

DEMIAN ABREU

**TRIBOCORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS
FERRÍTICOS: UMA ABORDAGEM METODOLÓGICA**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

2019

DEMIAN ABREU

**TRIBOCORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS
FERRÍTICOS: UMA ABORDAGEM METODOLÓGICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello

Coorientador: Dr. Miguel Angel Narvaez Ardila

UBERLÂNDIA – MG

2019

A162 Abreu, Demian, 1991-
2019 Tribocorrosão em Aços Inoxidáveis Ferríticos: Uma Abordagem Metodológica [recurso eletrônico] / Demian Abreu. - 2019.

Orientador: José Daniel Biasoli de Mello.

Coorientador: Miguel Angel Narvaez Ardila.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: [http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.](http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2175)

2019.2175

Inclui bibliografia.

1. Engenharia mecânica. I. Biasoli de Mello, José Daniel, 1952-, (Orient.). II. Angel Narvaez Ardila, Miguel, 1984-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDU: 621

15/10/2019

SEI/UFU - 1418852 - Ata de Defesa - Pós-Graduação



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ATA DE DEFESA

Reuniu-se na sala 1M310 - Bloco 1M, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Professores Doutores: Lucia Vieira - UNIVAP; Washington Martins da Silva Júnior - FEMEC/UFU e José Daniel Biasoli de Mello - FEMEC/UFU orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). José Daniel Biasoli de Mello, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

[A]provado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **José Daniel Biasoli de Mello, Professor(a) Visitante do Magistério Superior**, em 31/07/2019, às 11:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Washington Martins da Silva Junior, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/07/2019, às 11:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lucia Vieira, Usuário Externo**, em 31/07/2019, às 11:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1418852** e o código CRC **64E960FA**.

DEMIAN ABREU

**TRIBOCORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS
FERRÍTICOS: UMA ABORDAGEM METODOLÓGICA**

Dissertação **APROVADA** pelo Programa
de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica da Universidade Federal de
Uberlândia.

Banca examinadora:

Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello – FEMEC – UFU (Orientador)

Dr. Miguel Angel Narvaez Ardila (Coorientador)

Prof^a. Dr^a. Lúcia Vieira – UNIVAP

Prof. Dr. Washington Martins da Silva Júnior – FEMEC – UFU

Dr. Wilian da Silva Labiapari – APERAM

UBERLÂNDIA, 2019

*“Não sou aquele que sabe, mas
aquele que busca.”*

Hermann Hesse

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, por conceder sabedoria, paciência e resiliência para que este trabalho fosse finalizado.

Ao *Professor Dr. José Daniel Biasoli de Mello*, que pacientemente me orientou e passou conhecimentos para que este trabalho fosse finalizado com sucesso.

Ao *Dr. Miguel Angel Narvaez Ardila*, pela orientação e grandiosa contribuição neste trabalho.

À minha querida mãe, *Elizete*, por me dar motivação e por me sustentar nos momentos difíceis.

Aos meus irmãos, *Mateus e Daniel*, e a minha cunhada *Carla*, por sempre acreditarem em mim.

À *APERAM South America*, por fornecer o material estudado.

À *FAPEMIG*, pelo apoio financeiro.

Aos laboratórios de Microscopia Eletrônica de Varredura da Faculdade de Engenharia Química e do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Aos colegas de laboratório pelas experiências e conhecimentos compartilhados.

A todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

ABREU, D., **Tribocorrosão em aços inoxidáveis ferríticos: uma abordagem metodológica**. 2019. 139f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma abordagem metodológica para caracterizar a tribocorrosão de aços inoxidáveis ferríticos. Para efeito de comparação, o aço carbono também foi estudado. Foi utilizado um tribômetro no modo de movimento alternado com condições de carga e velocidade de deslizamento constantes. Para tanto, esse equipamento contou com uma adaptação, que consistiu no projeto, construção e incorporação de uma célula eletroquímica associada a um potenciostato. Assim, para avaliar o efeito sinérgico da tribocorrosão, foi elaborada uma metodologia específica, já que a literatura é escassa em metodologias para determinar a sinergia da tribocorrosão em ensaios potenciodinâmicos (com varredura de potencial). Dessa forma, a metodologia consiste em realizar ensaios tribológicos por deslizamento, a fim de se avaliar o desgaste puramente mecânico, ensaios de corrosão, para avaliar a resistência à corrosão na ausência de desgaste mecânico, e ensaios tribocorrosivos, que associam o desgaste mecânico e a degradação oriunda de efeitos químicos/eletroquímicos. A avaliação da metodologia desenvolvida se deu pela sua aplicação ao estudo do efeito do teor de cromo na resistência à tribocorrosão de aços inoxidáveis ferríticos. Dentre os aços inoxidáveis, os que possuem 16 % de cromo em sua composição apresentaram maior coeficiente de atrito e menor taxa de desgaste quando comparados aos aços inoxidáveis com 11 % de cromo nos testes tribológicos. O aço carbono, por sua vez, apresentou o menor atrito e o maior desgaste dentre todos os materiais. Os resultados dos ensaios de corrosão mostraram que quanto maior o teor de cromo do aço inoxidável, maior é a sua resistência à corrosão. Foi constatado que os mecanismos de desgaste eram similares, com marcas de abrasão nas marcas de desgaste ao final dos ensaios tribológicos e tribocorrosivos. Tal similaridade possivelmente explica a sinergia obtida, que foi ligeiramente positiva, ou seja, a tribocorrosão agravou o desgaste dos materiais, ainda que de maneira pouco significativa.

Palavras chave: Tribocorrosão, Aços Inoxidáveis Ferríticos, Corrosão, Desgaste por deslizamento.

ABREU, D., **Tribocorrosion in ferritic stainless steels: a methodological approach**. 2019. 139f. M. Sc. Dissertation. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia.

Abstract

The goal of this work was to develop a methodological approach to characterize the tribocorrosion of ferritic stainless steels. For a matter of comparison, the carbon steel was also studied. A reciprocating motion tribometer was used under constant load and sliding velocity conditions. An electrochemical cell associated with a potentiostat was designed, constructed and incorporated to the tribometer. Thus, in order to evaluate the synergic effect of tribocorrosion, a specific methodology was developed, since the literature lacks methodologies to determine the tribocorrosion synergy in potentiodynamic (potential scanning) tests. Therefore, the methodology consists in perform sliding tribological tests in order to strictly evaluate the mechanical wear, the corrosion resistance, in the absence of mechanical wear, and tribocorrosion tests, which associate both mechanical wear and the corrosion degradation from chemical/electrochemical effects. The validation of the developed methodology consisted of its application in ferritic stainless steels with different chromium content. Among the stainless steels, those with 16 % of chromium showed higher friction coefficient and lower wear rate compared to those with 11 % of chromium content. The carbon steel, on the other hand, showed the lowest friction coefficient and the highest wear rate among all materials. The results in corrosion tests showed that higher is the corrosion resistance when the stainless steel has higher chromium content. It was verified similarities of the wear mechanism between the tribocorrosion and the tribological tests. Such similarities can possibly explain the synergy obtained, which was slightly positive, that is, the tribocorrosion apparently intensified the wear rate in the materials, although in a little significant way.

Key words: Tribocorrosion, Ferritic stainless steels, Corrosion, Sliding Wear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Perda de espessura de placas de aço carbono e de aço inoxidável ferrítico durante 10 meses em campo de teste (LABIAPARI ET AL., 2013).....	6
Figura 2.2 - Mapa dos pontos selecionados para avaliar a perda de espessura das amostras (LABIAPARI ET AL., 2013).....	7
Figura 2.3 - Passividade nos aços inoxidáveis com o aumento do teor de cromo (S. HINTON e H. BEYNON, 2008).	8
Figura 2.4 - Célula eletroquímica ou pilha galvânica (GENTIL, 2007).....	9
Figura 2.5 - Dupla camada ou interface eletroquímica (Grahame 1947 apud Brett e Brett, 1993).....	10
Figura 2.6 - Variação do potencial eletrostático ϕ , com a distância x do eletrodo de acordo com o potencial aplicado (BRETT; BRETT, 1993).	11
Figura 2.7 - Curva de polarização típica de um ensaio potenciodinâmico em aço inoxidável (SANTANDRÉA, 1999).	13
Figura 2.8 - Curva de polarização potenciodinâmica de aços inoxidáveis ferríticos com 16% Cr, estabilizados ao Ti, Nb e ambos. Meio aerado, condensado sintético (pH = 30), 70°C, 0,166mV/s (FARIA, 2006).....	14
Figura 2.9 - Efeito do teor de Cr em ligas Fe-Cr-Ni no comportamento de curvas de polarização anódica em meio 2N H ₂ SO ₄ a 90°C (SEDRICKS, 1996).	15
Figura 2.10 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em meio 1N H ₂ SO ₄ (ARDILA, 2013).....	16
Figura 2.11 - Montagem para obtenção das curvas de polarização. Aplicação de rampa de potencial (ARDILA, 2013).....	17
Figura 2.12 - Sensitização dos aços inoxidáveis (SEDRICKS, 1996).	19
Figura 2.13 - Aço inoxidável ferrítico 430 A (16 % de cromo) submetido à corrosão intergranular, evidenciada pelas setas vermelhas.	19
Figura 2.14 - Abrasão por deslizamento e por rolamento de partículas geradas durante o deslizamento entre dois corpos (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).....	21
Figura 2.15 - Classificação de tribossistemas com a ação mecânica e a corrosiva.	25
Figura 2.16 - Fatores que podem influenciar um sistema de tribocorrosão (MISCHLER; SPIEGEL; LANDOLT, 1999).....	26

Figura 2.17 - Modelo de um contato tribológico (esquerda) e dupla camada elétrica (direita) (GALVELE 1978, apud SANTOS, 2006).....	26
Figura 2.18 - Esquema da força normal efetiva em condições (a) lubrificadas e (b) não lubrificadas (CAO; MISCHLER, 2018).....	27
Figura 2.19 - Esquema de possíveis fluxos de massa em um sistema de tribocorrosão (MISCHLER, 2008).	29
Figura 2.20 - Exemplo esquemático do teste de desgaste do tipo recíproco (MILAN et al., 2005).....	30
Figura 2.21 - Arranjos experimentais usados em testes tribocorrosivos. (a) Pino rotativo em placa submersa, (b) movimento alternado com placa submersa, (c) esfera estacionária com disco rotativo e eletrólito inserido no contato por jato, (d) microtubo de cerâmico rotativo servindo de condutor do eletrólito (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001).	31
Figura 2.22 - Curvas de polarização potenciodinâmica de um aço AISI 316 em 0.5M H ₂ SO ₄ e a variação do coeficiente de atrito com a varredura do potencial (PONTTHIAUX et al., 2004).....	32
Figura 3.1 - Esquema das atividades realizadas no trabalho.	34
Figura 3.2 - Cuba de acrílico para retenção dos gases oriundos do ensaio de corrosão e célula eletroquímica.	37
Figura 3.3 - Célula eletroquímica adaptada ao tribômetro Plint – Phoenix Tribology. (1) Eletrodo de trabalho (amostra) e anel de vedação; (2) célula de corrosão feita de PVC; (3) pino; (4) base de náilon; (5) cuba para contenção dos gases feita de acrílico; (6) capilar de Lugin e eletrodo de referência; (7) eletrodo auxiliar; (8) furo para exaustão de gases; (9) esfera de zircônia.	37
Figura 3.4 - Desenho da célula de corrosão feita de PVC. Dimensões em milímetros.....	38
Figura 3.5 - Ilustração do Tribômetro Phoenix-Plint TE 67.	39
Figura 3.6 - (a) Exemplo de imagem triboscópica e (b) gráfico com o coeficiente de atrito médio em cada ciclo em função do número de ciclos.	41
Figura 3.7 - Metodologia e tempo de duração de todos os ensaios.	42
Figura 4.1 - Esquema ilustrativo da metodologia empregada para obtenção e análise dos parâmetros tribológicos de materiais em meios tribocorrosivos.	44
Figura 4.2 - Imagens triboscópicas dos ensaios tribológicos de deslizamento no aço inoxidável AISI 410.	45

Figura 4.3 - Curvas do coeficiente de atrito médio em função do número de ciclos dos ensaios tribológicos de deslizamento para o aço AISI 410.....	46
Figura 4.4 - Coeficiente de atrito médio em valores absolutos dos ensaios tribológico de deslizamento para o aço AISI 410.....	46
Figura 4.5 - Taxa de desgaste obtida dos ensaios de deslizamento para o aço AISI 410.....	47
Figura 4.6 - Gráfico com as curvas potenciodinâmicas anódicas dos três ensaios de corrosão para o aço inoxidável AISI 410 no meio eletrólito 1N H ₂ SO ₄	48
Figura 4.7 - Curvas potenciodinâmicas médias dos três ensaios de corrosão estática e não estática no aço AISI 410 no meio eletrólito 1N H ₂ SO ₄	49
Figura 4.8 - Corrente de passivação média obtida nos ensaios de corrosão estática e não estática para o aço AISI 410.....	50
Figura 4.9 - Potencial de passivação médio obtido nos ensaios de corrosão estática e não estática para o aço AISI 410.....	50
Figura 4.10 - Taxa de variação média de massa em ensaios de corrosão para o aço AISI 410.....	51
Figura 4.11 - Imagens triboscópicas obtidas dos ensaios de tribocorrosão para o aço AISI 410.....	51
Figura 4.12 - Curvas do coeficiente de atrito médio em função do número de ciclos dos ensaios de deslizamento.....	52
Figura 4.13 - Coeficiente de atrito médio em valores absolutos dos ensaios de tribocorrosão para o aço AISI 410.....	53
Figura 4.14 - Taxa de desgaste dos ensaios tribocorrosivos para o aço AISI 410.....	53
Figura 4.15 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios de tribocorrosão para o aço AISI 410 no meio eletrólito 1N H ₂ SO ₄	54
Figura 4.16 - Corrente média de passivação dos ensaios tribocorrosivos no aço AISI 410.....	55
Figura 4.17 - Potencial de passivação médio dos ensaios tribocorrosivos para o aço AISI 410.....	55
Figura 4.18 - Gráfico comparativo entre os ensaios. Evolução do coeficiente de atrito médio dos ensaios de deslizamento e tribocorrosão e as curvas potenciodinâmicas médias dos ensaios de corrosão e tribocorrosão.....	56
Figura 4.19 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do centro e da borda da marca de desgaste dos ensaios tribológicos de deslizamento e tribocorrosão. (a) Centro da marca de desgaste do ensaio tribológico, (b) borda da marca de desgaste do ensaio	

tribológico, (c) centro da marca de desgaste do ensaio tribocorrosivo e (d) borda da marca de desgaste do ensaio tribocorrosivo.....	58
Figura 4.20 - Imagens dos ensaios tribocorrosivos interrompidos. (a) -0.1 V, (b) 0.5 V e (c) 1.5 V.....	59
Figura 4.21 - Centro da marca de desgaste após o término do ensaio tribológico de deslizamento. (a) Imagem por elétrons retroespalhados, (b) análise de EDS da área 1 e (c) análise de EDS da área 2.....	60
Figura 4.22 - Centro da marca de desgaste de um ensaio interrompido em -0,1 V. (a) Imagem por elétrons retroespalhados, (b) análise de EDS da área 1 e (c) análise de EDS da área 2.....	61
Figura 4.23 - Centro da marca de desgaste de um ensaio de tribocorrosão. (a) imagem por elétrons retroespalhados do ensaio em 0,5 V, (b) imagem por elétrons retroespalhados em 1,5 V, (c) análise de EDS da área em destaque referente à marca de desgaste em 0,5 V e (d) análise de EDS da área em destaque referente à marca de desgaste em 1,5 V.....	62
Figura 4.24 - Coeficiente de atrito médio dos ensaios de tribocorrosão e deslizamento.	62
Figura 4.25 - Taxa de desgaste média dos ensaios de tribocorrosão e de corrosão.....	63
Figura 4.26 - Corrente de passivação média dos ensaios de tribocorrosão e corrosão.....	64
Figura 4.27 - Potencial de passivação em ensaios tribocorrosão e em ensaios de corrosão. ...	65
Figura 4.28 - Variação de massa em cada ensaio.	66
Figura 5.1 - Estrutura metalográfica próximo à superfície sendo (a) 11Cr, (b) 11CrTi, (c) 16Cr, (d) 16CrNb, (e) A36.	68
Figura 5.2 - Gráficos comparativos entre os ensaios para cada material. Evolução do coeficiente de atrito médio dos ensaios de deslizamento e tribocorrosão e as curvas potenciodinâmicas médias dos ensaios de corrosão e tribocorrosão. Figuras ampliadas estão no Anexo IV.	70
Figura 5.3 - Mecanismos de desgaste presentes no aço inoxidável 11CrTi em um ensaio de tribocorrosão. (a) Ensaio interrompido em -0.1 V, (b) ensaio interrompido em 0.5V e (c) fim do ensaio. As setas vermelhas indicam marcas de abrasão. Imagens ampliadas encontram-se no Anexo V.....	72
Figura 5.4 - Mecanismos de desgaste presentes nos aço inoxidáveis com 16 % de cromo em um ensaio de tribocorrosão. (a) Ensaio interrompido em -0.1 V, (b) ensaio interrompido em 0.5V e (c) fim do ensaio. As setas vermelhas indicam marcas de abrasão. Imagens ampliadas encontram-se no Anexo V.	73

Figura 5.5 - Coeficiente de atrito médio em valores absolutos obtidos nos ensaios tribológicos por deslizamento.....	74
Figura 5.6 - Taxa de desgaste de todos os materiais dos ensaios tribológicos por deslizamento.	75
Figura 5.7 – Imagens do MEV do centro das marcas de desgaste das amostras após os ensaios tribológicos de deslizamento em elétron secundário. Imagens ampliadas encontram-se no Anexo V.....	76
Figura 5.8 - (a) Centro da marca de desgaste em elétrons retroespalhados do aço carbono comum, (b) EDS da região 1 e (c) EDS da região 2.....	77
Figura 5.9 - a) Centro da marca de desgaste em elétrons retroespalhados do aço inoxidável 16 % de cromo, (b) EDS da região 1 e (c) EDS da região 2.	77
Figura 5.10 - Corrente de passivação média obtida nos ensaios de corrosão para os aços inoxidáveis.....	79
Figura 5.11 - Potencial médio de passivação obtido nos ensaios de corrosão para os aços inoxidáveis.....	80
Figura 5.12 - Taxa de variação média de massa obtida nos ensaios de corrosão. Eixo vertical em escala logarítmica.	81
Figura 5.13 - Coeficiente de atrito médio obtidos nos ensaios de tribocorrosão e nos ensaios tribológicos de deslizamento.	82
Figura 5.14 - Centro da marca de desgaste do aço carbono após um ensaio de tribocorrosão. (a) Imagem em elétrons secundários, (b) imagem em elétrons retroespalhados e (c) análise via EDS da região em destaque em (b).	84
Figura 5.15 - Corrente de passivação de cada material obtida nos ensaios de corrosão e tribocorrosão.....	85
Figura 5.16 - Potencial de passivação de cada material obtida nos ensaios de corrosão e tribocorrosão.....	86
Figura 5.17 - Taxa de variação de massa obtida em todos os ensaios para todos os materiais. Eixo vertical em escala logarítmica.....	87
Figura 5.18 - Marcas de desgaste do aço 16CrNb. (a) Marca de desgaste em um ensaio tribocorrosivo e (b) marca de desgaste em um ensaio tribológico por deslizamento.....	88
Figura A1.1 - Repetições dos ensaios tribológicos por deslizamento. Material: aço inoxidável 11CrTi.....	97

Figura A1.2 - Repetições dos ensaios tribológico por deslizamento. Material: aço carbono comum.	97
Figura A1.3 - Repetições dos ensaios tribológicos por deslizamento. Material: aço inoxidável 16Cr.	98
Figura A1.4 - Repetições dos ensaios tribológicos por deslizamento. Material: aço inoxidável 16CrNb.	98
Figura A1.5 - Curvas médias dos ensaios tribológicos por deslizamento de cada material.	99
Figura A2.1 - Curvas potenciodinâmicas obtidas dos ensaios de corrosão do aço 11CrTi.	100
Figura A2.2 - Curvas potenciodinâmicas obtidas dos ensaios de corrosão do aço 11Cr.	100
Figura A2.3 - Curvas potenciodinâmicas obtidas dos ensaios de corrosão do aço 16Cr.	101
Figura A2.4 - Curvas potenciodinâmicas obtidas dos ensaios de corrosão do aço 16CrNb. .	101
Figura A2.5 - Curvas potenciodinâmicas obtidas dos ensaios de corrosão do aço A36.	102
Figura A2.6 - Curvas potenciodinâmicas médias dos ensaios de corrosão de cada material. .	102
Figura A3.1 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios tribocorrosivos do material 11CrTi. .	103
Figura A3.2 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios tribocorrosivos do material 16Cr.	103
Figura A3.3 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios tribocorrosivos do material 16CrNb. .	104
Figura A3.4 - Curvas potenciodinâmicas médias dos ensaios de tribocorrosão de cada material.	104
Figura A3.5 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios tribocorrosivos do material A36.	105
Figura A3.6 - Coeficiente de atrito médio obtido dos ensaios tribocorrosivos do aço inoxidável 11CrTi.	105
Figura A3.7 - Coeficiente de atrito médio obtido dos ensaios tribocorrosivos do aço inoxidável 16Cr.	106
Figura A3.8 - Coeficiente de atrito médio obtido dos ensaios tribocorrosivos do aço inoxidável 16CrNb.	106
Figura A3.9 - Coeficiente de atrito médio obtido dos ensaios tribocorrosivos do aço carbono A36.	107
Figura A4.1 - Síntese dos resultados para o aço inoxidável 11CrTi.	108
Figura A4.2 - Síntese dos resultados para o aço inoxidável 16Cr.	108
Figura A4.3 - Síntese dos resultados para o aço inoxidável 16CrNb.	109
Figura A4.4 - Síntese dos resultados para o aço carbono A36.	109
Figura A5.1 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 11Cr (Figura 4.19).	110

Figura A5.2 - Borda da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 11Cr (Figura 4.19).	110
Figura A5.3 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio de tribocorrosão. Aço 11Cr (Figura 4.19).	111
Figura A5.4 - Borda da marca de desgaste obtida no ensaio de tribocorrosão. Aço 11Cr (Figura 4.19).	111
Figura A5.5 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11Cr (-0.1 V) (Figura 4.20).	112
Figura A5.6 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11Cr (0.5 V) (Figura 4.20).	112
Figura A5.7 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11Cr (1.5 V) (Figura 4.20).	113
Figura A5.8 - Ensaio de tribocorrosão. Imagem em elétrons retroespalhados Aço 11Cr (Figura 4.23).	113
Figura A5.9 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11CrTi (-0.1 V) (Figura 5.3).	114
Figura A5.10 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11CrTi (0.5 V) (Figura 5.3).	114
Figura A5.11 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11CrTi (1.5 V) (Figura 5.3).	115
Figura A5.12 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16Cr (-0.1 V) (Figura 5.4).	115
Figura A5.13 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16Cr (0.5 V) (Figura 5.4).	116
Figura A5.14 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16Cr (1.5 V) (Figura 5.4).	116
Figura A5.15 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16CrNb (-0.1 V) (Figura 5.4).	117
Figura A5.16 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16CrNb (0.5 V) (Figura 5.4).	117
Figura A5.17 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16CrNb (1.5 V) (Figura 5.4).	118
Figura A5.18 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 11CrTi (Figura 5.7).	118
Figura A5.19 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 11Cr (Figura 5.7).	119
Figura A5.20 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 16Cr (Figura 5.7).	119
Figura A5.21 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 16CrNb (Figura 5.7).	120
Figura A5.22 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço carbono (Figura 5.7).	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Tempos e tipo de ataque metalográfico para cada material.	34
Tabela 5.1 - Composição química dos materiais utilizados (% em peso).	67

LISTA DE SÍMBOLOS

μ - Coeficiente de atrito

Cr – Cromo

Nb - Nióbio

Ti – Titânio

ANOVA – Análise de variância

C – Degradação química

E_1 - Plano interno de Helmholtz

E_2 - Plano externo de Helmholtz

E – Soma dos potenciais

E_c – Potencial de corrosão

E_d - Zona difusa

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

E_m - Potencial do eletrodo metálico

E_t – Potencial de pite, de transpassivação ou de ruptura

E_z - Potencial de equilíbrio

E_p – Potencial de passivação

F_n – Força normal

F_{eff} – Força efetiva

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

I_c – Densidade de corrente crítica de corrosão

I_p – Densidade mínima de corrente de passivação

K – Coeficiente de desgaste

LVDT - “*Linear Variable Differential Transformer*”

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

mV – Milivolt

Q – Taxa de desgaste

S – Sinergismo

S – Distância de deslizamento

SCE – Eletrodo de calomelano saturado (“*Saturated Calomel Electrode*”)

T – Desgaste total

W – Desgaste mecânico

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Aços inoxidáveis ferríticos: composição química e aplicações.....	5
2.1.1. Corrosão eletroquímica nos aços inoxidáveis	8
2.1.2. Fundamentos de eletroquímica na corrosão em meio aquoso	9
2.1.3. Curva de polarização anódica.....	11
2.1.4. Metodologia para o levantamento das curvas potencioestáticas	16
2.2. Corrosão em aços inoxidáveis	18
2.2.1. Corrosão Intergranular.....	18
2.3. Desgaste por deslizamento.....	20
2.3.1. Definição	20
2.3.2. Tipos de desgaste.....	20
2.3.3. Desgaste abrasivo	21
2.3.4. Desgaste oxidativo ou triboquímico.....	22
2.4. Taxa de desgaste	22
2.5. Tribocorrosão.....	23
2.5.1. Definição	23
2.5.2. Modelo de tribocorrosão lubrificada	26
2.5.3. Partículas terceiro corpo na tribocorrosão	27
2.5.4. Técnicas experimentais.....	28
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1. Introdução	32
3.2. Materiais das amostras.....	32
3.3. Caracterização química das amostras	33
3.4. Análise metalográfica	34
3.5. Ensaios de corrosão	35
3.6. Ensaios tribológico de deslizamento.....	38
3.7. Ensaios de tribocorrosão	40
CAPÍTULO IV - DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA.....	42

4.2.	Ensaio tribológico de deslizamento	44
4.3.	Ensaio de corrosão	46
4.4.	Ensaio de tribocorrosão	50
4.5.	Comparação entre os ensaios	55
4.5.1.	Coeficiente de atrito.....	56
4.5.2.	Curvas potenciodinâmicas.....	63
4.5.3.	Avaliação da sinergia em ensaios tribocorrosivos.....	64
CAPÍTULO V - EFEITO DO TEOR DE CROMO E DOS ELEMENTOS ESTABILIZANTES NA RESISTÊNCIA À TRIBOCORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS.....		66
5.1.	Caracterização química.....	66
5.2.	Microestrutura.....	67
5.3.	Síntese dos resultados	68
5.3.1.	Comportamento tribológico em deslizamento.....	73
5.3.2.	Comportamento em corrosão.....	78
5.3.3.	Comportamento em tribocorrosão	81
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES		88
CAPÍTULO VII - TRABALHOS FUTUROS		90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		91
ANEXO I.....		96
ANEXO II		99
ANEXO III.....		102
ANEXO IV.....		107
ANEXO V		109

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Em muitos sistemas tribológicos os materiais em contato são expostos a um ambiente corrosivo e, portanto, submetidos tanto a esforços mecânicos quanto à ação química. Implantes ortopédicos, bombas para aplicações químicas e processamento de alimentos ou equipamentos de mineração, são exemplos de tribo-sistemas envolvidos por essa combinação de esforços. Assim, a remoção de material ocorre simultaneamente por desgaste mecânico e por degradação corrosiva. Esses dois mecanismos de degradação não agem de maneira independente, mas interagem de maneira sinérgica de tal forma que o desgaste em um meio tribocorrosivo não pode ser predito simplesmente por se conhecer a resistência ao desgaste na ausência de corrosão e, tampouco, prever a degradação oriunda da corrosão na ausência de desgaste mecânico.

De um ponto de vista físico, a tribocorrosão inclui uma variedade de fenômenos degradativos mecânicos e químicos, referentes à degradação corrosiva, ao desgaste acelerado por corrosão, à erosão-corrosão, ao desgaste oxidativo e à abrasão em meio corrosivo. Entretanto, na literatura, o termo tribocorrosão é frequentemente usado de maneira mais restrita, referindo-se apenas ao contato por deslizamento como ação mecânica.

O estudo do fenômeno da tribocorrosão envolvendo desgaste por deslizamento requer métodos experimentais que permitam distinguir os fenômenos mecânicos e químicos ou, ainda, fenômenos eletroquímicos. Os métodos eletroquímicos são, particularmente, bem adaptáveis para esse propósito, uma vez que as condições mecânicas e eletroquímicas são bem definidas. Dessa forma, os métodos eletroquímicos permitem determinar *in situ* e em tempo real a quantidade de metal transformado em óxido ou íons dissolvidos usando uma simples medição de corrente (LANDOLT, 2006; PONTIAUX et al., 2004). Uma técnica para ensaios de corrosão bastante utilizada e de grande importância para este trabalho é a técnica potenciodinâmica.

Para avaliar a sinergia dos efeitos da tribocorrosão, optou-se por estudar os aços inoxidáveis ferríticos (11 % de cromo e com e sem estabilização ao Titânio e 16 % de cromo, com e sem estabilização ao Nióbio) por possuírem baixo custo, quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, e por possuírem resistência à corrosão satisfatória podendo substituir o aço carbono em diversos mecanismos. Para efeito de comparação, o aço carbono também foi estudado.

A literatura (HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al., 2016; PONTIAUX et al., 2004; STEMP; MISCHLER; LANDOLT, 2001) mostra diversas configurações equipamentos que podem ser usados para a realização de ensaios tribocorrosivos. Especificamente, no presente trabalho, foi utilizado um tribômetro no modo de movimento alternado com condições de carga e deslizamento constantes. Para tanto esse equipamento contou com uma adaptação, que consiste em um projeto e incorporação de uma célula eletroquímica, já que o mesmo não foi originalmente concebido para ensaios tribocorrosivos.

Dessa forma, após adaptar o equipamento para realizar os ensaios tribocorrosivos, houve a necessidade de integrá-lo a um potenciostato, que é um equipamento tipicamente usado em ensaios de corrosão.

Os trabalhos sobre tribocorrosão existentes na bibliografia, em sua maioria, fazem o uso da técnica potencioestática (potencial aplicado pré-definido) para estudar o comportamento de materiais em meios tribocorrosivos (HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al.,; SAADA et al., 2018; STEMP; MISCHLER; LANDOLT, 2001). Com tal técnica é possível controlar o meio no qual o material está imerso, diferentemente do que ocorre com o uso da técnica potenciodinâmica onde o meio é continuamente alterado pela varredura do potencial aplicada pelo potenciostato. Dessa forma, grande parte das metodologias até então desenvolvidas para o estudo da tribocorrosão não são referentes à técnica potenciodinâmica e, quando o são, não correlacionam às mudanças dos parâmetros tribológicos, como o coeficiente de atrito e os mecanismos de desgaste, conforme é feita a varredura de potencial. Tampouco estabelecem métodos para se estudar um provável efeito sinérgico oriundo da ação simultânea dos esforços mecânicos e da ação química no meio.

Sob esta ótica, desenvolveu-se uma metodologia específica que permite avaliar o efeito sinérgico da tribocorrosão em aços inoxidáveis que consiste na realização de três tipos diferentes de ensaios: ensaio tribológico por deslizamento em água destilada, ensaio de corrosão potenciodinâmica e ensaios tribocorrosivos, ambos em eletrólito de 1N H₂SO₄.

Através dos ensaios tribológicos deslizamento, obteve-se a variação de massa (obtida por gravimetria) e a curva do coeficiente de atrito médio, obtida pela técnica da triboscopia. Por meio desses ensaios, pode-se, ainda, obter o desgaste oriundo da componente mecânica isolada da ação química, que foi obtida pelos ensaios de corrosão.

A avaliação da metodologia desenvolvida se deu pela sua aplicação ao estudo do efeito do teor de cromo na resistência à tribocorrosão de aços inoxidáveis ferríticos.

Dentre os aços inoxidáveis, os que possuem 16 % de cromo em sua composição apresentaram maior coeficiente de atrito e menor taxa de desgaste quando comparados aos aços inoxidáveis com 11 % de cromo. O aço carbono, por sua vez, apresentou o menor atrito e o maior desgaste dentre todos os materiais. Através de imagens obtidas por MEV e pelas análises via EDS, determinou-se o mecanismo de desgaste predominante nos aços inoxidáveis.

Os ensaios de corrosão, por sua vez, foram realizados na mesma cuba projetada para os ensaios de tribocorrosão e, através dos mesmos, obtiveram-se os parâmetros densidade de corrente de passivação e o potencial de passivação, que possibilitam analisar a resistência à corrosão dos materiais.

Os resultados dos ensaios de corrosão mostraram que quanto maior o teor de cromo do aço inoxidável, maior é a sua resistência à corrosão. As maiores correntes de passivação foram encontradas nos aços com 11 % de cromo. Tais resultados foram coerentes com os encontrados por Ardila (2013) e Labiapari (2017).

Por fim, nos ensaios de tribocorrosão foram obtidos tanto os parâmetros dos ensaios tribológicos por deslizamento quanto os parâmetros dos ensaios de corrosão, para cada material. Dessa forma foi possível avaliar como o efeito da sinergia dos efeitos mecânicos e químicos podem alterar os parâmetros tribológicos e os parâmetros de corrosão.

Sob as condições tribocorrosivas, para todos os materiais, o coeficiente de atrito médio é menor que nos ensaios tribológicos por deslizamento. Entretanto, devido às variações eletroquímicas que ocorrem no contato conforme é feita a varredura do potencial, houve oscilações na curva de coeficiente de atrito médio dos aços inoxidáveis em ambientes tribocorrosivos. Diante disso, foram realizados ensaios interrompidos em pontos onde essas oscilações foram mais significativas para se ter conhecimento do mecanismo de desgaste predominante nesses pontos. Já a corrente de passivação é consideravelmente maior do que nos ensaios corrosivos. O efeito sinérgico, por sua vez, mostrou ser ligeiramente positivo para os aços inoxidáveis e significativamente positivo para o aço carbono comum.

Através das análises de imagens obtidas por MEV, foi possível comparar os mecanismos de desgaste predominantes nas marcas de desgaste obtidas dos materiais submetidos aos ensaios tribológicos de deslizamento e aos ensaios de tribocorrosão. Foi constatado que os mecanismos de desgaste eram similares, com marcas de abrasão nas marcas de desgaste ao final de ambos os ensaios. Tal similaridade possivelmente explica a sinergia obtida, que foi ligeiramente positiva, ou seja, a tribocorrosão agravou o desgaste dos materiais, ainda que de maneira pouco significativa.

O conteúdo do presente trabalho foi dividido em seis capítulos, cujo conteúdo será apresentado a seguir.

No Capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica tratando dos aços inoxidáveis ferríticos e suas aplicações, os princípios eletroquímicos sobre a corrosão em aços inoxidáveis, a técnica experimental de ensaios de corrosão usada para obtenção de curvas potenciodinâmicas, a definição de desgaste por deslizamento, o cálculo da taxa de desgaste e, por fim, o conceito de tritocorrosão e as técnicas experimentais para estudá-la.

No Capítulo III são apresentados os materiais, as técnicas e recursos laboratoriais utilizados.

No Capítulo IV é apresentada a metodologia desenvolvida para caracterizar a tribocorrosão em aços inoxidáveis ferríticos.

No Capítulo V são apresentados os resultados obtidos em todos os ensaios e a influência do teor de cromo e dos elementos estabilizantes na resistência à tribocorrosão dos aços inoxidáveis ferríticos.

No Capítulo VI estão as principais conclusões do estudo.

Por fim, no Capítulo VII estão algumas propostas de trabalhos futuros decorrentes das análises e conclusões do presente trabalho.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços inoxidáveis ferríticos: composição química e aplicações

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas que contém entre 11 e 30% de Cr com teores de Ni, C e N, que são elementos austenitizantes. Mas, no geral, dependem basicamente do teor de Cr.

São largamente utilizados na fabricação de talheres, pias, coifas, fogões, “linha branca” (fornos elétricos, fornos de micro-ondas, geladeiras, máquinas de lavar roupa, etc.), utensílios domésticos, revestimentos internos, etc. Com altos teores de Cr e Mo, tem excepcional resistência à corrosão localizada em meios contendo cloretos, onde os aços austeníticos falham. São indicados, por exemplo, para tubulações de soluções aquosas contendo cloretos ou água do mar.

Os aços com baixos teores de Cr, 11%, tem grande aplicação em sistemas de exaustão de automóveis de baixa motorização. Com teores entre 16 e 18% de Cr, são usados em ornamentos automotivos e utensílios de cozinha. Em teores acima de 19%, até 30% de Cr, são utilizados para aplicações que exigem alta resistência à corrosão e oxidação. Neste último caso, geralmente contém Al ou Mo, baixo teor de C além de elementos estabilizantes como Titânio e Nióbio, para prevenir a sensibilização (LABIAPARI et al., 2017).

Nos anos 80, o Brasil iniciou um programa nacional para usar os biocombustíveis como uma das suas principais fontes de energia, em particular o etanol produzido da cana de açúcar. Um dos principais motivos de se ter manutenção anual das plantas industriais é o desgaste prematuro de componentes mecânicos utilizados no processo de obtenção desses biocombustíveis. De um modo geral, o principal material usado em usinas, no processo de produção do etanol, é o aço estrutural com baixo teor de carbono. O motivo para justificar essa escolha é o baixo custo do material, entretanto sua boa soldabilidade é, também, um fator importante (LABIAPARI et al., 2013). O principal problema é que o aço carbono não tem boa resistência à corrosão.

Dessa forma, o aço inoxidável ferrítico pode ser um grande “trunfo” para o mercado de cana de açúcar, visto que, por possuir baixo teor cromo e pouca (ou nenhuma) adição de níquel, o seu custo é relativamente baixo quando comparado aos outros aços inoxidáveis. Labiapari et al. (2013), mostram a diferença de desempenho (Figura 2.1) de um aço carbono (A36) comparado com aço inoxidável ferrítico (P410D). As linhas pontilhadas referem-se à redução de espessura de uma placa de aço carbono e as linhas cheias referem-se aos aços inoxidáveis. As localizações 1, 2, 3 e 4, indicadas na Figura 2.1, são relativas às quatro posições ao longo da coluna A mostrada na Figura 2.2, referentes aos pontos nos quais foram analisados a redução de espessura ao longo do tempo e onde há fluxo de cana de açúcar.

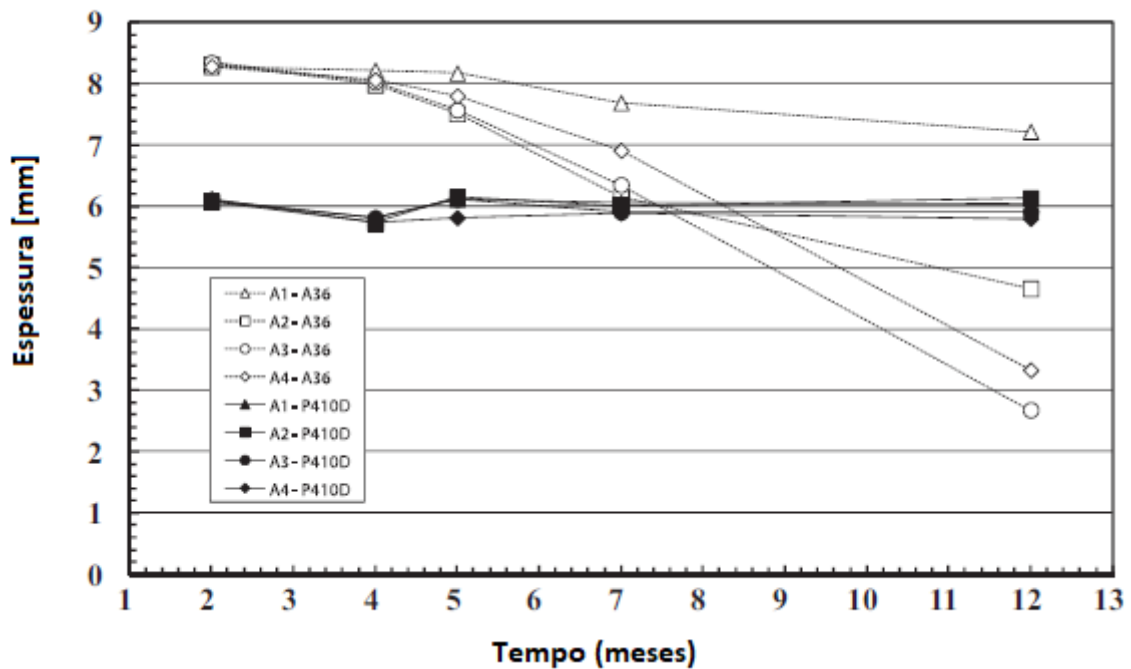


Figura 2.1 - Perda de espessura de placas de aço carbono e de aço inoxidável ferrítico durante 10 meses em campo de teste (LABIAPARI ET AL., 2013).

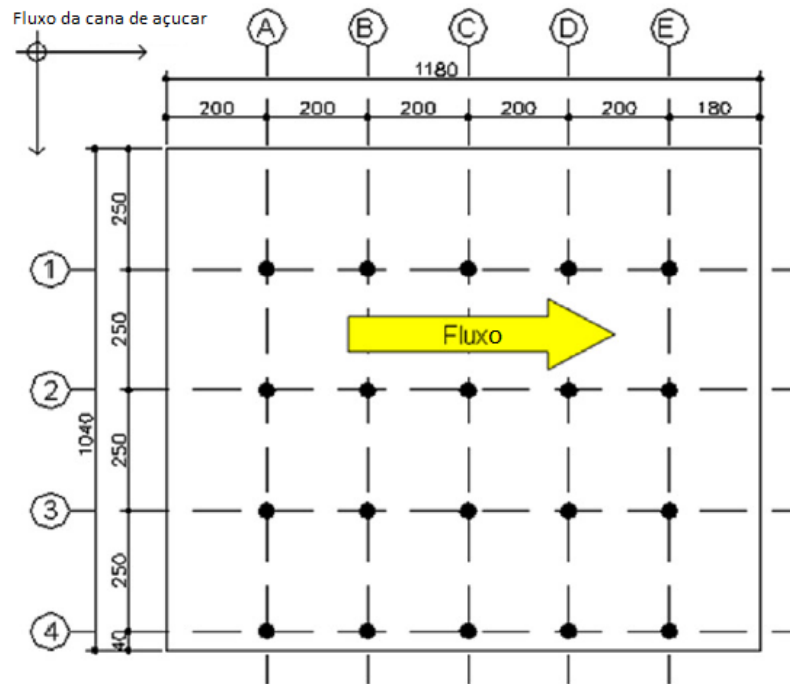


Figura 2.2 - Mapa dos pontos selecionados para avaliar a perda de espessura das amostras (LABIAPARI ET AL., 2013).

Os resultados mostrados na Figura 2.1 sugerem que os aços inoxidáveis apresentam um comportamento melhor do que os aços carbono sob as condições testadas onde a componente corrosiva é mais relevante.

Os aços inoxidáveis ferríticos, por possuírem cromo em sua composição química, são mais resistentes à corrosão do que os aços carbono, que não possuem cromo. A Figura 2.3 mostra, em um ensaio de corrosão atmosférica, como a resistência à corrosão aumenta com o teor de cromo na liga. Isso ocorre porque o cromo, presente no aço inoxidável, reage espontaneamente com o ambiente e forma uma fina camada (1-2 nm de espessura) de óxido que protege o material contra a ação corrosiva e é responsável pelo fenômeno da passividade nestes materiais (MISCHLER; SPIEGEL; LANDOLT, 1999).

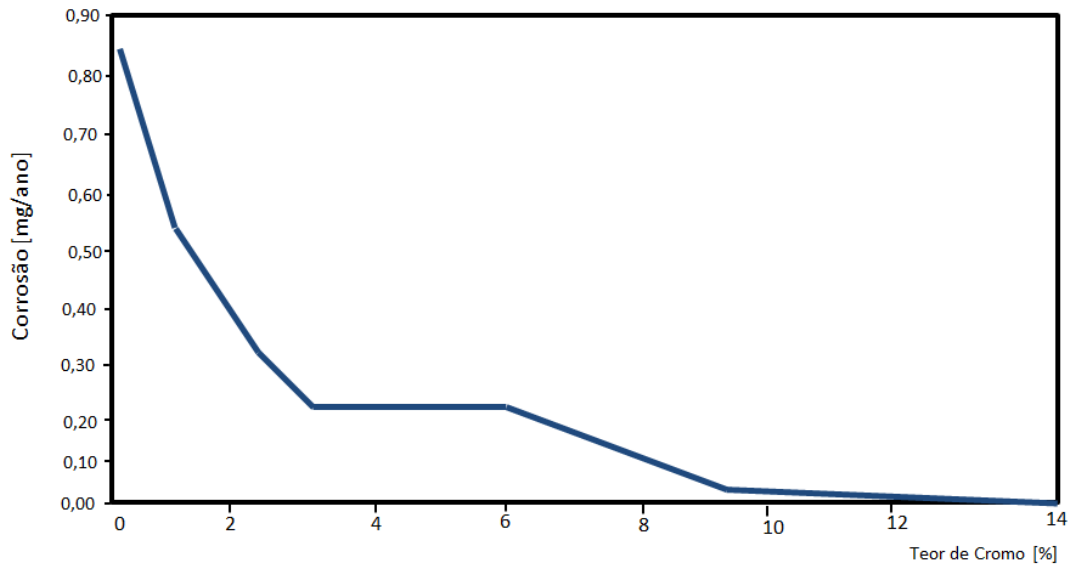


Figura 2.3 - Passividade nos aços inoxidáveis com o aumento do teor de cromo (SEDRIKS, 1996).

2.1.1. Corrosão eletroquímica nos aços inoxidáveis

A corrosão de um metal é um processo químico ou eletroquímico no qual os átomos da superfície de um metal sólido reagem com o meio corrosivo. Geralmente, o meio corrosivo é uma substância líquida, mas alguns gases e até mesmo outros metais podem agir como meio corrosivo (DAVIS, 2001).

A corrosão eletroquímica, que na maioria das ocasiões ocorre em meios aquosos, é causada por um fluxo de elétrons de um metal para o outro, ou de uma parte da superfície do metal para outra parte da mesma superfície onde as condições permitem o fluxo elétrico (DAVIS, 2001). Tais condições ocorrem quando a célula eletroquímica, cujos componentes são enunciados a seguir (GENTIL, 2007), é formada:

- a) *Ânodo*: eletrodo em que há oxidação (corrosão) e onde a corrente elétrica, na forma de íons metálicos positivos, flui no eletrólito;
- b) *Eletrólito*: condutor (usualmente um líquido) contendo íons que transportam a corrente elétrica do ânodo para o cátodo;
- c) *Cátodo*: eletrodo onde a corrente elétrica flui do eletrólito ou o eletrodo no qual as cargas negativas (elétrons) provocam reações de redução;
- d) *Circuito metálico*: ligação metálica entre o ânodo e o cátodo por onde escoam os elétrons, no sentido ânodo-cátodo.

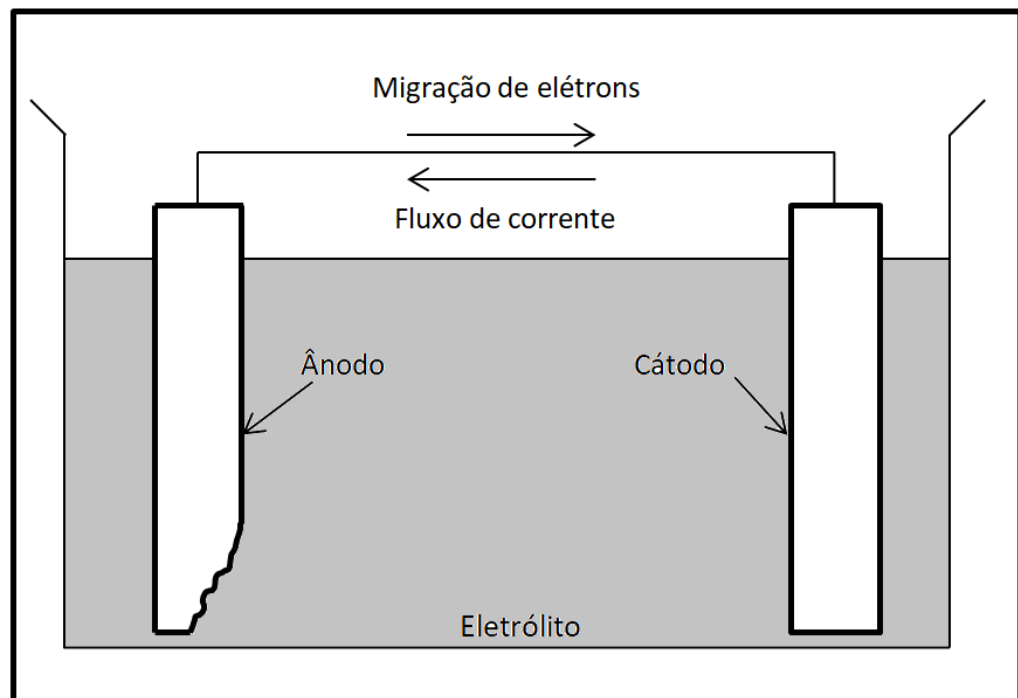


Figura 2.4 - Célula eletroquímica ou pilha galvânica (GENTIL, 2007).

2.1.2. Fundamentos de eletroquímica na corrosão em meio aquoso

Quando uma superfície metálica entra em contato com uma solução aquosa há a constituição de micro e macro elementos galvânicos ou pilhas locais que, quando em funcionamento, irão favorecer a dissolução de áreas com comportamento anódico (EVANS, 1967). Dessa forma, é possível imaginar o metal como um sólido carregado negativamente cercado por cátions. Essa dissolução é fruto de reações eletroquímicas, que podem ser generalizadas ou localizadas. Como resultado da reação, a interface eletrodo/eletrólito adquire uma estrutura especial, inicialmente proposta por Grahame (1943), chamada de dupla camada elétrica (Figura 2.5), na qual fatores como a separação de cargas entre elétrons no metal e íons na solução, a interação de íons com as moléculas de água, a adsorção de íons no eletrodo e a difusão de espécies, desempenham papéis importantes. A estrutura geral do sistema depende de fatores como agitação da solução, tipo e quantidade de íons presentes (DAVIS, 2001).

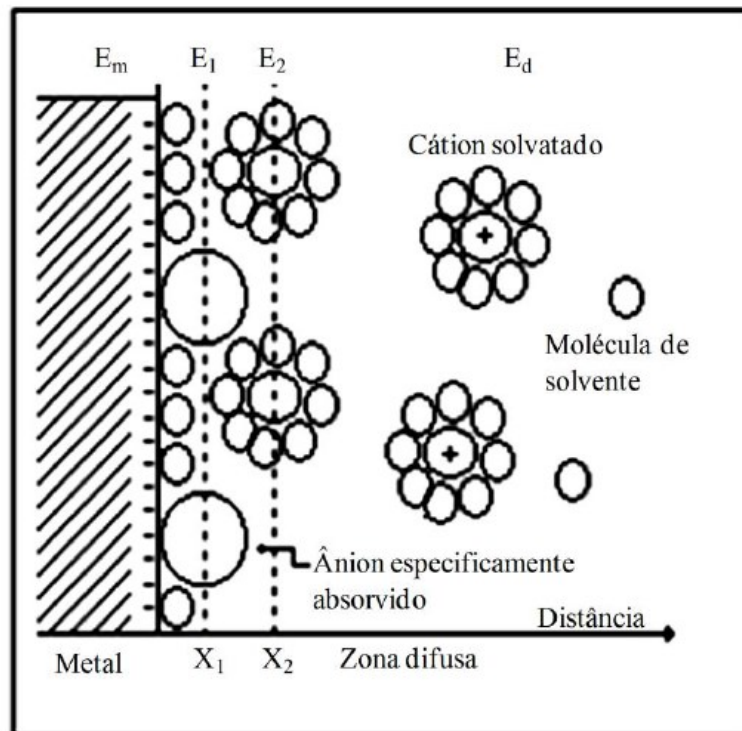


Figura 2.5 - Dupla camada ou interface eletroquímica (Grahame 1947 apud Brett e Brett, 1993).

