

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

AMANDA PIRES NOGUEIRA DE SOUZA

**TRIBOCORROSÃO DA MARTENSITA DE NITROGÊNIO OBTIDA POR SHTPN
SOBRE O AÇO AISI 409**

CURITIBA

2020

AMANDA PIRES NOGUEIRA DE SOUZA

**TRIBOCORROSÃO DA MARTENSITA DE NITROGÊNIO OBTIDA POR SHTPN
SOBRE O AÇO AISI 409**

Projeto de dissertação apresentado como requisito para obter título de mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM), do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, do Campus Ecoville.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges

Co-orientadora: Dr^a.Ane Cheila Rovani

CURITIBA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Souza, Amanda Pires Nogueira de

Tribocorrosão da martensita de nitrogênio obtida por SHTPN sobre o aço AISI 409 [recurso eletrônico] / Amanda Pires Nogueira de Souza. -- 2020.

1 arquivo texto (143 f.): PDF; 4,74 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 13 jul. 2020).

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020.

Bibliografia: f. 132-141.

1. Engenharia mecânica - Dissertações. 2. Tribologia - Corrosão. 3. Aço inoxidável - Corrosão. 4. Nitretação - Tratamento térmico. I. Borges, Paulo César, orient. II. Rovani, Ane Cheila, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 620.1

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271
Aluna de Biblioteconomia: Josiane Mangueira

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº384

A Dissertação de Mestrado intitulada **TRIBOCORROSÃO DA MARTENSITA DE NITROGÊNIO OBTIDA POR SHTPN SOBRE O AÇO AISI 409**, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Amanda Pires Nogueira de Souza**, no dia 14 de Abril de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Materiais, área de concentração: Engenharia de materiais, linha de pesquisa: Caracterização de materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Paulo César Borges – Presidente - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Giuseppe Pintaúde - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Luis César Fontana- UDESC

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

Curitiba, ____ de _____ de 20 ____.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

Dedico esse trabalho
primeiramente a Deus, ao meu
esposo, aos meus pais e a minha
sogra.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por me permitir realizar meus sonhos e por nunca ter me desamparado nos momentos mais difíceis.

Ao meu Orientador, Prof Dr. Paulo César Borges, pela oportunidade concedida, pela confiança e por transmitir todos os ensinamentos necessários para o meu aprendizado e elaboração do meu trabalho. Obrigada por tudo!

A minha Coorientadora, Dr^a Ane Cheila Rovani, por todo ensinamento transmitido para a realização teórica e experimental da pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos e auxílio financeiro.

A toda minha família, por todo apoio emocional e incentivo. Sem vocês, nada seria possível. Que Deus nos permita viver mais realizações como esta ou até mesmo maiores.

Ao professor Dr. Dr. Maurício Lepienski pelo grande auxílio na construção da célula de tribocorrosão, parte fundamental para o trabalho.

Ao Laboratório LASC-UTFPR, por conceder o equipamento para a realização dos ensaios.

Ao professor Dr. Dr^o Euclides Bernadelli pelo ensinamento e disponibilidade em ajudar nos momentos difíceis durante a etapa de tratamento das amostras.

A todo corpo docente do PPGEM, em especial aos professores Dr. Giuseppe Pintaúde, Dr. Márcio Mafra, Dr. Maurício Lepienski e Dr^o Euclides Bernadelli e ao Prof Dr Eduardo Nascimento

A Dr^a Elisiane Berton pela parceria no desenvolvimento do estudo, principalmente em relação ao desenvolvimento das ligas revenidas. Muito obrigada pelo amizade e apoio.

A Dr^a Bruna Kurelo pelas análises de nanoindentação realizadas no Complexo de laboratórios multi-usuário (C-LABMU), além do auxílio na interpretação dos resultados.

Aos amigos, Felipe Possoli (mestrando) e Mst^o Jomar Ribeiro, por todo auxílio no desenvolvimento da pesquisa de tribocorrosão. Todavia, principalmente pela amizade, empatia e união.

Ao Aluno de graduação João Humberto Coelho, pelo auxílio na construção da célula de tribocorrosão; e ao aluno do técnico em mecânica Mateus Correia, pela dedicação e trabalho conjunto. Muito obrigada, meninos.

Ao laboratório CMCM-UTFPR pelas análises de microscopia eletrônica de varredura. Em especial ao Téc. Alexandre José Gonçalves e o Mstº Lucas Duran.

A graduanda Heloisa Moreira, pelo auxílio nas análises de interferometria 3D.

A toda equipe do LabCorr, em especial aos amigos Yamid, Oriana, Leonardo, Rafaela, Pedro, Natasha, Yasmin e Eduardo.

“Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer terra larga, mas onde estará o palácio se não o fizerem ali? ”

Fernando Pessoa

RESUMO

Diversos tratamentos superficiais vêm sendo aplicados aos aços inoxidáveis a fim de aumentar a resistência mecânica sem que haja prejuízos à resistência à corrosão. Dentre estes, o Tratamento Térmico de Solubilização após Nitretação a Plasma (SHTPN) mostrou-se hábil em proporcionar aumento de ambas as propriedades mediante a formação de martensita de nitrogênio na superfície de um aço inoxidável ferrítico AISI 409. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da têmpera e revenido no desempenho à tribocorrosão da camada martensítica na superfície do aço AISI 409 após SHTPN. Sendo assim, as amostras foram tratadas via SHTPN, o qual consistiu em 2 etapas: nitretação a plasma à 510 °C e solubilização à 1100 °C. Em seguida, as amostras foram temperadas à 1050 °C e revenidas em três diferentes temperaturas de 250 °C (SHTPN+TR₂₅₀), 450 °C (SHTPN+TR₄₅₀) e 650 °C (SHTPN+TR₆₅₀). Após os tratamentos, as amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas de análise: difração de raios-x (DRX), Microscopia óptica (MO), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microdureza Vickers e nanoindentação. A resistência à corrosão das condições de fornecimento e revenidas foram avaliadas pela técnica de extrapolação de Tafel em solução de 0,5 Mol.L⁻¹ de NaCl. Foram utilizadas medições eletroquímicas e de coeficiente de atrito durante o deslizamento bidirecional a fim de monitorar o comportamento quanto à tribocorrosão. Estes ensaios foram realizados através de um Tribômetro com configuração *reciprocating* acoplado a um potenciostato portátil. A quantificação de corrosão antes e durante o deslizamento foi analisada por resistência de polarização linear (RPL). Os resultados obtidos após os tratamentos evidenciaram a formação da camada martensítica de nitrogênio sobre o substrato ferrítico. Todas as amostras tratadas apresentaram valores de dureza superiores à amostra de fornecimento. As análises de corrosão evidenciaram maior nobreza para a condição SHTPN+TR₂₅₀ (0,083 V vs. SHE) e menor resistência para a condição SHTPN+TR₆₅₀ (-187 V vs. SHE). Para os resultados de tribocorrosão: As medidas do potencial de circuito aberto (OCP) foram eficientes registrar as alterações do potencial da superfície em função das condições de desgaste. Os potenciais medidos indicam a existência de acoplamento galvânico durante o ensaio. As condições tratadas exibiram maior resistência, independente dos tempos de latência. A condição SHTPN+TR₄₅₀, exibiu maior resistência à tribocorrosão em comparação às demais condições, apresentando menor perda de

volume/ciclo sob deslizamento; e maior perda de volume para a condição SHTPN+TR₆₅₀.

Palavras-chave: Tribocorrosão. SHTPN. Martensita de nitrogênio. Aço inoxidável.

ABSTRACT

Several surface treatments have been applied to stainless steels with purpose to increase mechanical properties without damaging corrosion resistance. Among these, the *Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding* (SHTPN) was able to provide an increase in both properties through the formation of nitrogen martensite. In this context, the purpose was to evaluate the tribocorrosion performance of SHTPN treated AISI 409 steel, quenching and tempering. After treatments, the samples were characterized by: x-ray diffraction (XRD), optical microscopy (MO), scanning electron microscopy (SEM), Vickers microhardness and nanoindentation. The corrosion resistance evaluated using the Tafel extrapolation technique in a solution of 0.5 Mol.L^{-1} NaCl. Electrochemical and friction coefficient measurements were used during bidirectional sliding to monitor the tribocorrosion behavior, using reciprocating tribometer integrated with a potentiostat. The corrosion quantification before and during sliding was analyzed by linear polarization resistance (RPL). Results indicated that the treatment of SHTPN promoted the formation of the martensitic nitrogen layer on the ferritic substrate. All treated samples showed hardness values higher than the untreated sample. The corrosion analyzes showed greater resistance for the condition SHTPN + TR₂₅₀ (0.083 V vs. SHE) and less resistance for the condition SHTPN+TR₆₅₀ (-187 V vs. SHE). For the results of tribocorrosion: The potential measurements of open circuit (OCP) were efficient in providing information about electrochemical state under tribological influence, showing the effect of the galvanic coupling during the test. The treated conditions exhibited greater resistance, that was independent of latency times. The condition SHTPN + TR₄₅₀ exhibited greater tribocorrosion resistance compared to the other conditions, with less total wear volume under sliding; and lower resistance for the condition SHTPN+TR₆₅₀.

Keywords: Tribocorrosion. SHTPN. Nitrogen martensite. Stainless Steel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - diagrama de equilíbrio binário Fe-Cr.....	27
Figura 2 - Diagrama Schaeffler.....	30
Figura 3 - Diagrama de fases ferro-nitrogênio.....	32
Figura 4 - microestrutura do aço inoxidável 15-5 PH após tratamento de SHTPN. Onde a primeira região (P) representa os poros, fissuras e região de precipitados não dissolvidos com cerca de 70µm; região 2, a região austenítica; região 3, martensita de nitrogênio.	34
Figura 5 - Micrografia do aço inoxidável AISI 409 após SHTPN (NS) a 1100 °C por 1 hora. A seta indica o crescimento de martensita nos contornos de grãos em matriz ferrítica (Ataque: Villela).	35
Figura 6 - Pilha eletroquímica.....	36
Figura 7 - Principais tipos de pites.....	39
Figura 8 - pequena região anódica / grande região catódica que pode existir em um ambiente propício de corrosão localizada. Aa e Ac são as áreas disponíveis de anodo e catodo; Mn+ é o produto de corrosão.....	40
Figura 9 - Representação esquemática da geometria de corrosão por fresta.....	41
Figura 10 - Representação esquemática de uma curva de extrapolação de Tafel.....	44
Figura 11 - Curva de polarização linear.....	48
Figura 12 - Ilustração de desgaste adesivo.....	49
Figura 13 - Ampliação da região lateral da pista mostrando mecanismo de adesão no AISI 409.....	50
Figura 14 - Mecanismo de abrasão de 2 e 3 corpos.....	50
Figura 15 - Modelo para desgaste abrasivo Challen e oxley (adaptado de HUTCHINGS, 2017).	51
Figura 16 - Desgaste abrasivo para um aço AISI 409 após realização de SHTPN tratamento térmico.	52
Figura 17 - Avaliação de desgaste de uma liga Al _{0,2} C _{0,1} CrFeNi _{1,5} Ti _{1,0} com mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.....	53
Figura 18 - sistema complexo de tribocorrosão.....	55
Figura 19 - Efeito sinérgico de corrosão e desgaste e vice-versa. (a) corrosão acelerada pelo atrito, (b) Abrasão acelerada por produto de corrosão.....	56
Figura 20 - Contatos mais comumente utilizados em investigação tribológica.....	58
Figura 21 - Painel esquerdo: configuração de teste ball on flat; Parâmetros de contato Hertziano do painel direito para contato elástico. R é o raio do contra-corpo, ν é o coeficiente de Poisson e E é o módulo de Young.....	58
Figura 22 - OCP e COF em função do tempo.....	61
Figura 23 - Curva sob polarização dinâmica para o 316L e CrN com e sem deslizamento.....	61
Figura 24 - Representação esquemática do ensaio de tribocorrosão.....	63
Figura 25 - Contribuição de desgaste para a condição AISI 304 sem tratamento e tratada por nanopeening sob (a) deslizamento contínuo (t _{lat} = 0,5s) e (b) intermitente (t _{lat} =2,5).	63
Figura 26 - Avaliação de potencial de circuito aberto sob deslizamento em solução de 3% NaCl para as condições nitretadas a 400 °C (a) e 425 °C (b).	64

Figura 27 - Fluxograma do procedimento experimental	66
Figura 28 - Visualizações de montagem 1 (a) e 2 (b) da célula de tribocorrosão desenvolvida com os seguintes materiais: 1-POM, 2-Aço 316L, 3-Esfera de Si ₄ N ₃ , 4-PP, 5-Fita 3M, 6- AISI 409, 7-tampa de acrílico, 8- chapa suporte Aço inoxidável ferrítico.	68
Figura 29 - Representação esquemática do reator de plasma utilizado para a realização dos tratamentos.....	70
Figura 30 - Porta amostra utilizado no reator a plasma.....	71
Figura 31 - Fluxograma contendo os passos necessários para a etapa de solubilização do método SHTPN.	71
Figura 32 - Célula de tribocorrosão, com os seguintes aparatos: 1- Luggin, 2-contraeletrodo de grafite, 3- célula de carga, 4- Porta-esfera e 5-cuba eletroquímica.	76
Figura 33 - Ensaio de tribocorrosão contínuo	78
Figura 34 - Ensaio de tribocorrosão intermitente.....	79
Figura 35 - Análise da área transversal da pista de desgaste.	81
Figura 36 - Vista superior esquemática de uma amostra de teste em exposição: (a) sem deslizar, (b) durante o deslizamento contínuo e (c) durante o deslizamento intermitente. A área ativa do material é representada em cinza escuro enquanto a área passiva e área repassivada são mostradas na cinza claro.....	82
Figura 37 - Micrografia do aço inoxidável AISI 409 no estado de fornecimento (F) (Ataque: Villela) ..	89
Figura 38 - Micrografias do aço inoxidável ferrítico AISI 409 para as amostras: (a) N, (b) SHTPN, (c) SHTPN+T e (d) SHTPN +TR. (Ataque: Villela).	90
Figura 39 - Difratograma de raio X para as condições F, N, SHTPN, SHTPN+T e SHTPN+TR.....	93
Figura 40 - Perfil de dureza Vickers das amostras nitretadas (N), Solubilizadas (SHTPN), solubilizadas e temperadas (SHTPN +T), Solubilizadas temperadas e revenidas a 250°C (SHTPN +TR ₂₅₀), Solubilizadas temperadas e revenidas a 450°C (SHTPN +TR ₄₅₀); Solubilizadas temperadas e revenidas a 650°C (SHTPN +TR ₆₅₀)	95
Figura 41 - Perfis de dureza da superfície realizadas por nanoindentação.....	96
Figura 42 - Perfis de módulo de elasticidade por nanoindentação.....	97
Figura 43 - Curvas de polarização de tafel para as condições de F, SHTPN +TR ₂₅₀ , SHTPN +TR ₄₅₀ e SHTPN +TR ₆₅₀	99
Figura 44 - Evolução do E _{ocp} das condições (F, SHTPN +TR ₂₅₀ , SHTPN +TR ₄₅₀ e SHTPN +TR ₆₅₀) imersas em 0,5 mol.L ⁻¹ de NaCl.	101
Figura 45 - Evolução do E _{ocp} das condições (F, SHTPN +TR ₂₅₀ , SHTPN +TR ₄₅₀ e SHTPN +TR ₆₅₀) imersas em 0,5 mol.L ⁻¹ de NaCl em 25°C durante o ensaio contínuo (reciprocating).....	102
Figura 46 - Avaliação da resistência por RPL antes e durante o ensaio de tribocorrosão para: a) F e b) SHTPN+TR ₂₅₀	104
Figura 47 - Avaliação da resistência por RPL antes e durante o ensaio de tribocorrosão para: a) SHTPN+TR ₄₅₀ e b) SHTPN+TR ₆₅₀	106
Figura 48 - Evolução do coeficiente de atrito para as condições estudadas durante o ensaio de tribocorrosão contínuo (OCP e RPL) em 0,5 mol.L ⁻¹ de NaCl sob deslizamento com carga de 5 N.	107

Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente ao aço AISI 409 após a realização do ensaio de tribocorrosão contínuo.	109
Figura 50 - Avaliação da pista de desgaste do aço AISI 409 por mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.	110
Figura 51 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR250 aço AISI 409 após a realização do ensaio contínuo.	111
Figura 52 - Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR250 por mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.	111
Figura 53 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR450 aço AISI 409 após a realização do ensaio contínuo.	112
Figura 54 - Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR450 com mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.	112
Figura 55 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR650 aço AISI 409 após a realização do ensaio contínuo.	113
Figura 56 - Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR650 por mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.	114
Figura 57 - Evolução do potencial de circuito aberto em relação ao tempo durante o ensaio intermitente com movimento recíproco em solução de 0,5 Mol.L-1 de NaCl (a); ampliação do comportamento do E_{ocp} entre 1000 e 1100s (b).	115
Figura 58 - Coeficiente de atrito para as condições de estudo durante o ensaio tribocorrosão intermitente.	116
Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente ao aço AISI 409 após a realização do ensaio Intermitente.	117
Figura 60 - Avaliação de desgaste para a condição F, AISI 409, com mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.	117
Figura 61 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR250 aço AISI 409 após a realização do ensaio intermitente.	118
Figura 62- Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR250 por mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo após ensaio intermitente.	118
Figura 63 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR450 aço AISI 409 após a realização do ensaio intermitente.	119
Figura 64 - Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR450 com mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo após ensaio intermitente.	119
Figura 65 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR650 aço AISI 409 após a realização do ensaio intermitente.	119
Figura 66 - Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR650 com mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo após ensaio intermitente.	120
Figura 67 - Contribuições de diferentes componentes para a perda total de material durante o ensaio de tribocorrosão para diferentes condições estudadas em 0,5 mol.L-1 NaCl e deslizamento bidirecional (reciprocating).	121

Figura 68 - Total de desgaste por tribocorrosão e suas contribuições obtidas para a condição F, SHTPN+TR250, SHTPN+TR450, SHTPN+TR650 sob deslizamento contínuo.	121
Figura 69 - Total de desgaste por tribocorrosão e suas contribuições obtidas para a condição F, SHTPN+TR250, SHTPN+TR450, SHTPN+TR650 sob deslizamento intermitente.....	122
Figura 70 - Volume perdido por tribocorrosão para ensaio contínuo (Wtrc) e intermitente (Wtri).....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos.....	26
Tabela 2 - Principais composições químicas de alguns aços inoxidáveis Martensíticos.	28
Tabela 3 - Principais fenômenos de degradação em peças de engenharia.	54
Tabela 4 - Composição química (% em massa) do aço inoxidável ferrítico AISI 409.	65
Tabela 5 - Siglas referentes as condições de tratamentos.	65
Tabela 6- Parâmetros para o tratamento de nitretação por plasma.	70
Tabela 7 - Fases identificadas para as amostras F, N, SHTPN, SHTPN+T, SHTPN+TR via difração de Raios-X.....	92
Tabela 8 - Valores de módulo de elasticidade obtidos por nanoindentação para as condições de fornecimento, SHTPN+TR250, SHTPN+TR450, SHTPN+TR650.....	98
Tabela 9 - Dados obtidos a partir da extrapolação da curva de tafel.	100
Tabela 10 - Resultados de polarização sem deslizamento (R_p) e com deslizamento (R_{ps}).....	104
Tabela 11 - dados de tribocorrosão para as condições estudadas.	124

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

A_o	Área exposta antes do deslizamento (cm^2)
A_{act}	Área referente à pista de desgaste (cm^2)
A_{repass}	Área repassivada do material da pista de desgaste (cm^2)
A_{tr}	Área da pista de desgaste (cm^2);
B	Constante de Stern-Geary
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
COF	Coefficiente de atrito
CrN	Nitreto de Cromo
C_f	Peso equivalente (g/mol)
Cr_2O_3	Óxido de cromo
d	Densidade do material (g/cm^3)
e	Média da largura da pista de desgaste (cm)
E	Módulo de elasticidade do material (Gpa)
E_{ocp}	Potencial de circuito aberto
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{ocp}^s	Potencial médio de circuito aberto durante o deslizamento
F	Constante de Faraday ($96,485\text{C/mol}$)
F_n	Força Normal (N)
HV	Hardness Vickers (Dureza escala Vickers)
I	Corrente (A)
i	Densidade de corrente (A/cm^2)
i_{act}	Densidade de corrente de corrosão da área ativa (A/cm^2)
L	Comprimento da pista de desgaste (cm)
N	Número de <i>Stroke</i>
OCP	Potencial de Circuito Aberto
PREN	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i> (índice de Pite)
RPL	Resistência à polarização linear
r_{act}	Resistencia específica da região ativa ($\Omega \text{ cm}^2$)
r_p	Resistencia específica antes do deslizamento ($\Omega \text{ cm}^2$)
R_{act}	Resistência a polarização da área ativa da pista de desgaste (Ω)
R_p	Resistência a polarização antes do deslizamento (Ω)

R_{pass}	Resistência a polarização da área passiva-entorno da pista (Ω)
R_{ps}	Resistência a polarização medida durante o deslizamento (Ω)
S	Área da seção transversal da pista de desgaste (cm^2)
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio
SHTPN	Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding (Tratamento térmico de solubilização após nitretação por plasma)
T_{rot}	Tempo de rotação- tempo de 1 stroke (s)
t_{lat}	Tempo de latência (s)
t_{off}	Tempo de em que o contra-corpo está estático (s)
t_{reac}	Tempo de reatividade para formação da película passiva
W_{tr}	Volume da pista de desgaste (cm^3)
W_{act}^m	Perda de material específico devido a ação mecânica de desgaste na área ativa (cm/ciclo)
W_{repass}^m	Perda de material específico devido a ação mecânica de desgaste do material repassivado (cm/ciclo)
W_{act}^c	Perda de material devido a corrosão da área ativa da pista de desgaste (cm^3)
W_{repass}^c	Perda de material devido a corrosão do material repassivado da pista de desgaste (cm^3)
W_{act}^m	Perda de material devido a ação mecânica da área ativa na pista de desgaste (cm^3)
W_{repass}^m	Perda de material devido a ação mecânica do material repassivado na pista de desgaste (cm^3)
W_{tr}	Material perdido da pista de desgaste (cm^3)

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Fase gama (Austenita)
α	Fase alfa (Ferrita)
α'	Fase alfa linha (Martensita)
β_a	Constante de Tafel anódica
β_c	Constante de Tafel catódica
ϵ	Nitreto de ferro (Fe ₂ -3N)
γ'	Nitreto de ferro (Fe ₄ N)
μ	Coefficiente de atrito

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVO	24
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	AÇOS INOXIDÁVEIS	25
3.1.1	Aços inoxidáveis ferríticos	25
3.1.2	Aços inoxidáveis Martensíticos	27
3.1.3	Diagrama de Schaeffler e solubilidade de nitrogênio nos aços	29
3.1.4	Tratamento térmico de solubilização após Nitretação a plasma	32
3.2	CORROSÃO	35
3.2.1	Tipos de corrosão	38
3.2.2	Técnicas Eletroquímicas	42
3.3	ESTUDO DE DESGASTE	48
3.4	TRIBOCORROSÃO	53
3.4.1	Técnica de avaliação de desgaste	56
3.4.2	Ensaio de tribocorrosão em materiais passivos UNE 112086	59
3.4.3	Pesquisas relacionadas ao trabalho: Efeito da passividade nas análises de tribocorrosão	59
4	METODOLOGIA	65
4.1	MATERIAL DE ESTUDO	65
4.2	PROCEDIMENTOS PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	65
4.3	CONSTRUÇÃO DA CÉLULA DE TRIBOCORROSÃO E APARATOS TRIBOLÓGICOS	66
4.4	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	67
4.5	PROCESSAMENTO	69
4.5.1	SHTPN	69
4.5.2	Tratamento Térmico de Têmpera e Revenimento	72
4.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	72
4.6.1	Preparação metalográfica para análise	72
4.6.2	Técnicas de caracterização microestrutural e mecânica	73
4.6.3	Curvas de extrapolação de Tafel	75
4.6.4	Ensaio de Tribocorrosão	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
5.1	EFEITO DOS TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS E TÉRMICOS	89
5.2	ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS	94
5.3	ANÁLISE DE CORROSÃO	98

5.4. TRIBOCORROSÃO	100
6 CONCLUSÃO	129
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
REFERÊNCIAS	132
ANEXOS.....	142

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico da área petroquímica, muitos equipamentos precisam aliar agilidade de operação, compatibilidade com o meio e maior vida útil. Isto porque, muitos componentes (bombas, eixo ou válvulas) estão sujeitos a ações conjuntas de desgaste e corrosão, podendo sofrer falhas prematuras promovidas pelo fenômeno de tribocorrosão (DIOMIDIS *et al.*, 2010; SHAN *et al.*, 2016). A tribocorrosão é um fenômeno caracterizado pelo efeito de sinergia entre corrosão e desgaste, podendo resultar na aceleração ou redução da taxa de degradação destes materiais.

Com o crescente interesse em caracterizar e quantificar os mecanismos de tribocorrosão, diversas metodologias foram desenvolvidas desde a década de 70. No entanto, foi a partir de 1994 que foi sugerida uma padronização com o intuito determinar o sinergismo entre desgaste e corrosão, originando a norma ASTM G119. Apesar de haver diversos trabalhos publicados, muitos pesquisadores questionaram a ausência de simultaneidade na realização dos ensaios de desgaste e Potencial de circuito aberto (OCP). Além de não prover informações sobre reatividade da superfície durante a interação, análise crucial para o entendimento do sinergismo (corrosão e desgaste) em materiais passivos (LÓPEZ-ORTEGA, 2018; DIOMIDIS, 2010). Alguns destes materiais passivos quando expostos à tribocorrosão apresentam completa ou parcial remoção do filme protetor, gerando corrosão acelerada por desgaste e desgaste acelerado por corrosão. Logo, com o interesse em avaliar a interação/relação simultânea dessas ações, vários autores (DIOMIDIS ET AL. (2009), DIOMIDIS ET AL., 2010; PONTIAUX, 2004; CELIS E PONTIAUX, 2012) adaptaram diversos métodos para análises simultâneas; que resultou em uma nova abordagem de tribocorrosão para materiais passivos, padronizada em 2016 pela norma UNE 112086 (2016), adotada neste trabalho (LÓPEZ-ORTEGA, 2018; ASTM, 2016; SHAN ET AL., 2016).

Sabendo que o fenômeno de tribocorrosão envolve diversas aplicações industriais, diversas técnicas de modificação superficial (tratamentos térmicos e termoquímicos) têm sido aplicadas em materiais passivos, principalmente em aços inoxidáveis, a fim de melhorar as propriedades tribológicas sem que haja diminuição da resistência a corrosão.

Dentre as técnicas de modificação superficial, a inserção de nitrogênio nos aços inoxidáveis tem sido amplamente estudada por diversos autores. O efeito

benéfico do elemento em forma de solução sólida produz melhorias na dureza, resistência à corrosão localizada e a resistência ao desgaste (GAVRILJUK & BERNS, 1999; GARZÓN & TSCHIPTSCHIN, 2005; SIMMONS (1995).

Conforme Simmons (1995), as ligas de nitrogênio apresentam vantagens em relação às ligas de carbono: o nitrogênio apresenta maior solubilidade em solução sólida, maior efeito gamagênico, menor tendência à precipitação e maior resistência à corrosão por pites.

A fim de obter aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio, diversas metodologias têm sido desenvolvidas. Dentre estas, o Tratamento Térmico de Solubilização após Nitretação a Plasma (SHTPN- *Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*). Este processo foi desenvolvido pelo Grupo de Materiais, Tribologia e Superfícies (GrMaTS) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). A técnica mostrou-se hábil em proporcionar aumento das propriedades tribológicas sem prejuízos à resistência à corrosão localizada (PINTO, 2013; BORGES ET AL, 2011; MAFTOUN ET AL, 2011).

Assumpção (2013) e Berton (2017) utilizaram o tratamento térmico de solubilização após a nitretação a plasma (SHTPN) com o intuito de aperfeiçoar as propriedades de dureza do aço inoxidável ferrítico, AISI 409. Para ambos, o tratamento resultou em uma camada martensítica rica em nitrogênio sem indícios de precipitados de nitreto de cromo e, portanto, sem comprometer a resistência à corrosão do AISI 409.

Berton (2014) avaliou os efeitos de tratamentos de têmpera e revenimento após o SHTPN para o mesmo material de estudo. Os resultados obtidos pelo autor indicaram boa propriedade mecânica, maior refino e distribuição da martensita de nitrogênio para o interior do substrato e melhores resultados de corrosão.

Dando sequência aos estudos já desenvolvidos pelo GrMaTS- UTFPR, optou-se por estudar a resistência a tribocorrosão da martensita de nitrogênio em diferentes temperaturas de revenido em meio salino ($\text{NaCl } 0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$). O protocolo de tribocorrosão utilizado no presente trabalho tem por objetivo determinar as contribuições mecânicas e eletroquímicas envolvidas na perda de material, bem como analisar a cinética de repassivação da película protetora do material. O estado de superfície foi analisado *in situ* por técnicas eletroquímicas (OCP e RPL) associadas a medição de atrito sob deslizamento com aplicação de carga.

2. OBJETIVO

O trabalho proposto tem por objetivo estudar o desempenho à tribocorrosão da martensita de nitrogênio tratada em diferentes temperaturas de revenido (250, 450 e 650 °C) em solução de 0,5 Mol.L⁻¹ de NaCl.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter martensita de nitrogênio no aço AISI 409 após o tratamento de SHTPN;
- Avaliar o efeito da temperatura de revenimento a 250, 450 e 650 °C na microestrutura, dureza e resistência à corrosão;
- Determinar a resistência à tribocorrosão e os efeitos de passividade das condições de estudo, por meio de: ensaios de tribocorrosão contínuo, no qual não há repassivação do material, e intermitente, onde há repassivação do material.
- Avaliar os efeitos de sinergia entre desgaste mecânico e de corrosão com base no comportamento ativo/passivo das condições estudadas

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que possuem pelo menos 10,5% de Cromo em sua composição, sendo este o elemento responsável por sua elevada resistência à corrosão. O cromo promove formação de uma fina camada de óxidos de cromo na superfície (Cr_2O_3), conhecida como camada passiva, mediante ao contato com o oxigênio contido na atmosfera, conferindo resistência à corrosão cerca de 200 vezes superior a uma liga de aço carbono comum (CALLISTER, 2012; CORRADI ET AL., 2018; PANOSSIAN, 1996).

Outros elementos de liga, como Níquel, Titânio, Molibdênio, podem ser adicionados com finalidades específicas: promovendo mudanças na evolução microestrutural, resistência mecânica e resistência à corrosão. Os elementos mais comumente utilizados são:

- Titânio (Ti) e Nióbio (Nb) atuam na estabilidade e redução da corrosão intergranular;
- Níquel (Ni) proporciona aumento na resistência mecânica, resistência à corrosão generalizada, bem como estabiliza a fase austenita em temperatura ambiente, como no caso das ligas da série 300;
- Silício (Si) e Molibdênio melhoram a resistência à corrosão por pites;
- Cobre (Cu) melhora a resistência à corrosão em meios com ácidos redutores;
- Nitrogênio (N), Vanádio (V) e Manganês (Mn) aumentam a resistência à corrosão por pite (CORRADI ET AL., 2018; PANOSSIAN, 1996).

Essas ligas podem ser classificadas de acordo com sua microestrutura em: aços inoxidáveis ferríticos, martensíticos, austeníticos, duplex e endurecidos por precipitação (CHIAVERIVI, 1990; CORRADI ET AL., 2018). Considerando os objetivos deste trabalho, far-se-á uma revisão mais detalhada dos aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos.

3.1.1. Aços Inoxidáveis ferríticos

Estes aços apresentam uma microestrutura ferrítica, ou seja, solução sólida de cromo em ferro α , possuindo uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). O Cromo por ser um elemento alfacênico, ou seja, um estabilizador da fase α , influencia significativamente na formação desta fase (CHIAVERIVI, 1990; CORRADI ET AL., 2018; HUTTUNEN-SAARIVIRTA ET AL., 2016).

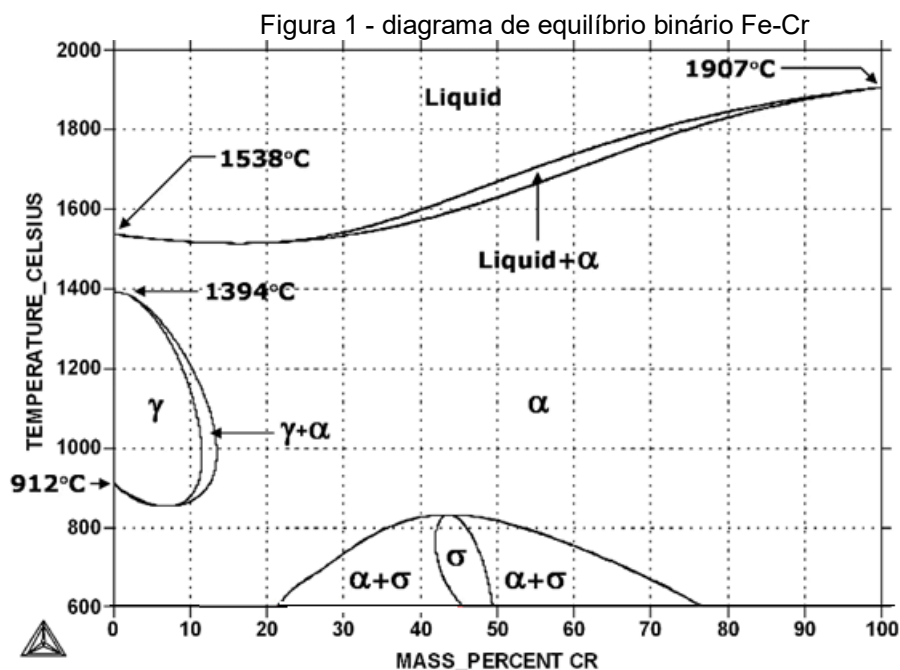
As ligas ferríticas são ferromagnéticas e apresentam boa resistência à corrosão, limite de escoamento relativamente alto e boa conformabilidade quando comparados a outras classes de aços inoxidáveis. Estas possuem até 20% de Cr e menos de 0,12% de C em suas composições, podendo haver outros elementos de liga em menor quantidade. A Tabela 1 apresenta as composições químicas de alguns tipos de aços inoxidáveis ferríticos.

Tabela 1 - Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos

NORMAS			COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)									
AISI	ASTM	DIN	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N2	OUTROS
409	S40910	1.4512	0,03	1,00	1,00	0,04	0,02	10,50 a 11,70	0,50	-	0,030	$6(C + N2) \leq Ti + Nb \leq 0,50$
430	S43000	1.4016	0,12	1,00	1,00	0,04	0,03	16,00 a 18,00	0,75	-	-	-
439	S43032	-	0,03	1,00	1,00	0,04	0,03	17,00 a 19,00	0,50	-	0,030	$0,20+4(C + N2) \leq Ti + Nb \leq 0,75$
-	-	1.4509	0,03	1,00	1,00	0,04	0,015	17,50 a 18,50	0,50	-	0,030	$3C + 0,30 \leq Nb \leq 1,00$ e $Ti = 0,10$ a $0,60$
-	S44400	-	0,025	1,00	1,00	0,04	0,03	17,50 a 19,50	1,00	-	0,035	$0,20+4(C + N2) \leq Ti + Nb \leq 0,80$

Fonte: (ASTM A 240, 2004)

Essas ligas possuem predominância ferrítica em qualquer temperatura até sua fusão. Isto porque, conforme observado no diagrama de equilíbrio binário Fe-Cr (Figura 1), o acréscimo da quantidade de cromo favorece a formação de ferrita e conseqüentemente suprime a fase γ (gama). Sendo assim, por não existir transformação austenítica, os aços inoxidáveis ferríticos possuem dificuldade de serem endurecidos via tratamento térmico (CHIAVERIVI, 1990; CORRADI *et al.*, 2018; SAADA *et al.*, 2018)



Fonte: Adaptado de (MODENESI, 2001).

A família de aços inoxidáveis ferríticos é caracterizada por apresentar resistência à corrosão localizada moderada, boa expansão e condutividade térmica e alta resistência à corrosão sob tensão (CORTIE, 2016; MODENESI, 2001). Devido a essas características, esses aços inoxidáveis são comumente aplicados em componentes de exaustão automotiva, tanques para pulverizadores agrícolas, válvulas (alta temperatura) e câmaras de combustão (CALLISTER, 2012).

3.1.2. Aços inoxidáveis Martensíticos

São aços inoxidáveis com estrutura martensita (Tetragonal de corpo centrado-TCC) que possuem principalmente o Ferro (Fe), Cromo (Cr) e Carbono em sua composição, variando entre 12 e 18% de cromo e entre 0,1 e 0,5% de carbono. Com a finalidade de garantir uma estrutura martensítica via tratamentos térmicos, os teores de cromo e carbono são balanceados para possibilitar a austenitização em determinada temperatura. Outros elementos de ligas também são comumente utilizados para ajustar propriedades bem como favorecer sua temperabilidade, como: nióbio, silício, tungstênio e vanádio (ASM, 1994). Conforme a Tabela 2, observa-se algumas ligas desta família de aços inoxidáveis Martensíticos.

Tabela 2 - Principais composições químicas de alguns aços inoxidáveis Martensíticos.

AISI	C	Cr
410	0,12	12
416	0,10	13
420	0,20-0,30	12,5-13,7

Fonte: adaptado de (OUTOKUMPU, 2013).

A elevada dureza e resistência mecânica destes materiais estão mais comumente relacionadas com o percentual de carbono adicionado. Entretanto, o nitrogênio que também é um elemento intersticial, pode ser introduzido na microestrutura a fim de alcançar os mesmos objetivos. Com o aumento do percentual de carbono, elemento gamagênico, pode-se mediante via tratamentos térmicos obter a microestrutura de martensita. Sabendo que a fase γ apresenta maior solubilidade de carbono (até 2,14%p), o resfriamento brusco da austenita rica em carbono, inibe o processo de difusão. Sendo assim estes elementos intersticiais se mantem em solução sólida. O excesso de carbono em solução sólida intersticial leva a deformação da rede cristalina por cisalhamento, resultando assim, na estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC), conhecida como martensita. A estrutura martensítica apresenta alta resistência mecânica e propriedades de durezas significativas quando comparados a outras classes de aços inoxidáveis, sendo estas características atribuídas a eficiência do carbono em solução sólida intersticial em dificultar a movimentação de discordâncias (ASM , 2004; CALLISTER, 2012; OUTOKUMPU, 2013).

Todavia apresentam resistência à corrosão inferior quando comparadas as demais classes de aços inoxidáveis. Isto porque a microestrutura também tem influência significativa na resistência à corrosão destes materiais, pois o alto percentual de Carbono favorece precipitações ricas em cromo (Carbeto de Cromo), resultando em depleção de Cr na vizinhança dos precipitados. Estas regiões por apresentarem quantidades inferiores do elemento, são suscetíveis à corrosão pelo desfavorecimento do filme passivo. Essas precipitações ocorrem em faixas bem definidas de temperatura, variando conforme a composição química do aço inoxidável. Este fenômeno é conhecido como sensitização.

O nitrogênio tem sido relatado na literatura como um elemento que melhora a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis. Conforme Zhu e Lei (2000), quando um aço inoxidável enriquecido por nitrogênio (em solução sólida) é submetido ao processo corrosivo há liberação destes átomos para o meio eletrolítico. Esses átomos

de nitrogênio reagem com os átomos de hidrogênio H^+ formando NH_4 . Através da reação, ocorre aumento do pH da solução no interior do Pite, diminuindo sua taxa de crescimento e favorecendo a repassivação do material. E em virtude dessas características, estes materiais são aplicáveis em ambientes onde é exigida boa resistência à corrosão aliada à resistência de desgaste. Portanto possuem várias aplicações dentro da engenharia como: Indústrias químicas, áreas de offshore e campos biomédicos (OUTOKUMPU, 2013).

Para melhor interpretação sobre a influência dos elementos de liga na microestrutura dos aços inoxidáveis é imprescindível o estudo do Diagrama de Schaeffler.

