



Universidade Federal do ABC



**Estudo do comportamento de tribocorrosão do aço inoxidável 316L com
tratamento superficial de passivação em ácido cítrico**

Américo Tomás da Costa

SANTO ANDRÉ

2019



Universidade Federal do ABC



Estudo do comportamento de tribocorrosão do aço inoxidável 316L com tratamento superficial de passivação em ácido cítrico

Américo Tomás da Costa

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados. Linha de pesquisa: Materiais Funcionais Avançados.

ORIENTADOR: PROF. DR. RENATO ALTOBELLI ANTUNES

SANTO ANDRÉ

2019

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

da Costa, Américo Tomás

Estudo do comportamento de tribocorrosão do aço inoxidável 316L com tratamento superficial de passivação em ácido cítrico / Américo Tomás da Costa. — 2019.

139 fls. : il.

Orientador: Renato Altobelli Antunes

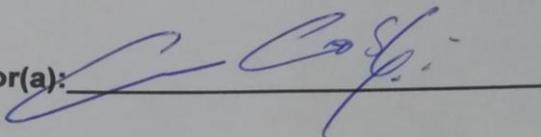
Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2019.

1. Tribocorrosção. 2. AISI316L. 3. Aço Inoxidável. 4. Passivação. 5. Ácido Cítrico. I. Antunes, Renato Altobelli. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2019. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) orientador(a).

Santo André, 07 de maio de 2019

Assinatura do(a) autor(a):



Assinatura do(a) orientador(a):





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP

CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Americo Tomas da Costa, realizada em 13 de fevereiro de 2019:

Renato Altobelli Antunes

Prof.(a) Dr.(a) **Renato Altobelli Antunes** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Roosevelt Droppa Junior

Prof.(a) Dr.(a) **Roosevelt Droppa Junior** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Everaldo Carlos Venancio

Prof.(a) Dr.(a) **Everaldo Carlos Venancio** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Humberto Naoyuki Yoshimura** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Alejandro Andres Zuniga Paez** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

AGRADECIMENTOS

Ao meu Orientador Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes, por toda sua dedicação e apoio na execução dos trabalhos, por sua atenção compreensão e generosidade;

A meu irmão e parceiro Mestre Cleber Lucius da Costa pelo incondicional incentivo e companheirismo nos estudos e na vida;

A Amiga Camila Boldrini pelo suporte nas duvidas e dificuldades;

A meu Pai, Adhemar da Costa, saudoso que passou, mas vive em mim;

Ao CNPQ pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento do projeto;

A CAPES pelo suporte financeiro durante o decorrer dos trabalhos;

Ao Setor de Bolsas de Estudo da UFABC pelo suporte financeiro durante o decorrer dos trabalhos.

RESUMO

Neste trabalho foram realizados tratamentos superficiais de passivação no aço inoxidável 316L baseados em soluções de ácido cítrico, como uma alternativa para os tratamentos feitos à base de ácido nítrico, os mais comuns para esta finalidade. Foram realizados ataques em soluções de ácido cítrico em variadas concentrações e em ácido nítrico a 30% como referência. Os tratamentos foram realizados a temperatura ambiente por tempos de 15, 30 e 60 minutos. Após a realização dos tratamentos, foram realizados ensaios eletroquímicos preliminares de monitoramento do Potencial de Circuito Aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica para a determinação das condições de tratamento com melhor desempenho frente à corrosão. Além disso, foram feitas análises da composição do filme passivo por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. As condições selecionadas foram submetidas a ensaios de tribocorrosão. Foram realizados ensaios com a geometria esfera-contra-disco com cargas aplicadas de 1 N e 10 N. Estes ensaios foram conduzidos a seco e na presença de solução de NaCl 0,1M a temperatura ambiente. Preliminarmente, foram selecionados os tratamentos com soluções de ácido cítrico a 10 % e 20 % por 15 minutos pois estes apresentaram resistência à corrosão semelhante à condição de referência, tratada com solução de ácido nítrico a 30%. Os ensaios de tribocorrosão foram realizados no potencial de circuito aberto (PCA) e com potenciais aplicados de 100, 300 e 500 mV acima do PCA. O filme passivo se tornou mais rico em cromo e molibdênio para as amostras passivadas em solução de ácido cítrico 10% por 15 minutos o que está provavelmente relacionado à sua boa resistência à corrosão. As correntes medidas durante os ensaios de tribocorrosão foram dependentes da força normal e do potencial aplicado. As correntes mais altas foram obtidas para os ensaios conduzidos com 10 N e 500 mV acima do PCA. O efeito positivo dos tratamentos de passivação sobre a resistência à corrosão do aço foi mais facilmente percebido quando a carga aplicada foi 1 N. Os resultados indicam que a força normal tem uma influência marcante sobre o comportamento de tribocorrosão do aço 316L.

Palavras-chave: Tribocorrosão; AISI 316L; Aço Inoxidável; Passivação; Ácido Cítrico

ABSTRACT

In this work, citric acid passivation surface treatments were carried out with AISI 316L stainless steel specimens as an alternative to the traditional passivation in nitric acid solutions. The treatment was performed in citric acid solutions with varying concentrations, taking 30% v/v nitric acid solution as reference. The treatments were performed at room temperature for 15, 30 and 60 minutes. After passivation, samples were subject to preliminary electrochemical tests consisting of open circuit potential monitoring, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. The main goal was to identify the treatment conditions that promoted the best corrosion resistance to the 316L steel. Furthermore, the composition of the passive film was examined by X-ray photoelectron spectroscopy. The elected conditions were subject to tribocorrosion tests. A ball-on-disc tribometer was employed with this purpose. The tests were conducted at two different applied loads, 1 N and 10 N in 0.1 M NaCl solution at room temperature. Dry wear tests under the same condition were also performed for comparison. Initially, the treatments performed in 10% and 20% citric acid solutions for 15 minutes were selected to the tribocorrosion tests, since they presented similar corrosion behavior when compared to the samples passivated in 30% v/v nitric acid solution. The tribocorrosion tests were carried out at the open circuit potential (OCP) and at +100 mV, +300 mV and +500 mV with respect to the OCP. The passive film was enriched with chromium and molybdenum for the samples passivated in the 10% citric acid solution for 15 minutes which is probably related to its good corrosion resistance. The currents measured during the tribocorrosion tests were dependent on the applied normal load and potential. The highest currents were observed for the tests conducted at 10 N and at +500 mV above the OCP. The positive effect of the passivation treatments on the corrosion resistance of the steel was more easily perceived when the applied load was 1 N. The results point to a marked influence of the normal load on the tribocorrosion behavior of the 316L steel.

Keywords: tribocorrosion; AISI 316L; stainless steel; passivation; citric acid

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema das formas mais comuns de corrosão (figura adaptada de McCafferty, 2010).....	7
Figura 2 Esquema de Célula de Tribocorrosão pino contra disco. Fonte: adaptado de Obadelle, 2016.....	14
Figura 3. Tipos de interação entre amostra e esfera em tribômetro. Figura adaptada de Stachowiak et.al. 2012.	15
Figura 4 Esquema de superposição do espectro sobre os orbitais eletrônicos da amostra de chumbo, adaptado de Watts e Wolstenholme (2003).....	20
Figura 5 Célula padrão de 3 eletrodos	23
Figura 6 Desenho dos discos utilizados nos ensaios de tribocorrosão, imagem adaptada pelo autor.	25
Figura 7 Disco para ensaio em tribômetro com pista de 20 mm de diâmetro, adesivo em vinil para isolamento do restante da superfície. Foto feita pelo autor.	26
Figura 8 Ensaio de tribocorrosão em potencial de circuito aberto OCP, com as três fases demarcadas.....	28
Figura 9. Célula de tribocorrosão de três eletrodos montada. Foto feita pelo autor.	29
Figura 10. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido nítrico 30% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	31
Figura 11 Diagramas de EIE para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido nítrico 30% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente. a) diagramas de Bode; b) diagramas de Nyquist.....	34
Figura 12 Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido nítrico 30% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	35
Figura 13 Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 10% por diferentes tempos.	

Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	37
Figura 14. Diagramas de EIE para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 10% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente. a) diagramas de Bode; b) diagramas de Nyquist.....	39
Figura 15. Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 10% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	40
Figura 16. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 20% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	41
Figura 17. Diagramas de EIE para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 20% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente. a) diagramas de Bode; b) diagramas de Nyquist.	44
Figura 18. Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 20% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	45
Figura 19. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 30% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	46
Figura 20. Diagramas de EIE para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 30% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente. a) diagramas de Bode; b) diagramas de Nyquist.	48
Figura 21. Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 30% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	49
Figura 22. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço inoxidável 316L sem tratamento e com condições selecionadas de passivação.	

Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	51
Figura 23 Diagramas de Bode para o aço inoxidável 316L sem tratamento e com condições selecionadas de passivação. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	52
Figura 24. Diagramas de Nyquist para as condições sem tratamento e com condições selecionadas de passivação. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	53
Figura 25. Curvas de polarização potenciodinâmica para as condições sem tratamento e com condições selecionadas de passivação. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.	54
Figura 26 Pite encontrado em amostra C- 30%-60'. À direita é mostrado um exemplo da determinação da profundidade máxima a partir do perfil transversal do pite utilizando MCVL.	56
Figura 27 Espectro de XPS, varredura ampla, da amostra C-20%-15'.....	57
Figura 28. Espectro de alta resolução para o Mo 3d do aço inoxidável 316L sem tratamento superficial de passivação.	58
Figura 29. Espectro de alta resolução para o O1s obtido da amostra sem tratamento superficial de passivação.	59
Figura 30. Espectro de alta resolução para o Fe2p obtido da amostra sem tratamento superficial de passivação em solução ácida.	60
Figura 31 Espectro de alta resolução para o Níquel 2p obtido da amostra sem tratamento superficial de passivação em solução ácida.	61
Figura 32 Espectro de alta resolução para o Cromo 2p obtido da amostra sem tratamento superficial de passivação em solução ácida.	62
Figura 33. Perfil de profundidade obtido da amostra de aço inoxidável 316L sem tratamento superficial.	68
Figura 34 Perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido nítrico 30% v/v por diferentes tempos: a) 15'; b) 30'; c) 60'.	69
Figura 35 Perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido cítrico 10% por diferentes tempos: a) 15'; b) 30'; c) 60'.	71
Figura 36 Perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido cítrico 20% por diferentes tempos: a) 15'; b) 30'; c) 60'.	73

Figura 37 Perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido cítrico 30% por diferentes tempos: a) 15'; b) 30'; c) 60'.....	74
.Figura 38 Relação de Cr/Fe (37 a), Ni/Fe (37 b) e Mo/Fe (37 c) em função do tempo de sputtering para as amostras sem tratamento e tratadas em ácido nítrico 30%.	77
Figura 39 Relação de Cr/Fe (38 a), Ni/Fe (38 b) e Mo/Fe (38 c) em função do tempo de sputtering para as amostras sem tratamento e tratadas em ácido cítrico 10%.	79
Figura 40 Relação de Cr/Fe (39 a), Ni/Fe (39 b) e Mo/Fe (39 c) em função do tempo de sputtering para as amostras sem tratamento e tratadas em ácido cítrico 20%.	80
Figura 41 Relação de Cr/Fe (40 a), Ni/Fe (40 b) e Mo/Fe (40 c) em função do tempo de sputtering para as amostras sem tratamento e tratadas em ácido cítrico 30%.	82
Figura 42 Variação do coeficiente de atrito com o tempo para os ensaios realizados a seco: a) ensaios com carga de 1 N; b) ensaios com carga de 10 N.	83
Figura 43 Rugosidade superficial média (Ra) das condições experimentais avaliadas nos ensaios de desgaste.	84
Figura 44. Imagem da trilha de desgaste para o ensaio realizado a seco com 1 N de carga num disco do aço 316L sem tratamento.	86
Figura 45 Larguras das trilhas de desgaste formadas nos ensaios a seco com cargas de 1 N e 10 N.	86
Figura 46 Rugosidade das trilhas de desgaste para os ensaios realizados a seco com carga de 1N e 10N	87
Figura 47 Variação do potencial durante ensaio de tribocorrosão em condição de circuito aberto para cargas de 1 N (a) e 10 N (b).	89
Figura 48 Variação do coeficiente de atrito para ensaios de tribocorrosão em potencial de circuito aberto com cargas de: a) 1 N e b) 10 N.	90
Figura 49 Rugosidade média das trilhas de desgaste para os ensaios conduzidos em OCP com carga de 1 N.	92
Figura 50 Rugosidade média das trilhas de desgaste para os ensaios conduzidos em OCP com carga de 10 N.	92

Figura 51 Largura média das trilhas de desgaste dos ensaios de tribocorrosão em OCP para 1 N e 10 N.	94
Figura 52. Micrografia de MCVL da trilha de desgaste após ensaio de tribocorrosão realizado em amostra do aço 316L sem tratamento de passivação em condição de circuito aberto com 10 N de carga.	95
Figura 53 Exemplo de como foi feita a medida da largura da trilha de desgaste no software que acompanha o microscópio confocal de varredura a laser.....	95
Figura 54 Variação da densidade de corrente em função do tempo durante ensaios de tribocorrosão realizados com potencial fixo de 100 mV acima do OCP para cargas de 1 N (a) e 10 N (b).....	96
Figura 55 Variação do coeficiente de atrito para ensaios de tribocorrosão em potencial de 100 mV acima do OCP, com cargas de: a) 1 N e b) 10 N.	97
Figura 56 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 100 mV acima do OCP e carga de 1 N.	98
Figura 57 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 100 mV acima do OCP e carga de 10 N.	99
Figura 58 Largura média das trilhas de desgaste após os ensaios de tribocorrosão realizados com 100 mV acima do potencial de circuito aberto para as cargas de 1 N e 10 N.....	99
Figura 59 Variação da densidade de corrente em função do tempo durante ensaios de tribocorrosão realizados com potencial fixo de 300 mV acima do OCP para cargas de 1 N (a) e 10 N (b).....	100
Figura 60 Variação do coeficiente de atrito para ensaios de tribocorrosão em potencial de 300 mV acima do OCP, com cargas de: a) 1 N e b) 10 N.	102
Figura 61 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 300 mV acima do OCP e carga de 1 N.	104
Figura 62 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 300 mV acima do OCP e carga de 10 N.	104
Figura 63 Largura média das trilhas de desgaste após os ensaios de tribocorrosão realizados com potencial de 300 mV acima do potencial de circuito aberto para as cargas de 1 N e 10 N.	105

Figura 64 Variação da densidade de corrente em função do tempo durante ensaios de tribocorrosão realizados com potencial fixo de 500 mV acima do OCP para cargas de: a) 1 N e b) 10 N.	106
Figura 65 Variação do coeficiente de atrito para ensaios de tribocorrosão em potencial de 500 mV acima do OCP, com cargas de: a) 1N e b) 10 N.	108
Figura 66 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 500 mV acima do OCP e carga de 1 N.	109
Figura 67 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 500 mV acima do OCP e carga de 10 N.	109
Figura 68 Largura média das trilhas de desgaste após os ensaios de tribocorrosão realizados com potencial de 500 mV acima do potencial de circuito aberto para as cargas de 1 N e 10 N.	110
Figura 69 Variação da densidade de corrente pelo tempo durante ensaios de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L com filme passivo formado naturalmente ao ar. Ensaios conduzidos em solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente: a) carga de 1 N; b) carga de 10 N.	111
Figura 70 Curvas de variação da densidade de corrente pelo tempo durante ensaios de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L passivado em solução de ácido nítrico 30% por 20 minutos. Ensaios conduzidos em solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente: a) carga de 1 N; b) carga de 10 N.	112
Figura 71 Curvas de variação da densidade de corrente pelo tempo durante ensaios de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L passivado em solução de ácido cítrico 10% por 15 minutos. Ensaios conduzidos em solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente: a) carga de 1 N; b) carga de 10 N.	114
Figura 72 Curvas de variação da densidade de corrente pelo tempo durante ensaios de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L passivado em solução de ácido cítrico 20% por 15 minutos. Ensaios conduzidos em solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente: a) carga de 1 N; b) carga de 10 N.	116
Figura 73 Espectros de alta resolução para amostra C-10%-15'	127
Figura 74 Espectros de alta resolução para amostra C-10%-30'	128
Figura 75 Espectros de alta resolução para amostra C-10%-60'	129
Figura 76 Espectros de alta resolução para amostra C-20%-15'	130
Figura 77 Espectros de alta resolução para amostra C-20%-30'	131

Figura 78 Espectros de alta resolução para amostra C-20%-60'	132
Figura 79 Espectros de alta resolução para amostra C-30%-15'	133
Figura 80 Espectros de alta resolução para amostra C-30%-30'	134
Figura 81 Espectros de alta resolução para amostra C-30%-60'	135
Figura 82 Espectros de alta resolução para amostra N-30%-15'	136
Figura 83 Espectros de alta resolução para amostra N-30%-30'	137
Figura 84 Espectros de alta resolução para amostra N-30%-60'	138
Figura 85 Espectros de alta resolução para amostra sem tratamento.	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição Química Aço Inoxidável AISI 316L Fonte: ABNT – NBRNM 133/97	11
Tabela 2 Nomenclatura das amostras utilizadas ao longo do trabalho.	22
Tabela 3 Valores de potencial de corrosão (E_{corr}); densidade de corrente de corrosão (i_{corr}); potencial de pite (E_{pite}); faixa de passividade (ΔE) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) para amostras tratadas com ácido nítrico por diversos tempos.	35
Tabela 4 Valores de potencial de corrosão (E_{corr}); densidade de corrente de corrosão (i_{corr}); potencial de pite (E_{pite}); faixa de passividade (ΔE) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) para amostras tratadas com ácido cítrico 10% por diversos tempos.	40
Tabela 5. Valores de potencial de corrosão (E_{corr}); densidade de corrente de corrosão (i_{corr}); potencial de pite (E_{pite}); faixa de passividade (ΔE) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) para amostras tratadas com ácido cítrico 20% por diversos tempos.	45
Tabela 6 Valores de potencial de corrosão (E_{corr}); densidade de corrente de corrosão (i_{corr}); potencial de pite (E_{pite}); faixa de passividade (ΔE) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) para amostras passivadas em solução de ácido cítrico 30% em massa.....	50
Tabela 7 Valores de potencial de corrosão (E_{corr}); densidade de corrente de corrosão (i_{corr}); potencial de pite (E_{pite}); faixa de passividade (ΔE) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) para amostras sem tratamento, tratadas com ácido nítrico e com ácido cítrico por diversos tempos.	55
Tabela 8 Quantidade, diâmetro máximo e profundidade máxima de pites formados nas amostras.....	56
Tabela 9 Energia de ligação (eV) e percentual atômico dos componentes presentes no filme passivo para o aço Inoxidável 316L sem tratamento.....	63
Tabela 10 Energia de ligação (eV) e percentual atômico dos componentes presentes no filme passivo para o aço Inoxidável 316L com tratamento em solução de ácido nítrico 30%.....	64

Tabela 11 Energia de ligação (eV) e percentual atômico dos componentes presentes no filme passivo para o aço Inoxidável 316L com tratamento em solução de ácido cítrico 10%.....	65
Tabela 12 Energia de ligação (eV) e percentual atômico dos componentes presentes no filme passivo para o aço Inoxidável 316L com tratamento em solução de ácido cítrico 20%.....	66
Tabela 13 Energia de ligação (eV) e percentual atômico dos componentes presentes no filme passivo para o aço Inoxidável 316L com tratamento em solução de ácido cítrico 30%.....	67

LISTA DE SIGLAS

AISI – American Iron and Steel Institute

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

MCVL – Microscópio Confocal de varredura a Laser

AES – Espectroscopia de Elétrons Auger

AFM – Microscopia de Força Atômica

OCP – Potencial de Circuito Aberto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 CORROSÃO	5
3.1.1 <i>Corrosão por pite</i>	7
3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	8
3.2.1 <i>Aços inoxidáveis Ferríticos</i>	9
3.2.2 <i>Aços Inoxidáveis Martensíticos</i>	10
3.2.3 <i>Aços Inoxidáveis Austeníticos</i>	10
3.2.4 <i>Aço Inoxidável 316L</i>	11
3.3 PASSIVAÇÃO	11
3.4 TRIBOCORROSÃO.....	13
3.5 ÁCIDO CÍTRICO	16
3.6 EFEITO DO FILME PASSIVO NO COMPORTAMENTO DE TRIBOCORROSÃO.....	17
3.7 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS).....	18
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	21
4.2 TRATAMENTOS DE PASSIVAÇÃO	21
4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	22
4.5 MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER	29
4.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X.....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PRELIMINARES.....	31
5.1.1 <i>Passivação em solução de Ácido Nítrico 30%</i>	31
5.1.2 <i>Passivação em ácido cítrico 10%</i>	36
5.1.3 <i>Passivação em ácido cítrico 20%</i>	41
5.1.4 <i>passivação em ácido cítrico 30%</i>	46
5.1.5 <i>Comparação do comportamento eletroquímico das diferentes condições de tratamento</i>	50
5.2 ANÁLISE DA MORFOLOGIA DA CORROSÃO	55
5.3 ANÁLISES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO FILME PASSIVO POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X	57
5.4 ENSAIOS DE DESGASTE A SECO.....	83
5.5 TRIBOCORROSÃO.....	88
5.5.1 <i>Efeito da Carga</i>	88

5.5.1.1 Potencial de circuito aberto.....	89
5.5.1.2 Potencial de 100 mV acima do OCP	96
5.5.1.3 Potencial de 300 mV acima do OCP	100
5.5.1.4 Potencial de 500 mV acima do OCP	106
5.5.2 EFEITO DO POTENCIAL.....	111
5.5.2.1 Amostras sem tratamento (filme passivo formado ao ar)	111
5.5.2.2 Amostras N-30%-15'.....	112
5.5.2.3 Amostras C-10%-15'	114
5.5.2.4 Amostra C-20%-15'.....	116
6. CONCLUSÕES.....	118
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
8 REFERÊNCIAS	121
APÊNDICE 1. ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS.....	127

1. INTRODUÇÃO

O uso de metais é indispensável para a sociedade atual, seja nas aplicações já conhecidas, seja no desenvolvimento de novas tecnologias. Porém os metais estão sujeitos a corrosão que acelera o processo de degradação dos equipamentos estruturas e maquinários metálicos, trazendo vários custos de manutenção e substituição de partes e equipamentos além das perdas com as paralizações para a realização destas manutenções, não deixando de citar as perdas humanas com acidentes relacionados a falhas por corrosão. Alguns metais apresentam o fenômeno da passividade frente à corrosão como os aços inoxidáveis, o alumínio e suas ligas, o titânio e suas ligas. Os metais passivos e as ligas com a mesma característica apresentam resistência à corrosão devido à presença de um fino filme de óxido que é formado espontaneamente em sua superfície. O filme protetor formado na superfície dos metais passivos é o responsável por controlar sua taxa de corrosão, controlando o transporte iônico e a dissolução dos metais para o ambiente. Quando expostos a altas temperaturas e/ou ambientes com valores de pH com variações extremas, esta película pode se tornar mais fina, podendo ser danificada ou removida pela ação do meio quando por ocasião do aumento da taxa de difusão e de dissolução (Jin Long et.al. 2016).

Quando aplicados em equipamentos e maquinários mecânicos com partes móveis ou como partes de sistemas de transportes de materiais, o atrito e impacto causados pelo movimento ou pelo fluxo de material podem causar danos e desgaste ao filme passivo. Esta é uma condição de tribocorrosão tipicamente encontrada. Estas situações aceleram o processo corrosivo mesmo em condições ambientais onde os metais passivos normalmente permaneceriam estabilizados. Os danos causados à película podem ser medidos pela taxa de despassivação, esta que está diretamente ligada aos parâmetros tribológicos (taxa de deslizamento, carga mecânica, lubrificante, energia de impacto e rugosidade). Pode ocorrer ainda a restauração do filme passivo, que será medido pela taxa de repassivação. Esta, por sua vez, é controlada por parâmetros químicos e eletroquímicos. A correlação de estas determina a taxa global de tribocorrosão (Fatma et.al 2015).

O aço inoxidável 316L é sujeito a efeitos de desgaste, erosão e riscamento quando utilizado em componentes na indústria de produção de alimentos, por exemplo (Y. Sun, R. Baley 2014). O efeito combinado de dano por desgaste e a presença de um ambiente potencialmente corrosivo tornam o fenômeno de tribocorrosão importante para as aplicações de engenharia desse material. A estrutura e composição química do filme passivo determinam o comportamento de tribocorrosão do aço 316L. Estas características podem ser controladas com tratamentos superficiais de passivação em soluções ácidas.

O método mais comum para se aumentar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é a passivação, que pode ser definido como o tratamento ou revestimento de um metal para a redução de sua reatividade química superficial. Os tratamentos de passivação formam uma camada externa de óxido metálico que reduz o impacto de fatores ambientais nocivos aos aços inoxidáveis como o ar e a água os quais podem ser carregados de íons capazes de dissolver o filme passivo naturalmente formado em sua superfície. (Lewis, Pattie L 32899 USA)

O agente mais comum para a passivação de aços inoxidáveis é o ácido nítrico e sua utilização chegou a ser regulamentada nos Estados Unidos da América pela especificação Federal QQ-P35C2. Porém apesar de ser muito eficaz para esta aplicação o ácido nítrico traz consigo uma série de problemas de segurança e um grande risco ambiental tendo associado ao processo de passivação a liberação de fumos de óxido de nitrogênio, um gás tóxico e formador do efeito estufa, além de outros gases voláteis poluentes (Lewis, Pattie L 32899 USA) (O`Laoire, C et.al. 2006).

Uma alternativa para o ácido nítrico é a utilização do ácido cítrico, que é obtido por meio de processos baseados em fontes renováveis e não tóxicas, além de ter uma durabilidade maior de suas soluções no tratamento de passivação de aços inoxidáveis se comparado à do ácido nítrico, o que reduz, além dos riscos ambientais o custo do processo, e que combinados o seu uso em baixas concentrações e altas temperaturas permitiriam o alcance de um nível ótimo de resistência a corrosão. Pode-se ainda destacar que a presença de ânions citrato melhoram a remoção do ferro na superfície, o que levou esta técnica a ser amplamente utilizada na indústria de bebidas. Esta melhoria combinada à sua

biodegradabilidade e à presença de baixos teores de Ni, Cr, Mn e demais íons metálicos, faz com que seu descarte possa ser feito em esgoto comum.

Apesar da sua eficiência já conhecida na indústria alimentícia, existem poucos artigos detalhando o mecanismo de formação e a composição do filme passivo gerado pela solução de ácido cítrico, não havendo dados concretos na literatura sobre as mudanças que este gera na estrutura superficial dos aços inoxidáveis. (O`Laoire, C et.al. 2006). Este fato motivou a realização do presente estudo do comportamento do filme formado por este agente em condições em que é exposto a um ambiente corrosivo associado ao atrito.

2 OBJETIVOS

O objetivo do trabalho foi estudar a influência de tratamento superficial de passivação em ácido cítrico sobre o comportamento de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

Investigar o efeito da química de superfície do aço AISI 316L sobre seu comportamento de tribocorrosão, alterando a estrutura e composição química do filme passivo por meio de tratamentos de passivação em soluções de ácido cítrico;

- Realizar a caracterização da superfície do aço passivado e a composição do filme passivo, por meio de ensaios eletroquímicos, ensaios de tribocorrosão e utilização da técnica de XPS.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

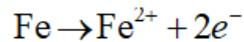
3.1 Corrosão

Segundo McCafferty (2010), a corrosão pode ser definida como a deterioração dos materiais, geralmente metálicos, devido à ação química ou eletroquímica do ambiente. Estas ações podem ser associadas a esforços ou solicitações mecânicas. A corrosão de modo geral ocorre de maneira espontânea causando transformações constantes nos materiais metálicos de tal maneira que seu desempenho e durabilidade passam a não satisfazer os fins a que se destinam (Gentil, 1996).

Os processos de corrosão por ação química ocorrem devido à interação direta do material com o meio corrosivo, sem a presença de água, sendo normalmente associada a altas temperaturas. Tais ambientes são favoravelmente encontrados em indústrias, em fornos, caldeiras e unidades de processos (Nunes 2007).

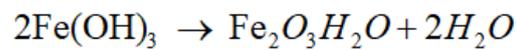
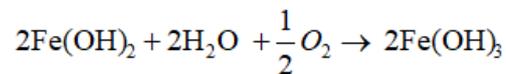
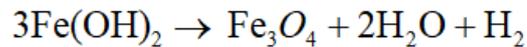
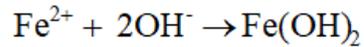
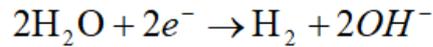
Uma forma de corrosão eletroquímica, é a formação de uma pilha galvânica devido à diferença de potencial existente entre dois metais em contato na presença de um eletrólito. Este potencial gera uma corrente elétrica entre o anodo (sofre oxidação, perde elétrons) e o catodo (sofre redução, recebe elétrons) como pode ser observado nas equações 1 a 6 (Gemelli 2001).

Reação anódica (oxidação)



Equação 1

Reação catódica (redução)



Equações 2 a 6

A corrosão pode ocorrer nos materiais metálicos de forma uniforme ou localizada. Quando ocorre de maneira uniforme, toda a superfície do material sofre corrosão com uma intensidade muito próxima sem que uma parte específica da superfície seja atacada preferencialmente. A corrosão localizada forma anodos e catodos como nas demais formas de corrosão e sua definição se dá pela porção de superfície afetada e a corrosão não se limita a uma certa localidade da superfície do metal. As três formas mais comuns de corrosão localizada são a corrosão por pites, a corrosão em frestas e a corrosão sob tensão (McCafferty 2010)

A Figura 1 representa de maneira esquemática a corrosão uniforme e os três tipos mais comuns de corrosão localizada:

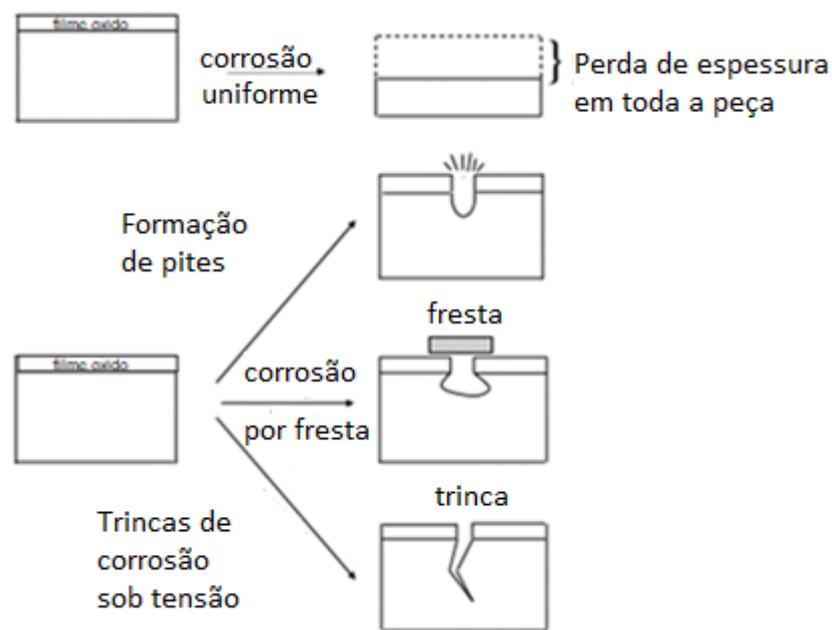


Figura 1. Esquema das formas mais comuns de corrosão (figura adaptada de McCafferty, 2010).

A corrosão localizada pode ainda ser definida de duas maneiras diferentes. A corrosão localizada macroscópica ocorre com ataques facilmente identificáveis a olho nu, e abrange os seguintes tipos de corrosão: galvânica; corrosão por erosão; corrosão em frestas; corrosão por pites, esfoliação e corrosão seletiva.

A corrosão localizada microscópica ataca os metais a partir de sua microestrutura o que pode dificultar sua identificação, se dividindo em corrosão intergranular; corrosão sob tensão e corrosão sob fadiga. (McCafferty 2010).

Conforme estudo realizado por Groysman e Brodsky (2006) os gastos gerados pela falta de prevenção contra a corrosão podem chegar a atingir valores em percentuais de até 5% do PIB (Produto Interno Bruto). Estes valores não são devidamente apurados no Brasil, porém estima-se que o gasto anual relacionado à corrosão pode alcançar valores de até 3,5% do PIB.

3.1.1 Corrosão por pite

Pite ou poço é uma pequena área exposta no metal por um dano em seu filme de óxido passivo. A ocorrência de corrosão por pite em um aço inoxidável

austenítico depende de vários fatores como o meio em que se encontra, sua composição química e algum tratamento como uma passivação que este tenha recebido. O ambiente de exposição é fator de grande influência no ataque ao filme passivo. A temperatura, o pH do meio e a presença de agentes agressivos como íons cloreto são determinantes para a ocorrência dos pites (Mottu, N. et.al. 2005). Os danos causados por íons cloreto e haletos ao filme passivo fazem com que a pequena área exposta forme um anodo em relação à área ainda protegida pelo filme, que passa, então, a agir como um grande catodo. A diferença de potencial nesta região é responsável por propagar a corrosão por pite.

Após o dano causado ao filme passivo e a formação do pite, a corrosão ocorre em três etapas: iniciação, propagação metaestável e propagação estável. A corrosão se inicia após a quebra do filme passivo, expondo a superfície do metal, que pode expor defeitos superficiais, inclusões no metal ou favorecer a adsorção de íons. Caso ocorra a oxidação e o fechamento do pite pelo filme passivo, formam-se pites metaestáveis. Nos casos em que não ocorre a repassivação a corrosão cresce de maneira estável. À medida que a corrosão se propaga, a taxa de corrosão e o tamanho do pite aumentam (Cramer, S.D. et.al. 2005) (Marcus, Philippe, 2011)

3.2 Aços inoxidáveis

Aços Inoxidáveis são ligas ferrosas que apresentam resistência à corrosão e consistem de ligas metálicas baseadas em ferro com adições de cromo entre 10 e 30% em massa e demais elementos de liga que visem o aprimoramento de sua resistência à corrosão (Callister, 2002).

A terminologia aço inoxidável é utilizada somente nas ligas Fe-Cr ou Fe-Cr-Ni com mais de 12% em massa de cromo que é a quantidade mínima necessária deste componente para que a liga apresente resistência à corrosão atmosférica em níveis satisfatórios. Esta distinção se dá pelo fato de ligas com 5% em massa de cromo já apresentarem resistência à corrosão mais alta do que os aços comuns. (Modenesi, 2001)

A resistência à corrosão desses aços se deve à formação de uma camada passiva estável na superfície, rica em óxido de cromo, naturalmente formada na

presença de oxigênio. Se esta camada for removida, este aço estará, então, sujeito ao ataque de agentes corrosivos (Callister, 2002).

A formação da camada passiva protetora está diretamente ligada ao percentual de cromo na liga. Sua taxa de crescimento varia de acordo com a quantidade deste elemento. Sua formação pode se dar espontaneamente por sua exposição ao ar, mas pode-se acelerar sua formação por um tratamento de passivação, como a exposição do material por determinado tempo a uma solução de ácido nítrico com concentrações entre 10 e 50%v/v (Modenesi, 1992)

Os aços inoxidáveis são comumente classificados pela fase formada em sua microestrutura, tendo como principais classificações os aços austeníticos, ferríticos e os martensíticos (Lippold e Kotecki, 2005) além dos grupos duplex (austeno-ferríticos) e os endurecíveis por precipitação.

3.2.1 Aços inoxidáveis Ferríticos

Segundo Jones (1992) os aços inoxidáveis ferríticos são aços que têm o cromo como o seu principal constituinte de liga com percentual entre 11% e 17% em massa, numa base ferrosa e um teor de carbono máximo de 0,20 % em massa. O cromo atua como um estabilizador da ferrita, o que mantém o aço com estrutura cristalina do tipo CCC (cúbica de corpo centrado). A ferrita não permite uma boa solubilidade intersticial do carbono e do nitrogênio o que facilita a sensitização destes aços, fenômeno este que facilita a corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos, limitando suas aplicações.

Esta classe de aços não é endurecível por tratamento térmico, tendo por recomendação apenas o recozimento para o alívio de tensões residuais de trabalhos a frio, numa faixa de 800 a 850° C por uma até duas horas com resfriamentos ao ar, água ou óleo, com a obtenção de uma melhor faixa de ductilidade.

Aços ferríticos se destacam em aplicações nas quais a facilidade de conformação é exigida, por ter uma boa resposta ao dobramento, alta resistência à corrosão sob tensão na presença de cloretos, sendo adequado para o uso em temperaturas médias ou pouco elevadas entre 700 °C e 900 °C. Seu relativo baixo

custo e a presença de características magnéticas são outros pontos positivos, porém não têm boa soldabilidade.

Ainda segundo Jones (1992) os aços ferríticos têm ampla aplicação em tubulações de trocadores de calor para indústrias químicas, petroquímicas e de processamento de gás natural, pois nestas aplicações uma preocupação constante é a corrosão sob tensão.

3.2.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Segundo Chiaverini(1992), aços inoxidáveis martensíticos possuem uma composição química baseada em ferro e cromo entre 12 e 18% em massa, mas com teores de carbono entre 0,10% e 1,20% em massa. O carbono tem a função de aumentar a resistência mecânica destes aços, logo, quanto maior o percentual de carbono na liga, maior será a sua resistência mecânica dentro dos limites para esta classe.

Conforme Luz (2002), a estrutura cristalina dos aços inoxidáveis martensíticos é tetragonal e esta classe de aços inoxidáveis é magnética. Sua resistência à corrosão é mais baixa que a maioria dos aços ferríticos e muito inferior à dos austeníticos. Mas, esta classe pode ser endurecida por tratamento térmico, o que melhora sua resistência mecânica e dureza, apresentando ainda aumento na resistência à corrosão, pois, após tratamento, há a formação da estrutura martensítica, que contribui para a diminuição da precipitação de carbonetos de cromo, que levam normalmente à corrosão intergranular.

3.2.3 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos tem composição baseada em ferro, cromo (16 a 30% em massa) e níquel (8 a 35% em massa). O teor de carbono é inferior a 0,8% em massa. São aços que apresentam microestrutura do tipo cúbica de face centrada (CFC) e não apresentam magnetismo. Não podem ser endurecidos por tratamento térmico, mas pode-se ter um endurecimento se trabalhado a frio.

Os mais aplicados são dos aços de Classificação AISI série 300: AISI 301, AISI 304, AISI 308 e AISI 316 (Chiaverini, V. 1992).

3.2.4 Aço Inoxidável 316L

O aço inoxidável 316L pertence à classe dos aços inoxidáveis austeníticos, sua composição química nominal é mostrada na Tabela 1

Tabela 1 - Composição Química Aço Inoxidável AISI 316L Fonte: ABNT – NBRNM 133/97

Elemento	Composição % em massa
Carbono (máximo)	0,03
Manganês (máximo)	2,00
Silício (máximo)	1,00
Fósforo (máximo)	0,045
Enxofre (máximo)	0,030
Cromo	16 a 18
Níquel	10 a 14
Molibidênio	2,00 a 3,00
Nitrogênio	0,10
Ferro	Restante

Esta composição química para o aço inoxidável 316L está normalizada segundo a ABNT NM 133:97. Devido ao baixo teor de carbono, a ocorrência de corrosão intergranular pela precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão é diminuída e a introdução do molibidênio garante ainda boa resistência à corrosão por pite.

Outras características típicas são a elevada ductilidade, baixo limite de escoamento e boa soldabilidade, não sendo possível seu endurecimento por tratamento térmico (Bresciani Filho, 2011).

3.3 Passivação

Desde o conhecimento do fenômeno da corrosão, diversas formas de proteção e controle foram experimentados, como recobrimentos com materiais orgânicos, inibidores de corrosão, proteção catódica e modificadores de pH para as soluções aquosas. Porém, uma das maneiras mais efetivas de proteção contra a

corrosão é a utilização dos materiais metálicos e suas ligas que apresentam um filme passivo em sua superfície e com isso uma baixa taxa de corrosão.

Um filme passivo pode ser definido como uma fina barreira de óxidos que separa o metal do ambiente em que se encontra, impedindo que íons presentes no meio corrosivo ataquem a superfície do substrato metálico.

Este filme passivo pode ser observado naturalmente em uma gama de metais como o ferro, o níquel, o cromo e o alumínio, todos estes materiais foram aplicados industrialmente por conta de sua reatividade na presença de água e ou oxigênio formando, assim, um filme passivo superficial.

Não se sabia muito sobre a natureza e as características do filme, nem a razão de sua capacidade de proteção frente à corrosão. Desta forma estudos tem sido dirigidos nos últimos anos no sentido de identificar a composição destes filmes, buscando entender suas propriedades físicas e químicas (McCafferty 2010)

Considerando o conceito de dupla camada, filmes passivos são formados pela sobreposição de uma camada externa formada de hidróxidos ou oxi-hidróxidos sobre uma camada interna de óxido. A primeira camada age como uma barreira impedindo a corrosão do substrato, enquanto que a camada externa atua como uma região de troca, baseada nos íons de valência. A espessura e o tipo de estrutura das camadas varia de acordo com fatores como o potencial de corrosão do substrato e o pH do eletrólito (Marcus, 1998).

Nos aços inoxidáveis os filmes passivos tem uma espessura muito fina na ordem de alguns nanômetros quando formada ao ar, podendo ser aumentada e modificada com tratamentos de passivação, como uma exposição controlada a soluções ácidas, por exemplo. Aspectos como a composição química, valência, espessura, cristalinidade, presença de defeitos e rugosidade da superfície afetam a estabilidade e o crescimento de camadas finas de filmes passivos, assim como sua quebra e sua recomposição (Marcus, 1998).

Estudos como o de Hakiki et al. (1998) aplicam técnicas como a espectroscopia de elétrons Auger (AES) e microscopia de força atômica (AFM) para entender a estrutura e a composição de filmes passivos formados sobre aços inoxidáveis e identificaram nestes filmes a presença de óxidos, espinélios e hidróxidos. Observou-se, ainda, que geralmente a superfície dos filmes apresenta uma hidratação parcial. Os autores descreveram a presença de uma região rica em

óxido de cromo (Cr_2O_3) na interface com o substrato metálico e uma região rica em óxido de ferro (Fe_2O_3) e hidróxido de ferro, sobrepondo a primeira, criando uma interface entre a primeira camada e o eletrólito, o que identifica o caráter duplex do filme passivo.

Segundo Castle e Clayton (1977) com a utilização da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) podem-se obter informações da região da interface do filme com o substrato em aços inoxidáveis austeníticos. Os autores observaram a formação do filme como uma estrutura duplex, identificando uma camada mais interna enriquecida em cromo e a parte mais externa com presença de íons hidroxila.

3.4 Tribocorrosão

Ocorre o fenômeno conhecido por tribocorrosão quando há o movimento relativo entre duas superfícies em um ambiente corrosivo. A incidência de tribocorrosão em aços inoxidáveis causa danos ao filme passivo, acelerando, assim, a corrosão pela incidência do desgaste (Cramer et.al., 2005; Takadoun, 2013; ASTM, 2010).

Stachowiak et al. (2012) descreveram em seu trabalho que a quantidade de material removida em um processo de tribocorrosão é diferente das quantidades de material removidas em ações estritamente eletroquímicas ou estritamente mecânicas, ou seja, o desgaste medido fora de um ambiente corrosivo e a corrosão medida sem a aplicação de atrito. Este tipo de arranjo combinado é responsável por problemas significativos de manutenção em maquinários das indústrias químicas, petrolíferas e de alimentos.

Dependendo de sua aplicação, os aços inoxidáveis podem estar sujeitos a desgaste causado por diversas ações mecânicas como o riscamento, abrasão e a erosão, entre outros. Quando expostos a estas condições combinadas com ambientes agressivos ou quimicamente ativos, estes podem apresentar corrosão combinada com o desgaste. A combinação desses fenômenos pode levar à aceleração de falhas de equipamentos construídos com aços inoxidáveis ou diminuição de sua vida útil. Pode-se observar tal situação em aplicações industriais, *off-shore*, de mineração, refinamento de petróleo, no processamento de alimentos

dentre outras. A ocorrência destas ações mecânicas é prejudicial aos aços inoxidáveis, pois danifica o filme passivo responsável por preservar a capacidade de resistência à corrosão. O desgaste total ou parcial deste filme leva à corrosão acelerada na superfície de contato, devido à dissolução do metal (Takadoun, 2013).