Três zonas na dupla camada podem ser observadas no modelo proposto por Grahame:

- Plano interno de Helmholtz (IHP) (E_1), que se trata de uma zona de íons que são adsorvidos entre a superfície do eletrodo metálico e o plano de aproximação;
- Plano externo de Helmholtz (OHP) (E_2) é onde ficam a maioria dos cátions e alguns ânions. Este plano passa pelo centro dos íons solvatados mais próximos à superfície do metal;
- A zona difusa (E_d) é a zona que contém cargas mistas que se estendem para o corpo da solução.

A soma dos potenciais (E) das três zonas deve ser igual ao potencial do eletrodo metálico (E_m), mas de sinal contrário (ARDILA, 2013). Na zona difusa, o potencial do metal (E) muda exponencialmente (camada de Gouy-Chapman) até atingir o potencial de equilíbrio (E_z), ao contrário do que ocorre nos planos de Helmholtz, nos quais o potencial varia linearmente (Figura 2.6).

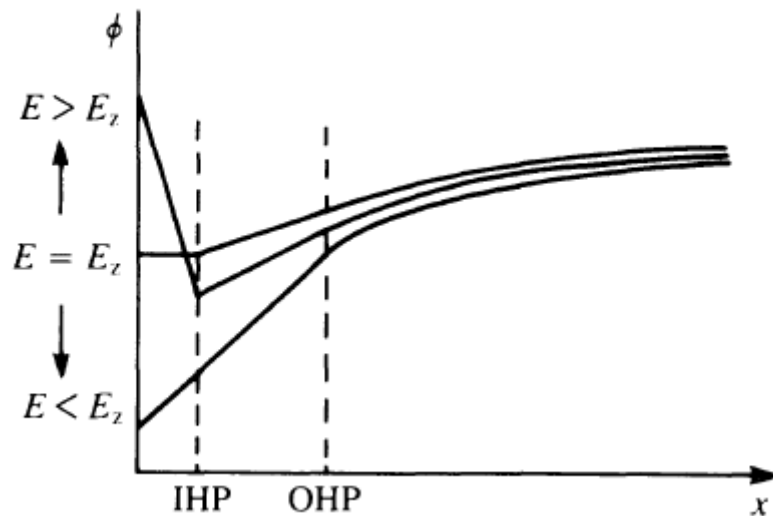


Figura 2.6 - Variação do potencial eletrostático ϕ , com a distância x do eletrodo de acordo com o potencial aplicado (BRETT; BRETT, 1993).

2.1.3. Curva de polarização anódica

Os ensaios corrosivos são realizados para se caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo no material testado, bem como fornecer fundamentos básicos para o controle da corrosão. Um ensaio de corrosão bastante utilizado e de grande importância para este trabalho é o ensaio de polarização potenciodinâmica.

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (STANSBURY, 2000) (SEDRIKS, 1996).

O ensaio de polarização potenciodinâmico é uma técnica para a obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das

curvas de polarização (STANSBURY, 2000). A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente.

Dessa forma, a partir da curva obtida (Figura 2.7), é possível obter parâmetros importantes que determinam o comportamento de um material em um meio corrosivo (LABIAPARI, 2015). Tais parâmetros são:

- a) Densidade de corrente crítica de corrosão (I_c) – É a corrente na qual o aço inicia o processo de passivação. Uma maior corrente crítica de corrosão significa maior dificuldade em se conseguir passivação;
- b) Densidade de corrente de passivação (I_p) – É a mínima corrente adquirida na curva de polarização. Quanto menor essa corrente, maior será a passividade do aço no meio corrosivo em questão;
- c) Potencial de corrosão (E_c) – É o potencial em que ocorre a transição da curva catódica para a anódica;
- d) Potencial de passivação (E_p) – É o potencial que marca o início da passivação. Quanto maior esse potencial, mais difícil é o processo de passivação, ou seja, menor será a resistência à corrosão;
- e) Potencial de pite, de transpassivação ou de ruptura (E_t) – É o potencial onde se extingue a passividade do material, iniciando o processo transpassivo. Quanto maior for este potencial, maior será a resistência do material à corrosão.

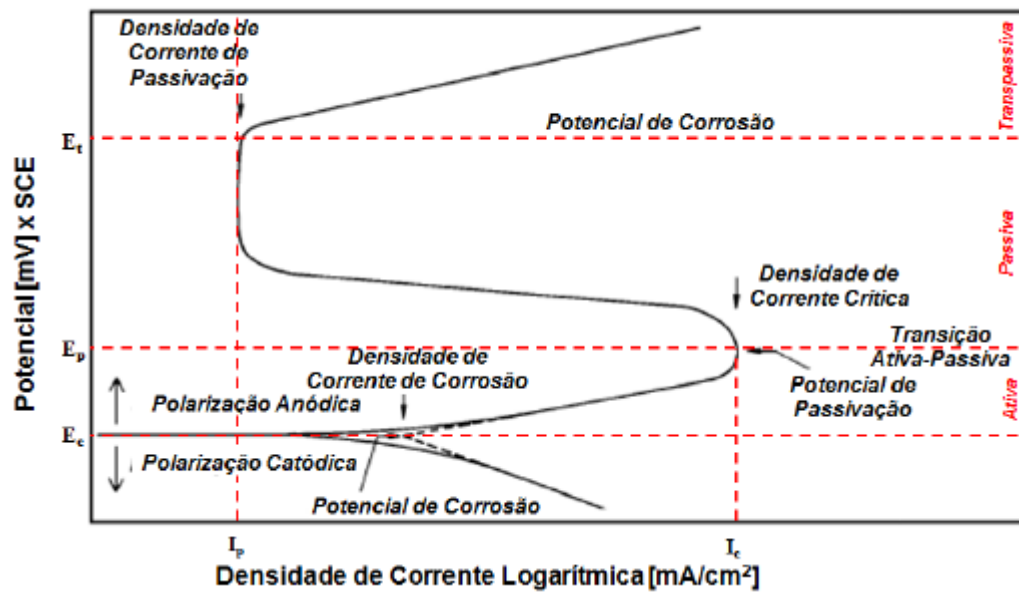


Figura 2.7 - Curva de polarização típica de um ensaio potenciodinâmico em aço inoxidável (SANTANDRÉA, 1999).

Na faixa de potencial entre o potencial de passivação (E_p) e o potencial de pite (E_t), o aço inoxidável possui uma taxa de corrosão muito baixa, porque o aço está passivado. Já o fenômeno da transpassivação, é caracterizado pela grande evolução do oxigênio a partir da eletrólise da água (SEDRIKS, 1996)(EVANS, 1967).

Faria (2006), com o intuito de estudar materiais utilizados em sistemas de exaustão em automóveis, fez o uso da técnica de polarização potenciodinâmica em aços inoxidáveis ferríticos com 16% cromo e diferentes teores de Ti e Nb, conforme Figura 2.8. O eletrólito usado para os ensaios foi um eletrólito sintético a 70°C, oriundo da queima de combustíveis em meio aerado.

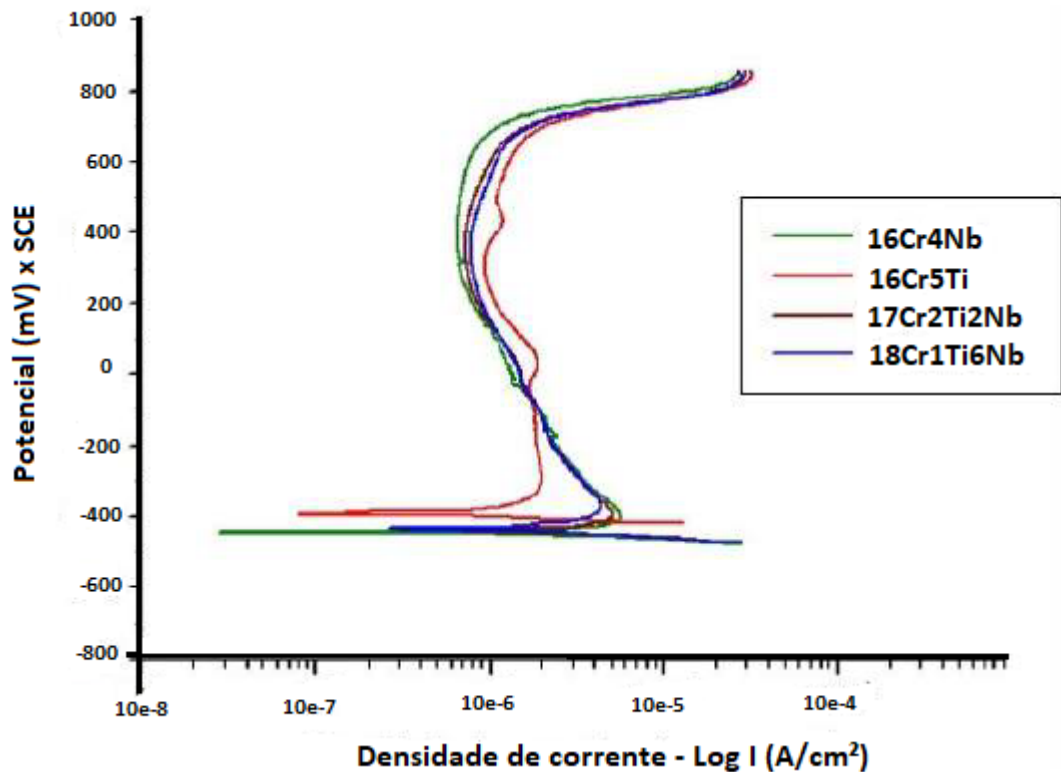


Figura 2.8 - Curva de polarização potenciodinâmica de aços inoxidáveis ferríticos com 16% Cr, estabilizados ao Ti, Nb e ambos. Meio aerado, condensado sintético (pH = 30), 70°C, 0,166mV/s (FARIA, 2006).

De um modo geral, os materiais estabilizados com Ti e Nb apresentaram curvas muito semelhantes, mesmo variando a concentração dos elementos. Em contrapartida, o material estabilizado somente ao Ti apresentou maior densidade de corrente crítica, ou seja, foi mais susceptível à corrosão. O material estabilizado somente com Nb, por sua vez, demonstrou ser o mais resistente à corrosão, já que apresentou menor densidade de corrente crítica que os demais materiais.

O teor de cromo gera alterações na curva de polarização potenciodinâmica mais significativas do que os elementos estabilizantes Ti e Nb. Tal resultado foi comprovado por Sedricks (1996), onde os aços com maior teor de cromo apresentaram densidade de corrente crítica significativamente menor (Figura 2.9).

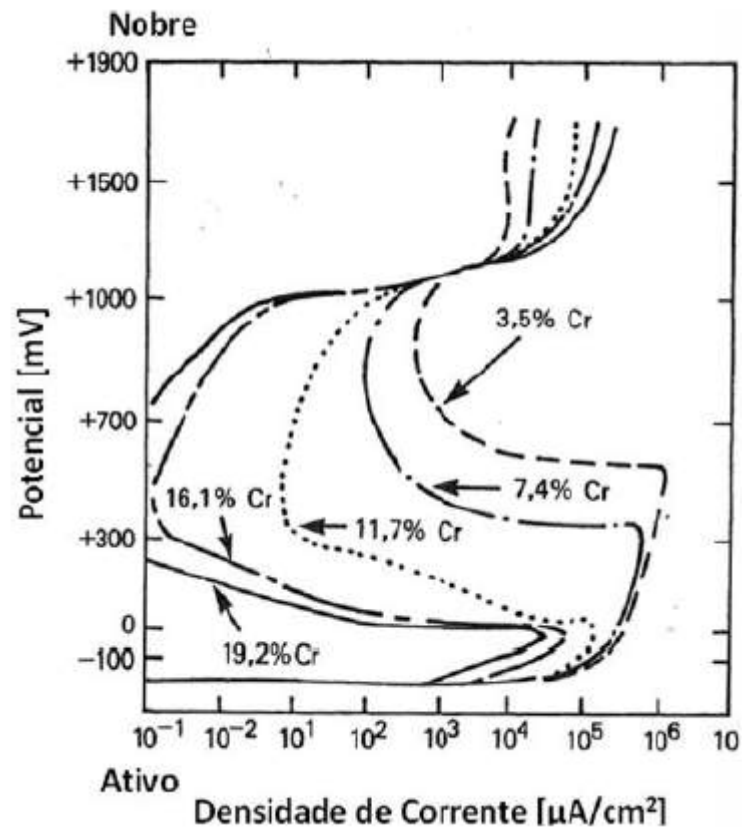


Figura 2.9 - Efeito do teor de Cr em ligas Fe-Cr-Ni no comportamento de curvas de polarização anódica em meio 2N H_2SO_4 a 90°C (SEDRICKS, 1996).

Ardila (2013), usou a técnica de polarização potenciodinâmica em ambiente desaerado (Figura 2.10) para testar a resistência a corrosão na solução de um normal (1N) de H_2SO_4 nos seguintes aços inoxidáveis: aços P430A e P430E (ferríticos de 16% Cr), aços P409 e P410 (ferríticos de 11% Cr) e aço P304 (austenítico de 18% Cr e 8% Ni).

Foi constatado que o comportamento dos aços ferríticos (P409, P410, P430A e P430E) é ativo-passivo, mas o aço inoxidável austenítico P304 se comportou de maneira aparentemente totalmente passiva, já que não foi possível visualizar, com certeza, a zona ativa-passiva, ou seja, não foi possível identificar claramente o potencial de início da passivação (ARDILA, 2013).

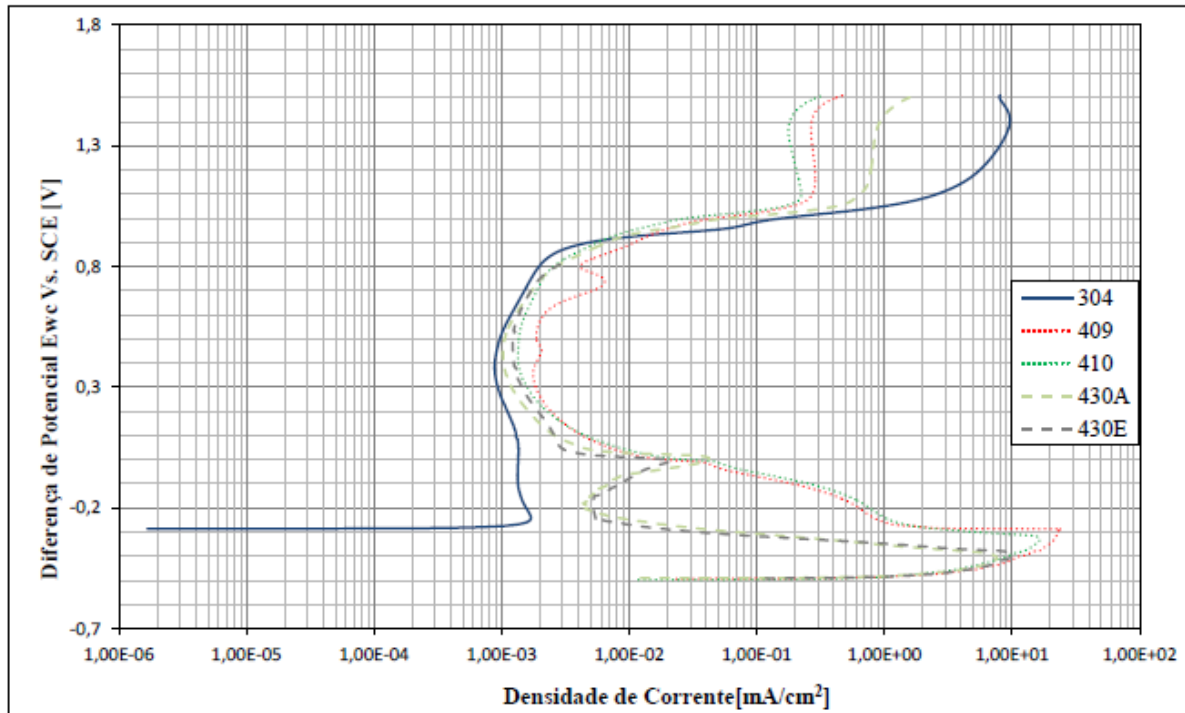


Figura 2.10 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em meio 1N H_2SO_4 (ARDILA, 2013).

2.1.4. Metodologia para o levantamento das curvas de polarização

Os principais componentes de uma bancada para realização do levantamento das curvas polarização são um potenciostato, ligados aos eletrodos da célula eletroquímica, um sistema de aquisição de dados e um sistema de processamento de dados. O potencial entre a amostra (eletrodo de trabalho) e o eletrodo de referência, associado à corrente circundante pelo eletrodo auxiliar, definirão as características de corrosão das amostras (eletrodo de trabalho). A montagem para a execução do experimento é representada na Figura 2.11.

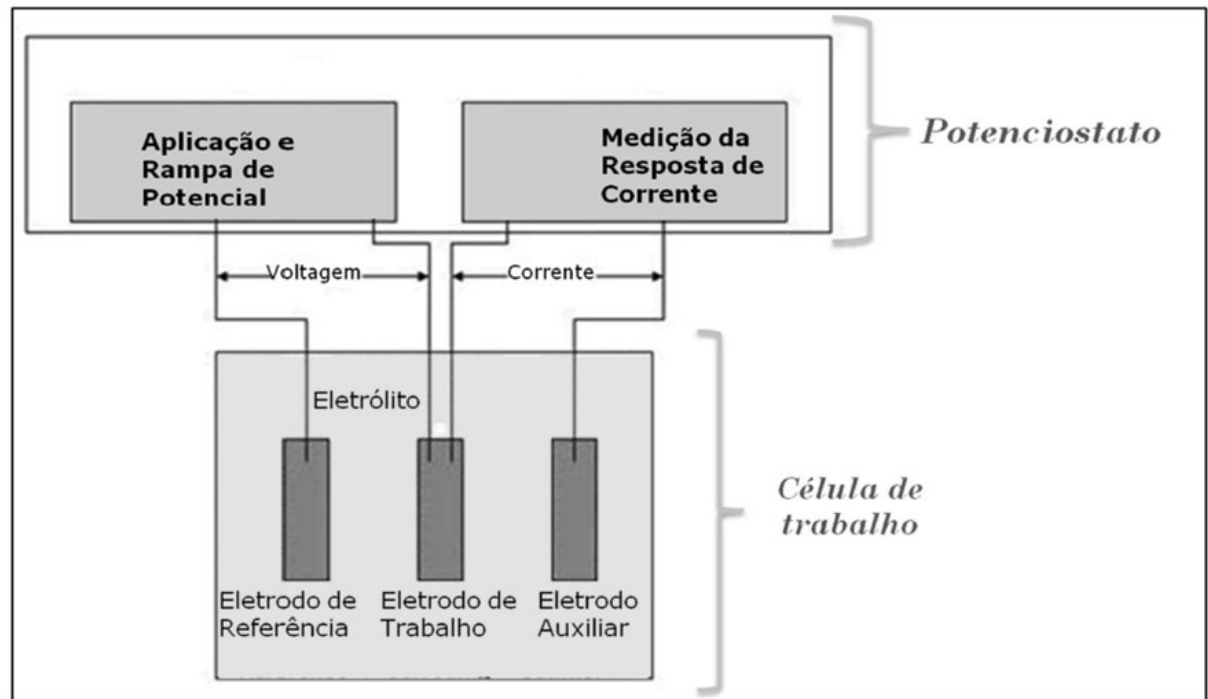


Figura 2.11 - Montagem para obtenção das curvas de polarização. Aplicação de rampa de potencial (ARDILA, 2013).

Os componentes dessa montagem são assim definidos:

- a) Eletrodo de referência: Seu potencial é constante e conhecido, permitindo conhecer o potencial que existe no processo estudado.
- b) Eletrodo de trabalho: Este é o objeto de estudo, ou seja, é o eletrodo para ser analisado.
- c) Eletrodo auxiliar: É não polarizável e inerte. Fica unido ao eletrodo de trabalho, geralmente como cátodo. Normalmente, é de platina ou grafite.
- d) Potenciostato: É responsável por fornecer uma voltagem através de uma rampa de potencial entre o eletrodo de referência e eletrodo de trabalho. Por outro lado, também é responsável por medir a corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar.

2.2. Corrosão em aços inoxidáveis

Em conceitos bem difundidos e aceitos universalmente pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2007).

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, ela transforma constantemente os materiais metálicos, de forma com que a durabilidade e o desempenho destes deixem de satisfazer os fins a que se destinam (GENTIL, 2007)

De acordo com (FONTANA, 1986) e (REVIE, 2011), a corrosão dos aços inoxidáveis pode acontecer das seguintes formas: uniforme ou generalizada, por pite, por fresta, por fadiga e sob tensão, intergranular, galvânica e em altas temperaturas. Neste trabalho, porém, é de especial interesse a corrosão intergranular.

2.2.1. Corrosão Intergranular

A corrosão intergranular é caracterizada por ataques localizados ao longo dos contornos de grão, ou imediatamente adjacentes a estes, enquanto a maior parte dos grãos permanece praticamente inalterada. Esta forma de corrosão é geralmente associada com os efeitos químicos de segregação ou fases específicas que precipitaram nos contornos de grão. Tal precipitação pode produzir zonas de menor resistência à corrosão na vizinhança imediata. Um exemplo clássico é a sensitização dos aços inoxidáveis (Figura 2.12). Contornos de grão, com precipitados ricos em cromo, levam a um esgotamento local do cromo imediatamente adjacente a estes precipitados, deixando essas áreas vulneráveis a ataque corrosivo em certos meios eletrolíticos (AHMAD, 2006).

As soluções que existem para prevenir a sensitização são (ARDILA, 2013):

- a) O decréscimo da percentagem de carbono no aço, o que torna mais difícil a formação de carbonetos.
- b) O uso de elementos de estabilização na liga, como Ti e Nb, que têm uma maior afinidade para o carbono que o cromo.

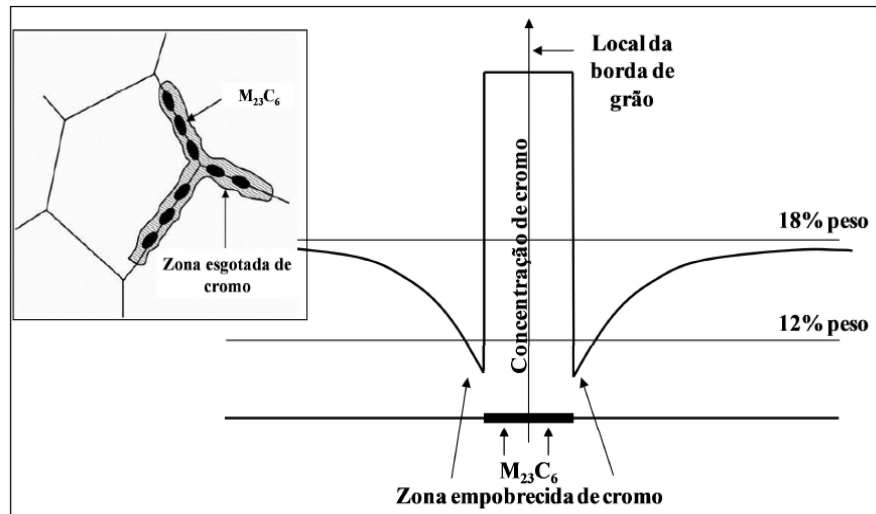


Figura 2.12 - Sensibilização dos aços inoxidáveis (SEDRIKS, 1996).

A Figura 2.13 mostra as regiões (em destaque) de um aço inoxidável ferrítico que sofreram corrosão intergranular.

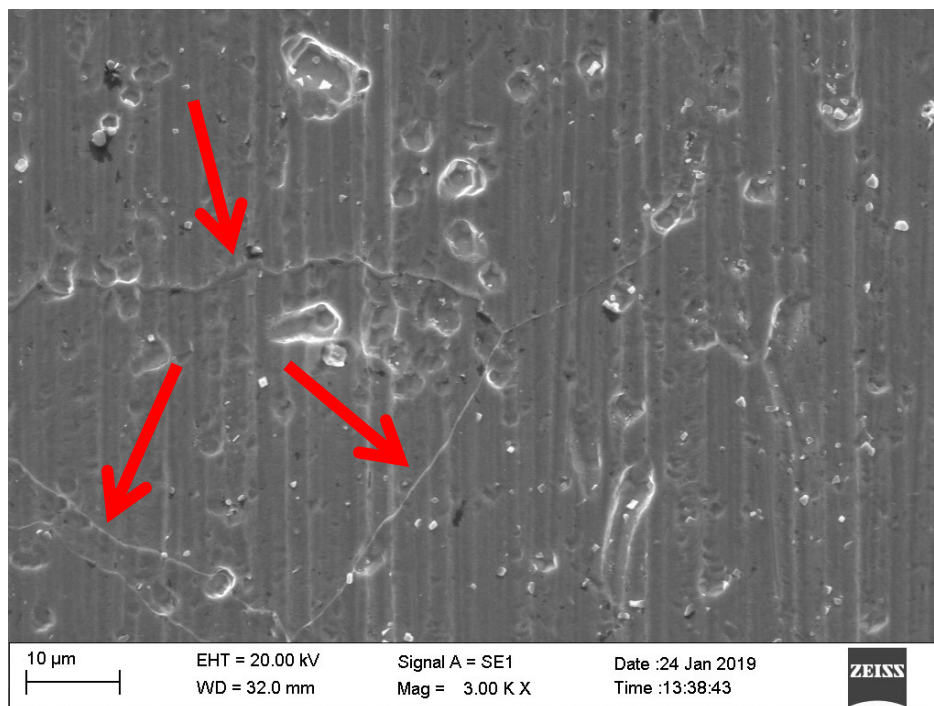


Figura 2.13 - Aço inoxidável ferrítico 430 A (16 % de cromo) submetido à corrosão intergranular, evidenciada pelas setas vermelhas.

2.3. Desgaste por deslizamento

2.3.1. Definição

O desgaste por deslizamento ocorre quando duas superfícies sólidas deslizam uma sobre a outra gerando perda de material. Quando estas superfícies não são lubrificadas, se tem o desgaste por deslizamento a seco, que geralmente ocorre em atmosfera aberta, ou seja, na presença de oxigênio e umidade.

Muitos métodos experimentais têm sido usados para estudar o desgaste por deslizamento. Estudos a respeito de desgaste são usualmente realizados em laboratório ou para detectar qual o mecanismo de desgaste operante em um determinado tribo-sistema, ou para simular aplicações práticas e prover informações úteis a respeito da taxa de desgaste e coeficiente de atrito (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

2.3.2. Tipos de desgaste

De um modo geral, os danos superficiais são causados por adesão, reações triboquímicas, fadiga superficial e abrasão. Muitos fatores influenciam o mecanismo predominante. O tipo de contato (elástico ou plástico) é função da força tangencial na superfície, da área de contato e das propriedades do material, tal como o limite de escoamento. Além do tipo de deformação, as propriedades do corpo e do contra corpo, os elementos interfaciais, as condições de carregamento determinam os tipos de mecanismos de desgaste atuantes e o ambiente (GAHR, 1987).

Os principais fatores que regem os mecanismos de desgaste por deslizamento são: esforços mecânicos, temperatura e fenômenos oxidativos. A complexidade do desgaste em condições de deslizamento surge devido ao fato de que esses três fatores são inter-relacionados e podem ser influenciados tanto pela carga normal aplicada como pela velocidade de deslizamento. O desgaste por deslizamento relaciona os efeitos mecânicos e térmicos envolvidos no deslizamento entre materiais em termos da influência da velocidade de deslizamento e da carga normal na temperatura interfacial (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

2.3.3. Desgaste abrasivo

O movimento relativo entre duas superfícies em contato sob uma carga aplicada pode ter como consequência o desgaste por deslizamento. O desgaste associado à presença de partículas duras, tanto na forma de elementos da estrutura de uma ou ambas as superfícies como na forma de partículas livres no contato, é conhecido por desgaste abrasivo. Todavia, estabelecer uma distinção entre os tipos de desgaste abrasivo e por deslizamento não é tão evidente, visto que, em algumas condições de deslizamento, debris podem ser gerados e provocar desgaste abrasivo (GAHR, 1987).

Os debris, também chamados de partículas de terceiro corpo, podem atuar de duas formas na interface do contato entre o corpo e o contra corpo: ou deslizando, situação em que estão aderidos a um dos corpos, ou rolando na interface do contato, conforme mostra a Figura 2.14.

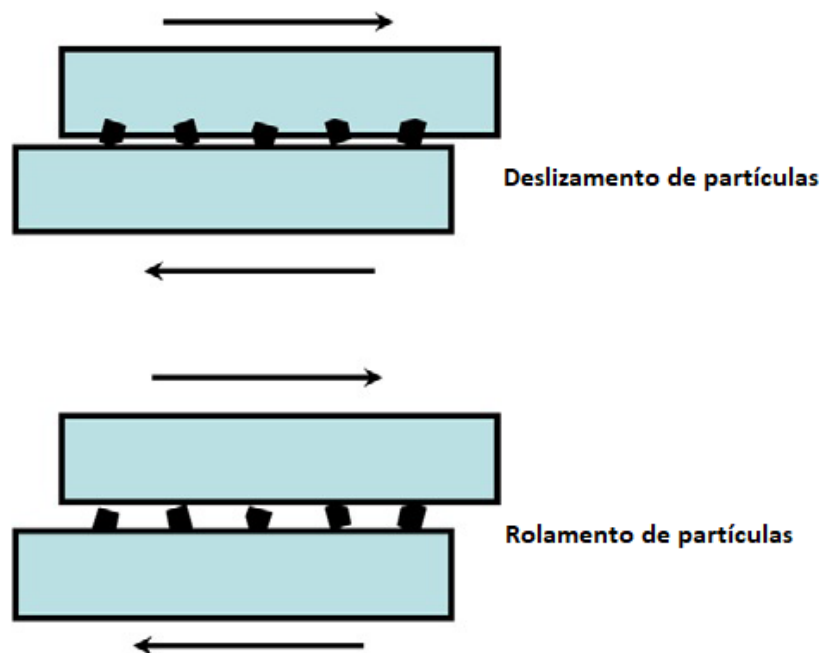


Figura 2.14 - Abrasão por deslizamento e por rolamento de partículas geradas durante o deslizamento entre dois corpos (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

O desgaste abrasivo por deslizamento de partículas também pode ocorrer quando asperezas de uma superfície dura ou partículas duras deslizam sobre uma superfície mais macia e danificam a interface por deformação plástica ou fratura. No caso de materiais dúteis com alta tenacidade à fratura (como metais e ligas), as asperidades duras ou as partículas

duras resultam em fluxo plástico no material mais macio. Nos metais, as asperidades em contato deformam plasticamente até mesmo para cargas extremamente baixas. Já nos materiais frágeis com baixa tenacidade à fratura, o desgaste ocorre por fratura frágil. Nesses casos, as zonas desgastadas consistem em perda de material decorrente do surgimento e propagação de trincas (GOHAR; RAHNEJAT, 2012).

2.3.4. Desgaste oxidativo ou triboquímico

As superfícies dos metais são normalmente cobertas por uma fina camada de óxido (de espessura nanométrica) que pode impedir o contato metal-metal e, portanto, evitar a formação de adesão e reduzir a tendência do desgaste adesivo. Nesse sentido, os óxidos nas superfícies dos metais são favoráveis à diminuição do desgaste dos metais. Entretanto, essa camada de óxido pode ser removida ou não, dependendo das propriedades do material e das condições de contato.

Quando a dureza do material abaixo da camada de óxido é baixa, ou quando a carga no contato é relativamente alta, há deformação plástica do material e as asperidades existentes na superfície mais dura irão penetrar através da camada de óxido, levando ao contato metal-metal. Nesse caso, o desgaste por abrasão ou por adesão ocorrerá dependendo das propriedades mecânicas e químicas dos metais em contato. O efeito benéfico da camada de óxido é mínimo e a taxa de desgaste é geralmente elevada.

No início do processo de desgaste, a camada original de óxido na superfície do metal é removida quando a asperidade dura desliza sob a mesma, fazendo com que o metal fique exposto. O metal exposto reage rapidamente com o oxigênio do ar e forma uma nova camada de óxido, que em seguida serão removidas novamente pelas próximas asperidades. Esse ciclo “químico-mecânico” se repete durante o processo de desgaste oxidativo, produzindo partículas de desgaste oriundas da remoção da camada de óxido.

2.4. Taxa de desgaste

A remoção de material no desgaste pode envolver tanto fratura dúctil, quanto fratura frágil. A dureza, como propriedade plástica, é mais importante que o módulo de elasticidade para materiais dúcteis, em que o desgaste ocorre geralmente após um significativo fluxo plástico (WILLIAMS, 2005). No modo de fratura dúctil, a remoção de material envolve deformação plástica.

Neste caso, a equação Eq.2.1, denominada de equação de Archard, estabelece que a taxa de desgaste, Q , igual ao volume desgastado (V) por unidade de comprimento desgastado (S) é diretamente proporcional à carga normal e inversamente proporcional à dureza do material e pode ser escrita da seguinte forma:

$$Q = \frac{V}{S} = \frac{KW}{H} \quad (2.1)$$

onde: W é a carga normal total aplicada; K é uma constante que depende de fatores como a fração de material deslocado e da geometria das partículas, podendo ser usada como uma medida da severidade do desgaste, sendo denominada coeficiente de desgaste adimensional; H é a dureza da peça.

Para desgaste por deslizamento o coeficiente dimensional de desgaste, k , é definido conforme a equação Eq.2.2:

$$k = \frac{K}{H} \quad (2.2)$$

O coeficiente, k , também pode ser descrito como Q/W , sendo a resistência ao desgaste correspondente ao inverso desta taxa de desgaste ($1/k$). Estas equações estabelecem que, para uma carga constante, a taxa de remoção de material por distância de escorregamento, Q , é inversamente proporcional à dureza (H). Por outro lado, esse parâmetro Q é diretamente proporcional à carga W , se um mesmo mecanismo atua durante o processo de desgaste. No desgaste por fratura frágil, a taxa de desgaste depende mais da tenacidade do material do que da dureza, pois o desgaste do material ocorre através da propagação de trincas (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

2.5. Tribocorrosão

2.5.1. Definição

Em muitos sistemas tribológicos os materiais em contato são expostos a um ambiente corrosivo e, portanto, submetidos tanto a esforços mecânicos quanto à ação química. Implantes ortopédicos, bombas para aplicações químicas e processamento de alimentos ou equipamentos de mineração, são exemplos de tribo-sistemas envolvidos por essa combinação de esforços. Sob tais condições, a taxa de degradação de um contato tribológico não pode ser

predita simplesmente conhecendo a resistência ao desgaste na ausência de efeito corrosivo, tampouco prever a resistência à corrosão na ausência de desgaste mecânico. O motivo dessa incerteza é que, em sistemas tribocorrosivos, a degradação química e mecânica não são independentes umas das outras e a sinergia de ambos os efeitos pode resultar em uma alta taxa de desgaste (STEMP; MISCHLER; LANDOLT, 2001a).

A tribocorrosão é um processo baseado na degradação de superfícies de materiais submetidos à ação combinada de uma carga mecânica e uma ação corrosiva pelo ambiente (interações químicas e/ou eletroquímicas) (PONTHIAUX et al., 2004). De um ponto de vista físico, a tribocorrosão inclui uma variedade de fenômenos degradativos mecânicos e químicos, referentes à degradação corrosiva, ao desgaste acelerado por corrosão, à erosão-corrosão, ao desgaste oxidativo e à abrasão em meio corrosivo. Entretanto, na literatura, o termo tribocorrosão é frequentemente usado de maneira mais restrita, referindo-se apenas ao contato por deslizamento como ação mecânica.

A Figura 2.15 mostra a classificação dos mecanismos de desgaste que envolvem tanto a ação mecânica quanto a corrosiva.

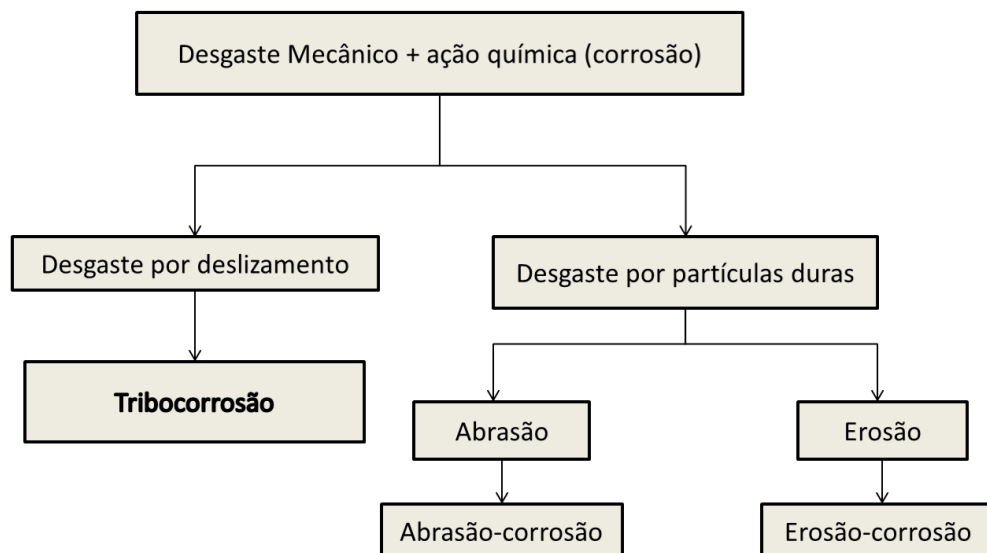


Figura 2.15 - Classificação de tribo-sistemas com a ação mecânica e a corrosiva.

Os sistemas tribocorrosivos sofrem influência de diversos parâmetros (Figura 2.16) que contribuem de diferentes formas, na dinâmica da formação (e da degradação) da camada passiva de óxido de cromo, presente na superfície dos aços inoxidáveis.

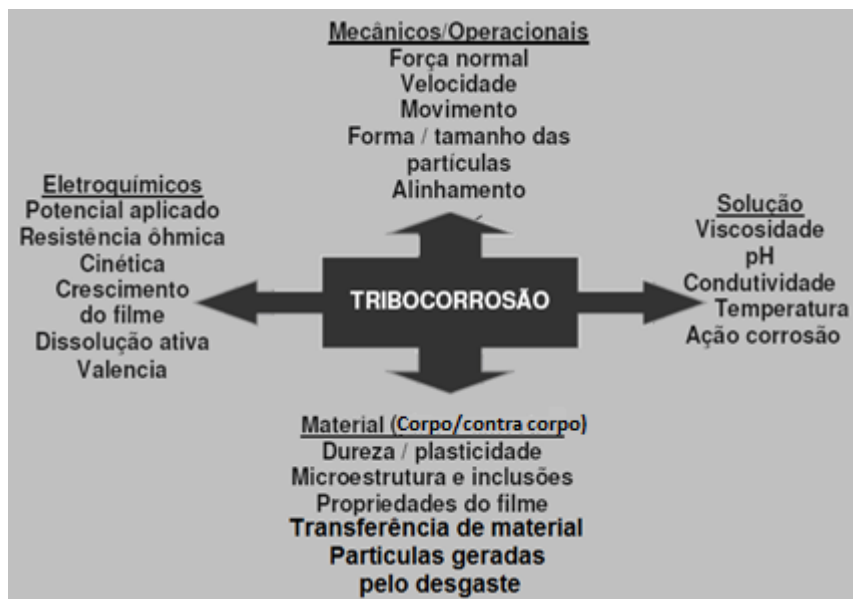


Figura 2.16 - Fatores que podem influenciar um sistema de tribocorrosão (MISCHLER; SPIEGEL; LANDOLT, 1999).

Conforme já explicado (tópico 2.1.1), quando os metais entram em contato com uma solução aquosa, há a formação da dupla camada de elétrons. Em sistemas tribocorrosivos ambos os processos (mecânico e químico) coexistem e essa combinação de efeitos leva a uma modificação significativa do efeito da componente mecânica e eletroquímica sobre a amostra (Figura 2.17).

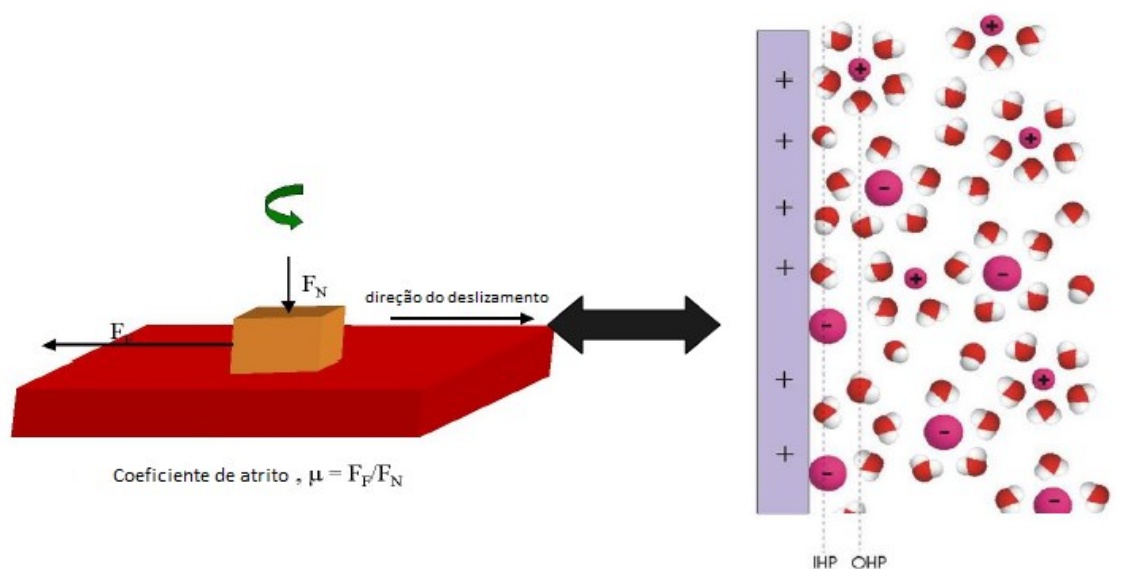


Figura 2.17 - Modelo de um contato tribológico (esquerda) e dupla camada elétrica (direita) (GALVELE 1978, apud SANTOS, 2006).

Conforme já explicado no tópico 2.2.1, a estrutura geral da dupla camada elétrica depende, dentro outros fatores, da agitação da solução na qual o material está imerso, que altera as distâncias entres os planos de Helmholtz e, conseqüentemente, a distribuição de potencial em relação à superfície do metal.

2.5.2. Modelo de tribocorrosão lubrificada

Segundo Cao e Mischler (2018) os efeitos de lubrificação nos modelos de tribocorrosão precisam ser considerados juntamente com os fatores químicos e mecânicos. Por possuir uma baixa viscosidade, a água e as soluções aquosas geralmente criam filmes hidrodinâmicos muito finos e, portanto, o seu efeito lubrificante não pode ser negado. Entretanto, as aceleradas reações químicas que ocorrem durante a tribocorrosão frequentemente produzem superfícies pouco rugosas, que podem melhorar o efeito lubrificante de filmes hidrodinâmicos muito finos.

O conceito de força normal efetiva (F_{eff}) para esses contatos é mostrado na Figura 2.18. Devido à rugosidade superficial das superfícies, o contato real entre dois corpos é composto de vários contatos entre as asperidades. Em condições de lubrificação, o filme hidrodinâmico ficará entre essas pequenas junções e suporta parte da força normal aplicada. Como resultado, a força real aplicada nos contatos das asperidades (que é chamada força normal efetiva) será reduzida quando comparada com uma condição não lubrificada, na qual a carga normal aplicada é suportada exclusivamente pelas asperidades em contato (CAO; MISCHLER, 2018).

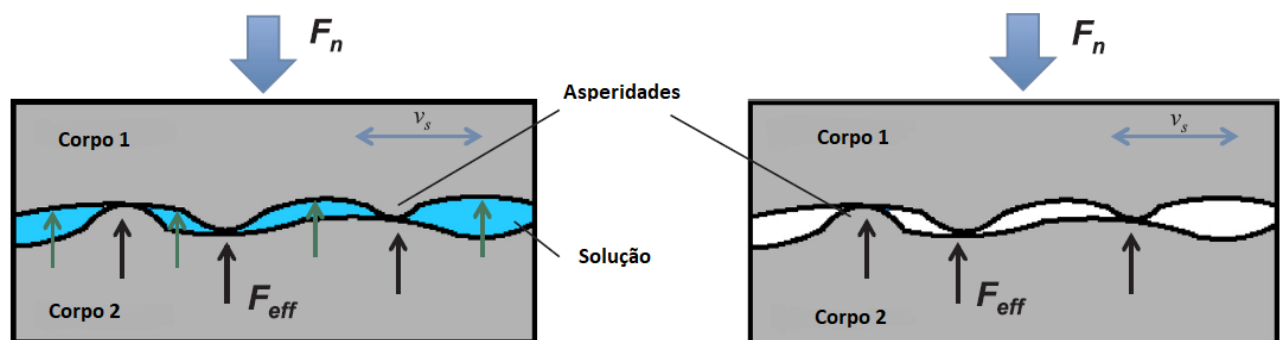


Figura 2.18 - Esquema da força normal efetiva em condições (a) lubrificadas e (b) não lubrificadas (CAO; MISCHLER, 2018).

2.5.3. Partículas terceiro corpo na tribocorrosão

Alguns modelos tribocorrosivos consideram apenas um único modo de desgaste, isto é, apenas deformação plástica ou fadiga dos metais e assumem que as partículas arrancadas da superfície desgastada sairão do contato imediatamente. Entretanto, na realidade filmes relativamente espessos são formados por corrosão a alta temperatura ou por partículas de desgaste compactadas no contato. Esses filmes que separam os dois corpos iniciais do contato são chamados de terceiro corpo. Em tribocorrosão, o acúmulo de partículas de terceiro corpo implica em uma interação muito complexa entre fatores químicos e mecânicos que dificilmente podem ser descritos usando conceitos de contato de dois corpos.

Mischler et al (1999), estudaram o comportamento de um aço carbono em um meio tribocorrosivo variando as forças normais e também a dureza do aço através de tratamentos térmicos apropriados. Foi comparado o desgaste químico e mecânico obtido com os modelos usados no desgaste acelerado pela corrosão e pelo desgaste mecânico. Os resultados obtidos não forem coerentes com os previstos pelos modelos que consideram apenas o contato de dois corpos. Ao analisar as marcas de desgaste, foi observado uma grande quantidade de marcas de abrasão oriundas de partículas compostas de partículas de óxido de ferro compactadas.

A Figura 2.19 demonstra os possíveis caminhos das partículas de terceiro corpo em sistemas tribocorrosivos. O primeiro corpo é assumido como um metal passivo dúctil e o segundo corpo como um contra corpo duro e inerte quimicamente. Primeiramente, em sistemas tribocorrosivos, as partículas de desgaste podem ser ejetadas da superfície de contato e o metal pode ser oxidado em íons, especialmente nas áreas despassivadas após o desgaste (situação 2 e 9). A outra possibilidade é que as partículas destacadas permaneçam no contato e se tornem um terceiro corpo, ao invés de serem expulsas do contato (situação 3). Então, as partículas de terceiro corpo podem sofrer deformações de duas maneiras possíveis: eles podem ser deformados em pequenos pedaços e finalmente ejetados para fora do contato (situação 5), ou então podem ser transferidas para o primeiro e segundo corpo (situação 4 e 6). Durante a deformação e transferência do terceiro corpo, metais desprotegidos da camada passiva podem ser expostos e depois oxidados, formando íons (situação 8) (CAO; GUADALUPE MALDONADO; MISCHLER, 2015).

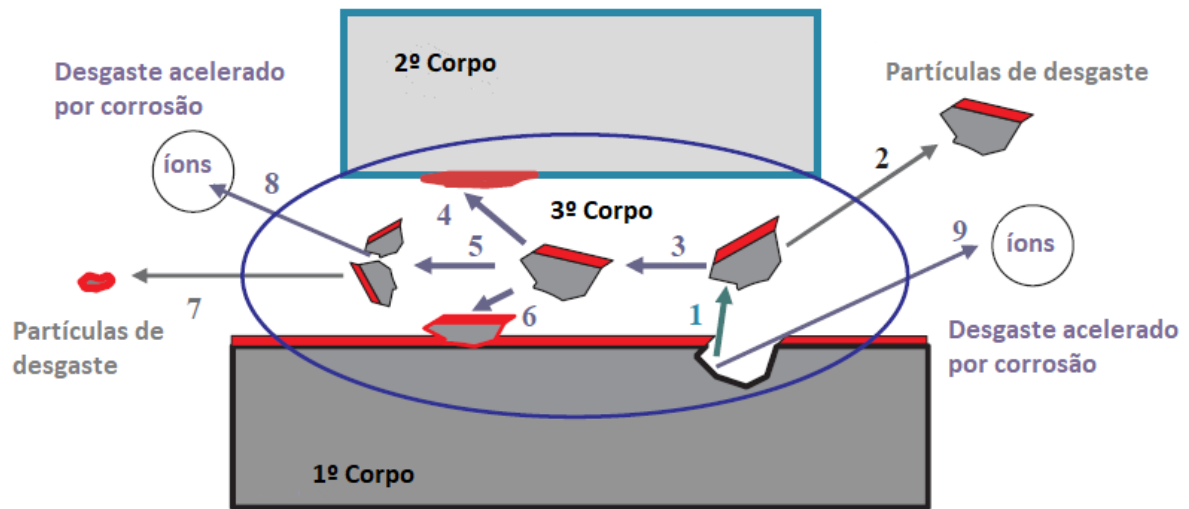


Figura 2.19 - Esquema de possíveis fluxos de massa em um sistema de tribocorrosão (MISCHLER, 2008).

Os debris formados, caso permaneçam no contato entre o corpo e o contra corpo, sofrerão ação mecânica, ou seja, serão deformados, fragmentados e cominuídos até que as partículas sejam suficientemente pequenas e formem uma tribocamada (JIANG, STOTT e STACK, 1998). Segundo Oliveira (2018), essas tribocamadas formadas podem atuar de modo a proteger o material, diminuindo tanto o atrito quanto o desgaste ou, em alguns casos, pode atuar de forma a intensificar o desgaste, caso o seu potencial de formação seja inferior ao seu potencial de destruição.

2.5.4. Técnicas experimentais

O estudo do fenômeno da tribocorrosão envolvendo desgaste por deslizamento requer métodos experimentais que permitam distinguir os fenômenos mecânicos e químicos ou, ainda, fenômenos eletroquímicos. Os métodos eletroquímicos são, particularmente, bem adaptáveis para esse propósito, uma vez que as condições mecânicas e eletroquímicas são bem definidas.

Segundo Landolt (2006), o estudo da tribocorrosão requer um método experimental que permita distinguir o fenômeno eletroquímico do mecânico. A utilização de métodos eletroquímicos é adequada, uma vez que eles permitem a simulação do efeito corrosivo do meio através da imposição de potenciais externos, tendo como resposta densidades de corrente. Dessa forma, os métodos eletroquímicos permitem determinar in situ e em tempo

real a quantidade de metal transformado em óxido ou íons dissolvidos usando uma simples medição de corrente.

Pesquisas sobre eletroquímica e tribologia têm estudado fenômenos de tribocorrosão usando focos diferentes. Enquanto que os estudos da área de corrosão e eletroquímica têm se interessado no estudo da cinética de repassivação de superfícies metálicas ativadas através do deslizamento, os tribologistas, por sua vez, têm seu interesse voltado para a o efeito da oxidação superficial no processo de desgaste mecânico (LANDOLT, 2006).

Dessa forma, o ensaio tribocorrosivo é composto tanto pelo equipamento usado no ensaio de corrosão, que é um potenciostato, quanto por um tribômetro que faz testes de desgaste com deslizamento conforme mostra a Figura 2.20, que ilustra um ensaio de deslizamento com movimento alternado.

