



JOÃO PEDRO  
PABLO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO  
DESGASTE A SECO E EM MEIO  
SALINO DE UM REVESTIMENTO DE  
WC-12CO OBTIDO POR HVOF**

Relatório de Dissertação do Mestrado em  
Engenharia de Produção

**ORIENTADOR**

Professor Doutor Célio Gabriel Figueiredo Pina  
Professora Doutora Maria Amélia Martins de  
Almeida

Dezembro 2019

JOÃO PEDRO  
PABLO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO  
DESGASTE A SECO E EM MEIO  
SALINO DE UM REVESTIMENTO DE  
WC-12CO OBTIDO POR HVOF**

**JÚRI**

Presidente: Professor Doutor José Filipe Castanheira  
Pereira Antunes Simões, EST/IPS

Orientado: Professor Doutor Célio Gabriel Figueiredo  
Pina, EST/IPS

Vogal: Professora Doutora Maria João Pedroso  
Carmezim, EST/IPS

Dezembro 2019

# Agradecimentos

Depois de na qualidade exclusiva de estudante, não ter aproveitado para continuar a formação académica, tendo optado por entrar no mercado de trabalho com a vontade de adquirir experiência profissional, estava para mim claro que não iria voltar ao mundo académico. Acabei por voltar, aos estudos, com o desafio de concluir o Mestrado em Engenharia de Produção.

Hoje, estando na reta final deste objetivo, reparto os meus agradecimentos:

Ao Professor Doutor Célio Gabriel Figueiredo Pina, primeiro por acreditar que o D. Sebastião depois de perdido no nevoeiro pelo norte do grande continente Africano poderia voltar e levar em frente o objetivo de concluir mais uma etapa de formação, em segundo por todo o apoio, disponibilidade e orientação que me deu ao longo deste trabalho, assim como à Professora Doutora Maria Amélia Martins de Almeida.

Agradeço à TEandM, no nome do Eng.º Alcântara Gonçalves, o fornecimento dos revestimentos testados neste trabalho.

Aos meus colegas de Mestrado Vítor Carraquico, Nuno Sardinha e Maria Martins, por me desafiarem, ajudarem e acreditarem que em conjunto seríamos capazes de concluirmos esta etapa.

No fim quero prestar um forte agradecimento à minha família, país que sempre apostaram em mim, esposa e filhos que acreditaram e me apoiaram na concretização deste objetivo.

# Resumo

Os revestimentos são de grande importância na obtenção de maior longevidade dos materiais. No presente estudo são efetuados vários ensaios ao Cermet WC – 12Co, depositado sobre o método HVOF e comparadas as suas características de resistência ao desgaste com o Cermet 80Ni – 20Cr e o Aço Inoxidável 316L. Para tal foram realizados testes de desgaste do tipo de deslizamento recíproco onde amostras planas foram sujeitas à ação de um contra corpo esférico de alumina.

Neste caso o Cermet estudado apresentou melhores desempenhos que os restantes materiais no que respeita à resistência ao desgaste, pelo que podemos concluir que o revestimento de Carboneto de Tungsténio com 12% de Cobalto é mais indicado para utilizações onde o desgaste tenha forte presença.

**Palavras-chave:** Desgaste; Cermet; HVOF.

# Abstract

Coatings are of great importance in achieving greater material longevity. In the present study case, several tests were performed on the Cermet WC - 12Co, deposited by HVOF method and compared its wear resistance characteristics with Cermet 80Ni - 20Cr and Stainless Steel 316L. To this end, wear tests of the reciprocal sliding type were performed where flat samples were subjected to the action of a spherical alumina counter body.

The Cermet studied showed better performance than the other materials in terms of wear resistance, so we can conclude that the coating of Tungsten Carbide with 12% Cobalt is more suitable for uses in wear is present.

**Keyword:** Wear; Cermet; HVOF.

# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>iii</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
<b>Índice</b> .....	<b>vi</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>x</b>
<b>Lista de Siglas e Acrónimos</b> .....	<b>xi</b>
<b>Lista de Símbolos</b> .....	<b>xii</b>
<b>Capítulo 1</b> .....	<b>1</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Enquadramento</b> .....	<b>2</b>
<b>1.2. Objetivo</b> .....	<b>2</b>
<b>1.3. Estrutura de capítulos</b> .....	<b>2</b>
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>4</b>
<b>Revisão bibliográfica</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1. Projeção térmica</b> .....	<b>5</b>
<b>2.2. Tribologia</b> .....	<b>7</b>
2.2.1. <i>Desgaste Adesivo</i> .....	8
2.2.2. <i>Desgaste Abrasivo</i> .....	9
2.2.3. <i>Desgaste por fadiga</i> .....	10
2.2.4. <i>Desgaste por Tribocorrosão</i> .....	11
2.2.5. <i>Atrito</i> .....	13
2.2.6. <i>Lubrificação</i> .....	14
<b>2.3. Cermet</b> .....	<b>16</b>
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>18</b>
<b>Materiais e Métodos</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1. Produção das amostras</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2. Preparação das amostras</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3. Caracterização das amostras</b> .....	<b>19</b>
3.3.1. <i>Raio-X</i> .....	19
3.3.2. <i>Microdureza</i> .....	20
3.3.3. <i>Microscopia eletrónica de varrimento</i> .....	20
3.3.4. <i>Rugosidade</i> .....	20
<b>3.4. Ensaios de corrosão</b> .....	<b>20</b>
<b>3.5. Ensaios Tribológicos</b> .....	<b>21</b>
3.5.1. <i>Descrição do equipamento</i> .....	21
3.5.2. <i>Testes de desgaste</i> .....	21
3.5.3. <i>Determinação do volume de desgaste</i> .....	22

<b>Capítulo 4.....</b>	<b>24</b>
<b>Resultados.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1. Caracterização do revestimento .....</b>	<b>25</b>
4.1.1. <i>Caracterização microestrutural do revestimento</i> .....	25
4.1.2. <i>Quantificação da espessura do revestimento</i> .....	25
4.1.3. <i>Dureza</i> .....	26
<b>4.2. Ensaios tribológicos.....</b>	<b>26</b>
4.2.1. <i>Taxa de desgaste</i> .....	26
4.2.2. <i>Coeficiente de atrito</i> .....	27
4.2.3. <i>Potencial de circuito aberto</i> .....	29
4.2.4. <i>Polarização Anódica</i> .....	30
4.2.5. <i>Superfícies de desgaste</i> .....	32
<b>Capítulo 5.....</b>	<b>36</b>
<b>Discussão .....</b>	<b>36</b>
<b>5.1. Discussão de resultados .....</b>	<b>37</b>
<b>Capítulo 6.....</b>	<b>40</b>
<b>Conclusões.....</b>	<b>40</b>
<b>Referências.....</b>	<b>41</b>

# Lista de Figuras

Figura 1 - Representação do processo de injeção térmica HVOF (Traduzido de [8]).	6
Figura 2 - Representação esquemática de um sistema tribológico (traduzido de [14]).	8
Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo de transferência de material por adesão [14]	9
Figura 4 - Desgaste abrasivo a dois e a três corpos.	10
Figura 5 - Formação de fendas em desgaste por fadiga (traduzido de [14]).	11
Figura 6 - Representação esquemática das forças geradas entre duas superfícies em contacto [14].	14
Figura 7 – Curva de Stribeck, adaptado de [12] [14].	16
Figura 8 - Equipamento ensaio de desgaste – Laboratório de materiais EST Setúbal.	21
Figura 9 - Representação esquemática da célula de tribocorrosão utilizada.	22
Figura 10 - Difratograma do revestimento WC-12Co	25
Figura 11 - Fotomicrografias de MO da superfície de topo (a) e de corte do revestimento (b)	26
Figura 12 - Taxa de desgaste em ambiente seco para WC-12Co, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -25(80Ni20Cr) [4] e Aço inoxidável 316L [4].	27
Figura 13 - Taxa de desgaste em solução 3,5% de NaCl e água bidestilada para WC-12Co, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -25(80Ni20Cr) [4] e Aço inoxidável 316L [4].	27
Figura 14 - Evolução do coeficiente de atrito médio durante o ensaio para WC-12Co,	28
Figura 15 - Evolução do coeficiente de atrito médio durante o ensaio para WC-12Co,	28
Figura 16 - Evolução do coeficiente de atrito médio durante o ensaio para WC-12Co,	29
Figura 17 - Evolução do OCP, antes (a) durante (b) e após (c) o teste de desgaste para WC-12Co, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -25(80Ni20Cr) [4] e Aço inoxidável 316L [4] em 3,5% de NaCl.	30
Figura 18 - Comparação das curvas de polarização anódica estáticas para o WC-12Co,	31
Figura 19 - Comparação das curvas de polarização anódica dinâmicas (durante desgaste) para WC-12Co, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -25(80Ni20Cr) [4] e Aço inoxidável 316L [4], em 3,5% de NaCl.	31
Figura 20 - Comparação da polarização anódica do WC-12Co estático versus dinâmico na solução de 3,5% de NaCl.	32

Figura 21 - Análise MEV da pista de desgaste (a) e MO do contra corpo (b) obtidos nos ensaios realizados a seco. ....	33
Figura 22 - Análise MEV da pista de desgaste (a) e MO do contra corpo (b) obtidos nos ensaios realizados em solução salina 3,5% de NaCl. ....	34
Figura 23 - Análise MEV da pista de desgaste (a) e MO do contra corpo (b) obtidos nos ensaios realizados em água bidestilada. ..	35

# Lista de Tabelas

Tabela 1 - Aplicações Tribológicas de processo de projeção térmica (traduzido de [6]).....	6
Tabela 2 - Granulometria de diamante das fases de polimento. ....	19
Tabela 3 - Parâmetros configurados no equipamento de ensaios de desgaste. ....	21
Tabela 4 - Micro dureza Vickers das amostras.....	26
Tabela 5 - Comparação da média do coeficiente de atrito .....	29

# Lista de Siglas e Acrónimos

Co	Cobalto
COF	Coeficiente de Atrito
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Carboneto de Crómio
Cr	Crómio
DIN	Instituto Alemão para Normalização
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
ESTS	Escola Superior de Tecnologia de Setúbal
EUA	Estados Unidos da América
HVOF	High Velocity Oxi-Fuel
IST	Instituto Superior Técnico
MEV	Microscópio Eletrónico de Varrimento
MO	Microscópio Ótico
Ni	Níquel
OCP	Potencial de Circuito Aberto
PIB	Produto Interno Bruto
SA	Sociedade Anónima
SEM	Microanálise Elementar de Materiais
SCE	Eléctrodo de Referência de Calomelano Saturado
Ti	Titânio
WC	Carboneto de Tungsténio
XPS	Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios-X

# Lista de Símbolos

cm <sup>2</sup>	Centímetro quadrado
Cu	Curis
g	Gramas
HV	Dureza Vickers
mm	Milímetro
m/s	Metro por segundo
pH	Potencial de hidrogénio
Ra	Rugosidade média aritmética
s	Segundo
V	Volt
%	Percentagem
°	Grau
µm	Micrómetro
σ	Desvio padrão

# Capítulo 1

## Introdução

Neste capítulo é apresentado o estudo efetuado sobre a resistência ao desgaste em três meios distintos de um revestimento, cermet efetuado pela técnica de projeção térmica de alta velocidade, constituído por carboneto de tungsténio e cobalto.

## 1.1. Enquadramento

Cermets são materiais com elevada resistência ao desgaste, pelo que são utilizados numa vasta área de aplicações industriais contra a degradação tribológica, mesmo em processo envolvendo meios corrosivos. Os Cermets são compósitos constituídos por uma parte de cerâmica, geralmente de carboneto, ligados através de uma matriz metálica [1]. A matriz metálica tem como objetivo garantir uma boa aderência entre os carbonetos para resistir à remoção e à fratura do metal duro durante o desgaste. A resistência ao desgaste aumenta com a quantidade de matriz metálica e com a diminuição do tamanho dos carbonetos [2].

No Cermet WC-Co, as partículas de carboneto de tungstênio (WC) estão ligadas por uma matriz de cobalto (Co). A alta dureza do WC, na ordem dos 1200 HV, é responsável pela elevada resistência ao desgaste e o Co é responsável pela resistência do compósito.

Os revestimentos de Cermets podem ser aplicados utilizando diferentes tecnologias, como deposição física em fase vapor, deposição química em fase vapor, soldadura, galvanoplastia e projeção térmica [3]. As propriedades finais dependem da técnica de revestimento utilizada.

Os revestimentos da WC-Co são amplamente utilizados na presença de ambientes corrosivos [1], porém existem poucos estudos sobre a resistência à tribocorrosão deste material.

## 1.2. Objetivo

O presente estudo propõe-se avaliar, o comportamento ao desgaste do WC-12Co obtido pelo método de projeção térmica “*High Velocity Oxi Fuel*” HVOF em meio seco, na solução salina de 3,5% de NaCl e em água bidestilada desarejada através da injeção de azoto. Sendo este comparado com o do substrato de aço inoxidável 316L e do cermet de carboneto de cromo e níquel Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25 (80 Ni 20 Cr), cujos resultados foram obtidos em trabalhos anteriores onde foram utilizados iguais procedimentos [4].

## 1.3. Estrutura de capítulos

O capítulo 1 – É constituído por uma introdução, enquadramento, objetivos do trabalho e apresentada a estrutura dos seis capítulos constituintes do presente documento.

O capítulo 2 – É constituído pela revisão bibliográfica, onde são revistos os conceitos abordados no trabalho apresentado.

O capítulo 3 – Descreve os materiais e métodos utilizados para caracterizar as amostras.

O capítulo 4 – Apresenta os diferentes resultados obtidos pelos diferentes métodos utilizados na caracterização das amostras.