Obadele (2016) destaca que o comportamento dos aços inoxidáveis frente à tribocorrosão e processos de corrosão associada ao desgaste na presença de elementos químicos e processos eletroquímicos tem sido estudados extensivamente em soluções de H_2SO_4 e $NaCl$. Os resultados apresentados mostram uma proteção dos aços pela formação de um filme passivo à base de óxidos no caso do H_2SO_4 e que nos estudos em soluções de $NaCl$ os aços inoxidáveis são suscetíveis à corrosão localizada.

Sun e Haruman (2011) indicam que as condições de estudo da tribocorrosão, como a carga aplicada e a velocidade com que o pino exerce o movimento sobre o disco influenciam diretamente o comportamento eletroquímico na fase catódica, tanto do potencial de circuito aberto quanto nos potenciais aplicados o que demonstra que estes parâmetros estão ligados à perda de massa e o coeficiente de atrito. A figura 2 abaixo apresenta o esquema de uma célula de tribocorrosão de três eletrodos indicando a aplicação da carga e o sentido de rotação do contra-corpo exercido pelo porta esfera.

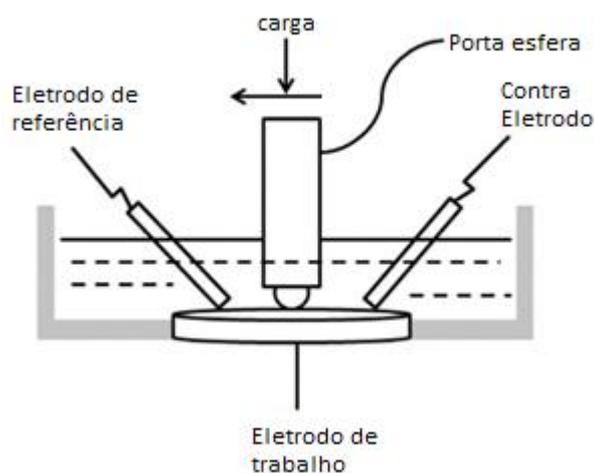


Figura 2 Esquema de Célula de Tribocorrosão pino contra disco. Fonte: adaptado de Obadelle, 2016.

Stachowiak et al. (2012) propõem que a tribocorrosão é um processo complexo e que, dependendo das diversas combinações de força aplicada e agressividade do meio, esta pode ocorrer de várias formas. A aplicação de forças de contato entre um material mais duro contra uma superfície mais mole faz com que esta superfície seja suscetível ao desgaste. O atrito ocorre entre as asperezas de ambas as superfícies. No caso do material ser suscetível à passivação pode haver três mecanismos de desgaste que são apresentados esquematicamente na Figura 3 e definidos abaixo:

- Modelo I – Micro cortes na amostra aplicados pelo contra corpo mais duro;
- Modelo II – Remoção de partes da superfície por fadiga em deformação cíclica;
- Modelo III – propagação de trincas de corrosão-fadiga, relacionadas a variações na distribuição das cargas na região de contato.

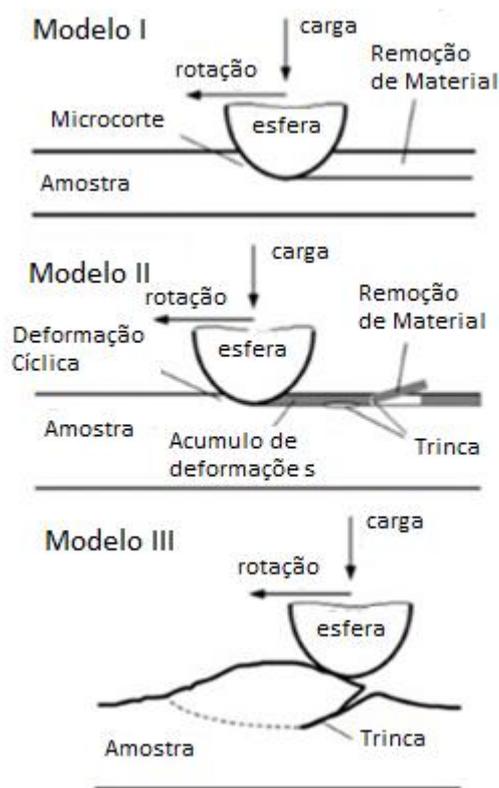


Figura 3. Tipos de interação entre amostra e esfera em tribômetro. Figura adaptada de Stachowiak et.al. 2012.

A separação de partículas causada por estes mecanismos leva a exposição de camadas inferiores da amostra, criando novas regiões superficiais, onde os processos eletroquímicos são intensificados até a dissolução e início da repassivação.

Zavieh e Espallargas (2016) ressaltaram a importância das características de composição química da superfície do aço 316L para seu desempenho frente à tribocorrosão. Neste sentido, a composição, estrutura e espessura do filme passivo são fatores de relevância para controlar a ocorrência e intensidade do processo de tribocorrosão. Tratamentos superficiais de passivação em soluções ácidas podem ser empregados com esta finalidade (Lippold e Kotechi, 2005). O estudo da correlação entre as condições do tratamento de passivação, a estrutura e composição química do filme passivo sobre o aço 316L e seu comportamento de tribocorrosão é pouco explorado na literatura.

3.5 Ácido Cítrico

O ácido cítrico é um ácido atóxico de origem natural, presente naturalmente no suco de frutas cítricas e no abacaxi, que pode ser obtido a partir do processamento de biomassas residuais da indústria alimentícia, tanto de resíduos de frutas cítricas bem como de outros produtos de descarte pré-fermentados em outras aplicações. Este caminho tem sido estudado para a obtenção deste ácido por meio de cultura de micro-organismos como a *Aspergilli* e a *Candida*, que cultivados a base destes materiais produziram o ácido cítrico a partir de suas secreções (Angumeenal e Venkappayya, 2012).

Com fórmula química $C_6H_8O_7$ o ácido cítrico é um ácido tri carboxílico que apresenta massa molar de 210,14 g/mol é incolor em sua forma pura e facilmente dissolvido em água. É considerado seguro, ambientalmente favorável, biodegradável além de uma via economicamente favorável para processos químicos de sequestro, limpeza, dispersão dentre outros.

Tem aplicações na manipulação e industrialização de fármacos, no preparo de bebidas, na fabricação de sais efervescentes. É também utilizado em técnicas

de recobrimentos com prata, impressões e gravações (Angumeenal e Venkappayya, 2012)

O ácido cítrico (2-hidróxido-1,2,3 propanotricarboxilaco) é um dos mais eficazes inibidores de corrosão para o alumínio puro em ambientes alcalinos. Sua eficiência chega a 99,4% em soluções de 5M de NaOH no alumínio puro (Wysocha et.al., 2017)

A utilização de soluções ácidas na passivação de aços inoxidáveis é amplamente conhecida e difundida nas indústrias farmacêuticas, alimentícias e de implantes médicos. Esta técnica foi difundida, pois o filme passivo formado pelo ácido cítrico apresenta ganhos no teor de cromo por conta da dissolução do ferro na superfície destas ligas. Filmes ricos em Cr_2O_3 são favorecidos pela sua resistência à corrosão e também pela baixa difusividade de íons e elétrons, além de diminuir a condutividade elétrica. Aumentos na razão Cr/Fe podem ser observados após duas horas de tratamento com ácido cítrico a 50 °C. A utilização do ácido cítrico frente ao tradicional ácido nítrico se faz vantajosa por sua biodegradabilidade, com baixos índices de Ni, Cr e Mo, o que permite seu descarte em esgoto comum (O'Laoire, 2006).

3.6 Efeito do filme passivo no comportamento de tribocorrosão

Segundo Diomidis (2009), a tribocorrosão envolve processos eletroquímicos como a corrosão e a passivação que promovem uma alteração na química de superfície na interface entre um material e a solução aquosa que o envolve, por meio da adsorção e processos eletroquímicos. Devido à despassivação e à repassivação não é possível prever o comportamento tribológico e a cinética de desgaste em tribo sistemas úmidos, baseando-se em estudos de corrosão sem atrito aplicado, nem em estudos tribológicos secos.

Devido ao sinergismo entre os processos de desgaste impostos pelo atrito entre as superfícies e as reações químicas dos processos corrosivos, o processo de repassivação pode ser alterado, levando a efeitos que aumentem ou diminuam a perda de material nas condições de tribocorrosão.

O efeito da formação do filme passivo na mecânica do desgaste em condições de tribocorrosão pode ser avaliado de acordo com a seguinte equação:

$$K_m = \frac{W_{act}^m}{W_{repass}^m}$$

Equação 7

Onde:

$K_m > 1$ representa um filme passivo capaz de proteger o metal contra os efeitos de tribocorrosão em curtos períodos de tempo;

$K_m < 1$ indica que a formação do filme aumenta o desgaste, se houver tempo para a formação do filme passivo, isso aumentará o desgaste;

W_{act}^m Perda de material devido a desgaste mecânico na pista de desgaste;

W_{repass}^m Perda de material devido a desgaste mecânico de material repassivado na pista de desgaste.

Mischler et.al. (1999) estudaram o efeito de filmes passivos de espessura nanométrica sobre ligas ferrosas, em solução aquosa de borato com pH 8,4, indicando que a remoção destes filmes, expondo o substrato puro na região de desgaste pode levar ao aumento de sua degradação. Os aços com filme passivo sofreram desgaste oxidativo e remoção mecânica por ruptura da superfície, enquanto que nos aços sem filme passivo, a ausência de asperezas da superfície passiva fez com que as partículas metálicas removidas fossem facilmente agregadas à pista de desgaste, diminuindo a ruptura da superfície, reduzindo, assim, a taxa de desgaste. Esta situação foi reforçada no estudo de Michler et.al. (2001), no qual a partir de testes com diferentes soluções houve a mesma conclusão, ou seja, de que na ausência de um filme passivo pode-se verificar um fluxo plástico na superfície do metal, com baixas taxas de desgaste. Na presença de filmes passivos pode-se observar, além do fluxo plástico do metal, a ocorrência de descolamento de partículas, rachaduras e a delaminação superficial.

3.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X teve seu início nas décadas de 1940 e 1950 e atingiu o desenvolvimento comercial nos anos de 1970. Na década de 1990 esta passou a ser utilizada para a análise de superfícies de

materiais metálicos, permitindo identificar quimicamente os elementos ali presentes e também quantificar suas proporções (Castle Clayton, 1977)

Esta técnica consiste na excitação dos elétrons das camadas mais superficiais do material, algo em torno de até 10 nm pela incidência de radiação eletromagnética. Sob o efeito desta radiação os elétrons são removidos da superfície da amostra, sendo, então, estes detectados em um analisador de elétrons. Quando um elétron de um dado átomo é removido, este carrega consigo uma energia específica relacionada ao tipo de ligação química, o que é considerado como sua “impressão digital”. Esta técnica permite identificar todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hélio e do hidrogênio. A energia detectada pelo aparelho forma um espectro capaz de indicar o tipo de material e seu estado de oxidação na amostra.

Este tipo de análise é possível, pois o XPS é uma técnica de alta sensibilidade e os fotoelétrons possuem níveis energéticos quantizados. Quando são emitidos da amostra após a excitação, apresentam uma energia cinética particular que se revela como um pico discreto no espectro sempre na mesma ordem energética para cada camada eletrônica do átomo. Esta condição particular permite determinar a energia de ligação de cada fotoelétron, o que determina a intensidade de cada pico como a área integrada do espectro, relacionando-a proporcionalmente ao número de átomos detectados naquele dado volume, esta correlação permite a obtenção das informações sobre a composição química da superfície da amostra (Wattse Wolstenholme, 2003)

Na Figura 4 o espectro de fotoelétrons de chumbo demonstra a forma com que os elétrons removidos da amostra contribuem para a formação dos picos no espectro em um esquema de superposição da contribuição energética de cada pico sobre qual orbital o fotoelétron ocupava na estrutura eletrônica da amostra.

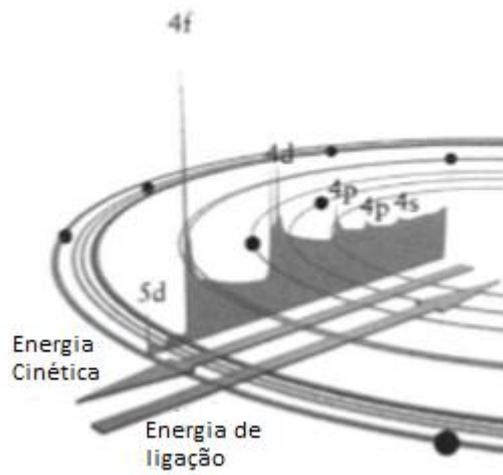


Figura 4 Esquema de superposição do espectro sobre os orbitais eletrônicos da amostra de chumbo, adaptado de Watts e Wolstenholme (2003).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparo das amostras para ensaios eletroquímicos

A fase experimental deste trabalho se dividiu em duas etapas, onde foram preparados eletrodos para a execução de ensaios eletroquímicos preliminares para avaliar o desempenho dos tratamentos, e numa segunda etapa foram realizados ensaios de tribocorrosão para os tratamentos com melhores resultados apurados na primeira fase.

Nesta primeira foram cortadas amostras do aço Inoxidável AISI 316L (Carbono máximo 0,03%; Manganês máximo 2,00%; Silício máximo 1,00%; Fósforo máximo 0,04; Enxofre máximo 0,03; Cromo 16,00 a 18,00%; Níquel, 10,00 a 14,00; Molibdênio 2,00 a 3,00% Nitrogênio 0,10%; Ferro Restante) com dimensões de 10 mm x 10 mm (1cm²) a partir de uma chapa com 4 mm de espessura.

Para a preparação dos eletrodos para ensaios eletroquímicos é utilizado o sistema fio de cobre/cola de prata, no qual é utilizada uma suspensão coloidal de prata para unir o metal ao fio de cobre, estabelecendo o contato elétrico entre ambos. Em seguida, o conjunto foi embutido em resina epóxi de cura a frio.

Após o período de cura da resina, a etapa de preparação superficial dos eletrodos foi executada. Este preparo consistiu no lixamento dos eletrodos em lixadeiras rotativas, com granas sucessivas desde #200 até #2400. Após o lixamento, os eletrodos foram polidos com pasta de diamante de 6 µm, sendo lavados após o polimento com álcool etílico puro e secos ao ar para o posterior tratamento de passivação.

4.2 Tratamentos de passivação

Foram definidas três condições de tratamento superficial a base de solução de ácido cítrico para a formação de um filme passivo protetor, variando sua concentração: 10%; 20% e 30% em massa. Foram preparados ainda para comparação, eletrodos que receberam tratamento superficial com ácido nítrico a

30% em volume por ser uma condição usual para o crescimento de filme passivo protetor sobre aços inoxidáveis (Liu et al., 2014). Além disso, amostras do aço 316L com filme passivo formado naturalmente ao ar também foram utilizadas para comparação.

Foram empregados três tempos de tratamento de passivação, tanto para as soluções de ácido cítrico quanto para a solução convencional de ácido nítrico: 15, 30 minutos e 60 minutos de imersão a temperatura ambiente.

A partir desta seção estas condições serão tratadas conforme as siglas definidas na Tabela 02.

Tabela 2 Nomenclatura das amostras utilizadas ao longo do trabalho.

Amostra	Descrição
Sem Trat.	Sem tratamento, com filme passivo formado ao ar
C-10%-15'	Amostra passivada em solução de ácido cítrico 10%, por 15 minutos
C-10%-30'	Amostra passivada em solução de ácido cítrico 10%, por 30 minutos
C-10%-60'	Amostra passivada em solução de ácido cítrico 10%, por 60 minutos
C-20%-15'	Amostra passivada em solução de ácido cítrico 20%, por 15 minutos
C-20%-30'	Amostra passivada em solução de ácido cítrico 20%, por 30 minutos
C-20%-60'	Amostra passivada em solução de ácido cítrico 20%, por 60 minutos
C-30%-15'	Amostra passivada em solução de ácido cítrico 30%, por 15 minutos
C-30%-30'	Amostra passivada em solução de ácido cítrico 30%, por 30 minutos
C-30%-60'	Amostra passivada em solução de ácido cítrico 30%, por 60 minutos
N-30%-15'	Amostra passivada em solução de ácido nítrico 30%, por 15 minutos
N-30%-30'	Amostra passivada em solução de ácido nítrico 30%, por 30 minutos
N-30%-60'	Amostra passivada em solução de ácido nítrico 30%, por 60 minutos

4.3 Ensaios Eletroquímicos

Após o tratamento de passivação, os eletrodos foram submetidos a ensaios eletroquímicos preliminares. Tais ensaios foram executados para a determinação de qual condição de passivação seria empregada para os ensaios de tribocorrosão. Esta decisão foi baseada no desempenho observado frente à corrosão nos ensaios eletroquímicos preliminares.

Para os ensaios foi utilizada uma solução de 3,5% em massa de NaCl a temperatura ambiente. Foi empregado um arranjo convencional de célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o aço 316L com filme passivo formado ao ar e com filmes formados durante os diferentes tratamentos de passivação descritos na seção anterior, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e como contra eletrodo foi utilizado um fio de platina. Os ensaios de EIE e de polarização potenciodinâmica foram conduzidos em células padrão de 3 eletrodos conforme figura 5. Os ensaios foram conduzidos em duplicata.

Com esta montagem foram realizados ensaios eletroquímicos em um potenciostato Ivium, modelo nSTAT. Inicialmente, foi realizado o monitoramento do potencial de circuito aberto por 60 minutos. Em seguida, as amostras foram submetidas a um ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto. A faixa de frequências foi de 100 kHz até 10 mHz, com amplitude do sinal de perturbação senoidal de ± 10 mV (rms) e aquisição de 10 pontos por década de frequência.

Ao final do ensaio de EIE, foi realizada a polarização potenciodinâmica na faixa de potenciais de -300 mV em relação ao potencial de circuito aberto até +1,0 $V_{Ag/AgCl}$ com velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

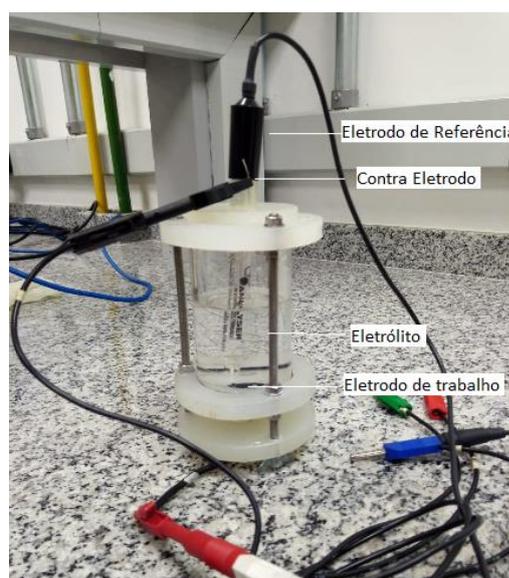


Figura 5 Célula padrão de 3 eletrodos

4.4 Ensaio de desgaste e tribocorrosão

A partir dos dados experimentais obtidos nos ensaios eletroquímicos, foram selecionadas duas condições de tratamento para seguir com os ensaios de tribocorrosão, sendo C-10%-15' e C-20%-15', que foram comparadas ao desempenho no mesmo ensaio com o filme formado naturalmente ao ar (sem tratamento) e a condição padrão n-30%-15'.

Os ensaios de desgaste e tribocorrosão foram executados com discos do aço inoxidável AISI 316L cuja geometria é mostrada na Figura 6. Foi usado um tribômetro Ducom, modelo MicroPoD, operando na geometria esfera-contra-disco.

Inicialmente, foi feita a preparação superficial dos discos, seguindo a mesma sequência de lixamento e polimento descrita na seção 4.1. Após a preparação superficial, o disco foi acondicionado em um béquer e foi adicionada a solução de ácido cítrico com 10% em massa. Após 15 minutos de tratamento, o disco foi retirado da solução, lavado com água destilada e seco ao ar.

Foram realizados ensaios de desgaste a seco e ensaios de tribocorrosão. Em ambos os casos foram usadas esferas de alta alumina com 6 mm de diâmetro (adquiridas da empresa Só Esferas) como contra-corpo. Os ensaios foram conduzidos com velocidade de rotação de 60 rpm. Foram empregadas cargas de 5 N e 10 N.

Padronizou-se a distância percorrida durante os ensaios em 150,65 m. Esse procedimento foi adotado, pois, devido à quantidade reduzida de discos, um mesmo disco foi utilizado para mais de um ensaio, empregando trilhas de desgaste com diâmetros diferentes. O tempo de ensaio foi ajustado de acordo com o diâmetro da trilha a fim de se obter a mesma distância percorrida para todas as medidas. Por exemplo, para um diâmetro de 20 mm, a 60 rotações por minuto (rpm) o ensaio é realizado em 1200 segundos, resultando numa distância de 150,65 m, enquanto num raio de 30 mm a 60 rpm o ensaio é feito em 800 segundos, resultando nos mesmos 150,65 m de distância percorrida pela esfera sobre o disco.

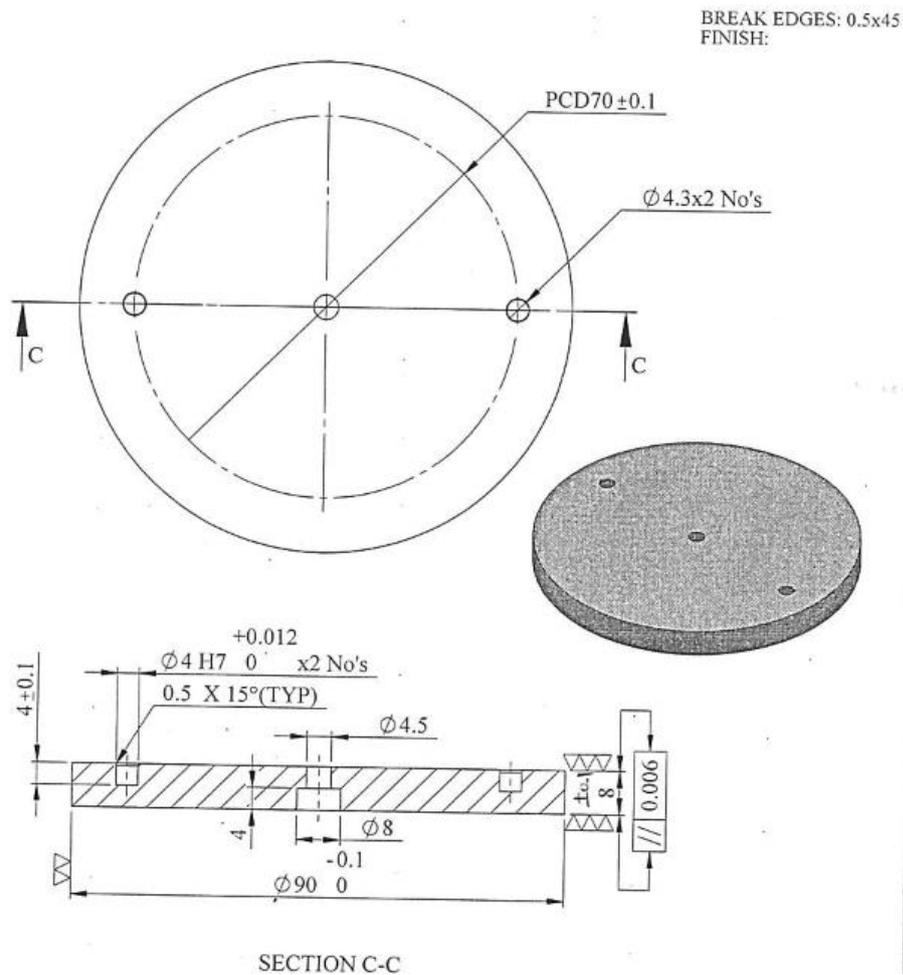


Figura 6 Desenho dos discos utilizados nos ensaios de tribocorrosão, imagem adaptada pelo autor.

Os ensaios de tribocorrosão foram conduzidos em solução de NaCl 0,1 M a temperatura ambiente. Esse eletrólito foi selecionado por conter íons cloreto em uma concentração relativamente baixa, permitindo avaliar a capacidade de proteção do filme passivo e sua estabilidade frente à formação de pites durante o ensaio. A área não ativa do disco foi isolada por um adesivo de vinil, deixando apenas a região da trilha de desgaste exposta ao meio corrosivo, conforme ilustrado na Figura 7.

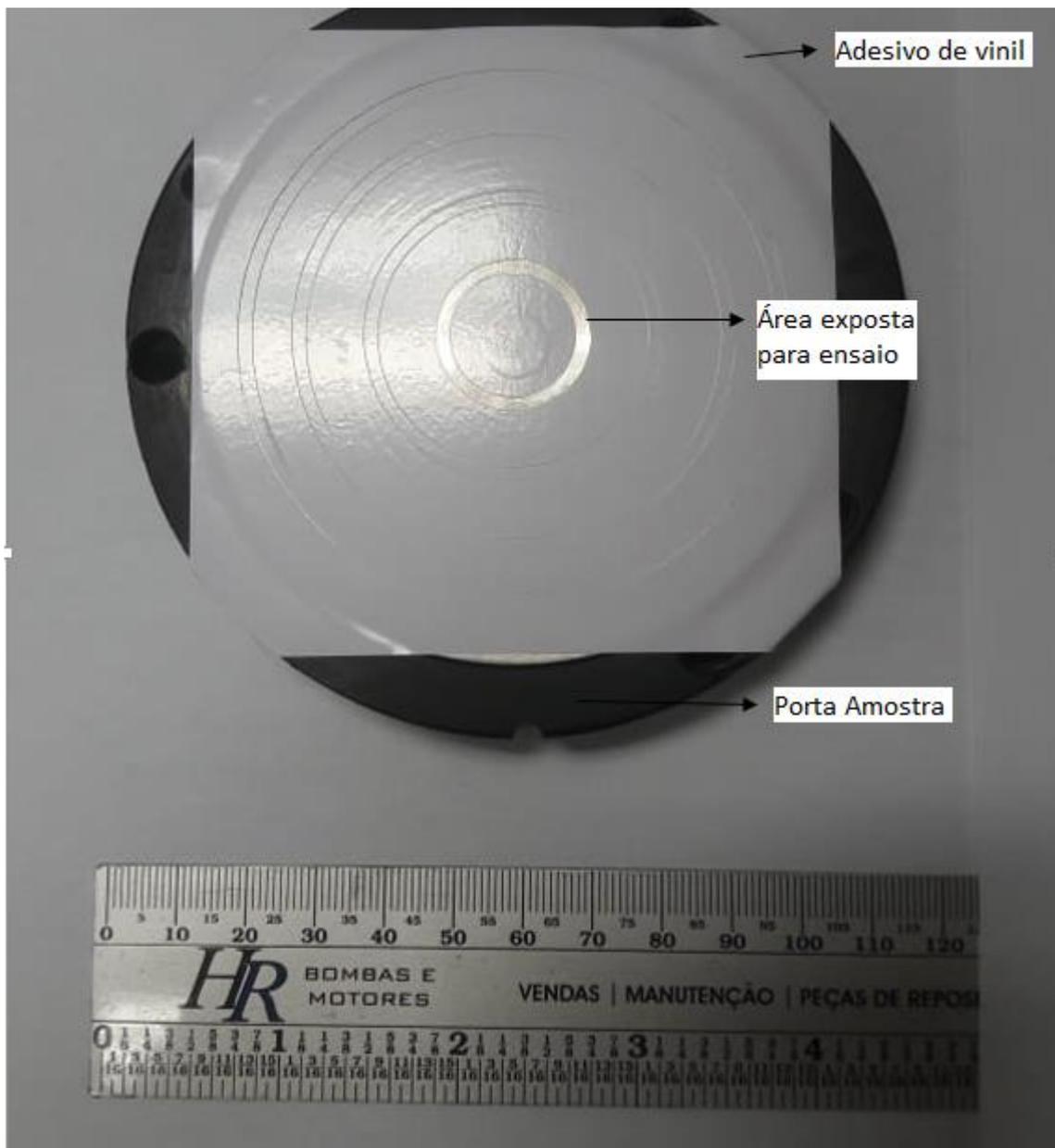


Figura 7 Disco para ensaio em tribômetro com pista de 20 mm de diâmetro, adesivo em vinil para isolamento do restante da superfície. Foto feita pelo autor.

Utilizou-se o mesmo arranjo de célula de três eletrodos descrito na seção 4.3. As medidas de potencial e corrente foram feitas por meio de um potenciostato/galvanostato Ivium, modelo nSTAT.

Os ensaios foram conduzidos na condição de circuito aberto e em três condições distintas de potencial fixo, sendo 100 mV, 300 mV e 500 mV acima do potencial de circuito aberto. Neste caso, inicialmente, o potencial de circuito aberto foi monitorado por 20 minutos. Em seguida, o potencial foi aplicado, obtendo-se curvas de variação da densidade de corrente em função do tempo (curvas

cronoamperométricas). Esses valores de potencial foram escolhidos com base nas curvas de polarização potenciodinâmica obtidas nos ensaios eletroquímicos preliminares. A intenção foi utilizar um potencial próximo do potencial de circuito aberto do aço 316L (100 mV acima do OCP), um potencial intermediário dentro da região passiva (300 mV acima do OCP) e um potencial mais elevado, próximo ao potencial de pite (500 mV acima do OCP), verificando, assim, a influência desse parâmetro sobre o comportamento de tribocorrosão.

Os ensaios de tribocorrosão consistiram em três etapas: i) medida do potencial (condição de circuito aberto) ou da corrente (condição de potencial fixo) por um período de tempo específico em condição de repouso (sem desgaste, área entre 0 e 1200s na figura 8); ii) manutenção da medida de potencial ou corrente pelo mesmo período de tempo anterior na condição de desgaste (área entre 1200 e 3600 s na figura 8); iii) interrupção do desgaste e nova medida do potencial ou da corrente pelo mesmo período de tempo anterior (área entre 3600 e 4800s na figura 8). Para exemplificar é apresentada a Figura 8 com estas áreas demarcadas em um ensaio de tribocorrosão com potencial de circuito aberto e 1N de carga.

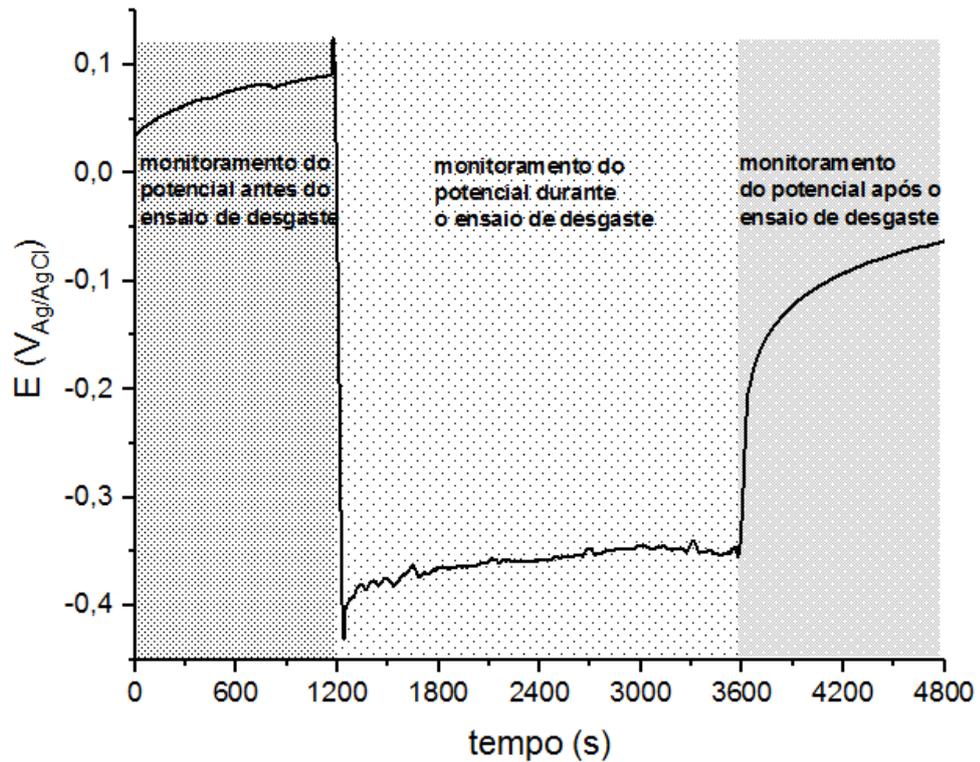


Figura 8 Ensaio de tribocorrosão em potencial de circuito aberto OCP, com as três fases demarcadas.

Essa metodologia é normalmente empregada em ensaios de tribocorrosão para avaliar a estabilidade do filme passivo na condição inicial de repouso (primeira etapa), como a superfície responde ao efeito do desgaste (segunda etapa) e como o filme passivo recupera sua capacidade de proteção, após a interrupção do desgaste (terceira etapa). O tempo de medida foi definido de acordo com o tempo de ensaio de desgaste, a fim de obter a mesma distância percorrida para todas as medidas. Conforme descrito mais acima, para as pistas com 20 mm de diâmetro cada etapa do ensaio ocorre durante 1200 segundos e para pistas com 30 mm de diâmetro cada etapa do ensaio ocorre em 800 segundos. Na Figura 9 é mostrada a disposição dos eletrodos de trabalho, referência e o contra eletrodo na célula de tribocorrosão utilizada em todos os ensaios.

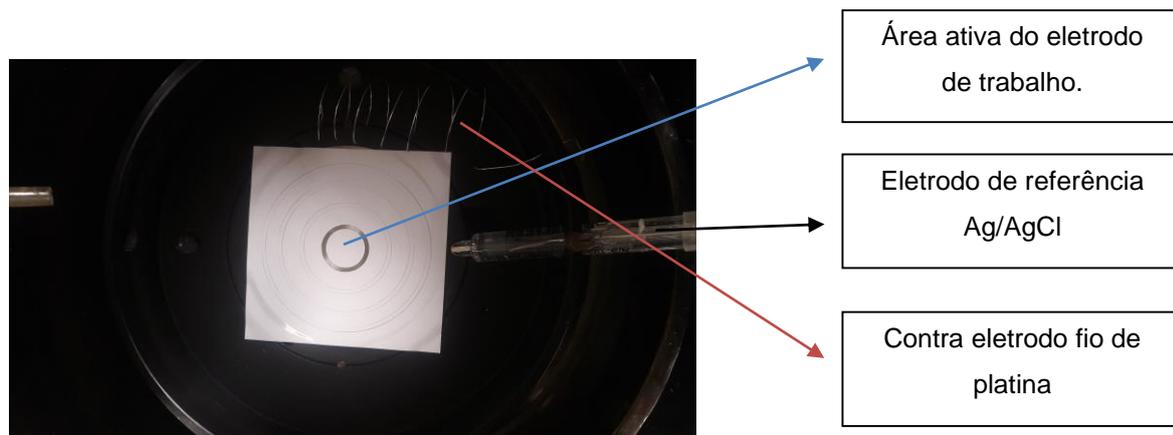


Figura 9. Célula de tribocorrosão de três eletrodos montada. Foto feita pelo autor.

4.5 Microscopia confocal de varredura a laser

Após a realização dos ensaios de tribocorrosão, as esferas e os discos foram analisados em microscópio confocal de varredura a laser, obtendo-se imagens em 2D e 3D em alta definição para a área ensaiada, revelando aspectos como o perfil topográfico, a largura da área desgastada tanto da esfera quanto do disco após os ensaios no tribômetro.

As análises foram realizadas em um microscópio Olympus LEXT OLS4100 que realiza varreduras pelos eixos x e y para a formação das imagens 2D com laser de comprimento de onda ultra violeta fino de 405 nm formando uma imagem de 1024 x 1024 pixels, sendo que cada um destes pixels tem suas próprias coordenadas x e y e um valor de intensidade correspondente. O equipamento pode formar imagens com resolução lateral de até 110 nm de acordo com qual lente é utilizada. A formação das imagens em 3D é obtida pela variação da altura do eixo Z, sendo que a cada passo uma imagem é adquirida e o perfil 3D é reconstruído com o processamento computacional destas imagens. A resolução das imagens 3D pode ser ajustada manualmente e cada passo de uma imagem 3D pode chegar a algo em torno de 10 nm. Como cada pixel da imagem 3D tem sua própria coordenada a cada fatia onde cada pixel dado possui o brilho máximo, por meio da imagem que é adquirida pode se determinar a rugosidade da área desgastada (MERSON, E. et.al, 2017).

4.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

Foram analisadas amostras do aço AISI 316L com filme passivo formado ao ar, amostras passivadas em solução de ácido cítrico com 10%, 20% e 30% em massa e em solução de ácido nítrico com 30% em massa. O equipamento utilizado foi da marca ThermoFisher Scientific modelo K-alpha⁺, operando com fonte de radiação de Al-K α e pressão da ordem de 10⁻⁸ mbar na câmara de análise. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a linha fotoelétrica C1s associada a C-C e/ou C-H de hidrocarbonetos (contaminação da superfície). O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento (Avantage), subtração de *background* utilizando o algoritmo *Smart*. (fornecido pelo fabricante do aparelho) Foi realizado o bombardeamento (*sputtering*) com íons de argônio para limpar a superfície da amostra e remover as camadas mais externas.

Construiu-se um perfil de concentração ao longo da profundidade utilizando-se ciclos de *sputtering* e medidas de XPS. Para determinar a composição química do filme passivo formado, espectros de alta resolução correspondentes aos níveis de energia O1s, Fe2p, Cr2p, Ni2p e Mo3d foram registrados. Foram realizados 50 ciclos de *sputtering* de 60s cada, com energia do feixe de íons de argônio de 3 keV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaios eletroquímicos preliminares

5.1.1 Passivação em solução de Ácido Nítrico 30%

a) Monitoramento do potencial de circuito aberto

Curvas de variação de potencial de circuito aberto em função do tempo foram obtidas para as amostras de aço inoxidável 316L passivadas em solução de ácido nítrico 30 %. Foram ensaiadas amostras submetidas ao tratamento de passivação por três tempos diferentes, sendo 15, 30 e 60 minutos. Todas foram ensaiadas em solução de NaCl 3,5 % em massa, naturalmente aerada a temperatura ambiente, o ensaio durou 3600 segundos. Na Figura 10 são mostradas curvas representativas de cada condição ensaiada.

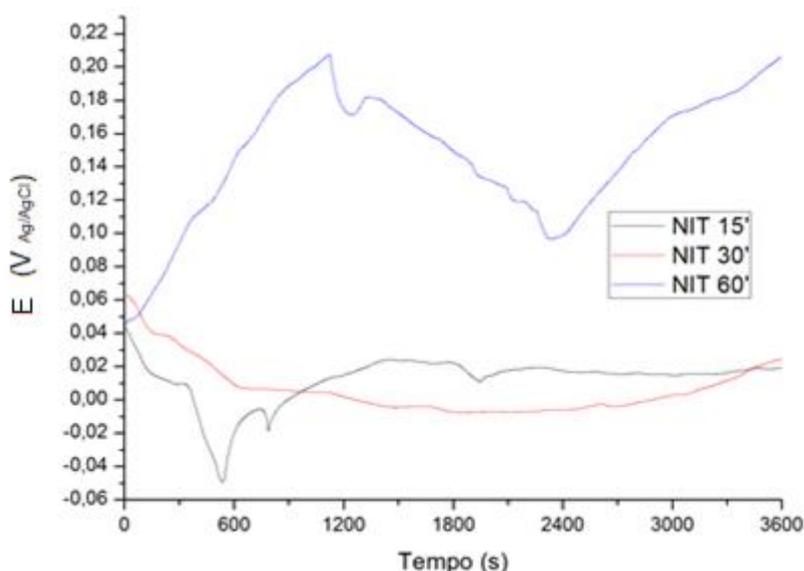


Figura 10. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido nítrico 30% por diferentes tempos. Ensaios conduzidos em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

Para a condição de tratamento por 15 minutos ocorre uma redução contínua do potencial até 300 s de imersão, a qual é seguida por uma queda abrupta típica da formação de pites (Zimer et al., 2013). O potencial, então, apresenta um aumento acentuado logo na sequência, sendo seguido por uma nova queda abrupta, porém para um potencial mais alto em relação à queda anterior. Após esses eventos, o potencial apresenta uma tendência de aumento gradual até cerca de 1500 s de imersão, indicando que deve ter ocorrido repassivação dos pites eventualmente formados. A partir daí, o potencial tende a se manter próximo de 20 mV_{Ag/AgCl} até o final do período de monitoramento, sugerindo que o filme passivo formado nesta condição alcançou uma relativa estabilidade como indicado por sua baixa atividade eletroquímica.

Para a condição de 30 minutos o potencial inicia em torno 60 mV_{Ag/AgCl} e sofre uma queda suave até os 1800 s de imersão ponto em que inicia uma elevação até os 20 mV_{Ag/AgCl} valor que atingiu ao final do ensaio.

A condição de tratamento de 60 minutos apresenta elevação dos valores de potencial atingindo 200 mV_{Ag/AgCl} em torno de 1200 s de imersão, ponto em que sofre uma queda abrupta que logo é interrompida com uma recuperação do potencial até os 1400 s, momento em que volta a cair até os 2400 s momento em que o potencial inicia uma recuperação, atingindo 210 mV_{Ag/AgCl} no final do ensaio.

b) Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Na Figura 11 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de impedância em função da frequência) e Nyquist para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido nítrico 30% por 15, 30 e 60 minutos. Os ensaios foram conduzidos em solução de NaCl 3,5% em massa naturalmente aerada, a temperatura ambiente

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) são caracterizados por um ombro na faixa de frequências entre 100 Hz e 0,1 Hz. Essa característica é perceptível especialmente para os tempos de tratamento de 15 e 30 minutos. Para o caso da condição de tratamento de 60 minutos ocorreu dispersão dos pontos na região de baixas frequências, prejudicando a interpretação do resultado. No entanto, pode-

se observar que, independentemente do tempo de tratamento, o pico de ângulo de fase alcança cerca de -75° . Sabe-se que um capacitor ideal apresenta um ângulo de fase de -90° . Quanto mais o valor do ângulo de fase apresenta um desvio em relação ao comportamento capacitivo ideal, maior a tendência à corrosão do eletrodo (Liu et al., 2003). A queda do valor do ângulo de fase na região de baixas frequências (abaixo de 1 Hz) é um indicativo de que reações de transferência de carga ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, desencadeando processos de corrosão. Quanto maior esta queda, mais intensa a deterioração da superfície (Xu et al., 2013). Para as condições de tratamento de 15 e 30 minutos, o valor do ângulo de fase apresentou uma queda mais acentuada a partir de 1 Hz, alcançando cerca de -40° ao final da medida. Já para a condição de 60 minutos, apesar da dispersão observada na região de baixas frequências, o ângulo de fase se manteve acima de -60° , sugerindo que o filme passivo obtido nessa condição de tratamento é mais resistente à corrosão.

Essa indicação se confirma ao observar os diagramas de módulo de impedância em função da frequência. Observa-se uma relação linear entre essas grandezas em escala logarítmica, a qual se estende por uma ampla faixa de frequências desde 10^3 Hz até o final da medida, mantendo uma inclinação próxima de -1, a qual é típica de superfícies com comportamento capacitivo, tais como aços inoxidáveis (Pillis et al., 2016). Quanto mais elevado o valor do módulo de impedância em baixas frequências, maior a resistência à corrosão da superfície (Ríos et al., 2016). A condição de tratamento de 60 minutos apresentou os valores mais altos de impedância, acima de $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, enquanto para as condições de 15 e 30 minutos, o valor foi também relativamente alto, porém inferior a $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

No diagrama de Nyquist analisando a variação da parte imaginária da impedância no eixo y enquanto função da parte real no eixo x pode se avaliar o comportamento de corrosão do eletrodo de maneira qualitativa. A forma do arco capacitivo formado indica a resistência à corrosão do eletrodo; quanto maior for o arco, maior será a resistência à corrosão (Ayagou et. al. 2018). Na Figura 10 observa-se que mesmo com a dispersão dos dados a condição de 60 minutos apresenta o maior arco, indicando ter uma maior resistência em relação aos demais tempos.