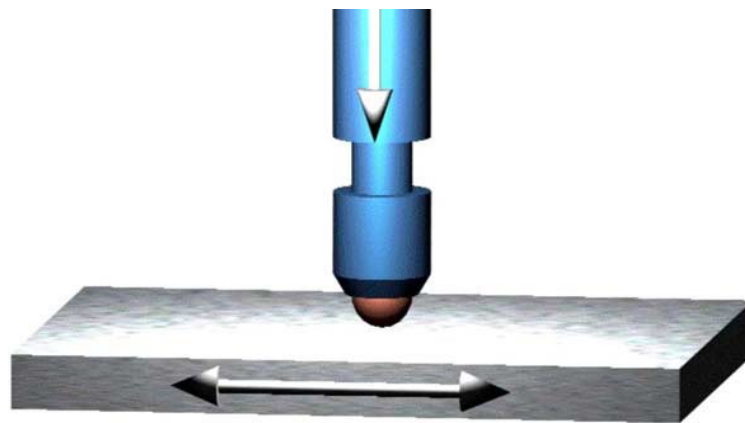


Figura 2.20 - Exemplo esquemático do teste de desgaste do tipo recíproco (MILAN et al., 2005).

A Figura 2.21 mostra as diversas configurações de tribômetros podem ser usados para a realização de ensaios tribocorrosivos (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001).

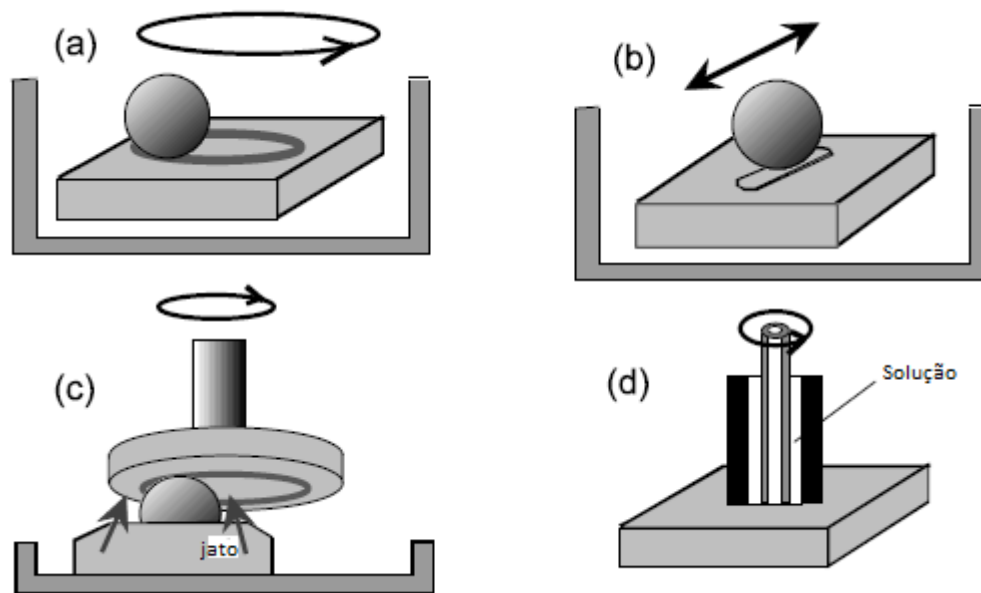


Figura 2.21 - Arranjos experimentais usados em testes tribocorrosivos. (a) Pino rotativo em placa submersa, (b) movimento alternado com placa submersa, (c) esfera estacionária com disco rotativo e eletrólito inserido no contato por jato, (d) microtubo de cerâmico rotativo servindo de condutor do eletrólito (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001).

A montagem pino-disco da Figura 2.21 (a) possibilita ensaios com velocidade constante, a Figura 2.21 (b) mostra uma montagem esfera plano em movimento alternado, a Figura 2.21 (c) trata de um sistema pino-disco invertido, que proporciona retirada dos debris de desgaste a área da trilha de desgaste. A montagem mostrada na Figura 2.21 (d), trata de uma configuração que utiliza um pino cerâmico que gira na superfície no metal, neste tipo de montagem não existe uma célula de corrosão, a solução eletrolítica entra no contato por um canal no interior do tubo cerâmico.

Ponthiaux et al. (2004), através de ensaios do tipo pino rotativo em placa submersa, analisaram a influencia do potencial aplicado no coeficiente de atrito médio de um aço inoxidável austenítico AISI 316 (17 % de cromo) contra uma esfera de alumina. Para tanto, foram realizados testes potenciodinâmicos com e sem aplicação de carga, para analisar a influência da componente mecânica na resposta em corrente e, simultaneamente, a curva do coeficiente de atrito foi obtida conforme a varredura do potencial foi realizada (Figura 2.22).

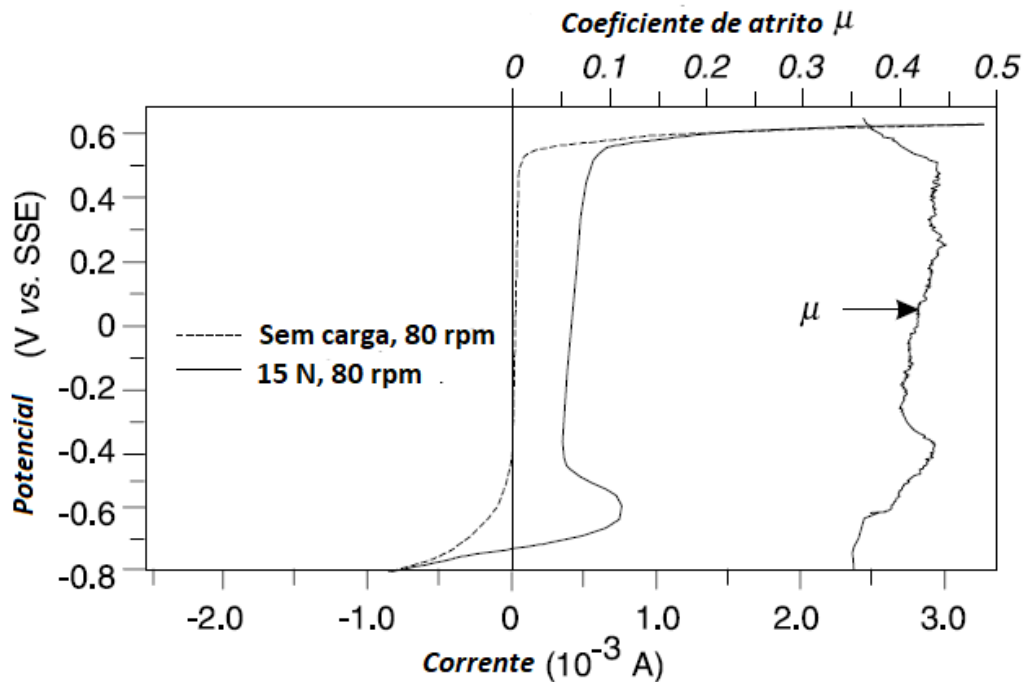


Figura 2.22 - Curvas de polarização potenciodinâmica de um aço AISI 316 em 0.5M H₂SO₄ e a variação do coeficiente de atrito com a varredura do potencial (PONTHIAUX et al., 2004).

Foi constatado que o coeficiente de atrito depende do estado eletroquímico do material na área de contato: um elevado coeficiente de atrito é notado onde as condições de polarização levam à passivação do material. Em contrapartida, o menor coeficiente de atrito é obtido na faixa de potencial onde há a maior despassivação no contato. Dessa forma, o fato do coeficiente de atrito diminuir com o aumento da taxa de dissolução do material pode estar relacionado com o aparecimento de uma tribocamada no contato oriunda de produtos de corrosão que gera um efeito lubrificante (PONTHIAUX et al., 2004).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Introdução

A Figura 3.1 mostra o esquema representando as diversas atividades desenvolvidas no decorrer do trabalho.

3.2. Materiais das amostras

Foram utilizados os seguintes materiais nos ensaios de corrosão, deslizamento e tribocorrosão:

- DIN 14003 (nome comercial - P410D) – Aço inoxidável ferrítico com 11% Cr não estabilizado ao Ti. É um dos aços inoxidáveis com menor valor comercial.
- ASTM S40910 (nome comercial - P409A) – Aço inoxidável ferrítico com 11% Cr estabilizado ao Ti.
- ASTM S43000 (nome comercial - P430A) – Aço inoxidável ferrítico com 16% Cr não estabilizado. Tem custo mais baixo que os aços inoxidáveis austeníticos, tendo a principal utilização para cutelaria.
- ASTM S43000 (nome comercial - P430E) – Não há distinção em norma para o aço citado anteriormente. É também ferrítico com 16% Cr, mas é estabilizado ao Nb. Tem custo mais baixo que os aços inoxidáveis austeníticos, tendo a principal utilização para cutelaria e estampagem.
- ASTM A36 – Aço baixo carbono de múltiplas aplicações, principalmente em função do custo reduzido.

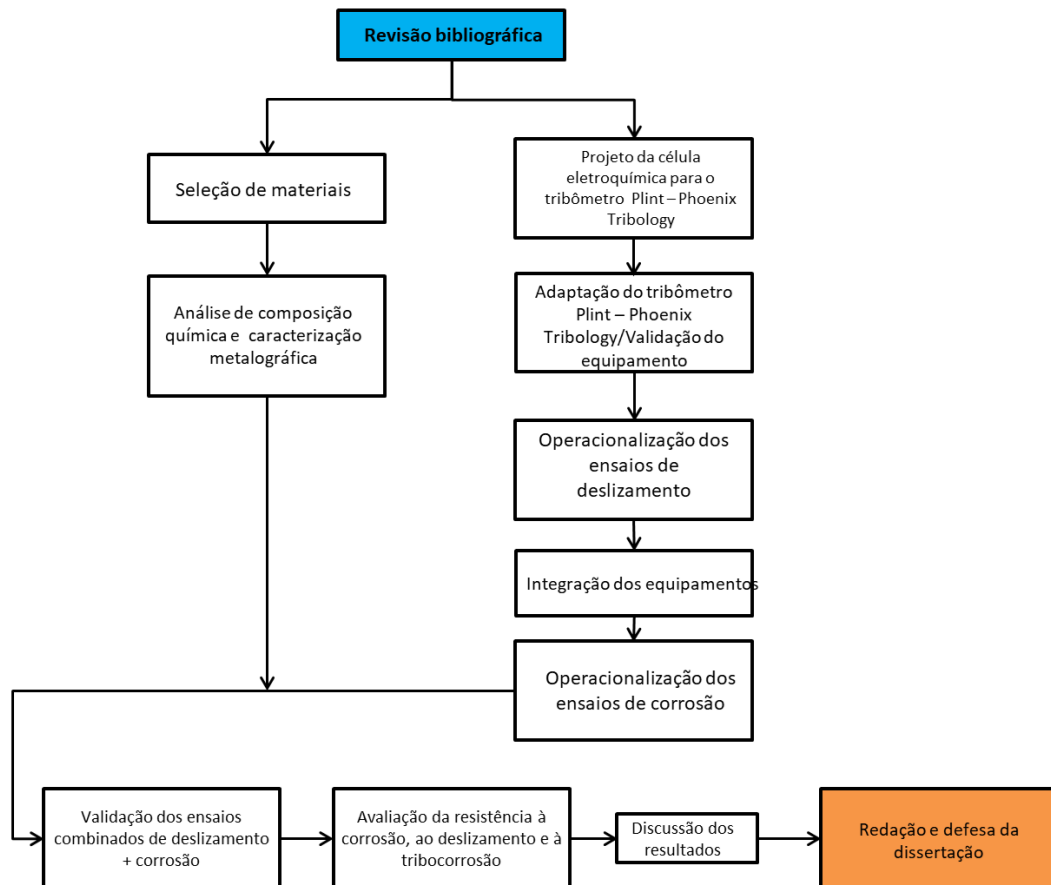


Figura 3.1 - Esquema das atividades realizadas no trabalho.

3.3. Caracterização química das amostras

Os materiais utilizados foram quimicamente caracterizados por diferentes equipamentos conforme o elemento que se desejava quantificar, garantindo, assim, maior precisão (LABIAPARI, 2015). Dessa forma, tem-se que:

- C e S foram analisados pela técnica de absorção de infravermelho no equipamento do fabricante Leco, modelo *CS444*®;
- N, por sua vez, foi analisado pela técnica de termocondutividade no equipamento do fabricante Leco, modelo *TC436*®;

- Os demais elementos químicos dos aços inoxidáveis foram analisados pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X no equipamento do fabricante ThermoARL, modelo 9900.

3.4. Análise metalográfica

A preparação metalográfica das amostras foi feita nas seguintes etapas: corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico.

Os materiais foram cortados com tesoura guilhotina e em seguida com disco abrasivo refrigerado. Dessa forma, eliminam-se as regiões encruadas oriundas do corte com a tesoura e, bem como, evita-se o sobreaquecimento durante o corte com o disco refrigerado.

Após a etapa de corte, as amostras passaram por processo de embutimento em resina polimérica com o uso do dispositivo do fabricante BUEHLER, modelo *Simplimet 1000*®. Em seguida, nas etapas de lixamento e polimento, foi utilizado o equipamento *Abramin*® do fabricante Struers. Para desbaste foram utilizadas as lixas P120, P220, P320, P500 e P600 e, em seguida, polidas com pasta diamantada de 9,3 e 1 μm de diâmetro.

Todas as amostraram foram atacadas quimicamente para que a microestrutura de cada uma fosse revelada. Como cada material possui diferença na resistência à corrosão, utilizou-se de métodos distintos para cada material, conforme mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Tempos e tipo de ataque metalográfico para cada material.

Aço	Tempo [s]	Ataque	Composição da solução
11CrTi	50	Vilella	1 g de ácido pícrico + 5 ml de ácido clorídrico + 100 ml de álcool etílico
11Cr	80	Vilella	
16Cr	50	Vilella	
16CrNb	50	Vilella	
A36	12	Nital	5% ácido nítrico + 95% de álcool etílico

3.5. Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados com o uso de dois equipamentos integrados: um tribômetro Plint-Phoenix Tribology TE 67 e um potenciostato/galvanostato do fabricante *Biologic*, modelo *SP150*. Para tanto, foram levantadas as curvas potenciodinâmicas de cada material, sendo que cada material foi submetido a três repetições do ensaio.

O uso do tribômetro para os ensaios de corrosão foi necessário para que o eletrólito fosse agitado tal como ocorre nos ensaios tribocorrosivos. Dessa forma é razoável comparar as curvas potenciodinâmicas de ambos os ensaios, já que o efeito de turbulência oriundo da agitação do eletrólito está presente nas duas situações.

O potenciostato/galvanostato é dotado “softwares” de aquisição e processamento de dados *EC Lab® V10.18* e *EC Lab Express® V5.4*, respectivamente. Assim como os “hardwares”, os “softwares” também são do fabricante *Biologic*. A faixa permissível de aplicação do potencial é de $\pm 2,0$ V.

Considerando que o tribômetro Plint-Phoenix Tribology TE 67 não foi concebido para ensaios tribocorrosivos, uma cuba foi projetada especificamente para permitir esta dissertação (Figura 3.2 e Figura 3.3). Assim, a célula de corrosão (representada pelo componente 2 da Figura 3.3 e mostrada em detalhes na Figura 3.4) foi produzida em material polimérico (PVC) possuindo um orifício no qual a amostra é exposta a 30 ml do eletrólito de 1N H₂SO₄ em água destilada. Essa quantidade de eletrólito foi necessária para que a ponta do capilar de Lugin (extensão do eletrodo de referência) ficasse em contato com o fluido e, ao mesmo tempo, a cerca de 2 mm de distância da superfície da amostra, de forma que o fluxo de elétrons do processo eletroquímico fosse detectado pelo eletrodo de referência. Como contra eletrodo foi utilizada uma gaze de platina. Já como eletrodo de referência utilizou-se calomelano saturado (SCE).

Para que os efeitos de agitação do eletrólito fossem ainda mais próximos dos que existem nos ensaios tribocorrosivos, optou-se por colocar o porta esfera com uma esfera no suporte do tribômetro de modo que não existisse contato com a superfície da amostra.

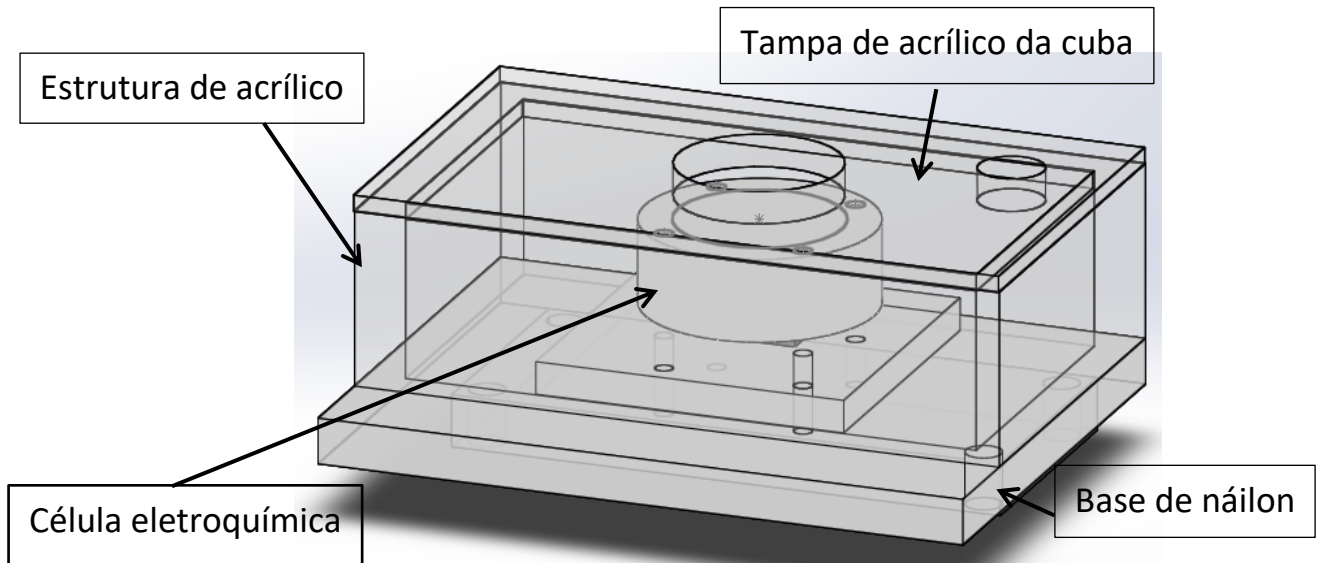


Figura 3.2 - Cuba de acrílico para retenção dos gases oriundos do ensaio de corrosão e célula eletroquímica.

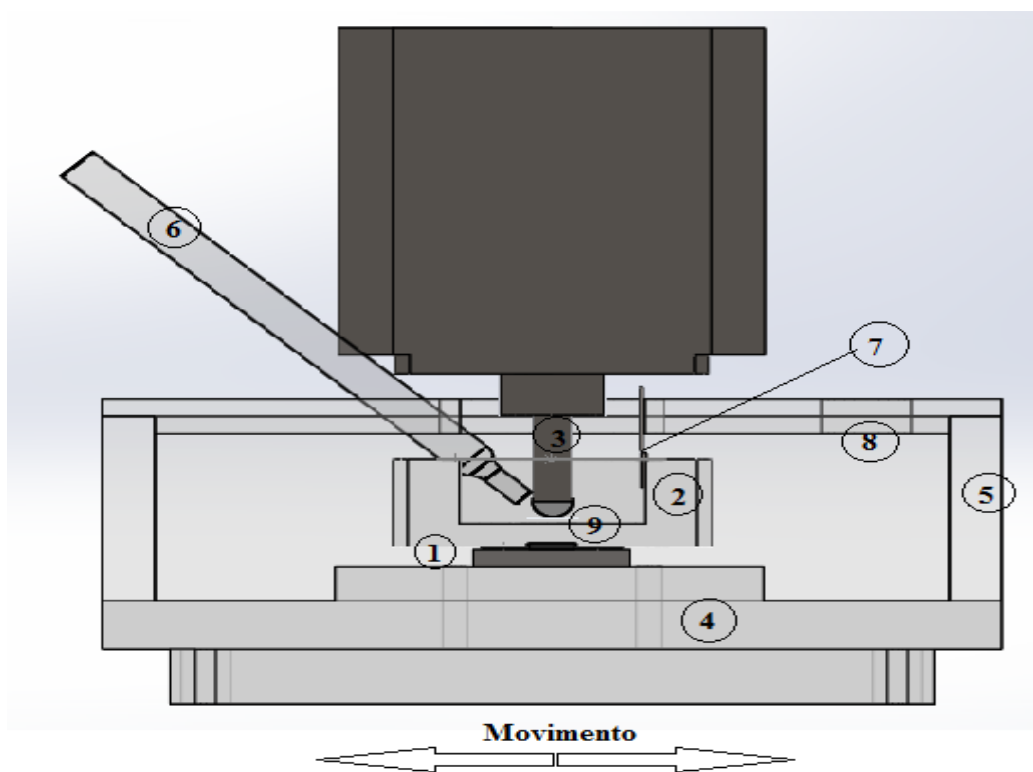


Figura 3.3 - Célula eletroquímica adaptada ao tribômetro Plint – Phoenix Tribology. (1) Eletrodo de trabalho (amostra) e anel de vedação; (2) célula de corrosão feita de PVC; (3) pino; (4) base de náilon; (5) cuba para contenção dos gases feita de acrílico; (6) capilar de Lugin e eletrodo de referência; (7) eletrodo auxiliar; (8) furo para exaustão de gases; (9) esfera de zircônia.

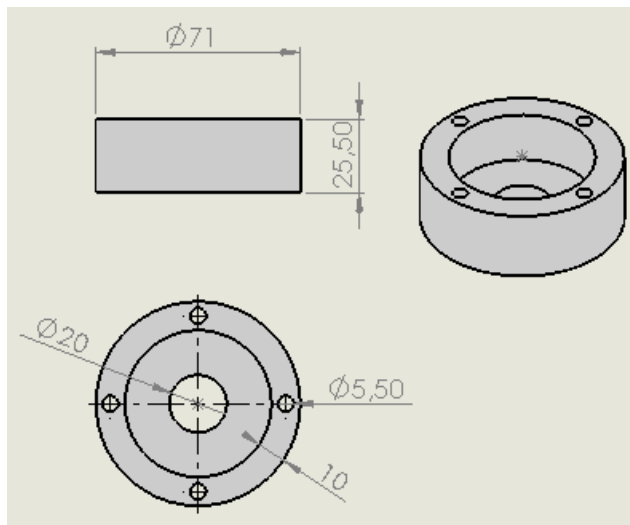


Figura 3.4 - Desenho da célula de corrosão feita de PVC. Dimensões em milímetros.

Segundo Ardila (2013), é importante evitar grandes flutuações no intervalo de tempo entre o final da preparação da amostra e o início do ensaio, pois isso é um controle indireto da formação da camada passiva em atmosfera aberta, garantindo maior estabilidade das curvas de polarização. Após a preparação das amostras, que inclui as etapas de lixamento e limpeza com ultrassom e acetona por 15 minutos, as amostras aguardavam entre 8 e 12 horas antes de serem colocadas em contato com a solução para início do ensaio.

Objetivando a estabilização do potencial de circuito aberto, os ensaios de corrosão foram precedidos de 10 minutos para que então o teste fosse efetivamente iniciado. A varredura do potencial para obtenção das curvas potenciodinâmicas se deu a uma taxa de 1,1 mV/s. Tal valor é bem próximo ao de 1 mV/s, utilizado por autores como Labiapari (2015) e Narvaez (2017). O potencial de circuito aberto (OCP) era de aproximadamente -500 mV para todos os ensaios. Dessa forma, e considerando a faixa permissível de aplicação do potencial, determinou-se que o potencial inicial seria de -0,100 mV e o potencial final seria de 1,600 mV. Portanto, os ensaios têm duração de 32 minutos a partir do instante em que se estabiliza o potencial de circuito aberto.

Cada amostra teve sua massa aferida três vezes antes e depois de cada ensaio em uma balança de precisão 10^{-5} g, da marca Sartorius, modelo MC210S, a fim de se calcular a variação da massa.

3.6. Ensaios tribológico de deslizamento

Os ensaios tribológicos de deslizamento foram realizados no tribômetro Phoenix-Plint TE 67 (esquematizado na Figura 3.5) no modo alternativo com amplitude de 5 mm, frequência de 2 Hz, carga normal de 10 N e como contra corpo uma esfera de zircônia com diâmetro de 5 mm. Este tribômetro possui uma célula de carga para medição da força de atrito e também um sensor LVDT adaptado para a medição da posição do corpo em relação ao contra corpo em cada ciclo do movimento alternado durante o ensaio. Todos os testes foram feitos utilizando a cuba com a célula (Figura 3.3) usada nos ensaios de corrosão, devido à praticidade de se fazer testes com fluidos no interior da mesma.

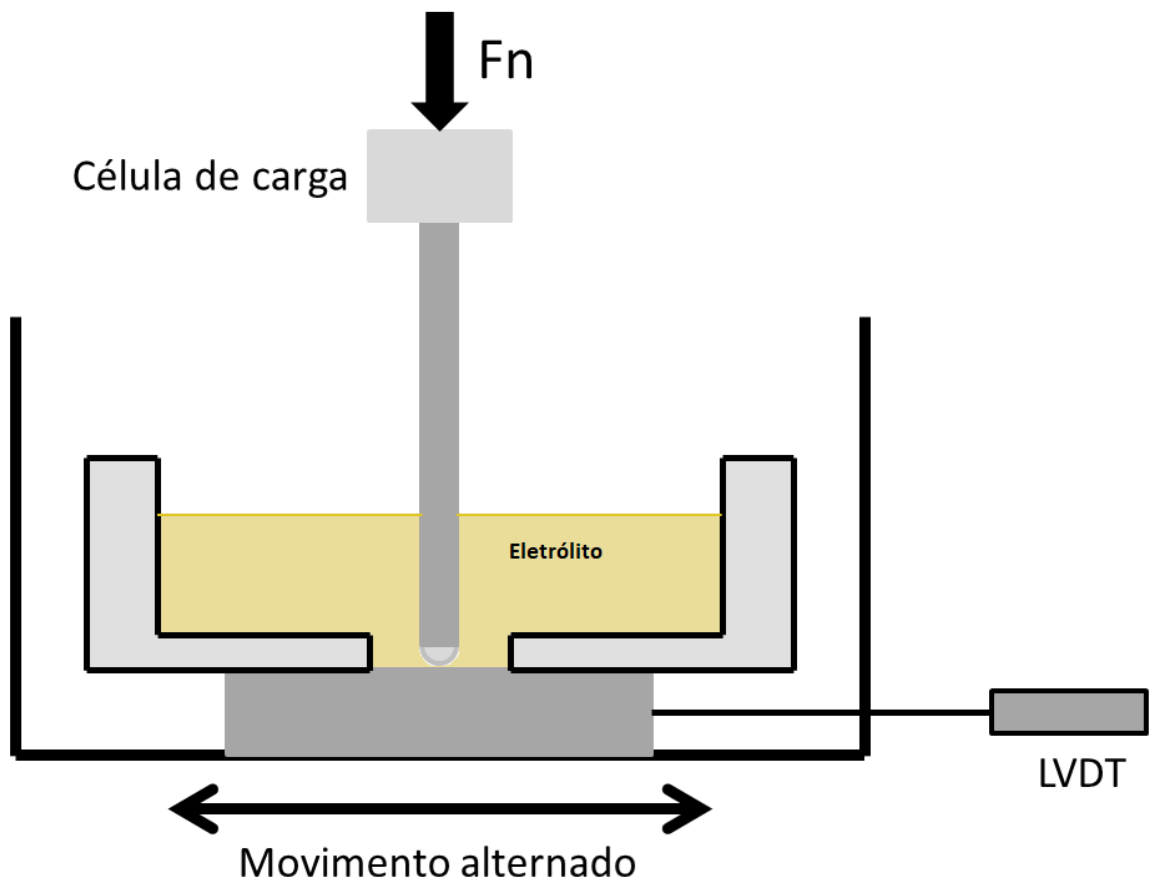


Figura 3.5 - Ilustração do Tribômetro Phoenix-Plint TE 67.

Para que os ensaios tribológicos de deslizamento fossem comparáveis aos ensaios de tribocorrosão, foi necessário o uso de água destilada nos testes. Dessa forma, os efeitos hidrodinâmico e lubrificante (explicados no tópico 4.2) estão presentes em ambos os casos.

Vale ressaltar que a água destilada é considerada um meio neutro para os aços inoxidáveis, sendo, dessa forma, a sua ação corrosiva desprezível nestes materiais (LABIAPARI et al., 2017). Em testes de abrasão, por exemplo, o uso de água destilada é comumente considerado puramente abrasivo. No entanto ela pode causar mudanças na energia de superfície entre os abrasivos e as amostras, mas é válido o seu uso para comparação com ensaios de abrasão-corrosão (LABIAPARI et al., 2013). Assim, apenas a componente mecânica pode ser considerada nos ensaios com água destilada.

Inicialmente foram feitos pré-testes dos ensaios de deslizamento, com cada uma das amostras, a fim de se identificar o período de amaciamento dos testes. Desse modo, foi identificado que seria razoável estabelecer um período de 10 minutos para a estabilização do coeficiente de atrito. Depois de passado o período de amaciamento, os testes eram iniciados com uma frequência de 2 Hz, carga normal de 10 N e duração do ensaio de 32 minutos, totalizando, assim, 42 minutos de contato e movimento relativo, a mesma duração dos ensaios de corrosão.

Cada amostra e a respectiva esfera tiveram suas massas aferidas três vezes antes e depois de cada ensaio em uma balança de precisão 10^{-5} g da marca Sartorius, modelo MC210S, a fim de se calcular a taxa de desgaste pela equação de Archard (tópico 2.4).

A análise dos dados foi feita através da triboscopia, que consiste em uma técnica fundamentada na produção de imagens numéricas de sinais adquiridos durante o ensaio. Ou seja, uma imagem triboscópica é, na verdade, uma representação tridimensional da variação dos parâmetros físicos em relação ao tempo durante o ensaio de desgaste. Através de um algoritmo implementado no MATLAB®, é possível gerar as imagens triboscópicas (OLIVEIRA JUNIOR, 2013). Um exemplo de imagem triboscópica é mostrado na Figura 3.6 (a). Também foram obtidos os gráficos da evolução do coeficiente de atrito médio em cada ciclo em função do número de ciclos Figura 3.6 (b).

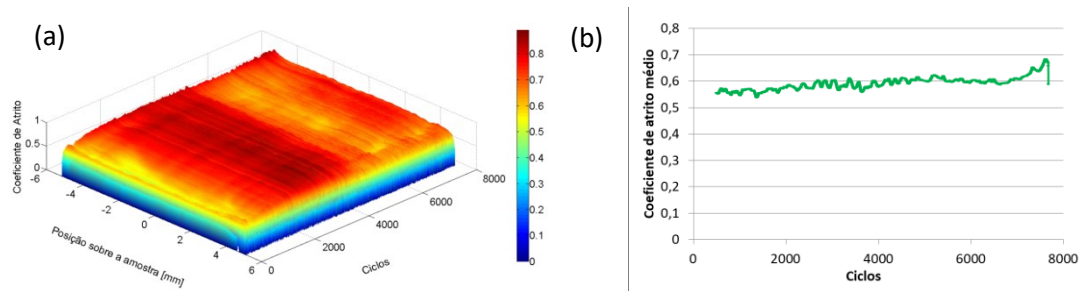


Figura 3.6 - (a) Exemplo de imagem triboscópica e (b) gráfico com o coeficiente de atrito médio em cada ciclo em função do número de ciclos.

Com o uso da técnica da triboscopia, é possível localizar variações instantâneas simultaneamente no tempo e na posição do parâmetro tribológico monitorado durante o ensaio. Assim, as imagens triboscópicas revelam os detalhes inerentes às peculiaridades locais, sem perder a evolução global do fenômeno tribológico (BELIN, 1992; DOS SANTOS, COSTA e DE MELLO, 2015).

3.7. Ensaios de tribocorrosão

Para a realização dos ensaios tribocorrosivos, houve a integração dos ensaios, ou seja, os equipamentos foram usados simultaneamente, mas, diferentemente dos ensaios corrosivos, a esfera estava em contato e em movimento relativo com a amostra. Dessa forma, com a cuba projetada, foi possível posicionar os eletrodos com o tribômetro em funcionamento e realizar os testes de deslizamento em um meio corrosivo de 1N H_2SO_4 em água destilada.

A preparação das amostras seguiu a mesma metodologia usada nos ensaios de corrosão, desde a etapa de lixamento, limpeza em ultrassom e tempo de espera para início dos ensaios.

Dessa forma, colocou-se a esfera de zircônia em contato com a amostra e os parâmetros estabelecidos para os ensaios foram os mesmos dos ensaios de corrosão (tempo para estabilização do potencial, taxa de varredura do potencial, potencial inicial e final do ensaio) e de deslizamento (carga normal, frequência, duração do período de amaciamento e tempo de ensaio). Após o período de amaciamento e de estabilização do potencial de circuito aberto, ambos com duração de 10 minutos, o ensaio era efetivamente iniciado. Assim, tanto a aquisição de dados do tribômetro quanto à varredura de potencial aplicada pelo potenciostato, eram iniciadas simultaneamente.

Foram obtidas curvas potênciodinâmicas dos ensaios tribocorrosivos, a obtenção do coeficiente de atrito médio em cada ciclo e em função do número de ciclos do ensaio e as imagens triboscópicas.

Assim como nos ensaios de corrosão e de deslizamento, todas as amostras e respectivas esferas tiveram suas massas aferidas antes e depois dos ensaios.

A Figura 3.7 mostra, de maneira esquemática e resumida, a metodologia de todos os ensaios. Nota-se que os parâmetros envolvidos nos ensaios de tribocorrosão são, de fato, os parâmetros associados aos ensaios de corrosão e aos ensaios tribológicos por deslizamento. Dessa forma, torna-se possível avaliar o efeito sinérgico da tribocorrosão nos aços inoxidáveis estudados nesse trabalho comparando os resultados obtidos nos três tipos de ensaio.

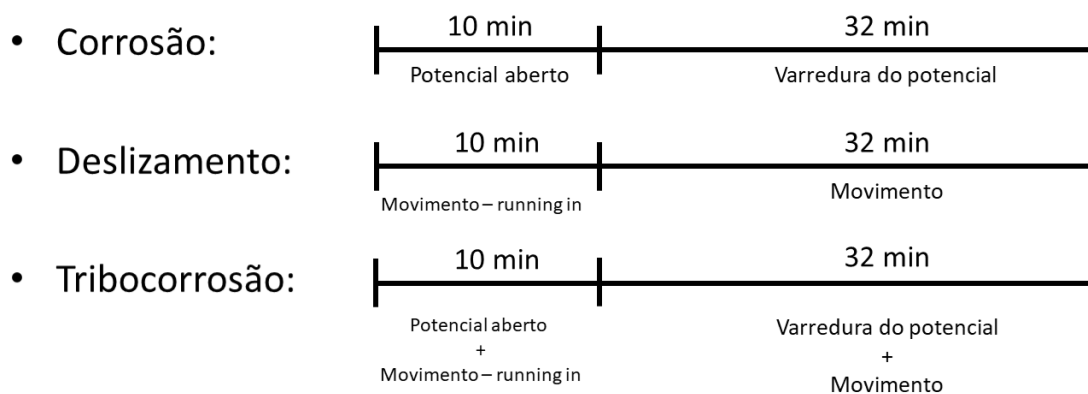


Figura 3.7 - Metodologia e tempo de duração de todos os ensaios.

CAPÍTULO IV

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA

4.1. Introdução

Os trabalhos sobre tribocorrosão existentes na bibliografia, em sua maioria, fazem o uso da técnica potencioestática (potencial aplicado pré-definido) para estudar o comportamento de materiais em meios tribocorrosivos e fundamentos sinérgicos entre corrosão e desgaste tribológico. Com tal técnica é possível ter o controle eletroquímico do sistema, diferentemente do que ocorre com o uso da técnica potenciodinâmica, pois o estado eletroquímico do sistema é continuamente alterado pela varredura do potencial aplicado pelo potenciostato. Dessa forma, grande parte das metodologias até então desenvolvidas para o estudo da tribocorrosão não são referentes à técnica potenciodinâmica (SANTOS, 2006) e, quando o são, não correlacionam às mudanças dos parâmetros tribológicos, como o coeficiente de atrito e os mecanismos de desgaste, conforme é feita a varredura de potencial. Tampouco estabelecem métodos para se estudar um provável efeito sinérgico oriundo da ação simultânea dos esforços mecânicos e da ação química no meio (PONTHIAUX et al., 2004; LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001).

Entretanto, há na literatura metodologias específicas para caracterizar o efeito da abrasão-corrosão em aços inoxidáveis ferríticos em ensaios potenciodinâmicos. Santos et al.(2015), e Labiapari et al.(2019) caracterizaram a abrasão-corrosão em aços inoxidáveis austeníticos e aços inoxidáveis ferríticos.

Assim, foi desenvolvida uma metodologia para se estudar o comportamento tribológico de aços inoxidáveis ferríticos em um meio tribocorrosivo com o uso da técnica potenciodinâmica.

A Figura 4.1 representa um esquema que mostra, de maneira detalhada, a metodologia de todos os ensaios realizados, os parâmetros obtidos através de cada ensaio, as comparações feitas entres esses parâmetros e, por fim, a análise do mecanismo de degradação via microscópio eletrônico de varredura. Os resultados mostrados neste capítulo foram obtidos em amostras de um aço inoxidável AISI 410 (11%Cr).

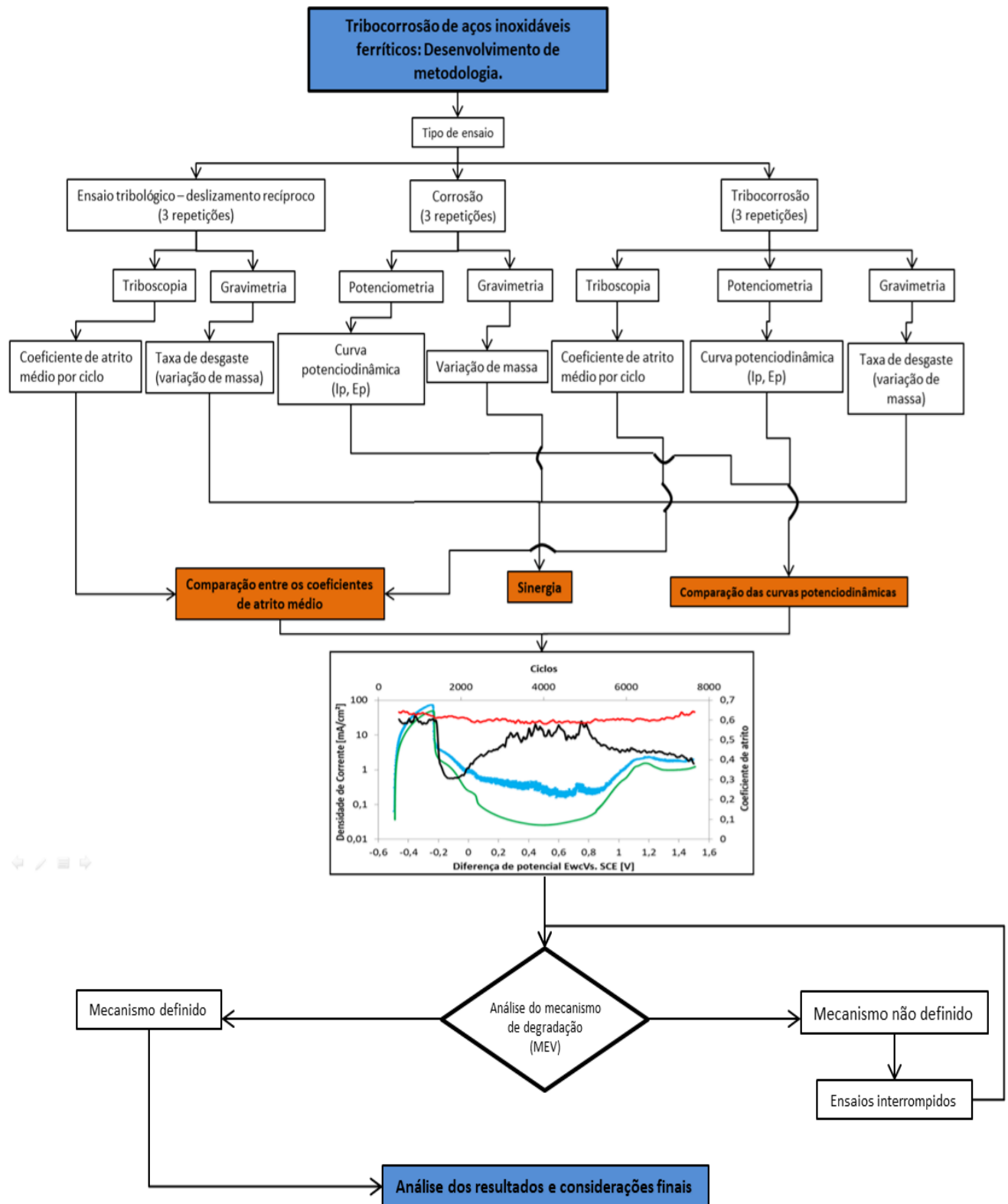


Figura 4.1 - Esquema ilustrativo da metodologia empregada para obtenção e análise dos parâmetros tribológicos de materiais em meios tribocorrosivos.

4.2. Ensaio tribológico de deslizamento

A Figura 4.2 mostra as imagens triboscópicas obtidas nos ensaios tribológicos de deslizamento. Através dessas imagens é possível ver a representação tridimensional da variável tribológica analisada, que é o coeficiente de atrito. Percebe-se que, para todos os ensaios, as imagens triboscópicas não evidenciam grandes variações do coeficiente de atrito no ciclo. Ainda que de maneira qualitativa, é possível observar que a repetibilidade entre os ensaios é satisfatória, ou seja, não possuem variações significativas entre eles. Isto pode ser confirmado pelas curvas do coeficiente de atrito médio por ciclo mostrado na Figura 4.3.

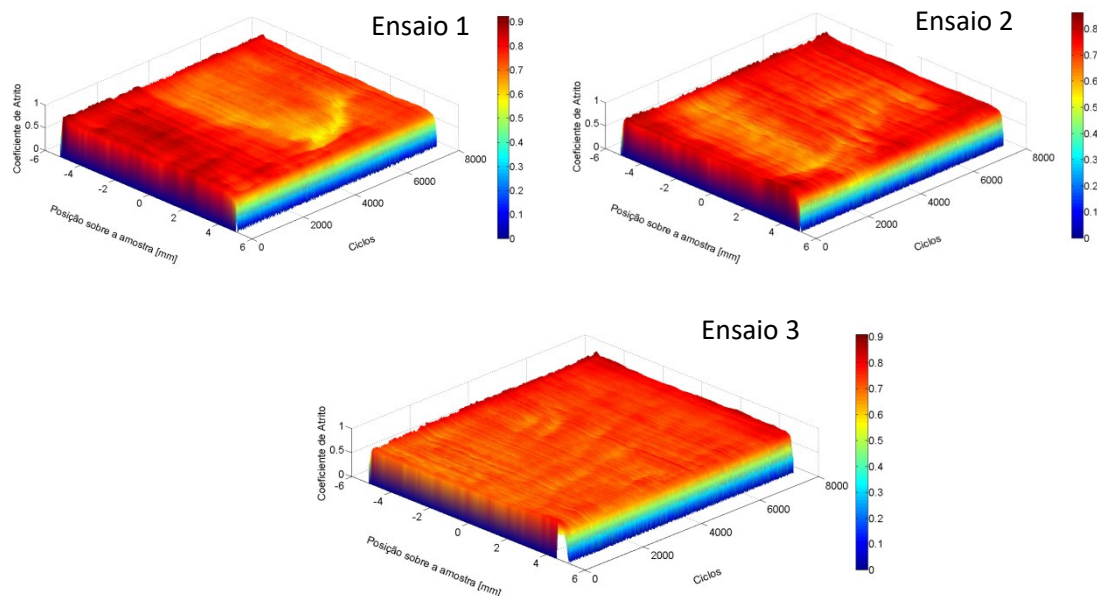


Figura 4.2 - Imagens triboscópicas dos ensaios tribológicos de deslizamento no aço inoxidável 410.

O gráfico da Figura 4.3 mostra que inicialmente houve variações no coeficiente de atrito médio entre os ensaios. No entanto, trata-se da região de regime transiente e, portanto, tais oscilações não comprometem a repetibilidade dos ensaios e tal análise foge do escopo do presente trabalho. No regime permanente, por sua vez, que se estabelece em torno de 4000 ciclos, aproximadamente, as curvas dos três ensaios são praticamente sobrepostas até o fim dos ensaios. Dessa forma, será objeto de análise o coeficiente de atrito do regime permanente, que são os valores mostrados na Figura 4.4.

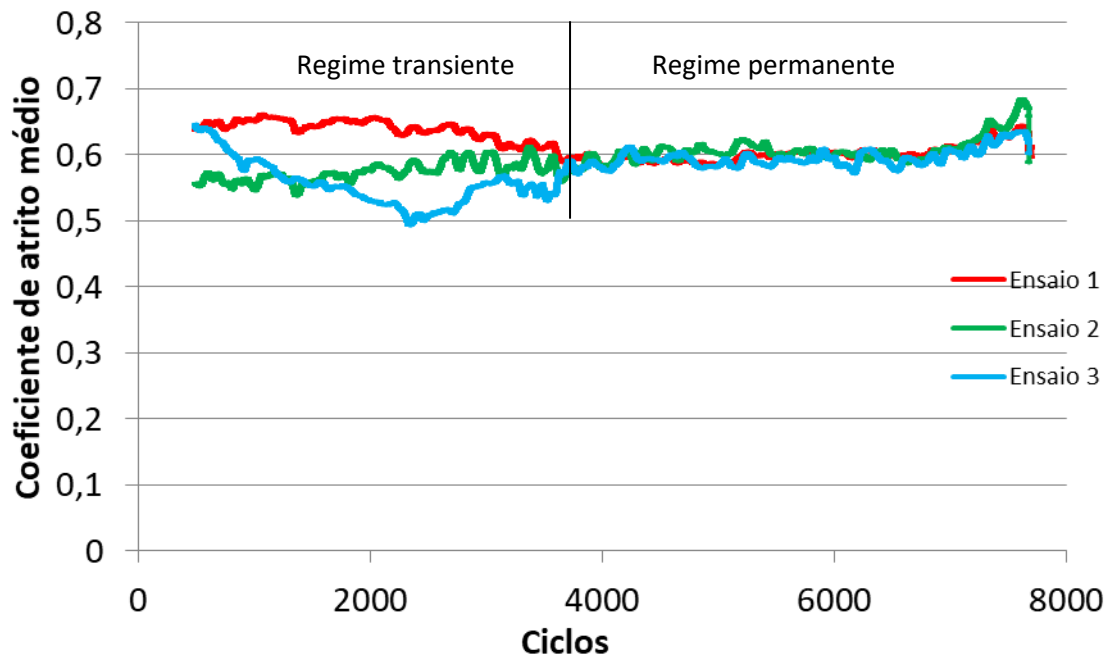


Figura 4.3 - Curvas do coeficiente de atrito médio em função do número de ciclos dos ensaios tribológicos de deslizamento para o aço 410.

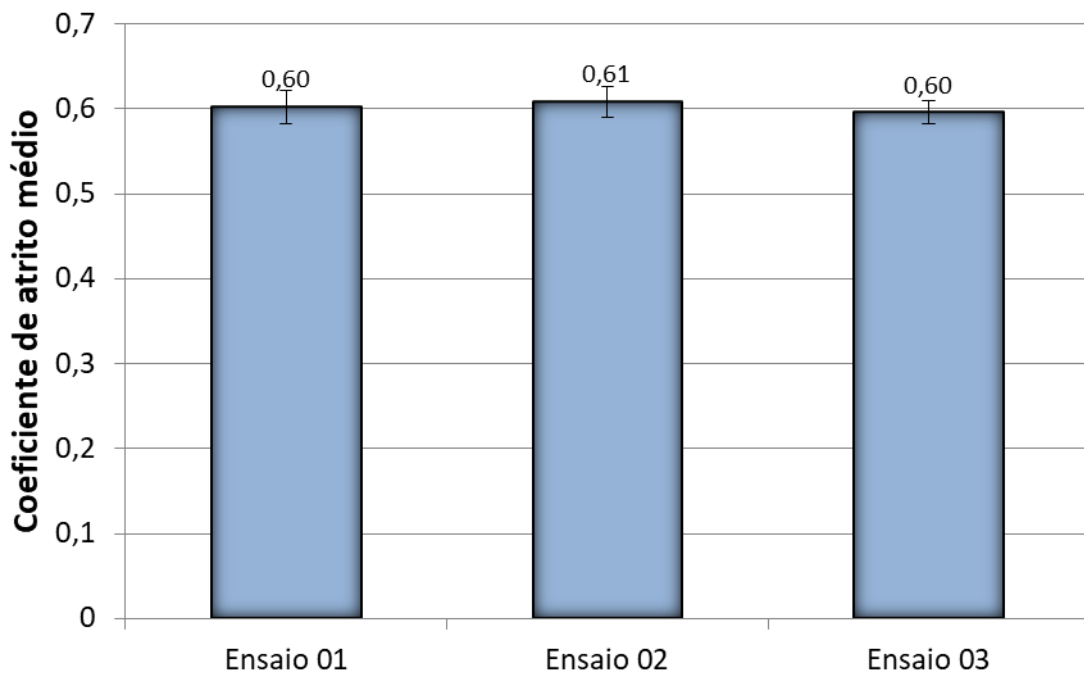


Figura 4.4 - Coeficiente de atrito médio em valores absolutos dos ensaios tribológico de deslizamento para o aço 410.

As taxas de desgaste, calculadas pela variação de massa após cada ensaio, são mostradas na Figura 4.5. Percebe-se pouca variação da taxa de desgaste entre os ensaios, que evidencia a boa precisão do equipamento usado para aferição da variação de massa.

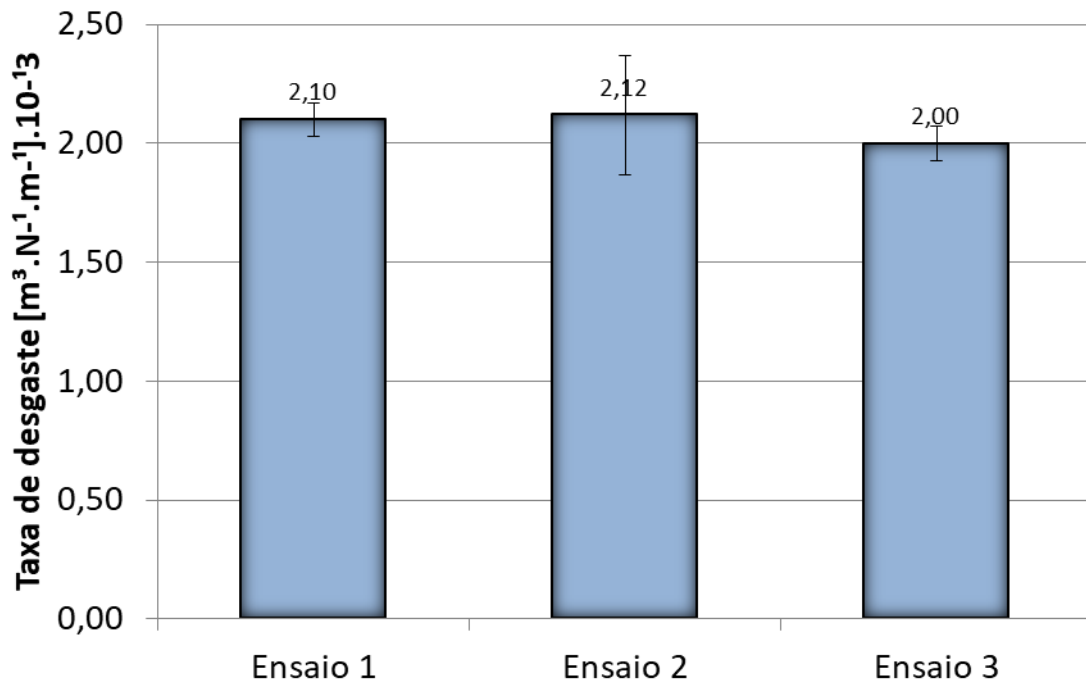


Figura 4.5 - Taxa de desgaste obtida dos ensaios de deslizamento para o aço 410.

A análise via ANOVA fator único, usando o software Excel® evidencia que, com 95% de confiabilidade, não há diferença entre os valores médios do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste obtidos em cada ensaio, o que é mais uma evidência da excelente repetibilidade.