3.1.3. Diagrama de Schaeffler e solubilidade de nitrogênio nos aços

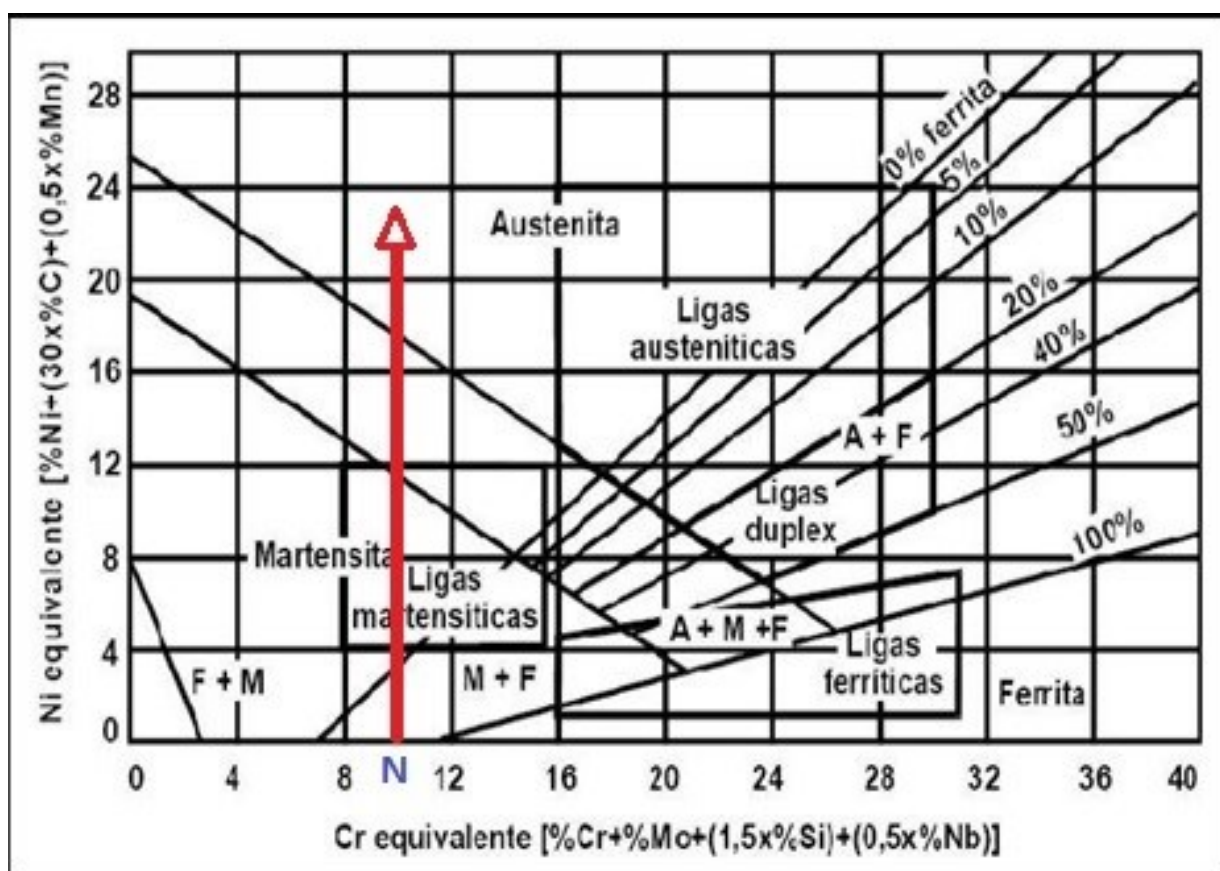
O diagrama de Schaeffler, apresentado na Figura 2, fornece um resumo dos efeitos de diferentes elementos de liga na microestrutura dos aços inoxidáveis. Este diagrama permite prever a microestrutura do material em função da composição química, considerando elementos estabilizadores de ferrita (Cromo equivalente) e da Austenita (Níquel equivalente) para condições de resfriamento rápido (OCHOA, 2007; OUTOKUMPU, 2013).

A princípio sua criação originou-se devido às aplicações de soldagem, como intuito de prever a microestrutura formada após um resfriamento rápido. Todavia, este diagrama foi aprimorado com o passar dos anos, fornecendo atualmente também os efeitos que os elementos de liga geram no material a partir das equações de cromo e níquel equivalente (Equações 1 e 2) (OUTOKUMPU, 2013; REIS ET AL., 2010). Essas equações permitem encontrar o posicionamento do material e sua microestrutura relacionada no diagrama de Schaeffler.

$$C_{req} = (\%Cr) + (\%Mo) + 1,5(\%Si) + 0,5(\%Nb) \quad (1)$$

$$N_{ieq} = (\%Ni) + 0,5(\%Mn) + 30(\%C) + 30(\%N) \quad (2)$$

Figura 2 - Diagrama Schaeffler



Fonte: (MODENESI, 2001).

A análise do diagrama permite identificar que para um aço com cromo equivalente em torno de 12% e níquel equivalente próximo de zero apresenta uma microestrutura ferrítica. Com a adição de nitrogênio em solução sólida, aumenta-se a estabilização da fase austenítica na temperatura de tratamento devido ao efeito gamagênico do elemento. Portanto com o resfriamento é possível obter microestrutura martensítica para cromo equivalente entre 5,5 e 10% e austenítica quando o níquel equivalente for superior a 10. Desta forma fica evidente que a adição do nitrogênio em solução sólida deverá mudar a microestrutura resultante de um aço inoxidável ferrítico em função dos valores do cromo e níquel equivalente.

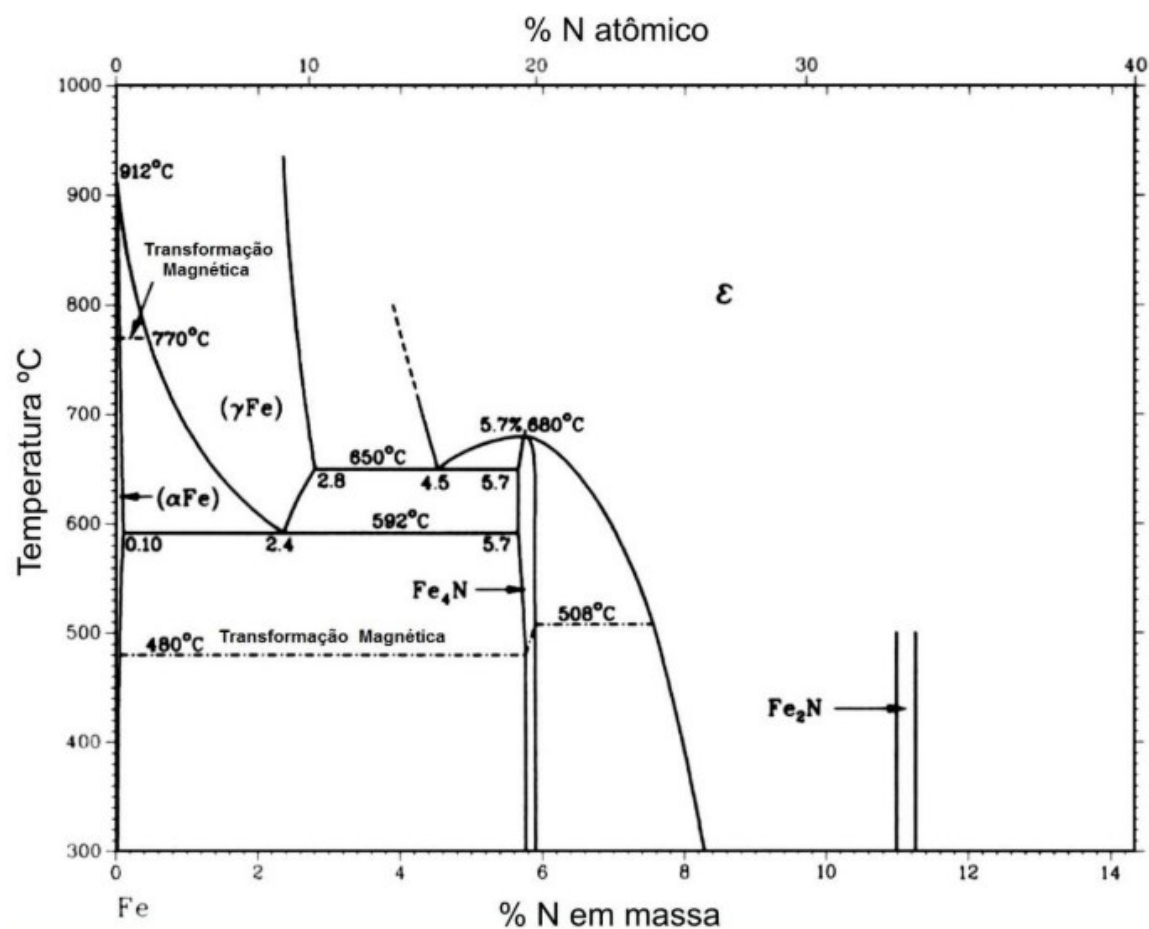
Sabendo dos benefícios da adição de nitrogênio em solução sólida nas propriedades dos aços inoxidáveis, torna-se importantíssimo o estudo referente à solubilidade do elemento em função da fase formada. A Figura 3 mostra o diagrama de fases Fe-N (ASM,1992).

A partir do diagrama, nota-se baixíssima solubilidade de nitrogênio para a fase Fe- α , estrutura CCC, com máximo de 0,1%.p à temperatura de 592° C. Já a fase Fe- γ , estrutura CFC, exibe solubilidade máxima de 2,8% à temperatura de 650 °C.

Ainda na Figura, observa-se a formação do nitreto de ferro em diferentes formas estequiométricas. Quando o nitrogênio ultrapassa a máxima solubilidade em Fe- α , inicia-se a formação da fase γ' (Fe₄N) com estrutura CFC. Este intermetálico origina-se por reação de equilíbrio quando o percentual de nitrogênio está entre 5,7 e 6%.p. no ferro. Quando o percentual excede o valor de 6%.p, os nitretos γ' (Fe₄N) começam a transformar-se em ϵ (Fe₂₋₃N), com estrutura hexagonal compacta (HC). Para concentrações de Nitrogênio entre 11 e 11,35 %.p, em temperaturas inferiores a 500°C, observa-se a formação de Fe₂N- ξ . Para aços, com a presença de Fe-C, durante o tratamento termoquímico de nitretação ocorre transformação de carbonitretos, todavia as fases formadas são similares as observadas para o sistema Fe-N (ASSUMPÇÃO, 2013; ITAL, 2008; REIS ET AL., 2006; TIER, 1998).

O processo de nitretação tem por objetivo introduzir nitrogênio na superfície do material metálico a fim de elevar sua dureza, a resistência ao desgaste e a resistência à fadiga. Diversos métodos têm sido empregados visando o enriquecimento de nitrogênio em solução sólida, de modo que esse tratamento não prejudique a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (sensitização). Dentre estes tratamentos, destacamos: a Nitretação por plasma, nitretação gasosa em alta temperatura-HTGN (GARZÓN & TSCHIPTSCHIN), implantação iônica (ZAMBON ET AL., 2010) e SHTPN (BERTON;2017; BERTON,2014; BORGES ET AL, 2011; ITAL, 2008; MAFTOUN ET AL, 2011). Sendo o último utilizado no presente trabalho.

Figura 3 - Diagrama de fases ferro-nitrogênio



Fonte: (ASM, 1992).

3.1.4. Tratamento térmico de solubilização após Nitretação a plasma

O Tratamento Térmico de Solubilização após Nitretação a Plasma (SHTPN – Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding) foi proposto com o objetivo de aumentar a resistência mecânica sem comprometer a característica intrínseca de resistência a corrosão dos aços inoxidáveis (BORGES ET AL., 2011; REIS ET AL., 2010). O método consiste em duas etapas: primeiramente, o nitrogênio é introduzido na superfície do aço pelo processo de nitretação a plasma (NP) com o objetivo de formar a camada nitretada na superfície do material; posteriormente o material é submetido ao tratamento térmico de solubilização em altas temperaturas (SHT), que objetiva a dissolução dos nitretos de cromo formados na etapa anterior, e promove a difusão do nitrogênio para o interior do material. Este processo resulta na formação

de uma camada espessa rica em nitrogênio em solução sólida intersticial (BERTON, 2017; REIS ET AL., 2013; REIS ET AL., 2010).

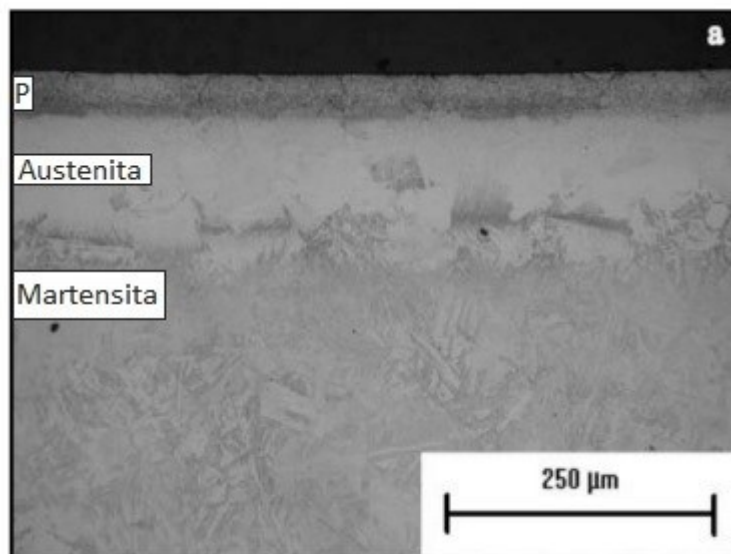
Na primeira etapa, o tratamento a plasma produz sobre o material uma camada nitretada a qual pode ser dividida em duas regiões: Camada branca (ou camada de compostos) e a camada de difusão. A primeira região, a mais externa, é comumente composta por nitretos de ferro do tipo Fe_4N (γ'), $Fe_{2-3}N$ (ϵ) ou nitretos de elementos de liga do tipo M_nN_m . Além desta camada, é comum a presença da camada de difusão, a qual é identificada pelo perfil de composição de nitrogênio em forma intersticial ou na forma de nitretos de ferro ao longo da camada (ZAMBON ET AL., 2010; REIS ET AL., 2007).

Durante a etapa de solubilização, o tempo e a temperatura são primordiais para que haja garantia a dissolução de todos os nitretos formados na etapa anterior. Os parâmetros de tratamento térmico estão relacionados a composição química do material, em função do coeficiente de difusão e da solubilidade de N na liga. Pesquisas anteriores sugerem temperaturas entre 1100°C a 1275°C e tempos entre 30 minutos e 1 hora (ASM, 1994; BORGES ET AL., 2011).

No trabalho de Borges e Rocha (2011) foi realizado processo de SHTPN em aço inoxidável 15-5 PH com diferentes temperaturas de solubilização (1100, 1200 e 1275°C) com o objetivo de difundir o nitrogênio presente das fases Fe_4N (γ') e CrN (formadas na etapa de nitretação) para o interior do material em forma de solução sólida, a fim de conferir boa resistência a corrosão aliada a alta dureza superficial. Devido ao efeito gamagênico do N, o tratamento térmico de solubilização deu origem austenita com traços de martensita bem como presença de precipitados de CrN na superfície do material, conforme exemplificado na Figura 4.

Em relação aos precipitados de CrN, há diminuição conforme o aumento de temperatura de solubilização. As variações de dureza foram condizentes com a heterogeneidade do material. Quanto a resistência à corrosão, o tratamento térmico de solubilização proporcionou melhorias nas amostras nitretadas e solubilizadas, sendo que o melhor resultado foi obtido para as amostras tratadas a 1200°C devido a maior homogeneidade (menor quantidade de precipitados e menor quantidade de fase martensita).

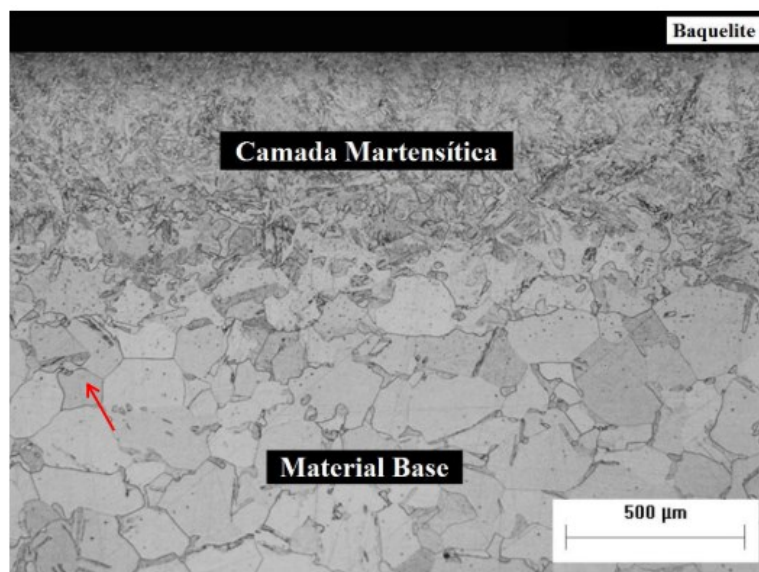
Figura 4 - microestrutura do aço inoxidável 15-5 PH após tratamento de SHTPN. Onde a primeira região (P) representa os poros, fissuras e região de precipitados não dissolvidos com cerca de 70 μ m; região 2, a região austenítica; região 3, martensita de nitrogênio.



Fonte: (BORGES; ROCHA, 2011).

Berton (2014) realizou o tratamento de STHPN em aço inoxidável ferrítico AISI 409 com o intuito de melhorar as propriedades de dureza. O tratamento resultou em uma camada martensítica rica em nitrogênio com espessura de 600 μ m e dureza de 550 HV_{0,05} (Figura 5) sem presença de precipitados de CrN e, portanto, sem comprometer a resistência à corrosão do aço AISI 409. Em seguida, avaliaram-se os efeitos de têmpera (utilizando duas temperaturas de austenitização, 1050 e 900 °C) e de revenimento (200, 400 e 600 °C) na microestrutura e nas propriedades de dureza e corrosão da camada obtida. Os resultados de têmpera após o SHTPN indicaram que não houve modificação significativa na dureza do aço, contudo proporcionou maior refino dos grãos e melhor distribuição da martensita de nitrogênio para o interior do material. Em relação a temperatura de revenimento, a condição realizada a 200°C foi a que apresentou maior resistência à corrosão.

Figura 5 - Micrografia do aço inoxidável AISI 409 após SHTPN (NS) a 1100 °C por 1 hora. A seta indica o crescimento de martensita nos contornos de grãos em matriz ferrítica (Ataque: Villela).

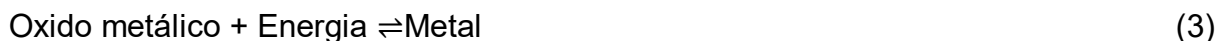


Fonte: (BERTON ET AL., 2017).

3.2. CORROSÃO

A corrosão é definida como um processo de ação química ou eletroquímica que promove a deterioração do material, comumente metálico, podendo ser acompanhada ou não de esforços mecânicos. Estas ações ocorrem na interface do material e o meio corrosivo (ASM, 2003; GENTIL, 1996).

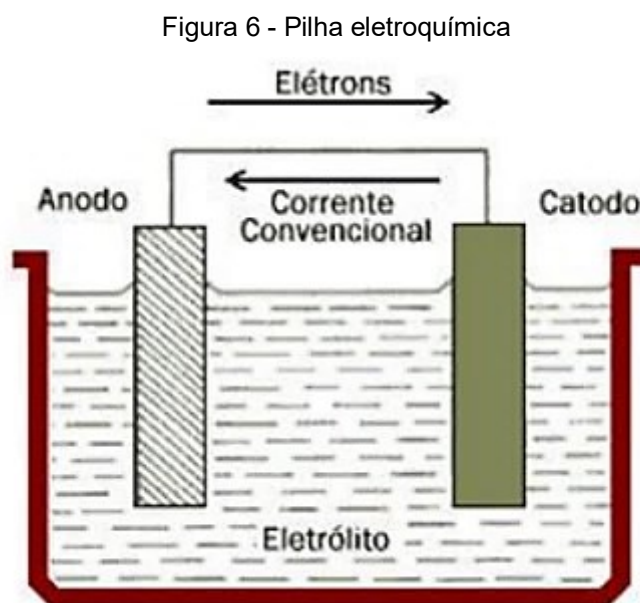
Conforme a literatura, a maioria dos metais é encontrada na natureza em forma de compostos, como óxidos e sulfetos. Portanto, quando estão em sua forma elementar, ao entrarem em contato com líquidos ou gases, tendem a voltar para seu estado de equilíbrio, gerando a corrosão. Logo, admite-se que este fenômeno é o inverso do processo metalúrgico, conforme a Equação 3 (GENTIL, 1996).



Segundo Perez (2004), o processo oxidativo ocorre pela perda de elétrons que o metal sofre para o meio no qual está inserido, podendo este ser líquido, gasoso ou solo úmido. Esses meios são conhecidos como eletrólitos e os metais como eletrodos. A corrosão em materiais metálicos é dividida em três grandes grupos (PEREZ, 2004):

- Corrosão em meios aquosos, onde a água é o ambiente corrosivo contendo espécies dissolvidas, sendo o líquido (água) um eletrólito e seu processo é tipicamente eletroquímico;
- Corrosão em outros fluidos, podendo ser sais fundidos e metais fundidos;
- Corrosão a seco, onde o gás seco é o ambiente corrosivo. Esse processo é conhecido por corrosão química, que ocorre em altas temperaturas (BARDAL, 2003).

A corrosão eletroquímica ocorre pela diferença de potencial elétrico através de reações anódicas e catódicas. Essas reações podem ocorrer entre dois materiais, ou em diferentes regiões de um mesmo material, conforme a Figura 6 (BAGOTSKY, 2005).



Neste sistema ocorrem reações químicas as quais são conhecidas como reações de oxidação (ou anódicas) e reações de redução (ou catódicas), podendo variar conforme o meio as quais se encontram.

A equação 4 descreve o processo de corrosão eletroquímica, o qual envolve a dissolução do metal para formação cátions. Esta equação é representativa para metais ativos, os quais oxidam mais facilmente mediante ao meio.

- Dissolução do metal para formar cátions



Já para os materiais passivos, foco do presente trabalho, a oxidação resulta na formação de um filme com poucos nanômetros de espessura sobre a superfície do material. Esta reação é exemplificada pela equação 5 (CELIS & PONTIAUX, 2012; LOMBARDI, 1993; MISCHLER, 2008).



Já as reações catódicas para o meio ácido ou aerado, são encontradas pelas Equações 6 e 7 (LOMBARDI, 1993; MISCHLER, 2008)

- Evolução do hidrogênio (importante em soluções ácidas)



- Redução do oxigênio (importante em soluções básicas ou neutras, aeradas).



Quando as reações anódicas e catódicas estão em equilíbrio com o meio, tem-se o potencial espontâneo do metal em relação ao eletrólito, definido por potencial de circuito aberto (E_{ocp}). A partir deste é possível ter informação da nobreza ou atividade do material em estudo. Portanto, um metal pode exibir diferentes potenciais dependendo do meio como também diferentes comportamentos quanto à corrosão (CELIS & PONTIAUX, 2012).

Portanto, além das reações que acontecem em uma pilha eletroquímica, é importante caracterizar, conforme o meio, o tipo de corrosão existente no material. Isto colabora para o entendimento do mecanismo e das técnicas de proteção para combater a deterioração.

3.2.1. Tipos de corrosão

Existem diversos tipos de corrosão e as principais são: Uniforme, por placas, alveolar, puntiforme, intergranular, filiforme, por esfoliação, dezincificação, empolamento por hidrogênio, em torno do cordão de solda, por frestas, sob tensão e galvânica (GENTIL, 1996).

Todavia, a corrosão envolvendo os aços inoxidáveis apresenta um comportamento diferente quando comparados aos aços carbono ou aços baixa ligas. Apesar desses materiais serem resistentes à corrosão, quando estão em contato com meio agressivo (sem presença de oxigênio e/ou contendo espécies agressivas) a capacidade de passivação é reduzida, aumentando a vulnerabilidade a diversos tipos de corrosão, como:

- Corrosão uniforme

É a forma de corrosão que se processa em toda superfície, levando a degradação uniforme em espessura e massa. Os aços inoxidáveis geralmente têm boa resistência a esse tipo de corrosão, exatamente devido característica passiva da superfície. Porém sabe-se que devido aos componentes do meio que o material é exposto, pode existir ineficácia na passivação do mesmo. Em meios agressivos contendo íons cloreto (Cl^-), brometo (Br^-) e fluoreto (F^-), podem provocar corrosão em alto grau, similar as do aço comum ao carbono. A fim de evitar que a camada passiva se deteriore, é necessário verificar se o meio possui contaminante ou elementos redutores, e assim buscar soluções capazes de evitar essa disfuncionalidade (PANOSSIAN, 1996).

- Puntiforme (Pite):

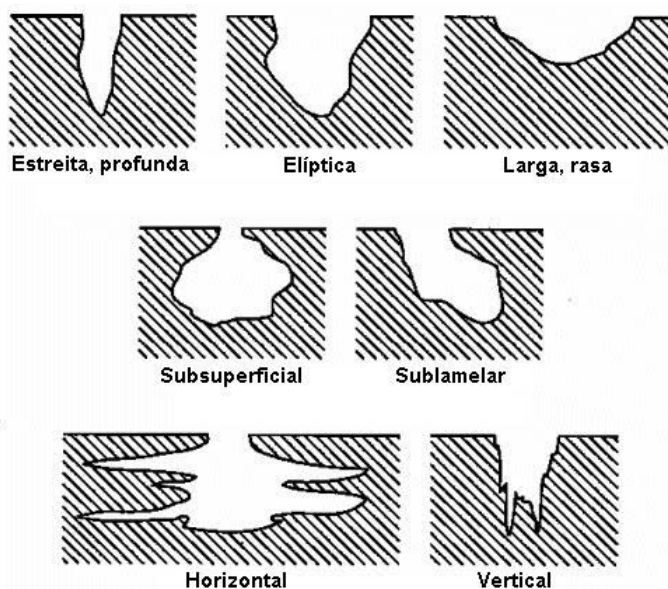
Podem ser caracterizados como corrosão localizada que ocorre de forma pontual na superfície, produzindo cavidades conhecidas por pites. Essa forma de corrosão geralmente apresenta variações em suas dimensões podendo variar entre pites profundos-estreitos e rasos-superficiais, sendo os primeiros mais prejudiciais para propriedades mecânicas. Suas diferentes morfologias são observadas na Figura 7 (ASTM, 2010; LOMBARDI, 1993).

A corrosão por pite é uma das formas de degradação mais deletéria em aços inoxidáveis, isso porque existe dificuldade de ser caracterizada por inspeções

visuais e pode provocar grandes danos a sua resistência mecânica. Geralmente esse tipo de degradação está associado à falta de uniformidade local da camada passiva, os quais são provenientes de imperfeições da estrutura metálica ou prejuízos mecânicos (PANOSSIAN, 1996).

A nucleação por pites ocorre quando há quebra localizada do filme passivo, essas regiões são favorecidas quando o material apresenta defeitos (inclusões, discordâncias, contornos de grão, etc.) ou empobrecimento de cromo (adjacentes compostos ricos em cromo) em determinadas áreas.

Figura 7 - Principais tipos de pites.



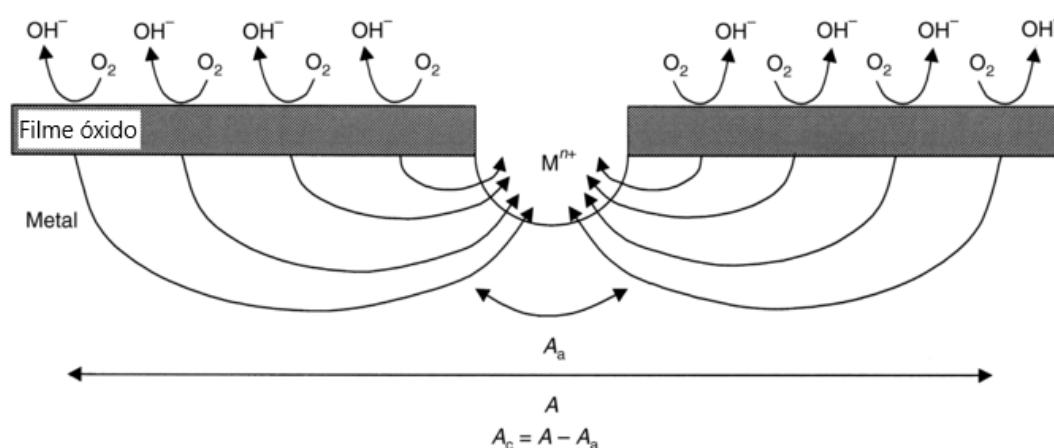
Fonte: (ASTM INTERNATIONAL, 2010- adaptado).

Esta é uma das formas mais comuns de ataque em aços inoxidáveis, principalmente quando estes são expostos a meios contaminantes contendo Cl^- , Br^- ou (F^-) . Essas espécies tendem a desestabilizar a formação da camada passiva, havendo rompimento localizado aleatoriamente na superfície do material.

Os locais de rompimento de filme passivo funcionam como pequenas áreas anódicas enquanto a maior parte de uma superfície de metal é coberta de óxido, agindo como um cátodo. Esse fenômeno, representado pela Figura 8, provoca uma grande discrepância entre densidades de corrente anódica e catódica, pois há uma grande densidade anódica atuando em pequenos sítios.

A microestrutura e composição química têm grande influência na resistência a corrosão por pite. A adição de Níquel, para estabilização da fase austenítica, melhora moderadamente a este tipo de ataque e a inserção de outros elementos como Molibdênio, Nitrogênio e Tungstênio na composição química melhora significativamente a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis. A fim de descrever os efeitos benéficos da composição da liga para os aços inoxidáveis, desenvolveu-se o PREN (Número equivalente a resistência a pites) como um índice de resistência a Pite, conforme a equação 8 (ASM, 2003).

Figura 8 - pequena região anódica / grande região catódica que pode existir em um ambiente propício de corrosão localizada. A_a e A_c são as áreas disponíveis de anodo e catodo; M^{n+} é o produto de corrosão.



Fonte: (ASM, 2003).

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3\text{Mo} + 16\text{N} \text{ (wt\%)} \quad (8)$$

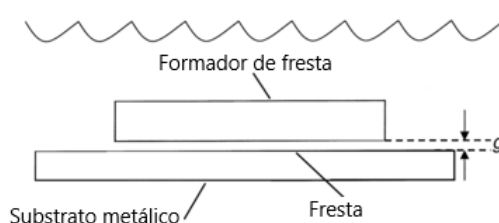
- Corrosão por frestas

É entendida como corrosão localizada a qual ocorre em condições onde existe estagnação de eletrólitos em áreas oclusas, como fendas, buracos, rachaduras e locais de esfoliação. Estes ambientes restritos, onde há impedimento ou dificuldade à difusão de espécies químicas, podem ocorrer em parafusos, porcas e arruelas, materiais de isolamento, depósitos superficiais, películas de tinta descoladas, rebites, etc. Essa deterioração surge quando uma superfície metálica, em contato com o eletrólito, está próxima a outra

superfície (Figura 9). A magnitude variará conforme a geometria da fresta. A separação média destas superfícies (g) variam entre 0,1 e 100 μm .

A corrosão ocorre devido à diferença na concentração de íons ou de gases que estão dissolvidos na solução eletrolítica entre essas duas regiões. Essas corrosões são comumente encontradas em fendas, onde a solução se torna estagnada e o oxigênio é consumido por completo localmente. Isto inibe a reação catódica, e favorece a reação anódica, ou seja, a corrosão nestas regiões (FONTANA, 1986).

Figura 9 - Representação esquemática da geometria de corrosão por fresta.



Fonte: (ASM, 2003).

Segundo a ASM (2003), se o eletrólito for completamente removido das frestas, é possível evitar esse tipo de degradação, já que a umidade local é uma condição necessária para a corrosão. Entretanto, conseguir essa exclusão completa de eletrólitos é usualmente impossível.

- Corrosão Intergranular

Define-se como um ataque na região dos contornos de grão do material. Usualmente ocorre devido à presença de fases deletérias nestas regiões. Um exemplo é a corrosão intergranular de aços inoxidáveis que foram expostos em temperaturas entre 450 e 850°C. Quando expostos nestas temperaturas é comum acontecer um processo de precipitação em contorno de grão dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, conhecido como sensitização. A força motriz para corrosão é a diferença de potencial entre a região do grão e seu contorno. Essa diferença é ocasionada devido à heterogeneidade na composição destas duas regiões, isso porque, em determinada faixa temperatura (400 a 900°C), ocorre precipitação de carbonetos ou nitretos de cromo nos contornos de grão. Este processo promove a depleção de cromo

na vizinhança do precipitado, visto que, o coeficiente de difusão dos intersticiais N e C são muito maiores do que a difusão do cromo. Devido à corrosão intergranular possuir caráter seletivo, o material é degradado em suas regiões de contorno, porém deixando os grãos intactos. Essa forma de corrosão implica na diminuição de propriedades mecânicas do metal, deixando-o suscetível a fratura (PANOSSIAN, 1996).

- Corrosão sob-tensão:

Ocorre quando a liga é submetida simultaneamente a corrosão e a um esforço mecânico em determinados meios. A suscetibilidade depende do tipo de aço inoxidável. E como mencionado anteriormente, os aços inoxidáveis Ferríticos apresentam uma resistência à corrosão sob tensão elevada quando comparados a outras classes de aços inoxidáveis. Segundo Panossian (1996), para que exista este tipo de falha, é necessária coexistência de 3 condições básicas: Tensões de tração residuais e/ou aplicadas, temperatura (geralmente maiores que 60°C) e o meio agressivo (presença de haletos). (PANOSSIAN, 1996).

3.2.2. Técnicas Eletroquímicas

Conforme Perez (2004), alguns métodos podem ser utilizados a fim de obter a resistência à polarização de um sistema metal/solução, bem como sua taxa de corrosão (taxa de dissolução do metal) em função de $i_{corr} = f(B, R_p) > i_0$. Esses dados são obtidos a partir de uma configuração de dois ou mais eletrodos, esses métodos são:

- Resistência à polarização Linear: Determina-se o R_p mediante ao declive linear da tangente à curva de potencial (E) vs. densidade de corrente (i).
- Técnica de extrapolação de Tafel (TE): Consideram-se as partes lineares da curva anódica e catódica pertencentes à região de Tafel, permitindo determinar a taxa de corrosão a partir dos dados extraídos da curva (i_{corr} , β_a e β_c).

- Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS): Aplica-se uma frequência senoidal de pequena amplitude em torno da região de interesse, medindo como resposta a corrente. Considera-se como função a razão entre a entrada e a saída (impedância). A frequência senoidal exhibe informações referentes à resistência de polarização (em relação a densidade de corrente de corrosão).

Conforme os objetivos do presente trabalho, far-se-á uma revisão apenas das duas primeiras técnicas citadas:

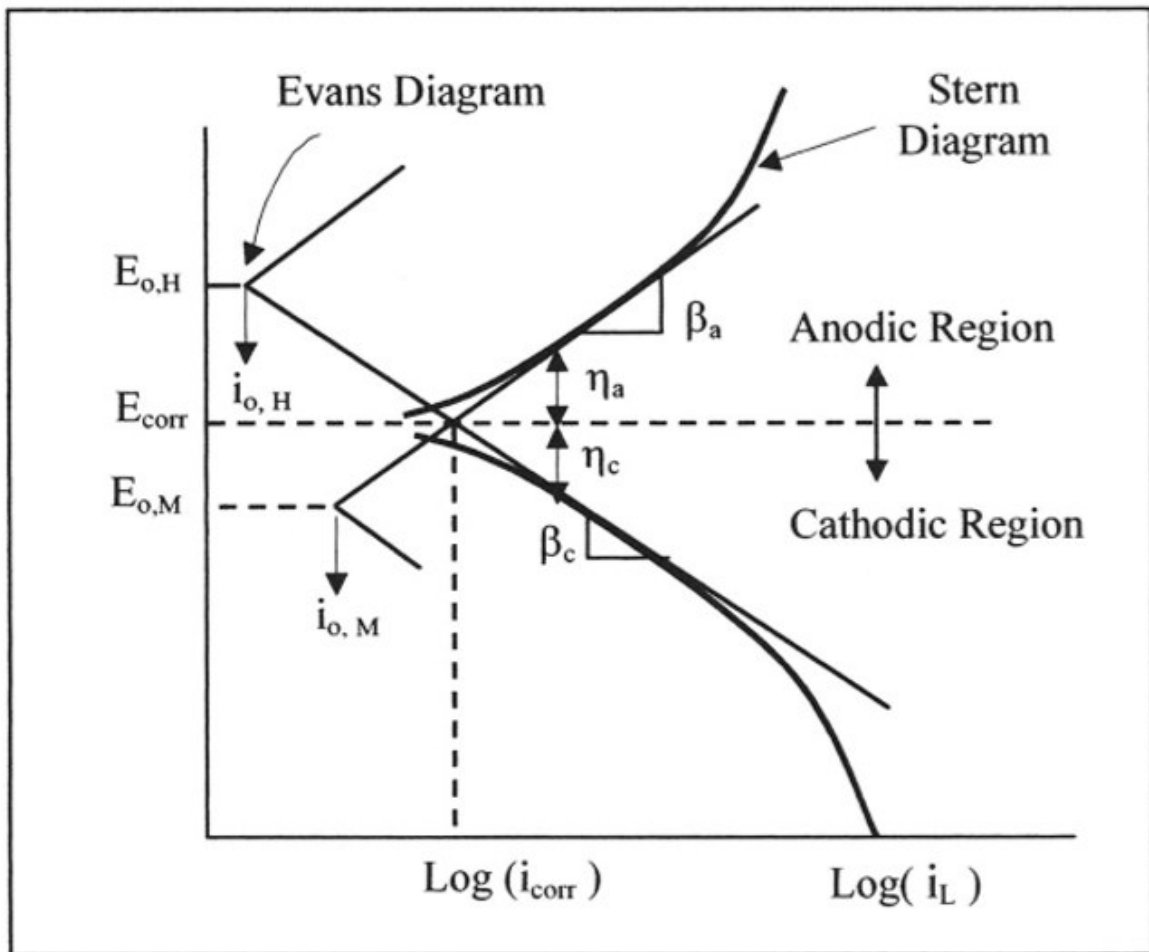
3.2.2.1. Técnica de extrapolação de Tafel (TE)

Conforme visto anteriormente, é uma das principais técnicas capazes de quantificar a taxa de corrosão a partir da determinação de i_{corr} (densidade de corrosão). A partir da curva de Tafel (Figura 10) é possível conhecer o i_{corr} de forma direta; ou indiretamente, mediante os declives de Tafel β_a e β_c (PEREZ, 2004; PRINCETON)

A curva de polarização de Tafel é também conhecida como diagrama de Stern (polarização não linear). Nota-se que além desta, a imagem apresenta o diagrama de Evans (polarização linear) a fim de evidenciar que ambos possuem pontos em comum (E_{corr} e i_{corr}). Para estes, $E_{\text{o,H}}$ e $E_{\text{o,M}}$ são os potenciais de circuito aberto (potenciais espontâneos) caracterizando a evolução do hidrogênio e a oxidação do metal, respectivamente.

O diagrama de Evans, para um sistema contendo diferentes oxidantes, se torna mais complexo para a identificação dos pontos de corrosão. Todavia para o diagrama de Stern a identificação dos valores de E_{corr} e i_{corr} torna-se mais simples devido a extrapolação das retas da região anódica e catódica.

Figura 10 - Representação esquemática de uma curva de extrapolação de Tafel.



Fonte: (PEREZ, 2004).

Para uma análise mais profunda, observa-se que:

- A curva pode ser obtida tanto por meio estatístico quanto por meio dinâmico;
- A curva não é linear e divide-se em duas partes. Se $E > E_{corr}$ evidencia um comportamento de polarização anódica para a oxidação do metal (M) e $E < E_{corr}$ uma polarização catódica para redução de hidrogênio como gás molecular. Ambos apresentam desvio do potencial de equilíbrio eletroquímico;
- As curvas anódica e catódica mostram pequenas regiões lineares conhecidas como retas de Tafel, as quais são utilizadas para determinar as constantes β_a e β_c . O diagrama de Evans pode auxiliar na determinação, visto que estes coexistem nas regiões lineares;

- A vantagem do diagrama de Stern sobre o diagrama de Evans é a facilidade de obtê-lo usando a técnica de polarização potenciodinâmica com uma varredura de potencial constante (taxa de varredura). A curva resultante também é conhecida como curva de polarização potenciodinâmica;
- Conclui-se então que, E_{corr} e i_{corr} podem ser determinados tanto pelo diagrama de Evans (para um metal não polarizado) quanto pelo diagrama de Stern (metal polarizado). Sendo o último capaz de prover β_a e β_c . No entanto para uma análise mais detalhada sobre fenômeno de polarização requer o uso da lei de Ohm (PEREZ, 2004).

Para o procedimento experimental, a curva de polarização é gerada ao iniciar a varredura em relação ao E_{ocp} , com variação de ± 250 mV. A taxa normalmente aplicada é de 0,16 mV/seg. Deste modo, a curva resultante é um gráfico de Potencial vs. o logaritmo da corrente medida.

A porção linear exibida nas curvas de Tafel (onde se encontra β_a e β_c) ocorre entre -50mV e -250mV para a região catódica e entre + 50mV e +250 mV para a região anódica. As extrapolações das porções lineares levam a uma interseção num ponto, fornecendo E_{corr} e i_{corr} (PEREZ, 2004; PRINCETON; KELLY, 2002).

Conforme Roberge (1999), a polarização de um eletrodo num sistema redox é representada de forma geral pela equação de Butler-Volmer (Equação 9). A partir desta, é possível quantificar a cinética da corrosão eletroquímica.

$$i_{\text{reaction}} = i_0 \left\{ e^{\left[\beta_{\text{reaction}} \frac{nF}{RT} \eta_{\text{reaction}} \right]} - e^{\left[-(1-\beta_{\text{reaction}}) \frac{nF}{RT} \eta_{\text{reaction}} \right]} \right\} \quad (9)$$

Onde:

i_{reaction} é corrente catódica ou anódica

β_{reaction} é coeficiente da reação anódica ou catódica;

n é número de elétrons participantes;

F é a constante de faraday

R constante dos gases;

T é temperatura absoluta;

η é sobre-tensão aplicada.

3.2.2.2. Técnica de Resistência de Polarização Linear

A técnica consiste em gerar uma pequena perturbação de potencial ($\approx 20\text{mV}$ vs E_{OCP}), conforme a ASTM G59, tornando-se possível registrar a corrente produzida para cada potencial aplicado na varredura (ROBERGE, 1999; WOLYNEC, 2003).