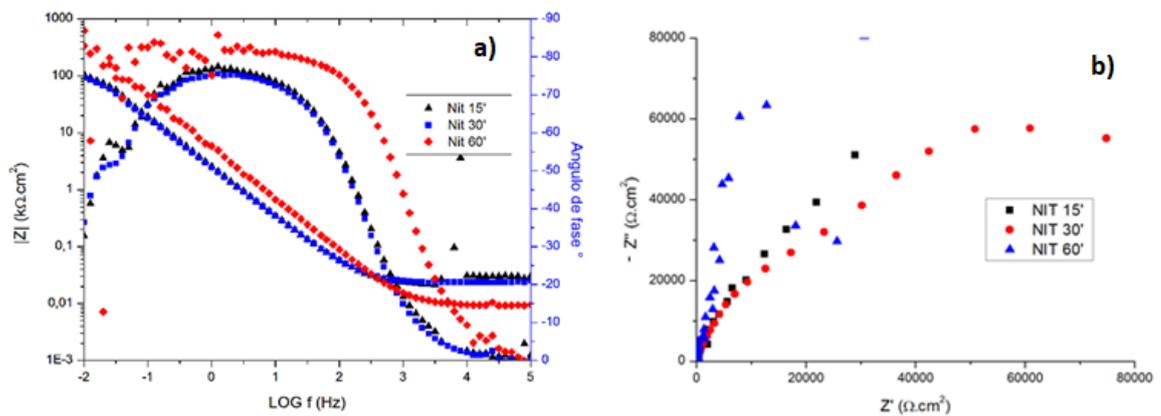


Figura 11 Diagramas de EIE para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido nítrico 30% por diferentes tempos. Ensaios conduzidos em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente. a) diagramas de Bode; b) diagramas de Nyquist...

c) Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 12 são mostradas curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido nítrico 30% por 15, 30 e 60 minutos. Os ensaios foram conduzidos logo após as medidas de EIE, empregando o mesmo eletrólito. A partir das curvas mostradas na Figura 10 foram determinados os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), faixa de passividade ($\Delta E = E_{pite} - E_{corr}$) e densidade de corrente passiva (i_{pass}). Esses valores são mostrados na Tabela.2. Os valores de E_{corr} e i_{corr} foram determinados pelo método da extrapolação de Tafel, considerando apenas o declive catódico. A região passiva das curvas de polarização é identificada como a região em que a densidade de corrente apresenta um aumento lento com a elevação do potencial acima de E_{corr} . O valor de E_{pite} corresponde ao potencial que a densidade de corrente apresenta um aumento abrupto ao final da região passiva. O valor de i_{pass} nesse trabalho foi considerado como a densidade de corrente correspondente à metade da região passiva, seguindo a metodologia utilizada por Ningshen et al. (2014). Esse procedimento foi empregado ao longo de toda a seção 5.1.

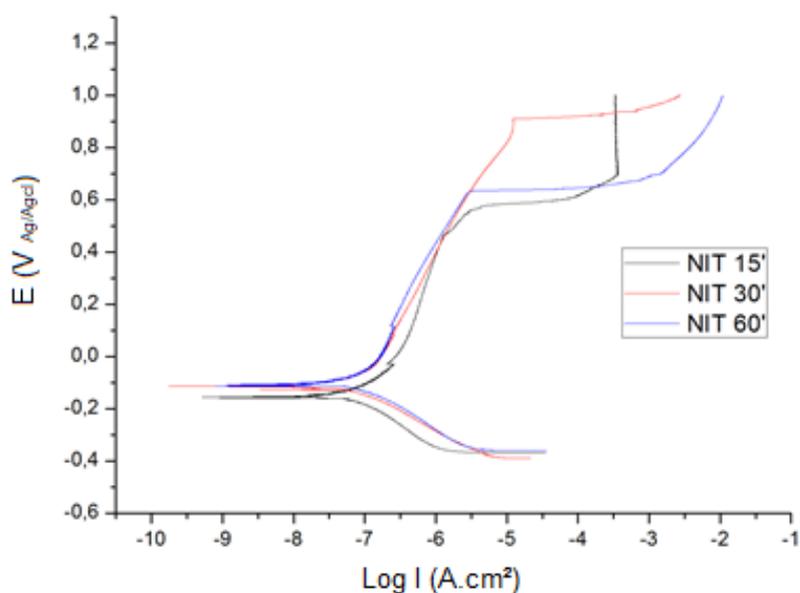


Figura 12 Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido nítrico 30% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

Tabela 3 Valores de potencial de corrosão (E_{corr}); densidade de corrente de corrosão (i_{corr}); potencial de pite (E_{pite}); faixa de passividade (ΔE) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) para amostras tratadas com ácido nítrico por diversos tempos.

Tempo de tratamento (min)	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	E_{pite} (mV vs. Ag/AgCl)	ΔE (mV vs. Ag/agCl)	i_{pass} ($\mu A cm^{-2}$)
15	-155	0,09	584	739	0,92
30	-112	0,09	913	925	1,70
60	-111	0,11	633	744	0,72

Na Tabela 3 o valor para o potencial de corrosão é mais baixo para o tempo de tratamento de 15 minutos; quanto mais baixo este valor, mais suscetível à corrosão está a amostra, o que indica que a amostra tratada por 60 minutos tem resistência à corrosão mais elevada. O potencial de pite, a faixa de passividade são maiores para a condição tratada por 30 minutos, indicando que nestes parâmetros

esta amostra teve um melhor desempenho, e a densidade de corrente passiva é menor na condição de 60 minutos, o que uma velocidade de dissolução anódica mais baixa. A condição de 15' de tratamento foi a selecionada para a comparação com as condições de ácido cítrico nos ensaios de tribocorrosão pois apresentou uma densidade de corrente passiva relativamente baixa (na mesma ordem de grandeza da condição de 60') para um tempo de tratamento relativamente curto. Por ser um tempo de tratamento interessante para aplicações industriais e o mesmo tempo selecionado para as condições de tratamento em ácido cítrico esta foi a condição escolhida como referência para os ensaios de tribocorrosão.

5.1.2 Passivação em ácido cítrico 10%

a) Monitoramento do potencial de circuito aberto

Curvas de variação de potencial de circuito aberto em função do tempo foram obtidas para as amostras de aço inoxidável 316L passivadas em solução de ácido cítrico 10 %, conforme mostrado na Figura 13. Foram ensaiadas amostras submetidas ao tratamento de passivação por três tempos diferentes, sendo 15, 30 e 60 minutos. Todas foram ensaiadas imersas em solução de NaCl 3,5 % em massa, naturalmente aerada a temperatura ambiente.

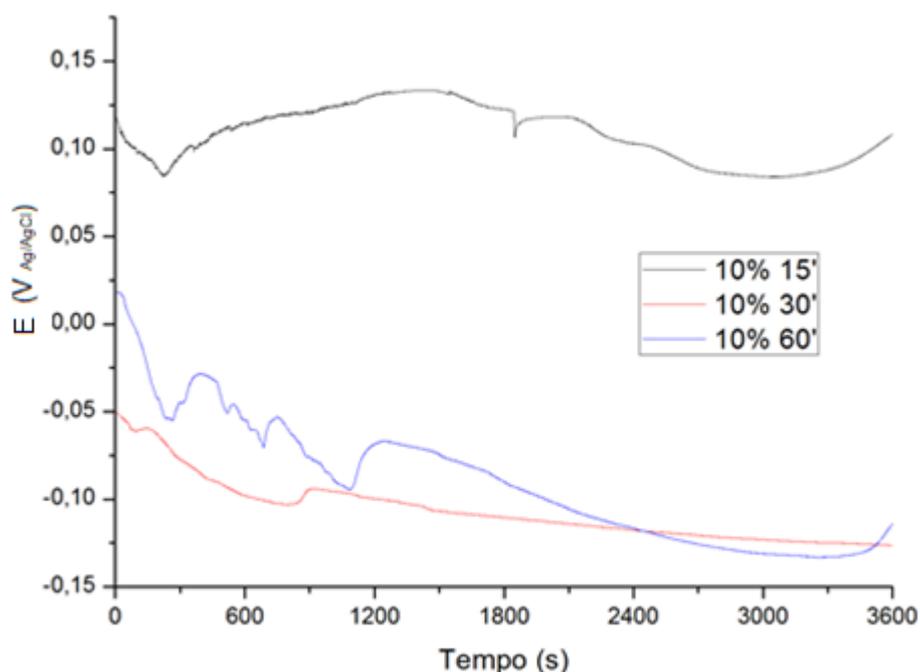


Figura 13 Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 10% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

A condição de tratamento por 15 minutos mostra uma queda acentuada do potencial até 300 s de imersão. A partir desse ponto apresenta uma recuperação de potencial até os 1500 s, quando sofre uma queda abrupta curta seguida de uma rápida recuperação. Então, há uma redução gradual que se estende até cerca de 3000 s. A partir daí ocorre uma elevação gradual do potencial até o final do ensaio, chegando a um valor em torno de 125 mV_{Ag/AgCl}.

Para a condição de 30 minutos o potencial inicia com uma leve queda até os 900 s de imersão ponto em que inicia uma pequena elevação que logo é precedida por uma condição relativamente estável até os -125 mV_{Ag/AgCl} valor com o qual encerrou o ensaio.

A condição de tratamento de 60 minutos apresentou alguns eventos de queda abrupta seguida de recuperação do potencial até os 1300 segundos de imersão, indicando falta de estabilidade do filme passivo. A partir desse ponto o potencial apresentou uma queda suave até os -125 mV_{Ag/AgCl} no final do ensaio.

b) Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Na Figura 14 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de impedância em função da frequência) e Nyquist para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 10% por 15, 30 e 60 minutos. Os ensaios foram conduzidos em solução de NaCl 3,5% em massa naturalmente aerada, a temperatura ambiente.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) são caracterizados por um ombro na faixa de frequências entre 100 Hz e 0,1 Hz. Essa característica é perceptível especialmente para os tempos de tratamento de 15 e 60 minutos. Para o caso da condição de tratamento de 30 minutos ocorreu dispersão dos pontos na região de baixas frequências, prejudicando a interpretação do resultado. No entanto, pode-se observar que, independentemente do tempo de tratamento, o pico de ângulo de fase alcança cerca de -75° . Sabe-se que um capacitor ideal apresenta um ângulo de fase de -90° . Quanto mais o valor do ângulo de fase apresenta um desvio em relação ao comportamento capacitivo ideal, maior a tendência à corrosão do eletrodo (Liu et al., 2003). A queda do valor do ângulo de fase na região de baixas frequências (abaixo de 1 Hz) é um indicativo de que reações de transferência de carga ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, desencadeando processos de corrosão. Quanto maior esta queda, mais intensa a deterioração da superfície (Xu et al., 2013). Para as condições de tratamento de 15 e 60 minutos, o valor do ângulo de fase apresentou uma queda mais acentuada em frequências abaixo de 1 Hz, alcançando cerca de -60° ao final da medida. Já para a condição de 30 minutos, apesar da dispersão observada na região de baixas frequências, o ângulo de fase caiu para algo em torno de -30° , sugerindo que o filme passivo obtido nessa condição de tratamento é menos resistente à corrosão.

Essa indicação se confirma ao observar os diagramas de módulo de impedância em função da frequência. Observa-se uma relação linear entre essas grandezas em escala logarítmica, a qual se estende por uma ampla faixa de frequências desde 10^3 Hz até o final da medida, mantendo uma inclinação próxima de -1, a qual é típica de superfícies com comportamento capacitivo, tais como aços inoxidáveis (Pilllis et al., 2016). Quanto mais elevado o valor do módulo de impedância em baixas frequências, maior a resistência à corrosão da superfície

(Ríos et al., 2016). A condição de tratamento de 15 minutos apresentou os valores mais altos de impedância, acima de $100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, enquanto para as condições de 30 e 60 minutos, o valor foi também relativamente alto, porém em torno de $100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Os diagramas de Nyquist mostrados na Figura 12b indicam que a condição de tratamento por 15 minutos apresenta os valores mais elevados de impedância e o arco capacitivo com maior diâmetro em relação aos tempos mais longos de tratamento. Assim, esta condição apresenta maior resistência à corrosão, confirmando as indicações dos diagramas de Bode.

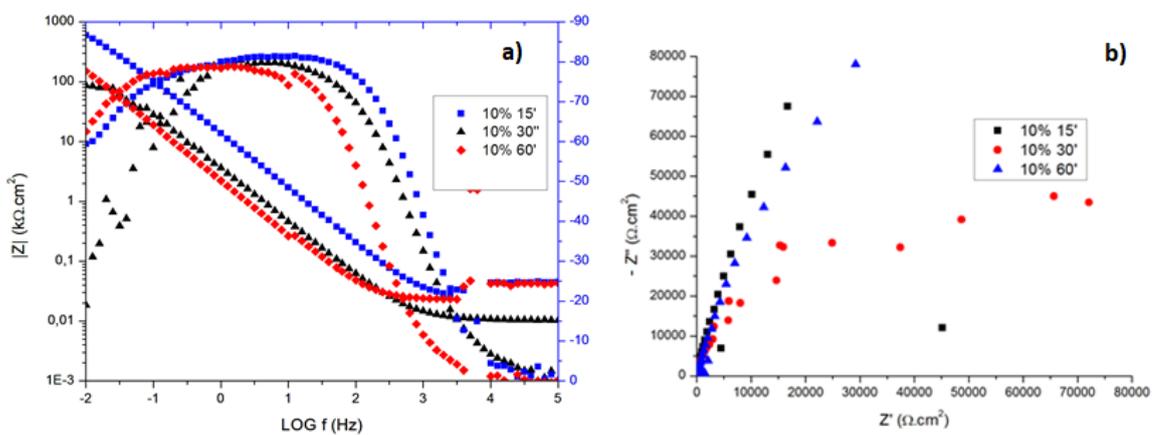


Figura 14. Diagramas de EIE para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 10% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente. a) diagramas de Bode; b) diagramas de Nyquist...

c) Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 15 são mostradas curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 10% por 15, 30 e 60 minutos. Os ensaios foram conduzidos logo após as medidas de EIE, empregando o mesmo eletrólito. A partir das curvas mostradas na Figura 13 foram determinados os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), faixa de passividade ($\Delta E = E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$) e densidade de corrente passiva (i_{pass}). Esses valores são mostrados na Tabela.3.

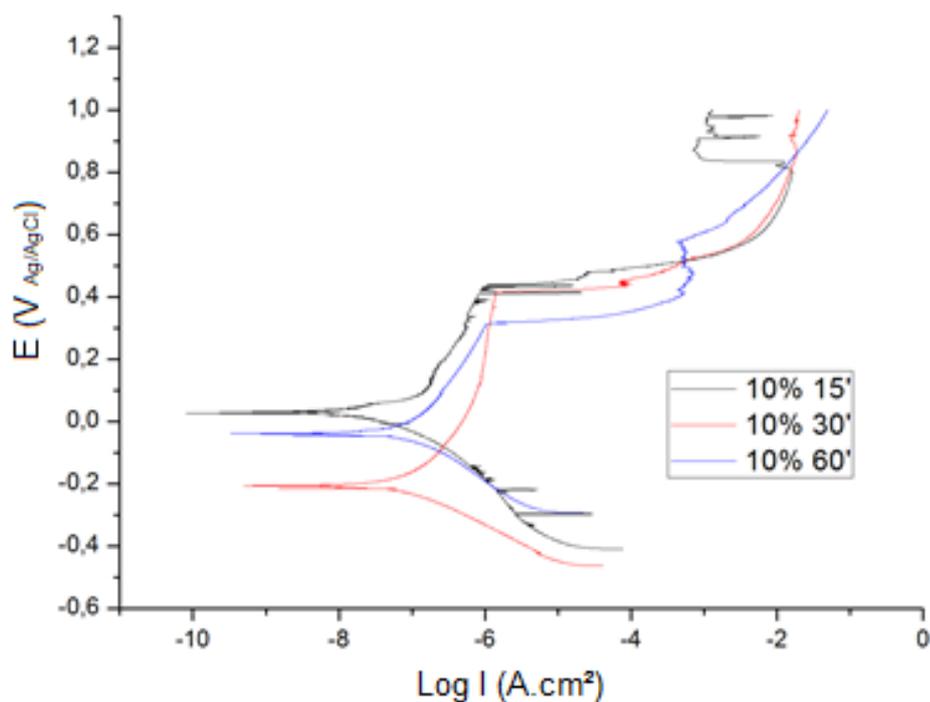


Figura 15. Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 10% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

Tabela 4 Valores de potencial de corrosão (E_{corr}); densidade de corrente de corrosão (i_{corr}); potencial de pite (E_{pite}); faixa de passividade (ΔE) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) para amostras tratadas com ácido cítrico 10% por diversos tempos.

Tempo de tratamento (min)	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	E_{pite} (mV vs. Ag/AgCl)	ΔE (mV vs. Ag/agCl)	i_{pass} ($\mu A\ cm^{-2}$)
15	-27	0,01	439	466	0,27
30	-21	0,07	418	439	1,06
60	-39	0,08	315	354	0,47

Na Tabela 4 o valor para o potencial de corrosão é menor para a condição de 60 minutos. A faixa de passividade alta é mais alta para o tempo de tratamento de 15 minutos, o potencial de pite, é mais alto para a condição de 15 minutos e a densidade de corrente passiva é maior para a condição tratada por 30 minutos.

Com base nos ensaios eletroquímicos realizados apresentados neste item, a melhor condição selecionada para o comparativo no item 5.1.5 foi a amostra tratada por 15 minutos.

5.1.3 Passivação em ácido cítrico 20%

a) Monitoramento do potencial de circuito aberto

Curvas de variação de potencial de circuito aberto em função do tempo foram obtidas para as amostras de aço inoxidável 316L passivadas em solução de ácido cítrico 20 %, conforme mostrado na Figura 16. Foram ensaiadas amostras submetidas ao tratamento de passivação por três tempos diferentes, sendo 15, 30 e 60 minutos. Todas foram ensaiadas imersas em solução de NaCl 3,5 % em massa, naturalmente aerada a temperatura ambiente.

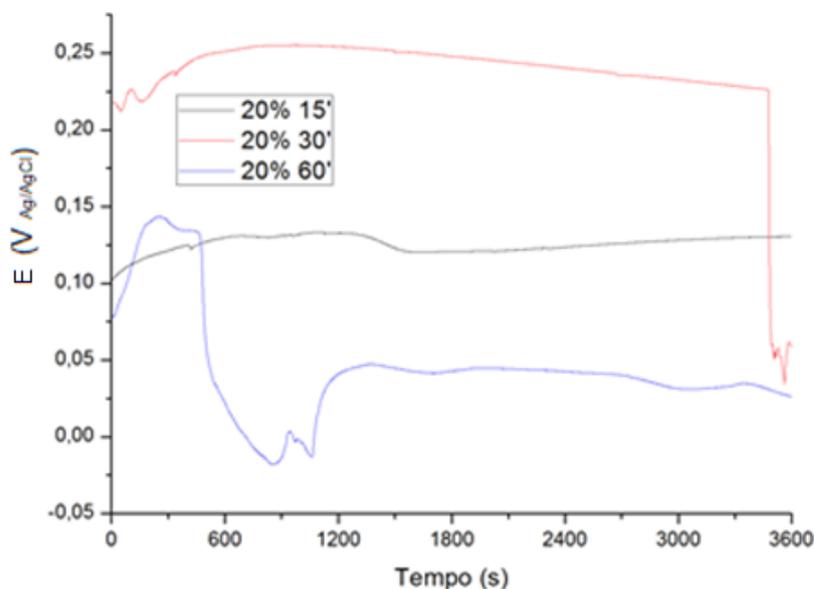


Figura 16. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 20% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

A condição de tratamento por 15 minutos inicia-se com uma rampa leve de subida no potencial até os 1400 s de imersão. A partir daí apresenta uma leve queda seguida de uma recuperação que se estende até o final do ensaio com características de estabilidade, atingindo valores em torno de 125 mV_{Ag/AgCl} no final do ensaio.

Para a condição de 30 minutos o potencial inicia com uma tendência de aumento do potencial até os 900 s de imersão ponto em que inicia uma pequena diminuição que mantém-se estável até os 3500 s, momento em que sofre uma queda abrupta como se perdesse a condição passiva em uma formação acentuada de pites, encerrando o ensaio com um potencial próximo de 50 mV_{Ag/AgCl}.

A condição de tratamento de 60 minutos iniciou o monitoramento do potencial com grande aumento até os 500 segundos de imersão, momento em que sofre uma queda repentina que se estende até os 1100 segundos de imersão, ponto em que iniciou uma recuperação até os 1300 s. Então, o potencial passou a se comportar de maneira mais estável até o final do ensaio com valores em torno de 25 mV_{Ag/AgCl} no final do ensaio.

b) Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Na Figura 17 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de impedância em função da frequência) e Nyquist para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 20% por 15, 30 e 60 minutos. Os ensaios foram conduzidos em solução de NaCl 3,5% em massa naturalmente aerada, a temperatura ambiente.

O diagrama de Bode da condição de tratamento de 15 minutos apresenta um comportamento capacitivo com pico de ângulo de fase próximo de -80° , formando um patamar entre aproximadamente 500 Hz e 1 Hz. A partir de 1 Hz há uma queda gradual do ângulo de fase nas frequências mais baixas. Para o caso das condições de tratamento de 30 e 60 minutos a queda dos valores de ângulo de fase ocorreu em frequências mais altas. Pode-se observar que, para o tempo de tratamento de 60 minutos o pico de ângulo de fase alcança cerca de -75° , este valor fica em torno de -65° para a condição de 30 minutos. Sabe-se que um capacitor ideal apresenta um ângulo de fase de -90° . Quanto mais o valor do ângulo de fase

apresenta um desvio em relação ao comportamento capacitivo ideal, maior a tendência à corrosão do eletrodo (Liu et al., 2003). A queda do valor do ângulo de fase na região de baixas frequências (abaixo de 1 Hz) é um indicativo de que reações de transferência de carga ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, desencadeando processos de corrosão. Quanto maior esta queda, mais intensa a deterioração da superfície (Xu et al., 2013). Para a condição de tratamento de 15 minutos, o valor do ângulo de fase apresentou uma queda mais acentuada a partir de 1 Hz, alcançando cerca de -50° ao final da medida, enquanto o valor final para a condição de 60 minutos teve uma queda mais acentuada atingindo valores próximos de -10° . Já para a condição de 30 minutos, apesar da dispersão observada na região de baixas frequências, o ângulo de fase se manteve em torno de -20° , sugerindo que o filme passivo obtido nas duas condições de tratamento mais longas é menos resistente à corrosão.

Essa indicação se confirma ao observar os diagramas de módulo de impedância em função da frequência. Verifica-se uma relação linear entre essas grandezas em escala logarítmica, a qual se estende por uma ampla faixa de frequências desde 10^3 Hz até o final da medida, mantendo uma inclinação próxima de -1, a qual é típica de superfícies com comportamento capacitivo, tais como aços inoxidáveis (Pillis et al., 2016). Quanto mais elevado o valor do módulo de impedância em baixas frequências, maior a resistência à corrosão da superfície (Ríos et al., 2016). A condição de tratamento de 15 minutos apresentou os valores mais altos de impedância, acima de $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, enquanto para as condições de 30 e 60 minutos, o valor atingiu valores próximos a $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Essas indicações se confirmam ao se observar os diagramas de Nyquist da Figura 17b. A condição de tratamento por 15 minutos apresentou o arco capacitivo com maior diâmetro, indicando sua resistência à corrosão mais elevada em relação aos tratamentos realizados por tempos mais longos.

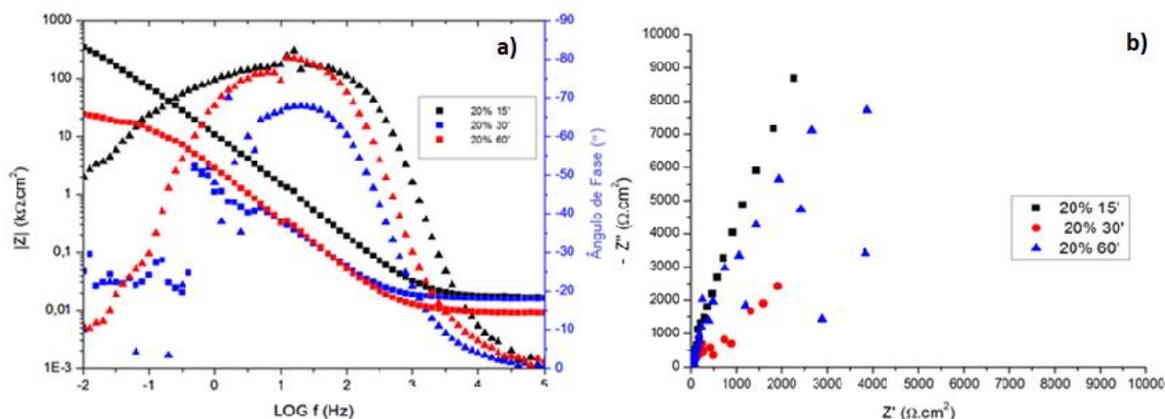


Figura 17. Diagramas de EIE para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 20% por diferentes tempos. Ensaios conduzidos em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente. a) diagramas de Bode; b) diagramas de Nyquist.

c) Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 18 são mostradas curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 20% por 15, 30 e 60 minutos. Os ensaios foram conduzidos logo após as medidas de EIE, empregando o mesmo eletrólito. A partir das curvas mostradas na Figura 16 foram determinados os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), faixa de passividade ($\Delta E = E_{pite} - E_{corr}$) e densidade de corrente passiva (i_{pass}). Esses valores são mostrados na Tabela.4

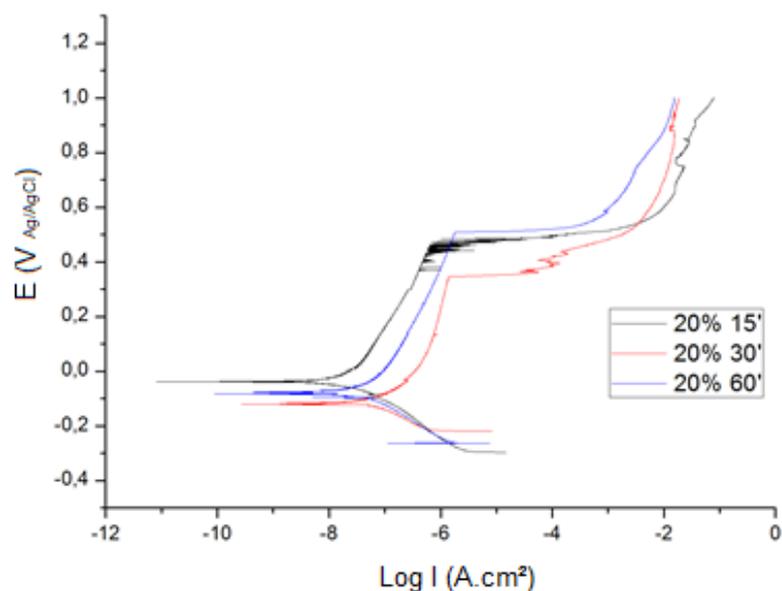


Figura 18. Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 20% por diferentes tempos. Ensaios conduzidos em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

Tabela 5. Valores de potencial de corrosão (E_{corr}); densidade de corrente de corrosão (i_{corr}); potencial de pite (E_{pite}); faixa de passividade (ΔE) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) para amostras tratadas com ácido cítrico 20% por diversos tempos.

Tempo de tratamento (min)	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	E_{pite} (mV vs. Ag/AgCl)	ΔE (mV vs. Ag/agCl)	i_{pass} ($\mu A cm^{-2}$)
15	-77	0,01	393	470	0,18
30	-12	0,09	349	361	0,83
60	-17	0,05	415	432	0,92

Na Tabela 5 a faixa de passividade é maior para a amostra de 15 minutos e a densidade de corrente de corrosão é mais alta para o tempo de tratamento de 30 minutos, enquanto que o potencial de pite é maior para a condição de 60 minutos. Baseado nos dados expostos durante os ensaios eletroquímicos a amostra selecionada para ser comparada com as referências no item 5.1.5 foi a amostra tratada por 15 minutos.

5.1.4 passivação em ácido cítrico 30%

a) Monitoramento do potencial de circuito aberto

Curvas de variação de potencial de circuito aberto em função do tempo foram obtidas para as amostras de aço inoxidável 316L passivadas em solução de ácido cítrico 30 %, conforme mostrado na Figura 19. Foram ensaiadas amostras submetidas ao tratamento de passivação por três tempos diferentes, sendo 15, 30 e 60 minutos. Todas foram ensaiadas imersas em solução de NaCl 3,5 % em massa, naturalmente aerada a temperatura ambiente.

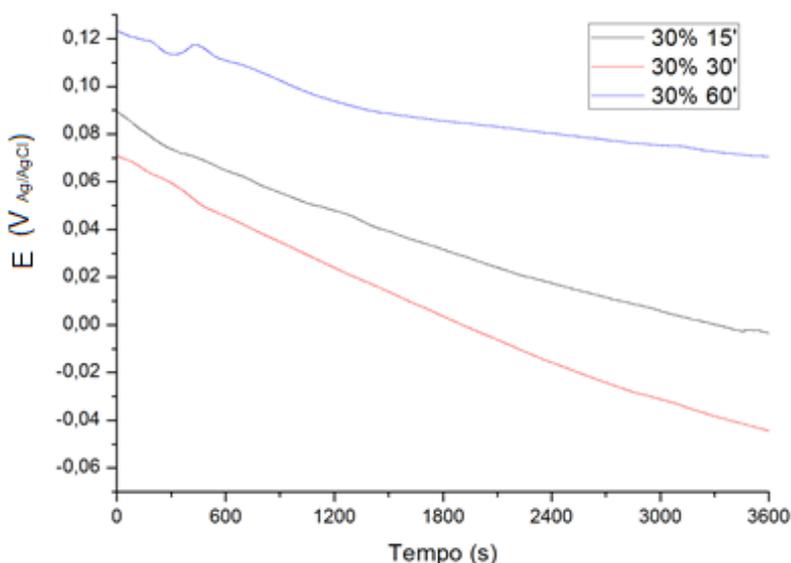


Figura 19. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 30% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

A condição de tratamento por 15 minutos inicia-se com uma rampa leve de descida com uma inclinação suave e assim se mantém sem perturbações até o final do ensaio num potencial em torno de 0 mV_{Ag/AgCl}.

Para a condição de 30 minutos observa-se um comportamento similar à condição de 15 minutos, atingindo com um potencial próximo de -40 mV_{Ag/AgCl} ao final do ensaio.

A condição de tratamento de 60 minutos iniciou o monitoramento do potencial com uma queda até os 300 s de imersão, momento em que sofre uma pequena recuperação que persiste até os 600 s de imersão, ponto em que iniciou uma rampa de descida mais estável até o final do ensaio, onde atingiu aproximadamente 80 mV_{Ag/AgCl}.

b) Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Na Figura 20 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de impedância em função da frequência) e Nyquist para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 30% por 15, 30 e 60 minutos. Os ensaios foram conduzidos em solução de NaCl 3,5% em massa naturalmente aerada, a temperatura ambiente.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) são caracterizados por um ombro na faixa de frequências entre 100 Hz e 1 Hz. Pode-se observar que o pico de ângulo de fase alcança cerca de -75° para os tempos de tratamento de 15 e 60 minutos. Para o tempo de 30 minutos o pico de ângulo de fase é um pouco mais baixo, por volta de -70° . Sabe-se que um capacitor ideal apresenta um ângulo de fase de -90° . Quanto mais o valor do ângulo de fase apresenta um desvio em relação ao comportamento capacitivo ideal, maior a tendência à corrosão do eletrodo (Liu et al., 2003). A queda do valor do ângulo de fase na região de baixas frequências (abaixo de 1 Hz) é um indicativo de que reações de transferência de carga ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, desencadeando processos de corrosão. Quanto maior esta queda, mais intensa a deterioração da superfície (Xu et al., 2013). Para todas as condições de tratamento, o valor do ângulo de fase apresentou uma queda mais acentuada ainda acima da casa de 1 Hz, alcançando cerca de -10° ao final da medida. Mas para a condição de 60 minutos, apesar da dispersão observada na região de baixas frequências, o ângulo de fase se manteve próximo de -25° , sugerindo que o filme passivo obtido nessa condição de tratamento é mais resistente à corrosão.

Essa indicação se confirma ao observar os diagramas de módulo de impedância em função da frequência. Observa-se uma relação linear entre essas grandezas em escala logarítmica, a qual se estende por uma ampla faixa de

frequências desde 10^3 Hz até o final da medida para a condição de tratamento de 60 minutos, mantendo uma inclinação próxima de -1, a qual é típica de superfícies com comportamento capacitivo, tais como aços inoxidáveis (Pillis et al., 2016). Já para os tempos de 15 e 30 minutos ocorre um desvio desta relação abaixo de 1 Hz e o módulo de impedância se torna aproximadamente independente da frequência, caracterizando um comportamento resistivo, formando um patamar na região de baixas frequências. Quanto mais elevado o valor do módulo de impedância em baixas frequências, maior a resistência à corrosão da superfície (Ríos et al., 2016). A condição de tratamento de 60 minutos apresentou os valores mais altos de impedância, acima de $100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, enquanto para as condições de 15 e 30 minutos, o valor foi próximo a $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. A resistência à corrosão mais elevada da condição de 60 minutos também é evidenciada nos diagramas de Nyquist mostrados na Figura 20b. Observa-se que o diâmetro do arco capacitivo para esta condição é maior do que para os tratamentos realizados por tempos mais curtos, indicando sua resistência à corrosão mais elevada.

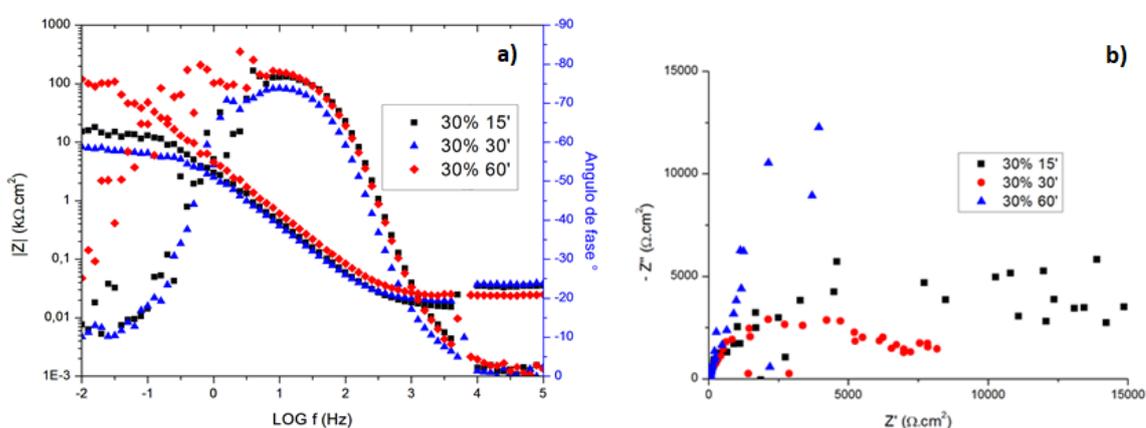


Figura 20. Diagramas de EIE para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 30% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente. a) diagramas de Bode; b) diagramas de Nyquist.

c) Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 21 são mostradas curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 30% por 15, 30 e 60 minutos. Os ensaios foram conduzidos logo após as medidas de EIE, empregando o mesmo eletrólito. A partir das curvas mostradas na Figura 19 foram determinados os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), faixa de passividade ($\Delta E = E_{pite} - E_{corr}$) e densidade de corrente passiva (i_{pass}). Esses valores são mostrados na Tabela.5.

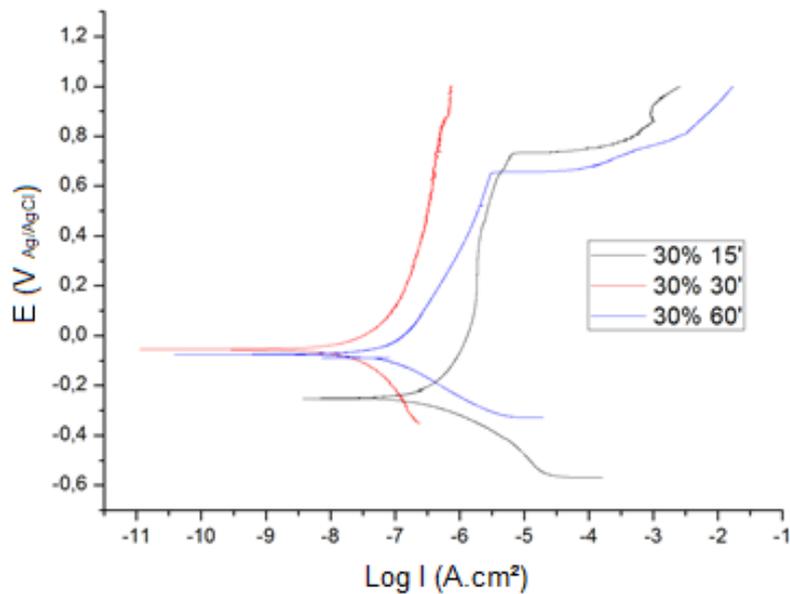


Figura 21. Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido cítrico 30% por diferentes tempos. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

Tabela 6 Valores de potencial de corrosão (E_{corr}); densidade de corrente de corrosão (i_{corr}); potencial de pite (E_{pite}); faixa de passividade (ΔE) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) para amostras passivadas em solução de ácido cítrico 30% em massa.

Tempo de tratamento (min)	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{pite} (mV vs. Ag/AgCl)	ΔE (mV vs. Ag/agCl)	i_{pass} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
15	-87	0,07	490	577	1,05
30	-55	0,02	----	1.050	1,24
60	-74	0,07	657	731	1,10

A partir da Tabela 6 observa-se que a condição de tratamento de 15 minutos apresenta o valor mais baixo de E_{corr} e a densidade de corrente passiva mais baixa. A faixa de passividade é maior para a condição de 15 minutos o que indica que esta tem a melhor resistência à corrosão. Considerando a bateria de ensaios eletroquímicos realizada foi selecionada a amostra tratada por 60 minutos para o comparativo com as demais amostras no item 5.1.5.

5.1.5 Comparação do comportamento eletroquímico das diferentes condições de tratamento

Com base nos resultados apresentados nas seções 5.1.1 a 5.1.4 foram definidas as condições de passivação com melhor resistência à corrosão para o tratamento realizado em soluções ácido nítrico 30% e nas soluções de ácido cítrico com diferentes concentrações. Nessa seção esses resultados são comparados entre si. Além disso, são apresentados também resultados para o aço inoxidável 316L sem tratamento de passivação.

a) Monitoramento do potencial de circuito aberto

Na Figura 22 são mostradas curvas de variação do potencial de circuito aberto pelo tempo de imersão para as condições de tratamento de passivação selecionadas a partir dos resultados exibidos nas seções 5.1.1 a 5.1.4 e para o aço 316L sem tratamento de passivação.

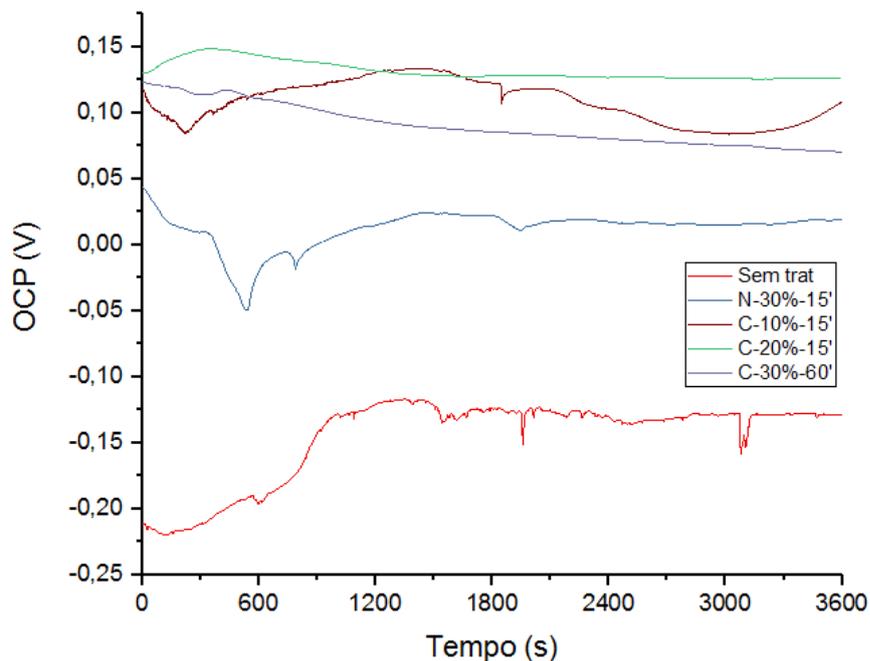


Figura 22. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço inoxidável 316L sem tratamento e com condições selecionadas de passivação. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

Todos os tratamentos de passivação elevaram o potencial de circuito aberto em relação ao aço sem tratamento. Observa-se que as condições de tratamento em ácido cítrico em soluções de concentração 10% e 20% em massa por 15 minutos apresentaram um potencial mais nobre em relação à condição de 30% por 60 minutos. A condição de passivação em ácido nítrico apresentou potencial mais elevado em relação às demais, sugerindo a formação de um filme passivo mais protetor. No entanto, pode ser verificado que houve menor variação do potencial com o tempo de imersão para as condições de passivação em ácido cítrico,

indicando que o filme passivo formado nessas soluções apresenta estabilidade frente aos íons cloreto em solução.

b) Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 23 são mostrados diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de impedância) das condições de tratamento de passivação selecionadas a partir dos resultados exibidos nas seções 5.1.1 a 5.1.4 e para o aço 316L sem tratamento de passivação

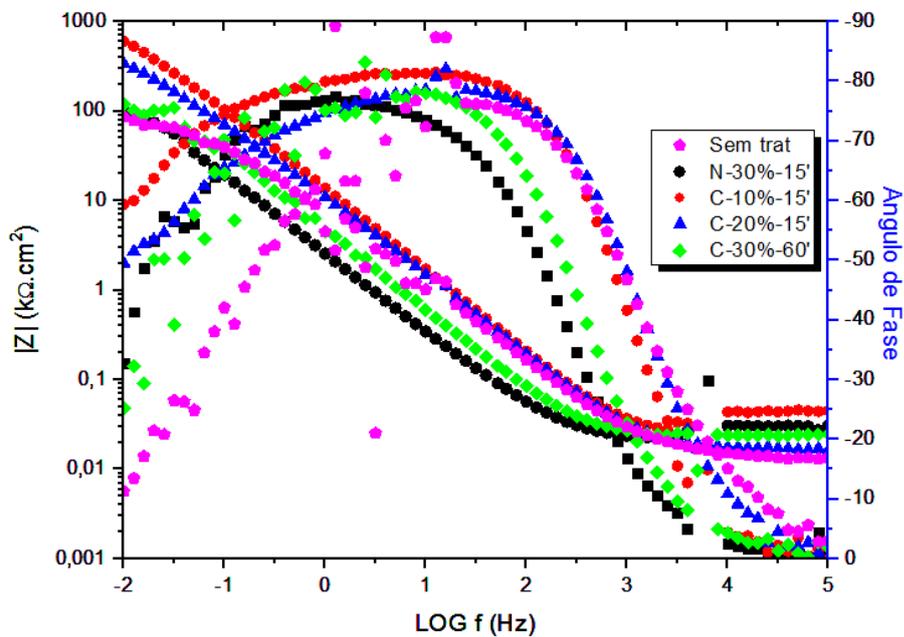


Figura 23 Diagramas de Bode para o aço inoxidável 316L sem tratamento e com condições selecionadas de passivação. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) indicam que o pico de ângulo de fase é semelhante para todas as condições de tratamento de passivação, alcançando aproximadamente -80° . A condição sem tratamento apresenta a queda mais acentuada dos valores de ângulo de fase em baixas frequências, indicando sua maior susceptibilidade aos processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Entre os tratamentos de passivação, a condição de tratamento em solução de ácido cítrico 30% por 60 minutos apresentou queda mais acentuada dos valores de ângulo de fase em baixas frequências, sugerindo menor estabilidade

do filme passivo formado nessa condição. Do mesmo modo, os valores de módulo de impedância foram mais baixos para o aço sem tratamento e passivado em solução de ácido cítrico 30% por 60 minutos, indicando sua resistência à corrosão inferior às demais condições de tratamento. Nos diagramas de Nyquist da Figura 24 pode-se verificar o comportamento mais capacitivo das condições tratadas em solução de ácido cítrico 10 % 15' e 20 % 15' com valores muito próximos ao comportamento da amostra tratada em solução de ácido nítrico, enquanto o aço sem tratamento e a condição de tratamento em ácido cítrico 30% por 60 minutos mostraram valores mais baixos de impedância e diâmetros menores do arco capacitivo.