4.3. Ensaio de corrosão

As curvas potenciodinâmicas dos ensaios de corrosão, representadas pela Figura 4.6, foram obtidas a fim de se conhecer o comportamento à corrosão eletroquímica no eletrólito utilizado. Analisando-as é possível perceber, ainda que qualitativamente, que os ensaios de corrosão também possuem boa repetibilidade, já que elas se sobrepõem nos diversos pontos relevantes para a análise (I_p e E_p) conforme é feita a varredura do potencial.

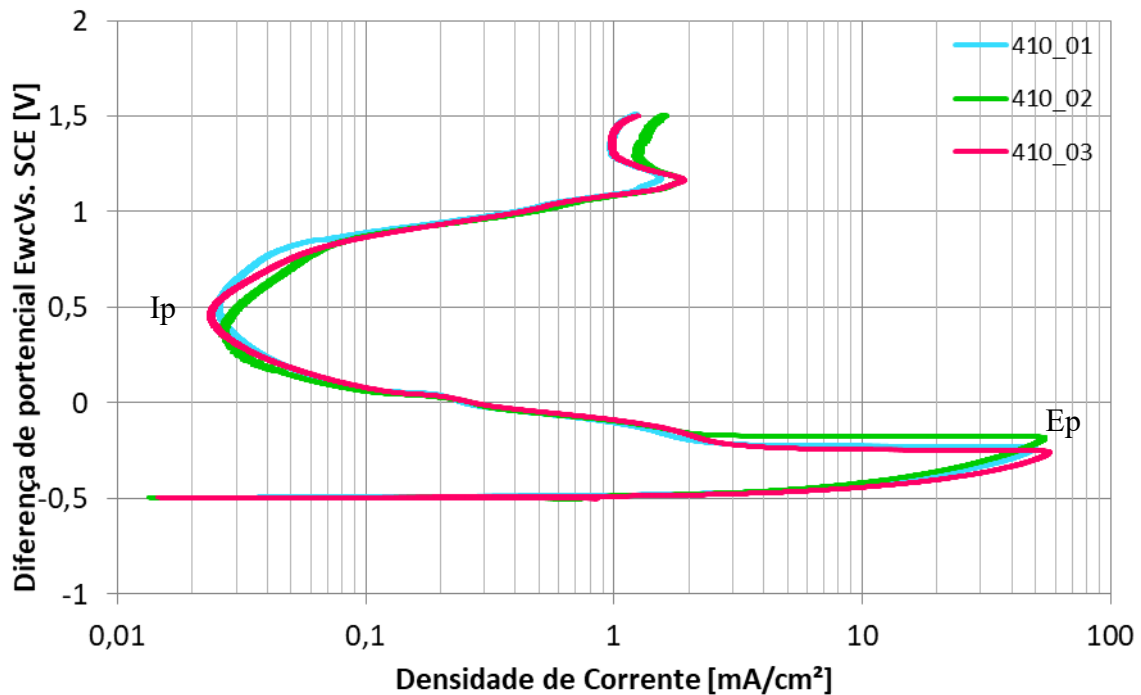


Figura 4.6 - Gráfico com as curvas potenciodinâmicas anódicas dos três ensaios de corrosão para o aço inoxidável AISI 410 no meio eletrólito 1N H₂SO₄.

Inicialmente, os ensaios de corrosão foram realizados sem agitação do meio eletrólito (ensaio de corrosão “estática”). No entanto, conforme já explicado no Capítulo III, houve a necessidade de que esses ensaios também fossem realizados com agitação do eletrólito (corrosão “não estática”). O gráfico da Figura 4.7 mostra a curva potenciodinâmica média de cada tipo de ensaio após três repetições. Nota-se que as curvas possuem similaridades e que se sobrepõem em alguns pontos.

Os gráficos das Figuras 4.8 e 4.9 mostram que não há diferenças significativas entre os ensaios “estáticos” e “não estáticos”, já que o comportamento geral das curvas é muito similar e parâmetros relevantes, como a corrente mínima de passivação (I_p) e o potencial de passivação (E_p), não foram significativamente alterados. Cabe ressaltar que a alta taxa de varredura de potencial utilizada possivelmente não evidencia tais alterações nas curvas de polarização potenciodinâmicas.

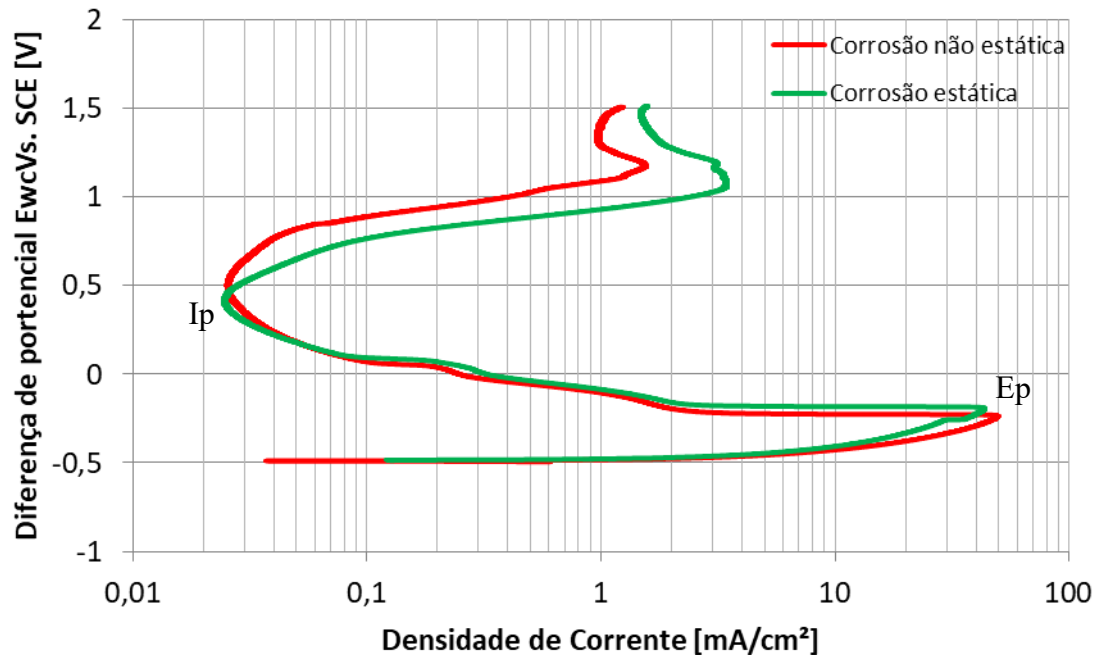


Figura 4.7 - Curvas potenciodinâmicas médias dos três ensaios de corrosão estática e não estática no aço AISI 410 no meio eletrólito 1N H₂SO₄.

Conforme mostra o gráfico da Figura 4.8, o efeito da agitação do eletrólito não teve influência relevante na densidade de corrente mínima de passivação (I_p), a análise via ANOVA fator único mostrou que os dois valores de I_p são iguais. Isso evidencia que a formação, o crescimento e a regeneração da camada passiva não sofrem mudanças consideráveis quando se muda do meio “estático” para o “não estático” e, assim, pode-se dizer que a resistência à corrosão em ambas as situações é similar.

O efeito de agitação não alterou de maneira significativa o potencial de passivação, conforme mostra o gráfico da Figura 4.9. A análise via ANOVA fator único mostrou que os dois valores são estatisticamente iguais e, portanto, em ambos os sistemas, “estático” e “não estático”, o material em questão inicia a formação da camada passiva no mesmo potencial,

Dessa forma, é razoável tratar ambos os ensaios com indiferença e, a partir deste tópico, a análise dos dados será feita somente com os ensaios de corrosão com agitação do eletrólito (“não estáticos”), que por sua vez serão denominados simplesmente por ensaios de corrosão.

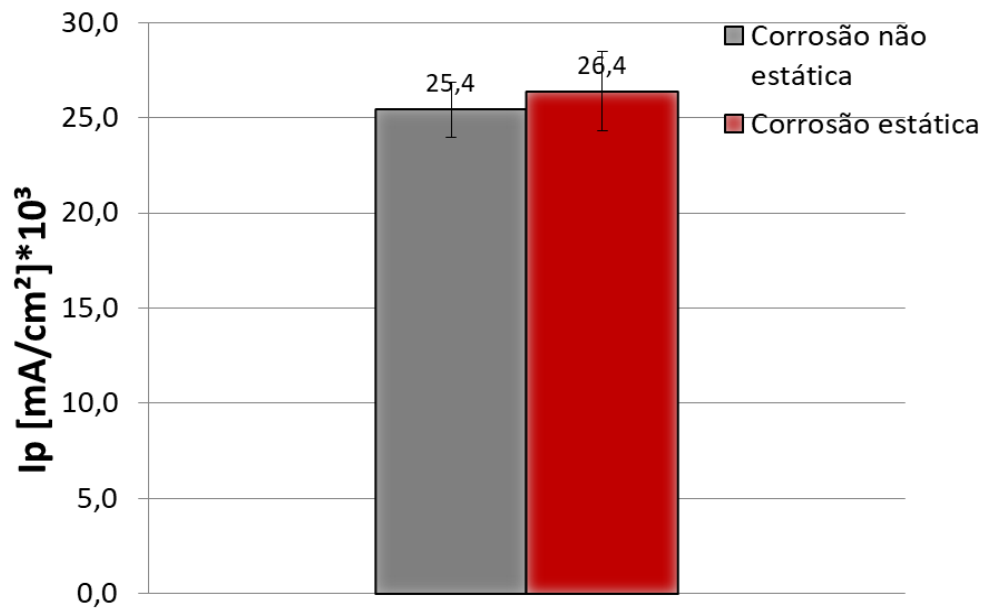


Figura 4.8 – Corrente de passivação média obtida nos ensaios de corrosão estática e não estática para o aço 410.

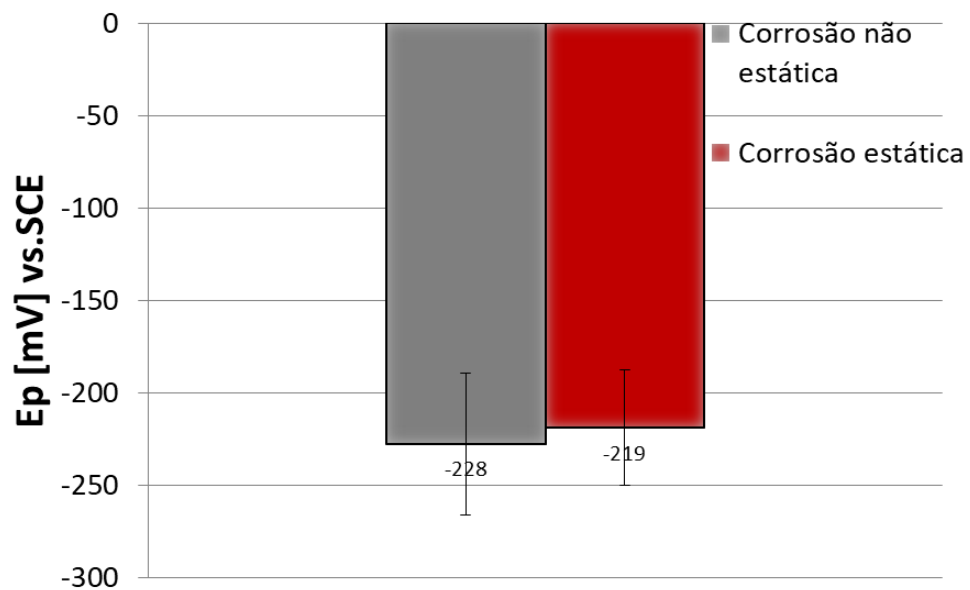


Figura 4.9 – Potencial de passivação médio obtido nos ensaios de corrosão estática e não estática para o aço 410.

Para se quantificar a degradação de material em ensaios corrosivos, foi obtida a taxa de variação média de massa dos ensaios. O gráfico da Figura 4.10 mostra a taxa de variação média de massa do material após o término do ensaio.

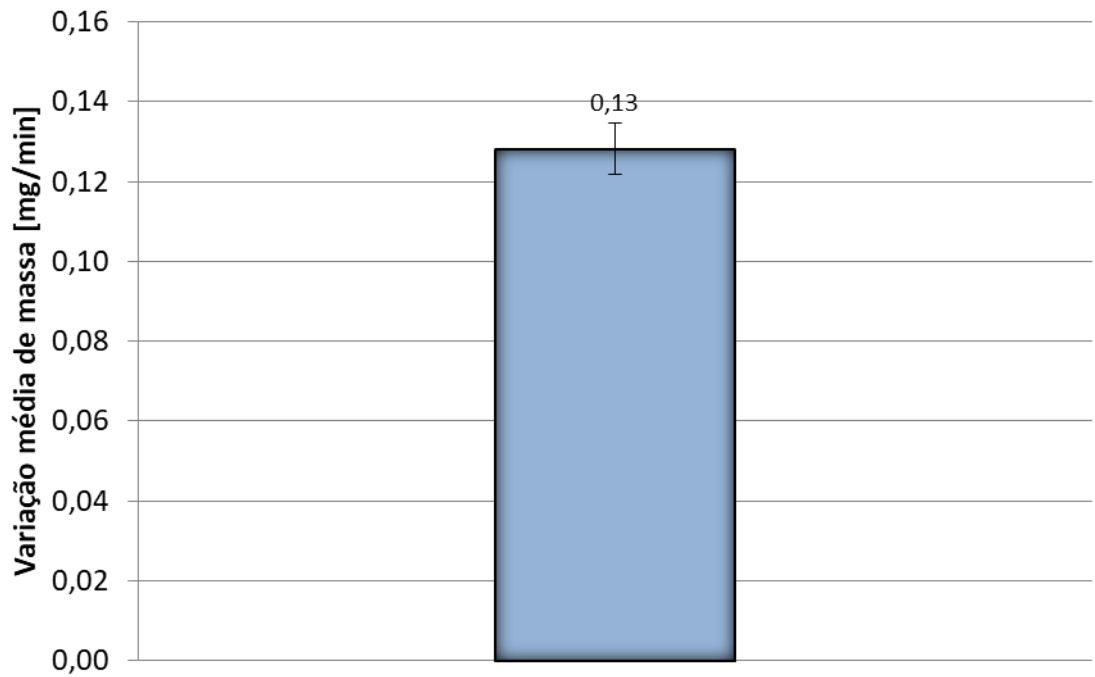


Figura 4.10 – Taxa de variação média de massa em ensaios de corrosão para o aço 410.

4.4. Ensaio de tribocorrosão

As imagens triboscópicas obtidas dos ensaios de tribocorrosão são mostradas na Figura 4.11.

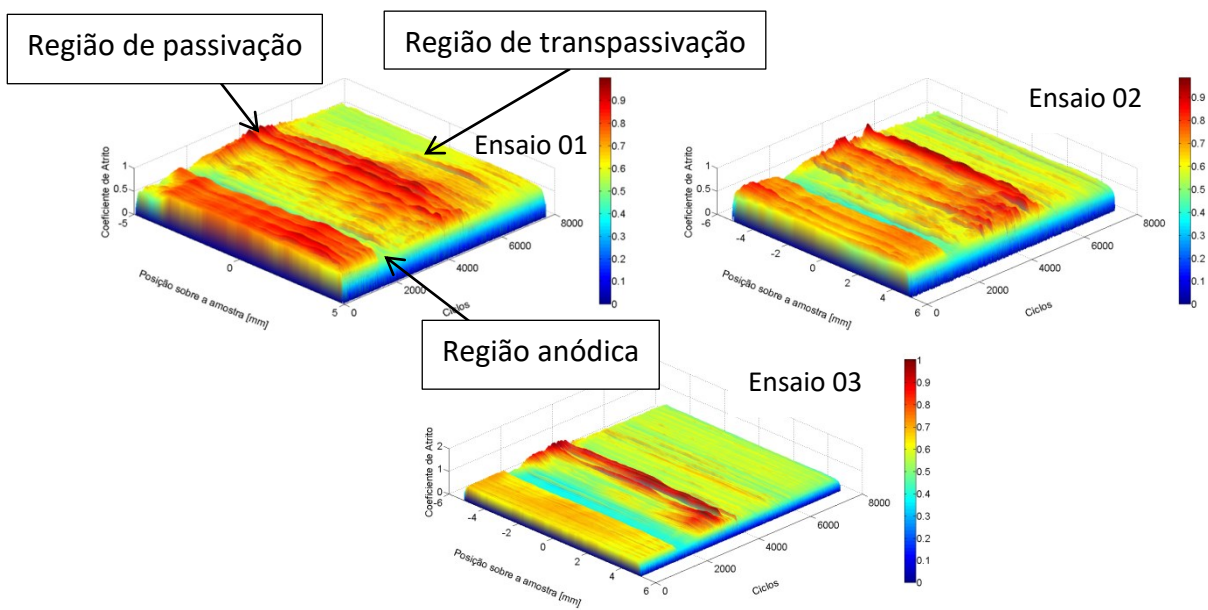


Figura 4.11 - Imagens triboscópicas obtidas dos ensaios de tribocorrosão para o aço 410.

Nota-se que em todas as imagens triboscópicas é mostrado que os ensaios possuem comportamentos similares na variação do coeficiente de atrito conforme é feita a varredura do potencial. De um modo geral, todas as imagens mostram um comportamento similar, já que as regiões de aumento e decréscimo do coeficiente de atrito coincidem em todos os ensaios.

A Figura 4.12 mostra o coeficiente de atrito médio por ciclo de todos os ensaios. O coeficiente inicialmente é alto, quando em seguida atinge o seu valor mínimo, na região anódica, e posteriormente atinge o seu valor máximo, na região de passivação. Percebe-se que as maiores oscilações do coeficiente de atrito médio se dão na região de passivação. Após a região de passivação, na região de transpassivação, o coeficiente de atrito sofre um decréscimo contínuo. Essas mudanças serão discutidas no item 4.5. Na Figura 4.13, são representados os valores do coeficiente de atrito médio em valores absolutos como forma comparativa.

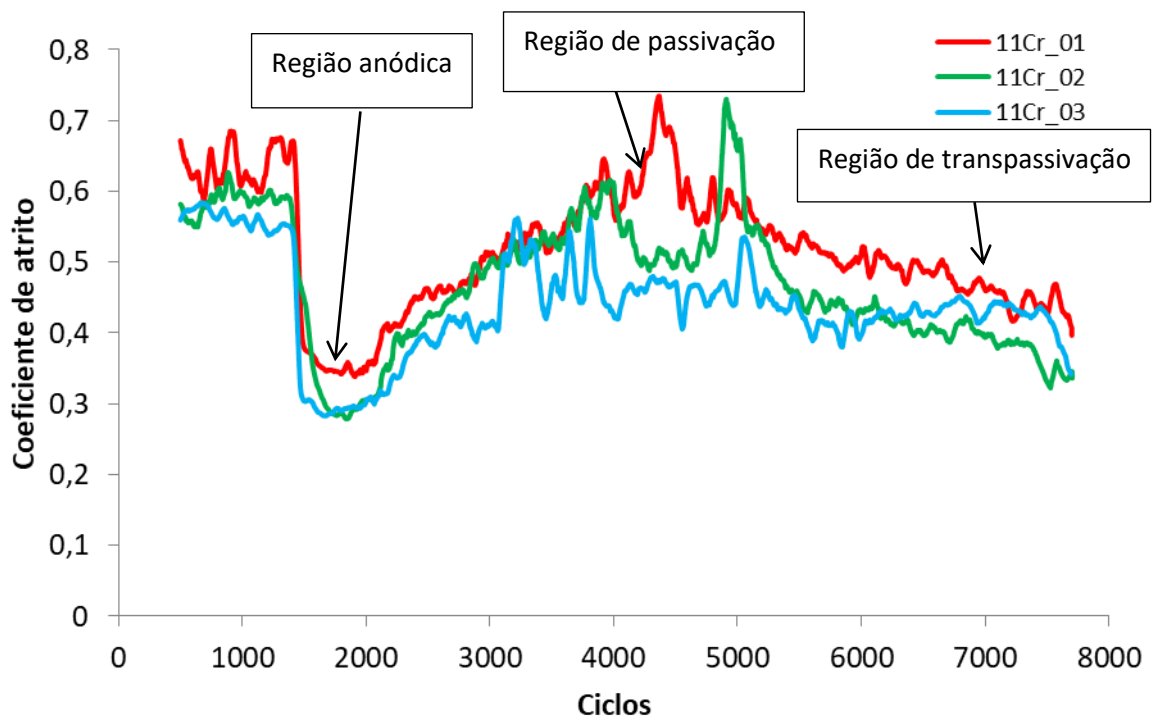


Figura 4.12 - Curvas do coeficiente de atrito médio em função do número de ciclos dos ensaios de deslizamento.

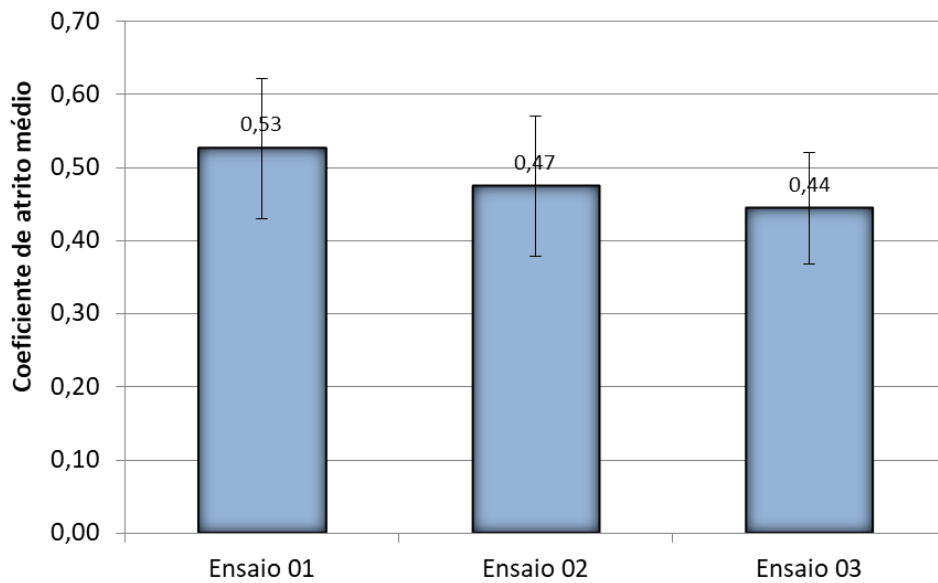


Figura 4.13 - Coeficiente de atrito médio em valores absolutos dos ensaios de tribocorrosão para o aço 410.

Com a variação de massa, obtida após o término de cada ensaio, foi possível calcular a taxa de desgaste dos ensaios tribocorrosivos (Figura 4.14). Há de se ressaltar que a variação de massa obtida não é exclusivamente oriunda do desgaste por deslizamento, pois toda a área ativa da célula de corrosão (Figura 3.4) está sujeita ao fenômeno corrosivo.

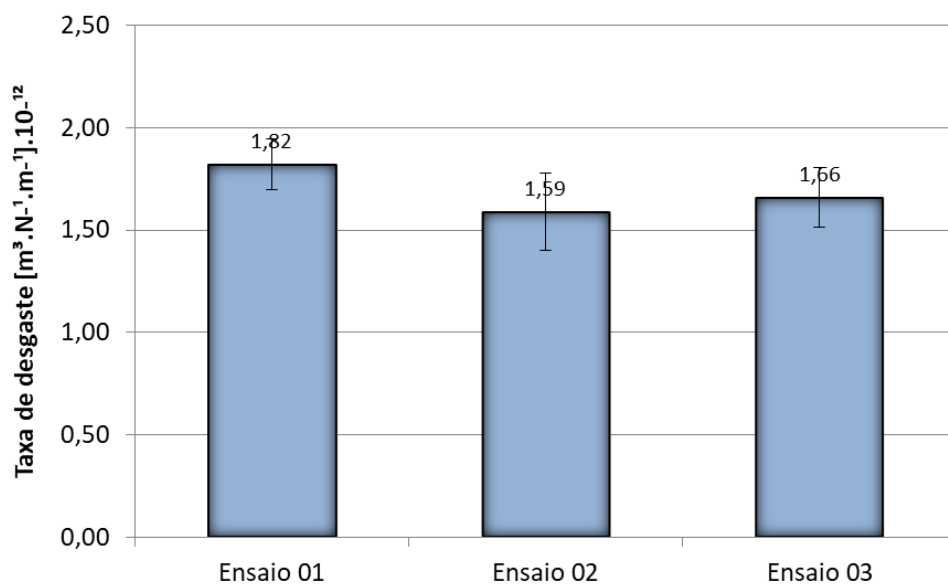


Figura 4.14 - Taxa de desgaste dos ensaios tribocorrosivos para o aço 410.

A análise via ANOVA fator único, usando o software Excel® evidencia que, com 95% de confiabilidade, não há diferença entre os valores médios do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste obtidos em cada ensaio.

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas dos ensaios tribocorrosivos são mostradas na Figura 4.15. Nota-se que existe uma ampla faixa de passivação com notáveis instabilidades nas correntes de passivação, que ocorrem devido à dinâmica de destruição e reconstituição da camada passiva decorrente do esforço mecânico imposto pelo contra corpo. Segundo Landolt et al.(2001), o contato com deslizamento leva a um drástico aumento da taxa de corrosão porque o desgaste mecânico causa afinamento local ou até mesmo remoção da camada passiva que protege o material contra a corrosão. Assim, até que o próximo contato aconteça, há um processo de repassivação da área despassivada e isso gera instabilidades na densidade de corrente medida.

Dessa forma, a corrente média de passivação de cada ensaio é representada pela Figura 4.16.

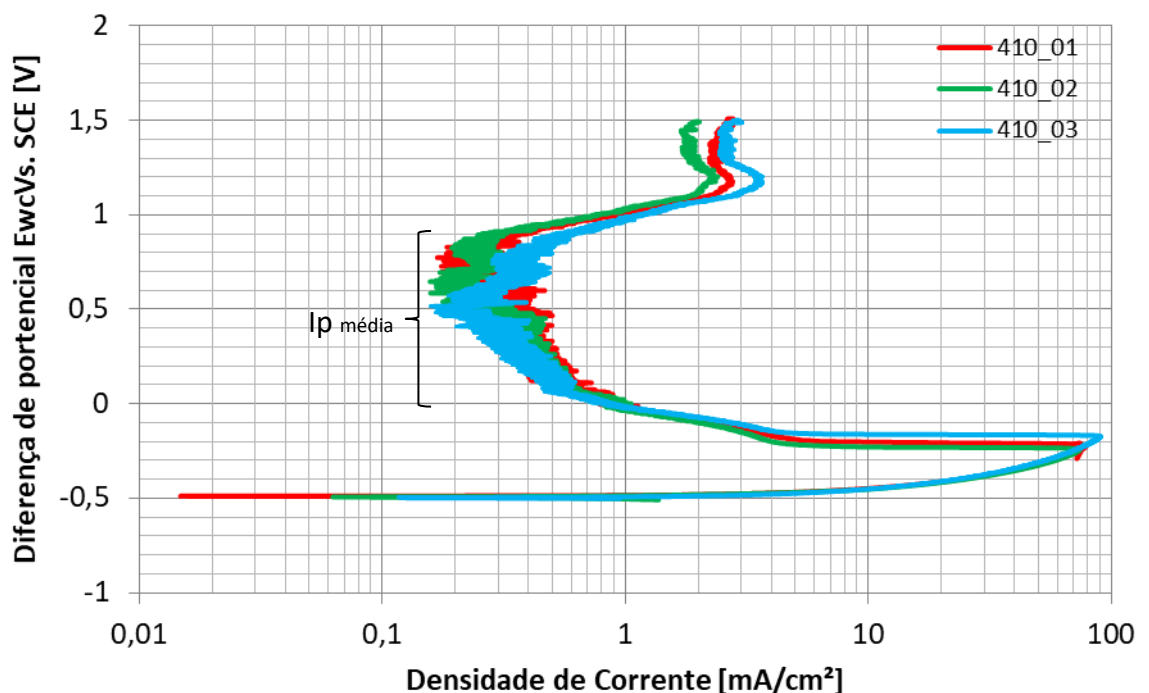


Figura 4.15 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios de tribocorrosão para o aço 410 no meio eletrólito 1N H₂SO₄.

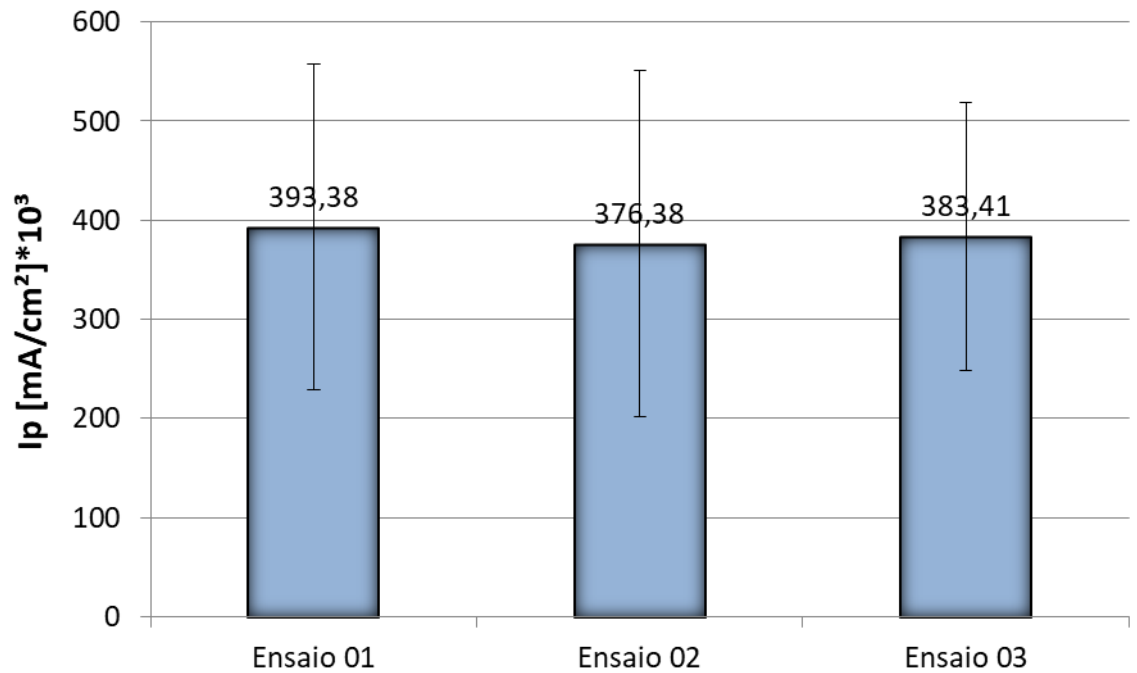


Figura 4.16 - Corrente média de passivação dos ensaios tribocorrosivos no aço 410.

A análise via ANOVA fator único, usando o software Excel® evidencia que, com 95% de confiabilidade, não há diferença entre os valores médios da corrente de passivação dos ensaios de tribocorrosão.

O potencial de passivação médio obtido dos ensaios de tribocorrosão é representado pela Figura 4.17.

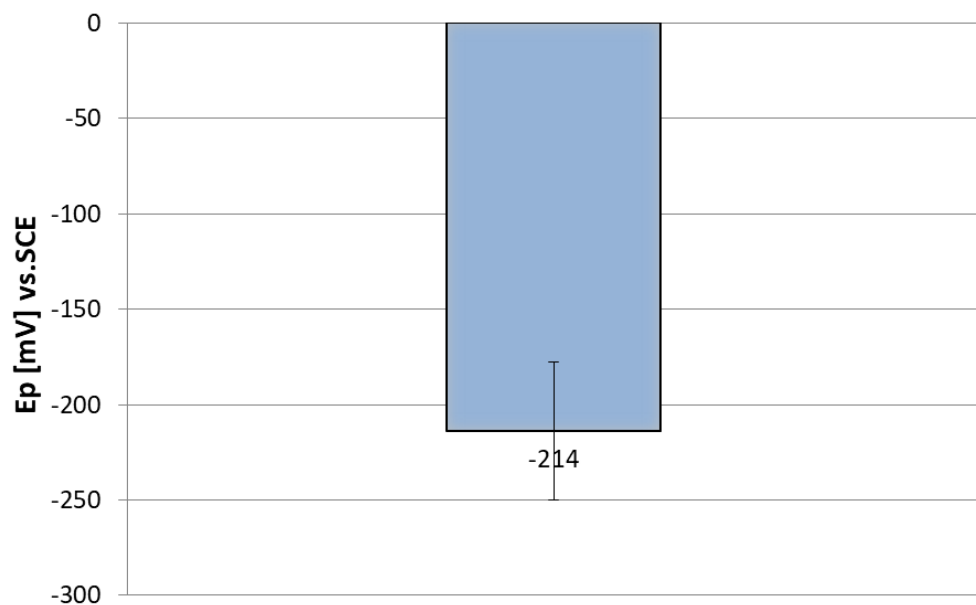


Figura 4.17 - Potencial de passivação médio dos ensaios tribocorrosivos para o aço 410.

A Figura 4.17 mostra que o material em questão, submetido aos ensaios de tribocorrosão, inicia o processo de passivação em um potencial em torno de -214 mV.

4.5. Comparação entre os ensaios

A Figura 4.18 sintetiza em apenas um gráfico as curvas potenciodinâmicas médias dos ensaios de corrosão e tribocorrosão e as curvas do coeficiente de atrito médio em função do número de ciclos de ambos os ensaios.

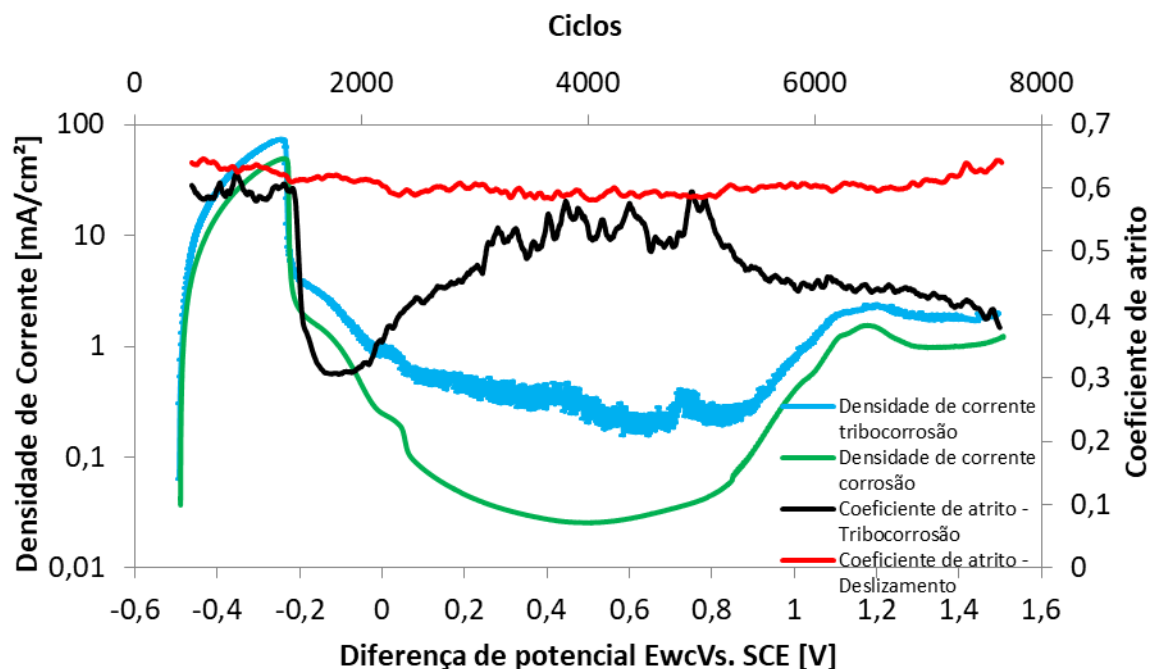


Figura 4.18 - Gráfico comparativo entre os ensaios. Evolução do coeficiente de atrito médio dos ensaios de deslizamento e tribocorrosão e as curvas potenciodinâmicas médias dos ensaios de corrosão e tribocorrosão.

4.5.1. Coeficiente de atrito

Conforme mostra a Figura 4.18, a curva média do coeficiente de atrito referente ao ensaio de deslizamento apresentou um comportamento constante ao longo de todo o ensaio. Tal comportamento já era esperado, visto que as condições eletroquímicas do material no contato não são alteradas como ocorre nos ensaios tribocorrosivos, conforme mostra a literatura (LANDOLT, 2006; PONTIAUX et al., 2004).

A curva média do coeficiente de atrito referente aos ensaios tribocorrosivos, por sua vez, possui um comportamento bastante distinto quando comparada com a curva média do coeficiente de atrito dos ensaios de deslizamento em água destilada. A Figura 4.18 mostra que, para os ensaios tribocorrosivos, o coeficiente de atrito varia com a varredura do potencial, que é o parâmetro responsável pela mudança do estado eletroquímico do material e muda as propriedades da superfície na área de contato. A influência desse parâmetro é notável, pois o coeficiente de atrito atinge um valor mínimo em uma região ativa (anódica), na qual o aço encontra-se sobre degradação também devido à corrosão e, portanto, sem a existência da camada passiva para protegê-lo e, em seguida, atinge um valor máximo nas condições de polarização que prevalecem as condições de passivação (de 0,1 V até 0,9 V, aproximadamente).

A Figura 4.19 mostra o centro e a borda da marca de desgaste tanto para os ensaios tribológicos por deslizamento quanto para os ensaios de tribocorrosão. Nota-se que ao final de ambos os ensaios as superfícies apresentam marcas de abrasão (indicadas pelas setas vermelhas) na Figura 4.19 (a) e na Figura 4.19 (c), no centro das marcas de desgaste, percebe-se que as marcas de abrasão presentes na amostra submetida ao ensaio tribocorrosivo são, aparentemente, de maior intensidade. As bordas das marcas de desgaste, por sua vez, apresentam diferenças significativas, pois no caso do ensaio tribológico por deslizamento há acúmulo de material (Figura 4.19 (b)), ao passo que no ensaio tribocorrosivo a borda é predominantemente lisa e é possível ver, em regiões próximas à borda da marca de desgaste, a presença de corrosão intergranular (Figura 4.19 (d)) (imagens de MEV com maior ampliação encontram-se no Anexo V).

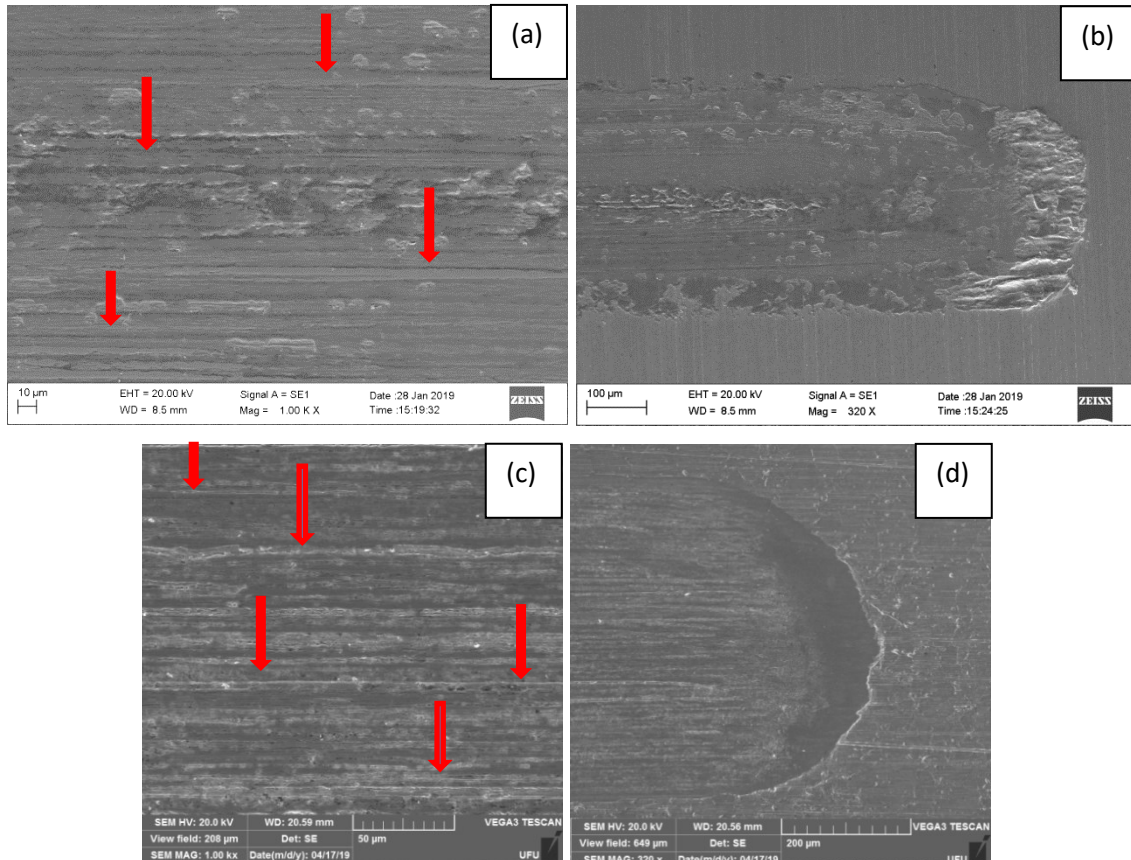


Figura 4.19 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do centro e da borda da marca de desgaste dos ensaios tribológicos de deslizamento e tribocorrosão. (a) Centro da marca de desgaste do ensaio tribológico, (b) borda da marca de desgaste do ensaio tribológico, (c) centro da marca de desgaste do ensaio tribocorrosivo e (d) borda da marca de desgaste do ensaio tribocorrosivo.

O comportamento inconstante da curva de coeficiente de atrito médio do ensaio de tribocorrosão é, possivelmente, em decorrência de mudanças no mecanismo de desgaste ao longo do ensaio conforme o estado eletroquímico da amostra é modificado ao longo da varredura de potencial. Assim, para um melhor entendimento a respeito da correlação entre a varredura do potencial e o coeficiente de atrito, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de ensaios interrompidos em três pontos importantes do ensaio tribocorrosivo: em -0.1 V (Figura 4.20 (a)) e 0.5 V (Figura 4.20 (b)), para que se possa analisar o mecanismo de degradação correspondente ao ponto de atrito mínimo e máximo, respectivamente, e 1.5 V, cujo potencial é o fim do ensaio (Figura 4.20 (c)).

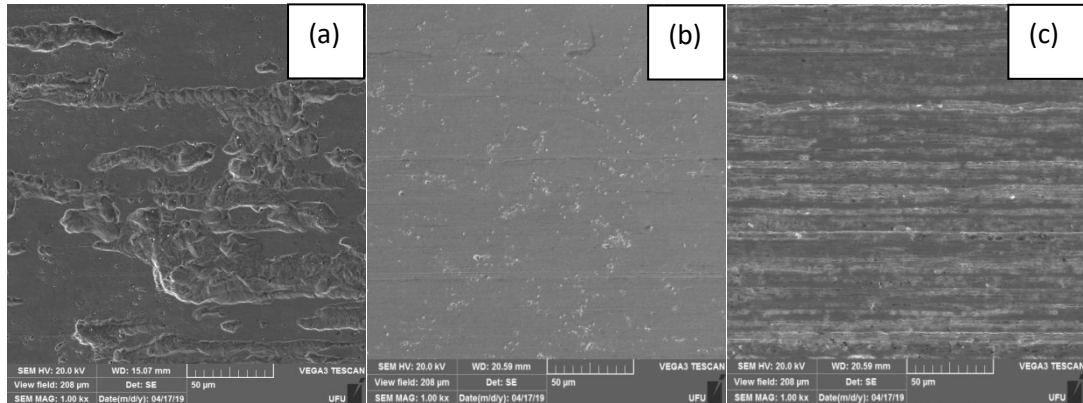


Figura 4.20 - Imagens dos ensaios tribocorrosivos interrompidos. (a) -0.1 V, (b) 0.5 V e (c) 1.5 V.

A Figura 4.20 (a), referente ao centro da marca de desgaste do ensaio de tribocorrosão interrompido em -0,1 V, mostra que existe remoção de material na marca de desgaste e que não há marcas de abrasão visíveis. Na Figura 4.20 (b), percebe-se que existiu uma mudança no mecanismo de desgaste, já que a superfície do material é lisa e o mecanismo de remoção de material já não está presente. Finalmente, na Figura 4.20 (c), tem-se a imagem da superfície da amostra ao final do ensaio com a superfície submetida predominantemente ao desgaste abrasivo o que evidencia uma nova mudança no mecanismo de desgaste.

A Figura 4.21 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do centro da marca de desgaste após o término do ensaio do ensaio tribológico por deslizamento em elétrons retroespalhados. Na Figura 4.21 (a), pela técnica semiquantitativa de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), obteve-se a composição química das áreas em destaque. Na área 1, região mais escura, o elemento químico zircônio foi encontrado (Figura 4.21 (b)), que é o mesmo material do contra corpo utilizado, indicando transferência de material e formação de tribocamada. Na região 2, por sua vez, tal elemento químico não foi encontrado (Figura 4.21 (c)).

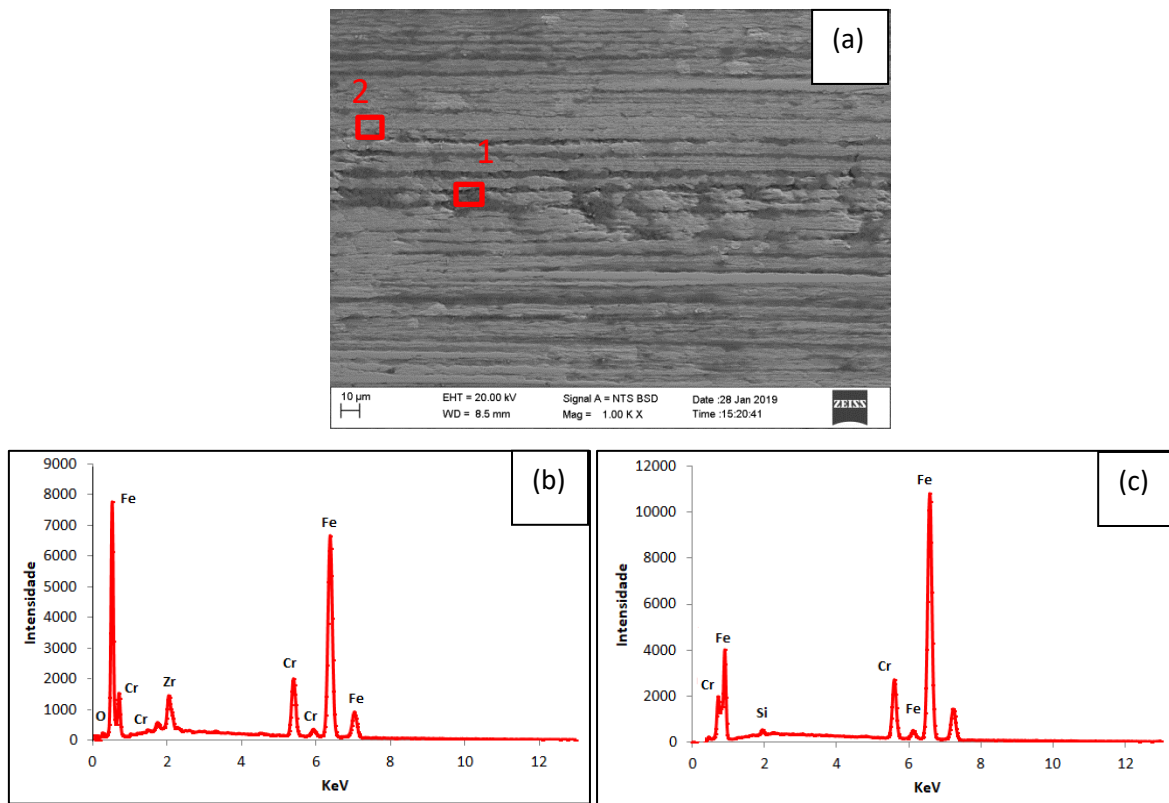


Figura 4.21 - Centro da marca de desgaste após o término do ensaio tribológico de deslizamento. (a) Imagem por elétrons retroespalhados, (b) análise de EDS da área 1 e (c) análise de EDS da área 2.

As análises via EDS também foram feitas nos ensaios interrompidos de tribocorrosão. A Figura 4.22, mostra uma imagem obtida por MEV, em elétrons retroespalhados, no potencial que corresponde ao atrito mínimo (-0.1 V). As análises via EDS da região 1, onde o material não foi removido, e da região 2, onde há remoção de material. Em ambas as regiões não foram detectadas material transferido do contra corpo. Desse modo, com as técnicas utilizadas, não foi encontrada formação de tribocamada nesse ponto do ensaio.

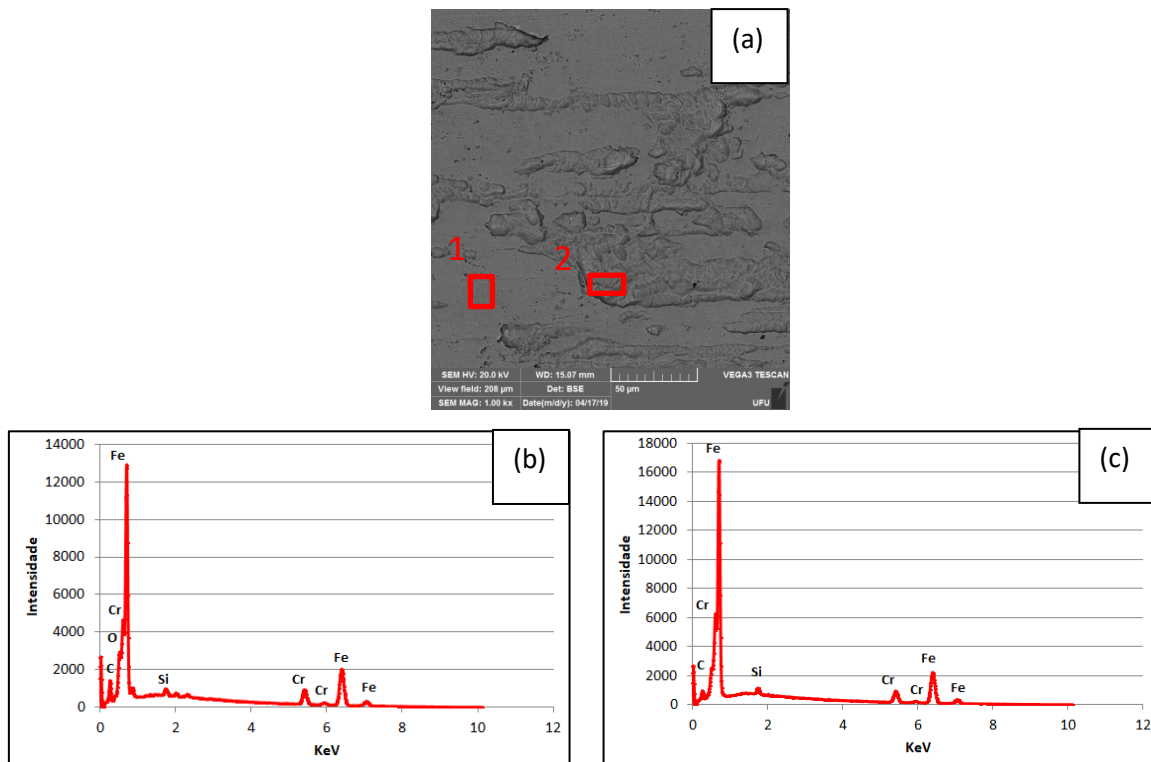


Figura 4.22 - Centro da marca de desgaste de um ensaio interrompido em $-0,1$ V. (a) Imagem por elétrons retroespalhados, (b) análise de EDS da área 1 e (c) análise de EDS da área 2.

. As análises via EDS realizadas nos potenciais que correspondem ao máximo atrito (Figura 4.23 (c)) e ao fim do ensaio (Figura 4.23 (d)) não indicaram transferência de matéria do contra corpo, ou seja, o zircônio foi encontrado somente na marca de desgaste referente ao ensaio tribológico por deslizamento. É possível afirmar que, com as técnicas utilizadas, não foi encontrado evidência de que houve a formação de tribocamada nos ensaios tribocorrosivos.

