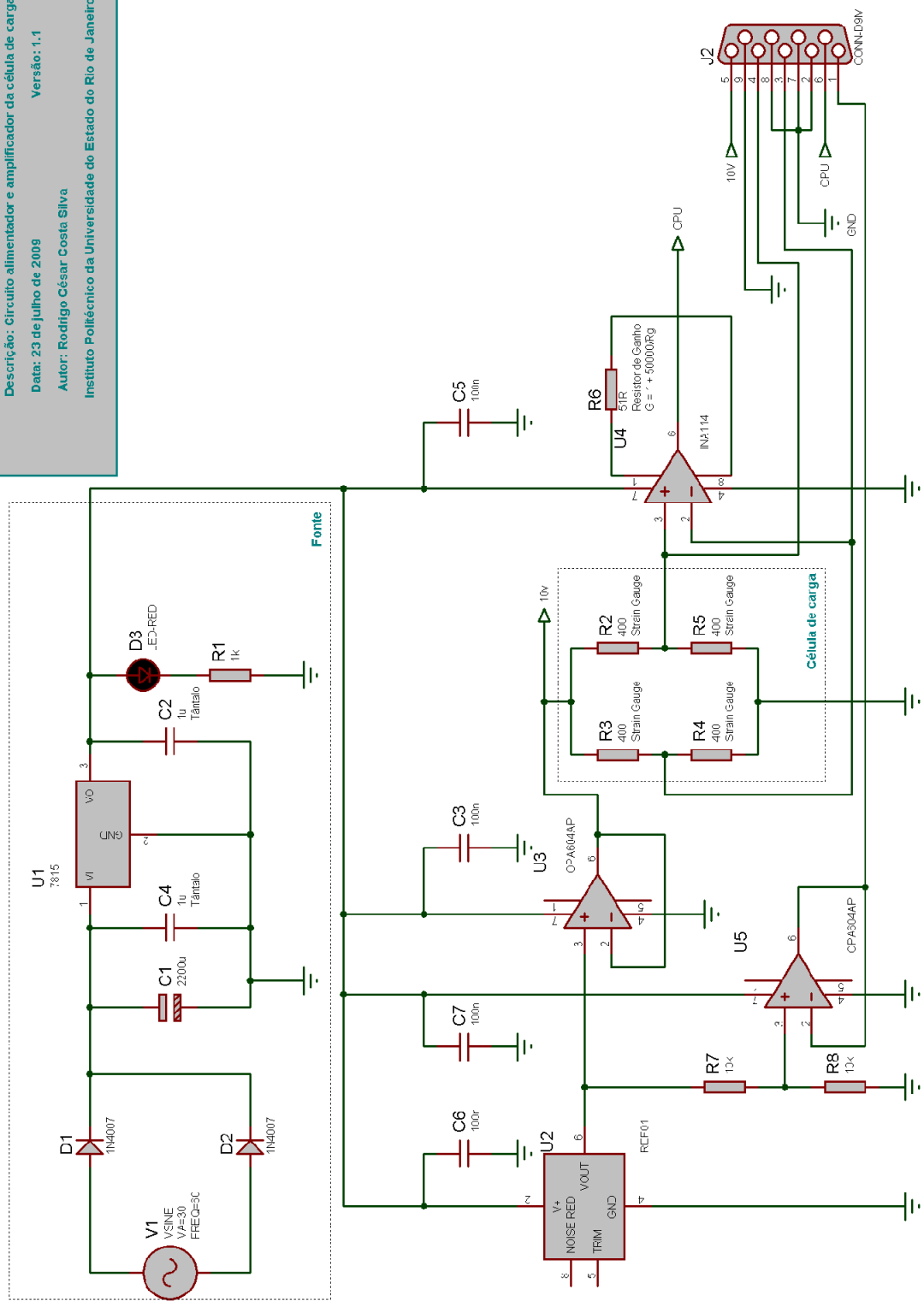
WOLYNEC, S.. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.