O método baseia-se na equação desenvolvida por Stern & Geary (1957), a qual foi desenvolvida a partir da derivada da equação Wagner-Traud com relação à ΔE . Os cálculos de taxa de corrosão uniforme tornaram-se muito mais simples, conforme a Equação 10 e 11 (KELLY, 2002).

$$R_p(\text{ohm} - \text{cm}^2) = \left[\frac{\Delta E}{\Delta i} \right]_{(E-E_{\text{corr}}) \rightarrow 0} = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2,3i_{\text{corr}} + (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (10)$$

Rearranjando, tem-se:

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{(2,3R_p)} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (11)$$

Onde:

R_p a resistência à polarização é dada por $\left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{t \rightarrow \infty, \Delta E \rightarrow 0}$ (ohm-cm²);

B é uma constante proporcional;

ΔE é expresso em volts (V);

Δi is expresso em Amper (A);

β_a = Constante de Tafel da região anódica expresso em volts por década de corrente;

β_c = Constante de Tafel da região anódica expresso em volts por década de corrente.

i_{corr} = Corrente de corrosão (KELLY, 2002).

Para quantificação de corrosão, necessita-se encontrar primeiramente o valor de i_{corr} . Conforme visto nas equações, este é dependente de R_p e as constantes

de tafel. Sendo o R_p extraído diretamente da curva de polarização (E vs. i) mediante ao declive linear da tangente à curva, Figura 11. No entanto para as constantes de Tafel β_a e β_c , torna-se necessário o conhecimento prévio, podendo estas serem extraídas da técnica anterior (seção 3.2.2.1) (ASTM, 2014; WOLYNEC, 2003).

A partir de então, a taxa de corrosão pode ser determinada pela equação 12.

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} \cdot EW}{\rho} \quad (12)$$

Sendo:

EW = peso equivalente (g/mol)

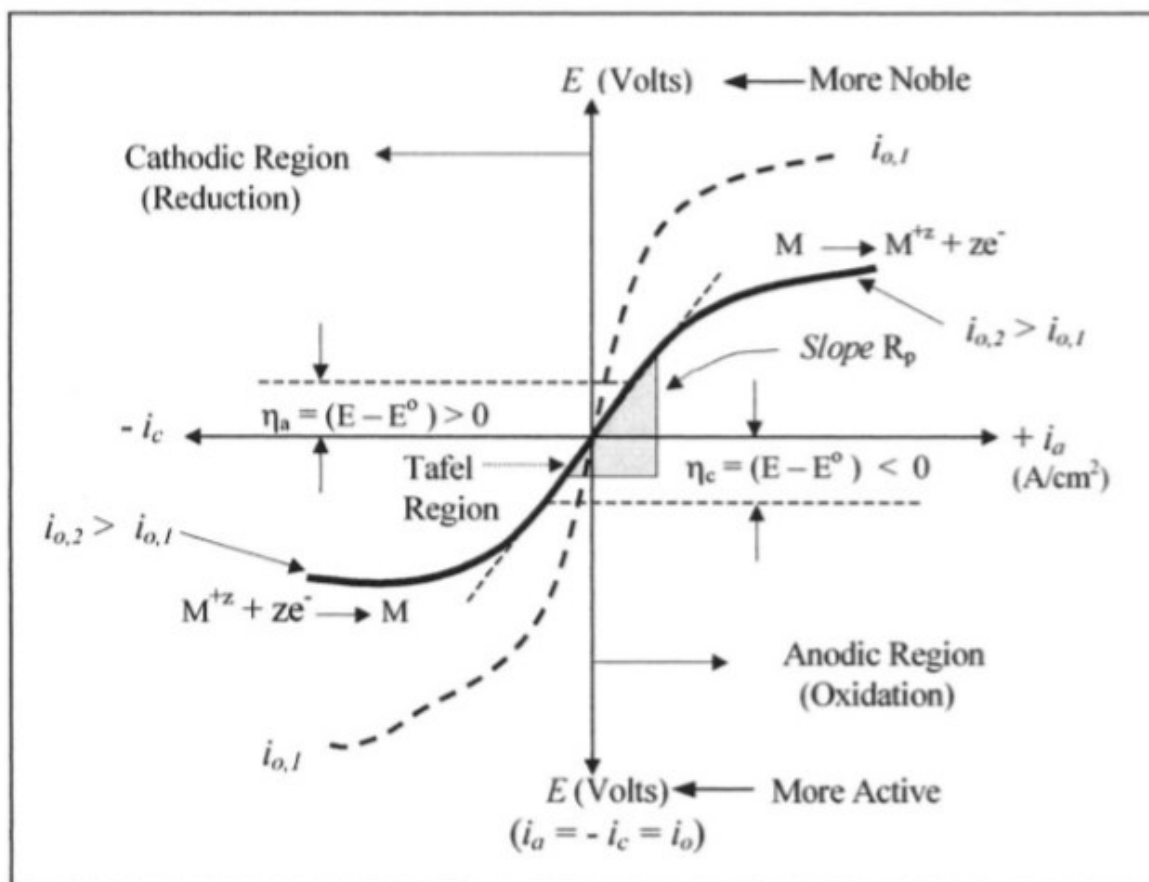
ρ = densidade (g/cm³).

A técnica de RPL além de fornecer dados quantitativos, como corrente e taxa de corrosão, o valor de resistência à polarização (R_p) pode ajudar na análise da capacidade relativa de um material de resistir à corrosão. Pois sabendo que o R_p é inversamente proporcional ao i_{corr} , é fácil classificar diversos materiais conforme seus valores (R_p). Logo, supondo que as condições apresentem a mesma área de superfície, o R_p mais alto tem a maior resistência à corrosão (em relação aos outros materiais) (PRINCETON).

Conforme WOLYNEC (2003), as duas grandes vantagens do método comparado ao método de extrapolação da reta de Tafel são que:

- A análise é feita em menor tempo e;
- Não há necessidade de expor o eletrodo de trabalho (amostra) a potenciais distante do valor de E_{OCP} . Logo, o ensaio não altera significativamente a superfície da amostra, pois as correntes envolvidas são bem menores.

Figura 11 - Curva de polarização linear.



Fonte: (PEREZ, 2004).

3.3. ESTUDO DE DESGASTE

Segundo Blau (2009) e Hutchings (2017), o desgaste pode ser definido como dano superficial ou remoção de material devido a uma interação mecânica de duas ou mais superfícies, podendo ocorrer por meios mecânicos e/ou químicos.

Durante a interação das superfícies em contato, é possível ocorrer seis tipos de fenômenos, os quais são definidos como mecanismos de desgaste. Esses mecanismos são cruciais para o estudo de vida-útil de um material/componente de engenharia, são estes:

- Adesivo;
- abrasivo;
- fadiga de contato;
- erosão;

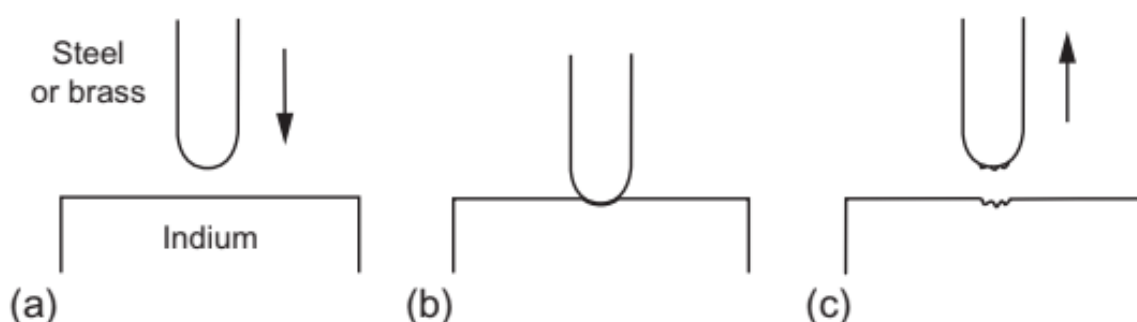
- químico (ou oxidativo) (BLAU, 2009).

Conforme o objetivo do trabalho, só serão discutidos os tipos de desgastes relevantes.

- Adesão

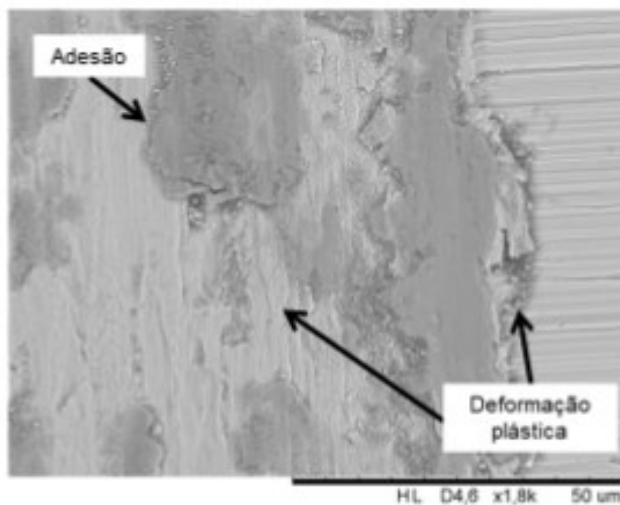
Define-se adesão quando há transferência de material de uma superfície para outra, pelo desprendimento e adesão de partículas, devido à ação de contato deslizante entre dois corpos sólidos (ASM, 1992; MUÑOZ, 2011). Contudo, se ainda existir ação contínua deslizante, as partículas aderidas podem retornar a superfície original; ou então formar partículas desprendidas de desgaste, contribuindo para o mecanismo de abrasão de 3 corpos. (ASM, 1992; MUÑOZ, 2011). A adesão pode ser identificada pelas características de ruptura, arrancamento de material e a presença de cavaco descontínuo. Esta condição pode ser favorecida pela ausência/carência de lubrificantes, quando há boa compatibilidade química entre os materiais e/ou quando há alta pressão de contato entre as asperezas (BLAU, 2009; HUTCHINGS, 2017; TIER, 1998). Um exemplo do aspecto superficial de uma superfície desgastada pelo mecanismo de desgaste adesivo é apresentado na Figura 12. Verifica-se neste caso a transferência de material entre corpo e contra corpo. Pinto (2013) encontrou mecanismo de adesão para o aço AISI 409, com carga de 5N (Figura 13).

Figura 12 - Ilustração de desgaste adesivo.



Fonte: (HUTCHINGS, 2017).

Figura 13 - Ampliação da região lateral da pista mostrando mecanismo de adesão no AISI 409.

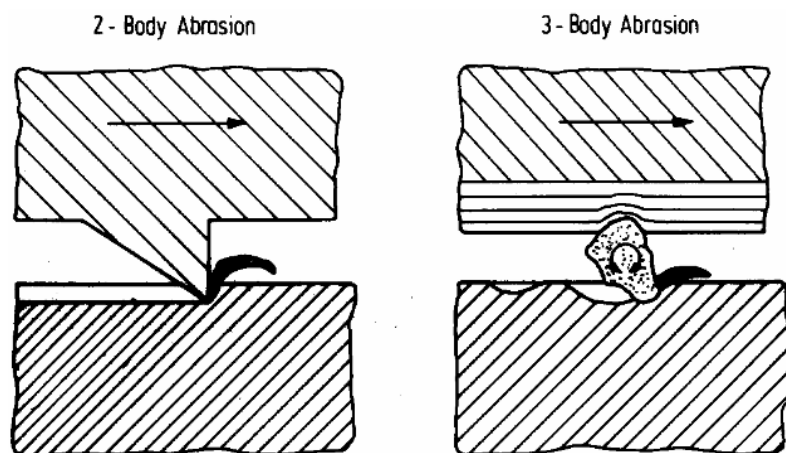


Fonte: (PINTO, 2013).

- Abrasão

Define-se desgaste por abrasão (*gooving wear*) quando uma partícula de dureza elevada ou uma superfície rugosa de alta dureza gera danos como sulcamento, trincamento, corte e/ou fratura, num material macio. Quanto a atuação, este mecanismo pode ser classificado em 2 e 3 corpos (Figura 14). Sendo o de dois corpos quando a abrasão é de forma fixa, como em usinagem; e por três corpos, quando há partículas abrasivas na interface (desprendidas) entre as duas superfícies, como, por exemplo, o polimento abrasivo. Sendo o último capaz gerar desgaste em apenas uma superfície ou em ambas (BLAU, 2009; HUTCHINGS, 2017).

Figura 14 - Mecanismo de abrasão de 2 e 3 corpos.



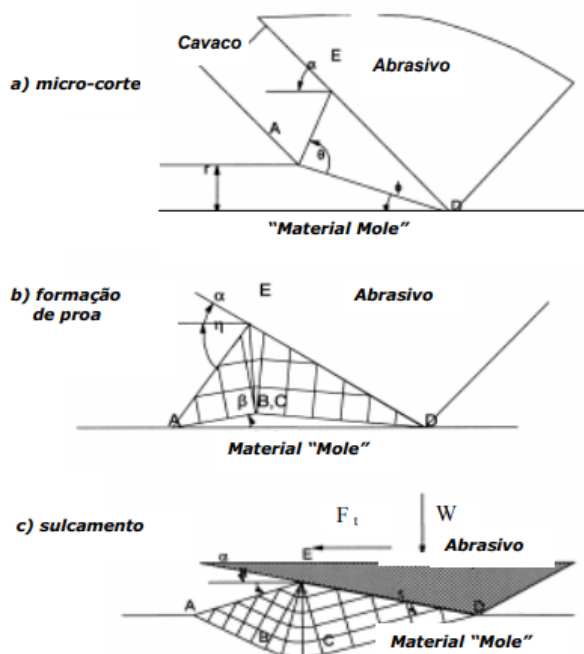
Fonte: (GAHR, 1987).

Em muitos casos, o desgaste inicial começa por adesão e em seguida essas partículas se desprendem entre as duas superfícies gerando desgaste abrasivo a três corpos (BLAU, 2009; HUTCHINGS, 2017).

As partículas duras quando em contato com materiais dúcteis com alta tenacidade à fratura, tendem a sofrer desgastes por deformações plásticas. Estes podem ser descritos pelo modelo de Challen e Oxley, existindo três tipos de mecanismos (Figura 15): microcorte (remoção em forma de cavaco), sulcamentos (sem remoção de material da superfície) e formação de proa (também com remoção de material). Entretanto, materiais com baixa tenacidade a fratura tendem sofrer desgastes por fraturas frágeis (BLAU, 2009; ASM, 1992; HOLMBERG, 2009; GAHR, 1987). Ou seja, o trincamento surgirá quando um corpo de alta dureza concentra tensões superiores do que do que o limite de resistência do segundo corpo, gerando grandes fragmentos de desgaste devido a propagação de trincas.

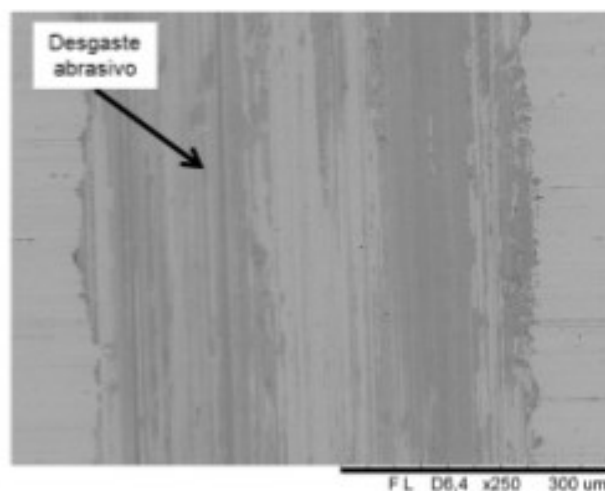
Em materiais muito dúcteis pode apresentar apenas deformação, contudo havendo repetição de contato pode existir o encruamento o qual favorecerá a remoção de material. A Figura 16 exibe o mecanismo de desgaste abrasivo para o AISI 409 após o processo de SHTPN.

Figura 15 - Modelo para desgaste abrasivo Challen e oxley (adaptado de HUTCHINGS, 2017).



Fonte: (Autor desconhecido).

Figura 16 - Desgaste abrasivo para um aço AISI 409 após realização de SHTPN tratamento térmico.



Fonte: (PINTO, 2013).

- Desgaste Oxidativo

A maioria dos materiais metálicos tem energia livre negativa de oxidação, possuindo em sua superfície uma fina camada de óxidos (HUTCHINGS, 2017). Estes materiais quando submetidos ao atrito constante sob deslizamento podem apresentar aumento da taxa de oxidação mediante: remoção contínua do óxido (expondo o metal a reagir com o oxigênio) ou pelo aumento da temperatura, permitindo difusão das espécies na camada de óxido e conseqüentemente seu crescimento. Porém a resposta à ação dependerá das propriedades mecânicas do óxido formado. Este poderá agir como lubrificante, diminuindo a taxa de desgaste; ou se o óxido for frágil, ocorrerá trincamento e/ou ruptura deste, favorecendo o desgaste por abrasão ou adesão (STACHOWIAK, 2005). Quinn et al. (1983) descreveu o primeiro modelo mecânico de desgaste oxidativo. O modelo prevê que durante o deslizamento, caso o óxido atinja uma espessura crítica, este se desprende da superfície originando um fragmento de desgaste, intensificando a perda material (HUTCHINGS, 2017; STRAFFELINI, 2001). Segundo o modelo descrito por Quinn (1983), a espessura do óxido é de aproximadamente de 3 µm. Entretanto, Dearnaley (1984) propôs um modelo matemático que prevê a taxa de crescimento linear do óxido, conforme a equação 13.

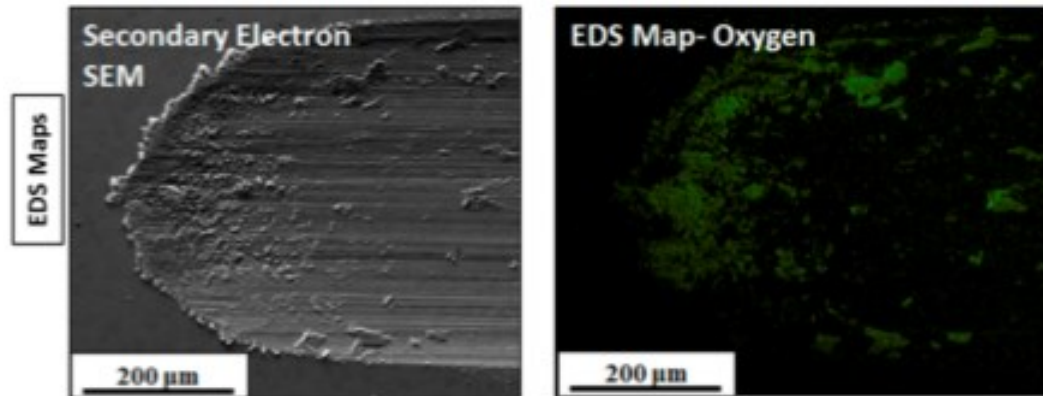
$$V = \frac{K_0 t L x}{\delta_c \rho H} \quad (13)$$

Onde, K_0 é a taxa linear de oxidação (massa de óxido por unidade de tempo), t é o tempo de contato; L é a carga, x é a distância de deslizamento, δ_c é a espessura crítica do óxido; ρ é a densidade do óxido H é a dureza na escala micro.

A partir dos dados da equação 13, é possível reduzir o desgaste oxidativo mediante:

- Diminuição da taxa de oxidação por adições apropriadas,
- aumento da espessura crítica do óxido, diminuindo as tensões internas e aumentando a resistência à fratura do óxido,
- aumentando a dureza do óxido e;
- revestindo o metal com um material inerte com dureza suficientemente elevada a fim de não oxidar e nem quebrar.

Figura 17 - Avaliação de desgaste de uma liga Al_{0,2}C_{01,5}CrFeNi_{1,5}Ti_{1,0} com mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.



Fonte: (GWALANI , 2018).

3.4. TRIBOCORROSÃO

Conforme a ASTM G40, A tribocorrosão pode ser definida como a degradação de um material sob uma condição mútua de desgaste e corrosão atuantes em um sistema. Estas condições isoladamente são insuficientes em prever o comportamento do material. O efeito resultante das interações é complexo, onde o

contato tribológico modifica a sensibilidade quanto à corrosão e a corrosão modifica as condições de desgaste.

Segundo Diomidis (2010) a interação da carga mecânica (atrito, abrasão e erosão) e a ação corrosiva geram impactos significativos na vida útil de diversos equipamentos de engenharia, sendo uma das principais causas de degradação em um sistema mecânico conforme a Tabela 3.

Devido à problemática, existe um grande interesse em caracterizar a tribocorrosão em diversos materiais. Todavia, a interação deste fenômeno ainda é pouco compreendida, necessitando de maior clareza quanto ao sinergismo entre desgaste e corrosão, principalmente para materiais passivos.

Diversas técnicas eletroquímicas são utilizadas para caracterizar a resistência à corrosão em um meio agressivo, permitindo monitorar em tempo real e *in situ* a atividade eletroquímica da superfície.

Tabela 3 - Principais fenômenos de degradação em peças de engenharia.

Fenômeno de degradação	Ocorrência relativa (%)
Abrasão	30
Adesão	15
Fadiga	15
Fadiga térmica	12
Tribocorrosão	10
Corrosão	10
Erosão e cavitação	8

Fonte: (CELIS & PONTIAUX, 2012).

Muitas destas técnicas estão sendo cada vez mais usuais no estudo de tribocorrosão, a fim de averiguar a cinética de desgaste nas reações de corrosão, bem como compreender sua influência na ação tribológica. Todavia a interpretação das análises é complexa comparada a corrosão isolada. Essa complexidade é apresentada pela Figura 18 (LANDOLT ET AL., 2001; MISCHLER, 2008).

As informações eletroquímicas de potencial e corrente podem fornecer informações sobre o acoplamento galvânico existente entre a pista de desgaste (ânodo) e a região externa a ela (cátodo). Além de ajudar a compreender os modos de degradação ocorrentes durante o ensaio de tribocorrosão.

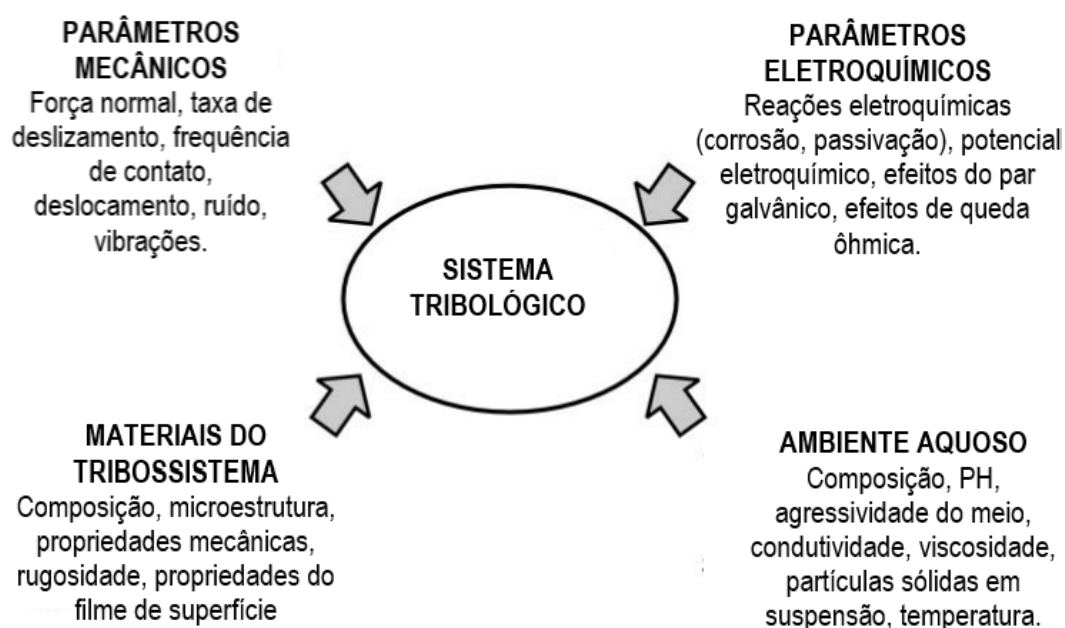
A partir da Figura 19 evidencia o efeito sinérgico entre desgaste e corrosão para um material passivo. A ação mecânica promove a aceleração da corrosão devido

à remoção da película passiva, deixando o substrato exposto ao meio eletrolítico (ambiente agressivo) resultando em uma corrosão excessiva localmente. Este efeito corrosivo pode ser neutralizado a partir da regeneração progressiva da película passiva, processo conhecido como repassivação. Entretanto, a formação de partículas duras como produtos sólidos de corrosão (óxidos) ou debris de desgaste gerados podem atuar como um terceiro corpo induzindo à abrasão durante os ensaios de tribocorrosão (CELIS & PONTTHIAUX, 2012; MISCHLER, 2008)

A composição do eletrólito, o Ph e a quantidade de oxigênio dissolvido são primordiais para o entendimento da degradação do material. Isto porque em ambientes aquosos, a oxidação da superfície tribológica envolve processos de corrosão e passivação promovendo uma transformação química na interface do material e o meio mediante aos processos de adsorção e reações (eletro) químicas.

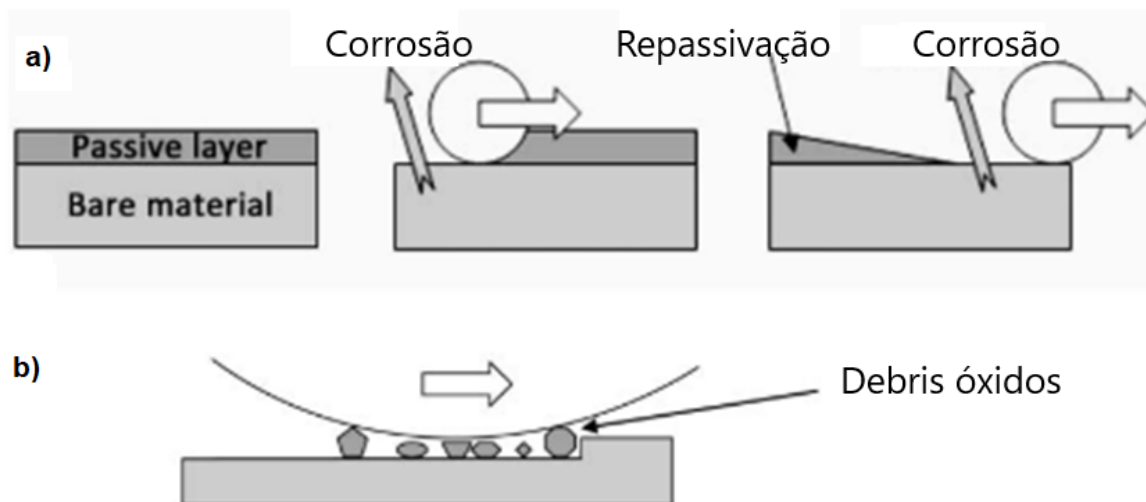
Para melhor descrever os fenômenos envolvidos, foi proposto o conceito de “pista de desgaste ativa” para caracterizar o processo de passivação e despassivação existentes durante um deslizamento uni ou bidirecional imersos em meio eletrolítico, técnicas as quais serão detalhadas nas próximas seções (CELIS & PONTTHIAUX, 2012)

Figura 18 - sistema complexo de tribocorrosão.



Fonte: (CELIS & PONTTHIAUX, 2012)

Figura 19 - Efeito sinérgico de corrosão e desgaste e vice-versa. (a) corrosão acelerada pelo atrito, (b) Abrasão acelerada por produto de corrosão.



Fonte: (CELIS & PONTIAUX, 2012).

3.4.1. Técnica de avaliação de desgaste

A partir da década de 70, diversos trabalhos abordaram a influência do desgaste na corrosão para diferentes aplicações industriais, como: Abrasão-corrosão, erosão-corrosão e deslizamento-corrosão.

Segundo Wen (2012), é possível simular condições reais de trabalho, como: velocidade de deslizamento, pressão superficial, temperatura, estado de lubrificação, condições ambientais do meio, forma de contato das superfícies e assim por diante. Os testes são realizados em tribômetros instrumentados que permitem o uso de aplicação de carga e deslocamento mecânico, eficientes na medição de atrito e avaliação de desgaste. Esses equipamentos avaliam diversos tipos de materiais e lubrificantes com diferentes condições de cargas, temperaturas e velocidade.

Na da Figura 20, visualiza-se as principais configurações de contato tribológico no estudo simultâneo de desgaste e corrosão (BLAU, 2009; LÓPEZ-ORTEGA, 2018; WEN, 2012). Entre essas, a mais usada para a avaliação é configuração *ball on flat* ou *reciprocating* (Figura 21), sendo o objeto de estudo neste trabalho.

De acordo com a ASTM G133, o *reciprocating* é um método laboratorial capaz de determinar o desgaste deslizante de metais, cerâmicas e outros materiais

usando método de movimento recíproco linear. Essa metodologia possui duas configurações: A primeira onde a base, local de fixação da amostra, se movimenta de modo recíproco em relação ao contra corpo esférico (estacionário) e a segunda onde o contra-corpo se movimenta de modo recíproco em relação à base (estacionária) (ASTM, 2016; BLAU, 2009).

Os principais parâmetros deste ensaio tribológico são carga Normal, velocidade, amplitude, número de ciclos, comprimento da pista de desgaste, temperatura e meio. A partir destes parâmetros, é possível quantificar a taxa de desgaste volumétrica, além de se determinar o coeficiente de atrito durante o ensaio.

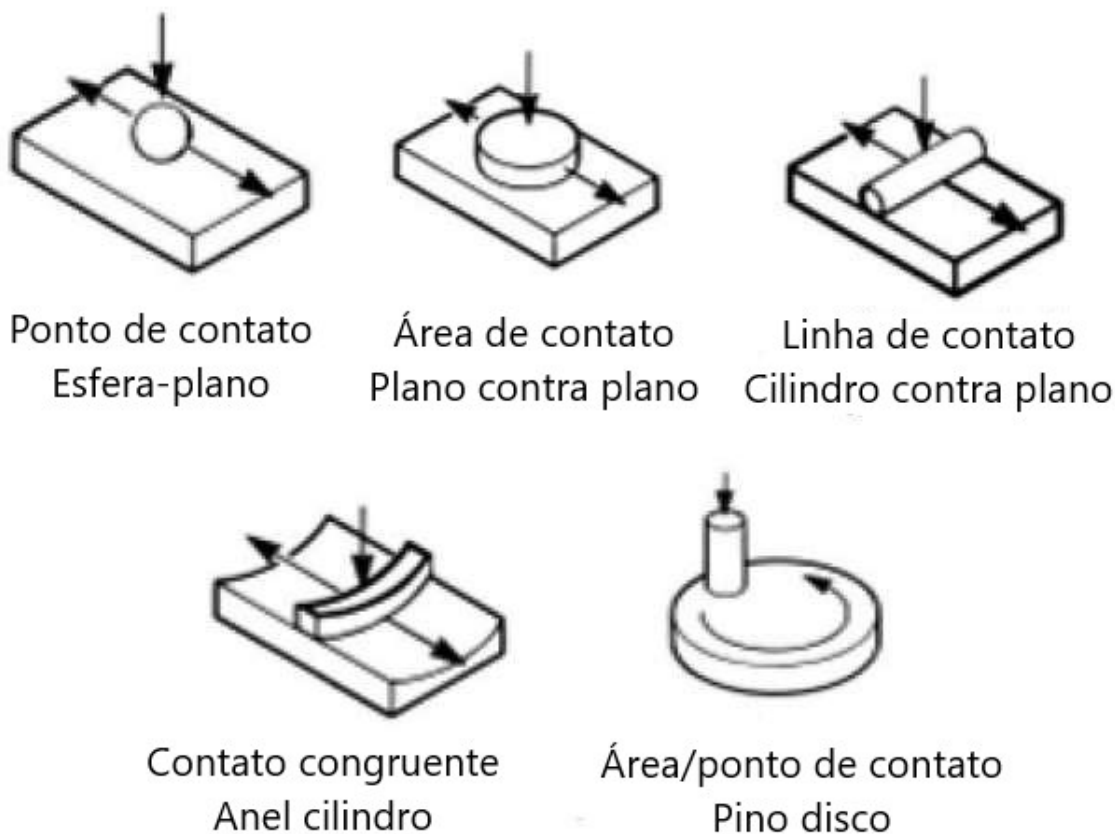
As principais vantagens da configuração são que:

- Possuem fácil alinhamento geométrico, principalmente para amostras pequenas;
- Tem rara influência de efeito de borda ou inclinação, problemas comuns em configurações Plano contra plano;
- A maioria das teorias de mecânica de contato são desenvolvidas para configuração Esfera-plano, como mecânica de contato hertziana;
- Praticidade de ensaio, possibilidade de reutilização da mesma esfera com facilidade de rotação para uma nova região de uso.

Já as principais desvantagens da configuração são que:

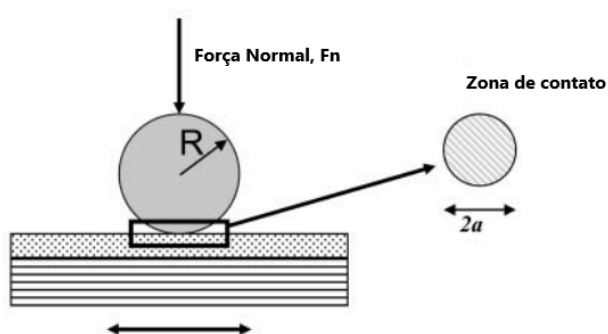
- A pressão de contato pode ser muito alta quando comparado a situações de campo;
- a taxa de deslizamento é relativa, pois o diâmetro da pista desgastada é dependente do diâmetro da esfera;
- As partículas de desgaste possuem mais facilidade em desprender-se da área de contato do que na configuração *flat on flat*.

Figura 20 - Contatos mais comumente utilizados em investigação tribológica.



Fonte: (CELIS & PONTIAUX, 2012).

Figura 21 - Painel esquerdo: configuração de teste ball on flat; Parâmetros de contato Hertziano do painel direito para contato elástico. R é o raio do contra-corpo, ν é o coeficiente de Poisson e E é o módulo de Young.



$$a = \left(\frac{3 \cdot F_N \cdot R}{4 \cdot E^*} \right)^{1/3}$$

$$P_{\max} = \left(\frac{6 \cdot F_N \cdot E^{*2}}{3 \cdot R^2} \right)^{1/3}$$

$$E^* = \left(\left(\frac{1 - \nu^2}{E} \right)_{ball} + \left(\frac{1 - \nu^2}{E} \right)_{FRC} \right)^{-1}$$

Fonte: (CELIS & PONTIAUX, 2012).

3.4.2. Ensaio de tribocorrosão em materiais passivos UNE 112086 (2016)

A partir da década de 90, diversos trabalhos com base na norma ASTM G119 (2016) foram publicados, porém vários pesquisadores questionam o procedimento devido à ausência de simultaneidade entre ensaios de desgaste e Potencial de circuito aberto (OCP); além de não informar a respeito da natureza destas interações, análise crucial para o entendimento do sinergismo em materiais passivos (LÓPEZ-ORTEGA, 2018; DIOMINIS, 2010). Isto porque, alguns destes quando expostos a essas condições têm completa ou parcial remoção do filme protetor, gerando corrosão acelerada por desgaste e desgaste acelerado por corrosão. Logo, com o interesse em estudar a interação/relação simultânea dessas ações, vários autores adaptaram diversos métodos para análises simultâneas (UNE, 2016; LÓPEZ-ORTEGA, 2018; ASTM, 2016; SHAN ET AL., 2016). Devido ao grande interesse nesta abordagem, surgiu em 2016 uma padronização para estas avaliações, UNE 112086 (2016).

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

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

3.4.3. Pesquisas relacionadas ao trabalho: Efeito da passividade nas análises de tribocorrosão

Conforme abordado anteriormente, os materiais passivos possuem alta aplicabilidade em diversos setores industriais devido a sua excelente resistência à corrosão. Todavia em algumas aplicações, a camada passiva falha expondo o substrato devido à baixa dureza ou baixo desempenho tribológico. Por isso há um

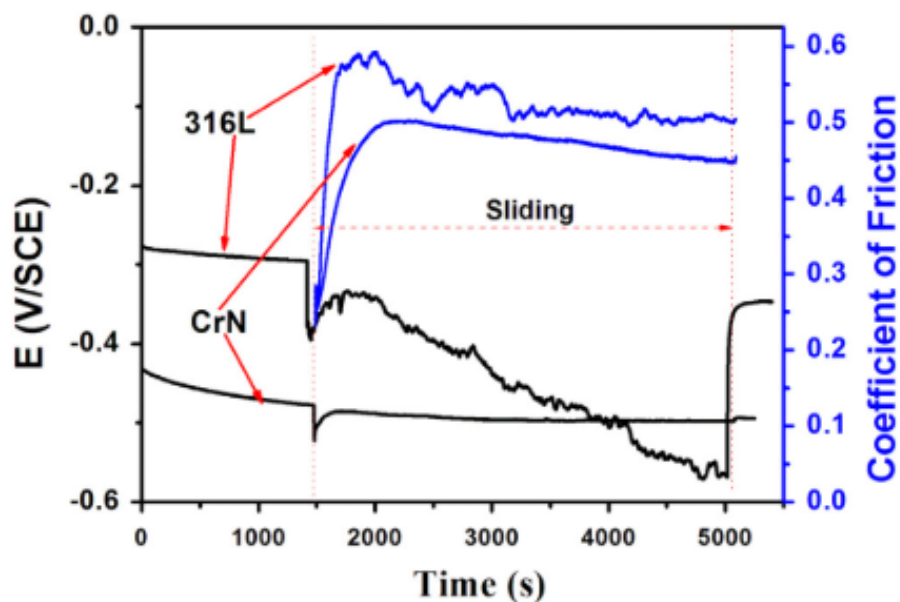
grande interesse em aprimorar as características superficiais destes materiais. Para tal, várias técnicas vêm sendo utilizadas:

Bueno et al (2018) estudou a viabilidade em utilizar revestimento *Diamond like Carbon* hidrogenados (H-DLC) e de Silício (Si-HDLC) em aço carbono para aumentar as propriedades de desgaste e corrosão em válvulas, pistões e bombas da indústria de petróleo. Para a avaliação tribológica foram realizados primeiramente ensaios de riscamento utilizando progressão de carga a fim de se determinar a carga crítica para uma falha inicial. Após as amostras de (H-DLC) e (Si-HDLC) foram analisadas com o auxílio de um tribômetro na configuração esfera contra plano e movimento recíproco. Para o teste, utilizou esfera de nitreto de silício (Si_3N_4) com 12 mm de Diâmetro. Os ensaios de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização de Potenciodinâmica foram realizados antes e após os testes tribológicos. Para maior compreensão foi monitorado o potencial de circuito aberto (OCP) durante o deslizamento para avaliar de forma mais clara o comportamento do revestimento na passivação do material. Os resultados obtidos mostraram maior resistência ao desgaste e a corrosão para H-DLC. A melhora na resistência ao desgaste ocorreu devido ao aumento significativo de dureza superficial e na resistência a corrosão devido a diminuição de densidade de corrente e pela inibição de corrosão localizada (BUENO ET AL., 2018)

Shan Et al. (2016) estudaram o desempenho em tribocorrosão em ambiente marinho para um revestimento de CrN obtido pela técnica de PVD (deposição física a vapor) em aço inoxidável 316L. Para avaliação se utilizou um tribômetro com configuração *reciprocating* com contra-corpo de Si_3N_4 (6 mm de diâmetro) e um sistema de três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo). O OCP e a polarização de Potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) foram realizados antes e durante o desgaste. Por fim, calculou-se as perdas volumétricas referentes a cada situação. Conforme os resultados, concluíram que: Os testes de OCP durante o deslizamento revelaram destruição da passividade para o aço sem revestimento (Figura 22), além de apresentar, durante o deslizamento, menor potencial de corrosão e maior densidade de corrente (Figura 23), caracterizando um aumento da taxa de corrosão devido a remoção da película passiva. Entretanto as amostras revestidas apresentaram OCP relativamente estável durante o deslizamento, além de não evidenciar diferenças notáveis dos potenciais de

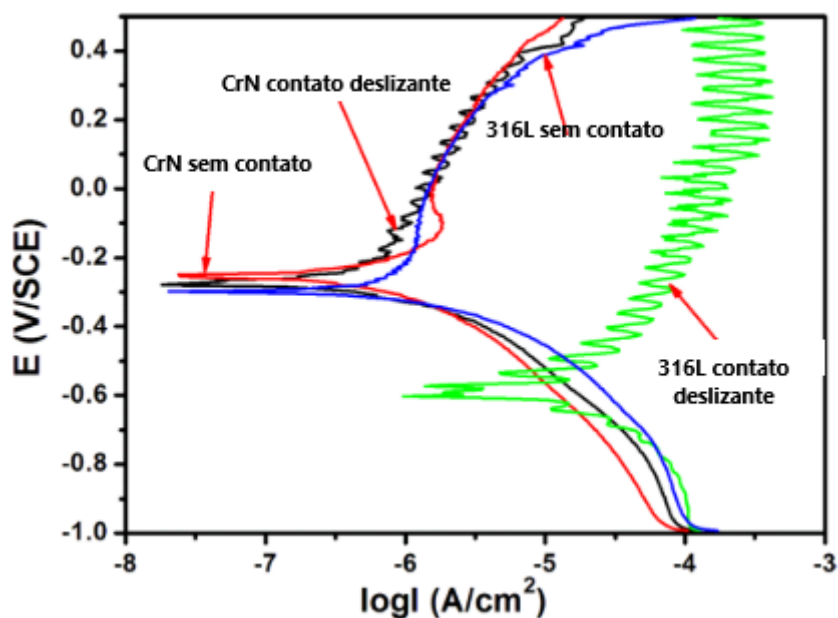
corrosão e de densidade de corrente em condições com ou sem deslizamento (SHAN ET AL., 2016).