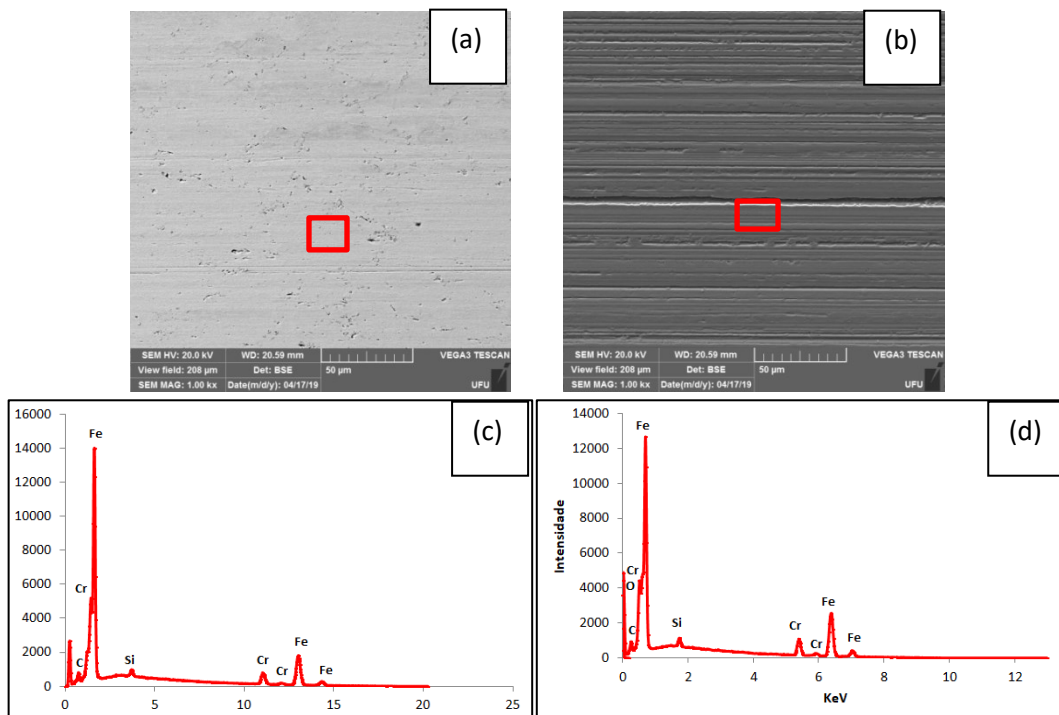


Figura 4.23 - Centro da marca de desgaste de um ensaio de tribocorrosão. (a) imagem por elétrons retroespalhados do ensaio em 0,5 V, (b) imagem por elétrons retroespalhados em 1,5 V, (c) análise de EDS da área em destaque referente à marca de desgaste em 0,5 V e (d) análise de EDS da área em destaque referente à marca de desgaste em 1,5 V.

O coeficiente de atrito médio em cada ensaio é mostrado na Figura 4.24.

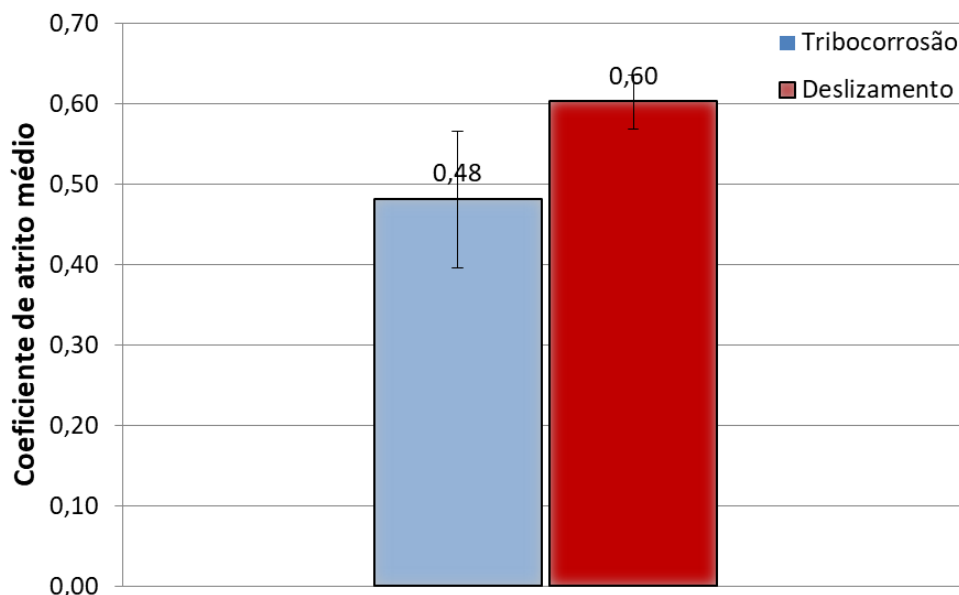


Figura 4.24 - Coeficiente de atrito médio dos ensaios de tribocorrosão e deslizamento.

A Figura 4.24 mostra, em valores absolutos, que as alterações eletroquímicas do material na área de contato geraram um coeficiente de atrito menor que o coeficiente de atrito obtido dos ensaios tribológicos de deslizamento. Na curva do coeficiente de atrito médio dos

ensaios tribocorrosivos, os pontos de menor atrito são aqueles nos quais o material sofre maior taxa dissolução, o que pode gerar uma nanocamada de Fe_2SO_4 , oriunda de produtos de corrosão, no contato que atua como um lubrificante (ARDILA, 2017). A influência dessa nanocamada no coeficiente de atrito de sistemas tribocorrosivos será discutida com mais detalhes no item 5.3.3.

A taxa de desgaste obtida em cada ensaio é mostrada na Figura 4.25.

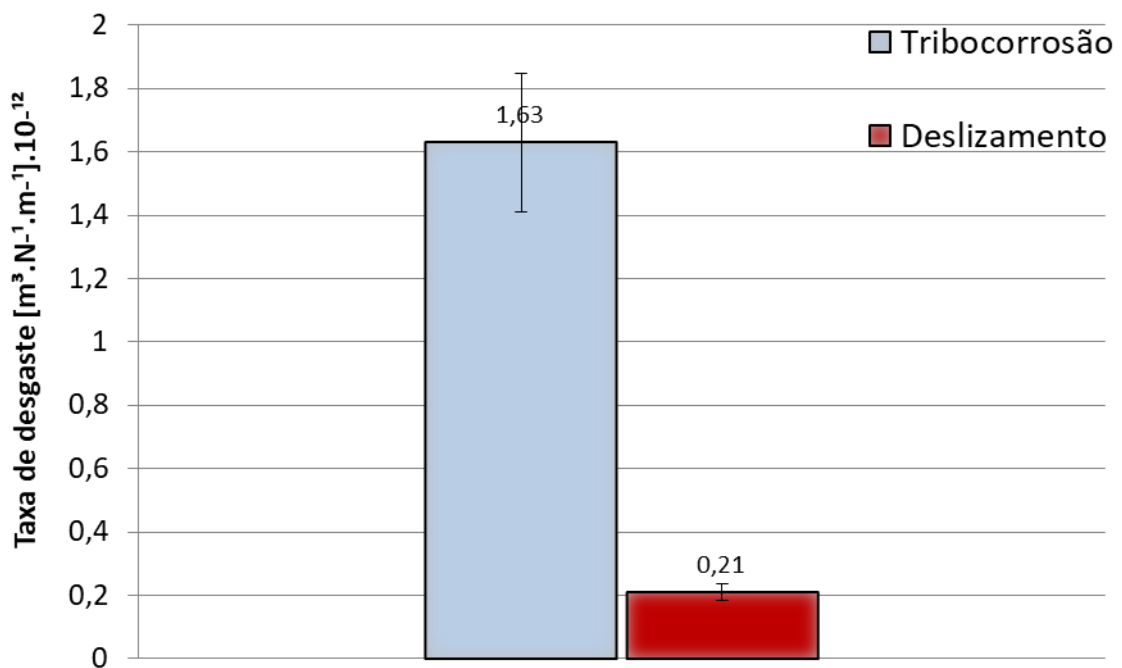


Figura 4.25 - Taxa de desgaste média dos ensaios de tribocorrosão e de corrosão.

Comparando-se os dois valores das taxas de desgaste, é evidente que o meio corrosivo agravou o desgaste na amostra. No entanto, a comparação direta entre estes dois valores não leva em conta que as regiões fora da marca de desgaste também sofreram degradação no caso dos ensaios tribocorrosivos, já que também estão em contato com o eletrólito. Já no ensaio tribológico por deslizamento, todo o desgaste é oriundo exclusivamente de esforço mecânico, considerando-se, conforme justificado no item 3.6, a ação corrosiva da água destilada desprezível no material ensaiado.

4.5.2. Curvas potenciodinâmicas

Comparando-se a curva potenciodinâmica média do ensaio de tribocorrosão com a curva potenciodinâmica média do ensaio de corrosão, nota-se que há uma diferença significativa na região de passivação do material (Figura 4.17). As médias da corrente mínima de passivação (I_p) em cada ensaio são mostradas na Figura 4.26.

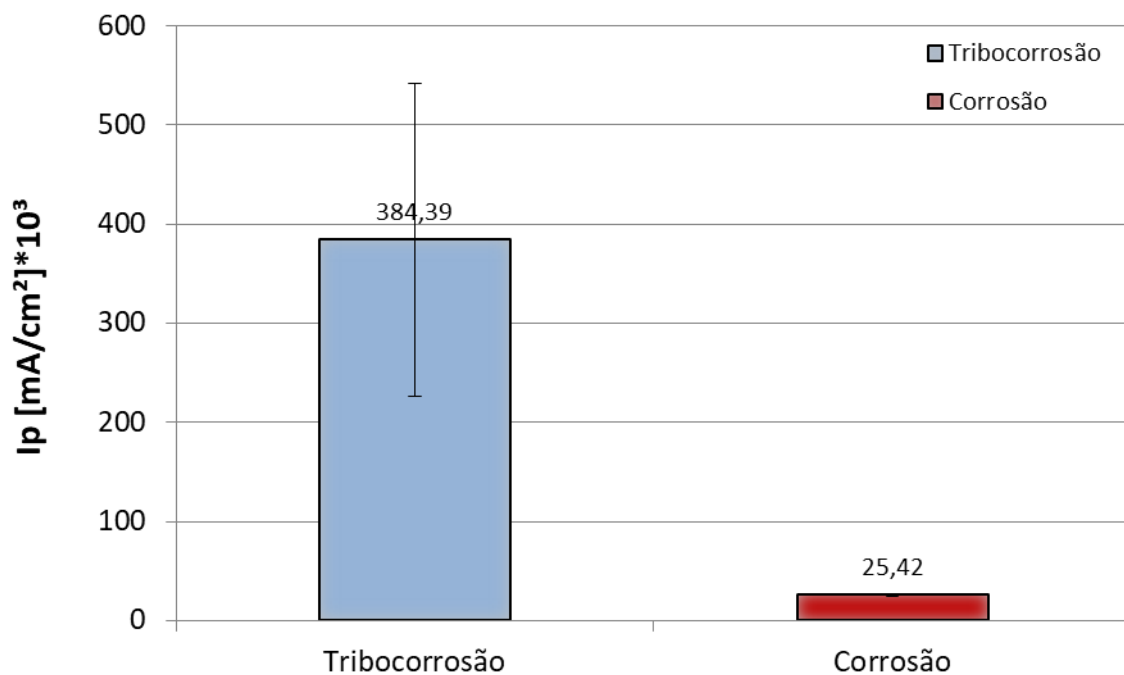


Figura 4.26 - Corrente de passivação média dos ensaios de tribocorrosão e corrosão.

Dessa forma, a componente mecânica dos ensaios tribocorrosivos atuou de forma a aumentar a corrente de passivação, tornando o material mais exposto à ação corrosiva em decorrência da remoção da camada passiva. Evidentemente, a maior exposição do material ao meio corrosivo promove maior taxa de dissolução, o que resulta em maior perda de massa. Outro parâmetro de importância para a curva potenciodinâmica, mas que não teve mudanças significativas de um ensaio para o outro (Figura 4.27), é o potencial de passivação.

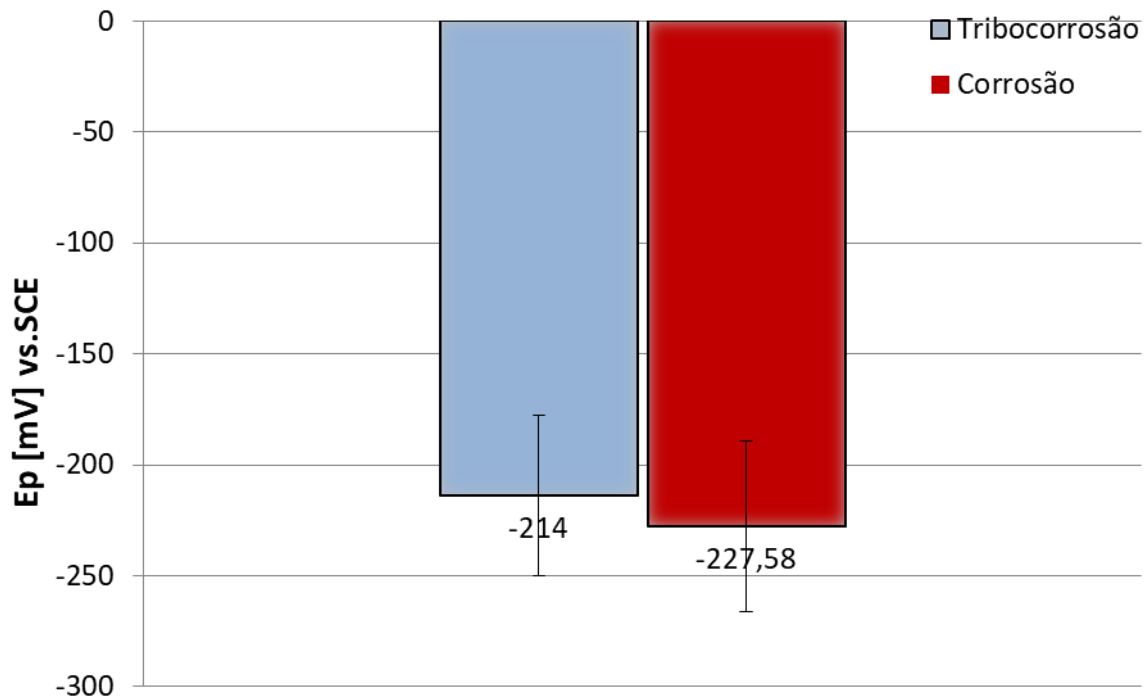


Figura 4.27 - Potencial de passivação em ensaios tribocorrosão e em ensaios de corrosão.

A análise via ANOVA fator único usando o software Excel® evidencia que, com 95% de confiabilidade, não há diferença entre os valores médios dos potenciais de passivação (E_p) referente aos ensaios de tribocorrosão e corrosão.

4.5.3. Avaliação da sinergia em ensaios tribocorrosivos

A sinergia das componentes mecânica e química pode ser determinada pela soma da variação de massa nos ensaios tribológicos e nos ensaios de corrosão e compará-las com a variação de massa obtida nos ensaios de tribocorrosão. Dessa forma é possível determinar se a sinergia é positiva (maior perda de massa na tribocorrosão), negativa (menor perda de massa na tribocorrosão) ou, ainda, se não há efeito sinérgico. Portanto, a Eq. 4.1 pode ser usada para quantificar o efeito sinérgico entre a perda de material oriunda dos efeitos mecânico e químico presentes na tribocorrosão (STEMP; MISCHLER; LANDOLT, 2001):

$$S = T - W - C \quad (4.1)$$

Onde S é a sinergia, dada pela diferença entre a degradação total devido à tribocorrosão, representada por T , e a soma da degradação por desgaste mecânico mais a degradação química, representados por W e C , respectivamente.

A Figura 4.28 mostra a variação de massa em cada ensaio. Para o tribo-sistema em questão, a sinergia foi positiva, embora pequena ($S = 0,009$ mg/min).

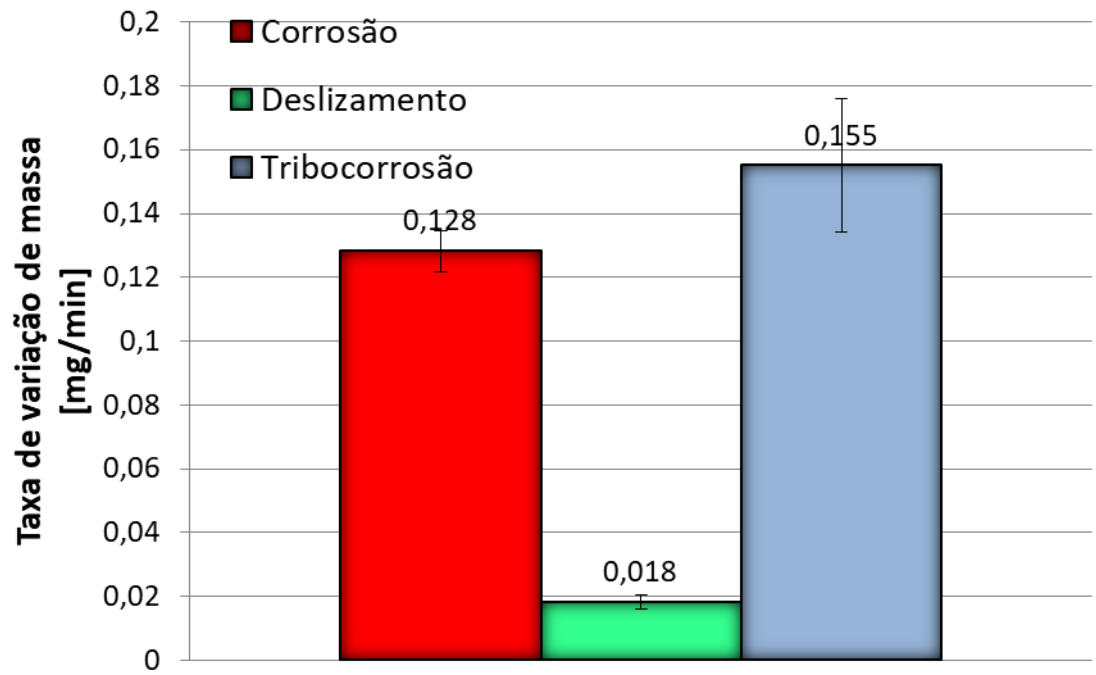


Figura 4.28 - Variação de massa em cada ensaio.

CAPÍTULO V

EFEITO DO TEOR DE CROMO E DOS ELEMENTOS ESTABILIZANTES NA RESISTÊNCIA À TRIBOCORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

5.1. Caracterização química

Os resultados das análises de composição química são mostrados na Tabela 5.. Ressaltam-se os teores de cromo como a principal diferença dentre os materiais. Os aços AISI 430A e AISI 430E, ambos com aproximadamente 16 % de cromo, e os aços AISI 409 e AISI 410, que apresentam 11 %, aproximadamente, seguido pelo aço carbono comum (A36) que não tem adição deste elemento. Destacam-se, ainda, os aços AISI 409 e AISI 430E que são estabilizados com titânio e nióbio, respectivamente.

Tabela 5.1 - Composição química dos materiais utilizados (% em peso).

Elemento [%]	A36	AISI 409	AISI 410	AISI 430E	AISI 430A
C	0,138	0,009	0,011	0,0252	0,0488
Mn	1,06	0,13	0,61	0,2057	0,3186
Si	0,01	0,52	0,49	0,4585	0,3603
P	0,0154	0,0182	0,0247	0,0358	0,0395
S	0,0075	0,0005	0,0002	0,0013	0,0015
Cr	0,01	11,29	11,23	16,1868	16,1028
Ni	0,01	0,12	0,31	0,1935	0,274
Mo	0,003	0,005	0,021	0,0348	0,0199
Al	0,033	0,003	0,002	0,0023	0,002
Cu	0,014	0,015	0,022	0,021	0,0499
Co	0,0025	0,0183	0,0175	0,0205	0,0203
V	0,002	0,027	0,008	0,0391	0,0379
Nb	0,001	0,002	0,006	0,4161	0,0143
Ti	0,001	0,144	0,003	0,004	0,0025
Sn	0,008	0,003	0	0,0168	0,0093
W	0,0026	0,0087	0,0145	0,0202	0,0528

5.2. Microestrutura

A Figura 5.1 representa as imagens que mostram a caracterização metalográfica próxima à superfície dos materiais.

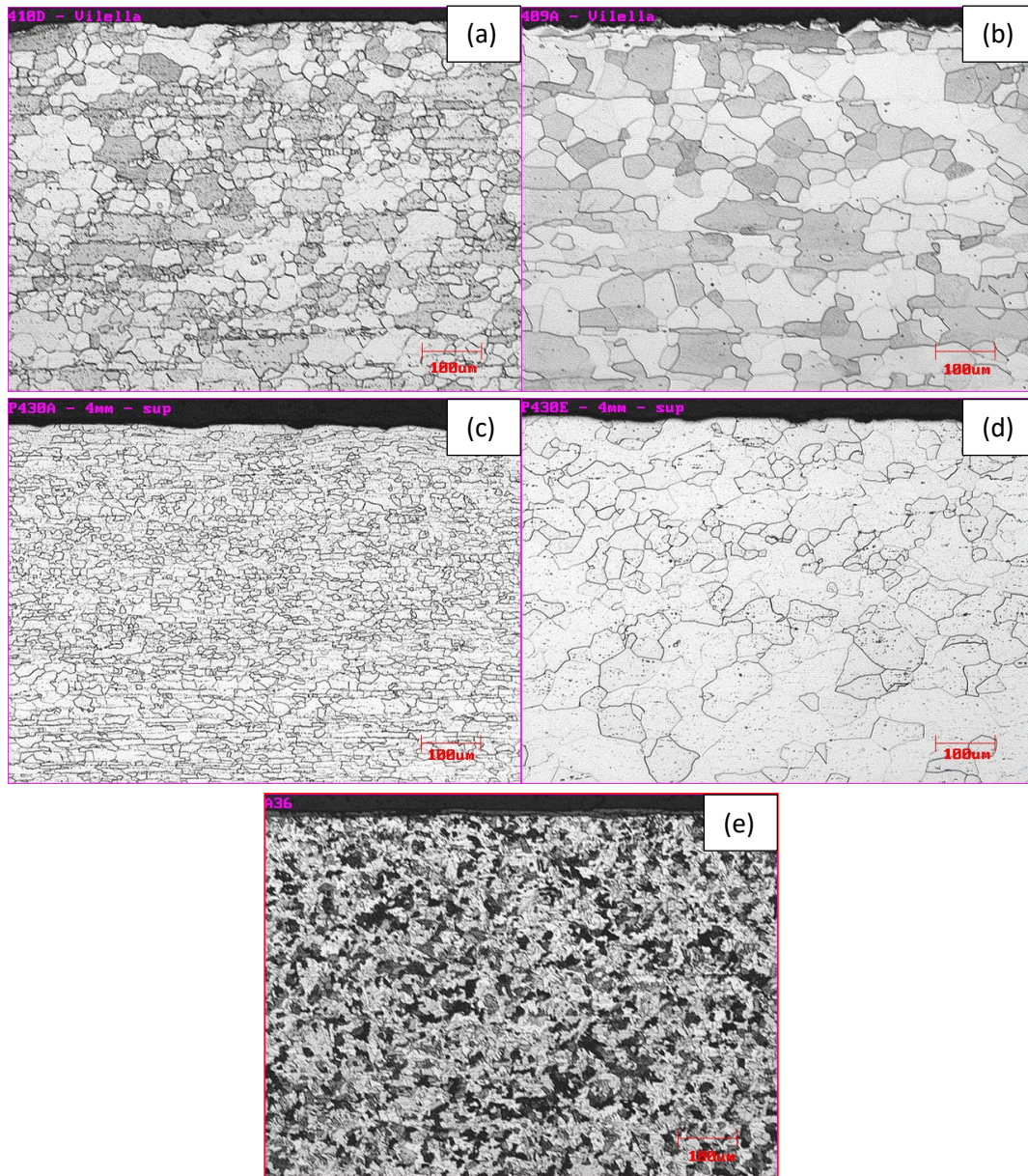


Figura 5.1 - Estrutura metalográfica próximo à superfície sendo (a) 11Cr, (b) 11CrTi, (c) 16Cr, (d) 16CrNb, (e) A36.

Através das imagens, nota-se que os aços inoxidáveis apresentam uma microestrutura tipicamente ferrítica. O aço carbono comum, por sua vez, apresenta ferrita e frações de perlita em sua microestrutura (SILVA e OLIVEIRA, 2011).

O aço inoxidável com 11 % de cromo apresenta uma estrutura mais refinada que o 11 % de cromo estabilizado com titânio. Analogamente, o aço com 16 % de cromo possui estrutura mais refinada que o 16 % de cromo estabilizado com nióbio. Dentre todos os materiais, o aço carbono comum é o que possui menor tamanho de grão.

5.3. Síntese dos resultados

As imagens da Figura 5.2 compilam, em apenas um gráfico por material, as curvas potenciodinâmicas médias dos ensaios de corrosão e tribocorrosão e as curvas do coeficiente de atrito médio em função do número de ciclos de ambos os ensaios. As repetições dos ensaios para obtenção das curvas médias dos coeficientes de atrito e curvas potenciodinâmicas encontram-se no Anexo III.

Analisando-se os gráficos da Figura 5.2, nota-se que existem similaridades entre eles. As curvas potenciodinâmicas, para todos os materiais, possuem maior densidade de corrente de passivação nos ensaios tribocorrosivos do que nos ensaios de corrosão. A exceção se deu com o aço carbono, cujas curvas potenciodinâmicas não apresentam região de passivação e se sobrepõem até aproximadamente 0,9 V, onde a medida no ensaio de corrosão demonstra sofrer forte influência da instabilidade gerada pela oxidação da água. Os potenciais de passivação, por sua vez, foram pouco alterados entre os ensaios de corrosão e tribocorrosão.

A diferença na densidade de corrente de passivação observada nas curvas de polarização potenciodinâmicas existe devido à despassivação, pela quebra e/ou remoção da camada passiva, promovida pelo esforço mecânico do contra corpo nos ensaios tribocorrosivos. Segundo Landolt (2006), a taxa de despassivação oriunda do esforço mecânico possui um papel relevante na resposta em corrente. Quanto maior essa despassivação, maior será a corrente na região de passivação e, portanto, maior é a exposição do material ao meio corrosivo.

As curvas potenciodinâmicas para os aços com 11 % de cromo mostraram-se estáveis e com um potencial de passivação bem definido. As curvas potenciodinâmicas de corrosão dos aços com 16 % de cromo, por sua vez, apresentam instabilidade na região do potencial de passivação. Tal característica também foi reportada por Qiao et al.(2009), Ardila (2013) e Labiapari (2015) em ensaios de corrosão em ambiente agitado.

Segundo Abdallah (2003), as taxas de varredura do potencial próximas a 1 mV/s, contribuem para gerar instabilidades no filme passivo, onde o tempo necessário para a

nucleação e crescimento de óxidos é curto e a passivação efetiva é atrasada até que os núcleos tenham uma dimensão crítica estável. Assim, para taxas mais elevadas de aumento de potencial, a carga elétrica necessária para passivar o ânodo pode não ser fornecida completamente e, conseqüentemente, existe um aumento de corrente de passivação (LABIAPARI et al., 2017).

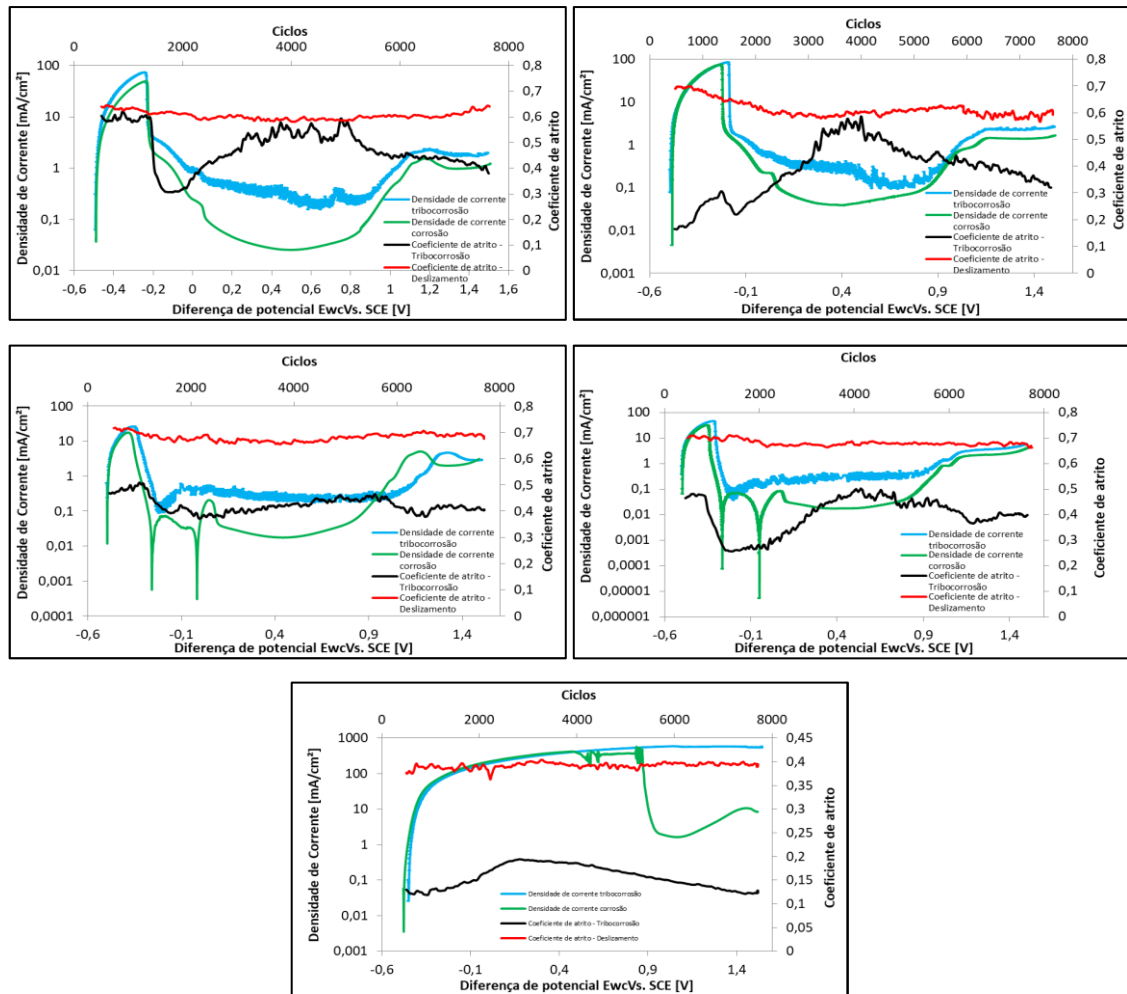


Figura 5.2 - Gráficos comparativos entre os ensaios para cada material. Evolução do coeficiente de atrito médio dos ensaios de deslizamento e tribocorrosão e as curvas potenciodinâmicas médias dos ensaios de corrosão e tribocorrosão. Figuras ampliadas estão no Anexo IV.

As curvas de coeficiente de atrito médio referentes aos ensaios tribológicos de deslizamento, de um modo geral, permaneceram estáveis ao longo de todos os ensaios para todos os materiais. Dessa forma, o mecanismo de desgaste é possivelmente o mesmo do início ao fim dos ensaios.

De um modo geral, as curvas do coeficiente de atrito referente aos ensaios de tribocorrosão mostram um comportamento semelhante entre os materiais, mas bem distinto quando comparadas às curvas do coeficiente de atrito dos ensaios tribológicos por deslizamento. As faixas de potencial nas quais o atrito é mínimo (entre -0.8 V e -0.1 V, aproximadamente) e máximo (entre 0.4 V e 0.6 V, aproximadamente) correspondem às regiões ativa (anódica) e de passivação máxima, respectivamente, para todos os aços inoxidáveis, com exceção do aço inoxidável com 16 % Cr (AISI 430A), cujo coeficiente de atrito máximo ocorre ainda no início da região anódica. Para o aço A36, tal comportamento não é identificado já que não possui a capacidade de se passivar como os aços inoxidáveis neste meio.

Conforme já discutido no Capítulo IV (Desenvolvimento de Metodologia), as variações eletroquímicas do material no contato possuem um fator determinante nas alterações do comportamento da curva de coeficiente de atrito médio. Conforme mostra a Figura 5.2, todos os aços inoxidáveis são sensíveis às mudanças eletroquímicas. Há de se ressaltar, entretanto, que os aços com 11 % de cromo indicaram ser mais sensíveis a essas variações, ao passo que, os aços com 16 % de cromo, sobretudo o aço AISI 430A, que apresentou um comportamento sem grandes oscilações ao longo do ensaio.

Também foi mostrado no Capítulo IV (item 4.5.1), através de imagens de MEV, que o aço inoxidável com 11 % de cromo (AISI 410) apresenta mudanças no mecanismo de desgaste ao longo de um ensaio tribocorrosivo. Dessa forma, associam-se as grandes mudanças no comportamento da curva de atrito desses materiais aos efeitos combinados das variações eletroquímicas no contato e das alterações no mecanismo de desgaste. Analogamente, a Figura 5.3 mostra que o aço com 11 % de cromo estabilizado com titânio apresenta-se com variações no mecanismo de desgaste similares ao mecanismo de desgaste 11 % de cromo ao longo do ensaio. Inicialmente (Figura 5.3 (a)), no ponto de atrito mínimo (região anódica), a remoção de material é predominante e marcas de abrasão não são visíveis. Em seguida, no ponto de máximo atrito (região de passivação) (Figura 5.3 (b)), a superfície é predominantemente lisa, porém algumas regiões ainda com remoção de material. Por fim, ao final do ensaio (Figura 5.3 (c)), o material se apresenta predominantemente com marcas de abrasão.

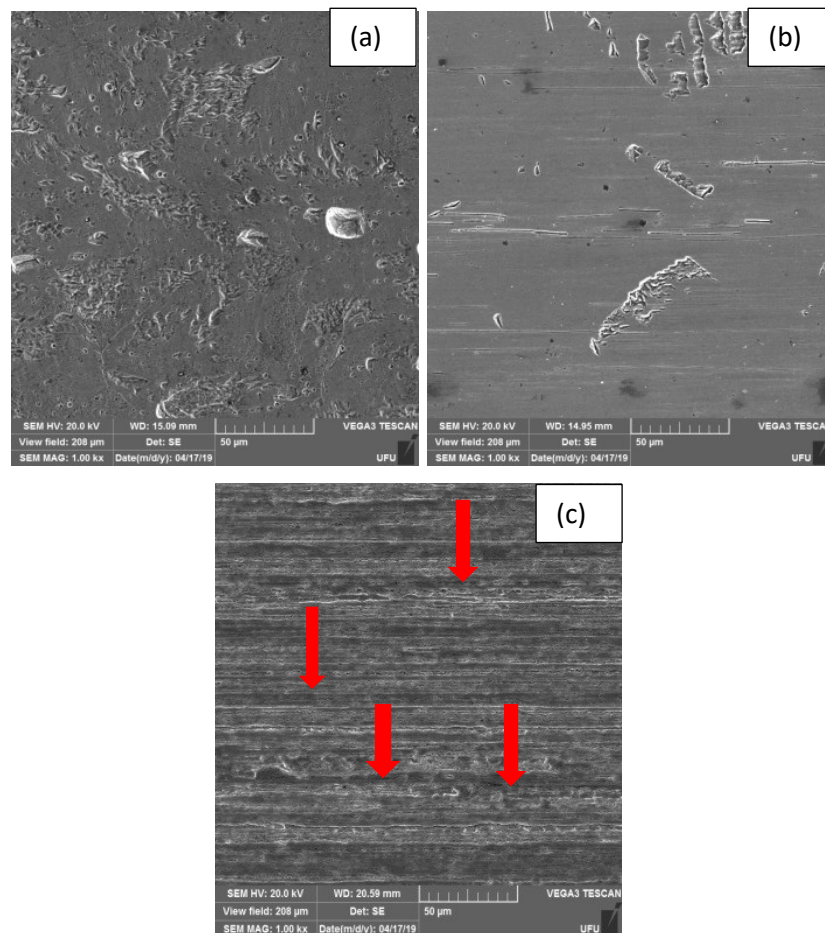


Figura 5.3 - Mecanismos de desgaste presentes no aço inoxidável 11CrTi em um ensaio de tribocorrosão. (a) Ensaio interrompido em -0.1 V, (b) ensaio interrompido em 0.5 V e (c) fim do ensaio. As setas vermelhas indicam marcas de abrasão. Imagens ampliadas encontram-se no Anexo V.

Em contrapartida ao que ocorre nos aços com 11 % de cromo, a Figura 5.4 (a) e a Figura 5.4 (d) mostram que os aços com 16% de cromo apresentam uma superfície com metade da marca de desgaste lisa e a outra metade com marcas de abrasão no em $-0,1$ V que, aparentemente, podem ser devido ao contato ainda não completamente estabelecido entre o corpo e contra corpo. Em 0.5 V a Figura 5.4 (b) e a Figura 5.4 (d) mostram que a superfície ainda se encontra predominantemente lisa, mas no caso do aço 16CrNb com algumas marcas de destacamento de material. Nesse ponto, o mecanismo de desgaste nos aços com 11% de cromo e com 16% de cromo são similares e sem marcas de abrasão. Apesar de que das superfícies desses materiais serem parecidas, especificamente nesse potencial, os aços com 11 % de cromo mostraram-se mais sensíveis às variações eletroquímicas e isso se deve, possivelmente, ao teor de cromo reduzido. Ao final dos ensaios, Figura 5.4 (c) e (f), tanto os

aços com 11 % de cromo quanto os aços com 16 % de cromo apresentam uma superfície cujo mecanismo de desgaste é predominantemente oriundo de abrasão.

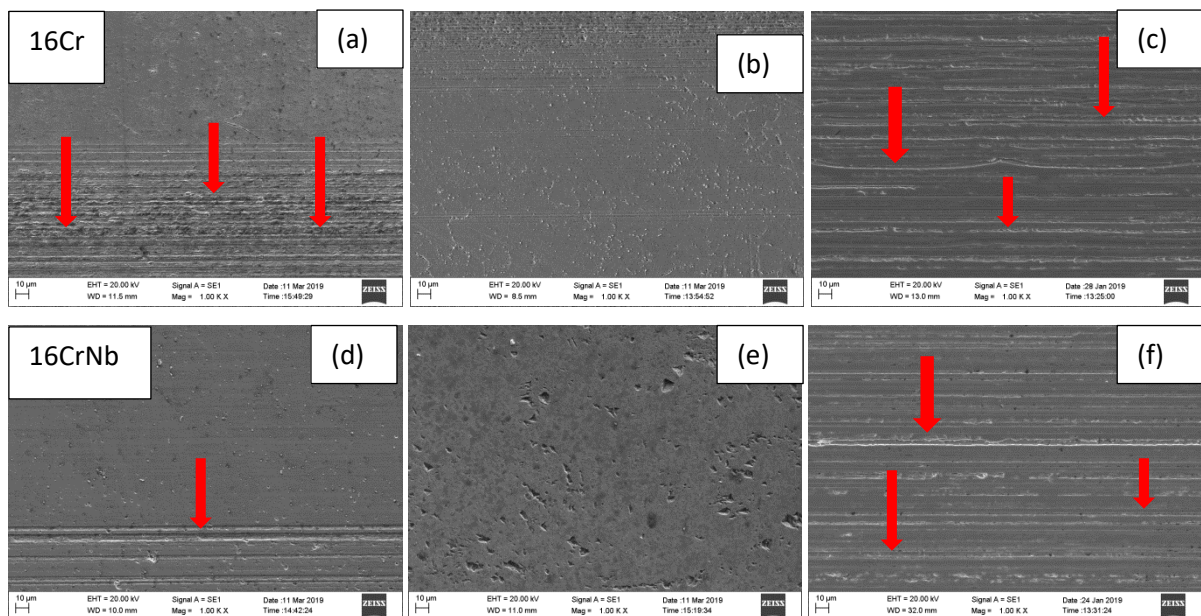


Figura 5.4 - Mecanismos de desgaste presentes nos aço inoxidáveis com 16 % de cromo em um ensaio de tribocorrosão. (a) e (d) Ensaio interrompido em -0.1 V, (b) e (e) ensaio interrompido em 0.5 V e (c) e (f) fim do ensaio. As setas vermelhas indicam marcas de abrasão. Imagens ampliadas encontram-se no Anexo V.

Segundo Ponthiaux et al.(2004), em ensaios de polarização potenciodinâmica, o coeficiente de atrito decresce com o aumento da taxa de dissolução em decorrência da geração de produtos de corrosão que surgem na superfície do material e atuam como lubrificantes. Quando a passivação do material ocorre durante a varredura do potencial, os produtos de corrosão desaparecem do contato porque provavelmente foram dissolvidos no eletrólito. O aumento simultâneo do coeficiente de atrito e o desaparecimento dos produtos de corrosão confirma que estes atuam como lubrificantes. Os aços com 11 % de cromo, por serem mais sensíveis à corrosão, geram mais produtos de corrosão que são possivelmente os responsáveis pelo decréscimo abrupto no coeficiente de atrito na região anódica e na região de transpassivação.

5.3.1. Comportamento tribológico em deslizamento

A Figura 5.5 mostra que foram obtidos maiores coeficientes de atrito médio nos ensaios feitos com materiais 16 % de cromo, sendo esses com valores médios de 0,68, ao passo que os aços com 11 % de cromo possuem praticamente o mesmo coeficiente de atrito, 0,61 para o 11Cr e 0,62 para o 11CrTi (curvas médias no Anexo I). Dessa forma, há uma distinção clara entre os grupos de materiais com 11 % de cromo e 16 % de cromo com relação ao coeficiente de atrito médio obtido. Assim, é possível concluir que o teor de cromo influencia diretamente no coeficiente de atrito, ao passo que os elementos estabilizantes pouco influenciam nesse parâmetro.

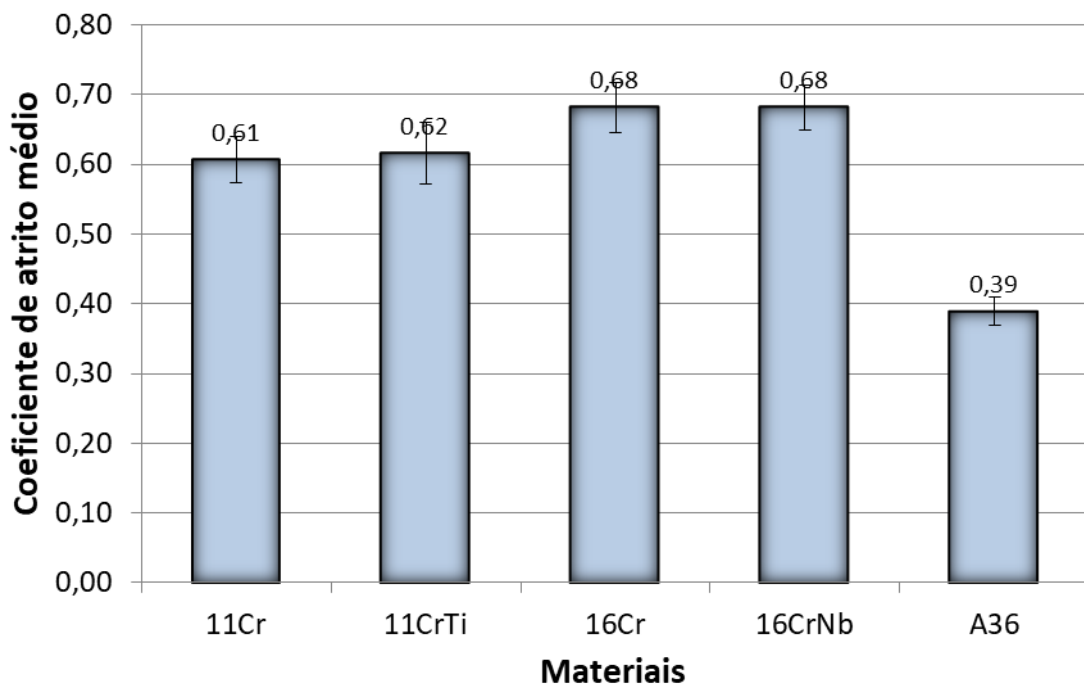


Figura 5.5 - Coeficiente de atrito médio em valores absolutos obtidos nos ensaios tribológicos por deslizamento.

A taxa de desgaste dos ensaios tribológicos por deslizamento é representada na Figura 5.6. Nota-se que, dentre os aços inoxidáveis, o aumento do teor de cromo e a adição dos elementos estabilizantes foram os prováveis responsáveis pela redução na taxa de desgaste. É mostrado que para dois aços com o mesmo teor de cromo, mas um estabilizado e o outro não, o aço estabilizado é ligeiramente menos desgastado que o aço não estabilizado.

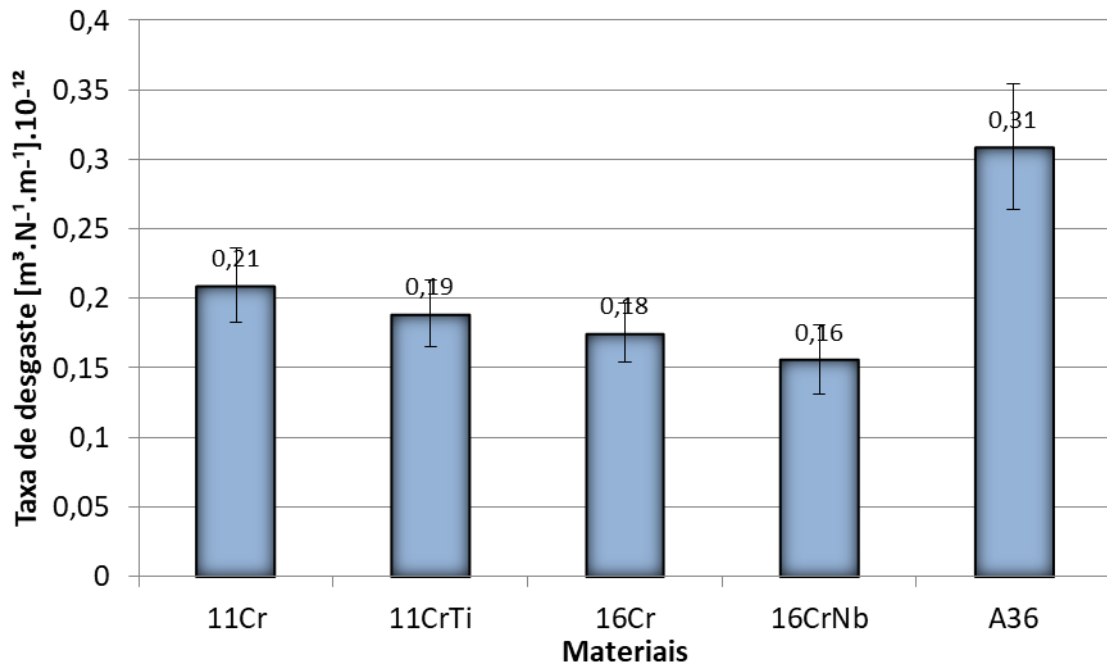


Figura 5.6 - Taxa de desgaste de todos os materiais dos ensaios tribológicos por deslizamento.

As imagens obtidas por MEV (Figura 5.7) mostram que os aços inoxidáveis apresentam predominantemente marcas de abrasão em suas superfícies, sendo que essas marcas são ainda mais evidentes nos aços inoxidáveis com 16 % de cromo (Figura 5.7 (c) e Figura 5.7 (d)). O aço carbono, por sua vez, não apresenta marcas de abrasão (Figura 5.7 (e)) e foi o material que apresentou menor coeficiente de atrito médio. Por não possuir resistência à corrosão como os outros materiais, sua superfície foi fortemente oxidada e houve formação de tribocamada, o que contribuiu para a redução no coeficiente de atrito.

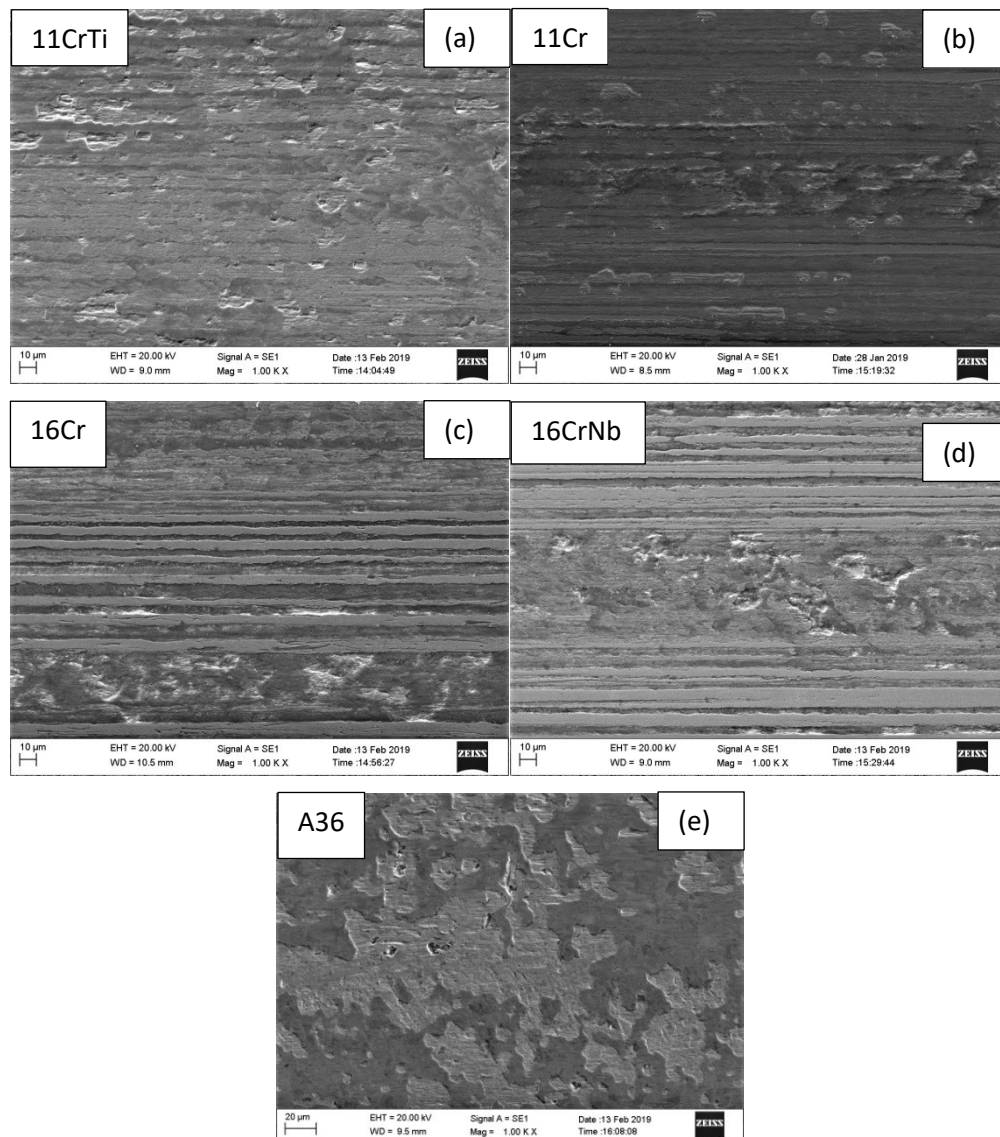


Figura 5.7 – Imagens do MEV do centro das marcas de desgaste das amostras após os ensaios tribológicos de deslizamento em elétron secundário. Imagens ampliadas encontram-se no Anexo V.

Conforme evidenciado no item 4.5.1, tipicamente existe transferência de material do contra corpo (zircônio) para os materiais e formação de tribocamada em decorrência da cominuição das partículas que permanecem no contato. Através de imagens obtidas por MEV em elétrons retroespalhados e por análises via EDS (Figura 5.8 e Figura 5.9), constatou-se que há diferenças entre a intensidade de zircônio na tribocamada formada nos aços inoxidáveis e no aço carbono comum.