O capítulo 5 – São discutidos os resultados obtidos e comparados com os resultados outros dois tipos de revestimentos conhecidos e caracterizados em outros trabalhos.

O capítulo 6 – Apresenta as conclusões deste trabalho e efetua sugestões para futuros trabalhos.

# Capítulo 2

## Revisão bibliográfica

Este capítulo, sem ser muito extenso, pretende efetuar um enquadramento teórico sobre os principais conceitos que envolvem os mecanismos presentes nos ensaios efetuados e que fundamentam o presente estudo.

## 2.1. Projeção térmica

Projeção térmica é a designação genérica que se dá a um conjunto de técnicas de deposição em que o material que vai dar origem ao revestimento é fundido e disperso em pequenas gotas. Gotas essas que são aceleradas e projetadas contra o substrato, formando o revestimento.

Este conjunto de técnicas é aplicável a várias classes de materiais: materiais poliméricos, metálicos e cerâmicos [5].

A adesão entre o substrato e o revestimento deve-se à ancoragem mecânica e às forças de ligação química secundárias. A adesão através de forças de ligação química primárias, não é possível devido ao substrato estar a baixa temperatura. A adesão através de forças de ligação química secundárias deve-se ao facto da energia com que as gotas são projetadas ser suficiente para remover as moléculas de vapor de água e gás adsorvidas. A essa temperatura é impossível a difusão e a reação química entre o substrato e o filme. Como a adesão do filme ao substrato é essencialmente de natureza mecânica, o nível de rugosidade da superfície é um aspeto importante.

No seio do revestimento pode-se encontrar porosidade (0,5-20%) [6], partículas que não foram totalmente fundidas e óxidos. Os óxidos resultam da reação entre o metal com o ar e gases quentes.

As maiores vantagens que a projeção térmica apresenta relativamente a outros grupos de técnicas são as seguintes:

- Versatilidade, pois podem aplicar-se a vários tipos de materiais, podendo ser aplicado a todos os materiais que não se decompõem;
- Baixo aquecimento do substrato, reduzindo o perigo de empenos e de transformações de fase a nível do substrato, as quais poderiam causar variações em termos das propriedades mecânicas do substrato.

Os revestimentos obtidos são porosos e as superfícies ficam sob um estado de tensão de tração. Também durante a deposição poderá existir a volatilização dos elementos de liga.

As várias técnicas de projeção térmica existentes são [6]:

- Projeção térmica por chama;
- Projeção térmica por arco elétrico;
- Projeção térmica por plasma;
- Projeção térmica por arco transferido;
- Projeção térmica HVOF, oxi-fuel de elevada velocidade;

As aplicações tribológicas mais comuns dos revestimentos por projeção térmica são apresentadas na tabela 1 [6].

Tabela 1 - Aplicações Tribológicas de processo de projeção térmica (traduzido de [6]).

Aplicação Tribológica	Material do revestimento	Processo de projeção térmica				
		Por chama	Arco transferido	Arco elétrico	Arco Plasma	HVOF
Rolamentos macios	Bronze aluminizado	X	X	X	X	X
	Aneis	X	X	X		
	Casquilhos	X	X	X		
Rolamentos duros	Molibdênio	X		X	X	
	Mo/Ni - Cr-B-Si				X	
	Martensite	X		X		
	Aço Inox					
	Alumina / Titânio		X		X	
	Carboneto de Tungstênio		X		X	X
	Co - Mo - CR - Si				X	X
	Co - Cr - W - C					X
	Fe - Mo - C				X	
Resistente à Abrasão	Oxido de Alumínio				X	
	Oxido de Cromio				X	
	Carboneto de Tungstênio				X	X
	Carboneto de Cromio				X	X
	Ni - CR - B - SiC/WC		X			X
	Ni - Cr - B - SiC		X			X
Desgaste em fadiga a baixa temperatura	Bronze aluminizado	X		X	X	X
	Cu - Ni - In				X	X
	Cu - Ni				X	X
Desgaste em fadiga a alta temperatura	Co - Cr - Ni - W				X	X
	Carboneto de Cromio				X	X
Resistente a Erosão	Carboneto de Cromio				X	X
	Carboneto de Tungstênio				X	X
	WC/Ni - Cr - B - SiC		X			X
	Oxido de Cromio				X	

A técnica HVOF, projeção térmica de oxigênio e combustível a alta velocidade é uma técnica que assenta na combustão contínua de oxigênio com um combustível, sendo os mais utilizados o propano, o propileno ou o acetileno, onde é injetada a matéria-prima em forma de pó a alta velocidade, com velocidades típicas na ordem dos 300 m/s, e projetado contra o substrato pretendido [7].

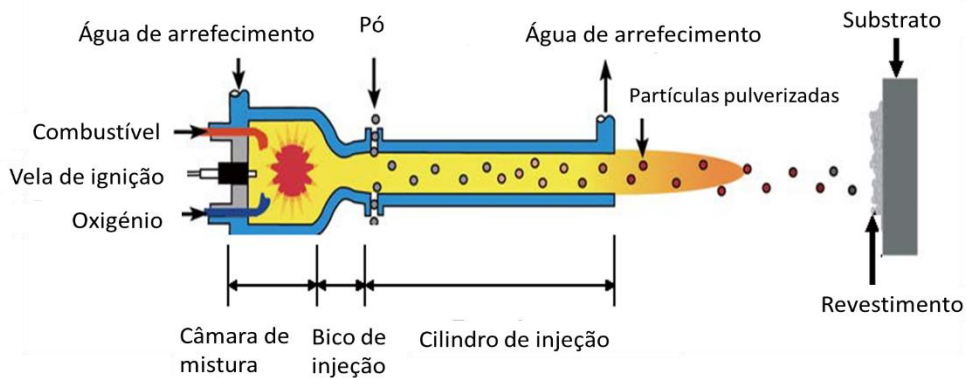


Figura 1 - Representação do processo de injeção térmica HVOF (Traduzido de [8]).

Devido à alta energia de impacto das partículas, este revestimento apresenta-se muito denso com melhor adesão do que os obtidos com outros métodos, sendo a sua porosidade inferior a 1% [1].

## 2.2. Tribologia

A palavra tribologia deriva do grego "tribos" que tem como significado fricção [9] [10] [11] [12]. No entanto esta tem uma interpretação mais alargada, pelo que podemos definir o conceito de tribologia como sendo uma ciência que estuda a interação entre superfícies em movimento relativo e materiais e métodos com elas relacionados. Logo na tribologia recaem aspetos ligados às seguintes áreas [12]:

- Desgaste;
- Atrito;
- Lubrificação.

As áreas de atuação da tribologia fazem desta uma ciência interdisciplinar abrangendo domínios normalmente considerados do âmbito da mecânica, física, química e ciência dos materiais.

Dada esta definição chega-se à conclusão que muitos dos problemas que ocorrem diariamente são do campo da tribologia, como por exemplo o desgaste de ferramentas e maquinaria. O desgaste pode ser definido como a deterioração da superfície de um corpo quando está em interação mecânica com outro corpo ou corpos conduzindo à perda de material sobre a forma de partículas discretas.

O desgaste é um fenómeno extremamente importante, pois reduz a eficiência operativa de órgãos de máquinas devido a variações dimensionais, podendo conduzir à inoperacionalidade de equipamentos. Segundo um estudo efetuado per Ernest Rabinowicz em 1988, as perdas provocadas, pelo desgaste nos Estados Unidos da América foram de aproximadamente 6% do produto interno bruto (P.I.B.) [13]. Para este estudo pode-se verificar que as perdas económicas causadas pelo desgaste são significativas, sendo a minimização deste problema de grande importância. Tal minimização deve passar pela otimização do projeto de materiais e otimização das condições de funcionamento.

Para o estudo de qualquer problema tribológico, é necessário definir-se um sistema tribológico (figura 2). O sistema tribológico é um sistema aberto, basicamente constituído por [14]:

- Corpo;
- Contra corpo;
- Meio de interface;
- Meio envolvente.

O contra corpo pode ser sólido, líquido, gasoso ou uma mistura destes elementos. O meio de interface pode ser constituído por lubrificantes, espécies absorvidas, sujidade etc. e em casos especiais pode não existir.

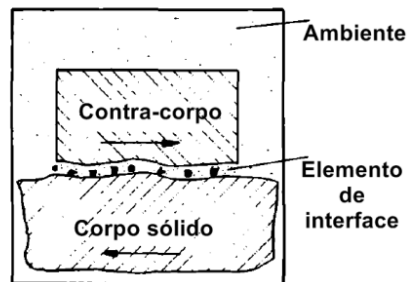


Figura 2 - Representação esquemática de um sistema tribológico (traduzido de [14]).

Na descrição do sistema tribológico não se deve ter somente em linha de conta os elementos que o constituem e as suas propriedades (composição, microestrutura e geometria), mas também aspetos operacionais do sistema (carga aplicada, tipo de movimento relativo entre os corpos em contacto, velocidade relativa, etc.). A dissipação de energia do sistema tribológico efetua-se por geração de calor (aproximadamente 95% da energia dissipada), deformação elástica e plástica, fratura e outros aspetos considerados secundários como reações químicas superficiais, transformações estruturais, criação de tensões residuais, vibração etc.

Num dado sistema tribológico poderão ocorrer vários mecanismos elementares de desgaste dos corpos em interação mecânica. Segundo a norma DIN-50320 [14], cuja definição é, a perda progressiva de material da superfície de um corpo como resultado de causas mecânicas [15], existem 4 mecanismos básicos de desgaste [14]:

- Adesivo – Deve-se à formação e rutura de junções entre os 2 corpos em movimento relativo;
- Abrasivo – Remoção de material devido à penetração de um corpo por asperezas de outro mais duro;
- Reação triboquímica – Resulta de reações químicas e interações mecânicas entre os elementos do sistema tribológico;
- Fadiga – Desgaste por formação e propagação de fissuras provocadas pela variação da tensão aplicada à superfície do material.

### 2.2.1. Desgaste Adesivo

O desgaste adesivo é um tipo de desgaste que ocorre quando dois corpos deslizam ou rodam um sobre o outro. Nas zonas de maior pressão entre as superfícies em contacto das asperezas, ocorre deformação plástica e conseqüente rutura de material que é transferido e acaba por se juntar por adesão à superfície do outro corpo. Este tipo de desgaste aumenta com

condições de ausência ou insuficiência de lubrificação, aumento de carga, velocidade e temperatura [14]. Este tipo de desgaste pode ocorrer em cames, trefilagem, chumaceiras, entre as camisas e os pistons de um motor, em prensas, ferramentas, rolamentos, em suma sempre que existam duas peças em contato com movimentos diferentes.

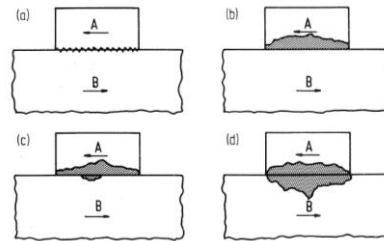


Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo de transferência de material por adesão [14]

O desgaste adesivo resulta normalmente de uma insuficiente lubrificação das áreas em contato, pelo que para áreas de contato grandes devem ser previstas zonas de passagem de lubrificante [16]. A composição microestrutural da superfície também assume um papel importante, tem sido provado que a presença de fases duras (particularmente carbonetos) tem efeitos benéficos na resistência dos materiais ao desgaste, pelo que o uso de revestimento tem um papel importante na redução do desgaste Adesivo [16].

### 2.2.2. Desgaste Abrasivo

O desgaste abrasivo pode ser definido como a deterioração mecânica de uma superfície devido à penetração de partículas duras ou asperezas superficiais de um contra corpo na superfície de um corpo em contacto com movimento relativo de deslizamentos.

O desgaste abrasivo pode ser classificado quanto ao número de corpos ou quanto à ausência ou não de fratura do abrasivo durante o desgaste. Tendo em conta o número de corpos em contacto, o desgaste abrasivo pode ser classificado em desgaste a dois corpos ou a três corpos [17] [12]. A abrasão entre dois corpos onde a rigidez das superfícies são diferentes sendo a mais rija das duas que fricciona e desgasta o corpo menos rijo. Exemplos são as operações mecânicas de corte maquinação e esmerilamento [16]. O outro tipo é a abrasão a três corpos onde este terceiro corpo, normalmente constituído por pequenas partículas mais rijas, são colocadas entre os dois corpos causando desgaste num dos corpos se a dureza destes for diferente ou em ambos se forem iguais [16]. Em alguns casos, a abrasão pode ser provocada deliberadamente, por exemplo em processos como a moagem, lapidação, polimento, corte de rochas ornamentais, etc.

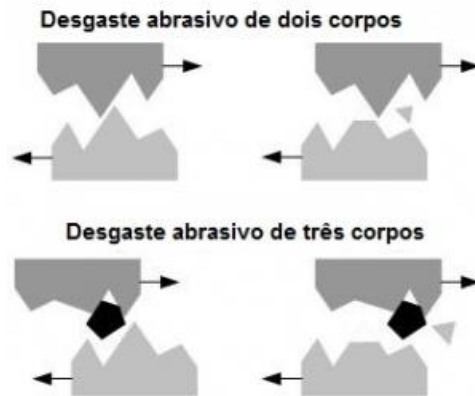


Figura 4 - Desgaste abrasivo a dois e a três corpos.

Desgaste abrasivo a dois corpos verifica-se quando um dos corpos em contacto sulca o outro no seu processo de movimento relativo. Neste tipo de desgaste, a ação abrasiva deve-se a asperezas do corpo ou as partículas duras embebidas numa matriz (figura 4).