Figura 22 - OCP e COF em função do tempo.



FONTE: (SHAN, 2016).

Figura 23 - Curva sob polarização dinâmica para o 316L e CrN com e sem deslizamento.



FONTE: (SHAN, 2016).

Saada et al. (2018) estudaram o desempenho em tribocorrosão de uma camada nanocristalina em aços inoxidáveis 304L. O estudo consistiu em reduzir o

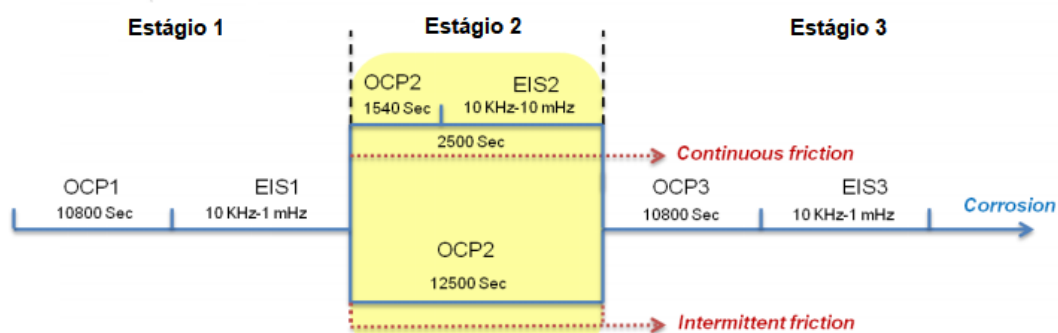
tamanho de grão da superfície do material em ordem nanométrica por meio de um processo denominado Nano Peening® (Realizado por *Wino Company*), semelhante ao Shot Peening. Depois do tratamento mecânico, o material foi submetido a testes de tribocorrosão com auxílio de um tribômetro, com configuração Pino sobre disco, acoplado a um potenciostato. A representação experimental pode ser observada conforme a Figura 24, onde evidencia a sequência dos experimentos em relação ao tempo. O ensaio de tribocorrosão foi dividido em três estágios: estágio 1 (antes do deslizamento), estágio 2 (durante o deslizamento) e estágio 3 (após o deslizamento). Para o teste de deslizamento contínuo (*continuous friction*), realizaram-se técnicas de OCP e EIS antes, durante e após o deslizamento. O EIS foi realizado com uma frequência de 1 mHz à 10 KHz para o estágio 1 e 3 e uma frequência de 10 mHz à 10 KHz durante o estágio 2. Já para o ensaio de deslizamento intermitente (*intermittent friction*), realizou-se apenas a técnica de OCP durante os estágios. Durante o ensaio pino sobre disco, mediu-se o coeficiente de atrito (COF) e o desgaste foi avaliado por técnica de perfilometria.

A técnica de EBSD (*Electron back scattered diffraction*) permitiu confirmar a mudança microestrutural por meio de deformação plástica. O mecanismo de desgaste dominante para as duas condições de desgaste foi o abrasivo, embora fosse possível encontrar adesão. O desgaste total perdido foi calculado a partir do protocolo de tribocorrosão conforme Diomidis (2009), Diomidis (2010) e Saada 2015. Os resultados de tribocorrosão para os ensaios em modo contínuo e intermitente são apresentados na Figura 25. Conforme observado, o volume total perdido por tribocorrosão (W_{tr}) foi descrito como a soma de quatro componentes: a perda de volume referente à corrosão da região ativa (W_{act}^c); a perda de volume referente ao desgaste mecânico da região ativa (W_{act}^m); perda de volume referente ao desgaste mecânico da região repassivada (W_{repass}^m); e a perda de volume referente a corrosão da região repassivada (W_{repass}^c).

Os resultados encontrados para o deslizamento contínuo revelaram que o tratamento não modificou a resistência ao desgaste quanto à corrosão. Contudo observou-se ganho na resistência ao desgaste mecânico, proporcionado pelo aumento de dureza obtido pelo tratamento nanopeening. Já para o ensaio intermitente, o tratamento possibilitou melhorias para ambas as propriedades, quanto a resistência à corrosão e a mecânica. O aprimoramento da resistência à corrosão foi atribuído a difusão de

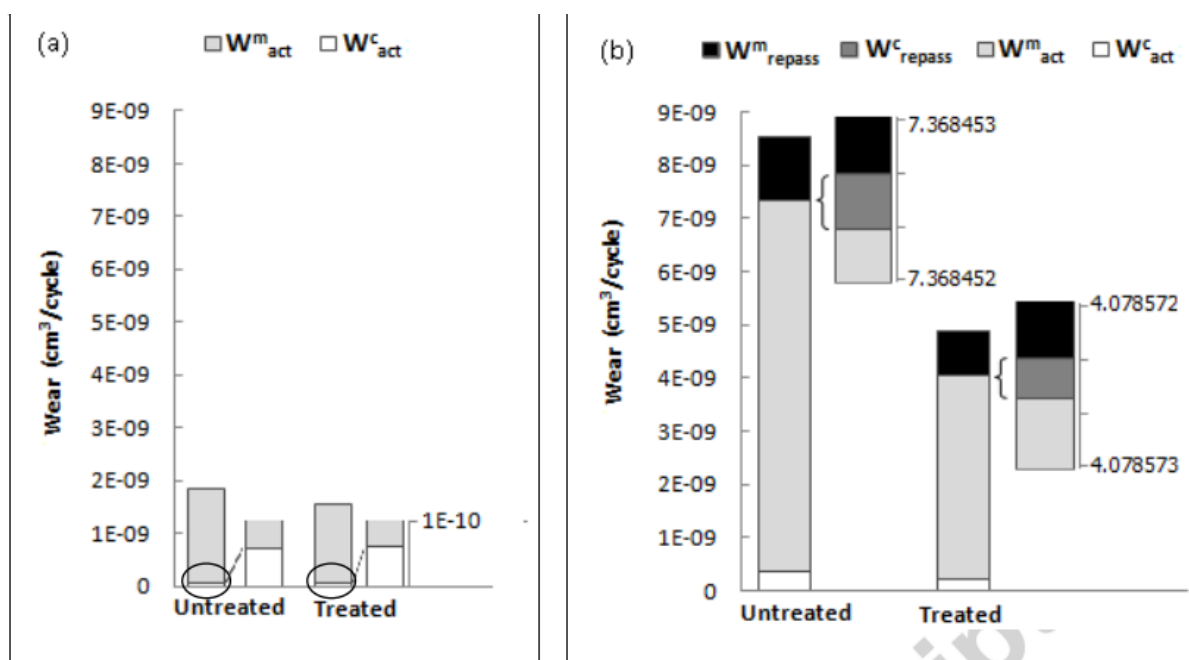
romo no filme passivo; já o aumento à resistência mecânica foi relacionado à superfície endurecida.

Figura 24 - Representação esquemática do ensaio de tribocorrosão.



Fonte: (SAADA ET AL., 2018).

Figura 25 - Contribuição de desgaste para a condição AISI 304 sem tratamento e tratada por nanopeening sob (a) deslizamento contínuo ($t_{lat}= 0,5s$) e (b) intermitente ($t_{lat}=2,5$).

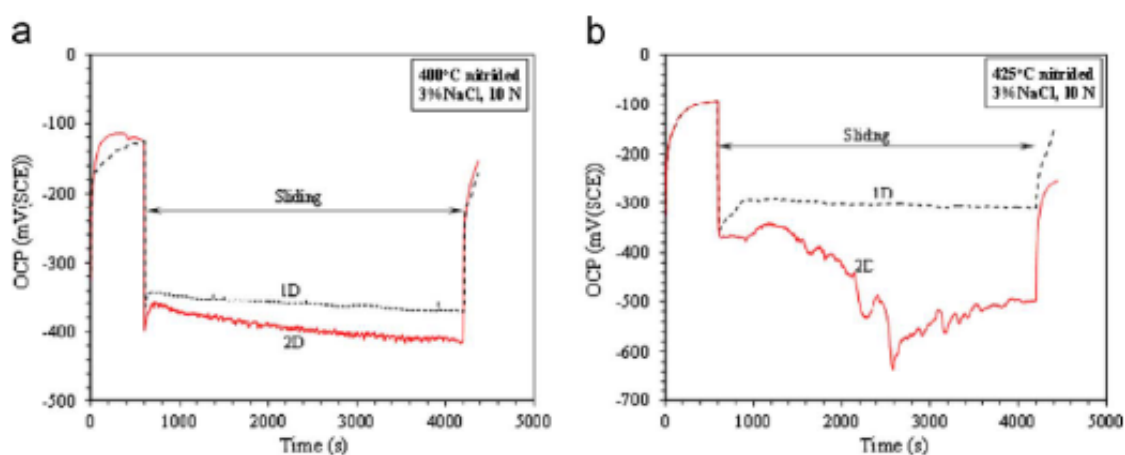


Fonte : (SAADA ET AL., 2018).

Sun et al. (2016) estudaram o processo de nitretação a plasma em baixa temperatura no aço inoxidável 17-4 PH com o objetivo de formar austenita expandida, martensita expandida ou a mistura de ambas com finalidade de aumentar as propriedades tribológicas e corrosivas. Para o tratamento, duas temperaturas de Nitretação foram utilizadas, 400 e 425°C. Para os ensaios de tribocorrosão foram

realizados com Técnica de OCP (Figura 26) e técnica de polarização anódica, ambos com método *reciprocating*. Embora ambas condições tenham formado martensita expandida, somente as amostras nitretadas a 400°C produziram melhores resultados de tribocorrosão. Isto porque as condições de 425°C formaram Nitreto de Cromo, reduzindo o Cr em solução sólida e conseqüentemente diminuindo a resistência à corrosão desses materiais.

Figura 26 - Avaliação de potencial de circuito aberto sob deslizamento em solução de 3% NaCl para as condições nitretadas a 400 °C (a) e 425 °C (b).



Fonte: (SUN, 2016).

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAL DE ESTUDO

Este trabalho dá sequência aos estudos desenvolvidos por Berton (2014), que consiste no estudo da resistência a tribocorrosão do aço AISI 409 após a inserção de nitrogênio em solução sólida por SHTPN.

O aço inoxidável ferrítico, AISI 409, foi obtido em forma de chapas laminadas com cinco milímetros de espessura fornecido pela empresa Jatinox. A Tabela 4 identifica a composição química (% em massa) medida por espectroscopia de absorção atômica, realizada por Berton (2014), e a composição do certificado do fornecedor do material. Sendo este material, AISI 409, do mesmo lote de fabricação do trabalho citado acima.

Tabela 4 - Composição química (% em massa) do aço inoxidável ferrítico AISI 409.

	C	Cr	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Ti
Medida	0,00	10,8	0,041	0,023	0,20	0,053	0,32	0,033	0,00	0,215
Certificado	0,006	10,9	0,017	0,022	0,21	0,038	0,21	0,029	0,01	0,172

Fonte: (BERTON, ELISIANE MARIA, 2014).

4.2. PROCEDIMENTOS PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Para facilitar o entendimento do estudo proposto, todos os procedimentos foram detalhados conforme a Figura 27.

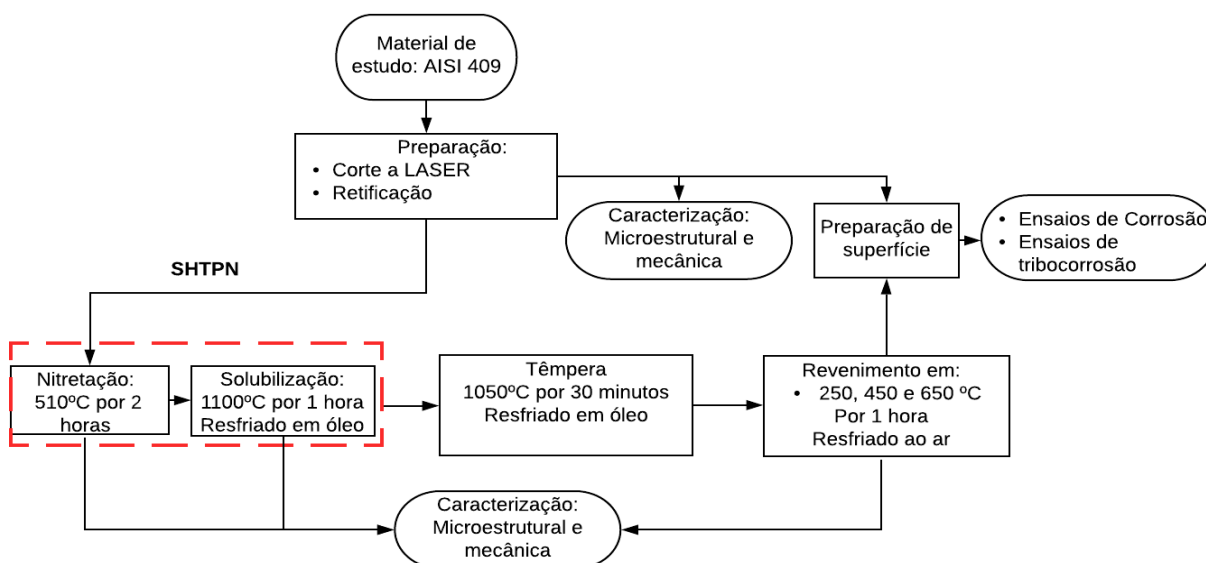
. Para identificação experimental, as amostras foram codificadas conforme suas condições de processamento (Tabela 5).

Tabela 5 - Siglas referentes as condições de tratamentos.

Identificação	Condições
F	Fornecimento
N	Nitretada
SHTPN	Nitretada e solubilizada
SHTPN+T	Nitretada, solubilizada e temperada
SHTPN+TR ₂₅₀	Nitretada, solubilizada, temperada e revenida a 250 °C
SHTPN+TR ₄₅₀	Nitretada, solubilizada, temperada e revenida a 450 °C
SHTPN+TR ₆₅₀	Nitretada, solubilizada, temperada e revenida a 650 °C

Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Próprio autor.

4.3. CONSTRUÇÃO DA CÉLULA DE TRIBOCORROSÃO E APARATOS TRIBOLÓGICOS

Para avaliação das propriedades de tribocorrosão em materiais passivos com base na norma UNE 112086 (2016), foi projetada e construída uma célula de tribocorrosão para ensaios na configuração *reciprocating*.

De forma a viabilizar os testes, pela norma da UNE 112086 (2016), é essencial a adaptação de um potenciostato ao tribômetro. Além da fabricação de uma célula de tribocorrosão e aparatos, contra corpo e porta esfera, com uso de materiais inertes e não condutores (polímeros, cerâmicas, etc.), a fim de evitar a interferência nos ensaios eletroquímicos.

Portanto utilizou-se o Poliacetal (POM) para a confecção da célula e o Polipropileno (PP) para fabricação da parte externa do porta esfera. O contracorpo utilizado foi esfera de Nitreto de Silício (Si_4Ni_3) com diâmetro de 4 mm, esfericidade de 0,13 μm , rugosidade média (R_a) de 0,014 μm e tolerância de 1,27 μm . Ambos os materiais poliméricos foram adquiridos da empresa FGM plásticos e a esfera cerâmica de Si_4Ni_3 da empresa Intebra LTDA.

A seleção dos materiais poliméricos (POM e PP) foi realizada com base nas propriedades químicas e mecânicas, visto que, o POM é um termoplástico com uma excepcional estabilidade dimensional, baixa absorção de água, resistência química, baixo coeficiente de atrito e elevada resistência à abrasão (ROMAM, 2014).

Já o PP é um material com baixo peso específico, resistência química, boa impermeabilidade e boa estabilidade dimensional (ARAÚJO, 2010). Em relação à escolha do contra corpo (material utilizado para o desgaste), selecionou-se a esfera de Si_4Ni_3 , conforme recomendação da UNE 112086 (2016) e por apresentar alta dureza, alta resistência à corrosão e baixa eletro-condutividade em água do mar (SHAN et al., 2016). Além desta ter sido utilizada por Xi et al (2008), o qual selecionou o material de Si_4Ni_3 como contra corpo para ensaio de tribocorrosão em aço martensítico, AISI 420, nitretado em baixa temperatura.

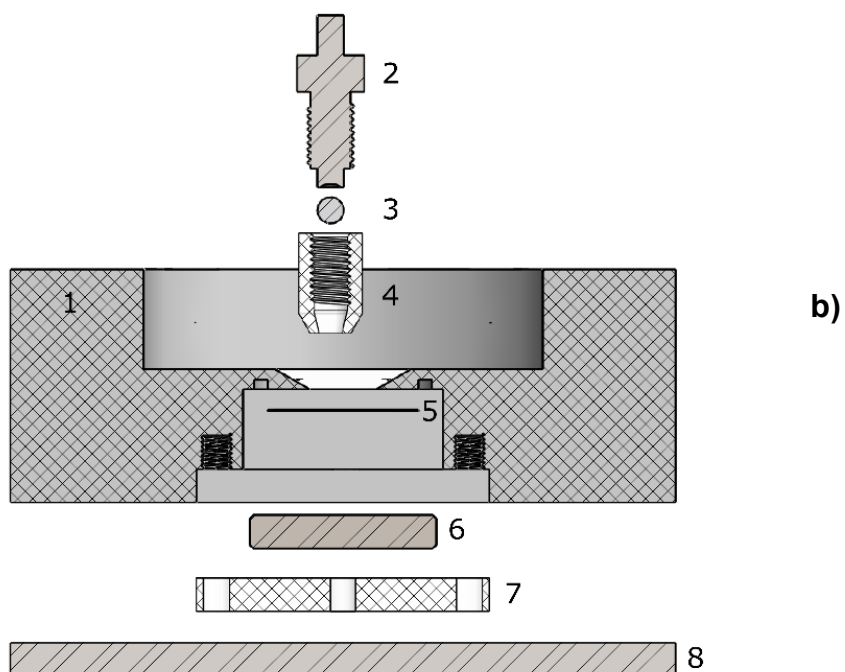
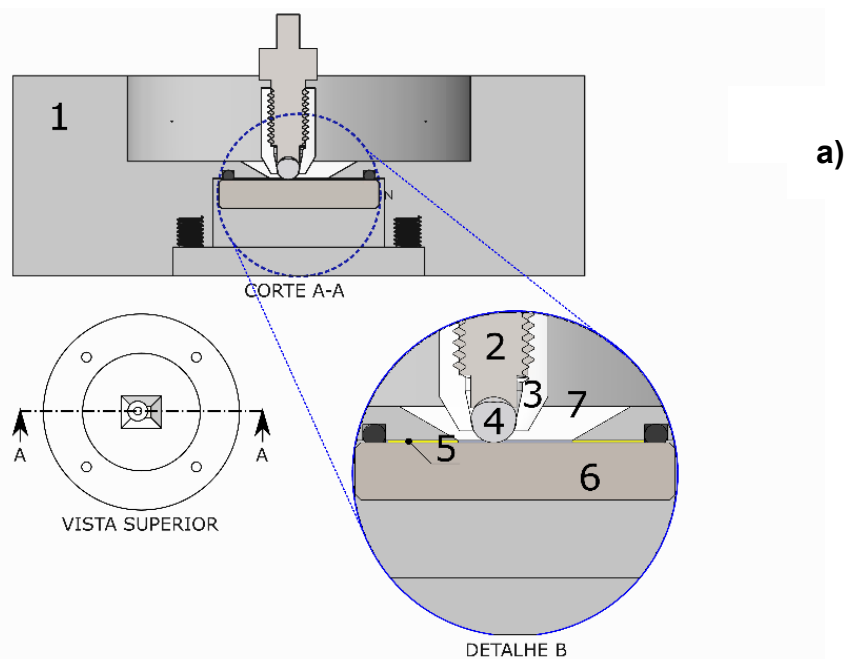
A Figura 28 ilustra o projeto da Célula de tribocorrosão desenvolvida para o estudo do presente trabalho.

O porta esfera foi construído similarmente aos que já são utilizados no tribômetro CETR disponível no laboratório de superfícies e contato (LASC-UTFPR). Os materiais escolhidos para sua confecção foram o Aço inoxidável austenítico 316L (porta esfera interno) e PP (porta esfera externo), também identificados na Figura. Sendo aço inoxidável austenítico (item 3) isolado do meio eletroquímico pelo PP (item 4).

4.4. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após a aquisição do aço AISI 409, as chapas foram submetidas ao corte a LASER com dimensões específicas de 30x15mm. Após o corte, as amostras foram retificadas pelo equipamento da marca Ferdimat no laboratório de usinagem da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Antes de serem submetidos aos tratamentos, os corpos de prova foram limpos em álcool por 20 minutos em banho ultrassônico.

Figura 28 - Visualizações de montagem 1 (a) e 2 (b) da célula de tribocorrosão desenvolvida com os seguintes materiais: 1-POM, 2-Aço 316L, 3-Esfera de Si_4N_3 , 4-PP, 5-Fita 3M, 6- AISI 409, 7-tampa de acrílico, 8- chapa suporte Aço inoxidável ferrítico.



Fonte: Próprio autor.

4.5. PROCESSAMENTO

Conforme abordado pelo o fluxograma, Figura 27, os tratamentos realizados nas amostras consistiram em três etapas subsequentes: SHTPN, têmpera, revenimento. Sendo cada uma destas detalhadas nos itens abaixo.

4.5.1. SHTPN

4.5.1.1. Nitretação a Plasma

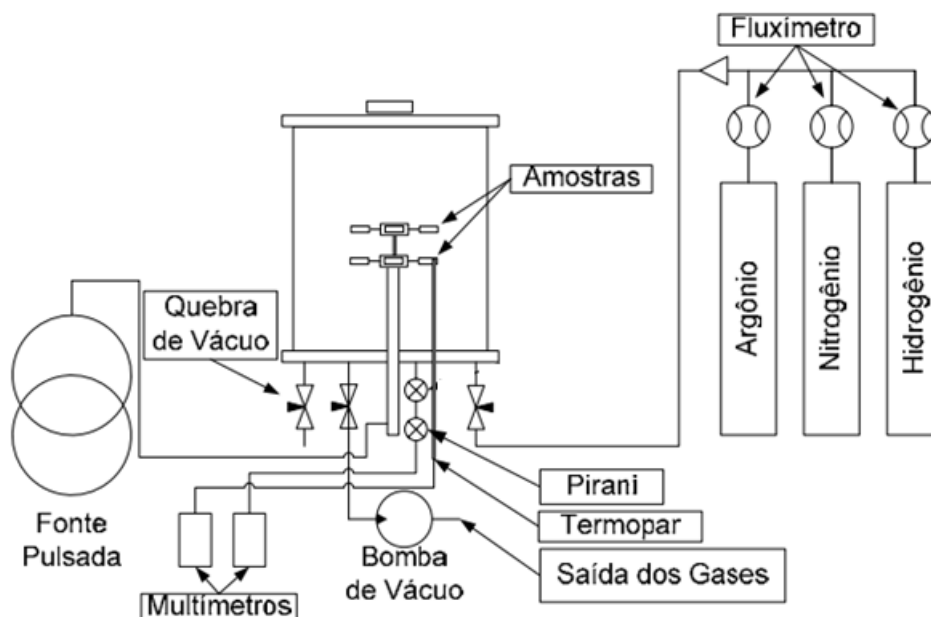
Para o tratamento, utilizou-se um reator de parede fria com fonte DC pulsada. Este é constituído basicamente por uma câmara de nitretação, sistema de alimentação de gases, fonte de tensão pulsada (Marca SDS) e sistema de vácuo (bomba mecânica Edwards modelo E2N30). O equipamento é pertencente ao laboratório de plasma (LabPlasma) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR. A Figura 29 apresenta a ilustração do equipamento.

Os corpos de prova (seção 4.4) foram posicionados dentro do reator com o auxílio de um porta amostra (cátodo) em forma de roseta com capacidade para 16 amostras, ilustrado na Figura 30. A montagem permitiu o tratamento em batelada além de facilitar a difusão do nitrogênio em todas as faces das amostras. Antes do tratamento realizou-se limpeza com H_2 até 137 Torr para remoção de possíveis gases contaminantes (O_2 , H_2O , CO_2 , etc.) da atmosfera.

O tratamento foi dividido em duas etapas sequenciais: limpeza por Sputtering e o ciclo de nitretação propriamente dito.

A primeira etapa, Sputtering, foi realizada à $160^\circ C$ por 1 hora sob fluxo de gás de Hidrogênio (H_2) e Argônio (Ar). Posterior à etapa de limpeza, ajustou-se a atmosfera gasosa para início do ciclo de Nitretação. O tratamento foi realizado à $510^\circ C$ por duas horas.

Figura 29 - Representação esquemática do reator de plasma utilizado para a realização dos tratamentos.



Fonte: Adaptado de (BERNARDELLI; SANTOS; BORGES, 2007).

Ao término deste período, ainda no reator, as amostras foram resfriadas por convecção até 160°C sob atmosfera de nitrogênio e hidrogênio; seguido de resfriamento a vácuo até a temperatura de 23°C (BERTON, 2014). Todas as condições do tratamento foram descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros para o tratamento de nitretação por plasma.

Parâmetros	Limpeza superficial	Nitretação por plasma
Temperatura (°C)	160 ±10	510 ± 10
Tensão (V)	400	600
Pressão (Torr)	1,5 ± 0,2	3,0 ± 0,2
Tempo (horas)	1	2
Atmosfera gasosa	80%H ₂ + 20%Ar	80% N ₂ + 20%H ₂
Tempo ligado (μs)	220-250	95 a 125
Tempo desligado (μs)	250	250

Fonte: Próprio autor.

Figura 30 - Porta amostra utilizado no reator a plasma.



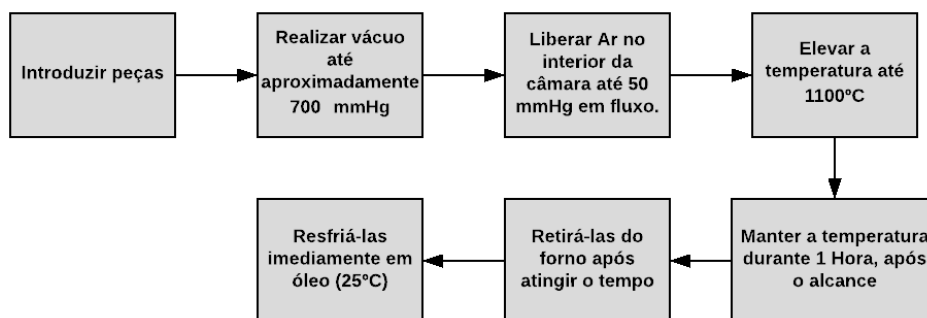
Fonte: Próprio autor.

4.5.1.2. Solubilização

Após a etapa de nitretação, as amostras foram submetidas ao tratamento de solubilização. Este tratamento objetivou a dissolução dos nitretos formados durante a nitretação; e assim garantir a presença de nitrogênio em solução sólida. Para este tratamento utilizou-se um forno a vácuo. As amostras foram mantidas a uma temperatura de 1100°C durante uma hora em atmosfera de argônio. Para tanto utilizou-se o forno da marca EDG EQUIPAMENTOS.

Para o procedimento, seguiram-se as etapas evidenciadas no fluxograma da Figura 31.

Figura 31 - Fluxograma contendo os passos necessários para a etapa de solubilização do método SHTPN.



Fonte: Próprio autor.

4.5.2. Tratamento Térmico de Têmpera e Revenimento

A têmpera e o revenido foram realizados com o objetivo de refinar e homogeneizar a microestrutura da martensita (obtida por SHTPN) de nitrogênio, bem como, estudar o efeito da temperatura de revenido na resistência a corrosão do material, conforme Berton (2014). Este tratamento também foi realizado no forno EDG EQUIPAMENTOS em atmosfera de argônio com as mesmas etapas exibidas no fluxograma (Figura 31). Todavia com temperatura de austenitização à 1050°C durante 30 minutos. Após atingir o tempo, as amostras foram imediatamente resfriadas também em óleo a 25 °C.

Após a têmpera, as amostras foram revenidas em três diferentes temperaturas: 250, 450 e 650 °C. O tratamento foi realizado em atmosfera controlada de argônio no forno EDG EQUIPAMENTOS. Após o alcance da temperatura desejada, as amostras permaneceram neste patamar durante 1 hora. Ao atingir o tempo de tratamento, as amostras foram resfriadas lentamente ao ar.

4.5.3. Retificação das amostras após o Processamento

Após os tratamentos de solubilização (SHTPN) e têmpera (SHTPN+T) é comum formação de uma camada superficial oxidada (carepa) e empenamento nas amostras após o resfriamento brusco em óleo. Portanto, a fim de garantir a planicidade e também remover uma pequena camada porosa comum ao processo SHTPN (BORGES & ROCHA, 2011), os corpos de prova foram submetidos a retificação plana tangencial com remoção de 100 µm de cada lado.

4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.6.1. Preparação metalográfica para análise

Para a caracterização microestrutural e determinação do perfil de dureza as amostras foram preparadas metalograficamente segundo a norma ASTM E 3-11 (2011) por meio das etapas de seccionamento, embutimento, lixamento e polimento, descritas detalhadamente por meio das seguintes sequências:

- Corte transversal com o auxílio de uma cortadeira manual;

- embutimento à quente com resina baquelite;
- lixamento em granulometrias de 220, 320, 400, 600 e 1200 em equipamento automático com o auxílio de uma lixadeira e fluxo de água;
- polimento com o auxílio de uma politriz automática Buehler, com pastas de diamante (9, 3 e 1 μm) e suspensão de alumina de 50nm;
- ataque químico, variando entre 5 à 35 segundos, com o reagente Villela.

4.6.2. Técnicas de caracterização microestrutural e mecânica

4.6.2.1. Microscopia óptica (MO)

Com o objetivo do estudo metalográfico das condições estabelecidas no item 4.2, foi utilizado um microscópio óptico BX51M da marca Olympus® com o auxílio do software Image-Pro Plus versão 4.0.

4.6.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para complementar as análises em microscopia Ótica, porém com maior detalhamento morfológico proporcionado pela maior magnificação, as amostras também foram submetidas à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV (EVO MA15 da Zeiss).

4.6.2.3. Perfis de dureza Vickers

Os perfis de dureza foram obtidos por meio do microdurômetro Shimadzu *Microhardness Tester* modelo HMV-2 equipado com indentador Vickers. As medições foram realizadas nos cortes transversais. Os pontos de dureza do perfil topo consistem na média e desvio de quatro impressões com carga de 0,05 N aplicadas por 10 segundos, conforme recomendado pela norma NBR 6672 (1981).

4.6.2.4. Difrações de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi realizada por meio de um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com radiação incidente CuK- α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão

de 40 kV, em uma faixa de 20 a 120° (2θ) a uma velocidade de varredura de 2°/s. Todo procedimento está em conformidade com a norma ASTM E 975–95.

4.6.2.5. Nanoindentação

Com o objetivo de obter o módulo de elasticidade das condições estudadas, empregou-se a técnica de nanoindentação. Esta técnica consiste na aplicação de uma carga sobre uma ponta de diamante no material (carregamento), onde a carga máxima é mantida constante por alguns segundos e, então é aliviada (descarregamento) (OLIVER; PHARR, 1992). A técnica permite um controle em escala nanométrica da profundidade e em escala micro da carga aplicada. As análises foram realizadas no Complexo de laboratórios multi-usuário (C-LABMU) da UEPG com um nanoindentador modelo UNAT da ASMEC/Zwick-Roel.

O método empregado para análise foi de Medição Quase Contínua de Rigidez de Contato (QCSM), o qual foi desenvolvido a partir da metodologia de Oliver e Pharr (norma ISO 14577) e de Medição Contínua de Rigidez de Contato (CSM) (OLIVER; PHARR, 1992; LI; LI; BHUSHAN, 2002). A principal vantagem do método é permitir a determinação direta da rigidez de contato, eliminando a necessidade da aplicação de ciclos de descarregamento (ASMEC, 2017; LI; BHUSHAN, 2002). E, diferentemente do método CSM, a carga média é mantida constante durante a medida, evitando erros decorrentes da elevação da taxa de carregamento e da escolha de parâmetros harmônicos durante as medidas (MERLE; MAIER-KIENER; PHARR, 2017).

Nos ensaios, a carga permaneceu constante por 4s sob a aplicação de um sinal senoidal alternado em intervalos típicos de 3s. Para a investigação, utilizou-se um indentador Berkovich com carga máxima de 400mN. Foram realizadas em cada amostra 16 indentações, dispostas em matrizes 4x4. Os resultados de todas as curvas de carregamento e descarregamento obtidas pela técnica foram analisados com auxílio do software Inspector e do método de correção da rigidez de contato.

Os resultados foram analisados conforme o método proposto por Oliver e Pharr, onde atribui-se influência do penetrador não rígido na curva carga e deslocamento. Portanto, o módulo de elasticidade do material foi obtido mediante o módulo reduzido (E_r) evidenciado na equação 14 (LOUBET ET AL, 1984; PETHICA ET AL, 1983; PINTAÚDE, 2013).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-v_1^2}{E_1} + \frac{1-v_2^2}{E_2} \quad (14)$$

Onde:

E_r é o módulo reduzido;

v_1 razão de poisson da amostra;

v_2 razão de poisson do diamante;

E_1 módulo de elasticidade da amostra em estudo;

E_2 módulo de elasticidade referentes ao penetrador.

Para o estudo proposto, utilizou-se uma ponta de diamante com $E_i = 1141$ GPa e $v_2 = 0,07$.

4.6.3. Curvas de extrapolação de Tafel

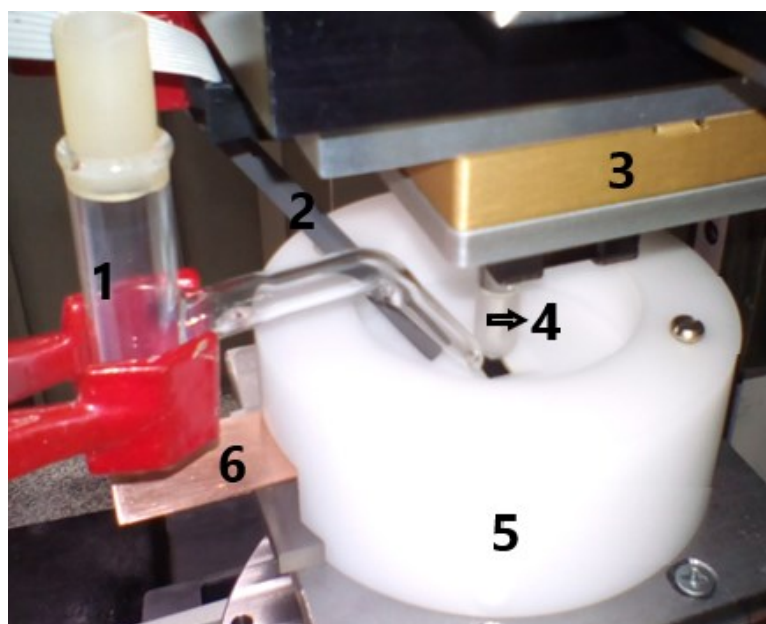
As condições definidas para os ensaios eletroquímicos foram: fornecimento, SHTPN+TR₂₅₀, SHTPN+TR₄₅₀ e SHTPN+TR₆₅₀. As técnicas eletroquímicas em meio salino foram avaliadas de duas formas: Técnica de Potencial de circuito aberto (OCP) e Curva de extrapolação de Tafel. Estas análises foram realizadas com sistema composto por três eletrodos: Eletrodo de referência (ER), Prata/Cloreto de prata saturado em KCl (Ag/AgCl); um contra eletrodo (CE) de grafite; e as condições de estudo identificado como eletrodo de trabalho (ET). Todos imersos em uma solução eletrolítica de NaCl de concentração de 0,5 molL⁻¹. O equipamento utilizado em ambas técnicas foi um potenciostato portátil da marca Palmsens, modelo EmStat 3+, mediante o software PStrace versão 5.5. A célula eletroquímica utilizada nos ensaios deste trabalho é fabricada de Poliacetal com abertura retangular (0,6cm²) para área de exposição da amostra. Com objetivo de evitar a formação de corrosão localizada por fresta e corrosão galvânica, utilizou-se fita externamente à área de exposição do eletrodo de trabalho.

O Potencial de Circuito Aberto (OCP) foi medido durante uma hora (3600s) com intervalo de amostragem de 1 segundo. Imediatamente após, realizou-se a técnica polarização com potencial de início (E_{begin}) de -0,250V e potencial final (E_{end}) de 0,250V, ambos vs. E_{OCP} . A taxa de varredura empregada foi de 1 mV/s. As técnicas foram realizadas em triplicatas para cada condição estabelecida.

4.6.4. Ensaio de Tribocorrosão

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados em um Tribômetro (CETR®, modelo UMT Multi-Specimen Test System) no modo *reciprocating*, acoplado em um potenciostato portátil da marca PalmSens, modelo EmStat3+, software PStrace versão 5.3. Utilizou-se uma esfera de 4 mm de Si_4N_3 como contra corpo, utilizando carga de 5 N e amplitude de 3mm. A montagem da célula eletroquímica ao tribômetro pode ser visualizada no Figura 32.

Figura 32 - Célula de tribocorrosão, com os seguintes aparatos: 1- Luggin, 2- contraeletrodo de grafite, 3- célula de carga, 4- Porta-esfera e 5- cuba eletroquímica.



Fonte: Próprio autor.

Os ensaios eletroquímicos em meio salino foram avaliados de duas formas: Técnica de Potencial de circuito aberto (OCP) e Resistência à polarização linear (conforme a norma ASTM G59). Estas análises foram realizadas com sistema composto por três eletrodos: Eletrodo de referência (ER), Prata/Cloreto de prata saturado em KCl (Ag/AgCl); um contra eletrodo (CE) de grafite; e o material de estudo identificado como eletrodo de trabalho (ET). Todos imersos em uma solução eletrolítica de NaCl de concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, simulando água do mar sintética.

A metodologia proposta para avaliação de tribocorrosão foi baseada na norma da UNE 112086 (2016) e nos estudos de Diomidis et al. (2010), Diomidis et al (2009), Ponthiaux (2004) e Celis & Ponthiaux (2012). Estes autores estabeleceram

duas divisões metodológicas para avaliação de tribocorrosão: O teste de deslizamento contínuo e intermitente.

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

Ambos os testes, esquematizados na Figura 32 e 33, avaliaram o desempenho para as 4 diferentes condições (das amostras) estudadas: Fornecimento, SHTPN+TR₂₅₀, SHTPN+TR₄₅₀ e SHTPN+TR₆₅₀. Estas foram submetidas a lixamento sequencial até a granulometria de 1200; a fim de obter um acabamento superficial com rugosidade média $\leq 0,05 \mu\text{m}$, estabelecido pela norma UNE 112086 (2016).

As medidas de OCP foram realizadas imediatamente após verter o eletrólito para ambos os testes, conforme descritos na etapa 1 da Figura 32.

A partir dos testes de OCP (variação do potencial em relação ao tempo), foi definido o potencial de equilíbrio e o tempo de reação em segundos (T_{reac}). Sendo o T_{reac} como o tempo necessário para o potencial atingir um estado quase estacionário, com variação menor do que 1mV/s.

A partir deste tempo (T_{reac}), foi possível determinar arbitrariamente a velocidade e os tempos para o ensaio de deslizamento, os quais são:

- Tempo de rotação (T_{rot}): tempo que o contra corpo leva para executar meio ciclo (um Stroke) durante o ensaio de deslizamento;
- Tempo parado (T_{off}): tempo em que o contra corpo está imóvel para a repassivação do material durante o ensaio de tribocorrosão (UNE 112086).
- Tempo de Latência (T_{lat}): tempo entre dois eventos sucessivos de contato em um determinado ponto do traço de desgaste (DIOMIDIS, 2010; UNE 112086, 2016).

Para o ensaio intermitente, o qual objetivou a repassivação do material, o Tempo de latência é definido a partir das seguintes equações:

$$T_{lati} = T_{rot} + T_{off} \quad (15)$$

$$T_{lati} = \frac{T_{reac}}{1000} \quad (16)$$

Obs: Sendo o Tempo total de ensaio: $T_{lat} \times N$ (número de strokes)

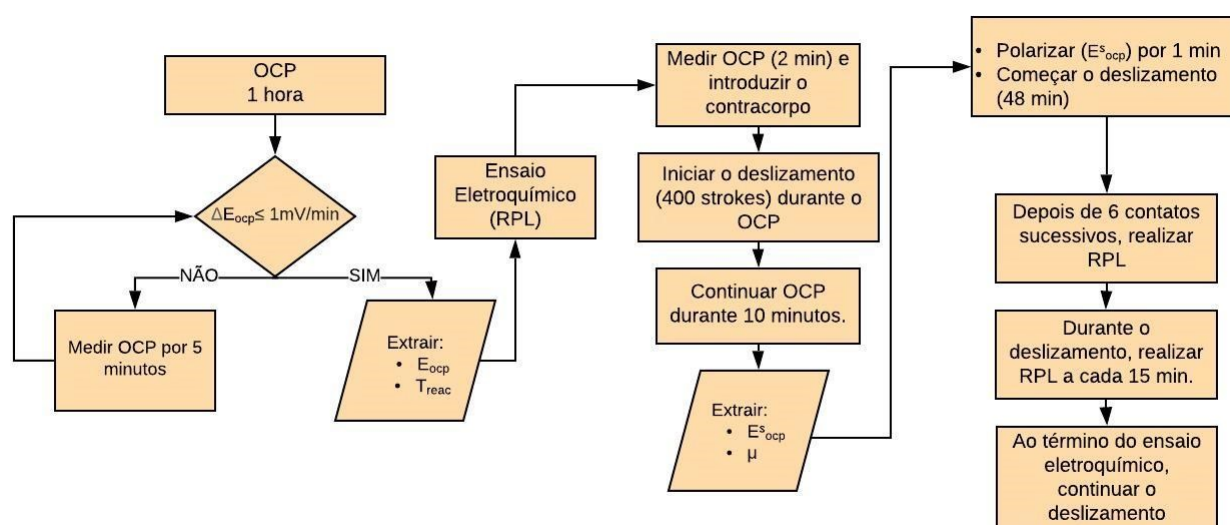
Para o ensaio contínuo, como não há intenção de repassivação ($T_{off} = 0$), o tempo de latência é igual ao tempo de rotação (equação 17):

$$T_{lat} = T_{rot} = \frac{T_{reac}}{10000} \quad (17)$$

OBS: A velocidade determinada para ambos os ensaios foi calculada a partir de T_{rot} e a amplitude de deslizamento, 3mm.