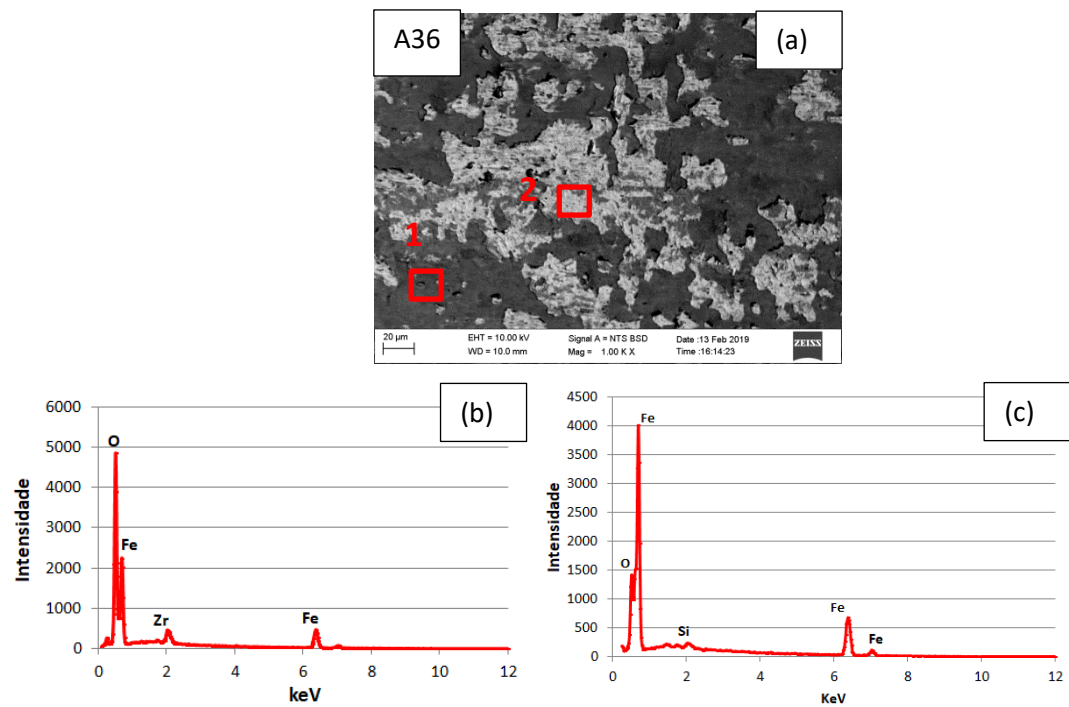


Figura 5.8 - (a) Centro da marca de desgaste em elétrons retroespalhados do aço carbono comum, (b) EDS da região 1 e (c) EDS da região 2.

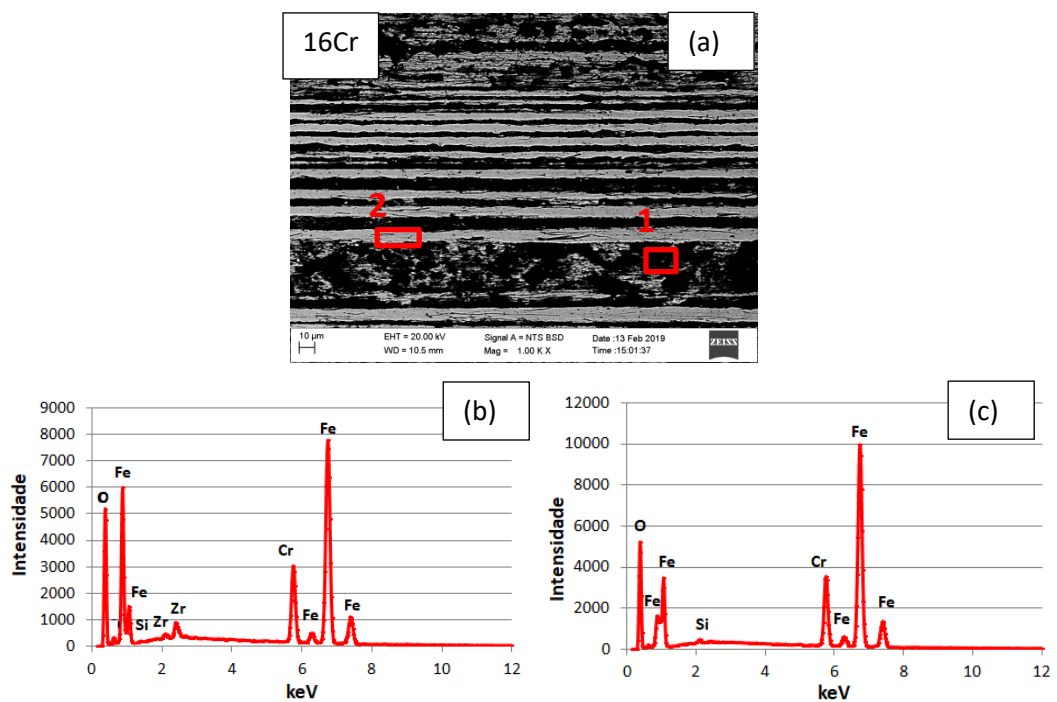


Figura 5.9 – (a) Centro da marca de desgaste em elétrons retroespalhados do aço inoxidável 16 % de cromo, (b) EDS da região 1 e (c) EDS da região 2.

Soluções aquosas são tipicamente danosas para o aço carbono. Quando o aço carbono é corroído, o óxido de ferro formado como resultado da reação de corrosão não é retido na superfície como forma de um filme protetor, passivo. Normalmente, ele é fragmentado e continuamente expõe a superfície do aço ao ar e à humidade (FRIEL, 1986). Isso ocorre porque, ao contrário do óxido de cromo formado nos aços inoxidáveis, o óxido de ferro não é capaz de limitar a difusão dos íons por ser pouco denso e compacto. Dessa forma, o fluxo de matéria não é interrompido e o oxigênio consegue reagir com o ferro para formar o óxido (ASM COMMITTEE, 2003).

Dessa forma, o efeito mecânico imposto pelo contra corpo associado à componente corrosiva oriunda do oxigênio existente na água destilada causou um efeito intensificador do desgaste do aço carbono quando comparado aos aços inoxidáveis. Durante o deslizamento, os óxidos formados eram possivelmente removidos do contato, o que é facilitado pelo efeito hidrodinâmico da água, ou eram mantidos como partículas de terceiro corpo e constantemente quebrados, fragmentados e cominuidos até formarem uma tribocamada, que por sua vez era provavelmente danificada e removida no próximo contato com o contra corpo e posteriormente formada de acordo com o mecanismo de desgaste oxidativo. Analisando-se a taxa de desgaste obtida para o aço carbono, é razoável considerar que o potencial destrutivo da tribocamada, que é constantemente formada, é superior ao potencial de sua geração.

Diferentemente do que ocorre no aço carbono, as partículas de terceiro corpo formadas nos ensaios com os aços inoxidáveis geram marcas de abrasão na marca de desgaste, ou seja, tratam-se de partículas duras que não proporcionam o mesmo mecanismo de desgaste observado no aço carbono comum, que envolve desgaste oxidativo com formação e remoção de tribocamada gerando baixo coeficiente de atrito. Aparentemente as marcas de abrasão tornam-se mais pronunciáveis conforme o teor de cromo do aço inoxidável aumenta, o que gerou maior coeficiente de atrito.

O desgaste oxidativo para o tribo-sistema em questão se mostrou mais agressivo, gerando maior taxa de desgaste do que o desgaste predominantemente abrasivo. Com os dados mostrados na Figura 5.6 e através das imagens mostradas na Figura 5.7, observa-se que nos aços com 11 % de cromo, embora apresentem marcas de abrasão, houve também tendência de formação de tribocamadas, que aparentemente contribuem para o aumento da taxa de desgaste e redução do coeficiente de atrito.

5.3.2. Comportamento em corrosão

Para os ensaios de corrosão, foram analisados dois dos parâmetros que podem ser obtidos pela curva de polarização potenciodinâmica. São eles: a corrente mínima de passivação (I_p) e o potencial de passivação (E_p).

A Figura 5.10 mostra a corrente mínima de passivação média obtida nos ensaios de corrosão de todos os materiais.

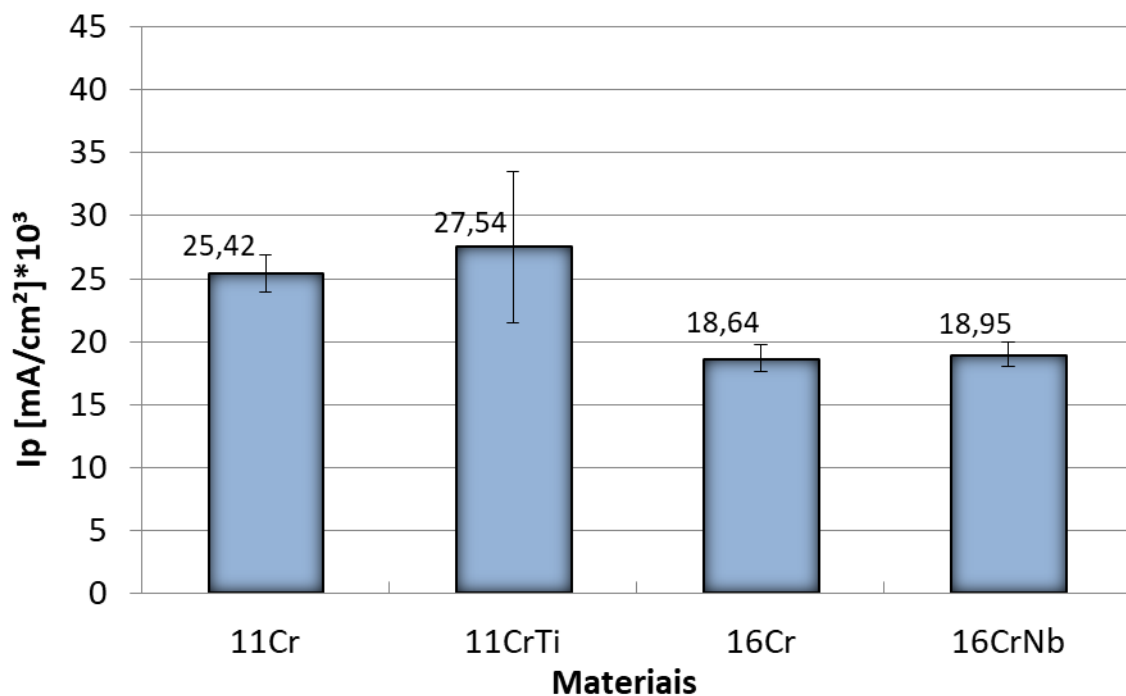


Figura 5.10 – Densidade de corrente de passivação média obtida nos ensaios de corrosão para os aços inoxidáveis.

Nota-se que há uma relevante influência do teor de cromo na densidade de corrente de passivação. A Figura 5.10 mostra que quanto maior o teor de cromo menor é a corrente de passivação. Dessa forma, há dois patamares de densidade de corrente mínima de passivação (I_p): um patamar mais elevado para os aços com 11 % de cromo, que indica maior sensibilidade à corrosão, e um patamar com menor densidade de corrente para os aços com 16 % de cromo, que são mais resistentes à corrosão. Resultado semelhante foi encontrado por Labiapari et al. (2019), Ardila (2013) e Ahmad (2006), que mostraram o aumento da corrente mínima de passivação em aços com menor teor de cromo. O aço carbono, por não possuir capacidade de se passivar nesse meio devido à quantidade desprezível de cromo em sua composição, a densidade de corrente é crescente durante todo o ensaio (LABIAPARI, 2015).

Aparentemente, os elementos estabilizantes pouco influenciam na densidade de corrente de passivação. Os aços com 16 % de cromo, por exemplo, possuem densidades médias de corrente de passivação muito próximas e que podem, inclusive, ser consideradas estatisticamente iguais conforme mostra a ANOVA fator único usando o software Excel® realizada com 95 % de confiabilidade.

Os potenciais de passivação são representados pela Figura 5.11. Para esse parâmetro, também é possível notar consideráveis diferenças em função do teor de cromo.

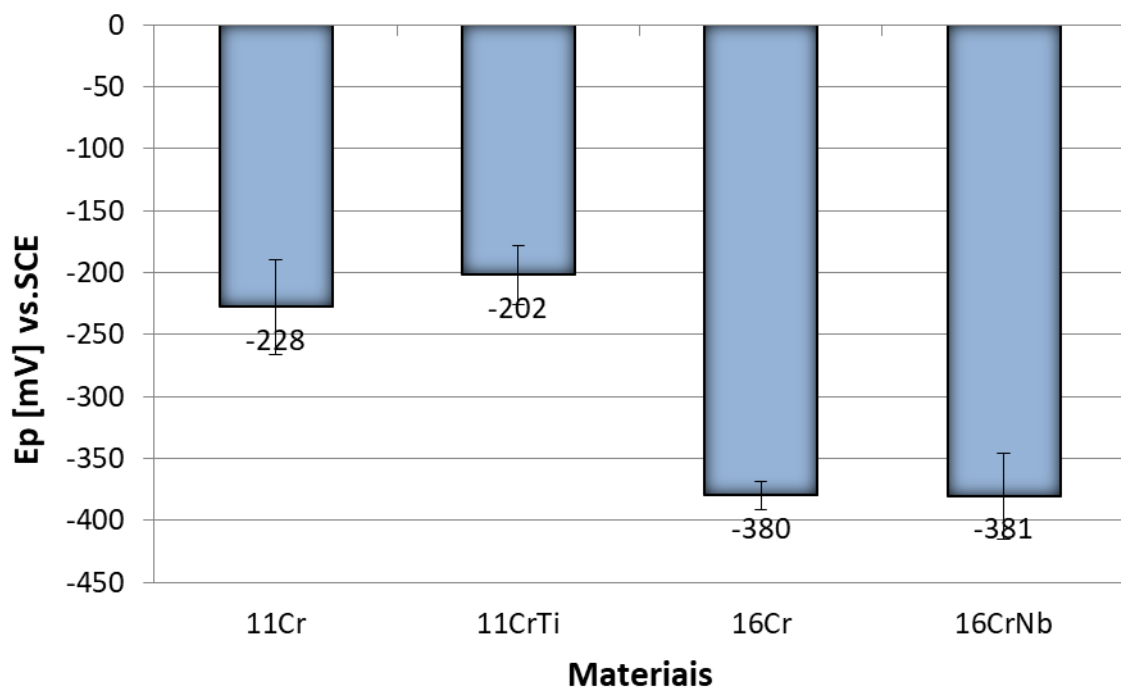


Figura 5.11 - Potencial médio de passivação obtido nos ensaios de corrosão para os aços inoxidáveis.

Percebe-se que, assim como ocorre para a corrente de passivação, há dois patamares de potenciais de passivação em função do teor de cromo. Conforme já esperado e de acordo com a literatura (LABIAPARI, 2015), os aços inoxidáveis com 11 % de cromo possuem potencial de passivação maior do que os aços com 16 % de cromo, o que também caracteriza menor resistência à corrosão.

A análise via ANOVA usando o software Excel® mostra que os potenciais médios dos aços com 11 % de cromo são iguais e, da mesma forma, ocorre para a análise entre os aços com 16 % de cromo. Dessa forma, os elementos estabilizantes pouco influem nesse parâmetro, assim como na corrente de passivação.

As taxas de variação de massa obtidas nos ensaios de corrosão são ilustradas na Figura 5.12. Tais resultados mostram que quanto maior o teor de cromo menor é a taxa de variação de massa e, conseqüentemente, maior é a resistência à corrosão, pois a perda de massa está associada ao fluxo de elétrons e, portanto, à corrente medida, o que corrobora com os resultados de Labiapari (2015) e Ardila (2013). Analogamente aos resultados das correntes de passivação e dos potenciais de passivação, é razoável considerar que é desprezível a influência dos elementos estabilizantes também na taxa média de variação de massa. O aço carbono, por não possuir cromo em sua composição química, teve a sua taxa de variação de massa consideravelmente maior do que a dos aços inoxidáveis.

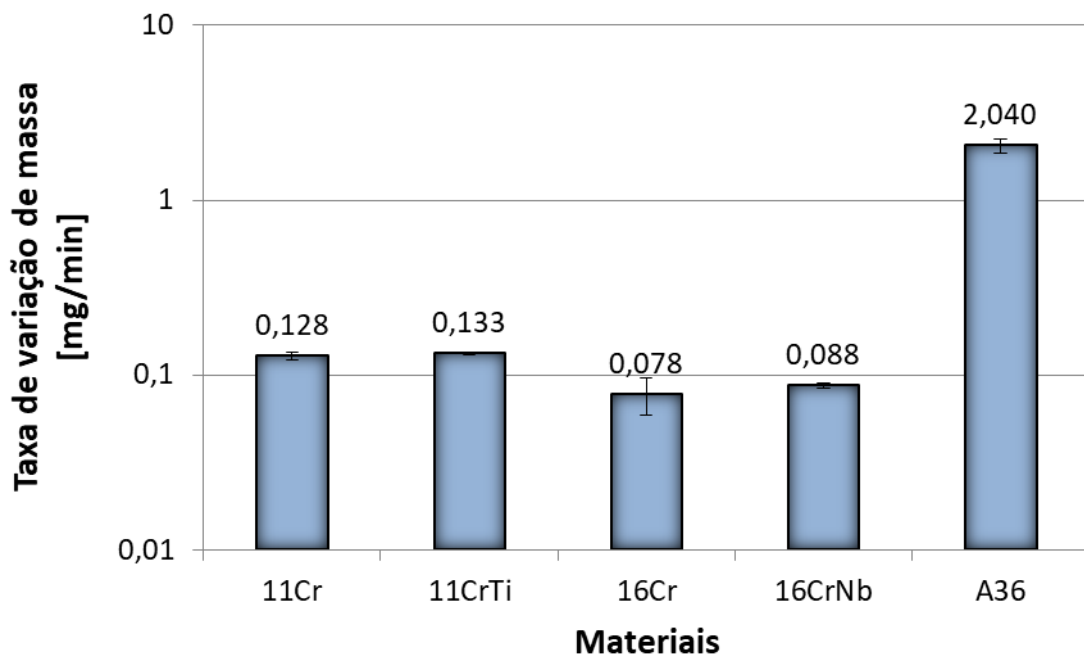


Figura 5.12 - Taxa de variação média de massa obtida nos ensaios de corrosão. Eixo vertical em escala logarítmica.

Analisando-se os gráficos das correntes médias de passivação, dos potenciais médios de passivação e das taxas médias de variação de massa, é possível estabelecer uma relação entre esses parâmetros. Ou seja, quanto menor o potencial de passivação, maior é a faixa de potencial no ensaio potenciodinâmico na qual o aço está passivado e, conseqüentemente, mais estável é a camada passiva formada. Dessa forma, menor será a corrente de passivação, o que indica menor taxa de variação de massa e, portanto, maior resistência à corrosão.

5.3.3. Comportamento em tribocorrosão

Os coeficientes de atrito médio obtidos nos ensaios de tribocorrosão, juntamente com os coeficientes de atrito médio dos ensaios tribológicos por deslizamento, são mostrados na Figura 5.13.

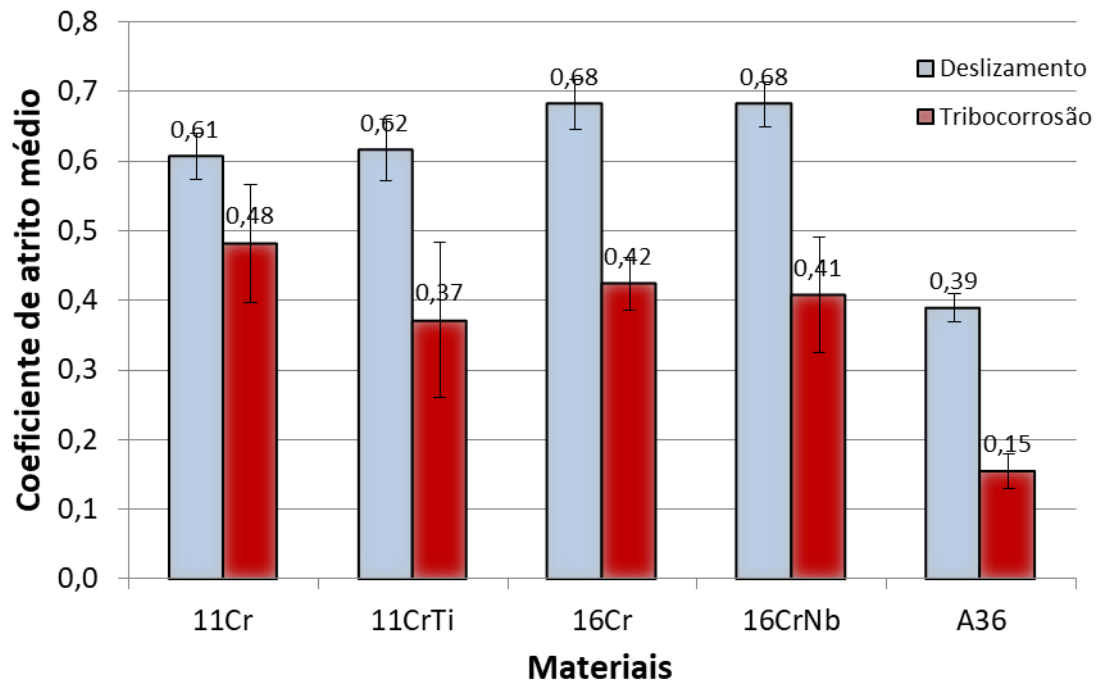


Figura 5.13 - Coeficiente de atrito médio obtidos nos ensaios de tribocorrosão e nos ensaios tribológicos de deslizamento.

A análise via ANOVA usando o software Excel® evidencia que, com 95% de confiabilidade, não há diferença entre os valores médios dos coeficientes de atrito obtidos nos ensaios de tribocorrosão para os aços com 11 % de cromo e 16 % de cromo.

Através dos valores mostrados no gráfico da Figura 5.13, nota-se que, para todos os materiais, o coeficiente de atrito médio dos ensaios tribológicos por deslizamento é maior do que o coeficiente de atrito médio obtido dos ensaios de tribocorrosão. Como já reportado no item 4.5.1, esse resultado é atribuído aos fatores eletroquímicos que geram produtos de corrosão que atuam como lubrificantes no contato. Para aços em um sistema tribocorrosivo contendo ácido sulfúrico, ocorre a dissolução do ferro e o composto Fe_2SO_4 é formado na superfície metálica de acordo com a Eq. 5.1:



Segundo Trushko (1971), a formação de Fe_2SO_4 em sistema tribocorrosivos é um dos principais fatores responsáveis pela redução no coeficiente de atrito. Wu e Celis (2004), utilizando eletrólito de 1N H_2SO_4 em ensaios tribocorrosivos, encontraram redução no coeficiente de atrito quando comparado ao coeficiente de atrito médio obtido em situação de circuito aberto. Essa redução no coeficiente de atrito também foi encontrada por Labiapari (2015), que via análise FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) a associou à formação de um filme de Fe_2SO_4 a um agente resistente à extrema pressão no contato em ensaios de abrasão-corrosão. Ainda, segundo Mischler e al. (1993), a espessura desse filme é da ordem de 5 nm e a sua existência no contato suaviza a superfície pela própria ação do meio corrosivo.

Segundo Wood et al.(2010), há a formação de uma camada passivadora na presença de 1N H_2SO_4 . Apesar da constante remoção da camada passiva por esforço mecânico, essa camada apresenta ter uma rápida dinâmica de repassivação. Labiapari et al.(2017) observou que em ensaios de abrasão-corrosão na presença de 1N H_2SO_4 , a cinética de formação do nanofilme de Fe_2SO_4 é consideravelmente maior que a cinética de formação de filmes de óxidos formados na superfície, como o Cr_2O_3 e Fe_2O_3 , e dessa forma atua reduzindo o atrito.

A redução no coeficiente de atrito dos ensaios tribocorrosivos em relação aos ensaios tribológicos de deslizamento evidencia uma menor fração de energia gasta na superfície sob a forma de atrito. Dessa forma, as temperaturas na interface do contato serão menores e menos óxidos serão gerados no contato, já que a formação desses é altamente dependente da temperatura da interface do contato e, assim, provavelmente esse é um dos fatores que dificulta a formação de tribocamada na interface do contato no tribo-sistema tribocorrosivo.

Conforme mostra as imagens de MEV (Figura 5.14), não foram observadas marcas de abrasão e tampouco transferência de material do contra corpo de zircônia para a marca de desgaste do aço carbono. Em comparação com os demais materiais, o aço carbono novamente apresentou o menor coeficiente de atrito. A elevada taxa de dissolução desse material no eletrólito utilizado provavelmente intensificou a formação de Fe_2SO_4 , que é responsável pela redução no coeficiente de atrito e atua como um lubrificante sólido na interface.

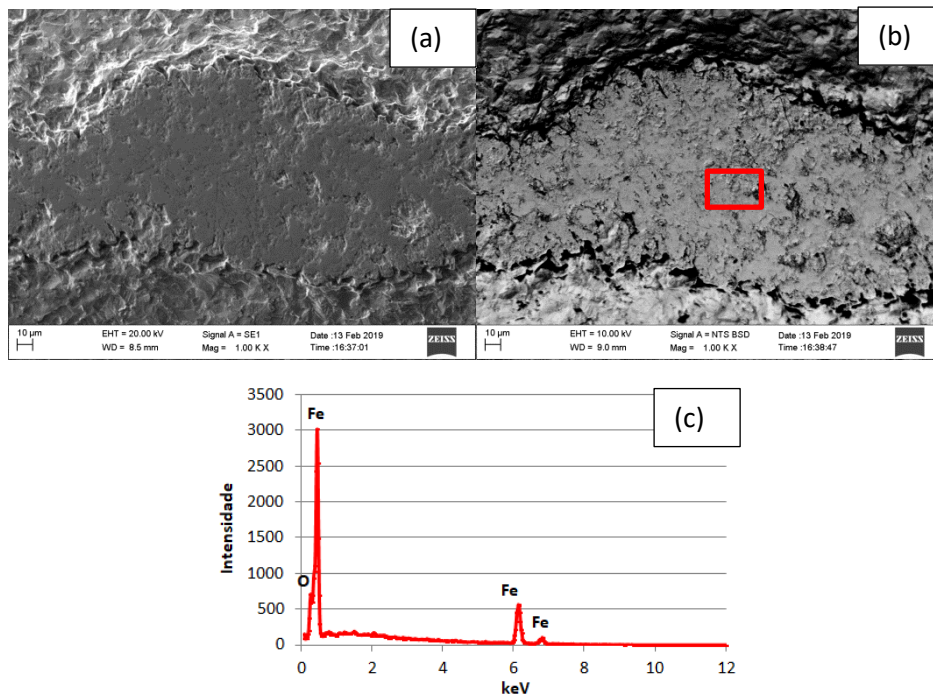


Figura 5.14 - Centro da marca de desgaste do aço carbono após um ensaio de tribocorrosão. (a) Imagem em elétrons secundários, (b) imagem em elétrons retroespalhados e (c) análise via EDS da região em destaque em (b).

As correntes mínimas de passivação médias (I_p) referentes aos ensaios de tribocorrosão e aos ensaios corrosão são representadas em valores absolutos pela Figura 5.15. Nota-se que o teor de cromo desempenha um papel mais relevante em sistemas de corrosão, ao passo que, em sistemas tribocorrosivos, o efeito do cromo não mostrou ser tão significativo, embora a corrente de passivação obtida dos ensaios referentes aos aços com 11 % de cromo sejam maiores. Há de se ressaltar, entretanto, que devido à instabilidade do sistema na região de passivação e à constante remoção e reestabelecimento da camada passiva, a corrente mínima medida possui flutuações consideráveis em torno da média e por isso o desvio padrão nos ensaios tribocorrosivos é consideravelmente elevado quando comparado aos ensaios de corrosão.

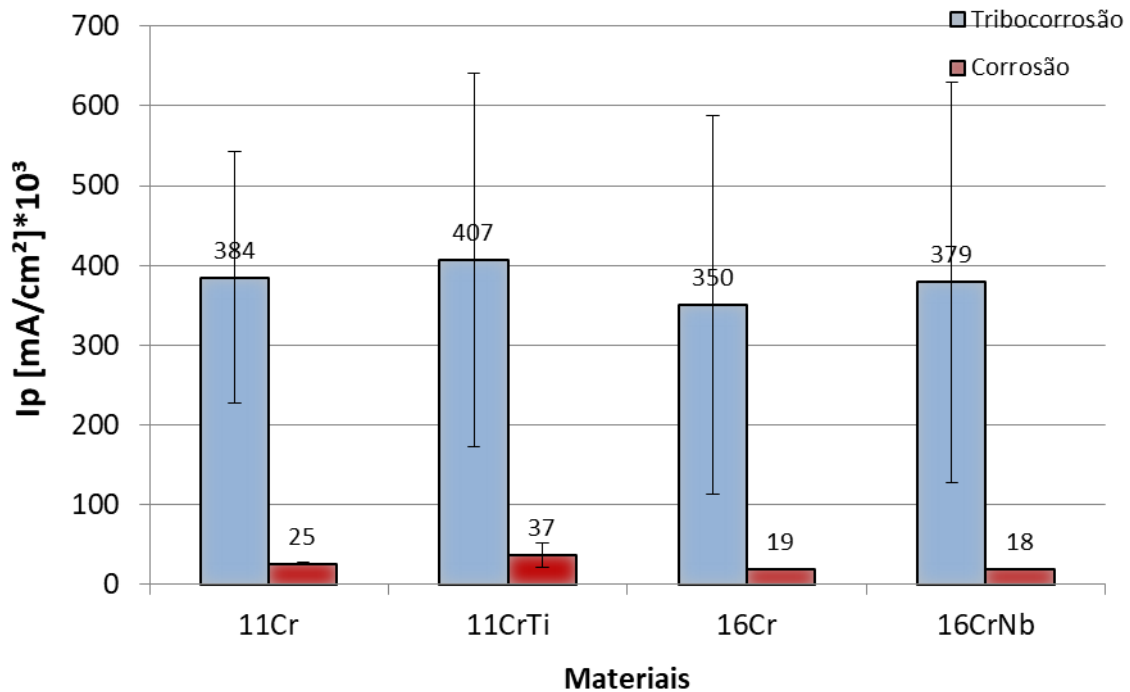


Figura 5.15 – Densidade de corrente de passivação de cada material obtida nos ensaios de corrosão e tribocorrosão.

Dessa forma, é plausível considerar as correntes de passivação obtidas nos ensaios tribocorrosivos dentre todos os materiais como iguais estatisticamente. A análise via ANOVA usando o software Excel® evidencia que, com 95% de confiabilidade, não há diferença entre os valores médios das correntes de passivação obtidas nos ensaios de tribocorrosão.

A Figura 5.16 mostra que para os aços com 11 % de cromo não houve mudanças significativas dos potenciais de passivação entre os ensaios. Dessa forma, pode-se considerar que potencial no qual esses aços iniciam o processo de passivação é o mesmo em ambos os ensaios. No entanto, para os aços com 16 % de cromo foram encontradas mudanças mais significativas. Percebe-se, então, que para esses materiais o meio tribocorrosivo atua de maneira a retardar o início do processo de passivação conforme ocorre a varredura do potencial, sobretudo para o aço com 16 % de cromo e estabilizado com nióbio.

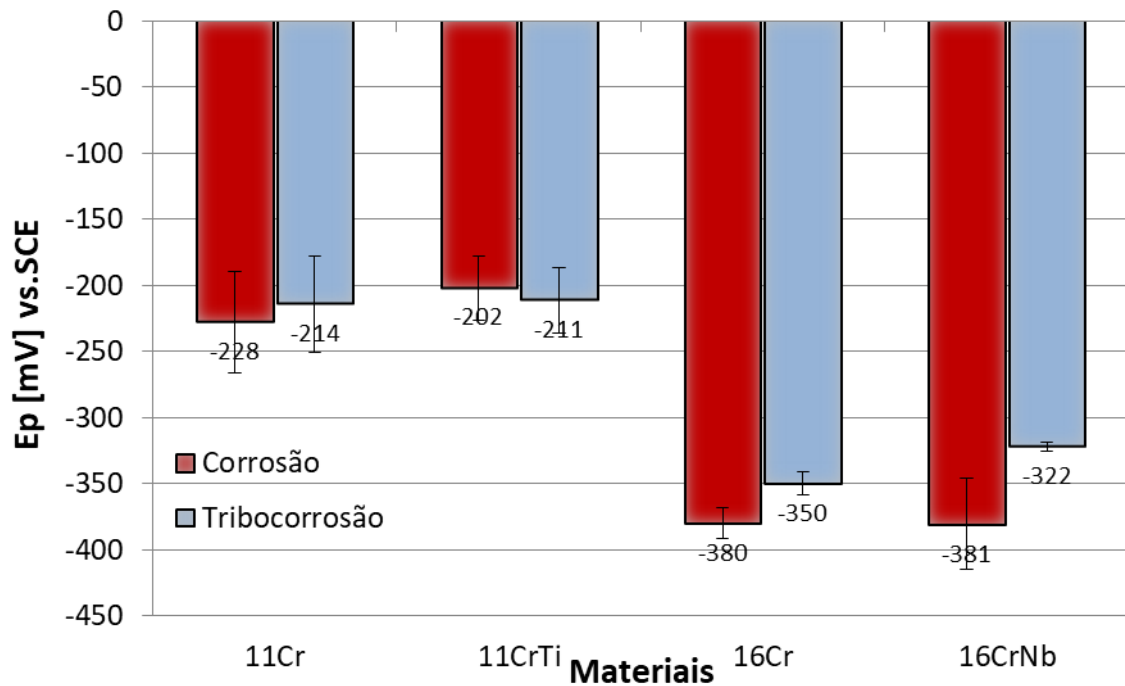


Figura 5.16 - Potencial de passivação de cada material obtida nos ensaios de corrosão e tribocorrosão.

Comparando-se os potenciais de passivação obtidos dos ensaios de tribocorrosão, nota-se que, da mesma forma como ocorre nos ensaios de corrosão, os aços com 16 % de cromo se passivam em potenciais menores do que os aços com 11 % de cromo. Tal resultado é coerente, visto que se trata de um efeito oriundo da diferença de cromo existente entre os materiais (AHMAD, 2006; ARDILA, 2013; LABIAPARI, 2015; SEDRIKS, 1996).

O gráfico da Figura 5.17 mostra as taxas de variação de massa obtidas após os ensaios de corrosão, deslizamento e tribocorrosão. Através desses dados é possível avaliar o efeito sinérgico da tribocorrosão. Nota-se que para todos os materiais a sinergia é positiva, embora pequena.

Utilizando-se a Eq. (4.1) para o cálculo da sinergia, tem-se que o maior efeito sinérgico dentre os aços inoxidáveis obtido foi no aço com 11 % de cromo e estabilizado com titânio ($S=0,031$ mg/min), seguido pelo aço com 11 % de cromo ($S= 0,009$ mg/min) e pelos aços com 16 % de cromo, ambos com a mesma diferença de taxa de variação de massa ($S=0,005$ mg/min).

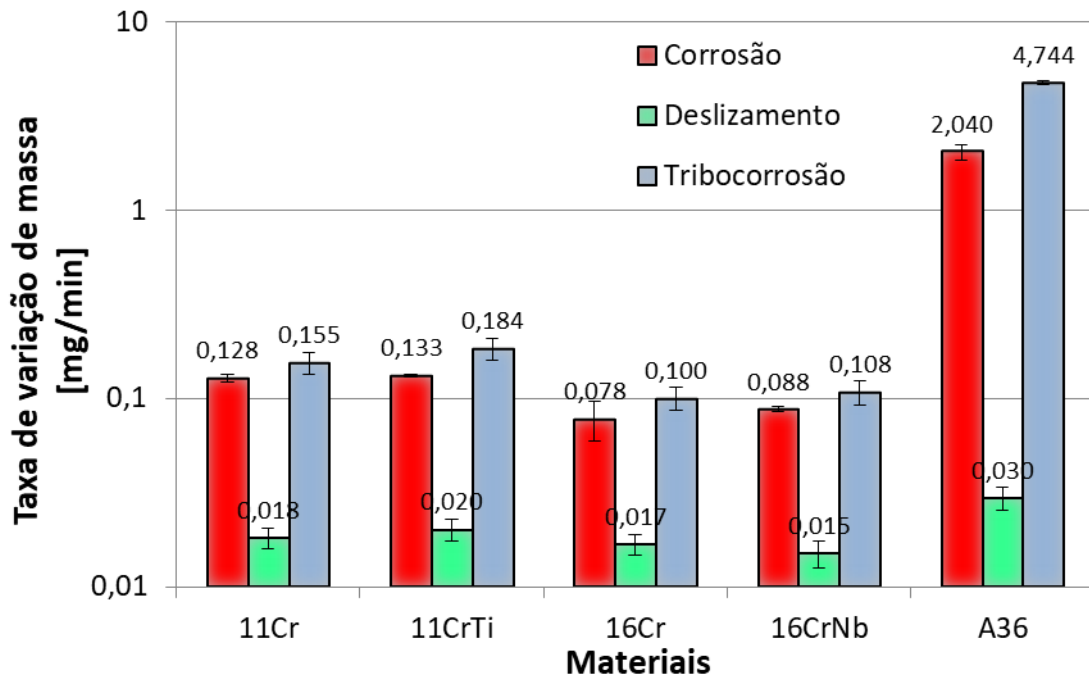


Figura 5.17 - Taxa de variação de massa obtida em todos os ensaios para todos os materiais. Eixo vertical em escala logarítmica.

O aço carbono, por sua vez, foi significativamente influenciado pela combinação de efeitos oriundos da tribocorrosão ($S = 2,674$ mg/min). Tal resultado mostra o quanto o teor de cromo é importante para se evitar o desgaste dos materiais em meios tribocorrosivos. Os elementos estabilizantes, no entanto, não demonstraram desempenhar um papel significativo nos meios de desgaste analisados.

A literatura (LABIAPARI, 2015) mostra que no caso de ensaios onde há abrasão-corrosão em eletrólito de 1N H_2SO_4 a sinergia encontrada para os aços inoxidáveis ferríticos e o aço carbono comum é negativa, ou seja, há a redução da taxa de desgaste no meio abrasivo-corrosivo em relação ao meio abrasivo. Nesse caso, entretanto, os materiais apresentaram marcas de desgaste mais suaves no meio abrasivo-corrosivo em relação à marca de desgaste obtida no meio abrasivo, caracterizando mudanças no mecanismo de desgaste.

Para os aços inoxidáveis, as marcas de desgaste tipicamente apresentam marcas de abrasão tanto ao final do ensaio de tribocorrosão quanto ao final do ensaio tribológico de deslizamento (Figura 5.18), embora a formação de tribocamada e transferência de material do contra corpo para a superfície de desgaste não tenham sido identificadas nas marcas de desgaste dos materiais submetidos à tribocorrosão. Nesse caso, possivelmente os óxidos formados e o material transferido eram dissolvidos no eletrólito no decorrer do ensaio (CAO; MISCHLER, 2018).

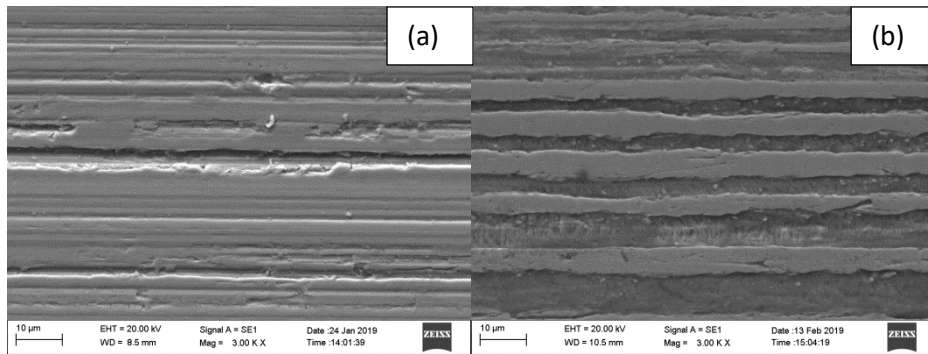


Figura 5.18 - Marcas de desgaste do aço 16CrNb. (a) Marca de desgaste em um ensaio tribocorrosivo e (b) marca de desgaste em um ensaio tribológico por deslizamento.

A similaridade dos mecanismos de desgaste entre ambos os ensaios existe tipicamente para os aços inoxidáveis. Essa semelhança pode explicar a sinergia ligeiramente positiva ou nula, caso os desvios padrões em relação às médias das variações de massa sejam considerados. No caso do aço carbono, a marca de desgaste apresentou mudanças significativamente diferentes entre ambos os ensaios, sendo que para o ensaio tribocorrosivo não houve formação de tribocamada na marca de desgaste como observado no ensaio tribológico. As diferenças de mecanismo de desgaste podem justificar a sinergia positiva obtida para o aço carbono. O eletrólito 1N H_2SO_4 , é extremamente agressivo para esse material, por não possuir propriedades passivadoras.

Dessa forma, é razoável concluir que a nanocamada de Fe_2SO_4 , no caso da abrasão-corrosão, atua de forma a diminuir o atrito e o desgaste. Na tribocorrosão, entretanto, a nanocamada de Fe_2SO_4 atua somente diminuindo o coeficiente de atrito médio e não contribui para diminuir o desgaste.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

A célula eletroquímica projetada para possibilitar a realização de ensaios de corrosão não estática e os ensaios tribocorrosivos no tribômetro Plint-Phoenix Tribology TE-67 mostrou ser adequada para tal. Os eletrodos puderam ser fixados na tampa da cuba sem que houvesse movimento dos mesmos de forma a comprometer a leitura da densidade de corrente no decorrer do ensaio. Os ensaios apresentaram boa repetibilidade para todos os materiais estudados.

Nos ensaios tribológicos de deslizamento, dentre os aços inoxidáveis, o aço com 16 % de cromo apresentaram maior coeficiente de atrito médio quando comparados aos aços com 11 % de cromo. Os elementos estabilizantes, aparentemente, não interferem no coeficiente de atrito nesse tribo-sistema. Em todas as marcas de desgaste foram encontrados zircônio, o que indica transferência de material do corpo para o contra corpo e formação de tribocamada.

As taxas de desgaste obtidas dos ensaios tribológicos por deslizamento mostraram-se dependentes do teor de cromo. Os aços com 16 % de cromo apresentam menores taxas de desgaste em relação aos aços com 11 % de cromo (redução de 23,81%). Tanto os aços com 11 % de cromo quanto os aços com 16 % de cromo apresentam marcas de abrasão na marca de desgaste, sendo estas mais evidentes nos aços com 16 % de cromo. No entanto, para os aços com 16 % de cromo, a abrasão apresentou ser o mecanismo predominante, mas não é o mecanismo que prevalece, já que são os aços com menor taxa de desgaste.

O aço carbono, em ensaios tribológicos por deslizamento, apresentou o menor coeficiente de atrito dentre todos os materiais. Não há marcas visíveis de abrasão em sua marca de desgaste e predominantemente o desgaste oxidativo ocorre, com formação e, sobretudo destruição de tribocamada. Tal mecanismo de desgaste gerou a maior taxa de desgaste dentre os materiais nos ensaios tribológicos por deslizamento.

Os ensaios de corrosão estática e os ensaios de corrosão não estática, que foram realizados no tribômetro Plint-Phoenix Tribology TE-67, em movimento alternado com frequência de 2 Hz, apresentaram comportamentos semelhantes e as curvas potenciodinâmicas se sobrepõem em alguns pontos. A corrente de passivação e o potencial de

passivação se mostraram estatisticamente iguais, conforme mostrou a análise feita por ANOVA fator único.

Os aços inoxidáveis com 16 % de cromo mostraram-se mais resistentes à corrosão do que os aços inoxidáveis com 11 % de cromo, já que apresentam menor corrente de passivação média. A taxa de variação de massa se mostrou menor para os aços com menor densidade de corrente mínima de passivação. Os elementos estabilizantes, por sua vez, aparentemente não aumentam a resistência à corrosão dos materiais no sistema utilizado.

As correntes médias de passivação obtidas nos ensaios tribocorrosivos são significativamente maiores do que as correntes médias de passivação obtidas nos ensaios de corrosão (aumento de aproximadamente 90% na densidade de corrente de passivação). A componente mecânica atuou de forma a despassivar o metal e, conseqüentemente, maiores correntes de passivação foram registradas nos ensaios tribocorrosivos.

O coeficiente de atrito médio obtido dos ensaios tribocorrosivos é menor do que o coeficiente de atrito médio obtido nos ensaios tribológicos por deslizamento para todos os materiais. Os produtos de corrosão gerados nos ensaios corrosivos atuam como lubrificantes sólidos na interface do contato entre o corpo e o contra corpo de modo a diminuir o atrito. As faixas de potencial com maior dissolução de material correspondem também aos pontos mínimos de atrito. Na região de passivação, por sua vez, os produtos de corrosão não se formam com a mesma facilidade que nas regiões ativas e, portanto, tem-se maior coeficiente de atrito, que se aproxima em alguns pontos do coeficiente de atrito obtido nos ensaios tribológicos por deslizamento.

Para os aços inoxidáveis, o efeito sinérgico calculado após a realização dos três ensaios é ligeiramente positivo ou, considerando-se os desvios padrões da média das variações de massa, nulo. Atribui-se a esse resultado as semelhanças entre os mecanismos de desgaste apresentados ao final dos ensaios de tribocorrosão e de deslizamento.

CAPÍTULO VII

7. TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, sugere-se:

- Realizar testes em potencial de circuito aberto utilizando o eletrólito 1N H₂SO₄ e compará-los com os testes feitos em água destilada. Dessa forma, será possível avaliar se o eletrólito 1N H₂SO₄ é aplicável para ensaios tribológicos de deslizamento para obtenção de desgaste puramente mecânico;
- Realizar ensaios a seco com o aço carbono para compará-los com os ensaios tribológicos por deslizamento. Assim é possível avaliar uma provável influência da componente corrosiva da água destilada nos ensaios com esse material;
- Utilizar um eletrólito diferente do 1N H₂SO₄ para verificar a influência de diferentes produtos de corrosão nos parâmetros tribológicos coeficiente de atrito e taxa de desgaste;
- Realizar ensaios com aços inoxidáveis austeníticos, martensíticos e duplex, a fim de se caracterizar a tribocorrosão também nesses materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, M. Corrosion behaviour of 304 stainless steel in sulphuric acid solutions and its inhibition by some substituted pyrazolones. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, n. 3, p. 786–792, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00367-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00367-5)

AHMAD, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. 1 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006. 672p. <https://doi.org/10.1016/B978-075065924-6/50002-7>

ARDILA, M. A. N. **Influência Do Nióbio Na Textura E Resistência À Corrosão De Aços**. 2013. 86 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

ARDILA, M. A. N. **Influência da Natureza e Topografia da Superfície na Micro-Abrasão e Micro-Abrasão-Corrosão**. 2017. 143 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

ASM COMMITTEE. Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. v. 5, n. 5, p. 2597, 2003.

BELIN, M.; MARTIN, J. M. Triboscopy, a new approach to surface degradations of thin films. **Wear**, v. 156, n. 1, p. 151–160, 1992. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(92\)90150-7](https://doi.org/10.1016/0043-1648(92)90150-7)

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. 1 ed. Oxford University Press, 1993. 427 p.

CAO, S.; GUADALUPE MALDONADO, S.; MISCHLER, S. Tribocorrosion of passive metals in the mixed lubrication regime: Theoretical model and application to metal-on-metal artificial hip joints. **Wear**, v. 324–325, p. 55–63, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.003>

CAO, S.; MISCHLER, S. Current Opinion in Solid State & Materials Science Modeling tribocorrosion of passive metals – A review. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 22, n. 4, p. 127–141, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.06.001>

DAVIS, J. R. **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**. 1 ed. ASM International, 2001. 279 p.

DE OLIVEIRA, M. M. et al. Solid lubrication in fluid film lubrication. **Lubrication Science**,

v. 30, n. 3, p. 102–115, 2018. <https://doi.org/10.1002/ls.1408>

DOS SANTOS, M. B.; COSTA, H. L.; DE MELLO, J. D. B. Potentiality of triboscopy to monitor friction and wear. **Wear**, v. 332–333, p. 1134–1144, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.10.017>

EVANS, U. R. The mechanism of rusting. **Quarterly Reviews, Chemical Society**, v. 21, n. 1, p. 29–42, 1967.

FARIA, R. A. **Efeito dos elementos Ti e Nb no comportamento em fadiga de aços inoxidáveis ferríticos utilizados no sistema de exaustão de veículos automotores**. 2006. 245 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3 ed. McGraw-Hill book Company, New York, 1986. 556 p.

FRIEL, J. J. Atmospheric corrosion products on aluminum, zinc, and aluminum-zinc metallic coatings. **Corrosion (Houston, TX, United States)**, v. 42, n. 7, p. 422–426, 1986. <https://doi.org/10.5006/1.3584923>

GAHR, Z. **Microstructure and Wear of Material**. Institute of Materials Technology, University of Siegen - Germany: Elsevier, 1987.

GALVELE, J. R. Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation. **Passivity of Metals**, p. pp 285-327, 1978.

GENTIL, V. **Gentil, Vicente - Corrosão**. 6 ed. LTC, 2007. 383 p.

GOHAR, R.; RAHNEJAT, H. **Introduction To Tribology**. 2 ed. Wiley, 2012. 711 p.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. 2 ed. Elsevier Science, 2017. 388 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100910-9.00003-9>

HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E. et al. Tribocorrosion study of martensitic and austenitic stainless steels in 0.01 M NaCl solution. **Tribology International**, v. 95, p. 358–371, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.11.046>

JIANG, J.; STOTT, F. H.; STACK, M. M. The role of triboparticulates in dry sliding wear. **Tribology International**, v. 31, n. 5, p. 245–256, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(98\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00027-9)

LABIAPARI, W. **Abrasão-corrosão em aços inoxidáveis ferríticos**. 2015. 187 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

LABIAPARI, W. S. et al. Stainless steel as an antiwear material for the bio-fuel industry. **Wear**, v. 302, n. 1–2, p. 1536–1545, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.12.023>

LABIAPARI, W. S. et al. Micro abrasion-corrosion of ferritic stainless steels. **Wear**, v. 376–377, p. 1298–1306, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.083>

LABIAPARI, W. S. et al. Mechanical effects on the corrosion resistance of ferritic stainless steels during microabrasion-corrosion. **Wear**, v. 426–427, n. December 2018, p. 1474–1481, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.12.057>

LANDOLT, D. Passivity Issues in Tribocorrosion. **Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers**, p. 477–487, 2006. <https://doi.org/10.1016/B978-044452224-5/50074-3>

LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMPEL, M. Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24–25, p. 3913–3929, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00679-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00679-X)

MILAN, J. C. G. et al. Effect of temperature, normal load and pre-oxidation on the sliding wear of multi-component ferrous alloys. v. 259, p. 412–423, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.050>

MISCHLER, S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. **Tribology International**, v. 41, n. 7, p. 573–583, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.11.003>

MISCHLER, S.; ROSSET, E. A.; LANDOLT, D. Effect of Corrosion on the Wear Behavior of Passivating Metals in Aqueous Solutions. **Tribology Series**, v. 25, p. 245–253, 1993. [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(08\)70380-8](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(08)70380-8)

MISCHLER, S.; SPIEGEL, A.; LANDOLT, D. The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems. **Wear**, v. 225–229, n. PART II, p. 1078–1087, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00056-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00056-3)

OLIVEIRA JUNIOR, M. M. **Lubrificação Sólida Em Meio Fluido**. 2013. 94 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

PONTHIAUX, P. et al. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. v. 256, p. 459–468, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00556-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00556-8)

QIAO, Y. X. et al. Electrochemical behaviour of high nitrogen bearing stainless steel in acidic chloride solution: Effects of oxygen, acid concentration and surface roughness. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2298–2304, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.038>

REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 2 ed. Wiley, 2011. 1344 p. <https://doi.org/10.1002/9780470872864>

SAADA, F. BEN et al. On the Tribocorrosion Responses of Two Stainless Steels On the Tribocorrosion Responses of Two Stainless Steels. **Tribology Transactions**, v. 61, n. 1, p. 53–60, 2018. <https://doi.org/10.1080/10402004.2016.1271930>

SANTANDRÉA, R. **Análise da Corrosão em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e com Teores Variáveis de Molibdênio**. 1999. 183 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SANTOS, C. B. DOS. **Desenvolvimento de um sistema de medidas de tribocorrosão**. 2006. 124 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SANTOS, M. B. *et al.* Abrasion-corrosion: New insights from force measurements. **Wear**, v. 332–333, p. 1206–1214, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.002>

SEDRIKS, A. **Corrosion of Stainless Steels**. 2 ed. New York, NY, John Wiley & Sons, 1996. 437 p.