No desgaste abrasivo a três corpos, além dos dois corpos em movimento relativo, pode verificar-se na figura 4 um terceiro corpo a ocupar o meio interfacial. A remoção de material deve-se ao movimento de rotação ou escorregamento das partículas duras que penetram as duas superfícies em contacto. Este tipo de desgaste é menos severo que o anterior, pois é permitida a rotação das partículas abrasivas, conduzindo desta forma à variação do ângulo de ataque.

### 2.2.3. Desgaste por fadiga

A fadiga de superfícies deve-se à superfície estar sob a ação de uma carga que varia no tempo, caracterizando-se pela formação de fendas no material causadas pela ação repetida e alternadas das cargas a que está sujeita [14]. O facto de uma aspereza passar por outra conduz à fadiga de superfícies. Este tipo de desgaste é importante em rolamentos, rolos de laminagem [16].

O desgaste por fadiga de superfícies desempenha um papel particularmente importante em condições de baixa carga aplicada e baixa tendência para adesão entre as superfícies em contacto (situações de lubrificação). Este tipo de desgaste explica o aparecimento de partículas de desgaste resultantes do material mais duro, em situações de desgaste adesivo.

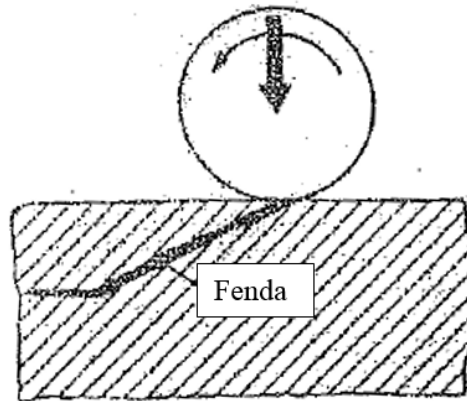


Figura 5 - Formação de fendas em desgaste por fadiga (traduzido de [14]).

Durante o deslizamento, a superfície do material está sob ação de forças normais e tangenciais. Devido à adesão e/ou lavragem, as asperezas das superfícies mais macias são mais facilmente deformadas e algumas fraturadas pela ação repetida da carga.

#### 2.2.4. Desgaste por Tribocorrosão

O processo de degradação mecânica da superfície de um material pode ser acompanhado pelo processo de degradação química. Compreender estes processos de degradação tribológicos é muito importante, embora a sua pesquisa só tenha começado no final dos anos 80 [18]. A tribocorrosão pretende entender os mecanismos de degradação da superfície quando sujeitos a desgaste mecânico e, como é que interligam com processos químicos ou eletroquímicos interagindo um com o outro. A associação da corrosão química ao desgaste de um corpo, leva à perda de material que é um somatório desses efeitos, como mostra a equação (2.1), onde a quantidade total de perda de material,  $W_t$ , é dada por [18]:

$$W_t = W_m + W_c \quad (2.1)$$

Em que  $W_m$  é a componente de perda mecânica,  $W_c$  é a componente de perda eletroquímica ou química.

O desgaste triboquímico é fortemente influenciado pela velocidade de deslizamento porque este parâmetro controla o modo de escoamento de calor para fora da interface. O atrito entre dois corpos em contacto conduz ao aumento da temperatura das superfícies, e consequentemente o aumento da reatividade química das superfícies.

As condições ambientais são outro fator que controla este tipo de desgaste. Na caracterização das condições ambientais deve-se ter, entre outros fatores, a humidade, a temperatura e a pressão parcial de oxigénio.

O desenvolvimento de técnicas para ensaios eletroquímicos e técnicas de análise pós-testes para estudo do estado das superfícies, são ferramentas poderosas para o

desenvolvimento do conhecimento da tribo corrosão.

A compreensão é ainda mais difícil de caracterizar quando ocorrem fenómenos de superfície dentro dos tribos-contatos. Uma serie de reações provavelmente ocorrem simultaneamente dentro do contato e a quantidade de produtos de reação provavelmente será muito pequeno, tornando a sua deteção e análise difícil [18].

A Tribo corrosão está frequentemente ligada à sinergia resultante de efeitos mecânicos e ambientais. Esse sinergismo ou antagonismo resulta na degradação do material que geralmente é muito maior ou menor do que seria esperado a partir de uma simples soma dos efeitos mecânicos e ambientais.

O efeito sinérgico,  $S$ , na quantidade total de desgaste,  $W_t$ , é dada pela seguinte equação:

$$W_t = W_c + W_m + S \quad (2.2)$$

Em que  $S$  representa a perda de material devido ao efeito sinérgico entre a parte mecânica e a parte eletroquímica. Em tribocorrosão, o efeito sinérgico  $S$  é dado pela seguinte equação:

$$S = \Delta W + \Delta C \quad (2.3)$$

Em que,  $\Delta C$  é a componente eletroquímica induzida pelo desgaste mecânico e  $\Delta W$  é a componente mecânica induzida pela componente eletroquímica [18].

O efeito sinérgico deve-se à associação em simultâneo de fenómenos mecânicos e eletroquímicos e potencia a perda eletroquímica e mecânica de material.

Este efeito deve-se:

- a) À destruição do filme de passivo pela ação mecânica das superfícies em contacto;
- b) Ao aumento da área exposta ao meio;
- c) À deformação no material, cujas tensões internas vão dificultar o restabelecimento do filme passivo;
- d) A alteração das propriedades eletroquímicas e mecânicas da superfície, a deformação induzida pela ação mecânica, assim como o aumento da temperatura devido ao atrito, podem induzir transformações de fase;
- e) O aumento de temperatura (induzido pelo atrito) conduz a um aumento da cinemática das reações, assim como a diminuição do potencial de picada;
- f) Ao movimento do eletrólito aumentar o transporte de massa dos iões aumentando a cinemática das reações;
- g) Ao facto da corrosão diminuir a resistência à fadiga dos materiais. As zonas corroídas são locais preferenciais para a nucleação de fendas;
- h) À acidificação da solução junto à superfície. Durante o processo de tribocorrosão existe uma elevada concentração de iões metálicos junto à superfície devido ao fenómeno de dissolução metálica. Tal vai conduzir à migração de aniões  $Cl^-$ , com a consequente diminuição do pH da solução junto à superfície. É de notar que esta espécie é

responsável pela dissolução dos filmes de passivação pelo que vai tornar mais difícil o restabelecer do filme passivo na superfície do material;

- i) À localização das áreas anódicas e catódicas. O tamanho relativo entre a área desgastada e não desgastada pode ser determinante em termos da cinética da dissolução metálica. Antes do desgaste, segundo o modelo homogéneo, as áreas catódicas e anódicas estão distribuídas aleatoriamente à superfície do filme passivo e a sua localização pode-se alterar no tempo. Quando o filme passivo é destruído a região anódica localiza-se na pista de desgaste, enquanto a região catódica vai-se localizar junto à pista. A polarização da zona catódica vai destabilizar o filme de passivação. Dado que é um processo de natureza galvânica, também é de prever que a magnitude da dissolução dependa da razão entre as áreas anódicas e catódicas. Grandes áreas catódicas conduzem a elevadas taxas de dissolução metálica;
- j) A diferença de potencial entre as superfícies articulares pode conduzir à corrosão galvânica. A qual vai levar ao aumento de rugosidade superficial, aumentando a perda mecânica e também a libertação iónica.

A perda de material devido a fenómenos de natureza eletroquímica durante a tribocorrosão pode ser quantificada através da realização de ensaios potenciostáticos. Após a realização dos testes o desgaste induzido por corrosão é calculado através da aplicação da equação de Faraday [19]:

$$W_c = \frac{I_{corr} * t * M}{n * F * \rho} \quad (2.4)$$

Em que  $I_{corr}$  é a intensidade de corrente,  $t$  é o tempo sujeito a desgaste,  $M$  é a massa molecular relativa,  $n$  é o nº de eletrões intervenientes nas reações,  $F$  é a constante de Faraday e  $\rho$  o valor da densidade.

A perda mecânica pura ( $W_m$ ) pode ser determinada através da realização de testes de desgaste com a superfície polarizada catodicamente. Algumas considerações devem ser feitas a esta aproximação. Primeiro, a aplicação de um potencial negativo à superfície transformando-a num cátodo, pode conduzir à formação de hidrogénio, cujas bolhas vão criar um colchão de ar que impede o contacto entre as asperezas das superfícies, reduzindo o atrito. Segundo, em proteção catódica não existe filme passivo pelo que, vai existir contacto metálico entre as superfícies articulares, o que pode conduzir a um aumento da adesão entre as superfícies em contacto. Por último, existem materiais que são suscetíveis à fragilização por hidrogénio.

### 2.2.5. Atrito

O atrito pode ser definido como a resistência ao movimento relativo entre dois corpos, sendo este conhecido pelo Homem há muitos milhares de anos. Uma das primeiras aplicações que o Homem fez deste conceito, foi quando ao friccionar um pau contra uma pedra gerou o fogo. A

importância do atrito pode ser vista pelo facto de algumas das economias dos países industrializados terem perdas de 0,5% relativamente ao PIB. Estas acontecem devido a não termos o conhecimento suficiente para conseguir minimizar os efeitos negativos do atrito durante o deslizamento [13].

Existiu desde muito cedo necessidade de minimizar o atrito entre as superfícies em contacto, para tal, o Homem começou por empregar gorduras como meio lubrificante. No entanto, em certas aplicações, o atrito não deverá ser eliminado. Por exemplo uma redução substancial do atrito entre os sapatos ou os pneus e o pavimento levaria a derrapagens [12]. Outro exemplo é o atrito nos travões [11], um pequeno coeficiente de atrito leva a elevadas distâncias de travagem, enquanto se o coeficiente de atrito for elevado, pode conduzir ao bloqueio das rodas, pelo que é necessário a determinação do nível de atrito ótimo.

A força de atrito é definida como uma força que se opõe ao movimento relativo dos corpos em contacto, atuando na direção oposta à direção do movimento. No entanto, quando as superfícies apresentam propriedades direcionais pronunciadas, como por exemplo quando existem marcas de lapidação de um cristal, riscos numa determinada direção, faces de cristais ou limites de grão.



Figura 6 - Representação esquemática das forças geradas entre duas superfícies em contacto [14].

Estas forças podem ser forças com carácter químico, adesão, dupla camada elétrica (figura 6 a) ou forças que se devem à ancoragem mecânica entre asperezas que constituem a superfície (figura 6 b).

### 2.2.6. Lubrificação

Como atrás referido a lubrificação é um capítulo integrante da tribologia, que se centra nos contactos entre superfícies onde no meio destas é imposto um fluido viscoso. Os fluidos podem ser líquidos incompressíveis tipo óleo, gases compressíveis como por exemplo o ar, água ou mesmo metais fundidos [20].

Os fluidos devem colocar-se entre as superfícies para que as separem totalmente evitando o contacto entre estas. Para que se evite o contacto entre superfícies a sua rugosidade e os seus

defeitos têm que ter dimensões inferiores à espessura da camada de óleo, se assim não for haverão zonas de contacto entre as superfícies, pelo que podemos dizer que estamos perante uma lubrificação mista ou mesmo de lubrificação limite.

Quando temos a existência de um filme de fluido entre superfícies cria-se uma zona de pressão que equilibra a carga entre as superfícies do mecanismo. Se esta pressão for criada por um sistema exterior ao contacto, como por exemplo uma bomba ou um compressor, estamos perante lubrificação hidrostática. Se esta pressão for criada pelo deslocamento relativo das superfícies, como são exemplo as chumaceiras axiais, estamos perante lubrificação hidrodinâmica.

Segundo Luís Ferreira, em todos os mecanismos estudados em lubrificação, é geralmente preciso determinar os seguintes parâmetros [20]:

- A carga que pode suportar o contacto;
- O débito de fluido necessário ao funcionamento do mecanismo;
- A energia dissipada do mecanismo;
- A temperatura máxima no contacto.

Quando a energia dissipada no contacto é reduzida ou quando a viscosidade do fluido varia pouco com a temperatura poder-se-á admitir que o fluido é isoviscoso. Neste caso o cálculo das diferentes quantidades indicadas será praticamente exato. Por outro lado quando existem gradientes térmicos importantes no contacto a teoria atual da lubrificação não consegue prever valores destes parâmetros a não ser a partir de hipóteses nem sempre verificadas.

A lubrificação pode ser classificada em três tipos de mecanismos:

1. Lubrificação Hidrostática;
2. Lubrificação Elastohidrodinâmica;
3. Lubrificação Hidrodinâmica.

A alteração entre os vários regimes de lubrificação depende da rugosidade da superfície e da espessura do filme lubrificante, este caracteriza-se em função da viscosidade do fluido, da velocidade de deslizamento e da carga aplicada. Esta relação pode ser demonstrada pela curva de Stribeck (Figura 7) [12] [14].

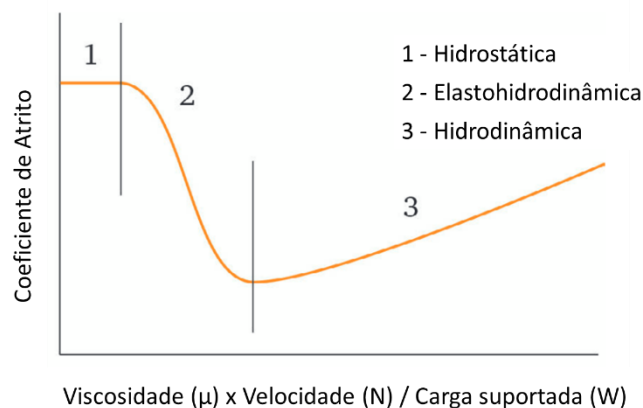


Figura 7 – Curva de Stribeck, adaptado de [12] [14].