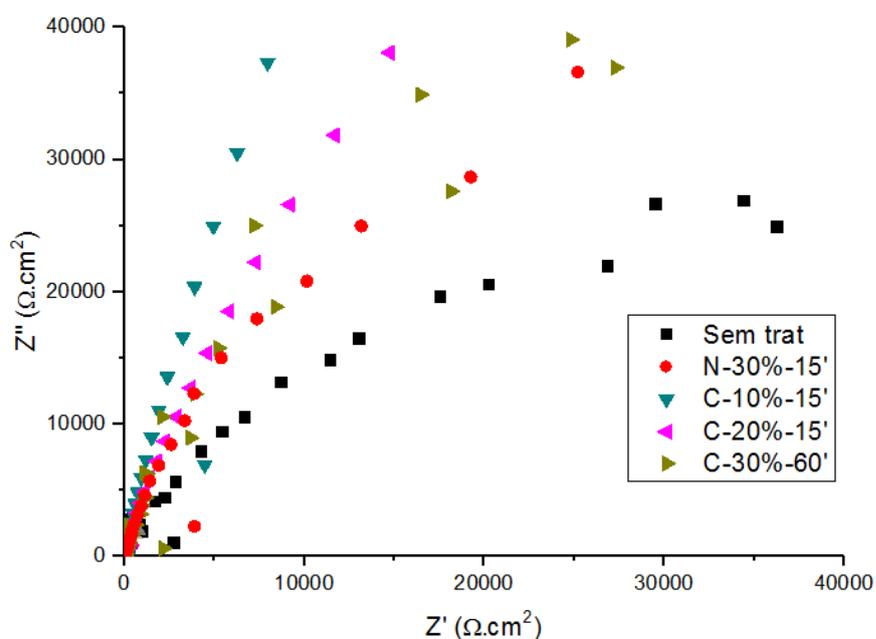


Figura 24. Diagramas de Nyquist para as condições sem tratamento e com condições selecionadas de passivação. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

c) Polarização potenciodinâmica

Na Figura 25 são mostradas curvas de polarização potenciodinâmica das condições de tratamento de passivação selecionadas a partir dos resultados exibidos nas seções 5.1.1 a 5.1.4 e para o aço 316L sem tratamento de passivação.

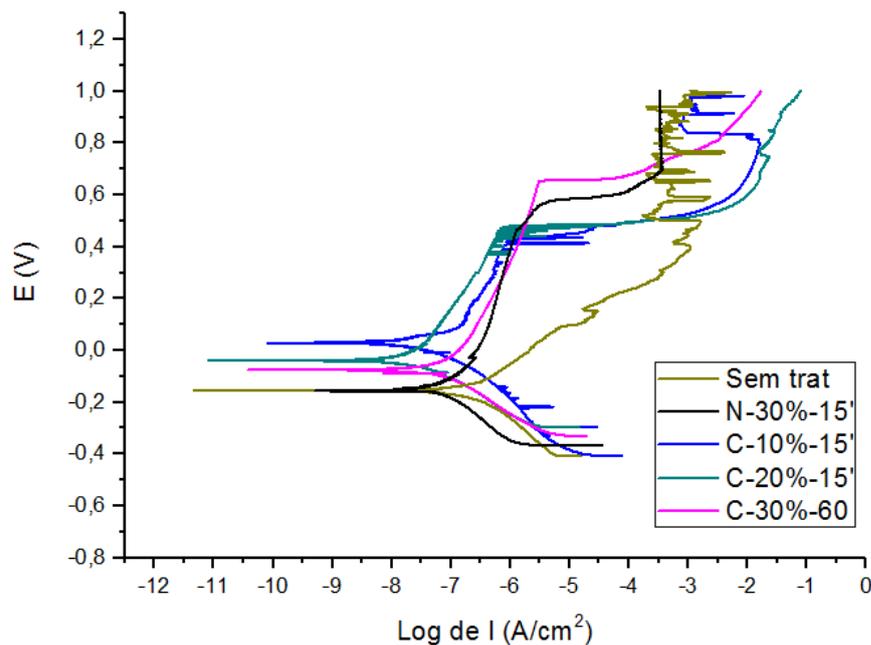


Figura 25. Curvas de polarização potenciodinâmica para as condições sem tratamento e com condições selecionadas de passivação. Ensaio conduzido em solução de NaCl 3,5% em massa a temperatura ambiente.

A partir das curvas mostradas na Figura 25 foram determinados os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), faixa de passividade ($\Delta E = E_{pite} - E_{corr}$) e densidade de corrente passiva (i_{pass}). Esses valores são mostrados na Tabela 7.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica confirmam aqueles obtidos por EIE. As curvas das amostras tratadas em ácido cítrico 10 e 20% por 15 minutos são as melhores condições, apresentando resistência à corrosão mais elevada que as amostras sem tratamento e tratada com ácido cítrico 30% e com valores de potencial de corrosão próximos ao da curva referente ao tratamento com ácido nítrico. Destaca-se que o valor do potencial de corrosão para a condição tratada em ácido cítrico 10% por 15 minutos é ainda maior que a da curva do ácido nítrico.

Tabela 7 Valores de potencial de corrosão (E_{corr}); densidade de corrente de corrosão (i_{corr}); potencial de pite (E_{pite}); faixa de passividade (ΔE) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) para amostras sem tratamento, tratadas com ácido nítrico e com ácido cítrico por diversos tempos.

Condição e tempo de tratamento (min)	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	E_{pite} (mV vs. Ag/AgCl)	ΔE (mV vs. Ag/AgCl)	i_{pass} ($\mu A cm^{-2}$)
ST	-110	0,06	456	522	2,02
N-30%-15'	-155	0,09	584	739	0,92
C 10% 15'	-27	0,01	439	466	0,27
C 20% 15'	-77	0,01	393	470	0,18
C 30% 60'	-74	0,07	657	731	1,10

5.2 Análise da Morfologia da Corrosão

Após os ensaios de polarização potenciodinâmica, houve o aparecimento de pites nas amostras. Para avaliar as diferenças entre cada condição de tratamento, foram contados os pites de cada amostra; esta contagem está representada na Tabela 7. Após a contagem, as amostras foram examinadas em microscópio confocal de varredura a laser (MCVL), sendo que foram fotografados e medidos os dez maiores pites de cada amostra, quando havia esta quantidade. Suas medidas são apresentadas na Tabela 7. Foram determinados o diâmetro máximo médio (somando os diâmetros máximos nos eixos x e y), a profundidade máxima e a razão diâmetro máximo/profundidade máxima (D/P). A Figura 26 traz a foto de um pite encontrado em uma amostra após o ensaio de polarização potenciodinâmica, exemplificando como é feita a medida das dimensões do pite no MCVL.

Entre as amostras tratadas com o ácido cítrico pode-se observar nos dados da Tabela 8 que a condição de tratamento com a solução de ácido cítrico a 10% 15' apresentou o menor diâmetro máximo de pites e uma relação D/P próxima a das amostras tratadas com o ácido nítrico, indicando ser uma condição favorável para tratamentos de passivação.

Tabela 8 Quantidade, diâmetro máximo e profundidade máxima de pites formados nas amostras.

Amostra	Número de pites (Unid.)	Diâmetro máximo (μm)	Profundidade máxima (μm)	D/P
Sem Trat.	40	523	103	5,1
N-30%-15'	1	910	66	13,0
C-10%-15'	12	690	65	10,6
C-20%-15'	16	795	112	7,1
C-30%-60'	9	1008	74	13,6

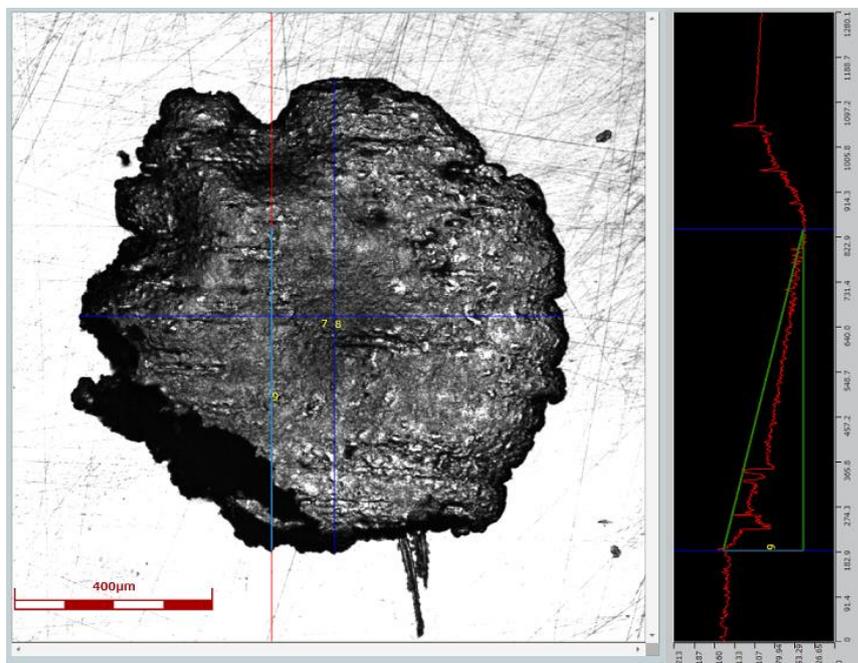


Figura 26 Pite encontrado em amostra C- 30%-60'. À direita é mostrado um exemplo da determinação da profundidade máxima a partir do perfil transversal do pite utilizando MCVL.

5.3 Análises de Composição Química do Filme Passivo por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X

a) Espectros de ampla varredura (*survey*)

Na Figura 27 pode se observar o espectro de XPS de varredura ampla para o aço inox 316L para a amostra C-20%-15'. Os picos de energia para os principais elementos da liga estão identificados na figura e são comuns a todas as amostras analisadas neste trabalho. Foram detectados sinais de cromo, ferro, níquel, molibdênio e oxigênio, indicando que o filme passivo é constituído principalmente por esses elementos. Além disso, em muitas amostras foi também detectada a presença de carbono, a qual foi atribuída à contaminação da superfície (carbono adventício) ou também a resquícios de ácido cítrico no caso das amostras passivadas nas soluções à base deste componente.

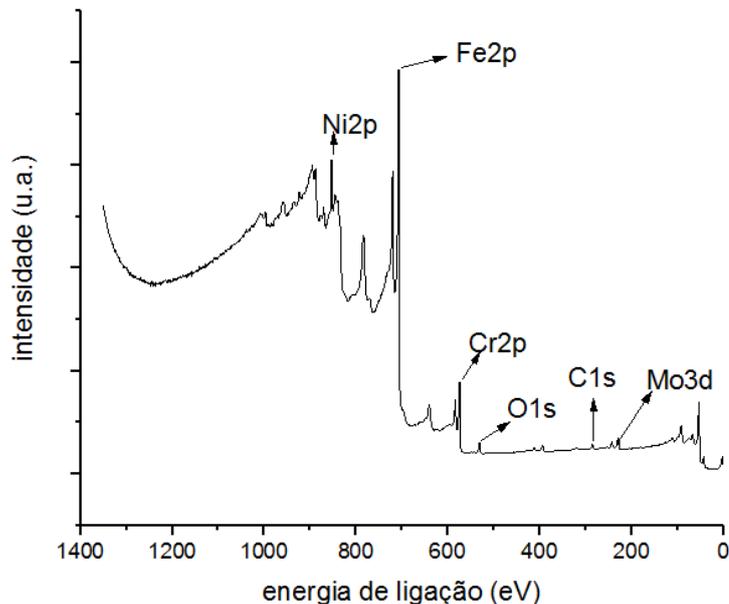


Figura 27 Espectro de XPS, varredura ampla, da amostra C-20%-15'.

As quantidades de cromo e molibdênio no filme passivo dos aços inoxidáveis são relacionadas à sua resistência à corrosão por pite. Filmes com teores mais elevados desses elementos tendem a apresentar maior resistência à corrosão localizada (XU et al., 2015). A realização de experimentos de perfil de profundidade

(depth profile) podem trazer informações mais precisas sobre a variação do teor de elementos passivantes ao longo da espessura do filme passivo. Essa análise foi feita e os resultados são apresentados no item c) da presente seção.

b) Espectros de alta resolução

Os espectros de alta resolução da amostra sem tratamento superficial apresentam níveis de energia que indicam a presença de Mo 3d, Ni 2p, Cr 2p, O 1s e Fe 2p. Por conter os mesmos elementos com pequena variação nas quantidades, as Figuras 31 a 35 são representativas para todas as amostras. Os espectros obtidos para as demais condições de tratamento são apresentados no Apêndice 1.

Na Figura 28, referente ao espectro na região do Mo 3d, foram obtidos dois componentes, sendo um duplete para o Mo metálico (228,23 e 231,44 eV) e outro para o Mo⁴⁺ (228,74 e 231,79 eV) (ZHANG et al. 2016).

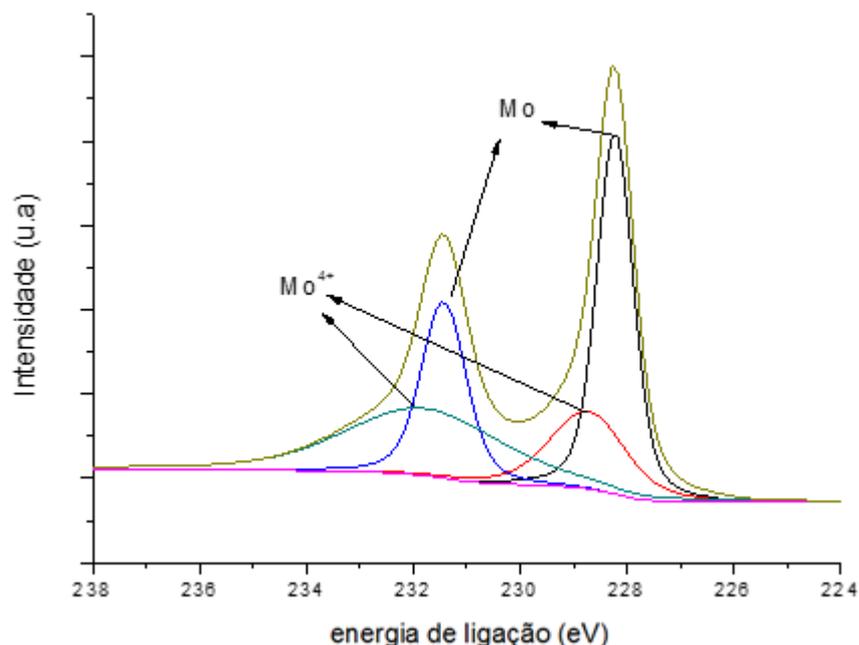


Figura 28. Espectro de alta resolução para o Mo 3d do aço inoxidável 316L sem tratamento superficial de passivação.

Na Figura 29 pode ser observada a presença de um pico referente ao O²⁻ (530,48 eV), um pico indicando a presença de OH⁻ (531,05 eV) e um pico indicando

a presença de água adsorvida na superfície da amostra (532,25 eV) (LUO et al. 2017).

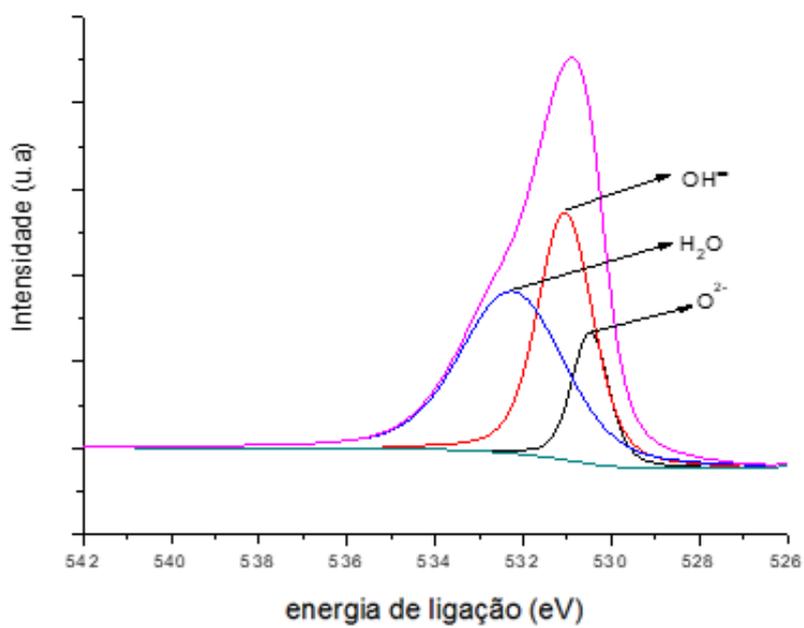


Figura 29. Espectro de alta resolução para o O1s obtido da amostra sem tratamento superficial de passivação.

Na Figura 30 há a indicação da presença de Fe metálico (707,40 eV), Fe²⁺ (708,32 eV), Fe³⁺ (710,15 eV), hidróxido de ferro (712,98 eV) e um pico satélite do Fe²⁺ (716,43 eV) (SÖNMEZ et al. 2016, ZHANG et al. 2016).

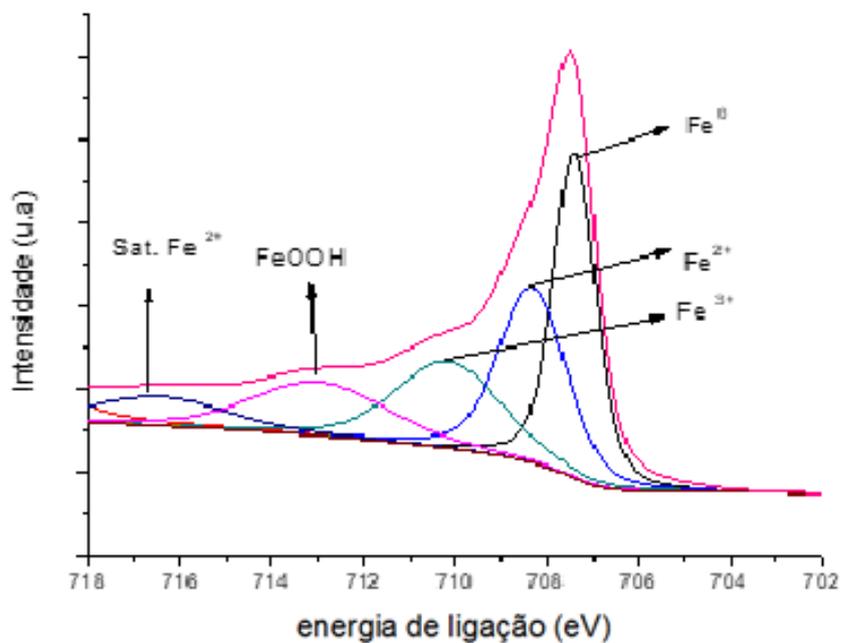


Figura 30. Espectro de alta resolução para o Fe2p obtido da amostra sem tratamento superficial de passivação em solução ácida.

Na Figura 31 há a presença de dois componentes sendo, Ni metálico com um satélite (853,42 eV e 855,22 eV) e NiO com um satélite (853,80 eV e 859,24 eV) (WANG, Z. B et al. 2018).

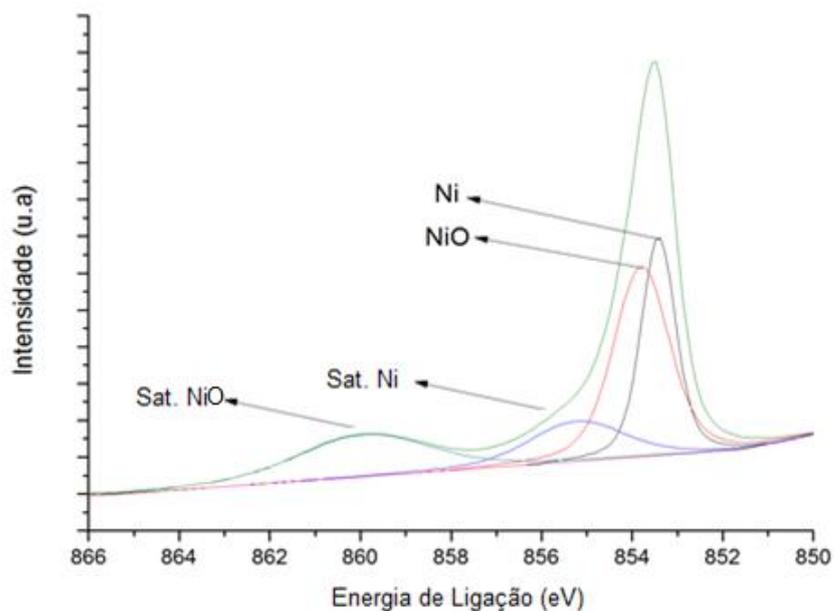


Figura 31 Espectro de alta resolução para o Níquel 2p obtido da amostra sem tratamento superficial de passivação em solução ácida.

Na Figura 32 há a indicação da presença de Cr metálico (574,44 eV), Cr_2O_3 (575,06 eV) e Cr_2OH_3 (576,79) (JINLONG et al. 2017, CUI et al. 2017).

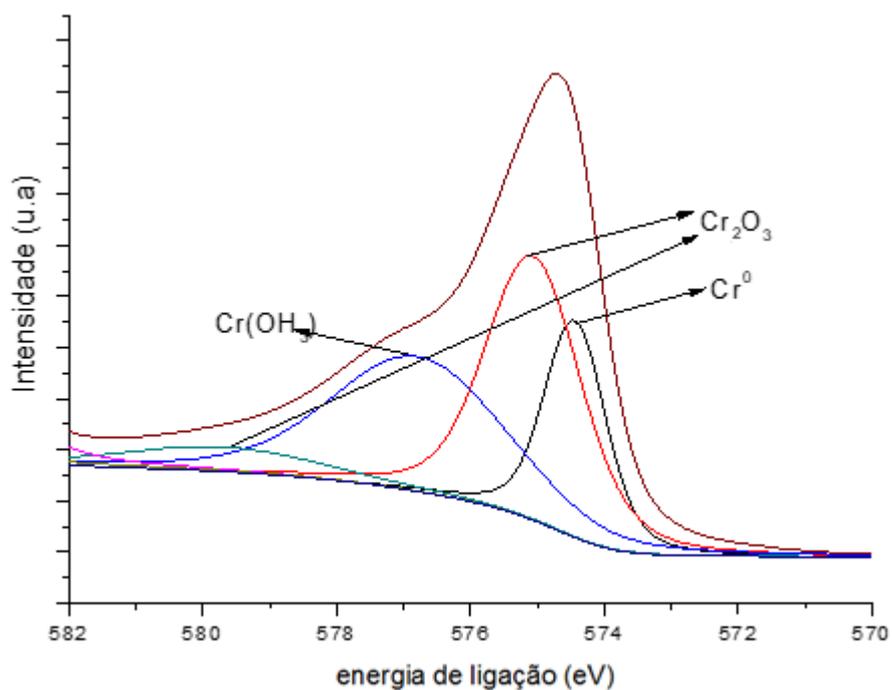


Figura 32 Espectro de alta resolução para o Cromo 2p obtido da amostra sem tratamento superficial de passivação em solução ácida.

As energias de ligação e percentuais atômicos de todos os elementos encontrados nos espectros de alta resolução estão descritos nas Tabelas 9 a 13.

Tabela 9 Energia de ligação (eV) e percentual atômico dos componentes presentes no filme passivo para o aço Inoxidável 316L sem tratamento.

Nível de energia	Componentes	Energia de ligação (eV)	% Atômica
Sem Tratamento			
Cr 2p _{3/2}	Cr	574,44	19,99
	Cr ₂ O ₃	575,06	44,96
	Cr(OH) ₃	576,79	35,04
	CrO ₃	579,7	
Fe 2p _{3/2}	Fe	707,4	30,04
	Fe ²⁺	708,32	25,58
	Fe ³⁺	710,15	19,85
	FeOOH	712,98	15,89
	Sat. Fe ²⁺	716,43	8,64
Mo 3d	Mo3d5/2	228,23	56,24
	Mo ⁴⁺ 3d5/2	228,74	43,76
	Mo3d3/2	231,44	
	Mo ⁴⁺ 3d3/2	231,79	
Ni 2p _{3/2}	Ni	853,42	27,36
	NiO	853,8	38,42
	Sat. Ni	855,22	13,8
	Sat. NiO	859,24	20,42
O 1s	O ²⁻	530,48	13,27
	OH ⁻	531,05	39,09
	H ₂ O	532,25	47,64

A partir dos dados apresentados na Tabela 9 pode-se observar que foram identificados os sinais dos principais elementos constituintes do aço 316L em suas formas metálicas (Fe, Cr, Ni e Mo), além de suas formas oxidadas. Resultados similares foram obtidos por outros autores (Zhang et al., 2016). Os sinais dos elementos em suas formas metálicas são atribuídos ao substrato e não ao filme passivo (Habibzadeh et al., 2014). Por sua vez, o filme passivo é constituído por uma mistura de óxidos de cromo, ferro, níquel e molibdênio. O componente presente em maior quantidade no caso do espectro do O1s foi a água adsorvida, sugerindo que o filme passivo formado naturalmente ao ar na superfície do aço 316L é hidratado mesmo na condição ao ar. Além disso, os resultados indicam que, em relação aos componentes ligados aos átomos metálicos (OH⁻ e O²⁻), OH⁻ é o

principal constituinte do filme passivo. Sendo, assim, o filme passivo seria constituído principalmente por hidróxidos de cromo e ferro (Luo et al., 2016).

Tabela 10 Energia de ligação (eV) e percentual atômico dos componentes presentes no filme passivo para o aço Inoxidável 316L com tratamento em solução de ácido nítrico 30%.

Nível de energia	Componentes	Energia de ligação (eV)	% Atômica	Energia de ligação (eV)	% Atômica	Energia de ligação (eV)	% Atômica
	Nítrico 30%	15'		30'		60'	
Cr 2p _{3/2}	Cr	574,93	12,65	575,03	40,85	578,04	28,93
	Cr ₂ O ₃	574,06	48,33	575,88	33,76	577,20	4,09
	Cr(OH) ₃	575,85	23,85	577,29	25,39	575,37	4,40
	CrO ₃	577,78	15,16	579,62		578,49	62,57
Fe 2p _{3/2}	Fe	707,16	6,71	707,89	26,76	710,86	32,91
	Fe ²⁺	707,70	34,65	708,68	29,31	708,22	18,29
	Fe ³⁺	715,21	11,31	710,57	20,06	722,32	2,22
	FeOOH	709,50	28,22	713,33	15,14	709,12	12,58
	Sat. Fe ²⁺	712,25	19,11	716,58	8,73	712,76	34,00
Mo 3d	Mo3d5/2	228,13	20,99	228,71	49,35	224,14	10,37
	Mo ⁴⁺ 3d5/2	227,72	33,67	228,94	50,62	229,17	7,52
	Mo ⁵⁺ 3d5/2	230,91	25,52	231,89		229,68	10,24
	Mo ⁴⁺ 3d3/2	230,88	9,76	232,27		232,42	37,04
	Mo ⁶⁺ 3d5/2	231,95	1,80			232,58	2,11
	Mo ⁵⁺ 3d3/2	232,84	3,33			233,91	32,73
	Mo ⁶⁺ 3d3/2	234,90	4,93				
Ni 2p _{3/2}	Ni	853,13	35,90	854,02	55,31	863,67	6,99
	NiO	852,74	14,14	855,19	23,74	854,79	33,18
	Sat. Ni	854,01	29,41	860,43	20,95	854,20	43,77
	Sat. NiO	859,47	20,55			859,87	16,06
O 1s	O ²⁻	531,06	22,38	531,20	48,13	534,10	39,10
	OH ⁻	530,19	45,53	532,13	25,95	532,91	21,92
	H ₂ O	531,91	32,09	533,11	25,91	531,64	38,98

Na Tabela 10 podemos destacar que o filme formado na condição N-30%-15' os valores percentuais de Cr, Fe e Mo metálicos diminuem percentualmente em relação a suas formas oxidadas se comparado ao filme representado na tabela 9. As duas demais condições apresentam variações nestas relações, mas nem todas são favoráveis como na condição N-30%-15' onde se observa a queda para os três elementos.

Tabela 11 Energia de ligação (eV) e percentual atômico dos componentes presentes no filme passivo para o aço Inoxidável 316L com tratamento em solução de ácido cítrico 10%.

Nível de energia	Componentes	Energia de ligação (eV)	% Atômica	Energia de ligação (eV)	% Atômica	Energia de ligação (eV)	% Atômica
	Cítrico 10%		15'		30'		60'
Cr 2p _{3/2}	Cr	573,92	10,71	571,55	7,57	569,36	0,28
	Cr ₂ O ₃	574,45	23,10	574,12	4,26	576,90	12,65
	Cr(OH) ₃	575,35	18,65	577,33	59,82	576,66	46,40
	CrO ₃	577,24	14,92	586,72	28,36	578,47	6,78
			582,87	32,63			586,71
Fe 2p _{3/2}	Fe	706,92	15,15	717,05	6,73	729,23	0,00
	Fe ²⁺	707,45	34,92	703,11	1,49	707,25	7,56
	Fe ³⁺	715,19	9,81	724,78	24,59	720,37	6,90
	FeOOH	709,01	22,84	710,85	50,89	710,46	68,19
	Sat. Fe ²⁺	711,80	17,28	714,18	16,30	714,08	17,35
Mo 3d	Mo3d5/2	227,81	32,50	226,53	11,01	225,34	9,50
	Mo ⁴⁺ 3d5/2	228,22	15,28	228,75	20,66	227,85	12,35
	Mo ⁵⁺ 3d5/2	231,19	27,93	230,42	5,97	229,12	12,42
	Mo ⁴⁺ 3d3/2	231,01	19,26	231,03	5,99	231,06	16,34
	Mo ⁶⁺ 3d5/2	233,78	0,76	231,79	4,86	232,56	5,97
	Mo ⁵⁺ 3d3/2	234,68	0,82	232,71	7,82	232,77	23,05
	Mo ⁶⁺ 3d3/2	236,52	3,45	235,24	43,70	235,38	20,38
Ni 2p _{3/2}	Ni	846,20	3,23	848,37	25,78	853,89	48,94
	NiO	854,16	25,37	852,29	26,42	853,07	8,91
	Sat. Ni	853,12	52,67	856,75	18,27	853,00	13,99
	Sat. NiO	859,45	19,72	864,41	29,53	860,00	28,16
O 1s	O ²⁻	530,33	42,02	533,96	30,01	533,30	11,70
	OH ⁻	531,46	44,53	532,87	61,52	530,22	31,12
	H ₂ O	533,51	13,45	530,67	8,47	532,06	57,17

Os dados apresentados na Tabela 11 mostram uma tendência semelhante à que foi observada para as amostras passivadas em ácido nítrico. Percebe-se que ocorre diminuição da fração atômica da forma metálica do Fe, Cr e Mo em todos os tempos de tratamento para o tratamento em solução de ácido cítrico 10%, podendo indicar ainda que quanto maior o tempo menor é a quantidade de elementos na forma metálica para este tratamento.

Tabela 12 Energia de ligação (eV) e percentual atômico dos componentes presentes no filme passivo para o aço Inoxidável 316L com tratamento em solução de ácido cítrico 20%.

Nível de energia	Componentes	Energia de ligação (eV)	% Atômica	Energia de ligação (eV)	% Atômica	Energia de ligação (eV)	% Atômica
	Cítrico 20%	15'		30'		60'	
Cr 2p _{3/2}	Cr	574,21	17,65	569,51	0,04	573,88	18,93
	Cr ₂ O ₃	574,83	34,32	577,71	25,47	574,52	35,86
	Cr(OH) ₃	575,80	32,14	575,26	5,74	576,05	30,96
	CrO ₃	578,02	15,90	578,34	65,75	578,20	14,25
Fe 2p _{3/2}	Fe	707,25	18,68	702,20	0,39	706,83	17,80
	Fe ²⁺	707,83	31,51	708,20	16,36	707,40	31,95
	Fe ³⁺	716,01	8,03	712,60	17,05	715,14	8,69
	FeOOH	709,38	27,21	710,17	32,85	709,01	26,96
	Sat. Fe ²⁺	712,57	14,58	712,27	3,35	711,98	14,59
Mo 3d	Mo3d5/2	228,12	35,27	224,42	2,13	227,63	15,70
	Mo ⁴⁺ 3d5/2	228,57	14,92	228,69	4,65	227,88	19,66
	Mo ⁵⁺ 3d5/2	231,24	19,53	229,43	1,36	230,91	14,53
	Mo ⁴⁺ 3d3/2	231,27	19,62	229,78	20,69	228,35	20,54
	Mo ⁶⁺ 3d5/2	231,71	7,08	231,95	9,82	230,87	14,85
	Mo ⁵⁺ 3d3/2	234,15	2,72	233,59	37,29	231,78	13,66
Ni 2p _{3/2}	Mo ⁶⁺ 3d3/2	239,83	0,86	236,66	24,07	233,39	1,06
	Ni	854,18	16,92	854,38	17,39	853,11	45,60
	NiO	860,03	19,59	853,91	17,27	852,83	11,46
	Sat. Ni	853,39	52,93	854,35	53,09	854,24	22,50
O 1s	Sat. NiO	855,52	10,56	859,83	12,26	859,55	20,44
	O ²⁻	533,14	19,71	545,39	0,37	530,35	46,22
	OH ⁻	530,56	32,13	533,51	76,04	531,57	35,99
	H ₂ O	531,61	48,16	531,53	23,59	532,79	17,79

Nos dados apurados para o tratamento em solução de ácido cítrico 20% descritos na Tabela 12 podemos destacar também a ocorrência de queda nos percentuais dos elementos não oxidados em relação a sua porção oxidada, porém a queda ocorre na condição C-20%-15', é aumentada na condição C-20%-30' e por fim apresenta um aumento na condição C-20-60' se comparada com a anterior.

Tabela 13 Energia de ligação (eV) e percentual atômico dos componentes presentes no filme passivo para o aço Inoxidável 316L com tratamento em solução de ácido cítrico 30%.

Nível de energia	Componentes	Energia de ligação (eV)	% Atômica	Energia de ligação (eV)	% Atômica	Energia de ligação (eV)	% Atômica
	Cítrico 30%		15'		30'		60'
Cr 2p _{3/2}	Cr	573,66	16,87	573,42	13,27	569,73	0,48
	Cr ₂ O ₃	574,25	41,45	574,16	48,58	577,33	21,07
	Cr(OH) ₃	575,62	29,98	575,24	22,37	574,89	4,64
	CrO ₃	577,78	11,70	577,20	15,78	577,97	73,82
Fe 2p _{3/2}	Fe	706,74	21,35	706,76	19,08	702,25	0,23
	Fe ²⁺	707,66	22,29	707,32	31,48	707,86	18,10
	Fe ³⁺	720,26	31,77	714,84	8,59	723,86	0,00
	FeOOH	710,13	16,77	708,78	25,14	710,27	55,36
	Sat. Fe ²⁺	714,04	7,83	711,57	15,71	712,54	26,32
Mo 3d	Mo3d5/2	228,01	19,99	227,81	24,35	225,51	1,98
	Mo ⁴⁺ 3d5/2	227,56	31,22	227,41	29,36	228,31	5,92
	Mo ⁵⁺ 3d5/2	230,94	29,85	230,83	28,22	228,63	1,34
	Mo ⁴⁺ 3d3/2	230,71	12,63	230,61	11,98	229,50	7,78
	Mo ⁶⁺ 3d5/2	232,76	0,72	231,05	1,70	231,82	14,88
	Mo ⁵⁺ 3d3/2	234,68	4,86	233,63	0,80	231,51	36,87
	Mo ⁶⁺ 3d3/2	239,20	0,72	236,01	3,59	236,46	31,23
Ni 2p _{3/2}	Ni	852,94	45,86	852,89	49,97	853,79	44,33
	NiO	852,71	15,56	853,59	16,93	854,23	10,11
	Sat. Ni	854,05	18,09	854,80	14,21	853,63	28,15
	Sat. NiO	859,24	20,53	859,50	18,88	867,82	17,41
O 1s	O ²⁻	530,05	38,16	529,93	27,29	534,21	20,22
	OH ⁻	531,23	38,39	531,43	61,50	532,81	53,80
	H ₂ O	532,67	23,45	533,95	11,22	531,14	25,98

Na condição de tratamento em solução de ácido cítrico 30% a tendência de queda no percentual dos elementos em sua forma metálica em relação a suas formas oxidadas com o aumento do tempo de tratamento volta a ser verificada conforme os dados da Tabela 13. Há uma única exceção para a amostra C-30%-30' onde mesmo sendo todos os valores da tabela menores que os do filme formado naturalmente ao ar, o valor de Molibidênio é maior que nos outros dois tempos de tratamento.

c) Perfil de concentração dos elementos (*depth profile*)

A fim de se identificar o perfil químico do filme passivo foi analisada a composição química da superfície das amostras com a técnica de perfil de profundidade no XPS (*depth profile*). Nesse tipo de experimento análises da superfície eram realizadas intercaladas com seu bombardeamento com íons de argônio (*sputtering*), removendo passo a passo camadas da superfície e revelando a composição química de acordo com o tempo de *sputtering*.

Aço 316L sem tratamento de passivação

A Figura 33 traz o perfil de profundidade do aço 316L sem tratamento superficial.

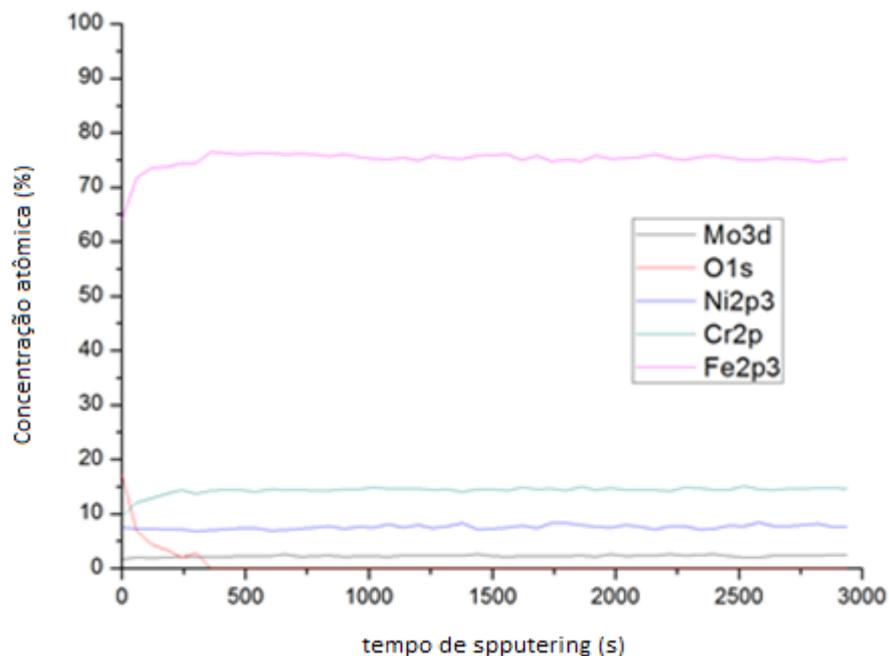


Figura 33. Perfil de profundidade obtido da amostra de aço inoxidável 316L sem tratamento superficial.

Para o filme formado naturalmente ao ar a concentração de oxigênio chega a zero por volta de 400 segundos. Esta informação pode ser relacionada com o fim do filme passivo, estando o substrato da amostra exposto a partir deste momento até o final do experimento.

Amostras passivadas em ácido nítrico 30% v/v

Na Figura 34 são mostrados os perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido nítrico 30% v/v;

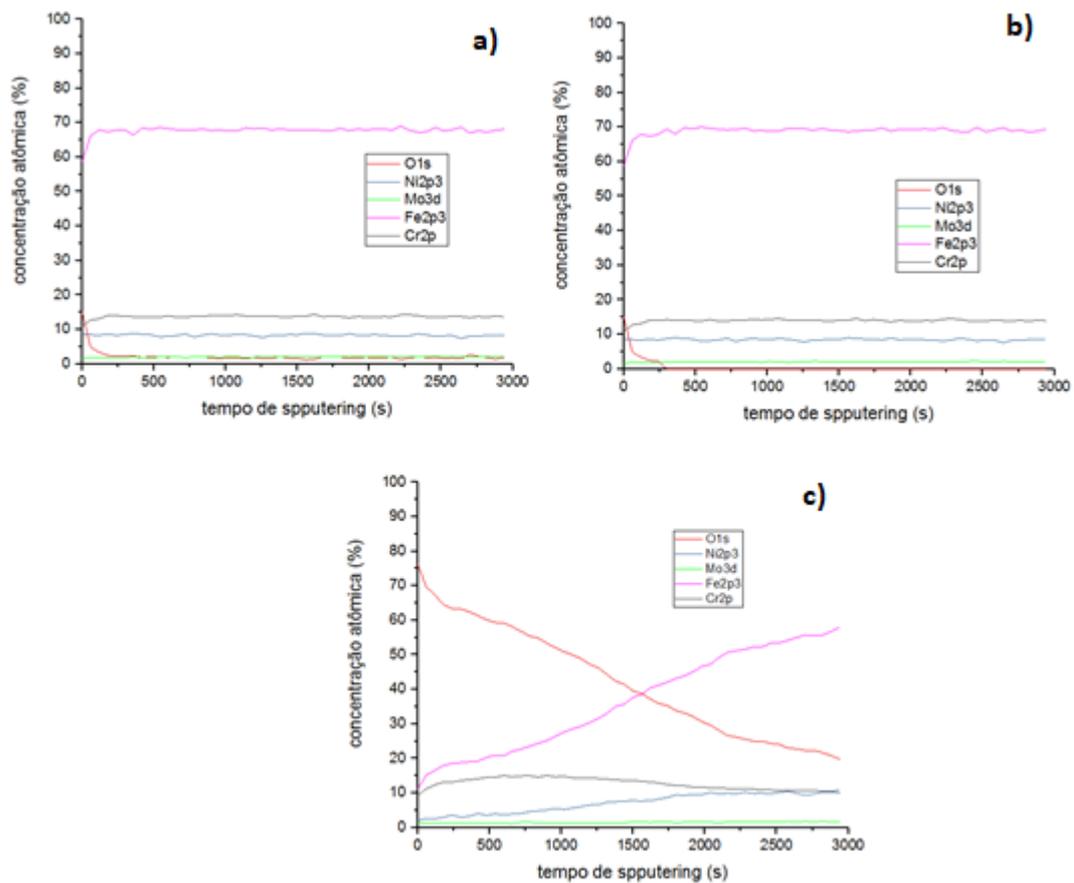


Figura 34 Perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido nítrico 30% v/v por diferentes tempos: a) 15'; b) 30'; c) 60'.

Para o filme formado na amostra N-30%-15' (Figura 34a) a concentração de oxigênio chega a zero por volta de 600 segundos o que indica que o filme formado nesta condição é mais espesso que o filme da amostra sem tratamento (Figura 33). Para o filme da amostra N-30%-30' (Figura 34b) a concentração de oxigênio chega a zero por volta de 300 segundos o que indica que este filme estava mais fino do que o da condição N-30%-15', numa condição muito próxima do filme da amostra sem tratamento.

Para o filme formado na amostra N-30%-60' nota-se que a concentração inicial de oxigênio é muito maior que as demais amostras passivadas por tempos mais curtos e também que para a amostra sem tratamento de passivação, da ordem de 75%. Durante o experimento o oxigênio não foi totalmente removido da superfície, terminando em torno de 20% o que indicaria um filme com espessura superior em relação às demais condições. Esta condição pode ajudar a explicar a formação de um maior arco capacitivo para a condição N-30%-60' na seção 5.1.1, indicando a melhor resistência à corrosão desta amostra.

Amostras passivadas em solução de ácido cítrico 10%

Na Figura 35 são mostrados os perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido cítrico 10%. No filme formado na amostra C-10%-15' (Figura 35a) a concentração de oxigênio é reduzida a zero em torno de 300 segundos, muito próximo do que se observa para a amostra sem tratamento (Figura 33). No filme formado sobre a amostra C-10%-30' a concentração de oxigênio é alta no início da análise, em torno de 82% e, a exemplo da condição N-30%-60' (Figura 34c) o tempo de ensaio não foi o suficiente para remover todo o filme. A concentração final de oxigênio foi mais elevada para a amostra C-10%-30' em relação à condição N-30%-60', sugerindo que ela apresenta um filme mais espesso. Para a amostra C-10%-60' a concentração elevada de oxigênio no início do experimento também é alta, em torno de 78%, porém, ao final, chega a 20% o que pode indicar que o filme não seja tão espesso quanto o da condição C-10%-30'.