S. LABIAPARI, WILIAN; A. N. ARDILA, MIGUEL; L. COSTA, HENARA; DANIEL B. DE MELLO, JOSÉ, Abrasion-Corrosion of Ferritic Stainless Steel In: *Stainless Steels and Alloys*. DOI: 10.5772/intechopen.81913 in *Stainless Steels and Alloys*, Edited by Zoia Duriagina, DOI: 10.5772/intechopen.76956, ISBN: 978-1-78985-370-4, Print ISBN: 978-1-78985-369-8, 1 ed. : IntechOpen, 2019.

SILVA, E. DA F. E; OLIVEIRA, L. F. C. DE. Caracterização química e metalográfica dos aços inoxidáveis de implantes removidos de pacientes. **Acta Ortopédica Brasileira**, v. 19, n. 5, p. 280–285, 2011. <https://doi.org/10.1590/S1413-78522011000500003>

STANSBURY, E. E. **Fundamentals of Electrochemical Corrosion**. 1 ed. ASM

International, 2000. 487 p.

STEMP, M.; MISCHLER, S.; LANDOLT, D. Electrochemical aspects of tribocorrosion. **Tribology Series**, v. 39, p. 539–547, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(01\)80137-1](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(01)80137-1)

TRUSHKO, L. F. K. E P. V. Formation of boundary layers during friction in the presence of sulfur. v. 12, n. 12, p. 993–997, 1971. <https://doi.org/10.1007/BF00805070>

WILLIAMS, J. **Engineering Tribology**. 1 ed. Cambridge University Press, 2005. 510 p.

WOOD, R. J. K. et al. Interpretation of electrochemical measurements made during micro-scale abrasion-corrosion. **Tribology International**, v. 43, n. 7, p. 1218–1227, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.01.004>

WU, P. Q.; CELIS, J. P. Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion-wear in sliding contacts. **Wear**, v. 256, n. 5, p. 480–490, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00558-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00558-1)

ANEXO I

A.1. ENSAIOS TRIBOLOGICOS POR DESLIZAMENTO

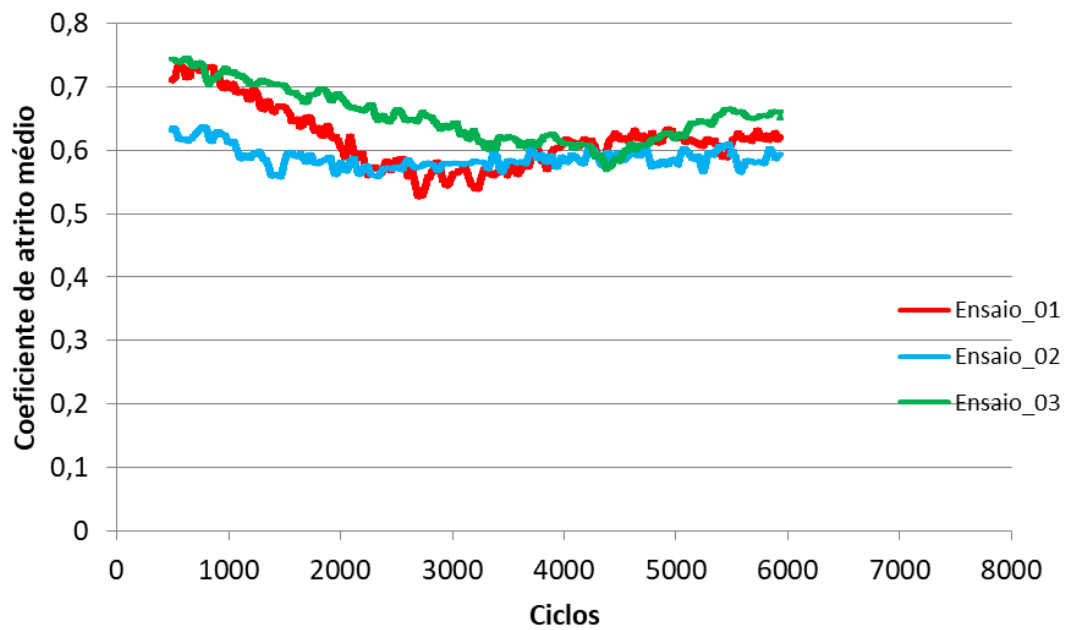


Figura A1.1 - Repetições dos ensaios tribológicos por deslizamento. Material: aço inoxidável 11CrTi.

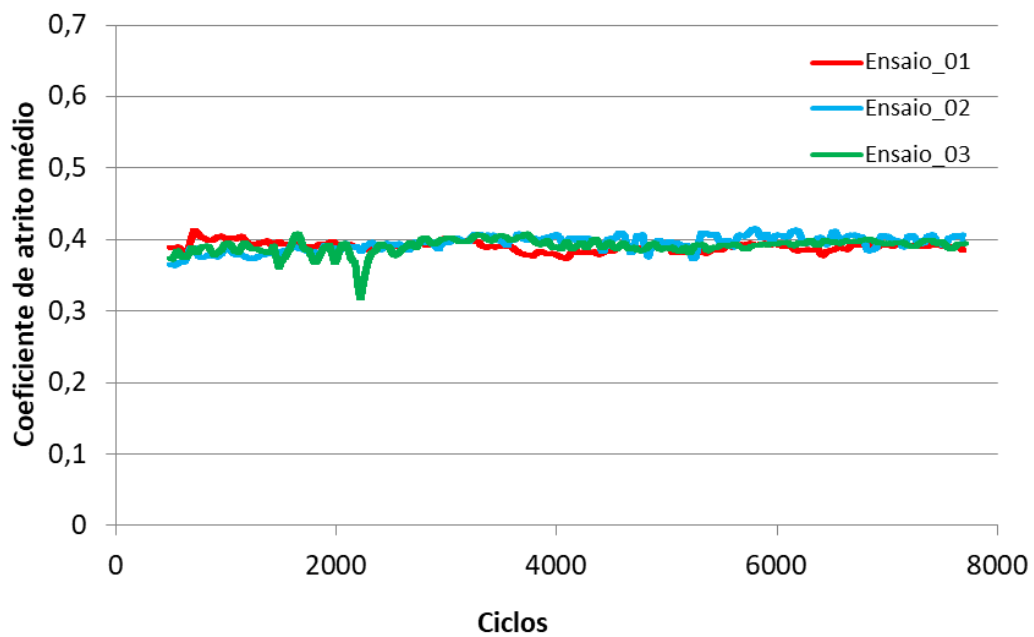


Figura A1.2 - Repetições dos ensaios tribológico por deslizamento. Material: aço carbono comum.

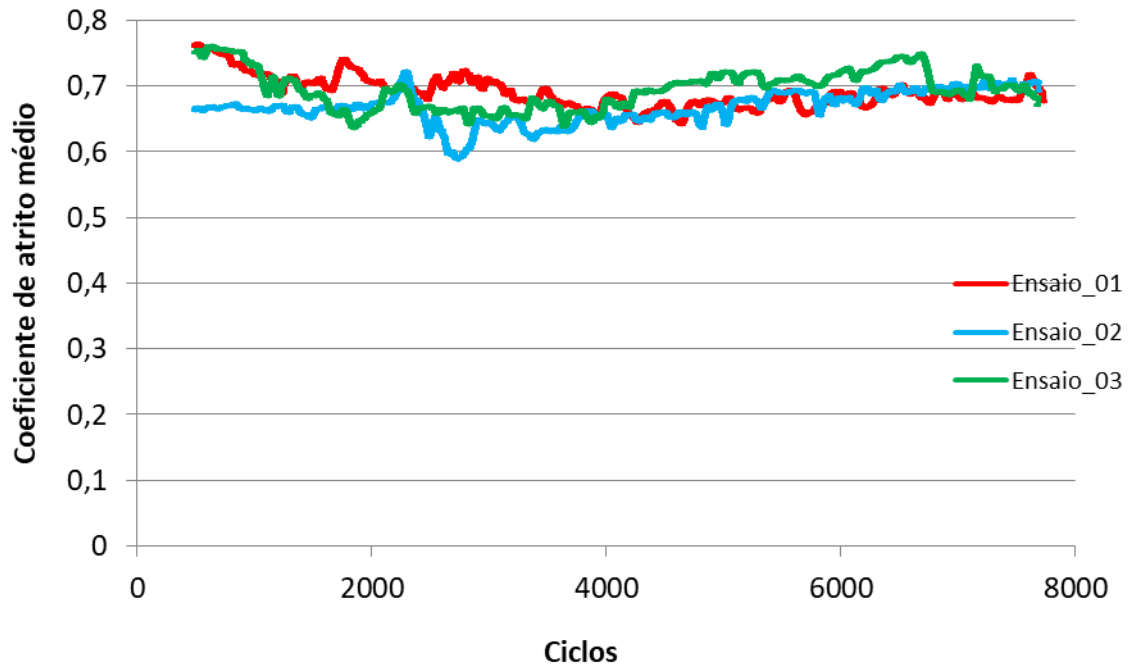


Figura A1.3- Repetições dos ensaios tribológicos por deslizamento. Material: aço inoxidável 16Cr.

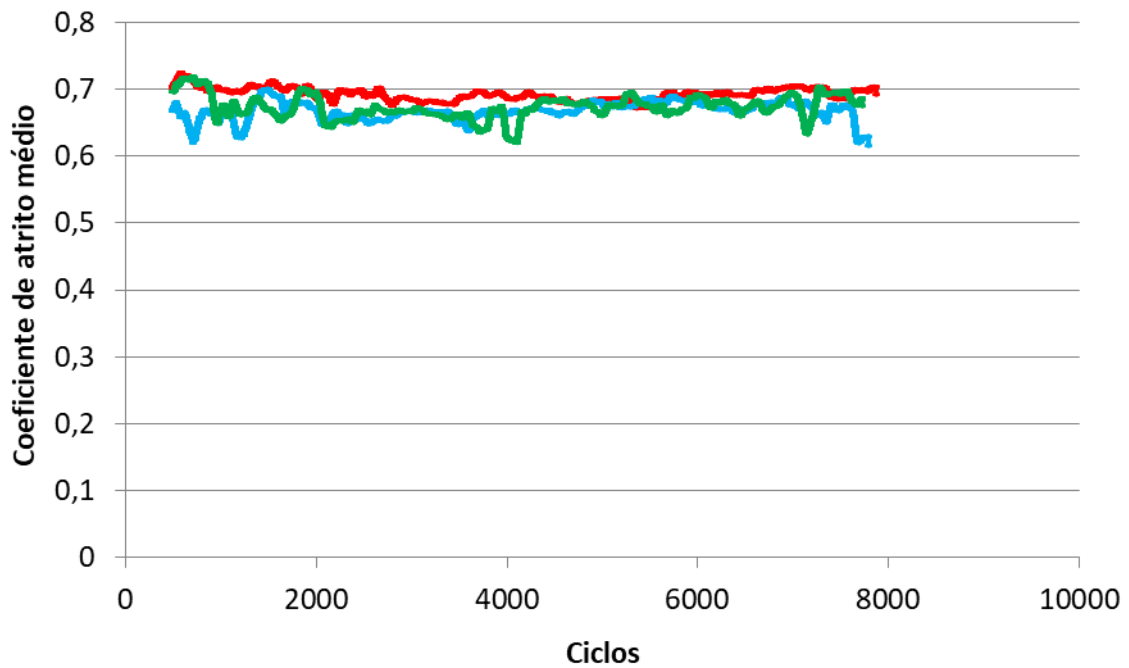


Figura A1.4 - Repetições dos ensaios tribológicos por deslizamento. Material: aço inoxidável 16CrNb.

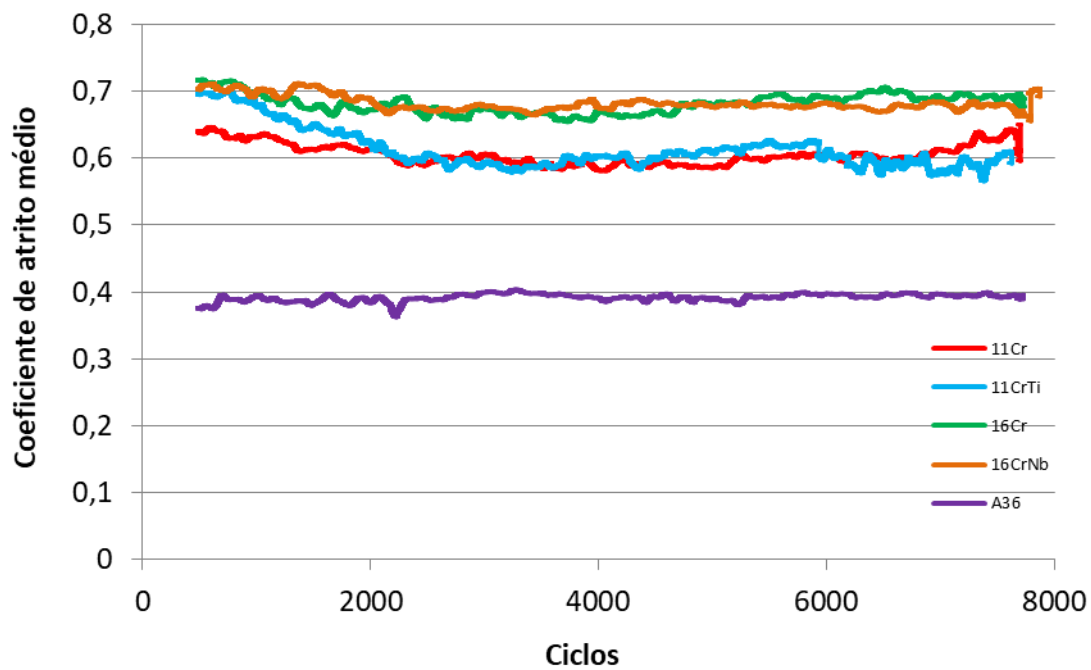


Figura A1.5 - Curvas médias dos ensaios tribológicos por deslizamento de cada material.

ANEXO II

A.2. ENSAIOS DE CORROSÃO

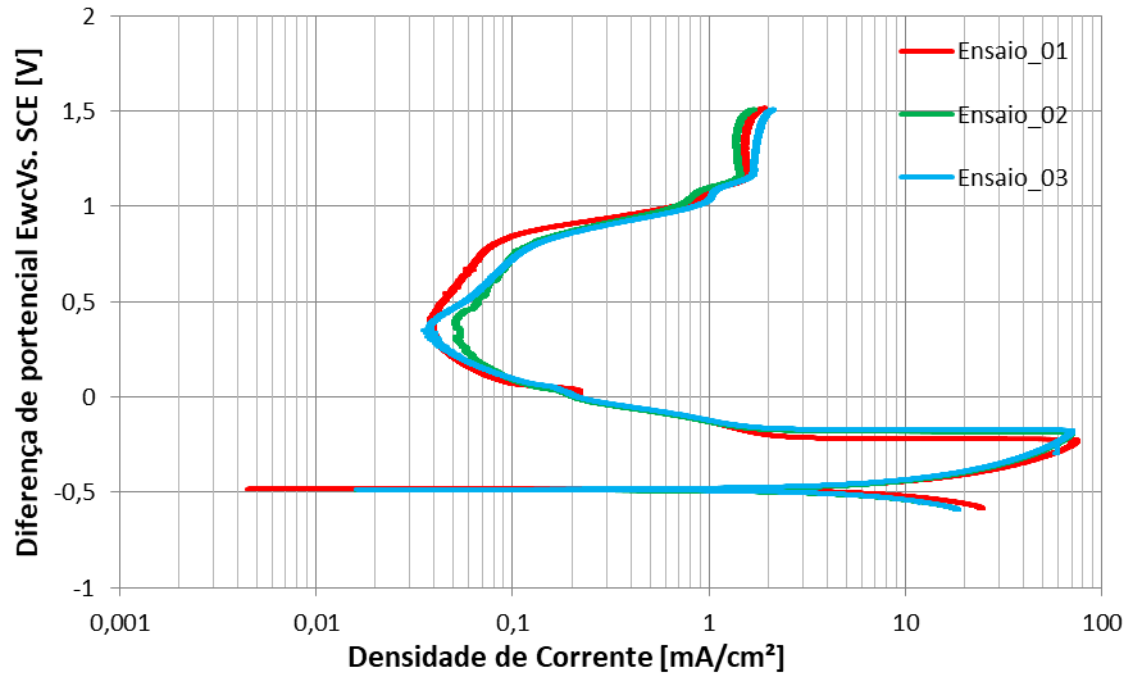


Figura A2.1 - Curvas potenciodinâmicas obtidas dos ensaios de corrosão do aço 11CrTi.

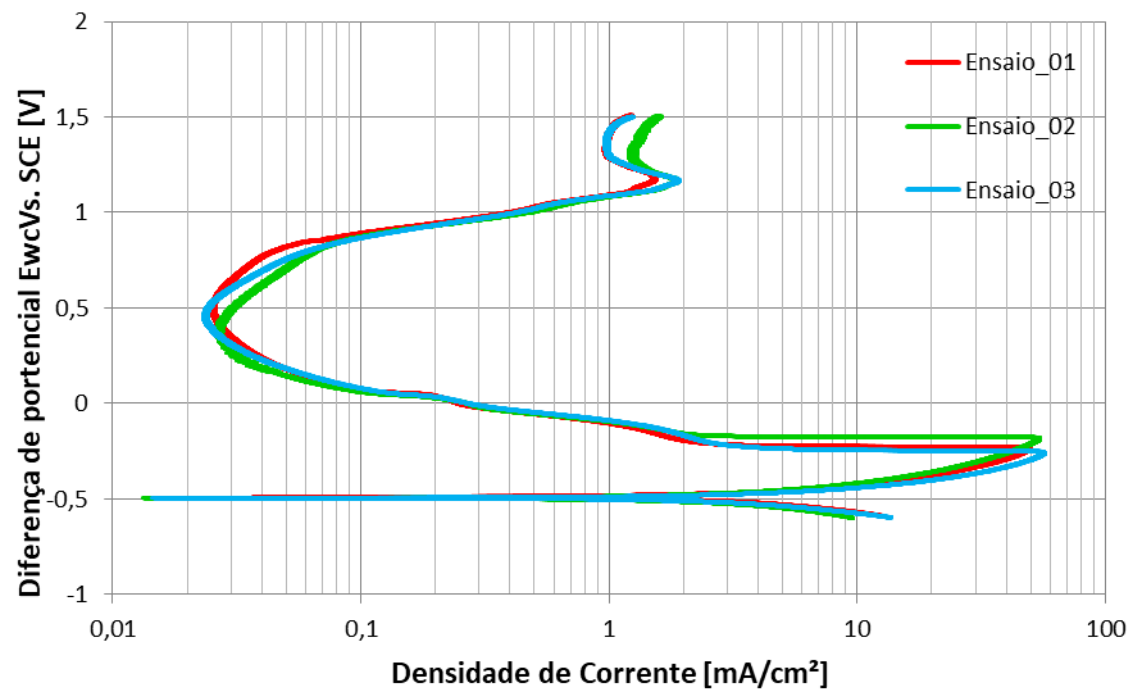


Figura A2.2 - Curvas potenciodinâmicas obtidas dos ensaios de corrosão do aço 11Cr.

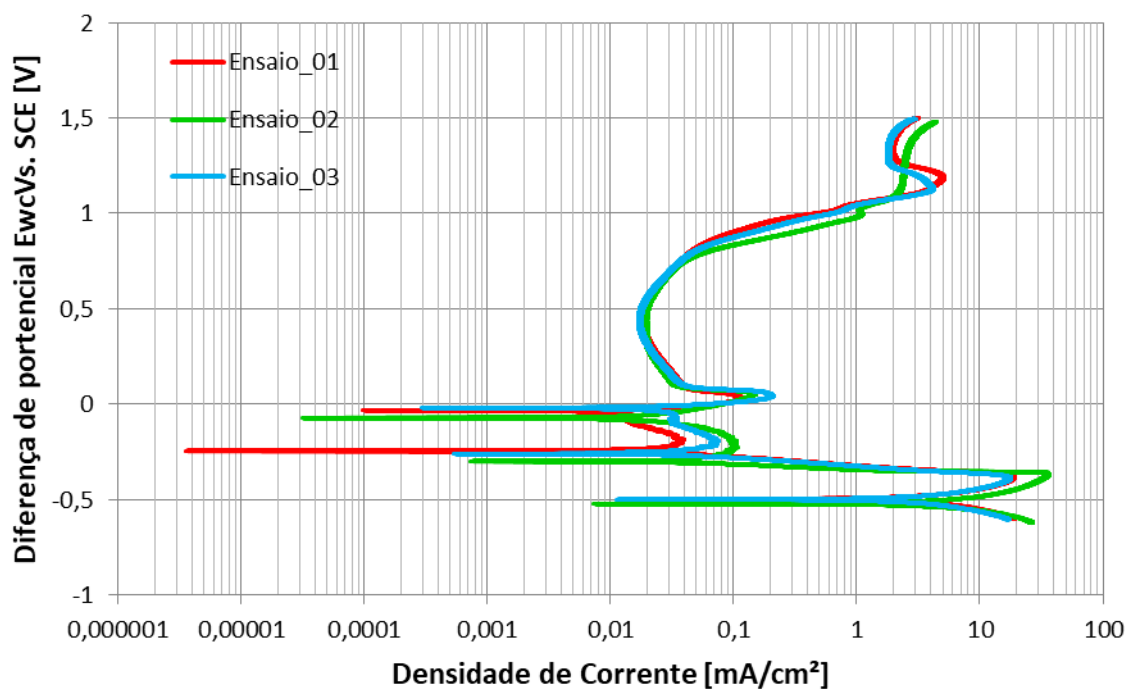


Figura A2.3 - Curvas potenciodinâmicas obtidas dos ensaios de corrosão do aço 16Cr.

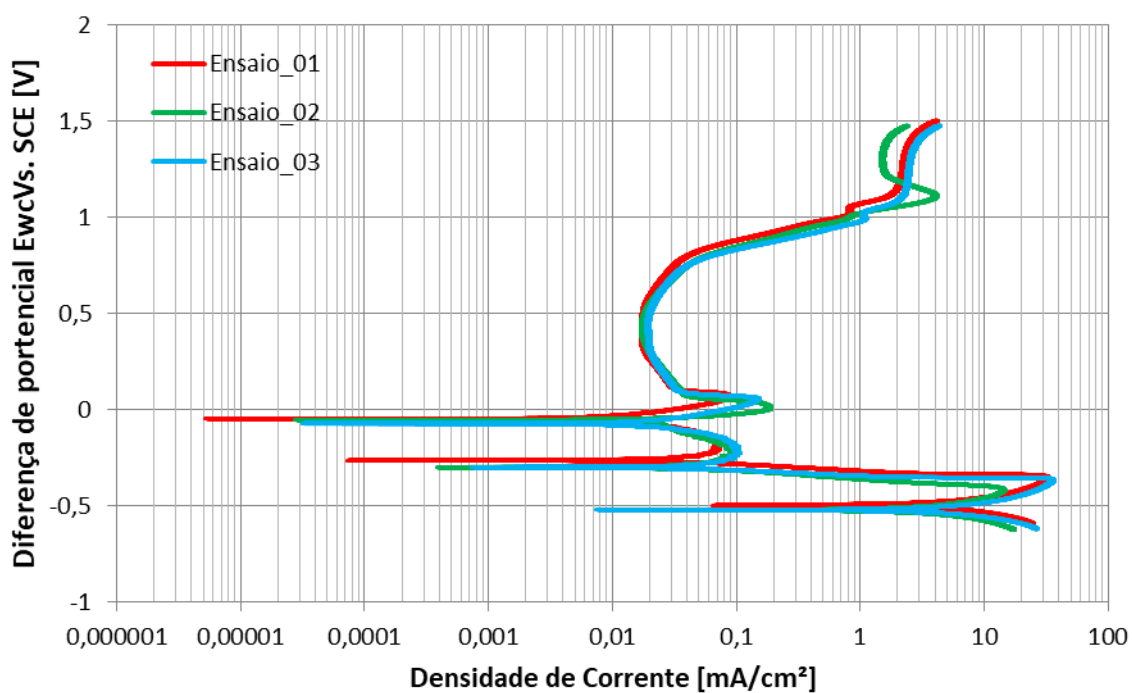


Figura A2.4 - Curvas potenciodinâmicas obtidas dos ensaios de corrosão do aço 16CrNb.

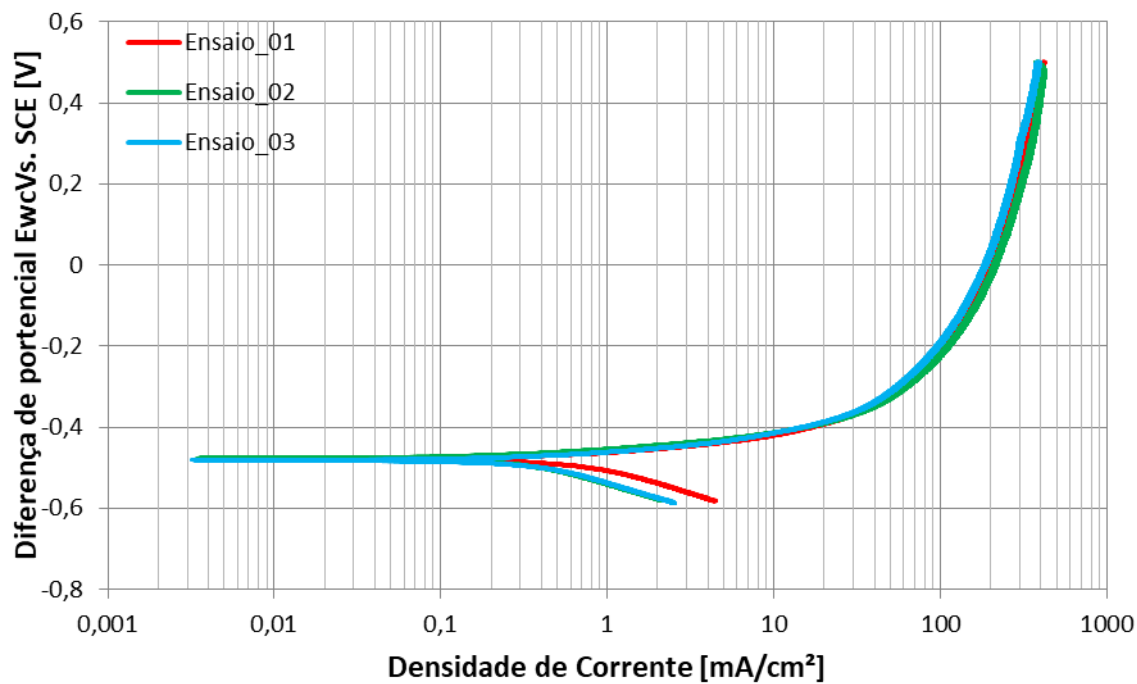


Figura A2.5 - Curvas potenciodinâmicas obtidas dos ensaios de corrosão do aço A36.

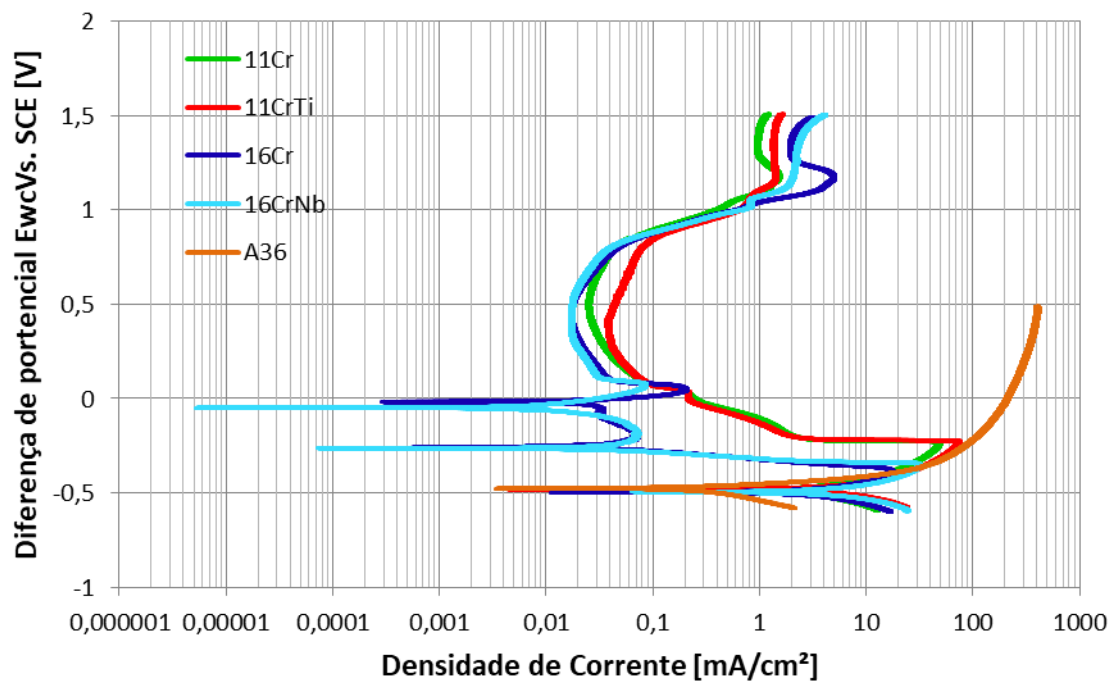


Figura A2.6 - Curvas potenciodinâmicas médias dos ensaios de corrosão de cada material.

ANEXO III

A.3. ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO

A.3.1. CURVAS POTENCIODINÂMICAS

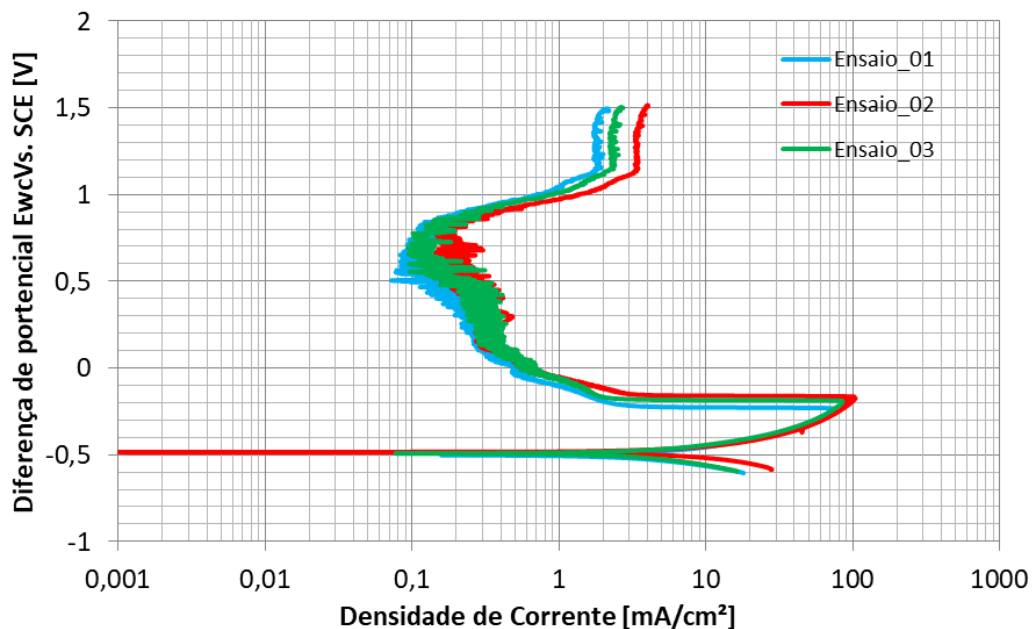


Figura A3.1 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios tribocorrosivos do material 11CrTi.

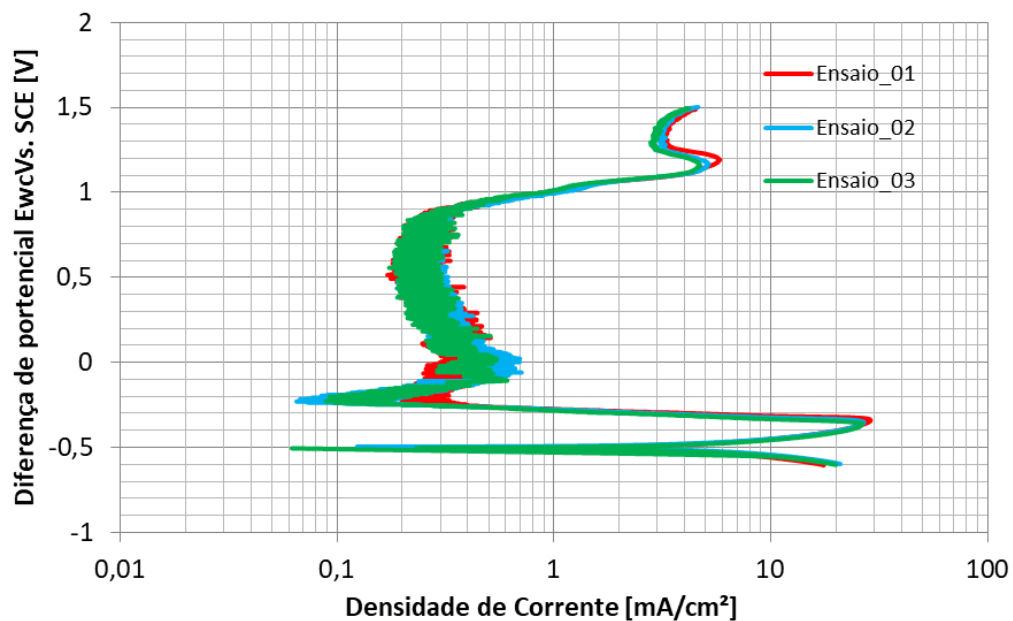


Figura A3.2 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios tribocorrosivos do material 16Cr.

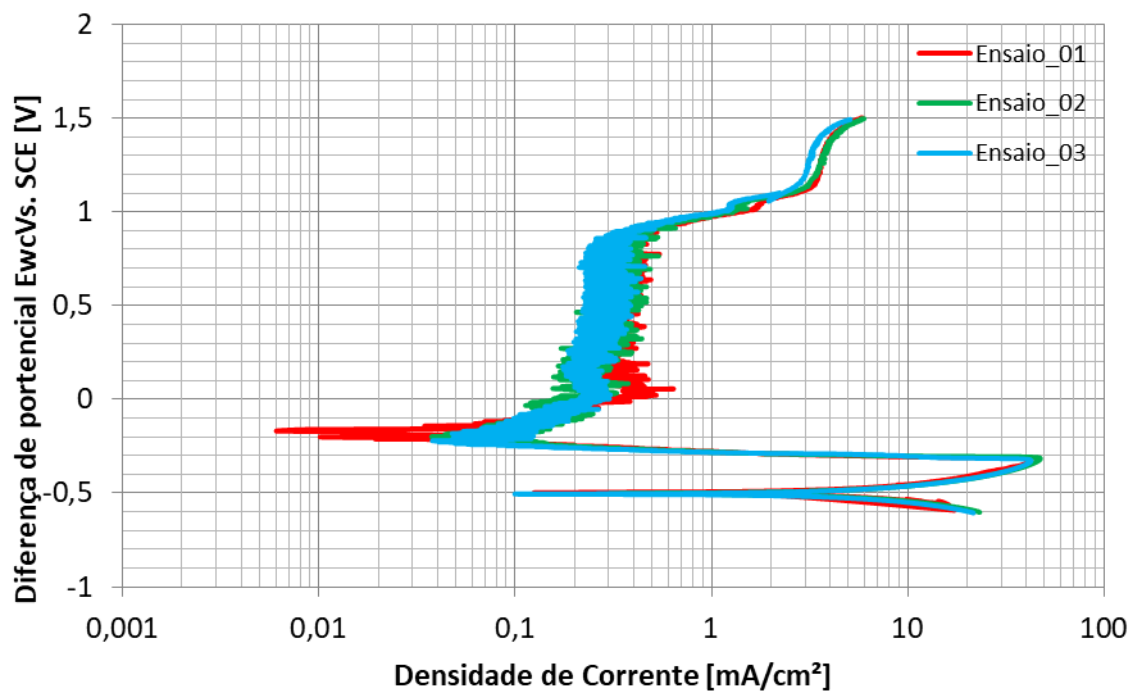


Figura A3.3 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios tribocorrosivos do material 16CrNb.

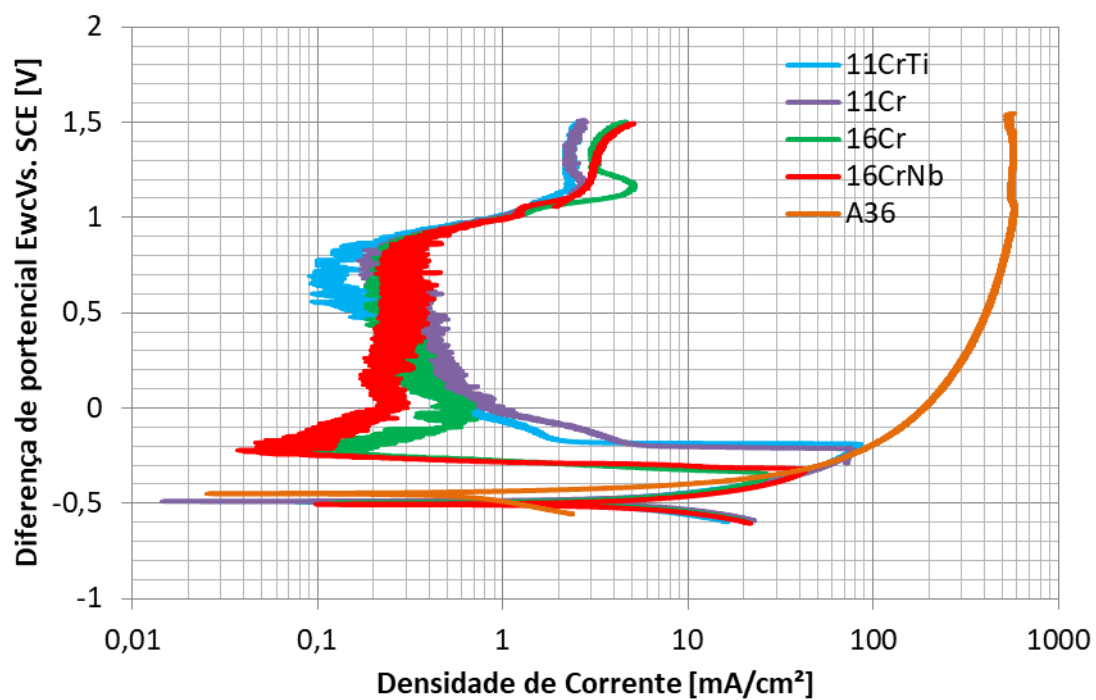


Figura A3.4 - Curvas potenciodinâmicas médias dos ensaios de corrosão de cada material.

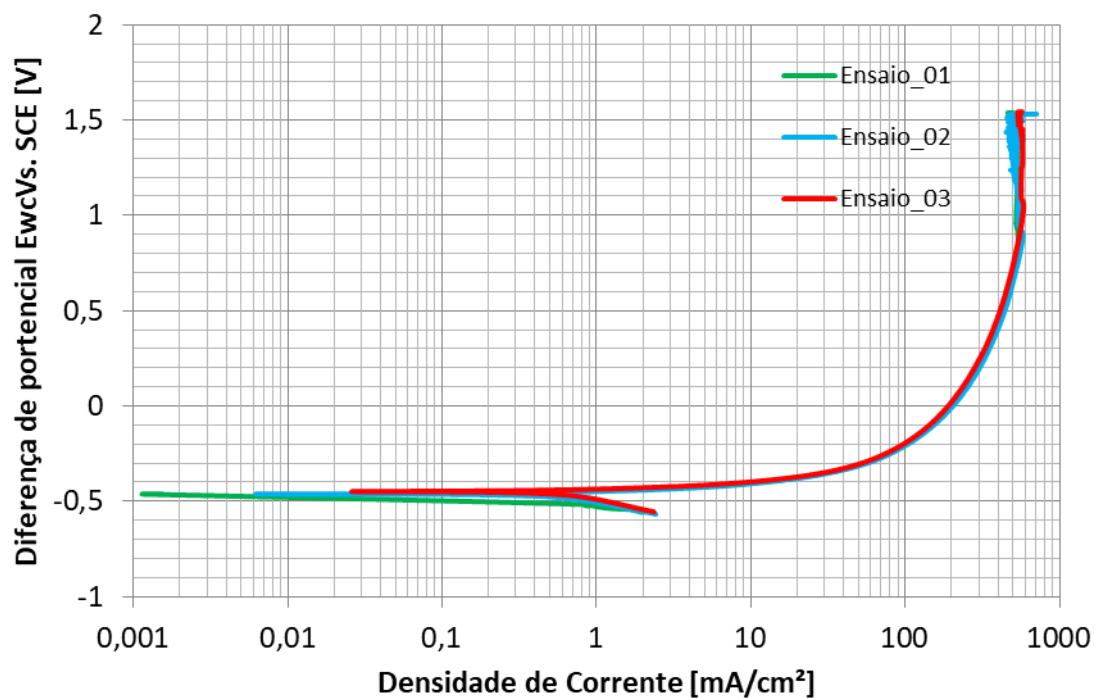


Figura A3.5 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios tribocorrosivos do material A36.

A.3.2. COEFICIENTE DE ATRITO MÉDIO

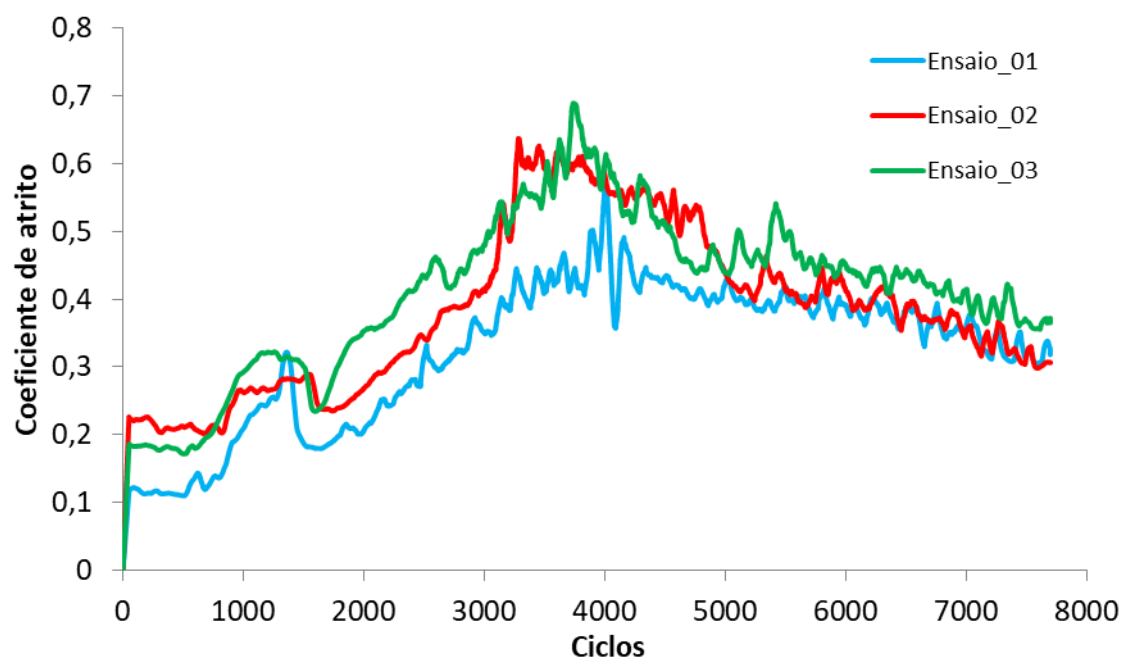


Figura A3.6 - Coeficiente de atrito médio obtido dos ensaios tribocorrosivos do aço inoxidável 11CrTi.

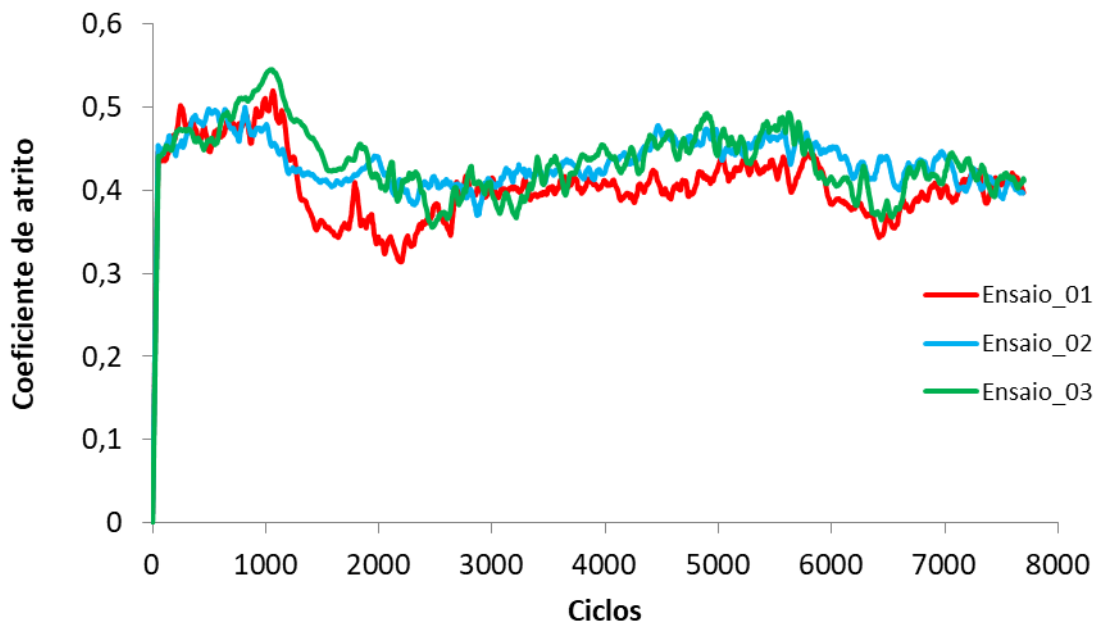


Figura A3.7 - Coeficiente de atrito médio obtido dos ensaios tribocorrosivos do aço inoxidável 16Cr.

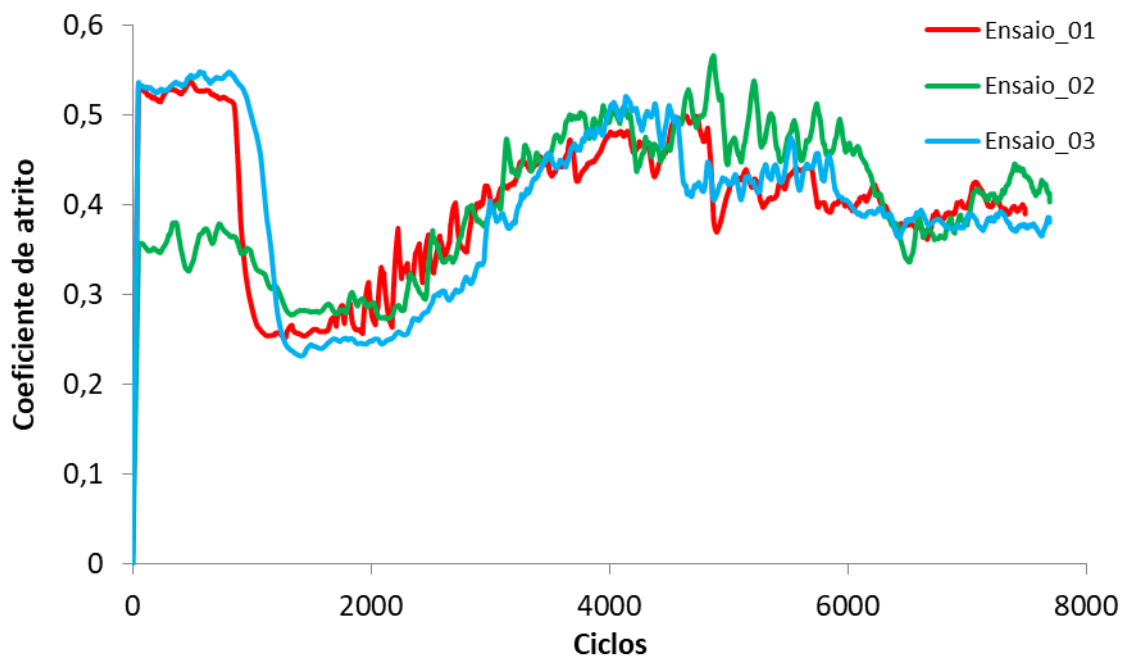


Figura A3.8 - Coeficiente de atrito médio obtido dos ensaios tribocorrosivos do aço inoxidável 16CrNb.

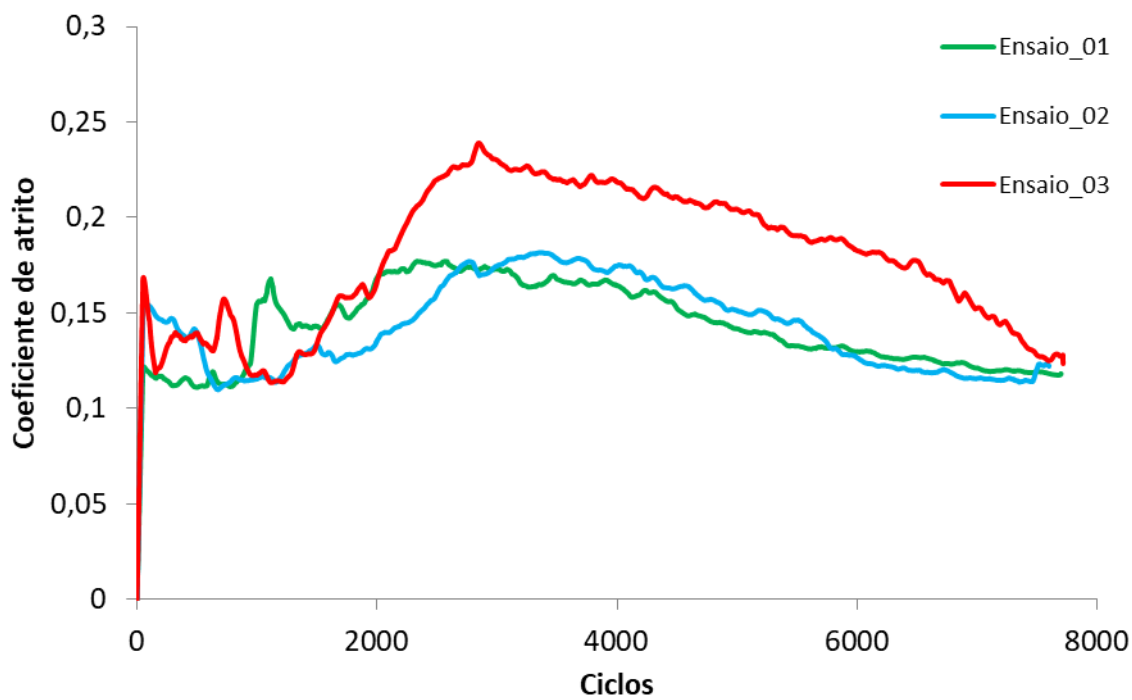


Figura A3.9 - Coeficiente de atrito médio obtido dos ensaios tribocorrosivos do aço carbono A36.