A lubrificação hidrostática (1) acontece em situações onde existe uma película espessa de lubrificante, mas ao contrário do processo hidrodinâmico a pressão necessária para criar e manter essa película é resultante de uma fonte de alimentação exterior ao tribosistema como por exemplo uma bomba hidráulica.

A Lubrificação Elastohidrodinâmica (2) acontece quando existe uma movimentação entre duas partes móveis e a zona de contato tem uma baixa conformidade gerando uma área de contato pequena, ocorrendo deformação elástica das superfícies em contacto. A lubrificação dá-se entre as superfícies mantendo-as separadas pela película espessa de lubrificante mas os corpos sólidos sofrem deformação pela alta carga a que estão sujeitos, provocando o aumento da pressão do lubrificante levando ao aumento da sua viscosidade.

A lubrificação hidrodinâmica (3) dá-se entre as superfícies de contacto do sistema tribológico onde a película espessa de lubrificante devido ao efeito da velocidade dos corpos em movimento é bombeada criando a montante uma pressão elevada, suficiente para provocar a separação eficaz das duas superfícies.

## 2.3. Cermet

Os revestimentos Cermet são muito utilizados em aplicações industriais pelas suas características de resistência à degradação tribológica mesmo na presença de ambientes corrosivos. Os Cermet são materiais compósitos, constituídos por uma fase cerâmica muito dura, ligada através de uma matriz de metal [1].

Cermets são muito resistentes ao desgaste, devido à sua alta dureza e à boa resistência à corrosão das matrizes metálicas que fazem parte da sua composição. Estes revestimentos aumentam a resistência ao desgaste de componentes, limitando os custos de produção. Algumas aplicações deste tipo de revestimentos estão na área, da aeroespacial, da maquinaria pesadas, as ferramentas de construção resistentes ao desgaste e equipamentos e componentes

usados na indústria de exploração [21].

Os revestimentos de cermets mais comuns são WC-Co, WC-CoCr e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr, sendo os revestimentos com matriz de cobalto à base de WC os mais frequentemente utilizados pois apresentam um comportamento melhor quando sujeitos ao desgaste devido a uma melhor combinação resistência-força conferida pela adição de crómio ao ligante metálico [1]. Os revestimentos C<sub>2</sub>-NiCr apresentam menores propriedades tribológicas, mas são muito mais resistentes a altas temperaturas e a ambientes agressivos, por esses motivos, são utilizados, por exemplo, em pás de turbinas a vapor ou em tubos de caldeiras para geração de energia [1].

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho, são ainda referidos os equipamentos e tecnologias que serviram de apoio à caracterização das amostras.

### 3.1. Produção das amostras

Os Revestimentos Woka 3102, de WC-12Co (12% Cobalto e 88% de Carboneto de Tungstênio) foram depositados pelo método de HVOF sobre substratos de aço inoxidável de 316L com uma espessura de 5 mm. Para tal o pó foi injetado axialmente no fluxo dos gases a um caudal entre 2,5 e 3,0 Kg/h, o azoto foi utilizado como gás de proteção. Estes revestimentos foram fabricados pela TEandM – Tecnologia e Engenharia de Materiais, S.A. Após a deposição, as superfícies das amostras revestidas foram retificadas e depois foram preparadas metalograficamente.

### 3.2. Preparação das amostras

Para execução dos ensaios foi necessária a obtenção de superfícies polidas das amostras. Esta preparação de superfície consistiu em várias fases de polimento, utilizando o equipamento de polir de pratos rotativos Buehler Metaserv 2000 (ESTS). O polimento foi efetuado utilizando vários panos com granulometrias de diamante diferentes de acordo com a seguinte tabela:

Tabela 2 - Granulometria de diamante das fases de polimento.

Fase	Diamante [ $\mu\text{m}$ ]	Velocidade [rpm]	Tempo [s]
1	9	300	2700
2	6	300	900
3	3	300	600
4	1	300	300

As amostras foram limpas em banho de ultrassons, durante aproximadamente 600 segundos.

### 3.3. Caracterização das amostras

#### 3.3.1. Raio-X

Foi realizada uma análise por difração de raios-X (DRX), utilizando o equipamento Difratómetro X'Pert APD da Panalytical existente no Laboratório do Instituto Superior Técnico (IST), ao revestimento para efetuar uma caracterização estrutural e química das amostras. Os testes de DRX foram realizados através de uma configuração de Bragg-Brentano, usando radiação Cu-K $\alpha$ , com deslocamento angular do goniômetro de 0,03° e um tempo de aquisição de 2 s por passo.

### 3.3.2. *Microdureza*

A microdureza dos revestimentos WC-12Co e do contra corpo de alumina foram medidas através da utilização de um durometro Vickers (INNOVATEST® FALCON 450). A carga utilizada foi de 200 g e foram realizados cinco testes por amostra.

### 3.3.3. *Microscopia eletrônica de varrimento*

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varrimento (MEV), FEG-SEM JEOL JSM-7001F do Laboratório do IST, para avaliar os mecanismos de desgaste dos revestimentos.

O microscópio eletrônico de varrimento é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, utilizando um feixe de elétrons com uma determinada energia para bombardear a superfície do material a analisar, permite obter imagens com um elevado número de ampliações. Estas imagens têm uma aparência tridimensional característica e permitem avaliar a estrutura superficial da amostra. Além de avaliar os aspetos topográficos, esta técnica também permite verificar a composição e outras características do material que compõem as amostras.

### 3.3.4. *Rugosidade*

A rugosidade linear média, Ra, foi medida através de um rugosímetro de contacto Mitutoyo, SurfTest SJ-201. Com comprimento de avaliação 1 mm. Foram realizados cinco ensaios por amostra.

## 3.4. **Ensaio de corrosão**

Os testes de corrosão foram realizados à temperatura ambiente numa célula eletroquímica plana de três elétrodos e regulados por um potenciostato (Gamry Reference 600, S / N11016, EUA) controlado por computador. Utilizou-se um contra elétrodo de platina e um elétrodo de referência de calomelanos saturado (SCE). O meio corrosivo utilizado foi uma solução de 3,5% de NaCl (pH = 7,5). Para cada teste, foi exposta uma área da amostra de 0,23 cm<sup>2</sup> (elétrodo de trabalho) à solução. Antes da realização das curvas de polarização o potencial de circuito aberto (OCP) foi estabilizado. Após a estabilização obtiveram-se as curvas de polarização a uma velocidade de varrimento de 1 mV/s, desde o potencial de OCP até ao potencial de 1 V, relação a OCP versus SCE.

## 3.5. Ensaio Tribológicos

### 3.5.1. Descrição do equipamento

Os ensaios de desgaste foram realizados num equipamento de movimento linear recíproco com configuração de esfera sobre o plano desenvolvido na EST Setúbal como representado na figura 8.

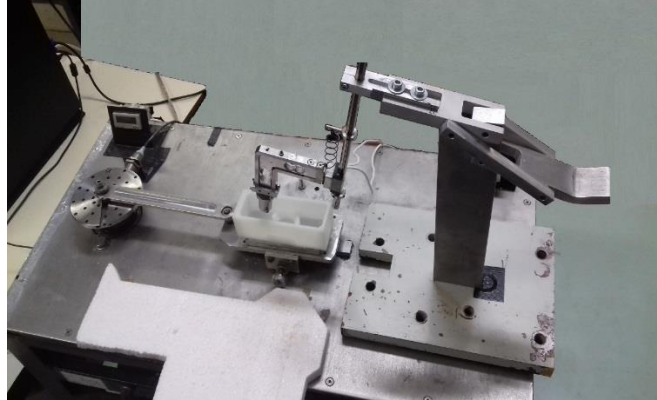


Figura 8 - Equipamento ensaio de desgaste – Laboratório de materiais EST Setúbal.

As amostras foram fixadas num porta amostra e colocada sobre o plano onde este efetua um movimento horizontal linear recíproco a frequência constante. O contra corpo é colocado em contacto com a amostra suportado por um braço com uma carga normal constante.

### 3.5.2. Testes de desgaste

Na realização dos testes de desgaste utilizaram-se amostras planas, previamente montadas em resina epóxi, em movimento recíproco contra esferas de alumina de 6 mm de diâmetro como contra corpo. As condições operacionais dos ensaios de desgaste são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros configurados no equipamento de ensaios de desgaste.

Carga normal [N]	2
Frequência [Hz]	2
Distância deslizamento por ciclo [mm]	6
Duração [s]	7200
Temperatura	Ambiente

O coeficiente de atrito (COF) foi medido continuamente durante os testes. Os testes foram realizados nos seguintes meios: ar, água bidestilada desarejada e solução de NaCl a 3,5%.

O desarejamento da água bidestilada foi obtido através do borbulhento de gás nitrogênio durante 1 hora.

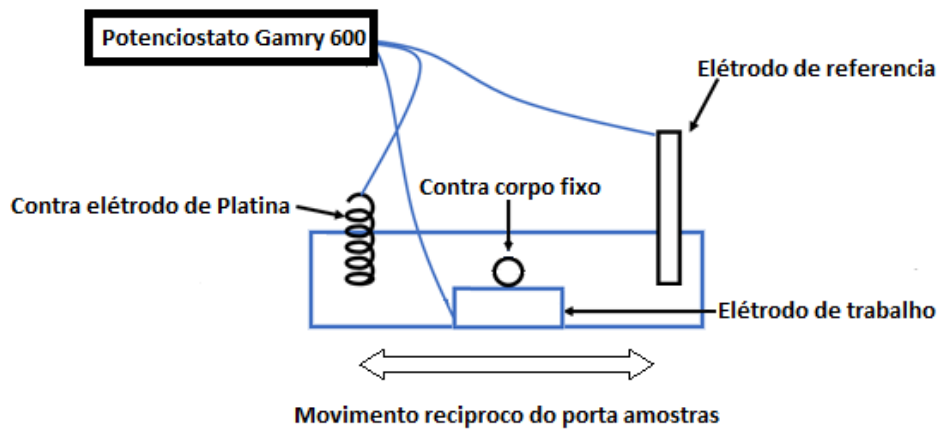


Figura 9 - Representação esquemática da célula de tribocorrosão utilizada.

Os testes de tribocorrosão em meio salino foram realizados na célula de corrosão apresentada esquematicamente na figura 8. Para os testes de desgaste realizados sob OCP, o potencial foi estabilizado antes e após a realização dos testes de desgaste. Para a realização dos testes Potencio dinâmicos, o OCP foi inicialmente estabilizado em condições estáticas durante 30 minutos. A seguir, este foi estabilizado em condições dinâmicas, isto é sob desgaste, durante 10 minutos. Depois as amostras foram polarizadas positivamente desde o OCP até ao potencial de +0,8 V em relação a SCE, a uma velocidade de varrimento de 1 mV.

### 3.5.3. Determinação do volume de desgaste

O volume de desgaste foi calculado a partir da seguinte fórmula:

$$V = L * A \quad (3.1)$$

Em que  $L$  é o comprimento da pista de desgaste.  $A$  é a área transversal da pista de desgaste, a qual foi obtida por integração numérica do perfil transversal. Para obtenção destes perfis foi utilizado um perfilômetro Mitutoyo SJ-201P. O coeficiente de desgaste,  $K$ , foi calculada através da divisão do volume de desgaste,  $V$ , pela distância de deslizamento,  $S$ , e a carga aplicada,  $P$ , de acordo com a seguinte equação:

$$K = \frac{V}{S * P} \quad (3.2)$$



# Capítulo 4

## Resultados

Neste capítulo são apresentados os diferentes resultados obtidos que permitiram efetuar a caracterização das amostras sob diferentes aspectos, como microestrutural, de dureza, bem como quantificar o coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste em meio seco, salino e em água bidestilada.

## 4.1. Caracterização do revestimento

### 4.1.1. Caracterização microestrutural do revestimento

A figura 10 mostra o difratograma de raios X do revestimento, onde identifica a presença das seguintes fase principais, WC e W<sub>2</sub>C estas foram identificadas tendo como referência os difratogramas apresentados nas referências [22] - [25].