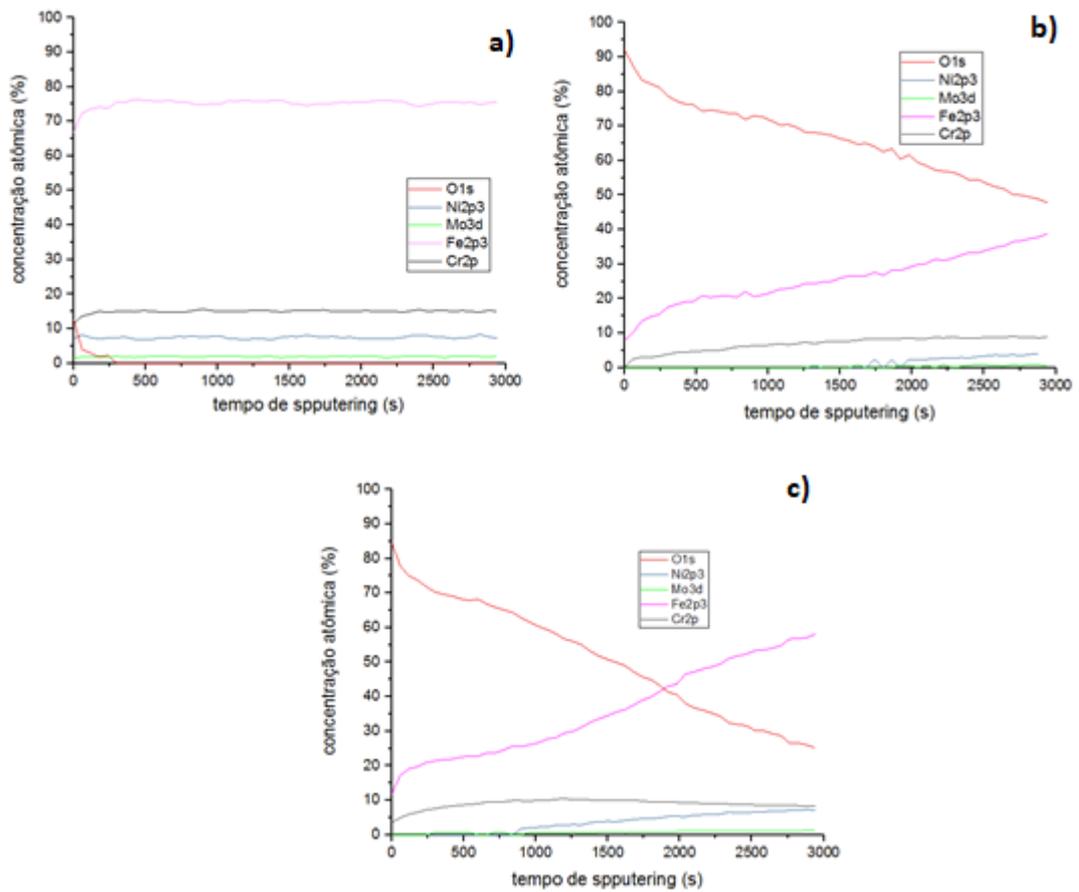


Figura 35 Perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido cítrico 10% por diferentes tempos: a) 15'; b) 30'; c) 60'.

Amostras passivadas em solução de ácido cítrico 20%

Na Figura 36 são mostrados os perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido cítrico 20%. Para o filme formado na amostra C-20%-15' (Figura 36a) a concentração de oxigênio chega à próximo de zero antes de 250 segundos, indicando a remoção do filme passivo. Na amostra C-20%-30' a concentração inicial de oxigênio é próxima de 80%, com uma concentração final em torno de 20%, indicando que o filme passivo não foi totalmente removido. Esse comportamento é semelhante ao que foi observado para as amostras passivadas na solução de ácido cítrico 10%, porém com uma concentração de oxigênio mais baixa ao final do experimento, sugerindo que o filme passivo era menos espesso para a amostra passivada na solução com concentração de 20% de ácido cítrico

ou que o filme formado nessa condição era menos aderente ao substrato, tendo sido removido com mais facilidade.

A variação da concentração de oxigênio com o tempo de *sputtering* foi anômala para a amostra C-20%-60'. Era esperado que o aumento do tempo de passivação promovesse a formação de um filme passivo mais espesso em relação aos tempos mais curtos e, provavelmente, com teores mais elevados de oxigênio devido à oxidação mais intensa da superfície. No entanto, os resultados mostrados na Figura 36c indicam que o filme passivo era pouco mais espesso que para o tempo de 15' de tratamento (Figura 36a), pois a concentração inicial de oxigênio era de cerca de 17% para a amostra passivada por 60', a qual é pouco superior à condição de tratamento de 15' e significativamente mais baixa que o filme formado na condição de 30' (Figura 36b). A razão para essa variação não ficou clara ao longo do trabalho. No entanto, uma hipótese é de que o crescimento do filme passivo não ocorre de forma linear com o tempo de passivação, sendo governado por outros fatores que podem estar relacionados ao estado inicial da superfície tratada, tais como rugosidade ou presença de sujidades.

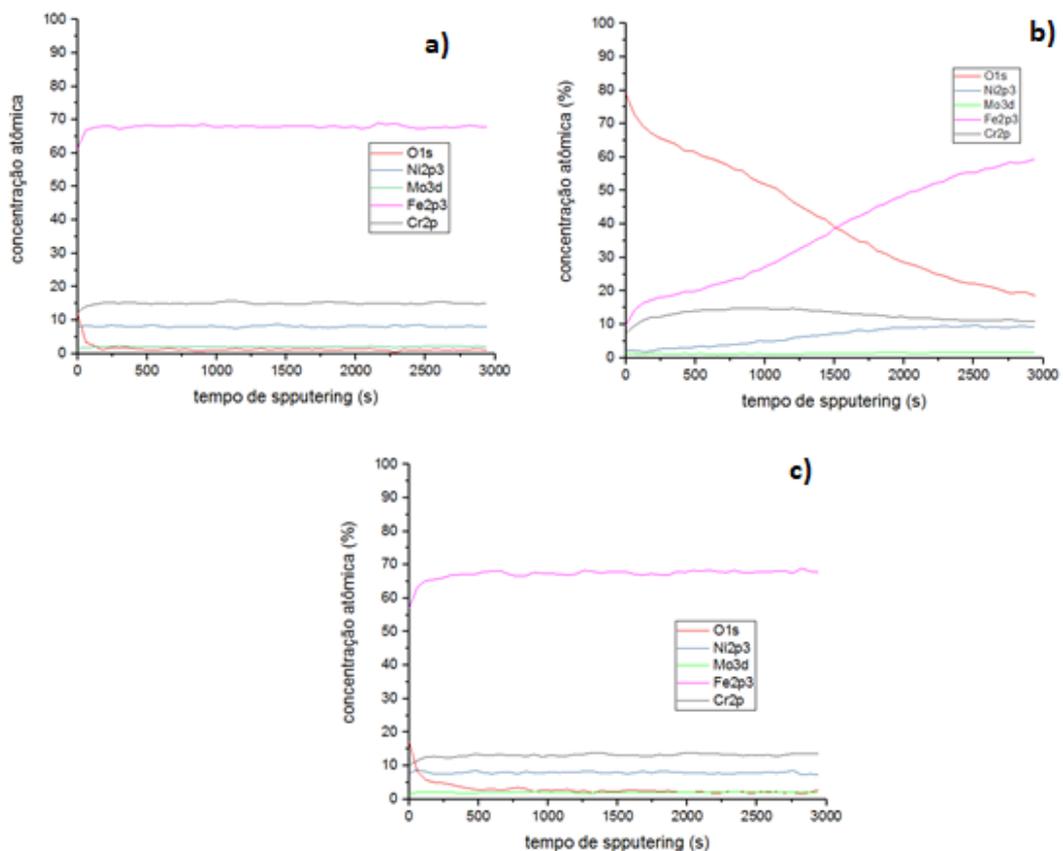


Figura 36 Perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido cítrico 20% por diferentes tempos: a) 15'; b) 30'; c) 60'.

Amostras passivadas em solução de ácido cítrico 30%

Na Figura 37 são mostrados os perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido cítrico 30%.

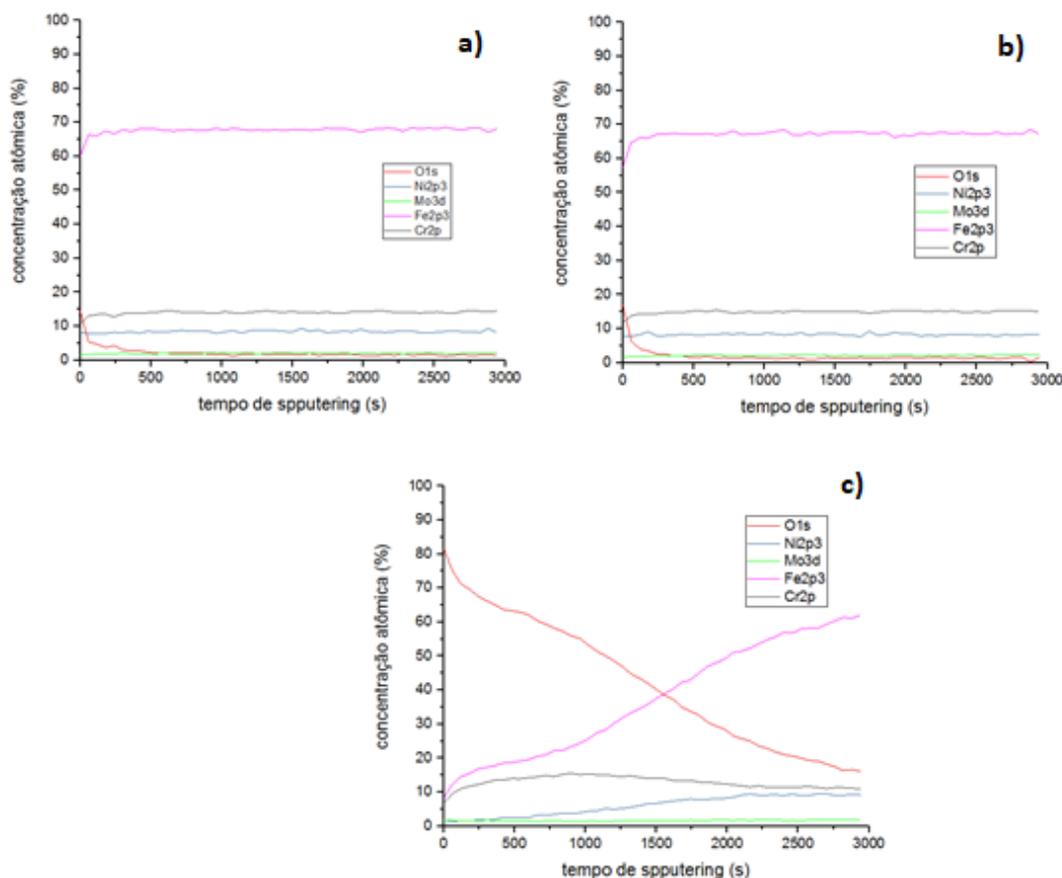


Figura 37 Perfis de profundidade para as amostras passivadas em ácido cítrico 30% por diferentes tempos: a) 15'; b) 30'; c) 60'.

Para os tempos de tratamento de 15' e 30' (Figuras 37a e 37b) a variação da concentração atômica do oxigênio foi semelhante. Ocorre uma redução rápida a partir do início do experimento, no qual a concentração inicial é de aproximadamente 15% para ambas as condições. O filme passivo foi removido até um tempo de até 500 s, o qual é pouco mais longo do que o tempo observado para a remoção do filme passivo no aço sem tratamento de passivação (Figura 33). No entanto, quando o tempo de passivação foi aumentado para 60' observou-se um incremento acentuado da concentração atômica inicial do oxigênio (em torno de 80%), indicando que a superfície do aço estava num estado mais oxidado para esta

oxidação. Com o prosseguimento da análise o filme passivo foi, então, gradualmente removido. Essa remoção porém, não foi completa e a concentração final de oxigênio foi pouco abaixo de 20%, sugerindo que o filme passivo era mais espesso que aqueles formados nos tempos mais curtos de passivação. Esse comportamento pode explicar o comportamento de corrosão descrito na seção 5.1.4 em que as amostras C-30%-60' mostraram resistência à corrosão mais elevada em relação às demais amostras passivadas em solução de ácido cítrico 30% por tempos mais curtos.

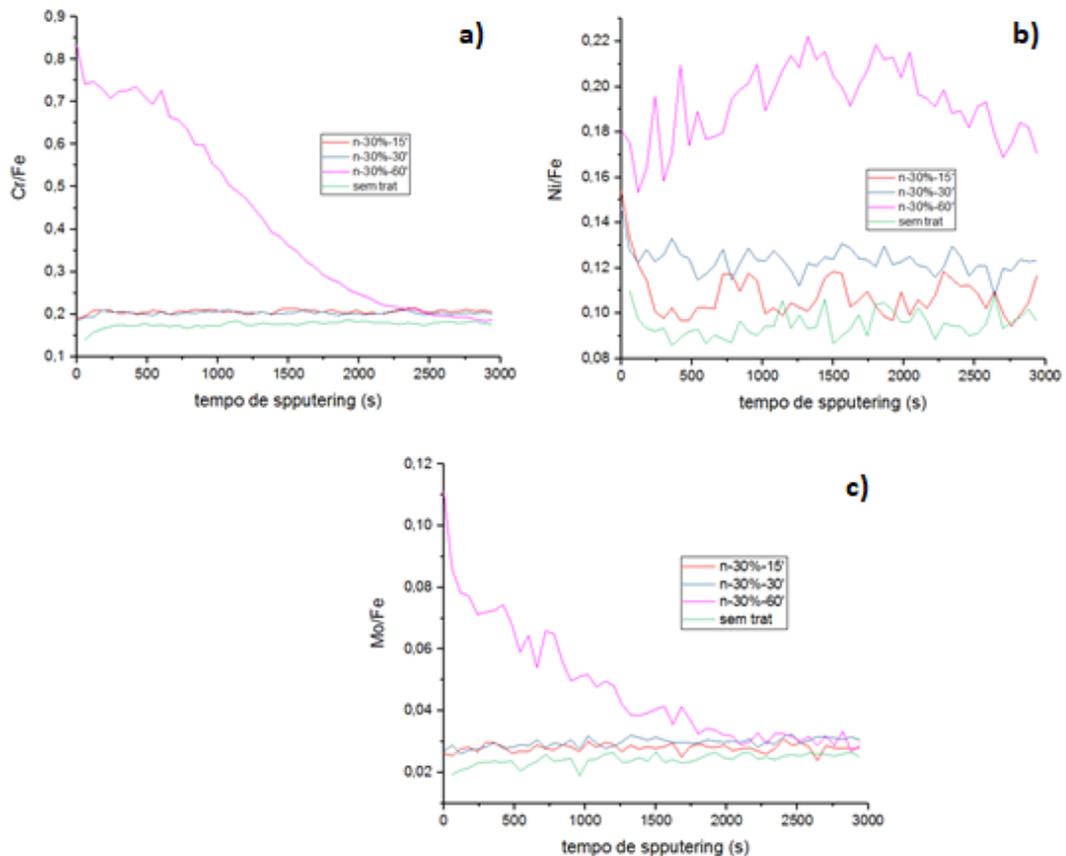
Avaliação das razões Cr/Fe, Mo/Fe e Ni/Fe nos filmes passivos

Uma maneira de avaliar a resistência à corrosão do filme passivo é avaliando a razão entre as porcentagens atômicas do cromo e do ferro. Maiores concentrações de cromo na superfície indicam um filme mais resistente à corrosão. A presença de molibdênio no aço promove o aumento da resistência à corrosão, pois gera filmes passivos mais estáveis, demandando de menor quantidade de oxigênio para sua formação (Landolt et. al. 2011). O níquel, por sua vez, promove uma melhoria na resistência à corrosão em meios ácidos e na ocorrência de danos ao filme passivo (Roberge 2000). As razões Cr/Fe, Ni/Fe e Mo/Fe foram obtidas a partir dos dados dos experimentos de perfil de profundidade (*depth profile*). Os resultados são apresentados na sequência desta seção.

Amostras passivadas em ácido nítrico 30% v/v

Na Figura 387 são mostradas as razões Cr/Fe, Ni/Fe e Mo/Fe das amostras passivadas em solução de ácido nítrico 30% v/v por diferentes tempos. Os dados da amostra sem tratamento são mostrados para comparação. Conforme pode-se observar na Figura 38a a razão Mo/Fe ferro para a amostra N-30%-60' apresenta um valor elevado se comparado às demais condições de tratamento, em torno de 0,11. O mesmo se nota para a relação Ni/Fe que se mantém entre 0,16 e 0,22 durante todo o ensaio. Conforme mostrado nas Figuras 33 e 34 o filme passivo foi removido após cerca de 400 s tanto para a amostra sem tratamento quanto para as

amostras N-30%-15' e N-30%-30'. Já para a amostra N-30%60' o filme passivo não foi completamente removido durante o período de sputtering empregado no experimento. Então, os resultados apresentados na Figura 38 mostram que o tratamento de passivação em ácido nítrico promoveu um enriquecimento do filme passivo em cromo, níquel e molibdênio. Para todos os tempos de tratamento as frações destes elementos em relação ao ferro são mais altas do que para o aço sem tratamento até o tempo de *sputtering* de 400 s. Além disso, é evidente que o aumento do tempo de passivação levou a um incremento das razões Mo/Fe, Ni/Fe e Cr/Fe, o que pode explicar a elevada resistência à corrosão da condição N-30%-60' (seção 5.1.1). A presença de molibdênio no aço promove o aumento da resistência à corrosão, pois gera filmes passivos mais estáveis demandando de menor quantidade de oxigênio em sua formação (Landolt et. al. 2011).



.Figura 38 Relação de Cr/Fe (37 a), Ni/Fe (37 b) e Mo/Fe (37 c) em função do tempo de sputtering para as amostras sem tratamento e tratadas em ácido nítrico 30%.

Amostras passivadas em ácido cítrico 10%

Na Figura 39 são mostradas as razões Cr/Fe, Ni/Fe e Mo/Fe das amostras passivadas em solução de ácido cítrico 10% por diferentes tempos. Os dados da amostra sem tratamento são mostrados para comparação. A partir dos dados apresentados na Figura 35, pôde-se observar que o filme passivo da condição de tratamento por 15 minutos foi removido após um tempo de *sputtering* de cerca de 250 s de modo semelhante ao que ocorreu com a amostra sem tratamento de passivação. Não houve remoção total do filme passivo para os tempos de tratamento de 30 minutos e 60 minutos, pois a concentração de oxigênio se manteve bem acima de zero até o final do experimento.

Desde modo, observando a variação da razão Cr/Fe na Figura 39a, é possível inferir que o filme passivo foi enriquecido em cromo para as três condições de passivação em solução de ácido cítrico 10% e que o enriquecimento foi maior para os tempos mais longos de passivação. Nota-se, ainda, que a razão Cr/Fe se mantém relativamente constante para o tempo de 15 minutos a partir de 250 s (quando o filme passivo foi removido) até o final do experimento, enquanto há uma variação mais significativa para os tempos mais longos de tratamento. Este comportamento estaria, então, relacionado à presença do filme passivo nas amostras C-10%-30' e C-10%-60' por tempos de *sputtering* mais longos, indicando que o cromo tem uma distribuição irregular ao longo da profundidade do filme que tende a diminuir com o tempo de exposição ao feixe de íons de argônio.

De modo diferente, a variação das razões Ni/Fe e Mo/Fe no início do experimento indicam que o Ni e o Mo estavam praticamente ausentes na superfície das amostras C-10%-30' e C-10%-60' e só foram detectados a partir de tempos de *sputtering* mais longos. O Ni não apresentou diferença significativa de quantidade no filme passivo das amostras C-10%-15' e sem tratamento (Figura 39b). Verificou-se, porém, que houve um enriquecimento em molibdênio para o filme passivo da amostra C-10%-15' em relação à amostra sem tratamento. Tal fato pode explicar seu bom comportamento frente à corrosão, conforme mostrado na seção 5.1.5.

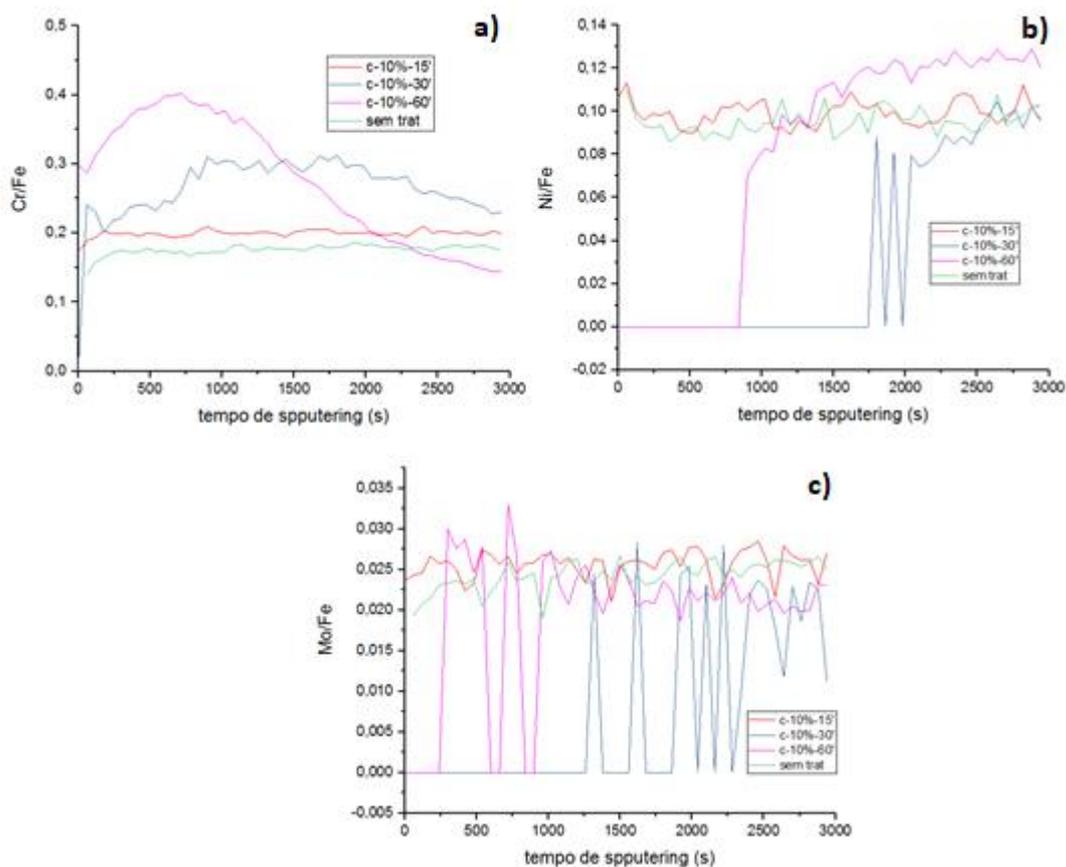


Figura 39 Relação de Cr/Fe (38 a), Ni/Fe (38 b) e Mo/Fe (38 c) em função do tempo de sputtering para as amostras sem tratamento e tratadas em ácido cítrico 10%.

Amostras passivadas em ácido cítrico 20%

Na Figura 40 são mostradas as razões Cr/Fe, Ni/Fe e Mo/Fe das amostras passivadas em solução de ácido cítrico 20% por diferentes tempos. Os dados da amostra sem tratamento são também apresentados para comparação.

A partir da variação da concentração de oxigênio com o tempo de sputtering mostrada na Figura 36, pôde-se observar que o filme passivo não foi completamente removido durante o experimento de perfil de profundidade para a amostra C-20%30'. Já para as amostras C-20%-15' e C-20%-60' a concentração de oxigênio se tornou praticamente nula após cerca de 250 s e 500 s, respectivamente. Esses resultados indicam que o crescimento do filme passivo não foi linear com o tempo de passivação para o aço exposto à solução de ácido cítrico 20%. No entanto, os resultados apresentados na Figura 40 sugerem que houve um

enriquecimento do filme passivo em cromo, níquel e molibdênio para as amostras passivadas na solução de ácido cítrico em relação ao filme passivo formado naturalmente ao ar (amostra sem tratamento), pois a razões Cr/Fe, Ni/Fe e Mo/Fe são mais altas do que para o aço sem tratamento. Esse enriquecimento foi mais acentuado para o tempo de tratamento de 30 minutos. Tal fato, porém, não promoveu aumento da resistência à corrosão para a condição C-20%-30'. Como mostrado na seção 5.1.3 a condição C-20%-15' apresentou resistência à corrosão mais elevada em relação às demais. A condição C-20%-30', por sua vez, apresentou os valores mais baixos de impedância. Deste modo, os resultados sugerem que o filme passivo mais espesso da condição C-20%-30' pode ter crescido de forma desordenada durante o tratamento de passivação, apresentando-se pouca compactação, reduzindo sua capacidade de proteção frente à corrosão.

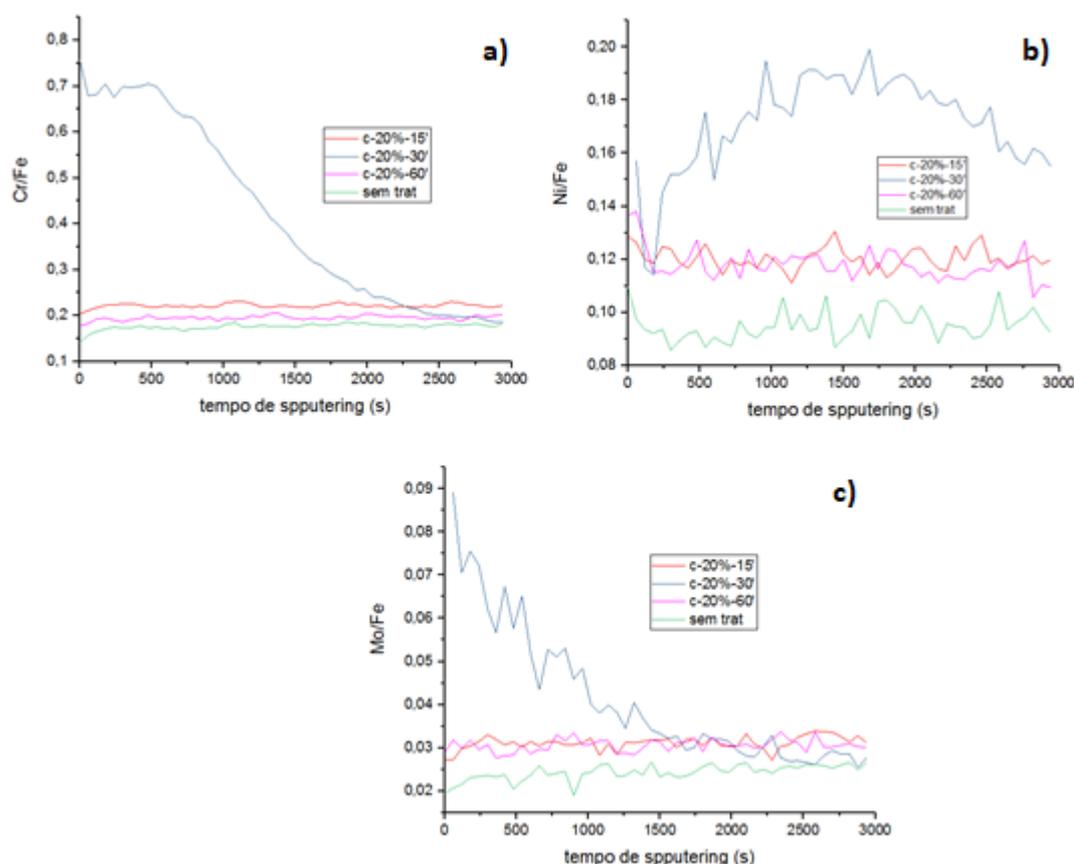


Figura 40 Relação de Cr/Fe (39 a), Ni/Fe (39 b) e Mo/Fe (39 c) em função do tempo de sputtering para as amostras sem tratamento e tratadas em ácido cítrico 20%.

Amostras passivadas em ácido cítrico 30%

Na Figura 41 são mostradas as razões Cr/Fe, Ni/Fe e Mo/Fe das amostras passivadas em solução de ácido cítrico 30% por diferentes tempos. Os dados da amostra sem tratamento são também apresentados para comparação.

A partir dos resultados mostrados anteriormente na Figura 37, observou-se que o filme passivo das amostras C-30%-15' e C-30%-30' foi removido até um tempo de *sputtering* de 500 s. Já para a amostra C-30%-60' não houve remoção total do filme passivo até o final do experimento, indicando que sua espessura era maior em relação às amostras passivadas por tempos mais curtos e também à amostra sem tratamento. Neste sentido, os dados apresentados na Figura 41 indicam que houve um enriquecimento do filme passivo em cromo, níquel e molibdênio após o tratamento de passivação na solução de ácido cítrico 30%. Especialmente para a amostra passivada por 60 minutos a razão Cr/Fe foi significativamente mais alta quando comparada às demais condições de tratamento e ao aço com filme formado naturalmente ao ar. O mesmo ocorre para a razão Mo/Fe. Este fato pode explicar a resistência à corrosão mais elevada para a amostra C-30%-60', conforme mostrado na seção 5.1.4, a qual apresenta um filme passivo mais rico tanto em cromo quanto em molibdênio. .

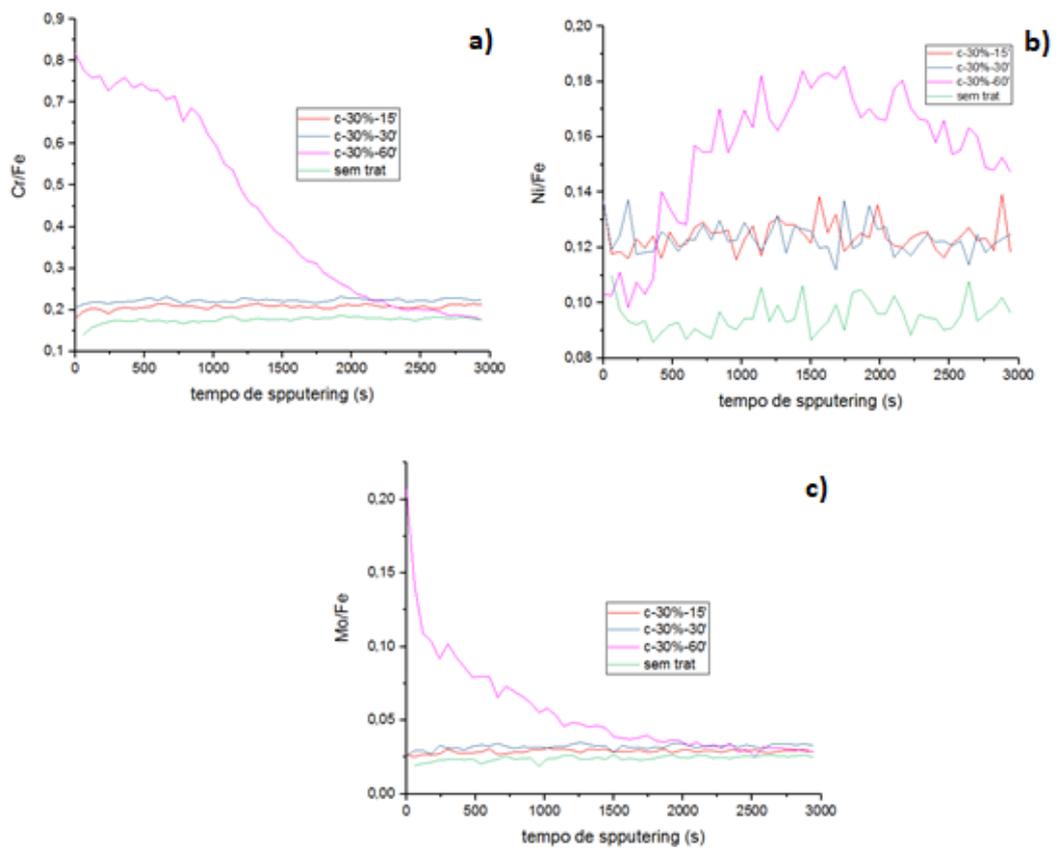


Figura 41 Relação de Cr/Fe (40 a), Ni/Fe (40 b) e Mo/Fe (40 c) em função do tempo de sputtering para as amostras sem tratamento e tratadas em ácido cítrico 30%.

5.4 Ensaio de desgaste a seco

Foram conduzidos ensaios de desgaste a seco para uma avaliação do comportamento dos tratamentos superficiais propostos sob condições de desgaste e atrito. Na Figura 42 são mostradas as variações do coeficiente de atrito com o tempo para as diferentes condições superficiais do aço inoxidável AISI 316L com carga de 1N (a) e 10N (b). A rugosidade superficial média (R_a) de cada condição superficial avaliada foi determinada por microscopia confocal de varredura a laser. Os valores são mostrados na Figura 43.

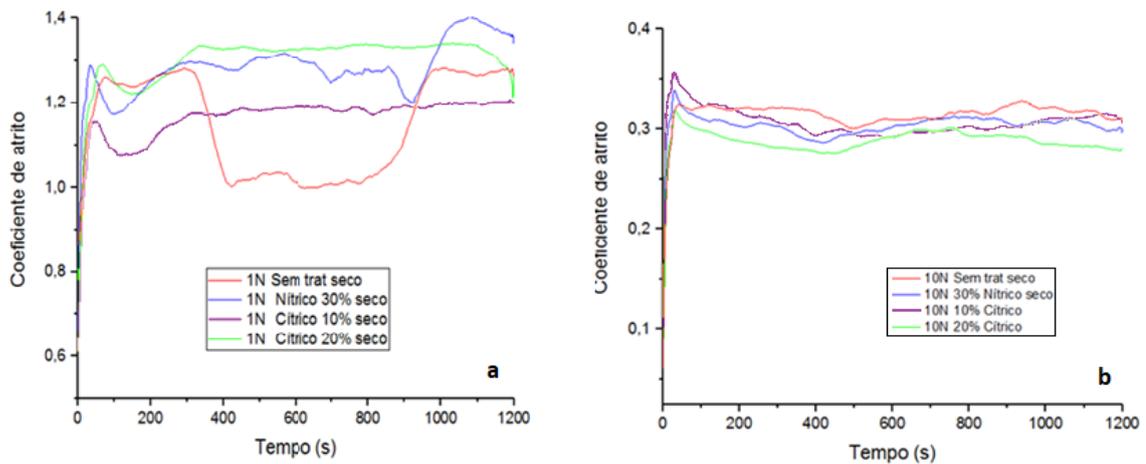


Figura 42 Variação do coeficiente de atrito com o tempo para os ensaios realizados a seco: a) ensaios com carga de 1 N; b) ensaios com carga de 10 N.

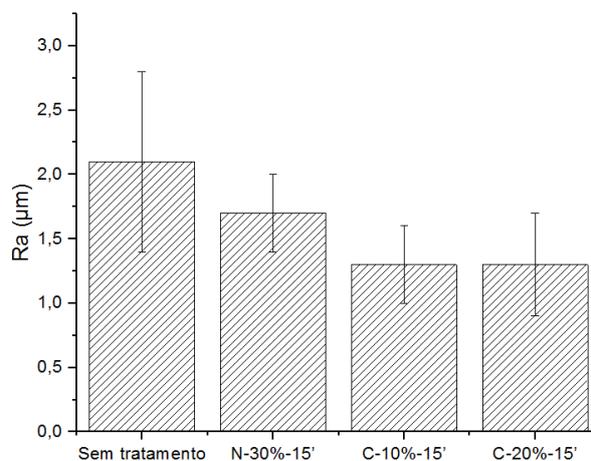


Figura 43 Rugosidade superficial média (Ra) das condições experimentais avaliadas nos ensaios de desgaste.

Conforme observado na Figura 42^a, nos ensaios realizados com carga de 1 N o coeficiente de atrito apresenta flutuações durante a medida. Inicialmente, há um aumento do coeficiente de atrito, Esse comportamento é observado em diversos pares tribológicos, sendo conhecido como período transitório ou *running-in* (Chi et al., 2016). É interessante observar que o período de *running-in* se estende por mais tempo para o aço sem tratamento de passivação. Todas as condições de tratamento de passivação levaram a um regime de atrito com caráter mais estacionário em um tempo mais curto quando comparado ao aço sem tratamento. Esse comportamento pode ter relação com a rugosidade superficial dos discos, pois a mudança do estágio transitório para um estágio estacionário de desgaste e atrito tem forte relação com as asperezas da superfície (Blau, 1991). Conforme mostrado na Figura 43, apesar da dispersão dos resultados, observa-se que os valores de Ra tendem a ser mais elevados para o aço 316L sem tratamento. Isso poderia, então, levar à variação mais acentuada do coeficiente de atrito ao longo do ensaio para o aço sem tratamento até que seja atingido um regime aproximadamente estacionário. Entre as condições de passivação o tratamento em ácido nítrico foi o que apresentou maior variação do coeficiente de atrito ao longo do ensaio. As duas condições de tratamento em ácido cítrico, as quais apresentaram rugosidade superficial mais baixa, atingiram um regime estacionário mais rapidamente. O valor

médio do coeficiente de atrito ao final dos ensaios foi superior a 1,0 para todas as condições testadas.

Quando os ensaios foram realizados com carga de 10 N (Figura 42b) houve uma redução acentuada do coeficiente de atrito o qual variou entre 0,20 a 0,35 ao final do ensaio, dependendo da condição experimental. A redução do coeficiente com o aumento da carga normal empregada no ensaio de desgaste já foi observada por outros autores e está relacionada à quebra das asperezas da superfície, reduzindo sua rugosidade (Al-Samarai, 2012). O período de *running-in* foi mais curto em relação aos ensaios realizados com carga de 1 N e o estágio estacionário foi atingido mais rapidamente para todas as condições experimentais. O aço sem tratamento de passivação apresentou maior coeficiente de atrito quando comparado às amostras que receberam tratamento de passivação.

Na Figura 44 é mostrada uma micrografia da trilha de desgaste de um ensaio a seco com 1N de carga para um disco do aço 316L sem tratamento de passivação. A imagem foi adquirida por microscopia confocal de varredura a laser. A partir desta imagem foram feitas medidas das da largura da trilha de desgaste e da rugosidade dos discos dentro das e fora das trilhas. O mesmo procedimento foi adotado para as demais condições experimentais. As micrografias das demais condições não são aqui apresentadas. Os resultados são apresentados nas Figuras 45 e 46.

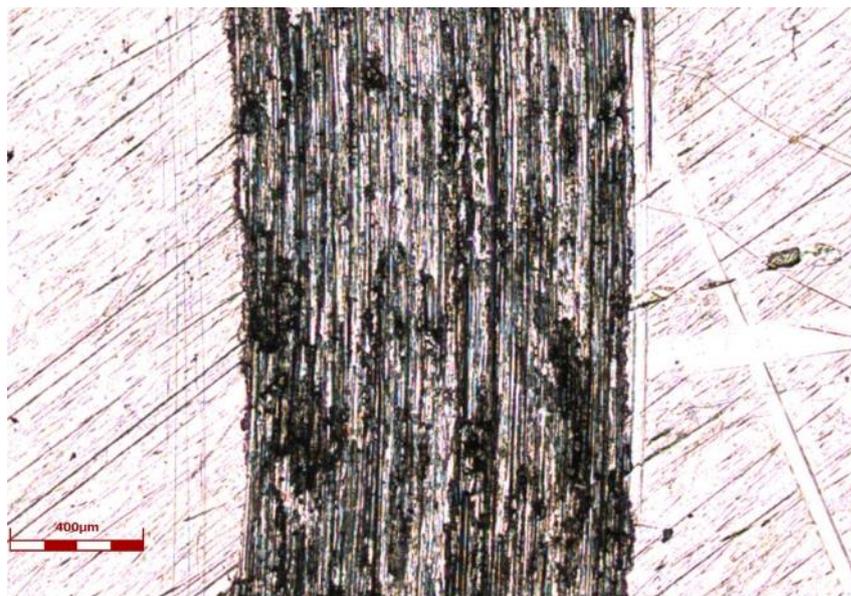


Figura 44. Imagem da trilha de desgaste para o ensaio realizado a seco com 1 N de carga num disco do aço 316L sem tratamento.

Na Figura 45 são mostrados os valores médios das larguras das trilhas de desgaste para os ensaios realizados a seco. Os valores foram determinados por microscopia confocal de varredura a laser.

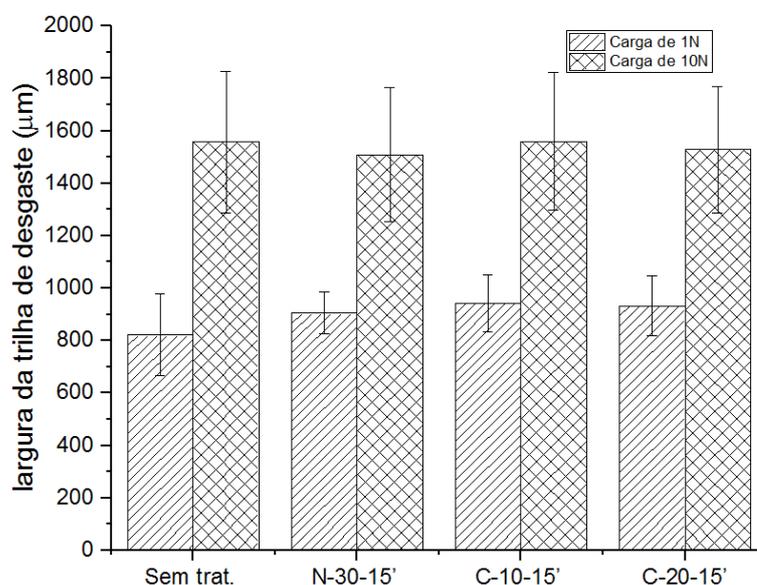


Figura 45 Larguras das trilhas de desgaste formadas nos ensaios a seco com cargas de 1 N e 10 N.

Observa-se a partir dos resultados apresentados na Figura 45, que há um aumento significativo da largura da trilha de desgaste quando a carga normal utilizada no ensaio foi aumentada de 1 N para 10 N. Tal efeito foi observado para todas as condições superficiais testadas, sendo relacionado à área de contato mais elevada entre o disco e a esfera com o aumento da carga (Marc, 2017)

Não foi possível observar diferenças significativas em relação à largura da trilha de desgaste para o aço 316L sem tratamento de passivação em relação ao material passivado de acordo com as condições avaliadas nos ensaios de desgaste. Os valores são próximos, independentemente da carga aplicada no ensaio. Isso era esperado, pois o efeito mecânico do aumento da carga e, conseqüentemente, da área de contato entre a esfera e a superfície do disco é

determinante para a largura da trilha de desgaste. Deste modo, o efeito do tratamento de passivação sobre a estrutura do filme passivo não teria influência sobre a largura da trilha.

Na Figura 46 são apresentados os valores de rugosidade apurados dentro das trilhas de desgaste dos ensaios realizados a seco com 1N e 10N de carga.

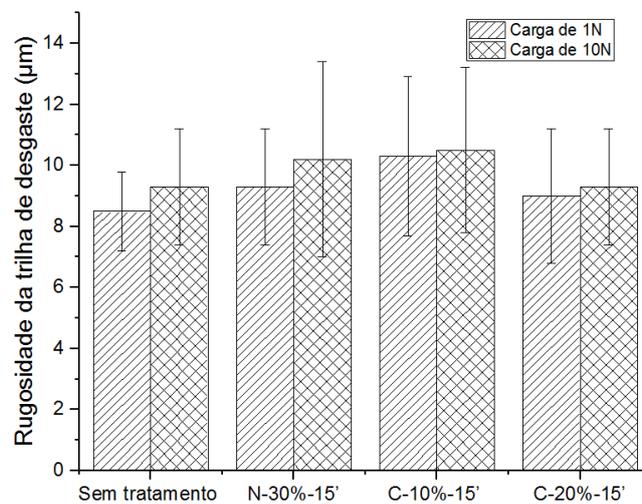


Figura 46 Rugosidade das trilhas de desgaste para os ensaios realizados a seco com carga de 1N e 10N

A rugosidade dentro da trilha de desgaste foi mais elevada em relação à rugosidade da superfície fora da trilha (valores mostrados na Figura 56). Esse fato foi também observado por outros autores (Liang et al., 2018) e está relacionado ao efeito mecânico de remoção de material da superfície, alterando as condições iniciais do acabamento executado antes da realização dos ensaios de desgaste. Não houve diferenças significativas de rugosidade dentro da trilha de desgaste quando a carga aumentada de 1 N para 10 N para nenhuma das condições experimentais. Também não foi observado nenhum efeito dos tratamentos de passivação sobre a rugosidade dentro da trilha de desgaste, sugerindo que o efeito mecânico do desgaste foi acentuado, removendo o filme passivo, mesmo para a carga de 1 N.