## **APÊNDICE A: CIRCUITOS ELETRÔNICOS DESENVOLVIDOS**

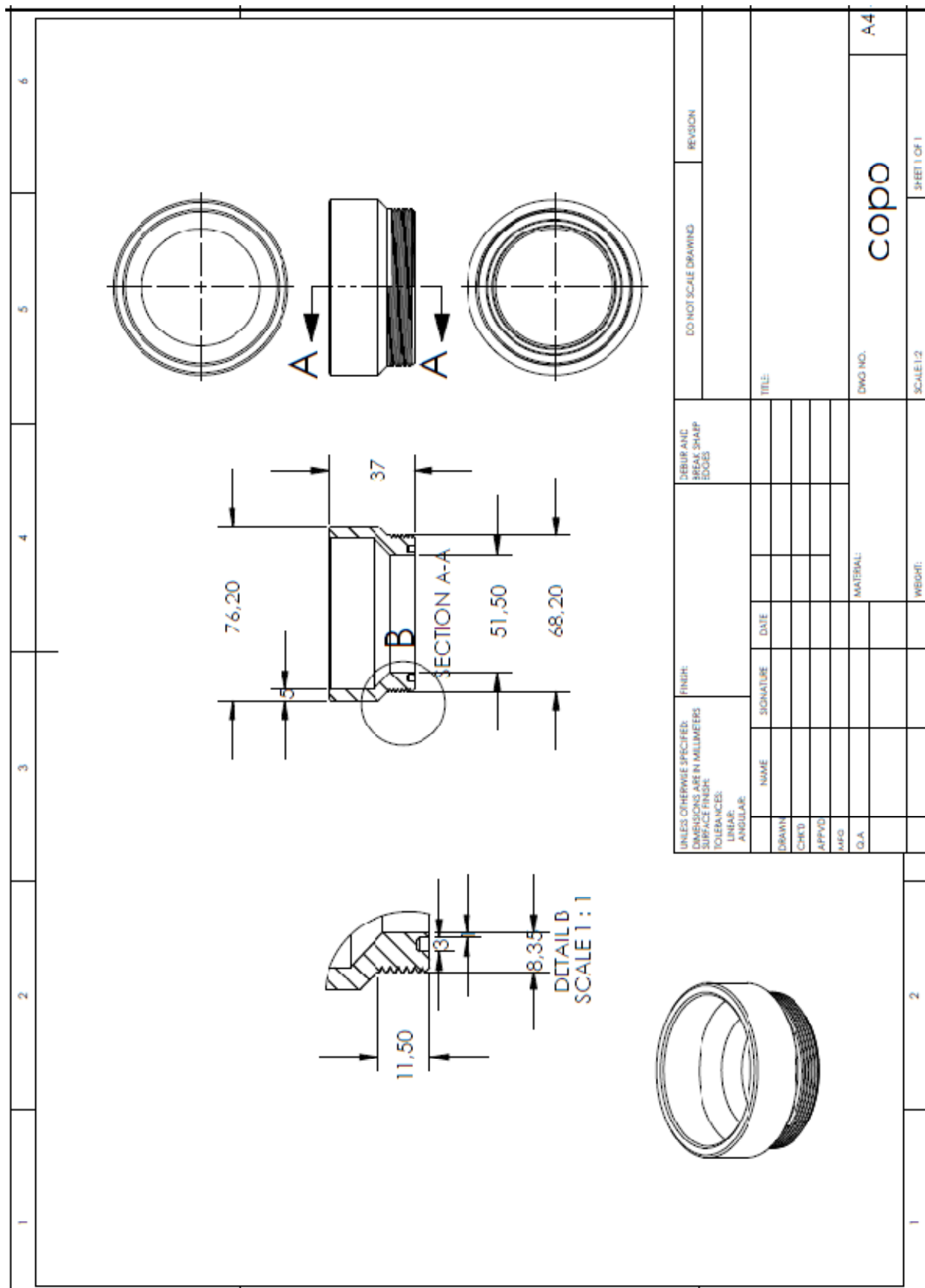
Descrição: Circuito amplificador de sinal digital  
 Data: 23 de julho de 2009  
 Autor: Rodrigo César Costa Silva  
 Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
 Versão: 1.0



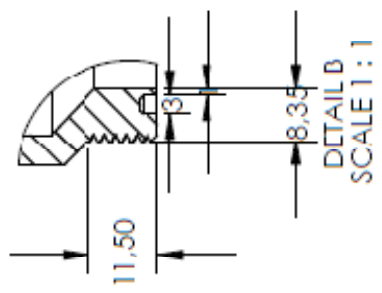
Descrição: Circuito alimentador e amplificador da célula de carga  
 Data: 23 de julho de 2009  
 Autor: Rodrigo César Costa Silva  
 Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
 Versão: 1.1