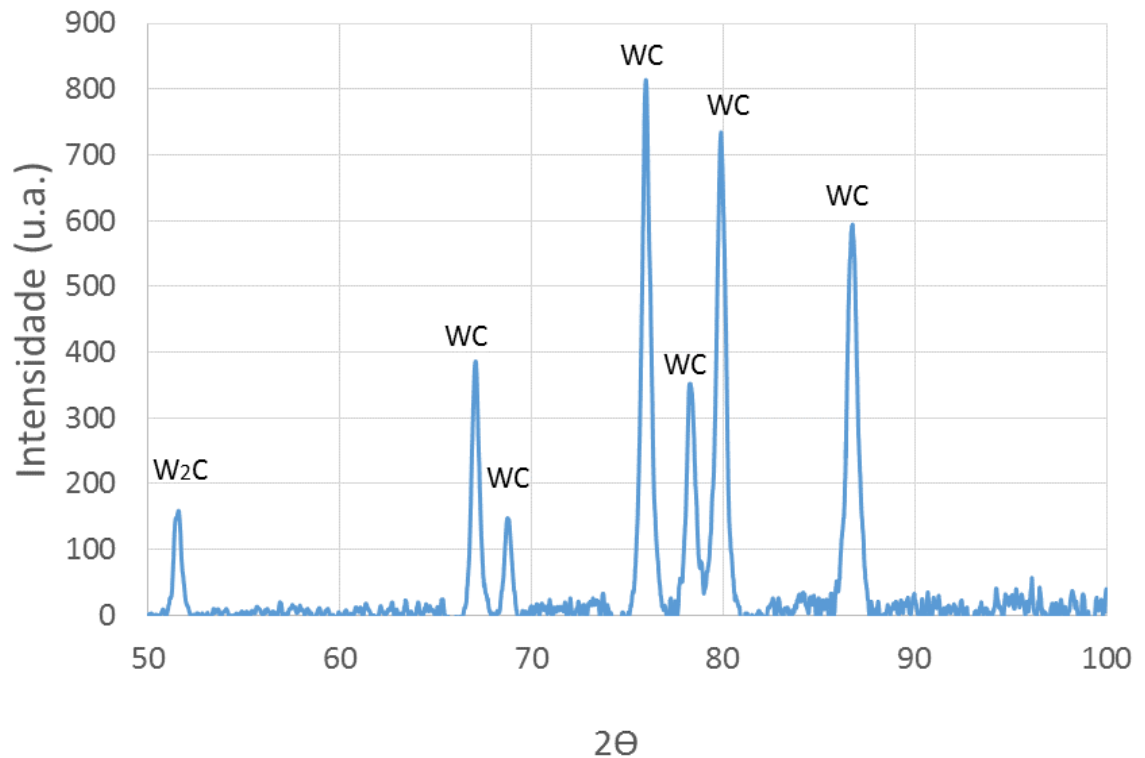
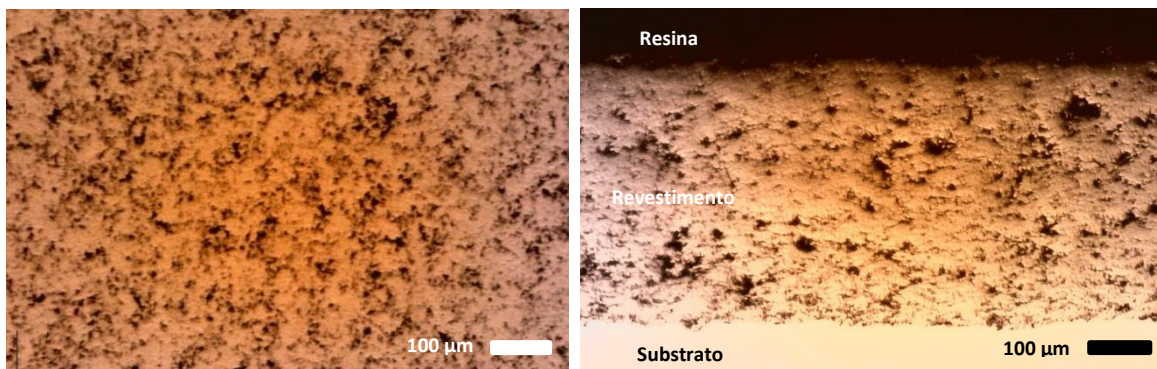


Figura 10 - Difratograma do revestimento WC-12Co

### 4.1.2. Quantificação da espessura do revestimento

As fotomicrografias efetuadas em laboratório através de microscópio ótico (MO) da superfície do corte transversal do revestimento (Figura 11) mostram a existência de elevada porosidade e ausência de descontinuidades entre o revestimento e o substrato. Através da análise das fotomicrografias de corte obteve-se o valor de 350 μm para a espessura do revestimento.



a)

b)

Figura 11 - Fotomicrografias de MO da superfície de topo (a) e de corte do revestimento (b)

### 4.1.3. Dureza

A dureza do WC-12Co é igual à dureza do Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) e 4,9 vezes superior ao aço inoxidável (Tabela 4). A alumina, material utilizado como contra corpo apresenta uma dureza 1,5 vezes superior à do revestimento estudado e do revestimento de comparação e 7,3 vezes superior ao aço inoxidável (Tabela 4).

Tabela 4 - Micro dureza Vickers das amostras

Material	Dureza (HV) / $\sigma$
WC-12Co	1067 / $\pm$ 92
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -25(80Ni20Cr) [4]	1067 / $\pm$ 166
Aço inoxidável 316L [4]	216 / $\pm$ 7
Alumina	1583 / $\pm$ 43

## 4.2. Ensaaios tribológicos

### 4.2.1. Taxa de desgaste

Os resultados do coeficiente de desgaste para o WC-12Co são dados nas figuras 12 e 13, onde são comparados com o Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) e com o aço inoxidável. Para todos os meios testados verificou-se que o WC-12Co teve menor desgaste. É de notar que os valores obtidos em condições a seco são semelhantes aos obtidos em água bidestilada.

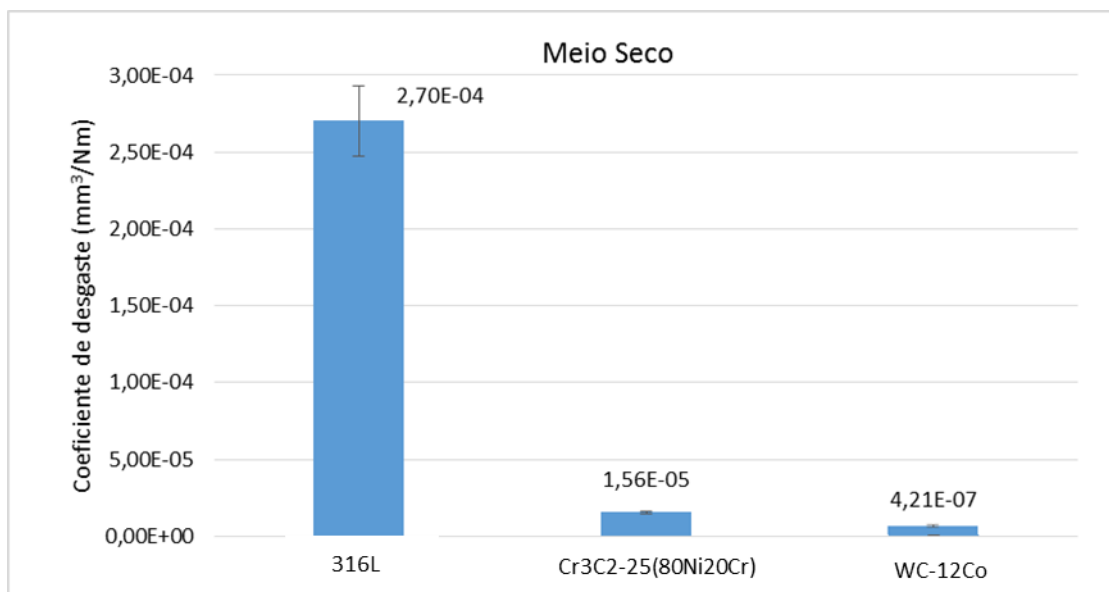


Figura 12 - Taxa de desgaste em ambiente seco para WC-12Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) [4] e Aço inoxidável 316L [4].

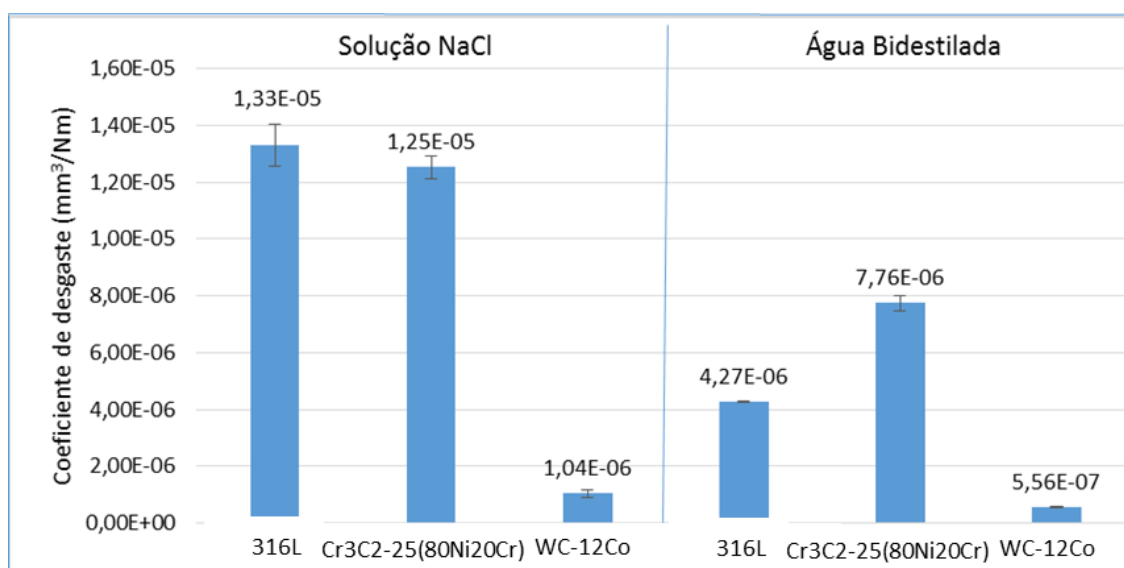


Figura 13 - Taxa de desgaste em solução 3,5% de NaCl e água bidestilada para WC-12Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) [4] e Aço inoxidável 316L [4].

#### 4.2.2. Coeficiente de atrito

Nas figuras 14, 15 e 16, são apresentados os valores do coeficiente de atrito obtidos para os vários meios. Em meio seco o coeficiente de atrito teve uma tendência de aumento durante todo o ensaio. Em solução salina e em água bidestilada o coeficiente de atrito teve um aumento inicial (nos primeiros 10 minutos), após o qual se manteve com pequenas oscilações. O coeficiente de atrito em todos meios foi inferior para o revestimento WC-12Co.

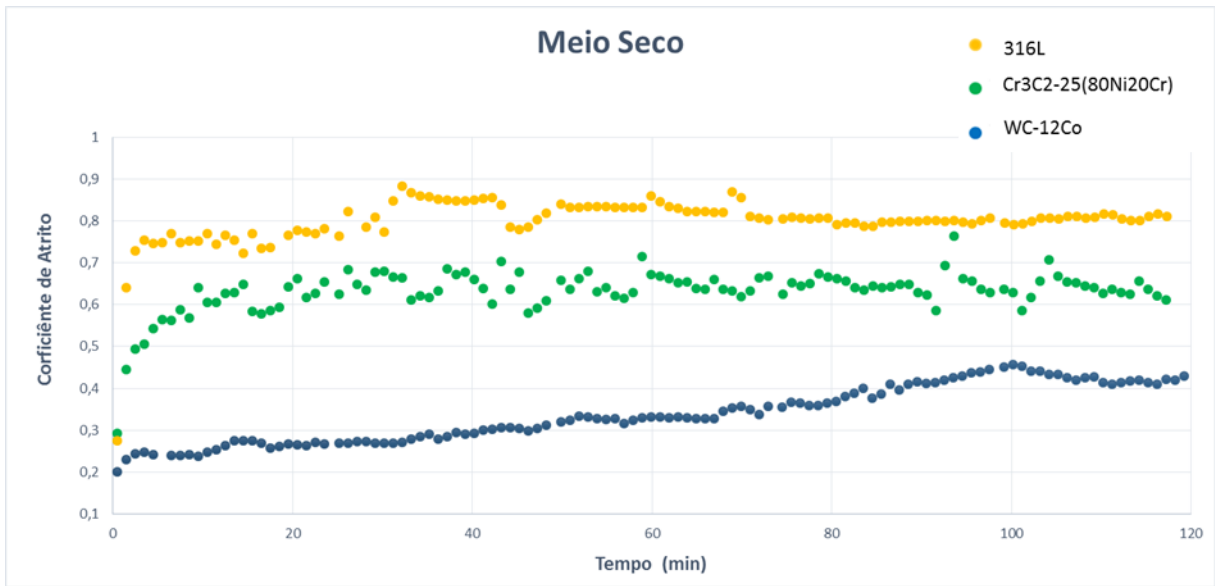


Figura 14 - Evolução do coeficiente de atrito médio durante o ensaio para WC-12Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) [4] e Aço inoxidável 316L [4] em meio seco.

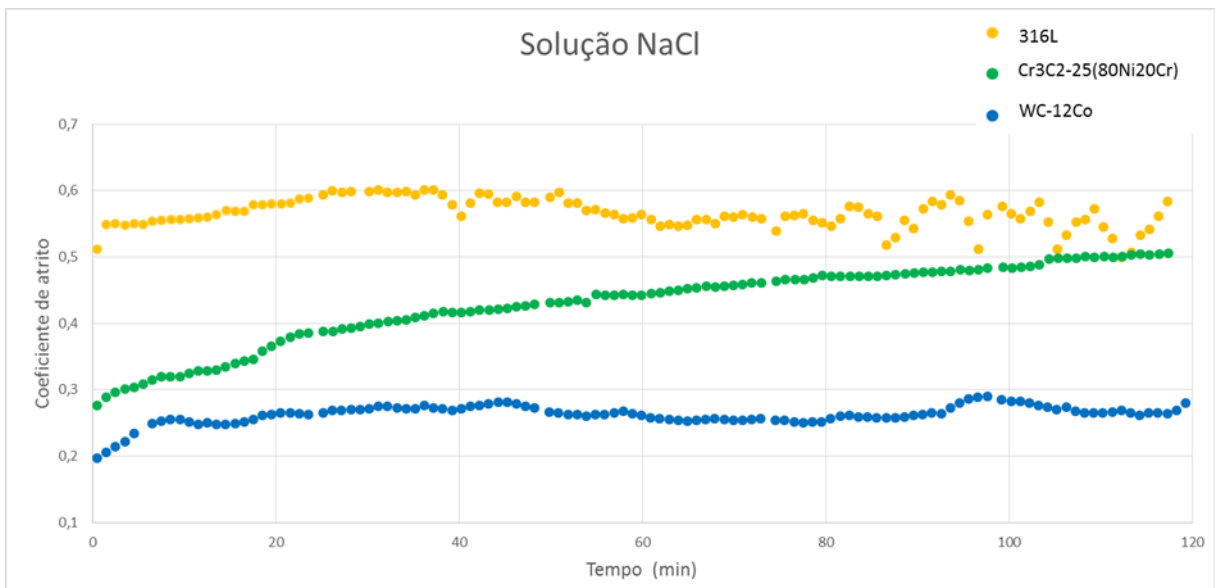


Figura 15 - Evolução do coeficiente de atrito médio durante o ensaio para WC-12Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) [4] e Aço inoxidável 316L [4] em solução salina (3,5% NaCl).