ANEXO IV

A.4. SÍNTESE DOS RESULTADOS

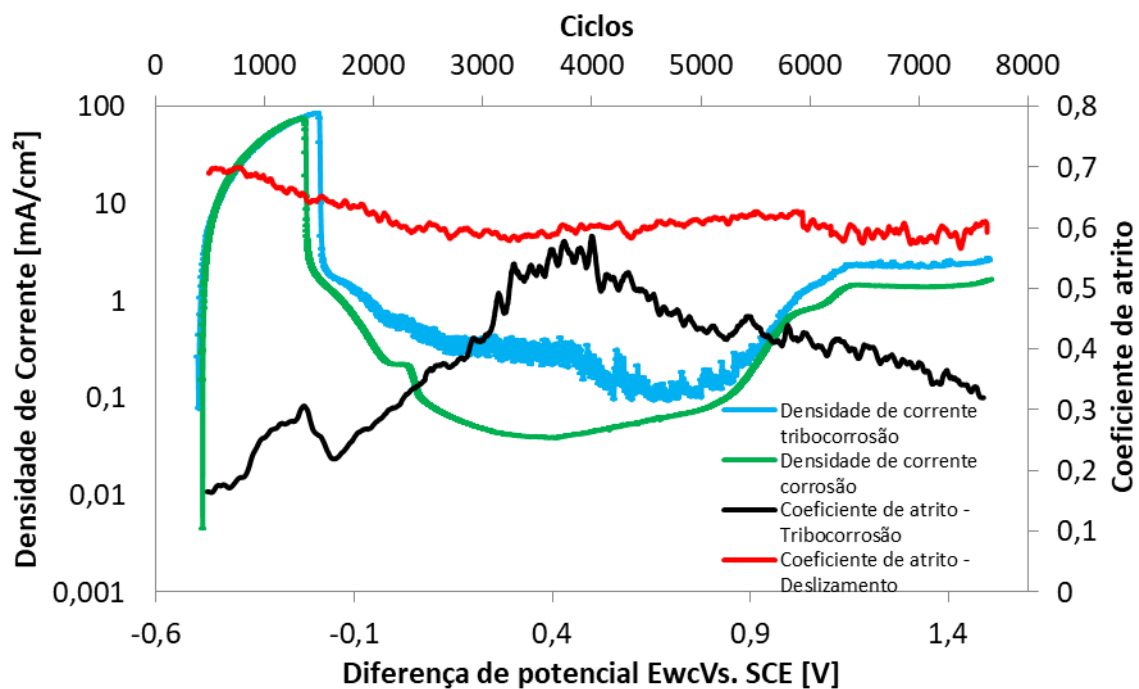


Figura A4.1 - Síntese dos resultados para o aço inoxidável 11CrTi.

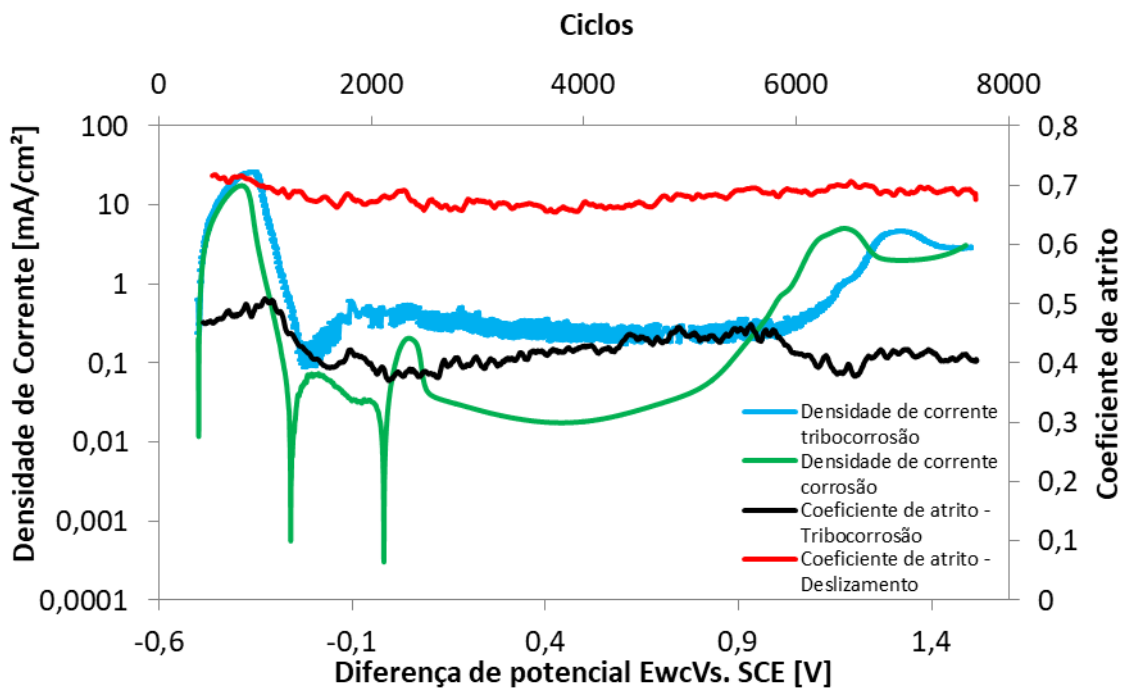


Figura A4.2 - Síntese dos resultados para o aço inoxidável 16Cr.

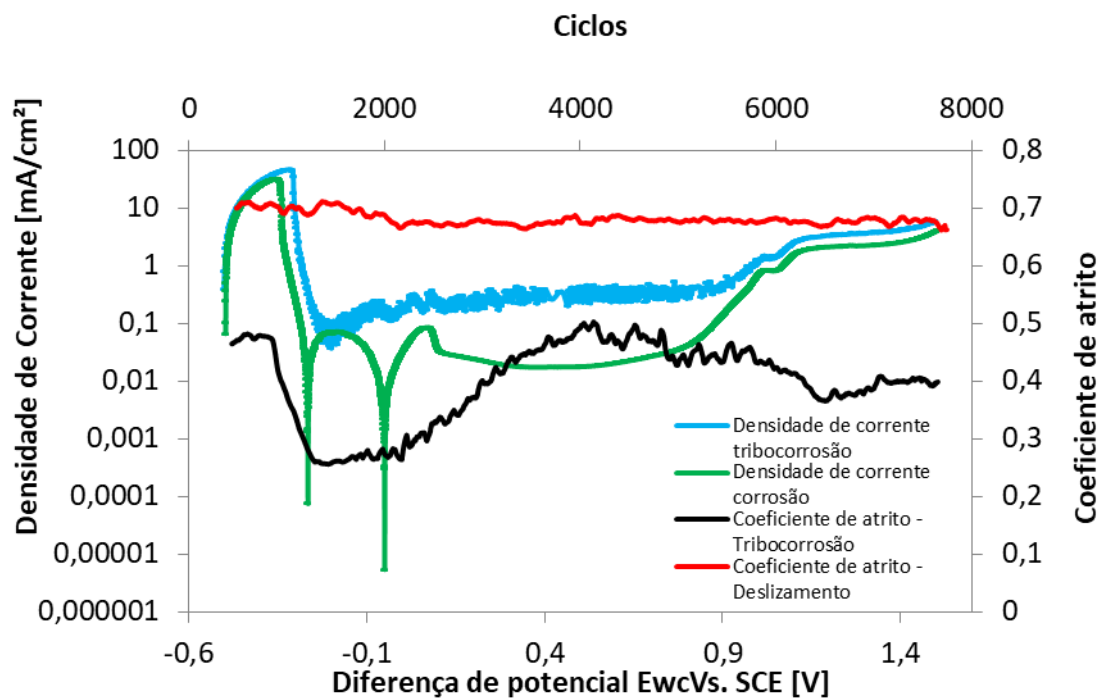


Figura A4.3 - Síntese dos resultados para o aço inoxidável 16CrNb.

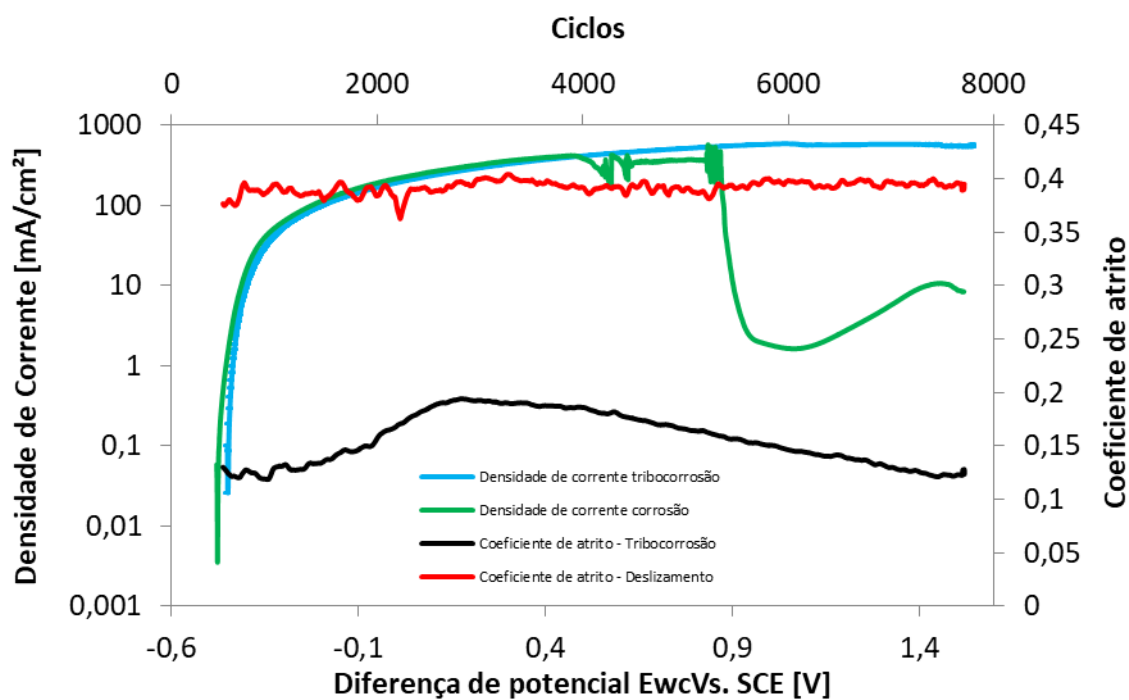


Figura A4.4 - Síntese dos resultados para o aço carbono A36.

ANEXO V

A.5. IMAGENS AMPLIADAS DE MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

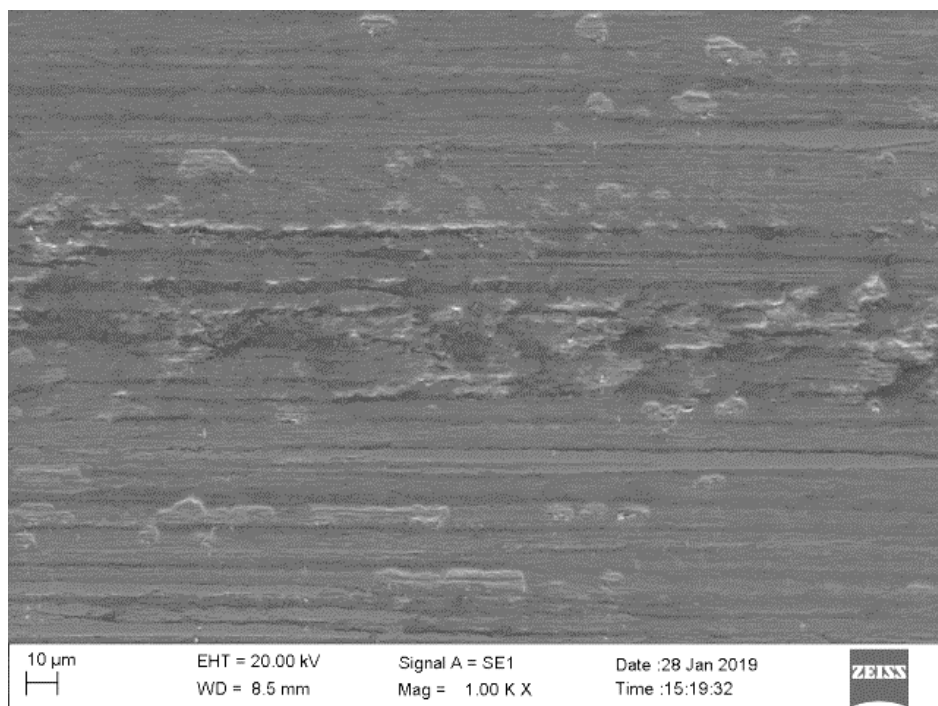


Figura A5.1 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 11Cr (Figura 4.19).

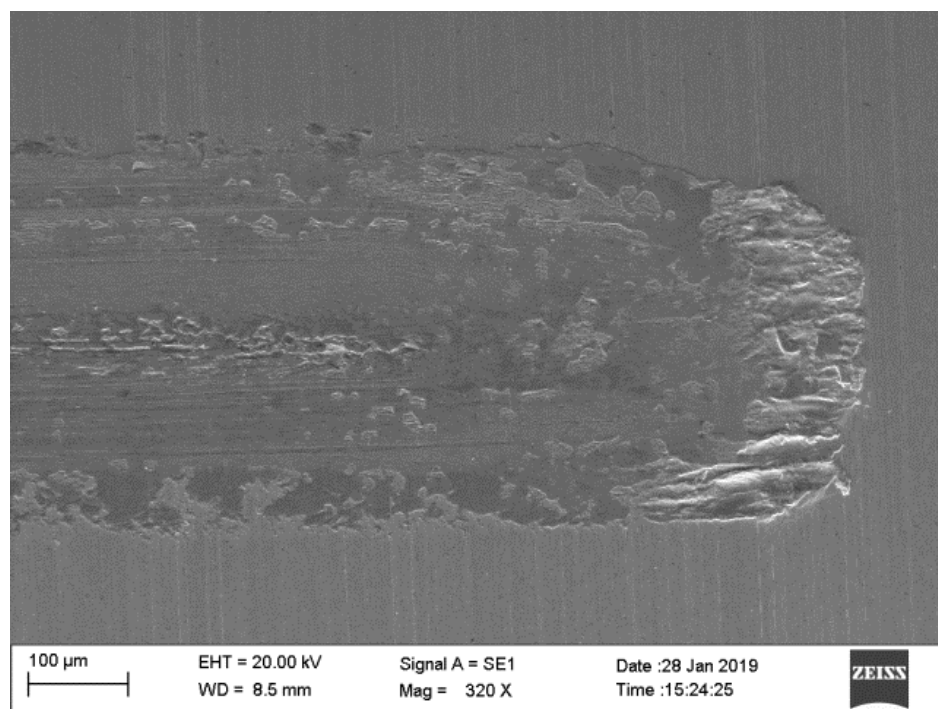


Figura A5.2 - Borda da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 11Cr (Figura 4.19).

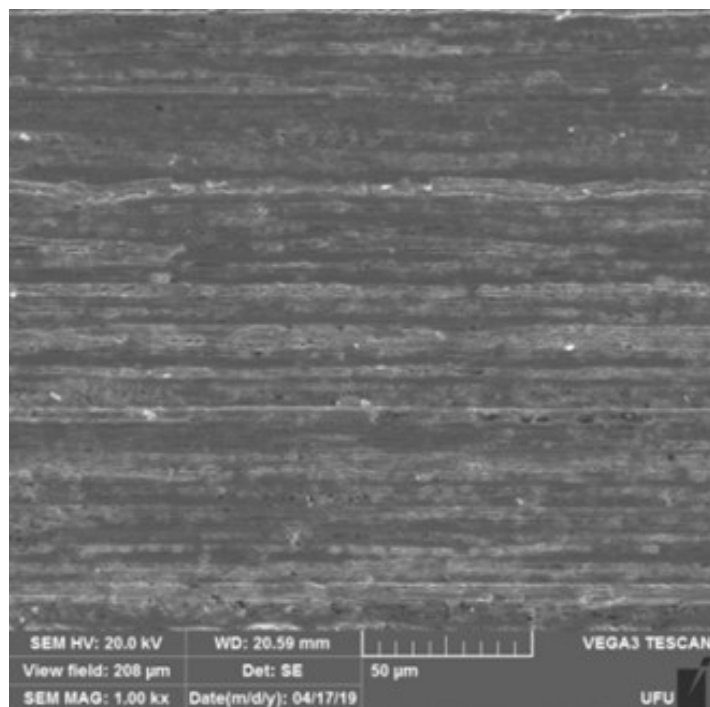


Figura A5.3 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio de tribocorrosão. Aço 11Cr (Figura 4.19)

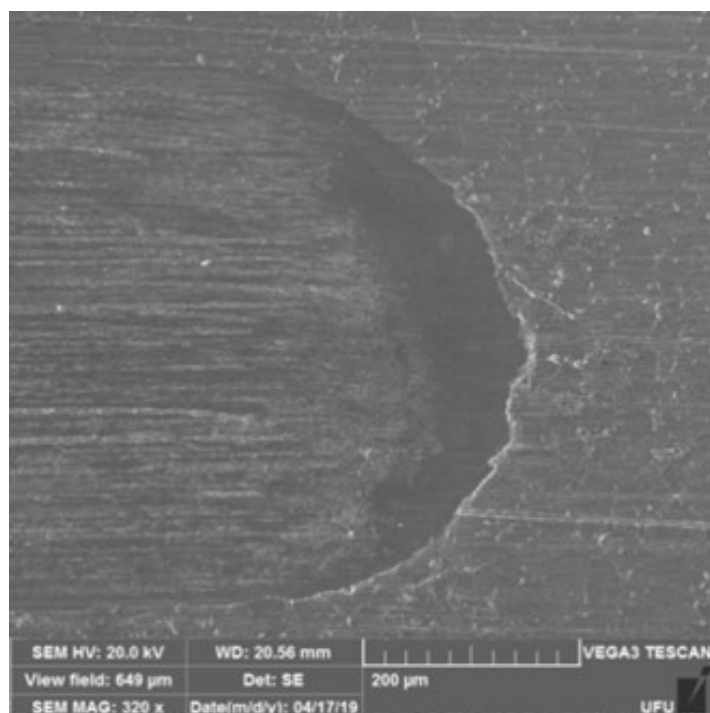


Figura A5.4 - Borda da marca de desgaste obtida no ensaio de tribocorrosão. Aço 11Cr (Figura 4.19).

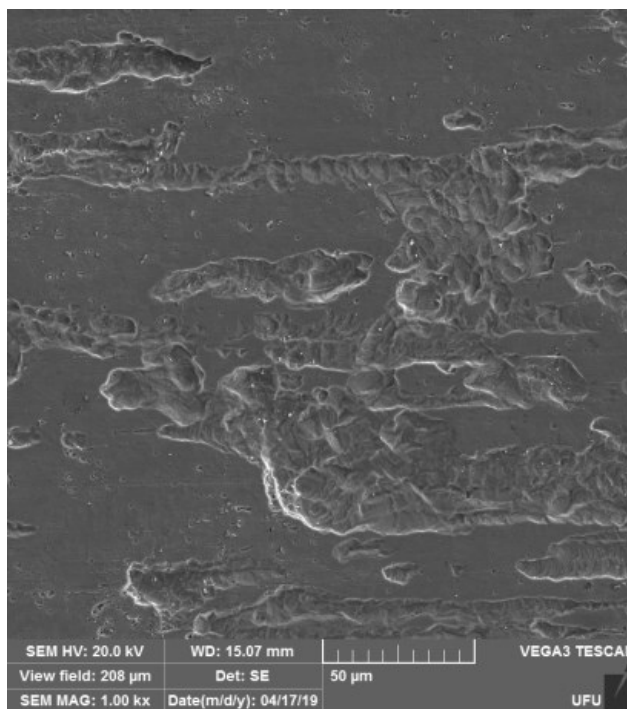


Figura A5.5 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11Cr (-0.1 V) (Figura 4.20).

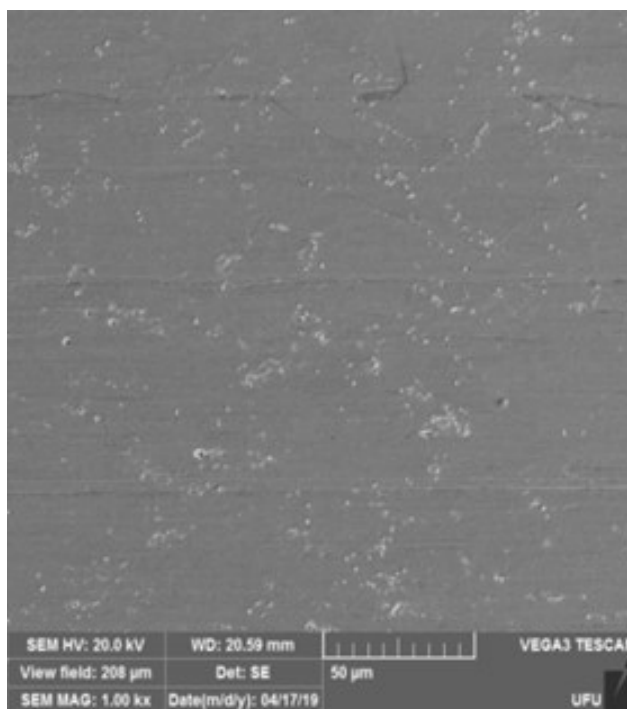


Figura A5.6 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11Cr (0.5 V) (Figura 4.20).

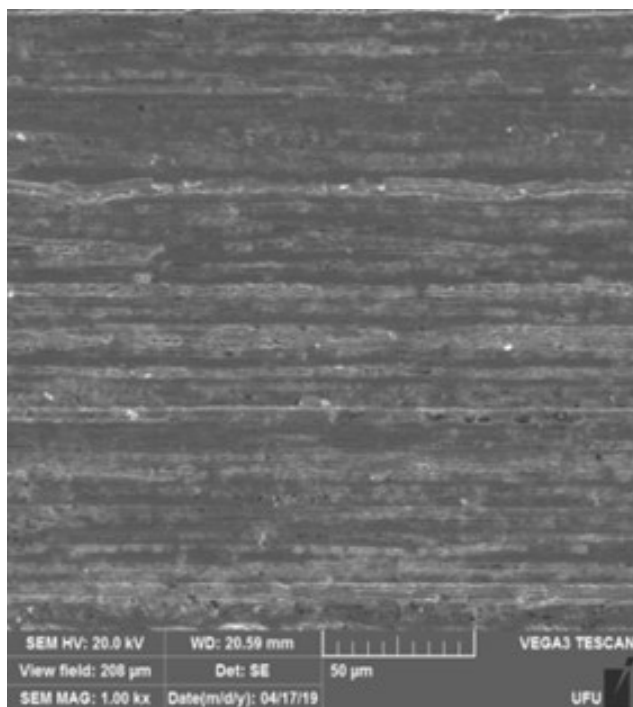


Figura A5.7 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11Cr (1.5 V) (Figura 4.20).

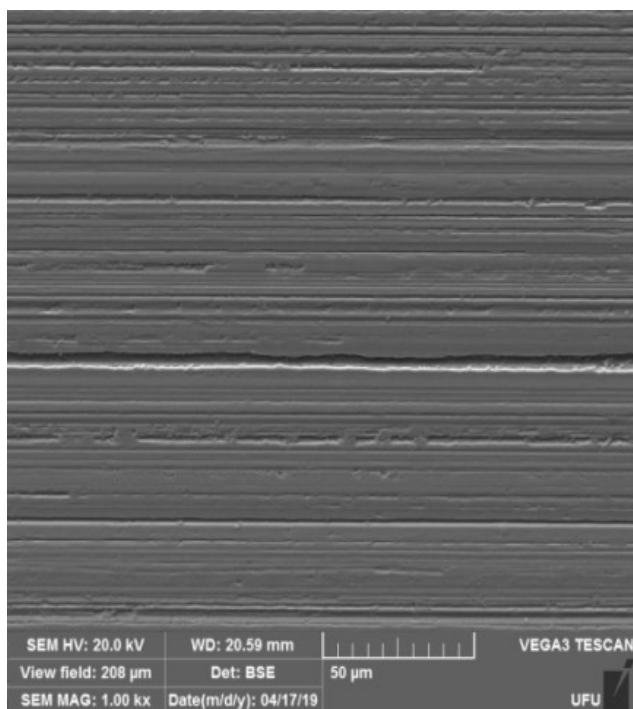


Figura A5.8 - Ensaio de tribocorrosão. Imagem em elétrons retroespalhados Aço 11Cr (Figura 4.23).

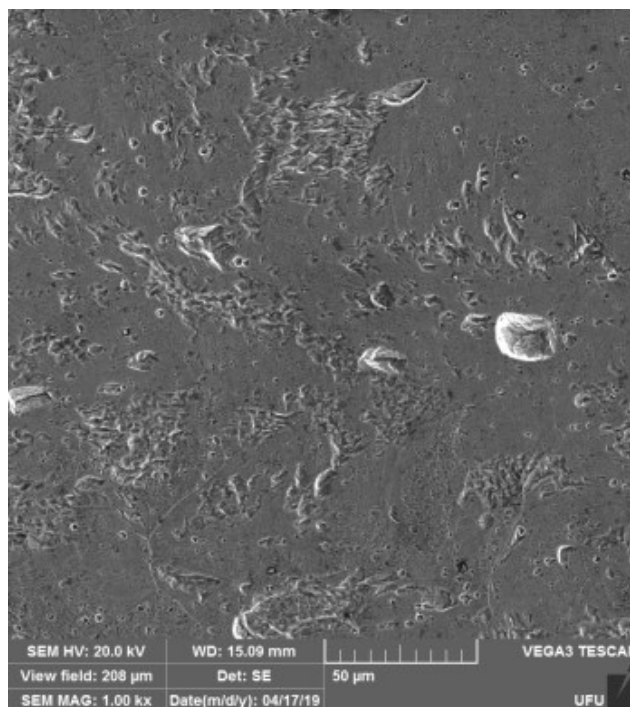


Figura A5.9 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11CrTi (-0.1 V) (Figura 5.3).

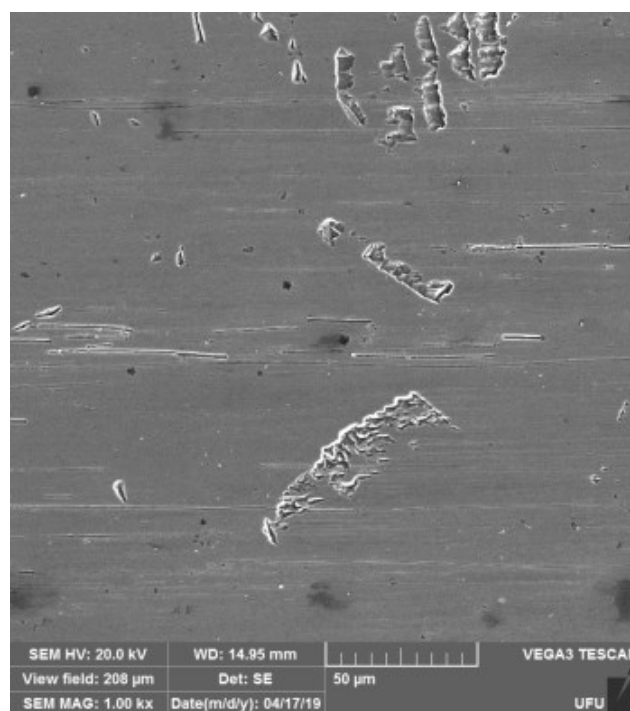


Figura A5.10 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11CrTi (0.5 V) (Figura 5.3).

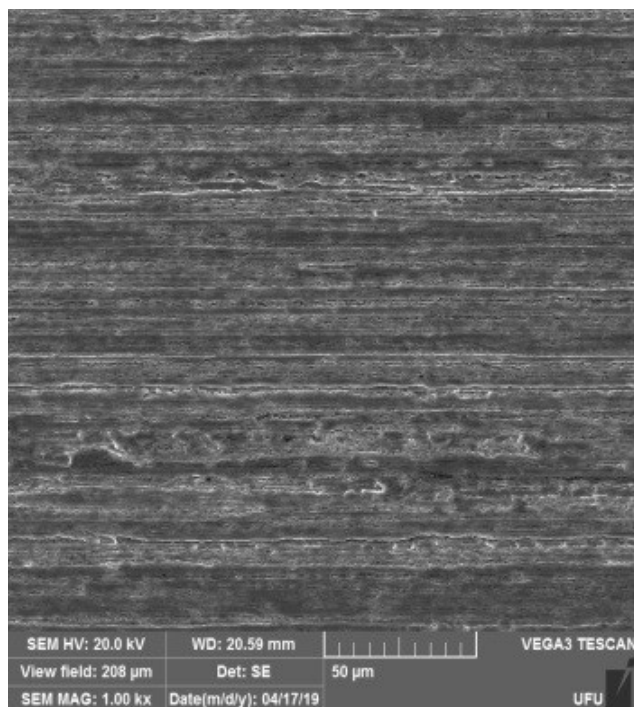


Figura A5.11 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 11CrTi (1.5 V) (Figura 5.3).

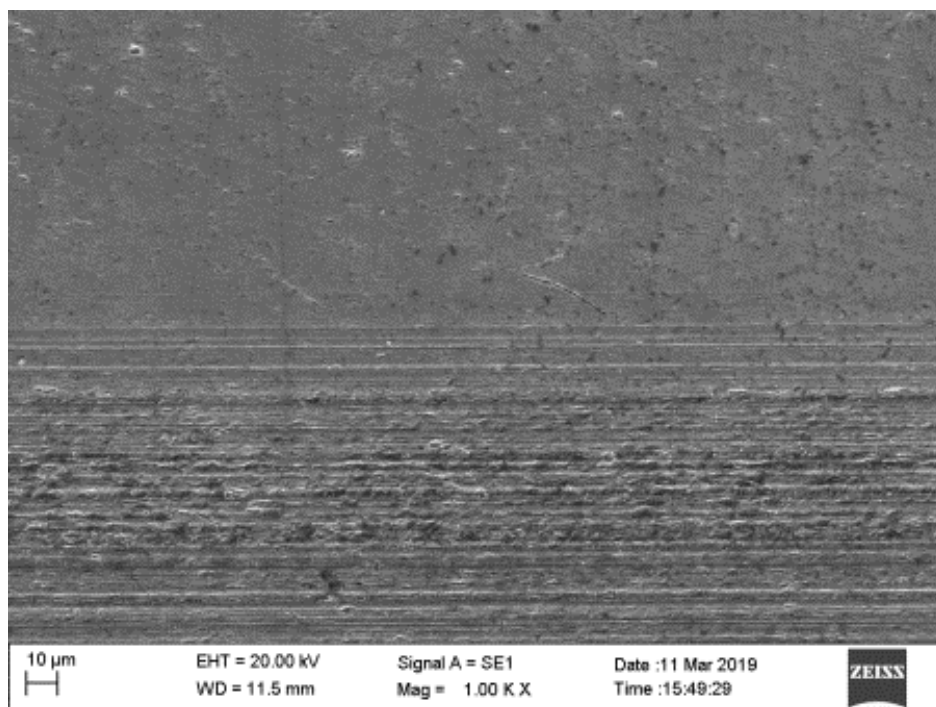


Figura A5.12 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16Cr (-0.1 V) (Figura 5.4).

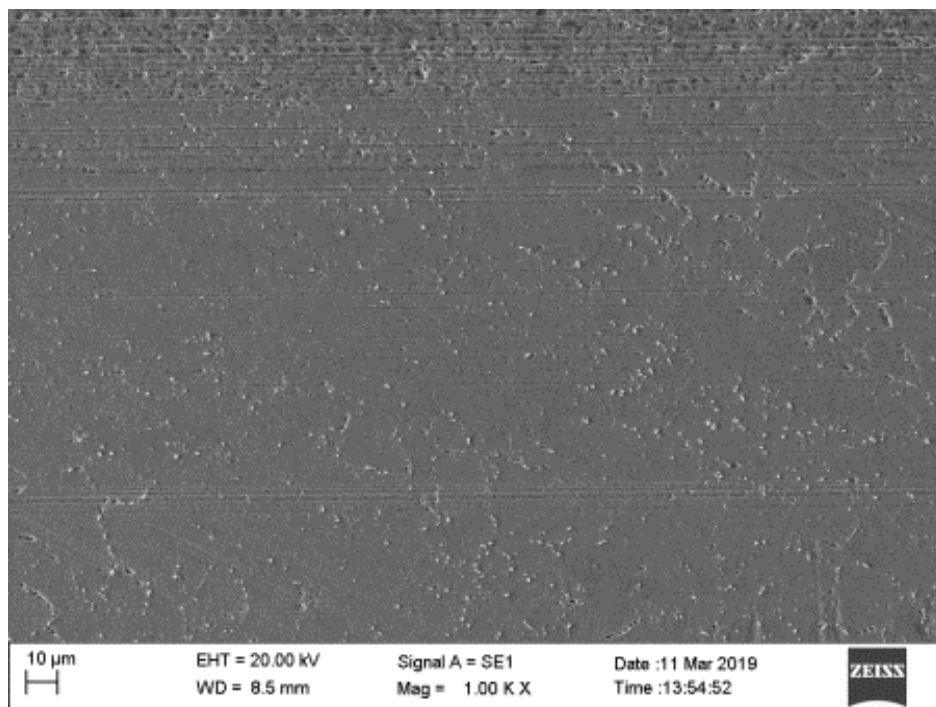


Figura A5.13 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16Cr (0.5 V) (Figura 5.4).

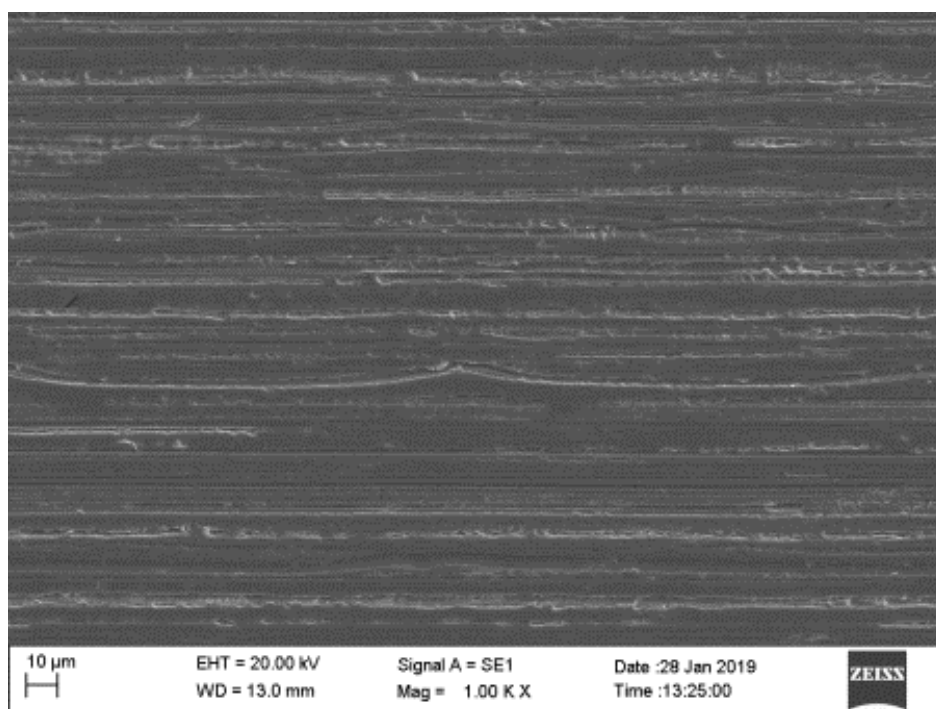


Figura A5.14 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16Cr (1.5 V) (Figura 5.4).

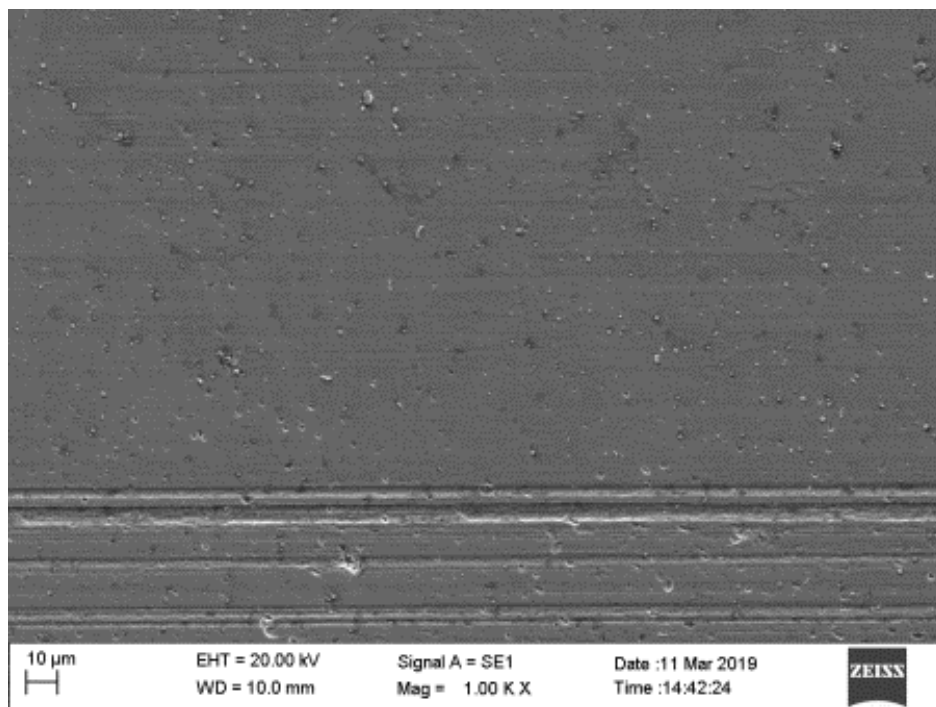


Figura A5.15 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16CrNb (-0.1 V) (Figura 5.4).

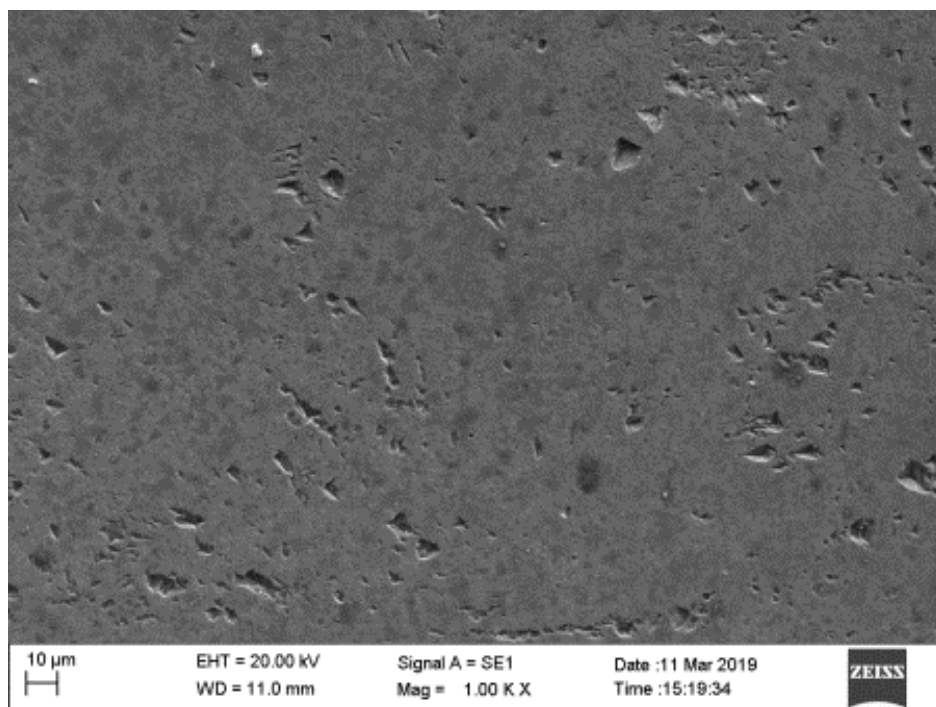


Figura A5.16 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16CrNb (0.5 V) (Figura 5.4).

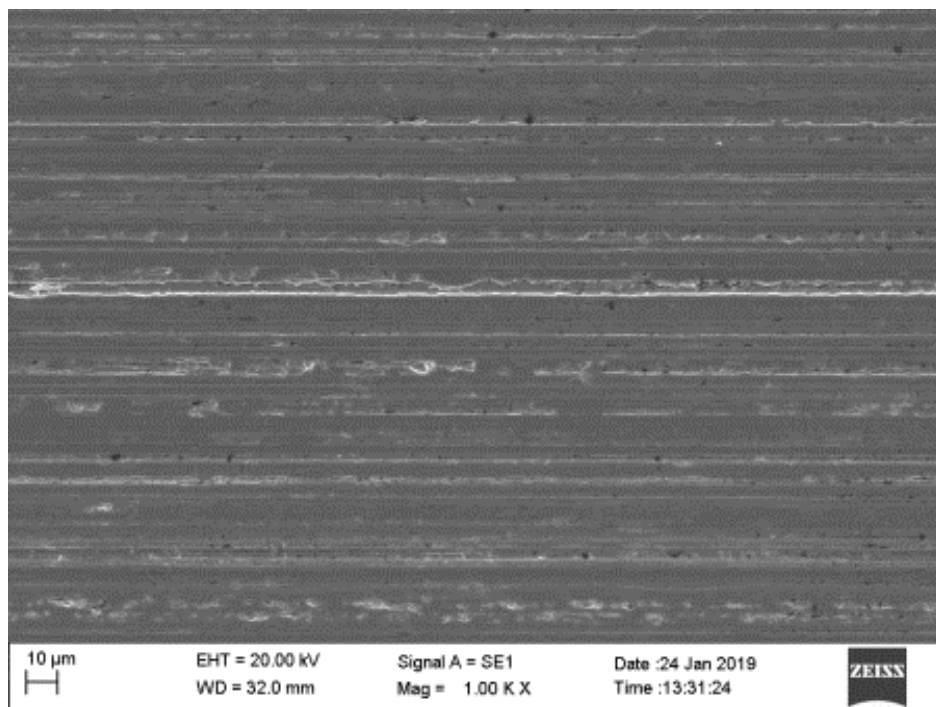


Figura A5.17 - Ensaio de tribocorrosão interrompido. Aço 16CrNb (1.5 V) (Figura 5.4).

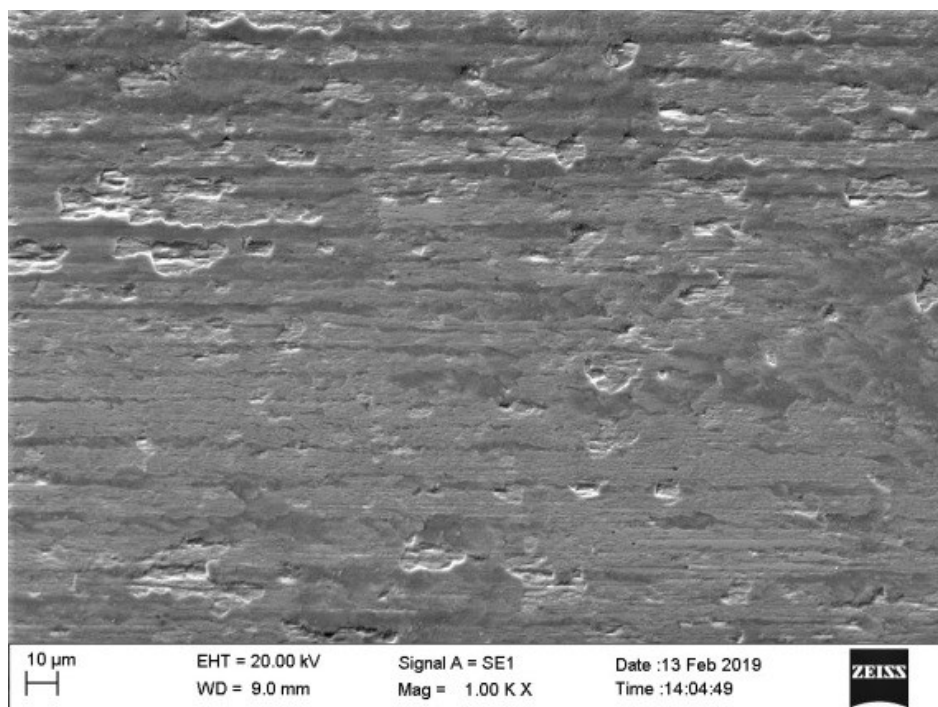


Figura A5.18 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 11CrTi (Figura 5.7).

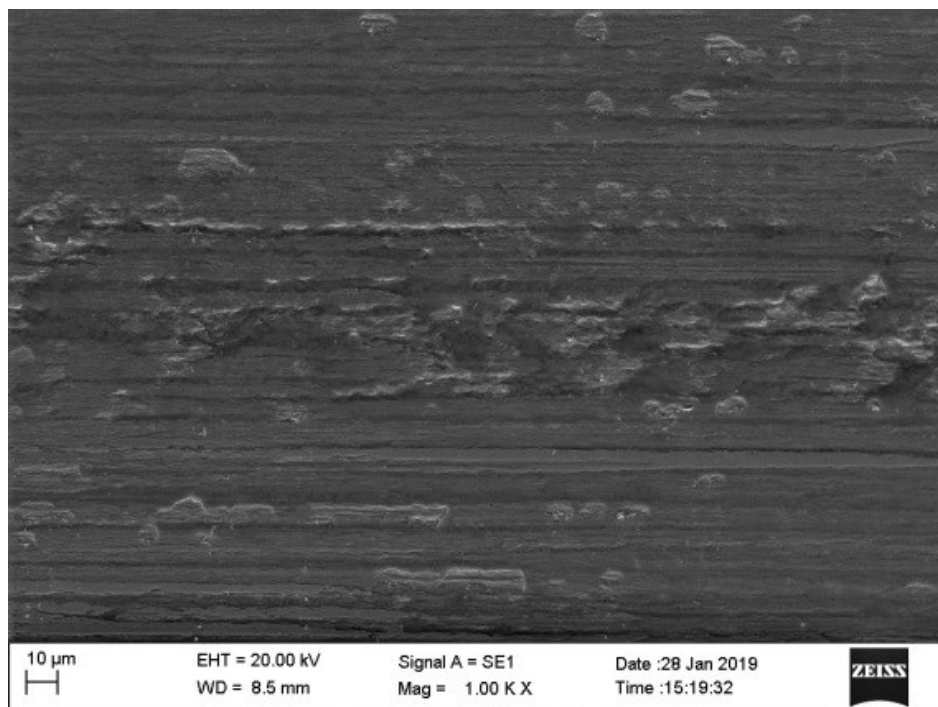


Figura A5.19 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 11Cr (Figura 5.7).

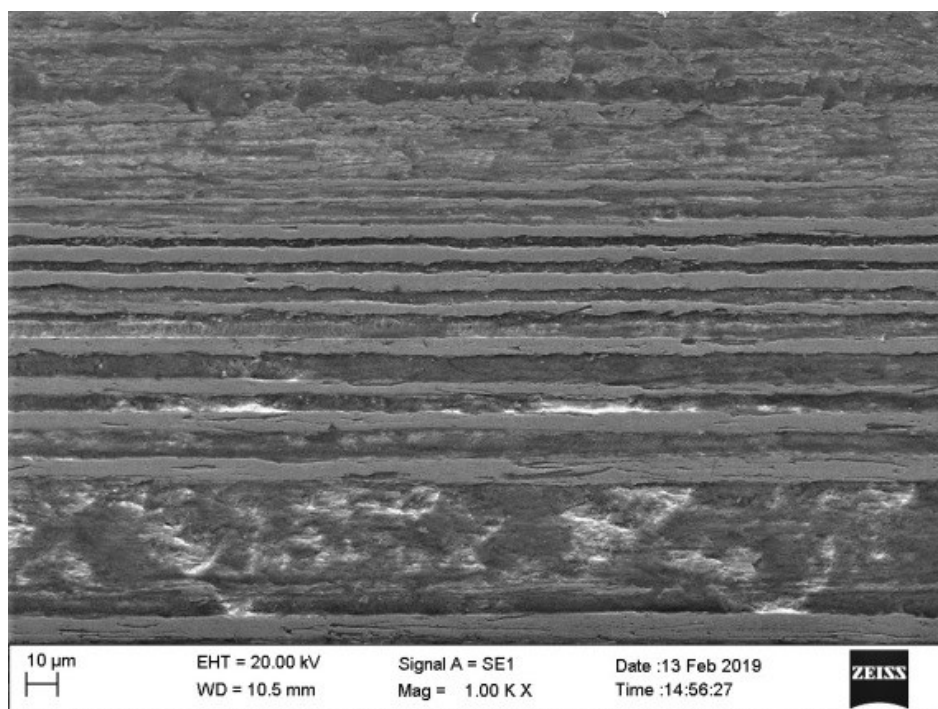


Figura A5.20 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 16Cr (Figura 5.7).

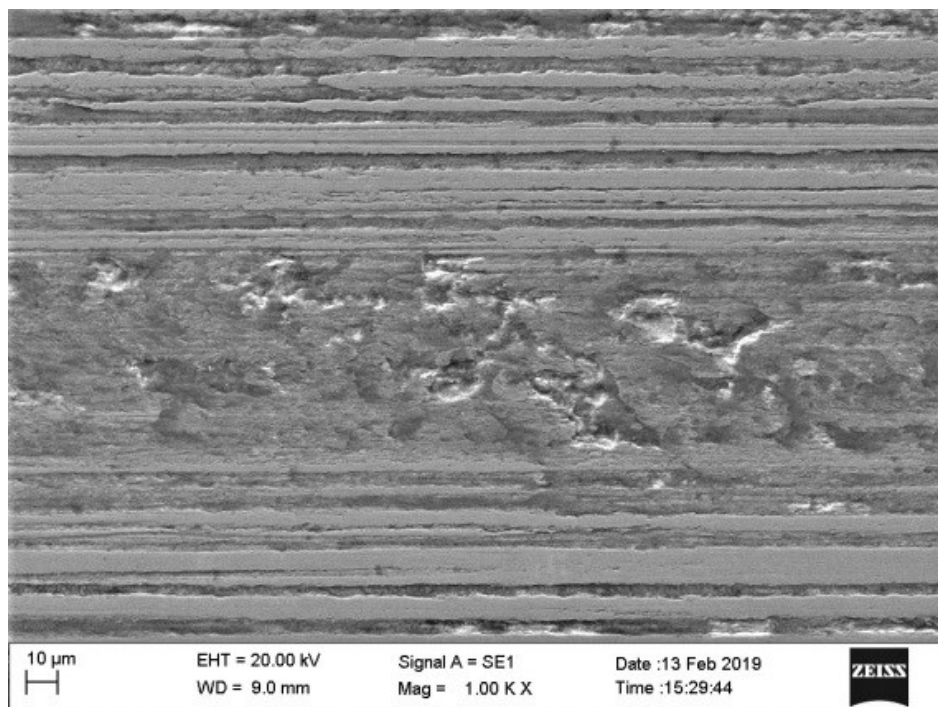


Figura A5.21 - Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço 16CrNb (Figura 5.7).

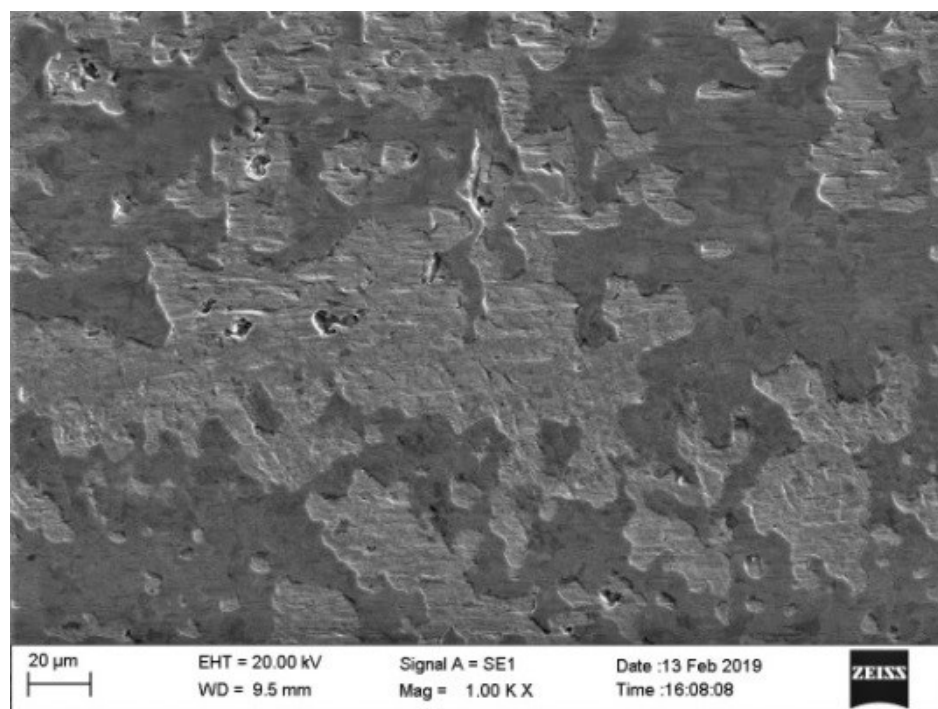


Figura A5.22- Centro da marca de desgaste obtida no ensaio tribológico por deslizamento. Aço carbono (Figura 5.7).