5.5 Tribocorrosão

Para a realização dos ensaios de tribocorrosão foram avaliados um disco do aço 316L sem tratamento e um com tratamento de passivação em solução de ácido nítrico a 30% por 15 minutos como referência. Baseado nos resultados preliminares dos ensaios eletroquímicos (seção 5.1.5), foram selecionadas as condições de tratamento de passivação C-10%-15' e C-20%-15'. Foram utilizadas duas cargas diferentes, 1 N e 10 N. Foram, então, realizados ensaios em condição de potencial de circuito aberto e em três potenciais anódicos diferentes, sendo 100 mV, 300 mV e 500 mV acima do potencial de circuito aberto monitorado a cada ensaio.

5.5.1 Efeito da Carga

O efeito da carga sobre o comportamento de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L nas condições de tratamento descritas mais acima é avaliada na presente seção. Os dados são apresentados para cada condição de potencial testada.

5.5.1.1 Potencial de circuito aberto

Na Figura 47 são mostradas curvas de variação do potencial com o tempo durante os experimentos de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L sem tratamento e com diferentes tratamentos de passivação para a condição de potencial de circuito aberto. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente em solução 0,1 M de NaCl.

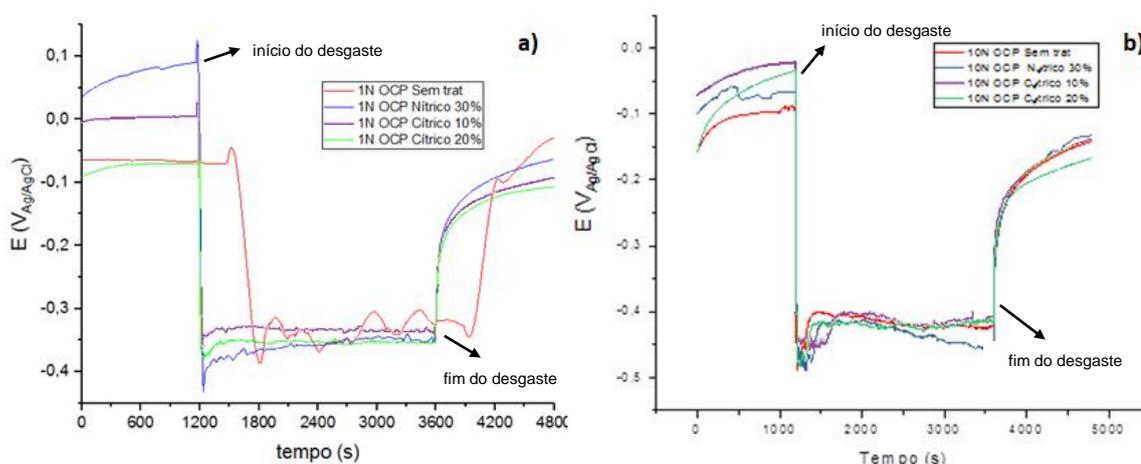


Figura 47 Variação do potencial durante ensaio de tribocorrosão em condição de circuito aberto para cargas de 1 N (a) e 10 N (b).

Na Figura 47 pode-se observar que após 1200 segundos de monitoramento do potencial, é iniciado o desgaste, o que leva a uma queda no potencial de circuito aberto para todas as condições e ambas as cargas, conforme observado no trecho entre 1200 s e 3600 s. Inicialmente, os valores apresentam uma tendência de elevação, sugerindo espessamento do filme passivo em solução. A partir do início da etapa de desgaste do ensaio, há uma queda abrupta do potencial para ambas as cargas. Esse comportamento é associado na literatura à quebra do filme passivo devido ao efeito do desgaste, expondo a superfície metálica não passivada ao eletrólito (Dalmau et al., 2016). Existem relatos de que o aumento da carga aplicada leva a uma diminuição do potencial de circuito aberto medido em experimentos de tribocorrosão (Liu et al., 2018). Este efeito estaria associado a uma remoção mais drástica do filme passivo com o aumento da carga. De fato, tal efeito foi também

observado nos resultados obtidos no presente trabalho como pode ser verificado a partir da Figura 47b referente aos ensaios conduzidos com carga de 10 N. Os valores de potencial de circuito aberto foram mais baixos durante a etapa de desgaste quando comparados àqueles obtidos durante os ensaios conduzidos com carga de 1 N (Figura 47a). Durante a etapa de desgaste dos ensaios é também interessante observar que houve maior variação do potencial para o aço sem tratamento para a carga de 1 N (Figura 47a) em relação às condições de passivação, sugerindo que a estabilidade da superfície aumentou com os tratamentos de passivação. Esse efeito, porém, só foi perceptível para a carga de 1 N. Para a carga de 10 N a variação do potencial durante a etapa de desgaste dos ensaios foi semelhante para todas as condições avaliadas. Após o final da etapa de desgaste ocorre um aumento do potencial, indicando o restabelecimento do filme passivo (CHEN et,al 2014) para todas as condições superficiais testadas.

Os valores de coeficiente de atrito registrados durante a fase de desgaste dos ensaios de tribocorrosão em condição de circuito aberto executados com cargas normais aplicadas de 1 N e 10 N são exibidos na Figura 48 para o aço inoxidável sem tratamento e com tratamentos de passivação.

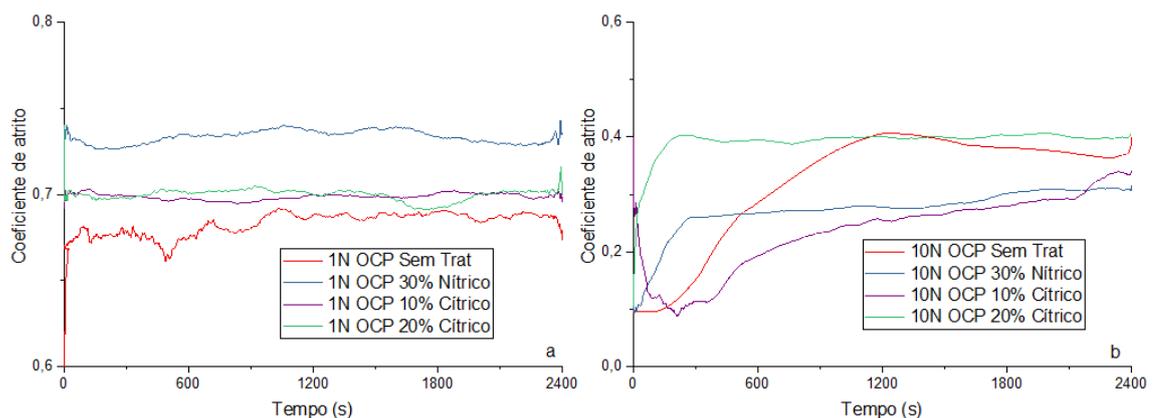


Figura 48 Variação do coeficiente de atrito para ensaios de tribocorrosão em potencial de circuito aberto com cargas de: a) 1 N e b) 10 N.

Para os ensaios realizados em potencial de circuito aberto observa-se que os coeficientes de atrito apresentam valores maiores para os ensaios realizados com 1N de carga, valores em torno de 0,6 a 0,75, enquanto que para a carga de

10N estes valores não ultrapassaram 0,4. Este comportamento pode ser relacionado ao fato do aumento da carga promover um alisamento da superfície de desgaste entre o disco de aço e a esfera de alumina numa mesma velocidade de desgaste (Danaila et. al. 2017). É interessante, ainda, notar que houve uma redução do coeficiente de atrito em relação aos ensaios realizados a seco para a carga de 1 N (Figura 48a), indicando um efeito lubrificante do eletrólito. Para a carga de 10 N, entanto, esse efeito não foi observado.

Não foi possível verificar um efeito dos tratamentos de passivação sobre a variação do coeficiente de atrito. Na Figura 48a observa-se que o aço 316L sem tratamento de passivação apresenta os valores mais baixos de coeficiente de atrito em relação às amostras que sofreram tratamento de passivação. Para a carga de 10 N (Figura 48b) os tratamentos de passivação em ácido cítrico apresentaram os coeficientes de atrito mais baixos. Além disso, o aço sem tratamento de passivação levou mais tempo até atingir um estágio aproximadamente estacionário durante o ensaio. Como o comportamento de atrito é fortemente relacionado à rugosidade superficial, avaliou-se este parâmetro a fim de investigar sua possível influência sobre os resultados mostrados na Figura 48.

Nas Figuras 49 e 50 são apresentados os valores de rugosidade média (R_a) do aço 316L sem tratamento e com diferentes tratamentos de passivação para os ensaios de tribocorrosão em OCP com cargas de 1 N e 10 N, respectivamente.

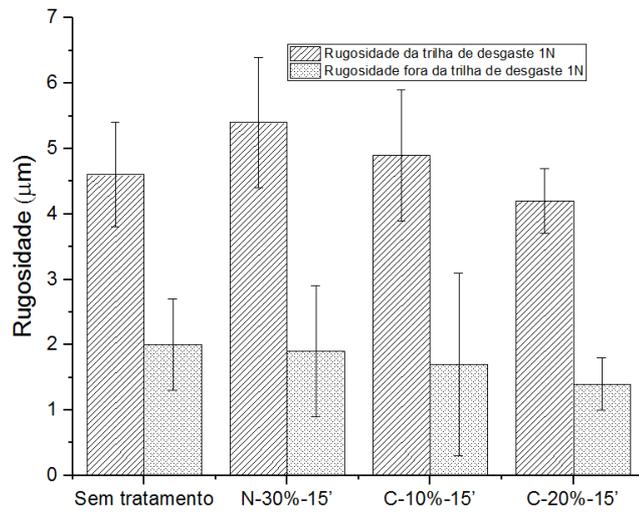


Figura 49 Rugosidade média das trilhas de desgaste para os ensaios conduzidos em OCP com carga de 1 N.

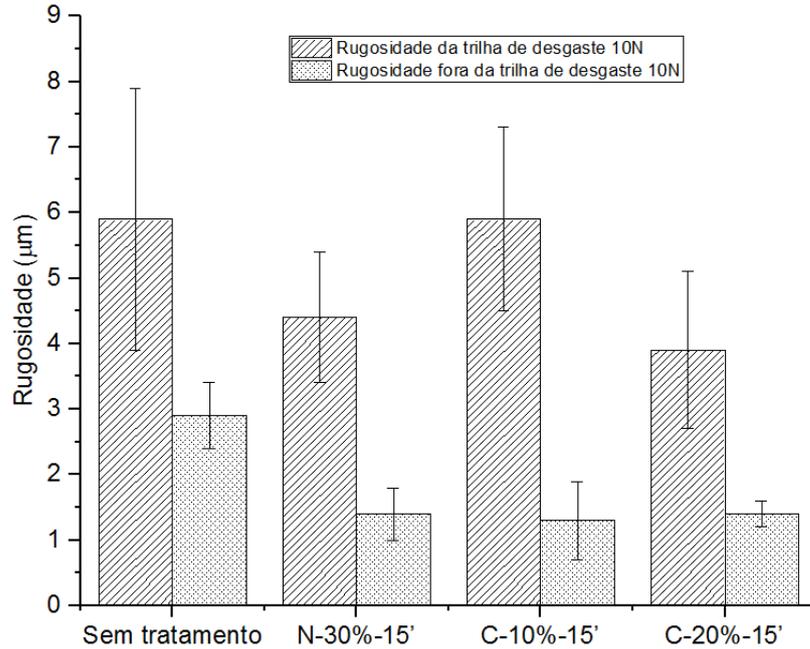


Figura 50 Rugosidade média das trilhas de desgaste para os ensaios conduzidos em OCP com carga de 10 N.

Os valores de rugosidade dentro da trilha desgaste foram mais elevados do que fora, tanto para os ensaios conduzidos com carga de 1 N quanto para os ensaios conduzidos com carga de 10 N. Isso ocorreu para todas as condições experimentais avaliadas. Os ensaios de desgaste a seco mostraram um comportamento semelhante, conforme apresentado na seção 5.4. Observa-se, no entanto, uma diminuição da rugosidade dentro da trilha de desgaste para os ensaios de tribocorrosão na condição de circuito aberto em relação aos ensaios de desgaste a seco. Isso poderia, também, estar relacionado ao efeito lubrificante do eletrólito e explicaria os valores mais baixos de coeficiente de atrito obtidos para os ensaios de tribocorrosão conduzidos com carga de 1 N em relação aos ensaios a seco.

O desvio-padrão das medidas de rugosidade não permite identificar um efeito significativo dos tratamentos de passivação sobre a rugosidade superficial, tanto dentro quanto fora da trilha de desgaste. Os valores são bastante semelhantes entre si para todas as condições experimentais. Desse modo, não foi possível estabelecer uma correlação clara entre a rugosidade superficial e os coeficientes de atrito mostrados na Figura 48. As superfícies apresentam rugosidades semelhantes apesar do coeficiente de atrito apresentar diferenças entre as condições experimentais tanto para os ensaios conduzidos com carga de 1 N, quanto para aqueles realizados com carga de 10 N.

As larguras das trilhas de desgaste dos ensaios de tribocorrosão conduzidos em condição de potencial de circuito aberto foram medidas por meio de microscopia confocal de varredura a laser. Os resultados são apresentados na Figura 51. Além disso, na Figura 52 é apresentada também imagem representativa da trilha formada em uma amostra sem tratamento ensaiada na condição de circuito aberto. Exemplificando ao leitor como as medidas foram realizadas é apresentada na Figura 53 uma micrografia de MCVL em que se pode verificar a utilização da ferramenta de medição existente no software do equipamento.

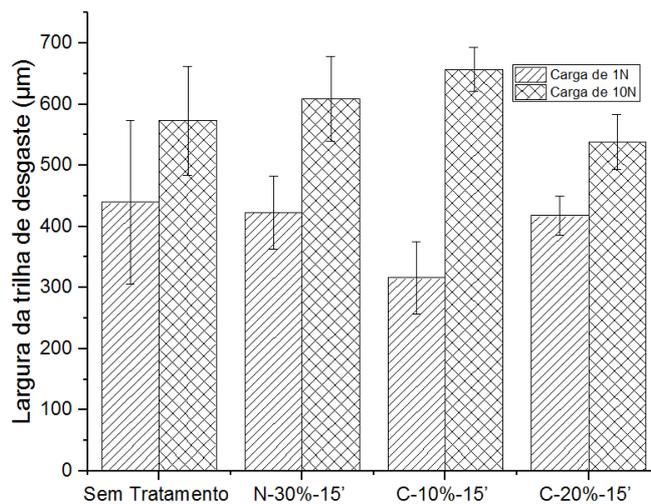


Figura 51 Largura média das trilhas de desgaste dos ensaios de tribocorrosão em OCP para 1 N e 10 N.

Assim como ocorreu nos ensaios de desgaste a seco (seção 5.4), houve um aumento da largura da trilha de desgaste com o aumento da carga usada no ensaio de tribocorrosão. Entretanto, esse aumento não foi tão grande quanto nos ensaios realizados a seco. Isso sugere que a área de contato aumentou com a carga, assim como nos ensaios a seco. Porém, esse efeito foi contrabalançado pela ação lubrificante do eletrólito, promovendo a formação de uma trilha mais estreita. Assim como nos ensaios a seco, também não houve diferenças significativas de largura da trilha de desgaste entre as diferentes condições experimentais testadas. Os tratamentos de passivação não afetaram este parâmetro, independentemente da carga utilizada nos ensaios de tribocorrosão.

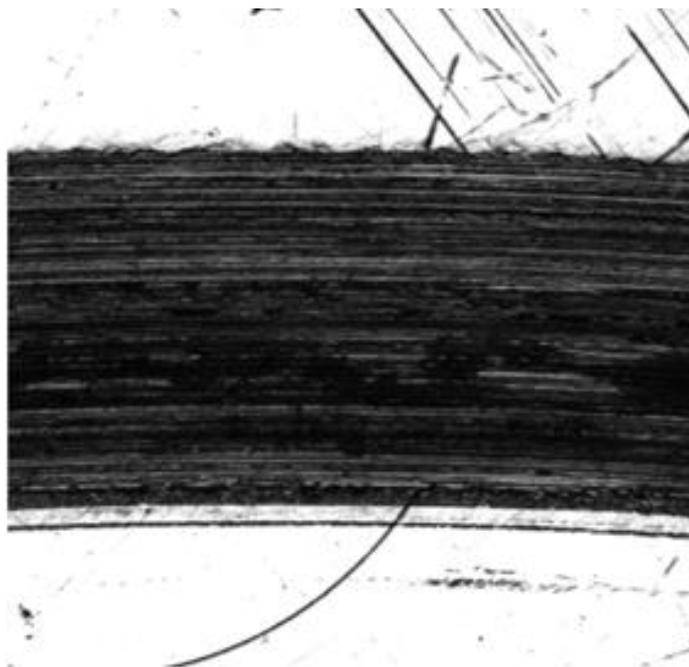


Figura 52. Micrografia de MCVL da trilha de desgaste após ensaio de tribocorrosão realizado em amostra do aço 316L sem tratamento de passivação em condição de circuito aberto com 10 N de carga.

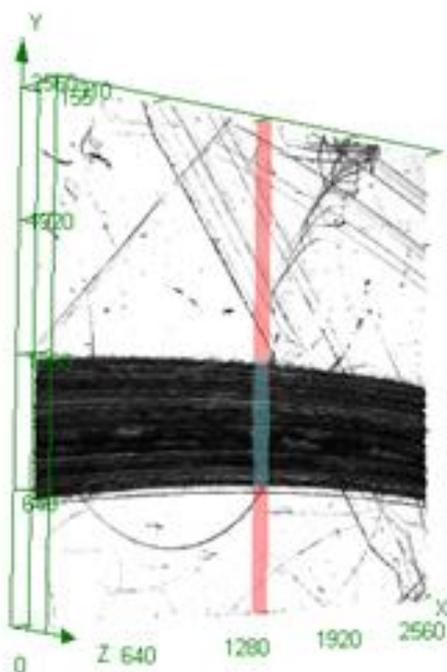


Figura 53 Exemplo de como foi feita a medida da largura da trilha de desgaste no software que acompanha o microscópio confocal de varredura a laser.

5.5.1.2 Potencial de 100 mV acima do OCP

Na Figura 54 são mostradas curvas de variação da densidade de corrente com o tempo durante os experimentos de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L sem tratamento e com diferentes tratamentos de passivação para a condição de potencial de 100 mV acima do potencial de circuito aberto. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente em solução 0,1 M de NaCl.

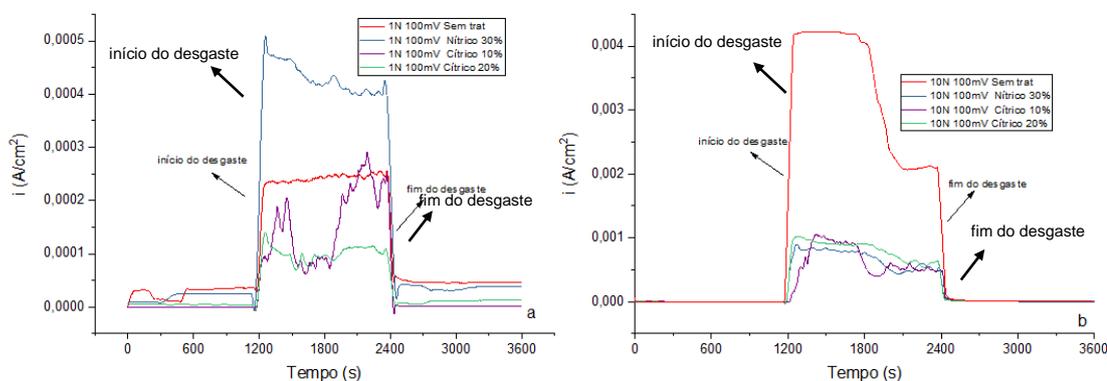


Figura 54 Variação da densidade de corrente em função do tempo durante ensaios de tribocorrosão realizados com potencial fixo de 100 mV acima do OCP para cargas de 1 N (a) e 10 N (b).

Os ensaios são caracterizados por um aumento abrupto da densidade de corrente a partir do início da etapa de desgaste. Isso ocorreu para todas as condições testadas, independentemente da carga aplicada e do tratamento de passivação. Esse comportamento foi observado na literatura e está associado à remoção do filme passivo durante o estágio de desgaste do ensaio (Zhang et al., 2016; Marques et al., 2015). Assim que a etapa de desgaste do ensaio terminou, houve uma redução imediata da densidade de corrente o que indica o reestabelecimento do estado passivo na superfície desgastada (SUN, Y. 2013).

O aumento dos valores de densidade de corrente durante a etapa de desgaste foi dependente da condição superficial. Para a carga de 1N as amostras passivadas em ácido cítrico apresentaram densidades de corrente mais baixas em relação ao aço sem tratamento de passivação e ao aço passivado em ácido nítrico. A condição C-10%-15' foi a que apresentou os valores mais baixos de densidade de corrente, sugerindo que o filme passivo formado nesta condição seja o mais

estável (Han, 2017). Quando a carga foi aumentada para 10 N (Figura 52b) houve um aumento mais acentuado da densidade de corrente para todas as amostras, sugerindo um processo corrosivo mais intenso quando comparado aos ensaios conduzidos com carga de 1 N. Ainda assim, as amostras passivadas apresentaram densidades de corrente mais baixas em relação ao aço sem tratamento de passivação, sugerindo que, mesmo na etapa de desgaste do ensaio (quando ocorre constante remoção do filme passivo), sua capacidade de proteção frente à corrosão foi superior à da superfície com filme formado naturalmente ao ar.

A variação do coeficiente de atrito durante os ensaios de tribocorrosão com potencial de 100 mV acima do OCP é mostrada na Figura 55.

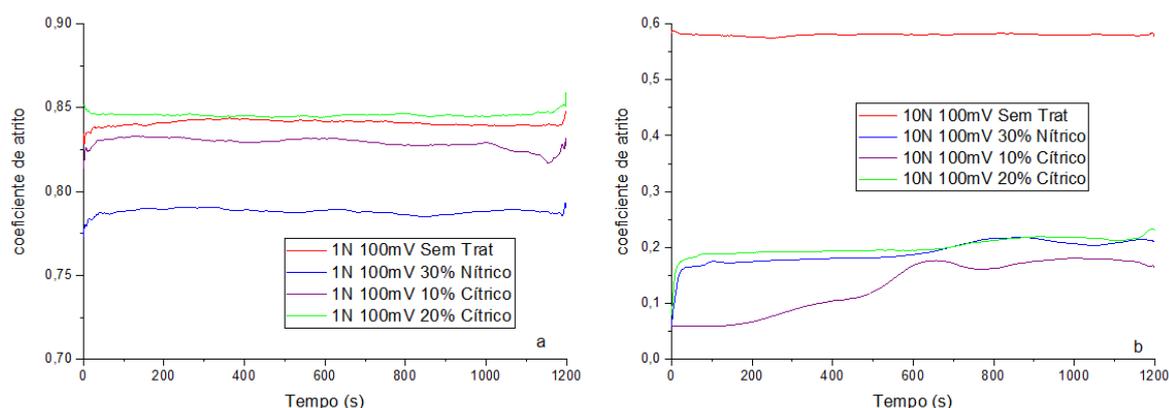


Figura 55 Variação do coeficiente de atrito para ensaios de tribocorrosão em potencial de 100 mV acima do OCP, com cargas de: a) 1 N e b) 10 N.

Nos ensaios realizados com 100 mV acima do potencial de circuito aberto, nota-se que há a tendência de redução dos valores de coeficiente de atrito se para as condições que receberam tratamento superficial em relação à condição sem tratamento, exceto para a amostra C-20%-15' com 1 N de carga. Assim como observado para a condição de circuito aberto, houve uma redução do coeficiente de atrito em relação aos ensaios conduzidos a seco (seção 5.4), especialmente para a carga de 1 N (Figura 43). Para a carga de 10 N os valores do coeficiente de atrito são mais baixos em relação à carga de 1 N, assim como também foi observado para os ensaios conduzidos em circuito aberto e a seco.

A fim de investigar a correlação entre a rugosidade superficial e o comportamento de atrito mostrado na Figura 53 este parâmetro foi determinado por meio de microscopia confocal de varredura a laser. Nas Figuras 56 e 57 são apresentados os valores de rugosidade média (Ra) das amostras do aço 316L sem tratamento de passivação e com diferentes tratamentos de passivação para os ensaios de tribocorrosão com o potencial de 100 mV acima do OCP com 1 N e 10 N de carga, respectivamente.

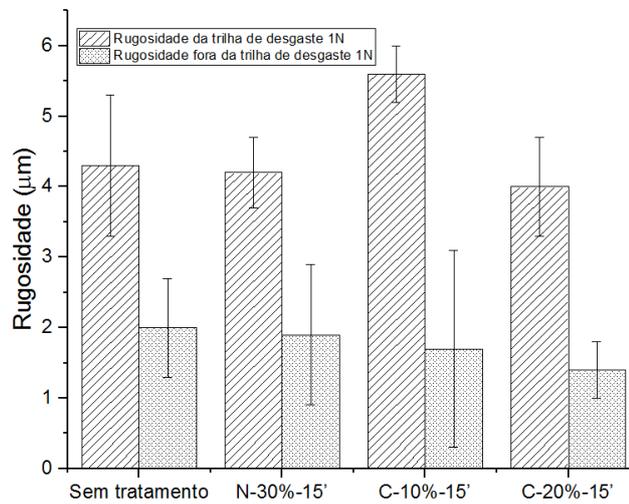


Figura 56 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 100 mV acima do OCP e carga de 1 N.

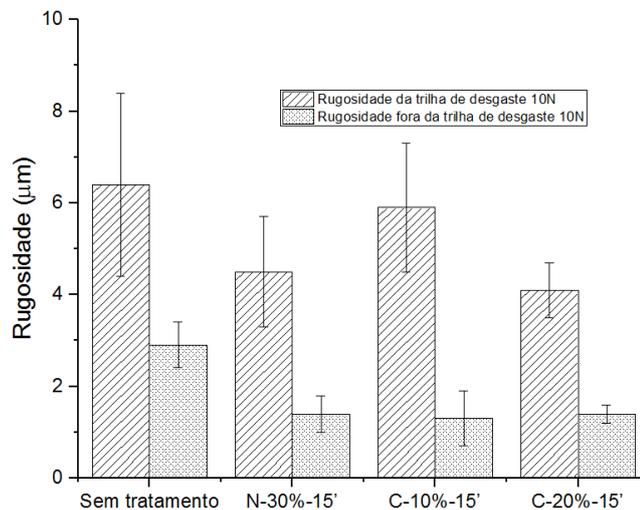


Figura 57 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 100 mV acima do OCP e carga de 10 N.

Os resultados obtidos indicam que a rugosidade foi mais alta dentro da trilha de desgaste tanto para os ensaios realizados com carga de 1 N quanto para aqueles conduzidos com 10 N. Esse fato já havia sido observado para os ensaios de tribocorrosão em condição de circuito aberto mostrados na seção anterior e apontam para um aumento das asperezas da superfície decorrente do efeito de remoção mecânica de material durante a etapa de desgaste dos ensaios. Do mesmo modo, considerando o desvio-padrão das medidas, observa-se que a rugosidade é semelhante para as diferentes condições de tratamento. Assim, não é possível identificar uma relação clara entre a rugosidade superficial e o comportamento de atrito mostrado na Figura 48.

São apresentados na Figura 58 os valores médios das larguras das trilhas de desgaste após os ensaios de tribocorrosão realizados com potencial de 100 mV acima do potencial de circuito aberto.

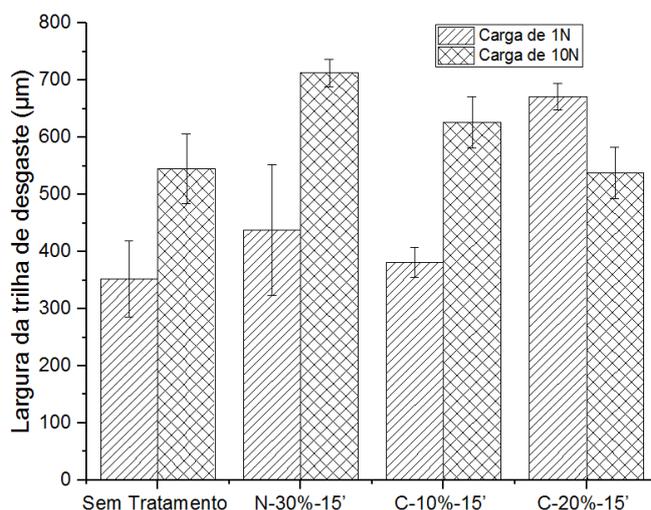


Figura 58 Largura média das trilhas de desgaste após os ensaios de tribocorrosão realizados com 100 mV acima do potencial de circuito aberto para as cargas de 1 N e 10 N

Os resultados são semelhantes ao que foi observado para a condição de circuito aberto. Houve um aumento da largura da trilha de desgaste com o aumento da

carga usada nos ensaios para todas as condições experimentais. Também não foi possível identificar uma influência significativa dos tratamentos de passivação sobre a largura das trilhas de desgaste. Ainda, em relação aos ensaios realizados a seco (seção 5.4), também houve uma diminuição da largura da trilha de desgaste. O efeito da corrosão durante os ensaios de tribocorrosão parece, então, apresentar uma relação com a redução da largura da trilha de desgaste e também do coeficiente de atrito. Neste último caso, especialmente para a carga de 1 N.

5.5.1.3 Potencial de 300 mV acima do OCP

Na Figura 59 são mostradas curvas de variação da densidade de corrente com o tempo durante os experimentos de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L sem tratamento e com diferentes tratamentos de passivação para a condição de potencial de 300 mV acima do potencial de circuito aberto. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente em solução de 0,1 M de NaCl.

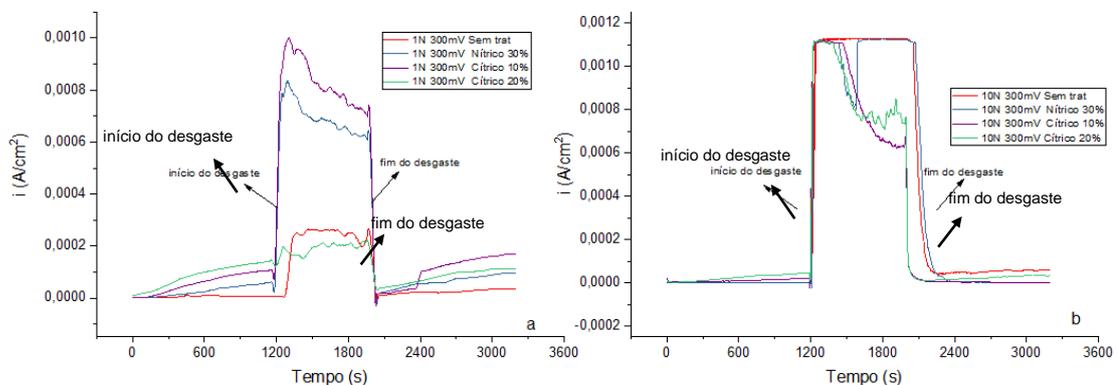


Figura 59 Variação da densidade de corrente em função do tempo durante ensaios de tribocorrosão realizados com potencial fixo de 300 mV acima do OCP para cargas de 1 N (a) e 10 N (b).

Com o incremento do sobrepotencial aplicado para 300 mV, (Figura 59) pode-se visualizar um pequeno aumento da densidade de corrente mesmo antes do início da etapa de desgaste, em torno de $2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, indicando haver atividade anódica mesmo sem a execução do desgaste no disco o que perdura até os 1200 segundos, momento em que o desgaste se inicia. Este aumento nos valores de densidade de corrente mesmo sem o início do desgaste e após seu final, é

decorrente do potencial mais elevado aplicado durante a medida, o qual promove o início de processos anódicos na superfície do metal (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2016). Entre os 1200 e os 2000 segundos este aumento é acentuado pelo atrito exercido durante o ensaio de desgaste. Os valores máximos de densidade de corrente chegam próximos a 10 mA.cm^{-2} para 1 N e atingem o máximo da capacidade de medida do potenciostato a 11 mA.cm^{-2} para 10 N. Para a carga de 1 N (Figura 59a) as correntes são mais baixas para a amostra C-20%-151 durante a etapa de desgaste do ensaio. Quando a carga foi aumentada para 10 N as diferenças de magnitude de corrente medida durante os ensaios se tornaram menos acentuadas. Houve um aumento da corrente para todas as condições superficiais. Para o aço sem tratamento de passivação a corrente subiu abruptamente até o máximo da escala logo no início da etapa de desgaste, permanecendo neste patamar até o final desta etapa do ensaio, quando apresentou uma queda acentuada decorrente da regeneração do filme passivo. Porém, o valor de corrente não retornou ao mesmo patamar da etapa inicial do ensaio (antes do início do desgaste), sugerindo que a estabilidade do filme passivo (após sua repassivação ao final da etapa de desgaste) foi prejudicada.

As duas condições de passivação em ácido cítrico também apresentaram aumento da corrente com o incremento da carga usada no ensaio de tribocorrosão. Porém, ao contrário do aço sem tratamento de passivação, a corrente apresentou uma queda durante a etapa de desgaste do ensaio, sugerindo uma diminuição da atividade eletroquímica na superfície das amostras, a qual pode estar relacionada à maior estabilidade do filme passivo para o aço tratado nessas condições. O aço passivado em ácido nítrico também apresentou uma redução da corrente durante a etapa de desgaste do ensaio. No entanto, ao contrário das amostras passivadas em ácido cítrico, a corrente voltou a aumentar durante esta etapa, atingindo o máximo da escala do potenciostato, patamar em que permaneceu até o final do período de desgaste.

A variação do coeficiente de atrito durante os ensaios de tribocorrosão com potencial de 300 mV acima do OCP é mostrada na Figura 60.

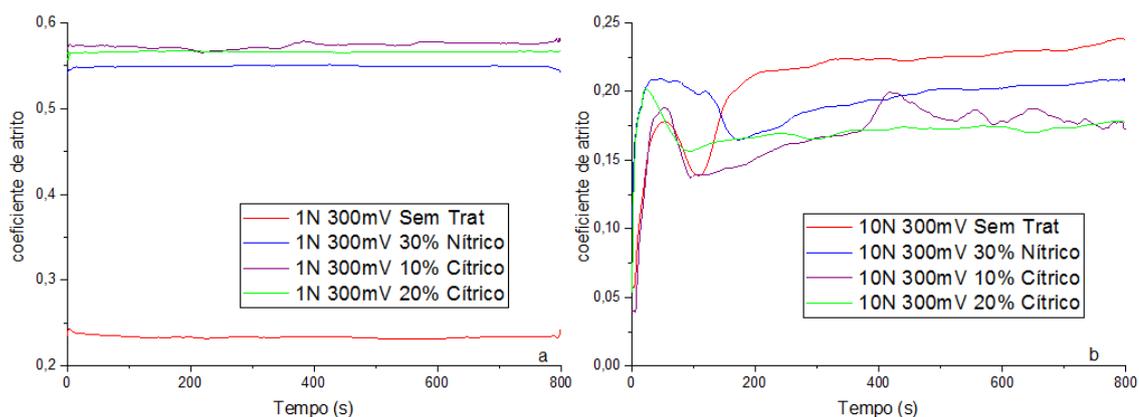


Figura 60 Variação do coeficiente de atrito para ensaios de tribocorrosão em potencial de 300 mV acima do OCP, com cargas de: a) 1 N e b) 10 N.

Para os ensaios conduzidos com carga de 1 N o coeficiente de atrito alcançou rapidamente um estado estacionário de forma semelhante ao que havia ocorrido para o potencial de 100 mV acima do OCP (Figura 54). Do mesmo modo, observou-se uma diminuição dos valores do coeficiente de atrito em relação aos ensaios realizados a seco (seção 5.4), indicando um efeito lubrificante do eletrólito empregado nos ensaios de tribocorrosão. O aço sem tratamento de passivação mostrou um comportamento bem distinto das três condições de passivação. O coeficiente de atrito foi inesperadamente baixo para a condição de 1 N, com valores quase três vezes mais baixos do que aqueles apresentados pelo material submetido aos tratamentos de passivação.

Já para os ensaios conduzidos com carga de 10 N este fato não se repetiu. O aço sem tratamento de passivação apresentou valores mais altos do coeficiente de atrito durante o ensaio. Observou-se também, exceto para o aço sem tratamento, uma diminuição do coeficiente de atrito com o aumento da carga, o que já havia sido observado nos ensaios a seco, em condição de circuito aberto e com potencial de 100 mV acima do OCP. Houve maior variação do coeficiente de atrito durante o ensaio em relação aos experimentos com carga de 1 N, sugerindo que as asperezas da superfície podem ter sido influenciadas pela presença de mais detritos de desgaste removidos durante o ensaio devido à ação da carga normal mais elevada em conjunto com o potencial aplicado mais anódico.

Nas figuras 61 e 62 são apresentados os valores de rugosidade média (Ra) do aço 316L sem tratamento e com diferentes tratamentos de passivação para os ensaios de tribocorrosão com potencial de 300 mV acima do OCP com cargas de 1N e 10 N, respectivamente.

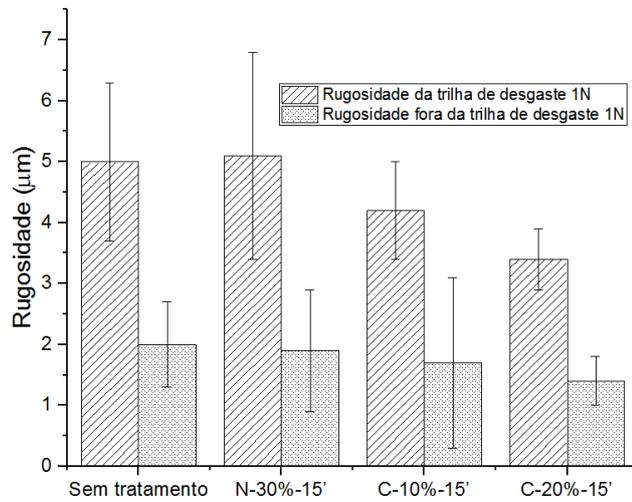


Figura 61 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 300 mV acima do OCP e carga de 1 N.

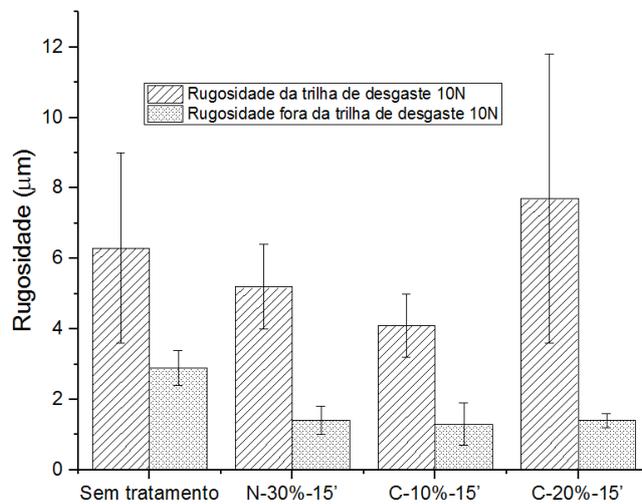


Figura 62 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 300 mV acima do OCP e carga de 10 N.

Ao avaliar os valores de Ra apresentados nas figuras 61 e 62, observa-se a mesma tendência já identificada nos ensaios de tribocorrosão em circuito aberto e com potencial de 100 mV acima do OCP. As rugosidades dentro das trilhas são mais baixas em relação aos ensaios realizados a seco e não há um efeito

significativo do incremento da carga usada nos ensaios sobre a rugosidade média da superfície. Do mesmo modo, a rugosidade dentro da trilha é mais alta do que fora da região desgastada. Não foi possível também estabelecer uma correlação clara entre a rugosidade superficial e o comportamento de atrito, pois não há uma diferença significativa de rugosidade entre as condições superficiais testadas. As amostras submetidas aos tratamentos de passivação apresentam rugosidades semelhantes entre si e também à do aço sem tratamento de passivação.

Na figura 63 são mostrados os valores médios da largura das trilhas de desgaste dos discos para a condição de tribocorrosão com sobrepotencial de 300 mV.

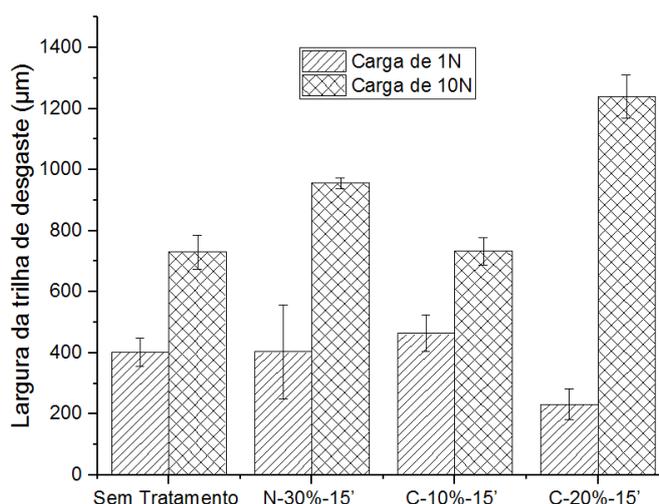


Figura 63 Largura média das trilhas de desgaste após os ensaios de tribocorrosão realizados com potencial de 300 mV acima do potencial de circuito aberto para as cargas de 1 N e 10 N.

Há uma tendência geral de aumento da largura das trilhas de desgaste com o aumento da carga usada nos ensaios, assim como havia sido observado também para os ensaios a seco, sob potencial de circuito aberto e com potencial de 100 mV acima do OCP. Esse fato está relacionado ao aumento da área de contato provocado pelo incremento da carga. De modo diferente do que foi observado nos ensaios descritos anteriormente, houve diferença de largura entre as trilhas de desgaste, dependendo da condição superficial. Especialmente para a amostra C-20%-15' os valores medidos são bem diferentes das demais condições de

passivação e também do aço sem tratamento. A trilha para a carga de 1 N foi mais estreita e para a carga de 10 N foi mais larga em relação à todas as outras condições experimentais.

5.5.1.4 Potencial de 500 mV acima do OCP

Na Figura 64 são mostradas curvas de variação da densidade de corrente com o tempo durante os experimentos de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L sem tratamento e com diferentes tratamentos de passivação para a condição de potencial de 500 mV acima do potencial de circuito aberto. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente em solução de 0,1 M de NaCl.

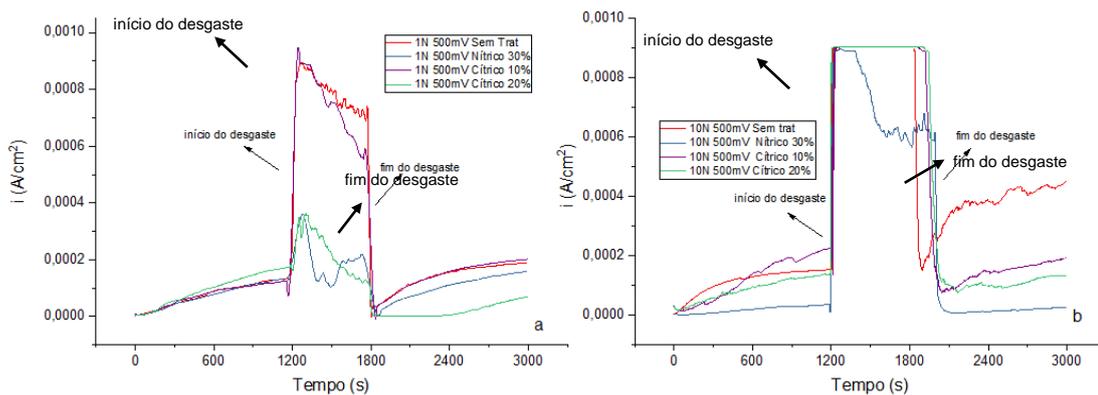


Figura 64 Variação da densidade de corrente em função do tempo durante ensaios de tribocorrosão realizados com potencial fixo de 500 mV acima do OCP para cargas de: a) 1 N e b) 10 N.

Nestes ensaios houve um aumento da corrente durante a etapa inicial antes da aplicação do desgaste, o qual ocorreu para todas as condições testadas, indicando dissolução contínua da superfície. O elevado potencial aplicado de 500 mV acima do potencial de circuito de aberto já está próximo ao potencial de pite das amostras de acordo com os resultados mostrados na seção 5.1. Assim, as correntes anódicas são mais altas nesta condição. No entanto, apenas após o início da etapa de desgaste do ensaio é que ocorre um aumento abrupto da corrente, alcançando valores da ordem de mA para todas as condições experimentais. Esse aumento foi menos acentuado para as amostras C-20%-15' e N-30%-15', sugerindo

que seu filme passivo foi mais estável frente às condições do ensaio. As correntes apresentaram uma queda abrupta após o fim da etapa de desgaste do ensaio. Porém, continuaram apresentaram tendência de aumento com o tempo, assim como na etapa inicial antes do começo do período de desgaste, devido ao elevado potencial aplicado. Esse efeito foi menos marcante para a amostra C-20%-15'.