Para o ensaio contínuo, após a estabilização do OCP, seguiu-se os seguintes passos, conforme o fluxograma (Figura 33):

Figura 33 - Ensaio de tribocorrosão contínuo



Fonte: Próprio autor.

1. Realizar ensaio eletroquímico RPL conforme a norma ASTM G59;
2. Após a medição de RPL, inserir o contracorpo próximo a superfície de contato;
3. Medir OCP por 2 min, em seguida iniciar deslizamento recíproco (400 Strokes) registrando o coeficiente de atrito (μ), sem interrupção do ensaio eletroquímico;
4. Registrar o potencial médio durante o deslizamento (E_{ocp}^S)
5. Ao finalizar o ensaio de deslizamento, segue-se medindo E_{ocp} por 10 minutos;

6. Polarizar a condição sob o potencial médio de deslizamento (E_{ocp}^S).
7. Após 1 minuto de polarização, realizar uma novo deslizamento registrando o coeficiente de atrito (μ);
8. Após 6 contatos sucessivos, realizar RPL 4 ensaios de RPL a cada 15 minutos;
9. Após a última medida, manter deslizamento por 3 minutos (UNE 112086, 2016).

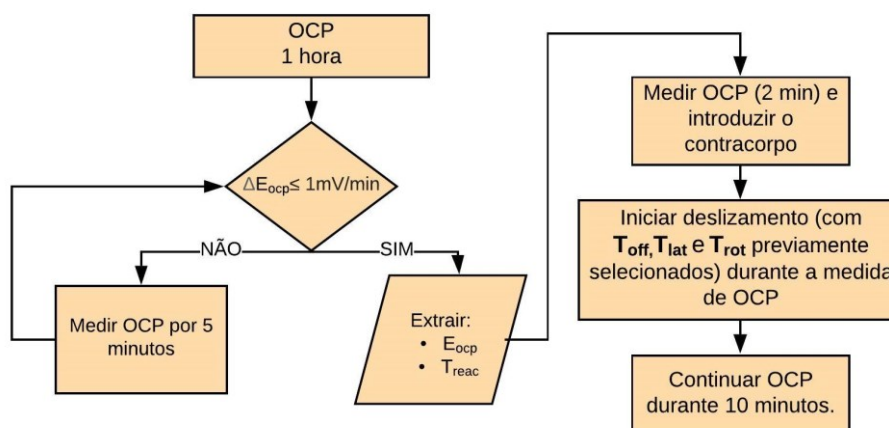
OBS: Com objetivo de garantir a formação de apenas uma única pista para 2 etapas de deslizamento, utilizou-se o *modo absoluto oscilatorio* (ANEXO A) no modo de configuração do software do tribômetro (CETR®, modelo UMT Multi-Specimen Test System) para que atendesse as necessidades de ensaio.

Já para o ensaio intermitente, após a estabilização do OCP, seguiu-se os seguintes passos, conforme o fluxograma (Figura 34):

1. Medir E_{ocp} por 2 minutos;
2. Aproximar o contra corpo da mostra e iniciar o deslizamento com T_{lat} , T_{rot} e T_{off} previamente definidos;
3. Após o término do deslizamento (400 Strokes), continuar a medição de E_{ocp} por 10 minutos (UNE 112086, 2016).

OBS: Para a realização do ensaio intermitente, utilizou-se a opção de *modo relativo* (ANEXO B) no Tribômetro (CETR®, modelo UMT Multi-Specimen Test System) para que atendesse as necessidades de ensaio.

Figura 34 - Ensaio de tribocorrosão intermitente.



Fonte: Próprio autor.

4.6.4.1. Análises das superfícies ensaiadas

Após os ensaios de desgaste por tribocorrosão, as pistas foram analisadas com o auxílio de um perfilômetro Talysurf CCI Lite Non-contact 3D Profiler da marca Taylor Hobson® pertencente ao laboratório CMCM-UTFPR.

Por meio do equipamento foi possível obter dados de largura (e), área transversal (S) e profundidade da trilha de desgaste para ambos os testes (ensaio contínuo e intermitente). Todas as informações foram extraídas a partir da média de quatro medições na região central à pista. Uma vez conhecida às dimensões, foi possível calcular a área média da pista e o volume perdido por tribocorrosão.

Conforme a metodologia proposta por Celis & ponthiaux (2012), considerou-se que a largura (e) da pista aumentou progressivamente durante o movimento recíproco do contra corpo esférico. Logo se adotou a área média da pista (A_{tr*}), conforme Equação 18, como:

$$A_{tr*} = \frac{1}{2}(A_{trmax} + A_{trmin}) \quad (18)$$

Onde:

- O A_{trmax} é o valor da área da pista medido após o ensaio de deslizamento (Equação 19);

$$A_{trmax} = e \cdot L \quad (19)$$

- e o A_{trmin} , É a área mínima no final do primeiro ciclo. O A_{trmin} é calculado com o produto do comprimento da pista e pelo diâmetro da área de contato estática de Hertz (e) conforme a equação 20.

$$e = 2 \left(\frac{3F_N R}{4E\tau} \right)^{1/3} \quad (20)$$

Sendo R o raio da esfera do contra-corpo; F_n a força normal aplicada; e E o módulo elástico reduzido referente a amostra em estudo e o contra corpo (esfera de Si_4N_3), calculado pela equação 14. Para esfera de Si_4N_3 , utilizou-se $E_i = 300$ GPa e $\nu_2 = 0,28$.

Já o volume perdido por tribocorrosão foi calculado conforme a equação 21 em função da área transversal medida (S) por interferometria, conforme exemplificado na Figura 35.

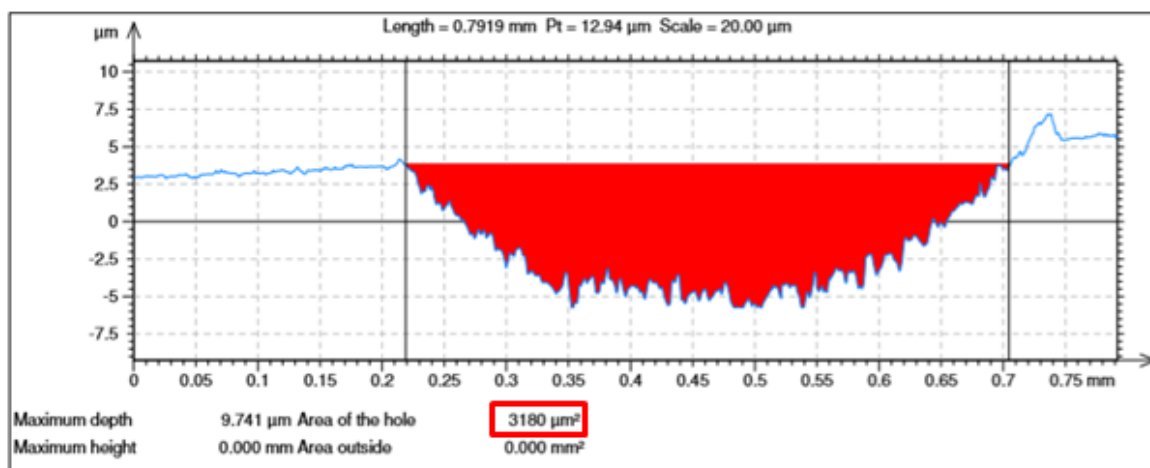
$$W_{tr} = SL \quad (21)$$

Onde:

S é a área da secção transversal;

L é o comprimento.

Figura 35 - Análise da área transversal da pista de desgaste.



Fonte: Próprio autor.

4.6.4.1.1. Quantificação das contribuições mecânicas e eletroquímicas para o ensaio de deslizamento contínuo

O volume perdido referente à corrosão da região ativa foi determinado a partir das informações obtidas por RPL antes e durante o contato tribológico. A partir da técnica, calculou-se a resistência à polarização sem deslizamento (R_p) e com deslizamento (R_{ps}). Supondo que durante o ensaio contínuo toda a área desgastada estava em um estado ativo (Figura 36b), considerou-se a área média da pista (A_{tr}^*) igual à área ativa (A_{act}), conforme a equação 22.

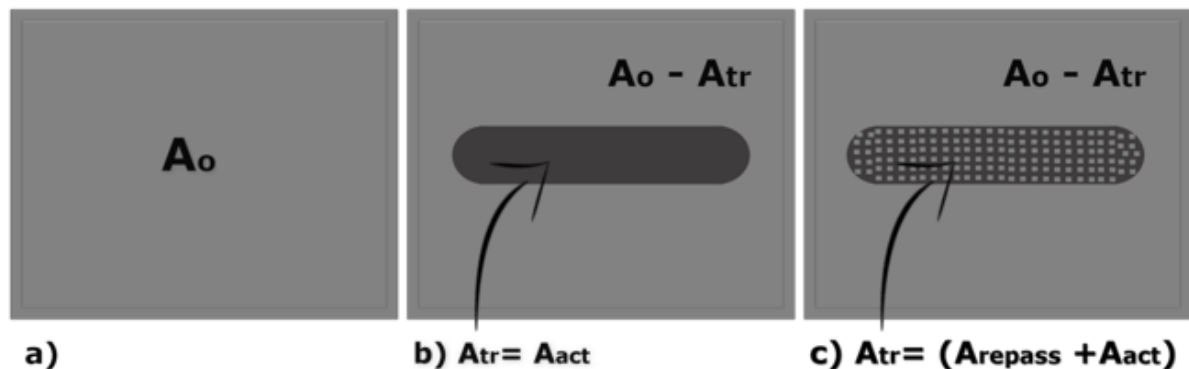
$$A_{trc} = A_{actc} \quad (22)$$

Para quantificação da contribuição eletroquímica, seguiram-se as seguintes etapas:

1- Determinar as resistências do circuito

A resistência sob deslizamento (R_{ps}) é a combinação das resistências em paralelo da pista de deslizamento (R_{act}) e a área externa à pista (R_{pass}). O R_{pass} pode ser encontrado a partir da resistência específica de polarização (r_p), a partir das equações 23 e 24.

Figura 36 - Vista superior esquemática de uma amostra de teste em exposição: (a) antes do deslizamento, (b) durante o deslizamento contínuo e (c) durante o deslizamento intermitente. A área ativa do material é representada em cinza escuro enquanto a área passiva e área repassivada são mostradas na cinza claro.



Fonte: Adaptado de (CELIS & PONTIAUX, 2012).

$$r_p = R_p A_0 \quad (23)$$

$$R_{pass} = \frac{r_p}{A_0 - A_{trc}^*} \quad (24)$$

Onde, A_0 é a área exposta antes do deslizamento ($0,6\text{cm}^2$), conforme ilustrado na Figura 36; A_{trc}^* é a área referente à pista de desgaste (área ativa) do ensaio contínuo.

- 2- Encontrar a resistência a polarização da área ativa (R_{act}) e sua resistência específica (r_{act}) a partir das equações 25 e 26, respectivamente:

$$\frac{1}{R_{ps}} = \frac{1}{R_{act}} + \frac{1}{R_{pass}} \quad (25)$$

$$r_{act} = R_{act}A_{actc} \quad (26)$$

- 3- Encontrar a densidade de corrente de corrosão (i_{act}) referente a A_{actc} , a partir da equação 27 e 28

$$i_{act} = \frac{B}{r_{act}} \quad (27)$$

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,30 (\beta_a + \beta_c)} \quad (28)$$

Onde:

B é a constante de Stern-Geary;

β_a é coeficiente da região anódica de Tafel;

β_c é o coeficiente da região catódica de Tafel.

- 4- Calcular volume perdido referente a corrosão a partir da equação 29

$$W_{act}^c = i_{act}A_{actc} \frac{Cf}{F\rho} N_c t_{latc} \quad (29)$$

Onde:

i_{actc} é a densidade de corrente da região ativa

A_{actc} é a área da região ativa para o ensaio contínuo;

Cf é o peso equivalente do material;

F é a constante de Faraday (96485 C/mol);

ρ é a densidade do material;

N_c é o número total de *Strokes* (meio ciclo) ensaiados;

T_{latc} é o tempo de latência para o ensaio contínuo.

- 5- Uma vez calculado a contribuição de corrosão referente à região ativa, foi possível determinar, conforme a equação 30, o efeito mecânico.

$$W_{trc} = W_{actc}^m + W_{actc}^c \quad (30)$$

Onde:

W_{trc} é a perda de volume total por tribocorrosão para o deslizamento contínuo;

W_{actc}^c é a perda de volume referente à corrosão da região ativa para ensaio contínuo;

W_{actc}^m é a perda de volume referente ao desgaste mecânico da região ativa para ensaio contínuo.

4.6.4.1.2. Quantificações das contribuições mecânica e eletroquímica em ensaios de deslizamento intermitente

$$W_{tri} = W_{acti}^c + W_{acti}^m + W_{repass}^c + W_{repass}^m \quad (31)$$

Onde:

W_{tri} é a perda de volume total por tribocorrosão para ensaio intermitente;

W_{acti}^c é a perda de volume referente à corrosão da região ativa para ensaio intermitente;

W_{acti}^m é a perda de volume referente ao desgaste mecânico da região ativa para ensaio intermitente;

W_{repass}^c é a perda de volume referente a corrosão da região repassivada;

W_{repass}^m é a perda de volume referente ao desgaste mecânico da região repassivada.

Para calcular as variáveis do ensaio intermitente, segue as seguintes etapas:

- 1- Calcular volume referente a corrosão da área para o ensaio intermitente

Diferente da abordagem anterior, não se considerou a área ativa do ensaio intermitente (A_{acti}) igual a área média da região da pista (A_{tr2}^*). Conforme discutido por

Celis e Ponthiaux (2012), em altos tempos de latência ocorre eventos sequenciais de despassivação e repassivação durante os contatos sucessivos, criando duas zonas distintas: área ativa (A_{acti}) e área repassivada (A_{repass}), conforme observado na Figura 36.

Portanto, considerou-se:

$$A_{tri} = A_{acti} + A_{repass} \quad (32)$$

Sendo:

$$A_{acti} = A_{tri} * 0,999 \quad (33)$$

$$A_{repass} = A_{tri} * 0,001 \quad (34)$$

Como o potencial de circuito aberto (E_{ocp}) varia (não estacionário) durante o ensaio intermitente, não é possível aferir a resistência do circuito por RPL. Portanto, adota-se as informações obtidas durante o ensaio de deslizamento contínuo para o cálculo de W_{acti}^c . Para tal, foi pressuposto que a durante a solicitação mecânica a densidade de corrente da região ativa do ensaio intermitente é igual à densidade de corrente ativa do ensaio contínuo. Considerando esta premissa, pode-se calcular a perda de volume por corrosão da área ativa durante o ensaio intermitente (W_{acti}^c), equação 35.

$$W_{acti}^c = i_{actc} A_{acti} \frac{Cf}{F\rho} N t_{lati} \quad (35)$$

Onde,

i_{actc} é a densidade de corrente referente a pista referente ao ensaio contínuo;

A_{acti} é a área ativa refere ao ensaio intermitente;

Cf , peso equivalente do material;

F é a constante de Faraday (96485 C/mol);

ρ é a densidade do material;

N_i é o número de ciclos do ensaio intermitente

T_{lati} é o tempo de latência para o ensaio intermitente.

- 2- Calcular perda de volume referente ao desgaste mecânico da área ativa (W_{acti}^m) conforme a equação 36;

$$W_{acti}^m = W_{actc}^m \left(\frac{A_{acti}}{A_{actc}} \right) \left(\frac{N_i}{N_c} \right) \quad (36)$$

Onde:

W_{acti}^m , volume mecânico referente à área ativa do ensaio contínuo;

A_{acti} é a área ativa refere ao ensaio intermitente;

A_{actc} é a área ativa refere ao ensaio contínuo;

N_i é o número de ciclos do ensaio intermitente;

N_c é o número de ciclos do ensaio contínuo.

- 3- Calcular a perda de volume referente à corrosão da região repassivada (W_{repass}^c) conforme descrito na equação 37.

$$W_{repass}^c = \left(\frac{C_F}{F_d} \right) i_{pass} A_{repass} N_i t_{lati} \quad (37)$$

Onde,

C_F é o peso equivalente do material;

A_{repass} é área repassivada;

i_{pass} é densidade de corrente da região passiva;

N_i é o número de ciclos do ensaio intermitente;

T_{lati} é o tempo de latência para o ensaio intermitente.

- 4- Por fim, calcular a perda de volume referente ao desgaste mecânico da região repassivada (W_{repass}^m) da pista de ensaio conforme a equação 38;

$$W_{repass}^m = W_{tri} - (W_{acti}^c + W_{acti}^m + W_{repass}^c) \quad (38)$$

4.6.4.1.3. Interpretação de resultados

A análise da sinergia entre corrosão e desgaste durante os ensaios de tribocorrosão foi baseada no comportamento Ativo/passivo das condições estudadas. Conforme os trabalhos de Diomidis (2010) e Celis & Ponthiaux (2012), os parâmetros de K_c e K_m estão relacionados com a sinergia, permitindo entender os fenômenos da tribocorrosão no desgaste do material. Sendo K_c a razão entre volume perdido por corrosão e por desgaste mecânico por ciclo (cm^3/ciclo), dado pela equação 39; e K_m a quantificação relacionada ao comportamento da camada passiva.

$$K_c = \frac{W_{\text{act}}^c + W_{\text{repass}}^c}{W_{\text{act}}^m + W_{\text{repass}}^m} \quad (39)$$

Para:

- $K_c > 1$, a corrosão predomina para a perda de material. Portanto o total de desgaste terá como influência principal a reatividade do substrato no teste;
- $K_c < 1$, a perda de material predomina a remoção mecânica;
- $K_c \ll 1$, a aceleração de corrosão é induzida pela destruição do filme passivo, mesmo sendo grande ($W_{\text{act}}^c \gg W_{\text{repass}}^c$), ser insignificante em comparação com o desgaste total.

Já a variável K_m quantifica o comportamento referente à formação do filme passivo durante o desgaste mecânico. Relacionando o volume perdido específico mecânico da região ativa e repassivada, conforme a equação 40.

$$K_m = \frac{w_{\text{act}}^m}{w_{\text{repass}}^m} \quad (40)$$

Onde:

$$w = \frac{W_n^m}{A_n} \quad (41)$$

Sendo:

W, volume perdido mecânico ativo ou repassivado (cm^3/ciclo);

A, a área. Onde: n= act ou repass.

- $K_m > 1$, o filme passivo protegerá o material contra a remoção mecânica. Logo, o material terá mais sensibilidade à tribocorrosão em menores tempos de latência;
- $K_m < 1$, a formação do filme passivo irá acelerar a remoção mecânica do material. Neste caso a sensibilidade à tribocorrosão aumentará com o aumento dos tempos de latência. Portanto se um filme passivo tiver tempo de crescer novamente, o deslizamento mecânico removerá uma quantidade maior de material do que quando o filme passivo não era presente.

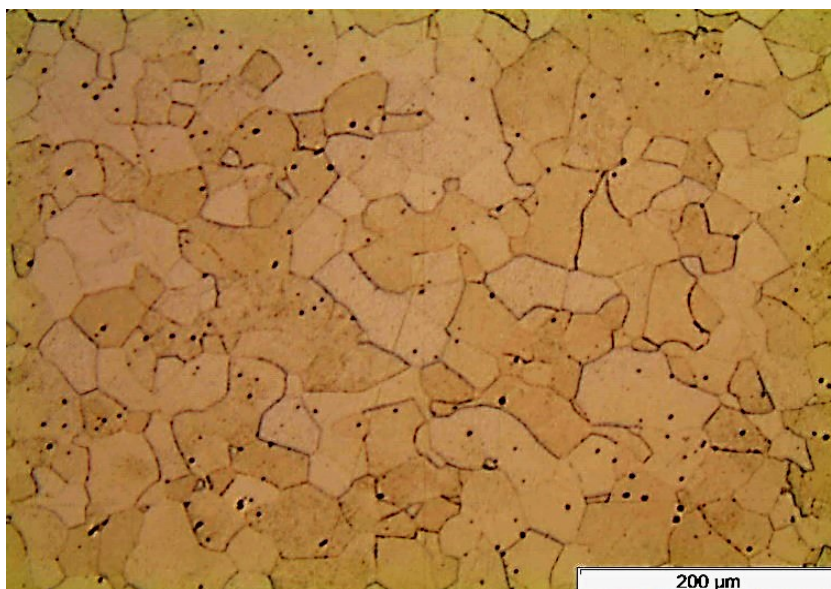
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. EFEITO DOS TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS E TÉRMICOS

5.1.1. Caracterização microestrutural

A Figura 37 mostra a microestrutura do aço AISI 409 na condição de fornecimento. Observa-se a presença de uma microestrutura ferrítica, com valores de dureza de topo de $198 \text{ HV}_{0,05} \pm 2,82$, característicos deste material.

Figura 37 - Micrografia do aço inoxidável AISI 409 no estado de fornecimento (F) (Ataque: Villela).



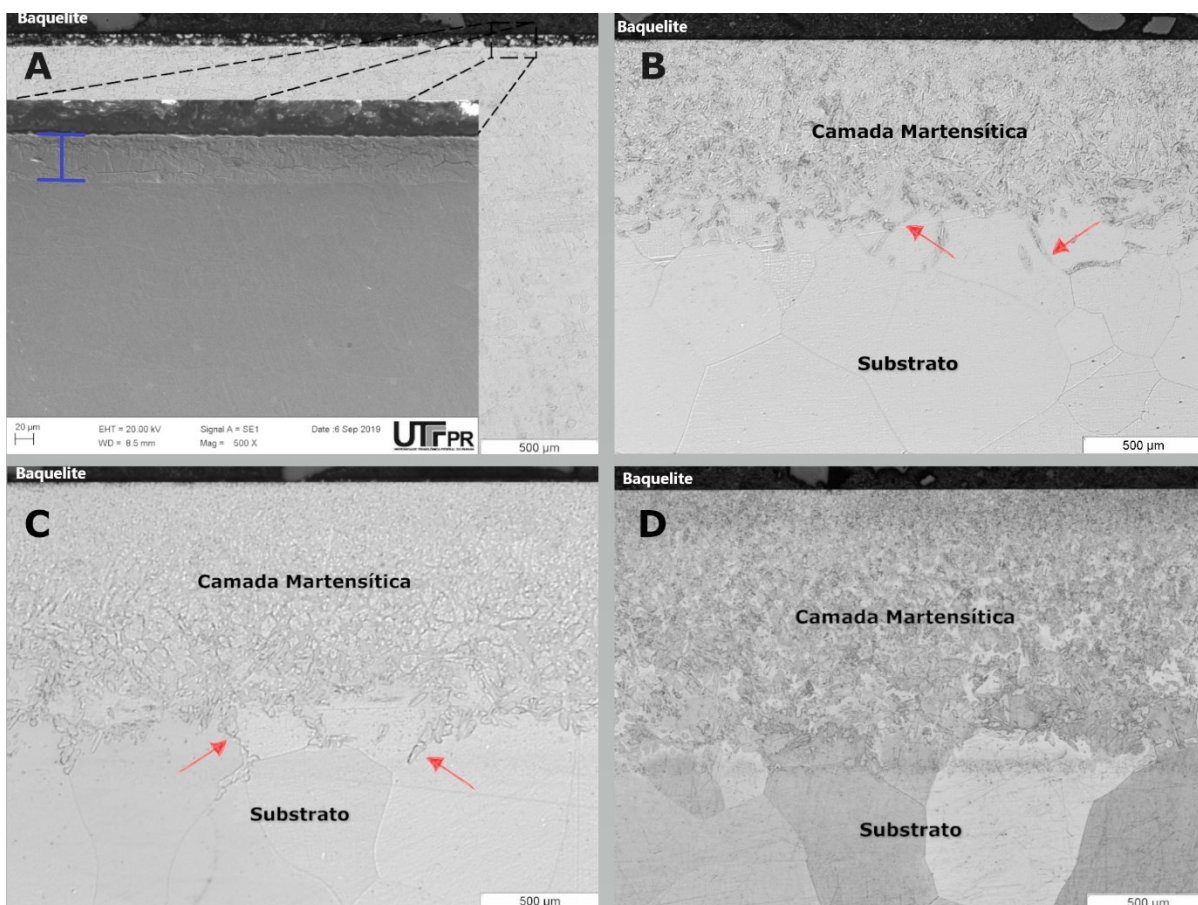
Fonte: Próprio autor.

A partir do tratamento de nitretação a plasma a 510°C por 2 horas, observou-se a formação da camada nitretada sobre o substrato ferrítico, apresentada na Figura 38.

A micrografia evidencia a formação de uma camada de composto rica em nitrogênio em forma de nitretos com espessura média de $49 \mu\text{m} \pm 3$. Este valor está em concordância com as espessuras obtidas por Assumpção (2013), Pinto (2013), Ital (2008) e Berton (2014). A Figura 38b, mostra a microestrutura resultante após o tratamento de SHTPN. O tratamento propiciou a transformação martensítica com profundidade de aproximadamente $759 \mu\text{m} \pm 120$. O tratamento proporcionou a difusão do nitrogênio presente na camada de compostos em direção ao núcleo do material em forma de solução sólida. Por ser um elemento gamagênico, possibilitou a

transformação alotrópica da ferrita antes estável para a fase austenítica à 1100 °C; com o resfriamento rápido sequencial, o nitrogênio foi aprisionado na rede cristalina dando origem a transformação martensítica por cisalhamento da rede (ASSUMPÇÃO, 2013).

Figura 38 - Micrografias do aço inoxidável fértil AISI 409 para as amostras: (a) N, (b) SHTPN, (c) SHTPN+T e (d) SHTPN +TR. (Ataque: Villela).



Fonte: Próprio autor.

Ainda na Figura 38b foram identificadas ilhas de martensita nos contornos de grãos (indicadas por setas vermelhas), região a qual apresenta maior velocidade de difusão do nitrogênio do que no volume, favorecendo assim a penetração do nitrogênio.

A Figura 38c apresenta a micrografia da martensita de nitrogênio após o tratamento de têmpera. Apesar de pouca mudança microestrutural, o tratamento resultou em uma camada martensítica mais espessa, aproximadamente $843 \mu\text{m} \pm 147$, e com maior refino e homogeneização da microestrutura. De modo a aliviar as tensões residuais e melhorar a tenacidade, as amostras foram tratadas termicamente

em diferentes temperaturas de revenimento (250, 450 e 650°C), conforme realizado por Berton (2014).

A Figura 38d evidencia a microestrutura resultante após o tratamento de revenimento. Conforme as imagens de micrografia, pode-se dizer que o tratamento não causou mudanças significativas em comparação ao tratamento anterior (Figura 38c). A condição apresentou camada martensítica revenida com profundidade de aproximadamente $907 \mu\text{m} \pm 135$.

A Figura 39 mostra os resultados das análises de difração de raios-X. Observa-se que a amostra sem tratamento apresentou somente picos referente a fase ferrítica - Fe- α , característico do material AISI 409. No entanto após a nitretação, o espectro de raio-x evidenciou surgimento de picos referentes as fases CrN, ϵ (Fe₂-3N) e γ' (Fe₄N). Não foram identificados picos referentes a fase ferrítica, indicando que a profundidade de penetração do raios-X foi menor do que a espessura da camada, bem como a camada reveste toda a superfície. As fichas catalográficas referentes a cada espectro são apresentadas na Tabela 7.

Ainda na Figura 39, observa-se que os espectros referentes à condição solubilizada (SHTPN) corroboraram com as análises metalográficas, visto que a transformação martensítica foi evidenciada pelo surgimento de picos de Fe- α e desaparecimento dos nitretos (CrN, ϵ e γ') referentes à condição anterior. Os picos referentes ao Fe- α também foram identificados para as condições SHTPN+T e SHTPN+TR (250, 450 e 650). Resultados semelhantes foram observados por Assumpção (2013), Berton (2014) Pinto et.al (2013).

Ao analisar a Figura 39b, nota-se que a transformação martensítica propiciou alterações da intensidade e da largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração para todas as condições tratadas, quando comparados à condição de referência (F). Supõe-se que estas alterações foram ocasionadas por contribuições dependentes da ordem de reflexão. O aumento da largura a meia altura (FWHM) indica aumento de tensões residuais, refino de grão e deformação plástica. Observando a reflexão em $44,54^\circ$ para as condições SHTPN e SHTPN+T, observa-se aumento da largura a meia altura (FWHM), quando comparadas as condições de F, indicando introdução de tensões residuais e redução do tamanho de grão dos cristais, o que era esperado com os tratamentos nitretação, solubilização e tempera (SHTPN+T). Após o tratamento de revenimento, verifica-se estreitamento do pico devido ao alívio de tensões, e conseqüentemente o decréscimo do FWHM (Figura

39b) (BALART, 2004; NOYAN & COHEN, 2013; POGGIE, 1991).

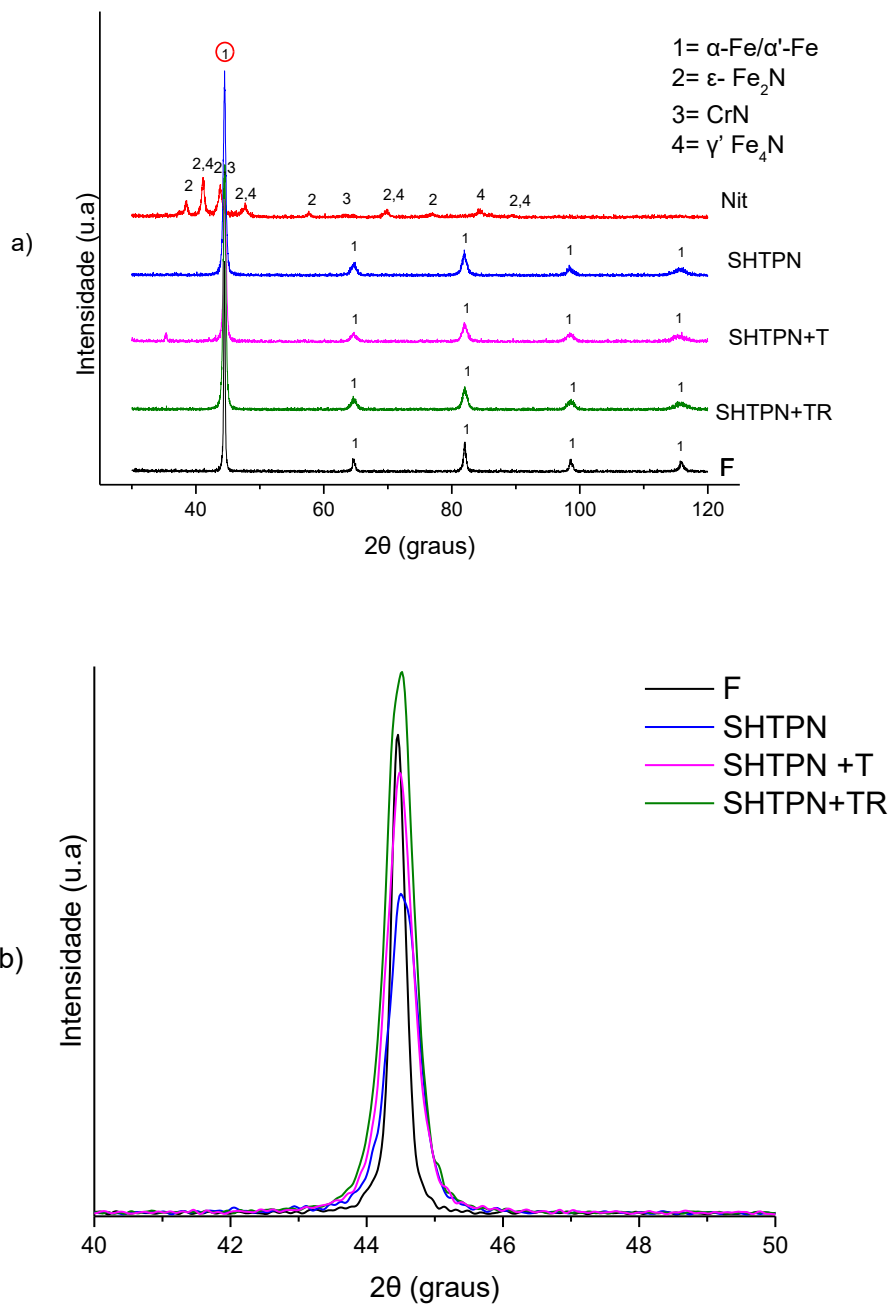
Tabela 7 - Fases identificadas para as amostras F, N, SHTPN, SHTPN+T, SHTPN+TR via difração de Raios-X.

Referência do Pico	Ângulo 2θ (°)	Coincide com	
		Fase	(h,k,l)
1	44,54	α - Fe/ α' -Fe	(110)
	64,72		(200)
	82,04		(211)
	98,7		(220)
	115,78		(310)
2	38,29	ϵ - Fe ₂ -3N	(110)
	41,22		(002)
	43,71		(111)
	47,117		(102)
	57,52		(112)
	69,236		(103)
	76,859		(113)
	89,67		(311)
3	43,84	CrN	(200)
	63,52		(220)
4	41,22	γ' - Fe ₄ N	(111)
	47,96		(200)
	70,18		(220)
	84,76		(311)
	89,51		(222)

Fonte: Próprio autor.

*Informações retiradas das cartas de cada composto químico: (1) Carta do composto α -Fe – Referencia 06-0696. (2) Carta do composto ϵ - Fe₂-3N - Referencia 01-086-0232. (3) Carta do composto CrN - Referencia 11- 0065. (4) Carta do composto γ' - Fe₄N - Referencia 01-086-0231.

Figura 39 - Difratoograma de raio X para as condições F, N, SHTPN, SHTPN+T e SHTPN+TR.



Fonte: Próprio autor.

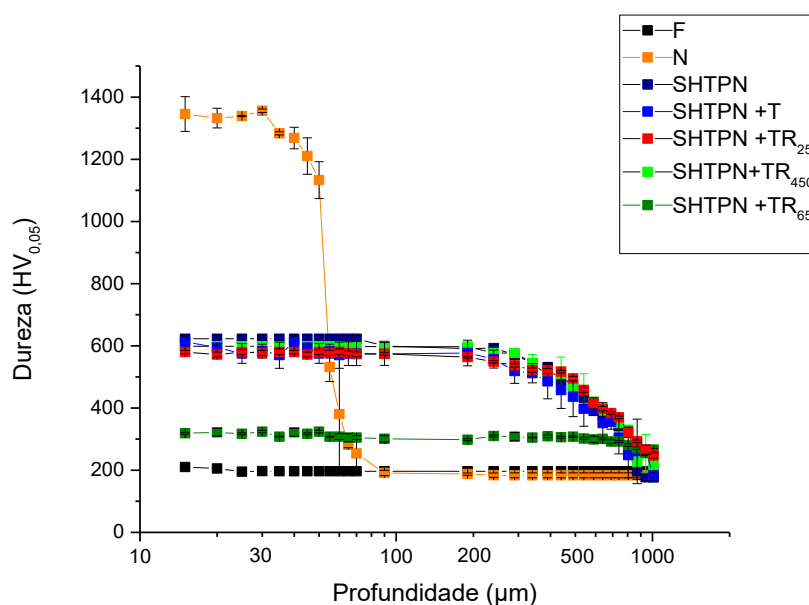
5.2. ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.2.1. Microdureza Vickers

A Figura 40 mostra os valores de microdureza Vickers das amostras estudadas. Observa-se um aumento nos valores de dureza da amostra nitretada quando comparada ao estado de fornecimento. Sendo a alta concentração de nitrogênio, responsável pela formação das fases de nitretos (CrN , ϵ ($\text{Fe}_2\text{-3N}$) e γ' (Fe_4N)) conforme identificado nos espectros de DRX. A presença destes nitretos também explica o grande aumento de dureza superficial, para até $1345 \text{ HV}_{0,05}$. Estes resultados estão em conformidade aos resultados encontrados por Garzón e Borges et al (2011), Pinto et al (2013), Reis et al (2010) e Tschiptschin (2005). Verifica-se também que o perfil de dureza se mantém elevado (valor mínimo de $1091 \text{ HV}_{0,05}$) até aproximadamente $50 \mu\text{m}$. Após esta profundidade, o perfil de dureza diminui progressivamente até atingir o valor de dureza do substrato. Estas observações estão coerentes com as análises metalográficas e medições da espessura da camada (Figura 37a).

A condição SHTPN apresentou dureza de aproximadamente $626 \text{ HV}_{0,05}$, que é um pouco superior a encontrada por Berton (2017) e Pinto et al. (2014); e próxima aos valores encontrados por Maftoum et al. (2017) para o mesmo aço e condições de tratamento semelhantes. A partir da solubilização das amostras nitretadas, nota-se que houve um decréscimo da dureza devido à dissolução dos precipitados presentes na camada de compostos. Este resultado está de acordo com os resultados observados nos DRX e com a literatura (seção 5.1). Contudo, o processo de difusão, favoreceu o aumento da espessura de camada em até onze vezes. Este aumento de espessura está relacionado a formação de martensita de nitrogênio conforme observado nas metalografias e comprovado pelos espectros de DRX (seção 5.1). Verifica-se ainda que o perfil de dureza faz um patamar com espessura de aproximadamente $300 \mu\text{m}$, apresentando um decréscimo com o aumento da profundidade a partir deste ponto conforme observado por Berton (2014), Assumpção (2013) e Pinto (2014). As amostras de SHTPN + T, apresentaram perfil de dureza similar a condição SHTPN.

Figura 40 - Perfil de dureza Vickers das amostras nitretadas (N), Solubilizadas (SHTPN), solubilizadas e temperadas (SHTPN +T), Solubilizadas temperadas e revenidas a 250°C (SHTPN +TR₂₅₀), Solubilizadas temperadas e revenidas a 450°C (SHTPN +TR₄₅₀); Solubilizadas temperadas e revenidas a 650°C (SHTPN +TR₆₅₀).



Fonte: Próprio autor.

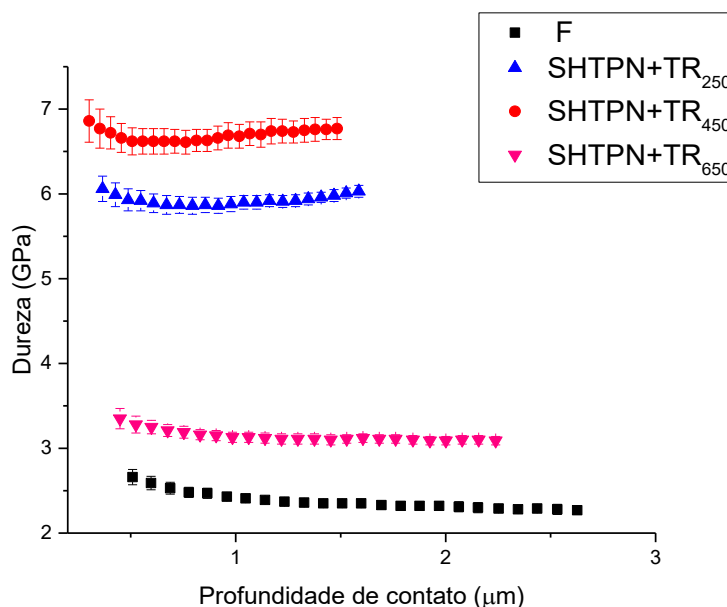
O tratamento de revenido a 250°C, SHTPN+TR₂₅₀, realizado com o objetivo de aliviar as tensões dos tratamentos anteriores, também não influenciou significativamente no perfil de redução de dureza. Sobretudo para a condição SHTPN+TR₄₅₀, nota-se valores de dureza ligeiramente superior a SHTPN+TR₂₅₀. Conforme discutido por Garzón & Tschiptschin (2005) e Berton (2014), este comportamento é associado à formação precipitados finos e coerentes de nitretos dispersos na matriz martensítica responsável pelo endurecimento secundário. Toro et al. (2003) reportou o mesmo fenômeno ao estudar a influência de revenimento na microestrutura da martensita de nitrogênio para os aços AISI 410 e AISI 420 após HTGN.

Já a amostra SHTPN+TR₆₅₀ apresentou características distintas das demais condições revenidas, com queda em até 50% dos valores de dureza. De acordo com Berton (2014) e Toro et al. (2003), a baixa dureza é proveniente do coalescimento dos precipitados de nitretos de cromo formados durante tratamentos térmicos nessa faixa de temperatura.