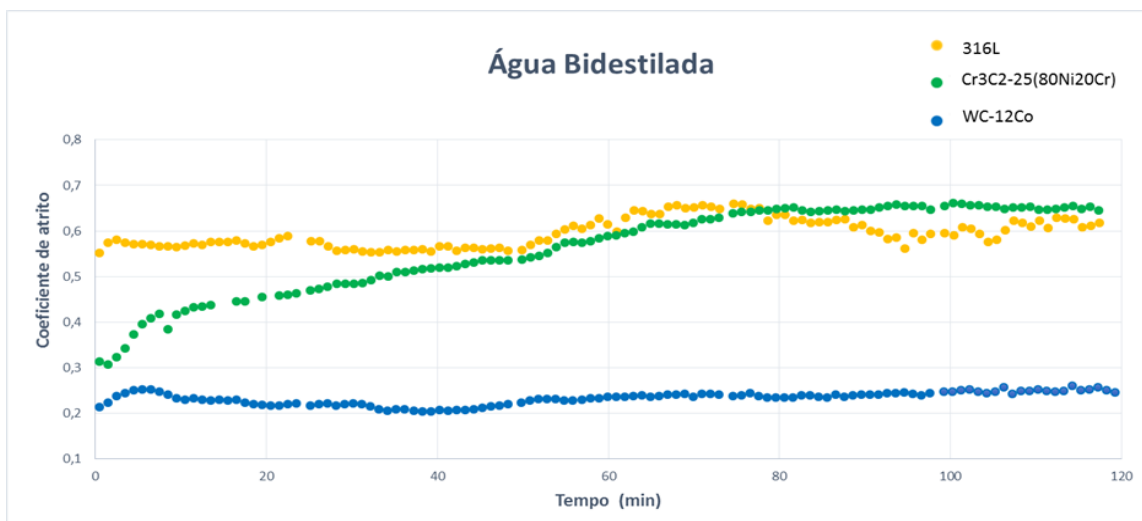


Figura 16 - Evolução do coeficiente de atrito médio durante o ensaio para WC-12Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) [4] e Aço inoxidável 316L [4] em água Bidestilada.

Na Tabela 5, apresentam-se os valores médios dos coeficientes de atrito obtidos nos vários meios. Os valores de coeficiente de atritos médios para o WC-12Co obtidos a seco são superiores aos obtidos em solução salina e em água bidestilada. Os valores do WC-12Co são sempre inferiores aos obtidos para os materiais de comparação.

Tabela 5 - Comparação da média do coeficiente de atrito

Material	Coeficiente de atrito médio		
	Seco	Solução salina (3,5% NaCl)	Água bidestilada
WC-12Co	0,38 ± 0,07	0,25 ± 0,01	0,25 ± 0,00
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -25(80Ni20Cr) [4]	0,63 ± 0,02	0,43 ± 0,01	0,53 ± 0,03
Aço inoxidável 316L [4]	0,8 ± 0,3	0,59 ± 0,05	0,57 ± 0,02

#### 4.2.3. Potencial de circuito aberto

O valor de potencial de circuito aberto do revestimento de WC-12Co em solução salina é dado na figura 17 e comparado com o aço inoxidável e o Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr). Para o WC-12Co verifica-se que o OCP antes do desgaste era ligeiramente menor que o obtido durante o ensaio de desgaste. Após o ensaio este retornou ao valor inicial, contudo para o aço inoxidável 316L e

para o  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25(80\text{Ni}20\text{Cr})$ , o potencial antes do desgaste era superior ao verificado durante o desgaste. O OCP obtido para os três materiais durante o desgaste foi bastante semelhante.

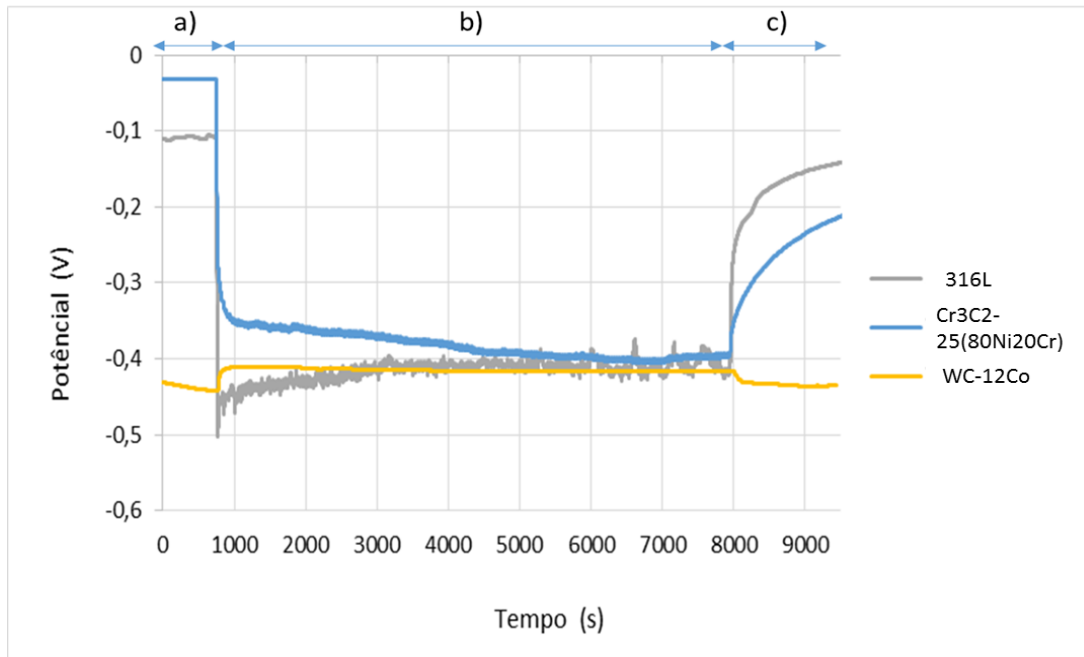


Figura 17 - Evolução do OCP, antes (a) durante (b) e após (c) o teste de desgaste para WC-12Co,  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25(80\text{Ni}20\text{Cr})$  [4] e Aço inoxidável 316L [4] em 3,5% de NaCl.

#### 4.2.4. Polarização Anódica

Nos ensaios estáticos de polarização, figura 18, observa-se que o WC-12Co tem um comportamento ativo enquanto que o  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25(80\text{Ni}20\text{Cr})$  e o aço inoxidável 316L têm comportamento passivo. O aço inoxidável sofre picada sendo o potencial de picada aproximadamente 0,3V.

Relativamente aos ensaios de polarização anódica dinâmicos, durante desgaste, figura 19, os três materiais têm andamentos semelhantes, tendo os dois revestimentos correntes bastantes próximas até ao potencial de 0,37V. O aço inoxidável apresenta valores de correntes ligeiramente superiores.

Na figura 20 pode-se observar que o WC-12Co mostra um comportamento muito semelhante quer em meio estático, quer quando sujeito a desgaste.

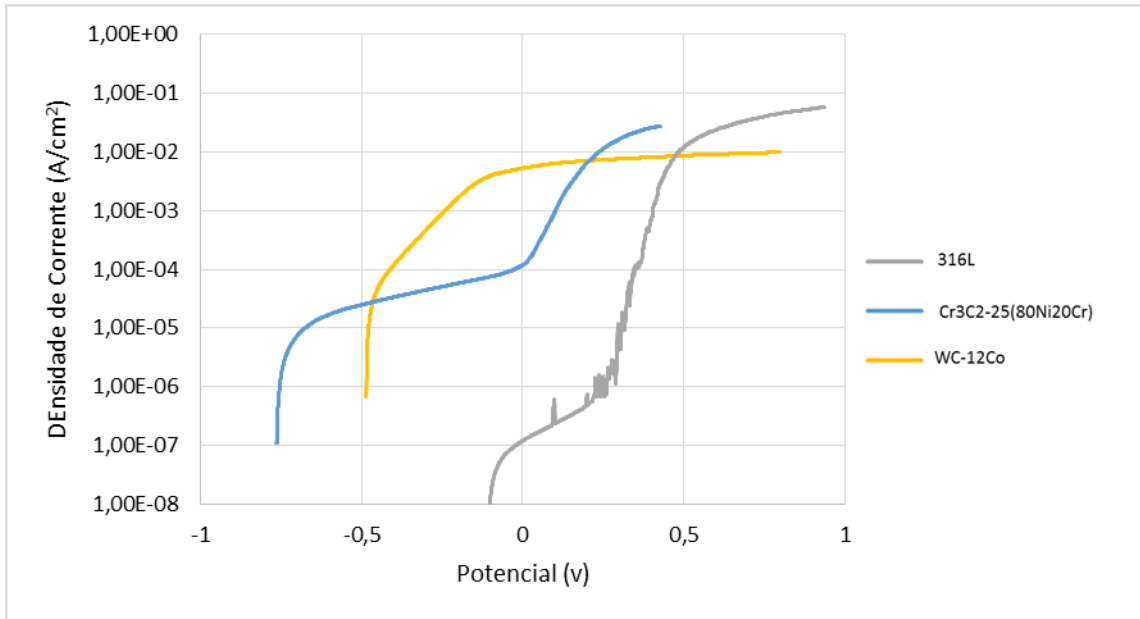


Figura 18 - Comparação das curvas de polarização anódica estáticas para o WC-12Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) [4] e Aço inoxidável 316L [4], em 3,5% de NaCl.

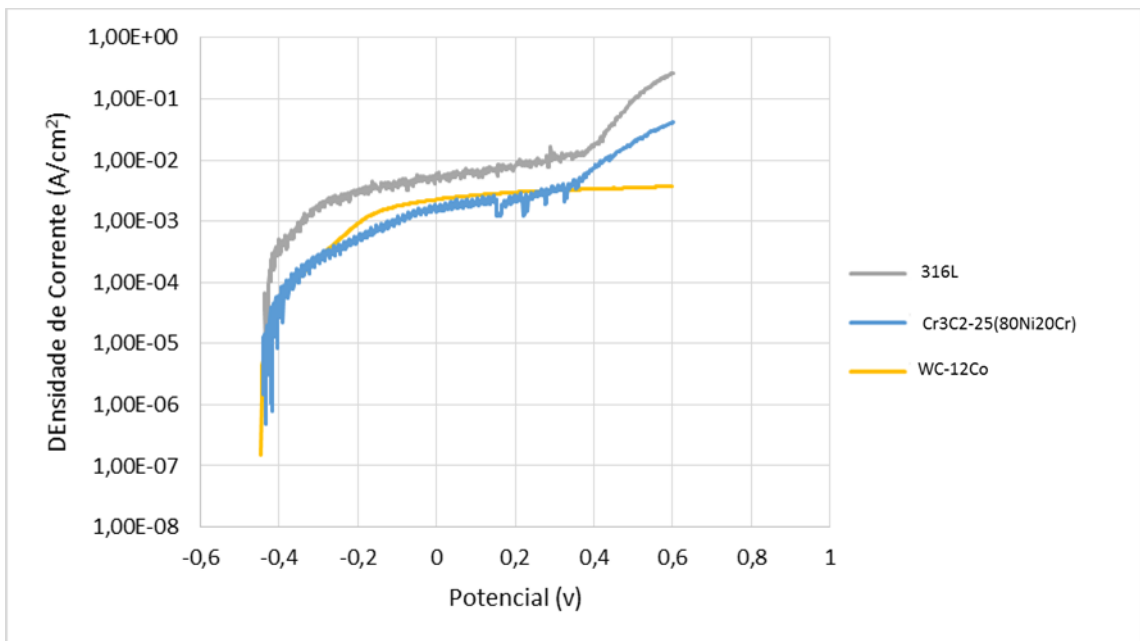


Figura 19 - Comparação das curvas de polarização anódica dinâmicas (durante desgaste) para WC-12Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) [4] e Aço inoxidável 316L [4], em 3,5% de NaCl.