Quando os ensaios foram conduzidos com carga de 10 N a variação da corrente foi semelhante aos ensaios com carga de 1 N. Houve um aumento da corrente logo no estágio inicial antes do começo da etapa de desgaste indicando um comportamento comum para ambas as cargas. Quando o desgaste foi iniciado, as correntes apresentaram aumento abrupto. Com exceção da amostra passivada em ácido nítrico, todas as outras apresentaram elevação da corrente até o máximo da escala de medida do potenciostato (11 mA), permanecendo neste patamar até o final da etapa de desgaste do ensaio. Ao final desta etapa, as correntes continuaram a aumentar, exceto para a amostra passivada em ácido nítrico. Já o aço sem tratamento de passivação apresentou um aumento mais acentuado da corrente nesta etapa em comparação a todas as condições de passivação, sugerindo que seu filme passivo não foi restabelecido com as mesmas características iniciais de proteção frente à corrosão.

A variação do coeficiente de atrito durante os ensaios de tribocorrosão com potencial de 500 mV acima do OCP é mostrada na Figura 65.

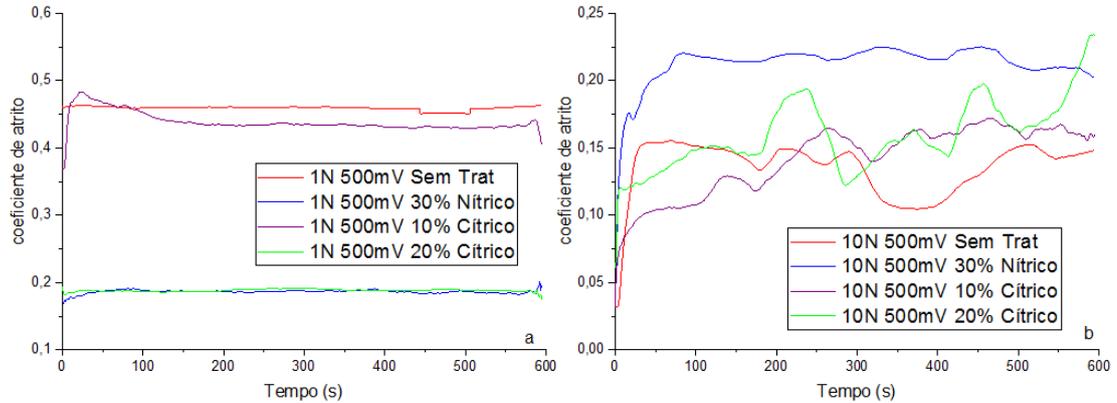


Figura 65 Variação do coeficiente de atrito para ensaios de tribocorrosão em potencial de 500 mV acima do OCP, com cargas de: a) 1N e b) 10 N.

Houve tendência de diminuição do coeficiente de atrito com o tempo para os ensaios de tribocorrosão executados com potencial de 500 mV acima do OCP e 1 carga de 1 N em relação aos ensaios executados a seco, assim como observado para as demais condições de tribocorrosão (circuito aberto, 100 m V e 300 mV acima do OCP). É interessante observar, ainda, que os ensaios conduzidos com carga de 1 N alcançaram um estágio estacionário rapidamente, independentemente do condição superficial, assim como ocorreu para os experimentos realizados com potencial de 300 mV acima do OCP (Figura 60). Já para os ensaios com carga de 10 N (Figura 65b), houve variação mais intensa do coeficiente de atrito durante o experimento e a condição estacionária não foi alcançada. Esse comportamento pode ser decorrente da formação de mais detritos de desgaste durante o ensaio, devido à carga elevada combinada com o alto potencial anódico que provoca corrosão de forma mais acentuada. Esse fato é apoiado pelas elevadas correntes registradas durante o período de polarização potencioestática das amostras (Figura 64).

Nas Figuras 66 e 67 são apresentados os valores de rugosidade média (R_a) do aço 316L sem tratamento e com diferentes tratamentos de passivação submetidos aos ensaios de tribocorrosão com potencial de 500 mV acima do OCP e cargas de 1N e 10 N, respectivamente.

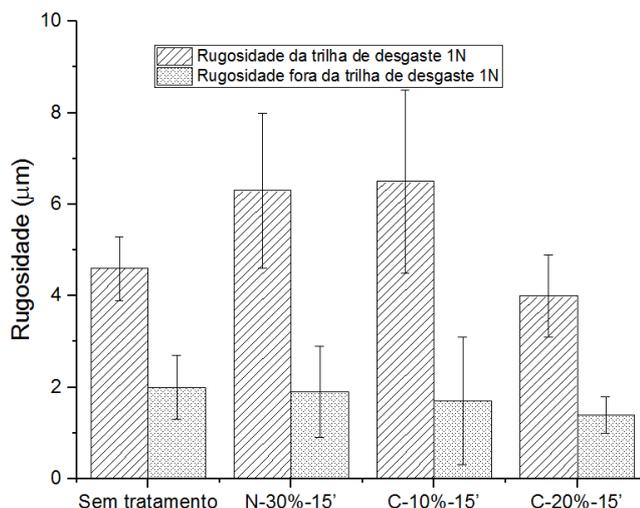


Figura 66 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 500 mV acima do OCP e carga de 1 N.

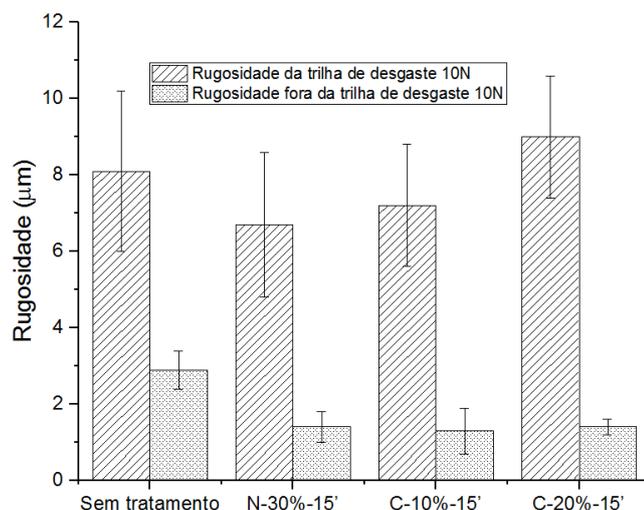


Figura 67 Rugosidade média (Ra) das trilhas de desgaste para os ensaios de tribocorrosão com 500 mV acima do OCP e carga de 10 N.

Para a condição de sobrepotencial de 500 mV acima do OCP pode-se notar que os valores de Ra foram maiores para todas as condições de tratamento quando a carga aplicada foi a de 10N. Provavelmente, este fato está relacionado à formação de mais detritos de desgaste, os quais atuam como terceiro corpo no contato entre a esfera e a superfície do disco durante o ensaio, promovendo maior dano superficial e aumento de sua rugosidade ao final do ensaio.

Considerando o desvio-padrão da medida, assim como observado nos demais ensaios de tribocorrosão (condição de circuito aberto, 100 mV e 300 mV acima do OCP), a rugosidade superficial é semelhante para todas as condições experimentais. Desse modo, não foi possível estabelecer uma correlação entre esse parâmetro e os valores de coeficiente de atrito apresentados na Figura 51.

Na Figura 68 são mostrados os valores médios da largura das trilhas de desgaste após os ensaios de tribocorrosão realizados com potencial de 500 mV acima do OCP.

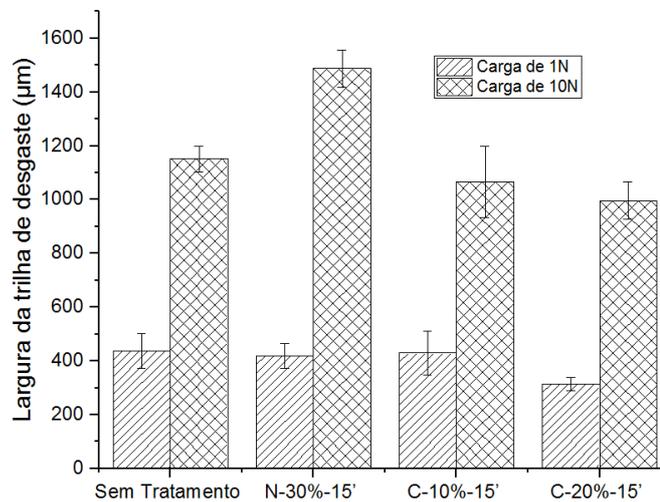


Figura 68 Largura média das trilhas de desgaste após os ensaios de tribocorrosão realizados com potencial de 500 mV acima do potencial de circuito aberto para as cargas de 1 N e 10 N.

As larguras das trilhas de desgaste aumentaram com o aumento da carga usada nos ensaios, assim como ocorreu com nos demais experimentos de tribocorrosão. Mais uma vez, o aumento da área de contato decorrente do incremento da carga normal usada no ensaio seria o responsável pelo aumento da largura da trilha de desgaste. Considerando o desvio-padrão das medidas, também não foi possível observar um efeito dos tratamentos de passivação sobre a largura das trilhas de desgaste. Os valores são semelhantes para todas as condições, para uma mesma carga aplicada. Assim, o efeito mecânico do desgaste é preponderante sobre a condição superficial nos casos aqui avaliados.

5.5.2 Efeito do Potencial

5.5.2.1 Amostras sem tratamento (filme passivo formado ao ar)

Na Figura 69 são mostradas curvas de variação da densidade de corrente pelo tempo durante ensaios de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L com filme passivo formado ao ar. As curvas foram obtidas sob diferentes condições de potencial aplicado. Os ensaios foram conduzidos em solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente.

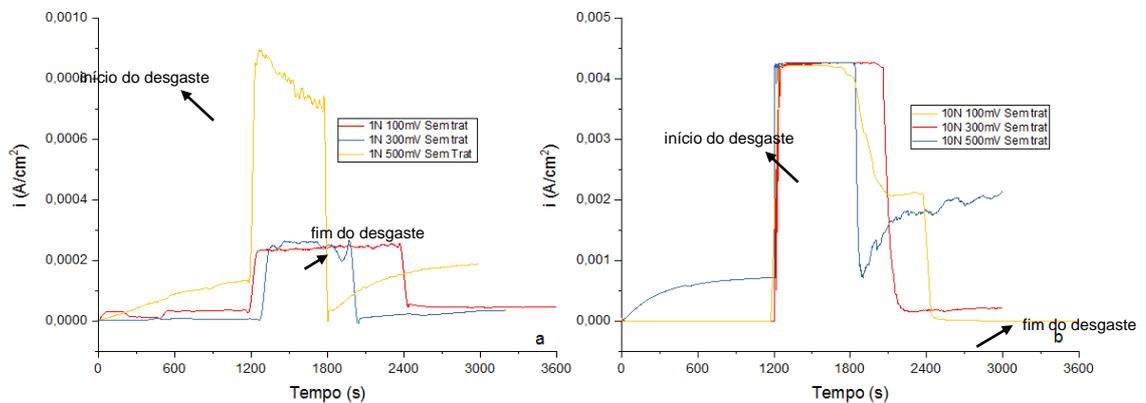


Figura 69 Variação da densidade de corrente pelo tempo durante ensaios de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L com filme passivo formado naturalmente ao ar. Ensaios conduzidos em solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente: a) carga de 1 N; b) carga de 10 N.

Observa-se que para ambas as condições de ensaio as densidades de corrente apresentam um aumento de intensidade conforme se aumenta o potencial aplicado. Para os experimentos conduzidos com carga de 1 N há uma queda abrupta nos valores de densidade de corrente ao final da etapa de desgaste do ensaio, mas para os potenciais de 100 mV e 300 mV acima do OCP estes valores permanecem próximos do valor apresentado ao fim do desgaste, enquanto que no caso de 500 mV a corrente aumenta durante a fase de monitoramento, após cessar a etapa de desgaste. O mesmo comportamento não se observa quando a carga aplicada é de 10 N, quando, mesmo com o fim da etapa de desgaste, a corrente cai, mas não atinge novamente seu patamar original, especialmente quando o potencial aplicado foi de 500 mV acima do OCP. Assim, nesta condição o filme

passivo é restabelecido, conforme indicado pela queda da corrente, porém não recupera a sua condição original de resistência à corrosão.

5.5.2.2 Amostras N-30%-15'

Na Figura 70 são mostradas curvas de variação da densidade de corrente pelo tempo durante ensaios de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L passivado em solução de ácido nítrico 30% por 15 minutos. As curvas foram obtidas sob diferentes condições de potencial aplicado. Os ensaios foram conduzidos em solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente.

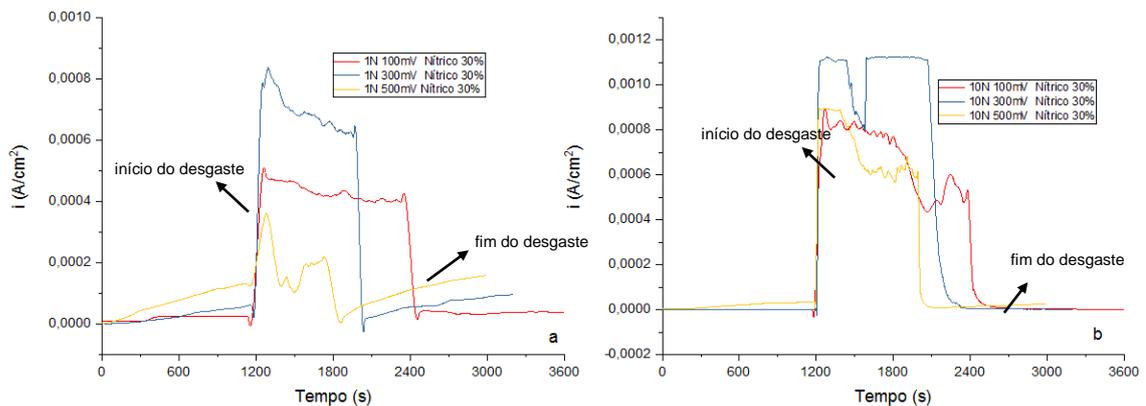


Figura 70 Curvas de variação da densidade de corrente pelo tempo durante ensaios de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L passivado em solução de ácido nítrico 30% por 20 minutos. Ensaios conduzidos em solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente: a) carga de 1 N; b) carga de 10 N.

Para a carga de 1 N observa-se que há um aumento gradual da corrente na etapa inicial do ensaio (antes do início do desgaste) no potencial de 300 mV, o qual é mais acentuado, alcançando correntes mais altas no potencial de 500 mV. Já para o potencial de 100 mV a corrente se mantém baixa (da magnitude de 10^{-6} A, típica de uma condição passiva) durante todo o período inicial do ensaio. Com o início da etapa de desgaste e a remoção constante do filme passivo há elevação da corrente para as três condições de potencial. Ao final da etapa de desgaste a corrente volta a diminuir, indicando a repassivação da superfície. No entanto,

apenas para o potencial de 100 mV a corrente se mantém constante na etapa final do ensaio e em valores típicos de uma condição passiva. Para os potenciais de 300 mV e 500 mV acima do OCP a corrente apresenta um aumento gradual após a etapa de desgaste, o qual é mais acentuado no potencial de 500 mV. Isso indica que o filme passivo nestas condições de potencial não apresenta boa capacidade de proteção frente à corrosão. Assim, a superfície do aço 316L apresenta dissolução crescente nestes potenciais.

Para os ensaios conduzidos com carga de 10 N o efeito do potencial foi menos acentuado. Na etapa inicial dos experimentos, antes do início do desgaste, a corrente se manteve aproximadamente constante e típica de uma superfície passiva para os potenciais de 100 mV e 300 mV acima do OCP. Apenas para o potencial de 500 mV foi observado um aumento pequeno e gradual da corrente antes do início da etapa de desgaste. Durante a etapa de desgaste, com a remoção do filme passivo, as correntes aumentaram devido à dissolução da superfície ativa do metal. Este aumento foi mais acentuado para os potenciais mais elevados, indicando o efeito marcante do potencial aplicado sobre o comportamento de tribocorrosão do aço 316L nesta condição de passivação. Ao final da etapa de desgaste as correntes apresentaram queda abrupta devido à repassivação da superfície. Apenas no potencial de 500 mV acima do OCP foi observado um aumento gradual da corrente nesta etapa devido à dissolução anódica crescente da superfície. Ainda assim, quando se compara este comportamento ao apresentado pelo aço 316L sem tratamento de passivação (Figura 64) observa-se que a amostra passivada em ácido nítrico apresenta um filme passivo mais estável, conforme indicado pelas correntes mais baixas após o final da etapa de desgaste do ensaio, especialmente para os potenciais de 300 mV e 500 mV acima do OCP.

5.5.2.3 Amostras C-10%-15'

Na Figura 71 são apresentados os resultados dos ensaios de tribocorrosão realizados com a amostra C-10%-15' submetida a diferentes potenciais aplicados e para as cargas de 1 N e 10 N.

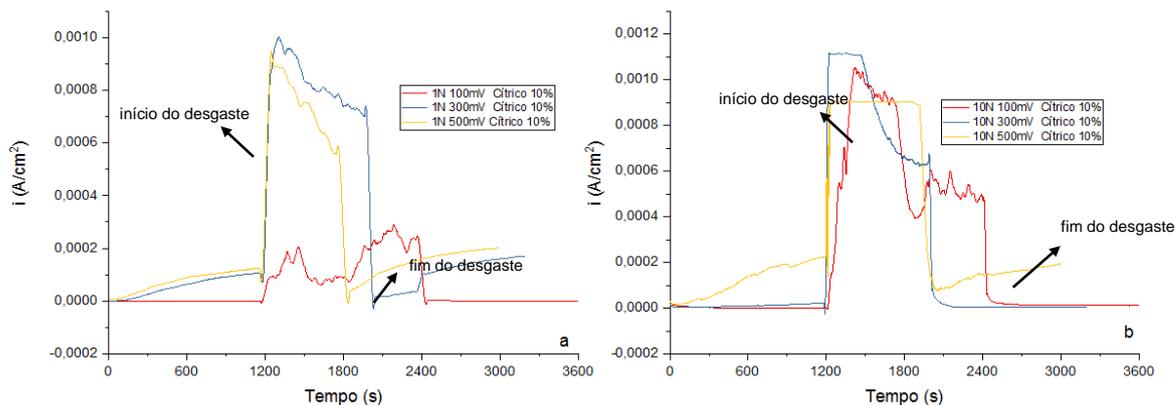


Figura 71 Curvas de variação da densidade de corrente pelo tempo durante ensaios de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L passivado em solução de ácido cítrico 10% por 15 minutos. Ensaios conduzidos em solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente: a) carga de 1 N; b) carga de 10 N.

Nos ensaios realizados com carga de 1 N (Figura 71a) os potenciais de 300 mV e 500 mV acima do OCP levaram a um aumento gradual da corrente logo na etapa inicial do experimento, antes do início da etapa de desgaste. Esse aumento foi mais acentuado para o potencial de 500 mV. No potencial de 100 mV esse comportamento não foi observado. A corrente se manteve constante e baixa (da ordem de μA) durante a etapa inicial do ensaio, característica de um comportamento passivo. Resultados semelhantes foram também obtidos para a amostra passivada em ácido nítrico, conforme mostrado na seção anterior. Ao se iniciar a etapa de desgaste do ensaio a corrente apresentou um aumento abrupto para todas as condições de potencial aplicado em virtude da remoção do filme passivo. Porém, esse aumento foi mais intenso para os potenciais de 300 mV e 500 mV, enquanto no potencial de 100 mV o incremento da corrente foi relativamente pequeno. Isso ocorre devido ao potencial de 100 mV acima do OCP se localizar no início da região passiva da amostra C-10%-15' (seção 5.1.2). Assim, o filme passivo

é estável e a corrente se mantém baixa. Ao final da etapa de desgaste a corrente cai rapidamente para as três condições de potencial, indicando a regeneração do filme passivo. No entanto, ela aumenta continuamente com o tempo para os potenciais de 300 mV e 500 mV acima do OCP devido à dissolução anódica da superfície, indicando que o filme passivo não é estável nestes potenciais. Apenas para o potencial de 100 mV acima do OCP os valores de corrente se mantêm baixos e estáveis durante a etapa final do ensaio.

O efeito do potencial para os ensaios conduzidos com carga de 10 N (Figura 69b) foi semelhante ao observado para os ensaios realizados com carga de 1 N. Também ocorreu um aumento gradual da corrente na etapa inicial do experimento (antes do início do desgaste), mas apenas para o potencial de 500 mV acima do OCP. Para os demais potenciais a corrente se manteve baixa (da ordem de μA) e estável durante esta etapa. Durante a etapa de desgaste a corrente subiu até o máximo da escala de medida do potenciostato (4 mA) e se manteve neste patamar durante toda esta etapa para o potencial de 500 mV. Para o potencial de 300 mV a corrente também subiu até quase atingir o máximo da escala de medida do equipamento, porém oscilou e caiu durante o período de desgaste, mantendo-se, no entanto, mais elevada em relação ao potencial de 100 mV. Ao final da etapa de desgaste, com a regeneração do filme passivo, a corrente caiu rapidamente e se manteve baixa para os potenciais de 100 mV e 300 mV, indicando a estabilidade do filme passivo após repassivação nessas condições de potencial. Entretanto, a corrente apresentou aumento contínuo ao final do período de desgaste para o potencial de 500 mV acima do OCP, confirmando que o filme passivo não apresenta estabilidade neste potencial e a superfície sofre dissolução anódica continuamente.

5.5.2.4 Amostra C-20%-15'

Na Figura 72 são apresentados os resultados dos ensaios de tribocorrosão realizados com a amostra C-20%-15' submetida a diferentes potenciais aplicados e para as cargas de 1 N e 10 N.

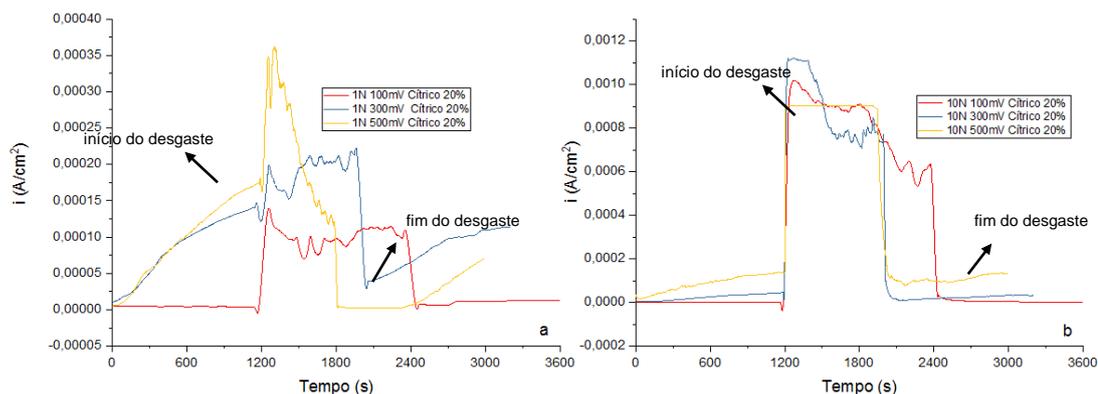


Figura 72 Curvas de variação da densidade de corrente pelo tempo durante ensaios de tribocorrosão do aço inoxidável AISI 316L passivado em solução de ácido cítrico 20% por 15 minutos. Ensaios conduzidos em solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente: a) carga de 1 N; b) carga de 10 N.

Para a amostra C-20%-15' observa-se que o comportamento é similar ao da amostra C-10%-15' em ambas as cargas ensaiadas para cada potencial aplicado. Para os ensaios conduzidos com carga de 1 N a corrente apresentou um aumento contínuo na etapa inicial (antes da etapa de desgaste) nos potenciais de 300 mV e 500 mV acima do OCP, indicando a dissolução anódica da superfície e a baixa estabilidade do filme passivo nessas condições. No potencial de 100 mV acima do OCP a corrente se manteve baixa e estável durante a etapa inicial do experimento, sugerindo que o filme passivo mantém sua integridade nessa condição. Com o início da etapa de desgaste e a remoção do filme passivo as correntes aumentam devido à exposição do metal ativo ao meio corrosivo. O aumento da corrente foi mais acentuado para as condições de potencial mais elevado. Ao final da etapa de desgaste ocorreu uma queda rápida da corrente para todas as condições de potencial, indicando a repassivação da superfície. Porém, o filme passivo se mostrou estável apenas para o potencial de 100 mV acima do OCP, condição em que a corrente se manteve baixa e estável até o final do experimento. Para os

potenciais de 300 mV e 500 mV ocorre um aumento gradual da corrente, indicando que há dissolução anódica da superfície e o filme passivo não mantém seu caráter protetor frente à corrosão. Para a carga de 10 N houve um comportamento bem semelhante, porém as corrente medidas durante os ensaios foram mais elevadas, exceto para a condição de 100 mV na qual o material se manteve passivo tanto na etapa inicial (antes do desgaste) quanto após a etapa de desgaste do experimento.

6. CONCLUSÕES

Nas análises eletroquímicas verificou-se que o potencial de circuito aberto para as amostras C-10%-15' e C-20%-15' foi mais nobre que para o aço sem tratamento e que a C-30%-60'. Mesmo com valores mais baixos que a condição N-30%-15, apresentaram menor variação com o tempo, indicando um filme passivo mais estável para estas duas condições.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que as amostras C-10%-15' e C-20%-15' apresentaram comportamento similar à condição N-30%-15, com ângulos de fase próximos a -80° sem a incidência de queda nas baixas frequências e um comportamento mais capacitivo nas curvas de Nyquist com maiores diâmetros dos arcos capacitivos, indicando maior estabilidade do filme passivo.

Nas análises de microscopia confocal de varredura a laser foi avaliada a quantidade e as dimensões dos pites formados após os ensaios eletroquímicos. Verificou-se que as amostras tratadas em solução de ácido cítrico 10% apresentaram os menores diâmetros de pite e uma relação D/P muito próxima às amostras tratadas em solução de ácido nítrico, indicando que este seria um tratamento mais favorável para a passivação do aço inoxidável 316L.

As análises dos espectros de ampla varredura obtidos por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) a presença de cromo, molibdênio níquel, ferro e oxigênio na superfície das amostras. Ao se analisar os espectros de alta resolução pôde-se verificar que o filme passivo era constituído principalmente por óxidos e hidróxidos de ferro e cromo, além de óxidos de molibdênio e níquel. Foi possível, ainda, com as análises de perfil de profundidade (*depth profile*) avaliar a variação da composição química em relação à espessura do filme passivo, além de revelar as relações Cr/Fe, Mo/Fe e Ni/Fe, indicando, por meio da variação destas relações, o quanto a presença destes elementos influenciam na estabilidade e na capacidade protetiva do filme passivo.

Para os ensaios de tribocorrosão foi possível verificar que a variação da carga de 1 N para 10 N trouxe alterações nos resultados, uma vez que para a carga menor os valores de coeficiente de atrito foram maiores, alteração que se justifica

pelo alisamento causado na superfície pelo aumento da carga, conforme observado a partir de análises da rugosidade superficial média das amostras (R_a) por microscopia confocal de varredura a laser.

Em relação ao efeito do potencial aplicado sobre o comportamento de tribocorrosão verificou-se que o incremento do potencial a partir de 300 mV levou a um aumento na corrente, o que pode indicar a ocorrência de dissolução anódica do filme passivo, demonstrando que este possui baixa estabilidade na presença de potenciais mais altos, reduzindo seu caráter de proteção anticorrosiva.

Portanto, a utilização de soluções de ácido cítrico para a passivação do aço inoxidável 316L mostrou-se favorável frente aos tratamentos clássicos com o uso de ácido nítrico, uma vez que o ácido cítrico promoveu aumento da resistência à corrosão em condições de potenciais até 100 mV acima do potencial de circuito e carga de 1 N. A condição de tratamento em solução de ácido cítrico 10% por 15 minutos foi capaz de proteger o substrato contra a corrosão e, mesmo após ser exposto ao atrito, ele voltou ao patamar de proteção que apresentava antes da remoção do filme passivo por ação mecânica, o que indica que o filme foi capaz de se recompor e restabelecer o mesmo nível de proteção anticorrosiva.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros podem ser realizadas as seguintes etapas experimentais:

- a) Realização dos tratamentos de passivação em ácido cítrico em temperaturas acima da ambiente (até 50°C);
- b) Realização dos ensaios de tribocorrosão com cargas inferiores a 1 N;
- c) Realização de ensaios de Mott-Schottky para avaliar as propriedades semicondutoras do filme passivo formado em cada condição de tratamento;
- d) Análise das trilhas de desgaste por microscopia eletrônica de varredura a fim de avaliar a presença de detritos e examinar sua composição química por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

8 REFERÊNCIAS

AL-SAMARAI, R.A., et.al., The Influence of Roughness on the Wear and Friction Coefficient under dry and lubricated sliding, International Journal of Scientific & Engineering Research, V. 3, Issue 4, p.1-6, 2012.

ANGUMEENAL, A.R., VENKAPPAYYA, D., An overview of acid citric production, LWT FOOD Science and Technology, V. 50, p. 367 – 370, 2013.

ASTM G99-05, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. Annual Book of ASTM Standards. Amer. Soc. Testing Mater, Philadelphia (2010).

AYAGOU, A.D.D. et. al., Electrochemical impedance spectroscopy of iron corrosion in H₂S solutions. Electrochimica Acta, V.282, p.775 -783, 2018.

BLAU, P. J., Running in: Art of engineering, J. Mater Engineering V.13, p.47-53, 1991.

BRESCIANI FILHO, E., Conformação Plástica dos Metais, EPUSP São Paulo 2011.

CALLISTER, W.D., Ciência dos Materiais uma introdução, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2002.

CASTLE, J.E., CLAYTON, C.R., The use of X-Ray photo Electron Spectroscopy in the analyses of passive layers on stainless steel, Corrosion Science, V. 17, p. 7-26 1977.

CHI, H. et. al., The tribological behavior evolution of TiB₂/Al composites from running-in stage to steady stage, Wear, V.368 -369 p. 304-313, 2016.

CHIAVERINI, V., Aços e Ferros Fundidos., São Paulo, ABM, 1992

CRAMER, S. D.; COVINO JR, B.S.; MOOSBRUGGER, Charles (Ed.). ASM Handbook Volume 13b: Corrosion: Materials. ASM International, p. 54-77, 2005.

CUI, Z. et al., Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates., *Corrosion Science*, V. 118, p.31-48, 2017.

DALMAU, A. et. al., Tribocorrosion behaviour of new martensitic stainless steel in sodium chloride solution., *Wear*, V. 368-369, p.146-155, 2016.

FATMA B. S., et. al., On the tribocorrosion behavior of 304L, Stainless Steel in olive pomace/tap water filtrate, *Wear*, V.328-329, p. 509-517, 2015.

GEMELLI, E. *Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001.

GENTIL, Vicente, *Corrosão*, 6ª Edição, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996

GROYSMAN, A., BRODDSKY, N., *Corrosion and Quality, Accreditation and Quality Assurance*. *J. Qual. Comp. Reliab. Chem. Meas*, V. 10, p. 537-542, 2006.

HAIKIKI, N.E., et. al., Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels, *J Electrochem Soc.*, V. 145,p. 3821-3829, 1998.

HABIBZADEH, J. et al, Electrochemical polishing as a 316L stainless steel surface treatment method: Towards the improvement of biocompatibility, *Corrosion Science*, v.87, p. 89-100, 2014.

HENRY, P.; TAKADOUM, J.; BERÇOT, P. Tribocorrosion of 316L stainless steel and TA6V4 alloy in H₂SO₄ media., *Corrosion Science*, V. 51, p. 1308-1314, 2009.

JINLONG, L. et al., The effect of surface enriched chromium and grain refinement by ball milling on corrosion resistance of 316L stainless steel. , *Materials Research Bulletin*, V. 91, p. 91-97, 2017.

JONES, D. A., *Materials Selection and Design. Principles and Prevention of Corrosion*, New York, Ed. Macmillan, 1992

LANDOLT, D.; MISCHLER, S. (Ed.). *Tribocorrosion of passive metals and coatings*. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, p.17 -21, 2011.

LEWIS, P. L., Alternative to nitric acid passivation of stainless steel Alloys, ITB, Inc: NASA Technology Evaluation for Environmental Risk Mitigation Principal Center (TEERM) Mailcode: ITBINC Kennedy Space Center, FL 32899 USA

LIANG, G. et. al., An Investigation of the Influence of Initial Roughness on the Friction and Wear Behavior of Ground Surfaces, *Materials*, V 11, p. 237, 2018.

LIPPOLD, J. C; KOTECHI, D. J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*; Wiley Interscience, 2005.

LIU, C. B. Q., LEYLAND, A., MATTHEWS, A. An electrochemical impedancespectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.1nNaCl aqueous solution: part II. EIS interpretation of corrosion behaviour., *Corrosion Science* V. 45, p. 1257–1273, 2003.

LIU, J. et. al., Effect of pitting nucleation on critical pitting temperature of 316L stainless steel by nitric acid passivation, *Corrosion Science*, V. 91, p. 232 – 244, 2015.

LIU, X., et.al., Effects of load on corrosion-wear synergism of NiCoCrAlYTaN coating in artificial seawater., *Tribology international*, V. 118, p.421-431, 2018.

LUO, H. et al., Effect of cold deformation on the corrosion behaviour of UNS S31803 duplex stainless steel in simulated concrete pore solution., *Corrosion Science*, V. 124, p. 178-192, 2017.

LUO, H. et al, The passive behaviour of ferritic stainless steel containing alloyed tin in acidic media, *RSC Adv*, V 6, p.9940 -9949, 2016.

LUZ, E. C., Estudo comparativo do comportamento dos aços Inoxidáveis AISI 304 e AISI 439 sob oxidação a altas temperaturas. Ouro Preto, UFOP, 2002,

MARCUS, Philippe (Third Ed.). *Corrosion mechanisms in theory and practice*. CRC Press, 2017.

MARCUS, P., Surface Science Approach of corrosion phenomena, *Electrochimica Acta*, V. 43, p. 109 – 118, 1998.

MATULA, M. et al., Intergranular corrosion of AISI 316L steel., Materials characterization, V. 46, n. 2, p. 203-210, 2001.

McCafferty, E., Introduction to Corrosion Science. Alexandria V.A., Springer, 2010.

MERSON, E. et. al., Confocal laser scanning microscopy: The technique for quantitative fractographic analysis. Engineering Fracture Mechanics, V 183, p. 147 – 158, 2017.

MODENESI, P.J. Soldabilidade dos aços inoxidáveis. SENAI, São Paulo, 2001.

MOTTU, N. et al., Structure and composition effects on pitting corrosion resistance of austenitic stainless steel after molybdenum ion implantation. Surface and Coatings Technology, V. 200, n. 7, p. 2131-2136, 2005.

NINGSHEN S. et al., The corrosion resistance and passive film compositions of 12% Cr and 15% Cr oxide dispersion strengthened steels in nitric acid media., Corrosion Science, V 78, p.322 – 334, 2014.

NUNES, L. P., Fundamentos de Resistência a Corrosão, Rio de Janeiro: Editora Interciência: IBP ABRACO, 1ª Edição 2007.

O'LAOIRE, C, et.al. Analysis of the acid passivation of stainless steel, Analytical Letters, V. 39:11, p. 2255-2271, 2006.

OBADELE, B. A. 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.

PILLIS, M.F., et. al.,. Corrosion of thin, magnetron sputtered Nb₂O₅ films, Corrosion Science., V. 102, p. 317-325, 2016.

RÍOS, C.T., DE SOUZA, J.S., ANTUNES, R.A. Preparation and characterization of the structure and corrosion behavior of wedge mold cast $\text{Fe}_{43.3}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ bulk amorphous alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, V. 662, p. 412-417, 2016.

ROBERGE, P.R. *Handbook of Corrosion Engineering*. New York, McGraw-Hill, 2000

SÖNMEZ, T. et al. Role of different plasma gases on the surface chemistry and wettability of RF plasma treated stainless steel., *Vacuum*, V. 129, p. 63-73, 2016.

STACHOWIAK, A., SWIERZYCKI, W., Analysis of the tribocorrosion mechanisms in a pin-on-plate combination on the example of AISI304 Steel, *Wear*, V. 294, 295, p. 277 – 285, 2012.

STAWSTROM, C.; HILLERT, M. An Improved Depleted-Zone Theory of Intergranular Corrosion of 18.8 Stainless Steel., *J Iron Steel Inst*, V. 207, n. 1, p. 77-85, 1969.

SUN, Y., HARUMAN, E., Effect of electrochemical potential on tribocorrosion behavior of low temperature plasma carburized 316L stainless steel in 1 M H_2SO_4 solution. *Surface and Coatings Technology* 205, p. 4280 – 4290, 2011.

TAKADOUM, JAMAL. *Materials and surface engineering in tribology.*, John Wiley & Sons, 2013.

WANG, Z. B.; HU, H. X.; ZHENG, Y. G. Synergistic effects of fluoride and chloride on general corrosion behavior of AISI 316 stainless steel and pure titanium in H_2SO_4 solutions., *Corrosion Science*, V. 130, p. 203-217, 2018.

WATTS, J. F, WOLSTENHOLME, J., *An introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley, 2003

WYSOCKA, J., et.al., Evaluation of citric acid corrosion inhibition efficiency and passivation kinetics for aluminium alloys in alkaline media by means of dynamic impedance monitoring, *Electrochimica Acta*, V. 258, p. 1463 – 1475, 2017.

XU, A., ZHANG, F., LUO, B., JIN, F., & ZHANG, T. Investigation the Deterioration Process of Organic Coating Using Changing Rate of Phase Angle at High

Frequency United to Neural Network., *International Journal of Electrochemical Science*, V 8, 773 – 779, 2013.

XU, H, WANG, L., SUN, D., YU, H., The passive oxide films growth on 316L stainless steel in borate buffer solution measured by real-time spectroscopy ellipsometry, *Applied Surface Science*, V. 351, p. 367 – 373, 2015.

SUN, Y., BAILEY, R.,. Improvement in tribocorrosion behavior of 304 Stainless Steel by surface mechanical attrition treatment, *Surface and Coatings Technology*, V 253, p. 284 – 291, 2014.

ZHAO J. et al. Effect of surface passivation on corrosion resistance and antibacterial properties of Cu-Bearing 316L Stainless Steel., *Applied Surface Science.*, V. 386, p.371-380, 2016.

ZHANG, C.; ZHANG, Z.-W.; LIU, L. Degradation in pitting resistance of 316L stainless steel under hydrostatic pressure., *Electrochimica Acta*, V. 210, p. 401-406, 2016.

ZHANG, Y, et. al., Tribocorrosion behaviour of S31254 steel in seawater: Identification of corrosion-wear components and effect of potencial, *Materials Chemistry and Physics*, V. 179, p. 273 - 281, 2016.

ZAVIEH, A.H., ESPARLLAGAS, N. The role of surface chemistry and fatigue on tribocorrosion of austenitic stainless steel, *Tribology International*, V. 103, p. 368 – 378, 2016.

ZHENG, Z.B., et.al. Effects of surface treatments on the corrosion and erosion-corrosion of 304 stainless steel in 3,5 NaCl solution., *Corrosion Science*, V. 112, p. 657 – 668, 2016.