5.2.1. Nanoindentação

A Figura 41 apresenta os perfis de nanodureza das condições de fornecimento (F) e tratadas (SHTPN+TR₂₅₀, SHTPN+TR₄₅₀, SHTPN+TR₆₅₀) obtidas pela análise de nanoindentação. Na amostra de referência, o perfil de dureza tende a 2,5 GPa a partir de 0,6 μm de profundidade, apresentando valores ligeiramente superiores em regiões próximas a superfície por possível encruamento ocasionado durante o processo de lixamento e polimento. Após os processos de nitretação, SHTPN, têmpera e revenimento nas temperaturas avaliadas, todas as amostras apresentaram valores de dureza superiores à amostra de referência. Essa variação nos perfis de nanodureza está diretamente relacionada à mudança microestrutural, a formação de martensita de nitrogênio, bem como ao efeito do revenimento discutido nas seções 5.1 e 5.2.1. Além disso, estas análises corroboram com os resultados obtidos nas medições de microdureza Vickers (seção 5.2.1). Observou-se também que os perfis das amostras tratadas apresentaram maior resistência à penetração em comparação com a de fornecimento; em acordo com o aumento de dureza.

Figura 41 - Perfis de dureza da superfície realizadas por nanoindentação.

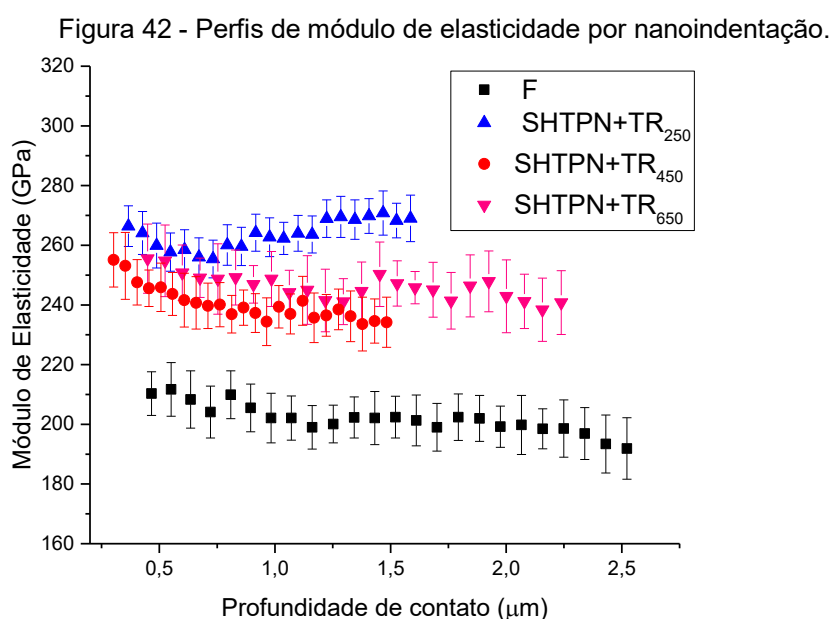


Fonte: Próprio autor.

A Figura 42 apresenta os perfis de módulo de elasticidade para as mesmas condições estudadas. O resultado apresentado para a condição de Fornecimento (F) mostra-se condizente com a literatura, apresentando aproximadamente 203 GPa

(Tabela 8) (BERTON, 2019; OUTOKUMPU, 2013). Após os tratamentos termoquímico e térmicos, nota-se a influência da alteração da composição química, discutidos a seguir, no aumento do módulo de elasticidade das amostras tratadas em comparação com a condição F.

Os perfis de módulo de elasticidade das amostras tratadas, considerando-se a dispersão nos valores, são estatisticamente iguais até a profundidade de $\sim 0,7$ μm . Após esta profundidade, os perfis de módulo de elasticidade das amostras SHTPN+TR₄₅₀ e SHTPN+TR₆₅₀ permanecem estatisticamente semelhantes, e o perfil da amostra SHTPN+TR₂₅₀ torna-se então superior aos demais. Dentre as amostras tratadas, observa-se, assim na Figura 42, que o maior valor médio de módulo de elasticidade de ~ 264 GPa (Tabela 8) foi obtido para a condição SHTPN+TR₂₅₀ e menor valor para F.



Fonte: Próprio autor.

Stinville et al. (2010) investigou a influência da anisotropia nas propriedades de dureza e módulo de elasticidade no aço inoxidável austenítico AISI 316L após nitretação a plasma a 400°C . Os autores observaram o aumento de ~ 50 GPa no módulo de elasticidade após o tratamento, sendo esta alteração dependente das modificações nas orientações cristalográficas. Tal mudança foi associada sobretudo pela presença dos átomos de nitrogênio nos interstícios, alterando as forças de

ligações químicas. Embora seja possível a contribuição, em menor magnitude, da deformação plástica e a alta tensão residual nas alterações da propriedade.

Berton (2019) analisou a influência da adição de nitrogênio em solução sólida na modificação de tensões residuais, para as mesmas condições estudadas no presente trabalho. As análises identificaram tensões residuais compressivas com valores máximos de ~ -400 Mpa para a amostra revenida a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, ~ -370 MPa para a amostra revenida a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ~ -100 MPa para a amostra revenida a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. O autor concluiu que o módulo de elasticidade aumenta com o aumento das tensões residuais, sendo o módulo inversamente proporcional a temperatura de revenido. Sabe-se da literatura que a presença de tensões residuais interfere na determinação da profundidade de contato, influenciando na determinação de valores de Dureza e Módulo de elasticidade. A presença de tensões compressivas tende a elevar os valores de módulo de elasticidade. No entanto espera-se que essa influência seja de pequena magnitude. Por exemplo, para uma liga de alumínio 8009, a variação do módulo de elasticidade devido a presença de tensão compressiva de ~ -400 MPa é de $\sim 3\%$ (TSUI ET AL, 1996).

Tabela 8 - Valores de módulo de elasticidade obtidos por nanoindentação para as condições de fornecimento, SHTPN+TR250, SHTPN+TR450, SHTPN+TR650.

Condições	E- Módulo de elasticidade (GPa)
Fornecimento	203,14 \pm 8,8
SHTPN+TR ₂₅₀	264,50 \pm 8,8
SHTPN+TR ₄₅₀	240,57 \pm 8,1
SHTPN+TR ₆₅₀	247,03 \pm 9,7

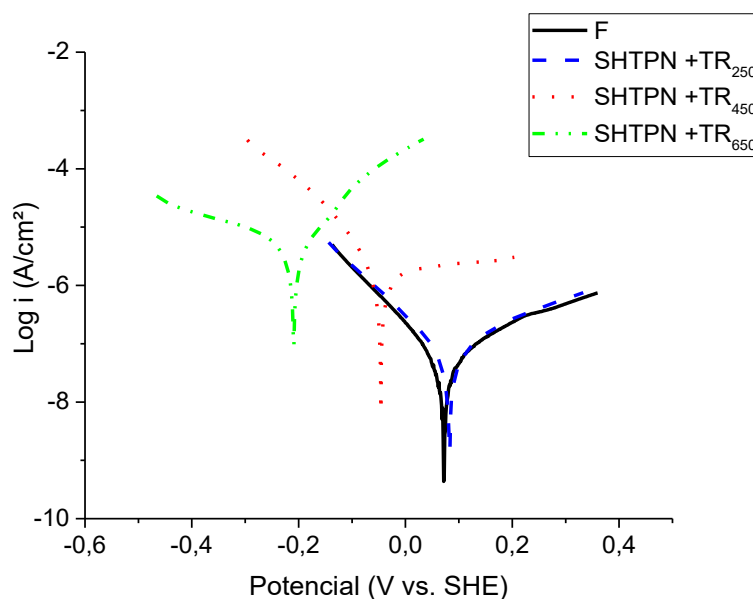
Fonte: Próprio autor.

Os dados obtidos pela técnica de Nanoindentação assistiram as análises de tribocorrosão; visto que foi possível determinar a A_{trmin} em função do diâmetro de contato estático Hertz encontrado pelas equações 18 e 19.

5.3. ANÁLISE DE CORROSÃO

A partir das curvas de polarização de Tafel, Figura 43, evidencia-se o comportamento quanto à corrosão para as diferentes condições estudadas.

Figura 43 - Curvas de polarização de tafel para as condições de F, SHTPN +TR250, SHTPN +TR450 e SHTPN +TR650.



Fonte: Próprio autor.

A partir das análises das curvas (Tabela 9), observou-se que a condição de SHTPN+TR₂₅₀ apresentou valor de E_{corr} (0,083V) ligeiramente superior a de fornecimento (0,072V), e conseqüentemente maior do que as demais condições.

As condições SHTPN+TR₄₅₀ e SHTPN+TR₆₅₀ apresentaram potenciais de corrosão menor do que o obtido para amostra de referência com valores de E_{corr} de -0,028 e -0,187V, respectivamente. Isto indica que a o revenido piorou a nobreza da superfície tornando a ativa em uma faixa de potenciais maiores do que a amostra não tratada. Verificou-se também que as curvas apresentaram deslocamento ascendente, ou seja, aumento de corrente de corrosão (I_{corr}) indicando maior susceptibilidade a degradação em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹; conforme exposto na Tabela 9. Através da análise, constata-se que ao elevar a temperatura de revenimento a microestrutura torna-se mais reativa eletroquimicamente. Este efeito deve estar associado a precipitação de CrN conforme relatado por sung (2008). Maiores temperaturas de trabalho diminuem a habilidade de passivação bem como a resistência a corrosão dessas condições. Este comportamento também é observado para aços inoxidáveis martensíticos estudados por (ANANTHA; ORNEK; EJNERMARK, 2018; SUBBIAH *et al.*, 2019). Toro *et al.* (2003) também relacionaram a perda de resistência à corrosão dos inoxidáveis revenidos a temperaturas superiores à 400°C.

Berton (2014) e Quadros (2019) também relataram o mesmo comportamento para a martensita revenida de nitrogênio para o AISI 409 em temperaturas similares.

As análises de polarização cíclica, realizadas por Berton (2014), corroboram com os resultados obtidos no presente trabalho, evidenciando maior nobreza da condição SHTPN+TR₂₅₀ frente a condição de fornecimento e as demais condições. Entretanto, notou-se que os valores de potenciais de corrosão das condições SHTPN+TR₄₅₀ e SHTPN+TR₆₅₀ são mais negativos quando comparados aos das condições revenidas a 400 e 600°C. Esta diferença pode estar relacionada à maior sensibilização devido à diferença de temperatura de trabalho.

Quadros (2019) analisou essas mesmas condições de tratamento para o aço AISI 409 pela técnica DL-EPR. Com o intuito de averiguar o grau de sensibilização das amostras estudadas, as análises revelaram que há sensibilização para as condições de 440 e 640°C, sendo a última com maior grau.

Mediante a polarização (Figura 43), foi possível determinar as constantes anódicas (β_a) e catódicas (β_c) a partir da extrapolação das regiões lineares das regiões de Tafel. Sendo estas indispensáveis para as análises de RPL para os cálculos de tribocorrosão discutidos na próxima seção.

Tabela 9 - Dados obtidos a partir da extrapolação da curva de tafel.

Condições	E _{corr} (V)	I _{corr} (μ A)	B _a (V/dec)	B _c (V/dec)
F	0,072 \pm 0,01	0,024 \pm 0,007	0,188	0,106
SHTPN+TR ₂₅₀	0,083 \pm 0,03	0,031 \pm 0,007	0,178	0,117
SHTPN+TR ₄₅₀	-0,028 \pm 0,05	0,485 \pm 0,04	0,097	0,088
SHTPN+TR ₆₅₀	-0,187 \pm 0,02	2,36 \pm 0,09	0,087	0,352

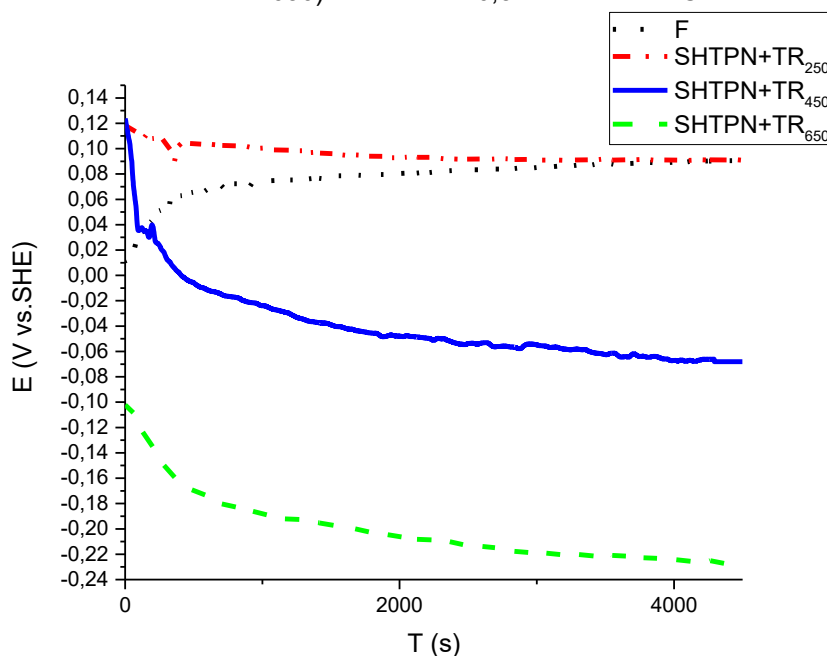
Fonte: Próprio autor.

5.4. TRIBOCORROSÃO

Os ensaios de tribocorrosão seguiram a ordem sequencial das etapas discutidas na seção 4.6.4. Dessa forma, inicialmente, realizou-se o ensaio de potencial de circuito aberto (OCP), Figura 44 . A partir da técnica foi possível obter informações sobre a reatividade eletroquímica da superfície ensaiada em relação ao meio, bem como prover o T_{reac} para cada condição. Observa-se que as condições de fornecimento e SHTPN+TR₂₅₀ se estabilizaram em potenciais equivalentes, (0,091 V

vs SHE) apresentando maior nobreza em relação as demais. Já a condição de SHTPN+TR₆₅₀ apresentou maior reatividade, com -0,228 V vs. SHE. Durante a evolução do potencial de circuito aberto, considerou-se a estabilidade do filme passivo conforme estabelecido pela norma UNE112086 (2016). O E_{ocp} estável foi alcançado quando as flutuações de potenciais foram inferiores a 1mV/min para um tempo mínimo de 1 hora (UNE112086, 2016). Logo, a partir da estabilização de E_{ocp} , foi possível encontrar o valor do T_{reac} . Para as condições F, SHTPN+TR₂₅₀, SHTPN+TR₆₅₀, foi considerado o tempo reacional (T_{reac}) de 3900s; já a condição SHTPN+TR₄₅₀, foi de 4200s.

Figura 44 - Evolução do E_{ocp} das condições (F, SHTPN +TR₂₅₀, SHTPN +TR₄₅₀ e SHTPN +TR₆₅₀) imersas em 0,5 mol.L⁻¹ de NaCl.



Fonte: Próprio autor.

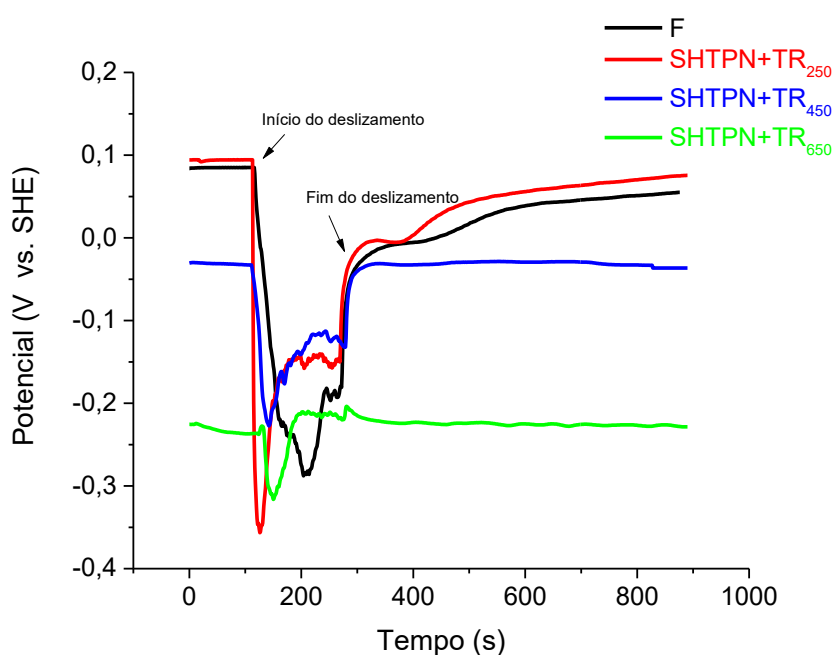
5.4.1. Ensaio contínuo

A Figura 45 mostra a evolução do potencial em relação ao tempo de ensaio para todas as condições antes, durante e após o deslizamento com aplicação de carga de 5N.

Nota-se que o potencial, no momento de início do deslizamento, é maior para as condições de fornecimento e SHTPN+TR₂₅₀. Verifica-se também que todas as condições apresentam uma queda de potencial no início do deslizamento e na sequência o potencial tende a estabilizar em potenciais intermediários durante o

deslizamento. Ao fim do deslizamento, os potenciais tendem a retornar ao potencial inicial. A queda do potencial durante o deslizamento é consequência da remoção da camada passiva pela solitação mecânica, tornando a região eletroquimicamente ativa devido à exposição do substrato ao meio corrosivo (LÓPEZ-ORTEGA, 2018). O aumento do potencial após a ação mecânica, está relacionada a repassivação da região desgastada. (LÓPEZ-ORTEGA, 2018).

Figura 45 - Evolução do Eocp das condições (F, SHTPN +TR250, SHTPN +TR450 e SHTPN +TR650) imersas em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl em 25°C durante o ensaio contínuo (reciprocating).



Fonte: Próprio autor.

Segundo Espalhargas (2013), os materiais que apresentam passividade tendem a deslocar o potencial catódico inicial para valores mais negativos durante a tribocorrosão. Atribui-se esta alteração a formação do par galvânico entre a pista (região anódica) e a área externa a pista (região catódica), sendo a última com potencial muito superior em relação à primeira. Conforme discutido por Saada (2018), durante o deslizamento ocorre influência de ambas regiões, tendo como resultado um potencial misto durante o deslizamento.

O mesmo comportamento pode ser observado para a condição SHTPN+TR₄₅₀. Porém devido à condição apresentar menor nobreza em relação às condições anteriores, não foi observado deslocamento abrupto de potencial ao iniciar

o contato tribológico. Supõe-se que nessa condição ocorra a criação de uma pilha galvânica com menor diferença de potencial entre a A_{ct} e $A_{passiva}$.

Já a condição SHTPN+TR₆₅₀ obteve a menor variação do potencial com o início do deslizamento, isto porque, não houve alteração significativa de potencial de circuito aberto durante o deslizamento. Ponthiaux (2004) observou o mesmo comportamento para a liga Fe-31%Ni em 0,5 M H₂SO₄ durante o deslizamento com a aplicação de carga de 10N. O autor atribuiu o resultado a ausência da camada passiva. Para este trabalho associa-se a menor alteração do potencial a presença de uma camada passiva menos efetiva ou nobre. Conforme discutido anteriormente, essa condição apresenta alto grau de sensitização por precipitação de CrN, o que corrobora o menor efeito de passivação desta camada para o material.

As Figuras 46 e 47 exibem as curvas de RPL realizadas antes e durante a tribocorrosão. A partir destas foram possíveis quantificar R_p , R_{ps} , r_{act} e i_{act} para todas as condições estudadas, identificadas na Figura 10. O cálculo de circuito equivalente (Equação 25) possibilitou determinar a resistência à polarização específica da região ativa (r_{act}) e conseqüentemente a densidade de corrente (i_{act}); sendo a última grandeza crucial para determinação da contribuição de corrosão para a perda de material.

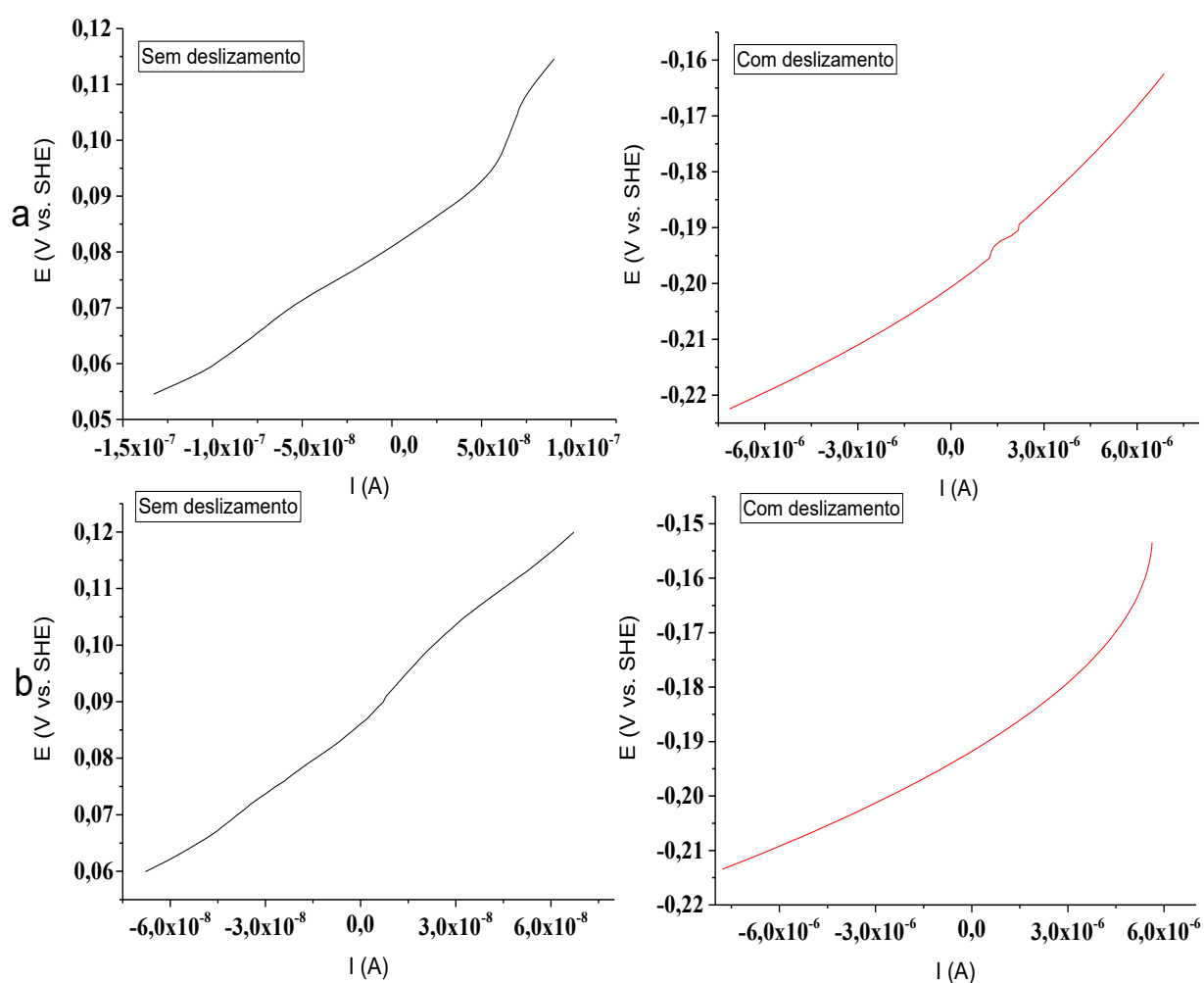
A Figura 46a em conjunto com os valores apresentados na Tabela 10, exibem o comportamento da condição F antes e durante a ação mecânica. Comparando ambos os gráficos para a condição, nota-se que a condição teve sua resistência à corrosão significativamente alterada durante o contato tribológico. Durante a ação mecânica a condição apresentou potencial mais negativo e aumento de aproximadamente duas ordens de grandeza na corrente, propiciando menor resistência a polarização sob deslizamento (R_{ps}); uma vez que a ação mecânica promove destruição da camada passiva do material, deixando-o mais susceptível a corrosão.

Analisando a Figura 46b juntamente com a Tabela 10, nota-se que a condição SHTPN+TR₂₅₀ apresentou maior resistência à polarização (R_p) em relação às demais; sendo quase duas vezes superior a condição F. Entretanto durante a ação mecânica, a condição apresentou resistência à polarização (R_{ps}) similar à condição de fornecimento. Os resultados por Huttunen-Saarivirta (2016) e Zhang (2016) também observaram o mesmo comportamento para os aços inoxidáveis martensíticos antes e durante a tribocorrosão.

Tabela 10 - Resultados de polarização sem deslizamento (R_p) e com deslizamento (R_{ps}).

Condições	A_{tr} (cm ²)	R_p (Ω)	R_{ps} (Ω)	r_{act} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{act} (A/cm ²)
F	$8,73 \times 10^{-03}$	$2,08 \times 10^{05}$	$3,88 \times 10^{03}$	$3,45 \times 10^{01}$	$8,52 \times 10^{-04}$
SHTPN +TR ₂₅₀	$7,80 \times 10^{-03}$	$4,96 \times 10^{05}$	$3,69 \times 10^{03}$	$2,90 \times 10^{01}$	$1,06 \times 10^{-03}$
SHTPN +TR ₄₅₀	$7,46 \times 10^{-03}$	$4,29 \times 10^{04}$	$1,06 \times 10^{04}$	$1,04 \times 10^{02}$	$1,93 \times 10^{-04}$
SHTPN +TR ₆₅₀	$7,77 \times 10^{-03}$	$3,65 \times 10^{03}$	$2,98 \times 10^{03}$	$1,20 \times 10^{02}$	$2,52 \times 10^{-04}$

Fonte: Próprio autor.

Figura 46 - Avaliação da resistência por RPL antes e durante o ensaio de tribocorrosão para: a) F e b) STHPN+TR₂₅₀.

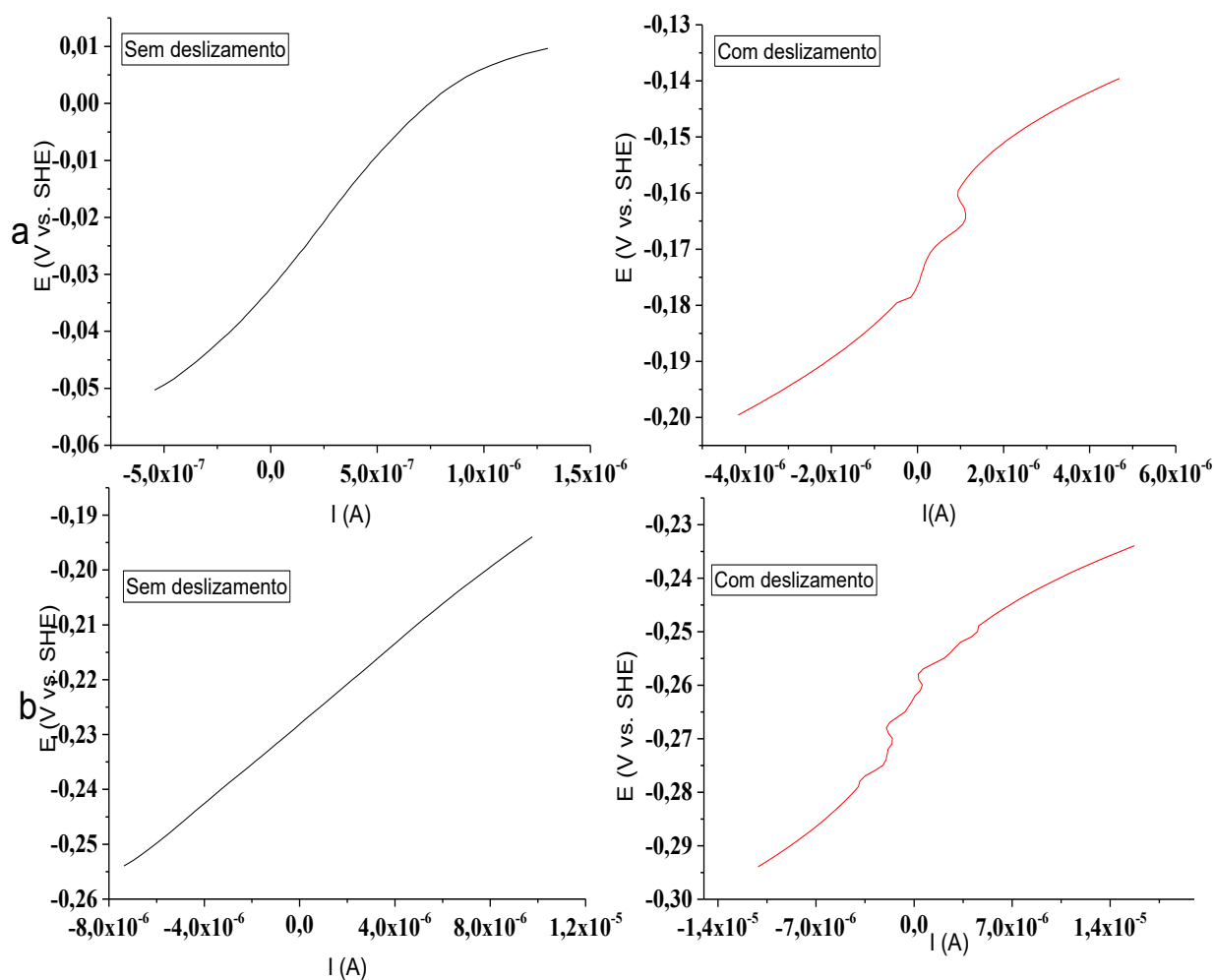
Fonte: Próprio autor.

Para a condição SHTPN+TR₄₅₀, Figura 47, também apresentou diminuição da resistência à polarização durante a ação mecânica na superfície, porém não tão perceptível quanto às condições de maior nobreza (STPN+TR₂₅₀ e F). Já para a condição SHTPN+TR₆₅₀, a ação mecânica praticamente não alterou a resistência a

polarização do material (Tabela 10), o que corrobora com os resultados simultâneos de OCP e deslizamento, discutidos anteriormente.

A partir das Equações 25 e 26 foi possível obter a resistência específica da região ativa (r_{act}). Conforme evidenciado na Tabela 10, nota-se maior resistência específica para as condições sensibilizadas. Este paradoxo pode ser explicado pela diferença de potenciais entre a região passiva (catódica) e a região de desgaste (anódica). Sabendo da formação de par galvânico, quanto maior a diferença de potenciais das regiões, maior migração dos íons da região anódica para catódica. Esta cinética eleva a densidade de corrente na região anódica. Sendo assim, devido às condições SHTPN+TR₄₅₀ e SHTPN+TR₆₅₀ apresentarem menor resistência à corrosão, não há diferença significativa de potenciais para intensificar a deterioração da trilha de desgaste (região anódica), esclarecendo os menores valores de densidades de correntes para essas amostras.

Figura 47 - Avaliação da resistência por RPL antes e durante o ensaio de tribocorrosão para: a) STHPN+TR₄₅₀ e b) STHPN+TR₆₅₀.



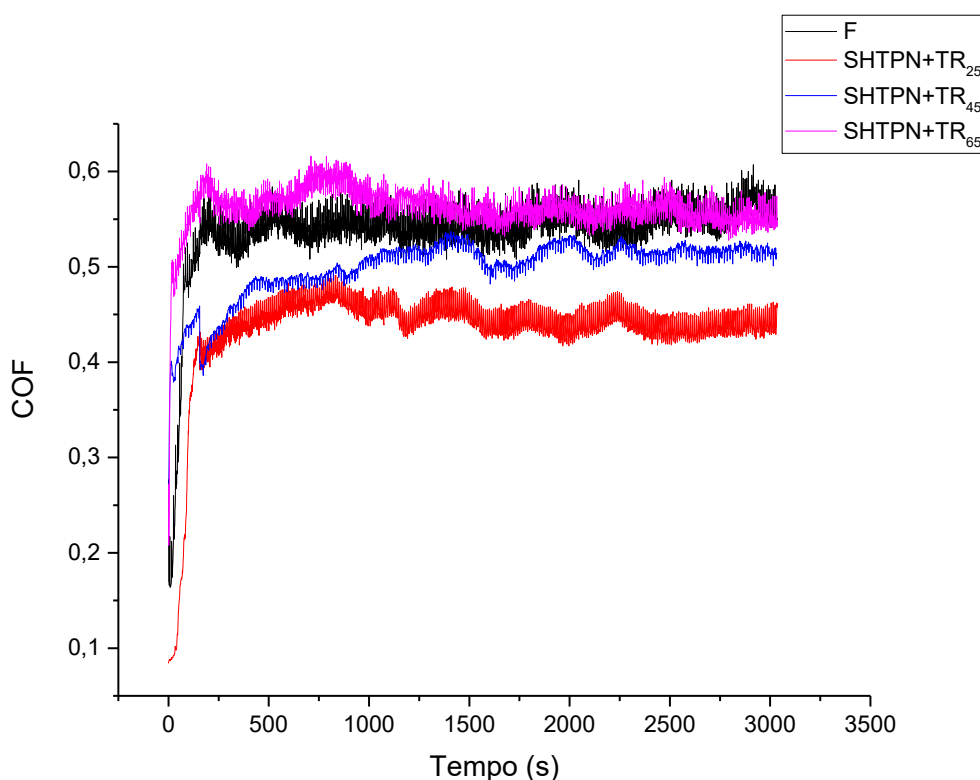
Fonte: Próprio autor.

5.4.1.1.1. Análise de Coeficiente de atrito (COF) e caracterização das pistas de desgaste

Os valores de coeficiente de atrito para todas as condições estudadas sob deslizamento contínuo em solução NaCl são mostrados na Figura 48. Observa-se inicialmente o período de *running*, período este que corresponde ao primeiro contato entre as superfícies e a acomodação das asperezas. Durante este período ocorrem alterações significativas nos valores de COF, após o início do contato entre as superfícies sólidas; tais alterações podem estar associadas a modificação da rugosidade superficial, composição da superfície, microestrutura, formação do terceiro

corpo, dentre outros fatores (BLAU, 2005; MISCHLER,2008). Nesse sentido observa-se que o COF apresenta um período de *running-in* distinto para cada condição, tendendo a uma região estacionária em relação ao tempo. Após o período de running observa-se o comportamento do coeficiente de atrito para os materiais no período de tempo estudado.

Figura 48 - Evolução do coeficiente de atrito para as condições estudadas durante o ensaio de tribocorrosão contínuo (OCP e RPL) em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl sob deslizamento com carga de 5 N.



Fonte: Próprio autor.

Comparando-se a condição em estado de fornecimento ($\mu \approx 0,54 \pm 0,03$) com as demais condições tratadas, observa-se uma redução nos valores de COF para as condições SHTPN+TR₂₅₀ ($\mu \approx 0,44 \pm 0,02$) e SHTPN+TR₄₅₀ ($\mu \approx 0,50 \pm 0,04$). Já para a condição SHTPN+TR₆₅₀ ($\mu \approx 0,55 \pm 0,02$) não houve alteração significativa no valor médio de coeficiente de atrito. Dessa forma, pode-se supor que a redução do COF para as condições revenidas a 250 e 450°C pode ser atribuído a mudança de microestrutura (de ferrítica para martensítica), ao aumento de dureza e da tensão residual compressiva. Sendo esses dois últimos responsáveis por dificultar a

deformação plástica e formação/propagação de trincas, respectivamente, durante o desgaste (XI, 2008).

Fazendo-se uma comparação direta entre os dados obtidos e a literatura pode-se observar que os resultados tribológico obtidos por Xi et al (2008) para um aço AISI 420 utilizando contra corpo de Si_3N_4 apresentou COF de aproximadamente 0,8 utilizando a mesma carga do presente trabalho, 5N; Angelini et.al (2016) apresentou resultados com valores de coeficientes próximos para o mesmo aço. Adicionalmente, Pinto et al. (2013) estudou o comportamento tribológico da camada martensítica, formada por SHTPN com diferentes temperaturas de revenido para um aço inoxidável ferrítico AISI 409. As condições revenidas foram ensaiadas utilizando carga de 5N e uma esfera de carboneto de tungstênio com 4mm de diâmetro como contra corpo. As condições SHTPN revenida 300, 400 e 500 °C apresentaram o mesmo COF ($\mu \approx 0,60$).

Comparando os valores de COF encontrados na literatura para deslizamento a seco, nota-se que estes apresentaram valores superiores aos COF encontrados para o presente trabalho (presença da solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$). Esta diferença pode estar associada à formação de um tribofilme de óxido na superfície do material, conforme será discutida na sequência; este comportamento também foi observado por outros autores (ZHANG, 2016; MISHLER,2008; B. A. OBADELE; 2016).

A partir destes resultados, pode-se inferir que durante a tribocorrosão nas condições avaliadas o óxido formado durante o ensaio pode ter provocado um efeito auto lubrificante, responsável por diminuir o COF de uma forma geral. CHAIWAN *et al.*, 2002 também verificou que a formação de óxidos e hidróxidos durante o deslizamento reduzem o desgaste e o coeficiente de atrito do tribossistema principalmente em meios úmidos.

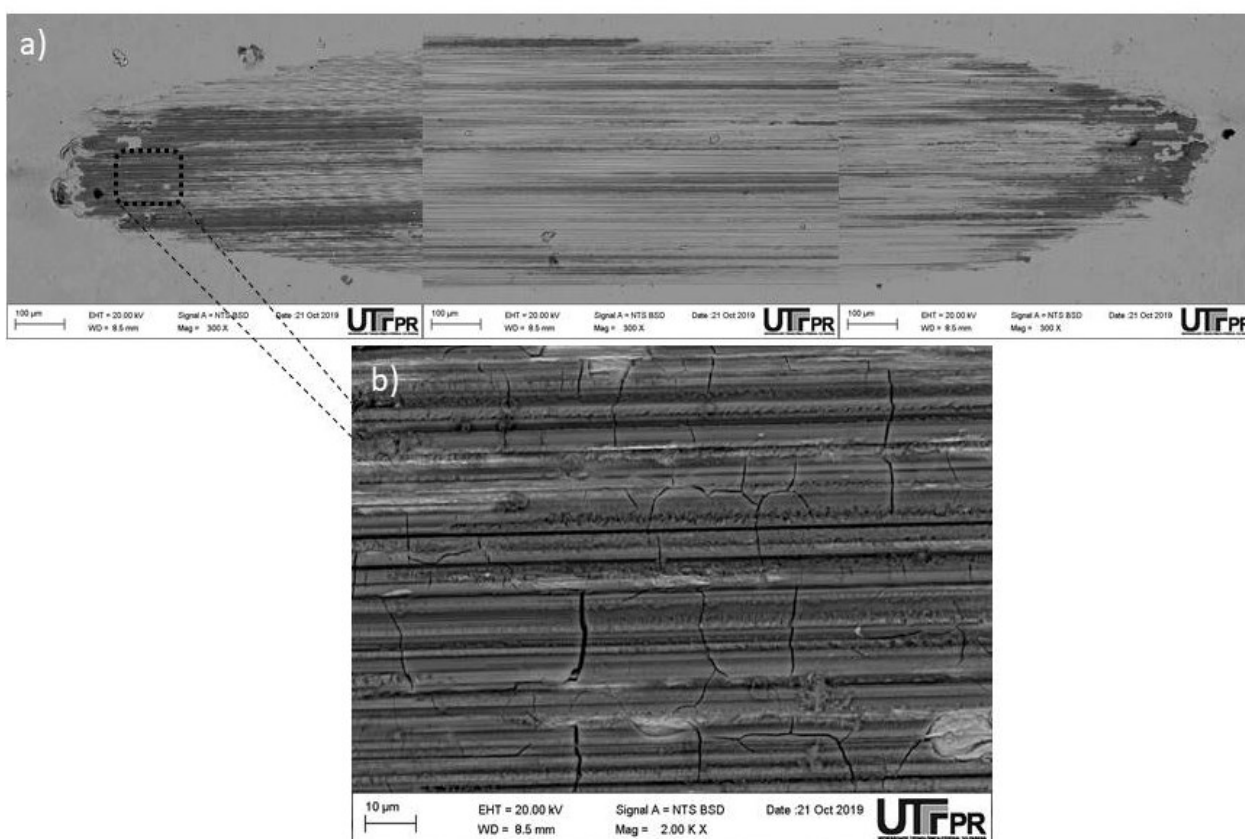
As superfícies das pistas de desgaste foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura após os testes de tribocorrosão. Na Figura 49 tem-se a micrografia dentro e fora da pista de desgaste para a amostra no estado de fornecimento (F). Analisando-se o interior da pista, foi observado predominância de mecanismo de abrasão, evidenciado pela presença de inúmeros sulcos.

As extremidades da pista são regiões onde a velocidade do contra corpo é reduzida, por isso é possível identificar acúmulo de material e intensa corrosão na localidade, conforme observado na Figura 49. A corrosão é acentuada nessas regiões

devido à desaceleração do contracorpo durante o deslizamento, intensificando a ação do eletrólito localmente.

Na Figura 49b pode ser visualizado detalhe da extremidade, região onde aparece maior quantidade de óxidos. Verifica-se também a presença de trincas, caracterizando, portanto, a formação de óxido frágil. As imagens de mapeamento de EDS (Figura 50) corroboram com os resultados, mostrando um aumento da presença do oxigênio, sugerindo a presença de óxido de ferro nesta região.

Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente ao aço AISI 409 após a realização do ensaio de tribocorrosão contínuo.