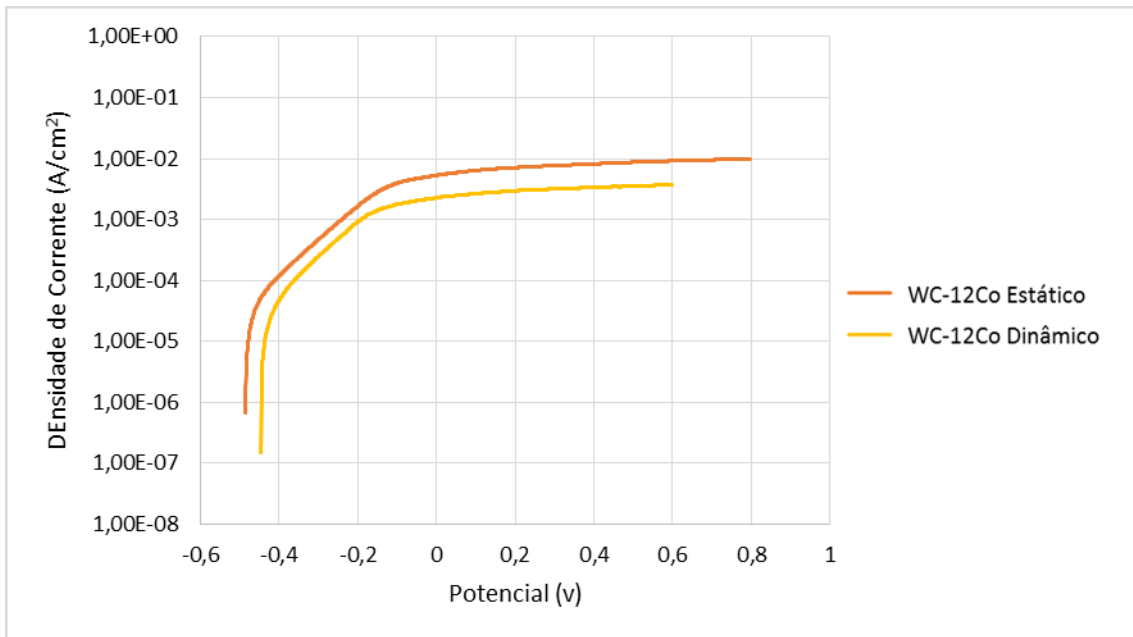
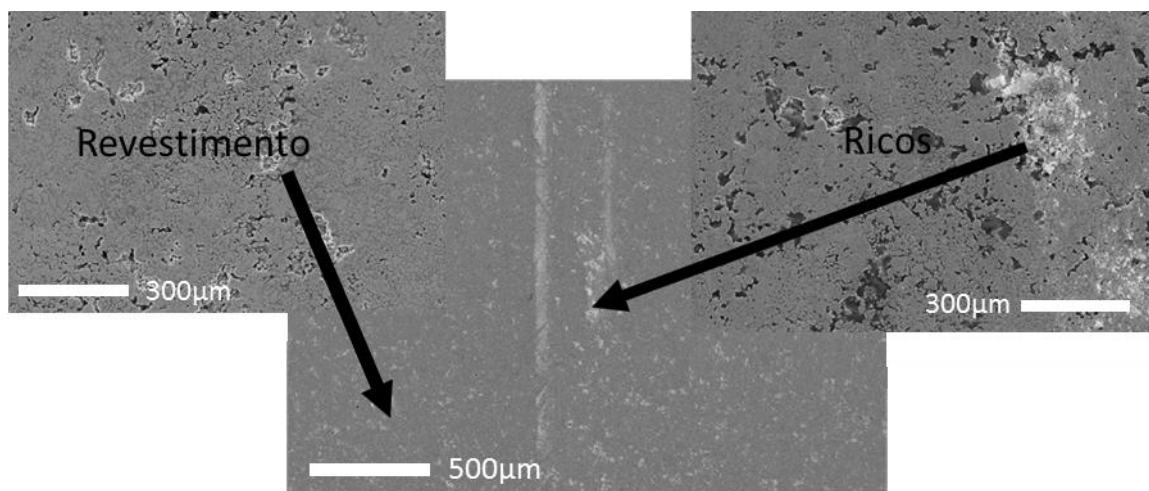


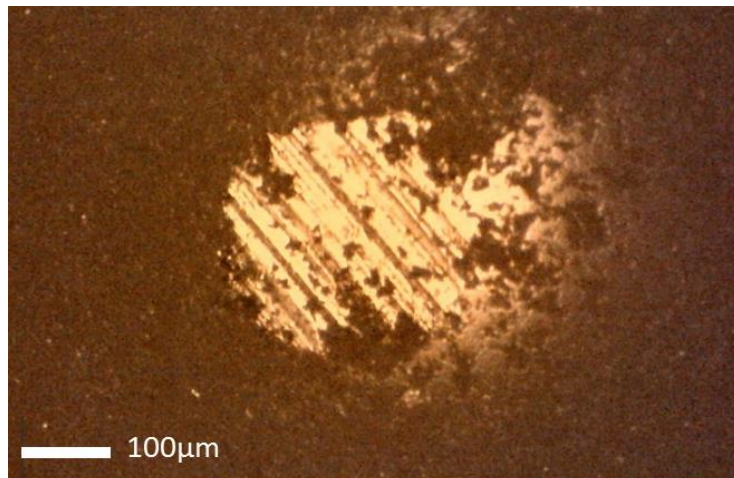
Figura 20 - Comparação da polarização anódica do WC-12Co estático versus dinâmico na solução de 3,5% de NaCl.

#### 4.2.5. Superfícies de desgaste

Na figura 21 a) é apresentada através das imagens realizadas por microscópio eletrônico de varrimento MEV, a análise efetuada das pistas de desgaste obtidas a seco. Nesta figura pode-se observar duas zonas paralelas mais brancas, provavelmente devido a deposição de material. Sendo ainda possível observar que a pista de desgaste tem um aspecto mais polido que a zona periférica. Através de análise da superfície da esfera de alumina por MO figura 21 b) foi possível observar vários sulcos paralelos no sentido do deslocamento.



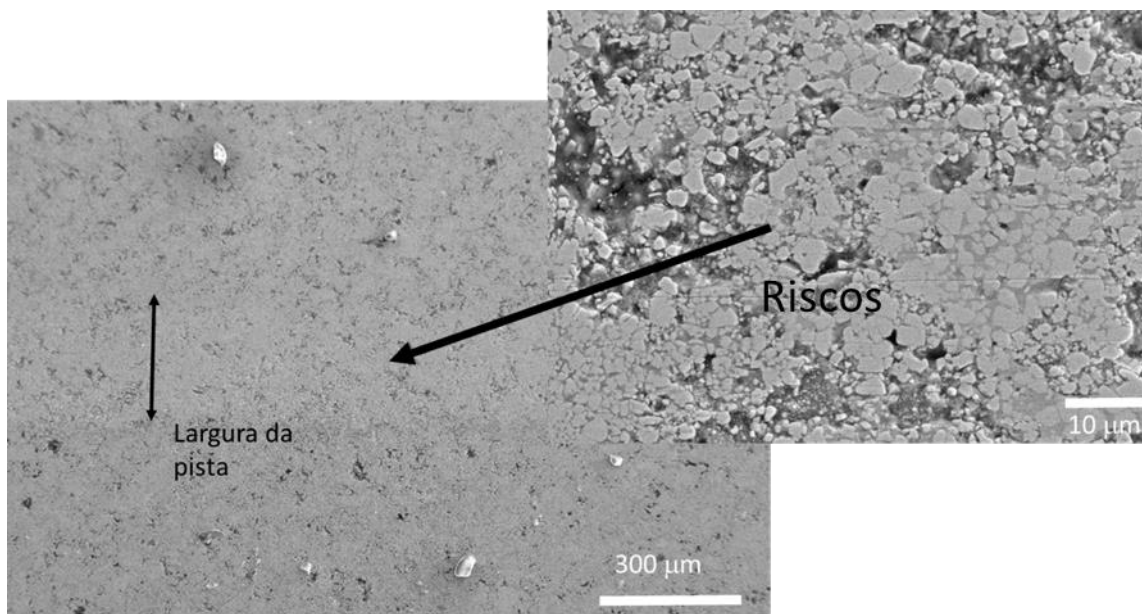
a)



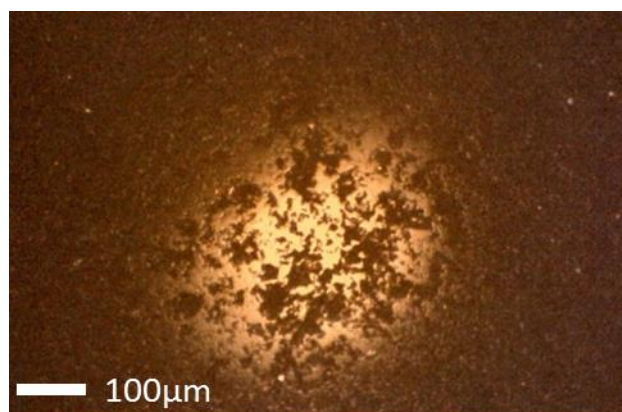
b)

Figura 21 - Análise MEV da pista de desgaste (a) e MO do contra corpo (b) obtidos nos ensaios realizados a seco.

A análise da pista de desgaste obtidas em meio salino, mostra uma superfície bastante polida com alguns riscos. A análise MO mostra crateras na superfície da esfera de Alumina, figura 22 b).



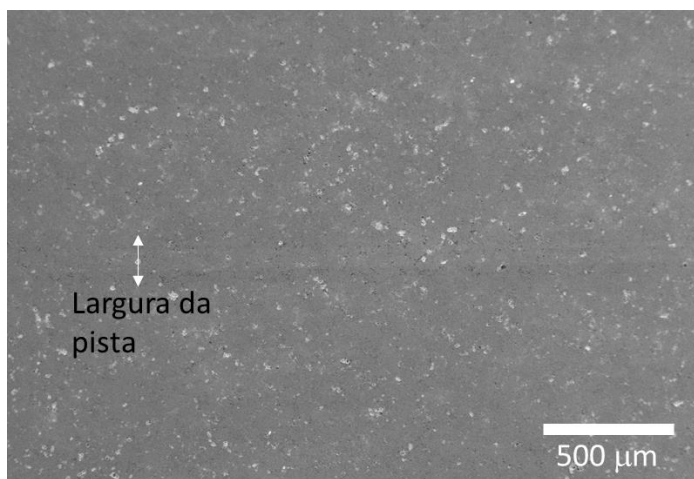
a)



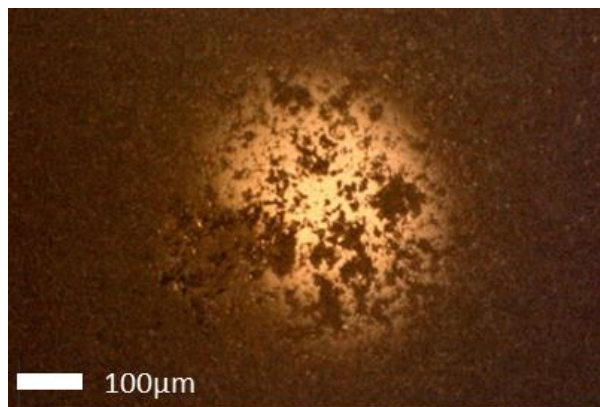
**b)**

Figura 22 - Análise MEV da pista de desgaste (a) e MO do contra corpo (b) obtidos nos ensaios realizados em solução salina 3,5% de NaCl.

A análise das pistas de desgaste obtidas em água bidestilada mostra uma superfície bastante polida. A análise das esferas mostra crateras no contra corpo esférico de alumina, figura 23 b).



**a)**



**b)**

Figura 23 - Análise MEV da pista de desgaste (a) e MO do contra corpo (b) obtidos nos ensaios realizados em água bidestilada.

# Capítulo 5

## Discussão

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos na amostra WC-12Co e comparados com os resultados obtidos em outros trabalhos de igual âmbito e metodologia [4], nomeadamente no revestimento  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -25(80Ni20Cr) e em aço Inoxidável 316L.

## 5.1. Discussão de resultados

No presente trabalho foram obtidos revestimentos com alta concentração de grãos de mono carboneto de tungstênio, WC, semelhante ao resultado obtido por António César Bozzi *et al* [22]. Este resultado deriva da otimização do processo de projeção térmica por HVOF, o que limita o processo de decomposição do revestimento WC-12Co, levando a uma microestrutura pouco complexa com evidências de fraca descarbonatação do WC. A descarbonatação conduz ao aparecimento de pequenas formações de  $W_2C$  [22], o que foi observado no presente trabalho. Através da análise do difratograma do presente revestimento foi possível identificar um pico relativo a este composto, os demais picos são relativamente ao WC (figura 10). Os revestimentos obtidos por esta técnica são normalmente espessos e porosos. Na figura 11 b) é possível identificar porosidade no revestimento. Esta classe de revestimentos é bastante dura. O revestimento apresentou um valor de dureza médio de 1067 HV (tabela 4), muito semelhante ou mesmo igual aos reportados por outros autores em revestimentos de WC-12Co, produzidos pelo mesmo método, onde são apresentados valores médios de dureza de 1038 HV, L. Fedrizzi, *et al* [1], e o valor de 1066 HV pelos autores Sultan Al-Mutairi, *et al* [24].

O comportamento à corrosão e tribológico deste revestimento foi caracterizado e comparado com o aço inoxidável 316L e com o revestimento de  $Cr_3C_2-25(80Ni20Cr)$  obtido através do mesmo processo de deposição [4]. Os ensaios de corrosão mostraram que a resistência à corrosão em solução salina do revestimento é baixa, sendo um revestimento com um comportamento ativo, ao contrário dos materiais de comparação. Tal facto pode dever-se à formação de pares galvânicos entre a matriz de cobalto (ânodo) e os carbonetos (cátodo) [26]. De acordo com S. Hochstrasser(-Kurz), *et al*, o par galvânico vai conduzir à dissolução da matriz de cobalto contudo a reação catódica sobre o WC vai aumentar localmente o pH o que conduz à dissolução do WC [27].

Segundo S. Hochstrasser(-Kurz), *et al*, as seguintes reações são propostas [28]:

A dissolução anódica do Co



E a reação de redução do oxigénio sobre a superfície do WC



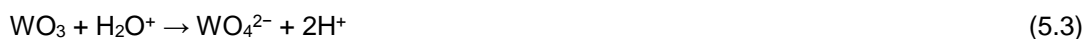
A destabilização do WC devido ao aumento do pH pode conduzir à formação de  $WO_4^{2-}$ .