APÊNDICE 1. ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS

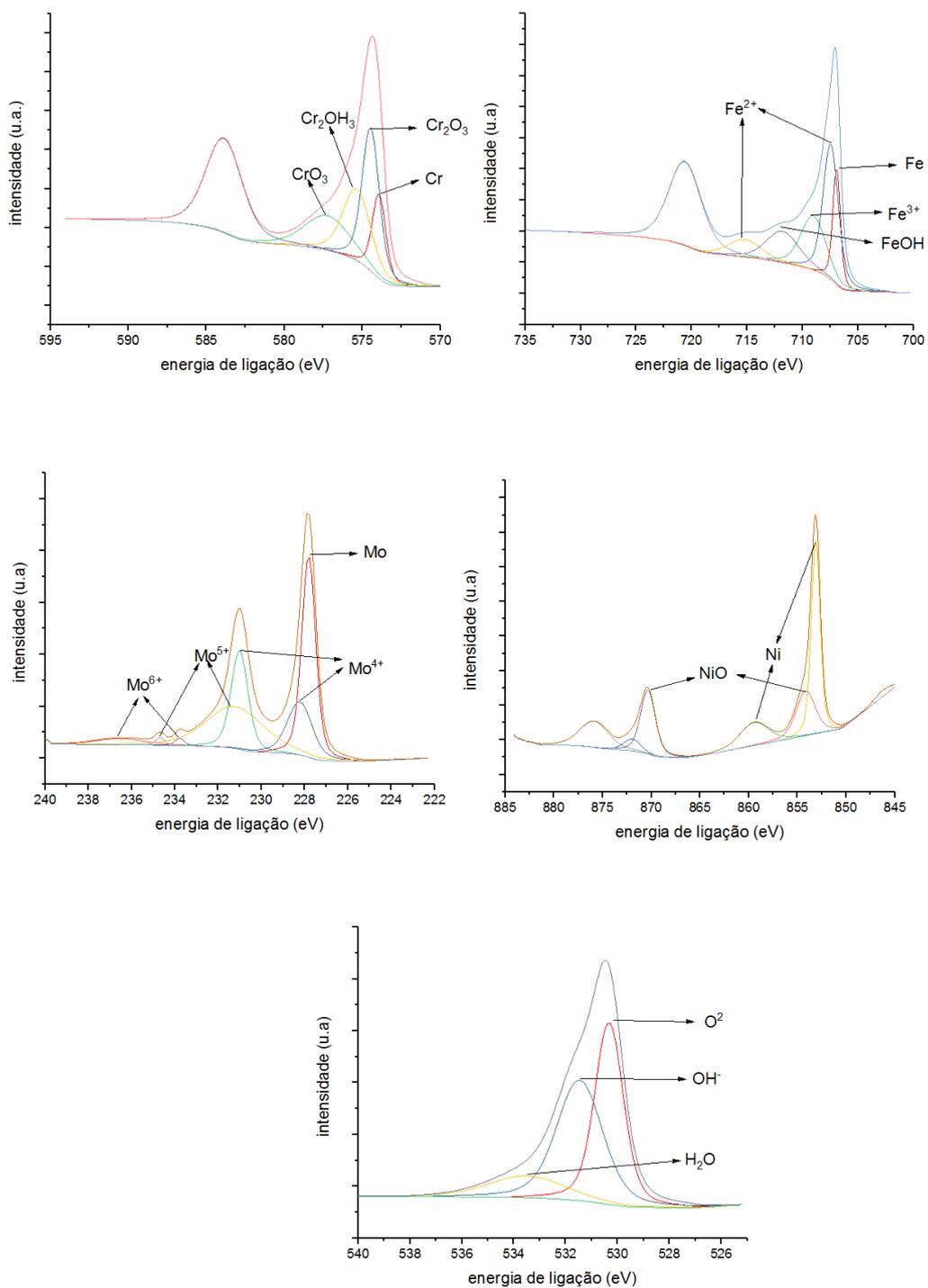


Figura 73 Espectros de alta resolução para amostra C-10%-15'

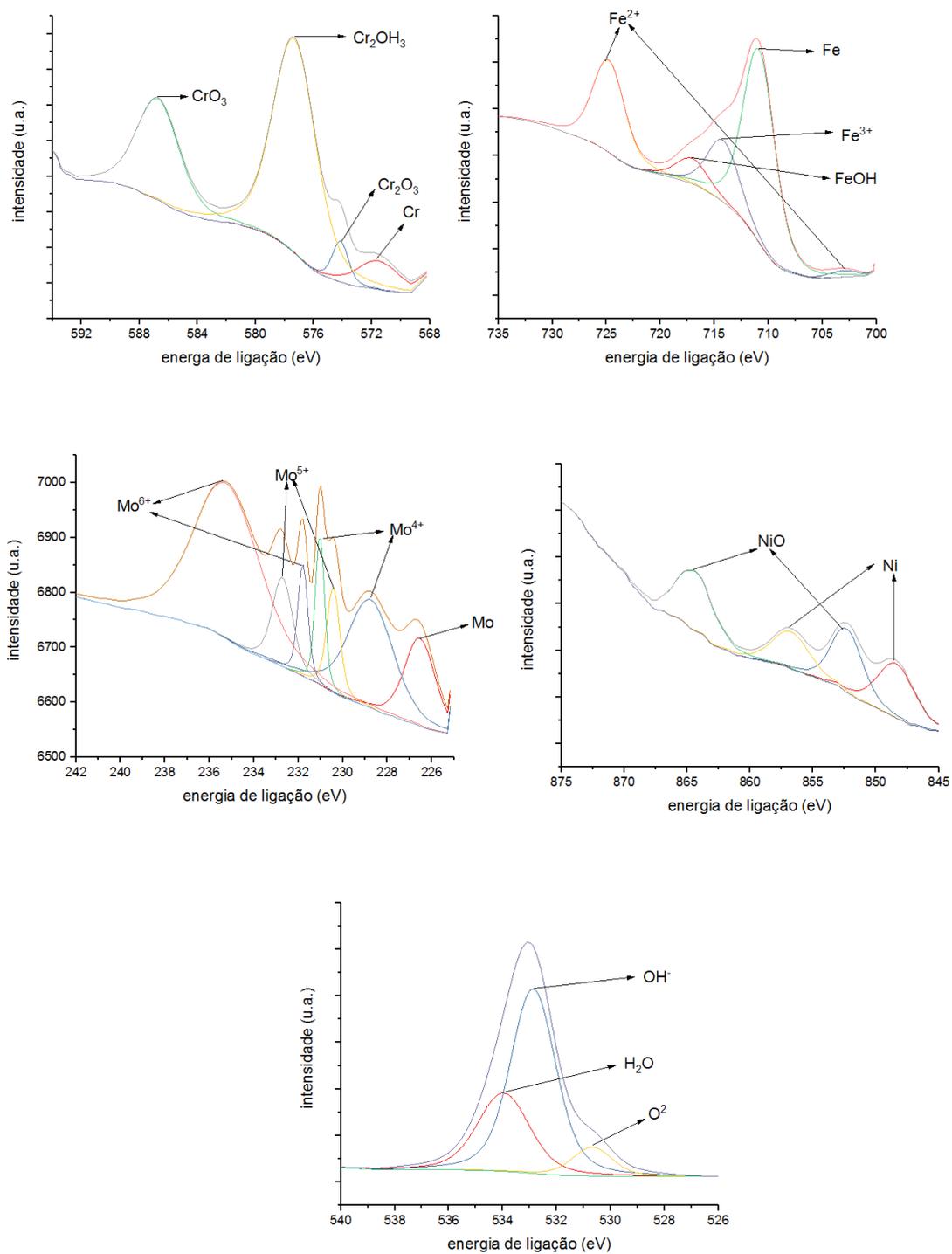


Figura 74 Espectros de alta resolução para amostra C-10%-30'

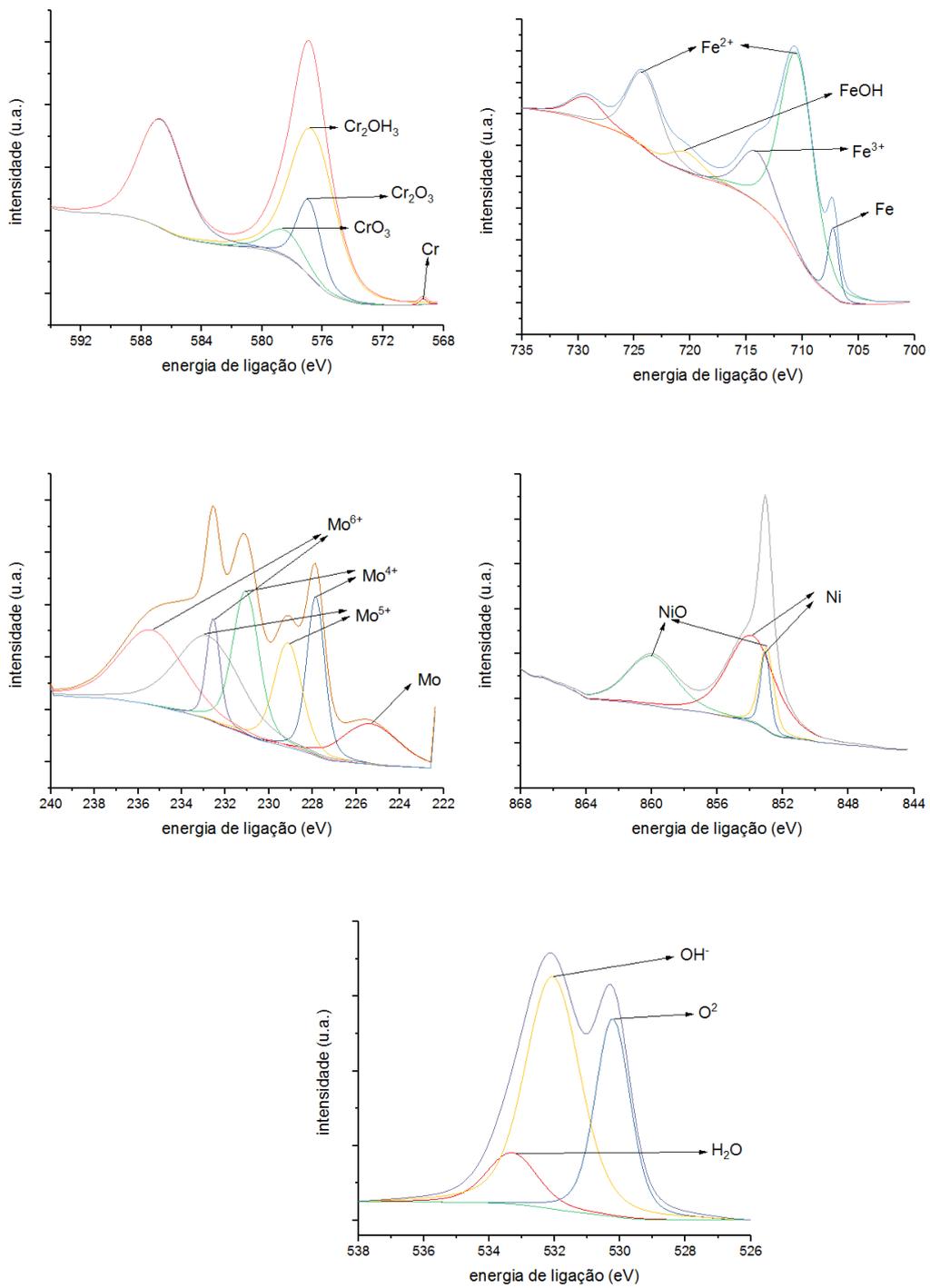


Figura 75 Espectros de alta resolução para amostra C-10%-60'

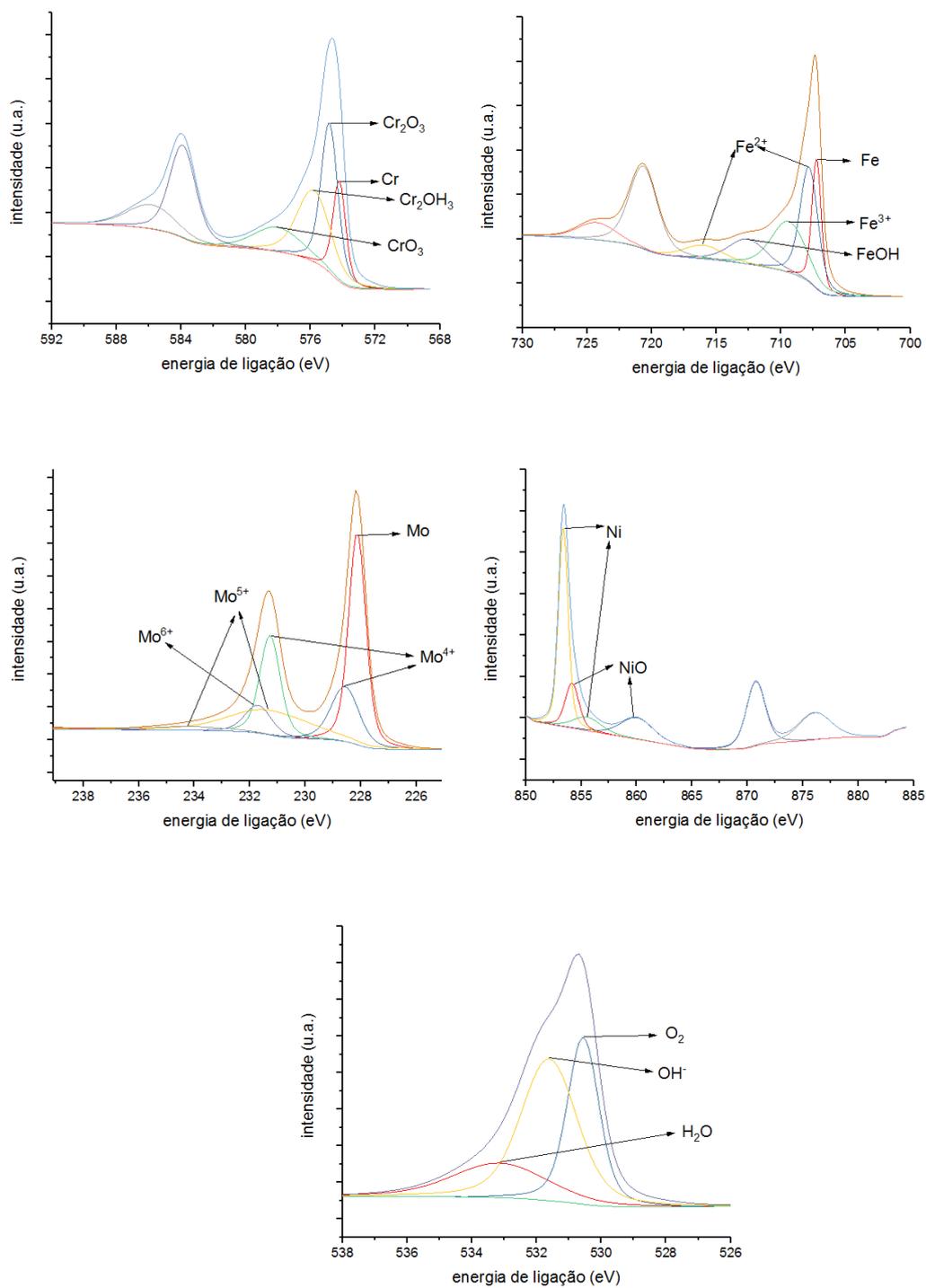


Figura 76 Espectros de alta resolução para amostra C-20%-15'

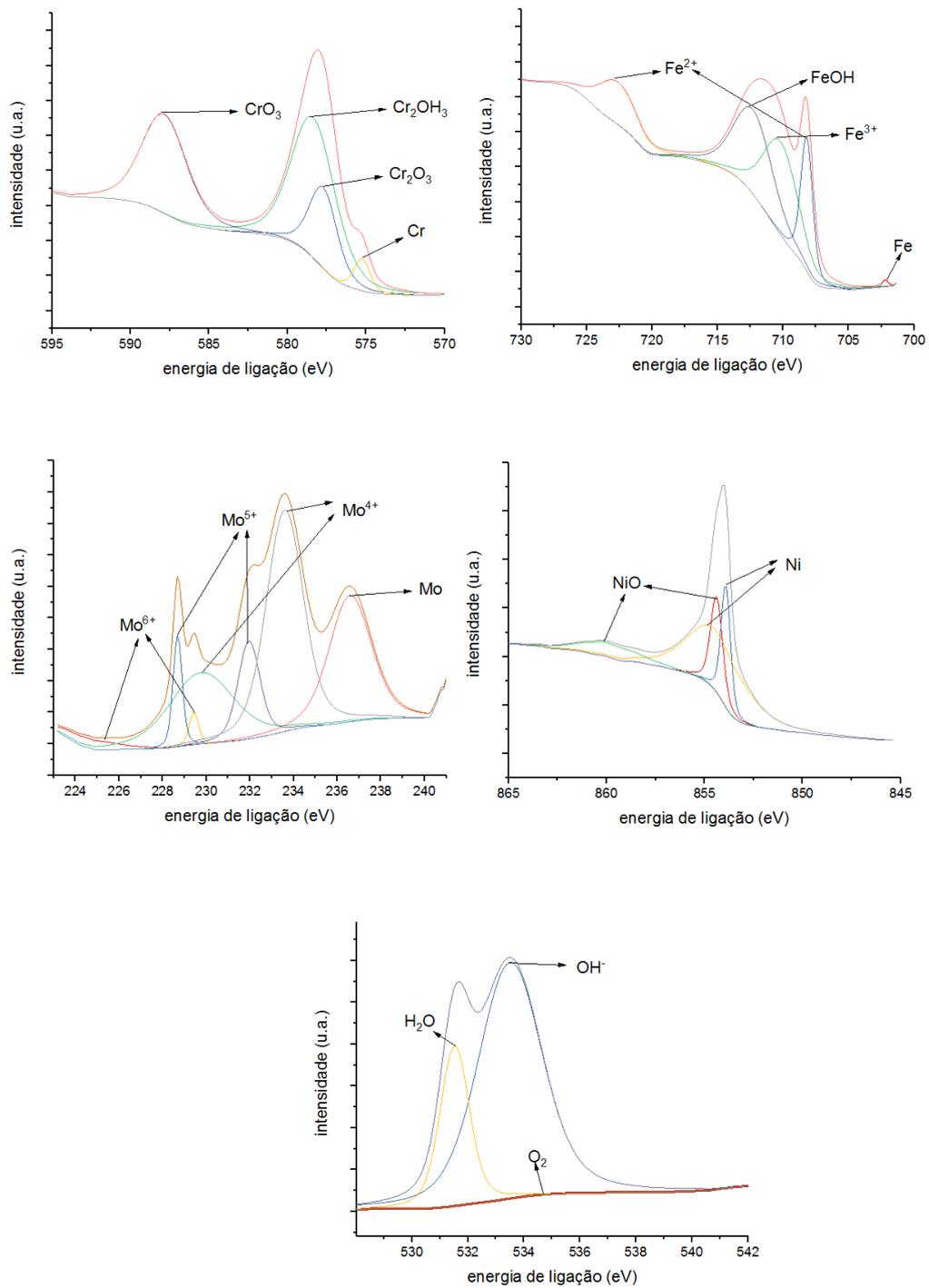


Figura 77 Espectros de alta resolução para amostra C-20%-30'

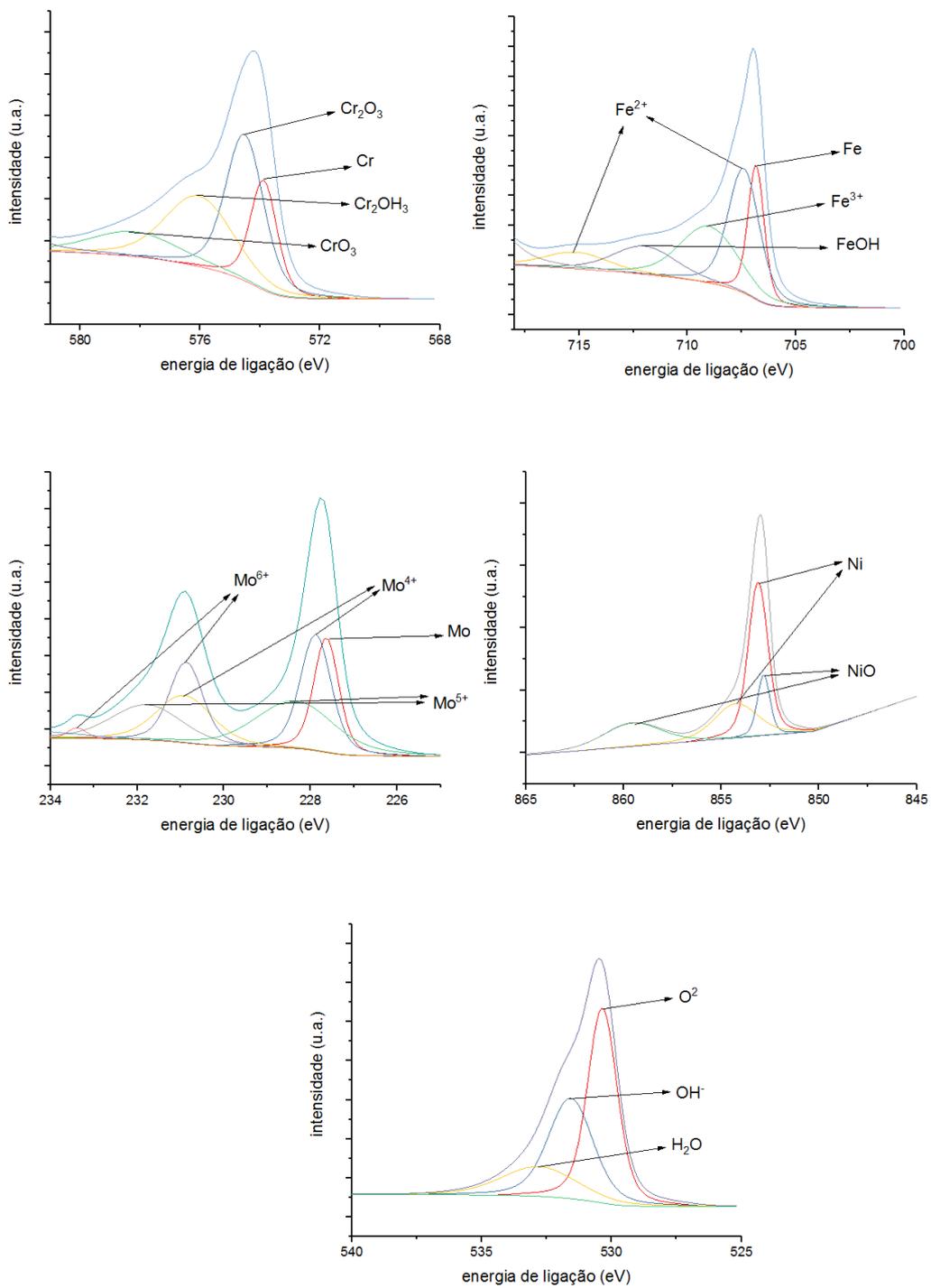


Figura 78 Espectros de alta resolução para amostra C-20%-60'

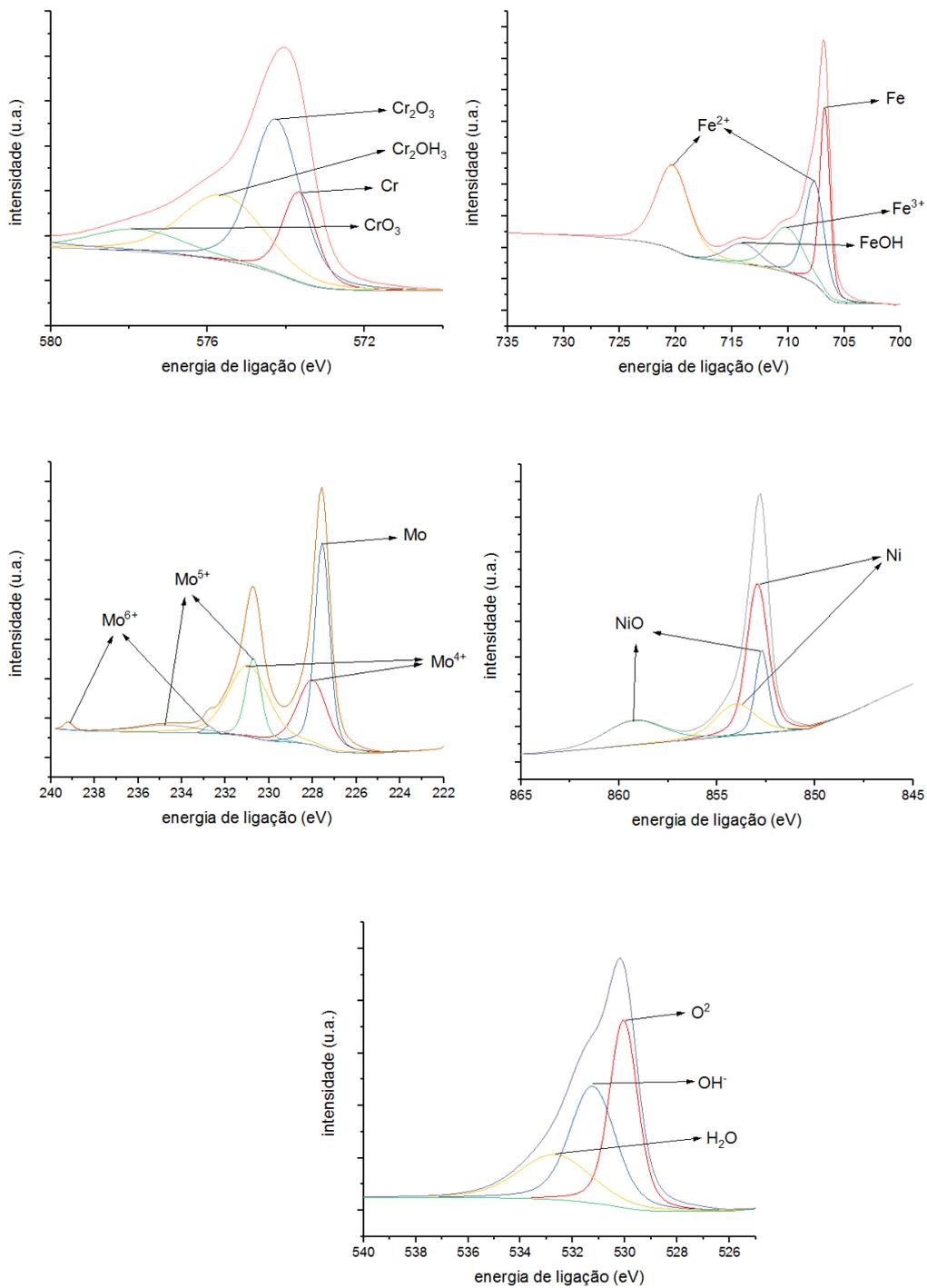


Figura 79 Espectros de alta resolução para amostra C-30%-15'

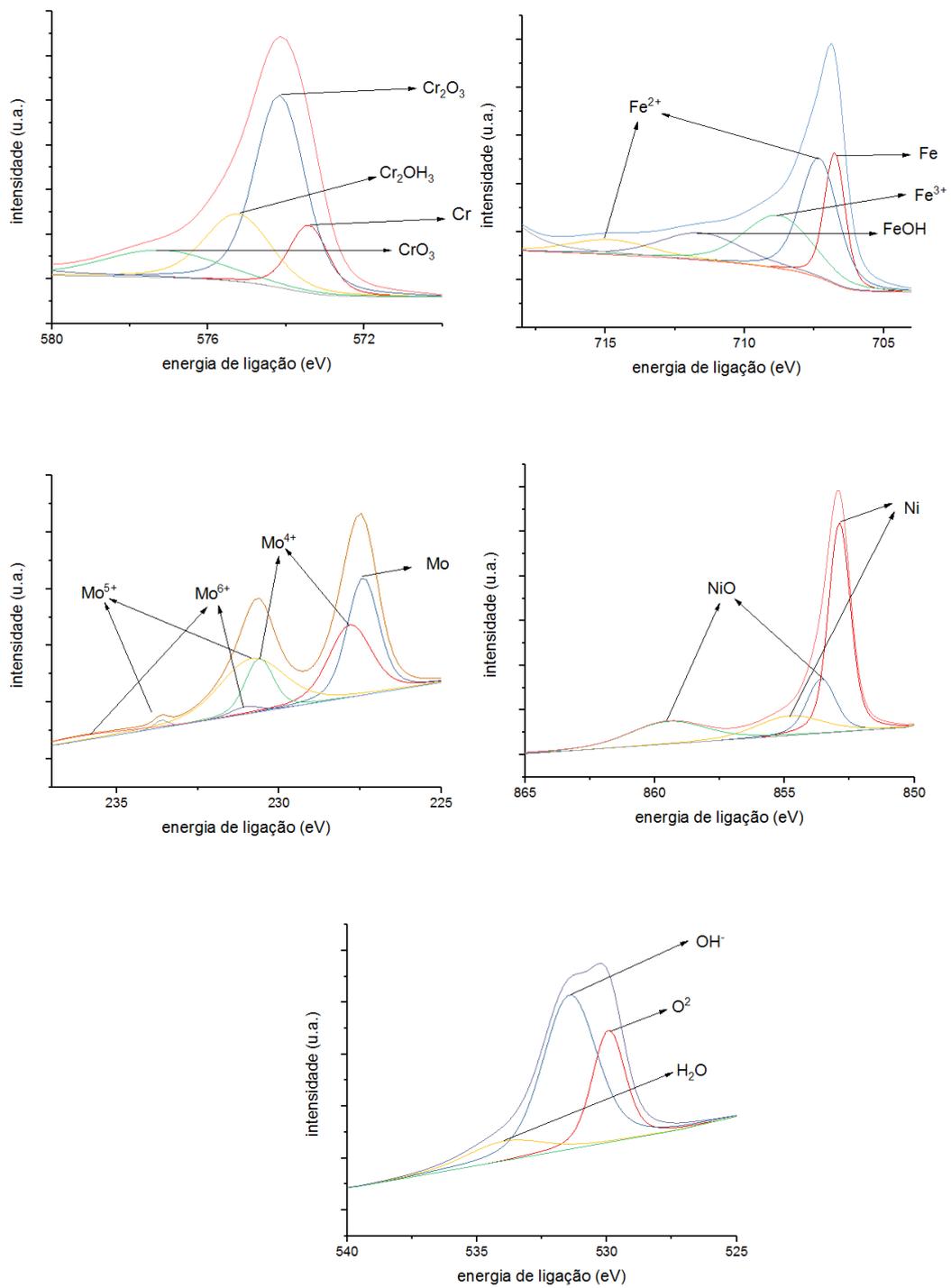


Figura 80 Espectros de alta resolução para amostra C-30%-30'

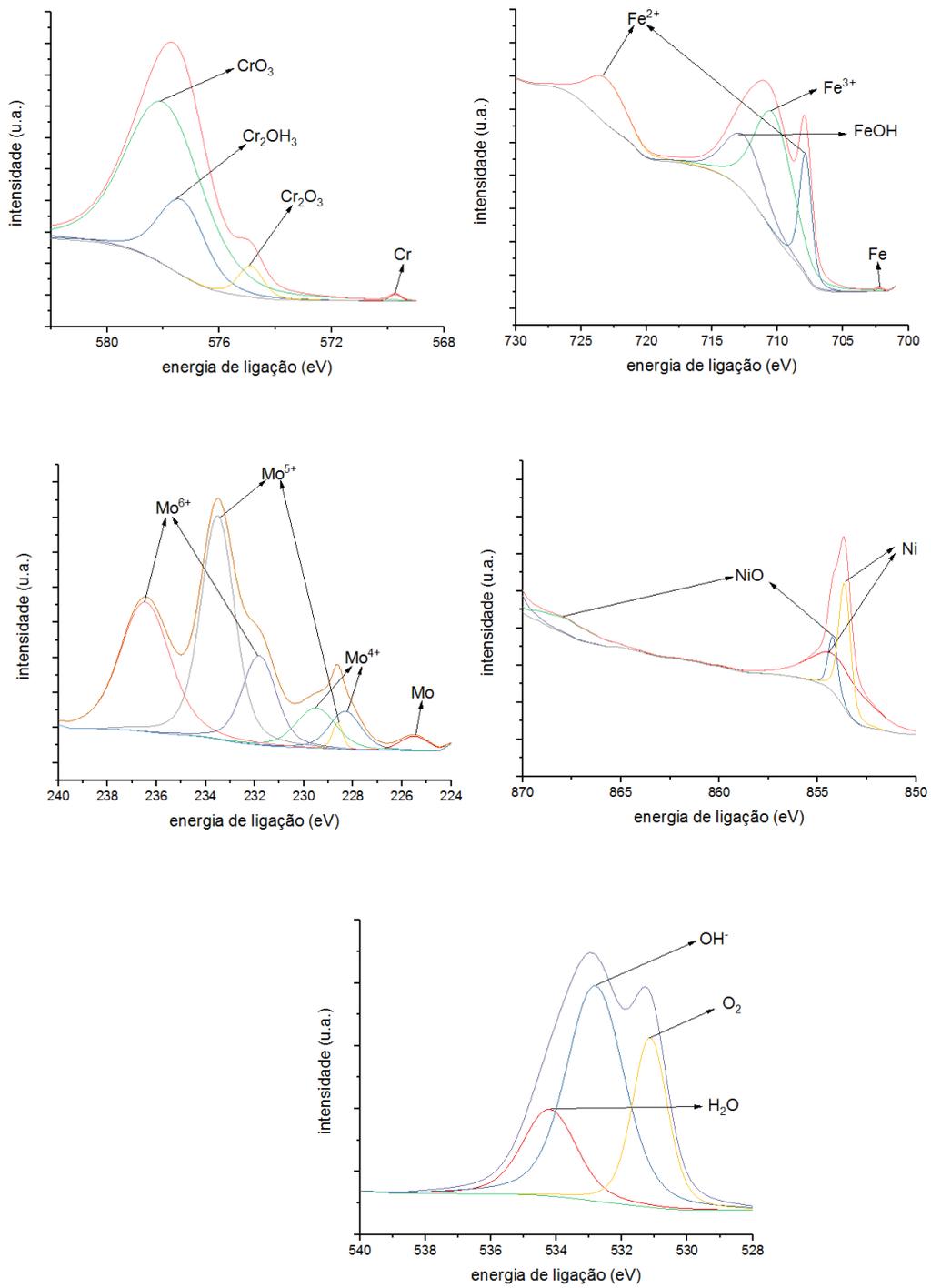


Figura 81 Espectros de alta resolução para amostra C-30%-60'

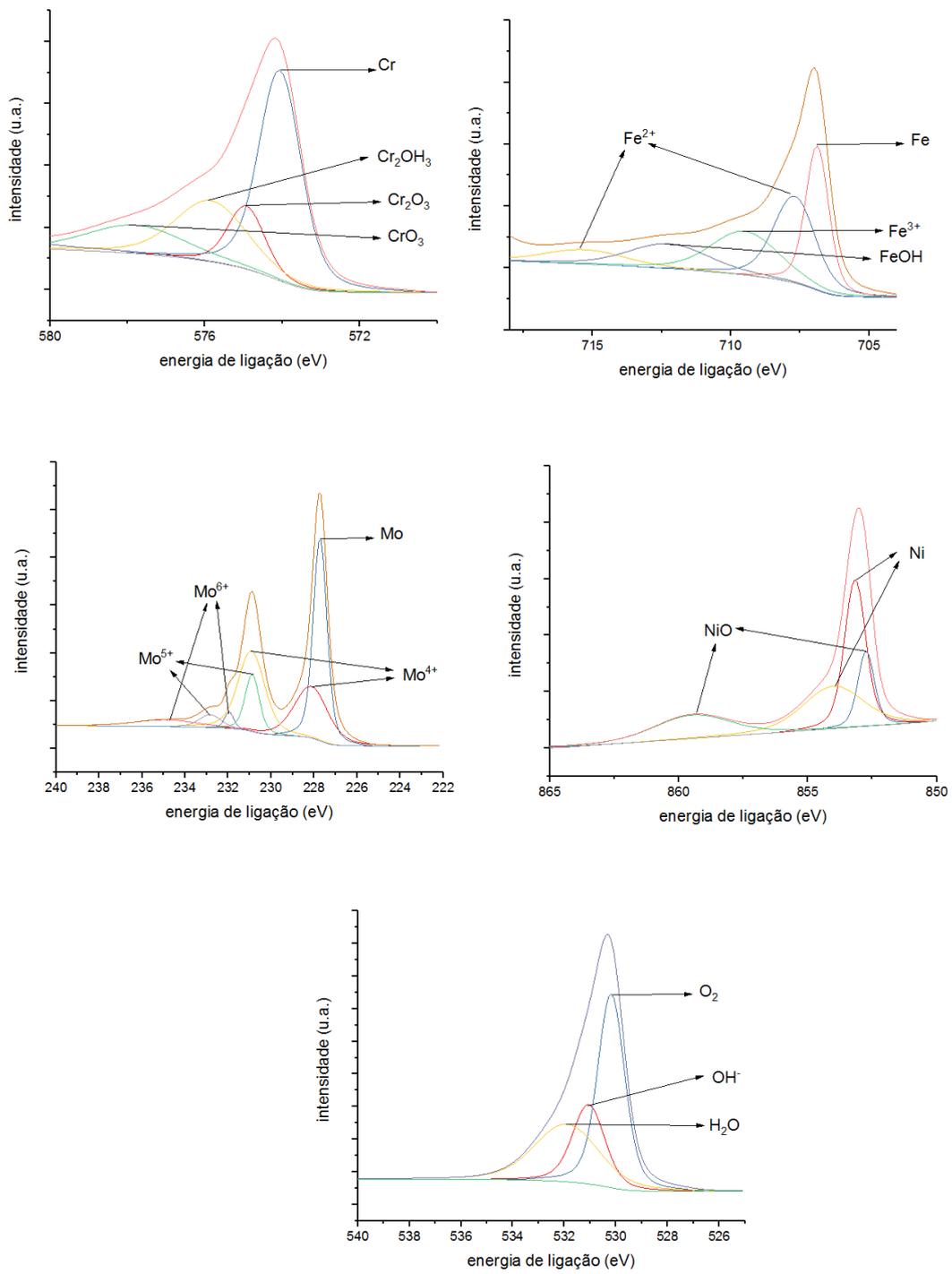


Figura 82 Espectros de alta resolução para amostra N-30%-15'

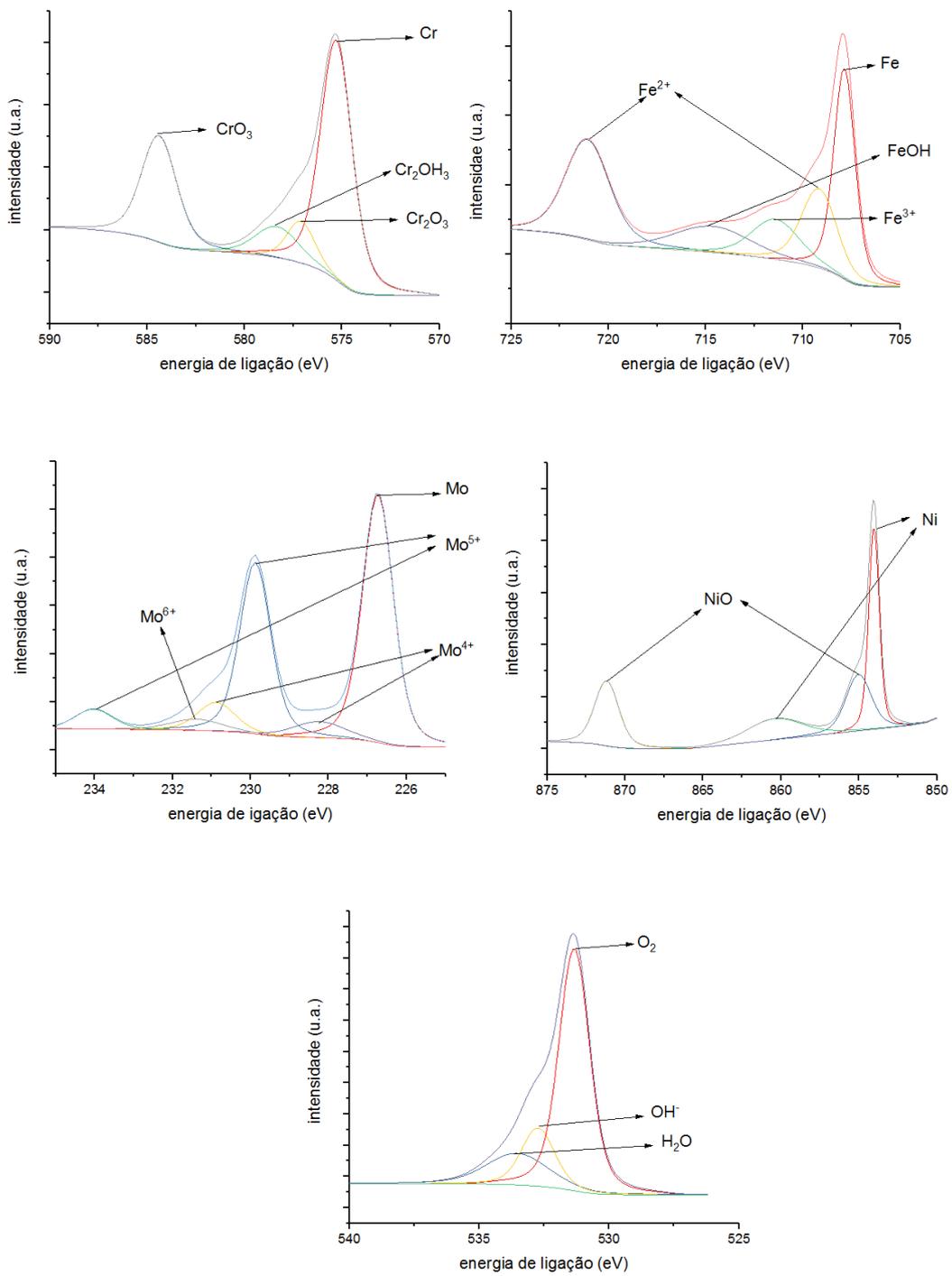


Figura 83 Espectros de alta resolução para amostra N-30%-30'

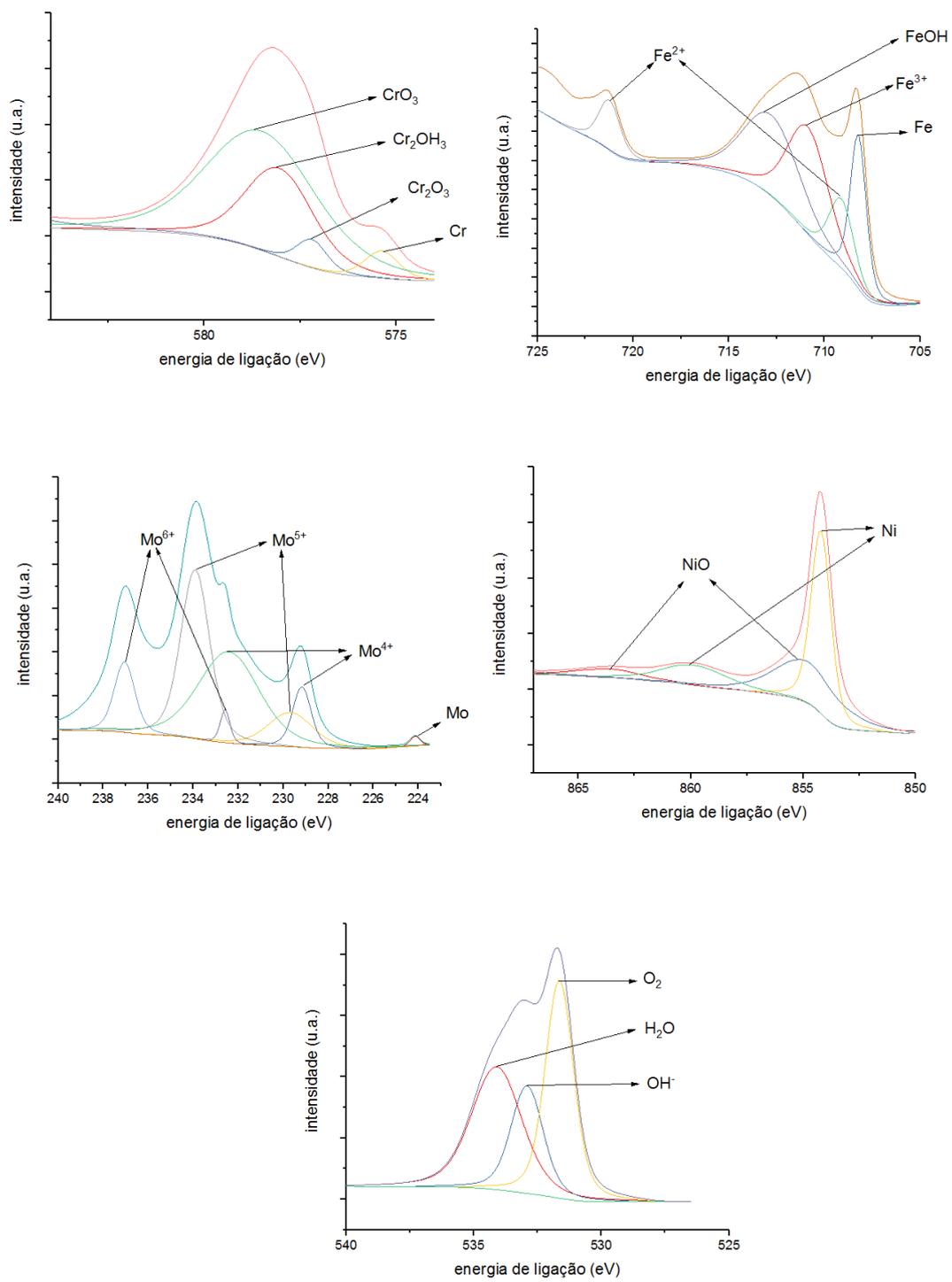


Figura 84 Espectros de alta resolução para amostra N-30%-60'

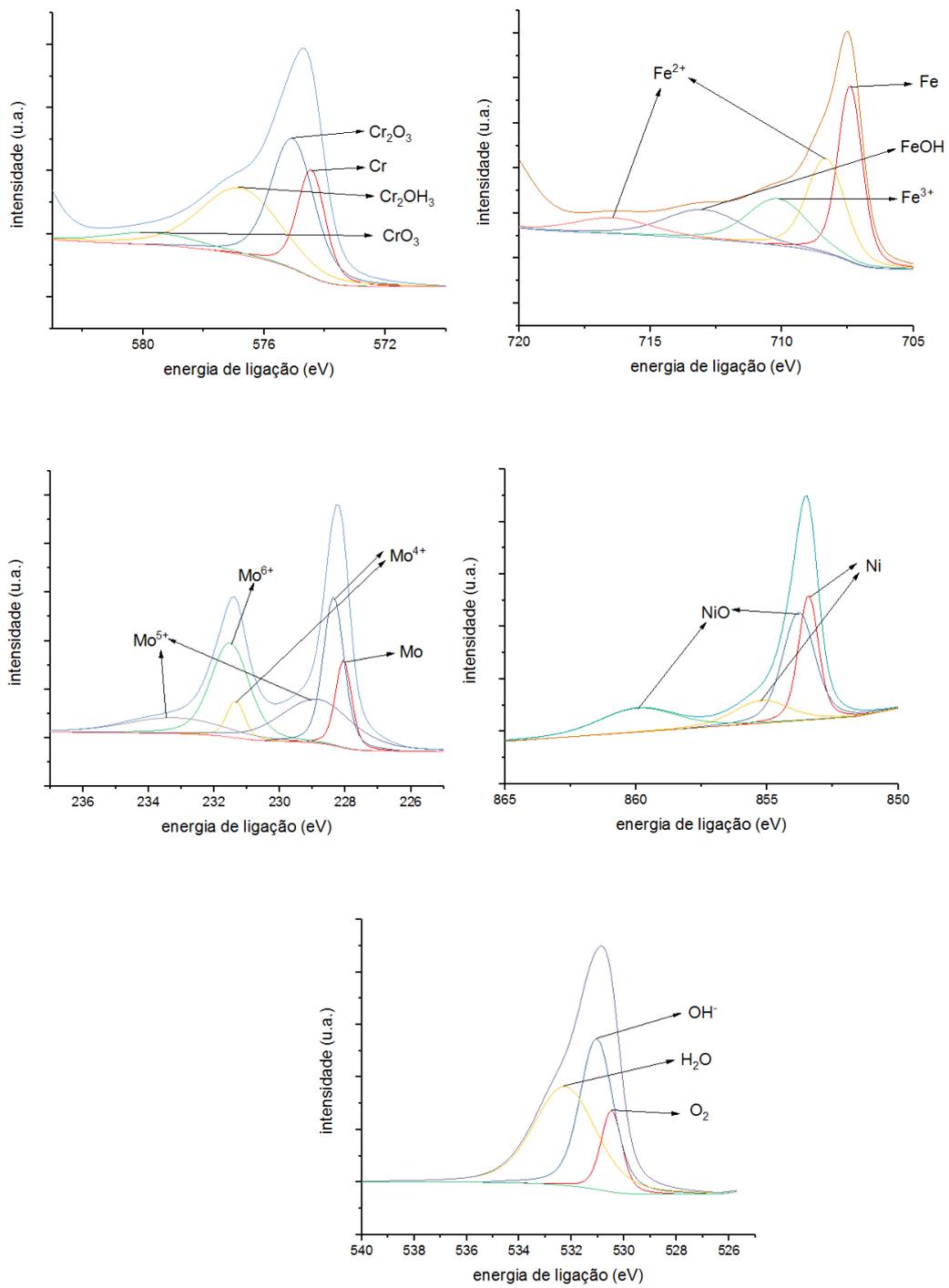


Figura 85 Espectros de alta resolução para amostra sem tratamento.