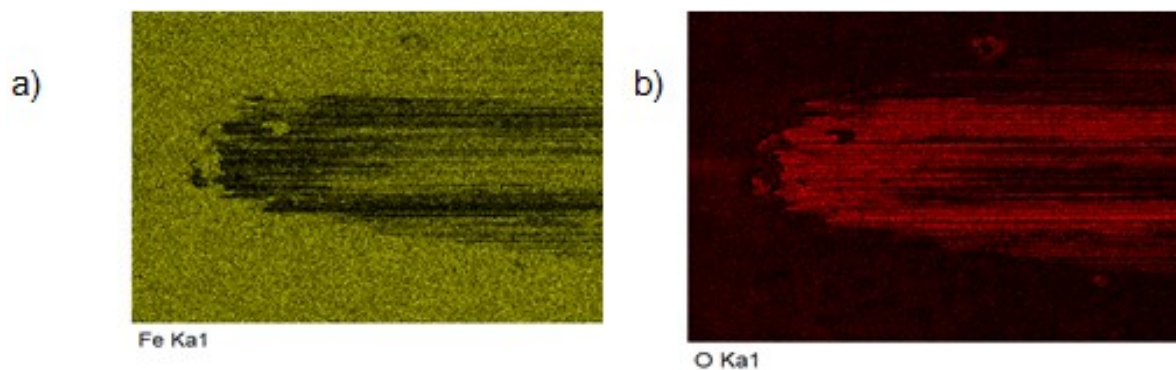


Fonte: Próprio autor.

A partir da Figura 51, nota-se que a condição SHTPN+TR₂₅₀ apresentou mecanismo predominante de abrasão e menor presença de óxidos nas extremidades quando comparada a amostra no estado de fornecimento. Este comportamento é esperado devido ao aumento de dureza com a transformação da fase martensítica, que proporcionou maior resistência ao desgaste. Yang et al (2016) observou a mudança do mecanismo de desgaste adesivo para o desgaste abrasivo estava

diretamente relacionada ao aumento de dureza do aço AISI 316L quando nitretado, bem como proporcionou a redução das taxas de desgaste.

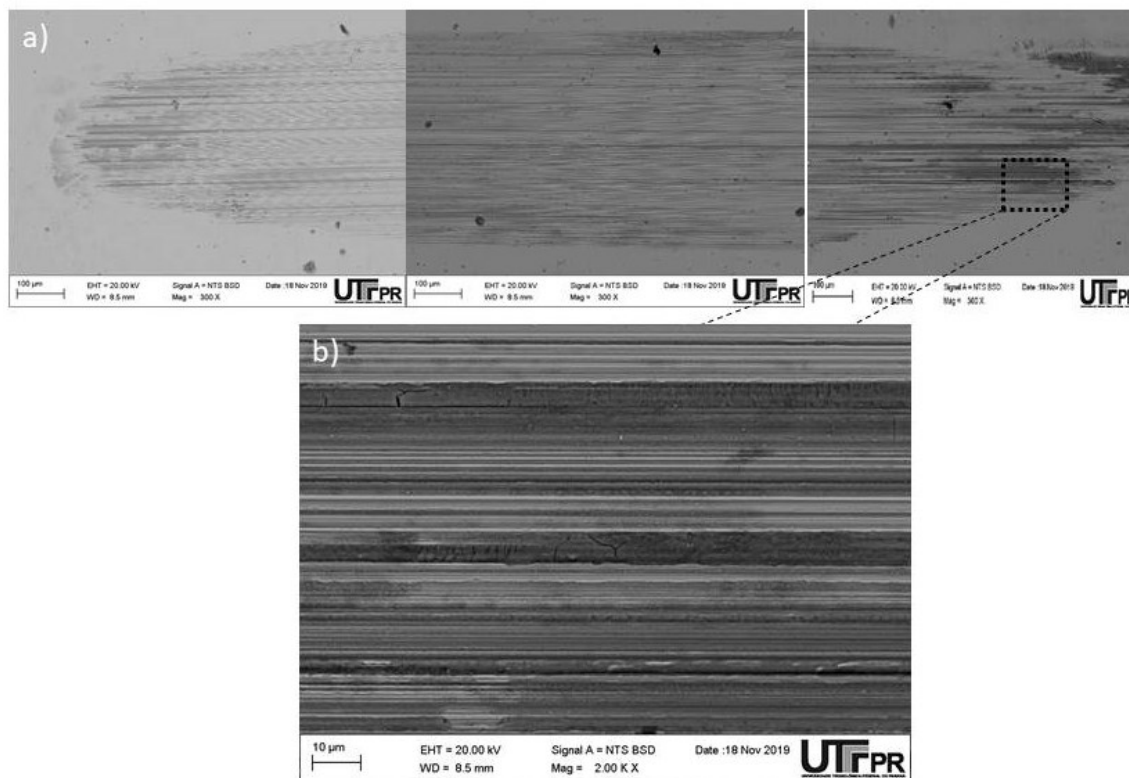
Figura 50 - Avaliação da pista de desgaste do aço AISI 409 por mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.



Fonte: Próprio autor.

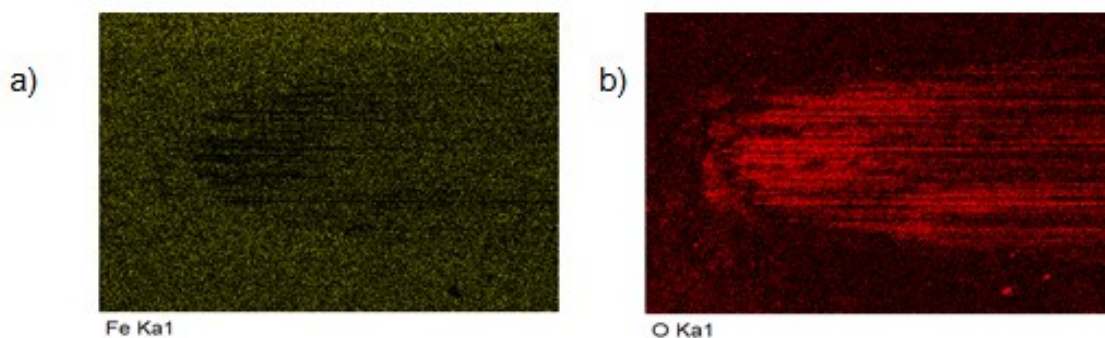
Ainda na Figura 51, constata-se a presença de óxidos nas bordas da pista de desgaste sendo evidenciada pelo mapa de EDS apresentado na Figura 52, qual revela a presença de oxigênio. Porém esse comportamento é menos pronunciado quando comparado a amostra no estado de fornecimento. A Figura 51b mostra a ampliação da região com oxidação acentuada. Nota-se que a camada de óxido formada apresentou menos trincas, diferente da condição anterior, indicando menor fragilidade para óxido formado. A oxidação nas extremidades e a mudança de contraste observados no MEV também foi reportado no trabalho de Gwalani et al (2018).

Figura 51- Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR250 aço AISI 409 após a realização do ensaio contínuo.



Fonte: (próprio autor).

Figura 52 - Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR250 por mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.

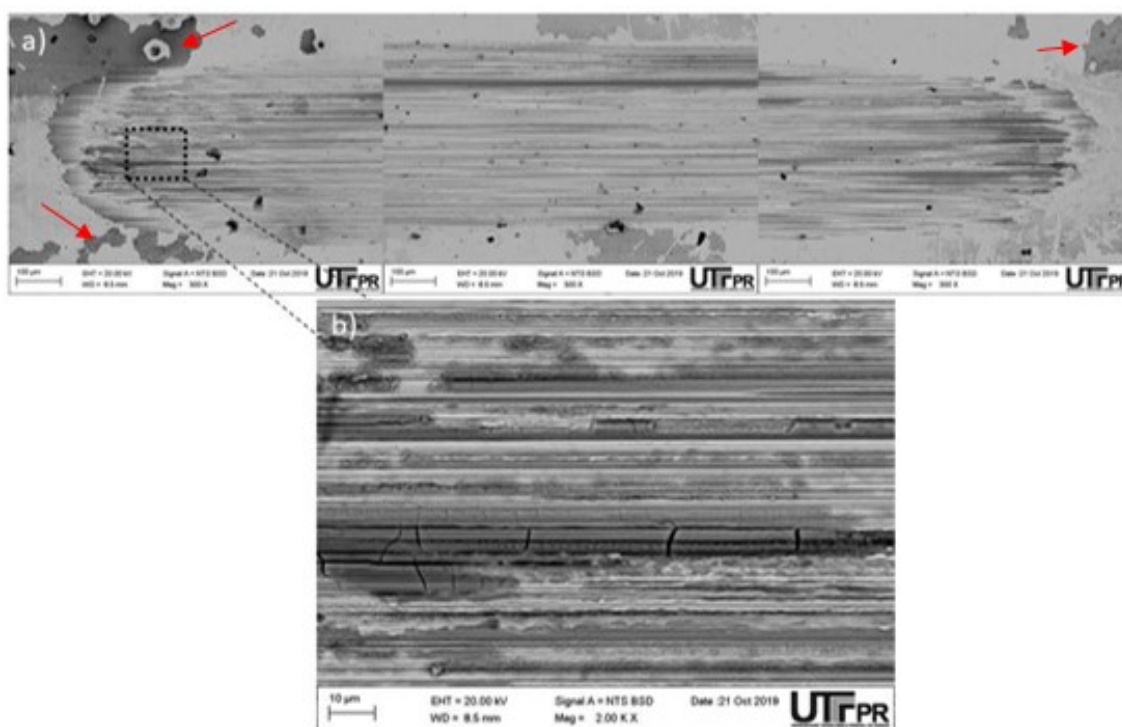


Fonte: Próprio autor.

A pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR₄₅₀ (Figura 53) semelhante a condição anterior, apresentou mecanismo predominante de abrasão. Por apresentar maior dureza, não foi observado acúmulo de material significativo nas extremidades da pista. Ainda na Figura 53, foi observado pontos de corrosão na região externa a pista (seta vermelha), confirmada pelo mapeamento de EDS (Figura 54).

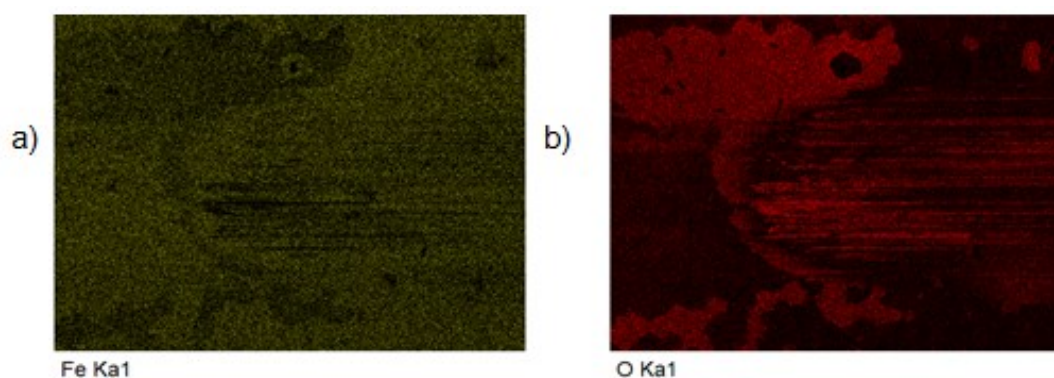
Sendo que as heterogeneidades metalúrgicas na liga (regiões empobrecidas de cromo e/ou inclusões) agem como pontos nucleadores para a corrosão. Entretanto observou-se oxidação relativamente baixa no interior da pista quando comparada as condições anteriores, validando os resultados obtidos por RPL.

Figura 53 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR450 aço AISI 409 após a realização do ensaio contínuo.



Fonte: Próprio autor.

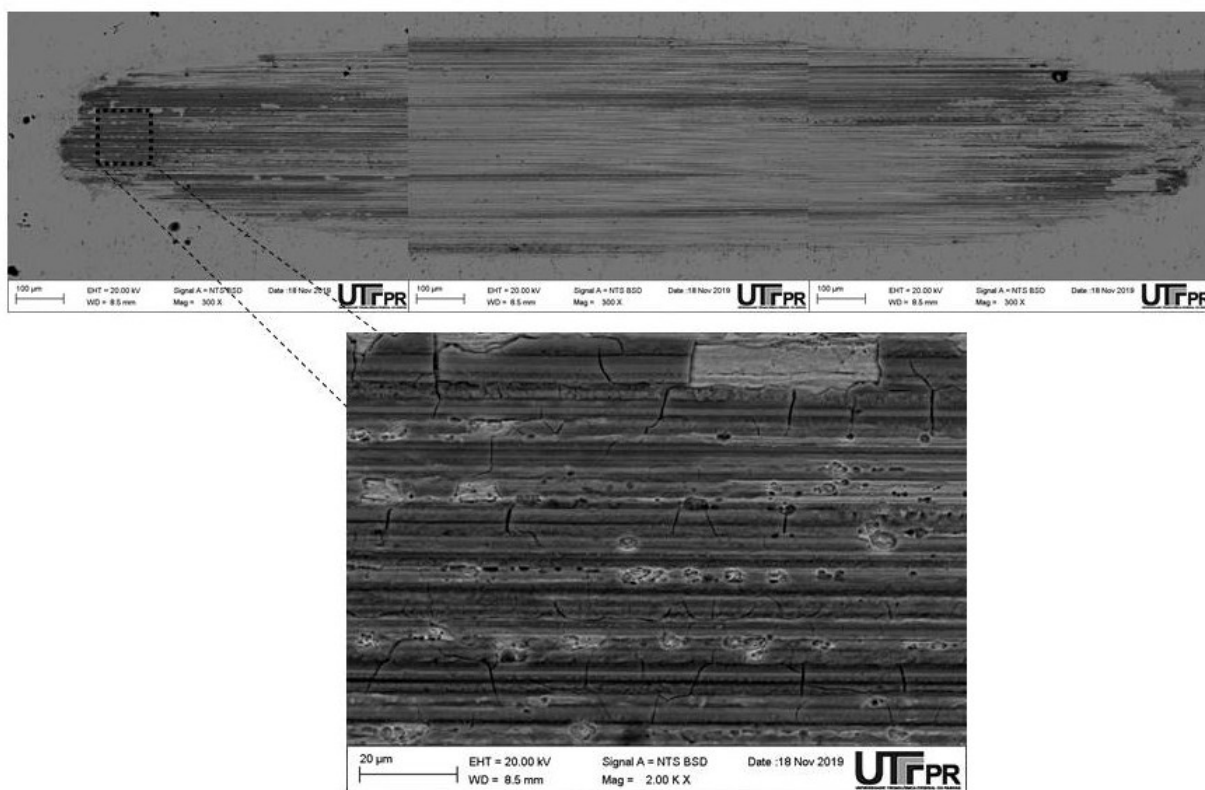
Figura 54 - Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR450 com mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.



Fonte: Próprio autor.

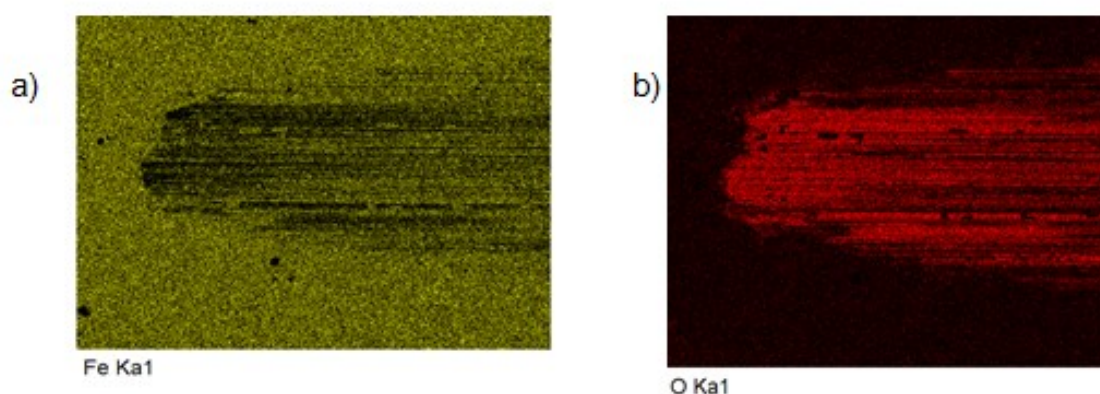
A Figura 55a mostra a pista referente a condição SHTPN+TR₆₅₀. A partir da imagem nota-se mecanismo predominante de abrasão, igualmente observado nas condições anteriores. Na extremidade da pista, observa-se maior alteração quanto a corrosão. A Figura 55, ampliação local, evidencia presença de trincas e deslocamento do óxido formado durante o ensaio. O deslocamento também foi observado pelo mapeamento de EDS (Figura 56). Conforme descrito na revisão bibliográfica, o óxido desprendido (partícula dura) pode atuar como terceiro corpo no mecanismo de desgaste por abrasão. Os resultados corroboram com os obtidos para o valor de COF, visto que a formação das cavidades aumenta a rugosidade e consequentemente o acentua o atrito entre as superfícies (OBADELE; 2016; MISCHLER, 2008).

Figura 55 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR650 aço AISI 409 após a realização do ensaio contínuo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 56 - Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR650 por mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.



Fonte: Próprio autor.

5.4.2. Ensaio intermitente

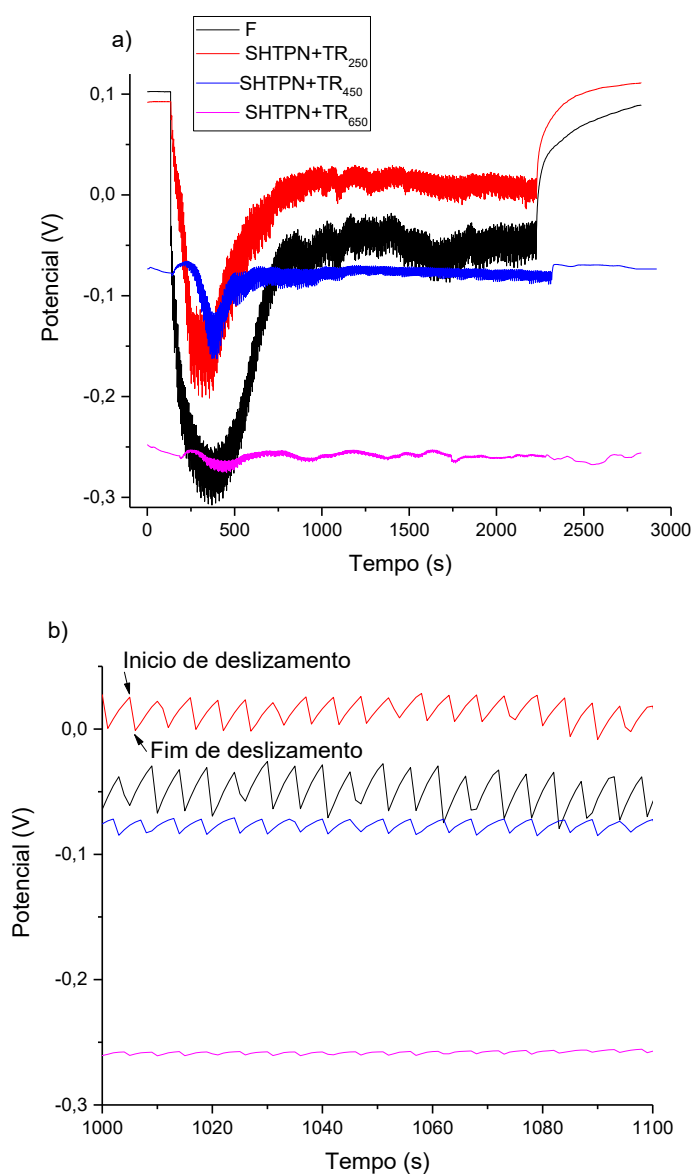
Os efeitos da introdução do nitrogênio, da formação de martensita e da temperatura de revenido das propriedades da camada passiva também foram avaliados durante o ensaio intermitente. Na Figura 57a tem-se a evolução do E_{ocp} em relação ao tempo.

Essa análise permitiu observar os estados da superfície com e sem solitação mecânica. Entre dois eventos de contato sucessivo (*stroke*) foi adicionado um tempo de pausa (T_{off}), tempo necessário para obter o crescimento total ou parcial do filme protetor. (DIOMIDIS, 2009). Para as condições F, SHTPN+TR₂₅₀ e SHTPN+TR₆₅₀, adotou-se um T_{off} de 3,51s; já para a condição SHTPN+TR₄₅₀, T_{off} de 3,78s. Sendo estes tempos selecionados de acordo com as equações 16 e 17 (UNE 112086, 2016), respeitando o tempo de reação para cada condição.

A análise dos resultados de E_{ocp} vs. tempo durante o ensaio intermitente corroboraram com os obtidos no contínuo, visto que, as amostras tenderam a um comportamento bem semelhantes. Nota-se que as condições F, SHTPN+TR₂₅₀ e SHTPN+TR₄₅₀ apresentaram tendência a repassivação da película passiva durante o período estacionário (T_{off}), conforme indicado pelas setas na Figura 57b. Todavia, o mesmo não foi evidente para a condição SHTPN+TR₆₅₀, onde o potencial se manteve praticamente constante durante o deslizamento ou T_{off} .

Comparando com os potenciais durante o deslizamento contínuo, nota-se que durante o ensaio intermitente E_{ocp} apresentou um perfil parecido com o período de *running*, ou seja, de estabilização do COF. Verificou-se também que o potencial, durante o deslizamento, moveu-se para potenciais maiores, ou seja, mais catódico, característica atribuída a repassivação da pista de desgaste durante o tempo em que o contracorpo permaneceu estático (T_{off}). Conseqüentemente, reduzindo o efeito galvânico entre pista de desgaste e região não desgastada (SAADA, 2018).

Figura 57 - Evolução do potencial de circuito aberto em relação ao tempo durante o ensaio intermitente com movimento recíproco em solução de $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ de NaCl (a); ampliação do comportamento do E_{ocp} entre 1000 e 1100s (b).

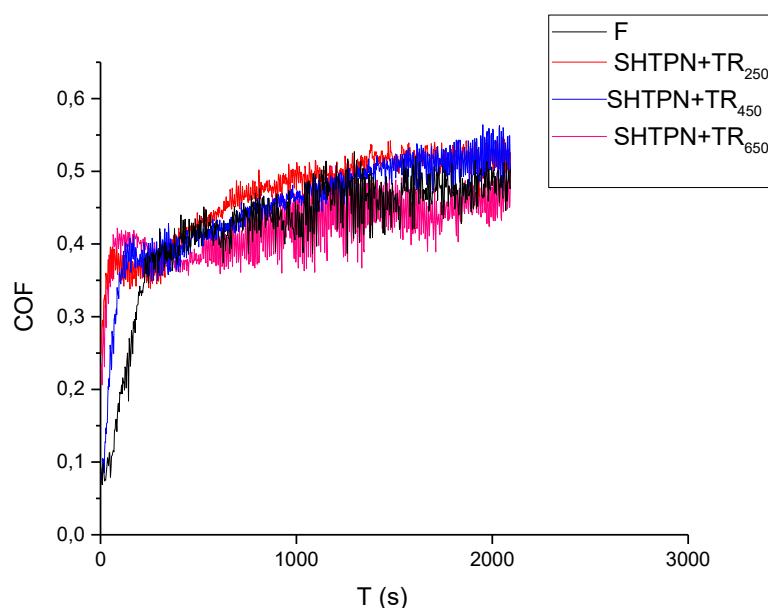


Fonte: Próprio autor.

5.4.2.1. Análise de Coeficiente de atrito (COF) e caracterização das pistas de desgaste

A partir da Figura 58, observa-se a evolução do COF para as condições avaliadas durante o ensaio intermitente.

Figura 58 - Coeficiente de atrito para as condições de estudo durante o ensaio tribocorrosão intermitente.



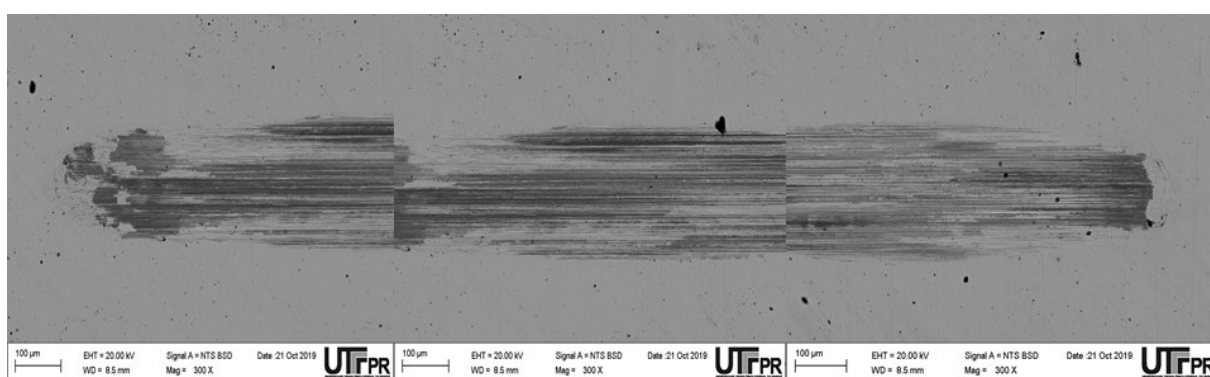
Fonte: Próprio autor.

A análise gráfica evidencia um período de running-in inicial distinto para cada condição estudada. Após o período, observa-se um leve aumento de COF em função do tempo para todas as condições. Ou seja, não foi alcançado o *steady-state* ou período estacionário ao longo do ensaio. As flutuações de COF para todas as condições são atribuídas ao movimento recíproco intermitente, onde há interrupções a cada meio ciclo (*stroke*) com o intuito de repassivação. A condição F apresentou COF com valor médio de $0,48 \mu\text{m} \pm 0,06$, valor ligeiramente inferior ao ensaio contínuo. Dentre as condições tratadas, a condição SHTPN+TR₆₅₀ apresentou menor COF com $0,47 \mu\text{m} \pm 0,06$. Já as condições SHTPN+TR₂₅₀ e SHTPN+TR₄₅₀ apresentaram valores relativamente próximos com $0,52 \mu\text{m} \pm 0,02$ e $0,52 \mu\text{m} \pm 0,02$, respectivamente. É possível observar que as condições analisadas apresentaram

comportamento distinto ao ensaio contínuo, sendo esta diferença explicada pela repassivação ocorrente durante o ensaio intermitente. (Saada, 2017)

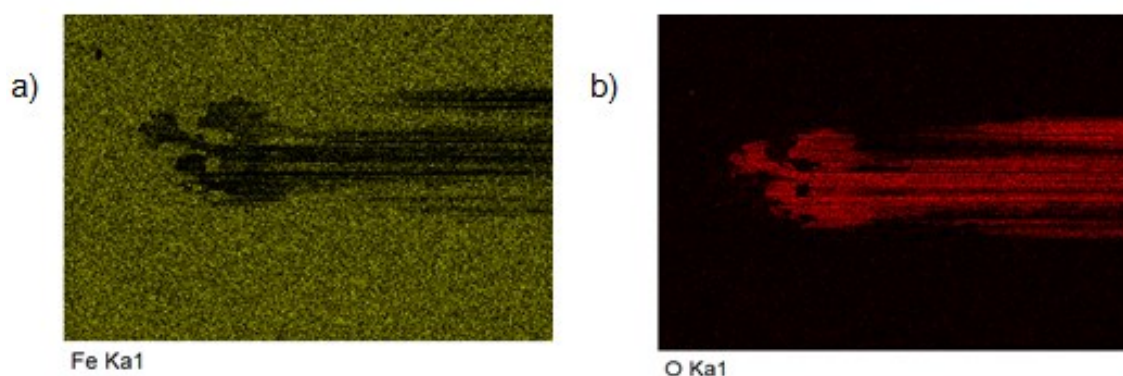
As pistas de desgastes também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura após o ensaio intermitente. A Figura 59 corresponde a pista de desgaste da condição F, apresentando o mesmo mecanismo observado no ensaio contínuo, abrasão. Diferente do ensaio contínuo, notou-se uniformidade de oxidação (Figura 60) no interior da pista, característica atribuída ao tipo de ensaio realizado.

Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente ao aço AISI 409 após a realização do ensaio Intermitente.



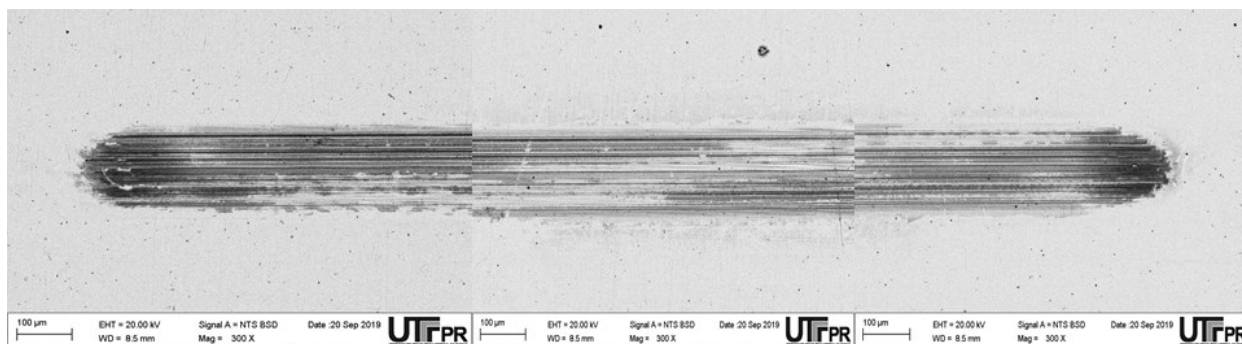
Fonte: Próprio autor.

Figura 60 - Avaliação de desgaste para a condição F, AISI 409, com mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo.



Fonte: Próprio autor.

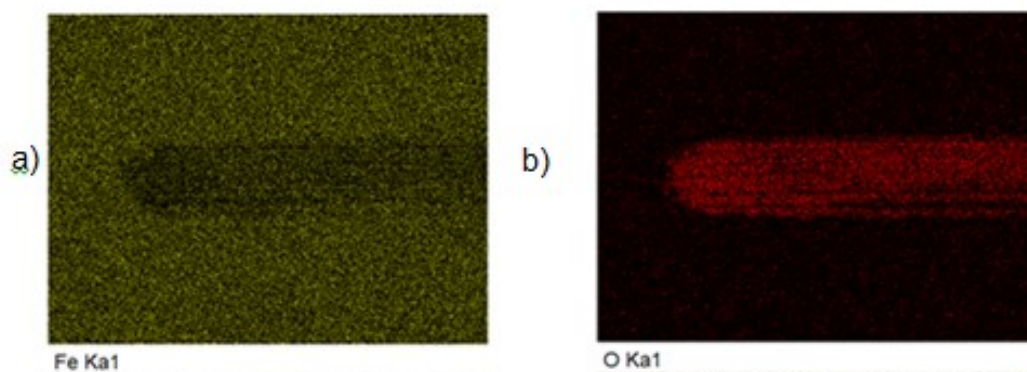
Figura 61 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR250 aço AISI 409 após a realização do ensaio intermitente.



Fonte: Próprio autor.

O comportamento das pistas de desgaste na condição SHTPN+TR₂₅₀ (Figura 61) no ensaio intermitente foram semelhantes as obtidas no contínuo, mecanismo predominante de abrasão. A Figura 62 exibe o mapeamento por EDS para a condição, evidenciando a corrosão atuante no interior da pista. Similarmente a condição anterior, observa-se maior uniformidade do óxido na região da pista.

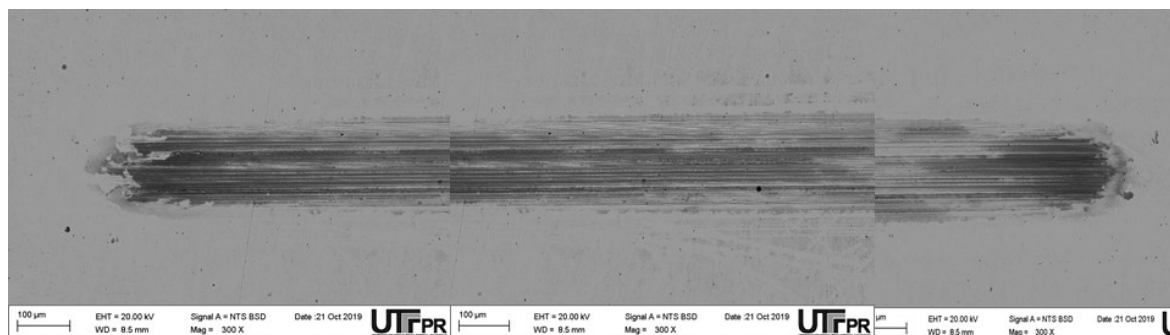
Figura 62 - Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR250 por mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo após ensaio intermitente.



Fonte: Próprio autor.

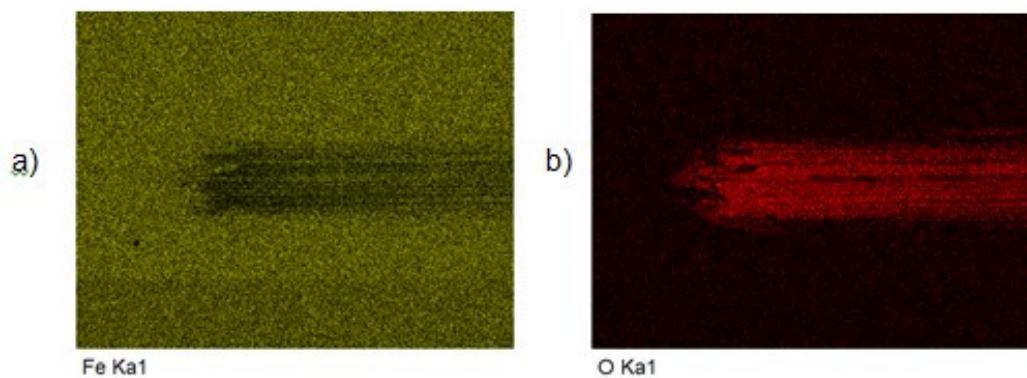
As condições SHTPN+TR₄₅₀ e SHTPN+TR₆₅₀, Figura 63 e Figura 65, apresentaram características semelhantes as condições anteriores, com mecanismo por abrasão e evidências de oxidação ao longo das pistas de desgaste. Sendo a oxidação evidenciada pelos mapeamentos de EDS (Figura 64 e Figura 66).

Figura 63 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR450 aço AISI 409 após a realização do ensaio intermitente.



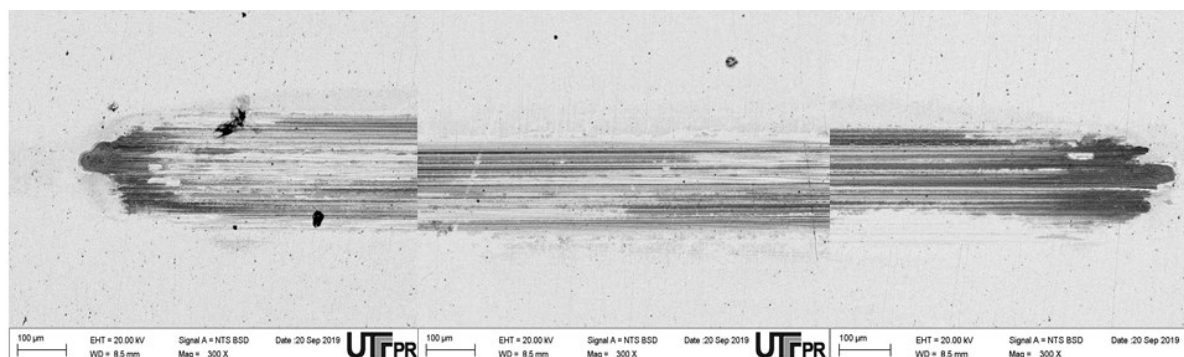
Fonte: Próprio autor.

Figura 64 - Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR450 com mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo após ensaio intermitente.



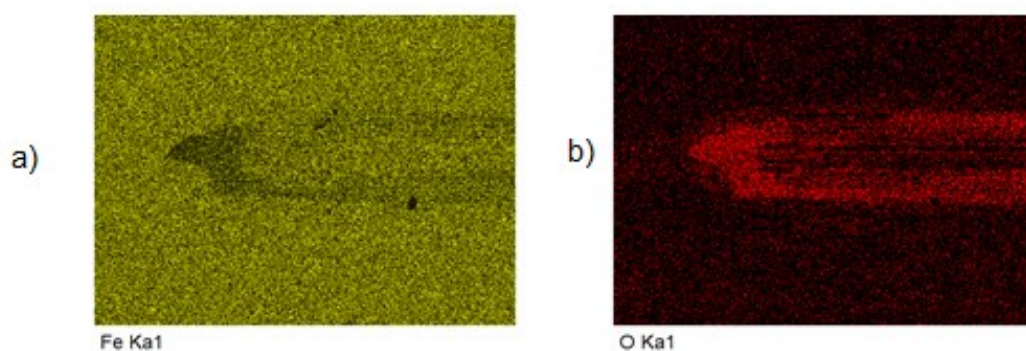
Fonte: Próprio autor.

Figura 65 - Microscopia eletrônica de varredura da pista de desgaste referente a condição SHTPN+TR650 aço AISI 409 após a realização do ensaio intermitente.



Fonte: Próprio autor.

Figura 66 - Avaliação de desgaste para a condição SHTPN+TR650 com mapeamento por EDS indicando desgaste oxidativo após ensaio intermitente.

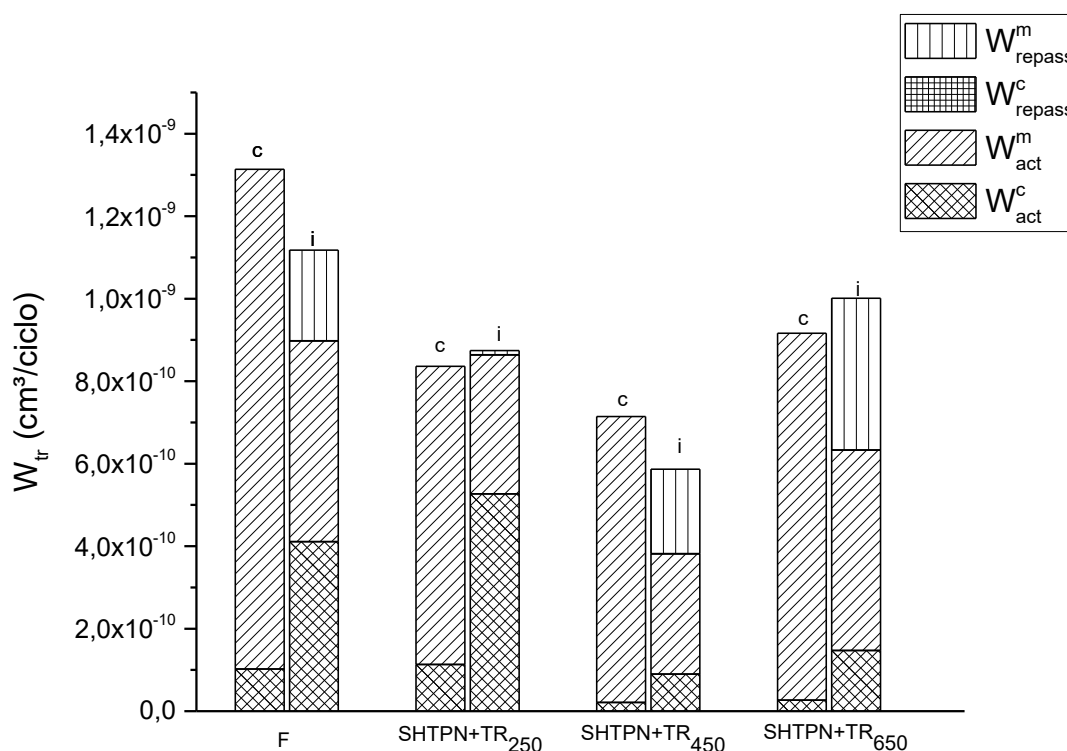


Fonte: Próprio autor.

5.4.3. Abordagem sinérgica da tribocorrosão com base no comportamento ativo/passivo.

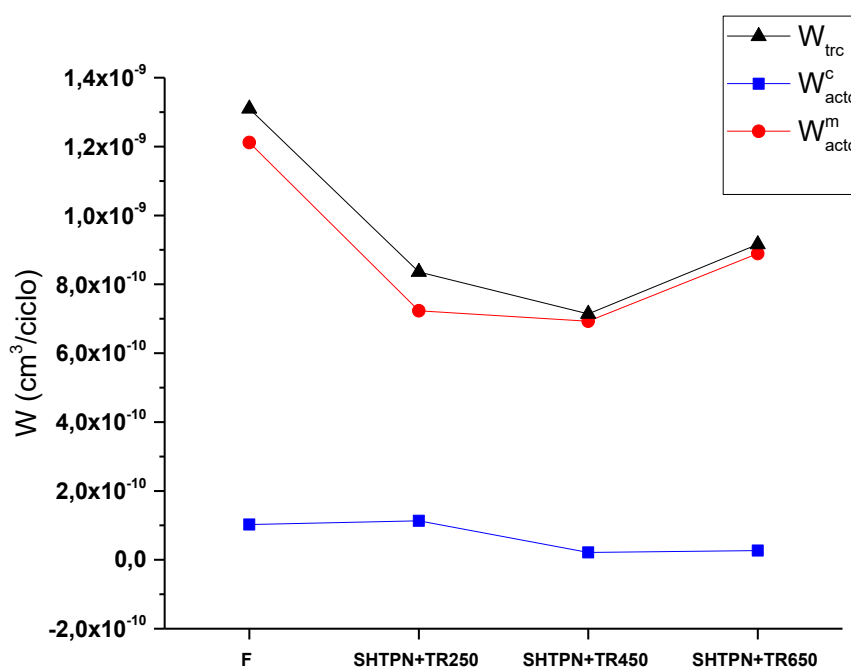
Na Tabela 11, podem ser visualizados os resultados de tribocorrosão medidos e calculados por meio das equações 30 e 31. Os resultados de perda de material, em função do volume por ciclo, são visualizados graficamente pelas Figuras 67, 68, 69 e 70. A partir dos dados gráficos, nota-se que os tratamentos promoveram a redução da perda de volume por tribocorrosão. Em uma primeira análise a redução coincide com o aumento de dureza, conforme pode ser verificado pela análise da curva vermelha e preta na Figura 70, W_{trc} e W_{tri} respectivamente. Para os dois diferentes tipos de deslizamento (contínuo e intermitente), observou-se comportamento similar ao volume total degradado. Observou-se menor perda de material para a condição de maior dureza, SHTPN+TR₄₅₀, e maior para a condição F, com dureza inferior.