A taxa de desgaste (Figura 12 e 13) e o coeficiente de atrito (tabela 5) do revestimento WC-12Co são muito menores que o substrato de aço inoxidável 316L e menores que o revestimento  $Cr_3C_2-25(80Ni20Cr)$ , demonstrando uma boa resistência ao desgaste deste revestimento em meio seco e meio corrosivo. Os resultados confirmam que a dureza não é a propriedade mandatória na resistência ao desgaste dos materiais. Verifica-se que o revestimento  $Cr_3C_2-25(80Ni20Cr)$  e o WC-12Co possuem durezas semelhantes (Tabela 4), porém estes dois

revestimentos têm um comportamento ao desgaste diferente, sendo o desgaste menor para o WC-12Co (Figuras 12 e 13). Esta diferença entre comportamentos, pode ser justificada pelo menor coeficiente de atrito (Tabela 5) e pela resistência que o ligante metálico oferece à sua transferência para a superfície do contra corpo. Foi observado no trabalho realizado por *Rodrigues et al* [4], a transferência do ligante (Ni-Cr) para a superfície da esfera e a remoção (*pull out*) das partículas de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> como os mecanismos de desgaste do revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) [4].

O revestimento de WC-12Co do presente trabalho mostra uma resistência ao desgaste semelhante em meio seco, quando comparado com o estudo efetuado pelos L. Fedrizzi, *et al* [1]. Os mecanismos de desgaste identificados foram polimento da superfície e adesão de alumina sobre a superfície do revestimento (Riscos brancos na figura 21 a). As partículas de alumina foram produzidas pela abrasão que os carbonetos de WC induziram na superfície da esfera. Os carbonetos de tungstênio cortaram a esfera conduzindo à formação de sulcos na esfera (Figura 21 b), isto deve-se à angularidade dos carbonetos de tungstênio e à sua elevada dureza. A dureza do WC segundo a literatura situa-se entre 2000 e 2400HV [12] a qual é mais elevada do que a da alumina (Tabela 4).

Os resultados de desgaste mostram que o revestimento tem maior resistência ao desgaste a seco do que em solução salina, provavelmente devido ao efeito da corrosão durante o desgaste. Por exemplo em meio aquoso não se verificou mecanismos de abrasão tipo micro corte do contra corpo (esfera), a pista de desgaste no revestimento apresentou um aspeto bastante polido e verificou-se uma diminuição do coeficiente de atrito (Tabela 5). Estudos mostram que na superfície do WC existe um óxido de tungstênio WO<sub>3</sub>. Este óxido poderá desempenhar papel importante no comportamento tribológico. Este óxido será dissolvido em pH neutro ocorrendo a seguinte reação [28]:



Por exemplo em meio aquoso não se verificaram mecanismos de abrasão tipo micro corte do contra corpo (esfera) (figuras 22b e 23b). A pista de desgaste no revestimento apresentou um aspeto bastante polido e observou-se uma diminuição do coeficiente de atrito (Tabela 5), isto sugere que provavelmente existiu a formação de uma tribocamada provavelmente constituída pelos produtos de corrosão do Co e de dissolução do WC, que conduziu a uma melhor lubrificação. Mais estudos são necessários para encontrar uma explicação para este fenómeno.

O revestimento de WC-12Co apresenta um menor valor medio de coeficiente de atrito do que o revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) [4] e o aço inoxidável 316L [4] em qualquer dos três meios de teste. Para os meios aquosos o coeficiente de atrito aumentou nos primeiros minutos de ensaio, após o qual permaneceu quase constante. Este aumento inicial é designado por período de rodagem (*run-in*), no qual se verifica a adaptação das superfícies em contacto. No entanto em meio seco, a estabilização do coeficiente de atrito não correu, verificando-se uma tendência do aumento deste ao longo do ensaio (Figura 14) o que pode estar associado à acumulação de alumina na pista de desgaste (Figura 21). O facto do coeficiente de atrito ser

menor para o revestimento de WC-12Co, pode ser atribuído à ausência de transferência do ligante (Co) para o contra corpo (esfera de alumina). De acordo com Rodrigues *et al* [4], foi verificado para o aço inoxidável 316L e para o Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) transferência de material para o contra corpo em todos os meios de teste. Os autores Wojciech Żórawski e Stefan Kozerski verificaram que o revestimento de WC-12Co apresenta menor coeficiente de atrito que o Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) o que está de acordo com o presente trabalho [2].

A monitorização do OCP durante o desgaste é utilizada como um indicador da tendência do material para a corrosão. Durante o teste de desgaste do revestimento de WC-12Co em solução salina pode-se observar um ligeiro aumento do OCP relativamente ao OCP estático o qual é um indicador de que o material é ativo (Figura 17), tal comportamento também foi observado no estudo efetuado por F. Toptan, *et al* em ligas de Ti, para uma das amostras, onde os valores do OCP não foram significativamente influenciados pelo desgaste [29]. Este comportamento é diferente do observado para o aço inoxidável 316L e para o revestimento Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr) em que se verificou uma diminuição do OCP durante o desgaste. Este é o comportamento típico de materiais que passivam e cujo filme de passivação é destruído total ou parcialmente durante o desgaste tornando a superfície mais ativa. Contudo durante o desgaste, os valores de OCP foram semelhantes para os três materiais (Figura 17), o que sugere que a tendência para a corrosão durante o desgaste seja semelhante. O comportamento ativo do revestimento de WC-12Co também foi verificado durante a polarização estática e dinâmica, não se observando diferenças substanciais entre as curvas de polarização (ver figura 20). Dado que o revestimento de WC-12Co está ativo durante o deslizamento, não há remoção e reconstrução do filme passivo, cujo fenómeno conduz a aumentos drásticos de corrente durante os testes de polarização anódica e diminuição apreciável do OCP para materiais passivos, pelo que espera-se que o termo de corrosão induzida pela ação mecânica seja desprezável ( $\Delta C \approx 0$ ). Como tal, o efeito sinérgico pode ser aproximado ao aumento do desgaste mecânico devido à corrosão, termo  $\Delta W$ , (Equação 2.3). A corrosão da matriz de cobalto e a dissolução química do WC potenciará os mecanismos de fratura à superfície, o que conduz a um aumento da libertação de partículas de desgaste. Se for assumido que o desgaste obtido em água bidestilada, é aproximadamente, o desgaste mecânico total, apenas aproximadamente 55% do desgaste é devido à ação mecânica pura das asperezas da bola de alumina. Assim, a outra parte poderia ser atribuída à sinergia entre a corrosão e o desgaste ( $\approx 45\%$ ).

De forma geral os resultados mostram que o revestimento de WC-12Co tem uma resistência ao desgaste superior à dos materiais de comparação, a seco e em meio salino e que a sua utilização em situações de desgaste em meio salino conduzirá a um aumento do desgaste de cerca de 60%.

# Capítulo 6

## Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação do comportamento ao desgaste do WC-12Co obtido pelo método de projeção térmica HVOF em meio seco, na solução salina de 3,5% de NaCl e em água bidestilada. Para tal, os revestimentos foram caracterizados e submetidos a testes de desgaste de movimento recíproco e o seu comportamento foi comparado com o do aço inoxidável 316L e do Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(80Ni20Cr). Os resultados demonstraram que:

- A taxa de desgaste em qualquer dos meios testados é inferior à dos materiais de comparação;
- O coeficiente de atrito obtido nos meios testados é inferior à dos materiais de comparação;
- A dureza não é a propriedade que diferencia o comportamento ao desgaste;
- O revestimento tem melhor comportamento ao desgaste em meio seco do que em solução salina de 3,5% de NaCl.

Na sequência do trabalho desenvolvido e em termos de futuro, poder-se-á sugerir o seguinte trabalho:

- Analisar por Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios-X (XPS), as pistas de desgaste de forma a determinar a composição da tribocamada.

# Referências

- [1] L. FEDRIZZI, L.VALENTINELLI, S. ROSSI, S.SEGNA. - Tribocorrosion behavior of HVOF cermet coatings. Corrosion Science. 2007; 49: 2781–2799. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.02.003>.
- [2] WOJCIECH ŻÓRAWSKI A, STEFAN KOZERSKI. - Scuffing resistance of plasma and HVOF sprayed WC12Co and Cr3C2-25(Ni20Cr) coatings. Surfaces and coatings Technology. 2008; 202: 4453-4457 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.045>.
- [3] CARLOS ROBERTO CAMELLO LIMA, RODOLFO LIBARD, FLÁVIO CAMARGO, MIGUEL ANGEL REYES MOJENA, HIPÓLITO DOMINGO CARVAJAL FALS, VALTAIR ANTONIO FERRARESI. - Study of the Wear and Corrosion Performance of Hard Coatings Applied by Different Processes on Low Carbon Steel”, Scientific Research Publishing Inc. Julho 2016; 7: 358-370. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2016.77032>
- [4] I. RODRIGUES, B. NUNES, A. ALMEIDA, R. VILAR, C.G. FIGUEIREDO PINA. - Are Cr3C2-25(80Ni20Cr) coatings deposited by HVOF suitable for reciprocating sliding contacts under aqueous media?. Tribology International – Article in Press.
- [5] LECH PAWLOWSKI - The science and engineering of thermal spray coatings. Second edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2008. p. 1-3.
- [6] E. RICHARD BOOSER - Tribology data handbook. An Excellent Friction, Lubrication, and Wear Resource – 1st edition – CRC Press, New York, 1997. p. 415; 581-588.
- [7] TEandM, "[http://www.teandm.pt/hvof\\_T.htm](http://www.teandm.pt/hvof_T.htm)", acesso efetuado a 12/03/2019.
- [8] Wikipedia "[https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal\\_spraying](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_spraying)", acesso efetuado a 22/09/2019.
- [9] J. A.WILLIAMS - Engineering Tribology. Oxford University press, New York, 1994. p. 1.
- [10] G. W. STACHOWIAK, A.W. BATCHELOR - Engineering Tribology. Second Edition – Butterworth Heinemann, 2001. p. 2.
- [11] F.A. PINA DA SILVA – Tribologia. I volume. Noções gerais, Fundação Calouste Gulbenkian, 1985. p. 3.
- [12] I. M. HUTCHINGS – Tribology. Friction and Wear of Engineering Materials. Butterworth Heinemann, 1992. p. 1; 65-67; 133-134; 138.
- [13] E. RABINOWICZ - Friction and wear of materials. 1st edition, New York: Wiley, 1995. p. 125.
- [14] KARL-HEINZ ZUM GAHR - Microstructure and Wear of Materials. In Tribology series 10. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1987. p. 80-107.

- [15] THEO MANG AND WILFRIED DRESEL - Lubricants and Lubrifications. Wiley-VCH, 2001. p. 14; 15.
- [16] BHART BHUSHAN B.K. GUPTA - Handbook of Tribology - Materials, Coatings, and Surface Treatments. Krieger Publishing Company, 1997. p. 2.26-2.29.
- [17] C. M. TAYLOR - Engine Tribology. Tribology series 26 – Institute of Tribology, Department of Mechanical Engineering, The University of Leeds, Elsevier, 1993. p. 69.
- [18] ROBERT J K WOOD - Tribo-corrosion of coatings. Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 40 (2007) p. 5502–5521. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/40/18/S10>.
- [19] ADRIAN OLARU - Engineering Decisions and Scientific Research in Aerospace, Robotics, Biomechanics, mechanical Engineering and Manufacturing. Trans Tech Publications, 2013. p. 121-122.
- [20] LUÍS ANDRADE FERREIRA. – Tribologia – Nota de curso, lubrificação e lubrificantes, 2.<sup>a</sup> Edição, 2000. p. 37-38.
- [21] C. MONTICELLI, A. BALBO, F. ZUCCHI - Corrosion and tribocorrosion behaviour of cermet and cermet/nanoscale multilayer CrN/NbN coatings. Surface & Coatings Technology. 2010; 204: 1452–1460. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.046>.
- [22] ANTÓNIO CÉSAR BOZZI, JOSÉ DANIEL BIASOLI DE MELLO - Wear resistance and wear mechanisms of WC–12%Co thermal sprayed coatings in three-body abrasion. Wear. 1999; 233-235: 575-587. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00206-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00206-9).
- [23] V. A. DE SOUSA, A. NEVILLE. - Corrosion and erosion damage mechanisms during erosion–corrosion of WC–Co–Cr cermet coatings. Wear. 2003; 255: 146-156. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00210-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00210-2).
- [24] SULTAN AL-MUTAIRI, M.S.J. HASHMI, B.S. YILBAS, J. STOKES - Microstructural characterization of HVOF/plasma thermal spray of micro/nano WC–12%Co powders. Surface & Coatings Technology. 2015; 264: 175-186. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.050>.
- [25] WOJCIECH ŻÓRAWSKI - The microstructure and tribological properties of liquid-fuel HVOF sprayed nanostructured WC–12Co coatings. Surface & Coatings Technology. 2013; 220: 276-281. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.007>.
- [26] M. H. GHANDEHARI, J. K. FAULKNER, M. SCHUSSLER. - Selective Dissolution of the Binder Phase Alloy (Co-W) from WC-Co Cemented Carbides in Particulate Bed Electrode Systems. Journal of the Electrochemical Society. 1982; 129: 2666-2668. <http://intl.jes.ecsdl.org>.
- [27] S. HOCHSTRASSER(-KURZ), Y. MUELLER, C. LATKOCZY, S. VIRTANEN, P. SCHMUTZ - Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC–Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy. 2007; 49: 2002-2020.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.022>.

[28] S. HOCHSTRASSER-KURZ, D. REISS, T. SUTER, C. LATKOCZY, D. GÜNTHER, S. VIRTANEN, P. J. UGGOWITZER, P. SCHMUTZ. - ICP-MS, SKPFM, XPS, and Microcapillary Investigation of the Local Corrosion Mechanisms of WC–Co Hardmetal. Journal of the Electrochemical Society. 2008; 155: C415-C426. <http://intl.jes.ecsdl.org>.

[29] F. TOPTAN, A.C. ALVES, A.M.P. PINTO, P. PONTIAUX - Tribocorrosion behavior of bio-functionalized highly porous titanium. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Material. 2017; 69: 144-152. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.01.006>.