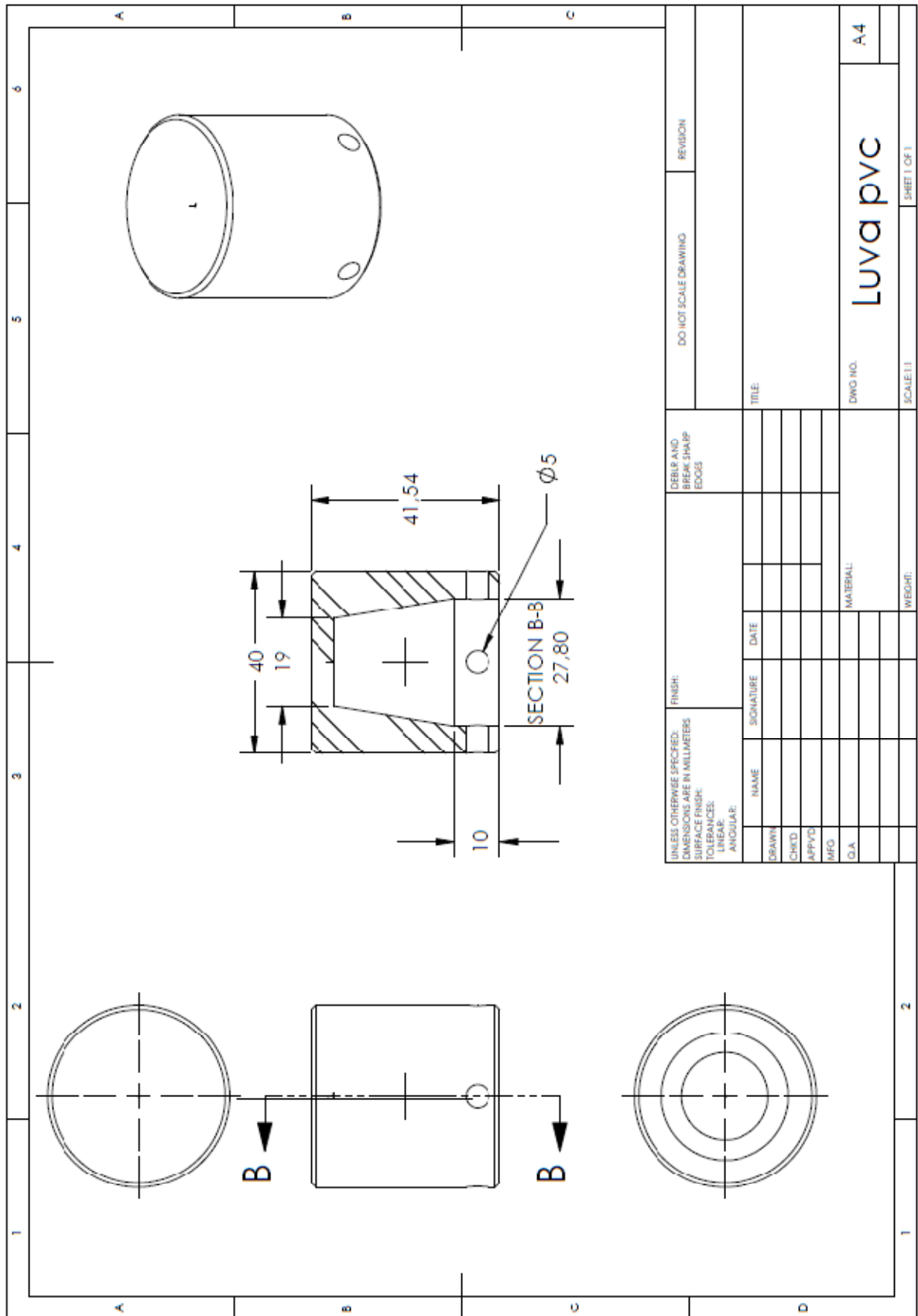


## **APÊNDICE B: DESENHOS MECÂNICOS DO PORTA AMOSTRAS**



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:		FINISH:		SECTION A-A		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
DRAWN	NAME	SIGNATURE	DATE	SECTION A-A		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
CHEK'D				SECTION A-A		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
APP'VD				SECTION A-A		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
MFG				SECTION A-A		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
D.A.				SECTION A-A		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
TITLE:				SECTION A-A		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
MATERIAL:				SECTION A-A		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
DWG NO. copo				SECTION A-A		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
SCALE 1:2				SECTION A-A		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
SHEET 1 OF 1				SECTION A-A		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	





UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS		FINISH:		DEBUR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
SURFACE FINISH:									
TOLERANCES:									
LINEAR:									
ANGULAR:									
DRAWN	NAME	SIGNATURE	DATE	TITLE					
CHKD									
APPVD									
MFG									
Q/A									
				MATERIAL:		DWG NO.		A4	
						SCALE: 1:1		SHEET 1 OF 1	
				WEIGHT:					