Figura 67 - Contribuições de diferentes componentes para a perda total de material durante o ensaio de tribocorrosão para diferentes condições estudadas em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ e deslizamento bidirecional (reciprocating).



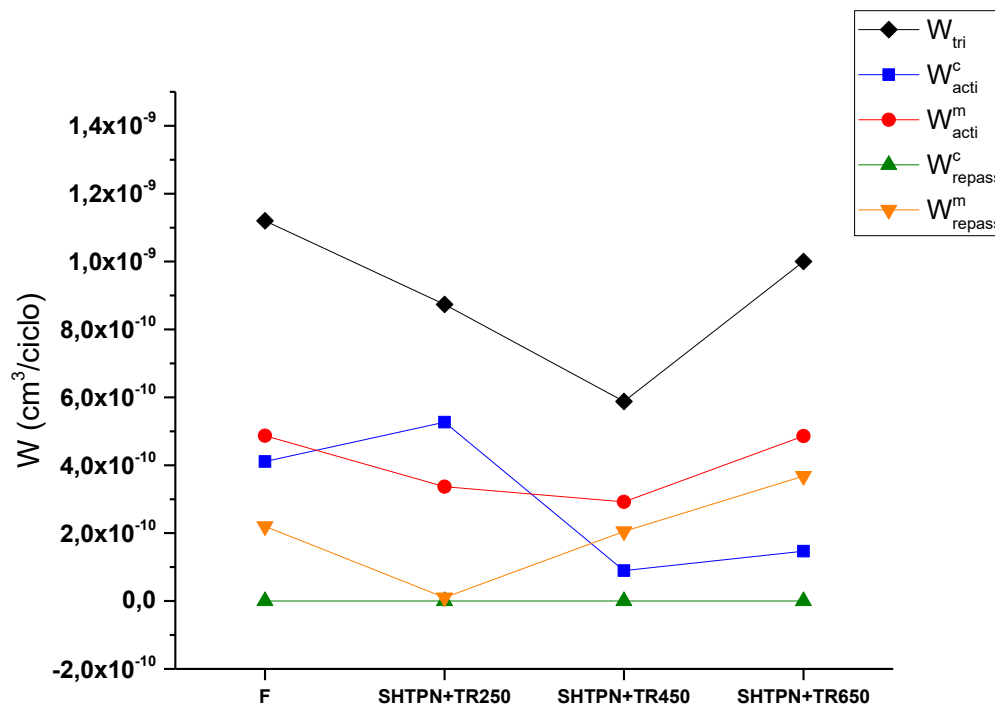
Fonte: Próprio autor.

Figura 68 - Total de desgaste por tribocorrosão e suas contribuições obtidas para a condição F, SHTPN+TR₂₅₀, SHTPN+TR₄₅₀, SHTPN+TR₆₅₀ sob deslizamento contínuo.



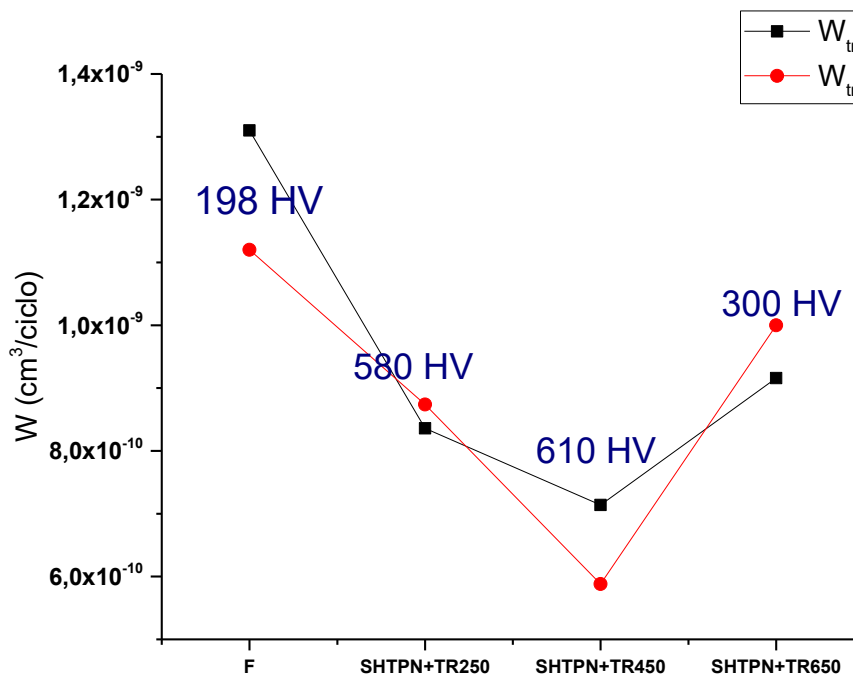
Fonte: Próprio autor.

Figura 69 - Total de desgaste por tribocorrosão e suas contribuições obtidas para a condição F, SHTPN+TR250, SHTPN+TR450, SHTPN+TR650 sob deslizamento intermitente.



Fonte: Próprio autor.

Figura 70 - Volume perdido por tribocorrosão para ensaio contínuo (W_{trc}) e intermitente (W_{tri}).



Fonte: Próprio autor.

A partir do ensaio contínuo, conforme evidenciado pelas Figuras 67 e 68, constata-se que dentre as amostradas tratadas, a SHTPN+TR₄₅₀ foi a que apresentou menor perda de material associada à tribocorrosão. A adição de nitrogênio e formação de martensita revenida a 450 °C proporcionaram maior resistência a degradação, reduzindo a perda de volume em 49,33% quando comparado ao estado de fornecimento; já as condições SHTPN+TR₂₅₀ e SHTPN+TR₆₅₀ apresentaram redução de 36,37% e 30,28%, respectivamente. Estes resultados se correlacionam com a equação de Archard, em que prediz que o volume de material desgastado tenha uma relação inversa com a dureza do material mais macio (ARCHARD; HIRST, 1956).

Tabela 11 - dados de tribocorrosão para as condições estudadas.

Condições	A_{act} (cm ²)	A_{repass} (cm ²)	W_{tr} (cm ³ /ciclo)	W_{act}^c (cm ³ /ciclo)	W_{act}^m (cm ³ /ciclo)	W_{repass}^c (cm ³ /ciclo)	W_{repass}^m (cm ³ /ciclo)	K_c	K_m
Contínuo									
F	$8,727 \times 10^{-03}$	-	$1,31 \times 10^{-09}$	$1,02 \times 10^{-10}$	$1,21 \times 10^{-09}$	-	-	$8,44 \times 10^{-2}$	
SHTPN + TR ₂₅₀	$7,798 \times 10^{-03}$	-	$8,36 \times 10^{-10}$	$1,13 \times 10^{-10}$	$7,23 \times 10^{-10}$	-	-	$1,57 \times 10^{-1}$	
SHTPN + TR ₄₅₀	$7,458 \times 10^{-03}$	-	$7,14 \times 10^{-10}$	$2,13 \times 10^{-11}$	$6,93 \times 10^{-10}$	-	-	$3,07 \times 10^{-2}$	
SHTPN + TR ₆₅₀	$7,770 \times 10^{-03}$	-	$9,16 \times 10^{-10}$	$2,69 \times 10^{-11}$	$8,89 \times 10^{-10}$	-	-	$3,02 \times 10^{-2}$	
Intermitente									
F	$3,508 \times 10^{-03}$	$3,512 \times 10^{-6}$	$1,12 \times 10^{-09}$	$4,11 \times 10^{-10}$	$4,87 \times 10^{-10}$	$1,14 \times 10^{-16}$	$2,20 \times 10^{-10}$	$5,81 \times 10^{-1}$	$2,22 \times 10^{-3}$
SHTPN + TR ₂₅₀	$3,629 \times 10^{-03}$	$3,633 \times 10^{-6}$	$8,74 \times 10^{-10}$	$5,27 \times 10^{-10}$	$3,37 \times 10^{-10}$	$5,15 \times 10^{-17}$	$1,02 \times 10^{-11}$	1,52	$3,3 \times 10^{-2}$
SHTPN + TR ₄₅₀	$3,148 \times 10^{-03}$	$3,151 \times 10^{-6}$	$5,88 \times 10^{-10}$	$8,98 \times 10^{-11}$	$2,92 \times 10^{-10}$	$3,63 \times 10^{-16}$	$2,05 \times 10^{-10}$	$1,80 \times 10^{-1}$	$1,42 \times 10^{-3}$
SHTPN + TR ₆₅₀	$4,251 \times 10^{-03}$	$4,255 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-09}$	$1,47 \times 10^{-10}$	$4,86 \times 10^{-10}$	$8,09 \times 10^{-15}$	$3,68 \times 10^{-10}$	$1,72 \times 10^{-1}$	$1,32 \times 10^{-3}$

Fonte: Próprio autor.

Ainda para o ensaio contínuo, conforme a Tabela 11, observou-se que a condição de fornecimento apresenta o maior valor de perda total por tribocorrosão (W_{trc}) dentre as condições estudadas, com $1,31 \times 10^{-9}$ cm³/ciclo. O total de desgaste é composto de 92,22% W_{actc}^m e 7,78% W_{actc}^c . B.Saada (2018) observou o mesmo comportamento para o aço AISI 304L no deslizamento contínuo, sendo a maior perda de material por contribuição mecânica. Este resultado foi atribuído ao desgaste abrasivo, intensificado pelas partículas de óxido produzidas durante o ensaio de deslizamento. Estes debrís (óxidos) contribuem para a destruição do filme passivo, resultando no efeito de sinergia discutida na revisão bibliográfica. (MISCHLER, 2008; CELIS & PONTIUX, 2012)

Adicionalmente, a condição SHTPN+TR₂₅₀ apresentou volume perdido inferior a condição F, com $8,36 \times 10^{-10}$ cm³/ciclo, exibindo o segundo melhor desempenho para as condições tratadas. A proporção da contribuição de corrosão (W_{actc}^c) em relação a condição F, observada na Figura 67, são similares. Sendo assim, a redução da contribuição da parcela de desgaste mecânico (W_{act}^m) parece ser determinante para a redução do volume perdido total W_{trc} , conforme pode ser visualizado na Figura 68.

Apesar da condição SHTPN+TR₄₅₀ possuir resistência a corrosão moderada (conforme estudado na seção 5.3), os resultados evidenciaram melhor desempenho tribocorrosivo com menor perda de material total (W_{trc} de $7,14 \times 10^{-10}$ cm³/ciclo) e menor perda de volume por corrosão da região ativa (W_{actc}). A menor perda de volume por corrosão da região ativa deve estar associada ao valor elevado de r_{actc} , indicando menor influência da pilha galvânica formada durante o deslizamento; ou seja, o par galvânico gerado entre a pista (região anódica) e a região externa (catódica) (PONTIUX, 2004; MISCHLER, 2008). Este efeito também foi evidenciado por meio da análise da Figura 45, onde observa-se menor variação entre E_{ocp} da condição de equilíbrio (antes ou após o deslizamento) e o E_{ocp}^s durante a ação mecânica.

Já condição SHTPN+TR₆₅₀ apresentou o pior desempenho à tribocorrosão dentre as condições tratadas, com $7,14 \times 10^{-10}$ cm³/ciclo; visto que dentre elas, esta apresentou menor valor de dureza. Contudo verifica-se que apesar do aumento de W_{tr} em relação a condição a SHTPN+TR₄₅₀, este valor é ainda similar a condição revenida a 250 °C, a qual apresenta dureza mais elevada. Este resultado comprova que deve haver outros fatores importantes além da dureza, como por exemplo, o efeito

galvânico entre região dentro e fora da pista e a presença de óxido atuando como tribofilme (Figura 56) (SHAN, 2016).

Conforme apresentado na revisão bibliográfica, há uma complexidade em entender o comportamento da contribuição da corrosão e ação mecânica na tribocorrosão. Concluindo assim, que esta análise não pode ser prevista baseando-se nos comportamentos isolados de desgaste e corrosão.

A partir dos valores calculados de K_c e K_m , Tabela 11, foi possível descrever os diferentes mecanismos que resultam na degradação do material, proporcionando uma interpretação mais detalhada sobre fenômenos que ocorreram durante a solicitação mecânica em ambiente corrosivo.

Ainda caracterizando o ensaio contínuo, todas as condições apresentaram valor de K_c menor que 1, indicando maior contribuição do desgaste mecânico na remoção do material, corroborando com o gráfico da Figura 68. Entretanto, conforme observado por Saada (2018), de acordo com a Tabela 11, nota-se que a razão de K_c para as amostras tratadas são maiores do que a condição de fornecimento, indicando menor perda por solicitação mecânica após o tratamento. Sendo assim, é possível afirmar que a formação da martensita de nitrogênio, bem como o refinamento de grão, promoveu aumento da resistência mecânica e conseqüentemente melhoria do desempenho tribológico do material. Resultados similares também foram encontrados por Pinto Et. Al, 2013; Saada, 2017; Saada, 2018.

As Figuras 67 e 69 evidenciam o comportamento para as condições de estudo sob deslizamento intermitente. Analisando a condição F, observa-se que das contribuições da região ativa foram quantitativamente similares, W_{acti}^c ($4,11 \times 10^{-10}$ cm³/ciclo) e W_{acti}^m ($4,87 \times 10^{-10}$ cm³/ciclo), e influentes na perda de material. Já a região repassivada apresentou menor contribuição (W_{repass}^m de $2,20 \times 10^{-10}$ cm³/ciclo e W_{repass}^c de $1,14 \times 10^{-16}$ cm³/ciclo) para a perda de volume total, indicando que a degradação do material foi principalmente afetada pela baixa resistência do material base, ou seja, a influência da região ativa foi mais significativa do que as parcelas equivalentes removidas da região repassivada.

Em relação a condição SHTPN+TR₂₅₀, a perda referente a área ativa teve maior influência por corrosão, apresentando W_{acti}^c com $5,27 \times 10^{-10}$ cm³/ciclo; e menor contribuição para a ação mecânica, com W_{acti}^m com valor de $3,37 \times 10^{-10}$ cm³/ciclo. Diomidis (2010) e Saada et al. (2017) observaram maior perda de volume por corrosão ou esforço mecânico na área ativa para o ensaio intermitente devido ao maior tempo

disponível para a repassivação do material. Em contrapartida, a região repassivada apresentou $5,15 \times 10^{-17} W_{\text{repass}}^c$ e $1,02 \times 10^{-11} W_{\text{repass}}^m$; logo a condição, conforme exibido na Figura 67, apresentou a menor perda de volume/ciclo em relação as demais condições. Sendo assim, a película passiva da condição SHTPN+TR₂₅₀ apresentou maior resistência mecânica e também a corrosão dentre as demais condições; possivelmente relacionado a maior espessura e/ou uniformidade do filme passivo, corroborando com os ensaios de corrosão (seção 5.3) (DIOMIDIS, 2010).

A condição SHTPN+TR₄₅₀, como citado anteriormente, foi a condição que apresentou menor volume de tribocorrosão no ensaio contínuo como no intermitente (W_{tri}). Conforme visualizado na Figura 67 e 69, a perda de material foi predominantemente mecânica ($W_{\text{act}}^m + W_{\text{repass}}^m$), sendo responsável por 84,52% da perda de material. Analisando os gráficos, observa-se que a alta resistência a corrosão na região da pista (R_{act}) foi crucial em minimizar a degradação do material, quando comparado a outras condições.

Já a condição SHTPN+TR₆₅₀ teve maior perda de volume total (W_{tr}) entre as condições tratadas. Analisando a Figura 67 juntamente com a Figura 69, observa-se que o desgaste da região ativa teve maior influência pela ação mecânica do que por corrosão com $4,86 \times 10^{-10}$ e $1,47 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{ciclo}$, respectivamente. Já a perda de volume da região repassivada apresentou $8,09 \times 10^{-15} W_{\text{repass}}^c$ e $3,68 \times 10^{-10} W_{\text{repass}}^m$, sendo o último mais expressivo. Indicando, portanto, baixa resistência mecânica do filme passivo dentre todas condições.

Conforme as equações 39 e 40, calculou-se os valores de K_c e K_m para deslizamento intermitente conforme Celis & Ponthioux, 2012; Diomidis, 2010; Diomidis, 2009; UNE 112086 (2016).

Analisando as condições de estudo, todas as condições, com exceção da condição SHTPN+TR₂₅₀, apresentaram $K_c < 1$; indicando prevalência da ação mecânica na perda de material. A SHTPN+TR₂₅₀, diferente das demais condições, apresentou $K_c > 1$. Este resultado indica maior contribuição de corrosão na degradação do material, sendo a reatividade do substrato a maior influência para a perda por tribocorrosão. Ao analisar a Figura 69, nota-se que a condição com maior nobreza (SHTPN+TR₂₅₀) apresentou maior perda por corrosão quando submetidas a ação mecânica, corroborando com o valor de K_c obtido. Este paradoxo pode ser possivelmente explicado pela formação de pilha galvânica discutida ao longo do trabalho.

O comportamento do filme passivo sob ação mecânica foi avaliado com base no parâmetro K_m . Conforme evidenciado na Tabela 11, todas as condições apresentaram $K_m < 1$; indicando que o filme formado apresenta pouca resistência ao desgaste e acelera a perda de volume por efeito mecânico. Sendo, portanto, o filme passivo mais sensível ao desgaste mecânico do que o material base (CELIS & PONTIHOUX, 2012; DIOMIDIS, 2010; DIOMIDIS, 2009; SAADA 2018; SAADA,2018).

6. CONCLUSÃO

Conforme a proposta do presente trabalho, avaliou-se a microestrutura, dureza, resistência à corrosão e a tribocorrosão da martensita de nitrogênio revenida em diferentes temperaturas. A partir dos resultados e discussão, têm-se as seguintes conclusões:

- A nitretação a plasma à 510 °C propiciou alta concentração de nitrogênio, em forma de nitretos (CrN , $\epsilon(\text{Fe}_2\text{-}3\text{N})$ e γ' (Fe_4N)) conforme os espectros de DRX, responsável por aumentar a dureza superficial em até 1345 $\text{HV}_{0,05}$;
- O tratamento SHTPN proporcionou a difusão do nitrogênio presente na camada de compostos em direção ao núcleo do material favorecendo a formação de martensita de nitrogênio;
- A adição de Nitrogênio, propiciou a formação da martensita de nitrogênio com profundidade de aproximadamente de até 759 μm e dureza de 626 $\text{HV}_{0,05}$;
- O tratamento térmico de tempera, aplicado as amostras tratadas pelo SHTPN, não alterou significativamente a dureza ao longo do perfil. Todavia o tratamento permitiu maior refino na microestrutura quando comparada a condição SHTPN;
- As análises de DRX para as condições F, SHTPN, SHTPN+T e SHTPN+TR_(250, 450 e 650) evidenciaram apenas picos referentes a ferro alfa ($\alpha\text{-Fe}/\alpha'\text{-Fe}$), indicando fase ferrítica, martensítica ou martensita revenida.
- A temperatura de revenimento mostrou influência nos valores de dureza. As amostras SHTPN+TR₂₅₀ e SHTPN+TR₄₅₀ apresentaram valores semelhantes, entretanto a condição SHTPN+TR₄₅₀ apresentou dureza de topo ligeiramente superior, possivelmente devido à precipitação de nitretos de cromo. Já a condição SHTPN+TR₆₅₀ apresentou queda de 50% dos valores de dureza, possivelmente devido a formação e coalescimento dos precipitados de nitretos de cromo.

- Os resultados de Tafel indicaram maior nobreza para as condições de F e SHTPN+TR₂₅₀, evidenciando a eficácia do tratamento em proporcionar aumento de dureza sem prejuízos a resistência a corrosão.
- Os ensaios de tribocorrosão (deslizamento contínuo e intermitente) revelaram que as condições tratadas exibiram maior resistência a tribocorrosão quando comparadas ao estado fornecido (AISI 409);
- O aumento da dureza se mostrou mais importante para a perda de volume total durante os ensaios de tribocorrosão, independente da corrosão. Sendo a condição a SHTPN+TR₄₅₀ a mais resistente comparada com todas as outras condições estudadas.
- Apesar de a dureza ser determinante para a perda de volume nas condições tribológicas estudadas, a sinergia entre desgaste e corrosão para o deslizamento contínuo mostrou que o desgaste mecânico foi predominante para a perda total de material. O mesmo foi evidenciado para o deslizamento intermitente, com exceção da condição SHTPN+TR₂₅₀. Já o comportamento referente região repassivada indicou que a formação do filme passivo acelerou a remoção de material.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios intermitentes com tempo de latência maiores e com a mesma quantidade de ciclos do ensaio contínuo;
- Realizar testes de deslizamento contínuo concomitante com análise de impedância;
- Adicionar análise de perda de massa com objetivo de corroborar com as análises de volume perdido por tribocorrosão.

REFERÊNCIAS

ANANTHA, Krishnan Hariramabadrán et al. Experimental and modelling study of the effect of tempering on the susceptibility to environment-assisted cracking of AISI 420 martensitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 148, p. 83-93, 2019.

ANGELINI, V. et al. Dry sliding behavior (block-on-ring tests) of AISI 420 martensitic stainless steel, surface hardened by low temperature plasma-assisted carburizing. **Tribology International**, v. 103, p. 555-565, 2016.

ARAÚJO, J. **Estudo de propriedades mecânicas do polipropileno moldado por injeção em insertos de resinas**. 2010. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, 2010.

ARCHARD, J. F.; HIRST, W. The Wear of Metals under Unlubricated Conditions. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, v. 236, n. 1206, p. 397–410, 1956.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). **Corrosion**. Metals Handbook, v.13a, 2003.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). **Surface Engineering**. Metals Handbook. v.5, 1994.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). **Metallography and Microstructures**. Metals Handbook, v.9, 2004.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). **Alloy phase diagrams**. Metals Handbook, v.3, 1992.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). Friction, lubrication, and wear technology. Metals Handbook, v.18, 1992.

ASSUMPÇÃO, ROBERTO LUÍS. **Resistência a corrosão da camada martensítica formada na superfície do aço inoxidável ferrítico 409 tratado por shtpn**. UTFPR: Curitiba, 2013.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate , Sheet , and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. ASTM A 240, 2004.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear. ASTM-G133, 2016.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Terminology Relating to Wear and Erosion. ASTM-G40, 2017.

ASTM INTERNATIONAL. G 46-94 Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. G 46, 2010.

ASTM INTERNATIONAL. Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion. ASTM G119, 2016.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**. ASTM G59, 2014.

BAGOTSKY, Vladimir S. (Ed.). **Fundamentals of electrochemistry**. John Wiley & Sons, 2005.

BALART, M. J. et al. The onset of tensile residual stresses in grinding of hardened steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 367, n. 1-2, p. 132-142, 2004.

BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. Springer Science & Business Media, 2003.

BERTON, E M et al. Nitrogen enrichment of AISI 409 stainless steel by solution heat treatment after plasma nitriding. **Kovové Materiály**: v. 55, n. 41, p. 317–321, 2017.

BERTON, Elisiane Maria. **efeito das temperaturas de têmpera e de revenido na resistência à corrosão da camada martensítica de alto nitrogênio produzida por shtpn sobre o aço aisi 409**. UTFPR: Curitiba, 2014.

BLAU, Peter J. **Friction science and technology: from concepts to applications**. CRC press, 2009.

BORGES, P. C.; ROCHA, L. A. Solution heat treatment of plasma nitrided 15-5PH stainless steel-Part I: Improvement of the corrosion resistance. **Kovové Materiály**, v. 49, n. 2, p. 107-117, 2011.

BUENO, A. H.S. et al. Tribocorrosion evaluation of hydrogenated and silicon DLC coatings on carbon steel for use in valves, pistons and pumps in oil and gas industry. **Wear**, 2018.

CALLISTER JR, William D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 8.ed. New York: John Wiley & Sons, 2012.

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

CHAIWAN, Sitthichoke et al. Investigation of sub-surface damage during sliding wear of alumina using focused ion-beam milling. **Wear**, v. 252, n. 7–8, p. 531–539, 2002.

CHIAVERINI, Vicente. **Aço e Ferros Fundidos**. São Paulo: ABM–Associação Brasileira de Metais, 1990.

CORRADI, Marco et al. A review of the use of stainless steel for masonry repair and reinforcement. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 335–346, 2018.

CORTIE, M.; DU TOIT, M. **Stainless Steels, Ferritic**. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016.

G. Dearnaley, in J. W. Mayer (ed.), Proc. 4th. Int. Conf on Ion Beam Modification of Materials, Cornell University, Ithaca, NY, July 16-20, 1984, in Nucl. Instrum. Methods, to be published.

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

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

ESPALLARGAS, N. et al. A new experimental technique for quantifying the galvanic coupling effects on stainless steel during tribocorrosion under equilibrium conditions. **Wear**, v. 307, n. 1-2, p. 190-197, 2013.

FONTANA, Mars Guy et al. **Corrosion engineering**. McGraw-hill, 1986.

GAHR, K.H. **Microstructure and wear of materials**. Elsevier, 1987.

GARZÓN, C. M.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Nitretação Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis. **Revista Matéria**, 2005.

GAVRILJUK, V. G.; BERNS, H. (1999). **High Nitrogen Steels**. Berlin: VERLAG, SPRINGER.

GENTIL. V. **Corrosão**. 3a Ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S.A, 1996.

GWALANI, Bharat et al. Microstructure and wear resistance of an intermetallic-based Al_{0.25}Ti_{0.75}CoCrFeNi high entropy alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 210, p. 197-206, 2018.

HOLMBERG, K; MATTHEWS, A. **Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering**. Elsevier, 2009.

HUTCHINGS, I Han. **Tribology**. 2^a ed. Cambridge, 2017.

HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E. et al. Tribocorrosion study of martensitic and austenitic stainless steels in 0.01 M NaCl solution. **Tribology International**, 2016.

ITAL, T. **Processo de enriquecimento de nitrogênio e seu efeito na microestrutura e dureza do aço inoxidável 15-5ph**. UTFPR: Curitiba, 2008.

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

LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMP, M. Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24–25, p. 3913–3929, 2001.

LI, Xiaodong; BHUSHAN, Bharat. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. **Materials Characterization**, v. 48, n. 1, p. 11–36, 2002.

LOMBARDI, C. **Estudo da influência da fase ferrítica sobre o comportamento de corrosão de aços inoxidáveis austeníticos**. IPEN: São Paulo, 1993.

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

LOUBET, J. L. et al. **Vickers indentation curves of magnesium oxide (MgO)**. 1984.

MAFTOUM, Ricardo Almeida; BORGES, Paulo César; MARQUEZE, Cleide Maria. Influência do nitrogênio na resistência à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico. **Revista Matéria**: v. 22, 2017.

MATERIALS, The; LANGER, E L. The Materials Information Company. Technology, p. 2173, 1991.

MERLE, Benoit; MAIER-KIENER, Verena; PHARR, George M. Influence of modulus-

to-hardness ratio and harmonic parameters on continuous stiffness measurement during nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 134, p. 167–176, 2017.

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

MODENESI, Paulo. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis**. SENAI: São paulo, 2001.

MUÑOZ, A; ESPALLARGAS, N. Tribocorrosion mechanisms in sliding contacts. In: **Tribocorrosion of passive metals and coatings**. Woodhead Publishing, 2011. p. 118-152.

NOYAN, Ismail C.; COHEN, Jerome B. **Residual stress: measurement by diffraction and interpretation**. Springer, 2013.

OBADALE, Babatunde Abiodun et al. Tribocorrosion behaviours of AISI 310 and AISI 316 austenitic stainless steels in 3.5% NaCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 171, p. 239-246, 2016.

OCHOA, D. **Estudo do desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento**. 2007. Universidade de São Paulo: São Paulo, 2007.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal Material Research*, v.7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.

OUTOKUMPU. **Handbook of Stainless Steel**. Sandvikens Tryckeri, p. 1–89, 2013.

PANOSSIAN, Zehbour. **Manual corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. Eletropaulo, 1996.

PETHICA, J. B.; HUTCHINGS, R.; OLIVER, W. C. Nanoindentation technique. **Phil. Mag**, v. 48, p. 593-597, 1983.

PEREZ, Nestor. **ELECTROCHEMISTRY AND CORROSION SCIENCE**. 2004. University of Puerto Rico, 2004.

PINTAUDE, Giuseppe. Introduction of the Ratio of the Hardness to the Reduced Elastic Modulus for Abrasion. In: **Tribology-Fundamentals and Advancements**. IntechOpen, 2013.

PINTO, R.A.; HUNGRIA, V.; BORGES, P. C; PINTAUDE, G. Desgaste por deslizamento da camada martencítica obtida por meio do SHTP no aço inoxidável Ferrítico AISI 409. **CIBEM – VI Congresso Ibero-Americano em Engenharia Mecânica**, 2013.

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

POGGIE, R. A.; WERT, J. J. The influence of surface finish and strain hardening on near-surface residual stress and the friction and wear behavior of A2, D2 and CPM-10V tool steels. **Wear**, v. 149, n. 1-2, p. 209-220, 1991.

PRINCETON, Application Note. CORR-4. **Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques**, 2000.

QUADROS et al. Evaluation of tempering temperatures in nitrogen martensitic layer sensitization formed on steel AISI 409 after STHPN and quenching. **SBPmat**: 2019.

QUINN, T. F. J.; SULLIVAN, J. L.; ROWSON, D. M. Origins and development of oxidational wear at low ambient temperatures. **Wear**, v. 94, n. 2, p. 175-191, 1984.

REIS, R. F.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C. Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1. **Journal of Materials Science**, 2010.

REIS, R.F; BORGES, P.C; PANDOLFO,V. Nitretação por plasma do aço ISO 5832-1 em alta temperatura: Influência do tempo de tratamento e sua aplicação no processo"

SHTPN". **Revista Matéria**, v. 18, n. 4, p. 1525-1540, 2013.

REIS, R F; SCHREINER, W.H; BORGES, P C. Nitretação do aço inoxidável aisi 316l a altas temperaturas: influência na camada nitretada. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 3, p. 183–187, 2006.

REIS, R F; MALISKA, A.M; BORGES, P C. Nitretação a plasma do aço iso 5832-1: influência de temperaturas elevadas de processamento. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 4, 205-210, 2007.

ROBERGE, Pierre R. **Handbook of corrosion engineering**. McGraw-Hill,, 2000.

ROMAM, Celso. **Avaliação das propriedades mecânicas e emissão de ruído de roldanas poliméricas de pom/tpu utilizadas na indústria moveleira**. Universidade de caxias do sul, 2014.

SAADA, B.F; ELLEUCH, K; PONTIAUX, P; GEY, N. The effect of nanocrystallized surface on the tribocorrosion behavior of 304L stainless steel. **Wear**, v. 394, p. 71-79, 2018.

SAADA, B.F; ELLEUCH, K; PONTIAUX, P. On the Tribocorrosion Responses of Two Stainless Steels. **Tribology Transactions**, v. 61, n. 1, p. 53-60, 2018.

SAADA, B.F; ANTAR, Z; ELLEUCH, K; PONTIAUX, P, On the tribocorrosion behavior of 304L stainless steel in olive pomace/tap water filtrate, **Wear**, p. 328–329 2015.

SHAN, Lei et al. Tribocorrosion behaviors of PVD CrN coated stainless steel in seawater. **Wear**, v. 362–363, p. 97–104, 2016.

SIMMONS, J. W. (1996). Overview: high-nitrogen alloying of stainless steel. **Materials Science and Engineering**, 207, 159–169.

SOUZA, G. B.; FOERSTER, C. A.; DA SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M. de.

Nanomechanical Properties of Rough Surfaces. **Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 159-163, 2006.

STACHOWIAK, Gwidon Batchelor. **Engineering tribology**. 3. ed., 2005.

STRAFFELINI, G.; TRABUCCO, D.; MOLINARI, A. Oxidative wear of heat-treated steels. **Wear**, v. 250, n. 1-12, p. 485-491, 2001.

STINVILLE, J. C. et al. Anisotropy changes in hardness and indentation modulus induced by plasma nitriding of 316L polycrystalline stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 1, p. 37-40, 2011.

SUBBIAH, Ram et al. Investigation on Microstructure and Mechanical Properties of Treated AISI 440 Steel by Tempering Process-A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 2802-2805, 2019.

SUN, Yong. Tribocorrosive behaviour of low temperature plasma-nitrided PH stainless steel sliding against alumina under linear reciprocation with and without transverse oscillations. **Wear**, v. 362, p. 105-113, 2016.

SUNG, J. H. et al. Phase changes of the AISI 430 ferritic stainless steels after high-temperature gas nitriding and tempering heat treatment. **Materials Science and Engineering: A**, v. 489, n. 1-2, p. 38-43, 2008.

TIER, Marco Antônio Durlo. **Avaliação Da Resistência Ao Desgaste Do Aço Aisi M2 Nitretado a Plasma**. UFRGS: Porto Alegre, 1998.

TORO, A; MISIOLEK, W.; TSCHIPTSCHIN, A. Correlations between microstructure and surface properties in a high nitrogen martensitic stainless steel. **Acta materialia**, v. 51, n. 12, p. 3363-3374, 2003.

TSUI, T. Y.; OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part I. Experimental studies in an aluminum alloy. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 752-759, 1996.

UNE 112086. Ensayos de tribocorrosión en materiales pasivos. **Aenor**: 2016.

WEN, Shizhu; HUANG, Ping. **Principles of tribology**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2012.

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

YANG, W. J. et al. Enhancement of mechanical property and corrosion resistance of 316 L stainless steels by low temperature arc plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 298, p. 64–72, 2016.

XI, Yun-tao; LIU, Dao-xin; HAN, Dong. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 12, p. 2577-2583, 2008.

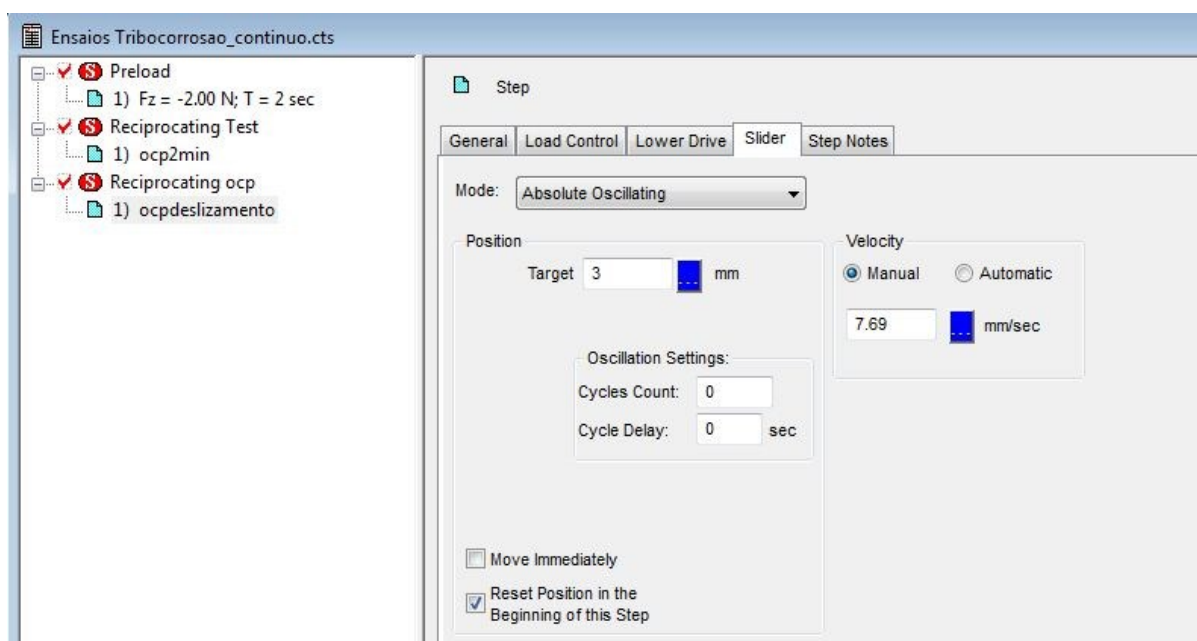
ZAMBON, M.F ET AL. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA NITRETAÇÃO IÔNICA DOS AÇOS DIN16MnCr5, AISI-420 E SAE-4140. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 29, n.2, p. 77–80, 2010.

ZHANG, B et al. Comparison of tribocorrosion behavior between 304 austenitic and 410 martensitic stainless steels in artificial seawater. **Rsc Advances**, v. 6, n. 109, p. 107933-107941, 2016.

ZHU, X. M.; LEI, M. K. Pitting corrosion resistance of high nitrogen fcc phase in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, n. 1-3, p. 400-403, 2000.

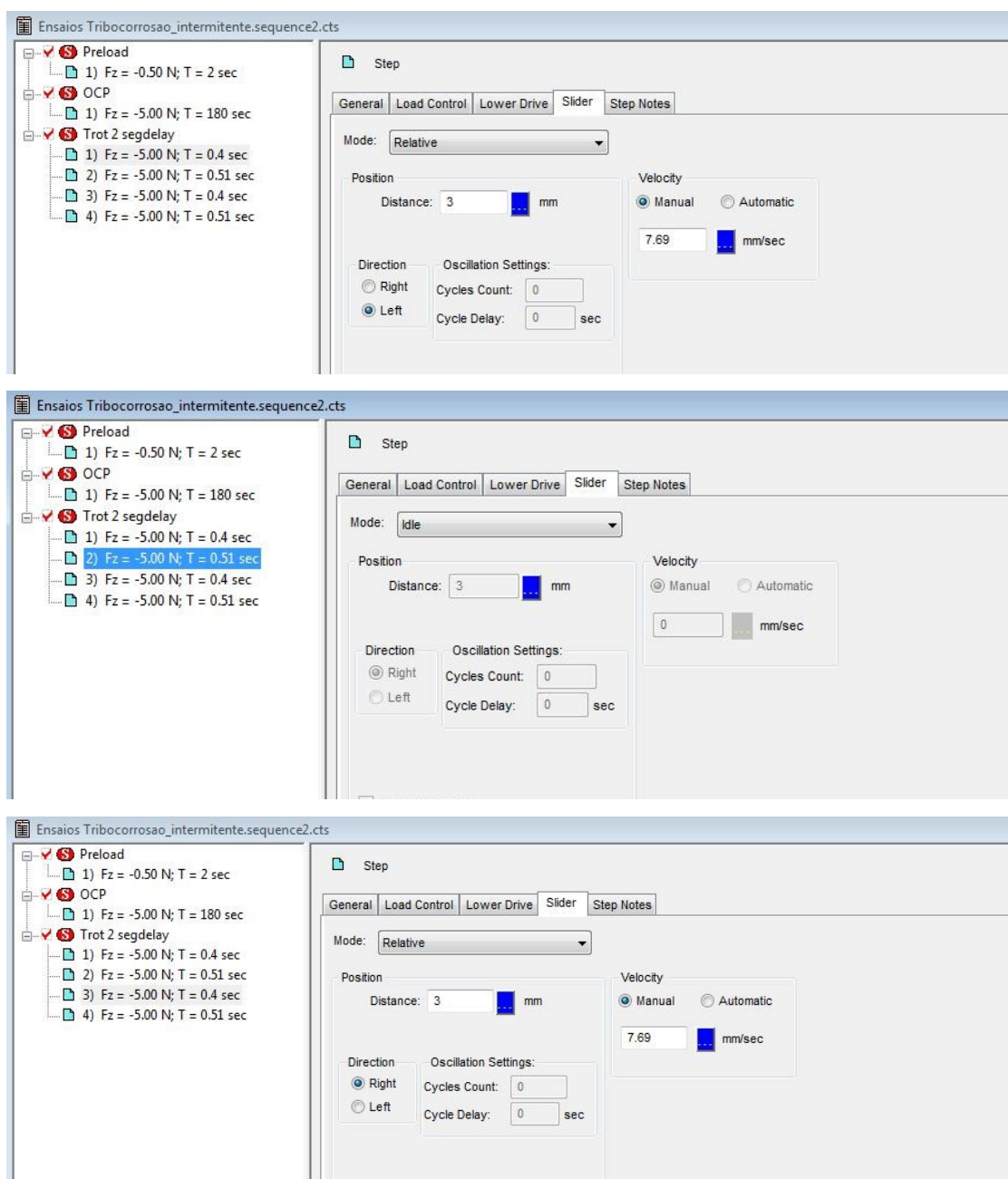
ANEXOS

ANEXO A – Modo de configuração *absoluta oscilatorio* utilizado pelo software do tribômetro (CETR®, modelo UMT Multi-Specimen Test System) para o ensaio de deslizamento contínuo.



Fonte: Próprio autor.

ANEXO B – Modo de configuração *relativo* utilizado pelo software do tribômetro (CETR[®], modelo UMT Multi-Specimen Test System) para o ensaio de deslizamento intermitente.



Fonte: Próprio autor.